

Elektronenspinresonanz-Untersuchungen zu elektronischen Eigenschaften von Fullerenen und deren Verbindungen

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Stefan Bernd Knorr
aus Heilbronn

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. U. Weiß
Hauptberichter:	Prof. Dr. M. Mehring
Mitberichter:	Prof. Dr. D. Schweitzer
Tag der Einreichung:	20.12.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	13.02.2002

2. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
2002

Einleitung und Problemstellung

Die Entdeckung der Fullerene durch Kroto, Curl und Smalley [1], die dafür 1996 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurden, rief in der wissenschaftlichen Welt ein enormes Interesse an dieser bis dahin unbekanntem Kohlenstoffmodifikation hervor. Fullerene stellen geschlossene hohle Käfige im Nanometermaßstab dar und können in vielfältiger Weise manipuliert werden, wodurch eine riesige Anzahl neuartiger Substanzen entsteht. Seit Krätschmer und Huffman 1990 der Durchbruch in der Synthese gelang [2], sind Fullerene in genügend großer Menge verfügbar, um sie auch chemisch umzusetzen und Fullerenverbindungen mit definierten Eigenschaften gezielt herzustellen.

Bei den weltweiten Forschungsaktivitäten haben sich zwei Hauptstoßrichtungen herausgebildet: (i) die Untersuchung der Festkörpereigenschaften und (ii) die Erforschung der individuellen molekularen Eigenschaften der Fullerene und deren Verbindungen. Als ein prominentes Beispiel für interessante Fulleren-Festkörper seien die Alkalifulleride genannt, die je nach verwendetem Alkalimetall und Stöchiometrie Phänomene wie Supraleitung, magnetische Ordnungszustände oder metallisches Verhalten zeigen. Die jüngste Aufsehen erregende Entdeckung auf dem Gebiet der Fulleren-Festkörper gelang der Gruppe um B. Batlogg an C_{60} -Schichten, die – ähnlich wie bei einem Feldeffekttransistor – elektrisch über eine Gate-Elektrode „dotiert“ wurden [3,4]. Dabei konnte nicht nur die schon bei den Alkalifulleriden auftretende Supraleitung bei dreifacher Elektronendotierung pro C_{60} reproduziert werden, sondern es wurde bei dreifacher Lochdotierung ebenfalls Supraleitung mit der für organische Leiter außergewöhnlich hohen Sprungtemperatur von 117 K [5] festgestellt.

Auf der anderen Seite ist das Studium der molekularen Fullerene von ebenso großer Bedeutung, beispielsweise um aus funktionalisierten Fullerenen mit bekannten Eigenschaften neuartige Festkörper aufzubauen. Dabei stehen für die chemische Modifikation der Moleküle so unterschiedliche Methoden zur Auswahl wie die Dimerisierung, die Addition von kleineren Seitengruppen oder größeren Molekülen mit entsprechenden funktionellen Gruppen, die Substitution von Kohlenstoffatomen des Käfigs durch Fremdatome oder die Herstellung endohedraaler Fullerene durch den Einschluss anderer Atome in den Hohlraum des Käfigs.

In der vorliegenden Arbeit werden die molekularen elektronischen Eigenschaften einiger ausgewählter Fullerenverbindungen mit der Elektronenspinresonanz (ESR) unter-

sucht. Diese Methode eignet sich im besonderen Maße zur Charakterisierung der elektronischen Struktur, weil sie gerade für die interessanten paramagnetischen Zustände sensitiv ist. Dank der apparativen Ausstattung des 2. Physikalischen Instituts mit Puls- und CW-Spektrometern (engl. *continuous wave*) in X-Band (9.5 GHz) und W-Band (94 GHz) können zudem feld- oder frequenzabhängige Phänomene untersucht werden. Die Nutzung des weltweit ersten kommerziellen W-Band-Spektrometers – es wurde 1996 von Bruker in Stuttgart installiert – ist in diesem Zusammenhang besonders zu würdigen.

Um die Bandbreite der bearbeiteten Fragestellungen aufzuzeigen, soll an Hand der Kapiteleinteilung vorgegangen werden. Zunächst wird in drei einleitenden Kapiteln in die ESR-Spektroskopie, in einige experimentelle Details und in die Relaxationstheorie eingeführt.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Frage, wie durch die chemische Modifikation der Fullerene deren delokalisiertes zweidimensionales (2D) π -Elektronensystem beeinflusst werden kann, das auf eine gekrümmte Fläche – nämlich die Oberfläche des Moleküls – ausgedehnt ist. Wegen dieser Krümmung liegt die Hybridisierung der Kohlenstoffatome zwischen der von Diamant (sp^3) und der von Graphit (sp^2). Der naheliegende Vergleich der Fullerene mit flachen polyzyklischen Aromaten, die ebenfalls ein delokalisiertes, aber dennoch räumlich begrenztes 2D π -Elektronensystem besitzen, ist daher besonders interessant. Um die im Grundzustand diamagnetischen Moleküle überhaupt der ESR zugänglich zu machen, werden deren photoangeregte Triplettzustände spektroskopiert.

In Kapitel 5 werden organische Supermoleküle für photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer vorgestellt. Diese Modellsysteme besitzen jeweils die schematische Struktur Donator–Brücke–Akzeptor, wobei dem Fulleren C_{60} die Rolle des Elektronenakzeptors zufällt. In den durchgeführten Untersuchungen geht es vornehmlich darum, die Mechanismen des photoinduzierten Ladungstransfers besser zu verstehen, um dessen Effizienz zu steigern.

Im Mittelpunkt von Kapitel 6 stehen endohedrale Metallofullerene, bei denen das eingeschlossene Metallatom einen Teil seiner Außenelektronen an den Fullerenkäfig abgibt. Da dieser Ladungsübertrag vom verwendeten Metall abhängt, werden die drei verschiedenen Metallofullerene $Sc@C_{82}$, $Y@C_{82}$ und $La@C_{82}$ im Vergleich präsentiert. Auf Grund der geringen Mengen von verfügbarem Material beschränken sich die spektroskopischen Untersuchungen hier auf das Studium der Eigenschaften der isolierten Moleküle, wobei insbesondere auf die Feldabhängigkeit der Spektren und die Analyse der anisotropen Wechselwirkungen eingegangen wird.

Auch mit nichtmetallischen Elementen wie zum Beispiel Stickstoff können stabile endohedrale Fullerene gebildet werden, die paramagnetisch sind. In Kapitel 7 werden entsprechende Messungen an $N@C_{60}$ ausführlich diskutiert. Das neutrale Stickstoffatom ist im Gegensatz zu den Metallofullerenen nicht fest gebunden, sondern im Innern des Fulleren beweglich. Somit besteht das Hauptinteresse an diesem System darin, die Bewegungen des Quantenoszillators in den ESR-Messungen nachzuweisen und zu analysieren.

Die beiden abschließenden Kapitel umfassen eine deutsche und eine englische Zusammenfassung der vorgestellten Untersuchungen.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Problemstellung	i
Inhaltsverzeichnis	v
1 Grundlagen der Elektronenspinresonanz	1
1.1 Elementare Wechselwirkungen in der ESR	1
1.1.1 Zeeman-Wechselwirkung	1
1.1.2 g -Tensor	2
1.1.3 Hyperfein-Wechselwirkung	2
1.1.4 Spin-Spin-Wechselwirkung	3
1.2 Triplett-Spektroskopie	5
1.2.1 Spektren mit Hochfeldnäherung	7
1.2.2 Spektren ohne Hochfeldnäherung	8
1.3 Spinkorrelierte Radikalpaare	9
1.3.1 Ungekoppelte Elektronenspins	9
1.3.2 Radikalpaar mit Spin-Spin-Kopplung	11
1.3.3 Nullquantenkohärenzen	15
1.4 Spezielle Techniken der Puls-ESR	18
1.4.1 Echomodulation	18
1.4.2 Hahn-Echo und stimuliertes Echo	19
1.4.3 Vier-Puls-Sequenz	21
1.4.4 $\pi/2-\tau-\beta$ -Sequenz	24
1.4.5 Experimente mit Photoanregung	25
2 Experimentelles	27
3 Relaxationstheorie	29
3.1 Das Zwei-Niveau-System	29
3.2 Das Vier-Niveau-System	31
3.3 Das Acht-Niveau-System	34
3.3.1 Fluktuation der isotropen Hyperfein-Wechselwirkung	35
3.3.2 Fluktuation der anisotropen Hyperfein-Wechselwirkung	36
3.3.3 Gesamtrelaxation	39

4	Untersuchung von Triplettzuständen	41
4.1	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	42
4.1.1	Vorstellung der Moleküle	42
4.1.2	ESR-Untersuchungen an „C ₄₂ “ und „C ₇₂ “	43
4.1.3	Optische Spektroskopie an „C ₆₀ “	46
4.2	Fulleren-Dimere	48
4.2.1	Vorstellung der Moleküle	49
4.2.2	ESR-Spektren der Dimere	50
4.3	Diskussion	54
5	Photoinduzierte Elektronentransfer-Prozesse	55
5.1	Grundlagen zum Elektronentransfer	56
5.1.1	Thermodynamik	56
5.1.2	Kinetik	58
5.1.3	C ₆₀ als Elektronenakzeptor	59
5.2	(Anthracen-)Oligothiophen-C ₆₀	61
5.2.1	Vorstellung des neuen Modellsystems	61
5.2.2	Probenpräparation	62
5.2.3	Energiebilanz für A-T ₅ -C ₆₀	63
5.2.4	Quantitative Absorptionsspektren	66
5.3	ESR-Untersuchungen	68
5.3.1	Vorbetrachtungen	68
5.3.2	Messungen an A-CH ₂ -T ₂ -C ₆₀	69
5.3.3	Messungen an A-T ₅ -C ₆₀	71
5.3.4	Messungen an T ₅ -C ₆₀	78
5.3.5	Messungen an einem T ₅ -C ₆₀ /C ₆₀ -Gemisch	81
5.3.6	Messungen an einer T ₅ -C ₆₀ -Schicht	83
5.4	Diskussion	88
6	Endohedrale Metallofullerene M@C₈₂ (M = Sc, Y, La)	91
6.1	ESR an Metallofullerenen	91
6.1.1	Probenpräparation	92
6.1.2	Elektronische und geometrische Struktur	92
6.1.3	CW-ESR-Spektren	94
6.2	Analyse der g-Tensoren	96
6.2.1	Abhängigkeit des Signals von der Probenpräparation	96
6.2.2	Feldabhängigkeit der Spektren	99

6.3	Analyse der Hyperfein-Wechselwirkung	103
6.3.1	Echomodulation von La@C ₈₂	103
6.3.2	Echomodulation von Y@C ₈₂	105
6.4	Diskussion	109
7	Endohedrales Fulleren N@C₆₀	111
7.1	Untersuchung der Hyperfeinkopplung	112
7.1.1	Probenpräparation	112
7.1.2	CW-ESR-Spektren und Termschemata	112
7.1.3	Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinkopplung	114
7.2	Untersuchung der Spin-Spin-Relaxation	118
7.2.1	Temperaturabhängigkeit der T_2^{-1} -Rate	118
7.2.2	$\pi/2-\tau-\beta$ -Sequenz	119
7.3	Untersuchung der Spin-Gitter-Relaxation	124
7.3.1	Signifikanz der Relaxationsmechanismen	124
7.3.2	Temperaturabhängigkeit von R_{fs} und $R_{hf,iso}$	126
7.4	Diskussion	128
	Zusammenfassung	131
	Abstract	135
	Literaturverzeichnis	145
	Abbildungsverzeichnis	155
	Tabellenverzeichnis	157
	Lebenslauf	159
	Danksagung	161

Kapitel 1

Grundlagen der Elektronenspinresonanz

Die Elektronenspinresonanz oder kurz ESR ist ein etabliertes Verfahren zur Untersuchung von paramagnetischen Zuständen in Festkörpern, Flüssigkeiten oder Gasen. Zahlreiche Lehrbücher führen in die ESR als spektroskopische Methode ein [6–10]. Daher werden in der vorliegenden Arbeit die wichtigsten Grundlagen kurz wiederholt und nur die Abschnitte, die über das Standardwissen hinausgehen, ausführlicher behandelt.

1.1 Elementare Wechselwirkungen in der ESR

In diesem Kapitel werden die elementaren Wechselwirkungen aufgeführt, die auf dem Gebiet der ESR wesentlich sind. Alle Hamilton-Operatoren sind dabei in Frequenzeinheiten (geteilt durch das Plancksche Wirkungsquantum \hbar) formuliert.

1.1.1 Zeeman-Wechselwirkung

Der Hamilton-Operator für die Zeeman-Wechselwirkung eines paramagnetischen Zustandes mit Elektronenspin \mathbf{S} (in Einheiten von \hbar) mit einem äußeren Magnetfeld $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$ lautet

$$\mathcal{H}_Z = \frac{g\mu_B}{\hbar} \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{S} = \frac{g\mu_B}{\hbar} B_0 S_z = \omega_0 S_z \quad (1.1)$$

mit dem molekülspezifischen, dimensionslosen g -Faktor und dem Bohrschen Magneton μ_B . Für die Komponente S_z gibt es $2S + 1$ Eigenwerte $M_S = S, S - 1, \dots, -S$, und entsprechend findet man $2S + 1$ Energieniveaus im Abstand

$$\Delta E = g\mu_B B_0. \quad (1.2)$$

Mit einem elektromagnetischen Wechselfeld, dessen Magnetfeldkomponente \mathbf{B}_1 senkrecht zu \mathbf{B}_0 polarisiert ist, kann man magnetische Dipolübergänge induzieren, falls die Frequenz ω_{mw} des Wechselfeldes der Resonanzbedingung

$$\hbar\omega_{\text{mw}} = g\mu_{\text{B}}B_0 \quad (1.3)$$

genügt.

1.1.2 \mathbf{g} -Tensor

Die Lage des ESR-Signals im Spektrum wird durch den g -Faktor bestimmt. Auf Grund der Spin-Bahn-Wechselwirkung weicht der effektive g -Wert jedoch häufig von dem des freien Elektrons ($g_e = 2.002322$) ab und ist zudem richtungsabhängig. Dann genügt die Beschreibung gemäß Gl. (1.1) nicht mehr, sondern man geht zum \mathbf{g} -Tensor über:

$$\mathcal{H}_Z = \frac{\mu_{\text{B}}}{\hbar} \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}. \quad (1.4)$$

Dieser \mathbf{g} -Tensor lässt sich durch Hauptachsentransformation diagonalisieren und hat die drei Hauptwerte g_X , g_Y und g_Z .¹ Im ESR-Experiment beobachtet man je nach Orientierung (ϑ, φ) des \mathbf{g} -Tensors zum Laborsystem Resonanz bei

$$g(\vartheta, \varphi) = \sqrt{g_X^2 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + g_Y^2 \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + g_Z^2 \cos^2 \vartheta}. \quad (1.5)$$

In Flüssigkeiten wird auf Grund der schnellen Molekülbewegung die Anisotropie von \mathbf{g} ausgemittelt, und man erhält den mittleren, isotropen Faktor

$$g_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (g_X + g_Y + g_Z). \quad (1.6)$$

In ungeordneten Pulverproben hingegen führt die Anisotropie von \mathbf{g} nach Gl. (1.5) zu einer charakteristischen Linienform, aus der die Hauptwerte von \mathbf{g} bestimmt werden können. Diese sind in der ESR-Spektroskopie von großer Bedeutung, da sie wichtige Erkenntnisse über die Symmetrie und die molekulare Umgebung des beobachteten Radikals liefern.

1.1.3 Hyperfein-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Elektronenspins \mathbf{S} mit dem lokalen Magnetfeld, das von den benachbarten Kernspins \mathbf{I}^j erzeugt wird, führt zur

¹Strenggenommen ist \mathbf{g} nicht symmetrisch. Seine antisymmetrischen Anteile spielen im Spektrum aber praktisch keine Rolle.

Hyperfeinaufspaltung des ESR-Signals. Der zugehörige Hamilton-Operator lautet

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = \sum_j \mathbf{I}^j \cdot \mathbf{A}^j \cdot \mathbf{S}, \quad (1.7)$$

wobei der Hyperfeinkopplungstensor \mathbf{A}^j eingeführt wurde. Die Summation über j erstreckt sich über die Kernspins, die mit dem Elektronenspin \mathbf{S} wechselwirken. Aus der Messung von \mathbf{A}^j kann man Informationen über die Elektronenspindichten an den einzelnen Atompositionen des Radikals gewinnen, und man hat damit einen Zugang zur elektronischen Wellenfunktion.

Während die Kopplung an n äquivalente Kerne zu einer relativ einfachen Aufspaltung mit $2nI+1$ Einzellinien führt, kann man sehr komplizierte Linienmuster erhalten, falls \mathbf{S} mit mehreren Gruppen nichtäquivalenter Kerne wechselwirkt, insbesondere wenn die Anisotropien der \mathbf{A}^j -Tensoren eine Rolle spielen. In Festkörpern bewirkt der anisotrope Anteil der Hyperfein-Wechselwirkung häufig eine inhomogene Verbreiterung in Form einer Gaußlinie.

Der Hyperfeinkopplungstensor \mathbf{A}^j kann in einen isotropen Anteil A_{iso}^j und einen anisotropen Anteil \mathbf{A}_0^j zerlegt werden. Die so genannte Hyperfeinkopplungskonstante A_{iso}^j beruht auf der Fermi-Kontaktwechselwirkung; \mathbf{A}_0^j ist der spurlose Dipol-Dipol-Tensor der Hyperfein-Wechselwirkung. Im Falle eines axialsymmetrischen Tensors \mathbf{A}^j findet man für den Hamilton-Operator (1.7) auch die Schreibweise [11]

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = \sum_j I_z^j A_{zz}^j S_z + I_x^j A_{xz}^j S_z \quad (1.8)$$

mit den Abkürzungen

$$A_{zz}^j = A_{\text{iso}}^j + A_{\parallel}^j \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta^j - 1) \quad \text{und} \quad A_{xz}^j = A_{\parallel}^j \frac{3}{2} \sin \vartheta^j \cos \vartheta^j, \quad (1.9)$$

wobei ϑ^j den Winkel zwischen dem externen Magnetfeld \mathbf{B}_0 und der Symmetrieachse des Hyperfeinkopplungstensors \mathbf{A}^j misst.

1.1.4 Spin-Spin-Wechselwirkung

In Systemen mit zwei eng benachbarten Elektronenspins \mathbf{S}^A und \mathbf{S}^B im Abstand r kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der einzelnen Elektronen, was zu einer Kopplung zu einem Singulett ($S = 0$) oder Triplett ($S = 1$) führen kann. Der Hamilton-Operator dieser Spin-Spin-Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_{\text{SS}} = \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_{\text{DD}} \quad (1.10)$$

besitzt zwei Anteile mit unterschiedlicher Abstandsabhängigkeit: die isotrope Austausch-Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_A = -J \left(\frac{1}{2} + 2\mathbf{S}^A \cdot \mathbf{S}^B \right), \quad (1.11)$$

die mit e^{-r} abfällt, und die anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung [12]

$$\mathcal{H}_{\text{DD}} = \frac{\mu_0 g^A g^B \mu_B^2}{4\pi \hbar r^5} \left[r^2 \mathbf{S}^A \cdot \mathbf{S}^B - 3(\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}^A)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{S}^B) \right], \quad (1.12)$$

die mit r^{-3} abnimmt. Letztere kann gemäß

$$\mathcal{H}_{\text{DD}} = \sum_{k,l} D_{kl} S_k^A S_l^B \quad \text{mit} \quad D_{kl} = \frac{\mu_0 g^A g^B \mu_B^2}{4\pi \hbar r^5} (r^2 \delta_{kl} - 3kl) \quad ; \quad k, l = x, y, z \quad (1.13)$$

in die voneinander unabhängigen Orts- und Spinanteile zerlegt werden. Die Erwartungswerte des Ortsanteils können für ESR-Experimente als konstant angesehen werden. Geht man auf den Gesamtspin $\mathbf{S} = \mathbf{S}^A + \mathbf{S}^B$ über, so kann der Hamilton-Operator für den paramagnetischen Triplettzustand in der Basis der Zeemanzustände als

$$\mathcal{H}_{\text{DD}} = D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}^2 \right) + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (1.14)$$

$$= \begin{pmatrix} |T_+\rangle & |T_0\rangle & |T_-\rangle \\ \frac{1}{3}D & 0 & E \\ 0 & -\frac{2}{3}D & 0 \\ E & 0 & \frac{1}{3}D \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

mit den Nullfeldparametern

$$D = \frac{3\mu_0 g^A g^B \mu_B^2}{16\pi \hbar} \left\langle \frac{R^2 - 3Z^2}{R^5} \right\rangle \quad \text{und} \quad (1.16)$$

$$E = \frac{3\mu_0 g^A g^B \mu_B^2}{16\pi \hbar} \left\langle \frac{Y^2 - X^2}{R^5} \right\rangle \quad (1.17)$$

ausgedrückt werden; letztere sind in den Koordinaten des molekularen Systems angegeben, wobei die Z -Achse in die Richtung des größten Feinstrukturwertes weist. Diese Nullfeldparameter können als räumliche Ausdehnung der Triplett-Wellenfunktion gedeutet werden: D ist ein Maß für die Abweichung von einer kugelsymmetrischen Wellenfunktion entlang der Z -Hauptachse, während E die Abweichung von der Axialsymmetrie misst.

Transformiert man Gl. (1.15) unter Verwendung der tabellierten Wigner-Rotationsmatrizen $\mathcal{D}^{(2)}$ [13] mit einem Satz von Euler-Winkeln (Ω') in das Laborsystem (x, y, z) , dessen z -Achse durch die Richtung des äußeren Magnetfeldes festgelegt ist, erhält man für kleine Tensor-Anisotropien

$$\mathcal{H}_{\text{SS}} = -J \left(\frac{1}{2} + 2\mathbf{S}^A \cdot \mathbf{S}^B \right) + D_{zz}(\Omega') \left(S_z^2 - \frac{1}{3}\mathbf{S}^2 \right) \quad (1.18)$$

mit

$$D_{zz}(\Omega') = \sum_{M=-2}^2 \mathcal{D}_{M,0}^{(2)}(\Omega') D_{2,M} \quad (1.19)$$

und den irreduziblen sphärischen Tensorkomponenten der Dipol-Dipol-Wechselwirkung

$$D_{2,0} = D ; \quad D_{2,\pm 1} = 0 ; \quad D_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{3}{2}} E . \quad (1.20)$$

1.2 Triplett-Spektroskopie

Ein Triplettzustand $S = 1$, der sich in einem äußeren Magnetfeld \mathbf{B}_0 befindet, lässt sich mit einem Hamilton-Operator der Form

$$\mathcal{H}_{\text{T}} = \mathcal{H}_{\text{Z}} + \mathcal{H}_{\text{DD}} = \frac{g\mu_{\text{B}}}{\hbar} \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{S} + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3}\mathbf{S}^2 \right) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1.21)$$

beschreiben (vgl. Gln. (1.1) und (1.14)). Die Austausch-Wechselwirkung wurde dabei vernachlässigt. Formuliert man den Dipol-Dipol-Anteil \mathcal{H}_{DD} in dessen Hauptachsensystem (X, Y, Z) , so hat er die Diagonalgestalt

$$\mathcal{H}_{\text{DD}} = \begin{pmatrix} |T_X\rangle & |T_Y\rangle & |T_Z\rangle \\ \frac{1}{3}D - E & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}D + E & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3}D \end{pmatrix} . \quad (1.22)$$

Das äußere Magnetfeld ist in diesem Koordinatensystem durch $\mathbf{B}_0 = (B_{0,X}, B_{0,Y}, B_{0,Z})$ gegeben. Eine schematische Darstellung der Energieniveaus als Funktion des äußeren Magnetfeldes ist in Abb. 1.1 zu sehen [14]. Schon im Nullfeld ist die Entartung der drei Energieniveaus auf Grund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung aufgehoben; mit größer werdendem Magnetfeld dominiert zunehmend die Zeeman-Wechselwirkung.

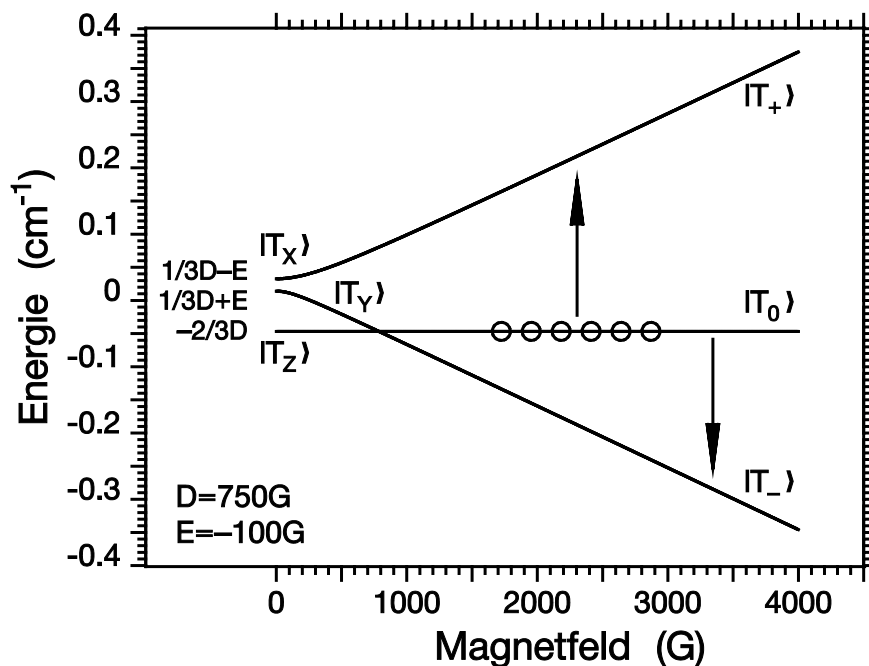


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Energieniveaus eines Triplettzustandes als Funktion des äußeren Magnetfeldes B_0 . Für die Simulation wurden die Nullfeldparameter $D = 750 \text{ G} \hat{=} 0.0699 \text{ cm}^{-1}$ und $E = -100 \text{ G} \hat{=} -0.0094 \text{ cm}^{-1}$ gewählt. Eingezeichnet sind auch die beiden $\Delta M_S = \pm 1$ -Übergänge. Auf Grund der selektiven Besetzung des Zustandes $|T_Z\rangle = |T_0\rangle$ ist der Niederfeldübergang absorptiv, der Hochfeldübergang emissiv.

Alle in der vorliegenden Arbeit spektroskopierten Triplettzustände wurden durch Photoanregung des betreffenden Moleküls erzeugt, dessen Grundzustand jeweils ein nichtmagnetisches Singulett ist. Daher wurde in Abb. 1.1 auch eine mögliche Population der Energieniveaus skizziert, wie sie nach selektivem Intersystem Crossing (ISC) vom angeregten Singulett- zum Triplettzustand vorzufinden ist. Dazu wurde exemplarisch eine reine Besetzung des Zustandes $|T_Z\rangle = |T_0\rangle$ angenommen. In diesem Beispiel besitzen die ESR-Übergänge dann auf der Niederfeldseite absorptive und auf der Hochfeldseite emissive Polarisation.

Weiterhin wurden in der vorliegenden Arbeit nur Pulverproben spektroskopiert, in denen die Moleküle regellos orientiert sind. Im Folgenden wird genauer auf solche spinpolarisierten Pulverspektren von Triplettzuständen eingegangen.

1.2.1 Spektren mit Hochfeldnäherung

Dominiert die Zeeman-Wechselwirkung gegenüber der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, so kann der Hamilton-Operator (1.21) in der Form

$$\mathcal{H}_T = \omega_0 S_z + D_{zz}(\Omega) \left(S_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}^2 \right) \quad (1.23)$$

geschrieben werden, da nun das Laborsystem (x, y, z) das Hauptachsensystem darstellt. Für diesen Fall sind die Zeeman-Zustände Eigenzustände des Systems. Die Resonanzfrequenzen können exakt ausgerechnet werden, und man erhält die beiden Lösungen

$$\omega_{\pm} = \omega_0 \pm \frac{1}{2} D (3 \cos^2 \vartheta - 1) + \frac{3}{2} E \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi \quad (1.24)$$

entsprechend der beiden $\Delta M_S = \pm 1$ -Übergänge. Das Winkelpaar (ϑ, φ) beschreibt die Lage des Dipol-Dipol-Tensors \mathbf{D} im Laborsystem.

Für die Intensität und Polarisation eines Pulverspektrums sind zwei Parameter von Belang: erstens die Anzahl der Moleküle mit Orientierung (ϑ, φ) , die im Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$ Resonanz zeigen, und zweitens die Besetzungszahldifferenz der beteiligten Niveaus. Eine ausführliche Herleitung der Orientierungsabhängigkeit $I(\vartheta, \varphi)$ ist z. B. in [15] nachzulesen. Zur Berechnung der Besetzungszahldifferenzen müssen die Nullfeldzustände $|T_X\rangle$, $|T_Y\rangle$ und $|T_Z\rangle$ mit der Koordinatentransformation $R(\vartheta, \varphi)$ in die Zeeman-Zustände $|T_+\rangle$, $|T_0\rangle$ und $|T_-\rangle$ überführt werden:

$$|T_{M_S}\rangle = c_{M_S,X}|T_X\rangle + c_{M_S,Y}|T_Y\rangle + c_{M_S,Z}|T_Z\rangle. \quad (1.25)$$

Die Besetzung der Hochfeldzustände ist dann eine Funktion der Nullfeldpopulationen:

$$p_{M_S} = |c_{M_S,X}|^2 p_X + |c_{M_S,Y}|^2 p_Y + |c_{M_S,Z}|^2 p_Z. \quad (1.26)$$

Direkt nach selektivem Intersystem Crossing, also ohne Thermalisierung, sind auf Grund der Symmetrie der Zeeman-Zustände $|T_+\rangle$ und $|T_-\rangle$ die zugehörigen Niveaus gleich besetzt. Die Übergänge $|T_0\rangle \rightarrow |T_+\rangle$ (Intensität P_+) und $|T_0\rangle \rightarrow |T_-\rangle$ (Intensität P_-) sind daher gleich intensiv, aber unterschiedlich polarisiert. Man erhält als Ergebnis für die vorzeichenbehafteten Intensitäten [16]

$$\begin{aligned} P_+ = -P_- &= (p_X - p_Z) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \cos^2 \varphi \\ &+ (p_Y - p_Z) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \sin^2 \varphi + (p_Y - p_X) (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi). \end{aligned} \quad (1.27)$$

Unter Berücksichtigung dieser Intensitäten ergibt sich dann ein spinpolarisiertes Spektrum wie in Abb. 1.2.

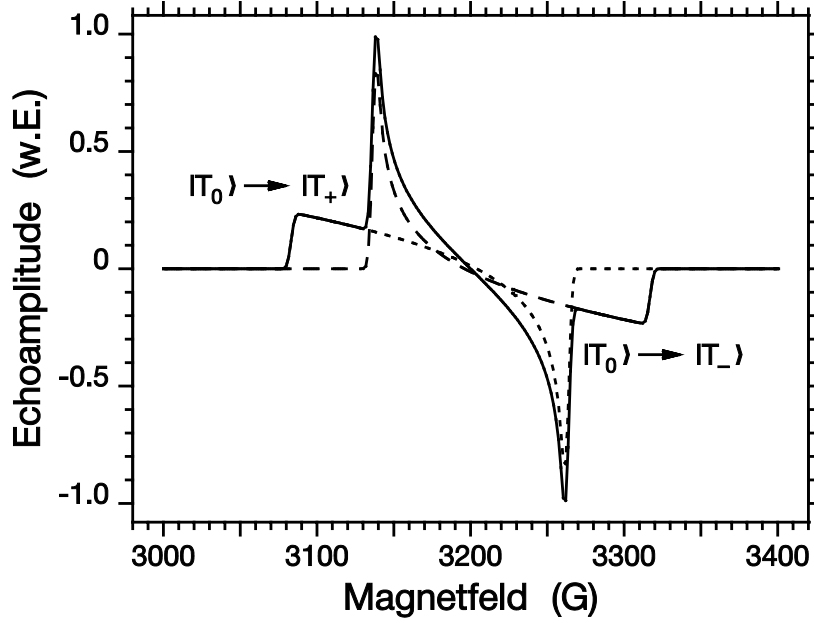


Abbildung 1.2: Spinpolarisiertes Triplet-Pulverspektrum mit Berücksichtigung der Populationen nach selektivem Intersystem Crossing. Beide $\Delta M_S = \pm 1$ -Übergänge sind eingezeichnet (fein bzw. grob gestrichelte Linie). Das im ESR-Experiment gemessene Spektrum entsteht durch Summation der beiden Einzelspektren (durchgezogene Linie).

Man sieht, wie die beiden $\Delta M_S = \pm 1$ -Übergänge zum Gesamtsignal beitragen. In der Hochfeldnäherung ist das Gesamtspektrum punktsymmetrisch zur Mitte des Spektrums. Aus der Simulation gemessener Spektren erhält man sowohl die Populationen p_X , p_Y und p_Z als auch die Nullfeldparameter D und E , von letzteren aber nur deren Betrag.

1.2.2 Spektren ohne Hochfeldnäherung

Ist im Hamilton-Operator (1.21) keine Wechselwirkung dominant, müssen die Eigenwerte und Eigenzustände durch exakte Diagonalisierung bestimmt werden [17–19]. Der Hamilton-Operator hat in der Basis der Nullfeld-Zustände die Form

$$\mathcal{H}_T = \begin{pmatrix} \frac{1}{3}D + E & -i\omega_{0,Z} & i\omega_{0,Y} \\ i\omega_{0,Z} & \frac{1}{3}D - E & -i\omega_{0,X} \\ -i\omega_{0,Y} & i\omega_{0,X} & -\frac{2}{3}D \end{pmatrix} \quad \text{mit } \omega_{0,k} = \frac{g\mu_B}{\hbar} B_{0,k} ; \quad k = X, Y, Z. \quad (1.28)$$

Das weitere Vorgehen ist wie folgt [16, 17]: Man löst die Säkulargleichung für die Eigenwerte von Gl. (1.28) unter der Bedingung, dass zwei Lösungen den Abstand $\Delta E = \hbar\omega_0$, also die Energie des eingestrahlten Wechselfeldes haben. Dies führt zu einer kubischen Gleichung für das Resonanz-Magnetfeld, entsprechend zwei $\Delta M_S = \pm 1$ -Übergängen und einem $\Delta M_S = \pm 2$ -Übergang. Dann berechnet man mit den Resonanz-Magnetfeldern die Energieeigenwerte, anschließend die Koeffizienten (vgl. Gl. (1.25)) für die Koordinatentransformation und daraus die Übergangswahrscheinlichkeiten und Intensitäten. Das Vorgehen ist rechnerisch um einiges komplizierter als in Kap. 1.2.1, liefert aber prinzipiell ähnliche Spektren wie in Abb. 1.2. Die Punktsymmetrie bezüglich der Mitte des Spektrums ist aber nicht mehr vorhanden, was allerdings erst auffällt, wenn die Nullfeldparameter in die Größenordnung der Zeeman-Energie kommen.

Für die untersuchten Systeme sind im X-Band bei 9.5 GHz die Hochfeldbedingungen nahezu erreicht. Dennoch wurden in der vorliegenden Arbeit sämtliche Simulationen exakt, d. h. ohne Hochfeldnäherung, gerechnet.

1.3 Spinkorrelierte Radikalpaare

Spinpolarisierte ESR-Spektren können nicht nur in elektronisch angeregten Molekülen nach spinselektivem Singulett-Triplett Intersystem Crossing beobachtet werden. Auch in spinkorrelierten Radikalpaaren findet man eine Polarisierung der Elektronenspins, die zu charakteristischen ESR-Signalen führt [20]. Der zu Grunde liegende Radikalpaar-Mechanismus soll im Folgenden diskutiert werden.

1.3.1 Ungekoppelte Elektronenspins

Zunächst wird der einfache Fall eines ungekoppelten Radikalpaares betrachtet. Dies kann man sich beispielsweise so vorstellen, dass zwei verschiedene Elektronenspins \mathbf{S}^A und \mathbf{S}^B einen so großen Abstand voneinander haben, dass die Spin-Spin-Wechselwirkung vernachlässigt werden kann. Der Hamilton-Operator zur Beschreibung des Systems enthält dann nur die Zeeman-Terme der Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld \mathbf{B}_0 (vgl. Gl. (1.4)) und die Terme der Hyperfein-Wechselwirkung mit den Kernspins der Umgebung (vgl. Gl. (1.7)):

$$\mathcal{H}_0(\Omega') = \mathcal{H}^A(\Omega') + \mathcal{H}^B(\Omega') \quad \text{mit} \quad (1.29)$$

$$\mathcal{H}^i(\Omega') = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{g}^i(\Omega') \cdot \mathbf{S}^i + \sum_j I^{ij} \cdot \mathbf{A}^{ij}(\Omega') \cdot \mathbf{S}^i \quad ; \quad i = A, B. \quad (1.30)$$

Auf Grund der Winkelabhängigkeit der Tensoren \mathbf{g}^i und \mathbf{A}^{ij} (Ω' soll einen Satz von Euler-Winkeln repräsentieren.) ist \mathcal{H}_0 auch orientierungsabhängig.

Bei ESR-Untersuchungen im X-Band (9.5 GHz) oder W-Band (94 GHz) sind die Anisotropien von \mathbf{g}^i und \mathbf{A}^{ij} häufig so klein, dass die Hochfeldnäherung gilt. Nach Transformation in das Laborsystem (x, y, z) erhält man dann

$$\mathcal{H}_0(\Omega') = \sum_i \frac{\mu_B}{\hbar} B_0 g_{zz}^i(\Omega') S_z^i + \sum_{ij} I_z^{ij} A_{zz}^{ij}(\Omega') S_z^i. \quad (1.31)$$

Die Orientierungsabhängigkeit der Tensorkomponenten g_{zz}^i und A_{zz}^{ij} lässt sich analog zu Kap. 1.1.4 wieder mit Hilfe der Wigner-Rotationsmatrizen angeben:

$$g_{zz}^i(\Omega') = g_{\text{iso}}^i + \sum_{M=-2}^2 \mathcal{D}_{M,0}^{(2)}(\Omega') g_{2,M}^i; \quad (1.32)$$

$$A_{zz}^{ij}(\Omega') = A_{\text{iso}}^{ij} + \sum_{M=-2}^2 \mathcal{D}_{M,0}^{(2)}(\Omega') A_{2,M}^{ij}. \quad (1.33)$$

Hier wurden die irreduziblen sphärischen Tensorkomponenten

$$g_{2,0}^i = g_Z^i - g_{\text{iso}}^i; \quad g_{2,\pm 1}^i = 0; \quad g_{2,\pm 2}^i = \frac{1}{\sqrt{6}} (g_X^i - g_Y^i) \quad \text{und} \quad (1.34)$$

$$A_{2,0}^{ij} = A_Z^{ij} - A_{\text{iso}}^{ij}; \quad A_{2,\pm 1}^{ij} = 0; \quad A_{2,\pm 2}^{ij} = \frac{1}{\sqrt{6}} (A_X^{ij} - A_Y^{ij}) \quad (1.35)$$

verwendet; die mit X, Y, Z indizierten Größen sind die Hauptwerte im jeweiligen Hauptachsensystem. In der Praxis kommt man mit einer Transformation in der Regel nicht aus, weil die Hauptachsen der verschiedenen Tensoren gegeneinander verdreht sein können. Dann muss die Koordinatentransformation ins Laborsystem in zwei Schritten erfolgen. Zunächst wird willkürlich eines der Tensor-Hauptachsensysteme als Bezugssystem gewählt. Die verbleibenden Hauptachsensysteme werden jeweils mit einem eigenen Satz von Euler-Winkeln in dieses Bezugssystem überführt. Anschließend erfolgt die Transformation ins Laborsystem mit einem gemeinsamen Satz von Euler-Winkeln. Daher ist die Notation in den Gln. (1.32) und (1.33) eher symbolisch zu sehen. Im Folgenden werden orientierungsabhängige Terme der kürzeren Schreibweise wegen nicht mehr explizit mit Ω' gekennzeichnet.

Für kleine Tensor-Anisotropien ist die Zeeman-Wechselwirkung der Elektronenspins mit dem äußeren Magnetfeld die mit Abstand dominante Wechselwirkung. Daher sind die vier Produktzustände

$$|M_S^A\rangle \otimes |M_S^B\rangle \equiv |M_S^A, M_S^B\rangle \quad \text{mit} \quad M_S^i \in \left\{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\} \quad (1.36)$$

eine sehr gute Näherung für die Eigenzustände des Hamilton-Operators (1.31). Als abkürzende Schreibweise für Gl. (1.36) wird im Weiteren

$$\begin{aligned} |+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle &\equiv |++\rangle \quad ; \quad |+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \equiv |+-\rangle \quad ; \\ |-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle &\equiv |-+\rangle \quad ; \quad |-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \equiv |--\rangle \end{aligned} \quad (1.37)$$

verwendet. Der Hamilton-Operator (1.31) stellt sich in dieser Basis folgendermaßen dar:

$$\mathcal{H}_0 = \begin{pmatrix} |++\rangle & |+-\rangle & |-+\rangle & |--\rangle \\ \omega_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta\omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\Delta\omega & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\omega_0 \end{pmatrix} \quad (1.38)$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \frac{1}{2}(\omega^A + \omega^B) \\ \Delta\omega &= \frac{1}{2}(\omega^A - \omega^B) \\ \omega^i &= \frac{\mu_B}{\hbar} g_{zz}^i B_0 + \sum_j A_{zz}^{ij} M_I^{ij} \quad \text{mit } i = A, B \\ M_I^{ij} &= I^{ij}, I^{ij} - 1, \dots, -I^{ij}. \end{aligned} \quad (1.39)$$

1.3.2 Radikalpaar mit Spin-Spin-Kopplung

Für ein Radikalpaar mit Spin-Spin-Wechselwirkung muss der Hamilton-Operator (1.38) um die Terme aus Gl. (1.18) erweitert werden. In der Hochfeldnäherung, d. h. unter der Bedingung $|D_{kl}| \ll g^i \mu_B B_0 / \hbar$ (vgl. Gl. (1.13)), kann der Hamilton-Operator für das Radikalpaar in der Zeeman-Produktbasis wie folgt formuliert werden:

$$\mathcal{H}_{\text{RP}} = \begin{pmatrix} |++\rangle & |+-\rangle & |-+\rangle & |--\rangle \\ \omega_0 - J + d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta\omega - d & -J - d & 0 \\ 0 & -J - d & -\Delta\omega - d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\omega_0 - J + d \end{pmatrix} \quad (1.40)$$

mit $d = D_{zz}/3$ (vgl. Gl. (1.19)) und den Abkürzungen aus Gl. (1.39). Die Darstellung des Hamilton-Operators (1.40) erfolgt häufig in der Basis aus Singulett- und Triplettzuständen, die wie folgt definiert sind:

$$\begin{aligned} |T_+\rangle &\equiv |++\rangle ; |S\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle - |-+\rangle) ; \\ |T_0\rangle &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|+-\rangle + |-+\rangle) ; |T_-\rangle \equiv |--\rangle . \end{aligned} \quad (1.41)$$

Dies bietet zwei Vorteile: Zum einen ist der Hamilton-Operator der Spin-Spin-Wechselwirkung (1.18) in dieser Basis diagonal; zum anderen ist im Falle einer photoinduzierten Ladungstrennung die Formulierung des elektronischen Ausgangszustandes in der Basis (1.41) besonders einfach. Nach der Transformation erhält man für den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_{\text{RP}} = \begin{pmatrix} |T_+\rangle & |S\rangle & |T_0\rangle & |T_-\rangle \\ \omega_0 - J + d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J & \Delta\omega & 0 \\ 0 & \Delta\omega & -J - 2d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\omega_0 - J + d \end{pmatrix} . \quad (1.42)$$

Lediglich für den Spezialfall $\Delta\omega = 0$, was gleichbedeutend mit $\omega^{\text{A}} = \omega^{\text{B}}$ ist, ist \mathcal{H}_{RP} in der Singulett-Triplett-Basis diagonal. In diesem Fall erhält man gemäß den ESR-Auswahlregeln $\Delta M_S = \pm 1$ und $\Delta S = 0$ ein reines Triplettpektrum.

Im Fall von Radikalpaaren gilt im Allgemeinen $\omega^{\text{A}} \neq \omega^{\text{B}}$, was zu einer Mischung der Zustände $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ führt. Die neuen Eigenzustände und Eigenwerte erhält man durch Diagonalisierung von (1.42):

$$\begin{aligned} |1\rangle &= |T_+\rangle & \varepsilon_1 &= \omega_0 - J + d \\ |2\rangle &= \cos \alpha \cdot |S\rangle + \sin \alpha \cdot |T_0\rangle & \varepsilon_2 &= -d + \Omega \\ |3\rangle &= -\sin \alpha \cdot |S\rangle + \cos \alpha \cdot |T_0\rangle & \varepsilon_3 &= -d - \Omega \\ |4\rangle &= |T_-\rangle & \varepsilon_4 &= -\omega_0 - J + d \end{aligned} \quad (1.43)$$

mit

$$\Omega = \sqrt{(J+d)^2 + (\Delta\omega)^2} ; \sin(2\alpha) = \frac{\Delta\omega}{\Omega} ; \cos(2\alpha) = \frac{J+d}{\Omega} . \quad (1.44)$$

Die Triplettzustände $|T_+\rangle$ und $|T_-\rangle$ bleiben also Eigenzustände des Hamilton-Operators (1.42), während die Zustände $|2\rangle$ und $|3\rangle$ Linearkombinationen von $|S\rangle$

und $|T_0\rangle$ sind. Dabei überwiegt bei $|2\rangle$ der Singulettcharakter und bei $|3\rangle$ der Triplettcharakter.

Im Grenzfall schwacher Spin-Spin-Kopplung, d. h. für $|J|, |d| \ll \Delta\omega$, gehen $|2\rangle$ und $|3\rangle$ in die Zeeman-Produktzustände über; bei starker Kopplung, d. h. für $|J|, |d| \gg \Delta\omega$, werden beide Elektronen äquivalent, und $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ werden Eigenzustände des Systems.

Da alle Eigenfunktionen aus (1.43) zumindest teilweise Triplettcharakter besitzen, gibt es vier erlaubte ESR-Übergänge bei den Frequenzen

$$\begin{aligned}\omega_{12} &= \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \omega_0 - (J - 2d) - \Omega \\ \omega_{34} &= \varepsilon_3 - \varepsilon_4 = \omega_0 + (J - 2d) - \Omega \\ \omega_{13} &= \varepsilon_1 - \varepsilon_3 = \omega_0 - (J - 2d) + \Omega \\ \omega_{24} &= \varepsilon_2 - \varepsilon_4 = \omega_0 + (J - 2d) + \Omega.\end{aligned}\tag{1.45}$$

Die Intensität und Polarisierung der ESR-Linien ist durch das Produkt aus Besetzungszahldifferenz $n_{if} = n_f - n_i$ und Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} zwischen Anfangszustand $|i\rangle$ und Endzustand $|f\rangle$ gegeben:

$$\text{Int}_{if} \propto n_{if} \cdot P_{if}.\tag{1.46}$$

Nach der zeitabhängigen Störungstheorie [21] ergibt sich bei einer harmonischen Störung $\mathcal{V}(t) \propto \cos(\omega t)$ für die Übergangswahrscheinlichkeit P_{if} entsprechend Fermis goldener Regel

$$P_{if} = 2\pi \cdot |\langle f | \mathcal{V} | i \rangle|^2 \cdot \delta(\omega_{if} - \omega).\tag{1.47}$$

In der ESR werden magnetische Dipolübergänge durch ein linear polarisiertes Wechselfeld \mathbf{B}_1 induziert, das beispielsweise in x -Richtung zeigt. Dann gilt für die Störung

$$\mathcal{V}(t) = \frac{\mu_B}{\hbar} (g^A S_x^A + g^B S_x^B) \cdot 2B_1 \cdot \cos(\omega t).\tag{1.48}$$

Unter der Voraussetzung $g^A \approx g^B$, was gleichbedeutend mit $\Delta\omega \ll \omega_0$ ist, erhält man mit den Zuständen (1.43) die Übergangswahrscheinlichkeiten

$$P_{12} \propto \sin^2 \alpha ; P_{34} \propto \cos^2 \alpha ; P_{13} \propto \cos^2 \alpha ; P_{24} \propto \sin^2 \alpha.\tag{1.49}$$

Für die Besetzungszahldifferenzen werden nachfolgend zwei Fälle diskutiert [22]: thermisches Gleichgewicht, das einer Boltzmann-Verteilung gehorcht, bzw. starke Spin-Polarisation, wie man sie für ein Radikalpaar findet, das aus einem Singulettzustand erzeugt wurde.

Boltzmann-Verteilung

Nach Boltzmann gilt für das Verhältnis der Besetzungszahlen zweier Zustände $|k\rangle$ und $|l\rangle$

$$\frac{n_k}{n_l} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{kl}}{k_B T}\right). \quad (1.50)$$

Im thermischen Gleichgewicht sind die Besetzungszahldifferenzen $n_{kl} = n_l - n_k$ für die ESR-Übergänge (1.45) alle gleich groß; sie liegen – bezogen auf die Gesamtzahl an Spins – typischerweise im Promillebereich. Man erhält damit nur absorptive Linien, deren Intensitäten die unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten (1.49) widerspiegeln:

$$\text{Int}_{12} \propto \sin^2 \alpha ; \text{Int}_{34} \propto \cos^2 \alpha ; \text{Int}_{13} \propto \cos^2 \alpha ; \text{Int}_{24} \propto \sin^2 \alpha . \quad (1.51)$$

Das Termschema des gekoppelten Radikalpaares mit dem zugehörigen Strichspektrum gemäß den Intensitäten (1.51) ist in Abb. 1.3 dargestellt.

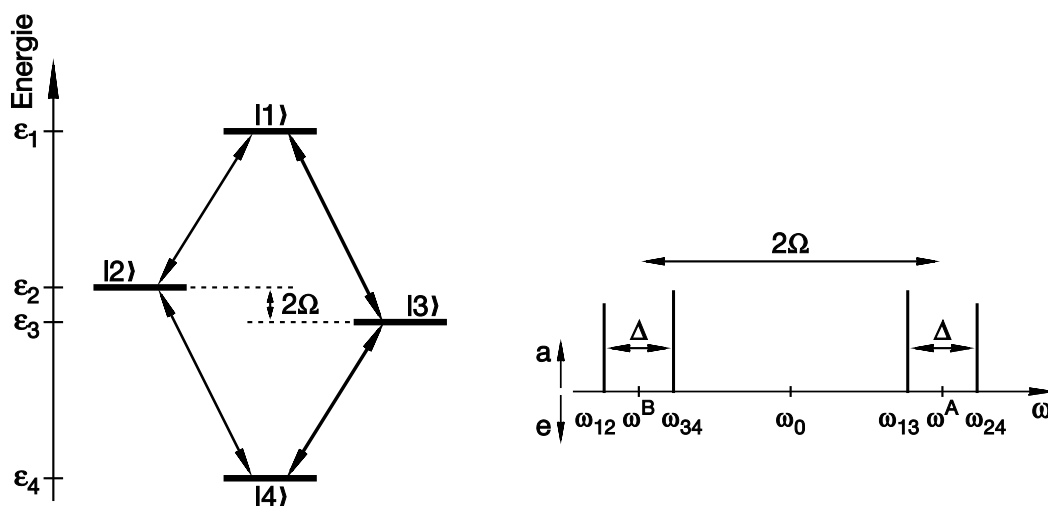


Abbildung 1.3: Links: Termschema eines gekoppelten Radikalpaares. Die Besetzung der Energieniveaus entspricht einer Boltzmann-Besetzung. Die ESR-Übergänge sind mit Doppelpfeilen dargestellt, deren Strichstärken ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeiten sind. Rechts: Zugehöriges ESR-Strichspektrum; a: absorptive Polarisation, e: emissive Polarisation.

Dabei wurde der Fall schwacher Spin-Spin-Kopplung $|J|, |d| \ll \Delta\omega$ angenommen. Dann gilt für den Mischungswinkel $\alpha \lesssim \pi/4$, was zu fast gleichen Intensitäten der vier Linien führt. Die Übergänge lassen sich in diesem Grenzfall auch eindeutig zuordnen: ω_{12} und ω_{34} liegen symmetrisch um ω^B , ω_{13} und ω_{24} symmetrisch um ω^A . Man hat

somit zwei Dubletts vorliegen, deren Schwerpunkte um 2Ω voneinander getrennt sind. Die Aufspaltung der Dubletts beträgt $\Delta = 2 \cdot (J - 2d)$.

Singulettzustand

Bei photoinduzierten Ladungstransfer-Prozessen erfolgt die Besetzung der Zustände nicht gemäß einer Boltzmann-Verteilung, sondern stark spinpolarisiert. Der Grund dafür ist, dass in der Regel der Grundzustand des Moleküls ein Singulettzustand ist. Somit befindet sich das gekoppelte Radikalpaar nach dem Primärprozess, nämlich der Singulett-Singulett-Anregung, ebenfalls in einem Singulettzustand. Dieser ist nach Gl. (1.43) aber kein Eigenzustand des Hamilton-Operators (1.42).

Die Besetzungszahlen der Eigenzustände (1.43) lauten für einen reinen Singulettzustand

$$n_1 = 0 ; n_2 = \cos^2 \alpha ; n_3 = \sin^2 \alpha ; n_4 = 0 . \quad (1.52)$$

Damit sind die ESR-relevanten Besetzungszahldifferenzen $n_{kl} = n_l - n_k$:

$$n_{12} = \cos^2 \alpha ; n_{34} = -\sin^2 \alpha ; n_{13} = \sin^2 \alpha ; n_{24} = -\cos^2 \alpha , \quad (1.53)$$

woraus für die Intensitäten

$$\begin{aligned} \text{Int}_{12} &\propto \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \alpha ; & \text{Int}_{34} &\propto -\sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \alpha \\ \text{Int}_{13} &\propto \sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \alpha ; & \text{Int}_{24} &\propto -\sin^2 \alpha \cdot \cos^2 \alpha \end{aligned} \quad (1.54)$$

folgt. Es ergibt sich das Termschema mit dem zugehörigen Strichspektrum von Abb. 1.4, wobei wieder der Fall schwacher Spin-Spin-Kopplung angenommen wurde.

Man erhält dieselben Linienpositionen wie im Boltzmann-Fall (vgl. Abb. 1.3), und die Linien sind alle gleich intensiv. Allerdings ist in den zu ω^A und ω^B gehörenden Dubletts jeweils eine Linie absorptiv, die andere emissiv polarisiert. In ESR-Spektren von nicht-orientierten Pulverproben überlagern sich eine Vielzahl solcher Strichspektren für jede mögliche Orientierung des Radikalpaares relativ zu \mathbf{B}_0 . Die absorptiven und emissiven Signalanteile können sich dabei teilweise gegenseitig kompensieren.

1.3.3 Nullquantenkohärenzen

Die Erzeugung des gekoppelten Radikalpaares als Singulett und damit nicht in einem Eigenzustand des Systems bewirkt eine Oszillation des ESR-Signals. Die Ursache hierfür ist eine Kohärenz zwischen den Eigenzuständen $|2\rangle$ und $|3\rangle$ des Spinsystems,

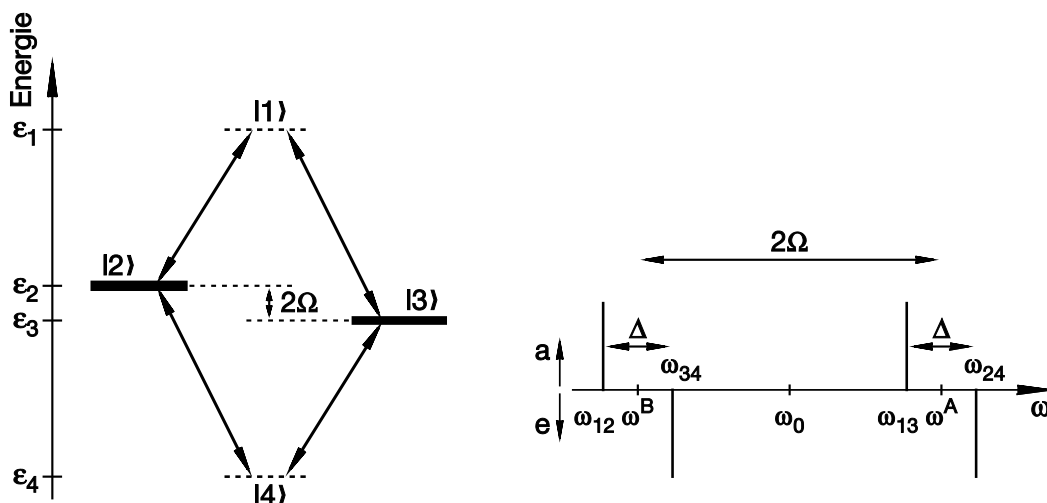


Abbildung 1.4: Links: Termschema eines gekoppelten Radikalpaares. Die Besetzung der Energieniveaus entspricht einem Singulettzustand. Die ESR-Übergänge sind mit Doppelpfeilen dargestellt, deren Strichstärken ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeiten sind. Rechts: Zugehöriges ESR-Strichspektrum; a: absorptive Polarisation, e: emissive Polarisation.

die Linearkombinationen von $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ mit zeitabhängigen Koeffizienten sind [23]. Diese Singulett-Triplett-Mischung kann in einem zeitaufgelösten ESR-Experiment beobachtet werden, da die ESR den Triplett-Anteil des Radikalpaars projiziert.

