

Präparation und EPR-Untersuchung
von endohedral paramagnetisch dotierten
Fulleren-Peapods
 $N@C_{60}@SWNT$ und $N@C_{70}@SWNT$

Dem Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
als

Diplomarbeit
eingereicht von

Björn Corzilius

aus

Dieburg

Darmstadt 2005

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. K.-P. Dinse in der Zeit vom 1. Juli 2004 bis 7. Februar 2005 im Fachbereich Chemie am Eduard-Zintl-Institut der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

Für meinen Bruder Kai

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Themengebiet	1
1.2	EPR-Spektroskopie	2
1.3	Modifikationen des Kohlenstoffs	3
1.3.1	Graphit	3
1.3.2	Diamant	4
1.3.3	Fullerene	4
1.4	Weitere Verbindungsklassen	6
1.4.1	Endohedrale Fullerene	6
1.4.2	Kohlenstoff-Nanoröhren	7
1.4.2.1	Die Struktur von Nanoröhren	9
1.4.2.2	Defekte	11
1.4.2.3	Eigenschaften von Nanoröhren	12
1.4.3	Peapods	13
1.5	Motivation	14
1.6	Zielsetzung	15
2	Magnetische Resonanz	16
2.1	Klassische Beschreibung	16
2.1.1	Elektronenspin und Präzession	16
2.1.2	Magnetische Resonanz	18
2.2	Quantenmechanische Beschreibung	19
2.2.1	Elektronenspin	19
2.2.2	Der Elektronenspin im Magnetfeld	20
2.2.3	Resonanzbedingung	22
2.3	Gesamtspin	22
2.4	Kernmagnetische Resonanz	24
2.5	Auswahlregeln	25

3	Spin-Dynamik	26
3.1	Phänomenologischer Zugang	26
3.1.1	Besetzung der Spin-Zustände	26
3.1.1.1	Hochtemperatur-Näherung	27
3.1.2	Sättigung	28
3.1.3	Relaxation und Lebensdauer verbreiterung	29
3.1.3.1	Lebensdauer verbreiterung	29
3.1.3.2	Spin-Gitter-Relaxation	30
3.1.3.3	Spin-Spin-Relaxation	30
3.2	Die makroskopische Magnetisierung	31
3.2.1	Das rotierende Koordinatensystem	31
3.2.2	Spin-Polarisation und -Kohärenz	32
3.3	Pulse in der magnetischen Resonanz	32
3.3.1	Der 90°-Puls	33
3.3.2	Der 180°-Puls	34
3.3.3	Refokussierung der Kohärenz: das primäre Spin-Echo	35
3.4	Relaxation	37
3.4.1	Longitudinale Relaxation	37
3.4.2	Transversale Relaxation	37
3.4.3	Die effektive Relaxationszeit	38
3.4.4	Die Phasengedächtniszeit	38
3.5	Die Blochschen Gleichungen	39
4	EPR-Spektroskopie	42
4.1	Der EPR Spin-Hamiltonian	42
4.1.1	Elektron-Zeeman-Wechselwirkung	42
4.1.2	Feinstruktur-Wechselwirkung	44
4.1.2.1	Dipolare Kopplung	45
4.1.2.2	Austausch-Wechselwirkung	46
4.1.2.3	Nullfeldaufspaltung	46
4.1.3	Kern-Zeeman-Wechselwirkung	47
4.1.4	Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung	47
4.1.4.1	Dipolare Hyperfeinwechselwirkung	48
4.1.4.2	Fermi-Kontakt-Wechselwirkung	48
4.1.5	Kern-Quadrupol-Wechselwirkung	48
4.2	Termaufspaltung	49

4.2.1	Elektron-Zeeman-Wechselwirkung	52
4.2.1.1	Anisotropie der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung . .	52
4.2.2	Feinstruktur	52
4.2.3	Hyperfineinstruktur	54
4.2.4	Kern-Zeeman-Wechselwirkung	55
4.2.5	Kern-Quadrupol-Wechselwirkung	56
4.3	Messmethoden in der modernen EPR	56
4.3.1	cw-EPR	56
4.3.1.1	Aufnahme des Spektrums	56
4.3.1.2	Resonator-Technik	56
4.3.1.3	Mikrowellenquelle	57
4.3.1.4	Magnet	57
4.3.1.5	Signaldetektion	58
4.3.1.6	Modulationstechnik	58
4.3.1.7	Probleme der cw-EPR	58
4.3.2	Puls-EPR	59
4.3.2.1	Anregung und Signaldetektion	59
4.3.2.2	Aufnahme des Spektrums	60
4.3.2.3	Pulssequenzen	60
4.4	Verwendete EPR-Spektrometer	62
5	EPR an endohedralen Fullerenen	64
5.1	Messungen in Lösung	64
5.2	Festkörpermessungen	66
5.2.1	EPR-Proben-Präparation mittels HPLC	67
5.2.2	EPR an Festkörperproben	67
5.2.3	Bestimmung des Dotierungsgrades der endohedralen Fullerene	69
6	Aufreinigung der Nanotubes	70
6.1	Zur Verfügung stehende Proben	71
6.2	Thermogravimetrische Analysen	72
6.2.1	Bestimmung der Zusammensetzung ursprünglicher SWNT . .	74
6.3	Gehalt der Fullerene C ₆₀ und C ₇₀	75
6.4	Aufreinigungsmethoden	76
6.4.1	Milde salpetersaure Nassoxydation mit kombinierter Luftoxi- dation	77

6.4.2	Schneiden bereits aufgereinigter Nanotubes	77
6.4.3	Nassoxidation in Wasserstoffperoxid	77
6.4.4	Luftoxidation	78
6.5	Präparation der füllbaren SWNTs	78
6.6	TEM-Untersuchungen der Nanotubes	79
6.7	EPR an SWNT	81
6.7.1	Bestimmung des Intensitätsverhältnisses zwischen ursprünglichen und aufgereinigten SWNT	84
6.7.2	Temperaturabhängiges Verhalten	84
6.7.3	Multifrequenz-Messungen	89
7	Füllen der Nanotubes	91
7.1	Füllen mit N@C ₆₀	91
7.2	Füllen mit N@C ₇₀	91
7.3	TEM-Messungen	92
7.4	EPR an Peapods	94
7.4.1	N@C ₆₀ @SWNT	94
7.4.2	N@C ₇₀ @SWNT	97
7.4.3	Vergleich zwischen N@C ₆₀ @SWNT und N@C ₇₀ @SWNT	98
7.5	Bestimmung des Füllungsgrades	100
7.6	Puls-Messungen	102
7.6.1	Echo-detektierte Spektren	102
7.6.2	Relaxationszeiten	103
7.6.3	Korrelationsmodell der Spin-Gitter-Relaxation	104
8	Simulationen	108
8.1	Peapod-Spektren	108
8.1.1	N@C ₆₀ @SWNT	108
8.1.2	N@C ₇₀ @SWNT	111
8.1.3	N@C ₆₀ @NCL-SWNT	114
8.2	Endohedrale Fullerene	116
8.3	Zusammenfassung	116
9	Diskussion	120
10	Zusammenfassung	126

11 Ausblick	127
Literatur	128
Symbole	137
Abkürzungen	141
Physikalische Konstanten	143
Danksagungen	144

1 Einleitung

In diesem Kapitel soll in das Themengebiet der hier behandelten Arbeit eingeführt werden. Es wird ein Überblick über das interessante Gebiet der Nanotechnologie gewährt, insbesondere auf dem Feld der noch nicht allzu lange bekannten dritten Modifikation des Kohlenstoffs, der Fullereene.

Desweiteren werden alle verwendeten, präparierten und untersuchten Verbindungen charakterisiert, sowie eine Einleitung in die moderne EPR-Spektroskopie als Messmethode der Wahl gegeben.

Bereits durchgeführte Arbeiten auf diesem Gebiet werden als Motivation und die sich daraus ergebenden Fragestellungen als Zielsetzung dieser Arbeit vorgestellt.

1.1 Themengebiet

Der Schwerpunkt dieser Arbeit ist die EPR-spektroskopische Untersuchung sogenannter Fulleren-Peapods. Peapods sind im allgemeinen Nanoröhren, die in ihrem Inneren bestimmte Gastmoleküle oder -atome beherbergen. Sie können als Nano-Komposit-Verbindungen betrachtet werden.

Zur EPR-spektroskopischen Charakterisierung dieser Verbindungen werden verschieden angereicherte Stickstoff endohedrale Fullereene $N@C_{60}$ sowie $N@C_{70}$ als paramagnetische Sondenmoleküle, sogenannte Spin-Marker, in einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren bzw. Nanotubes (SWNTs) gefüllt. Zusätzlich sollen auch die Wechselwirkungen der paramagnetischen Zentren untereinander in dieser eindimensionalen Anordnung untersucht werden. Der Nanoröhren enthaltende Ruß wird vorher aufgereinigt und für die Füllung präpariert. Die erfolgreiche Füllung wird durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verifiziert und der Füllungsgrad durch EPR-spektroskopische Messungen ermittelt. Die erhaltene Verbindung wird durch EPR-Spektroskopie charakterisiert und sowohl mit den ungefüllten aufgereinigten Nanoröhren als auch mit den ursprünglichen endohedralen Fullerenen verglichen.

1.2 EPR-Spektroskopie

Die EPR-Spektroskopie basiert auf der magnetischen Resonanz. Diese wurde 1945 von E. Zavoisky in Kasan, damals UdSSR, entdeckt. Zavoisky entwickelte auch das erste funktionierende EPR-Spektrometer [1, 2].

Magnetische Resonanz tritt auf, sobald ungepaarte Spins in ein äußeres Magnetfeld eingebracht werden und durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung Übergänge zwischen den Spin-Niveaus induziert werden. Bei diesen Spins kann es sich um ungepaarte Elektronenspins paramagnetischer Verbindungen handeln oder aber auch um Kernspins, welche in der NMR-Spektroskopie untersucht werden. In dem Magnetfeld kommt es zur Aufspaltung der Spin-Unterstufen mit einer der magnetischen Flussdichte proportionalen Energiedifferenz. Dieser Effekt wird Zeeman-Effekt genannt. Die EPR-Spektroskopie misst die von mehreren Faktoren beeinflussten Energieabstände der verschieden aufgespaltenen Elektronenspin-Unterstufen. Durch die gewonnenen Daten können Rückschlüsse auf die direkte Umgebung am Ort des Spins gezogen werden. Weiterhin kann durch mittelreichweitige Wechselwirkungen auch die nähere Umgebung des Elektronenspins über die erste Koordinationssphäre hinaus untersucht werden. So ist es möglich, Abstände zu anderen Elektronen- oder Kernspins zu ermitteln, aber auch Parameter wie die Kovalenz einer Bindung lassen sich sondieren. Durch die oftmals gegebene Anisotropie der Wechselwirkungen im Festkörper können auch relative Orientierungen zweier Zentren oder Kristallachsen bestimmt werden.

Das Feld der mit der EPR-Spektroskopie zugänglichen Proben wird allerdings stark eingeschränkt, da nur paramagnetische Verbindungen untersucht werden können. Auf der anderen Seite führt dies aber zu einer sehr guten Selektivität sobald kompliziertere Systeme vorliegen. Aus diesem Grund wird die EPR häufig bei der Strukturaufklärung von Proteinen oder anderen Makromolekülen, die mit paramagnetischen Metallzentren koordiniert sind bzw. durch Spin-Marker paramagnetische Zentren enthalten, eingesetzt. Auch bei der Untersuchung von Dotierungen, die mit anderen Messmethoden nicht zugänglich sind, kann die EPR oft sehr gut die lokale Umgebung dieser Defekte sondieren, wodurch z.B. auch Leerstellen detektiert werden können.

In der EPR kommt als Anregungsenergie typischerweise Mikrowellenstrahlung im GHz-Frequenzbereich zum Einsatz. Somit zählt sie zu den niederenergetischen Spektroskopiemethoden, die das untersuchte System nur wenig stören. Da neben der feldabhängigen Aufspaltung der Energieniveaus meist auch feldunabhängige magneti-

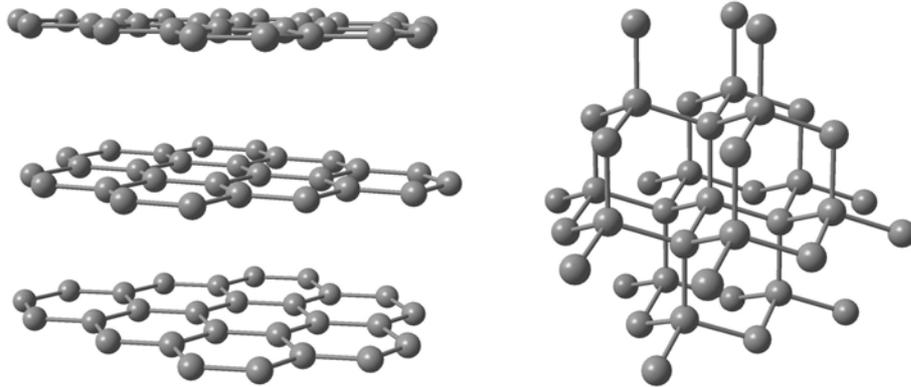


Abbildung 1.1: Ausschnitte aus den Strukturen der Kohlenstoff-Allotrope Graphit (*links*) und Diamant (*rechts*).

sche Wechselwirkungen detektiert werden, lassen sich diese durch geeignete Wahl der Größe des angelegten Magnetfeldes und somit auch des benötigten Mikrowellenbandes trennen und unterscheiden. Es ergeben sich recht vielfältige Anwendungsgebiete.

1.3 Modifikationen des Kohlenstoffs

Bis zum heutigen Tag sind drei Allotrope des Kohlenstoffs bekannt: Graphit, Diamant sowie die Fullerene, die sich grundlegend in der Verknüpfung der Atome und der Dimensionalität der Strukturen unterscheiden.

1.3.1 Graphit

Die bei Normalbedingungen stabile Modifikation ist der Graphit. Dabei sind die Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert und bilden eine hexagonale Schichtstruktur. Innerhalb einer Schicht sind die Kohlenstoffatome durch ein aromatisches Bindungssystem verknüpft. Zwischen den einzelnen Schichten herrschen lediglich van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die C-C-Bindungslänge beträgt 142 pm, der Abstand zwischen den Schichten 335 pm [3]. Die Struktur von Graphit ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Graphit weist eine starke Anisotropie der elektronischen Eigenschaften auf: parallel zu den Schichten zeigt er metallische Leitfähigkeit, senkrecht dazu ist Graphit ein Halbleiter. Somit kann Graphit als eine zweidimensionale elementare Modifikation betrachtet werden.

1.3.2 Diamant

Innerhalb des Diamants ist jedes Kohlenstoffatom sp^3 -hybridisiert und tetraedrisch von vier weiteren Kohlenstoffatomen umgeben. Es ergibt sich somit ein dreidimensionales, sehr stabiles Netzwerk, dem der Diamant seine extreme Härte verdankt. Die Bindungslänge beträgt 154 pm [3]. Ein Ausschnitt aus der Diamant-Struktur ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

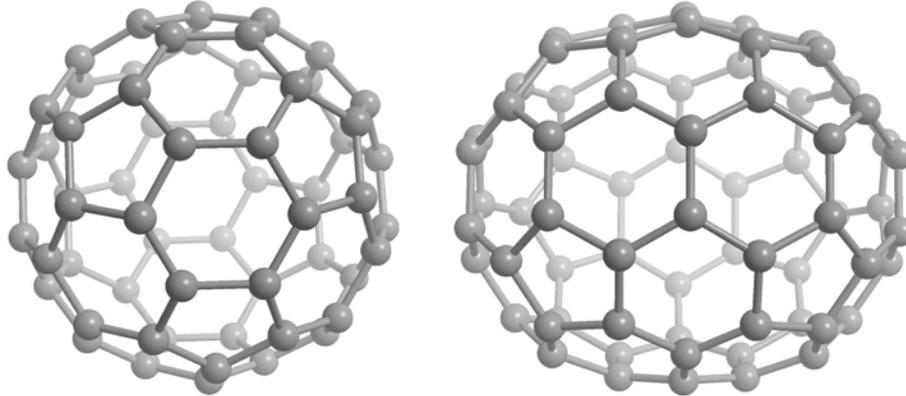
1.3.3 Fullerene

Fullerene stellen die molekular-allotrope Modifikation des Kohlenstoffs dar. 1985 wurden von den Forschern Kroto, Curl und Smalley beim Beschuss von Kohlenstoff mit einem Laser Kohlenstofffragmente mit den Massenzahlen entdeckt, die genau denen der Moleküle C_{60} und C_{70} entsprechen. Dabei konnten sie aber allerdings nur extrem geringe Mengen herstellen, was nicht für eine Strukturanalyse ausreichte. Trotzdem entwickelten sie eine Struktur für C_{60} auf Grundlage rein logischer Überlegungen. Da die Struktur der von geodätischen Kuppeln des US-amerikanischen Architekten Buckminster Fuller entspricht, nannten sie das C_{60} -Molekül Buckminsterfulleren [4]. Krätschmer und Huffman entwickelten 1990 eine Methode, mit der C_{60} sowie C_{70} im makroskopischen Maßstab im Ruß zweier durch Lichtbogenentladung verdampften Graphitstäbe hergestellt werden konnte [5, 6]. Dadurch konnte dann auch die bereits 1985 vorhergesagte Struktur vor allem mittels ^{13}C -NMR durch die Äquivalenz aller 60 Kohlenstoffatome bestätigt werden [7].

Die Aufreinigung von C_{60} sowie C_{70} geschieht mittels Extraktion des Rußes mit Toluol. Die Fullerene können durch Hochleistungs-Flüssig-Chromatographie (HPLC, *high performance liquid chromatography*) getrennt werden [7].

Fullerene sind Cluster-Moleküle aus sp^2 -hybridisierten C-Atomen, die in Fünf- und Sechsecken angeordnet sind. Dadurch ergibt sich eine Wölbung der Oberfläche, die zu geschlossenen Käfig-Verbindungen führt. Die aromatischen π -Elektronen sind vollständig über den Käfig delokalisiert. Das am längsten bekannte Fulleren C_{60} besteht aus 60 Kohlenstoffatomen, die als 12 Fünf- und 20 Sechsringen angeordnet sind und besitzt somit ikosaedrische Symmetrie. Der Durchmesser des annähernd kugelförmigen Moleküls beträgt 0.7 nm. Die Struktur entspricht anschaulich exakt der eines Fußballes, bei dem alle Ecken durch Kohlenstoffatome besetzt sind.

Stabile Fullerene gehorchen der empirischen „Regel isolierter Fünfringe“ (IPR, *isolated pentagon rule*), nach der jeder Fünfring von fünf Sechsringen umgeben ist. Somit ist das nächst größere stabile Fulleren C_{70} mit 12 Fünf- und 25 Sechsrin-

Abbildung 1.2: Strukturen der Fullerene C_{60} (*links*) und C_{70} (*rechts*).

gen. Dieses Molekül besitzt elliptische Symmetrie und ähnelt somit der Form eines Rugby-Balles. Oberhalb der Anzahl von 70 Kohlenstoffatomen ist jede gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen erlaubt. Die Strukturen der Fullerene C_{60} und C_{70} sind in Abbildung 1.2 dargestellt.

Fullerene entstehen im Allgemeinen unter sehr energie- und kohlenstoffreichen Bedingungen. So werden C_{60} und C_{70} technisch ausschließlich im Plasma einer Lichtbogenentladung zwischen zwei Graphitelektroden erzeugt. Fullerene kommen in der Natur bei Blitzschlägen in kohlenstoffreiches Material, in Meteoritkratern sowie in sehr geringen Mengen im Ruß einer Kerzenflamme vor.

Die niederen Fullerene C_{60} und C_{70} zeigen eine sehr gute Löslichkeit in Kohlenstoffdisulfid (CS_2) und *o*-Dichlorbenzol sowie eine gute Löslichkeit in Toluol [8]. Die Lösungen von C_{60} sind violett, die von C_{70} orange gefärbt. C_{60} sublimiert oberhalb von etwa 400 °C im Vakuum [9].

Fullerene lassen sich leicht reduzieren, wodurch Fulleride gebildet werden. Undotiertes C_{60} ist durch die nur schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Käfigen ein elektronischer Halbleiter mit einer Bandlücke von etwa 1.5 eV [10]. Dagegen bildet sich durch die exohedrale Dotierung mit Alkalimetallatomen ein stark gebundenes ionisches Metall [11]. Das wohl bekannteste Fullerid ist K_3C_{60} , welches unterhalb 18 K supraleitend ist [12].

Einen Extremfall, der trotzdem zur Gruppe der Fullerene gezählt wird, stellen die sogenannten Kohlenstoffnanoröhren oder Nanotubes dar. Diese bestehen aus fast unendlich langen Fulleren-Röhren, die praktisch nur an deren Enden Fünfringe enthalten. Auf Nanotubes wird in Abschnitt 1.4.2 näher eingegangen.

1.4 Weitere Verbindungsklassen

1.4.1 Endohedrale Fullerene

Bereits in ihrer Erstveröffentlichung bezüglich der Fullerenentdeckung 1985 erkannten Kroto, Curl und Smalley die Möglichkeit, Teilchen wie einzelne Lanthan-Atome in den Innenraum von Fullerenen einzulagern [4]. Genau auf dieses Element spezialisierte sich die darauffolgende Suche, so dass noch im gleichen Jahr das erste Metallofullerene La@C_{60} hergestellt werden konnte. Allerdings war dieses relativ instabil und konnte deshalb nicht isoliert werden [13]. Erst 1991 wurde La@C_{82} als erstes Metallofulleren synthetisiert, welches die Toluol-Extraktion übersteht und isoliert werden kann [14]. Dabei findet eine Elektronenübertragung vom Metallatom auf den Käfig statt, wobei sich das positiv geladene Metallion im Inneren an den Käfig anlagert [15]. In der Folgezeit wurden sowohl verschiedene Metallofullerene, als auch endohedrale Fullerene mit neutralen Teilchen im Inneren, wie beispielsweise He@C_{60} hergestellt [16]. Eine besonders interessante Entdeckung wurde dann 1996 am Hahn-Meitner-Institut in Berlin gemacht, als Stickstoff-Atome durch Ionenimplantation in den Hohlraum von C_{60} -Molekülen eingebracht wurden. Dabei befindet sich das Stickstoff-Atom in seinem atomaren $^4\text{S}_0$ -Grundzustand im Zentrum des Fulleren-Käfigs. Die Verbindung ist bei Normalbedingungen sowohl in Lösung als auch im Festkörper stabil [17]. Mit dem Käfig selbst besitzt das Zentralteilchen trotz des atomaren Charakters fast keinerlei Wechselwirkungen, was auf einer repulsiven Wirkung des Fulleren-Gerüsts auf die Elektronen des Stickstoffs zurückzuführen ist [18]. Ähnliche Beobachtungen konnten auch an analog hergestelltem N@C_{70} gemacht werden. Allerdings enthalten nur etwa 100 ppm der aus dem Ruß der Ionenimplantation extrahierten Fullerene ein endohedrales Stickstoffatom. Die Anreicherung geschieht mittels HPLC, was aber aufgrund der sehr kleinen Retentionszeitenunterschiede zwischen undotierten und endohedralen Fullerenen sehr aufwendig ist. Trotzdem ist es Jakes *et al.* jüngst gelungen, einige μg reines N@C_{60} für EPR-spektroskopische Untersuchungen anzureichern [19, 20].

Später konnte dann auch P@C_{60} synthetisiert werden [21]. Ein relativ neues, da erst 1999 entdecktes, und EPR-spektroskopisch sehr interessantes endohedrales Fulleren stellt $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ dar [22].

Die in dieser Arbeit untersuchten endohedralen Fullerene sind N@C_{60} und N@C_{70} . In diesen Verbindungen liegt das Stickstoff-Atom mit der Elektronenkonfiguration $[\text{He}] 2s^2 2p^3$ im atomaren Grundzustand $^4\text{S}_0$ vor. Der Elektronenspin beträgt so-

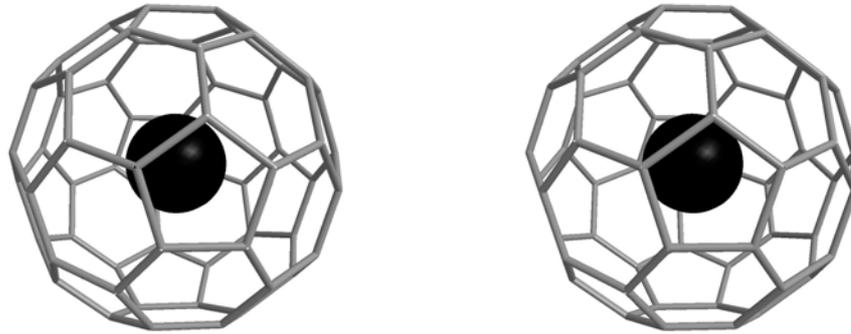


Abbildung 1.3: Stereo-Bild von $N@C_{60}$. Die Kohlenstoffatome sind zur besseren Darstellung nicht abgebildet und befinden sich jeweils an den Ecken der Fünf- und Sechsringe. Das Stickstoffatom befindet sich im Zentrum des Fulleren-Käfigs.

mit $S = \frac{3}{2}$ bei einem Bahndrehimpuls von $L = 0$. Das Stickstoffatom befindet sich im Zeitmittel im Zentrum des Fulleren-Käfigs und spürt somit keinerlei elektrischen Feldgradienten [17]. Auch durch die Symmetrie des Käfigs kann das Atom die kugelsymmetrischen Atomorbitale beibehalten, so dass es bei Raumtemperatur zu keinerlei Nullfeldaufspaltung kommt. Der atomare Charakter kann durch eine repulsive Wechselwirkung des Fulleren-Gerüsts mit den Elektronen des Stickstoffes erklärt werden, dabei kontrahieren die Orbitale am Zentralatom leicht [18]. Die Struktur dieses endohedralen Fulleren ist in Abbildung 1.3 dargestellt.

Bei Raumtemperatur nimmt $N@C_{60}$ genau wie C_{60} eine kubisch flächenzentrierte Packung ein, wobei die Käfige um ihre eigene Achse rotieren. Diese Rotation friert unterhalb 100 K ein [23].

$N@C_{70}$ zeigt prinzipiell ähnliche Eigenschaften wie $N@C_{60}$. Da das C_{70} -Gerüst allerdings ellipsoide Symmetrie besitzt, werden die Stickstoff-Orbitale in $N@C_{70}$ leicht verzerrt. Dadurch bildet sich eine axiale Nullfeldaufspaltung aus.

1.4.2 Kohlenstoff-Nanoröhren

Kohlenstoff-Nanoröhren oder Nanotubes wurden zuerst 1991 von Iijima *et al.* durch eine elektrische Lichtbogenentladung zwischen zwei Graphit-Elektroden entdeckt [24]. Dabei handelte es sich um mehrwandige Nanotubes (MWNTs), die aus konzentrischen Ringen von „aufgerollten“ Graphit-Schichten bestehen. MWNTs sind eindimensionale metallische Leiter und zeigten zu diesem Zeitpunkt beeindruckende Eigenschaften, wie eine sehr hohe Strombelastbarkeit oder mechanische Festigkeit und Elastizität, welche mit kleinerem Durchmesser zunehmen. Auf dieser Grundlage

begann eine Suche nach kleinen, einwandigen Nanotubes, denen damals noch unbekannte Größenordnungen dieser Eigenschaften vorhergesagt wurden [25]. Auch die elektronischen Eigenschaften, wie die Unterteilung in metallische Leiter und Halbleiter, waren schon vor deren Entdeckung weitestgehend bekannt [26, 27]. 1993 gelang dann der fast zeitgleiche Durchbruch zweier unabhängiger Arbeitsgruppen um Iijima bzw. Bethune [28, 29]. Beide konnten einwandige Nanotubes (SWNTs) im Größenbereich von etwa 1-2 nm durch Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren Eisen bzw. Cobalt während des Lichtbogenprozesses erzeugen, wobei sich die SWNTs – anders als die größeren MWNTs – meist in Bündeln mit hexagonaler Packung zusammenlagern. Noch im selben Jahr verwendeten Saito *et al.* Nickel als Katalysator und erkannten, dass das Metall dabei in Form weniger nm kleiner Nanopartikel, die von turbostratischem Kohlenstoff umgeben sind, vorliegt [30].