Der elektronische Ausgangszustand zum Zeitpunkt $t = 0$, in dem das Radikalpaar erzeugt wird, ist ein reiner Singulettzustand mit Dichtematrix

$$\rho(0) = |S\rangle\langle S| = \begin{pmatrix} & |T_+\rangle & |S\rangle & |T_0\rangle & |T_-\rangle \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix}. \quad (1.55)$$

Wegen der endlichen Differenz der Larmorfrequenzen ω^A und ω^B der beiden Radikale ist der Singulettzustand kein Eigenzustand zum Hamilton-Operator (1.42) des Radikalpaars. Schreibt man die Dichtematrix in der Basis (1.43), die diesen Hamilton-

Operator diagonalisiert,

$$\boldsymbol{\rho}(0) = \begin{pmatrix} & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle \\ \left(\begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 \alpha & -\sin \alpha \cdot \cos \alpha & 0 \\ 0 & -\sin \alpha \cdot \cos \alpha & \sin^2 \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & , & (1.56) \end{pmatrix}$$

so erkennt man, dass außer den Diagonalelementen ρ_{kk} , die die Besetzung der Zustände $|k\rangle$ angeben, auch zwei Nichtdiagonalelemente von null verschieden sind. Diese geben die Kohärenz zwischen den Zuständen $|2\rangle$ und $|3\rangle$ an.

Um die Zeitentwicklung der Dichtematrix auszurechnen, muss die Liouville-von-Neumann-Gleichung

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{\rho}(t) = -i[\mathcal{H}_{\text{RP}}, \boldsymbol{\rho}(t)] \quad (1.57)$$

mit dem Hamilton-Operator \mathcal{H}_{RP} aus Gl. (1.42) gelöst werden. Relaxationsprozesse werden dabei vernachlässigt. Der Hamilton-Operator (1.42) ist nicht explizit zeitabhängig, sodass Gl. (1.57) die formale Lösung

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \exp(-i\mathcal{H}_{\text{RP}} t) \cdot \boldsymbol{\rho}(0) \cdot \exp(+i\mathcal{H}_{\text{RP}} t) \quad (1.58)$$

besitzt. Die Lösung von Gl. (1.58) lautet [22]

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \begin{pmatrix} & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & |4\rangle \\ \left(\begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 \alpha & -\sin \alpha \cos \alpha \exp(-2i\Omega t) & 0 \\ 0 & -\sin \alpha \cos \alpha \exp(+2i\Omega t) & \sin^2 \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & . & (1.59) \end{pmatrix}$$

Man sieht, dass die Besetzungszahlen der Eigenzustände zeitunabhängig sind, die Nichtdiagonalelemente jedoch mit einer Frequenz 2Ω oszillieren, die der Energiedifferenz der Eigenzustände $|2\rangle$ und $|3\rangle$ entspricht. Nach Rücktransformation von Gl. (1.59)

in die Singulett-Triplett-Basis erhält man [22]

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} |T_+\rangle & |S\rangle & |T_0\rangle & |T_-\rangle \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \left(\frac{\Delta\omega}{\Omega}\right)^2 \cdot \sin^2(\Omega t) & \rho_{32}(t) & 0 \\ 0 & \rho_{23}(t) & \left(\frac{\Delta\omega}{\Omega}\right)^2 \cdot \sin^2(\Omega t) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.60)$$

mit

$$\rho_{23}(t) = \rho_{32}^*(t) = \sin(2\alpha) \cos(2\alpha) \sin^2(\Omega t) - \frac{i}{2} \sin(2\alpha) \sin(2\Omega t). \quad (1.61)$$

In dieser Darstellung kann man sehr schön erkennen, dass die Besetzungen der Singulett- und Triplettzustände mit der Frequenz 2Ω oszillieren. Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist der Singulett-Anteil maximal ($n_S = 1$) und der Triplett-Anteil minimal ($n_{T_0} = 0$). Dies gibt den Zustand wieder, in dem das Radikalpaar erzeugt wurde. Ausgehend von diesem Zustand oszillieren die Koeffizienten kohärent mit einer Amplitude $(\Delta\omega/\Omega)^2$, der so genannten Mischtiefe. Diese wird groß, wenn $\Delta\omega$ gegenüber der Spin-Spin-Kopplung überwiegt. Da sowohl für $|S\rangle$ als auch für $|T_0\rangle$ $M_S = 0$ gilt, ist der Übergang zwischen $|S\rangle$ und $|T_0\rangle$ eine Nullquantenkohärenz.

1.4 Spezielle Techniken der Puls-ESR

In der Puls-ESR ist es üblich, das senkrecht zu \mathbf{B}_0 linear polarisierte Wechselfeld \mathbf{B}_1 in zwei entgegengesetzt zirkular polarisierte Anteile mit gleichen Amplituden B_1 zu zerlegen (vgl. Gl. (1.48)). In der Nähe der Resonanz, d. h. für $\omega_{\text{mw}} \approx \omega_0$, wird nach der Rotating-Wave Approximation der Elektronenspin nur von der mit ihm rotierenden Komponente beeinflusst. Man führt daher eine Transformation in das mit $\boldsymbol{\omega}_{\text{mw}} \parallel \mathbf{z}$ rotierende Koordinatensystem durch, in dem die Wechselfeldpulse dann z. B. in x - oder in y -Richtung zeigen. Dies bietet den Vorteil, dass die zugehörigen Hamilton-Operatoren nicht mehr explizit zeitabhängig sind.

1.4.1 Echomodulation

Die Elektronenspinecho-Enveloppenmodulation (ESEEM) ist ein Quantenschwelligkeitsphänomen, das die Beobachtung auch schwacher Hyperfeinkopplungen in inhomogen verbreiterten ESR-Linien erlaubt [11, 24]. Eine Sequenz von Mikrowellen-

pulsen wird auf die Probe eingestrahlt und erzeugt ein Elektronenspinecho. Die Amplitude dieses Echos oszilliert als Funktion des Pulsabstandes, falls die Quantisierungsachse der Kernspins von der der Elektronenspins abweicht, d. h. die Hyperfeinwechselwirkung anisotrop ist. Die Auswertung der Frequenzkomponenten der Oszillation, die man durch Fouriertransformation des ESEEM-Zeitsignals erhält, ermöglicht die Bestimmung des Hyperfeinkopplungstensors \mathbf{A} .

1.4.2 Hahn-Echo und stimuliertes Echo

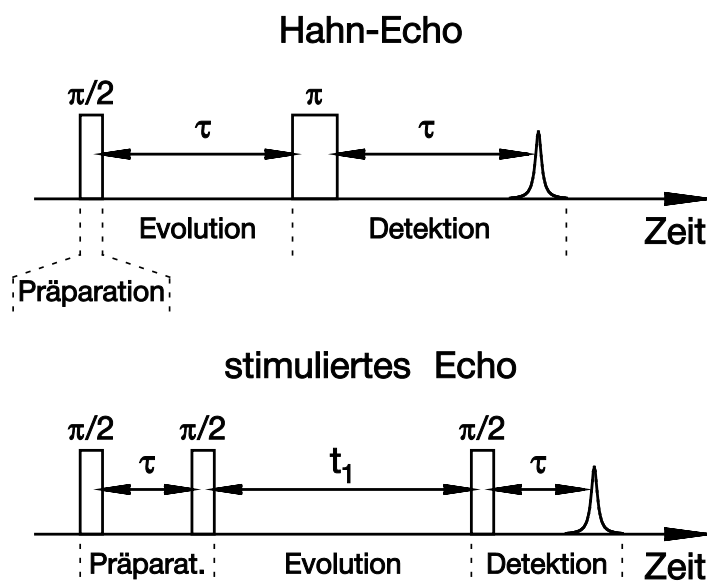


Abbildung 1.5: Oben: Zwei-Puls-Sequenz für das Hahn-Echo. Unten: Drei-Puls-Sequenz für das stimulierte Echo.

Zwei wohlbekannte Beispiele von Pulssequenzen, mit denen ESEEM gemessen werden kann, sind die Hahn-Echo-Sequenz sowie die Sequenz für das stimulierte Echo. Die Pulsfolgen sind in Abb. 1.5 schematisch wiedergegeben, oben die Zwei-Puls-Sequenz für das Hahn-Echo, unten die Drei-Puls-Sequenz für das stimulierte Echo. Die Mikrowellenpulse sollen dabei im rotierenden Koordinatensystem in y -Richtung zeigen. Im Folgenden werden für ein System mit Elektronenspin $S = 1/2$ und daran gekoppelten Kernspin $I = 1/2$ die jeweiligen Modulationsformeln kurz diskutiert.

Hahn-Echo

Für die Echoamplitude zur Zeit $t = 2\tau$ gilt [25]:

$$g_x(2\tau) = 1 - \frac{k}{4}(2 - 2 \cos \omega_\alpha \tau - 2 \cos \omega_\beta \tau + \cos \omega_+ \tau + \cos \omega_- \tau) \quad (1.62)$$

mit den Abkürzungen

$$\omega_{\alpha,\beta} = \sqrt{\left(\omega_0^I \pm \frac{A_{zz}}{2}\right)^2 + \left(\frac{A_{xz}}{2}\right)^2}, \quad (1.63)$$

$$\omega_\pm = \omega_\alpha \pm \omega_\beta, \quad (1.64)$$

$$k = \left(\frac{\omega_0^I A_{xz}}{\omega_\alpha \omega_\beta}\right)^2. \quad (1.65)$$

Die Modulation der Amplitude des Hahn-Echos als eine Funktion des Pulsabstandes τ beruht auf einem Transfer von Elektronenspinkohärenz zwischen erlaubten ($\Delta M_I = 0$) und verbotenen ($\Delta M_I = \pm 1$) Übergängen, der durch den refokussierenden π -Puls hervorgerufen wird [25]. Ohne Kohärenz-Transfer dephasieren und refokussieren die Elektronenspins auf demselben Übergang und bilden ein Echo zur Zeit $t = 2\tau$, dessen Amplitude unmoduliert ist. Relativ zu diesem Echo erscheint das Kohärenz-Transfer-Echo phasenverschoben, wobei die Phasenverschiebung proportional zu τ und zur Differenz der Präzessionsfrequenzen in den beiden Zeitintervallen ist. Die fundamentalen Frequenzen $\omega_{\alpha,\beta}$ für die Kernspinübergänge sind dann eine Folge des Elektronenspinkohärenz-Transfers zwischen den erlaubten und verbotenen Übergängen, während die Kombinationsfrequenzen ω_\pm (Summe und Differenz der fundamentalen Frequenzen) aus Elektronenspinkohärenzen resultieren, die zwischen den beiden erlaubten (Differenz) bzw. zwischen den beiden verbotenen (Summe) Übergängen transferiert werden. Die Frequenzen $\omega_{\alpha,\beta}$ entsprechen im Übrigen auch den beiden Übergängen, die in einem **Electron Nuclear Double Resonance** (ENDOR) Experiment nachgewiesen werden.

Stimuliertes Echo

Für die Echoamplitude zur Zeit $t = 2\tau + t_1$ gilt [11]:

$$g_x(2\tau + t_1) = 1 - \frac{k}{2} + \frac{k}{4} [\cos \omega_\alpha \tau + \cos \omega_\beta \tau + (1 - \cos \omega_\beta \tau) \cos \omega_\alpha (\tau + t_1) + (1 - \cos \omega_\alpha \tau) \cos \omega_\beta (\tau + t_1)] \quad (1.66)$$

mit denselben Abkürzungen wie in den Gln. (1.63) und (1.65).

Bei der Modulation des stimulierten Echos werden Kernspinkohärenzen indirekt über Mikrowellenpulse detektiert [26]. Daher ist die Echoamplitude als Funktion des variablen Pulsabstandes t_1 nur direkt mit den fundamentalen Frequenzen $\omega_{\alpha,\beta}$ der Kernspinübergänge moduliert; Summen- und Differenzfrequenzen treten nicht auf. Allerdings hängt die Modulationstiefe nicht nur vom Parameter k ab, sondern auch von der Wahl des Pulsabstandes τ . Bei ungünstiger Wahl von τ kann es zu so genannten Blind Spots, d. h. Ausbleiben der Modulation, kommen. Zudem führen die Anisotropien der Hyperfein- und (im Falle von $I > 1/2$) der Kernquadrupol-Wechselwirkung bei ungeordneten Systemen zu einem schnellen Zerfall des indirekt beobachteten Kernspin-FID (engl. *free induction decay*).

Eine Verbesserung bei der Beobachtung von Kernspinkohärenzen kann erreicht werden, wenn mit Vier-Puls-Sequenzen gearbeitet wird. Im nächsten Kapitel wird darauf näher eingegangen.

1.4.3 Vier-Puls-Sequenz

Es gibt mehrere Möglichkeiten, Kernspinkohärenzen mit ESR-Methoden zu erzeugen und nachzuweisen [26]. Prominente Beispiele sind die $\pi/2-\tau-\pi/2$ -Sequenz für die Erzeugung und die $\pi/2-\tau$ -Sequenz für die Detektion. Werden diese beiden Module über eine variable Verzögerung t_1 zusammengefügt, entsteht die wohlbekannte Sequenz für das stimulierte Echo. Durch die Erweiterung mit einem vierten, nicht-selektiven π -Puls erhält man die Puls-Sequenz aus Abb. 1.6. Diese erlaubt neuartige Experimente, die im Folgenden beschrieben werden.

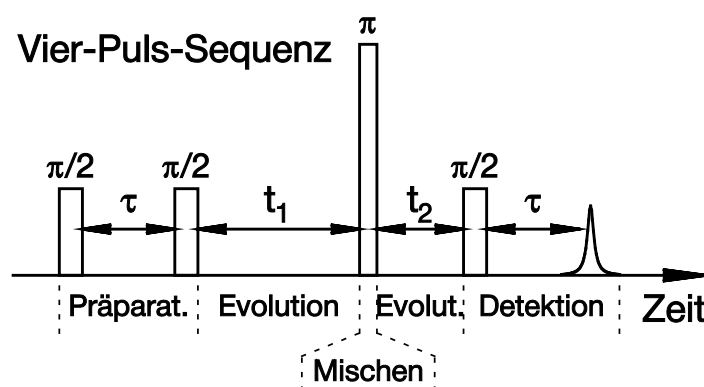


Abbildung 1.6: Vier-Puls-Sequenz für ESEEM-Experimente. Sie beruht auf der Sequenz für das stimulierte Echo. Ein zusätzlicher π -Puls zum Mischen wird eingefügt, der weniger selektiv als die $\pi/2$ -Pulse ist.

Die Vier-Puls-Sequenz wurde ursprünglich für HYSORE (**H**yperfine **S**ublevel **C**orrelation) konzipiert [27]. Dies ist ein zweidimensionales (2D) Experiment, das die beiden fundamentalen Kernspinfrequenzen $\omega_{\alpha,\beta}$ korreliert. Der π -Puls zum Mischen wird zwischen dem zweiten und dritten $\pi/2$ -Puls eingefügt, um Korrelationen zwischen den Kernspinübergängen der beiden Elektronenspinspezies $M_S = \pm 1/2$ zu erzeugen. Um das 2D-Modulationssignal aufzunehmen, wird die Echoamplitude $E(\tau; t_1, t_2)$ als Funktion von t_1 und t_2 bei festem τ gemessen. Das gemessene Modulationssignal wird anschließend 2D-fouriertransformiert. In Abb. 1.7 sind schematische Konturplots dargestellt, wie man sie für ein ungeordnetes Modellsystem mit $S = 1/2$ und $I = 1/2$ im Falle schwacher Hyperfeinkopplung, d. h. $|A_{zz}/\omega_0^I| < 2$, erhält.

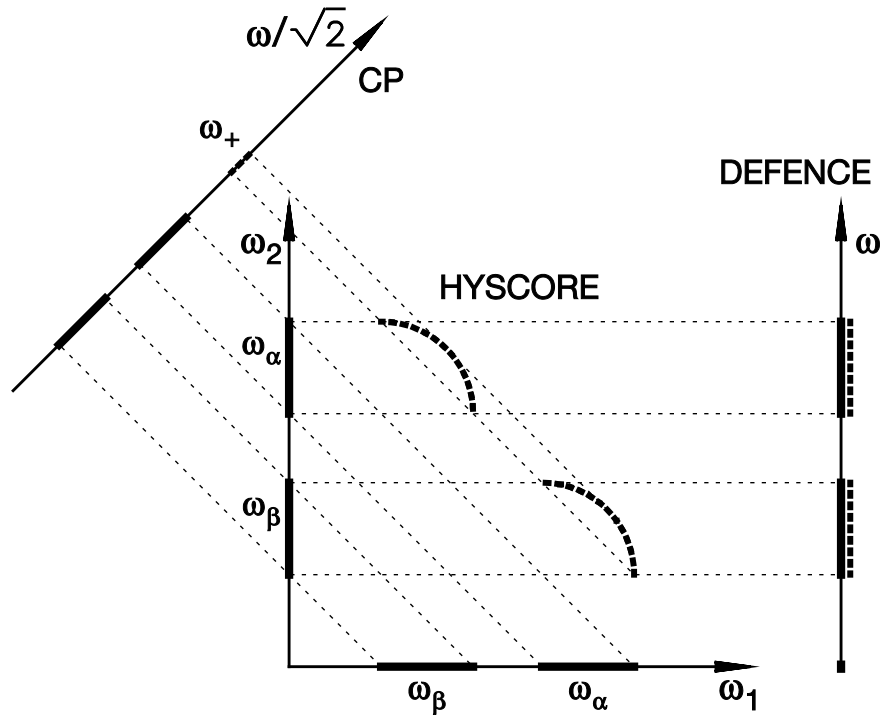


Abbildung 1.7: Die Vier-Puls-Experimente HYSORE, DEFENCE und CP im Vergleich (nach [28]). Für ein ungeordnetes Modellsystem mit $S = 1/2$ und $I = 1/2$ sind für den Fall schwacher Hyperfeinkopplung, d. h. $|A_{zz}/\omega_0^I| < 2$, schematische Konturplots dargestellt. Das DEFENCE-Spektrum ist die Projektion des HYSORE-Spektrums auf die ω_2 -Achse; das CP-Spektrum entspricht der Projektion auf die Hauptdiagonale $\omega_2 = \omega_1$. Die Projektionsrichtungen sind durch schwach gestrichelte Linien angedeutet. Spektrale Anteile mit durchgezogenen Linien repräsentieren Modulationen durch Kernspin-FIDs, während gestrichelte Linien von Modulationen durch Kernspinkohärenz-Transfers herrühren.

Ebenfalls mit eingezeichnet sind eindimensionale (1D) Varianten des HYSORE-

Experiments. Für das Experiment namens **Combination Peak** (CP) [29] werden die variablen Pulsabstände t_1 und t_2 in Abb. 1.6 gleichzeitig mit demselben Inkrement verändert. CP eignet sich sehr gut dafür, das Spektrum bei der Summenfrequenz ω_+ auszumessen. Dessen spektrale Breite ist deutlich geringer als die der fundamentalen Spektren bei $\omega_{\alpha,\beta}$, da die Reliefs der Korrelationssignale nahezu orthogonal zur Diagonalen $\omega_2 = \omega_1$ verlaufen.

Um ungestörte 1D ESEEM-Spektren zu bekommen, kann das Experiment **Deadtime-Free ESEEM by Nuclear Coherence-Transfer Echoes** oder kurz **DEFENCE** angewandt werden [28]. Hierbei wird t_1 festgehalten und nur t_2 inkrementiert. DEFENCE ist ein sehr nützliches Experiment, um die fundamentalen Frequenzen $\omega_{\alpha,\beta}$ in ungeordneten Systemen zu untersuchen. Gegenüber HYSORE bietet es drei entscheidende Vorteile:

- wesentlich kürzere Messzeit (1D *vs.* 2D)
- keine Totzeit-Artefakte
- Phasenzyklen sind nicht notwendig.

Ein Nachteil von HYSORE und auch des stimulierten Echos ist bei DEFENCE jedoch weiterhin präsent: Die beobachtete Modulationstiefe ist von τ abhängig. Der Grund liegt darin, dass in allen drei Experimenten die $\pi/2-\tau-\pi/2$ -Sequenz für die Erzeugung der Kernspinkohärenzen verwendet wird. Die mathematischen Ausdrücke für die Vier-Puls-Echo-Amplitude sind aus der Literatur bekannt [28, 30, 31] und werden wegen ihrer Länge hier nicht vollständig angeben. Sie setzen sich aus Koeffizienten der Form

$$\cos\left(\omega_\beta\tau - \frac{\omega_\alpha\tau}{2}\right) \quad (1.67)$$

und oszillierenden Termen der Form

$$\cos\left(\omega_\alpha t_1 + \omega_\beta t_2 + \frac{\omega_+\tau}{2}\right) \quad (1.68)$$

zusammen (mit entsprechenden zyklischen Vertauschungen der Frequenzen $\omega_{\alpha,\beta}$). Die τ -Abhängigkeit schlägt sich also sowohl in der Größe der Koeffizienten als auch in den Anfangsphasen der t_1 - bzw. t_2 -abhängigen Terme nieder; letztere spiegeln die Evolution der Kernspinkohärenzen wider. Auf jeden Fall sollte das DEFENCE-Experiment mit verschiedenen Werten von τ durchgeführt werden.

In [28] wurde indessen analytisch gezeigt, dass mit einem Betragsspektrum des DEFENCE-Signals das inhomogene Absorptionsspektrum einer Pulverprobe

vollständig wiederhergestellt werden kann. Es treten durch die Betragsbildung keine Verbreiterungseffekte auf, und die individuellen Anfangsphasen der Kohärenzen auf Grund der unterschiedlichen Orientierungen spielen ebenfalls keine Rolle. Dieser Vorteil und vor allem auch die vergleichsweise schnelle Akquisitionszeit machen DEFENCE für ungeordnete Systeme zur Methode der Wahl.

1.4.4 $\pi/2$ - τ - β -Sequenz

Eine Verallgemeinerung des Hahn-Echos führt zur $\pi/2$ - τ - β -Sequenz in Abb. 1.8 [32]. Die Ersetzung des π -Pulses durch einen Puls variabler Länge bewirkt einen variablen Flipwinkel β .

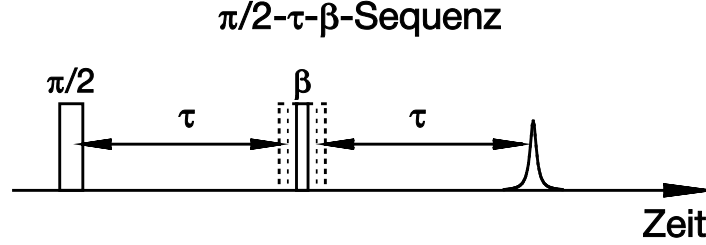


Abbildung 1.8: Die $\pi/2$ - τ - β -Sequenz. Der zweite MW-Puls mit variabler Länge bewirkt einen variablen Flipwinkel β . In einem $S = 3/2$ -System mit nicht-verschwindender Feinstruktur zeigen der zentrale und die äußeren ESR-Übergänge eine unterschiedliche Abhängigkeit der Echoamplitude von diesem Winkel β (siehe Abb. 1.9).

Am Beispiel eines Spinsystems $S = 3/2$ mit nicht-verschwindender Feinstruktur-Wechselwirkung sollen die Auswirkungen diskutiert werden. Zu dessen gesamter Echoamplitude tragen drei ESR-Übergänge bei: der zentrale Übergang $M_S = +1/2 \leftrightarrow M'_S = -1/2$ (E_M) sowie die beiden quadrupolaren Übergänge $M_S = \pm 1/2 \leftrightarrow M'_S = \pm 3/2$ (E_Q). Legt man die Mikrowellenpulse in y -Richtung des rotierenden Koordinatensystems, so lauten die Beiträge E_M und E_Q zur Echoamplitude in x -Richtung (Detektionszeitpunkt 2τ) [33]

$$E_M = -\frac{2}{5} \left(\sin^6 \frac{\beta}{2} - 4 \cos^2 \frac{\beta}{2} \sin^4 \frac{\beta}{2} + 4 \cos^4 \frac{\beta}{2} \sin^2 \frac{\beta}{2} \right), \quad (1.69)$$

$$E_Q = -2 \cdot \frac{9}{10} \cos^4 \frac{\beta}{2} \sin^2 \frac{\beta}{2}. \quad (1.70)$$

Diese unterschiedlichen Abhängigkeiten der beiden Beiträge ist in Abb. 1.9 veranschaulicht. Das Maximum der gesamten Echoamplitude tritt bei $\beta \approx 64^\circ$ auf. Für ein $S = 1/2$ -System oder für ein $S = 3/2$ -System mit isotroper Umgebung und damit

verschwindender Feinstruktur würde man dagegen das Echomaximum gemäß dem $\sin^2(\beta/2)$ -Verhalten bei $\beta = 180^\circ$ erwarten.

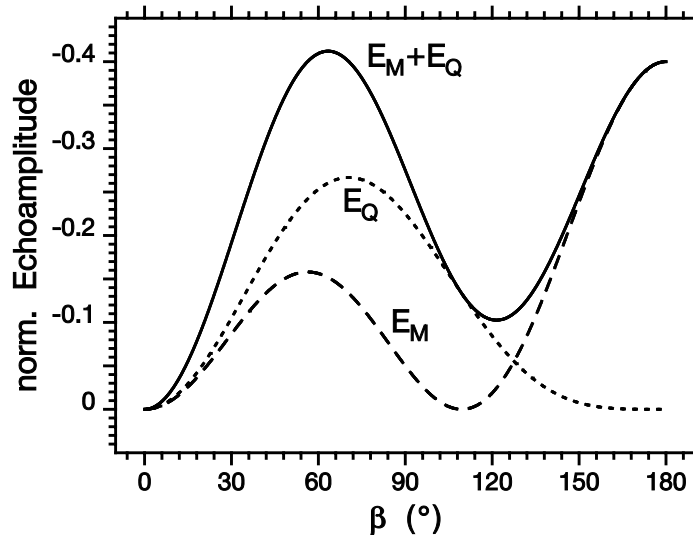


Abbildung 1.9: Theoretisch erwartete Beiträge zur Echoamplitude beim $\pi/2$ - τ - β -Experiment für ein Spinsystem $S = 3/2$ mit nicht-verschwindender Feinstruktur-Wechselwirkung. Lang gestrichelt ist der Zentralübergang (E_M), kurz gestrichelt die quadrupolaren Übergänge (E_Q) gezeichnet. Die durchgezogene Linie entspricht der gesamten Echoamplitude als Funktion des Drehwinkels β .

Auf Grund des unterschiedlichen Verhaltens von E_M und E_Q kann bei geschickter Wahl von β der Beitrag des zentralen Überganges von dem der quadrupolaren Übergänge getrennt werden. Beispielsweise ist für $\beta = 180^\circ$ der E_Q -Beitrag null; E_M hingegen verschwindet, falls β gleich dem Doppelten des magischen Winkels ist, also bei $\beta = 109.47^\circ$.

1.4.5 Experimente mit Photoanregung

Für die Untersuchung photoangeregter Zustände werden die in Abb. 1.10 skizzierten Pulssequenzen verwendet. Der Laserpuls triggert nach einer variablen Wartezeit Δt die Mikrowellenpulssequenz, bestehend aus nur einem Puls für die Anregung eines FID oder aus zwei Pulsen zur Erzeugung eines Spin-Echos. Im ersten Fall wird das Zeitsignal des FID mittels Quadraturdetektion aufgenommen und fouriertransformiert. Die beobachtete FID-Frequenz ist gleich $\omega_0 - \omega_{mw}$, wobei ω_0 die Larmorfrequenz der Elektronen bei gegebenem Magnetfeld B_0 und ω_{mw} die Frequenz der Mikrowellen ist. Zur Aufnahme Echo-detektierter Magnetfeldspektren variiert man das Magnetfeld Punkt

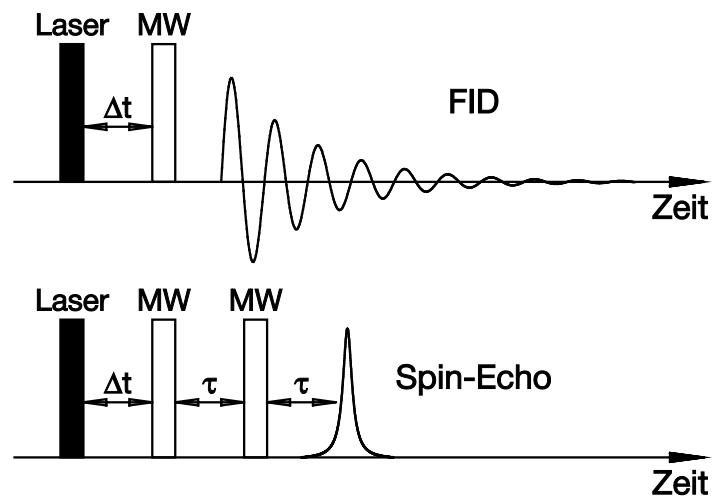


Abbildung 1.10: Pulssequenzen für photoinduzierte ESR-Messungen: Aufnahme eines FID (oben) oder eines Spin-Echos (unten). Die Wartezeit Δt nach der Laseranregung wird variiert, um die Lebensdauer des ladungsgetrennten Zustandes zu bestimmen.

für Punkt über den gewünschten Bereich und integriert bei jedem Magnetfeldwert jeweils die Intensität des Spin-Echos mit einem Boxcar-Averager.

Kapitel 2

Experimentelles

In diesem Kapitel werden die verwendeten ESR-Spektrometer sowie der gepulste Laser für die Photoanregung kurz vorgestellt. Außerdem finden sich einige allgemeine Hinweise zur Probenpräparation.

X-Band-Spektrometer

Puls-Spektrometer

Die Puls-ESR-Messungen im X-Band (9.5 GHz) erfolgten an einem Selbstbau-Spektrometer, das die Quadraturdetektion transienter Signale erlaubt. Eine ausführliche Beschreibung ist in [34] zu finden. Als Resonator kam entweder ein selbstgebauter Slotted-Tube-Resonator mit einer Bohrung für den optischen Zugang in Kombination mit einem Heliumdurchflusskryostaten *CF 1204* von Oxford Instruments zum Einsatz oder ein dielektrischer Zylinder-Resonator *ER 4118 SPT* von Bruker in einem Heliumdurchflusskryostaten *CF 935* von Oxford Instruments. Für die Mikrowellenpulse betrug die maximale Pulsleistung ca. 1 kW.

CW-Spektrometer

Für die CW-ESR-Untersuchungen (engl. *continuous wave*) im X-Band standen zwei kommerzielle Anlagen von Bruker zur Verfügung, und zwar die Typen *ESP 300* und *ER 200 D-SRC*. Beide Spektrometer wurden mit dem Rechteck-Resonator *ER 4102 ST* von Bruker und dem Heliumdurchflusskryostaten *ESR 900* von Oxford Instruments betrieben. Die maximale Mikrowellenleistung war bei beiden Anlagen jeweils 200 mW.

W-Band-Spektrometer

Alle ESR-Messungen im W-Band (94 GHz) wurden an einem kommerziellen Spektrometer *Elexsys E 680* von Bruker durchgeführt. Es ist das weltweit erste kommerzielle

W-Band-Spektrometer überhaupt und wurde im Jahre 1996 von Bruker in Stuttgart installiert. Mit ihm sind sowohl gepulste als auch CW-ESR-Messungen bei einer maximalen Mikrowellenleistung von ca. 8 mW möglich.

Nd:YAG-Laser

Zur Photoanregung wurde ein Nd:YAG-Laser *GCR 170-30* von Spectra Physics benutzt. Dessen Grundwellenlänge von 1064 nm konnte frequenzverdoppelt (532 nm) bzw. -verdreifacht (355 nm) werden. Typische Energien und Dauern der Laserpulse waren 20 mJ und 5 ns bei einer Repetitionsrate von 30 Hz.

Probenpräparation

Als Probenröhrchen wurden Suprasilröhrchen mit Außendurchmessern von 4.0 mm (X-Band) bzw. 0.9 mm (W-Band) verwendet, die nach dem Abfüllen der zu untersuchenden Substanz an einer Hochvakuumapparatur ($p \approx 10^{-5}$ mbar) evakuiert und anschließend zugeschmolzen wurden. Im Falle flüssiger Lösungen wurden vor dem Abschmelzen mehrere Gefrier-Pump-Auftau-Zyklen durchgeführt, um sie von gelösten Gasen, insbesondere von Luftsauerstoff, zu befreien.

Kapitel 3

Relaxationstheorie

Dieses Kapitel dient der Einführung in die Relaxationstheorie, wobei der Schwerpunkt auf die Spin-Gitter-Relaxation in der ESR gelegt wird. Beim einfachen Zwei-Niveau-System beginnend, werden dessen phänomenologische Ratengleichungen gelöst und der zeitliche Verlauf der Sättigungserholung berechnet. Die Konzepte werden dann bis zum Elektronenspin $S = 3/2$ mit daran gekoppeltem Kernspin $I = 1/2$ erweitert; das $^{15}\text{N}@C_{60}$ -Molekül besitzt einen solchen Spinzustand. Es wird gezeigt, dass bei diesem Acht-Niveau-System sowohl die Feinstruktur- als auch die Hyperfein-Relaxation eine Rolle spielen, was zu nicht-exponentiellen Erholungskurven führt.

3.1 Das Zwei-Niveau-System

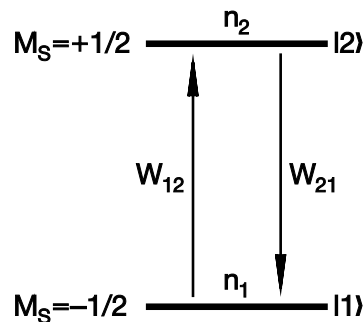


Abbildung 3.1: Zwei-Niveau-System für den Spinzustand $S = 1/2$. Mit den Pfeilen sind die Übergänge zwischen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ angedeutet, die durch fluktuierende Felder in der Umgebung verursacht werden.

Befindet sich ein Spin $S = 1/2$ in einem äußeren Magnetfeld, so wird die Entartung der beiden Niveaus zu $M_S = \pm 1/2$ aufgehoben, und die beiden Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ haben den energetischen Abstand $\omega_{21} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ voneinander. Im thermischen Gleichgewicht sind die beiden Zustände nach Boltzmann besetzt, d. h. es gilt für die

relativen Besetzungszahlen

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{21}}{k_B T}\right) = \alpha < 1 \quad \text{mit} \quad n_1 + n_2 = 1. \quad (3.1)$$

Diese Situation ist in Abb. 3.1 veranschaulicht. Ändert man die Besetzungszahlen n_1 und n_2 , beispielsweise durch Sättigung des Überganges $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$, so führen fluktuierende Felder in der Umgebung zu Übergängen zwischen den beiden Zuständen mit den Raten W_{12} und W_{21} , die in Abb. 3.1 durch die Pfeile angedeutet sind. Nach dem detaillierten Gleichgewicht muss für die Übergangsraten W_{12} und W_{21} die Gleichung

$$\frac{W_{12}}{W_{21}} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{21}}{k_B T}\right) = \alpha \quad (3.2)$$

erfüllt sein. Die zeitliche Änderung der Populationen n_k folgt der Ratengleichung

$$\frac{d}{dt}\mathbf{n} = -\mathbf{W}\mathbf{n}, \quad (3.3)$$

wobei für das Zwei-Niveau-System

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{W} = \begin{pmatrix} W_{12} & -W_{21} \\ -W_{12} & W_{21} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

gilt. Die stationäre Lösung von Gl. (3.3) ist durch das thermische Gleichgewicht

$$n_k^B = \frac{\exp(-\hbar\omega_k/k_B T)}{\sum_{l=1}^2 \exp(-\hbar\omega_l/k_B T)} \quad (3.5)$$

gegeben. Bevor Gl. (3.3) gelöst wird, sollen zur Vereinfachung in zwei Schritten neue Variablen eingeführt werden:

- Zunächst wird die Besetzungszahldifferenz $n_{kl} = n_l - n_k$ definiert. Dies hat zwei Gründe: Zum einen wird die Zahl der Variablen um eins reduziert, weil die Bedingung $\sum_k n_k = 1$ ohnehin zu jedem Zeitpunkt erfüllt sein muss. Zum anderen misst man im ESR-Experiment Magnetisierungen, die sich leicht durch die Besetzungszahldifferenzen ausdrücken lassen.
- Im zweiten Schritt werden die Abweichungen zum thermischen Gleichgewicht eingeführt: $\Delta n_{kl} = n_{kl} - n_{kl}^B$. Dies bringt für die weitere Rechnung den Vorteil, dass das Differentialgleichungssystem für die Besetzungszahldifferenzen homogen wird.

Im Falle des Zwei-Niveau-Systems ergibt sich nach den genannten Ersetzungen für Gl. (3.3) die erheblich vereinfachte Form

$$\frac{d}{dt}\Delta n_{21} = -(W_{12} + W_{21}) \cdot \Delta n_{21} = -2w \cdot \Delta n_{21} \quad (3.6)$$

mit der Abkürzung $2w = W_{12} + W_{21}$. Die Lösung von Gl. (3.6) ist

$$\Delta n_{21}(t) = C \cdot \exp(-2w \cdot t), \quad (3.7)$$

wobei die Integrationskonstante C von den Anfangsbedingungen und damit von der Experimentführung abhängt. Bei einer Messung der Sättigungserholung ist $C = -1$, bei einer Inversionserholung gilt $C = -2$.

Für die normierte Magnetisierung $m_z(t)$, die im ESR-Experiment gemessen wird, gilt dann

$$m_z(t) = 1 + C \cdot \exp(-2w \cdot t), \quad (3.8)$$

was im Falle der Sättigungserholung auf

$$m_z(t) = 1 - \exp(-2w \cdot t) \quad (3.9)$$

führt. Für die späteren Auswertungen empfiehlt es sich, die Funktion der Sättigungserholung als

$$m_z(t) = 1 - f(t) \quad \text{mit} \quad f(t) = \exp(-2w \cdot t) \quad (3.10)$$

zu schreiben, wobei die Relaxationsfunktion $f(t)$ definiert wurde.

3.2 Das Vier-Niveau-System

In diesem Kapitel wird ein Quartett-System behandelt, wie man es für einen Spinzustand $S = 3/2$ im Magnetfeld vorfindet (siehe Abb. 3.2). Unter Hochfeld-Bedingungen dominiert die Zeeman-Wechselwirkung über die Feinstruktur-Wechselwirkung, wobei letztere zeitlich fluktuieren soll (beim endohedralen Fulleren N@C_{60} beispielsweise durch Rotation des Moleküls oder durch Springen der Feinstruktur-Hauptachse zwischen Positionen mit gleicher Symmetrie). Für diesen Fall einer fluktuierenden Feinstruktur-Wechselwirkung soll im Folgenden die Relaxationsfunktion $f_{\text{fs}}(t)$ berechnet werden.

Dazu geht man vom Hamilton-Operator der Feinstruktur-Wechselwirkung aus, den man mit Hilfe des allgemeinen Ansatzes (vgl. [35])

$$\mathcal{H}_{\text{fs}} = \sum_{M=-2}^{+2} (-1)^M D_{2,M} T_{2,-M} \quad (3.11)$$

erhält, wobei die sphärischen Tensoroperatoren im Laborsystem formuliert sind. Für die weitere Rechnung soll angenommen werden, dass für die Feinstruktur-Wechselwirkung axiale Symmetrie bezüglich der Hauptachse Z vorliegt. Dann ist im Molekülsystem nur $D'_{2,0} = \sqrt{\frac{3}{2}} D_Z$ ungleich null. Die Komponenten $D_{2,M}$ im Laborsystem erhält man mit Hilfe der Wigner-Rotationsmatrizen durch die Transformation

$$D_{2,M} = \mathcal{D}_{M,0}^{(2)}(\vartheta) D'_{2,0}. \quad (3.12)$$

Führt man diese Koordinatentransformation durch und setzt die Spinoperatoren $T_{2,-M}$ ein, so findet man die folgende Form des Hamilton-Operators der Feinstruktur-Wechselwirkung:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{fs}} = D_Z \left\{ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \cdot \frac{1}{2} [3S_z^2 - \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}] \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta \cdot \underbrace{\frac{1}{2} [S_z S_+ + S_+ S_z + S_z S_- + S_- S_z]}_{\mathcal{O}_{1q}} \right. \\ \left. + \frac{3}{4} \sin^2 \vartheta \cdot \underbrace{\frac{1}{2} [S_+^2 + S_-^2]}_{\mathcal{O}_{2q}} \right\}. \quad (3.13) \end{aligned}$$

Während der erste Summand in der geschweiften Klammer nur zu energetischen Verschiebungen der Niveaus führt, beschreiben die beiden anderen Summanden Relaxationspfade mit Einquanten- bzw. Zweiquantenübergängen (1q bzw. 2q). Diese Pfade sind im Vier-Niveau-System von Abb. 3.2 durch Pfeile veranschaulicht.

Für das Ratengleichungssystem

$$\frac{d}{dt} \mathbf{n} = -\mathbf{W} \mathbf{n} \quad \text{mit} \quad \mathbf{n} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad (3.14)$$

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} W_{12} + W_{13} & -W_{21} & -W_{31} & 0 \\ -W_{12} & W_{21} + W_{23} + W_{24} & -W_{32} & -W_{42} \\ -W_{13} & -W_{23} & W_{31} + W_{32} + W_{34} & -W_{43} \\ 0 & -W_{24} & -W_{34} & W_{42} + W_{43} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

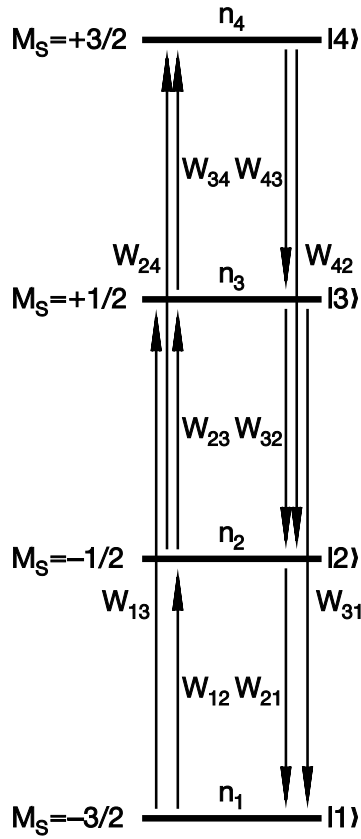


Abbildung 3.2: Vier-Niveau-System für den Spinzustand $S = 3/2$. Mit den Pfeilen sind die Übergänge mit $\Delta M_S = \pm 1$ bzw. ± 2 angedeutet.

müssen die Übergangsraten W_{kl} berechnet werden. Dazu wird als Annahme vorausgesetzt, dass die Korrelationszeit τ der Fluktuationen kürzer als die beobachtbare Zeitkonstante der Relaxationsfunktion ist. Dann gilt:

$$W_{kl} = \overline{|\langle l | \mathcal{H}_{fs} | k \rangle|^2}^{\vartheta} \cdot F(\omega_0) \quad (3.16)$$

$$W_{kl} = \underbrace{\langle D_Z^2 \rangle}_{R_{fs}} \cdot F(\omega_0) \cdot \left\{ \overline{\left(\frac{3}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta \right)^2}^{\vartheta} \cdot |\langle l | \mathcal{O}_{1q} | k \rangle|^2 + \overline{\left(\frac{3}{4} \sin^2 \vartheta \right)^2}^{\vartheta} \cdot |\langle l | \mathcal{O}_{2q} | k \rangle|^2 \right\}, \quad (3.17)$$

wobei der Wert der spektralen Dichtefunktion $F(\omega_0)$ bei der Frequenz ω_0 des ESR-Überganges zu nehmen ist.

Die Mittelung über alle Winkel ϑ berechnet man gemäß

$$\overline{f(\vartheta)} = \frac{\int_0^\pi f(\vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta}{\int_0^\pi \sin \vartheta \, d\vartheta} = \frac{1}{2} \cdot \int_0^\pi f(\vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta, \quad (3.18)$$

woraus sich sowohl für die 1q-Übergänge als auch für die 2q-Übergänge der Wert $\frac{3}{10}$ ergibt. Damit kann man die Relaxationsmatrix \mathbf{W} in der Form

$$\mathbf{W} = \frac{3}{10} R_{\text{fs}} \begin{pmatrix} 6 & -3 & -3 & 0 \\ -3 & 6 & 0 & -3 \\ -3 & 0 & 6 & -3 \\ 0 & -3 & -3 & 6 \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

schreiben. Geht man auf den Vektor der Besetzungszahldifferenzen über, so kann die Relaxationsmatrix zu einer 3×3 -Matrix reduziert werden. Das verbliebene Differentialgleichungssystem löst man mit einem Exponentialansatz, wobei als Anfangsbedingung die Sättigung aller drei ESR-Übergänge gewählt wird. Dann erhält man für die Relaxationsfunktion der Feinstruktur-Wechselwirkung das Endergebnis

$$f_{\text{fs}}(t) = 1 \cdot \exp\left(-\frac{9}{5} R_{\text{fs}} \cdot t\right). \quad (3.20)$$

Die im Experiment beobachtbare Zeitfunktion der Sättigungserholung ist also bei quadrupolarer Relaxation des Quartett-Systems eine monoexponentielle Zerfallsfunktion.

3.3 Das Acht-Niveau-System

Erweitert man die Betrachtungen auf einen Elektronenspin $S = 3/2$, der über Hyperfein-Wechselwirkung an einen Kernspin $I = 1/2$ gekoppelt ist, so gelangt man zu einem Acht-Niveau-System. Ein solches Spinsystem liegt bei dem endohedralen Molekül $^{15}\text{N}@\text{C}_{60}$ vor. Die im vorigen Kapitel diskutierte Relaxation auf Grund von Fluktuationen der Feinstruktur-Wechselwirkung tritt bei diesem komplizierteren System nach wie vor auf. Sie führt allerdings nur zu Übergängen innerhalb der zu $M_I = +1/2$ oder $M_I = -1/2$ gehörenden Quartett-Subsysteme. Das Ergebnis von Gl. (3.20) kann somit direkt übernommen werden, falls das Experiment so geführt wird, dass man ein Quartett-Subsystem sättigt und sich dessen Erholung betrachtet.

3.3.1 Fluktuation der isotropen Hyperfein-Wechselwirkung

Im Folgenden soll die Relaxation auf Grund von Fluktuationen der isotropen Hyperfein-Wechselwirkung diskutiert werden. Der zugehörige Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_{\text{hf,iso}} = A_{\text{iso}} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} = A_{\text{iso}} \left\{ I_z S_z + \frac{1}{2} [I_+ S_- + I_- S_+] \right\} \quad (3.21)$$

enthält in der eckigen Klammer Flip-Flop-Terme, die Übergänge zwischen den beiden Quartett-Subsystemen verursachen. Diese sind in Abb. 3.3 veranschaulicht.

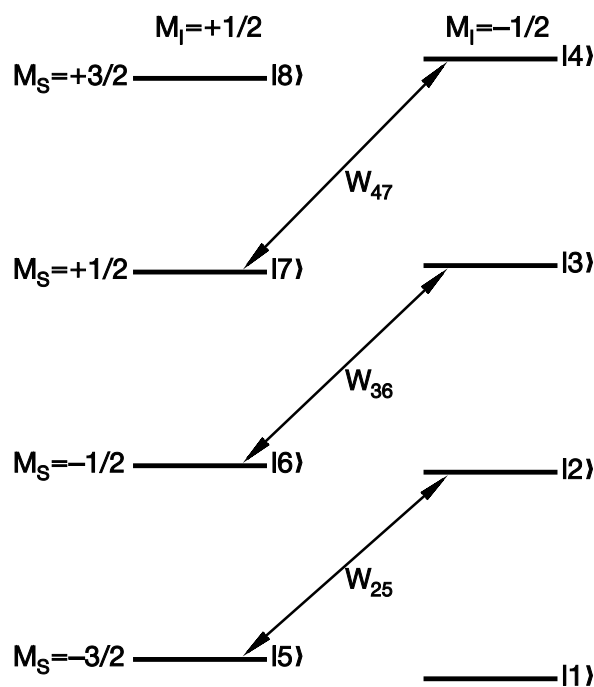


Abbildung 3.3: Acht-Niveau-System für den Spinzustand $S = 3/2$, $I = 1/2$. Mit den Pfeilen sind die Übergänge angedeutet, die durch Fluktuationen der isotropen Hyperfein-Wechselwirkung verursacht werden.

In Analogie zu Gl. (3.17) lassen sich die Übergangsraten mit der Nomenklatur aus Abb. 3.3 in der Form

$$W_{kl}^{l=k\pm 3} = \underbrace{\langle A_{\text{iso}}^2 \rangle}_{R_{\text{hf,iso}}} \cdot F(\omega_0) \cdot \left(\frac{1}{4} |\langle l | I_+ S_- | k \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle l | I_- S_+ | k \rangle|^2 \right) \quad (3.22)$$

schreiben, woraus für die Ratenmatrix

$$\mathbf{W} = \frac{1}{4} R_{\text{hf,iso}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 & -3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & -4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 0 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

folgt. Geht man auf die sechs Differenzen Δn_{kl} innerhalb der Quartett-Subsysteme über und definiert als siebte Variable die Populationsdifferenz zwischen den beiden Subsystemen $n_{M_I=-1/2} - n_{M_I=+1/2}$, so kann das reduzierte Differentialgleichungssystem gelöst werden, und man erhält unter der Anfangsbedingung, dass man eines der beiden Quartett-Subsysteme zu $M_I = \pm 1/2$ sättigt, die Relaxationsfunktion

$$f_{\text{hf,iso}}(t) = \frac{1}{40} \left\{ 29 + 10 \cdot \exp\left(-\frac{3}{2} R_{\text{hf,iso}} \cdot t\right) + \exp(-2 R_{\text{hf,iso}} \cdot t) \right\}. \quad (3.24)$$

Zusätzlich zu den beiden exponentiellen Zerfällen mit den unterschiedlichen Raten enthält die Relaxationsfunktion interessanterweise noch den konstanten Term $\frac{29}{40}$, der zum Eigenwert null der reduzierten Ratenmatrix gehört. Die isotrope Hyperfein-Relaxation allein führt also nicht mehr zum thermischen Gleichgewicht, falls bei der Präparation eines der beiden Subsysteme gesättigt wurde. Nur in Verbindung mit der Feinstruktur-Relaxation oder mit den Beiträgen der anisotropen Hyperfein-Relaxation wird wieder die Boltzmann-Besetzung der acht Niveaus erreicht.

3.3.2 Fluktuation der anisotropen Hyperfein-Wechselwirkung

Um den Hamilton-Operator zu berechnen, der die anisotropen Beiträge der Hyperfein-Wechselwirkung beschreibt, macht man eine zu Kap. 3.2 analoge Rechnung. Die Unterschiede zum Hamilton-Operator (3.13) liegen lediglich darin, dass zwei verschiedene Spinsorten \mathbf{I} und \mathbf{S} zu berücksichtigen sind und dass die Größe der Wechselwirkung

mit dem Parameter A_Z beschrieben wird. Entsprechend ergibt sich:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{\text{hf},\Delta} = A_Z & \left\{ \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \cdot \underbrace{\frac{1}{2} [3I_z S_z - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}]}_{\mathcal{O}_{0q}} \right. \\
& + \frac{3}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta \cdot \underbrace{\frac{1}{2} [I_z S_+ + I_+ S_z + I_z S_- + I_- S_z]}_{\mathcal{O}_{1q}} \\
& \left. + \frac{3}{4} \sin^2 \vartheta \cdot \underbrace{\frac{1}{2} [I_+ S_+ + I_- S_-]}_{\mathcal{O}_{2q}} \right\}. \tag{3.25}
\end{aligned}$$

Dieser Darstellung entnimmt man direkt, dass Fluktuationen der anisotropen Hyperfein-Wechselwirkung zu einer wesentlich größeren Anzahl von Relaxationspfaden führen, als dies bei der isotropen Hyperfein-Wechselwirkung der Fall ist (vgl. Gl. (3.21)). Die Übergangsraten können durch Bildung der Betragsquadrate der einzelnen Matrixelemente gewonnen werden. Es ergeben sich für die Null-, Ein- und Zweiquantenübergänge die folgenden Ratenmatrizen:

$$\mathbf{W}_{0q} = \frac{1}{16} w_{0q} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 & -3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & -4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 & 0 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \tag{3.26}$$

$$\mathbf{W}_{1q} = \frac{1}{16} w_{1q} \begin{pmatrix} 12 & -3 & 0 & 0 & -9 & 0 & 0 & 0 \\ -3 & 8 & -4 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -4 & 8 & -3 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 12 & 0 & 0 & 0 & -9 \\ -9 & 0 & 0 & 0 & 12 & -3 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & -3 & 8 & -4 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -4 & 8 & -3 \\ 0 & 0 & 0 & -9 & 0 & 0 & -3 & 12 \end{pmatrix}, \tag{3.27}$$

$$\mathbf{W}_{2q} = \frac{1}{4} w_{2q} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 0 & 0 & 0 & -4 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & -4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}. \quad (3.28)$$

Die Abhängigkeit der drei Vorfaktoren w_{iq} von der Relaxationsrate $R_{\text{hf},\Delta}$ der anisotropen Hyperfein-Wechselwirkung erhält man durch die Berechnung des Pulvermittels (siehe Gl. (3.18)) der winkelabhängigen Terme in Gl. (3.25), woraus die Zusammenhänge

$$w_{0q} = \frac{1}{5} R_{\text{hf},\Delta}; \quad w_{1q} = \frac{3}{10} R_{\text{hf},\Delta}; \quad w_{2q} = \frac{3}{10} R_{\text{hf},\Delta} \quad \text{mit} \quad R_{\text{hf},\Delta} = \langle A_Z^2 \rangle \cdot F(\omega_0) \quad (3.29)$$

folgen. Damit lautet die Relaxationsmatrix $\mathbf{W} = \mathbf{W}_{0q} + \mathbf{W}_{1q} + \mathbf{W}_{2q}$

$$\mathbf{W} = \frac{1}{160} R_{\text{hf},\Delta} \begin{pmatrix} 72 & -9 & 0 & 0 & -27 & -36 & 0 & 0 \\ -9 & 78 & -12 & 0 & -6 & -3 & -48 & 0 \\ 0 & -12 & 68 & -9 & 0 & -8 & -3 & -36 \\ 0 & 0 & -9 & 42 & 0 & 0 & -6 & -27 \\ -27 & -6 & 0 & 0 & 42 & -9 & 0 & 0 \\ -36 & -3 & -8 & 0 & -9 & 68 & -12 & 0 \\ 0 & -48 & -3 & -6 & 0 & -12 & 78 & -9 \\ 0 & 0 & -36 & -27 & 0 & 0 & -9 & 72 \end{pmatrix}, \quad (3.30)$$

und sie hängt lediglich von der einen Variablen $R_{\text{hf},\Delta}$ ab. Das Differentialgleichungssystem kann nur noch numerisch gelöst werden. Wie im vorigen Kapitel wird angenommen, dass eines der beiden Quartett-Subsysteme gesättigt wird und man dessen

Erholungsverlauf beobachtet. Dann ergibt sich die Relaxationsfunktion

$$\begin{aligned}
f_{\text{hf},\Delta}(t) = & 0.46116592 \cdot \exp(-0.082031621 R_{\text{hf},\Delta} \cdot t) \\
& + 0.34375761 \cdot \exp(-0.665421099 R_{\text{hf},\Delta} \cdot t) \\
& + 0.08620690 \cdot \exp(-0.375000000 R_{\text{hf},\Delta} \cdot t) \\
& + 0.07003550 \cdot \exp(-0.234578901 R_{\text{hf},\Delta} \cdot t) \\
& + 0.03243860 \cdot \exp(-0.664266425 R_{\text{hf},\Delta} \cdot t) \\
& + 0.00505575 \cdot \exp(-0.397148095 R_{\text{hf},\Delta} \cdot t) \\
& + 0.00133973 \cdot \exp(-0.831553859 R_{\text{hf},\Delta} \cdot t)
\end{aligned} \tag{3.31}$$

mit $f_{\text{hf},\Delta}(0) = 1$. Der zeitliche Verlauf der Sättigungserholung ist also die Summe von sieben verschiedenen Exponentialfunktionen, die in der obigen Darstellung nach ihren Koeffizienten und somit nach ihren Gewichten geordnet wurden. Man erkennt, dass die Relaxationsfunktion $f_{\text{hf},\Delta}(t)$ von den beiden ersten Exponentialfunktionen mit den Gewichten 46 % bzw. 34 % dominiert wird. Allerdings unterscheiden sich die zugehörigen Raten um den Faktor $0.665421099/0.082031621 \approx 8.11$. Dies hat zur Folge, dass im Experiment vorwiegend der langsamere Zerfall beobachtet wird, der ein Gewicht von 46 % aufweist.