Seit dieser Zeit wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung von SWNTs entwickelt. Die am einfachsten anzuwendende Methode ist die der elektrischen Lichtbogenentladung [28, 29, 31]. Hinzu kommt ein Laser-Ablations-Verfahren, bei dem der Kohlenstoff zusammen mit dem Katalysator durch die Anwendung hochenergetischer Laser-Pulse verdampft wird und beim Kondensieren SWNTs bildet [32–34]. Als neueste Methode können einwandige Nanotubes auch durch die Gasphasenabscheidung von kohlenstoffhaltigen Gasen auf Nebengruppenmetallkatalysatoren hergestellt werden [35, 36]. Trotzdem bleibt der wahre Bildungsmechanismus noch größtenteils ungeklärt, obwohl bereits Modelle existieren [37].

Bereits zehn Jahre nach deren Entdeckung sind zahlreiche mögliche Einsatzgebiete für diese neuartigen Verbindungen bekannt. So können die elektronischen Eigenschaften sowohl von MWNTs als auch von SWNTs in der Halbleiter-Technologie z.B. zum Bau von Transistoren auf Nanometer-Maßstab verwendet werden [38, 39]. Insbesondere halbleitende SWNT können als Feld-Effekt-Transistoren in logischen Schaltkreisen eingesetzt werden [40, 41]. Weitere Einsatzmöglichkeiten von Nanotubes bestehen z.B. als Fasermaterial in Verbundwerkstoffen [42], als Speichermedium für elektrochemische Energie [43], als Katalysatorträger in Brennstoffzellen [44] sowie als Sensoren und Aktuatoren [45, 46]. Desweiteren kann die extrem poröse Struktur von SWNTs benutzt werden, um Gase wie Wasserstoff und Xenon zu adsorbieren. Diese Adsorption kann sowohl im Inneren der Nanotubes, als auch zwischen den Nanotubes eines Bündels geschehen [47–49].

Da allerdings die außergewöhnlichen Eigenschaften sehr stark von der Reinheit der Nanotube-Proben abhängen und ursprüngliche SWNTs aufgrund ihres Herstellungs-

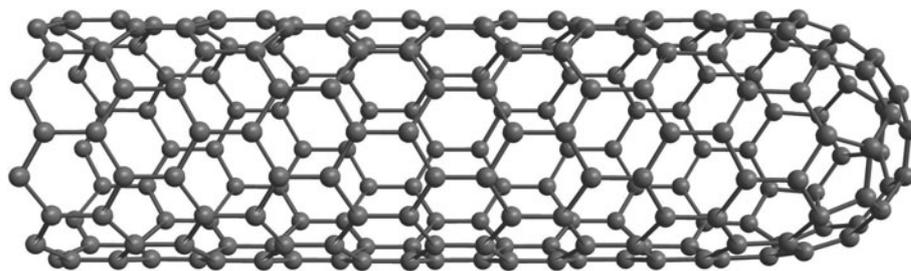


Abbildung 1.4: Eine Kohlenstoffnanoröhre, die am rechten Ende mit einer Fulleren-Halbschale geschlossen ist.

prozesses relativ stark verunreinigt sind, werden aufwendige Verfahren benötigt um diese aufzureinigen. Dies stellt insofern ein Problem dar, da die gängigsten Aufreinigungsmethoden bei diesem Material nicht anwendbar sind. Dieser Umstand verlangsamt die gesamte Entwicklung auf diesem Gebiet, da ein Großteil der Forschungszeit auf die Aufreinigung der Nanotubes verwendet werden muss.

Trotzdem wurden auf dem Gebiet der Manipulation von einwandigen Nanotubes in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht. So ist es möglich, Nanotubes gezielt chemisch zu funktionalisieren [50–52]. Aufgrund dieser Funktionalisierung ist es möglich, einzelne SWNTs miteinander zu verknüpfen [53] oder in Wasser bzw. organischen Lösungsmitteln lösliche Nanotubes herzustellen [54, 55]. Wässrige Lösungen von SWNTs können auch durch Zusatz von Polymeren oder Tensiden erhalten werden [56, 57].

1.4.2.1 Die Struktur von Nanoröhren

Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren enthalten zwei Bereiche, die sich grundlegend voneinander unterscheiden: der zylindrische Körper sowie die Halbkugeln, die diesen an den Enden verschließen. Ein solches Beispiel einer verschlossenen Nanoröhre ist in Abbildung 1.4 dargestellt. Der zylindrische Körper enthält ausschließlich Sechsringe. Die Struktur des Rohres kann als aufgewickelte Graphit-Schicht auf einer Zylinder-Oberfläche gesehen werden. Dabei sind abhängig von dem Winkel des Aufrollens verschiedene Strukturen möglich. Die Anzahl möglicher Strukturen ist dadurch begrenzt, dass nach einer vollen Umrundung des Zylinders wieder eine Identität zwischen den Sechsringen vorliegen muss. Somit nimmt die Anzahl möglicher Strukturen mit dem Durchmesser der Nanoröhren zu. Die meisten Strukturen von Nanoröhren weisen durch Abwesenheit einer Drehspiegelachse helikale Chiralität auf. Aus diesem Grund wird die Struktur eindeutig durch einen chiralen Vektor definiert, welcher

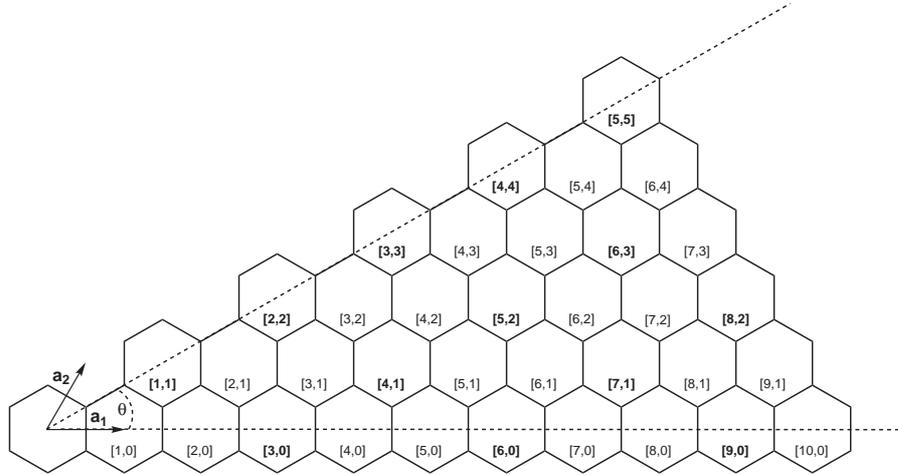


Abbildung 1.5: Darstellung der Einheitsvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 sowie aller möglichen chiralen Vektoren von rechtsgängigen SWNTs $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ in der Schreibweise $[n, m]$ für $n + m \leq 10$. Alle Vektoren, die zu metallischen Nanoröhren führen, sind fett gedruckt. Ebenso ist der chirale Winkel $\theta = 30^\circ$ für alle armchair-Nanoröhren dargestellt.

schematisch in Abbildung 1.5 erklärt wird. Dieser Vektor verbindet innerhalb der Graphit-Schicht die beiden nächsten beim Aufrollen auf den Zylinder identischen Sechsringe. Im Allgemeinen wird der chirale Vektor \mathbf{C}_h dabei als Vielfaches der hexagonalen Einheitsvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 dargestellt.

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1.1)$$

n und m werden die chiralen Indizes genannt. Aus Gründen der Einfachheit wird der Vektor auch kurz als $[n, m]$ bezeichnet. Da aus Symmetriegründen ein Vektor $[n, m]$ mit $n < m$ gleich dem Vektor $[n, -m]$ ist, gilt $n > 0$ sowie $n \geq |m|$. Vektoren mit positivem m führen zu rechtsgängigen, Vektoren mit negativem m zu linksgängigen Strukturen. Nanoröhren mit dem chiralen Vektor $[n, n]$ werden armchair-Nanotubes genannt und sind helikal, aber durch Anwesenheit einer Spiegelebene achiral. Bei einem Vektor $[m, 0]$ ergeben sich sogenannte zigzag-Nanotubes, die weder helikal noch chiral sind. Der chirale Winkel θ kann Werte annehmen von $\theta = 0^\circ$ für zigzag- bis $\theta = \pm 30^\circ$ für armchair-Nanotubes. Je ein Beispiel für armchair-, chirale und zigzag-Nanotubes ist in Abbildung 1.6 dargestellt.

Die Enden von Nanoröhren sind durch Halbkugeln verschlossen. Enthaltene Fünfringe erzeugen die nötige Wölbung. Im Allgemeinen sind diese Halbkugeln die Halb-

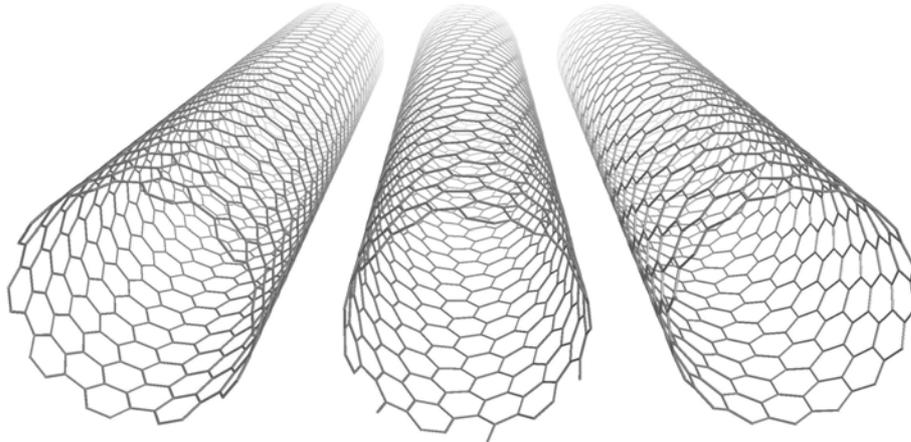


Abbildung 1.6: Offene Nanotubes mit unterschiedlichen chiralen Vektoren. *Links*: armchair-[10,10]-Nanotube, *mitte*: chirales [13,6]-Nanotube, *rechts*: zigzag-[17,0]-Nanotube. Die Kohlenstoffatome befinden sich an den Ecken der Sechsringe.

schalen von Fullerenen. Durch die enthaltenen Fünfringe und durch den höheren Pyramidalisierungswinkel besitzen die Enden der Nanoröhren eine größere Reaktivität als der zylindrische Körper.

SWNT ordnen sich meist in Bündeln mit hexagonaler Packung an. Dabei werden die einzelnen Nanoröhren nur von van-der-Waals-Kräften zusammengehalten. Ein solches Bündel ist in Abbildung 1.7 dargestellt.

1.4.2.2 Defekte

Defekte können als intrinsische Baufehler der Nanotubes auftreten oder erst während der Behandlung eingeführt werden. Intrinsische Baufehler sind oft das Auftreten von Fünf- oder Siebenringen in der Wand der Nanoröhren. Dadurch können Biegungen entstehen, oder der Durchmesser des Nanotubes ändert sich. Ferner kann sich auch ein größeres Nanoröhrchen in zwei kleinere verzweigen.

Während der Aufreinigung von Nanotubes werden oft Defekte in Form von Radikalzentren eingeführt. Dies kann z.B. durch eine oxidative Behandlung geschehen. Dabei können Defekte in den gewölbten Enden entstehen, wodurch diese geöffnet werden. Es können aber auch Löcher in der zylindrischen Wand erzeugt werden. Je nach Behandlung und den dabei herrschenden Bedingungen können diese Radikalzentren durch den Einbau funktioneller Gruppen abgesättigt werden. Diese funktionellen Gruppen können z.B. Carboxyl-, Carbonyl- oder Alkoxy-Gruppen sein.

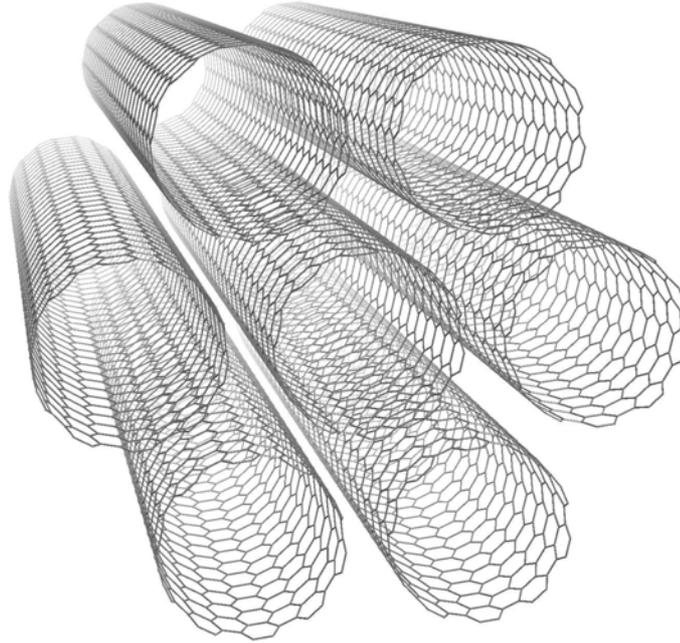


Abbildung 1.7: Bündel von sieben armchair-[10,10]-Nanotubes in der hexagonalen Packung. Die Kohlenstoffatome befinden sich jeweils an den Ecken der Sechsringe.

Anschließend ist es möglich, gezielt an diesen funktionellen Gruppen chemische Reaktionen durchzuführen [52].

1.4.2.3 Eigenschaften von Nanoröhren

Die elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren lassen sich anhand der chiralen Indizes n und m unterscheiden. Nanoröhren mit einem chiralen Vektor $[n, m]$ mit $n - m = 3i$, wobei i eine ganze Zahl darstellt, besitzen metallische Leitfähigkeit [26, 27, 58]. Genauer gesagt sind armchair-Nanotubes durch das vollständige Fehlen einer Bandlücke Metalle, während zigzag-Nanotubes quasi-metallische Eigenschaften zeigen, da die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband kleiner als $k_B T$ bei Normalbedingungen ist [59]. Diese nicht-verschwindende Bandlücke gegenüber einer verschwindenden Bandlücke im Falle von Graphit ist durch eine Mischung von σ - und π -Orbitalen aufgrund der Krümmung der Kohlenstoffschicht zu erklären [26]. Ist die Bedingung $n - m = 3i$ nicht erfüllt, ergeben sich halbleitende Nanoröhren, deren Bandlücke invers proportional zum Durchmesser ist. Diese Bandlücke, die bei praktisch allen halbleitenden Nanoröhren deutlich größer als $k_B T$ ist, ist durch Symmetrieeigenschaften der Bänder begründet [26]. Diese Eigenschaften gelten aber

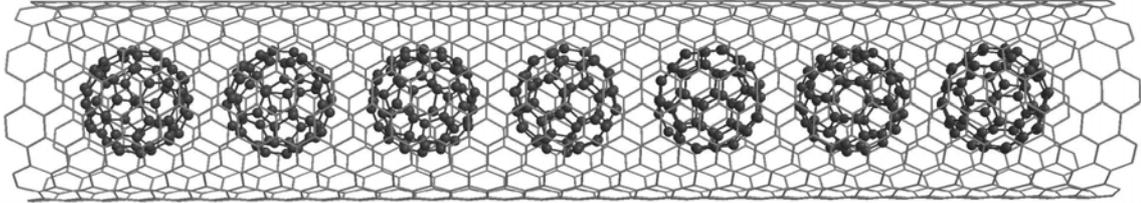


Abbildung 1.8: Peapod aus C_{60} -Käfigen in einem [10,10]-Nanotube. Die Kohlenstoffatome des Nanotubes sind zur besseren Darstellung nicht abgebildet und befinden sich jeweils auf den Ecken der Sechsringe.

nur für einzelne isolierte Nanotubes. Sobald diese sich zu Bündeln agglomerieren, bilden sich auch in metallischen armchair-Nanotubes Bandlücken aus [59].

Die mechanischen Eigenschaften sind äußerst bemerkenswert. Sowohl die Elastizität, als auch die Zugfestigkeit von einzelnen Nanotubes sind weit größer, als die jedes anderen bekannten Materials [52]. So wird der Elastizitätsmodul von SWNTs auf etwa 1.25 TPa geschätzt [60]. Im Vergleich dazu beträgt der Wert von herkömmlichem Stahl nur etwa 0.2 TPa. Nanotubes können auch äußerst weit gebogen werden und kehren danach wieder in ihre ursprüngliche Form zurück. Diese Eigenschaften, zusammen mit einer relativ geringen Dichte, könnten Nanotubes zu einem idealen Werkstoff z.B. für Seile mit sehr hoher Tragfähigkeit machen. Die Wärmeleitfähigkeit von Nanotubes wird auf über $6000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ geschätzt; Kupfer dagegen als sehr gut wärmeleitendes Metall besitzt eine Leitfähigkeit von etwa $400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

1.4.3 Peapods

Nanotube-Peapods können als Komposit-, Hybrid- oder als Interkalations-Verbindungen betrachtet werden [61]. Dabei lagern sich Moleküle im Inneren der Nanotubes ein, ohne die Struktur der Nanotubes selbst merklich zu beeinflussen. Bereits 1997, ein Jahr vor der Entdeckung von Fulleren-Peapods, sagten Nikolaev *et al.* die Existenz dieser Verbindungen voraus, da C_{60} -Käfige optimal in den Hohlraum von Nanotubes mit dem Durchmesser 1.36 nm passen [62]. 1998 schließlich entdeckten Smith *et al.* C_{60} -Moleküle in SWNT [63] und klärten 2000 zusammen mit der Entwicklung eines Füllprozesses den Bildungmechanismus dieser Verbindungen auf [64].

In Peapods ordnen sich die Fullerene in einer eindimensionalen Kette an, wie am Beispiel eines C_{60} -Peapods in Abbildung 1.8 dargestellt. Dabei sind die Fullerene in ihren Bewegungsfreiheitsgraden deutlich eingeschränkt. Trotzdem sind die Käfige nicht an einem Ort fixiert, sondern können sich innerhalb des Nanotubes sozusagen

eindimensional bewegen. Auch ihre Rotation ist noch möglich.

C_{60} -Moleküle, die sich als Kette innerhalb eines Nanotubes befinden, koaleszieren beim Erhitzen spontan zu einem eigenen Nanotube mit dem Durchmesser von 0.7 nm, wodurch doppelwandige Nanotubes (DWNTs) gebildet werden [65].

1.5 Motivation

Die endohedralen Fullerene $N@C_{60}$ sowie $P@C_{60}$ stellen durch ihre sehr langen Spinkohärenzzeiten ideale Modellsysteme als Träger für Qubits (*quantum bits*) zur Entwicklung eines Quantencomputers dar. Dabei kann die Spin-Manipulation und das Auslesen der Qubit-Informationen mittels Puls-EPR-Spektroskopie durch die dipolare Spin-Spin-Kopplung geschehen [66]. Dafür wird eine eindimensionale Anordnung der Qubit-Träger benötigt, die durch Nanotubes verwirklicht werden könnte [67].

Durch die Entdeckung der Fulleren-Peapods im Jahre 1998 war ein System vorhanden, an dem eindimensionale Wechselwirkungen und Transportvorgänge beobachtet werden konnten [63]. Durch einen einfachen Mechanismus zum Einlagern der Fullereene war es ab 2000 auch möglich, gezielt Peapods aus einheitlichen Fullerenen mit einem hohen Füllungsgrad herzustellen [64]. Da dieser Prozess aber bei relativ hohen Temperaturen abläuft um die Fullerene zu sublimieren, war dies nur für undotierte Fullerene sowie die stabilen Metallofullerene möglich [68]. Mit der nahezu zeitgleichen Entwicklung zweier Flüssigphasen-Füllprozesse in den Jahren 2003 und 2004, die bei Raumtemperatur bzw. leicht erhöhter Temperatur ablaufen, können nun auch Peapods aus thermisch labilen endohedralen Fullerenen wie $N@C_{60}$ hergestellt werden [69, 70]. Ein erstes Stickstoff endohedrales Fulleren-Peapod wurde zuerst von Simon *et al.* in Wien synthetisiert; allerdings wurde das zu erwartende EPR-Signal des Stickstoff-Quartetts von einem viel intensiveren Signal der Nanotubes überlagert [70]. Weitere EPR-Messungen, u.a. Puls-Messungen, die von A. Gembus in der Arbeitsgruppe von K.-P. Dinse in Darmstadt durchgeführt wurden, zeigen nahezu keine Möglichkeit der weiteren Diskriminierung des gewünschten Signals um z.B. eindimensionale Wechselwirkungen der Spins innerhalb der Peapods zu beobachten oder die überaus interessanten Elektronenspin-Relaxationen der endohedralen Spins zu bestimmen.

1.6 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es unter Betrachtung der bisherigen Ergebnisse auf dem Gebiet der EPR an endohedralen Fulleren-Peapods die Präparation eines solchen Systems zu wiederholen. Die Nanotubes sollen selbstständig aufgereinigt werden, wobei ein Schwerpunkt auf einer möglichen Minimierung des Nanotube-Untergrundsignals bei der EPR-Spektroskopie liegt. Desweiteren sollen EPR-Untersuchungen an ungefülltem Nanotube-Material durchgeführt werden, um die möglichen Einflüsse des Paramagnetismus der Nanotubes auf die endohedralen Fullerene abschätzen und verstehen zu können.

Um weitestgehend die Prominenz des Signals der endohedralen Fullerene gegenüber dem Untergrundsignal der Nanotubes zu gewährleisten, soll die Peapod-Präparation zusätzlich mit endohedralen Fullerenen $N@C_{60}$ und $N@C_{70}$ einer höheren Spin-Konzentration geschehen. Die erhaltenen Proben sollen bezüglich einer Symmetriereduktion durch eine Deformation des Fulleren-Käfigs in den Nanotubes bzw. einer anisotropen Wechselwirkung innerhalb den Röhren EPR-spektroskopisch untersucht werden.

2 Magnetische Resonanz

Die magnetische Resonanz lässt sich theoretisch sowohl klassisch als auch rein quantenmechanisch beschreiben. In der klassischen Betrachtung wird der Begriff des Elektronenspins anhand dessen magnetischem Moment phänomenologisch hergeleitet. Die Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld führt zu einer Präzessionsbewegung dieses Moments. Durch zusätzliche Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes kann ein Energieübertrag zwischen dem magnetischen Moment und der elektromagnetischen Strahlung stattfinden.

In der quantenmechanischen Beschreibung wird der Spin als intrinsische Eigenschaft des Elektrons gedeutet sowie dessen Eigenwerte eingeführt. Die Wechselwirkung mit einem äußeren magnetischen Feld hebt die Entartung der entsprechenden Energieniveaus auf. Die Induktion von Übergängen zwischen diesen Niveaus durch Aufnahme bzw. Abgabe von elektromagnetischen Strahlungsquanten führt zum Phänomen der magnetischen Resonanz [71–74].

2.1 Klassische Beschreibung

2.1.1 Elektronenspin und Präzession

In einer rein klassischen Beschreibung entspricht der Elektronenspin \mathbf{S} dem Drehimpuls eines Elektrons, d.h. das Teilchen führt eine Rotationsbewegung um seine eigene Achse durch. Da das Elektron die Elementarladung $-e$ trägt, erzeugt es durch diese Rotation ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}_e$.

Wird dieses Elektron in ein äußeres Magnetfeld \mathbf{H}_0 mit der magnetischen Flußdichte $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}_0$ gebracht, so erzeugt dieses Feld ein Drehmoment, welches auf das magnetische Moment des Elektrons wirkt. Das rotierende Elektron führt somit eine Kreisbewegung und dessen magnetisches Moment eine Präzessionsbewegung auf einem Kegelmantel um die Achse des äußeren Feldes aus.

Klassisch ist das Drehmoment \mathbf{M} mit der Kreisfrequenz ω und dem Drehimpuls \mathbf{S}

verknüpft:

$$\mathbf{M} = \boldsymbol{\omega}_L \times \mathbf{S} \quad (2.1)$$

Die Präzessionsbewegung erfolgt mit der Larmorfrequenz ω_L des Systems. Das Drehmoment resultiert aus dem angelegten Feld, das auf das magnetische Moment wirkt:

$$\mathbf{M} = \boldsymbol{\mu}_e \times \mathbf{B}_0 \quad (2.2)$$

Somit ergibt sich:

$$\boldsymbol{\omega}_L \times \mathbf{S} = \boldsymbol{\mu}_e \times \mathbf{B}_0 \quad (2.3)$$

Das magnetische Moment eines Elektrons ergibt sich aus dem sogenannten Landé-schen g -Faktor und dem Spin:

$$\boldsymbol{\mu}_e = -g\mu_B \mathbf{S} \quad (2.4)$$

Dabei wird der Spin in Einheiten des Bohrschen Magnetons $\mu_B = \frac{e}{2m_e}\hbar$ angegeben. Der g -Wert eines freien Elektrons beträgt $g_e = 2.002319315$. Im allgemeinen Fall gilt:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.5)$$

Neben der Spinquantenzahl S ist L die Bahndrehimpulsquantenzahl und J die Gesamtdrehimpulsquantenzahl des Elektrons, welche von S und L abhängig ist.

Die Abweichung des realen Wertes g_e des freien Elektrons vom erwarteten Wert $g = 2$ ergibt sich durch relativistische Effekte.

Oft wird auch das magnetogyrische Verhältnis als Proportionalitätsfaktor verwendet:

$$\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar} \quad (2.6)$$

Somit lautet die Beziehung zwischen magnetischem Moment und Spin:

$$\boldsymbol{\mu}_e = -\gamma \mathbf{S} \quad (2.7)$$

Einsetzen dieses Ausdrucks in Gleichung (2.3) ergibt:

$$\boldsymbol{\omega}_L \times \mathbf{S} = \mathbf{B}_0 \times \gamma \mathbf{S} \quad (2.8)$$

oder vereinfacht:

$$\boldsymbol{\omega}_L = \gamma \mathbf{B}_0 \quad (2.9)$$

Die Präzessionsfrequenz ist somit linear zum angelegten äußeren Feld, wobei γ als Proportionalitätsfaktor dient.

2.1.2 Magnetische Resonanz

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass das äußere magnetische Feld in z -Richtung angelegt ist¹, d.h.

$$\mathbf{B}_0 = \begin{pmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Setzt man den präzedierenden Spin einem kleinen elektromagnetischen Störungsfeld \mathbf{B}_1 in Form elektromagnetischer Strahlung entlang der x -Achse aus, so kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem Spin und der magnetischen Feldkomponenten der Strahlung orthogonal zur z -Achse.