3.3.3 Gesamtre relaxation

Unter der Annahme, dass die Fluktuationen der Feinstruktur-, der isotropen und der anisotropen Hyperfein-Wechselwirkung voneinander unabhängig sind, kann die Gesamtre relaxationsfunktion als Produkt der drei in den vorigen Abschnitten hergeleiteten Relaxationsfunktionen geschrieben werden:

$$f_{\text{ges}}(t) = f_{\text{fs}}(t) \cdot f_{\text{hf,iso}}(t) \cdot f_{\text{hf},\Delta}(t) . \tag{3.32}$$

Zur Veranschaulichung dieser drei unabhängigen Relaxationsprozesse sind in Abb. 3.4 die entsprechenden Relaxationspfade in das Acht-Niveau-System eingezeichnet. Als Ergebnis der vorgestellten Berechnungen gilt es Folgendes festzuhalten:

- Untersucht man die Spin-Gitter-Relaxation eines Spinsystems mit $S = 3/2$ und $I = 1/2$, so sind als Folge der Fluktuationen der Feinstruktur- und der Hyperfein-Wechselwirkung multiexponentielle Zeitverläufe der Sättigungserholung zu erwarten.
- Die Relaxationsfunktionen der drei unabhängigen Relaxationsprozesse gehen nach Gl. (3.32) als Faktoren in die Gesamtfunktion ein.

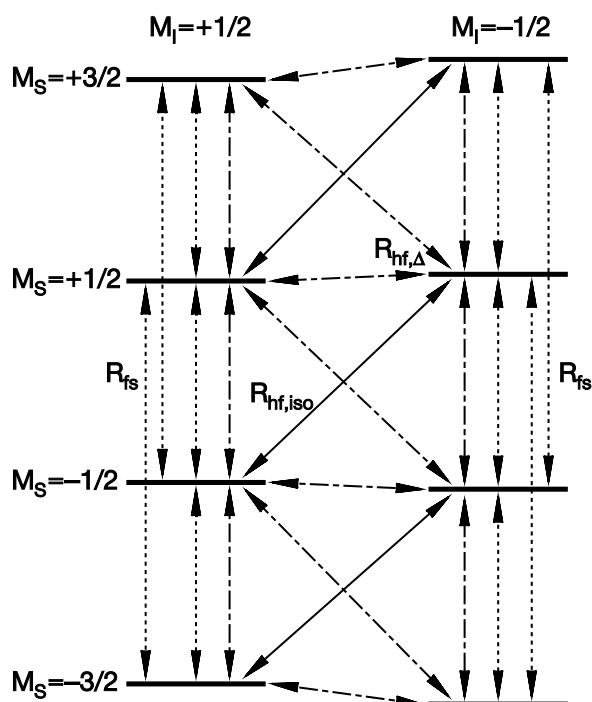


Abbildung 3.4: Relaxationspfade für das Spinsystem $S = 3/2$, $I = 1/2$. Mit den Pfeilen sind die Übergänge angedeutet, die durch Fluktuationen der Feinstruktur-Wechselwirkung (R_{fs}), der isotropen ($R_{hf,iso}$) und der anisotropen ($R_{hf,\Delta}$) Hyperfein-Wechselwirkung verursacht werden.

Die experimentellen Resultate am Beispiel des endohedralen Fulleren $^{15}\text{N}@C_{60}$ werden in Kap. 7.3 vorgestellt und diskutiert.

Kapitel 4

Untersuchung von Triplettzuständen

Organische Moleküle mit ausgedehnten π -Elektronensystemen haben wegen ihrer besonderen optischen und elektronischen Eigenschaften großes Interesse geweckt. Sie sind einerseits für Anwendungen in der nicht-linearen Optik im Gespräch; andererseits stellen die konjugierten π -Systeme Kandidaten für die Ladungsspeicherung bzw. den Ladungstransport dar. Während in der Vergangenheit hauptsächlich eindimensionale (1D) π -Systeme untersucht wurden, stehen dank neuer Syntheseverfahren nun polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sowie chemisch modifizierte Fullerene mit ausgedehnten 2D π -Elektronensystemen zur Verfügung. Besonders interessant ist dabei die Frage, ob und wie die geometrische Gestalt der Moleküloberfläche (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe: flach, Fullerene: gewölbt) die Hybridisierung der Kohlenstoffatome und damit die elektronische Struktur der Moleküle beeinflussen und verändern kann.

In diesem Kapitel werden Messungen an photoangeregten Triplettzuständen diskutiert, die an den erwähnten zwei verschiedenen Substanzklassen durchgeführt wurden. Daher ist das Kapitel auch in zwei große Abschnitte unterteilt: im ersten Teil werden die Eigenschaften polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe behandelt; im zweiten Teil werden Fulleren-Dimere besprochen. Die Hauptziele sind die Untersuchung der Feinstruktur-Wechselwirkung, um damit Informationen über Symmetrie und Ausdehnung der Triplett-Wellenfunktion zu gewinnen, sowie die Bestimmung der Lebensdauern der angeregten Zustände.

4.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

4.1.1 Vorstellung der Moleküle

Der scheibenförmige Kohlenwasserstoff Hexa-*peri*-hexabenzokoronen und zwei höhere Homologe wurden am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in der Arbeitsgruppe von K. Müllen synthetisiert [36]. Sie bestehen aus aneinanderhängenden Kohlenstoff-Sechsringen und können gewissermaßen als Untereinheiten von Graphit mit wohldefinierter Größe angesehen werden. In Abb. 4.1 sind die chemischen Strukturen der drei Moleküle $C_{42}H_{12}[C(CH_3)_3]_6$, $C_{72}H_{18}[C(CH_3)_3]_8$ und $C_{60}H_{18}[C_{12}H_{25}]_4$ schematisch dargestellt; im Folgenden werden die Abkürzungen „C₄₂“, „C₇₂“ und „C₆₀“ für diese Verbindungen verwendet.

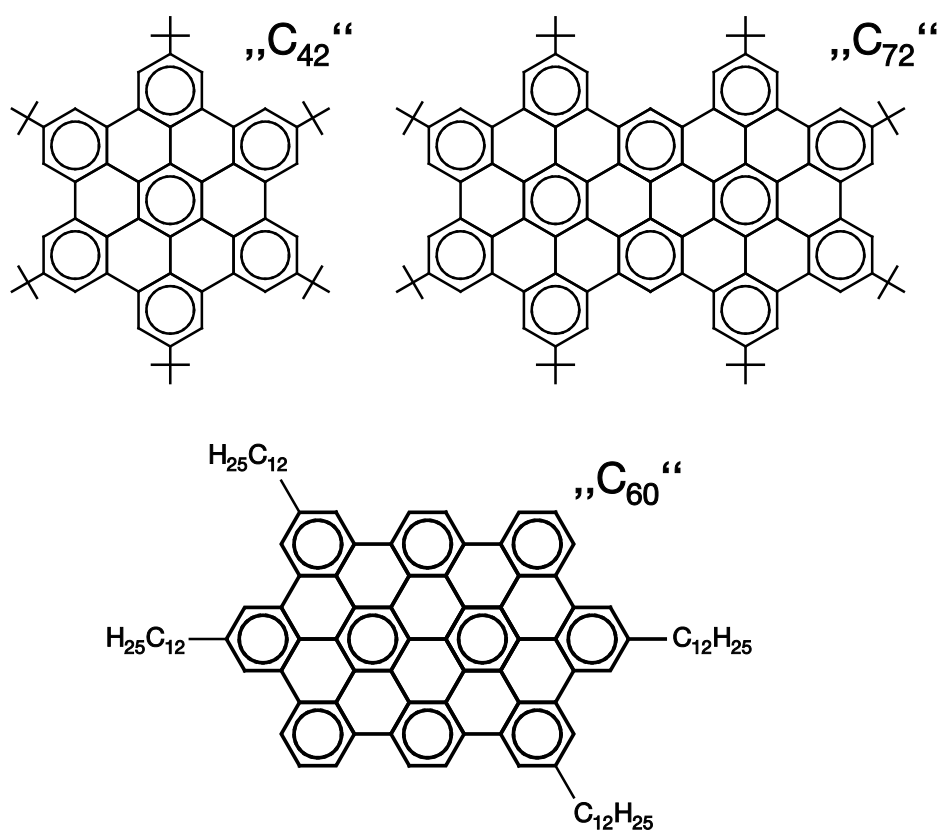


Abbildung 4.1: Chemische Strukturformeln von „C₄₂“ (oben links), „C₇₂“ (oben rechts) und „C₆₀“ (unten). Die in der Abbildung als ein Kreuz (+) gezeichneten aliphatischen Ketten repräsentieren die tertiäre Butylgruppe $C(CH_3)_3$.

Durch die sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome ergibt sich ein konjugiertes π -Elektronensystem wie in Graphit. Der Grundzustand der planaren Moleküle ist ein

Singulettzustand. Für die ESR-spektroskopischen Untersuchungen müssen die Moleküle daher zunächst in den Triplettzustand photoangeregt werden. Die Messungen wurden an Toluollösungen der pulverförmigen Substanzen mit Konzentrationen $< 10^{-4}$ mol/l vorgenommen. Nach dem Abfüllen in die Probenröhrchen wurden mehrere Gefrier-Pump-Auftau-Zyklen an einer Hochvakuumapparatur ($p \approx 10^{-5}$ mbar) durchgeführt und die Röhrchen anschließend zugeschmolzen.

4.1.2 ESR-Untersuchungen an „C₄₂“ und „C₇₂“

Spinpolarisierte Triplettzustände von „C₄₂“ und „C₇₂“

Die zwei Moleküle „C₄₂“ und „C₇₂“ zeigen starke optische Absorptionen im Bereich 300–400 nm. Daher lassen sie sich mit dem frequenzverdreifachten Nd:YAG-Laser bei $\lambda = 355$ nm effektiv anregen (vgl. Kap. 2). Man findet in gefrorenen Toluollösungen von „C₄₂“ und von „C₇₂“ bei tiefen Temperaturen ($T = 6$ K) nach Photoanregung intensive Phosphoreszenz-Erscheinungen mit Abklingzeiten von 9.4 s („C₄₂“) bzw. 4.1 s („C₇₂“). Diese Zeitkonstanten wurden bestimmt, indem das Phosphoreszenzlicht mit einer Photodiode integral, also ohne spektrale Auflösung, detektiert und der gemessene Intensitätsverlauf als Funktion der Wartezeit nach der Anregung monoexponentiell angepasst wurde.

Auf Grund dieser langen Lebensdauern der angeregten Niveaus konnten die Puls-ESR-Experimente nur mit Repetitionszeiten von 25 s („C₄₂“) bzw. 10 s („C₇₂“) durchgeführt werden. Um dennoch ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis zu erzielen, wurde nach einem Laserpuls nicht nur ein Echo erzeugt. Vielmehr gelang es mit der Gill-Meiboom-Sequenz (GM) aus Abb. 4.2, bis zu 80 Echos zu beobachten, wie Abb. 4.3 demonstriert.

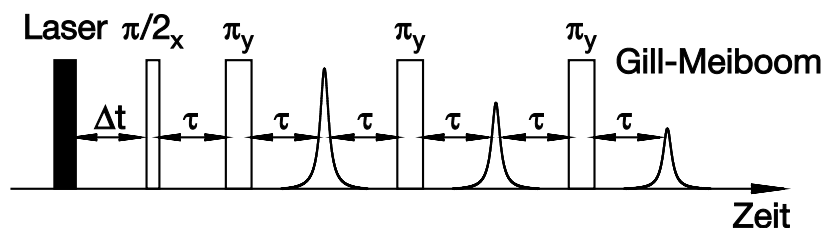


Abbildung 4.2: Gill-Meiboom-Sequenz (GM) zur Erzeugung mehrerer Spin-Echos. Die Phasen der Pulse sind so gewählt, dass alle Echos dasselbe Vorzeichen besitzen. Im Experiment wurde $\tau = 476$ ns gewählt; die Länge eines π -Pulses betrug 32 ns.

Der Zerfall der Amplituden dieser 80 Echos auf Grund der homogenen Spin-Spin-Relaxation kann mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst werden. Hieraus

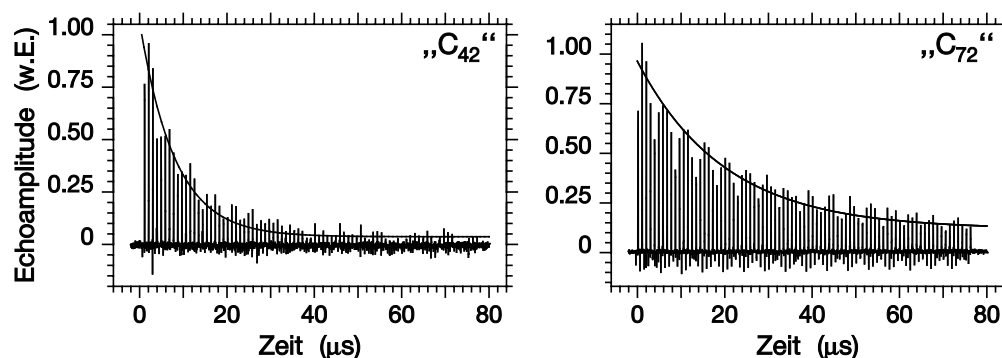


Abbildung 4.3: 80 Spin-Echos von „C₄₂“ (links) und „C₇₂“ (rechts), erzeugt mit der GM-Sequenz. Die Zeitsignale zeigen den Zerfall der Echoamplitude auf Grund der homogenen Spin-Spin-Relaxation. Mit den monoexponentiellen Anpassungen ergeben sich Zeitkonstanten von $T_2^{\text{hom}} = 8.0 \mu\text{s}$ („C₄₂“) bzw. $20 \mu\text{s}$ („C₇₂“). Beide Zeitspuren wurden beim jeweiligen Maximum des absorptiven Hochfeldüberganges (siehe Abb. 4.4) aufgezeichnet.

ergeben sich die Zeitkonstanten $T_2^{\text{hom}} = 8.0 \mu\text{s}$ („C₄₂“) bzw. $20 \mu\text{s}$ („C₇₂“).

Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurden bei der Aufnahme von Echo-detektierten Magnetfeldspektren Zeitsignale wie in Abb. 4.3 mit einem digitalen Speicheroszilloskop aufgezeichnet und anschließend durch Summation über die einzelnen Echos die Gesamtamplitude zum jeweiligen Magnetfeldwert berechnet. Insbesondere wegen der langen Repetitionszeiten von 25 s bzw. 10 s ist dies die Methode der Wahl. Die auf diese Weise gewonnenen Magnetfeldspektren sind in Abb. 4.4 dargestellt.

Man beobachtet spinpolarisierte Triplettspektren mit emissiven Signalanteilen auf der Niederfeldseite und absorptiven Signalanteilen auf der Hochfeldseite [37]. Mit Hilfe von simulierten Pulverspektren können die Nullfeldparameter $|D|$ und $|E|$ bestimmt werden. Diese sind in Tab. 4.1 aufgeführt, wobei zum Vergleich die Parameter anderer kleinerer Aromaten mit aufgelistet sind. Wegen der unterschiedlichen Symmetrie wird „C₄₂“ mit Benzol und Koronen verglichen, die ebenfalls eine sechszählige Achse haben, „C₇₂“ dagegen mit Naphthalin und Anthracen.

Interessanterweise ergibt sich aus dem Vergleich, dass sich die Nullfeldparameter von „C₄₂“ bzw. „C₇₂“ nicht sehr von jenen des Koronens bzw. Anthracens unterscheiden. Dies ist bemerkenswert, weil die Ausdehnung der konjugierten π -Elektronensysteme bei „C₄₂“ und „C₇₂“ erheblich größer als bei den kleineren Aromaten ist. Die Triplettfunktionen erstrecken sich aber offenbar nicht auf die gesamten π -Elektronensysteme, sondern sie sind auf einem eingeschränkten Bereich der Moleküle lokalisiert.

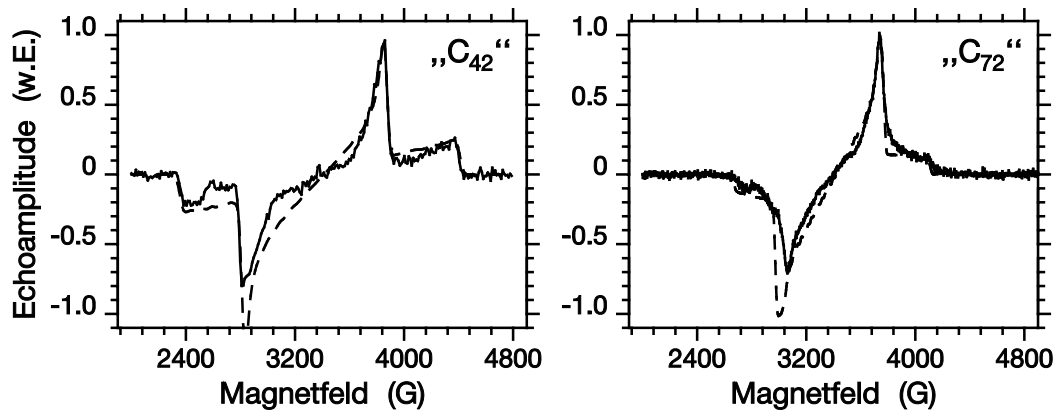


Abbildung 4.4: Spin-Echo-detektierte ESR-Spektren von „C₄₂“ (links) und „C₇₂“ (rechts) in fester Toluolmatrix ($T = 6$ K) nach Photoanregung bei 355 nm. Positive Ordinatenwerte bedeuten absorptive, negative Ordinatenwerte emissive Signalanteile. Die gemessenen Spektren sind durchgezogen; die gestrichelten Kurven wurden mit den Werten aus Tab. 4.1 simuliert.

Substanz	Nullfeldparameter			
	$ D $ (G)	$ E $ (G)	$ D $ (cm ⁻¹)	$ E $ (cm ⁻¹)
Benzol [38]	1693	69	0.1581	0.0064
Koronen [38]	1035	32	0.0967	0.0030
„C ₄₂ “	1030	< 10	0.0962	< 0.0009
Naphthalin [39]	1080	150	0.1008	0.0140
Anthracen [40]	780	90	0.0728	0.0084
„C ₇₂ “	720	25	0.0672	0.0023

Tabelle 4.1: Nullfeldparameter $|D|$ und $|E|$ von „C₄₂“ und „C₇₂“ aus den Simulationen von Abb. 4.4. Zum Vergleich sind die Werte anderer kleinerer Aromaten mit aufgeführt.

Da die Lebensdauern der Tripletzustände im Sekundenbereich liegen, die Spin-Gitter-Relaxationszeiten jedoch deutlich kürzer sind, konnten letztere bestimmt werden, indem die Echoamplitude als Funktion der Wartezeit Δt nach der Photoanregung gemessen wurde. Diese Bestimmung wurde aus Gründen des Signal/Rausch-Verhältnisses nur an den Maxima der ESR-Spektren durchgeführt. Für „C₄₂“ ergibt sich sowohl für das emissive als auch für das absorptive Maximum ein Wert von $T_1 = 5$ ms, für

„C₇₂“ entsprechend 12 ms. Mit diesen Zeitkonstanten zerfallen die spinpolarisierten Triplettssignale monoexponentiell und nähern sich der Boltzmann-Besetzung an.

Spindichten von „C₄₂“ und „C₇₂“

Um die experimentellen Ergebnisse theoretisch zu untermauern, wurden von M. Mehring die Spindichte-Verteilungen der Triplettzustände von „C₄₂“ und „C₇₂“ berechnet [41]. Dazu wurde das Programm *XHuge* von P. Surján verwendet [42], das einen erweiterten Hubbard-Hamilton-Operator mit Geometrie-Optimierung einsetzt. Die Resultate sind in Abb. 4.5 dargestellt.

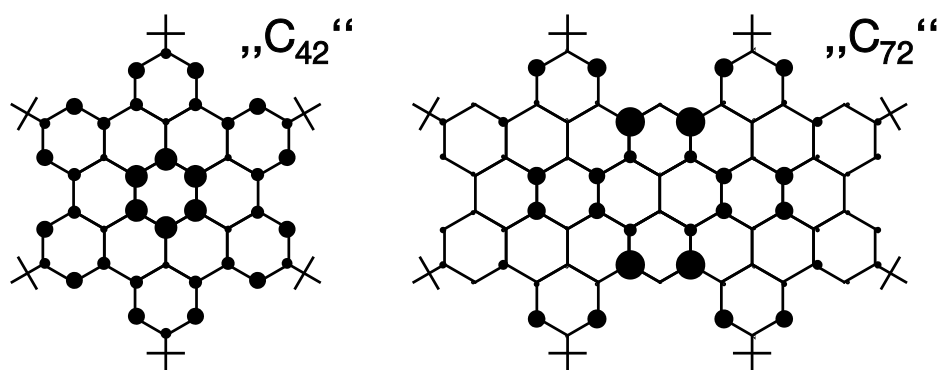


Abbildung 4.5: Spindichte-Verteilungen der Triplettzustände von „C₄₂“ (links) und „C₇₂“ (rechts). Die berechneten Spindichten an den Orten der Kohlenstoffatome sind den Radien der Kreise proportional.

Man erkennt, dass die Spindichten nicht homogen verteilt sind, sondern sich in den Zentralbereichen der Moleküle konzentrieren. Dies deckt sich mit dem experimentellen Befund verhältnismäßig großer $|D|$ -Werte, wie man sie eigentlich für wesentlich kleinere Aromaten kennt. Des Weiteren weist die Spindichte-Verteilung von „C₄₂“ eine sechszählige Symmetrie wie das Molekül selbst auf, was mit der experimentellen Beobachtung eines verschwindenden $|E|$ -Wertes übereinstimmt. Bei „C₇₂“ dagegen ist die Symmetrie der Wellenfunktion reduziert, was zu einem endlichen $|E|$ -Wert führt.

4.1.3 Optische Spektroskopie an „C₆₀“

Das Molekül „C₆₀“ zeigt ebenso wie „C₄₂“ und „C₇₂“ starke optische Absorptionen im Bereich 300–400 nm und kann folglich mit der dritten Harmonischen des Nd:YAG-Lasers effektiv angeregt werden. In fester Toluolmatrix ($T = 77$ K) beobachtet man nach Photoanregung bei 355 nm langlebige Lumineszenz-Erscheinungen von „C₆₀“.

Diese lassen sich grob in zwei spektrale Bereiche mit Emissionsmaxima bei 657 nm und 415 nm einteilen (siehe Abb. 4.6, links und rechts).

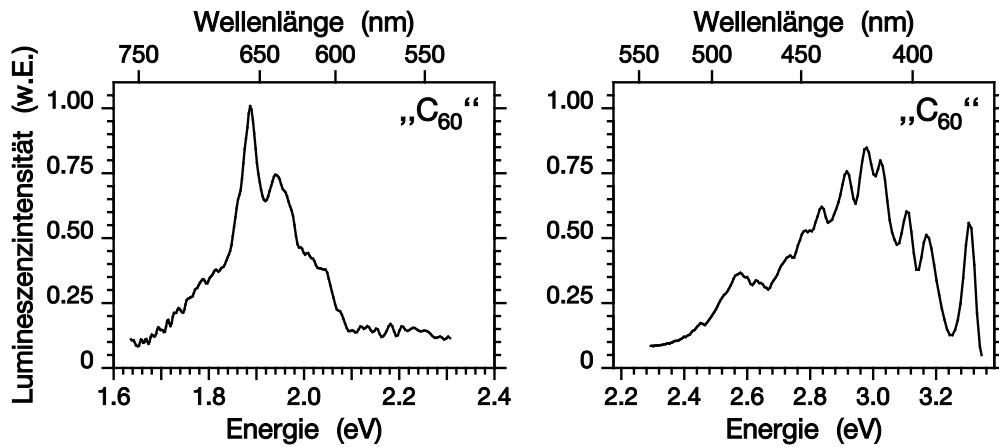


Abbildung 4.6: Lumineszenzspektrum von „C₆₀“ in fester Toluolmatrix ($T = 77\text{ K}$) nach Photoanregung bei 355 nm mit einer Pulsenergie von 5 mJ. Links ist der rote Spektralbereich dargestellt, rechts der blaue Spektralbereich.

Die Lebensdauern der Lumineszenzen bei den Emissionsmaxima sind leicht unterschiedlich und betragen 1.6 s (rot) bzw. 1.9 s (blau). Unabhängig von der Anregungsintensität verlaufen die Zerfallskurven der Lumineszenzen als Funktion der Beobachtungszeit monoexponentiell. Jedoch verhalten sich die Lumineszenzintensitäten des roten und des blauen Spektralbereiches als Funktion der Anregungsintensität sehr verschieden, wie Abb. 4.7 zeigt.

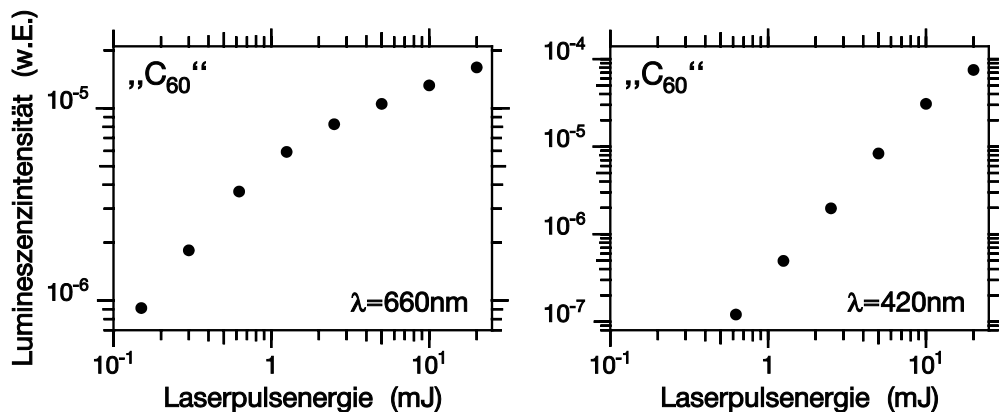


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von „C₆₀“ von der Pulsenergie des Anregungslasers. Die Messungen fanden in fester Toluolmatrix ($T = 77\text{ K}$) mit einer Anregungswellenlänge von 355 nm statt. Links ist der Verlauf der Lumineszenzintensität bei $\lambda = 660\text{ nm}$ dargestellt, rechts bei $\lambda = 420\text{ nm}$.

Die Intensität der roten Emission ($\lambda = 660$ nm) ist für niedrige Anregungsintensitäten proportional zu dieser und sättigt für Laserpulsenergien über 1 mJ (siehe Abb. 4.7, links). Demgegenüber zeigt die blaue Emission ($\lambda = 420$ nm) zunächst eine quadratische Abhängigkeit von der Anregungsintensität und wächst selbst bei hohen Laserpulsenergien überproportional an (siehe Abb. 4.7, rechts).

Die rote Phosphoreszenz wird auf Grund der Wellenlänge und der beobachteten Intensitätsabhängigkeit dem T_1 - S_0 -Übergang zugeordnet. Der Ursprung der blauen Emission hingegen ist nicht völlig geklärt. Das quadratische Verhalten für geringe Anregungsintensitäten deutet auf einen Zwei-Photonen-Prozess hin. Allerdings scheint es unwahrscheinlich, dass die blaue Emission von einem höheren Triplettzustand herrührt, da üblicherweise die innere Konversion zum tiefsten Triplettzustand T_1 sehr schnell erfolgt. Es ist nicht auszuschließen, dass die blaue Lumineszenz keine intrinsische Eigenschaft von „ C_{60} “ ist; es könnte sich um Signale von Vorläufermolekülen aus der Synthese oder von Photofragmenten handeln.

4.2 Fulleren-Dimere

Ein ideales C_{60} -Molekül besitzt die Ikosaedersymmetrie I_h . In früheren Arbeiten wurde jedoch gezeigt, dass sich die Symmetrie erniedrigt, falls der Triplettzustand ${}^3C_{60}$ beobachtet wird. Ein offensichtlicher Beweis hierfür sind beispielsweise die endlichen Werte der Nullfeldparameter $|D|$ und $|E|$ [43]. Detailliertere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Symmetrie von ${}^3C_{60}$ auf Grund des Jahn-Teller-Effektes nur noch D_{5d} ist. Zudem zeigen die Triplettspektren deutliche Hinweise einer Dynamik des C_{60} -Käfiges. In unserer Arbeitsgruppe konnte M. Bennati nachweisen, dass ein Austauschprozess der Triplett-Hauptachsen zwischen äquivalenten Positionen mit D_{5d} -Symmetrie – die so genannte „Pseudorotation“ – die Temperaturabhängigkeit der Triplettspektren vollständig erklärt, ohne dass C_{60} wirklich rotieren würde [43, 44]. Zudem fand J. Pfeuffer mit ESEEM-Messungen heraus, dass die Spindichte-Verteilung des Triplettzustandes auf dem Fulleren äquatorial bezüglich der D_{5d} -Symmetrieachse konzentriert ist und zu den Polen hin abfällt [45]. Neuere ENDOR-Messungen von der Gruppe von E. J. J. Groenen an ${}^{13}C$ -angereichertem C_{60} im W-Band haben dies bestätigt [46]: Die äquatorialen Kohlenstoffatome tragen jeweils 3.8% der Spindichte und die Atome neben dem Äquator jeweils 1.1%, womit auf diese Atome zusammengekommen 98% der gesamten Spindichte der Triplettwellenfunktion entfallen.

Die Situation ändert sich drastisch, wenn funktionalisierte C_{60} -Moleküle untersucht werden. Die Erniedrigung der Symmetrie von C_{60} durch die Addition von Seiten-

gruppen geht mit einer statischen Verzerrung des Fulleren einher, sodass die Triplettenspektren keine Anzeichen einer Pseudorotation oder eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes mehr zeigen. Ein Beispiel für ein solches funktionalisiertes Fullerene ist das Diels-Alder-Addukt von C_{60} mit 4,5-Dimethoxy-*o*-quinomethan [16, 47], das im Folgenden als C_{60} -Dimethoxybenzol oder kurz C_{60} -DMB bezeichnet wird.

4.2.1 Vorstellung der Moleküle

In der vorliegenden Arbeit gilt das Hauptinteresse dem Vergleich der bekannten Triplettenspektren von reinem und von funktionalisiertem C_{60} mit jenen von neuartigen Fullerene-Dimeren. Dafür stehen drei verschiedene Dimere zur Verfügung: $C_{60}OC_{60}$, $(C_{60}\text{-Morpholin})_2$ und $(C_{59}N)_2$. Deren chemische Strukturformeln sind in Abb. 4.8 zusammen mit der Struktur von C_{60} -DMB dargestellt.

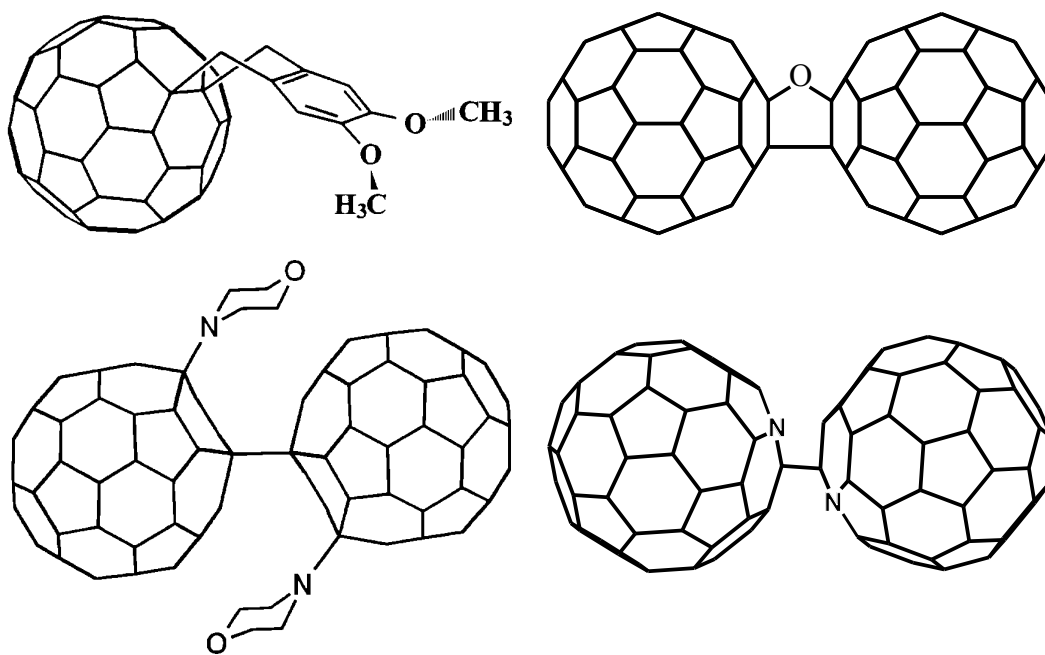


Abbildung 4.8: Chemische Strukturformeln von C_{60} -DMB (oben links), $C_{60}OC_{60}$ (oben rechts), $(C_{60}\text{-Morpholin})_2$ (unten links) und $(C_{59}N)_2$ (unten rechts).

Das Fullerenoxid $C_{60}OC_{60}$ wurde von der Arbeitsgruppe von W. Krätschmer (Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg) zur Verfügung gestellt und besteht aus zwei C_{60} -Käfigen, die über eine Furan-artige Brücke miteinander verbunden sind [48]. Das Dimer $(C_{60}\text{-Morpholin})_2$ wurde in der Arbeitsgruppe von A. Hirsch (Institut für Organische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg) synthetisiert und enthält zwei

funktionalisierte C_{60} -Moleküle, die über eine C–C-Einfachbindung verbrückt sind [49]. Von derselben Arbeitsgruppe stammt auch das Diazafulleren $(C_{59}N)_2$, das ähnlich wie das Dimer $(C_{60}\text{-Morpholin})_2$ aufgebaut ist; allerdings ist pro Käfig ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom ersetzt [50]. Die beiden Fremdatome sind an der σ -Bindung nicht direkt beteiligt, sind aber in unmittelbarer Nähe dazu in den Fullerenkäfig eingebaut [51, 52].

4.2.2 ESR-Spektren der Dimere

Von den Dimeren wurden Lösungen in Toluol mit Konzentrationen von etwa 10^{-4} mol/l hergestellt. Für die ESR-Untersuchungen der photoangeregten Triplettzustände wurde das X-Band-Puls-Spektrometer verwendet (siehe Kap. 2). Alle Messungen wurden bei $T = 5$ K durchgeführt.

$C_{60}OC_{60}$

Die Triplett-ESR-Spektren der drei untersuchten Dimere weisen eine starke Spinpolarisation mit absorptiven Signalanteilen auf der Niederfeldseite und emissiven Signalanteilen auf der Hochfeldseite auf [53], wie sie auch von ${}^3C_{60}$ und ${}^3C_{60}\text{-DMB}$ bekannt sind. Jedoch gibt es bei den Nullfeldparametern erhebliche Unterschiede, sodass man die Spektren sinnvollerweise nicht in ein gemeinsames Schaubild zeichnet. Zunächst wird das Triplettpektrum von $C_{60}OC_{60}$ besprochen, das in Abb. 4.9, unten, dargestellt ist. Für einen direkten Vergleich sind in derselben Abbildung die bekannten Triplettpektren von reinem C_{60} (oben) [43] bzw. von $C_{60}\text{-DMB}$ (Mitte) [16] mit eingezeichnet.

Das Spektrum des Fullerenoxids gleicht in Breite und Struktur etwa dem des funktionalisierten $C_{60}\text{-DMB}$, wie der Vergleich der Nullfeldparameter und der Populationen der Triplettzustände zeigt, die mit Hilfe der gestrichelt eingezeichneten Simulationen in Abb. 4.9 gewonnen wurden und in Tab. 4.2 zusammengestellt sind. Dies bedeutet auch, dass die Triplettzustände von $C_{60}OC_{60}$ und $C_{60}\text{-DMB}$ von ähnlicher Symmetrie und Ausdehnung sind.

Daraus kann man schließen, dass der Triplettzustand von $C_{60}OC_{60}$ auf einem der beiden C_{60} -Käfige lokalisiert ist oder dass dieser rasch von einem Fulleren zum anderen tunnelt. Der letztere Vorgang ist mit einem Szenario vergleichbar, bei dem der Triplettzustand auf einem C_{60} -Käfig lokalisiert ist und das gesamte Dimer Sprungrotationen um 180° ausführt. Auf Grund der Symmetrie des Hamilton-Operators (1.14) gegenüber diesen Rotationen würden sich in beiden Fällen – Lokalisation des Triplettzustandes auf einem Fulleren oder Tunneln von einem zum anderen – dieselben Werte

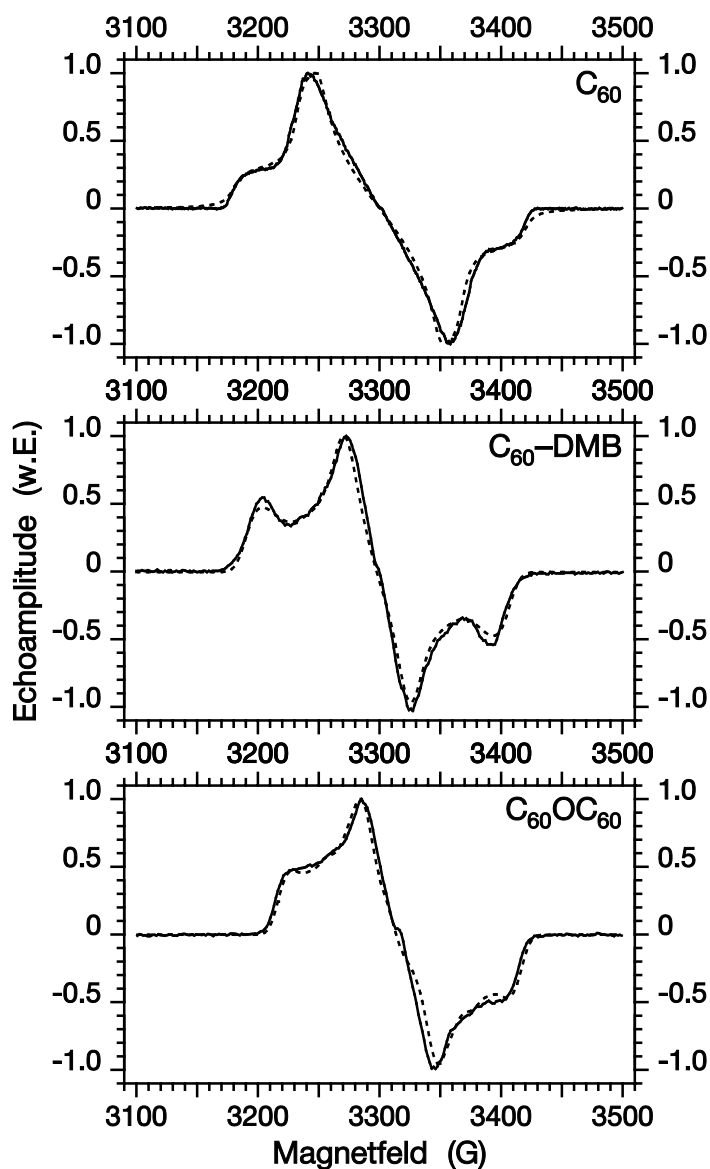


Abbildung 4.9: Spin-Echo-detektierte ESR-Tripletspektren von C_{60} (oben) [43], C_{60-DMB} (Mitte) [16] und des Dimers $C_{60OC_{60}}$ (unten) in fester Toluolmatrix ($T = 5$ K) nach Photoanregung. Positive Ordinatenwerte bedeuten absorptive, negative Ordinatenwerte emissive Signalanteile. Die experimentellen Spektren sind durchgezogen, die Simulationen mit den Parametern aus Tab. 4.2 gestrichelt gezeichnet.

der Nullfeldparameter ergeben. Hingegen kann eine permanente Delokalisierung des Tripletzustandes auf beide Fullerene über die Furan-artige Brücke hinweg praktisch ausgeschlossen werden, da sich in diesem Fall der $|D|$ -Wert deutlich verringern würde.

$(C_{60}\text{-Morpholin})_2$ und $(C_{59}N)_2$

Die beiden Dimere $(C_{60}\text{-Morpholin})_2$ und $(C_{59}N)_2$ zeigen deutlich breitere Spektren, wie in Abb. 4.10 zu sehen ist. Dies weist auf größere Nullfeldparameter und damit eine stärkere Lokalisation der Triplett-Wellenfunktion hin.

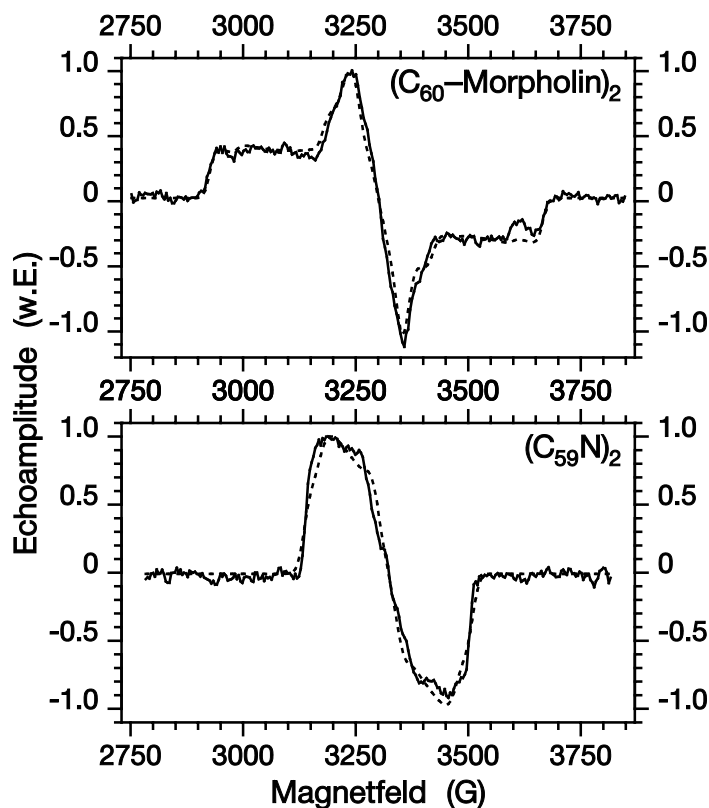


Abbildung 4.10: Spin-Echo-detektierte ESR-Triplettsspektren der Dimere $(C_{60}\text{-Morpholin})_2$ (oben) und $(C_{59}N)_2$ (unten) in fester Toluolmatrix ($T = 5$ K) nach Photoanregung. Positive Ordinatenwerte bedeuten absorptive, negative Ordinatenwerte emissive Signalanteile. Die experimentellen Spektren sind durchgezogen, die Simulationen mit den Parametern aus Tab. 4.2 gestrichelt gezeichnet.

In einer genaueren Analyse soll zunächst $(C_{60}\text{-Morpholin})_2$ besprochen werden. Da die Gesamtbreite des Spektrums dem doppelten $|D|$ -Wert entspricht und diesen somit festlegt, wurde versucht, über eine geeignete Wahl des $|E|$ -Wertes und der Populationen der drei Triplett-niveaus das experimentelle Spektrum zu simulieren. Dies gelang nur unzureichend. Da der zentrale Spektralbereich von $(C_{60}\text{-Morpholin})_2$ stark an das Triplettsspektrum von reinem C_{60} erinnert, wurde für die Simulation in Abb. 4.10, oben, eine Superposition von zwei Spektren angenommen: ein $^{13}C_{60}$ -Spektrum wie in Abb. 4.9, oben, und ein neuartiger Anteil mit erheblich größeren Nullfeldparametern

(siehe Tab. 4.2, vorletzte Zeile).

Es ist interessant, dass ein ähnlich breites Triplettpektrum von P. A. Lane und J. Shinar in ODMR-Messungen von C_{60} -Filmen gefunden wurde [54]. Die Autoren interpretieren diese Signale als lokalisierte Triplett-Exzitonen in photopolymerisiertem C_{60} , mit hoher Wahrscheinlichkeit sogar auf Dimeren. Diese Erklärung deckt sich gut mit den experimentellen Befunden der vorliegenden Arbeit.

Im Gegensatz dazu kann die Triplett-Linienform des Dimers $(C_{59N})_2$ mit einem Satz von Nullfeldparametern angepasst werden. Die Werte sind – wie bei $(C_{60}\text{-Morpholin})_2$ – signifikant größer als die des Monomers C_{60} , was bedeutet, dass die Triplettwellenfunktion stärker lokalisiert als bei ${}^3C_{60}$ ist. Diese Beobachtung stimmt mit quantenchemischen Berechnungen von A. Ren *et al.* [52] überein, die für die beiden an der Einfachbindung zwischen den Käfigen beteiligten Kohlenstoffatome eine Spindichte von 50.3% sowie für die Stickstoffatome eine Spindichte von 10.7% liefern.

Vergleich der verschiedenen Dimere

Als Zusammenfassung sind in Tab. 4.2 die Nullfeldparameter und Populationen der Triplettzustände der Dimere aufgeführt, wobei zum Vergleich die Werte der Monomere C_{60} und $C_{60}\text{-DMB}$ mit aufgenommen wurden.

Substanz	Nullfeldparameter				Populationen		
	$ D $ (G)	$ E $ (G)	$ D $ (cm^{-1})	$ E $ (cm^{-1})	p_X	p_Y	p_Z
C_{60} [43]	122	5	0.0114	0.0005	1.0	1.0	0
$C_{60}\text{-DMB}$ [16]	106	16	0.0099	0.0015	1.0	0.4	0
$C_{60}OC_{60}$	100	12	0.0093	0.0011	1.0	0.37	0
$(C_{60}\text{-Morpholin})_2$	370	80	0.0345	0.0075	1.0	0.6	0
$(C_{59N})_2$	180	38	0.0168	0.0035	1.0	0.15	0.3

Tabelle 4.2: Nullfeldparameter $|D|$ und $|E|$ sowie Populationen der Triplettzustände von reinem C_{60} , dem Addukt $C_{60}\text{-DMB}$ und den Fulleren-Dimeren $C_{60}OC_{60}$, $(C_{60}\text{-Morpholin})_2$ und $(C_{59N})_2$ aus den Simulationen von Abb. 4.9 und 4.10.

4.3 Diskussion

Die scheibenförmigen Kohlenwasserstoffe „C₄₂“, „C₇₂“ und „C₆₀“ zeigen nach Photoanregung sehr langlebige Phosphoreszenzerscheinungen im Bereich von mehreren Sekunden. Die ESR-Untersuchungen an den entsprechenden spinpolarisierten Triplettzuständen von „C₄₂“ und „C₇₂“ liefern interessanterweise Nullfeldparameter, wie man sie von kleineren Aromaten wie Koronen oder Anthracen her kennt. Dies bedeutet, dass sich die Triplettwellenfunktionen nicht über die gesamten 2D π -Systeme ausbreiten, sondern sich eher im Zentrum der Moleküle konzentrieren. Zum Vergleich durchgeführte Spindichte-Berechnungen kommen zu demselben Ergebnis.

Die homogenen Spin-Spin-Relaxationszeiten von „C₄₂“ und „C₇₂“ sind im Bereich von vielen μ s und erlauben die Detektion von bis zu 80 Echos. Nur auf Grund dieses Umstandes konnten Magnetfeldspektren durch Integration vieler individueller Echos aufgezeichnet werden, was ansonsten wegen der großen Lebensdauer des Triplettzustandes von vielen Sekunden und der entsprechend langen Repetitionszeit für die Puls-ESR-Experimente sehr schwierig geworden wäre. Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten betragen dagegen mehrere ms, d. h. die Umbesetzung innerhalb der Triplett-Unterniveaus erfolgt viel schneller als der Zerfall zum Grundzustand.

Die Lumineszenzerscheinungen von „C₆₀“ lassen sich in zwei spektrale Bereiche mit unterschiedlicher Abhängigkeit von der Anregungsintensität einteilen. Die Intensität der roten Phosphoreszenz steigt proportional zur Anregungsintensität an und kann dem T₁-S₀-Übergang zugeordnet werden. Die Lumineszenz im blauen Spektralbereich hingegen wächst superlinear an, was auf einen Zwei-Photonen-Prozess hindeutet. Die Herkunft dieses Signals konnte aber nicht zweifelsfrei geklärt werden.

Alle drei untersuchten Dimere C₆₀OC₆₀, (C₆₀-Morpholin)₂ und (C₅₉N)₂ zeigen nach Photoanregung spinpolarisierte Triplett-spektren, die aus selektivem Intersystem Crossing resultieren. Das Spektrum des Fullerenoxids C₆₀OC₆₀ erinnert stark an das funktionalisierte Fullerene mit einer auf Grund der Seitengruppen reduzierten Symmetrie. Die gute Übereinstimmung der Nullfeldparameter weist darauf hin, dass die Triplettwellenfunktion auf einem der beiden C₆₀-Käfige lokalisiert ist und sich nicht über die Furan-artige Brücke hinweg erstreckt.

Für (C₆₀-Morpholin)₂ und (C₅₉N)₂ findet man dagegen erheblich größere Nullfeldparameter, die auf stärker lokalisierte Triplettzustände hindeuten. Diese Beobachtung verträgt sich mit quantenchemischen Berechnungen, die zumindest für (C₅₉N)₂ eine Lokalisation der Triplettwellenfunktion in der Nähe der σ -Bindung zwischen den beiden Käfigen ergeben.

Kapitel 5

Photoinduzierte Elektronentransfer-Prozesse

Organische Supermoleküle für photoinduzierten intramolekularen Ladungs- und/oder Energietransfer haben im letzten Jahrzehnt ein beträchtliches Interesse hervorgerufen. Der Grund liegt darin, dass die zukünftige Informationstechnik immer kleinere Strukturen und immer komplexere Systeme benötigt. Der Miniaturisierung in der konventionellen Halbleiterelektronik sind jedoch physikalische und technologische Grenzen gesetzt, sodass eine konsequente Weiterentwicklung letztendlich zu Strukturen führt, die nur noch Moleküle oder gar einzelne Atome umfassen. Hierbei sind die organischen Moleküle ganz besonders attraktiv, weil sie in einer fast unbegrenzten Vielfalt hergestellt und ihre Eigenschaften gezielt beeinflusst werden können.

Um Information zu speichern, ist es denkbar, Moleküle zu entwerfen, die zwischen zwei Zuständen hin- und hergeschaltet werden können, entsprechend einer logischen Null und Eins. Ein photoinduzierter intramolekularer Ladungstransfer wäre eine mögliche Realisation dieses Umschaltens zwischen den beiden Zuständen „Grundzustand“ und „ladungsgetrennter Zustand“ des Moleküls. An diesen Initialschritt könnte dann eine Übertragung von Information (Weitertransport der Ladung; intermolekularer Ladungstransfer) und die Verarbeitung von Information anschließen.

Der Sonderforschungsbereich (SFB) 329 „Physikalische und chemische Grundlagen der Molekularelektronik“ an der Universität Stuttgart hat sich genau mit solchen Fragestellungen befasst. Speziell in den Teilprojekten A1 [55] und A4 [56] wurden interdisziplinär die Grundlagen für den photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer erforscht; zum einen die Synthese konjugierter und Spacer-unterbrochener Systeme mit selektiv anregbaren Endgruppen sowie die Synthese schaltbarer Moleküle (A1), zum anderen die Untersuchung der elektronischen Struktur und Relaxation spezieller Donator- und Akzeptormoleküle (A4). Mit Hilfe zeitaufgelöster Messungen wurde studiert, ob nach Anregung des Moleküls mit Licht bestimmter Wellenlänge ein intramolekularer Elektronentransfer erfolgt und nach welcher Zeit eine Ladungsrekombination

bzw. eine Relaxation des Moleküls in den Grundzustand stattfindet.

Vor allem will man die Mechanismen besser verstehen, die für den photoinduzierten Ladungstransfer verantwortlich sind, und dessen Effizienz steigern. Dazu wurden weltweit viele verschiedenartige Verbindungen – bestehend aus mehreren Untereinheiten mit bestimmten charakteristischen Eigenschaften – synthetisiert [57–61]. In diesem Zusammenhang wurden viele Modellsysteme der schematischen Struktur Donator–Brücke–Akzeptor theoretisch und experimentell untersucht. Die Schlüsselfragen sind dabei die Abhängigkeit der Rate für den Ladungstransfer bzw. der Rekombinationsrate von der geometrischen Struktur des Moleküls, von der Entfernung zwischen Donator und Akzeptor sowie von der Natur des Donators, der Brücke (des Mediators) und des Akzeptors [62–65].

In unserer Arbeitsgruppe wurden photoinduzierte Elektronentransfer-Prozesse eingehend studiert. Die wichtigsten Ergebnisse wurden am System Quaterthiophen mit Endkappen (ECT₄) als Donator und C₆₀ als Akzeptor in flüssiger Lösung [66] gewonnen sowie an einem Festkörper-Doppelschichtsystem, bestehend aus dünnen Filmen von ECT₄ und C₆₀ [67]. Aufbauend auf diesen Erfahrungen werden in der vorliegenden Arbeit neuartige Modellsysteme untersucht.

5.1 Grundlagen zum photoinduzierten intramolekularen Elektronentransfer

5.1.1 Thermodynamik

Die photophysikalischen Vorgänge, die prinzipiell bei einem photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer ablaufen können, sind in Abb. 5.1 schematisch dargestellt. Nach Anregung des Moleküls (links) kann es fluoreszierend (durchgezogener Pfeil) oder nicht-strahlend (gestrichelter Pfeil) direkt wieder in den Grundzustand relaxieren. Möglich ist aber auch ein nicht-strahlender Übergang in einen ladungsgetrenten Zustand, der dann seinerseits wieder strahlend oder strahlungslos in den Grundzustand übergehen kann. In Abb. 5.1 nicht dargestellt ist die zusätzliche Möglichkeit eines Energietransfers, bei dem die Anregungsenergie von einem Molekülteil auf einen anderen, z. B. vom Donator auf den Akzeptor, übergehen kann.

Die thermodynamische Bedingung dafür, ob ein intramolekularer Energie- oder Ladungstransfer möglich ist, kann in der vereinfachten Rehm-Weller-Gleichung [68] formuliert werden:

$$\Delta G = -e [E_{a/a^-} - E_{d/d^+}] - E_{d/a}^* \quad (5.1)$$

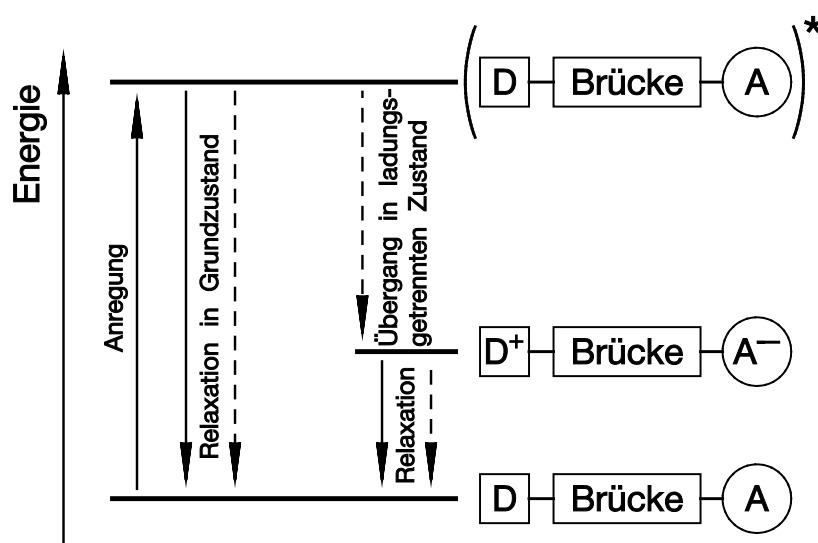


Abbildung 5.1: Energieniveaus beim photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer und mögliche Übergänge; durchgezogene Pfeile: strahlende Übergänge, gestrichelte Pfeile: nicht-strahlende Übergänge; D = Donator, A = Akzeptor.

Hier bedeuten ΔG die freie Reaktionsenthalpie für den Transferprozess, E_{a/a^-} und E_{d/d^+} sind die Standard-Elektrodenpotentiale des Akzeptors bzw. des Donators, und $E_{d/a}^*$ ist die Anregungsenergie des Donators oder des Akzeptors.

Für den vorliegenden Fall eines intramolekularen Ladungstransfers muss das ursprüngliche Modell von Rehm und Weller in einigen Punkten modifiziert und vereinfacht werden.

- Ursprünglich gingen Rehm und Weller bei der Berechnung der freien Reaktionsenthalpie eines photoinduzierten Elektronentransfers von zwei kugelförmigen Molekülen in Lösung aus, die durch den Transfer ein solvensgetrenntes Ionenpaar bilden [69]. Diese Voraussetzung scheint für C_{60} gut erfüllt zu sein, aber nicht für die Oligothiophene und das Anthracen.
- Die Coulomb-Energie $E_{Coul} = -e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{da})$ wird vernachlässigt. Zum einen sollte dieser Term für den ladungsgetrennten Zustand wegen des großen Abstands R_{da} der Ladungen ohnehin sehr klein sein, speziell in polaren Lösungsmitteln mit großer Dielektrizitätskonstante ϵ_r . Zum anderen sind die beiden Ladung tragenden Molekülteile nicht durch Lösungsmittel, sondern durch eine intramolekulare Brücke voneinander getrennt. Soweit bekannt, existiert in der Literatur kein allgemein anwendbares Modell, einer intramolekularen Brücke eine Dielektrizitätskonstante zuzuordnen.

- Die Polarität des Lösungsmittels übt einen großen Einfluss auf die Thermodynamik des Elektronentransfers aus, weil sich das Dipolmoment des Gesamtmoleküls nach erfolgter Ladungstrennung drastisch erhöht. Nach Reorientierung der Lösungsmittelmoleküle liegt dann der ladungsgetrennte Zustand in polaren Lösungsmitteln energetisch tiefer als in unpolaren Lösungsmitteln. Die Standard-Elektrodenpotentiale E_{a/a^-} und E_{d/d^+} aus Gl. (5.1) sollten deshalb an das verwendete Lösungsmittel angepasst werden.

5.1.2 Kinetik

Die Kinetik des photoinduzierten intramolekularen Elektronentransfers ist weitaus schwieriger zu quantifizieren als die Thermodynamik. An dieser Stelle seien deshalb nur die Größen genannt, die auf die Geschwindigkeiten des Elektronentransfers und der Ladungsrekombination großen Einfluss nehmen. Nach der Marcus-Theorie [70] sind die Geschwindigkeitskonstanten k des Elektronentransfers bzw. der Ladungsrekombination abhängig von der freien Enthalpie. Einen sehr großen Einfluss auf k hat auch das Überlappintegral zwischen den π -Orbitalen des Donators und des Akzeptors [71]. Im Rahmen des SFB 329 konnte gezeigt werden, dass der Einbau gesättigter Spacer zwischen Donator und π -Brücke oder zwischen π -Brücke und Akzeptor zu kinetisch stabileren ladungsgetrennten Zuständen führt. Natürlich spielt die Länge der Brücke sowie deren Struktur ebenfalls eine große Rolle. Durch die Änderung der Molekülgeometrie beim Elektronentransfer wird beispielsweise die innere Reorganisationsenergie bestimmt, von der Stabilisierung des ladungsgetrennten Zustandes durch das umgebende Lösungsmittel die äußere Reorganisationsenergie. Die Quantifizierung dieser Einflüsse auf die Kinetik erscheint aber im Vorfeld als äußerst schwierig.

Eine weitere Rolle spielt der Reaktionsweg, über den der Elektronentransfer abläuft. Prinzipiell sind zwei Wege möglich, die in Abb. 5.2 veranschaulicht sind: Anregung des Donators und anschließender Elektronenübertrag vom LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) des Donators in das LUMO des Akzeptors (Abb. 5.2, links) oder Anregung des Akzeptors und anschließender Elektronenübertrag vom HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) des Donators in das HOMO des Akzeptors (Abb. 5.2, rechts). Zwischen diesen beiden Reaktionswegen kann unterschieden werden, falls mit der eingestrahlten Photonenenergie nur der Akzeptor oder nur der Donator angeregt wird.

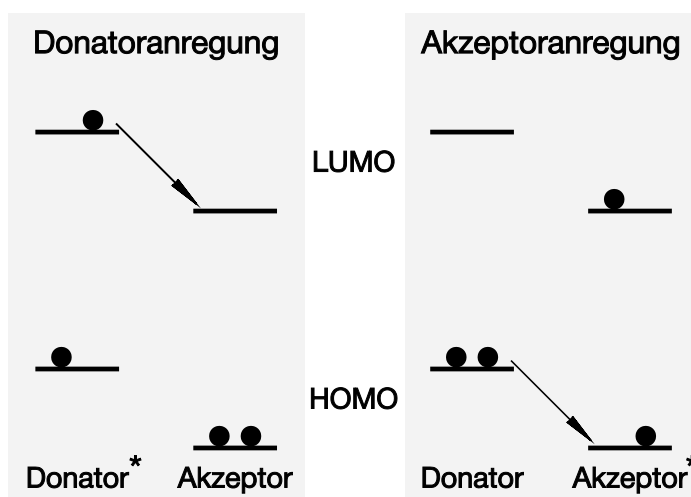


Abbildung 5.2: Prinzipielle Reaktionswege beim Elektronentransfer: Anregung des Donators und anschließender Elektronenübertrag vom LUMO des Donators in das LUMO des Akzeptors (links) oder Anregung des Akzeptors und anschließender Elektronenübertrag vom HOMO des Donators in das HOMO des Akzeptors (rechts).

5.1.3 C_{60} als Elektronenakzeptor

Grundzustand von C_{60}

In den ersten Arbeiten über Hückel-Molekülorbital-Rechnungen [72,73] von C_{60} wurde bestätigt, dass dieses Molekül mit Ikosaedersymmetrie elektronisch stabil und isolierbar ist. Das einfachste Energieniveauschema mit gleichem Resonanzintegral β für alle Kohlenstoffatome ist in Abb. 5.3 dargestellt. Es weist für C_{60} eine abgeschlossene Elektronenschale auf, wobei das HOMO fünffach und das LUMO dreifach entartet ist. Die dreifache Entartung des LUMO und sein im Vergleich mit anderen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen geringer energetischer Abstand von ca. 1.7 eV zum HOMO weisen bereits darauf hin, dass C_{60} ein guter Elektronenakzeptor sein könnte. Dies wurde durch zykovoltammetrische Messungen bestätigt, die eine reversible Reduktion von C_{60} in sechs Schritten bis zum Hexaanion erlauben [74,75]. Die große Elektronenaffinität von C_{60} kann damit begründet werden, dass die σ -Hybridisierung der Kohlenstoffe wegen der Krümmung des Moleküls nicht exakt sp^2 ist, sondern zwischen sp^2 (Graphit) und sp^3 (Diamant) liegt. Analog besitzen die π -Orbitale keinen reinen $2p_z$ -Charakter, sondern sie enthalten Beimischungen der energetisch sehr viel tiefer liegenden $2s$ -Orbitale, was die leichte Reduzierbarkeit von C_{60} erklärt.

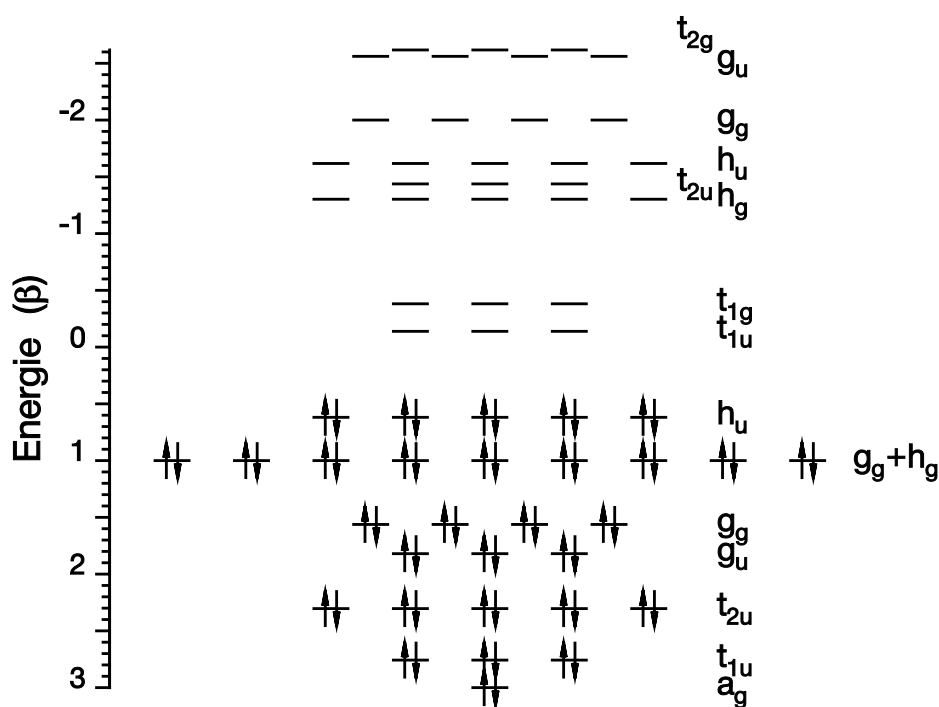


Abbildung 5.3: Hückelenergiediagramm von C₆₀ im Grundzustand nach [72, 73]; die Bindungsenergien sind nach unten positiv und in Einheiten des Resonanzintegrals β aufgetragen.

Reduktion von angeregtem C₆₀ und C₆₀-Addukten

Nach Photoanregung geht das Fulleren C₆₀ vom angeregten Singulettzustand auf Grund eines äußerst effektiven Intersystem Crossings mit hoher Wahrscheinlichkeit in den Triplettzustand über. Die Triplett-Lebensdauern liegen im Bereich von einigen zehn bis hundert μ s und damit um Größenordnungen über den Singulett-Lebensdauern von ca. 1 ns. Triplett-C₆₀ kann auch durch Energietransfer aus anderen Triplettzuständen höherer Energie, beispielsweise ³Anthracen, erzeugen werden [76]. Wie z. B. in [77, 78] gezeigt wurde, erhöht eine Anregung des Fulleren C₆₀ dessen Oxidationspotential.

In unserer Arbeitsgruppe wurde die photoinduzierte Reduktion von C₆₀ in den Arbeiten von M. Bennati [44] beobachtet. Dabei wurde in flüssiger Lösung ein Gemisch von C₆₀ und dem end-capped Quaterthiophen (ECT₄) untersucht. Bei Anwesenheit von ECT₄ wurde sowohl die partielle Löschung des C₆₀-Triplett als auch die Bildung des C₆₀-Radikalanions beobachtet. Diese Arbeiten unterstreichen somit nicht nur die Elektronenaffinität von C₆₀, sondern zeigen auch, dass sich Oligothiophene als Donatoren eignen.

Im Unterschied zu den Untersuchungen von M. Bennati geht es in der vorliegenden Arbeit um die Erforschung von neuartigen Supermolekülen der Struktur Donator-Brücke-Akzeptor mit C₆₀ als Akzeptor, in der also kovalente C₆₀-Addukte vorliegen. Es dürfen daher die Änderungen der photophysikalischen Eigenschaften von C₆₀ durch dessen Funktionalisierung, die mit einer Erniedrigung der Symmetrie einhergeht, nicht außer Acht gelassen werden. Solange die Substituenten nicht in Wechselwirkung mit dem Fulleren treten, unterscheiden sich C₆₀-Monoaddukte nicht sehr vom unsubstituierten Fulleren [79]. Das Redoxpotential der ersten Reduktion von C₆₀ von ca. -0.4 V verschiebt sich durch die Funktionalisierung auf etwa -0.5 V [80]. Die für C₆₀ typischen optischen Übergänge im UV/VIS-Spektrum bleiben bei den Monoaddukten etwas verbreitert und leicht rotverschoben (410 nm nach 430 nm) erhalten. Für den Triplettzustand der C₆₀-Addukte findet man, dass dessen Lebensdauer praktisch gleich bleibt; er wird energetisch aber leicht (um ca. 0.1 eV) abgesenkt.

5.2 (Anthracen-)Oligothiophen-C₆₀

5.2.1 Vorstellung des neuen Modellsystems

In der vorliegenden Arbeit wurden neuartige Modellsysteme der schematischen Struktur Donator-Brücke-Akzeptor untersucht, die photoinduzierten intramolekularen Elektronentransfer zeigen sollen. Die Eignung von C₆₀ als Elektronenakzeptor wurde in Kap. 5.1.3 ausführlich beschrieben. Als Donator wurde Anthracen (A) gewählt und als Mediator ein Oligothiophen T_n, sodass das gesamte Supermolekül die Struktur A-T_n-C₆₀ aufweist. Es wurde auch schon darauf hingewiesen [66,67], dass sich Oligothiophene als Donatoren eignen. Um diesen Punkt zu prüfen, sollten auch Moleküle ohne den Donator Anthracen, d. h. von der Struktur T_n-C₆₀ untersucht werden. Im Folgenden soll die Eignung von Anthracen und von Oligothiophenen als Donator kurz diskutiert werden.

Anthracen als Donator

Anthracen bietet als Donator mehrere Vorteile: Es besitzt ein nicht zu hohes Oxidationspotential und lässt sich im nahen UV-Spektralbereich in einen Singulettzustand anregen. Besonders für optische Untersuchungen von Ladungstransferreaktionen ist dies günstig, da dieser Übergang recht spezifisch für Anthracen ist; die Singulett-Singulett-Absorption anderer Chromophoren liegt fast immer bei größeren Wellenlängen. Dies bedeutet, man kann gezielt nur das Anthracen anregen und hat

somit einen definierten Ausgangspunkt für die photophysikalischen Prozesse. Über optische Nachweismethoden wie zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie oder transiente Absorptionsspektroskopie kann nach erfolgtem Ladungstransfer das Anthracen-Kation sehr selektiv nachgewiesen werden.

Ein weiterer Vorteil ist, dass es mehrere nicht-äquivalente Anknüpfstellen gibt, von denen aus die chemische Bindung an die Brücke des Gesamtmoleküls erfolgen kann. Je nachdem, welche Stelle gewählt wird, ist das Anthracen gegenüber der Brücke mehr oder minder verdreht, und mit dieser Verdrehung ändert sich der Grad der elektronischen Entkopplung von Anthracen und Mediator. In der vorliegenden Arbeit wurde nur mit (9-Anthryl)oligothiophenen gearbeitet, denn die Kohlenstoffposition „9“ des Anthracens scheint nach den vorangegangenen Untersuchungen am besten geeignet zu sein [81,82].

Oligothiophen als Donator

Oligothiophene sind konjugierte Systeme, die im Grundzustand eine benzoide Struktur besitzen. Im Festkörper gibt es nach [83] in der Bandlücke zwei Energieniveaus symmetrisch zur Bandmitte, denen polaronische Zustände zugeordnet werden. Diese Eigenschaft zeigt sich bereits am Einzelmolekül: Nach Oxidation führt eine Umordnung der Einzel- und Doppelbindungen der Thiophenringe zu einer Relaxation in eine chinoide Struktur, die den kationischen Zustand auf dem Oligothiophen stabilisiert. Des Weiteren kann über die Anzahl n der Thiophen-Einheiten des Oligothiophens T_n das Oxidationspotential $E_{d/d+}$ verändert werden. Mit zunehmendem n wird $E_{d/d+}$ immer kleiner, sodass nach der Rehm-Weller-Gleichung (5.1) die Bedingung für einen exergonischen Elektronentransfer ($\Delta G < 0$) erfüllbar sein sollte.

5.2.2 Probenpräparation

Die Synthese und strukturelle Charakterisierung der neuartigen Supermoleküle war das Hauptziel der Doktorarbeit von G. Grube in der Arbeitsgruppe von F. Effenberger am Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart [84, 85]. In Abb. 5.4 sind die chemischen Strukturen zweier ausgewählter Moleküle dargestellt: oben die Triade A-T₅-C₆₀ und unten die Dyade T₅-C₆₀.

Ohne auf die Synthese genauer einzugehen, soll kurz darauf hingewiesen werden, dass zwischen dem Oligothiophen und dem Fulleren grundsätzlich ein gesättigter Spacer vorhanden ist. Dies ist insofern wichtig, als dadurch der Akzeptor C₆₀ elektronisch vom Rest des Moleküls entkoppelt ist. Nach Kap. 5.1.3 ist dies die Voraussetzung dafür,

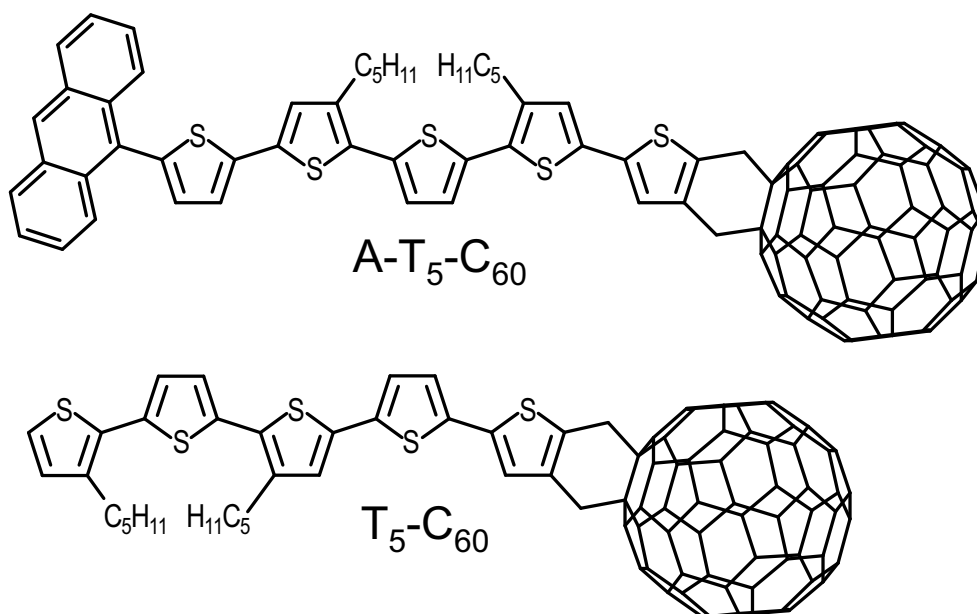


Abbildung 5.4: Chemische Strukturen der Triade Anthracen-Quinquethiophen- C_{60} (oben) bzw. der Dyade Quinquethiophen- C_{60} (unten).

dass sich die photophysikalischen Eigenschaften des Gesamtmoleküls nicht dramatisch von denen der einzelnen Chromophoren unterscheiden.

C_{60} und C_{60} -Addukte sind sehr effiziente Produzenten von Singulett-Sauerstoff [76,86], der auf Grund seiner Reaktivität gerne andere Moleküle oxidiert. Da insbesondere Donatoren ihrer Natur nach anfällig für Oxidationen sind, könnte der Anthracen- oder Quinquethiophenteil des Supermoleküls leicht durch Verunreinigungen oxidiert werden, falls in flüssiger Lösung gearbeitet wird. Für die Aufnahme der optischen Absorptionsspektren wurde Methylenchlorid von Merck (uvasol quality) verwendet, das mehrfach entgast wurde. Die Probenzellen wurden unter Stickstoff abgefüllt und versiegelt.

Für die ESR-Messungen wurden die Lösungsmittel Toluol oder Benzonitril von Sigma-Aldrich (HPLC grade) zunächst destilliert. Die Triade $A-T_n-C_{60}$ bzw. die Dyade T_n-C_{60} wurde dann unter Stickstoffatmosphäre im jeweiligen Lösungsmittel gelöst und die ESR-Probenröhrchen nach mehreren Gefrier-Pump-Auftau-Zyklen zugeschmolzen.

5.2.3 Energiebilanz für $A-T_5-C_{60}$

Für die Triade $A-T_5-C_{60}$ sind in Tab. 5.1 die Standard-Elektrodenpotentiale gegenüber der Bezugselektrode SCE (gesättigte Kalomel-Elektrode, engl. *saturated ca-*

Substanz	Potential gegen SCE	Anregungsenergie
C ₆₀	...	$E_{1C_{60}}^* = 1.74 \text{ eV}$ [79]
C ₆₀ -Monoaddukt	$E_{a/a^-} = -0.45 \text{ V}$ [79]	...
Anthracen	$E_{d/d^+} = +1.16 \text{ V}$ [87]	$E_{1A}^* = 3.31 \text{ eV}$ [87]
Quinquethiophen	$E_{d/d^+} = +1.01 \text{ V}$ [88]	$E_{1T_5}^* = 2.57 \text{ eV}$ [89]

Tabelle 5.1: Standard-Elektrodenpotentiale und Anregungsenergien für die drei Chromophoren Anthracen, Quinquethiophen und C₆₀.

lomet electrode) und die Anregungsenergien für die drei Chromophoren zusammengefasst [79, 87–89]. Mit Hilfe dieser Werte kann nach der Rehm-Weller-Gleichung (5.1) die freie Reaktionsenthalpie ΔG für verschiedene Fälle abgeschätzt werden [90]. Eine wesentliche Grundlage dieser Überlegungen ist, dass die einzelnen Chromophoren voneinander elektronisch entkoppelt sind. Zwischen C₆₀ und dem Oligothiophen ist, wie schon in Kap. 5.2.2 erwähnt, synthesebedingt ein gesättigter Spacer eingebaut, der für die Entkopplung dieser beiden Komponenten sorgt. Zwischen dem Oligothiophen und Anthracen gibt es einen solchen Spacer nicht. Jedoch ist auch hier die Konjugation auf Grund einer sterischen Verdrehung der beiden Chromophoren stark reduziert (zumindest im Grundzustand).

Für die folgende energetische Betrachtung wird angenommen, dass die Anregung eines einzelnen Chromophors in den angeregten Singulettzustand den Ausgangspunkt für den Elektronentransfer darstellt. Mit Hilfe der Werte aus Tab. 5.1 können gemäß $\Delta G = -e [E_{a/a^-} - E_{d/d^+}] - E_{d/a}^*$ die freien Enthalpien der möglichen Zustände in der Triade A–T₅–C₆₀ berechnet werden. Diese sind in Abb. 5.5 dargestellt. Dem energetisch am höchsten liegenden Niveau ¹A–T₅–C₆₀ wurde dabei willkürlich $\Delta G = 0$ zugeordnet.

Wie in Abb. 5.5, links, zu sehen ist, steht nach Anregung des Anthracens die Elektronentransferreaktion zum Endzustand A⁺–T₅–C₆₀[–] in Konkurrenz zu Singulett-Singulett-Energietransfervorgängen sowohl zum Quinquethiophen (rechts) als auch zum C₆₀ (Mitte). Dieser Energietransfer führt im Übrigen zu denselben Ausgangszuständen wie eine direkte Anregung von T₅ oder C₆₀. Auch von diesen beiden Zuständen aus scheinen Ladungstransferprozesse exergonisch zu sein, wobei der ladungstrennte Endzustand A–T₅⁺–C₆₀[–] energetisch am tiefsten liegt (abgesehen vom Grundzustand).

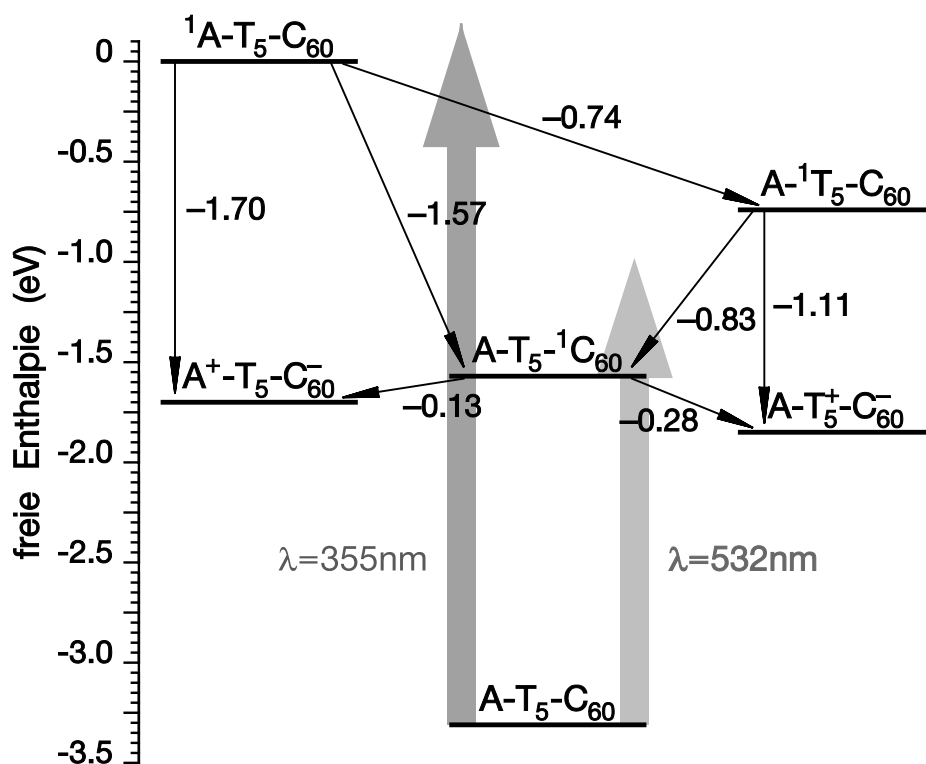


Abbildung 5.5: Mögliche Zustände und zugehörige freie Enthalpien für die Triade A-T₅-C₆₀ nach Photoanregung eines der drei Chromophoren. Das am höchsten liegende Energieniveau von ¹A-T₅-C₆₀ wurde willkürlich auf $\Delta G = 0$ eV gesetzt. Eingezeichnet sind auch die Photonenenergien der beiden zur Verfügung stehenden Anregungswellenlängen von $\lambda = 355$ nm (links) bzw. $\lambda = 532$ nm (rechts).

Wegen der Einschränkungen aus Kap. 5.1.1 kann man nicht völlig sicher sein, dass die aufgeführten Ladungstransferprozesse wirklich exergonisch ablaufen. Aber zumindest nach Anregung von Anthracen oder von Quinquethiophen scheint ein intramolekularer Elektronentransfer möglich.

Interessant ist noch, die Photonenenergien des zur Photoanregung verwendeten frequenzvervielfachten Nd:YAG-Lasers mit der Lage der Energieniveaus in Abb. 5.5 zu vergleichen. Man sieht, dass mit der zweiten Harmonischen ($\lambda = 532$ nm) nur der Akzeptor C₆₀ in den Singulettzustand angeregt werden kann, während mit $\lambda = 355$ nm alle Chromophoren angeregt werden können. Falls ein Elektronentransfer beobachtet wird, kann durch Messungen mit unterschiedlichen Anregungsenergien zwischen den beiden in Abb. 5.2 skizzierten Reaktionswegen unterschieden werden.

5.2.4 Quantitative Absorptionsspektren

Die quantitativen Absorptionsspektren wurden von G. Grube bei Raumtemperatur in flüssiger Methylenchloridlösung mit einem Perkin-Elmer Lambda 16 UV/VIS-Spektrometer am Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung aufgenommen [84, 90]. Die Spektren für reines C₆₀ und für das C₆₀-Monoaddukt sind in Abb. 5.6 (a) dargestellt, für die Triade A-T₅-C₆₀ in Abb. 5.6 (b) und für die Dyade T₅-C₆₀ in Abb. 5.6 (c). Die entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten ϵ und deren spektrale Positionen λ_{\max} sind in Tab. 5.2 aufgelistet.

Man sieht in Abb. 5.6 (a), dass reines C₆₀ (durchgezogen) und T₁-C₆₀ (gestrichelt) gewisse Unterschiede aufweisen. Diese können eindeutig der Monofunktionalisierung von C₆₀ zugeschrieben werden [91], da das Monothiophen T₁ selbst praktisch keine Absorption im Bereich $\lambda > 250$ nm aufweist. Neben einer Verbreiterung des erlaubten Singulett-Singulett-Überganges unterhalb von 400 nm, die von einer Erniedrigung der Extinktion begleitet wird, beobachtet man eine typische Verschiebung der farbgebenden Bande von 405 nm nach 433 nm sowie das Auftreten einer zusätzlichen Bande bei 704 nm, die ebenfalls typisch für das Monoaddukt ist. Alles in allem ist eine elektronische Ähnlichkeit zwischen reinem C₆₀ und dem Monoaddukt mit Thiophen aber deutlich vorhanden.

Substanz	Wellenlänge λ_{\max} (nm)								
	molare Extinktion ϵ ($10^3 \ell \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)								
C ₆₀	258	329	405	496	539	593	681	735	
	156.6	45.4	2.8	1.2	1.2	0.9	0.4	0.3	
T ₁ -C ₆₀	256	309	433	540	636	704			
	105.8	34.7	3.6	1.2	0.7	0.7			
T ₅ -C ₆₀	256	327	407	700	757	769			
	129.3	42.0	47.5	0.7	0.4	0.3			
A-T ₅ -C ₆₀	257	328	406	703	756				
	214.5	42.8	52.6	0.8	0.5				

Tabelle 5.2: Maxima der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ und ihre spektralen Positionen λ_{\max} .

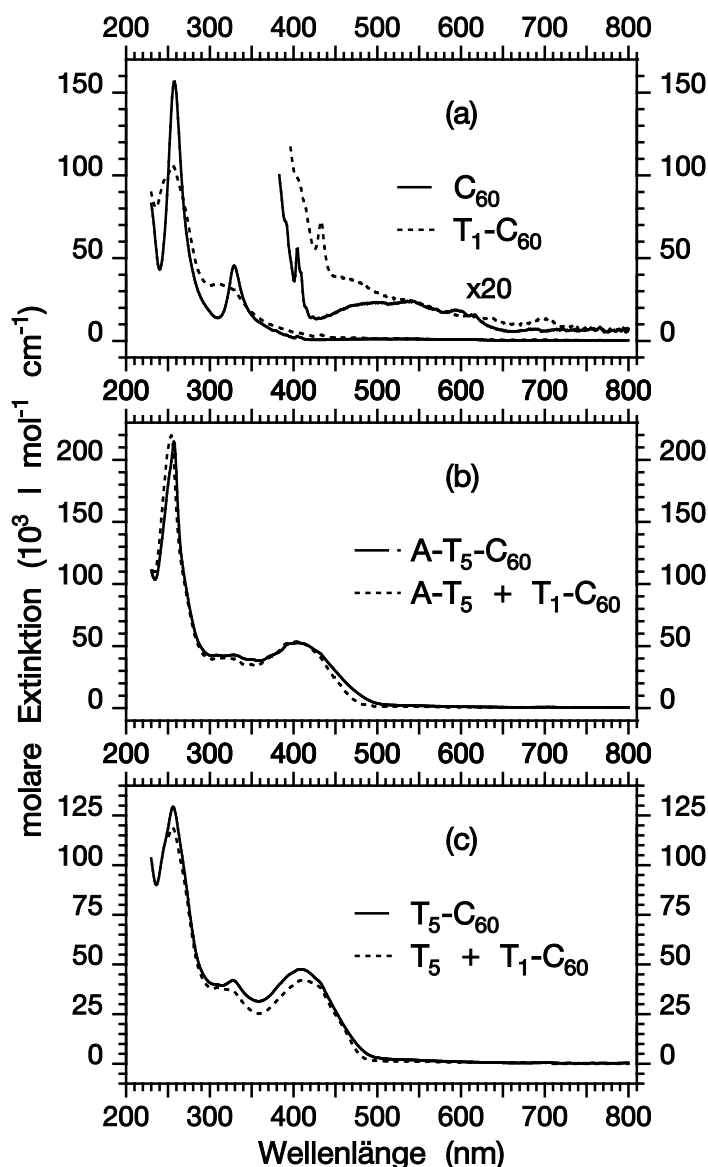


Abbildung 5.6: Vergleich der quantitativen Absorptionsspektren. (a) Unsubstituiertes C_{60} (durchgezogene Linie) und das Monoaddukt T_1-C_{60} (gestrichelt). Man beachte, dass der Thiophen-Substituent selbst keine Absorption in dem dargestellten Wellenlängenbereich zeigt. (b) Die Triade $A-T_5-C_{60}$ und (c) die Dyade T_5-C_{60} . Die gemessenen Spektren sind mit durchgezogenen Linien gezeichnet, während die gestrichelten Kurven einer gerechneten Superposition der Einzelchromophorspektren entsprechen.

In den Triaden- und Dyadensystemen bestand die Hauptfrage darin, ob sich die gemessenen Spektren durch eine Superposition der Einzelchromophorspektren erklären lassen, was auf eine elektronische Entkopplung der Komponenten schließen ließe, oder

ob man neuartige Spektren beobachtet, die vom Supermolekül als Ganzem oder sogar von einem ladungsgetrenten Zustand stammen. Daher wurden die gemessenen Spektren (durchgezogene Linien in Abb. 5.6 (b) und (c)) mit berechneten Spektren (gestrichelt) verglichen, die durch einfache Addition der Einzelchromophorspektren erhalten wurden. Auf Grund der charakteristischen Unterschiede von nicht-substituiertem C_{60} und den Monoaddukten wurde für den Vergleich das Absorptionsspektrum von T_1-C_{60} als Fullerenanteil herangezogen.

Die gerechneten Spektren im Falle der Triade entsprechen der Summe der Spektren von T_1-C_{60} und (9-Anthryl)quinguethiophen [92]; für die Dyade wurden die Spektren von T_1-C_{60} und von Quinguethiophen superponiert. In beiden Fällen decken sich gemessene und gerechnete Spektren sehr gut, vgl. Abb. 5.6 (b) und (c). Dies bestätigt die elektronische Unabhängigkeit von Fulleren und Substituent im Grundzustand. Eine leichte Rotverschiebung des $\pi-\pi^*$ -Überganges von Quinguethiophen kann strukturellen Veränderungen – speziell des kondensierten Cyclohexanringes, der für die Bindung zwischen C_{60} und dem Quinguethiophen verantwortlich ist – zugeschrieben werden [88].

Weiterhin deutet die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den gerechneten Spektren auf isolierte Moleküle in der Lösung hin. Wenn zwei Moleküle aneinander hängen und ein „Kopf-Schwanz-Paar“ bilden würden, wäre die elektronische Struktur eines solchen „Dimers“ verschieden von der der Monomere, was ein verändertes Absorptionsspektrum zur Folge hätte. Die Abwesenheit solcher „Dimere“ in Lösung ist von Bedeutung, wenn es darum geht, ob intermolekulare Ladungstransferprozesse ebenfalls in Betracht gezogen werden müssen.

5.3 ESR-Untersuchungen

5.3.1 Vorbetrachtungen

Die zu erwartenden Signale lassen sich wie folgt beschreiben: Tritt ein Ladungsübertrag auf, so sollten zwei radikalische Signale von C_{60}^- und A^+ bzw. T_n^+ zu beobachten sein, die über den g -Faktor und die Linienbreite zugeordnet werden können. Der g -Faktor des Anions C_{60}^- liegt bei 2.0000 [93] und die zugehörige Linienbreite ist eher schmal. Olsen *et al.* berichten über verschiedene Formen von C_{60}^- -Ionen in flüssiger Lösung mit Linienbreiten bis zu $\Delta B_{pp} = 0.7$ G herab [94]. Dies hängt damit zusammen, dass das weitaus häufigste Isotop ^{12}C keinen Kernspin besitzt, der durch Hyperfein-Wechselwirkung mit dem Elektronenspin die ESR-Linie verbreitern könnte; ^{13}C -Kerne mit einem Kernspin von $I = 1/2$ haben nur eine natürliche Häufigkeit von

1.1 %. Interessanterweise zeigen auch funktionalisierte C_{60}^- -Radikale schmale Linienbreiten [95, 96] in Folge ihrer reduzierten Symmetrie. Entsprechend sollte man das Anion C_{60}^- durch einen FID mit geringer Linienbreite und dem passenden g -Faktor identifizieren können.

Für das Kation ist die Situation anders, und zwar unabhängig davon, ob A^+ oder T_n^+ als Donatorkation betrachtet wird. Beide möglichen Donatoren enthalten eine große Zahl von Protonen. Als Folge der Hyperfeinkopplung dieser Protonen an den Elektronenspin sind recht breite Signale zu erwarten, speziell in gefrorener Lösung. Dies führt zu einem FID, der schon während der Totzeit des Spektrometers zerfällt. Da die Hyperfein-Wechselwirkung die ESR-Linie aber inhomogen verbreitert, sollte es möglich sein, ein Elektronenspinecho zu erzeugen. Das Kation ließe sich folglich über ein breites Echo-detektiertes Magnetfeldspektrum mit dem passenden g -Faktor nachweisen.

5.3.2 Messungen an $A-CH_2-T_2-C_{60}$

Nach den Vorüberlegungen aus Kap. 5.2.1 sollte die Triade $A-CH_2-T_2-C_{60}$ ein Musterbeispiel eines Modellsystems für photoinduzierten intramolekularen Ladungstransfer darstellen: Der Donator Anthracen ist durch die CH_2 -Gruppe (Spacer) elektronisch vom Mediator T_2 getrennt. Falls ein Ladungstransfer stattfindet, sollte auf Grund der Unterbrechung der Konjugation durch den Spacer die Rückreaktion (die Rekombination) behindert und der ladungsgetrennte Zustand also einigermaßen langlebig sein. Für die ESR-Messbedingungen wurde zunächst gewählt: Lösung von $A-CH_2-T_2-C_{60}$ in Toluol mit einer Konzentration von ca. 10^{-4} mol/l, Schockgefrieren der Lösung und Kühlen bei $T = 50$ K, wobei eine glasartige Toluolmatrix entsteht, und Photoanregung bei $\lambda = 355$ nm. Unter diesen Messbedingungen erhält man ein Spin-Echo-detektiertes Triplettssignal wie in Abb. 5.7. Es ist stark spinpolarisiert mit absorptiven Signalanteilen auf der Niederfeldseite und emissiven auf der Hochfeldseite. Aus einer Simulation der Messdaten (gestrichelt in Abb. 5.7, oben) folgt für die Nullfeldparameter $|D| = 104$ G und $|E| = 16$ G. Diese Werte sind ebenso wie die Populationen $p_X = 1$, $p_Y = 0.4$, $p_Z = 0$ charakteristisch für C_{60} -Addukte in gefrorener Lösung, wie z. B. der Vergleich mit ESR-Messungen am Diels-Alder-Addukt von C_{60} mit 4,5-Dimethoxy-*o*-Quinodimethan (DMB) [16, 47] zeigt (siehe auch Abb. 4.9). Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die für $A-CH_2-T_2-C_{60}$ gefundenen Werte mit denen von C_{60} -DMB überein.

Des Weiteren zeigt die Messung über einen größeren Magnetfeldbereich (Abb. 5.7, unten), dass weder Triplettzustände von Anthracen noch von Bithiophen beobachtbar

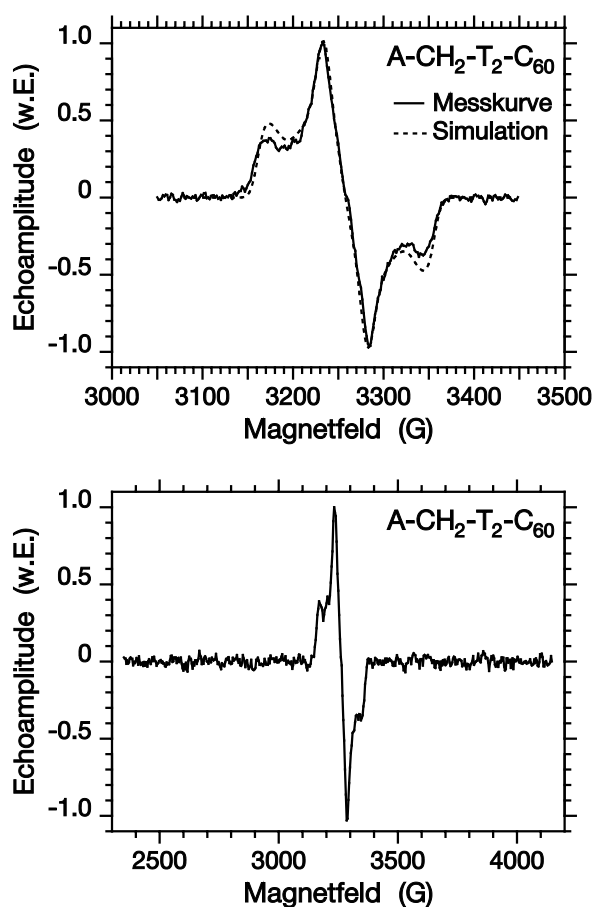


Abbildung 5.7: Spin-Echo-detektierte ESR-Triplettsignale der Triade A-CH₂-T₂-C₆₀ in fester Toluolmatrix ($T = 50$ K) nach Photoanregung bei 355 nm. Positive Ordinatenwerte bedeuten absorptive, negative Ordinatenwerte emmissive Signalanteile. Oben ist ein gemessenes Spektrum zusammen mit einer Simulation (gestrichelt) dargestellt; das untere Spektrum über einen größeren Magnetfeldbereich zeigt, dass keine weiteren Signale als das ³C₆₀-Addukt-artige Triplettsignal zu beobachten sind.

sind. Dies kann mehrere Gründe haben: Die Tripletzzustände ³A bzw. ³T₂ könnten wegen der chemischen Bindungsverhältnisse nicht spinpolarisiert sein, sie könnten innerhalb kurzer Zeit nicht-strahlend zerfallen, oder es könnte ein Energietransfer zum C₆₀-Teil des Moleküls stattfinden. Ein Radikalsignal kann ebenfalls nicht beobachtet werden. Das beobachtete Triplettsignal kann somit nur dahingehend gedeutet werden, dass der Tripletzzustand auf dem C₆₀-Teil der Triade lokalisiert ist und seine Symmetrie durch die Anknüpfung der Seitengruppe gegenüber dem von reinem C₆₀ [43] erniedrigt ist, wie dies auch bei C₆₀-DMB der Fall ist.

Der Tripletzzustand auf dem C₆₀-Teil kann durch drei Prozesse erzeugt werden: (i) Es

findet eine Singulett-Singulett-Anregung mit nachfolgendem Intersystem Crossing nur innerhalb der C_{60} -Niveaus statt; (ii) die Chromophoren Anthracen oder Bithiophen werden angeregt, deren höhere Singulettzustände werden aber durch einen schnellen Singulett-Singulett-Energietransfer auf das C_{60} gelöscht, ohne dass die Triplett-niveaus von Anthracen oder Bithiophen besetzt werden; (iii) es findet ein Triplett-Triplett-Energietransfer von 3A oder 3T_2 auf C_{60} statt. Mit gepulster ESR als Messmethode kann nicht zwischen diesen drei Fällen unterschieden werden, da die typischen Zeiten für solche Energietransfer-Prozesse im Bereich von 1 ns und damit in der Totzeit des Puls-ESR-Spektrometers liegen.

Hier bieten optische Untersuchungsmethoden wie zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie oder transiente Absorption mit einer Zeitauflösung im Bereich von ps Vorteile. Nach gezielter Anregung des Anthracens konnte für die Triade A- T_2 - C_{60} gezeigt werden, dass der Hauptrelaxationskanal des Anthracen-Singulett der Energietransfer zum Fulleren-Singulett ist [84]. Die Anklingzeit der Fullerenfluoreszenz beträgt dabei etwa 100 ps. Mit Hilfe der transienten Absorption konnte noch eine weitere Spezies mit einer Lebensdauer von 1.7 ns identifiziert werden, die einem ladungsgetrenten Zustand zugeordnet wird, weil er sowohl die transiente Absorption von A^+ als auch die bei elektrochemischer Reduktion von C_{60} -Addukten gefundene schwache Absorption bei 563 nm [97] aufweist. Der endgültige Beweis für einen Ladungstransfer, nämlich der Nachweis der charakteristischen Absorption von Fullerenanionen oberhalb 900 nm, konnte aber nicht erbracht werden.

Im Weiteren wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, die Messbedingungen so zu variieren, dass mit ESR-Methoden in der Triade A- T_2 - C_{60} ein ladungsgetrenter Zustand nachgewiesen werden kann. Dazu wurde die Triade mit und ohne Spacer untersucht, die Temperatur im Bereich $5\text{ K} \leq T \leq 100\text{ K}$ variiert, für die Anregungswellenlänge des Lasers die Werte 355 nm bzw. 532 nm gewählt und das Lösungsmittel Toluol durch das polarere Benzonitril ersetzt. Es konnte aber immer nur das C_{60} -Addukt-artige Triplett-signal aus Abb. 5.7 gefunden werden. Daraufhin wurden die Untersuchungen auf Triaden mit längeren Oligothiophenen als Mediator ausgeweitet.

5.3.3 Messungen an A- T_5 - C_{60}

Spin-Echo-detektiertes ESR-Signal

Die Messungen an A- T_5 - C_{60} wurden in fester Benzonitrilmatrix ($T = 5\text{ K}$) begonnen, weil die größere Polarität von Benzonitril gegenüber Toluol die Wahrscheinlichkeit für einen Ladungstransfer-Prozess erhöhen sollte; die Anregungswellenlänge betrug $\lambda =$

355 nm. Mit der Zwei-Puls-Sequenz (Abb. 1.10, unten) wurde zunächst versucht, ein Spin-Echo zu erzeugen. Das gemessene Magnetfeldspektrum ist in Abb. 5.8 dargestellt.

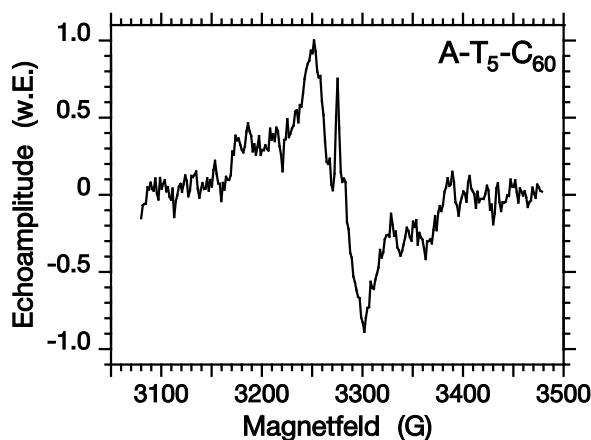


Abbildung 5.8: Spin-Echo-detektiertes ESR-Signal der Triade A-T₅-C₆₀ in fester Benzonitrilmatrix ($T = 5$ K) nach Photoanregung bei 355 nm. Positive Ordinatenwerte bedeuten absorptive, negative Ordinatenwerte emissive Signalanteile. Es dominiert das schon bekannte ³C₆₀-Addukt-artige Triplettsignal; neu ist aber ein scharfes Signal etwa im Zentrum des Magnetfeldspektrums.

Deutlich ist das schon von der Triade A-CH₂-T₂-C₆₀ bekannte ³C₆₀-Addukt-artige Triplettsignal zu sehen. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist allerdings im Vergleich zu Abb. 5.7 um ca. eine Größenordnung schlechter. Dies liegt daran, dass Benzonitril im Gegensatz zu Toluol beim Einfrieren kein Glas bildet. Vielmehr entstehen teils glasartige, teils mikrokristalline Bereiche, die durch viele Risse voneinander getrennt sind. Dadurch verschlechtert sich das Anregungsprofil in der Probe: Die Probe wird nicht mehr homogen ausgeleuchtet, sondern der größte Teil des Laserlichts wird schon von einer Schicht nahe der Oberfläche absorbiert.

Neu in Abb. 5.8 ist das scharfe Signal etwa im Zentrum des Magnetfeldspektrums, das aber nicht vom Triplettzustand herrührt. Dieser Schluss liegt nicht nur wegen der kleinen Linienbreite dieses neuen Signals nahe. Vergleichende Messungen mit geringfügig veränderten Pulsabständen zeigten, dass sich das Vorzeichen und die Amplitude des neuen Signals änderten. Dies ist nur so zu erklären, dass es sich bei dem scharfen Signal nicht um ein Spin-Echo, sondern um einen FID handelt, der von den beiden Mikrowellenpulsen ebenfalls angeregt werden kann. Je nach Pulsabstand und externem Magnetfeld weist der FID eine unterschiedliche Frequenz und Phasenlage auf, sodass im Integrationsfenster des Boxcar-Averagers nahezu willkürlich ein bestimmter Ausschnitt des FID aufintegriert wird. Um dieser Problematik zu entgehen, werden

im nächsten Abschnitt direkte Messungen des FID diskutiert.

Untersuchung des FID-Signals bezüglich Linienlage und Lebensdauer

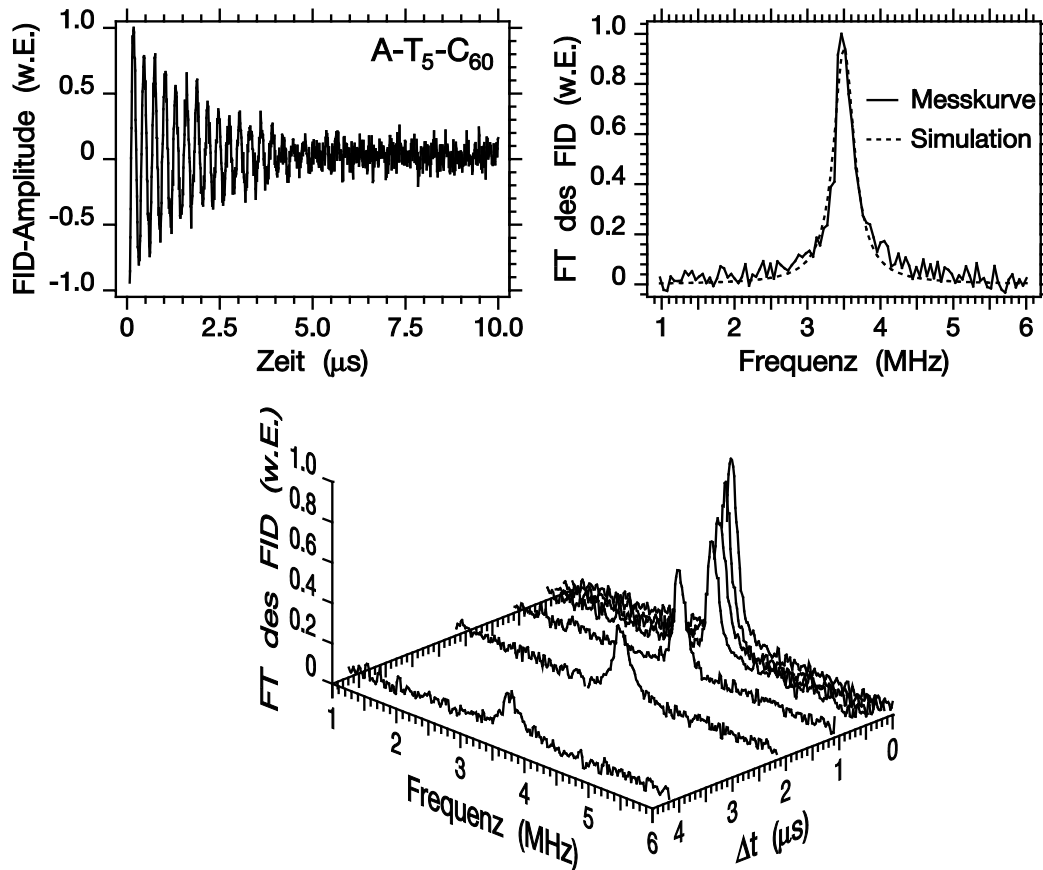


Abbildung 5.9: FID-Signal der Triade A-T₅-C₆₀ in fester Benzonitrilmatrix ($T = 5$ K) nach Photoanregung bei 355 nm. Links oben das Zeitsignal; rechts oben der Realteil der Fouriertransformierten des Zeitsignals (durchgezogene Linie) und eine Lorentzlinie der Breite $\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 330$ kHz; unten fouriertransformierte Spektren für verschiedene Wartezeiten Δt nach der Laseranregung.

Unter denselben Messbedingungen wie im vorigen Kapitel (A-T₅-C₆₀ in Benzonitril, $T = 5$ K, $\lambda = 355$ nm) wurde mit der Pulssequenz aus Abb. 1.10, oben, der FID aufgenommen. In Abb. 5.9 ist links oben das Zeitsignal zu sehen, rechts oben der Realteil der Fouriertransformierten (durchgezogene Linie) mit einer angepassten Lorentzlinie (gestrichelt) und unten fouriertransformierte Spektren für verschiedene Wartezeiten Δt nach der Laseranregung. Die Linienbreite der angepassten Lorentzlinie ist $\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 330$ kHz, was einer transversalen Relaxationszeit von $T_2 \approx 1.0$ μs

entspricht. Die beobachtete Frequenz des FID liegt bei $\omega_0 - \omega_{\text{mw}} = 2\pi \cdot 3.5$ MHz, wobei ω_0 die Larmorfrequenz bei dem angelegten externen Magnetfeld B_0 ist und ω_{mw} die Mikrowellenfrequenz. Für den g -Faktor des FID-Signals ergibt sich der Wert $g = 2.0000$. Aus dem Zerfall des FID-Spektrums (Abb. 5.9, unten) folgt, dass das Signal mit einer Zeitkonstanten von ≈ 2.0 μs bezüglich der Wartezeit Δt nach der Laseranregung monoexponentiell abnimmt, wie sich z. B. am jeweiligen Amplitudenmaximum oder an der integralen Fläche unter der Linie verfolgen lässt.

Der beobachtete charakteristische g -Faktor von 2.0000 legt den Schluss nahe, dass der FID von dem Anion C_{60}^- stammt [93]. Somit hat ein Ladungstransfer-Prozess stattgefunden. Diese Folgerung wird von der geringen Linienbreite unterstützt, weil nur beim C_{60} -Teil der Triade keine Hyperfeinkopplungen zu Protonen auftreten, welche ansonsten die Linie verbreitern würden (vgl. Kap. 5.3.1). Eine weitere notwendige Bedingung für eine geringe Linienbreite ist selbstverständlich auch, dass bei der Temperatur von 5 K die meisten Relaxationsprozesse ausgefroren sind.

Temperaturabhängigkeit des C_{60}^- -Signals

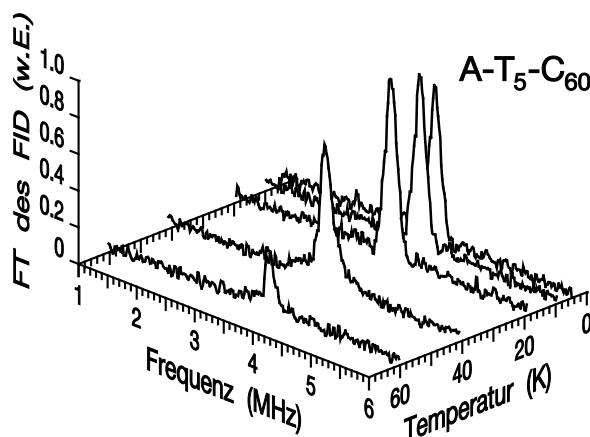


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit des FID-Signals von $\text{A-T}_5\text{-C}_{60}$ in fester Benzonitrilmatrix nach Photoanregung bei 355 nm. Die Realteile der fouriertransformierten Zeitsignale sind für die Temperaturen $T = 5, 10, 20, 40, 60$ K dargestellt.

Die Temperaturabhängigkeit des vom Anion C_{60}^- stammenden FID-Signals der Triade $\text{A-T}_5\text{-C}_{60}$ wurde in fester Benzonitrilmatrix nach Photoanregung bei 355 nm und kurz nach dem Laserpuls untersucht. Die fouriertransformierten Spektren sind in Abb. 5.10 dargestellt. Man findet eine etwa gleich große Signalamplitude für $T \leq 20$ K; für höhere Temperaturen nimmt die Signalamplitude aber deutlich ab und ist bei

ca. 80 K praktisch vollständig verschwunden. Bis 60 K bleibt aber die Linienbreite des Signals nahezu konstant, sodass mit steigender Temperatur einsetzende Spin-Relaxationsprozesse kaum für ein Verschwinden des FID verantwortlich sein dürften; ansonsten müsste ein Verbreitern der Linie beobachtbar sein.