Es gilt:

$$\mathbf{B}_1 = \mathbf{B}_x \cos \omega t \quad (2.11)$$

Dieses elektromagnetische Feld lässt sich in zwei Komponenten aufspalten:

$$\mathbf{B}_1^{(1)} = \frac{1}{2} (\mathbf{B}_x \cos \omega t + \mathbf{B}_x \sin \omega t) \quad (2.12a)$$

$$\mathbf{B}_1^{(2)} = \frac{1}{2} (\mathbf{B}_x \cos \omega t - \mathbf{B}_x \sin \omega t) \quad (2.12b)$$

Diese Komponenten repräsentieren die magnetischen Feldkomponenten zirkular polarisierter elektromagnetischer Strahlung. Die Präzessionsrichtung beider Kompo-

¹Die Achsdefinition ist willkürlich. Im Folgenden werden die Achsen einfachheitshalber mit x , y und z bezeichnet. Die ausgezeichnete Achse wird dem allgemeinen Gebrauch entsprechend gleich der z -Achse definiert.

nennten ist gegenläufig. Addiert man beide Vektoren wieder, so erhält man die linear polarisierte Strahlung aus Gleichung (2.11).

Ist die Frequenz ω des eingestrahlten elektromagnetischen Feldes gleich der Larmorfrequenz der Elektronenspins, so präzedieren der Elektronenspin und die Komponente $\mathbf{B}_1^{(1)}$ in Phase und können so einen maximalen Energieübertrag ermöglichen. Dieser Zustand wird als Resonanz bezeichnet. Die elektromagnetische Strahlung kann Energie an den Elektronenspin abgeben oder auch Energie von diesem aufnehmen. Diese Fälle werden Absorption bzw. induzierte Emission genannt. Die Komponente $\mathbf{B}_1^{(2)}$ präzediert zwar mit derselben Frequenz wie der Spin, aber in Gegenphase. Somit ist kein Energieübertrag möglich.

2.2 Quantenmechanische Beschreibung

2.2.1 Elektronenspin

In Abschnitt 2.1.1 wurde der Elektronenspin bereits analog dem Korrespondenzprinzip als Eigendrehimpuls des Elektrons gedeutet. Genauer gesagt ist der Spin aber eine rein quantenmechanische Eigenschaft. Im folgenden Abschnitt soll nun diese Eigenschaft charakterisiert, sowie die Quantisierung des Spins hergeleitet werden. Der Spin entspricht einem Vektor. Zur Beschreibung des Spins benötigt man die Spinquantenzahl S . Beim einzelnen, ungepaarten Elektron ist diese Quantenzahl naturgemäß gleich $\frac{1}{2}$. Der Betrag des Spins ergibt sich aus der Spinquantenzahl:

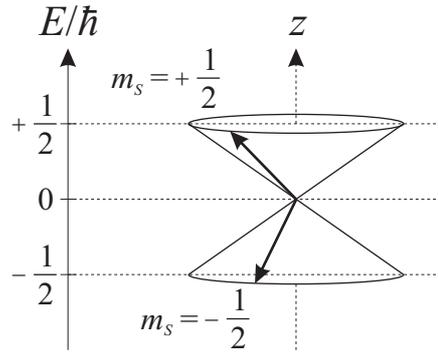
$$|\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \quad (2.13)$$

Die Gesamtenergie eines Elektrons ist durch die Schrödingergleichung gegeben:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.14)$$

\hat{H} sei der Hamiltonoperator, Ψ die Wellenfunktion des Elektrons und E dessen Energieeigenwert. Für die EPR ist es aber nicht nötig, die Gesamtenergie des Elektrons zu lösen, da nur der Spin-Hamiltonian auf die Spin-Komponente der Wellenfunktion wirkt.

Der Spin-Operator in einer beliebigen Raumrichtung kommutiert mit dem Hamiltonoperator, somit ist die Elektronenwellenfunktion auch Eigenfunktion zum Spin-

Abbildung 2.1: Um die z -Achse präzedierende Spins eines $S = \frac{1}{2}$ -Systems.

Operator. Bei Wahl der ausgezeichneten Achse in z -Richtung ergibt sich:

$$\hat{S}_z \Psi = m_S \hbar \Psi \quad \text{mit} \quad m_S = \pm \frac{1}{2} \quad (2.15)$$

Die magnetische Spinquantenzahl m_S kann die Werte $\pm \frac{1}{2}$ annehmen, wodurch sich die Eigenwerte $\pm \frac{1}{2} \hbar$ des Spin-Operators in z -Richtung ergeben.

Die Spin-Operatoren in den drei Raumrichtungen kommutieren allerdings nicht untereinander:

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j]_- \neq 0 \quad \text{mit} \quad i, j = \{x, y, z\} \quad \text{und} \quad i \neq j \quad (2.16)$$

Daraus folgt, dass der Spin-Operator nur in einer Raumrichtung mit dem Hamilton-Operator kommutiert, die Wellenfunktion ist dann nicht Eigenfunktion zu den Spin-Operatoren in den beiden orthogonalen Raumrichtungen:

$$[\hat{H}, \hat{S}_z]_- = 0 \quad \Leftrightarrow \quad [\hat{H}, \hat{S}_x]_- \neq 0 \quad \wedge \quad [\hat{H}, \hat{S}_y]_- \neq 0 \quad (2.17)$$

Da in diesem Fall der Spin in der x - y -Ebene gemäß Gleichung (2.17) nicht quantisiert ist, können die x - und die y -Komponente beliebige Werte annehmen. Allerdings muss dabei der Betrag des Spins erhalten werden. Somit ergibt sich für den Spin ein Vektor des Betrages $\sqrt{S(S+1)}\hbar$, der sich auf einem Kegelmantel der Höhe $m_S \hbar$ um die z -Achse frei bewegen kann, wie in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt ist.

2.2.2 Der Elektronenspin im Magnetfeld

Im feldfreien Raum hat der Spin keinerlei Vorzugsrichtung. Ebenso sind die Spin-zustände $m_S = \frac{1}{2}$ und $m_S = -\frac{1}{2}$ entartet. Wird nun durch Anlegen eines äußeren

Magnetfeldes entlang der willkürlich gewählten z -Achse eine Vorzugsachse bestimmt, orientiert sich die Präzessionsachse der Spins entlang dieser Achse. Gleichzeitig wird die Entartung unterschiedlicher Spinzustände aufgehoben.

Die Energiedifferenz zwischen den beiden Spinzuständen lässt sich einfach aus klassischen Überlegungen berechnen. Die Energie eines magnetischen Dipols im magnetischen Feld ist gegeben durch das Skalarprodukt aus dem magnetischen Moment und der magnetischen Flussdichte:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 \quad (2.18)$$

Das magnetische Moment eines Elektrons ist proportional zu dessen Spin. Wie schon bereits in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, dienen der g -Faktor sowie die Konstanten μ_B und \hbar als Proportionalitätsfaktoren:

$$\boldsymbol{\mu}_e = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \mathbf{S} \quad (2.19)$$

Die Energie eines solchen Spinsystems wird folglich durch die Eigenwerte der diagonalen Energiematrix mit den Elementen

$$E_{S,m_S} = \frac{1}{\hbar} \langle S, m_S | g\mu_B \mathbf{B}_0 \mathbf{S} | S, m_S \rangle \quad (2.20)$$

bezeichnet. Das äußere Feld soll nur entlang der z -Achse gerichtet sein, somit sind alle Komponenten, welche nicht in z -Richtung gerichtet sind, gleich Null und das Skalarprodukt $\mathbf{B}_0 \mathbf{S}$ vereinfacht sich zu $B_0 S_z$. Folglich wirkt das äußere Feld nur auf die Spin-Komponente in z -Richtung. Gleichung (2.20) vereinfacht sich damit zu:

$$E_{S,m_S} = \frac{1}{\hbar} \langle S, m_S | g\mu_B B_0 S_z | S, m_S \rangle \quad (2.21)$$

Da die Eigenwerte von S_z gleich $m_S \hbar$ sind und alle Nichtdiagonalelemente gleich Null sind, ergibt sich ein rein skalares Ergebnis:

$$E_{m_S} = g\mu_B m_S B_0 \quad (2.22)$$

Im folgenden soll der Spin-Zustand $m_S = \frac{1}{2}$ mit α , der Zustand $m_S = -\frac{1}{2}$ mit β bezeichnet werden.

Somit ergeben sich die Energieeigenwerte für die beiden Spinzustände:

$$E_{m_S=\frac{1}{2}} = E_\alpha = \frac{1}{2}g\mu_B B_0 \quad (2.23a)$$

$$E_{m_S=-\frac{1}{2}} = E_\beta = -\frac{1}{2}g\mu_B B_0 \quad (2.23b)$$

Die Energiedifferenz dieser Zustände beträgt:

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g\mu_B B_0 \quad (2.24)$$

oder im allgemeinen Fall

$$\Delta E = g\mu_B \Delta m_S B_0 \quad (2.25)$$

2.2.3 Resonanzbedingung

Ein Übergang kann durch elektromagnetische Strahlung induziert werden, wenn die Energie eines Strahlungsquants genau der Energie des Übergangs entspricht, d.h. $\Delta E = \hbar\omega$. Daraus folgt:

$$\hbar\omega = g\mu_B \Delta m_S B_0 \quad (2.26a)$$

bzw.

$$\omega = \frac{g\mu_B \Delta m_S B_0}{\hbar} \quad (2.26b)$$

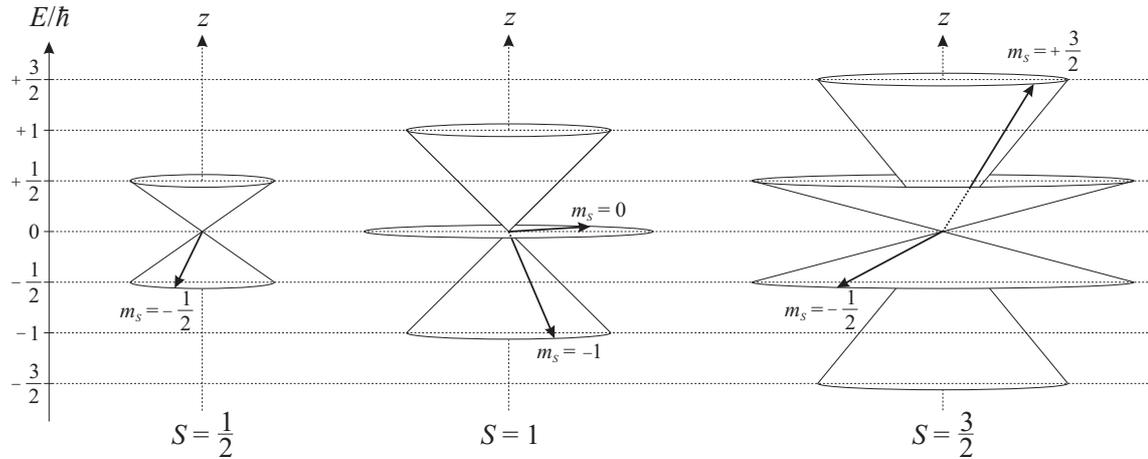
Unter Verwendung des magnetogyrischen Verhältnisses $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$ lässt sich die Resonanzfrequenz folgendermaßen ausdrücken:

$$\omega = \gamma \Delta m_S B_0 \quad (2.27)$$

Für $g \approx 2$ und die typischen X-Band-Frequenzen von etwa 9.8 GHz (siehe Abschnitt 4.3.1.3) liegen die entsprechenden Resonanzfelder bei etwa 350 mT.

2.3 Gesamtspin

Mehrere völlig äquivalente ungepaarte Elektronen eines Zentrums, z.B. eines Atoms oder Ions mit ungepaarten Elektronen in entarteten Orbitalen können mit einem

Abbildung 2.2: Um die z -Achse präzedierende Spins in Systemen mit unterschiedlichem S .

einzigem Gesamtspin beschrieben werden. Dabei addieren sich die einzelnen Spins. Bei einem Zentrum mit n äquivalenten Elektronen ergibt sich ein Spin von $S = \frac{n}{2}$. Die Multiplizität M , d.h. die Anzahl verschiedener Unterzustände eines solchen Systems ergibt sich aus

$$M = 2S + 1 \quad (2.28)$$

Ein System mit $S = \frac{1}{2}$ stellt also einen Dublett-Zustand dar; aus $S = 1$ ergibt sich ein Triplet- und aus $S = \frac{3}{2}$ ein Quartett-Zustand. Ein System ohne ungepaartes Elektron existiert mit $S = 0$ in einem Singulett-Zustand.

Die Multiplizität entspricht der Anzahl Unterzustände mit der Quantenzahl m_S , wobei m_S Werte in Schritten von Eins zwischen $-S$ und $+S$ annehmen kann:

$$m_S = \{-S, -S + 1, \dots, +S - 1, +S\} \quad (2.29)$$

Somit ergibt sich folgende Reihe von Spin-Zuständen:

$S = 0$	$M = 1$	Singulett	$m_S = 0$
$S = \frac{1}{2}$	$M = 2$	Dublett	$m_S = \{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\}$
$S = 1$	$M = 3$	Triplet	$m_S = \{-1, 0, +1\}$
$S = \frac{3}{2}$	$M = 4$	Quartett	$m_S = \{-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{3}{2}\}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

Die Präzessionskegel einiger solcher Gesamtspins sind in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Aus Gleichung (2.26) zusammen mit der Auswahlregel $\Delta m_S = \pm 1$

folgt, dass alle erlaubten Übergänge zwischen den verschiedenen m_S -Unterzuständen energetisch entartet sind und somit bei gleichem Resonanzfeld auftreten. Allerdings kommt es häufig zu einer interelektronischen Wechselwirkung zwischen den Spins eines Systems, die zur Aufspaltung der einzelnen Übergänge führt. Auf diese sogenannte Nullfeldaufspaltung wird in Abschnitt 4.1.2 eingegangen.

2.4 Kernmagnetische Resonanz

Die hier gemachten Herleitungen lassen sich vollkommen analog auf die Kernmagnetische Resonanz übertragen, indem der Kernspin \mathbf{I} mit der Quantenzahl I und dem Betrag $|\mathbf{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar$ um die z -Achse präzediert. Die z -Komponente beträgt $m_I\hbar$ mit der magnetischen Kernspinquantenzahl m_I . Da das magnetische Moment eines Kerns durch dessen positive Ladung aber mit dem Spin gleichgerichtet ist, gilt:

$$\boldsymbol{\mu}_I = \frac{g_n\mu_n}{\hbar}\mathbf{I} \quad (2.30)$$

mit dem Kern- g -Wert g_n und dem Kernmagneton μ_n , welches sich aus dem Verhältnis zwischen Elektronen- und Kernmasse und dem Bohrschen Magneton berechnen lässt. Oft wird auch das Kernmagnetogyrische Verhältnis definiert:

$$\gamma_n = \frac{g_n\mu_n}{\hbar}, \quad (2.31)$$

so dass sich Gleichung (2.30) vereinfachen lässt zu:

$$\boldsymbol{\mu}_I = \gamma_n\mathbf{I} \quad (2.32)$$

Zusammen mit Gleichung (2.18) lässt sich nun die Energie eines Kernspin-Zustandes in einem äußeren Magnetfeld in z -Richtung bestimmen. Sie lautet:

$$E_{m_I} = -g_n\mu_n m_I B_0 \quad (2.33)$$

mit der Kern-Larmorfrequenz

$$\omega_I = \frac{g_n\mu_n \Delta m_I B_0}{\hbar} \quad (2.34)$$

2.5 Auswahlregeln

Um Aussagen über die Übergänge in der EPR-Spektroskopie machen zu können, muss zunächst die Auswahlregel für einen solchen Übergang betrachtet werden. Aus der zeitabhängigen Störungstheorie folgt, dass das Übergangsmoment nur für Übergänge mit

$$\Delta m_S = \pm 1 \quad (2.35)$$

ungleich Null wird. Somit dient Gleichung (2.35) als Auswahlregel für EPR-Übergänge. Zusätzlich zu dieser Auswahlregel sind auch sogenannte Doppel- und Nullquanten-Übergänge verboten, bei denen sich ausschließlich die Kernspin-Quantenzahl ändert. Aus diesem Grund dient als zusätzliche Auswahlregel:

$$\Delta m_I = 0 \quad (2.36)$$

Der Übergang mit $\Delta m_S = +1$ entspricht einer positiven Energie und somit der Aufnahme der Strahlungsenergie vom Spinsystem. Dieser Vorgang wird deshalb auch als Absorption bezeichnet. Die Energie des Übergangs mit $\Delta m_S = -1$ besitzt ein negatives Vorzeichen. Dabei wird die Energie des Spinsystems als elektromagnetische Strahlung abgegeben, während der Spin in resonanter Wechselwirkung mit dem eingestrahlten elektromagnetischen Feld steht. Aus diesem Grund wird dieser Prozess induzierte Emission genannt.

3 Spin-Dynamik

In diesem Abschnitt wird das Spin-System als Ensemble einzelner Spins eingeführt. Es werden Begriffe wie Besetzungsdifferenz und die damit verbundene Temperaturabhängigkeit der Signalintensität sowie Sättigung, Lebensdauer verbreiterung und Relaxation erläutert. Anhand des Vektormodells der makroskopischen Magnetisierung können die Begriffe wie Spin-Polarisation oder Spin-Kohärenz, aber auch deren Zerfall, die Relaxation, erklärt werden. Anhand der Bloch-Gleichungen wird die gesamte Spin-Dynamik, einschließlich deren Verhalten bei resonanter Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes mathematisch beschrieben [71, 73, 75–79].

3.1 Phänomenologischer Zugang

3.1.1 Besetzung der Spin-Zustände

Die Häufigkeit und somit Intensität I eines Übergangs ist proportional zur Anzahl der Spins N_i im Ausgangszustand i sowie zur Übergangswahrscheinlichkeit $P_{i \rightarrow j}$ zwischen den Energieniveaus i und j . Da bei einem Spin-System mit $S = \frac{1}{2}$ ein absorptiver Übergang mit $\Delta m_S = +1$ nur aus dem Zustand $m_S = -\frac{1}{2} = \beta$ stattfinden kann, ergibt sich:

$$I_{\beta \rightarrow \alpha} \propto N_\beta P_{\beta \rightarrow \alpha} \quad (3.1)$$

sowie analog für die induzierte Emission:

$$I_{\alpha \rightarrow \beta} \propto N_\alpha P_{\alpha \rightarrow \beta} \quad (3.2)$$

Da die Übergangswahrscheinlichkeiten für beide Prozesse gleich groß sind ($P_{\beta \rightarrow \alpha} = P_{\alpha \rightarrow \beta}$), unterscheiden sich die Raten der Absorption und der induzierten Emission also nur durch die unterschiedlichen Besetzungszahlen der Anfangszustände.

Als Messgröße bei der EPR-Spektroskopie dient die Netto-Absorption. Diese ergibt

sich als Differenz aus Absorptions- und induzierter Emissionsrate:

$$I = I_{\beta \rightarrow \alpha} - I_{\alpha \rightarrow \beta} \propto N_{\beta} - N_{\alpha} \quad (3.3)$$

Die energie- und temperaturabhängige Besetzung der Zustände ist durch die Boltzmann-Verteilung gegeben:

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-\frac{E_i - E_j}{k_B T}} \quad (3.4)$$

Angewendet auf den Fall eines Elektronenspins in einem Magnetfeld ergibt sich:

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = e^{-\frac{g\mu_B \Delta m_S B_0}{k_B T}} \quad (3.5)$$

Für ein freies Elektron in einem für X-Band-EPR typischen Feld der magnetischen Flussdichte 350 mT ergibt sich bei Raumtemperatur ein Besetzungszahlenverhältnis von $\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = 0.9984$; die Spins sind folglich fast gleichmäßig auf beide Energieniveaus verteilt.

3.1.1.1 Hochtemperatur-Näherung

Für den Fall hoher Temperaturen lässt sich Gleichung (3.4) vereinfachen zu:

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-\frac{E_i - E_j}{k_B T}} \approx 1 - \frac{E_i - E_j}{k_B T} \quad (3.6)$$

Somit ergibt sich für den Fall der EPR-Spektroskopie:

$$\Delta N \approx N \frac{\hbar \omega}{2k_B T} = N \frac{g\mu_B \Delta m_S B_0}{k_B T} \quad (3.7)$$

Die Temperatur, oberhalb derer diese Hochtemperatur-Näherung gilt, ist abhängig von der verwendeten Frequenz. Bei graphischem Vergleich der exakten Besetzungszahldifferenz sowie der Hochtemperaturnäherung in Abbildung 3.1 zeigt sich, dass im X-Band bei 9.4 GHz die Hochtemperaturnäherung oberhalb der Siedetemperatur flüssigen Heliums angewendet werden kann. Da die Temperaturen entsprechender Besetzungszahldifferenzen aber mit der Aufspaltungsenergie, also auch der Resonanzfrequenz, linear skalieren, weicht die Hochtemperatur im W-Band bei 94 GHz bei tiefen Temperaturen von der exakten Besetzungszahldifferenz ab.

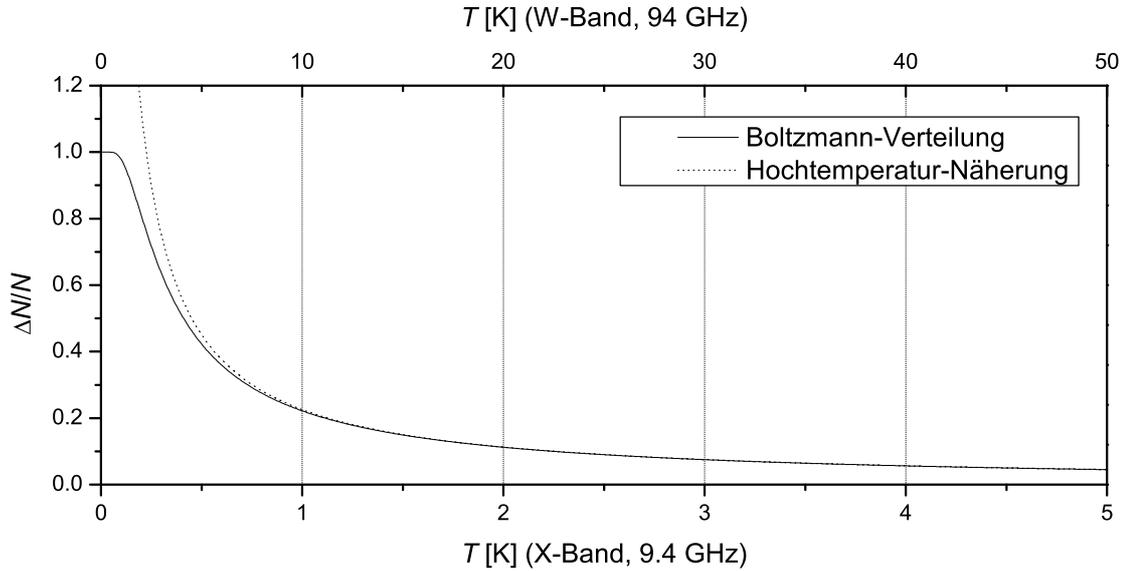


Abbildung 3.1: Exakte Besetzungszahldifferenz (*durchgezogene Linie*) zwischen den β - und α -Zuständen beim Elektron im Magnetfeld im Vergleich zur Hochtemperatur-Näherung (*gepunktete Linie*). Als Abszisse ist jeweils die Temperatur in Abhängigkeit des verwendeten Mikrowellenbandes und damit der entsprechenden Aufspaltungsenergie aufgetragen.

3.1.2 Sättigung

Gleichung (3.4) gilt nur im Falle des thermischen Gleichgewichts. Durch die Absorption elektromagnetischer Strahlungsquanten kommt es zu einer Störung dieses Besetzungszahlgleichgewichts. Gleichung (3.4) lässt sich so umformen, dass sich eine sogenannte Spin-Temperatur berechnen lässt. Im Falle eines $S = \frac{1}{2}$ -Systems lautet sie:

$$T_S = -\frac{E_\alpha - E_\beta}{k_B \ln \frac{N_\alpha}{N_\beta}} \quad (3.8)$$

Nimmt ein Spin-System durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung Energie auf, so werden Spins aus dem β -Niveau in das α -Niveau angeregt. Dadurch nähert sich das Besetzungsverhältnis $\frac{N_\alpha}{N_\beta}$ näher an 1 als im thermischen Gleichgewicht. In diesem Fall besitzt das Spin-System eine höhere Temperatur als das umgebende Gitter.

Wird nur die Wechselwirkung des Spins mit dem äußeren Magnetfeld und der elektromagnetischen Strahlung betrachtet, gibt es nur zwei Prozesse, die eine Rückkehr

vom angeregten Zustand in den Grundzustand ermöglichen: die induzierte sowie die spontane Emission. Die spontane Emission ist für Spin-Übergänge vollkommen vernachlässigbar. Die induzierte Emission steht immer in Konkurrenz mit der Absorption und kann, da die Übergangswahrscheinlichkeiten beider Prozesse gleich sind, bei positiven Spintemperaturen nie die Absorptionsrate überwiegen¹.

Somit gibt es für ein Spinsystem, wenn es sich durch Absorption von Strahlungsenergie von der thermischen Gleichgewichtsverteilung entfernt hat, keine Möglichkeit wieder ins Gleichgewicht zurückzukehren. Ist der Fall der Gleichbesetzung der Spin-Zustände erreicht, sind die Raten für die Absorption und die induzierte Emission gleich groß; es findet keine weitere Netto-Absorption statt. Dieser Prozess wird Sättigung genannt.

3.1.3 Relaxation und Lebensdauerverbreiterung

3.1.3.1 Lebensdauerverbreiterung

Aus der quantenmechanischen Störungstheorie folgt, dass die Energie eines spektroskopischen Überganges nicht mit unendlicher Genauigkeit bestimmt werden kann. Vielmehr unterliegt sie einer Unschärfe, die durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt ist:

$$\delta E \geq \frac{\hbar}{\tau} \quad (3.9)$$

wobei τ die Lebensdauer des Zustandes bezeichnet.

Die Lebensdauer wird durch die spontane Emission begrenzt. Deren Rate ist abhängig von der Frequenz des Überganges und proportional zu ν^3 . Die Verbreiterung durch spontane Emission nimmt erst bei energiereichen Prozessen, wie optischen Übergängen, eine wichtige Rolle ein. Bei solch niederenergetischen Spektroskopiemethoden wie der magnetischen Resonanz trägt sie nicht messbar zur Verbreiterung der Spektren bei. Insofern wäre der Übergang eines ideal isolierten Spins also mit fast unendlicher Genauigkeit messbar.

Eine durchaus wichtige Rolle bei der Begrenzung der Lebensdauer angeregter Zustände spielt die Relaxation. Dabei können die angeregten Spins sowohl durch energetisch als auch durch entropisch getriebene Prozesse in den Ausgangszustand zurückkehren.

¹Bei Puls-Experimenten kann eine Inversion des Besetzungszahlverhältnisses erreicht werden, wodurch es zu negativen Spintemperaturen kommt. In diesem Fall wäre die Rate der induzierten Emission höher als die der Absorption.

3.1.3.2 Spin-Gitter-Relaxation

In einem realen System befinden sich die Spins sowohl mit dem umgebenden Gitter als auch mit den anderen Spins des Systems in Wechselwirkung. Durch Translation, Rotation und Vibration des Gitters werden lokale fluktuierende Felder erzeugt, welche sich als Fourier-Transformierte darstellen lassen:

$$B_i(t) = \sum_{n=1}^{\infty} [a_n \cos(n\omega t) + b_n \sin(n\omega t)] \quad (3.10)$$

Diese Fluktuationen können also Frequenzen enthalten, die der Larmor-Frequenz eines Spins entsprechen und somit einen Energietransfer vom System auf das Gitter erlauben. Dabei gehen Spins vom angeregten Zustand auf den Grundzustand über. Dieser Prozess wird auch Spin-Flip genannt. Als charakteristische Größe für die fluktuierende Umgebung wird die Korrelationszeit τ_c genannt, die die Zeit angibt, mit der solche Fluktuationen auftreten.