Vielmehr scheint mit steigender Temperatur die Effektivität des Ladungstransfer-Prozesses auf Grund einer schnelleren Rekombination zu sinken. Um diese Temperaturabhängigkeit besser zu verstehen, soll im Folgenden ein Rekombinationsmodell diskutiert werden. Dazu ist in Abb. 5.11 eine Potentiallandschaft für den intra- (1) bzw. den intermolekular (2) ladungstrennten Zustand skizziert; beide Zustände sind durch eine Potentialbarriere voneinander getrennt.

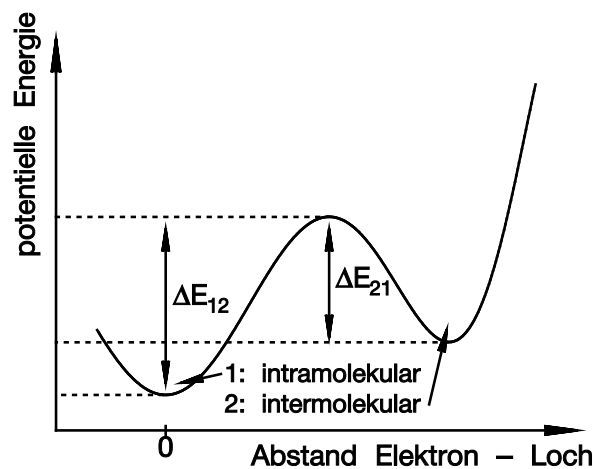


Abbildung 5.11: Potentiallandschaft für das Rekombinationsmodell. Der intramolekular ladungstrennte Zustand (1) ist vom intermolekularen (2) durch eine Potentialbarriere getrennt.

Unter der Annahme, dass das beobachtete FID-Signal im Wesentlichen von einem intermolekularen Ladungstransfer herrührt (siehe dazu auch Kap. 5.3.6 und die daran anschließende Diskussion), ist die Amplitude des FID der Population im Zustand (2) proportional. Für die Populationen n_1 und n_2 gelten dabei folgende gekoppelte Rategleichungen:

$$\frac{d}{dt}n_1 = -W_{12}n_1 + W_{21}n_2 - Rn_1 \quad (5.2)$$

$$\frac{d}{dt}n_2 = W_{12}n_1 - W_{21}n_2. \quad (5.3)$$

Diese Gleichungen sind Ausdruck dessen, dass der Zustand (2) vom Zustand (1) aus thermisch besetzt wird und über die Potentialbarriere wieder nach (1) zurück rela-

xieren kann; die Rekombination der Ladungsträger kann nur auf demselben Molekül, d. h. intramolekular, mit einer Rate R erfolgen.

Für die Anfangsbedingungen $n_1(0) = 1$ und $n_2(0) = 0$ erhält man die Lösung

$$n_2(t) = \frac{W_{12}}{W} (\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)) \quad \text{mit} \quad (5.4)$$

$$\lambda_1 = W_{12} + W_{21} + R - W \quad (5.5)$$

$$\lambda_2 = W_{12} + W_{21} + R + W \quad (5.6)$$

$$W = \sqrt{(W_{12} + W_{21} + R)^2 - 4RW_{21}} \quad (5.7)$$

Das FID-Zeitsignal setzt sich in der Resonanz aus dem Produkt $n_2(t) \cdot \exp(-t/T_2)$ mit $T_2^{-1} = 5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ zusammen, woraus sich durch Integration über das Beobachtungszeitfenster die FID-Amplitude

$$\int_0^{\infty} n_2(t) \cdot \exp(-t/T_2) dt = \frac{W_{12}}{W} \left(\frac{1}{\lambda_1 + T_2^{-1}} - \frac{1}{\lambda_2 + T_2^{-1}} \right) \quad (5.8)$$

ergibt. Für die Temperaturabhängigkeit der Raten W_{12} , W_{21} und R wird eine thermische Aktivierung der Form

$$W_{12} = W_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{12}}{k_B T}\right) \quad (5.9)$$

$$W_{21} = W_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{k_B T}\right) \quad (5.10)$$

$$R = R_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_R}{k_B T}\right) \quad (5.11)$$

angenommen. Durch Einsetzen dieses Ratenansatzes in Gl. (5.8) erhält man die Temperaturabhängigkeit der FID-Amplitude, die an die experimentellen Daten von Abb. 5.10 anzupassen ist. Dabei ist noch zu beachten, dass die FID-Signale kurz nach dem Laserpuls aufgezeichnet wurden, sodass keine Spin-Gitter-Relaxationsprozesse zu berücksichtigen sind; vielmehr werden in Abb. 5.12 direkt die FID-Amplituden (ohne eine Curie-Korrektur) verwendet.

Aus der Anpassung von Gl. (5.8) unter Verwendung der entsprechenden temperaturabhängigen Terme können die Energiebarrieren und Grundraten gewonnen werden, die in Tab. 5.3 zusammengefasst sind.

Man sieht, dass die Energiebarriere für die Rekombination erheblich niedriger liegt als die für den Wechsel von (1) nach (2) oder umgekehrt; zudem ist die zugehörige Grundrate R_0 deutlich größer. Dies erklärt, warum mit wachsender Temperatur und auch unterhalb von 5 K das FID-Signal rasch kleiner wird. Für die weiteren Untersuchungen zum Ladungstransfer scheint der Temperaturbereich um 10 K am geeignetsten.

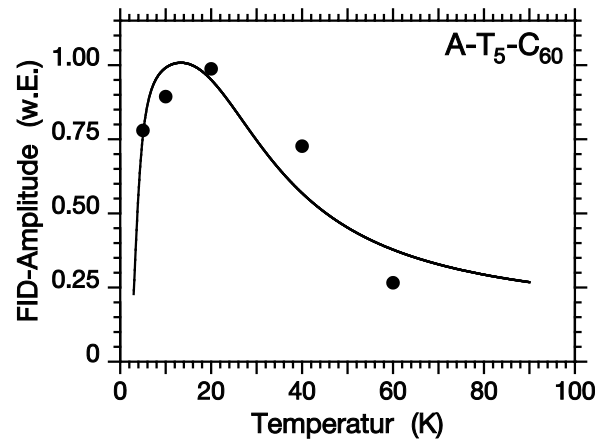


Abbildung 5.12: Temperaturabhängigkeit der Rekombination, bestimmt aus der FID-Amplitude von A-T₅-C₆₀. Die angepasste Kurve liefert die Energiebarrieren und Grundraten in Tab. 5.3.

Energiebarriere	Grundrate
$\Delta E_{12} = 8.6 \text{ meV}$	$W_0 = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
$\Delta E_{21} = 7.8 \text{ meV}$	
$\Delta E_R = 1.4 \text{ meV}$	$R_0 = 15 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$

Tabelle 5.3: Energiebarrieren und Grundraten für das Rekombinationsmodell, bestimmt aus der Anpassung von Gl. (5.8) an die Messdaten in Abb. 5.12.

Variation von Anregungswellenlänge und Lösungsmittel

Durch Variation von Messparametern wird im Folgenden untersucht, welchen Einfluss die Anregungswellenlänge und das Lösungsmittel auf die Erzeugung des Anions C₆₀⁻ haben [98]. Was die Anregungswellenlänge betrifft, soll kurz an Abb. 5.5 erinnert werden, aus der hervorgeht, dass mit $\lambda = 355 \text{ nm}$ alle drei Chromophoren der Triade A-T₅-C₆₀ angeregt werden können, mit $\lambda = 532 \text{ nm}$ jedoch nur der C₆₀-Teil. Somit kann hier auch der Frage nachgegangen werden, ob der Elektronenübertrag nach einer Anregung des Donators oder des Akzeptors erfolgt (vgl. Abb. 5.2). Um den Einfluss des Lösungsmittels zu klären, wurden Messungen in Toluol- und in Benzonitrilmatrix durchgeführt. Die gefundenen Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt.

Das Radikalsignal des Anions C₆₀⁻ ist in einer Benzonitrillösung der Triade A-T₅-C₆₀ und bei Anregung mit 355 nm am besten ausgeprägt. Wird Toluol als Lösungsmittel verwendet, so ist das FID-Signal kaum nachzuweisen. Dies ist insofern interessant,

	$\lambda = 355 \text{ nm}$	$\lambda = 532 \text{ nm}$
Benzonitril	deutliches Triplettsignal von C_{60} starkes FID-Signal von C_{60}^- , Lebensdauer ca. 2.0 μs	Triplettsignal von C_{60} schwaches FID-Signal von C_{60}^- , Lebensdauer nicht bestimmbar
Toluol	starkes Triplettsignal von C_{60} sehr schwaches FID-Signal von C_{60}^- , hebt sich kaum vom Rauschen ab	ausschließlich Triplettsignal von C_{60} FID-Signal von C_{60}^- nicht beobachtbar

Tabelle 5.4: Photoinduzierte ESR-Signale der Triade A-T₅-C₆₀ bei $T = 5 \text{ K}$ in verschiedenen Lösungsmittelmatrizen und bei verschiedenen Anregungswellenlängen.

als die Lösungsmittelmoleküle in fester Matrix bei tiefen Temperaturen nur noch eine sehr eingeschränkte Beweglichkeit haben. Möglicherweise findet aber schon vor dem Einfrieren der Lösung eine Orientierung der Lösungsmittelmoleküle statt.

Regt man bei 532 nm vorwiegend den C₆₀-Teil der Triade an, so dominiert das ³C₆₀-Addukt-artige Triplettsignal. Daraus kann man schließen, dass der Elektronenübertrag nach einer Anregung des Donators erfolgt. Der Frage, ob das Anthracen oder das Quinqueithiophen als Donator fungiert, wird im folgenden Abschnitt nachgegangen. Nach den Ergebnissen von Kap. 5.2.3 sollte der Elektronentransfer von T₅ auf C₆₀ energetisch sogar am günstigsten sein.

5.3.4 Messungen an T₅-C₆₀

Das Anion C₆₀⁻

Unter optimierten Bedingungen für einen photoinduzierten Ladungstransfer (Benzonitrilmatrix, Anregung bei $\lambda = 355 \text{ nm}$, $T = 5 \text{ K}$) wurde die Dyade T₅-C₆₀ untersucht [90,98,99]. Hier kann nur dem Quinqueithiophen die Rolle des Donators zufallen. Nach Photoanregung konnte mit der Pulssequenz aus Abb. 1.10, oben, wie in der Triade ein FID beobachtet werden. In Abb. 5.13 sind die Messwerte graphisch dargestellt.

Der g -Faktor des FID-Signals liegt wieder bei $g = 2.0000$; es kann somit dem Anion C₆₀⁻ zugeschrieben werden. Allerdings ist die Linienbreite etwas geringer als bei der Triade, nämlich $\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 210 \text{ kHz}$, wie die Simulation mit einer Lorentzlinie zeigt.

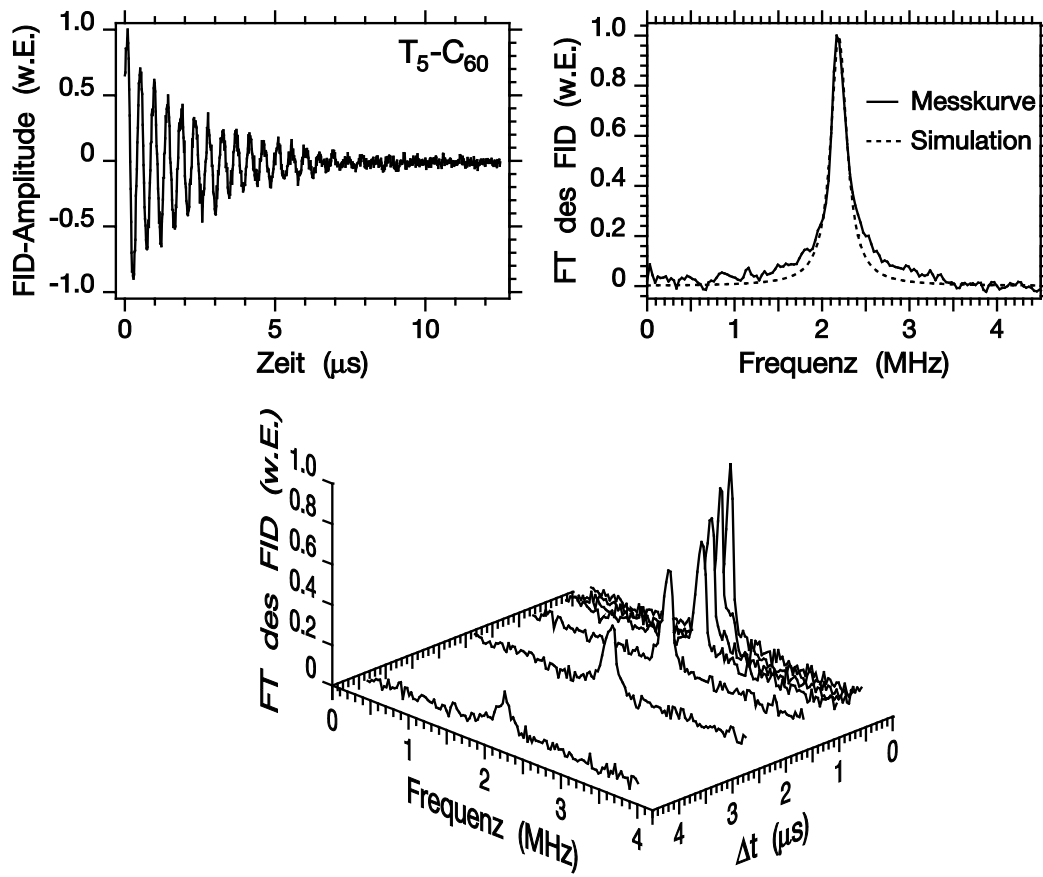


Abbildung 5.13: FID-Signal der Dyade T_5-C_{60} in fester Benzonnitrilmatrix ($T = 5$ K) nach Photoanregung bei 355 nm. Links oben das Zeitsignal; rechts oben der Realteil der Fouriertransformierten des Zeitsignals (durchgezogene Linie) und eine Lorentzlinie der Breite $\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 210$ kHz; unten fouriertransformierte Spektren für verschiedene Wartezeiten Δt nach der Laseranregung.

Dies entspricht einer transversalen Relaxationszeit von $T_2 \approx 1.5$ μs , die damit nur minimal kürzer ist als die Zerfallskonstante von 2.0 μs , mit der das FID-Signal bezüglich Δt zerfällt. Dass die Linienbreite im Falle der Dyade etwas geringer ist als bei der Triade, hängt möglicherweise mit den optimierten Bedingungen und insbesondere mit dem Schockgefrieren der Lösung zusammen.

Das Kation T_5^+

Es ist evident, dass für einen ladungstrennten Zustand sowohl das Anion als auch das Kation beobachtbar sein müssen. Während das Anion C_{60}^- im FID recht leicht detektiert werden konnte, ist der Nachweis des Kations im FID nicht möglich, wor-

auf schon in Kap. 5.3.1 hingewiesen wurde. Der Grund dafür ist die Verbreiterung der ESR-Linie des Kations wegen der Hyperfeinkopplung des Elektronenspins an die zahlreichen Protonen des Donatorteils des Supermoleküls. Ein Spin-Echo des Donatorradikals hingegen sollte nachweisbar sein. In den bisherigen Untersuchungen war allerdings immer auch ein ${}^3\text{C}_{60}$ -Addukt-artiges Triplettsignal mit beträchtlicher Signalintensität präsent (siehe Tab. 5.4), die das möglicherweise vorhandene Kation-Signal überdeckte.

Interessanterweise ist dieses ${}^3\text{C}_{60}$ -Addukt-artige Triplettsignal in der Dyade $\text{T}_5\text{-C}_{60}$ nicht mehr vorhanden. Eine schlüssige Begründung dafür kann nicht genannt werden. Zwar wurden die Bedingungen für die Ladungstransfer-Reaktion nach und nach optimiert und damit entsprechend die Wahrscheinlichkeit für das Triplettsignal verringert. Dass dieses nun bei der Dyade gänzlich ausbleibt, ist dennoch bemerkenswert.

Aus Gründen der Ladungserhaltung erwartet man selbstverständlich die gleiche Anzahl von Anionen und Kationen. Daher muss die integrale Intensität, d. h. die Fläche unter dem Spektrum, für Anion und Kation gleich sein. Weil das Spektrum des Kations aber eine wesentlich größere Breite aufweisen sollte, ist eine sehr viel niedrigere Amplitude zu erwarten als für das Anionspektrum. Um das Kationspektrum von Abb. 5.14 zu gewinnen, wurden die Spin-Echo-Experimente deshalb nur bei etwa zwanzig verschiedenen Werten des äußeren Magnetfeldes durchgeführt [90].

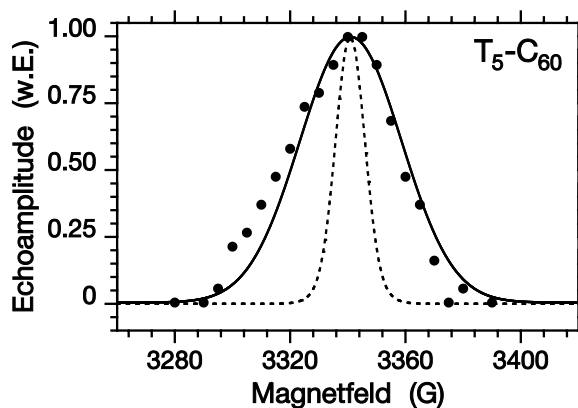


Abbildung 5.14: Echo-detektiertes Magnetfeldspektrum der Dyade $\text{T}_5\text{-C}_{60}$ in fester Benzonitrilmatrix ($T = 5$ K) nach Photoanregung bei 355 nm (Punkte). Die gestrichelte Kurve ist die Simulation einer Pulverlinienform für ein elektrochemisch oxidiertes end-capped T_5^+ -Kation mit einem isotropen g -Faktor von 2.0023 und diskreten Hyperfeinkonstanten im Bereich von 0.1 G bis 3.75 G [100]. Die durchgezogene Linie entspricht einer Gaußlinie mit einer Breite von $\Delta B_{\text{FWHM}} = 40$ G bei $g = 2.0023$.

Das Spektrum liegt bei $g = 2.0023$ und erstreckt sich über ≈ 40 G Breite (FWHM),

wie ein Vergleich mit einer Gaußlinie dieser Breite (durchgezogene Linie in Abb. 5.14) zeigt. Die Lebensdauer in Bezug auf die Wartezeit Δt nach der Laseranregung wurde wegen der geringen Signalamplitude nur für das Maximum bei $B_0 = 3340$ G bestimmt. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen findet man denselben Wert wie für das C_{60}^- -Signal, nämlich 1.6 ps.

Der beobachtete g -Faktor von 2.0023 deckt sich mit Messungen an elektrochemisch oxidiertem end-capped T_5^+ [100] sowie an T_2^+ , T_3^+ und T_4^+ [101] in flüssiger Lösung. Die gemessene Linienbreite von $\Delta B_{FWHM} = 40$ G ist jedoch größer, als sie durch eine Simulation mit einem isotropen g -Faktor von $g = 2.0023$ und einer Verteilung von verschiedenen Hyperfeinkopplungen mit den Protonen von T_5 wiedergegeben werden kann (gestrichelte Linie in Abb. 5.14). Diese Simulation wurde mit acht verschiedenen Hyperfeinkopplungstensoren mit isotropen Werten im Bereich von 0.1 G bis 3.75 G [100] und Anisotropien von etwa dem halben isotropen Wert erhalten. Daher muss eine zusätzliche Verbreiterung durch \mathbf{g} -Tensor-Anisotropien angenommen werden, die im Bereich $\Delta g/g_{iso} \approx 1.5\%$ liegen. Für einen dominanten Einfluss des \mathbf{g} -Tensors spricht im Übrigen auch die asymmetrische Linienform des gemessenen Kationspektrums.

5.3.5 Messungen an einem T_5 - C_{60} / C_{60} -Gemisch

Das gleichzeitige Auftreten zweier ESR-Signale mit derselben Lebensdauer, den richtigen g -Faktoren und plausiblen Linienbreiten liefert stichhaltige Beweise für einen photoinduzierten Ladungstransfer-Prozess in der Dyade T_5 - C_{60} . Jedoch ist es nicht erwiesen, dass beide Radikalzustände auf demselben Supermolekül sitzen, man also einen intramolekularen Ladungstransfer beobachtet. Hilfreich bei der Klärung dieser Frage könnte sein, eine Benzotrillösung eines Gemisches der Dyade T_5 - C_{60} und von reinem C_{60} zu untersuchen. Die Zugabe von C_{60} soll im Falle eines intermolekularen Ladungstrfers die Wahrscheinlichkeit erhöhen, dass das nach Photoanregung in die Lösungsmittelmatrix injizierte Elektron einen Akzeptor findet, um einen möglichst langlebigen ladungsgetrennten Zustand zu bilden.

Für dieses Experiment wurde die Dyade T_5 - C_{60} und reines C_{60} in einem molaren Verhältnis von 1:20 gemischt und durch Lösen dieses Gemisches in Benzotrill eine $2.5 \cdot 10^{-5}$ -molare Lösung, bezogen auf C_{60} , hergestellt. Bei dieser Konzentration ging das Pulvergemisch gerade noch in Lösung; wesentlich höher konzentrierte Proben in Benzotrill waren nicht herzustellen.

Die Lösung wurde bei 77 K schockgefroren und für die ESR-Messungen auf 10 K gekühlt; die Anregungswellenlänge des Lasers war 355 nm. Für das T_5 - C_{60} / C_{60} -Gemisch scheidet die Puls-Echo-Sequenz zur Detektion eines ladungsgetrennten Zu-

standes von vornherein aus, weil auf Grund des Überschusses an C_{60} vorwiegend der Triplettzustand von C_{60} detektiert wird, wie Testmessungen gezeigt haben. Die fouriertransformierten Spektren des FID-Signals sind in Abb. 5.15 dargestellt.

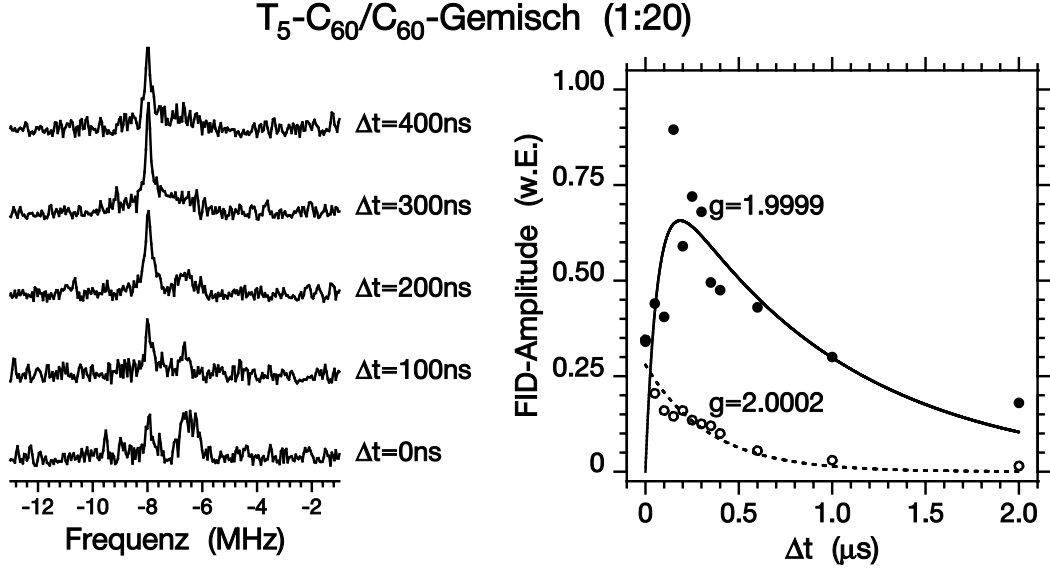


Abbildung 5.15: FID-Signale des T_5 - C_{60}/C_{60} -Gemisches in fester Benzonnitrilmatrix ($T = 10$ K) nach Photoanregung bei 355 nm. Links sind die Realteile der Fouriertransformierten für verschiedene Wartezeiten Δt nach der Laseranregung dargestellt. Man sieht zwei verschiedene Spezies bei -8.0 MHz ($\hat{=}$ $g = 1.9999$) und bei -6.5 MHz ($\hat{=}$ $g = 2.0002$). Rechts sind deren Zeitverläufe als Funktion von Δt und Anpassungen an die Messwerte gezeigt.

Man erkennt zwei verschiedene Spezies mit g -Faktoren von 1.9999 bzw. 2.0002 (Abb. 5.15, links), die sich in ihrem Zeitverlauf bezüglich Δt unterscheiden (Abb. 5.15, rechts). Für die Anpassungen wurde folgendes Modell zu Grunde gelegt: Spezies 1 soll mit einer Rate k_1 monoexponentiell zerfallen, während Spezies 2 von einer zerfallenden Mutterspezies 1' bevölkert wird und selbst mit einer Rate k_2 zerfällt. Ist Spezies 2 die Tochter von Spezies 1, so sind die Größen mit Apostroph gleich denen ohne Apostroph. Das zugehörige Differentialgleichungssystem lautet also

$$\dot{n}_1(t) = -k_1 n_1 \quad (5.12)$$

$$\dot{n}_2(t) = k'_1 n'_1 - k_2 n_2 \quad (5.13)$$

und hat für die Anfangsbedingungen $n_1(0) = a_1$ und $n_2(0) = 0$ die Lösungen

$$n_1(t) = a_1 \cdot \exp(-k_1 t) \quad (5.14)$$

$$n_2(t) = \frac{a'_1 k'_1}{k'_1 - k_2} \cdot \exp(-k_2 t) \cdot \left(1 - \exp[(k_2 - k'_1) t]\right). \quad (5.15)$$

Die Anpassung an die Messwerte ergibt, dass Spezies 1 mit einer Rate $k_1 = 2.98 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ zerfällt und eine Anfangsamplitude $a_1 = 0.28$ hat. Aus der Anpassung für Spezies 2 folgt: $a'_1 = 11.7$, $k'_1 = 1.06 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 15.5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Die deutlich voneinander abweichenden Werte mit und ohne Apostroph zeigen, dass Spezies 2 nicht die alleinige Tochter von Spezies 1 sein kann. Spezies 2 muss von einer anderen Quelle bevölkert werden, weil sonst auch die erheblich größere Signalstärke gegenüber Spezies 1 nicht erklärbar wäre.

Auf Grund des sehr nahe bei 2.0000 liegenden g -Faktors und der geringen Linienbreite von $\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 300 \text{ kHz}$ kann Spezies 2 als das Anion C_{60}^- identifiziert werden. Im Gegensatz zur reinen Dyade (vgl. Kap. 5.3.4) zeigt es im $\text{T}_5\text{-C}_{60}/\text{C}_{60}$ -Gemisch jedoch zunächst einen ansteigenden Signaleinsatz. Spezies 1 hingegen mit einem g -Faktor von 2.0002 und einer größeren Linienbreite von ungefähr 800 kHz ist unbekannter Natur. Es handelt sich wahrscheinlich um einen Vorläufer des ladungstrennten Zustandes.

5.3.6 Messungen an einer $\text{T}_5\text{-C}_{60}$ -Schicht

Nachdem im vorigen Kapitel die Untersuchung eines $\text{T}_5\text{-C}_{60}/\text{C}_{60}$ -Gemisches keinen entscheidenden Impuls zur Klärung der Frage beisteuern konnte, ob der Elektronentransfer als intra- oder als intermolekularer Vorgang abläuft, soll im Folgenden eine feste Schicht der Dyade $\text{T}_5\text{-C}_{60}$ daraufhin untersucht werden, ob auch hier ein Ladungstransfer beobachtet werden kann. Zudem könnte sich die Schicht besser für den Weitertransport der Ladung eignen, da in der Schicht die Dyadenmoleküle eng benachbart und nicht durch Lösungsmittelmoleküle getrennt sind.

Herstellung der $\text{T}_5\text{-C}_{60}$ -Schicht

In ein ESR-Probenröhrchen für das X-Band (4.0 mm Außendurchmesser) wurde ca. 10 mm hoch eine Lösung von $\text{T}_5\text{-C}_{60}$ in Methylenchlorid eingefüllt und durch Evakuieren des Röhrchens am Pumpstand das Lösungsmittel abgezogen. Dieser Vorgang (Einfüllen der Lösung und nachfolgendes Abziehen des Lösungsmittels am Pumpstand) wurde mehrfach wiederholt, bis sich an der Röhrcheninnenwand eine kompakte Schicht aus $\text{T}_5\text{-C}_{60}$ gebildet hatte. Dann wurde das Röhrchen ein letztes Mal evakuiert und zugeschmolzen.

Beobachtete FID-Signale der $\text{T}_5\text{-C}_{60}$ -Schicht

Bei tiefen Temperaturen ($T = 10 \text{ K}$) findet man nach Photoanregung der $\text{T}_5\text{-C}_{60}$ -Schicht bei 355 nm ein FID-Signal, dessen Spektrum für verschiedene Wartezeiten Δt

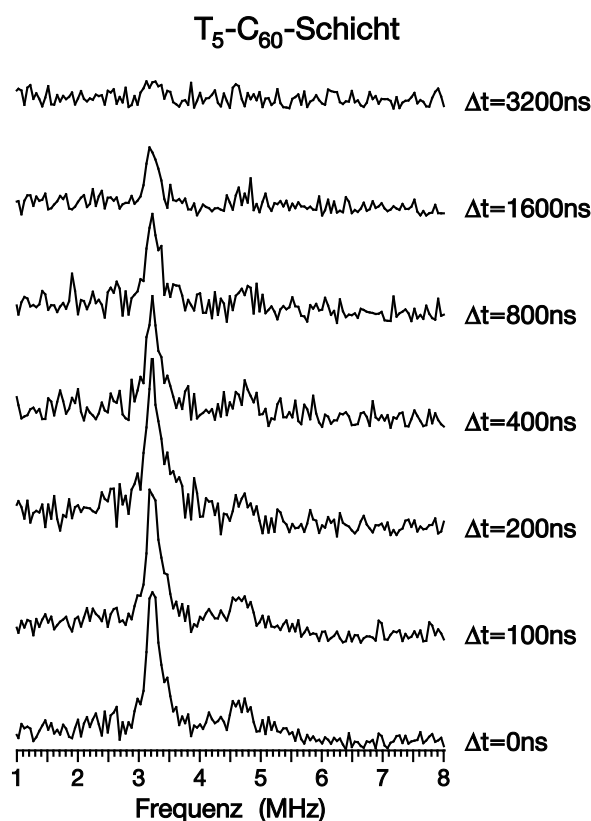


Abbildung 5.16: FID-Signale der T₅-C₆₀-Schicht bei $T = 10$ K nach Photoanregung bei 355 nm. Man sieht zwei verschiedene Spezies bei 3.3 MHz ($\hat{=} g = 2.0000$) und bei 4.7 MHz ($\hat{=} g = 2.0003$). Die Lebensdauern der beiden Signale betragen jeweils ≈ 1.0 μ s.

in Abb. 5.16 aufgetragen ist. Man erkennt zwei Spezies mit g -Faktoren von 2.0000 bzw. 2.0003, also ähnlichen Werten wie beim T₅-C₆₀/C₆₀-Gemisch. Das Signal mit dem g -Faktor von 2.0000 kann wiederum dem C₆₀-Anion zugeschrieben werden, wofür auch die geringe Linienbreite von $\Delta\nu_{\text{FWHM}} = 280$ kHz spricht. Das schwächere und breitere zweite Signal kann nicht eindeutig identifiziert werden.

Während die beiden Zeitsignale beim T₅-C₆₀/C₆₀-Gemisch ein unterschiedliches Zeitverhalten zeigten, entwickeln sich die beiden Signale der T₅-C₆₀-Schicht ziemlich ähnlich. Beide zeigen während der ersten 100–200 ns nach der Photoanregung eine konstante bis leicht ansteigende Signalamplitude und fallen dann mit einer Lebensdauer von ≈ 1.0 μ s ab. Hier scheint das C₆₀⁻-Signal also nicht von einer anderen Quelle bevölkert zu werden. Die kürzere Lebensdauer weist darauf hin, dass in der Festkörperschicht die Rekombinationswahrscheinlichkeit größer ist, als wenn man in Lösungsmittelmatrizen arbeitet.

Das Zeitverhalten für kurze Δt wurde nochmals detailliert untersucht, um neben der Verifizierung des leichten Signalanstiegs der Frage nachzugehen, ob sich Anzeichen für ein gekoppeltes Radikalpaar und somit für einen intramolekularen ladungstrennten Zustand finden lassen. Da die beiden Elektronenspins des ladungstrennten Zustandes in *einem* photoinduzierten Prozess erzeugt werden, sollten sie korreliert sein und auf Grund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine Nullquantenkohärenz zeigen (siehe Kap. 1.3.3). Da nur das Anion C_{60}^- detektiert wird, kann diese Kohärenz über eine Oszillation der FID-Anfangsamplitude nachgewiesen werden. Dazu wird der FID phasenempfindlich detektiert.

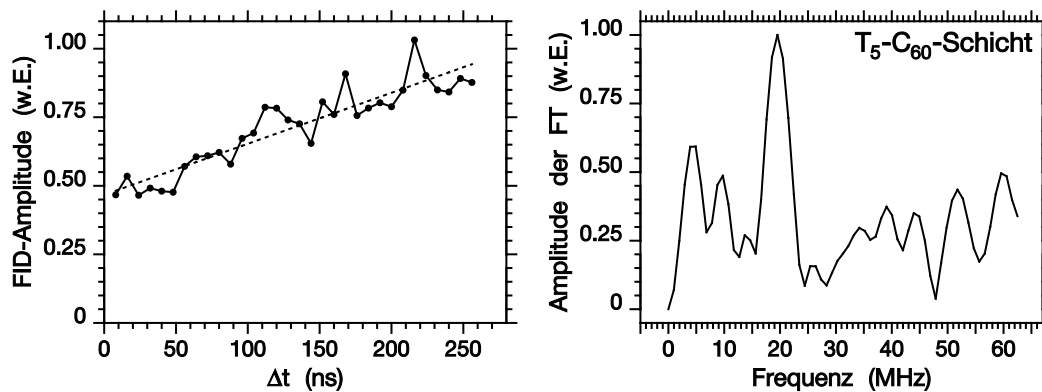


Abbildung 5.17: Links: FID-Amplitude der T_5 - C_{60} -Schicht bei $T = 10$ K nach Photoanregung bei 355 nm. Die Wartezeit Δt wurde in 8-ns-Schritten verändert. Gestrichelt eingezeichnet ist die Anpassung mit einer Geraden. Rechts: Fouriertransformierte der Differenz zwischen den Messwerten und der Geraden. Es ist ein Maximum bei 20 MHz zu erkennen.

In Abb. 5.17, links, ist die Anfangsamplitude des FID als Funktion der Wartezeit Δt nach der Laseranregung aufgetragen; Δt wurde dazu in 8-ns-Schritten verändert. Gestrichelt eingezeichnet ist eine Anpassung mit einer Geraden, die zum einen das Ansteigen der FID-Amplitude dokumentiert, zum anderen auch die Schwankungen der FID-Amplitude um diesen (ansteigenden) Mittelwert zeigen soll. Für Abb. 5.17, rechts, wurde die Differenz zwischen den Messwerten und der Geraden gebildet und diese fouriertransformiert. Man erkennt bei 20 MHz ein Maximum, das aber nur etwa doppelt so hoch wie das Rauschen ist.

Betrachtungen zum gekoppelten Radikalpaar

Nach Kap. 1.3.2 zeigt ein Radikalpaar, das über die Spin-Spin-Wechselwirkung gekoppelt ist, ein ESR-Spektrum, das aus zwei Liniendoublets bei ω^A und ω^B besteht.

Wird das Radikalpaar durch einen photoinduzierten Prozess aus einem Singulett-Grundzustand erzeugt, so enthalten diese Dubletts selbst je eine absorptive und eine emissive Linie. Im Falle eines Pulvermittels kompensieren sich diese unterschiedlich polarisierten Linien teilweise [20].

Des Weiteren führt die Erzeugung des Radikalpaares als Singulett (einem Nicht-Eigenzustand des Systems) auf Grund der Singulett-Triplett-Mischung zu Oszillationen des ESR-Signals, den so genannten Nullquantenkohärenzen. Im Folgenden soll geklärt werden, ob die in Abb. 5.17 auftretenden Schwankungen des C_{60}^- -Signals einer solchen Nullquantenkohärenz zugeschrieben werden können.

Dazu wird zunächst die Größe der Dipol-Dipol-Kopplung in der Dyade T_5-C_{60} abgeschätzt. Das Quinquethiophen-Molekül hat eine Länge von 18.70 Å (Abstand der beiden endständigen Kohlenstoffatome), C_{60} hat einen Durchmesser von 7.1 Å. Berücksichtigt man noch die Anbindung des T_5 an C_{60} über den gesättigten Sechsering (vgl. Abb. 5.4), so ergeben sich für den intramolekular ladungstrennten Zustand $T_5^+-C_{60}^-$ die in Tab. 5.5 aufgeführten Abstände der beiden Ladungen.

Lokalisation des Kations auf	Abstand R (Å)	$ D $ -Wert (MHz)
mittlerem Thiophenring	15.5	10.5
viertem Thiophenring	19.6	5.2
fünftem Thiophenring	23.7	2.9

Tabelle 5.5: Abstände der Ladungen und Abschätzungen für den Nullfeldparameter $|D|$ für den intramolekular ladungstrennten Zustand $T_5^+-C_{60}^-$.

Dabei wurde angenommen, dass sich der Schwerpunkt der negativen Ladung im Zentrum des Fulleren befindet. Für den Ort des Kations auf dem Quinquethiophen werden drei Varianten vorgeschlagen: Lokalisation auf dem mittleren der fünf Thiophenringe oder auf dem vierten oder auf dem fünften Ring (vom C_{60} aus gezählt). Für diese drei Fälle wurde nach Gl. (1.16) die Größe $|D|$ der Nullfeldaufspaltung abgeschätzt. Der Erwartungswert $\left\langle \frac{R^2-3Z^2}{R^5} \right\rangle$ wurde mit $1/R^3$ angenähert, da bei senkrechter Orientierung des Dipol-Dipol-Tensors, also $Z = 0$, die Singularitäten und damit die größten Signalamplituden im Pulverspektrum auftreten. Es ergeben sich Werte etwa zwischen 3–10 MHz. Größere Abstände R , die zu kleineren $|D|$ -Werten führen würden, sind auf der Dyade T_5-C_{60} nicht möglich. Für ein gekoppeltes Radikalpaar, das auf einem Dyadenmolekül lokalisiert ist, sollte folglich eine Dipol-Dipol-Kopplung von mehreren MHz Kopplungsstärke beobachtbar sein. Für ein Pulvermittel – in fester Lösungsmit-

telmatrix sind die Dyadenmoleküle regellos orientiert – ist demnach der Wertebereich von $D_{zz} = [-|D|, +|D|]$ (vgl. Gl. (1.19)), was zu einer entsprechenden Verbreiterung der ESR-Linie sowohl des Anions als auch des Kations auf mehrere MHz Breite führen sollte.

Demgegenüber steht aber die Auswertung der Experimente, die für das C_{60}^- -Signal eine Linienbreite im Bereich 0.2–0.3 MHz und damit etwa eine Größenordnung unterhalb des erwarteten Wertes lieferte¹. Die teilweise gegenseitige Kompensation der unterschiedlich polarisierten Linienanteile könnte aber schärfere ESR-Linien vortäuschen, als sie nach der Größe der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu erwarten wären [20]. Insbesondere den Singularitäten des Pulverspektrums kommt dann eine größere Bedeutung zu, sodass das beobachtete schmale C_{60}^- -Signal die Existenz eines gekoppelten Radikalpaares nicht endgültig ausschließt.

Für eine quantitative Auswertung der Oszillationen von Abb. 5.17 werden nun die relevanten Parameter zusammengestellt. Aus den g -Faktoren $g^A = 2.0023$ (T_5^+) und $g^B = 2.0000$ (C_{60}^-) folgt bei einem Magnetfeld von $B_0 = 3500$ G:

$$\omega^A/(2\pi) = 9.80797 \text{ GHz}; \quad \omega^B/(2\pi) = 9.79670 \text{ GHz} \quad \rightarrow \quad \Delta\omega/(2\pi) = 5.64 \text{ MHz.} \quad (5.16)$$

Nimmt man an, dass das Kation auf dem mittleren Thiophenring lokalisiert ist, so folgt nach Tab. 5.5:

$$d = D_{zz}/3 = 3.5 \text{ MHz.} \quad (5.17)$$

Daraus errechnet sich die Frequenz Ω und die Mischtiefe $(\Delta\omega/\Omega)^2$ der Nullquantenkohärenz zu (vgl. Gl. (1.60))

$$\left(\frac{\Omega}{2\pi}\right)_{\text{calc}} = 6.64 \text{ MHz}; \quad \left(\frac{\Delta\omega}{\Omega}\right)_{\text{calc}} = 0.72. \quad (5.18)$$

Da die Besetzung des Triplettzustandes mit der Frequenz 2Ω oszilliert, ergibt sich mit den Daten aus Abb. 5.17

$$\left(\frac{\Omega}{2\pi}\right)_{\text{exp}} = 10 \text{ MHz}; \quad \left(\frac{\Delta\omega}{\Omega}\right)_{\text{exp}} = 0.2. \quad (5.19)$$

Die Übereinstimmung der Werte aus den Gln. (5.18) und (5.19) ist zwar nicht besonders gut und damit auch kein strenger Beweis für die Existenz von Nullquantenkohärenzen. Allerdings ist die Abschätzung des $|D|$ -Wertes nach Gl. (1.16) wohl

¹Das Kationensignal kann in diesem Zusammenhang nicht betrachtet werden, weil es auf Grund der Hyperfeinwechselwirkungen mit den Protonen ohnehin noch stärker verbreitert ist.

bestenfalls bis auf einen Faktor zwei genau, und eine Vergrößerung des d -Wertes von 3 MHz auf ca. 7–8 MHz würde eine sehr gute Übereinstimmung bringen. Berücksichtigt man weiterhin, dass es in der völlig ungeordneten T_5 - C_{60} -Schicht möglicherweise mehrere Spezies von ladungstrennten Zuständen geben kann, wofür der endliche Ordinatenabschnitt in Abb. 5.17 und auch die beiden FIDs in Abb. 5.16 sprechen, so könnten die Oszillationen in Abb. 5.17 als Nullquantenkohärenzen und damit als Signale eines intramolekular ladungstrennten Zustandes interpretiert werden.

5.4 Diskussion

Die untersuchten Triaden und Dyaden der schematischen Struktur $(A^-)T_n-C_{60}$ zeigen bei tiefen Temperaturen nach Photoanregung radikalische Signale, die von einem Ladungstransfer-Prozess herrühren. Das Anion C_{60}^- lässt sich wegen seiner geringen Linienbreite von 200–300 kHz und seines charakteristischen g -Faktors von 2.0000 recht leicht identifizieren, während das Kation schwieriger nachzuweisen ist. Nur in der Dyade T_5-C_{60} konnte ein breites, Echo-detektiertes Spektrum dem T_5^+ -Zustand zugeordnet werden. Damit ist auch bewiesen, dass Quinquethiophen und nicht Anthracen der Donator ist, und es wird plausibel, warum in der Triade $A-T_2-C_{60}$ kein Radikalsignal gefunden werden konnte: Das Bithiophen ist schlechter als Donator geeignet als Quinquethiophen. Dafür gibt es mehrere Gründe: Bithiophen hat ein höheres Standard-Elektrodenpotential E_{d/d^+} und ist also weniger leicht oxidierbar als die höheren Oligothiophene; zudem zeigt Bithiophen bei 355 nm keine starke optische Absorption.

Der beobachtete Ladungstransfer-Prozess kann durch die Wahl eines polaren Lösungsmittels gegenüber der Erzeugung eines ${}^3C_{60}$ -Addukt-artigen Triplettzustandes favorisiert werden, wie der Vergleich Benzotrinitril *vs.* Toluol zeigt: In Toluolmatrix war praktisch kein Radikalsignal detektierbar. Dies ist insofern interessant, als immer in gefrorener Lösungsmittelmatrix gearbeitet wurde, in der die Lösungsmittelmoleküle nur noch eine sehr eingeschränkte Beweglichkeit haben. Ebenso spielt die Wahl der Anregungswellenlänge eine große Rolle: Verwendet man $\lambda = 532$ nm, wobei vorwiegend das Fullerene angeregt wird, so erzeugt man fast ausschließlich den ${}^3C_{60}$ -Addukt-artigen Triplettzustand. Hingegen findet man radikalische Signale, falls in Benzotrinitrilmatrix mit der Wellenlänge 355 nm auch der Donator angeregt wird. Dies kann man so deuten, dass die Singulett-Singulett-Anregung des Donators den Initialschritt für den photoinduzierten Elektronenübertrag darstellt.

Die photoinduzierten Radikalsignale wurden in verschiedenen Systemen nachgewie-

sen: in der Triade A-T₅-C₆₀, in der Dyade T₅-C₆₀ und im Gemisch T₅-C₆₀/C₆₀ (jeweils in gefrorener Benzonitrilmatrix) sowie in der T₅-C₆₀-Schicht. In den beiden letztgenannten Systemen konnte zusätzlich zum C₆₀⁻-Signal noch ein weiteres FID-Signal mit einem geringfügig größeren *g*-Faktor, aber deutlich kürzerer Lebensdauer beobachtet werden, das wahrscheinlich von einem Vorläufer des ladungsgetrennten Zustandes oder einer weiteren Spezies stammt. Nur in der Dyade konnte wegen des Ausbleibens des ³C₆₀-Addukt-artigen Triplettsignals der T₅⁺-Zustand mit einer Spin-Echo-Sequenz detektiert werden. Er hat dieselbe Lebensdauer von ca. 2 μs wie das C₆₀⁻-Signal.

Das gleichzeitige Auftreten zweier ESR-Signale mit derselben Lebensdauer, den richtigen *g*-Faktoren und plausiblen Linienbreiten liefert stichhaltige Beweise für einen photoinduzierten Ladungstransfer-Prozess in der Dyade T₅-C₆₀. Das C₆₀⁻-Signal weist jedoch nur eine Linienbreite von 200 kHz auf. Wie Rechnungen ergeben, müssen Anion und Kation mindestens einen gegenseitigen Abstand von 30 Å – mehr als die Ausdehnung des Dyadenmoleküls – haben, weil andernfalls die Dipol-Dipol-Wechselwirkung das C₆₀⁻-Signal verbreitern würde. Dies spricht also dafür, dass man einen intermolekularen Ladungstransfer beobachtet.

Andererseits können sich die Signalanteile in Pulverspektren von gekoppelten Radikalpaaren teilweise gegenseitig kompensieren, sodass im Experiment nicht die volle Linienbreite beobachtet wird. Außerdem konnte in dem T₅-C₆₀-Schichtsystem bei kurzen Wartezeiten nach der Laseranregung eine Oszillation der FID-Amplitude gefunden werden, die als Nullquantenkohärenz im gekoppelten Radikalpaar interpretiert werden kann. Dies wäre ein Beweis für einen intramolekularen Ladungstransfer. Die Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den theoretischen Vorhersagen ist jedoch nicht so gut, dass die Nullquantenkohärenz zweifelsfrei identifiziert werden kann. Zudem wird zusätzlich zu dem oszillierenden Signal noch ein weiteres beobachtet, das von einem intermolekular ladungsgetrennten Zustand stammt.

Die Untersuchungen zeigen also, dass der photoinduzierte Ladungstransfer in den Dyaden- bzw. Triadenmolekülen (A-)T₅-C₆₀ hauptsächlich intermolekularer Natur ist und nach folgendem Szenario ablaufen könnte: In den photoempfindlichen Supermolekülen wird durch die Laser-Photonen in einem ersten Schritt der Singulett-Singulett-Übergang im Quinquethiophen angeregt, worauf der Elektronentransfer-Prozess auf einer kurzen Zeitskala erfolgt. Wegen der großen Photonenenergie wird die Rekombination auf derselben Zeitskala dadurch verhindert, dass eine Injektion des Elektrons in die Matrix stattfindet, wo es den C₆₀-Teil eines anderen Supermoleküls als Akzeptor findet. Dies könnte ein weiterer Grund sein, warum bei ge-

ringerer Photonenenergie und damit geringerer kinetischer Energie des Elektrons die Effizienz des Ladungstransfer-Prozesses drastisch reduziert ist.

Kapitel 6

Endohedrale Metallofullerene

$M@C_{82}$ ($M = Sc, Y, La$)

Im Jahre 1985 wurde in Massenspektren erstmals ein endohedrales Fulleren entdeckt, nämlich $La@C_{60}$ [102]. Diese Pionierarbeit hat den Weg für eine ganz neue Klasse von Verbindungen geebnet. Eine der faszinierendsten Eigenschaften der endohedralen Fullerene ist es, dass das Fulleren sozusagen von innen dotiert werden kann, indem ein Metallatom eingeschlossen wird, das Elektronen auf den Kohlenstoffkäfig abgibt. Dies eröffnet die Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften dieser Stoffe über einen weiten Bereich und in gut zu kontrollierender Weise zu verändern.

Seit dem Durchbruch in der Synthese durch die Krätschmer-Huffman-Methode [2] wurden Anfang der 1990er Jahre bemerkenswerte Fortschritte in der Herstellung und Charakterisierung solcher endohedralen Fullerene erzielt. Begleitend wurden in theoretischen Arbeiten Vorschläge zur elektronischen und geometrischen Struktur unterbreitet [103–106]. Die zentralen Fragestellungen betrafen dabei die Symmetrie des Fullerenens, die Größe des Ladungsübertrags vom eingeschlossenen Metall auf den Kohlenstoffkäfig sowie die Bindungsverhältnisse des endohedralen Ions.

6.1 ESR an Metallofullerenen

Die ESR-Spektroskopie kann zur Beantwortung dieser Fragen beitragen. Falls überhaupt ein paramagnetischer Zustand vorliegt, liefert die Untersuchung der Hyperfeinwechselwirkungen Informationen über die Größe des Kernspins des eingeschlossenen Ions sowie über den Ladungszustand und die Spindichte-Verteilung auf dem Fulleren. Aus der Linienform der Spektren und insbesondere aus der Erforschung des g -Tensors kann man Informationen über die beteiligten Orbitale gewinnen, die Rückschlüsse über die Art der Bindung im Käfig ermöglichen.

6.1.1 Probenpräparation

Die untersuchten endohedralen Metallofullerene wurden in der Arbeitsgruppe von L. Dunsch am Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden in einem Gleichstrom-Lichtbogen-Prozess hergestellt [107]. Nach einer zweistufigen HPLC-Trennung (engl. *high-performance liquid chromatography*) wurde das gereinigte Material in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) gelöst. Die endohedralen Fullerene haben eine Reinheit von $> 98\%$, wie massenspektrometrische sowie HPLC-Untersuchungen ergaben. Die Verunreinigungen bestehen ausschließlich aus C_{110} und höheren leeren Fullerenen. Diese sind diamagnetisch und stören daher nicht bei den durchgeführten ESR-Untersuchungen.

6.1.2 Elektronische und geometrische Struktur

Vom Fulleren C_{82} gibt es neun Topoisomere, die die Regel der isolierten Fünfecke (engl. *isolated pentagon rule*, IPR [108]) erfüllen. ^{13}C -NMR-Messungen haben schon früh gezeigt, dass das am häufigsten auftretende Isomer C_2 -Symmetrie besitzt [109]. Mit ESR-Untersuchungen konnten in allen drei endohedralen Metallofullerenen $Sc@C_{82}$, $Y@C_{82}$ und $La@C_{82}$ jeweils zwei Isomere mit unterschiedlicher Häufigkeit identifiziert werden [110].

Jedoch ist die Charakterisierung der Metall-Käfig-Wechselwirkung auf der Basis der experimentellen Daten nicht eindeutig. Ebenso liefern die quantenchemischen Rechnungen keine unzweifelhaften Resultate, weil nach Hinzufügen des endohedralen Metalls zu C_{82} eine komplette Geometrie-Optimierung des Käfigs durchgeführt werden muss, und zwar für jedes mögliche C_{82} -Isomer. Trotzdem stimmen Experiment und Theorie darin überein, dass das eingeschlossene Metallion außerhalb des Käfigzentrums in der Nähe der Fullerenwand positioniert ist [103, 104, 106]. Typischerweise ist die Verschiebung aus dem Zentrum des fast runden Fulleren ca. 1.49 \AA , sodass die kürzesten Abstände zu den sechs nächsten Kohlenstoffatomen etwa $2.53\text{--}2.56 \text{ \AA}$ sind; die Energie dieses Zustandes ist um ca. 4.0 eV niedriger als für die zentrale Position [106]. Für zwei solcher möglicher Positionen ist in Abb. 6.1 ein Strukturmodell gezeichnet [111, 112]. Für das Fulleren wurde vor der Geometrie-Optimierung C_2 -Symmetrie vorausgesetzt; die Abweichungen von dieser Symmetrie nach der Optimierung sind sehr gering.

C_{82} -Käfige mit anderen Symmetriegruppen wie C_{2v} , C_{3v} oder C_s ergeben allerdings fast dieselben Energien für das strukturoptimierte Molekül; die Energiedifferenzen bewegen sich in der Größenordnung 0.1 eV [113].

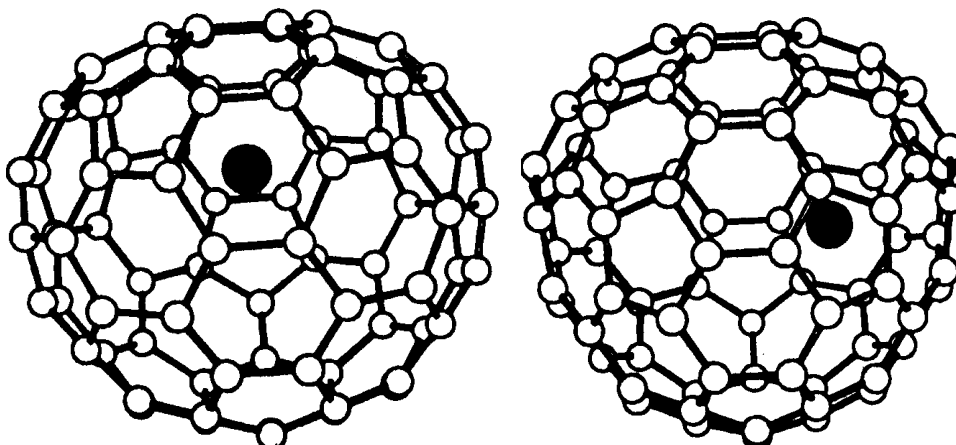


Abbildung 6.1: Strukturmodell von $M@C_{82}$ nach Geometrie-Optimierung. Für das eingeschlossene Metallion werden zwei verschiedene Positionen außerhalb des Zentrums vorgeschlagen [111, 112]. Der Kohlenstoffkäfig hat C_2 -Symmetrie.

Ebenso wie die Symmetriegruppe ist auch die Größe des Ladungsübertrags vom Metallatom auf das Fulleren nicht zweifelsfrei geklärt; sie hängt selbstverständlich von der Geometrie empfindlich ab. Für die energetisch stabilste Position des Metallions wurde von Nagase *et al.* [104] das in Abb. 6.2 dargestellte Energieniveauschema mit den elektronischen Strukturen aus Tab. 6.1 berechnet.

Substanz	Konfiguration des	
	Metalls	Metallofullerens
Scandium	$3d^1 4s^2$	$Sc^{2.39+} @ C_{82}^{2.39-}$
Yttrium	$4d^1 5s^2$	$Y^{2.42+} @ C_{82}^{2.42-}$
Lanthan	$5d^1 6s^2$	$La^{2.90+} @ C_{82}^{2.90-}$

Tabelle 6.1: Konfigurationen der Elemente M und der Metallofullerene $M@C_{82}$ (M = Sc, Y, La) aus [104].

Die Berechnungen ergeben, dass alle Metalle ihre beiden äußersten s-Elektronen abgeben. Im Falle von Scandium liegt das einfach besetzte 3d-Orbital jedoch energetisch sehr tief (siehe Abb. 6.2). Dies bedeutet, dass das 3d-Elektron noch ähnlich wie im Metall relativ stark beim Sc lokalisiert ist. Bei Yttrium liegt das 4d-dominierte Orbital interessanterweise in der Nähe des HOMO. Dennoch ist der Ladungsübertrag

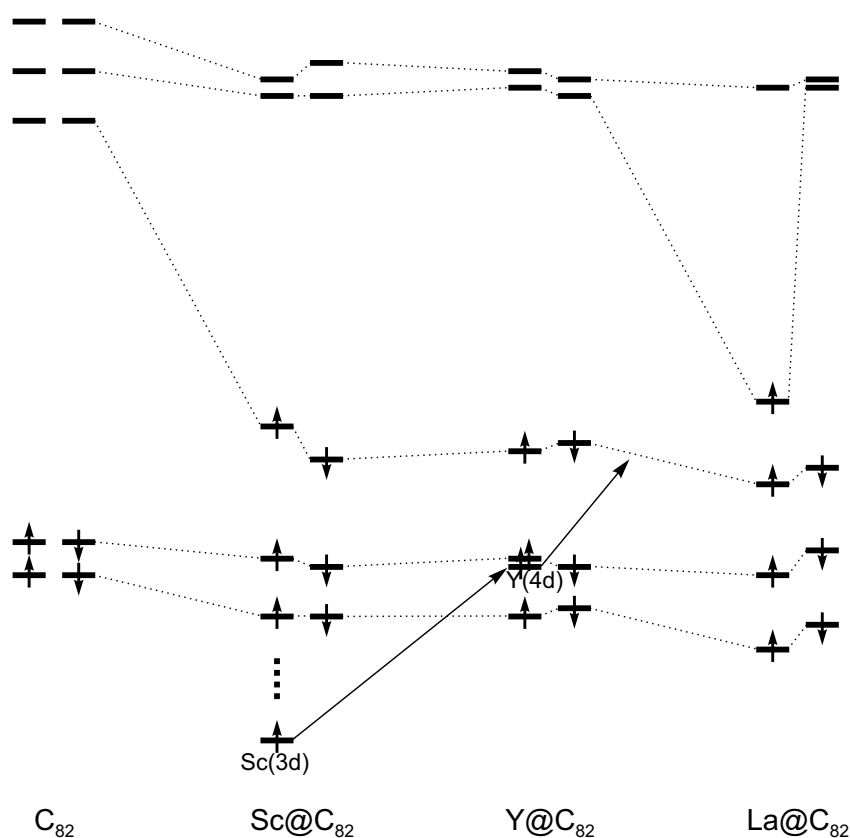


Abbildung 6.2: Energieniveauschema von leerem C_{82} und von $M@C_{82}$ ($M = Sc, Y, La$) aus [104]. Die Energien sind in eV angegeben.

nur unwesentlich höher als bei Scandium. Bei Lanthan ist die Situation deutlich anders: das 5d-Elektron wird praktisch vollständig auf das Fulleren übertragen, und zwar in dessen LUMO + 1. Dadurch besitzt das einfach besetzte Orbital kaum noch d-Charakter.

6.1.3 CW-ESR-Spektren

In der vorliegenden Arbeit ist das Augenmerk vornehmlich auf die anisotropen Eigenschaften der Metallofullerene $M@C_{82}$ gerichtet, die mit Methoden der gepulsten ESR erforscht werden. Zunächst sollen einige Ergebnisse von CW-ESR-Messungen präsentiert werden, die dann in die gepulsten Untersuchungen einfließen.

Bei Raumtemperatur zeigen die Metallofullerene $M@C_{82}$ wegen der hohen Beweglichkeit der Moleküle in der flüssigen Lösung gut aufgelöste Spektren, die im Wesentlichen aus acht ($Sc@C_{82}$ und $La@C_{82}$) bzw. aus zwei ($Y@C_{82}$) äquidistanten Linien bestehen

(siehe Abb. 6.3). Diese Linien beruhen auf der Hyperfein-Wechselwirkung des Elektronenspins $S = 1/2$ mit dem Kernspin I des entsprechenden endohedralen Ions, die eine Anzahl von $2I + 1$ Linien erwarten lässt. Die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten A_{iso} können aus dem Abstand der Linien leicht bestimmt werden und sind in Tab. 6.2 zusammengefasst.

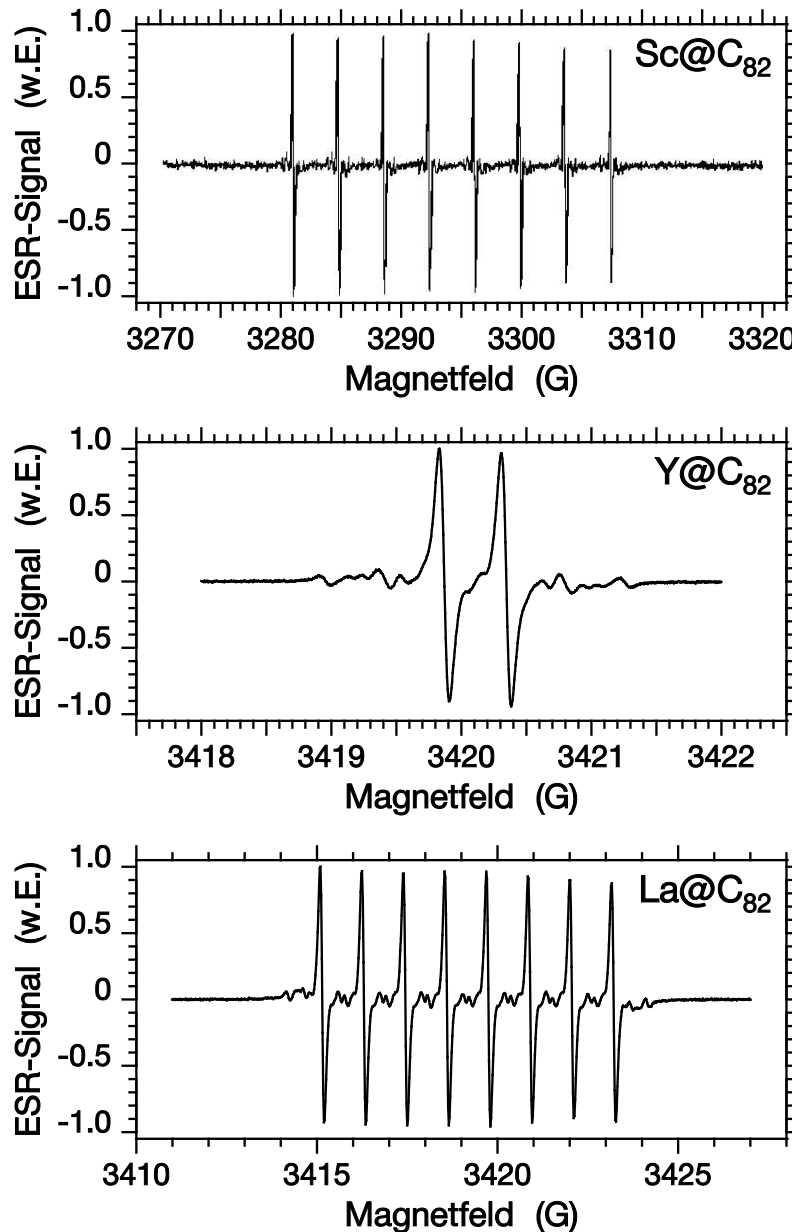


Abbildung 6.3: CW-ESR-Spektren der endohedralen Metallofullerene $M@C_{82}$ in flüssiger TCB-Lösung bei Raumtemperatur im X-Band. Oben: $Sc@C_{82}$; Mitte: $Y@C_{82}$; unten: $La@C_{82}$.

Substanz	Kernspin I	A_{iso} (G)	A_{iso} (MHz)
$^{45}\text{Sc}@C_{82}$	7/2	3.73	10.44
$^{89}\text{Y}@C_{82}$	1/2	0.474	1.327
$^{139}\text{La}@C_{82}$	7/2	1.15	3.220

Tabelle 6.2: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten A_{iso} der drei Metallofullerene $\text{Sc}@C_{82}$, $\text{Y}@C_{82}$ und $\text{La}@C_{82}$.

Die Werte in Tab. 6.2 stimmen mit denen in [110] für das häufigste Isomer gefundenen überein, das C_2 -Symmetrie aufweist. In der vorliegenden Arbeit fanden sich in den drei Proben keinerlei Hinweise auf ein Isomergemisch, d. h. die Proben waren nach der HPLC-Trennung sehr rein.

Bei genauerer Betrachtung der Spektren fällt auf, dass es zusätzlich zu den äquidistanten Hauptlinien kleinere Satellitenlinien gibt, die von der isotropen Hyperfeinkopplung des Elektronenspins an ^{13}C -Kernspins herrühren. ^{13}C ist mit einer natürlichen Häufigkeit von 1.1 % auf dem C_{82} -Käfig vorhanden. Da mehrere Satelliten beobachtet werden, müssen die Kohlenstoffatome in mehrere Gruppen gemäß ihren nicht-äquivalenten Positionen und damit auch unterschiedlichen Hyperfeinkopplungen eingeteilt werden. Eine genauere Analyse zeigt, dass es mindestens sieben inäquivalente Gruppen von Kohlenstoffatomen gibt [113]. Dies spiegelt sowohl die geringe Symmetrie des C_{82} -Käfigs als auch die nicht-einheitliche Spindichte-Verteilung auf ihm wider.

6.2 Analyse der g-Tensoren

Untersucht man gefrorene Lösungen der endohedralen Metallofullerene bei tiefen Temperaturen mit Hilfe der gepulsten ESR, findet man asymmetrische Linienformen, die durch Vergleich von X-Band- und W-Band-Daten eindeutig \mathbf{g} -Tensor-Anisotropien zugeschrieben werden können [114,115]. Die zugehörigen Messdaten einschließlich der Analyse werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

6.2.1 Abhängigkeit des Signals von der Probenpräparation

Bevor die Messwerte im Detail diskutiert werden, soll darauf hingewiesen werden, dass die beobachteten Spektren zum Teil stark von der Präparation sowie den Einfrierbedingungen abhängen. Darauf wurde schon in [34] hingewiesen. Die flüssigen Lösungen

müssen durch mehrere Gefrier-Pump-Auftau-Zyklen sorgfältig entgast und anschließend an einer Hochvakuumapparatur zugeschmolzen werden. Ohne dieses Entgasen findet man teilweise nur sehr kleine Signalamplituden.

Das Entgasen insbesondere der W-Band-Proben gestaltete sich wegen der kleinen Abmessungen der W-Band-Röhrchen (Innendurchmesser ca. 0.45 mm) als schwierig. Selbst mit nominell entgasten Proben wurde ein Einfluss der Einfrierbedingungen auf die Spektren festgestellt. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn die flüssigen Proben im warmen Luftstrom eines Heißluftgebläses etwas geschüttelt und dann sofort auf 77 K schockgefroren wurden. Dennoch war teilweise ein breites Hintergrundsignal zu beobachten.

Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts ist in Abb. 6.4 ein Echo-detektiertes ESR-Spektrum des endohedralen Metallofullerens Sc@C_{82} in gefrorener TCB-Lösung bei $T = 20$ K im W-Band dargestellt. Das Spektrum enthält zwei Signalanteile: ein breites Hintergrundsignal und eine eher schmale ESR-Linie bei 33600 G. Zusätzlich erkennt man in Abb. 6.4 sechs scharfe Linien. Diese stammen von Mn^{2+} (Spinzustand $S = 5/2$, $I = 5/2$), das in geringer Konzentration im W-Band-Probenkopf vorhanden ist. Diese sechs Linien können als Markierung zur genauen g -Faktor-Bestimmung benutzt werden.

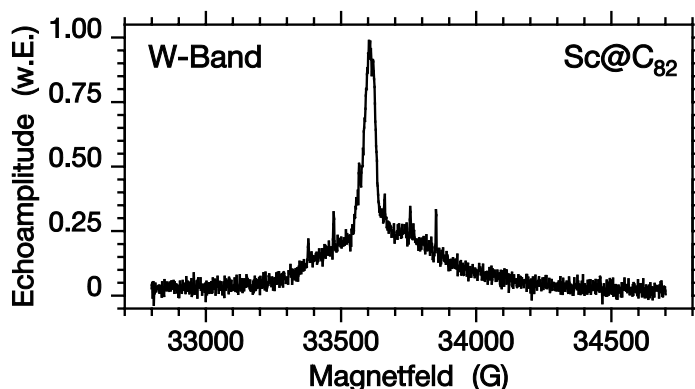


Abbildung 6.4: Echo-detektiertes ESR-Spektrum des endohedralen Metallofullerens Sc@C_{82} in gefrorener TCB-Lösung bei $T = 20$ K im W-Band.

Das breite Hintergrundsignal ist bei 33650 G zentriert und kann durch eine Gaußlinie der Breite 250 G angenähert werden. Interessanterweise konnte ein identisches Hintergrundsignal in einer Y@C_{82} -Probe beobachtet werden, die absichtlich nicht entgast wurde.¹ In dieser Probe war das bekannte „normale“ Signal von Y@C_{82} nicht zu

¹Mit Sc@C_{82} wurde dieser Gegenbeweis nicht durchgeführt, weil davon nur sehr wenig Probenmaterial verfügbar war.

detektieren, sondern nur das 250 G breite Hintergrundsignal.

Das Auftreten des Hintergrundsignals sowohl bei $Sc@C_{82}$ als auch bei $Y@C_{82}$ ist sehr bemerkenswert, bedeutet dies doch, dass dieses Signal nicht von der Art des endohedralen Ions abzuhängen scheint. Diese Vermutung wurde durch Messungen der Relaxationszeiten T_1 und T_2 bestätigt. Dazu wurden Messungen an der $Sc@C_{82}$ -Probe in der Resonanz (bei $B_0 = 33600$ G), wo sowohl das eigentliche $Sc@C_{82}$ -Signal als auch das Hintergrundsignal vorhanden sind, mit dem Hintergrundsignal der nicht-entgasten $Y@C_{82}$ -Probe verglichen.

Man findet bei $Sc@C_{82}$ einen biexponentiellen Zerfall des stimulierten Echos mit zwei Zeitkonstanten $T_1^{(1)} = 9 \mu s$ und $T_1^{(2)} = 103 \mu s$, während die nicht-entgaste $Y@C_{82}$ -Probe einen monoexponentiellen Zerfall mit $T_1 = 13 \mu s$ zeigt. Die kleine Zeitkonstante $T_1^{(1)}$ korrespondiert also offensichtlich mit dem Hintergrund, wohingegen die große Zeitkonstante $T_1^{(2)}$ dem $Sc@C_{82}$ -Signal zuzuordnen ist.

Ähnliche Schlüsse können aus den T_2 -Messungen gezogen werden. Bei $Sc@C_{82}$ beobachtet man in der Resonanz (33600 G) einen biexponentiellen Zerfall mit $T_2^{(1)} = 3.7 \mu s$ und $T_2^{(2)} = 600$ ns; außerhalb der Resonanz, aber noch immer auf dem Hintergrundsignal (33800 G) findet man einen monoexponentiellen Zerfall mit exakt derselben Zeitkonstanten $T_2^{(1)} = 3.7 \mu s$. Die nicht-entgaste $Y@C_{82}$ -Probe wiederum zeigt einen monoexponentiellen Zerfall des Hintergrundsignals mit $T_2 = 4.1 \mu s$.

Die Untersuchungen kann man wie folgt zusammenfassen:

- Das Hintergrundsignal ist unabhängig von der Natur des endohedralen Ions.
- Es zeigt in Relaxationsmessungen deutlich andere Zerfallskonstanten (sowohl T_1 als auch T_2).
- Es tritt insbesondere in der Gegenwart von Luftsauerstoff auf.

Dies legt den Schluss nahe, dass es sich bei dem Hintergrund um Signale von Fulleren-Clustern handelt, die sich besonders leicht in der Gegenwart von Sauerstoff bilden. Durch Agglomeration könnte es auch zu einer Kopplung der Spinzustände auf den C_{82} -Käfigen kommen, was das Verschwinden des normalen $Y@C_{82}$ -Signals in der nicht-entgasten Probe erklären würde. Adsorbiertes O_2 , welches selbst paramagnetisch ist, könnte im Übrigen auch direkt zu dem Hintergrundsignal beitragen.

Ein letzter Punkt, den es festzuhalten gilt, ist die Tatsache, dass die $Sc@C_{82}$ -Probe das Hintergrundsignal trotz sorgfältigen Entgasens zeigte. Dies kann damit erklärt werden, dass die Konzentration von $Sc@C_{82}$ in der Probe sehr niedrig war, was man auch am schlechten Signal/Rausch-Verhältnis in Abb. 6.4 sieht. Ähnlich schwerwiegende Probleme gab es mit den höher konzentrierten Proben von $Y@C_{82}$ und $La@C_{82}$ nicht.

6.2.2 Feldabhängigkeit der Spektren

Sc@C₈₂

Die Diskussion im vorigen Abschnitt hat gezeigt, dass das Hintergrundsignal unabhängig vom endohedralen Ion ist. Das erlaubt die Baseline-Korrektur des W-Band-Spektrums von Sc@C₈₂ mit Hilfe des Spektrums der nicht-entgasten Y@C₈₂-Probe. Das Resultat ist in Abb. 6.5, unten, dargestellt. Darüber ist in derselben Abbildung das X-Band-Spektrum ohne Baseline-Korrektur gezeichnet.

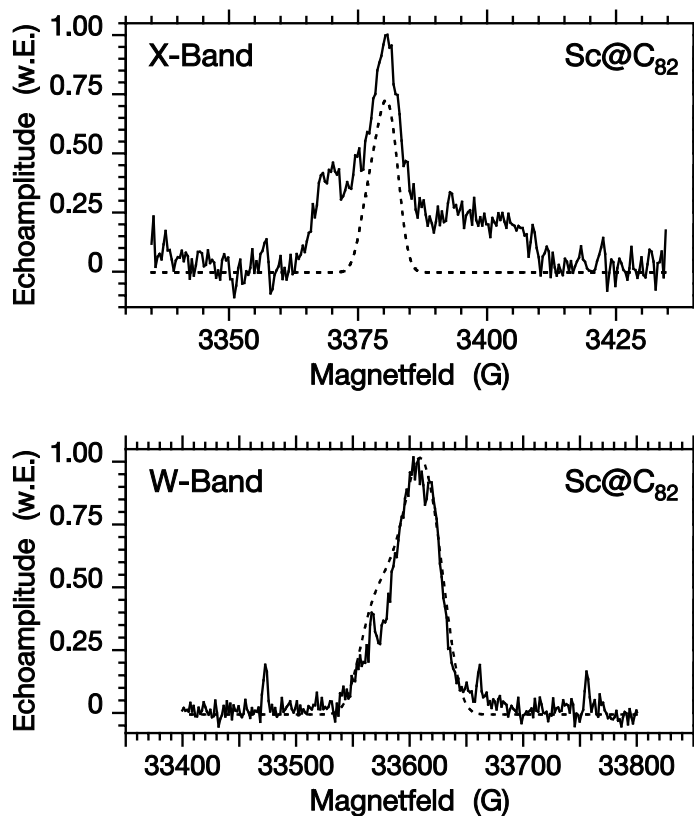


Abbildung 6.5: Vergleich der Echo-detektierten ESR-Spektren des endohedralen Metallofullerens Sc@C₈₂ in gefrorener TCB-Lösung bei $T = 20$ K im X-Band (oben) bzw. im W-Band (unten). Das W-Band-Spektrum ist vom Hintergrundsignal befreit; die inneren vier Mn²⁺-Linien dienen der g -Faktor-Bestimmung. Das gemessene Spektrum ist mit einer durchgezogenen Linie dargestellt; die Simulation mit den Hauptwerten aus Tab. 6.3 ist gestrichelt.

Die gestrichelt eingezeichneten Simulationen wurden mit dem Programm *Simfonia* von Bruker berechnet. Aus dem W-Band-Spektrum ergeben sich die Hauptwerte des g -Tensors zu: $g_X^{\text{Sc}} = 2.0050$, $g_Y^{\text{Sc}} = 2.0018$, $g_Z^{\text{Sc}} = 2.0003$. Das X-Band-Spektrum hingegen

zeigt keine ausgeprägte \mathbf{g} -Anisotropie, was hauptsächlich daran liegt, dass im X-Band die Linienverbreiterung auf Grund des \mathbf{g} -Tensors um einen Faktor zehn kleiner als im W-Band ist. Zudem ist im X-Band-Spektrum noch das Hintergrundsignal präsent, und das Signal/Rausch-Verhältnis ist wegen der geringen Konzentration der Probe eher schlecht.

Trotzdem wurde mit den aus den W-Band-Daten erhaltenen \mathbf{g} -Hauptwerten ein Spektrum simuliert und in Abb. 6.5 eingezeichnet. Man sieht, dass nur der zentrale Bereich des Spektrums wirklich von $Sc@C_{82}$ stammt und dass dessen Breite durch den zu Grunde gelegten \mathbf{g} -Tensor gut wiedergegeben wird.

$Y@C_{82}$

Bei $Y@C_{82}$ ist die Situation viel günstiger. Die Hyperfeinkopplung ist eher klein (siehe Tab. 6.2), und der Kernspin von ^{89}Y ist $I = 1/2$. Auf der anderen Seite ist die \mathbf{g} -Tensor-Anisotropie größer, was zu charakteristischen \mathbf{g} -Tensor-Pulverspektren sowohl im X-Band als auch im W-Band führt (siehe Abb. 6.6).

Die beobachteten Pulverspektren sind typisch für einen axialsymmetrischen \mathbf{g} -Tensor. Die Hauptwerte können leicht bestimmt werden zu: $g_X^Y = g_Y^Y = g_{\perp}^Y = 2.0022$, $g_Z^Y = g_{\parallel}^Y = 1.9967$. Aus dem besser aufgelösten W-Band-Spektrum kann die obere Grenze für eine eventuell vorhandene Abweichung von der Axialsymmetrie zu $g_X^Y - g_Y^Y < 0.0002$ abgeschätzt werden. Da diese sehr klein ist, wird im Folgenden der \mathbf{g} -Tensor von $Y@C_{82}$ als axialsymmetrisch behandelt.

Betrachtet man das W-Band-Spektrum genauer, so fallen kleine Abweichungen der Messdaten zu der Simulation in der Nähe von g_{\perp} und g_{\parallel} auf. Da das Magnetfeldspektrum mit einer Zwei-Puls-Sequenz aufgenommen wurde, wäre prinzipiell das Auftreten von Echomodulationen möglich. Jedoch haben auch Messungen mit verschiedenen Pulsabständen immer diese „Dellen“ gezeigt. Außerdem wurden keinesfalls Echomodulationen mit Modulationstiefen im Bereich von einigen zehn Prozent beobachtet.

Eine andere Erklärung könnte mit dem Modell zweier verschiedener \mathbf{g} -Tensoren gegeben werden. Aus den Messungen in der flüssigen Phase ist jedoch bekannt, dass es nur einen isotropen g -Faktor gibt. Sollten zwei Spezies mit verschiedenen \mathbf{g} -Tensoren existieren, deren Spektren sich überlagern, so müssten die \mathbf{g} -Tensoren zufällig dieselbe Spur, aber unterschiedliche Anisotropien aufweisen.

Die „Dellen“ können auch mit der unterschiedlichen Präparation der X-Band- und der W-Band-Probe zusammenhängen, da im X-Band-Spektrum ähnliche Effekte nicht beobachtet wurden. Es ist daher vernünftig, zumindest für die X-Band-Messungen von nur einem axialsymmetrischen \mathbf{g} -Tensor auszugehen.

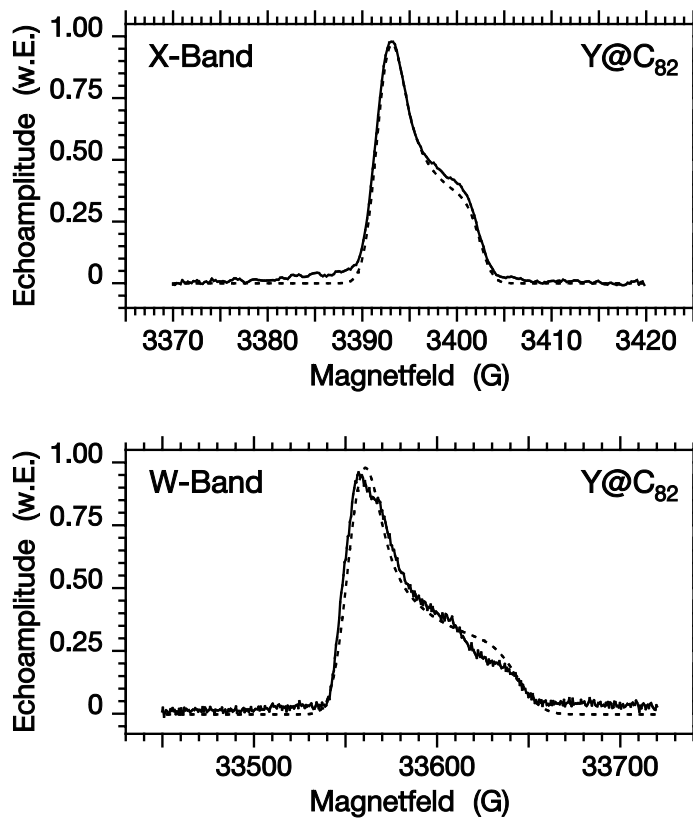


Abbildung 6.6: Vergleich der Echo-detektierten ESR-Spektren des endohedralen Metallofullerens $Y@C_{82}$ in gefrorener TCB-Lösung bei $T = 20$ K im X-Band (oben) bzw. im W-Band (unten). Das gemessene Spektrum ist mit einer durchgezogenen Linie dargestellt; die Simulation mit den Hauptwerten aus Tab. 6.3 ist gestrichelt.

$La@C_{82}$

Wie bei $Sc@C_{82}$ kann der g -Tensor von $La@C_{82}$ nur aus dem W-Band-Spektrum bestimmt werden. In Abb. 6.7 sind zum Vergleich die X-Band- und W-Band-Spektren dargestellt.

Man findet anders als bei $Y@C_{82}$ eindeutig drei verschiedene Hauptwerte: $g_X^{La} = 2.0050$, $g_Y^{La} = 2.0028$, $g_Z^{La} = 1.9980$. Simuliert man mit diesen Werten auch das X-Band-Spektrum, erhält man zwar die richtige Linienbreite, jedoch keine perfekte Übereinstimmung der Linienform. Dabei muss beachtet werden, dass bei 9.5 GHz die g -Anisotropie nicht mehr wie bei 94 GHz um eine Größenordnung größer ist als die Hyperfein-Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und dem Kernspin $I = 7/2$.

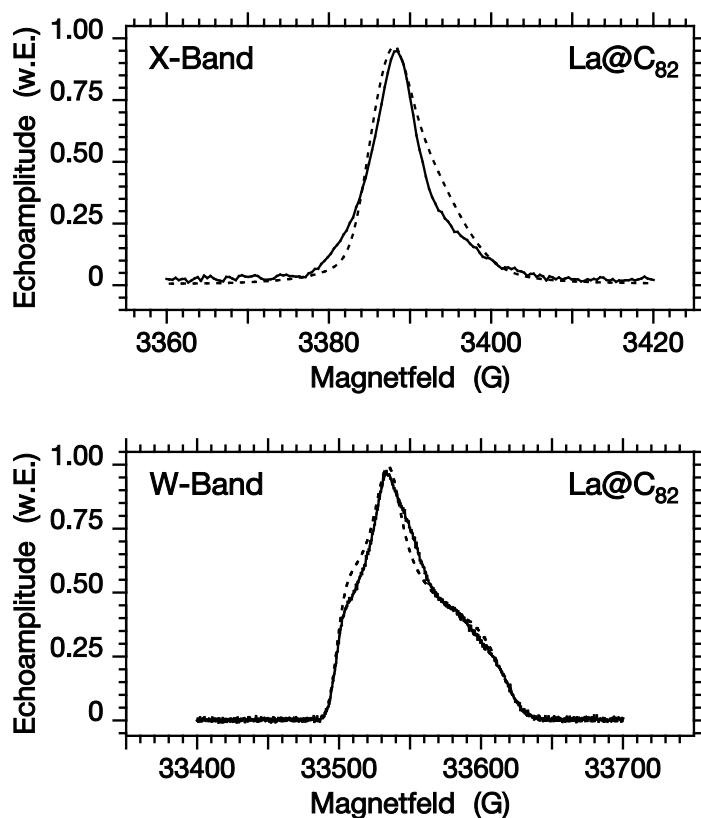


Abbildung 6.7: Vergleich der Echo-detektierten ESR-Spektren des endohedralen Metallofullerens $La@C_{82}$ in gefrorener TCB-Lösung bei $T = 20$ K im X-Band (oben) bzw. im W-Band (unten). Das gemessene Spektrum ist mit einer durchgezogenen Linie dargestellt; die Simulation mit den Hauptwerten aus Tab. 6.3 ist gestrichelt.

Vergleich der verschiedenen g -Tensoren

Die aus den Magnetfeldspektren ermittelten Hauptwerte der g -Tensoren und Anisotropien für die endohedralen Metallofullerene sind in Tab. 6.3 zusammengefasst.

Substanz	g_X	g_Y	g_Z	g_{iso}	$\Delta g = g_Z - g_{iso}$	$\eta = \frac{g_X - g_Y}{g_Z}$
$^{45}Sc@C_{82}$	2.0050	2.0018	2.0003	2.0024	-0.0021	0.0016
$^{89}Y@C_{82}$	2.0022	2.0022	1.9967	2.0004	-0.0037	< 0.0001
$^{139}La@C_{82}$	2.0050	2.0028	1.9980	2.0019	-0.0039	0.0011

Tabelle 6.3: Hauptwerte und Anisotropien der g -Tensoren für die endohedralen Metallofullerene $M@C_{82}$ ($M = Sc, Y, La$)

In der Literatur wurden verschiedene Abschätzungen der \mathbf{g} -Anisotropien aus Spinrelaxationsdaten genannt [105, 116, 117]. Die Daten der vorliegenden Arbeit stimmen mit dem von Rübsam *et al.* für La@C₈₂ angegebenen \mathbf{g} -Tensor [117] überein.

Im Vergleich der drei unterschiedlichen Metallofullerene fällt eine systematische Zunahme der \mathbf{g} -Anisotropie mit zunehmender Atommasse des endohedralen Ions in der Reihenfolge Sc, Y, La auf. Dies wird dem so genannten Schwer-Atom-Effekt zugeschrieben, der für eine mit der vierten Potenz der Kernladungszahl Z ansteigende Spin-Bahn-Kopplung sorgt.

Abschließend soll erwähnt werden, dass in den Simulationen zur Bestimmung der \mathbf{g} -Tensoren von Tab. 6.3 auch anisotrope Hyperfeinkopplungen berücksichtigt wurden. Entsprechende Versuche, wobei die Hyperfein-Anisotropien mit etwa den halben isotropen Werten angesetzt wurden, konnten jedoch die gemessenen Linienformen, besonders an den Kanten der Spektren, nur unzureichend wiedergeben. Man erreicht eine wesentlich bessere Übereinstimmung, wenn die Pulverspektren mit Gaußlinien gefaltet werden. Deren Breiten betragen für die X-Band-Daten 2.0–2.5 G und für die W-Band-Daten 10–20 G. Da diese Linienbreiten vom X-Band zum W-Band zunehmen und sie die Hyperfein-Verbreiterung übersteigen, könnte dieser Effekt von einer Verteilung von \mathbf{g} -Tensoren herrühren, die in Folge der unterschiedlichen lokalen Umgebung der M@C₈₂-Moleküle in der gefrorenen Lösung leicht variierende Hauptwerte aufweisen.

6.3 Analyse der Hyperfein-Wechselwirkung

In diesem Kapitel werden systematische Untersuchungen der Hyperfein-Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin auf dem Fulleren und dem Kernspin des endohedralen Ions vorgestellt, wobei das Interesse hauptsächlich auf die Anisotropie der Wechselwirkung gerichtet ist [114]. Da die Larmorfrequenzen von ⁸⁹Y und ¹³⁹La im X-Band ziemlich klein sind (0.73324 MHz bzw. 2.1215 MHz bei $B_0 = 3500$ G [118]), wurde die Methode der Elektronenspinecho-Enveloppenmodulation (ESEEM) angewandt (vgl. Kap. 1.4.1). ESEEM eignet sich besser für Kernspins mit kleinen Larmorfrequenzen, während ENDOR Vorteile bietet, wenn Kernspins mit großen Larmorfrequenzen wie z. B. Protonen zu spektroskopieren sind.

6.3.1 Echomodulation von La@C₈₂

Bei La@C₈₂ wurde die anisotrope Hyperfein-Wechselwirkung mit der Hahn-Echo-Sequenz (vgl. Abb. 1.5, oben) untersucht. Der Zeitverlauf der Echoamplitude als

Funktion des Zwischenpulsabstandes τ ist in Abb. 6.8, oben, dargestellt. Nach Subtraktion eines monoexponentiellen Zerfalls wurde das Zeitsignal fouriertransformiert (siehe Abb. 6.8, unten). Zur Analyse des Spektrums sind die Larmorfrequenzen von ^{139}La und ^1H mit eingezeichnet.

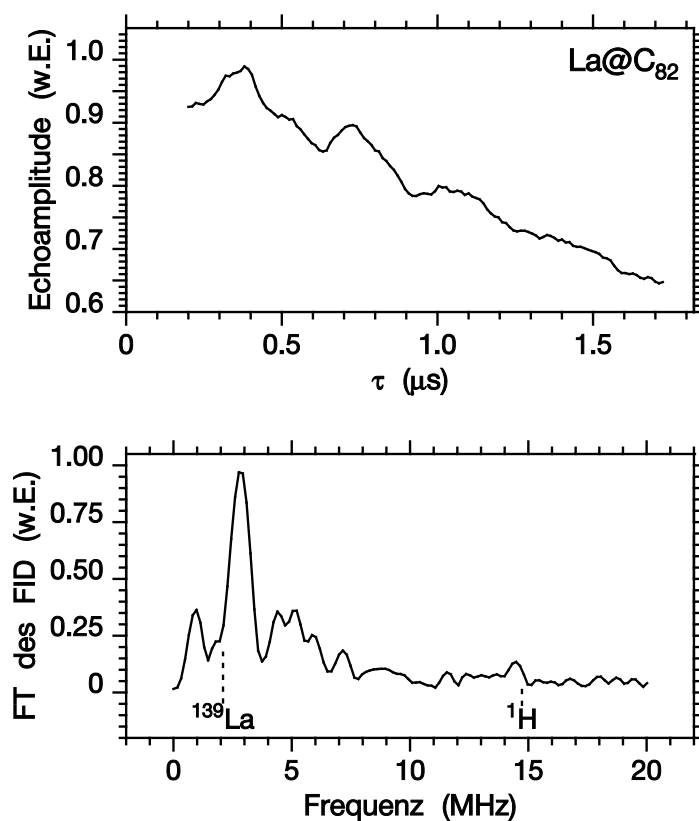


Abbildung 6.8: Modulation des Hahn-Echos von $\text{La}@C_{82}$ in gefrorener TCB-Lösung bei $T = 10\text{ K}$ im X-Band. Oben: Zeitsignal, unten: Fouriertransformierte nach Korrektur des Signalzerfalls. Die Larmorfrequenzen von ^{139}La und ^1H sind mit eingezeichnet.

Da in der schockgefrorenen TCB-Lösung die $\text{La}@C_{82}$ -Moleküle nicht ausgerichtet sind, kann man keine scharfen Linien im Spektrum erwarten. Man erhält vielmehr eine Verteilung von Linien über eine Breite von mehreren MHz, die nur schwer zu interpretieren ist. Sowohl die isotropen und anisotropen Beiträge der Hyperfein-Wechselwirkung als auch die Kernquadrupol-Wechselwirkung des Kernspins $I = 7/2$ müssen bei der Interpretation berücksichtigt werden, und schließlich ist eine Pulvermittelung durchzuführen.

Man kann aus Abb. 6.8 ablesen, dass sich das Spektrum bis etwa 9 MHz erstreckt. Daher soll der Versuch unternommen werden, unter der Annahme eines

axialsymmetrischen Hyperfeinkopplungstensors dessen Anisotropie abzuschätzen. Mit Hilfe der Gln. (1.9) und (1.63) sowie unter Vernachlässigung der Kernquadrupol-Wechselwirkung erhält man $A_{\parallel}^{\text{La}}/(2\pi) \approx 8$ MHz. Diese Abschätzung kann aber nur ein Anhaltspunkt für die Größenordnung der Anisotropie sein. Immerhin wäre sie damit größer als die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante $A_{\text{iso}}^{\text{La}}/(2\pi) = 3.22$ MHz. Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, dass es im Spektrum noch ein kleines Signal bei der Larmorfrequenz der Protonen von 14.7 MHz gibt. Dieses wird schwachen Hyperfeinkopplungen des Elektronenspins an Protonen der umgebenden Lösungsmittelmoleküle zugeordnet, weil $\text{La}@C_{82}$ selbst keine Protonen enthält. Somit hat dieser Signalbeitrag auch keinen Einfluss auf die zuvor diskutierte Hyperfeinkopplung an den La-Kernspin.

6.3.2 Echomodulation von $\text{Y}@C_{82}$

Aus den ESEEM-Spektren von $\text{La}@C_{82}$ konnten wegen der großen Zahl an Parametern, die zu berücksichtigen sind, nur wenig quantitative Informationen gewonnen werden, und eine ähnliche Situation ist auch für $\text{Sc}@C_{82}$ zu erwarten. Hingegen sollten sich die Untersuchungen für $\text{Y}@C_{82}$ als einfacher gestalten:

- ^{89}Y hat einen Kernspin von $I = 1/2$, weshalb es keine Kernquadrupol-Wechselwirkung gibt.
- Der \mathbf{g} -Tensor von $\text{Y}@C_{82}$ ist axialsymmetrisch.
- Die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante $A_{\text{iso}}^{\text{Y}}$ ist die kleinste der drei untersuchten Metallofullerene.

Relative Orientierung von \mathbf{A} - und \mathbf{g} -Tensor

Mit der Drei-Puls-Sequenz des stimulierten Echos (siehe Abb. 1.5, unten) wurden ESEEM-Experimente an $\text{Y}@C_{82}$ durchgeführt. Dabei wurden $\pi/2$ -Pulse der Länge 100 ns verwendet. Durch diese weichen Pulse erreicht man, dass die Pulsanregung selektiv für einen schmalen spektralen Bereich des Magnetfeldspektrums ist, der einer bestimmten Orientierung der Symmetrieachse des \mathbf{g} -Tensors in Bezug auf das externe Magnetfeld entspricht. Auf diese Weise kann eine spezifische Orientierung der $\text{Y}@C_{82}$ -Moleküle ausgewählt werden. Die zugehörigen experimentellen Daten zeigt Abb. 6.9. Oben ist das schon bekannte Magnetfeldspektrum dargestellt. Drei spektrale Positionen sind darin mit Pfeilen markiert, die den Orientierungen g_{\parallel} , g_{zw} und g_{\perp} mit

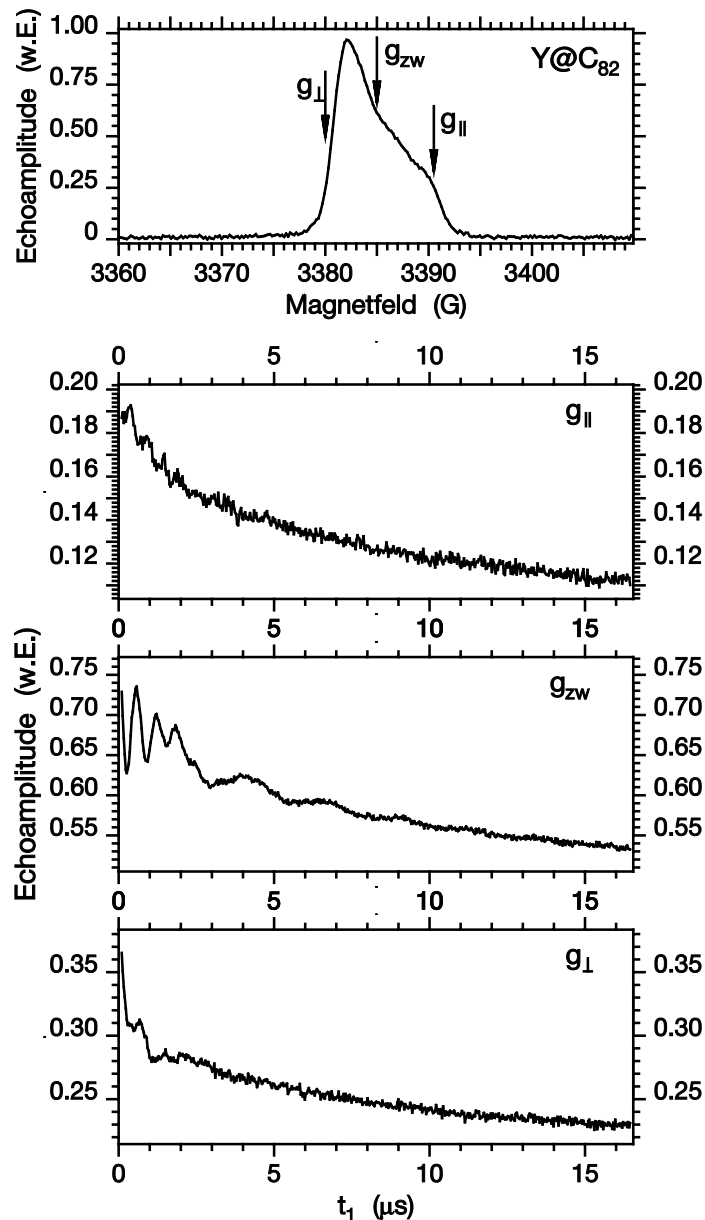


Abbildung 6.9: Modulation des stimulierten Echos von $Y@C_{82}$ in gefrorener TCB-Lösung bei $T = 10$ K im X-Band für drei verschiedene spektrale Positionen g_{\parallel} , g_{zw} und g_{\perp} mit $g_{\parallel} < g_{zw} < g_{\perp}$. Im Magnetfeldspektrum (oben) sind die gewählten Werte markiert. Die zu g_{\parallel} bzw. g_{\perp} gehörenden Zeitsignale zeigen eine deutlich kleinere Modulationstiefe als das Signal bei g_{zw} . Die Anregung der Elektronenspins geschah mit weichen MW-Pulsen entsprechend einer geringen spektralen Breite.

$g_{\parallel} < g_{zw} < g_{\perp}$ entsprechen. Darunter sind die zugehörigen ESEEM-Zeitsignale zu sehen. Die beobachtete Modulationstiefe ist für die Orientierungen g_{\parallel} und g_{\perp} am gering-

sten; hier liegt jeweils eine Hauptachse des \mathbf{g} -Tensors parallel zum äußeren Magnetfeld. Dagegen ist die Modulation für g_{zw} stark ausgeprägt.

Es ist eine notwendige Bedingung für das Auftreten von ESEEM, dass die Quantisierungsachsen von Elektronen- und Kernspins nicht zusammenfallen (vgl. Kap. 1.4.1), d. h. die Nichtdiagonalelemente des \mathbf{A} -Tensors sind unverzichtbar. Daher korrespondiert g_{zw} mit einer Orientierung des Moleküls, die sowohl zwischen den \mathbf{g} -Hauptachsen als auch zwischen den \mathbf{A} -Hauptachsen liegt. Zusammen mit der Beobachtung, dass bei g_{\parallel} und g_{\perp} die Modulationen fast verschwinden, führt dies zu dem Schluss, dass die Hauptachsen des \mathbf{g} -Tensors und des \mathbf{A} -Tensors von Y@C_{82} ungefähr parallel zueinander sind.

Hauptwerte des \mathbf{A} -Tensors

Zur Bestimmung der Hauptwerte des \mathbf{A} -Tensors wurde die Vier-Puls-Sequenz in Abb. 1.6 für das DEFENCE-Experiment angewandt (siehe Kap. 1.4.3), die die Rekonstruktion von breiten Hyperfeinspektren ohne Totzeitprobleme erlaubt. Das äußere Magnetfeld entsprach der Position g_{zw} , bei der die größte Modulationstiefe beobachtet werden konnte. Da die Modulationen von den Pulsabständen τ und t_1 abhängen, mussten in Vorversuchen geeignete Werte für diese Parameter gefunden werden. Schließlich wurde $t_1 = 5 \mu\text{s}$ gewählt und τ von 400 ns bis 900 ns variiert. Die Zeitsignale wurden als Funktion von t_2 aufgenommen, welches von 1 μs bis 9 μs inkrementiert wurde. Nach Fouriertransformation erhält man die in Abb. 6.10 dargestellten Betragsspektren.

Wie man sieht, variieren die spektralen Anteile mit τ . Die größten Aufspaltungen werden für $\tau = 900$ ns beobachtet. Daher soll dieses Spektrum im Folgenden genauer betrachtet werden (siehe Abb. 6.11).

Berücksichtigt man, dass negative Frequenzen zurückgefaltet werden, erkennt man zwei Paare von Linien, die symmetrisch zur Larmorfrequenz $\omega_0^Y/(2\pi) = 0.73$ MHz liegen und in deren Umgebungen sich weitere spektrale Anteile finden [119]. Aus dem Abstand der maximalen Aufspaltungen können die Hauptwerte des \mathbf{A} -Tensors ermittelt werden, für den Axialsymmetrie vorausgesetzt wird. Mit den Bezeichnungen der Gln. (1.9) und (1.63) erhält man:

$$A_{\text{iso}}^Y/(2\pi) = 1.3 \text{ MHz} ; A_{\parallel}^Y/(2\pi) = 0.8 \text{ MHz} \quad (6.1)$$

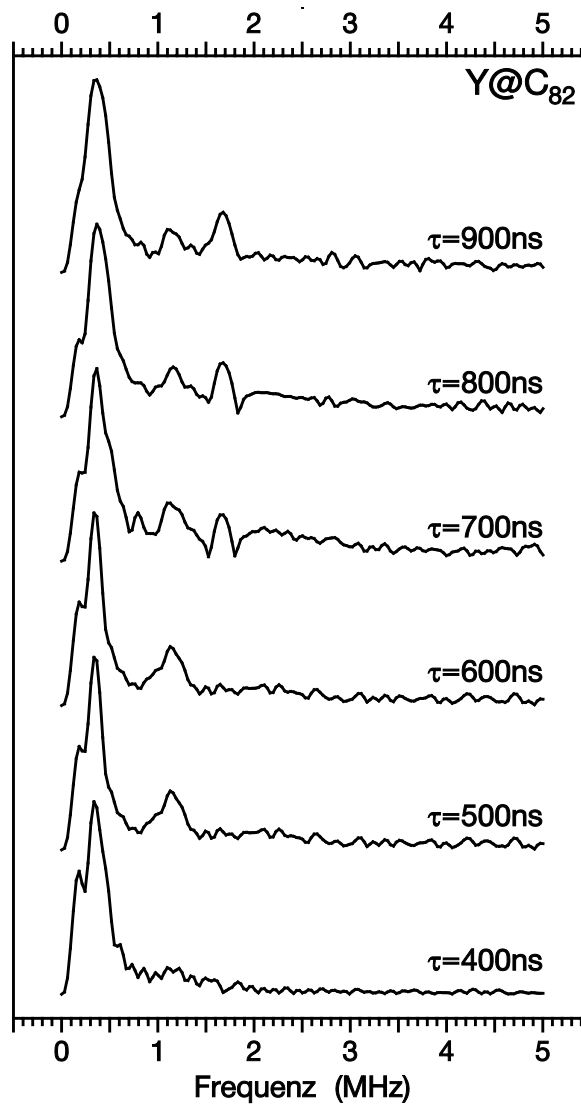


Abbildung 6.10: DEFENCE-Spektren von $Y@C_{82}$ in gefrorener TCB-Lösung bei $T = 10$ K im X-Band; der Pulsabstand τ wurde variiert.

oder kompakt in dem Hauptachsensystem des \mathbf{A} -Tensors

$$\mathbf{A}^Y/(2\pi) = \begin{pmatrix} 0.9 & 0 & 0 \\ 0 & 0.9 & 0 \\ 0 & 0 & 2.1 \end{pmatrix} \text{ MHz.} \quad (6.2)$$

Damit fügt sich der isotrope A_{iso}^Y -Wert aus den CW-ESR-Messungen (siehe Tab. 6.2) sehr gut in die Ergebnisse der gepulsten ESR ein.

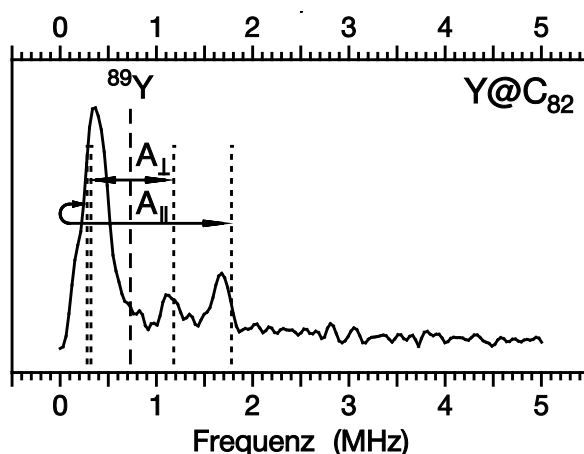


Abbildung 6.11: Analyse der DEFENCE-Spektrums von Y@C₈₂ mit $\tau = 900$ ns (siehe auch Abb. 6.10). Unter Berücksichtigung der Rückfaltung negativer Frequenzen erkennt man zwei Paare von Linien, die symmetrisch zur Larmorfrequenz von ⁸⁹Y liegen.

6.4 Diskussion

Die **g**-Tensoren der endohedralen Metallofullerene M@C₈₂ (M = Sc, Y, La) konnten durch eine kombinierte Analyse von Elektronenspin-echo-Spektren in X-Band und W-Band bestimmt werden. Für Y@C₈₂ erhält man einen axialsymmetrischen **g**-Tensor, wohingegen die beiden anderen untersuchten Systeme jeweils drei verschiedene **g**-Hauptwerte aufweisen. Weiterhin beobachtet man eine Zunahme der **g**-Anisotropie in der Reihenfolge Sc, Y, La, also mit steigender Atomzahl des endohedralen Ions. Dies wird auf eine Zunahme der Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt, die wiederum die starke Beimischung von Orbitalen des eingeschlossenen Ions zur elektronischen Wellenfunktion dieser Fulleren-Radikale beweist. Dieser Befund unterstützt die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen, die eine Bindung des endohedralen Ions außerhalb des Käfigzentrums in der Nähe der Fullerenwand vorhersagen.

Mit ESEEM-Techniken wurde die anisotrope Hyperfein-Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin des endohedralen Ions untersucht. Da nur unorientierte Proben zur Verfügung standen, gestaltete sich die Auswertung der Pulverspektren als schwierig. Im Falle von Y@C₈₂ konnten die DEFENCE-Spektren mit einem axialsymmetrischen **A**-Tensor erklärt und dessen Hauptwerte ermittelt werden. Zudem gelang es, die relative Lage von **A**- und **g**-Tensor zu bestimmen: Ihre Achsen sind parallel zueinander orientiert.

Kapitel 7

Endohedrales Fulleren N@C₆₀

Das endohedrale Fulleren N@C₆₀ ist das erste System überhaupt, bei dem ein reaktives Atom – nämlich Stickstoff – stabil in ein Fulleren eingeschlossen werden konnte [120]. Im Gegensatz zu den endohedralen Metallofullerenen, die in Kap. 6 ausführlich behandelt werden, kommt es bei N@C₆₀ weder zu einem Ladungsübertrag noch zu einer festen Anbindung des Stickstoffatoms an den Käfig; das N-Atom befindet sich vielmehr im Zentrum des Fulleren (siehe Abb. 7.1).

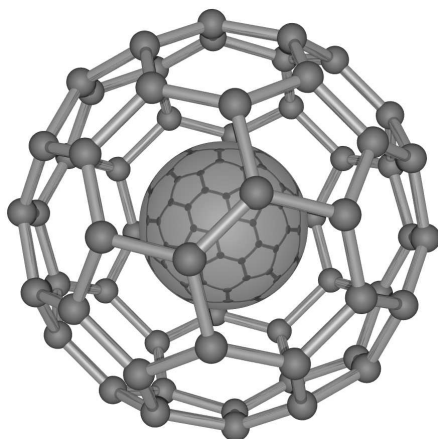


Abbildung 7.1: Strukturmodell des endohedralen Fulleren N@C₆₀. Um ins Innere des Fulleren sehen zu können, wurden die Kohlenstoffatome im Vergleich zum Stickstoffatom verkleinert gezeichnet.

Wie in einem freien Stickstoffatom bilden die drei jeweils einfach besetzten 2p-Orbitale den auf dem endohedralen Atom lokalisierten Quartett-Grundzustand $^4S_{3/2}$ mit Spin $S = 3/2$, der durch das C₆₀-Molekül nahezu perfekt von der Außenwelt abgeschirmt ist [121, 122]. Die optimale Situation zweier getrennter Gebilde – hier das paramagnetische Stickstoffatom, dort der umgebende Fullerenkäfig – macht N@C₆₀ zu einem außergewöhnlichen System für ESR-Untersuchungen [123, 124].

Es ist ein wesentliches Ziel, die elektronische Struktur und die Dynamik des mole-

kularen Systems zu erforschen. In der vorliegenden Arbeit wurden Festkörperproben von $N@C_{60}$ in C_{60} untersucht, bei denen das endohedrale Fulleren genau wie ein leerer Käfig an den üblichen Gitterplätzen im C_{60} -Kristall eingebaut wird. Auf diese Weise besitzt man mit dem paramagnetischen Stickstoffatom an definierten Orten im C_{60} -Kristall eine Sonde, um die Symmetrie des Fulleren selbst und die seiner Umgebung zu erforschen. Der Quartett-Zustand des N-Atoms reagiert dabei sehr empfindlich auf eine Änderung der Symmetrie, wie sie beispielsweise beim Phasenübergang in polykristallinem C_{60} auftritt.

7.1 Untersuchung der Hyperfeinkopplung

7.1.1 Probenpräparation

Die endohedralen Fullerene $^{14}N@C_{60}$ und $^{15}N@C_{60}$ wurden am Berliner Hahn-Meitner-Institut in der Arbeitsgruppe von A. Weidinger hergestellt. Dabei wurde das Verfahren der Ionen-Implantation verwendet. Man dampft C_{60} kontinuierlich auf ein Substrat auf und beschießt dieses gleichzeitig mit einem Ionenstrahl des gewünschten Stickstoffisotops. Danach wird das Material in Toluol oder CS_2 gelöst und gefiltert sowie chromatographisch getrennt. Auf diese Weise erhält man $N@C_{60}$ etwa in Konzentrationen von 10^{-5} bis 10^{-4} , bezogen auf leere C_{60} -Moleküle. Mit Hilfe von chromatographischen Methoden können die endohedralen Fullerene anschließend noch angereichert werden. Die HPLC-Reinigung wurde an der TH Darmstadt in der Arbeitsgruppe von K.-P. Dinse durchgeführt.

Zur Herstellung der ESR-Proben wurde das $N@C_{60}/C_{60}$ -Pulver zunächst mehrere Stunden lang bei $90^\circ C$ erhitzt, um es von Lösungsmittelresten zu befreien. Dann wurden die Probenröhrchen an einer Hochvakuumapparatur ($p \approx 10^{-5}$ mbar) zugeschmolzen.

7.1.2 CW-ESR-Spektren und Termschemata

Die in C_{60} verdünnten Festkörperproben von $N@C_{60}$ zeigen je nach Stickstoffisotop ein hyperfeinaufgespaltenes Drei-Linien- (^{14}N) bzw. Zwei-Linien-Spektrum (^{15}N), wie in Abb. 7.2 zu sehen ist. Die gezeigten Beispiele wurden im W-Band (94 GHz) bei Raumtemperatur aufgenommen.