Die Spin-Gitter-Relaxation ermöglicht so die Depopulation des angeregten Zustandes und wirkt der Sättigung entgegen. Dieser Vorgang ist energiegetrieben und entropierestriktiert, da die Entropie bei unendlicher Spintemperatur, d.h. Gleichbesetzung der Zustände maximal ist.

3.1.3.3 Spin-Spin-Relaxation

Da sich die lokalen Felder nur sehr geringfügig unterscheiden, präzedieren oft alle Spins eines Systems mit ähnlichen Frequenzen. Somit sind also die Bedingungen optimal für einen Energieaustausch zwischen den Spins. Ein Spin kann vom angeregten in den Grundzustand relaxieren, während die entsprechende Energie auf einen anderen Spin übertragen wird, der dabei angeregt wird. Dieser Vorgang wird auch Spin-Flip-Flop-Prozess genannt und ist rein entropiegetrieben. Es findet keine Netto-Energieabgabe statt, die gesamte Energie verbleibt im Spin-System. Ebenso findet auch keine Depopulation des angeregten Zustandes statt, was der Tendenz zur Sättigung entgegenwirken könnte. Trotzdem wird die Lebendauer der angeregten Spins verkürzt und damit das gemessene Spektrum verbreitert.

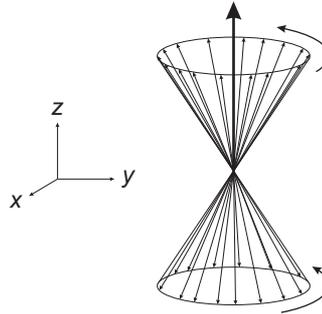


Abbildung 3.2: Das Vektormodell der makroskopischen Magnetisierung. Das äußere Magnetfeld liegt in z -Richtung.

3.2 Die makroskopische Magnetisierung

Die makroskopische Magnetisierung ist definiert als die Resultierende aller magnetischen Momente eines Spin-Ensembles. Obwohl sich die Spins von Elektronen und Kernen im Magnetfeld umgekehrt orientieren, sind die jeweiligen magnetischen Momente durch die unterschiedlichen Vorzeichen der Ladung einander gleichgerichtet. Somit kann die makroskopische Magnetisierung sowohl für Elektronenspin- als auch für Kernspin-Ensembles völlig äquivalent behandelt werden. Im Folgenden soll ein System mit $S = \frac{1}{2}$ in der Hochfeld-Näherung betrachtet werden, d.h. die Quantisierung ist durch die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung in z -Richtung ausgeprägt.

Da alle Spins im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Präzession um die z -Achse auf dem Kegelmantel gleichverteilt sind, besitzt die makroskopische Magnetisierung in diesem Fall keine Anteile in der x - y -Ebene. Einzig durch den Besetzungsunterschied zwischen α - und β -Zuständen zeigt ihr Vektor in die $+z$ -Richtung. Dies ist anschaulich in Abbildung 3.2 dargestellt. Sowohl durch die kontinuierliche Einstrahlung eines Mikrowellenfeldes als auch durch die Anwendung von Mikrowellen-Pulsen kann der Vektor der makroskopischen Magnetisierung aus dieser Ruhelage gebracht werden und um die Achse der Einstrahlrichtung des Störfeldes gedreht werden. Dabei wird die z -Komponente des Vektors der makroskopischen Magnetisierung auch als longitudinale makroskopische Magnetisierung und Komponenten in der x - y -Ebene als transversale makroskopische Magnetisierung bezeichnet.

3.2.1 Das rotierende Koordinatensystem

Um die Dynamik sowohl der makroskopischen Magnetisierung als auch der einzelnen Spins des Ensembles besser verstehen zu können, wird oft ein sehr einfaches

aber anschauliches System eingeführt. Das rotierende Koordinatensystem mit den Achsen x' , y' und z dreht sich mit der mittleren Larmorfrequenz um die z -Achse. Ein Spin, der mit exakt dieser Frequenz präzediert, steht immer im selben Winkel zur x' - oder y' -Achse. Elektronenspins, die aufgrund lokaler Felder mit einer etwas höheren Frequenz präzedieren, rotieren langsam gegen den Uhrzeigersinn, Spins mit etwas geringerer Larmorfrequenz bewegen sich in umgekehrter Richtung.

3.2.2 Spin-Polarisation und -Kohärenz

Unter Spin-Polarisation wird die Änderung der longitudinalen makroskopischen Magnetisierung M_z , d.h. der Komponente in z -Richtung verstanden. Spin-Polarisation kann durch Anregung von Übergängen zwischen den verschiedenen m_S -Zuständen erzeugt werden.

Im thermischen Gleichgewicht präzedieren alle Spins gleichmäßig verteilt auf dem Kegelmantel um die z -Achse, es kommt zu destruktiver Interferenz der transversalen Komponenten. Entsteht durch in Phase präzedierende Spins zumindest teilweise konstruktive Interferenz, so ergibt sich eine endliche Komponente der makroskopischen Magnetisierung in der x - y -Ebene. Spin-Kohärenz entspricht dieser transversalen makroskopischen Magnetisierung.

3.3 Pulse in der magnetischen Resonanz

Neben der Anregung durch kontinuierliche Einstrahlung elektromagnetischer Wechselfelder gibt es auch noch eine zweite Methode, Energie auf ein Spin-System zu übertragen: die Wechselwirkung mit sehr kurzen Hochleistungsmikrowellenpulsen. Es werden verschiedene Pulsarten und deren Wirkung auf die makroskopische Magnetisierung erläutert, sowie die unterschiedlichen Relaxationsmethoden an diesem Bild erklärt.

Pulse elektromagnetischer Strahlung unterscheiden sich allgemein durch ihre Frequenz, Amplitude und Länge. Dabei kann die Frequenz immer nur als Frequenz der maximalen Amplitude angegeben werden, da Pulse nach der zeitabhängigen Störungstheorie immer einer gewissen Frequenzunschärfe unterliegen. Die Beziehung zwischen Frequenzunschärfe $\delta\omega$ und Pulsdauer t_P lautet:

$$\delta\omega = \frac{2\pi}{t_P}, \quad (3.11)$$

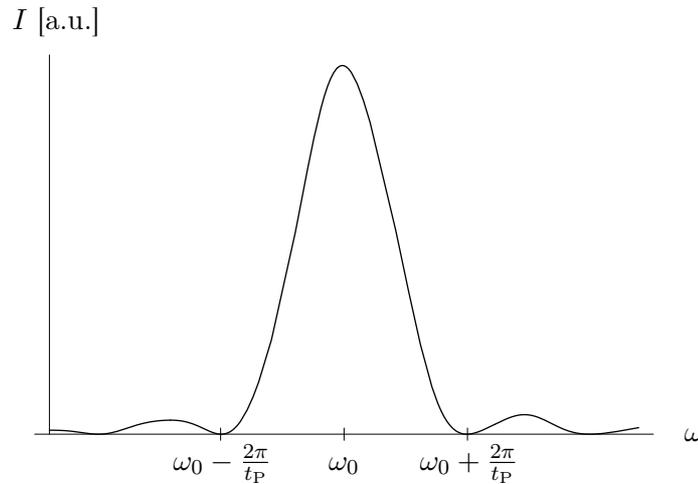


Abbildung 3.3: Spektrum eines elektromagnetischen Pulses der Frequenz ω_0 .

wobei $\delta\omega$ die Differenz der anregbaren Frequenzen zur Frequenz des elektromagnetischen Pulses angibt. Diese Frequenzunschärfe wird auch spektrale Breite oder Anregungsbandbreite genannt. Ein Spektrum eines solchen Pulses ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

In einem typischen Experiment werden die Pulse in der $+x$ -Richtung eingestrahlt. Die Einwirkung eines solchen Pulses bewirkt eine Drehung der makroskopischen Magnetisierung im Uhrzeigersinn um die x -Achse. Die Pulse in der magnetischen Resonanz werden grundlegend nach dem Winkel unterschieden, um welchen sie die makroskopische Magnetisierung drehen.

3.3.1 Der 90°-Puls

Der 90°-Puls oder $\frac{\pi}{2}$ -Puls dreht die makroskopische Magnetisierung – wie der Name schon sagt – um 90°, so dass sie nach diesem Puls in $+y$ -Richtung zeigt (siehe Abbildung 3.4). Nach der Anwendung eines idealen $\frac{\pi}{2}$ -Pulses befindet sich das System durch zwei Effekte nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht:

- (1) Es liegt eine Gleichbesetzung zwischen α - und β -Zuständen vor. Dadurch verschwindet die z -Komponente der makroskopischen Magnetisierung.
- (2) Alle Spins befinden sich direkt nach Pulsende in Phase und zeigen somit in die $+y'$ -Richtung des rotierenden Koordinatensystems. Dieser Sachverhalt bildet die y' -Komponente der makroskopischen Magnetisierung aus.

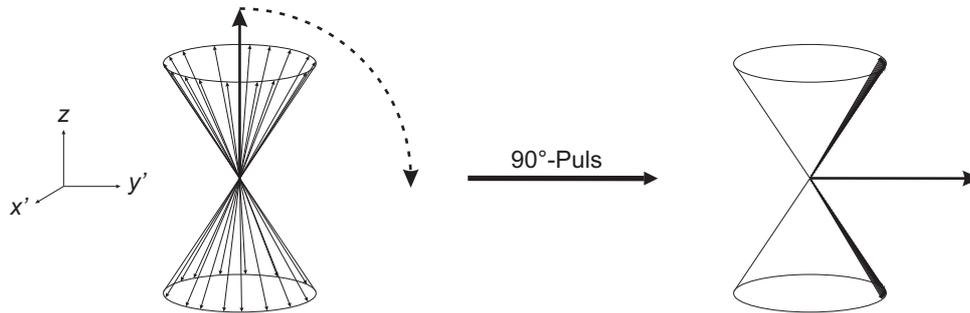


Abbildung 3.4: Anwendung eines 90° -Pulses auf ein Spin-System im thermodynamischen Gleichgewicht.

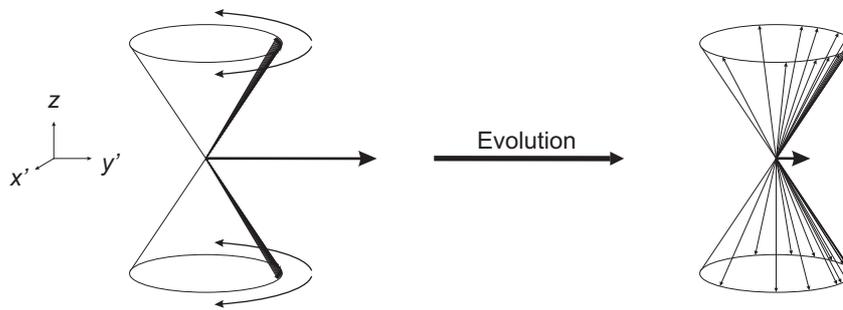


Abbildung 3.5: Evolution des Spinsystems durch Inhomogenität.

Jedes reale Spin-Ensemble enthält sowohl Spins, die mit einer etwas geringeren als auch Spins, die mit einer etwas höheren als die mittlere Larmorfrequenz des Ensembles präzedieren. Dadurch verlieren die Spins wie in Abbildung 3.5 dargestellt mit fortschreitender Zeit ihre Kohärenz. Dieser Kohärenzverlust ist umso schneller, je größer die Inhomogenität des Systems ist. Allerdings ist die feste Phasenbeziehung noch vorhanden, d.h. die Kohärenz ließe sich durch Zeitumkehr wieder herstellen. Eine solche Zeitumkehr kann durch einen π -Puls realisiert werden.

3.3.2 Der 180° -Puls

Der 180° - oder π -Puls dreht die makroskopische Magnetisierung um 180° um die x' -Achse. Meist wendet man den π -Puls auf zwei unterschiedliche Ausgangszustände an:

- (1) Die makroskopische Magnetisierung befindet sich zu Beginn des Pulses im thermischen Gleichgewicht und zeigt in die $+z$ -Richtung. Durch den 180° -Puls wird eine Besetzungsinversion erzeugt, so dass der Vektor der makroskopischen Magnetisierung in $-z$ -Richtung zeigt.

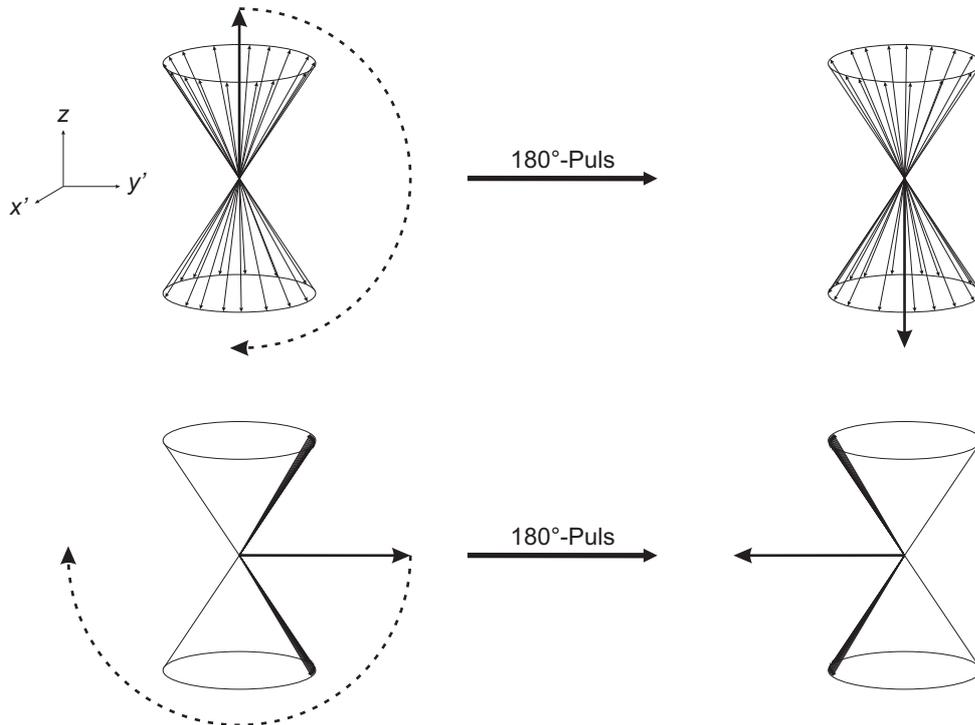


Abbildung 3.6: Anwendung eines 180°-Pulses auf ein Spin-System im thermodynamischen Gleichgewicht (*oben*) und auf ein System nach einem 90°-Puls (*unten*).