Aus den Abständen der Linien können die Hyperfeinkopplungskonstanten A_{iso} bestimmt werden. Diese betragen bei Raumtemperatur $^{14}A_{iso}/(2\pi) = 15.92$ MHz bzw. $^{15}A_{iso}/(2\pi) = 22.23$ MHz (vgl. auch Tab. 7.1). Damit sind sie um etwa 50 % größer als

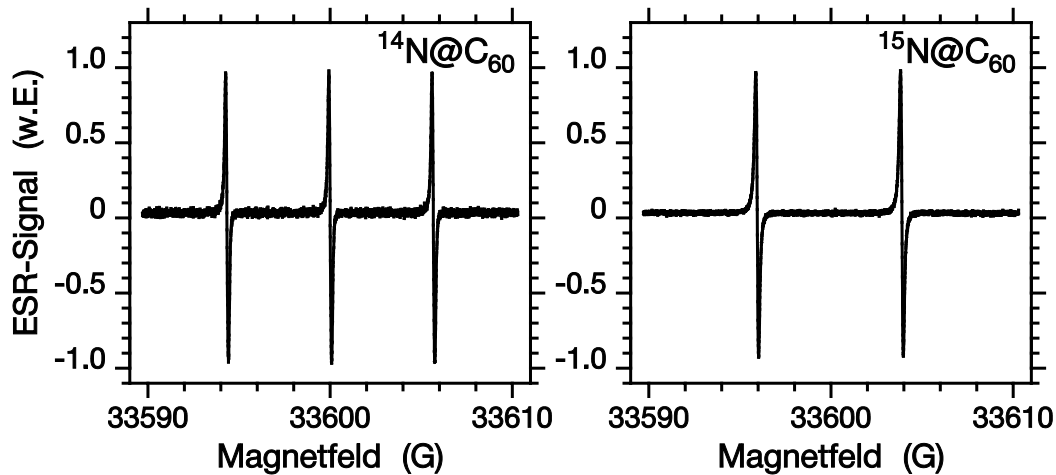


Abbildung 7.2: CW-ESR-Spektren von Festkörperproben der endohedralen Fullerene $N@C_{60}$ in C_{60} bei Raumtemperatur im W-Band. Links: $^{14}N@C_{60}$; rechts: $^{15}N@C_{60}$.

für ein Stickstoffatom im Vakuum ($^{14}A_{\text{vac}}/(2\pi) = 10.45 \text{ MHz}$ [125]). Absolut gesehen ist die Hyperfeinkopplungskonstante für den Grundzustand des Stickstoffatoms ohnehin sehr klein (für den Fall einer nicht-relativistischen L - S -Kopplung würde man den Wert null erwarten), wohingegen die untersten angeregten Zustände eine wesentlich größere Hyperfein-Wechselwirkung zeigen [126]. Daher kann eine leichte Beimischung angeregter Zustände auf Grund der Wechselwirkung mit dem umgebenden C_{60} -Käfig die 50%ige Zunahme der Hyperfeinkopplungskonstante von Stickstoff erklären.

Den ESR-Spektren von Abb. 7.2 liegen die Termschemata nach Abb. 7.3 zu Grunde. Während die Größe der elektronischen Zeeman-Wechselwirkung darin nicht maßstäblich wiedergegeben wird, sind die Kern-Zeeman-Wechselwirkung und die isotrope Hyperfein-Wechselwirkung relativ zueinander vergleichbar. Es wurden Bedingungen angenommen, wie sie im W-Band bei $B_0 = 33600 \text{ G}$ gelten.

Zu jedem M_I -Wert gibt es drei ESR-Übergänge, die im Falle verschwindender Nullfeldaufspaltung zusammenfallen. Eine genaue Analyse der Spektren aus Abb. 7.2 zeigt, dass zusätzlich zu den lorentzförmigen Linien der Breite $\Delta B_{\text{pp}} = 0.15 \text{ G}$ ein zweiter Beitrag der Breite 0.40 G vorhanden ist. Dieser wird darauf zurückgeführt, dass die Ikosaeder-Symmetrie des C_{60} -Moleküls auf Grund von Unordnungen im Festkörper leicht gestört ist, sodass die Nullfeldaufspaltung des $S = 3/2$ -Systems einen kleinen, aber endlichen Wert annimmt. Dadurch ist die Entartung der drei ESR-Übergänge aufgehoben, und die Beiträge des zentralen Überganges $M_S = +1/2 \leftrightarrow M'_S = -1/2$ (E_M) bzw. der Satellitenübergänge $M_S = \pm 3/2 \leftrightarrow M'_S = \pm 1/2$ (E_Q) können voneinander getrennt werden, wie experimentell in Kap. 7.2.2 gezeigt wird.

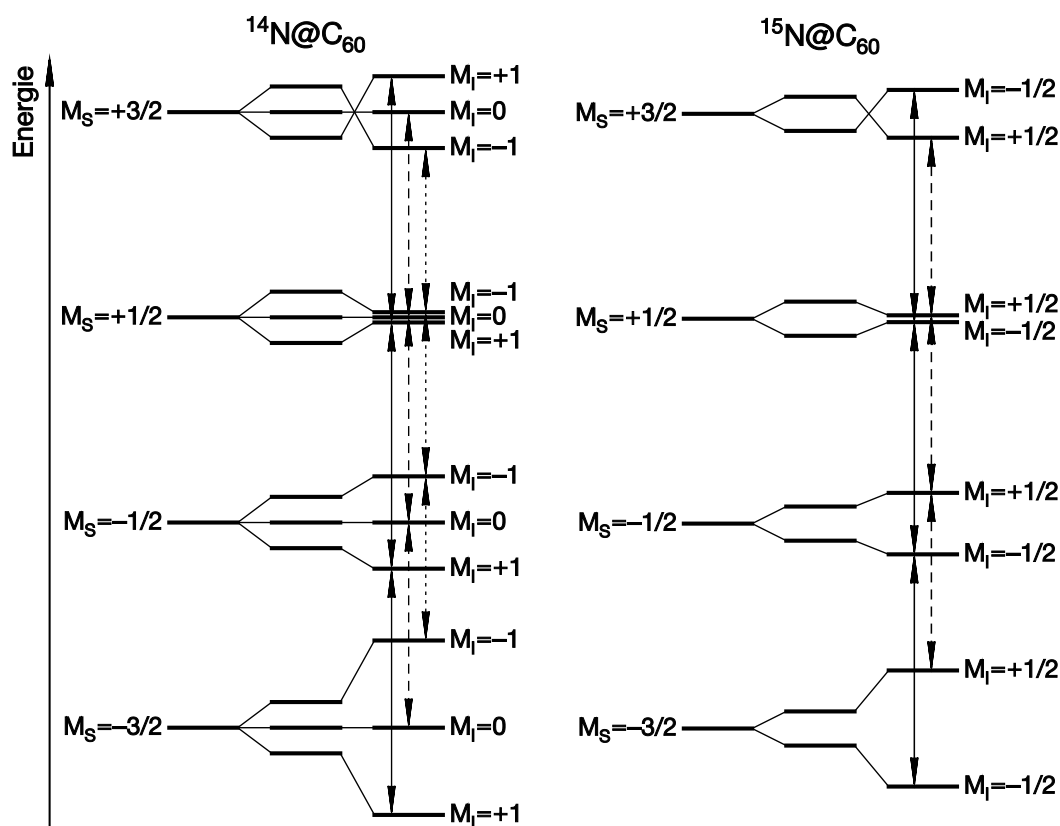


Abbildung 7.3: Termschemata der endohedralen Fullerene $^{14}\text{N}@C_{60}$ (links) und $^{15}\text{N}@C_{60}$ (rechts). Von links nach rechts sind die Aufspaltungen und Verschiebungen der Niveaus auf Grund der elektronischen Zeeman-Wechselwirkung, der Kern-Zeeman-Wechselwirkung und der isotropen Hyperfein-Wechselwirkung dargestellt. Die Größe der elektronischen Zeeman-Wechselwirkung ist nicht maßstäblich wiedergegeben. Für die Kern-Zeeman-Wechselwirkung und die isotrope Hyperfein-Wechselwirkung wurden folgende Werte verwendet: $^{14}\omega_0/(2\pi) = 10.34$ MHz, $^{14}A_{\text{iso}}/(2\pi) = 15.92$ MHz, $^{15}\omega_0/(2\pi) = -14.51$ MHz, $^{15}A_{\text{iso}}/(2\pi) = -22.23$ MHz. Dies entspricht den Verhältnissen im W-Band ($B_0 = 33600$ G) und bei Raumtemperatur. Die erlaubten ESR-Übergänge sind ebenfalls mit eingezeichnet. Die drei Übergänge mit derselben Strichform fallen bei verschwindender Nullfeldaufspaltung jeweils zusammen.

7.1.3 Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinkopplung

Experimentelle Beobachtung

Die Abstände der Linien der hyperfeinaufgespaltenen ESR-Spektren (vgl. Abb. 7.2) sind durch die Hyperfeinkopplungskonstanten A_{iso} gegeben. Variiert man die Temperatur, so stellt man eine Zunahme von A_{iso} mit steigender Temperatur fest, wie

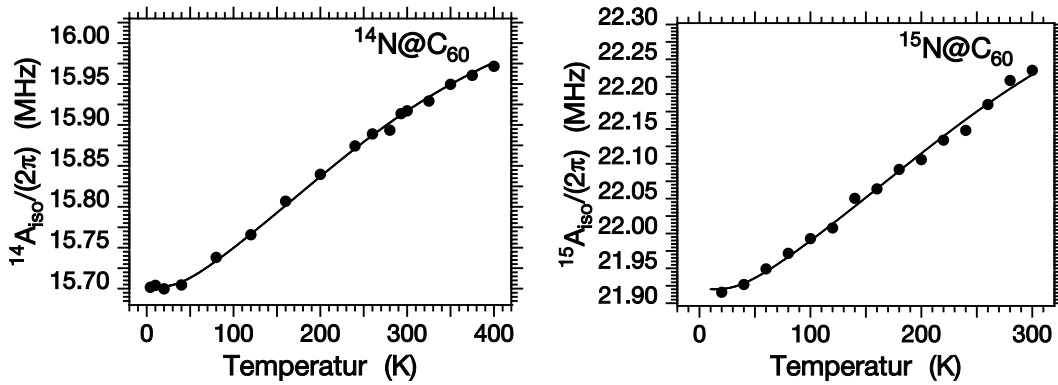


Abbildung 7.4: Temperaturabhängigkeit der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten $^{14}A_{\text{iso}}$ (links) [127] und $^{15}A_{\text{iso}}$ (rechts). Die Anpassungen gemäß Gl. (7.5) sind mit durchgezogenen Linien gezeichnet; sie liefern Oszillatorenergien von $^{14}E_{\text{osc}} = 10.66$ meV bzw. $^{15}E_{\text{osc}} = 10.30$ meV.

Abb. 7.4 zeigt.

Theoretisches Modell

Die Temperaturabhängigkeit von A_{iso} wird mit einem Modell analysiert, das sich an jenes anlehnt, das Roduner *et al.* für die Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinwechselwirkung von atomarem Wasserstoff in flüssigem Wasser und in Eis vorgeschlagen haben [128]. Von A. Grupp *et al.* wurde dieses Modell bereits im Falle des endohedralen Fulleren $^{14}\text{N}@C_{60}$ angewandt [127].

Das Stickstoffatom wird als Teilchen in einem sphärisch symmetrischen Potential behandelt, das von dem umgebenden Fulleren erzeugt wird. Der einfachste Fall ist der eines harmonischen Potentials, d. h. der Form $V(r) \propto r^2$, wobei r die Auslenkung des Stickstoffatoms aus dem Zentrum des Fullerenkäfigs misst. Die Energie-Eigenwerte dieses dreidimensionalen (3D) Oszillators sind:

$$E_n = \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega_{\text{osc}} = \left(n + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega_{\text{osc}}. \quad (7.1)$$

Um den Effekt der Oszillationen auf die Größe der Hyperfeinkopplungskonstante zu erfassen, müssen mehrere Beiträge berücksichtigt werden. Geht man von A_{vac} , der Hyperfeinkopplungskonstante des freien Stickstoffatoms im Vakuum aus, so wird dieser Wert durch das „Zusammenquetschen“ der Stickstoff-Wellenfunktionen im Käfig vergrößert, selbst wenn das N-Atom überhaupt nicht oszilliert.

Um die Oszillationen einzubeziehen, muss beachtet werden, dass deren Frequenzen viel größer als die Hyperfeinkopplungen (in Frequenzeinheiten) sind. Folglich ist über die

Koordinaten, die die Schwingung beschreiben, ein zeitliches Mittel zu bilden. Wegen der Symmetrie der Hermiteschen Polynome tragen nur gerade Potenzen des Auslenkungsparameters q bei, sodass die Hyperfeinkopplungskonstante in der Form

$$\langle A \rangle = A_{\text{vac}} (1 + c_0 + c_2 \langle q^2 \rangle_n + c_4 \langle q^4 \rangle_n + \dots) \quad (7.2)$$

geschrieben werden kann. Wie zuvor erwähnt, bestimmen A_{vac} und c_0 die Hyperfeinkopplungskonstante des statischen Stickstoffatoms im Zentrum des Fulleren, die im Folgenden A_c genannt wird. Falls nur der quadratische Term berücksichtigt wird, so gilt für den isotropen 3D Oszillator

$$\langle q^2 \rangle_n = \langle x^2 \rangle_{n_x} + \langle y^2 \rangle_{n_y} + \langle z^2 \rangle_{n_z}, \quad (7.3)$$

woraus für Gl. (7.2) folgt:

$$\langle A \rangle = A_c + \Delta A \left(n + \frac{3}{2} \right). \quad (7.4)$$

Die Temperaturabhängigkeit von $\langle A \rangle$ ergibt sich dann aus einer Boltzmann-Mittelung über alle vibronischen Niveaus:

$$\langle A \rangle = A_c + \frac{\sum_n \Delta A \left(n + \frac{3}{2} \right) d_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n d_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}. \quad (7.5)$$

Hierbei ist $d_n = (n+1)(n+2)/2$ der Entartungsgrad des n -ten Energieniveaus. Die experimentellen Daten in Abb. 7.4 wurden mit Gl. (7.5) angepasst; die erhaltenen Parameter sind in Tab. 7.1 zusammengefasst.

Substanz	γ (MHz/T) [118]	$A_c/(2\pi)$ (MHz)	$\Delta A/(2\pi)$ (MHz)	E_{osc} (meV)
¹⁴ N@C ₆₀	3.077717	15.6447	0.0386	10.66
¹⁵ N@C ₆₀	(-)4.317291	(-)21.8397	(-)0.0535	10.30

Tabelle 7.1: Gyromagnetische Verhältnisse, Hyperfeinparameter und Oszillatorenenergien der endohedralen Fullerene N@C₆₀. Die Parameter A_c , ΔA und E_{osc} wurden aus Anpassungen von Gl. (7.5) an die Messdaten von Abb. 7.4 erhalten.

Das betragsmäßig größere gyromagnetische Verhältnis von ¹⁵N spiegelt sich in den um den Faktor 1.40 größeren Werten für A_{vac} und ΔA wider.

Für den Vergleich der Oszillatorenergien soll daran erinnert werden, dass die Frequenz ω_{osc} von der Masse m des Oszillators gemäß $\omega_{\text{osc}} \propto 1/\sqrt{m}$ abhängt, also

einen Isotopeneffekt zeigt. Die Anpassungen liefern ein Verhältnis von $^{14}E_{\text{osc}}/^{15}E_{\text{osc}} = 1.0349$ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von $\sqrt{15.0001090/14.0030740} = 1.0350$ [118].

Um die absoluten Werte von E_{osc} einzuordnen, sollen sie mit theoretischen Rechnungen von F. Uhlík *et al.* verglichen werden [129]. Diese Autoren haben für das Isotop ^{14}N das Potential innerhalb des C_{60} -Käfigs und die niedrigsten Energieniveaus des Oszillators *ab initio* berechnet; letztere sind in Abb. 7.5 graphisch dargestellt.

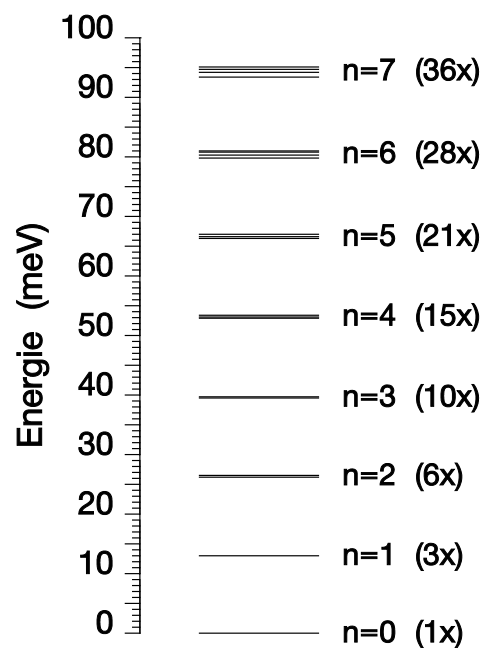


Abbildung 7.5: Berechnete Energieniveaus in meV für das oszillierende ^{14}N -Atom in C_{60} . Mit angegeben ist die Oszillator-Quantenzahl n sowie die Anzahl der (nahezu) entarteten Niveaus.

Aus den numerischen Berechnungen ergibt sich, dass das Potential für das Stickstoffatom nahezu harmonisch ist. Dies spiegelt sich auch in der Abfolge der Energieniveaus wider: sie sind nahezu äquidistant mit einem Abstand von $E_{\text{osc}} \approx 13$ meV. Diese theoretische Oszillatorenergie stimmt sehr gut mit den Werten aus Tab. 7.1 überein, d. h. das Modell des oszillierenden Stickstoffatoms kann die Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinkopplungskonstante vollständig erklären.

7.2 Untersuchung der Spin-Spin-Relaxation

7.2.1 Temperaturabhängigkeit der T_2^{-1} -Rate

Die Spin-Spin-Relaxationsraten von N@C₆₀ sind grundsätzlich nur schwach temperaturabhängig. Allerdings hängen sie von der Konzentration der endohedralen N@C₆₀-Moleküle im C₆₀-Pulver ab, weil die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit steigender Konzentration zunimmt und als Folge die T_2 -Zeit verkürzt bzw. die ESR-Linienbreite vergrößert wird. Dies wurde von M. Waiblinger *et al.* bis zu N@C₆₀-Konzentrationen von 10 % systematisch untersucht [130]. Für die Linienbreite ΔB als Funktion der Konzentration c konnte von diesen Autoren folgender Zusammenhang abgeleitet werden:

$$\Delta B = 34.4 \text{ G} \cdot \sqrt{c}. \quad (7.6)$$

Vergleichende eigene Messungen im X-Band haben diesen Sachverhalt bestätigt. Während eine Probe mit einer N@C₆₀-Konzentration von ca. 10^{-6} eine nahezu temperaturunabhängige T_2^{-1} -Rate von $7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ aufwies, zeigte eine höher konzentrierte Probe (ca. 10^{-5}) eine mehr als doppelt so hohe Rate von $T_2^{-1} = 1.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Allerdings war das Signal/Rausch-Verhältnis bei der letzteren Probe erheblich besser, sodass für die weiteren Untersuchungen im W-Band und für die $\pi/2$ - τ - β -Experimente die höher konzentrierte Probe verwendet wurde.

Wenn man den gesamten untersuchten Temperaturbereich betrachtet, zeigt die T_2^{-1} -Rate auch in den W-Band-Messungen nur eine schwache Temperaturabhängigkeit. Jedoch gibt es bei $T = 160 \text{ K}$ ein ausgeprägtes Maximum von T_2^{-1} , wie in Abb. 7.6 zu sehen ist.

Dieses Maximum beruht auf einer Resonanz zwischen der Sprungfrequenz der molekularen Reorientierung und der Größe der Nullfeldaufspaltung. Aus ¹³C-NMR-Daten und μ SR-Untersuchungen wurde die temperaturabhängige Korrelationsrate für die molekulare Reorientierung bestimmt [131, 132]. Sie beträgt $\tau_c^{-1} = 16 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 200 \text{ K}$ und $\tau_c^{-1} = 8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei $T = 160 \text{ K}$. Damit korrespondiert τ_c^{-1} mit der im ESR-Spektrum für den breiteren Signalbeitrag gefundenen Linienbreite von $\Delta B_{\text{pp}} = 0.40 \text{ G}$, was in Frequenzeinheiten einer Nullfeldaufspaltung von $\omega_{\text{zfs}} = 7.0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ entspricht. Auf diese Weise koppelt die Reorientierungsbewegung des Fulleren im Temperaturbereich um $T = 160 \text{ K}$ an die Feinstruktur-Wechselwirkung an und verursacht eine effektivere und damit schnellere Spin-Spin-Relaxation in N@C₆₀.

Dieser Effekt konnte nur in den W-Band-Experimenten gefunden werden. Im X-Band war in derselben Probe die Grundrelaxation schon so hoch ($T_2^{-1} = 1.5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$), dass

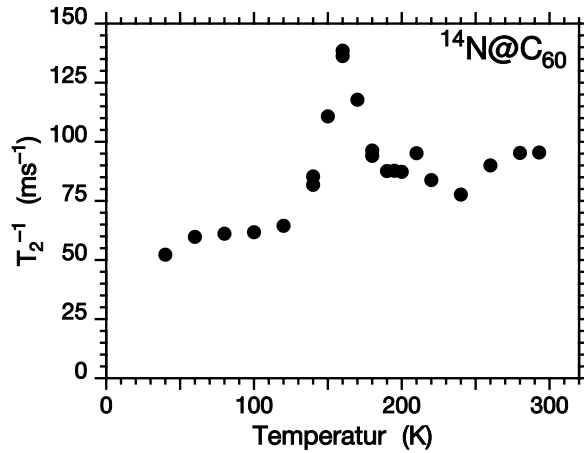


Abbildung 7.6: Temperaturabhängigkeit der Spin-Spin-Relaxationsrate T_2^{-1} von $^{14}\text{N}@C_{60}$ im W-Band. Alle drei ESR-Übergänge ($M_I = +1, 0, -1$) zeigen das Maximum bei $T = 160$ K, das einer Resonanz zwischen der Sprungfrequenz der molekularen Reorientierung und der Größe der Nullfeldaufspaltung zugeschrieben wird (Näheres siehe Text).

bei $T = 160$ K kein Maximum von T_2^{-1} beobachtbar war, das auf die Reorientierung hätte zurückgeführt werden können.

7.2.2 $\pi/2$ - τ - β -Sequenz

Phasenübergang in C_{60}

Mit der $\pi/2$ - τ - β -Sequenz (vgl. Abb. 1.8 in Kap. 1.4.4) können für ein $S = 3/2$ -Spinsystem die Beiträge des zentralen Überganges $M_S = +1/2 \leftrightarrow M'_S = -1/2$ (E_M) bzw. der Satellitenübergänge $M_S = \pm 3/2 \leftrightarrow M'_S = \pm 1/2$ (E_Q) voneinander getrennt werden, falls die Nullfeldaufspaltung nicht verschwindet. Entsprechend sind durch Messungen der β -Abhängigkeit der Echoamplitude Aussagen über die lokale Symmetrie des $S = 3/2$ -Spinsystems möglich, was besonders am Phasenübergang von C_{60} bei $T = 249$ K interessant erscheint.

Dieser Phasenübergang wurde von Tycko *et al.* mit ^{13}C -NMR-Messungen charakterisiert [131]. Oberhalb von 249 K findet man eine kubisch-flächenzentrierte Struktur (fcc, engl. *face-centered cubic*) der Fullerene [133], während unterhalb eine einfach-kubische Phase (sc, engl. *simple cubic*) existiert [134]. Dabei verringert sich die Symmetrie im Zentrum des Fullerenes von O_h auf S_6 . Tycko zog darüberhinaus aus seinen Messungen den Schluss, dass die C_{60} -Moleküle oberhalb des Überganges kontinuierlich rotieren; unterhalb von 249 K finden dagegen nur noch Sprünge zwischen Orientie-

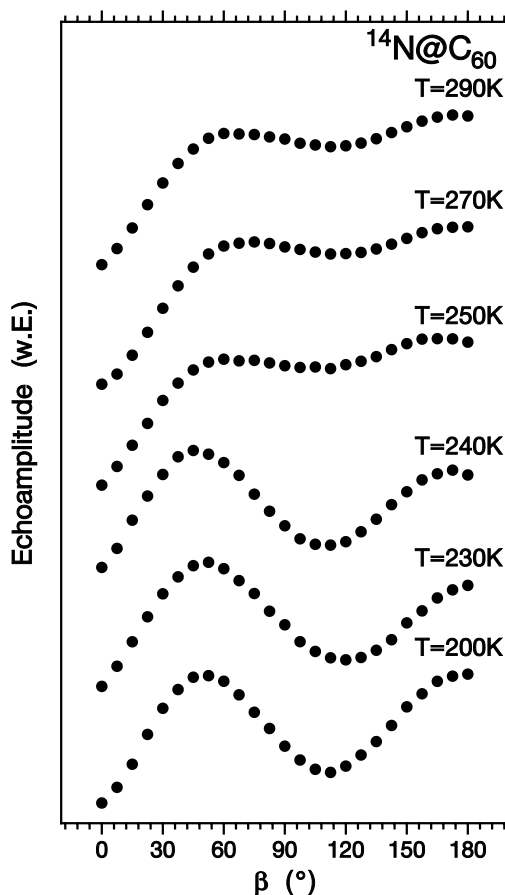


Abbildung 7.7: Temperaturabhängigkeit der Echoamplitude $E(\beta)$ des zentralen ESR-Überganges ($M_I = 0$) von $^{14}\text{N}@C_{60}$ beim $\pi/2-\tau-\beta$ -Experiment. Die Messungen wurden im X-Band mit einem Wert von $\tau = 3 \mu\text{s}$ durchgeführt.

rungen mit äquivalenter Symmetrie statt.

Diese Ergebnisse können im $\pi/2-\tau-\beta$ -Experiment bestätigt werden. Die entsprechenden Messungen wurden gemeinsam mit A. Grupp im X-Band an $^{14}\text{N}@C_{60}$ durchgeführt [135]. Unterhalb des Phasenüberganges folgen die Messpunkte von Abb. 7.7 sehr gut der theoretischen Kurve von Abb. 1.9 in Kap. 1.4.4, was bedeutet, dass es separate E_M - und E_Q -Übergänge gibt. Die Voraussetzung dafür ist eine nicht-verschwindende Feinstruktur, wie sie auch von Weiden *et al.* gefunden wurde [124]. Diese Autoren konnten ihre Messungen unterhalb des Phasenüberganges mit einem symmetrischen Tensor der Nullfeldaufspaltung erklären, wobei der Hauptwert zu $D/(2\pi) = 0.52 \text{ MHz}$ bestimmt wurde.

Oberhalb des Phasenüberganges hingegen verschwindet das ausgeprägte Maximum der Echoamplitude bei $\beta = 65^\circ$. Dies liegt zum einen an der höheren Symmetrie

der fcc-Phase (O_h vs. S_6), zum anderen aber auch an der schnellen Rotationsbewegung der Fullerene, die Störungen der Symmetrie ausmittelt. Daher nähert sich die β -Abhängigkeit der Echoamplitude dem $\sin^2(\beta/2)$ -Verhalten an, das ein ungestörtes $S = 3/2$ -Spinsystem besäße.

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit des $E(\beta)$ -Verhaltens erlaubt eine neuartige Charakterisierung des Phasenüberganges von C_{60} . Dazu ist in Abb. 7.8 der Quotient der Echoamplituden $E(\beta = 110^\circ)/E(\beta = 60^\circ)$ über der Temperatur aufgetragen. Deutlich sichtbar ist der Sprung zwischen 240 K und 250 K, also beim Übergang von der sc-Phase zur fcc-Phase.

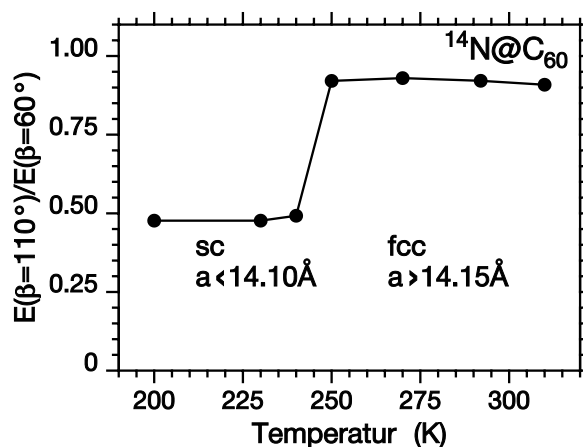


Abbildung 7.8: Phasenübergang von C_{60} , sichtbar gemacht im $\pi/2-\tau-\beta$ -Experiment. Dargestellt ist der Quotient der Echoamplituden $E(\beta = 110^\circ)/E(\beta = 60^\circ)$ (vgl. Abb. 7.7).

Mechanismus für die Spin-Spin-Relaxation

Des Weiteren wurde bei Raumtemperatur, also in der fcc-Phase, die Abhängigkeit der Echoamplitude von τ beim $\pi/2-\tau-\beta$ -Experiment untersucht. Die experimentellen Ergebnisse zeigt Abb. 7.9 [136].

Für kleine τ -Werte kann die Echoamplitude $E(\beta)$ durch das $\sin^2(\beta/2)$ -Verhalten beschrieben werden, das für ein ungestörtes $S = 3/2$ -Spinsystem zutrifft. Je größer man τ aber wählt, desto mehr spielen T_2 -Relaxationsprozesse eine Rolle. Man erkennt in Abb. 7.9, wie der E_Q -Beitrag der Satellitenübergänge mit wachsendem τ an Bedeutung gewinnt. Zwar geht für $\tau = 10 \mu\text{s}$ die Echoamplitude bei $\beta = 180^\circ$ nicht auf null zurück; sie ist aber deutlich niedriger als die maximale Amplitude bei $\beta \approx 50^\circ$.

Eine Ursache für dieses Verhalten könnte darin liegen, dass die Satellitenübergänge

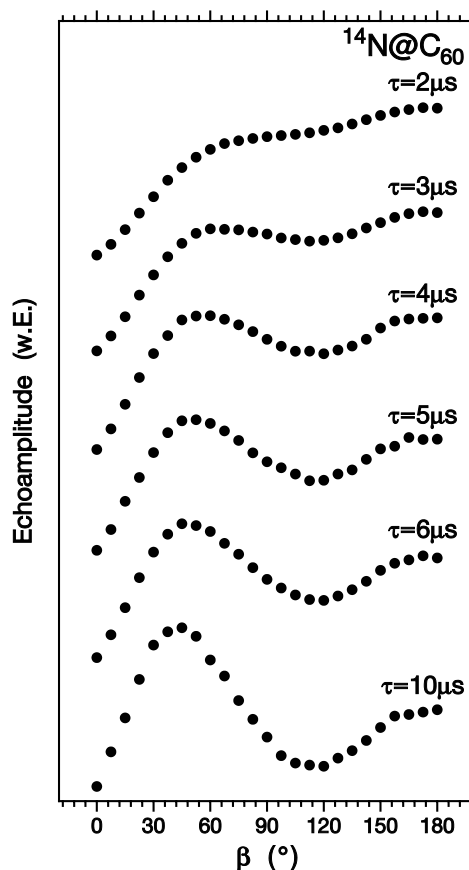


Abbildung 7.9: Abhängigkeit der Echoamplitude $E(\beta)$ von τ beim $\pi/2-\tau-\beta$ -Experiment. Die Messungen wurden von A. Grupp im X-Band am zentralen ESR-Übergang ($M_I = 0$) von $^{14}\text{N}@C_{60}$ bei $T = 293$ K durchgeführt [136].

langsamer relaxieren und für große τ -Werte dominieren. Dies wird durch die Messergebnisse in Abb. 7.10 unterstützt, die den Zerfall der Echoamplitude bei einem Zwei-Puls-Echo als Funktion des Pulsabstandes τ für zwei verschiedene Werte von β zeigt [136]. Der unterschiedliche Charakter der Zeitverläufe für $\beta = 60^\circ$ (links) bzw. $\beta = 180^\circ$ (rechts) ist augenscheinlich.

Für den Zeitverlauf bei $\beta = 60^\circ$ muss eine Überlagerung eines exponentiellen und eines gaußförmigen Zerfalls mit den Amplituden $a_e = 0.340$ bzw. $a_g = 0.660$ und den Zeitkonstanten $\tau_e = 8.56 \mu\text{s}$ bzw. $\tau_g = 17.81 \mu\text{s}$ angenommen werden. Die Daten für $\beta = 180^\circ$ lassen sich hingegen durch einen biexponentiellen Zerfall mit den Amplituden $a_1 = 0.506$ bzw. $a_2 = 0.494$ und den Zeitkonstanten $\tau_1 = 8.50 \mu\text{s}$ bzw. $\tau_2 = 2.65 \mu\text{s}$ anpassen.

Der Grund für die unterschiedlichen Zeitverläufe und T_2^{-1} -Relaxationsraten der E_M - und E_Q -Übergänge liegt in der Natur der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die den

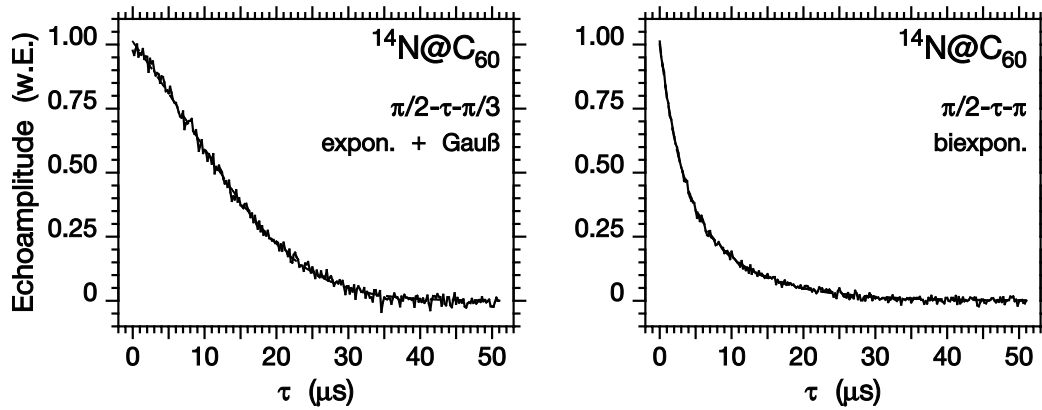


Abbildung 7.10: Zerfall der Echoamplitude als Funktion des Pulsabstandes τ beim $\pi/2-\tau-\beta$ -Experiment. Die Messungen wurden von A. Grupp im X-Band am oberen ESR-Übergang ($M_I = +1$) von $^{14}\text{N}@C_{60}$ bei $T = 293$ K durchgeführt [136]. Der unterschiedliche Charakter der Zeitverläufe für $\beta = 60^\circ$ (links) bzw. $\beta = 180^\circ$ (rechts) ist augenscheinlich. Für $\beta = 60^\circ$ erhält man eine Überlagerung eines exponentiellen und eines gaußförmigen Zerfalls, während die Daten für $\beta = 180^\circ$ sich durch einen biexponentiellen Zerfall anpassen lassen.

wichtigsten Mechanismus für die Spin-Spin-Relaxation darstellt und deren Einfluss auf die ESR-Linienbreite bereits in Kap. 7.2.1 besprochen wurde. Unter Berücksichtigung der Zeeman- und der Feinstruktur-Wechselwirkung gilt für die Frequenz des Überganges $M_S \leftrightarrow M_S - 1$ nach [137]

$$\omega = \frac{g\mu_B}{\hbar} B_0 + D(3 \cos^2 \vartheta - 1) \left(M_S - \frac{1}{2} \right), \quad (7.7)$$

wobei Terme der Ordnung D^2 und höher vernachlässigt wurden. Wie man in Gl. (7.7) leicht sieht, hängt die Frequenz des zentralen Überganges E_M nicht von der Größe der Feinstruktur ab und ist für alle $\text{N}@C_{60}$ -Moleküle gleich. Die Frequenzen der quadrupolaren Übergänge E_Q werden dagegen von D beeinflusst; sie sind zudem winkelabhängig und somit für jedes $\text{N}@C_{60}$ -Molekül leicht anders.

Wegen der energetischen Äquivalenz relaxiert E_M über die Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen benachbarten endohedralen Fullerenen vergleichsweise schnell und exponentiell. Dagegen ist die Spindiffusion für die Satellitenübergänge durch die Abhängigkeit der Übergangsfrequenzen von der Molekülorientierung deutlich unterdrückt. Folglich relaxiert E_Q wesentlich langsamer. Zudem ist hier eine Verteilung von Spindiffusionsraten zu berücksichtigen, so dass über verschiedene Zerfallsraten gemittelt werden muss. Dies äußert sich darin, dass der Zerfall von E_Q nicht exponentiell verläuft, sondern einer Gaußfunktion folgt.

7.3 Untersuchung der Spin-Gitter-Relaxation

Nach den Überlegungen von Kap. 3.3.3 gibt es drei Mechanismen, die zur Spin-Gitter-Relaxation im Acht-Niveau-System von $^{15}\text{N}@C_{60}$ beitragen: Fluktuationen der Feinstruktur-Wechselwirkung (R_{fs}), der isotropen ($R_{\text{hf,iso}}$) und der anisotropen ($R_{\text{hf},\Delta}$) Hyperfein-Wechselwirkung (vgl. auch Abb. 3.4). Die zugehörigen Relaxationsfunktionen dieser drei unabhängigen Relaxationsprozesse gehen nach Gl. (3.32) als Faktoren in die Gesamtfunktion ein. Dabei wird vorausgesetzt, dass eines der beiden zu $M_I = +1/2$ oder $M_I = -1/2$ gehörenden Quartett-Subsysteme selektiv gesättigt und dessen Erholungsfunktion gemessen wird.

Experimentell wurde die Sättigungserholung gemessen, indem im Zentrum einer ESR-Linie eine Folge von 30 Sättigungspulsen und daran anschließend ein Detektionspuls zur Erzeugung eines FID eingestrahlt wurden. Der Abstand zwischen der Sättigungspulsfolge und dem Detektionspuls wurde inkrementiert und die FID-Intensität als Funktion dieses Abstandes bestimmt. Um die Selektivität der Sättigung und der Detektion zu gewährleisten, wurde mit Pulsen der Länge 46 ns gearbeitet, was dem reziproken Wert der Hyperfeinkopplungskonstante ($^{15}A_{\text{iso}} \approx 22$ MHz) entspricht. Genau dann besitzt das Anregungsspektrum, d. h. die Fouriertransformierte des praktisch rechteckförmigen Mikrowellenpulses, eine Nullstelle bei der benachbarten ESR-Linie, die nicht angeregt werden soll.

7.3.1 Signifikanz der Relaxationsmechanismen

Die gemessenen Zeitverläufe der Sättigungserholung $s(t)$ wurden normiert und gemäß $f(t) = 1 - s(t)$ die Relaxationsfunktion berechnet. In Abb. 7.11 sind vier solcher Relaxationsfunktionen in einfach-logarithmischer Auftragung dargestellt, wobei exemplarisch Zeitverläufe bei $T = 15$ K bzw. 220 K aus X-Band- bzw. W-Band-Messungen ausgewählt wurden. Zusätzlich sind jeweils Geraden mit den Anfangssteigungen der Messkurven gestrichelt eingezeichnet. Durch Vergleich mit diesen Geraden erkennt man, dass die Messdaten weder im X-Band noch im W-Band durch eine monoexponentielle Zerfallsfunktion angepasst werden können; besonders bei tiefen Temperaturen sind die Abweichungen ausgeprägt. Für höhere Temperaturen findet man hingegen näherungsweise monoexponentielle Verläufe.

Weiterhin fällt auf, dass die Relaxationsraten bei $T = 220$ K um zwei bis drei Zehnerpotenzen größer sind als bei 15 K, und eine Frequenzabhängigkeit ist ebenfalls zu beobachten: Bei tiefen Temperaturen zeigen die Daten im W-Band eine schnellere Relaxation als im X-Band, während es bei höheren Temperaturen umgekehrt ist.

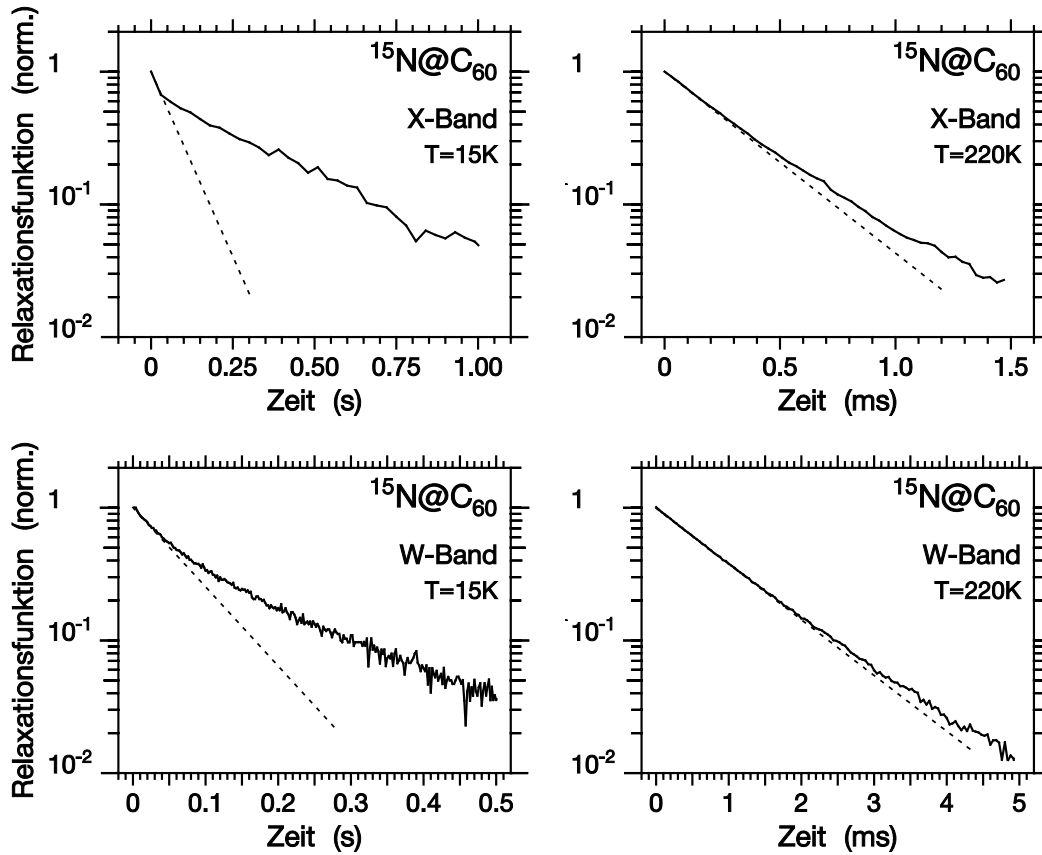


Abbildung 7.11: Gemessene Relaxationsfunktionen von $^{15}\text{N}@C_{60}$ in X-Band (oben) und W-Band (unten). Dargestellt sind exemplarische Zeitverläufe bei $T = 15\text{ K}$ (links) bzw. bei $T = 220\text{ K}$ (rechts) in einfach-logarithmischer Auftragung. Um die Abweichungen von einem monoexponentiellen Verlauf zu visualisieren, wurden jeweils Geraden mit den Anfangssteigungen der Messkurven gestrichelt eingezeichnet.

Fluktuationen der Feinstruktur-Wechselwirkung führen nach Kap. 3.2 zu einem monoexponentiellen Verlauf der Sättigungserholung, falls die Korrelationszeit der Fluktuationen kürzer als die Zeitkonstante der Spin-Gitter-Relaxation ist. Die Untersuchung der Spin-Spin-Relaxation in Kap. 7.2.1 hat die Berechtigung dieser Annahme gezeigt. Folglich könnte die Feinstruktur-Relaxation bei höheren Temperaturen der dominierende Prozess für die Spin-Gitter-Relaxation in $^{15}\text{N}@C_{60}$ sein, während für $T \lesssim 100\text{ K}$ auch andere Mechanismen eine Rolle spielen.

Die Kombination von isotropen und anisotropen Beiträgen der Hyperfein-Relaxation gemäß $f_{\text{hf}}(t) = f_{\text{hf,iso}}(t) \cdot f_{\text{hf,\Delta}}(t)$ kann die Tieftemperatur-Messdaten nur unzureichend wiedergeben. Dies liegt zunächst daran, dass die isotrope Hyperfein-Relaxation allein nicht mehr zum thermischen Gleichgewicht (vgl. Kap. 3.3.1) führt. Außerdem unterscheiden sich in der Relaxationsfunktion $f_{\text{hf,\Delta}}(t)$ die Raten der beiden Exponen-

tialfunktionen mit den größten Anteilen um den Faktor 8.11 (vgl. Gl. (3.31)); faktisch wird daher der langsamere Zerfall mit dem Gewicht von 46 % nahezu monoexponentiell an die Messdaten angepasst.

Nur das Zusammenspiel von Feinstruktur- und Hyperfein-Relaxation kann bei tiefen Temperaturen den Zeitverlauf der Sättigungserholung zufriedenstellend erklären. Wie die Anpassungen zeigen, genügt es jedoch, nur die beiden Relaxationsfunktionen $f_{fs}(t)$ und $f_{hf,iso}(t)$ zu berücksichtigen. Die zusätzliche Mitnahme von $f_{hf,\Delta}(t)$ bringt demgegenüber keine weitere Verbesserung. Somit sind die Feinstruktur- und die isotrope Hyperfein-Relaxation die wesentlichen Mechanismen der Spin-Gitter-Relaxation in $^{15}N@C_{60}$. Die Fluktuationen beider Wechselwirkungen können im Rahmen des Oszillatormodells von Kap. 7.1.3 auf die thermisch aktivierte Oszillation des Stickstoffatoms im Innern des Fulleren zurückgeführt werden. Dazu wird im nächsten Kapitel die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten analysiert.

7.3.2 Temperaturabhängigkeit von R_{fs} und $R_{hf,iso}$

Um die Ursache für die Fluktuationen der Feinstruktur- und der isotropen Hyperfein-Wechselwirkung besser zu verstehen, wurde die Sättigungserholung von $^{15}N@C_{60}$ temperaturabhängig im X-Band und im W-Band gemessen. An die Zeitverläufe wurde jeweils das Produkt der Relaxationsfunktionen $f_{fs}(t) \cdot f_{hf,iso}(t)$ angepasst und so die Temperatur- und die Frequenzabhängigkeit der Raten der beiden unabhängigen Relaxationsprozesse ermittelt. Wie Abb. 7.12, oben, zeigt, unterscheiden sich die Raten der X-Band- und W-Band-Messungen deutlich voneinander. Deshalb wurden darunter noch die Verhältnisse der Raten $R_{fs}(X)/R_{fs}(W)$ bzw. $R_{hf,iso}(X)/R_{hf,iso}(W)$ gezeichnet. Es fällt in sämtlichen Messkurven ein markanter Abfall der Raten bei ca. 250 K auf, der seine Ursache höchstwahrscheinlich in dem Phasenübergang von C_{60} hat. Die Auswirkungen dieses Phasenüberganges auf die Resultate des $\pi/2-\tau-\beta$ -Experiments wurden bereits in Kap. 7.2.2 diskutiert. Für die weitere Auswertung der Relaxationsdaten werden daher nur die Messwerte unterhalb des Phasenüberganges herangezogen. Die durchgezogenen Linien in Abb. 7.12 folgen aus dem Relaxationsmodell, das im Weiteren besprochen wird.

Dieses Modell geht auf die thermisch aktivierte Oszillation des Stickstoffatoms im nahezu parabolischen Potential des Fullerenkäfigs zurück, die auch für die Temperaturabhängigkeit der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante (siehe Kap. 7.1.3) verantwortlich ist. Da die gedämpfte Oszillation Fluktuationen sowohl der Feinstruktur- als auch der Hyperfein-Wechselwirkung verursacht, sollte sie für die Relaxationsprozesse ebenfalls relevant sein. Eine detaillierte Analyse des Modells des gedämpften Oszil-

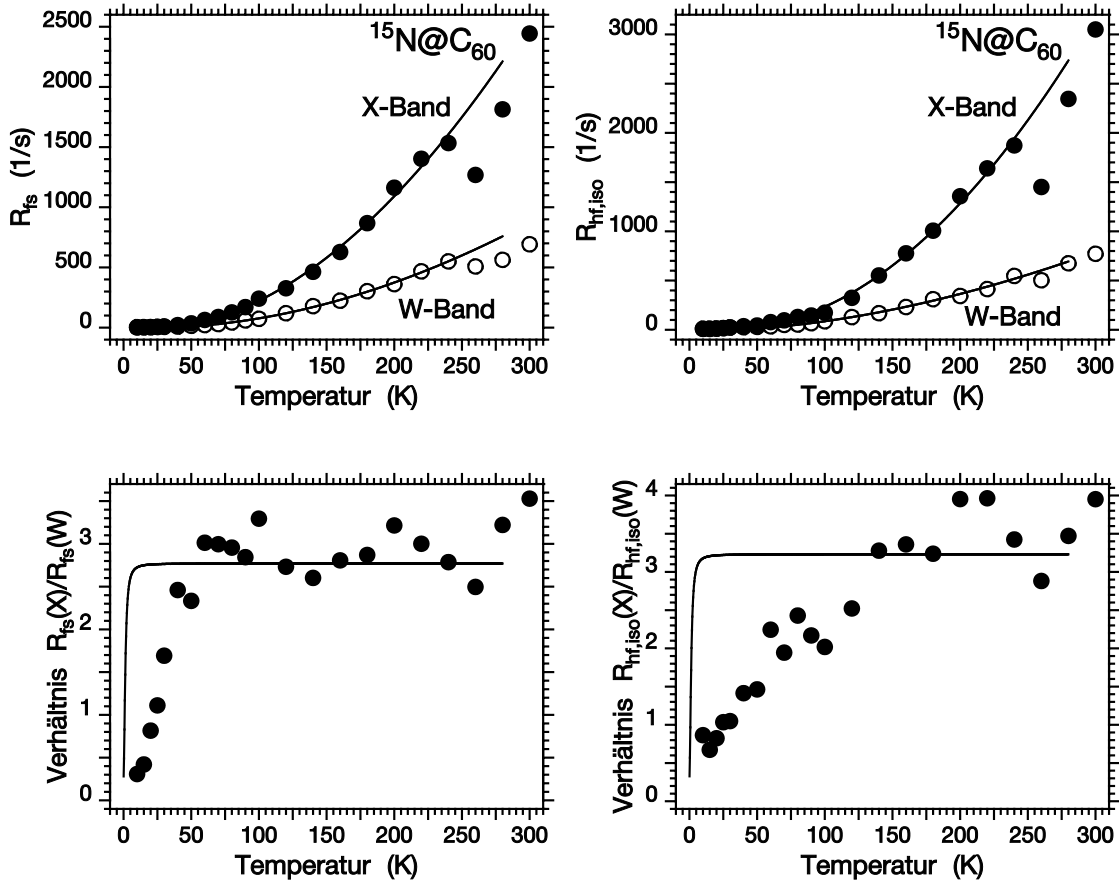


Abbildung 7.12: Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten R_{fs} (links) und $R_{hf,iso}$ (rechts) von $^{15}\text{N}@C_{60}$. Oben: Daten aus X-Band-Messungen (gefüllte Kreise) bzw. aus W-Band-Messungen (offene Kreise); unten: das Verhältnis der Raten von X-Band- und W-Band-Messungen.

lators [138] liefert folgenden Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten R_{fs} bzw. $R_{hf,iso}$:

$$R_{fs/hf,iso} \propto \left[\coth \left(\frac{\hbar\omega_{osc}}{2k_B T} \right) - 1 \right]^\alpha \cdot \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \cdot \chi''(\omega) \quad \text{mit} \quad (7.8)$$

$$\chi''(\omega) = K \frac{\omega\Gamma}{(\omega^2 - \omega_{osc}^2)^2 + \omega^2\Gamma^2}. \quad (7.9)$$

Die in Gl. (7.8) vorkommenden Terme sollen kurz erläutert werden:

- Der erste Faktor beschreibt die Zunahme des zweiten Moments der entsprechenden Wechselwirkung (siehe auch Gln. (3.17) bzw. (3.22)) mit der Höhe der oscillatorischen Anregung. ω_{osc} ist die Oszillatorfrequenz des Stickstoffatoms, und der Exponent α ist ein anpassbarer Parameter. Für die Temperaturabhängigkeit

wird ein Verlauf gemäß einer coth-Funktion angenommen [139], wobei beachtet werden muss, dass im nicht-entarteten Grundzustand des Oszillators keine Relaxation stattfindet. Diesem Umstand wird durch die „−1“ in der eckigen Klammer Rechnung getragen.

- Von der Bose-Statistik ausgehend, gibt der zweite Faktor die Anzahl der Oszillatoren an, die dieselbe Frequenz ω wie der ESR-Übergang besitzen.
- Der dritte Faktor $\chi''(\omega)$ ist der Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität des gedämpften harmonischen Oszillators bei der Larmorfrequenz ω , und Γ ist dessen Dämpfungskonstante (vgl. Gl. (7.9)).

Für die Anpassungen von Gl. (7.8) an die experimentellen Daten in Abb. 7.12 wurde die Oszillatorenergie von $E_{\text{osc}} = 10.30$ meV aus Tab. 7.1 verwendet. Wie man sieht, kann die Temperaturabhängigkeit der Feinstruktur-Relaxationsrate über einen weiten Bereich gut wiedergegeben werden. Dies bestätigt die Ergebnisse von Kap. 7.3.1, wonach die Feinstruktur-Relaxation sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen eine Rolle spielt. Der Temperaturverlauf der isotropen Hyperfein-Relaxationsrate folgt dagegen weniger gut den theoretischen Vorhersagen. Dies könnte als ein weiterer Hinweis darauf gewertet werden, dass die Bedeutung der Hyperfein-Relaxation mit steigender Temperatur abnimmt.

Für die Parameter α und Γ liefert die Anpassung der Temperaturabhängigkeit von R_{fs} folgende Werte:

$$\alpha = 0.8 \pm 0.1 \quad \text{und} \quad \Gamma = (5.6 \pm 0.5) \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}. \quad (7.10)$$

Während für α ein Wert nahe eins vernünftig erscheint, ist die Größe der Dämpfungskonstante zunächst überraschend. Aber nur mit diesem großen Wert für Γ konnte das beobachtete Verhältnis der X-Band- und W-Band-Daten von ≈ 2.8 im Hochtemperaturbereich reproduziert werden. Die Abnahme dieses Verhältnisses unter 1 für $T < 30$ K ist ein weiterer Hinweis darauf, dass gewöhnliche Phononenstreuung, die den Hauptrelaxationsmechanismus in klassischen Festkörpern darstellt, im endohedralen Fulleren N@C₆₀ nicht von entscheidender Bedeutung sein kann.

7.4 Diskussion

Die ESR-Untersuchungen an den Festkörperproben von N@C₆₀, verdünnt in C₆₀, zeigen einige bemerkenswerte Eigenschaften dieses endohedralen Fulleren. Insbesondere die thermisch aktivierte Oszillation des Stickstoffatoms im Innern des C₆₀-Käfigs

konnte studiert werden. Zum einen ist sie für den Anstieg der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante mit der Temperatur verantwortlich. Dabei zeigen vergleichende Messungen an $^{14}\text{N}@C_{60}$ und $^{15}\text{N}@C_{60}$ einen Isotopeneffekt der Oszillatorenergien, die bei ca. 10 meV liegen.

Zum anderen führt die oszillatorische Bewegung des Stickstoffatoms zu Fluktuationen der Feinstruktur- und der Hyperfein-Wechselwirkung. Diese äußern sich wiederum in multiexponentiellen Zeitverläufen der Sättigungserholung. Durch den Vergleich mit theoretischen Rechnungen konnte nachgewiesen werden, dass bei tiefen Temperaturen sowohl die Feinstruktur- als auch die isotrope Hyperfein-Relaxation eine entscheidende Rolle für die Spin-Gitter-Relaxation des Elektronenspins spielen. Wie die Messungen weiter zeigen, nimmt die Bedeutung der Feinstruktur-Relaxation mit steigender Temperatur zu, was möglicherweise mit der Dynamik des Fullerenkäfigs in Verbindung gebracht werden kann.

Aus der Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Feinstruktur-Relaxationsrate konnte im Rahmen des Oszillatormodells abgeleitet werden, dass die Dämpfungskonstante der Oszillation einen vergleichsweise großen Wert besitzt, was klassisch gesprochen zu einer überdämpften Bewegung des Stickstoffatoms führt. Dies deutet auf eine starke Ankopplung der atomaren Oszillationen an die zahlreichen vibronischen Moden des Fulleren hin.

Mit Hilfe der $\pi/2-\tau-\beta$ -Sequenz konnte außerdem der Phasenübergang in C_{60} bei $T = 249$ K sichtbar gemacht werden. Diese Ergebnisse beruhen darauf, dass sich beim Phasenübergang die lokale Symmetrie am Ort des Stickstoffatoms ändert, was die Trennung der Beiträge des Zentralüberganges von denen der quadrupolaren Übergänge des $S = 3/2$ -Spinsystems erlaubt. Als weiteres Ergebnis konnte in den Messungen mit der $\pi/2-\tau-\beta$ -Sequenz die Bedeutung der Spindiffusion über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung benachbarter $\text{N}@C_{60}$ -Moleküle herausgearbeitet werden; sie stellt den wichtigsten Mechanismus für die Spin-Spin-Relaxation dar.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Anwendung von Elektronenspinresonanz (ESR) bei verschiedenen Frequenzen (X-Band, W-Band) zur Charakterisierung von paramagnetischen Zuständen in ausgewählten Fullerenen und Fullerenverbindungen. Ziel der Untersuchungen ist die Erforschung der elektronischen Eigenschaften dieser Klasse von Substanzen, wobei die konkrete Fragestellung sehr wohl von der jeweiligen Molekülstruktur abhängt. Im Einzelnen wurden die folgenden Erkenntnisse gewonnen.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Fulleren-Dimere

Die untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zeigen in fester Lösungsmittelmatrix bei tiefen Temperaturen nach Photoanregung langlebige Lumineszenzerscheinungen, deren Abklingzeiten im Bereich von mehreren Sekunden liegen. Die ESR-spektroskopisch bestimmten Feinstrukturparameter der an diesen Lumineszenzen beteiligten Triplettzustände sind interessanterweise mit denen wesentlich kleinerer Aromaten wie Benzol oder Anthracen vergleichbar. Dies bedeutet, dass die Triplettwellenfunktion im zentralen Bereich der Moleküle lokalisiert ist und sich nicht über das gesamte π -Elektronensystem der scheibenförmigen Moleküle erstreckt. Quantenchemische Rechnungen kommen zu demselben Resultat und unterstützen somit den experimentellen Befund.

Die Triplettenspektren der Fulleren-Dimere sind wie die der Aromaten durch das selektive Intersystem Crossing nach der Photoanregung stark spinpolarisiert. Bei keinem der drei spektroskopierten Dimere konnte eine Ausdehnung der Triplettwellenfunktion über das gesamte Dimer festgestellt werden. Das Spektrum von $C_{60}OC_{60}$, das eine Furan-artige Bindung zwischen den C_{60} -Käfigen besitzt, gleicht dem von monomeren funktionalisierten Fullerenen. Dies weist auf eine Lokalisierung des Triplettzustandes auf einer Seite des Dimers hin. Bei den Dimeren $(C_{60}\text{-Morpholin})_2$ und $(C_{59}N)_2$ hingegen, deren Fullerenmonomere über eine σ -Bindung miteinander verbunden sind, findet man erheblich größere Feinstrukturparameter. Eine mögliche Erklärung dafür wäre eine Lokalisierung der Triplettwellenfunktion in der Nähe der σ -Bindung. Dies haben quantenchemische Rechnungen zumindest für $(C_{59}N)_2$ vorhergesagt.

Modellverbindungen zum photoinduzierten Elektronentransfer

Die Untersuchungen an den neuartigen Molekülen für photoinduzierten Ladungstransfer zeigen die grundsätzliche Eignung von Verbindungen mit C_{60} als Akzeptorkomponente für diese Art von Transferreaktion: Nach Photoanregung konnten mit ESR-Methoden radikalische Signale mit Lebensdauern bis zu 2 μ s nachgewiesen werden. Durch den Vergleich von Dyaden und Triaden der schematischen Struktur (Anthracen-)Quinquethiophen- C_{60} oder kurz (A-)T₅- C_{60} konnte bewiesen werden, dass Quinquethiophen und nicht Anthracen der Donator ist. Kürzere Oligothiophene sind wegen ihres höheren Oxidationspotentials hingegen weniger gut geeignet.

Die Effektivität des photoinduzierten Ladungstransfer-Prozesses hängt stark von der Polarität des Lösungsmittels und der Anregungswellenlänge ab: Günstig wirkt sich die Wahl eines polaren Lösungsmittels sowie die Anregung im nahen UV-Spektralbereich aus. Wie in den Experimenten weiterhin gezeigt wurde, ist der Ladungstransfer hauptsächlich intermolekularer Natur. In einem T₅- C_{60} -Schichtsystem wurde allerdings auch ein oszillierendes Signal kurz nach der Anregung beobachtet, das ein Hinweis auf eine Nullquantenkohärenz und damit auf ein intramolekular gekoppeltes Radikalpaar sein könnte.

Endohedrale Metallofullerene M@C₈₂

Endohedrale Metallofullerene stellen wegen des Ladungsübertrages vom eingeschlossenen Metall auf den Fullerenkäfig quasi ein stabiles internes Zwitterion dar. Mit Puls-ESR-Methoden wurden drei solcher Systeme der Struktur M@C₈₂ mit unterschiedlichen Metallen (M = Sc, Y, La) in gefrorener Lösungsmittelmatrix untersucht. Der Vergleich der Messungen in X-Band und W-Band zeigt, dass die Spektren erst im W-Band durch die zehnmal höhere Frequenz und die daraus resultierende zehnmal größere Auflösung entlang der Feldachse genügend gespreizt sind, um die **g**-Tensoren zu bestimmen. In der Reihe Sc, Y, La, d. h. mit zunehmender Massenzahl des eingeschlossenen Metallatoms, konnte eine Zunahme der **g**-Anisotropie gefunden werden, die mit einer wachsenden Spin-Bahn-Kopplung auf Grund des Schwer-Atom-Effektes erklärt wird.

Im Falle des Y@C₈₂ konnten durch eine Analyse von Elektronenspin-echo-Enveloppenmodulationen die Hauptwerte des Hyperfeintensors **A** und seine relative Orientierung zum **g**-Tensor bestimmt werden: **A** ist axialsymmetrisch, und die Achsen von **A** und **g** sind parallel zueinander orientiert. Ähnliche Untersuchungen mit Sc@C₈₂ und La@C₈₂ waren nicht erfolgreich, was der großen Quadrupolwechselwirkung der Kernspins ($I = 7/2$) von ⁴⁵Sc und ¹³⁹La zugeschrieben wird.

Endohedrales Fulleren N@C₆₀

Das endohedrale Fulleren Stickstoff in C₆₀ (N@C₆₀) ist ein ideales Modellsystem, um die Bewegungen eines eingeschlossenen atomaren Oszillators zu studieren. Das spintragende Stickstoffatom mit $S = 3/2$ wird durch den Fullerenkäfig wie in einer „chemischen Atomfalle“ von der Außenwelt abgeschirmt, wodurch es nur in sehr geringem Maße mit der Umgebung wechselwirkt.

Die thermisch aktivierte Oszillation des Stickstoffatoms im Innern des Fulleren äußert sich beispielsweise in der Temperaturabhängigkeit der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante von Stickstoff, aus der die Oszillatorenergie zu ca. 10 meV bestimmt werden konnte. Dabei ist im Vergleich zwischen ¹⁴N@C₆₀ und ¹⁵N@C₆₀ ein Isotopeneffekt zu beobachten.

Auf Grund der äußerst schwachen Wechselwirkung mit der Umgebung findet man ungewöhnlich lange Relaxationszeiten des Elektronenspins. Über eine komplette theoretische Beschreibung des Acht-Niveau-Systems in ¹⁵N@C₆₀ wurde gezeigt, dass die für die Spin-Gitter-Relaxation verantwortlichen Mechanismen zu multiexponentiellen Zeitverläufen der Sättigungserholung führen. Eine kombinierte Analyse des Relaxationsverhaltens im X-Band und im W-Band ergab, dass bei tiefen Temperaturen Fluktuationen sowohl der Feinstruktur- als auch der isotropen Hyperfeinwechselwirkung von Bedeutung sind, während mit zunehmender Temperatur die Feinstruktur-Relaxation dominiert. Im Rahmen des diskutierten Oszillatormodells konnte ein Zusammenhang dieser Fluktuationen mit den Schwingungen des Stickstoffatoms hergestellt werden. Die Dämpfungskonstante der Oszillation, die aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten bestimmt werden konnte, besitzt einen vergleichsweise großen Wert. Dies impliziert eine starke Ankopplung des atomaren Oszillators an die zahlreichen vibronischen Moden des Fulleren.

Schließlich konnte der bekannte Phasenübergang von C₆₀ bei 249 K, der mit einer Änderung der lokalen Symmetrie im Zentrum des Fulleren einhergeht, mit Hilfe der $\pi/2$ - τ - β -Pulssequenz in N@C₆₀ nachgewiesen werden. Dabei macht man davon Gebrauch, dass sich der Zentralübergang und die quadrupolaren Übergänge des elektronischen Quartettsystems als Funktion des variablen Flipwinkels β unterschiedlich verhalten. Zudem konnte herausgearbeitet werden, dass die Spindiffusion über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung benachbarter N@C₆₀-Moleküle den wichtigsten Mechanismus für die Spin-Spin-Relaxation darstellt.

Abstract

Introduction

The discovery of fullerenes by Kroto, Curl, and Smalley – to whom the 1996 Nobel Prize in Chemistry was awarded – has generated tremendous excitement within the scientific community. Not only the beauty of this new highly symmetric modification of pure carbon attracted the scientists' interest, but also expectations of prospective applications were raised because of the promising structure and properties.

Fullerenes essentially are closed hollow cages on a nanometer scale composed of carbon atoms. They can be manipulated chemically in a variety of ways such as *dimerisation*, *addition* of small side groups or even of large molecules with functional groups, *substitution* of carbon atoms in the cage shell by extraneous atoms in order to produce so-called "heterofullerenes", or *inclusion* of atoms in the central cavity of the hollow fullerene. Thereby, new families of compounds are created.

In the present thesis, the molecular electronic properties of a selection of several fullerene-based compounds are investigated by electron spin resonance (ESR). ESR spectroscopy is particularly suitable for characterising the electronic structure because it is exclusively sensitive to paramagnetic states. The 2. Physikalisches Institut, where this thesis was made, is equipped with pulsed and continuous wave (CW) ESR spectrometers in X band (9.5 GHz) and W band (94 GHz). The work was greatly facilitated by the availability of the worldwide first commercial W-band spectrometer, which was installed in Stuttgart in 1996 by Bruker.

A. Investigation of Triplet States

Organic molecules with extended π electron systems have engaged the interest of the research community because of their unusual optical and electronic properties. While mainly one-dimensional (1D) π systems were investigated in the past, novel molecules with extended 2D systems have been synthesised recently, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) or chemically modified fullerenes. It is particularly interesting to investigate how the geometry of the molecule (PAH: flat, fullerenes: arched) influences the electronic structure of the system by modifying the hybridisation of the carbon atoms.

Since all molecules examined in this section have a singlet ground state, the measurements were performed on photo-excited triplet states. The main goals are the investigation of the finestructure interaction to obtain information about the symmetry and the extent of the triplet wavefunction, as well as the determination of the lifetimes of the excited states.

A.1 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Three benzenoid hydrocarbons – namely hexa-*peri*-hexabenzocoronene and two higher homologues – were investigated with time-resolved ESR and optical techniques. Their chemical sum formulae read as $C_{42}H_{12}[C(CH_3)_3]_6$, $C_{72}H_{18}[C(CH_3)_3]_8$, and $C_{60}H_{18}[C_{12}H_{25}]_4$, which are in the following abbreviated as “C₄₂”, “C₇₂”, and “C₆₀”.

ESR Spectroscopy of “C₄₂” and “C₇₂”

The two homologues “C₄₂” and “C₇₂” show optical absorption in the range 300–400 nm. Therefore, photo excitation with the third harmonic of a Nd:YAG laser ($\lambda = 355$ nm) is very efficient. After applying a laser pulse to frozen toluene solutions of these molecules, phosphorescence phenomena with decay times of 9.4 s (“C₄₂”) and 4.1 s (“C₇₂”) were observed. These time constants were determined by an integral detection of the phosphorescence light.

Because of these long lifetimes, repetition rates of pulsed ESR experiments as low as 1/(25 s) for “C₄₂” and 1/(10 s) for “C₇₂” had to be used. In order to achieve an acceptable signal-to-noise ratio in the ESR measurements, a series of 80 spin echoes per laser pulse was generated using a Gill-Meiboom pulse sequence. By integrating the intensity of the echoes as a function of the magnetic field, spin-polarized ESR spectra were recorded.

Due to the molecular symmetry, the intersystem crossing causes a selective population of the triplet energy levels resulting in emissive transitions at the low-field part and absorptive transitions at the high-field part of the spectra. From simulations, the zero-field-splitting parameters $|D|$ and $|E|$ were derived. Interestingly, the obtained values do not differ much from those of much smaller aromatic molecules: “C₄₂” has exactly the same zero-field-splitting parameters as coronene, and the finestructure values of “C₇₂” resemble those of anthracene. This is quite remarkable since the size of the conjugated π system in “C₄₂” and “C₇₂” is much larger than in coronene and anthracene.

In order to elucidate this experimental finding, the spin-density distributions of the benzenoid hydrocarbons were calculated numerically. For this purpose, an exten-

ded Hubbard Hamiltonian with geometry optimization was used. The results of the quantum-chemical calculations are as follows: The triplet wavefunctions do not extend over the whole electronic π system but are concentrated in the central parts of the disc-like molecules. This corresponds to the rather large $|D|$ values like those reported for small aromatics. The spin distribution in “C₄₂” has a six-fold symmetry axis like the molecule itself, which is consistent with the experimentally observed vanishing of the $|E|$ value. In “C₇₂”, the symmetry of the wavefunction is reduced leading to a finite value of $|E|$.

Optical Investigations of “C₆₀”

Like the two molecules discussed in the section before, flat “C₆₀” shows longliving luminescence phenomena in frozen toluene solutions. The luminescence spectrum consists of two groups of lines around 657 nm and 415 nm. The intensity of the red group depends linearly on the excitation power and shows a clear saturation at high excitation powers. The intensity of the blue group rises nearly quadratically at low excitation powers.

The red emission is assigned to the T₁-S₀ phosphorescence. The blue emission is not fully understood. The quadratic dependence hints at a two-photon absorption process. The excitation into a higher triplet state is unlikely since fast internal conversion to the lowest triplet state T₁ is expected. The blue luminescence cannot be conclusively associated with an intrinsic property of “C₆₀”, as it might originate from precursor compounds of the synthesis or photo fragments.

A.2 Fullerene Dimers

An ideal C₆₀ molecule belongs to the icosahedral symmetry group I_h . However, the symmetry of its triplet state ³C₆₀ is reduced to D_{5d} due to a Jahn-Teller distortion of the cage. The symmetry is lowered further when side chains are attached to the fullerene. The Diels-Alder adduct of C₆₀ with 4,5-dimethoxy-*o*-quinomethane, which in the following is called C₆₀-DMB, is an example for such a functionalised fullerene. In this thesis, the excited triplet states of fullerene dimers were investigated with pulsed ESR. To obtain information about the symmetry and extent of the dimer triplet wavefunction, the dimer triplet spectra were compared to the already mentioned triplet spectra of pure C₆₀ and of C₆₀-DMB.

Three different fullerene dimers were studied: (i) the fullerene oxide C₆₀OC₆₀, where the two cages are linked together by a furane-like bridge, (ii) the dimer (C₆₀-morpholine)₂, which is composed of two functionalised fullerenes linked via a C-C

single bond, and (iii) the diazafullerene ($C_{59}N$)₂, where one carbon atom per cage is substituted by a nitrogen atom. The latter dimer again contains a single C–C bond. The nitrogen atoms are adjacent to this σ bond, but do not participate in it.

Toluene solutions of the dimers were shock-frozen to 5 K and photo excited with a frequency-tripled Nd:YAG laser ($\lambda = 355$ nm). The ESR spectra were recorded by integrating the intensity of the two-pulse spin echo while sweeping the magnetic field. Due to a selective intersystem crossing, the ESR triplet spectra show absorptive transitions at the low-field part and emissive transitions at the high-field part for all three dimers, as is the case for $^3C_{60}$. From numerical simulations of the triplet spectra of the dimers, the respective zero-field-splitting parameters and initial populations of the triplet sublevels were obtained.

The triplet spectrum of $C_{60}OC_{60}$ resembles that of the functionalised C_{60} –DMB, which has a reduced symmetry due to the DMB side chain. This implies similar symmetry and extent of the respective triplet states. One could conclude that the triplet state of $C_{60}OC_{60}$ is localised on one or is tunneling rapidly between the two cages. A permanent delocalisation over the furane-like bridge appears to be very unlikely.

The two dimers (C_{60} –morpholine)₂ and ($C_{59}N$)₂ show much broader ESR spectra, which hints at larger zero-field-splitting parameters. A possible reason is the localisation of the triplet wavefunctions in close proximity to the σ bond between the two cages. Quantum-chemical calculations have predicted such a behaviour, at least for the diazafullerene.

B. Photo-Induced Charge-Transfer Processes

Supermolecules for photo-induced intramolecular electron and/or energy transfer have gained considerable interest in recent years. Various compounds, consisting of several subunits, have been synthesised to obtain a better understanding of the photo-induced charge-transfer mechanism and to increase its efficiency. In this context, many systems possessing a donor–bridge–acceptor structure have been investigated both theoretically and experimentally. The key issues are the dependence of the charge-transfer and recombination rates on the geometric structure of the molecule, on the donor-acceptor distance, and on the nature of donor, bridge (mediator), and acceptor.

In this work, novel model systems were investigated that are composed of anthracene as donor, oligothiophene as mediator, and fullerene C_{60} as acceptor. In the following, the abbreviation A–T_n– C_{60} will be used for these triad molecules. However, it is possible for the oligothiophene bridge itself to act as a donor depending on the redox states

of the different molecular units. In order to clarify this point, molecules without the anthracene donor, i.e., dyad molecules of the structure T_n-C_{60} , were also investigated. From theoretical considerations, a charge transfer might occur after excitation of the oligothiophene or anthracene part.

B.1 Experimental Results

Optical absorption spectra show that the different subunits retain their electronic structure. Furthermore, it is seen that the molecules in solution remain isolated and do not form agglomerates. After photo excitation, signals of a well-separated radical pair were observed by pulsed ESR for both the dyad and the triad molecules. Hence, it is proven that quinquethiophene by itself rather than anthracene acts as a donor.

The radical anion C_{60}^- is readily identified by its small linewidth of ≈ 200 kHz and its characteristic g factor of 2.0000. The lifetime of this signal is approximately 2 μ s. Since the number of anions and cations must be equal in a charge-separated state, the integral intensity of the respective radical signals must be the same. As the cation signal is expected to give a broad spectrum due to the hyperfine couplings of the electronic spin to protons, its amplitude turns out to be very small. For the dyad T_5-C_{60} , a spin-echo detected spectrum with the same lifetime of 2 μ s was assigned to the T_5^+ cation by its width of ≈ 40 G FWHM and its g factor of 2.0023. The observed g factor corresponds to measurements of electrochemically oxidized end-capped T_5^+ in liquid solution.

Since a charge-separated state can be stabilized by reorientation of the surrounding molecules carrying an electric dipole moment, the probability of the charge-transfer process can be enhanced by the choice of a more polar solvent. When using benzonitrile, the amplitude of the radical signals was indeed increased while the C_{60} -adduct-like triplet state, which is dominant in toluene solutions, became less pronounced or even vanished. The observed enhancement is noteworthy since all measurements were performed in frozen solutions, where the mobility of the solvent molecules is considerably reduced.

Furthermore, the excitation wavelength plays an important role. When exciting predominantly the fullerene part with the second harmonic of the Nd:YAG laser ($\lambda = 532$ nm), only the C_{60} -adduct-like triplet state is created. In contrast, radical signals are observed when the third harmonic (355 nm) is applied. Here, also the donor is excited. It might be concluded that the singlet-singlet absorption in the donor part is the initial step for the photo-induced charge transfer.

B.2 Intra- vs. Intermolecular Radical Pair Formation

The observed concurrent appearance of two ESR signals with the same lifetime, the expected g factors and linewidths provides strong evidence for a photo-induced charge-transfer process initiated in the dyad and triad molecules in question. Nevertheless, it remains to be proven that both radicals reside on the same molecule. In order to clarify the situation, two different scenarios are discussed, (i) intra- or (ii) intermolecular charge separation. In an intramolecular charge transfer, one would expect a dipole-dipole coupling between the two electron spins of no less than 3 MHz at the maximum possible separation of the electron-hole pair. In addition to solutions of T₅-C₆₀, a solid-state layer of this dyad was also investigated. Only for this layer, a small oscillating signal was observed directly after excitation. It might be interpreted as a zero-quantum coherence originating from an intramolecular coupled radical pair.

In all other cases, no indications of the existence of an intramolecular charge separation were found. For the radical pair separation of less than 30 Å, which is the maximum extent of the dyad, one would expect substantial inhomogeneous broadening of the C₆₀⁻ radical signal. This has not been observed.

It must be concluded that case (ii) is relevant here. Thus, the intermolecular charge separation is strongly facilitated by the initial intramolecular charge separation in the dyad or triad. These molecular complexes, therefore, act in a first step as photosensitizers. Due to the large photon energy, recombination on the same time scale is prevented by electron injection into the matrix where it finds the C₆₀ part of another dyad or triad molecule as acceptor. This is consistent with the fact that the efficiency of the process is drastically reduced at lower photon energy which, however, is still large enough for singlet-singlet excitation.

C. Endohedral Metallofullerenes M@C₈₂

Endohedral metallofullerenes M@C₈₂ represent a stable internal zwitterion. The charge transfer from the enclosed metal atom to the C₈₂ cage results in a total electron spin $S = 1/2$. Both the \mathbf{g} -tensor and the hyperfine interaction tensor \mathbf{A} of the electron spin with the nuclear spin of the metal ion inside the cage yield in principle information on the degree of charge transfer, the position and dynamics of the endohedral ion and the symmetry of the electronic wavefunction.

C.1 Investigation of g Tensors

Here, three different systems of the structure $M@C_{82}$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) were investigated with pulsed ESR. Before discussing the spectra in detail, it should be remarked that the observed spectra strongly depend on the preparation and freezing conditions of the samples. The liquid solutions must be degassed carefully by several freeze-thaw cycles and sealed afterwards on a high-vacuum line; otherwise the signal amplitude may become very small. It is assumed that the interaction of the residual dissolved oxygen with the endohedral fullerenes is responsible for this behaviour.

When examining the frozen solutions of the endohedral compounds at low temperatures (typically $T = 20$ K) with pulsed ESR, all spin-echo detected spectra exhibit a clear asymmetry, which can be explained by a g -tensor anisotropy. This is clearly evident from a comparison of X-band and W-band measurements. By a combined analysis, the g -tensor elements of $M@C_{82}$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) were determined. An increase of the g -tensor anisotropy with the atomic number of the endohedral ion is observed, which may be attributed to the heavy atom effect and corresponds to an increase in spin-orbit interaction. This proves the strong admixture of the orbitals of the incorporated metal ion in the electronic wavefunction of these carbon-cage radicals, as is expected for an off-center position of the endohedral ion.

C.2 Investigation of Hyperfine Interactions

Electron spin echo envelope modulation (ESEEM) techniques were applied in order to investigate the hyperfine tensors \mathbf{A} . Since there is no alignment of the $M@C_{82}$ molecules in the shock-frozen solutions, a distribution of lines spread over several MHz is obtained. This powder pattern is very difficult to interpret, especially in the cases $\text{Sc}@C_{82}$ and $\text{La}@C_{82}$. Because of their nuclear spins of $I = 7/2$, not only isotropic and anisotropic hyperfine interaction have to be taken into account, but also the nuclear quadrupolar interaction.

The situation is much more favourable in the case of $\text{Y}@C_{82}$, where the nuclear spin of the endohedral atom is $I = 1/2$ and thus no quadrupolar interaction occurs. In order to determine the principal values of the \mathbf{A}^Y tensor, the four-pulse DEFENCE scheme was applied. This sequence is a one-dimensional version of the HYSCORE experiment and allows to resolve broad hyperfine spectra. From the DEFENCE spectra, the \mathbf{A}^Y tensor was found to be axially symmetric.

The relative orientation of \mathbf{A}^Y and \mathbf{g}^Y tensors was obtained from stimulated-echo experiments with soft pulses which are selective for only a narrow section of the

magnetic-field spectrum. The observed modulation depth was smallest at magnetic-field positions close to the principle axes of the \mathbf{g}^Y tensor and very pronounced at an orientation between the principal values. Since the non-diagonal elements of the \mathbf{A}^Y tensor are essential to the occurrence of the echo modulations, the experimental results imply that the principal axes of \mathbf{g}^Y and \mathbf{A}^Y are aligned.

D. Endohedral Fullerene N@C₆₀

Nitrogen inside the C₆₀ fullerene (N@C₆₀) is an extraordinary system for ESR investigations. The C₆₀ cage shields the spin-carrying nitrogen atom from the outside like in a “chemical atom trap”. Therefore, the electronic spin remains $S = 3/2$ like in a free nitrogen atom.

In this work, solid samples of ¹⁴N@C₆₀ and ¹⁵N@C₆₀ diluted in C₆₀ were investigated. The concentration of endohedral fullerenes was $\approx 10^{-5}$ – 10^{-4} with respect to the number of empty C₆₀ cages. The main focus was on the thermally activated oscillation of the nitrogen atom inside C₆₀, which manifests itself in the temperature dependence of the hyperfine-coupling constant and in the relaxation behaviour.

D.1 Temperature Dependence of Hyperfine Interactions

Depending on the nitrogen isotope, hyperfine coupling to the nuclear spin of $I = 1$ (¹⁴N) or $I = 1/2$ (¹⁵N) must be taken into account, resulting in a three-line or in a two-line ESR spectrum, respectively. One finds an increase of the isotropic hyperfine-coupling constants ¹⁴A_{iso} and ¹⁵A_{iso}, which determine the line splittings in these spectra, with rising temperature.

An oscillator model is proposed to explain the experimental finding. The nitrogen atom is treated as a particle in a parabolic potential with spherical symmetry. In thermal equilibrium, the populations of the energy levels of this 3D harmonic oscillator are given by the Boltzmann distribution. When the temperature is increased, higher levels are occupied leading to a “squeezing” of the electronic wavefunction of the nitrogen atom and hereby to an increase of A_{iso}.

From a comparison of the ¹⁴N@C₆₀ and ¹⁵N@C₆₀ measurements, an isotope effect is clearly observable due to the different masses of the oscillating atoms. By analysing the experimental data within the oscillator model, the oscillator energy was determined to be $E_{\text{osc}} \approx 10\text{meV}$.

D.2 Investigation of Spin-Spin Relaxation

The spin-spin relaxation rates are dependent on the average distance of endohedral N@C₆₀ fullerenes in the C₆₀ powder. With increasing concentration of N@C₆₀, the dipole-dipole interaction rises, which raises the spin-spin relaxation rate. On the other hand, this rate varies weakly with temperature. However, a rather sharp maximum of the T_2^{-1} rate is found at $T = 160$ K in W band. This peak is ascribed to a resonance between the molecular reorientation jump frequency of the C₆₀ cage and the size of the zero-field splitting.

In order to investigate the symmetry of the fullerene and that of its environment, the $\pi/2-\tau-\beta$ pulse sequence was applied. This pulse scheme is a generalisation of the well-known Hahn-echo sequence with a variable flip angle of the second pulse. It allows to separate the contributions of the central and of the satellite transitions to the total echo amplitude. By means of this pulse sequence, the phase transition in C₆₀ at $T = 249$ K was monitored. This phase transition is accompanied by a change of the local symmetry in the fullerene centre from O_h to S_6 .

In another $\pi/2-\tau-\beta$ pulse experiment, it was demonstrated that spin diffusion is the most important mechanism for the spin-spin relaxation. This is due to the dipole-dipole interaction of neighbouring N@C₆₀ molecules.

D.3 Investigation of Spin-Lattice Relaxation

In order to study the spin-lattice relaxation in detail and investigate the underlying mechanisms, saturation-recovery experiments in both X band and W band were performed. For this purpose, one of the hyperfine-split ESR transitions in the system ¹⁵N@C₆₀ was saturated selectively, and the recovery curve was recorded as a function of time after the saturation. The experimental findings are as follows: (i) The recovery signals are always found to decay non-exponentially. (ii) One observes a strong increase of the spin-lattice relaxation rates with temperature starting at extraordinarily small values at low temperatures. (iii) The results of X-band and W-band measurements are different, i. e., there exists a frequency dependence of the relaxation rates.

Because of the reasons listed above, both the temperature and the frequency dependence of the saturation-recovery data were evaluated. A comprehensive theoretical analysis of the relaxation pathways in the eight-level system of ¹⁵N@C₆₀ was carried out, which allows the description of the observed saturation-recovery curves with multi-exponential decay functions.

In addition, fluctuations of the finestructure and of the isotropic hyperfine interaction

are found to play the dominant role in the spin-lattice relaxation. At low temperature, the two mechanisms have comparable impact, whereas the finestructure relaxation increasingly dominates above ≈ 100 K. In terms of the proposed oscillator model, the fluctuations are attributed to the damped oscillation of the nitrogen atom. The large damping constant – leading to an overdamped motion – can be explained by assuming a strong coupling of the nitrogen oscillation to the numerous vibronic modes of C_{60} .

Literaturverzeichnis

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos und D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [3] J. H. Schön, C. Kloc, R. C. Haddon und B. Batlogg, *Science* **288**, 656 (2000).
- [4] J. H. Schön, C. Kloc und B. Batlogg, *Nature* **406**, 702 (2000).
- [5] J. H. Schön, C. Kloc und B. Batlogg, *Science* **293**, 2432 (2001).
- [6] N. M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1993.
- [7] C. P. Poole und H. A. Farach, *Theory of Magnetic Resonance*, Wiley-Interscience, 1987.
- [8] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer, Berlin, Heidelberg, 3. Aufl., 1990.
- [9] A. Carrington und A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York, 1969.
- [10] R. Kirmse und J. Stach, *ESR-Spektroskopie, Anwendungen in der Chemie*, Akademie-Verlag, Berlin, 1985.
- [11] L. Kevan, Modulation of Electron Spin-Echo Decay in Solids, in *Time Domain Electron Spin Resonance*, L. Kevan und R. N. Schwartz [Hrsg.], Seite 279, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [12] S. P. McGlynn, T. Azumi und M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Seite 100, Prentice-Hall, New Jersey, 1969.
- [13] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Seite 294, Springer, Berlin, Heidelberg, 2. Aufl., 1983.
- [14] H. Sixl, *Festkörperspektroskopie II – Resonanzspektroskopie*, HochschulSkripten Naturwissenschaft, Seite 90, HochschulVerlag, Stuttgart, 1979.

- [15] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Seite 25, Springer, Berlin, Heidelberg, 2. Aufl., 1983.
- [16] M. Bennati, A. Grupp, M. Mehring, P. Belik, A. Gügel und K. Müllen, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 622 (1995).
- [17] P. Kottis und R. Lefebvre, *J. Chem. Phys.* **39**, 393 (1962).
- [18] P. Kottis und R. Lefebvre, *J. Chem. Phys.* **41**, 379 (1964).
- [19] E. Wasserman, L. C. Snyder und W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* **41**, 1763 (1964).
- [20] P. J. Hore, Analysis of Polarized EPR Spectra, in *Advanced EPR: Applications in Biology and Biochemistry*, A. J. Hoff [Hrsg.], Seite 405, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [21] E. Fick, *Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie*, Seite 229, Aula-Verlag, Wiesbaden, 6. Aufl., 1988.
- [22] S. Weber, *Transiente Elektronenspinresonanz an lichtinduzierten Radikalpaaren der Photosynthese: Nachweis von Nullquantenkohärenzen*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1994.
- [23] F. J. Adrian, Radical Pair Mechanism of Chemically Induced Magnetic Polarization, in *Chemically Induced Magnetic Polarization*, L. T. Muus [Hrsg.], Seite 77, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1977.
- [24] L. G. Rowan, E. L. Hahn und W. B. Mims, *Phys. Rev.* **137**, A61 (1965).
- [25] W. B. Mims, *Phys. Rev. B* **5**, 2409 (1972).
- [26] A. Schweiger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 177 (1995).
- [27] P. Höfer, A. Grupp, H. Nebenführ und M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* **132**, 279 (1986).
- [28] A. Ponti und A. Schweiger, *J. Chem. Phys.* **102**, 5207 (1995).
- [29] C. Gemperle, *Neue Elektronenspin-Echo-Experimente*, Doktorarbeit, ETH Zürich, 1990.
- [30] C. Gemperle, G. Aebli, A. Schweiger und R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **88**, 241 (1990).

- [31] A. M. Tyryshkin, S. A. Dikanov und D. Goldfarb, *J. Magn. Reson. A* **105**, 271 (1993).
- [32] M. Mehring und O. Kanert, *Z. Naturforsch.* **24a**, 768 (1969).
- [33] G. Zimmer, *Kernspinresonanzuntersuchungen zu elektronischen und dynamischen Eigenschaften von Alkalifulleriden*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1995.
- [34] S. Knorr, *Puls-ESR an Fulleren-Molekülen*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1996.
- [35] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Seite 289, Springer, Berlin, Heidelberg, 2. Aufl., 1983.
- [36] P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen und H. W. Spiess, *Adv. Materials* **8**, 510 (1996).
- [37] S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, M. Wehmeier, P. Herwig, V. S. Iyer und K. Müllen, in *Electronic Properties of Novel Materials – Progress in Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring und S. Roth [Hrsg.], AIP Conference Proceedings, Seite 447, American Institute of Physics, New York, 1998.
- [38] C. Bräuchle, *Chem. Phys.* **67**, 97 (1982).
- [39] S. P. McGlynn, T. Azumi und M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Seite 342, Prentice-Hall, New Jersey, 1969.
- [40] P. B. Ayscough, *Electron Spin Resonance in Chemistry*, Seite 411, Methuen, London, 1967.
- [41] M. Mehring, Persönliche Mitteilung, 1998.
- [42] P. R. Surján, L. Udvardi und K. Németh, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **311**, 55 (1994).
- [43] M. Bennati, A. Grupp und M. Mehring, *J. Chem. Phys.* **102**, 9457 (1995).
- [44] M. Bennati, *Zeitaufgelöste Elektronen-Spin-Resonanz an photoangeregten Zuständen spezieller Donor-Akzeptor-Systeme*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1995.

- [45] J. Pfeuffer, *Hyperfein-Korrelationsspektroskopie mit Puls-ESR*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1994.
- [46] X. L. R. Dauw, G. J. B. van den Berg, D. J. van den Heuvel, O. G. Poluektov und E. J. J. Groenen, *J. Chem. Phys.* **112**, 7102 (2000).
- [47] P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, V. Enkelmann, G. Frank und K. Müllen, *Advan. Mater.* **5**, 854 (1993).
- [48] S. Lebedkin, S. Ballenweg, J. Gross, R. Taylor und W. Krätschmer, *Tetrahedron Lett.* **36**, 4971 (1995).
- [49] G. Schick, K.-D. Kampe und A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2023 (1995).
- [50] B. Nuber und A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1421 (1996).
- [51] W. Andreoni, A. Curioni, K. Holczer, K. Prassides, M. Keshavarz-K., J.-C. Hummelen und F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11335 (1996).
- [52] A. Ren, J. Feng, X. Sun, W. Li, W. Tian, C. Sun, X. Zheng und M. C. Zerner, *Int. J. Quant. Chem.* **78**, 422 (2000).
- [53] S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, B. Nuber, G. Schick und A. Hirsch, in *Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring und S. Roth [Hrsg.], Seite 92, World Scientific, Singapore, 1998.
- [54] P. A. Lane und J. Shinar, *Phys. Rev. B* **51**, 10028 (1995).
- [55] F. Effenberger, Synthese konjugierter und Spacer-unterbrochener Systeme mit selektiv anregbaren Endgruppen sowie die Synthese schaltbarer Moleküle, in *Physikalische und chemische Grundlagen der Molekularelektronik, Abschlussbericht Sonderforschungsbereich 329*, Seite 35, Universität Stuttgart, Stuttgart, 1998.
- [56] M. Mehring und A. Grupp, Elektronische Struktur und Relaxation spezieller Donator- und Akzeptormoleküle: Zelluläre Aggregate, in *Physikalische und chemische Grundlagen der Molekularelektronik, Abschlussbericht Sonderforschungsbereich 329*, Seite 63, Universität Stuttgart, Stuttgart, 1998.
- [57] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 89 (1988).

- [58] B. E. Kohler, C. W. Spangler und C. Westerfield, *J. Chem. Phys.* **94**, 908 (1990).
- [59] M. P. O'Neill, M. R. Wasielewski, M. M. Kakoled und L. D. Kispert, *J. Chem. Phys.* **95**, 7212 (1991).
- [60] A. Slama-Schwok, M. Blanchard-Desce und J.-M. Lehn, *J. Phys. Chem.* **94**, 3894 (1990).
- [61] J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, W. Schuddeboom, J. M. Warman, A. H. A. Clayton und K. P. Ghiggino, *J. Phys. Chem.* **97**, 13099 (1993).
- [62] G. L. Gaines III, M. P. O'Neill, W. A. Svec, M. P. Niemczyk und M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 719 (1991).
- [63] K. W. Penfield, J. R. Miller, M. N. Paddon-Row, E. Cotsaris, A. M. Oliver und N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5061 (1987).
- [64] J. Jortner und M. Bixon, *Ultrafast Phenomena VIII*, volume 5 of *Springer Series in Chemical Physics*, Springer, New York, 1993.
- [65] P. Gribo, G. Isenmann, E. Sigmund, G. Quapil, N. Holl und H. Port, *J. Chem. Phys.* **98**, 7969 (1993).
- [66] M. Bennati, A. Grupp, P. Bäuerle und M. Mehring, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **256**, 751 (1994).
- [67] A. Maier, A. Grupp und M. Mehring, *Solid State Commun.* **99**, 623 (1996).
- [68] H. D. Roth und G. J. Kavarnos, *Top. Curr. Chem.* **156**, 1 (1990).
- [69] A. Weller, *Z. Phys. Chem.* **133**, 417 (1982).
- [70] R. A. Marcus und N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **811**, 265 (1985).
- [71] M. D. Newton, *Chem. Rev.* **91**, 767 (1991).
- [72] R. C. Haddon, L. E. Brus und K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **125**, 459 (1986).
- [73] M. Ozaki und A. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **127**, 242 (1986).
- [74] D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan und L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7773 (1991).

- [75] Q. Xie, F. Arias und L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9818 (1993).
- [76] J. W. Arbogast und C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8886 (1991).
- [77] J. W. Arbogast, C. S. Foote und M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2277 (1992).
- [78] N. S. Sariciftci, *Prog. Quant. Electron.* **19**, 131 (1995).
- [79] H. Imahori und Y. Sakata, *Adv. Mater.* **9**, 537 (1997).
- [80] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi und S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1359 (1994).
- [81] F. Effenberger und C.-P. Niesert, *Synthesis*, 1137 (1992).
- [82] T. Hirsch, H. Port, H. C. Wolf, B. Miehlich und F. Effenberger, *J. Phys. Chem. B* **101**, 4525 (1997).
- [83] R. R. Chance, D. S. Boudreaux, J.-L. Bredas und R. Silbey, in *Handbook of Conducting Polymers*, T. A. Skotheim [Hrsg.], Seite 825, Marcel Dekker, New York, 1986.
- [84] G. Grube, *Darstellung und optische Eigenschaften Donator-Akzeptor-substituierter Oligothiophene mit kovalent gebundenem Buckminsterfulleren-C₆₀ als Elektronenakzeptorkomponente*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1998.
- [85] F. Effenberger und G. Grube, *Synthesis*, 1372 (1998).
- [86] J. L. Anderson, Y.-Z. An, Y. Rubin und C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9763 (1994).
- [87] G. J. Kavarnos und N. J. Turro, *Chem. Rev.* **86**, 401 (1986).
- [88] P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **4**, 102 (1992).
- [89] R. Colditz, D. Grebner, M. Helbig und S. Rentsch, *Chem. Phys.* **201**, 309 (1995).
- [90] S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, G. Grube und F. Effenberger, *J. Chem. Phys.* **110**, 3502 (1999).
- [91] M. Tsuda, T. Ishida, T. Nogami, S. Kurono und M. Ohashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **16**, 1296 (1993).

- [92] M. S. Vollmer, F. A. Würthner, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, T. Stümpfig, H. Port und H. C. Wolf, *Chem. Eur. J.* **4**, 260 (1998).
- [93] D. Dubois, T. Jones und K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6446 (1992).
- [94] S. A. Olsen, A. M. Bond, R. G. Compton, G. Lazarev, P. J. Mahon, F. Marken, C. L. Raston, V. Tedesco und R. D. Webster, *J. Phys. Chem. A* **102**, 2641 (1998).
- [95] S. S. Eaton und G. R. Eaton, *Appl. Magn. Reson.* **11**, 155 (1996).
- [96] Y. Sun, T. Drovetskaya, R. D. Bolskar, R. Bau, P. D. W. Boyd und C. A. Reed, *J. Org. Chem.* **62**, 3642 (1997).
- [97] E. Beer, M. Feuerer, A. Knorr, A. Mirlach und J. Daub, *Angew. Chem.* **106**, 1140 (1994).
- [98] S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, G. Grube und F. Effenberger, in *Magnetic Resonance and Related Phenomena*, D. Ziessow, W. Lubitz und F. Lendzian [Hrsg.], Seite 923, Technische Universität Berlin, Berlin, 1998.
- [99] S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, G. Grube und F. Effenberger, in *Electronic Properties of Novel Materials – Science and Technology of Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring und S. Roth [Hrsg.], AIP Conference Proceedings, Seite 161, American Institute of Physics, New York, 1999.
- [100] D. Huttenlocher, *ESR-Untersuchungen zum Elektronentransfer in konjugierten verbrückten Donor-Akzeptor-Molekülen*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1992.
- [101] A. Alberti, L. Favaretto und G. Seconi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **6**, 931 (1990).
- [102] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel und R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7779 (1985).
- [103] S. Nagase, K. Kobayashi, T. Kato und Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **201**, 475 (1993).
- [104] S. Nagase und K. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 57 (1993).
- [105] T. Kato, S. Suzuki, K. Kikuchi und Y. Achiba, *J. Phys. Chem.* **97**, 13425 (1993).

- [106] D. M. Poirier, M. Knupfer, J. H. Weaver, W. Andreoni, K. Laasonen, M. Parrinello, D. S. Bethune, K. Kikuchi und Y. Achiba, *Phys. Rev. B* **49**, 17403 (1994).
- [107] A. Bartl, L. Dunsch und U. Kirbach, *Solid State Commun.* **94**, 827 (1995).
- [108] D. E. Manolopoulos und P. W. Fowler, *Chem. Phys. Lett.* **187**, 11 (1991).
- [109] K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, M. Honda, H. Matsumiya, T. Moriwaki, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Saito, K. Yamauchi, I. Ikemoto und Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **187**, 11 (1991).
- [110] S. Suzuki, S. Kawata, H. Shiromaru, K. Yamauchi, K. Kikuchi, T. Kato und Y. Achiba, *J. Phys. Chem.* **96**, 7159 (1992).
- [111] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus und P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Seite 230, Academic Press, San Diego, 1996.
- [112] S. Nagase und K. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **228**, 106 (1994).
- [113] G. Seifert, A. Bartl, L. Dunsch, A. Ayuela und A. Rockenbauer, *Appl. Phys. A* **66**, 265 (1998).
- [114] S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, U. Kirbach, A. Bartl und L. Dunsch, *Appl. Phys. A* **66**, 257 (1998).
- [115] S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, U. Kirbach, A. Bartl und L. Dunsch, *Bruker Report* **145**, 40 (1998).
- [116] N. Okabe, Y. Ohba, S. Suzuki, S. Kawata, K. Kikuchi, Y. Achiba und M. Iwazumi, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 564 (1995).
- [117] M. Rübsam, P. Schweitzer und K.-P. Dinse, *J. Phys. Chem.* **100**, 19310 (1996).
- [118] J. A. Weil und P. S. Rao, *Bruker Almanac 1997, EPR/ENDOR Frequency Table*, Dept. of Chemistry, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada, 1997.
- [119] S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, U. Kirbach, A. Bartl und L. Dunsch, in *Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring und S. Roth [Hrsg.], Seite 220, World Scientific, Singapore, 1998.

- [120] T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá und J. M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1075 (1996).
- [121] C. Knapp, K.-P. Dinse, B. Pietzak, M. Waiblinger und A. Weidinger, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 433 (1997).
- [122] A. Weidinger, M. Waiblinger, B. Pietzak und T. Almeida Murphy, *Appl. Phys. A* **66**, 287 (1998).
- [123] C. Knapp, N. Weiden und K.-P. Dinse, *Appl. Phys. A* **66**, 249 (1998).
- [124] N. Weiden, H. Käß und K.-P. Dinse, *J. Phys. Chem.* **103**, 9826 (1999).
- [125] C. J. Ultee, *J. Phys. Chem.* **64**, 1873 (1960).
- [126] M. A. Heald und R. Beringer, *Phys. Rev.* **96**, 645 (1954).
- [127] A. Grupp, B. Pietzak, M. Waiblinger, T. A. Murphy, A. Weidinger und E. Roduner, in *Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring und S. Roth [Hrsg.], Seite 224, World Scientific, Singapore, 1998.
- [128] E. Roduner, P. W. Percival, P. Han und D. M. Bartels, *J. Chem. Phys.* **102**, 5989 (1995).
- [129] F. Uhlík, Z. Slanina und E. Ōsawa, in *Electronic Properties of Novel Materials – Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring und S. Roth [Hrsg.], AIP Conference Proceedings, Seite 183, American Institute of Physics, New York, 2000.
- [130] M. Waiblinger, B. Gödde, K. Lips, W. Harneit, P. Jakes, A. Weidinger und K.-P. Dinse, in *Electronic Properties of Novel Materials – Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring und S. Roth [Hrsg.], AIP Conference Proceedings, Seite 195, American Institute of Physics, New York, 2000.
- [131] R. Tycko, G. Dabbagh, R. M. Fleming, R. C. Haddon, A. V. Makhija und S. M. Zahurak, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1886 (1991).
- [132] R. F. Kiefl, J. W. Schneider, A. MacFarlane, K. Chow, T. L. Duty, T. L. Estle, B. Hitti, R. L. Lichti, E. J. Ansaldo, C. Schwab, P. W. Percival, G. Wei, S. Wlodek, K. Kojima, W. J. Romanow, J. P. McCauley Jr., N. Coustel, J. E. Fischer und A. B. Smith III, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1347 (1992).

-
- [133] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCanley, A. B. Smith III und D. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
- [134] H. B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Lin, M. K. Kappes und J. A. Ibers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 641 (1992).
- [135] S. Knorr, A. Grupp, M. Mehring, M. Waiblinger und A. Weidinger, in *Electronic Properties of Novel Materials – Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring und S. Roth [Hrsg.], AIP Conference Proceedings, Seite 191, American Institute of Physics, New York, 2000.
- [136] A. Grupp, Persönliche Mitteilung, 2000.
- [137] A. Abragam und B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Seite 157, Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [138] M. Mehring, Persönliche Mitteilung, 2000.
- [139] R. Kubo, M. Toda und N. Hashitsume, *Statistical Physics II – Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Seite 168, Springer, Berlin, Heidelberg, 1985.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Energieniveaus des Triplettzustandes	6
1.2	Spinpolarisiertes Triplett-Pulverspektrum	8
1.3	Gekoppeltes Radikalpaar im thermischen Gleichgewicht	14
1.4	Gekoppeltes Radikalpaar im Singulettzustand	16
1.5	Hahn-Echo und stimuliertes Echo	19
1.6	Vier-Puls-Sequenz für ESEEM	21
1.7	HYSORE, DEFENCE und CP	22
1.8	$\pi/2$ - τ - β -Sequenz	24
1.9	Echoamplituden beim $\pi/2$ - τ - β -Experiment	25
1.10	Pulssequenzen für photoinduzierte ESR-Messungen	26
3.1	Zwei-Niveau-System ($S = 1/2$)	29
3.2	Vier-Niveau-System ($S = 3/2$)	33
3.3	Acht-Niveau-System ($S = 3/2, I = 1/2$)	35
3.4	Relaxationspfade für das System $S = 3/2, I = 1/2$	40
4.1	Chemische Strukturformeln von „C ₄₂ “, „C ₇₂ “ und „C ₆₀ “	42
4.2	Gill-Meiboom-Sequenz (GM)	43
4.3	Spin-Echos von „C ₄₂ “ und „C ₇₂ “ mit der GM-Sequenz	44
4.4	Echo-Spektren von „C ₄₂ “ und „C ₇₂ “	45
4.5	Spindichte-Verteilungen von „C ₄₂ “ und „C ₇₂ “	46
4.6	Lumineszenzspektrum von „C ₆₀ “	47
4.7	Lumineszenzintensität von „C ₆₀ “	47
4.8	Chemische Strukturformeln von C ₆₀ -DMB, C ₆₀ OC ₆₀ , (C ₆₀ -Morpholin) ₂ und (C ₅₉ N) ₂	49
4.9	Triplettsspektren von C ₆₀ , C ₆₀ -DMB und C ₆₀ OC ₆₀	51
4.10	Triplettsspektren von (C ₆₀ -Morpholin) ₂ und (C ₅₉ N) ₂	52
5.1	Energieniveaus beim intramolekularen Ladungstransfer	57
5.2	Reaktionswege beim Elektronentransfer	59
5.3	Hückelenergiendiagramm von C ₆₀	60
5.4	Chemische Strukturen der Triade A-T ₅ -C ₆₀ und der Dyade T ₅ -C ₆₀	63
5.5	Zustände und freie Enthalpien für die Triade A-T ₅ -C ₆₀	65
5.6	Vergleich der quantitativen Absorptionsspektren der Triade und der Dyade mit gerechneten Spektren	67

5.7	Triplettsignale der Triade A-CH ₂ -T ₂ -C ₆₀	70
5.8	Echo-Signal der Triade A-T ₅ -C ₆₀	72
5.9	FID-Signal der Triade A-T ₅ -C ₆₀	73
5.10	Temperaturabhängigkeit des FID der Triade A-T ₅ -C ₆₀	74
5.11	Potentiallandschaft für das Rekombinationsmodell	75
5.12	Temperaturabhängigkeit der Rekombination	77
5.13	FID-Signal der Dyade T ₅ -C ₆₀ (Anion C ₆₀ ⁻)	79
5.14	Echo-Signal der Dyade T ₅ -C ₆₀ (Kation T ₅ ⁺)	80
5.15	FID-Signale des T ₅ -C ₆₀ /C ₆₀ -Gemisches	82
5.16	FID-Signal der T ₅ -C ₆₀ -Schicht für große Wartezeiten	84
5.17	FID-Signal der T ₅ -C ₆₀ -Schicht direkt nach der Laseranregung	85
6.1	Strukturmodell von M@C ₈₂	93
6.2	Energieniveauschema von C ₈₂ und M@C ₈₂ (M = Sc, Y, La)	94
6.3	CW-ESR-Spektren von M@C ₈₂ (M = Sc, Y, La)	95
6.4	Puls-ESR-Spektrum von Sc@C ₈₂	97
6.5	Vergleich der ESR-Spektren von Sc@C ₈₂ in X- und W-Band	99
6.6	Vergleich der ESR-Spektren von Y@C ₈₂ in X- und W-Band	101
6.7	Vergleich der ESR-Spektren von La@C ₈₂ in X- und W-Band	102
6.8	Modulation des Hahn-Echos von La@C ₈₂	104
6.9	Modulation des stimulierten Echos von Y@C ₈₂	106
6.10	DEFENCE-Spektren von Y@C ₈₂	108
6.11	Analyse des DEFENCE-Spektrums von Y@C ₈₂	109
7.1	Strukturmodell von N@C ₆₀	111
7.2	CW-ESR-Spektren von N@C ₆₀	113
7.3	Termschemata von N@C ₆₀	114
7.4	Temperaturabhängigkeit von ¹⁴ A _{iso} und ¹⁵ A _{iso}	115
7.5	Berechnete Energieniveaus für das oszillierende ¹⁴ N-Atom in C ₆₀	117
7.6	Temperaturabhängigkeit der Rate T ₂ ⁻¹ von N@C ₆₀	119
7.7	Temperaturabhängigkeit der Echoamplitude beim π/2-τ-β-Experiment	120
7.8	Phasenübergang von C ₆₀ im π/2-τ-β-Experiment	121
7.9	Abhängigkeit der Echoamplitude von τ beim π/2-τ-β-Experiment	122
7.10	Zerfall der Echoamplitude beim π/2-τ-β-Experiment	123
7.11	Gemessene Relaxationsfunktionen von ¹⁵ N@C ₆₀ in X- und W-Band	125
7.12	Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten R _{fs} und R _{hf,iso} von ¹⁵ N@C ₆₀	127

Tabellenverzeichnis

4.1	Nullfeldparameter von „C ₄₂ “, „C ₇₂ “ und anderen Aromaten	45
4.2	Nullfeldparameter der Triplettzustände von C ₆₀ , C ₆₀ -DMB und Fulleren-Dimeren	53
5.1	Elektrodenpotential und Anregungsenergien für A, T ₅ und C ₆₀ . . .	64
5.2	Maxima der molaren Extinktionskoeffizienten	66
5.3	Energiebarrieren und Grundraten für das Rekombinationsmodell . . .	77
5.4	ESR-Signale der Triade A-T ₅ -C ₆₀	78
5.5	Abstände der Ladungen und abgeschätzte $ D $ -Werte für T ₅ ⁺ -C ₆₀ ⁻ . . .	86
6.1	Konfigurationen von M@C ₈₂ (M = Sc, Y, La)	93
6.2	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten von M@C ₈₂ (M = Sc, Y, La) .	96
6.3	Hauptwerte der g -Tensoren von M@C ₈₂ (M = Sc, Y, La)	102
7.1	Hyperfeinparameter und Oszillatorenergien von N@C ₆₀	116

Lebenslauf

Name: Stefan Bernd Knorr

Geburtsdatum: 20. 10. 1968

Geburtsort: Heilbronn

Eltern: Adolf Knorr und Irmgard Knorr, geb. Schott

Familienstand: ledig

Schulausbildung: 1975–1979 Grundschule in Bad Friedrichshall-Jagstfeld
1979–1988 Albert-Schweitzer-Gymnasium in Neckarsulm
Mai 1988 Abitur

Grundwehrdienst: 1988–1989 Feldkoch in Hammelburg und Kilsheim

Wiss. Ausbildung: 1989–1996 Physikstudium an der Universität Stuttgart
Oktober 1991 Vordiplom („sehr gut“)
Januar 1996 Hauptdiplom („sehr gut“), Diplomarbeit:
Puls-ESR an Fulleren-Molekülen
von April 1996 wiss. Mitarbeiter am 2. Physikal. Institut
bis Aug. 2001 der Universität Stuttgart
seit Sept. 2001 Studienreferendar am Staatlichen Seminar
für Berufliche Schulen Stuttgart

Danke . . .

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, ganz besonders bei . . .

- Herrn Prof. Dr. M. Mehring, dass er mir ermöglicht hat, diese Dissertation an seinem Institut anzufertigen, und für sein anspornendes Interesse sowie die äußerst hilfreichen Diskussionen und Anregungen,
- Herrn Prof. Dr. D. Schweitzer für die Übernahme des Mitberichtes,
- dem Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe,
- dem Institut für Organische Chemie in Erlangen für die Fullerendimere,
- dem Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg für das Fullerenoxid,
- dem Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung in Dresden für die endohedralen Metallofullerene,
- dem Hahn-Meitner-Institut in Berlin für die endohedralen N@C₆₀-Proben,
- Herrn Dr. Gunther Grube für die (Anthracen-)Oligothiophen-C₆₀-Moleküle und seine humorvolle Art,
- Herrn Dr. A. Grupp für sein offenes Ohr in allen wissenschaftlichen und sonstigen Fragen, für die Zusammenarbeit und das gemeinsame Interesse, insbesondere an den endohedralen N@C₆₀-Proben, seine stete Hilfsbereitschaft sowie für die Durchsicht des Manuskriptes,
- Frau U. Offenbeck für ihre erfrischende Herzlichkeit,
- Herrn O. Marx für die entspannenden Abende nach getaner Arbeit,
- Herrn D.-N. Peligrad für die vielen tiefeschürfenden Gespräche über Gott und die Welt,
- Herrn H.-J. Kümmerer für seine geduldige Art und die vielen Tipps, egal ob Rechner oder das W-Band-Spektrometer nicht so wie ich wollten,
- Herrn A. Heidebrecht for correcting my “perfect” English,
- meinen Kollegen W. Bronner, Dr. J. Haase, Dr. C. Kessler, Dr. S. Krämer, Dr. A. Maier, J. Mende, B. Nebendahl, H. Neumann, J. Rahmer, T. Rais, Dr. D. Reiser, W. Scherer, M. Schmid, M. Schulte, R. Schumann, Dr. J. Skalla,

Dr. K.-F. Thier, M. Vidal, Dr. G. Wäckerle, Dr. C. Weinzierl und allen hier namentlich nicht genannten Mitarbeitern für die schöne Zeit und den Spaß im Labor,

- den Mitarbeitern der mechanischen, der Tieftemperatur- und der glastechnischen Werkstatt – speziell bei Herrn J. Quack – für die teils in mühevoller Arbeit angefertigten Teile und das unkomplizierte Miteinander,
- meinen Eltern für den großen Rückhalt, den sie mir gegeben haben,
- meinem Schatz Anja für die liebevolle Unterstützung, gerade in der schwierigen Endphase der Arbeit.