- (2) Der π -Puls wird nach einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls angewendet. Dabei dreht sich die makroskopische Magnetisierung aus der $+y'$ - in die $-y'$ -Richtung. Dies entspricht einer Zeitumkehr des Kohärenzverlustes der in Phase präzedierenden Spin-Pakete und kann somit die Refokussierung der transversalen makroskopischen Magnetisierung bewirken.

Diese Sachverhalte sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

3.3.3 Refokussierung der Kohärenz: das primäre Spin-Echo

Wie schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, kann durch Umkehren der Zeitrichtung nach einer beliebigen Zeitspanne τ die Spin-Kohärenz wiederhergestellt werden, wenn Relaxationsprozesse vernachlässigt werden. Diese Zeitumkehr kann z.B. durch einen π -Puls bewirkt werden. Durch das Drehen der makroskopischen Magnetisierung um die x' -Achse refokussieren die Spin-Pakete nach einer weiteren Zeitspanne τ wieder in der $-y'$ -Richtung. Eine Pulssequenz aus einem $\frac{\pi}{2}$ - und einem π -Puls wird primäres Echo oder nach dessen Erfinder Hahn-Echo genannt. Es gibt noch weitere

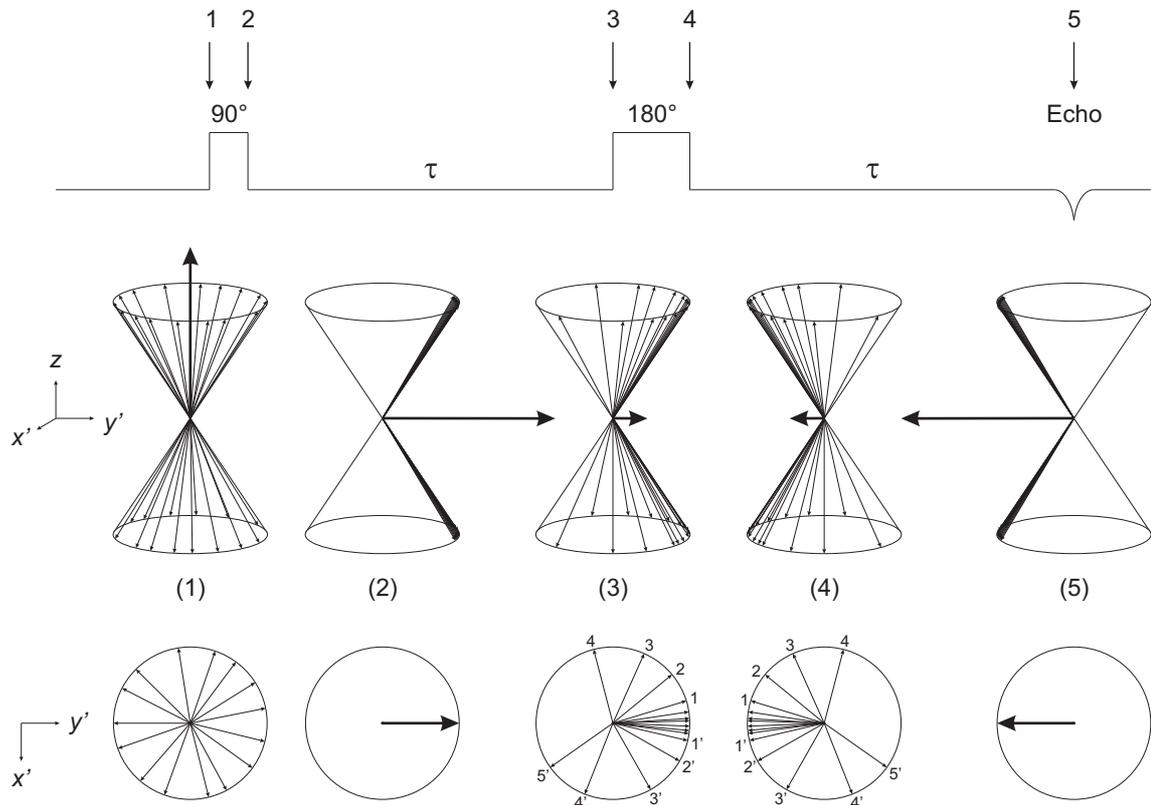


Abbildung 3.7: Pulssequenz zur Erzeugung eines Hahn-Echos (*oben*); Vektormodell der makroskopischen Magnetisierung während dieser Pulssequenz (*mitte*) und Projektion der Präzession der Spin-Pakete in die x' - y' -Ebene (*unten*): (1) Gleichgewichtslage vor 90°-Puls, (2) nach 90°-Puls, (3) vor 180°-Puls, (4) nach 180°-Puls und (5) Refokussierung zum Echo.

Pulssequenzen, die ein Echo erzeugen können.

3.4 Relaxation

Für die Betrachtung der makroskopischen Magnetisierung wurde bisher die Relaxation außer Acht gelassen. Wie schon in Abschnitt 3.1.3 erläutert, spielen zwei grundlegende Mechanismen eine Rolle zur Relaxation. Die Rückkehr der makroskopischen Magnetisierung in die thermodynamische Gleichgewichtslage wird durch die Spin-Gitter- sowie die Spin-Spin-Relaxation ermöglicht. Wie diese beiden Mechanismen sich nun im Einzelnen auf die longitudinale und transversale makroskopische Magnetisierung auswirken, soll in diesem Abschnitt geklärt werden.

3.4.1 Longitudinale Relaxation

Unter der longitudinalen Relaxation wird die Rückkehr der z -Komponente der makroskopischen Magnetisierung in das thermische Gleichgewicht verstanden. Dazu müssen Spin-Flip-Prozesse stattfinden, bei denen angeregte Spins über Abgabe der entsprechenden Energie in einen Zustand niedrigerer Energie übergehen. Die longitudinale Relaxation entspricht also der Spin-Gitter-Relaxation.

Im einfachsten Fall lässt sich die Spin-Gitter-Relaxation durch ein Zeitgesetz 1. Ordnung beschreiben, d.h. der Polarisationszerfall ist proportional zur Auslenkung der longitudinalen makroskopischen Magnetisierung aus der Gleichgewichtslage:

$$\dot{M}_z = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (3.12)$$

M_0 ist die Gleichgewichtslage der makroskopischen Magnetisierung und T_1 die Zeitkonstante der longitudinalen Relaxation oder kurz die longitudinale Relaxationszeit.

Durch Integration über die Zeit ergibt sich der messbare Verlauf der longitudinalen makroskopischen Magnetisierung:

$$M_z(t) = M_0 - [M_0 - M_z(0)] e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (3.13)$$

3.4.2 Transversale Relaxation

Transversale Relaxation bezeichnet den Zerfall der transversalen makroskopischen Magnetisierung, d.h. Kohärenzverlust. Dies kann durch eine Inhomogenität der Larmorfrequenz und zum anderen auch durch Spin-Flip-Flop-Prozesse geschehen. Dabei

geht ein Spin in einem angeregten Zustand in einen Zustand niedrigerer Energie über und gibt die entsprechende Energie an einen anderen Spin ab, der dabei angeregt wird. Bei einem solchen Prozess geht allerdings die Phasenbeziehung beider Spins verloren. Nach einer Zeitumkehr können diese Spins also nicht mehr an der Refokussierung der transversalen makroskopischen Magnetisierung teilnehmen.

Die transversale Relaxation folgt ebenso wie die longitudinale Relaxation einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Bei Betrachtung der transversalen makroskopischen Magnetisierung in y -Richtung ergibt sich:

$$\dot{M}_y = -\frac{M_y}{T_2^*} \quad (3.14)$$

T_2^* ist die Zeitkonstante der transversalen Relaxation und M_y die y -Komponente der transversalen makroskopischen Magnetisierung.

Integriert über die Zeit ergibt sich ein exponentieller Zerfall der transversalen makroskopischen Magnetisierung nach:

$$M_y(t) = M_y(0)e^{-\frac{t}{T_2^*}} \quad (3.15)$$

3.4.3 Die effektive Relaxationszeit

Der effektive Rückgang der transversalen makroskopischen Magnetisierung ist aber auch zum Teil durch T_1 bestimmt, da bei einem Spin-Flip-Prozess die Phasenbeziehung des Spins verloren geht. Somit ist es zweckmäßig, eine effektive transversale Relaxationszeit T_2 zu definieren:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2^*} \quad (3.16)$$

Ist T_1 groß gegenüber T_2^* , ist die transversale Relaxation allein durch den Kohärenzzerfall verursacht. Somit gilt:

$$T_2 = T_2^* \quad \text{für } T_1 \gg T_2^* \quad (3.17)$$

3.4.4 Die Phasengedächtniszeit

Die Zeitkonstante, mit der der Phasenverlust stattfindet, wird als Phasengedächtniszeit T_m bezeichnet. Diese kann durch Variation des Puls-Abstandes τ und der Ermittlung der entsprechenden Amplitude des refokussierten Echos in einer Hahn-

Echo-Sequenz experimentell bestimmt werden. Es gilt folgende Beziehung:

$$I_{\text{Echo}} = I_0 \left(1 - e^{-\frac{\tau}{T_m}} \right) \quad (3.18)$$

Der Phasenverlust erfolgt nur durch Spin-Spin- sowie Spin-Gitter-Relaxation. Inhomogenität wird durch die Refokussierung unterdrückt.

3.5 Die Blochschen Gleichungen

Felix Bloch entwickelte das gekoppelte Differentialgleichungssystem, mit dem sich die gesamte Dynamik der makroskopischen Magnetisierung beschreiben lässt. Ein Teil davon ist die in Abschnitt 3.4 vorgestellte Relaxationsdynamik. Im Folgenden soll dieses System für den Fall abwesender Relaxation hergeleitet und dann mit dieser ergänzt werden. Außerdem wird auch die kontinuierliche Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes behandelt. Die folgenden Beziehungen gelten im Falle des Labor-Koordinatensystems.

Sieht man von Relaxationseffekten und Inhomogenitäten ab, so präzediert die makroskopische Magnetisierung mit der Larmorfrequenz um die z -Achse:

$$\dot{M}_x = \omega_L M_y \quad (3.19a)$$

$$\dot{M}_y = -\omega_L M_x \quad (3.19b)$$

$$\dot{M}_z = 0 \quad (3.19c)$$

Durch die Einführung der longitudinalen und transversalen Relaxation ergibt sich:

$$\dot{M}_x = \omega_L M_y - \frac{M_x}{T_2} \quad (3.20a)$$

$$\dot{M}_y = -\omega_L M_x - \frac{M_y}{T_2} \quad (3.20b)$$

$$\dot{M}_z = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (3.20c)$$

Somit kann der Zustand des Systems bei beliebigen Anfangswerten berechnet wer-

den:

$$M_x(t) = [\cos(\omega_L t)M_x(0) - \sin(\omega_L t)M_y(0)]e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (3.21a)$$

$$M_y(t) = [\cos(\omega_L t)M_y(0) + \sin(\omega_L t)M_x(0)]e^{-\frac{t}{T_2}} \quad (3.21b)$$

$$M_z(t) = M_0 + [M_z(0) - M_0]e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (3.21c)$$

Wird zusätzlich ein kontinuierliches elektromagnetisches Wechselfeld der Frequenz ω_{mw} berücksichtigt, so ergibt sich folgendes Differentialgleichungssystem:

$$\dot{M}_x = \omega_L M_y - \omega_1 \sin(\omega_{\text{mw}} t) M_z - \frac{M_x}{T_2} \quad (3.22a)$$

$$\dot{M}_y = -\omega_L M_x + \omega_1 \cos(\omega_{\text{mw}} t) M_z - \frac{M_y}{T_2} \quad (3.22b)$$

$$\dot{M}_z = \omega_1 [\sin(\omega_{\text{mw}} t) M_x - \cos(\omega_{\text{mw}} t) M_y] + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (3.22c)$$

mit der Nutationsfrequenz

$$\omega_1 = \frac{\mu_B g B_1}{\hbar} \quad (3.23)$$

als Maß für die Stärke des Mikrowellenfeldes. B_1 ist die magnetische Flussdichte in x -Richtung, welche durch die elektromagnetische Strahlung induziert wird. Das Gleichungssystem (3.22) gilt allerdings nur für eine isotrope Elektron-Zeeman-Wechselwirkung. Eine Betrachtung im rotierenden Koordinatensystem vereinfacht diese Gleichungen erheblich, da damit alle explizit zeitabhängigen Winkel wegfallen²:

$$\dot{M}_{x'} = -\Omega M_{y'} - \frac{M_{x'}}{T_2} \quad (3.24a)$$

$$\dot{M}_{y'} = -\Omega M_{x'} + \omega_1 M_z - \frac{M_{y'}}{T_2} \quad (3.24b)$$

$$\dot{M}_z = -\omega_1 M_{y'} + \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (3.24c)$$

mit dem Resonanzoffset $\Omega = \omega_L - \omega_{\text{mw}}$.

Durch die Einstrahlung von konstanter Mikrowellenenergie wird sich das System in einen Gleichgewichtszustand bewegen, bei dem gilt $\dot{M}_{x'} = \dot{M}_{y'} = \dot{M}_z = 0$. Die stationären Lösungen des Differentialgleichungssystems unter diesen Randbedingungen

²Dabei muss allerdings beachtet werden, dass sich die Energiedifferenzen zwischen den Zuständen um den Betrag $\hbar\omega_{\text{mw}}$ ändern.

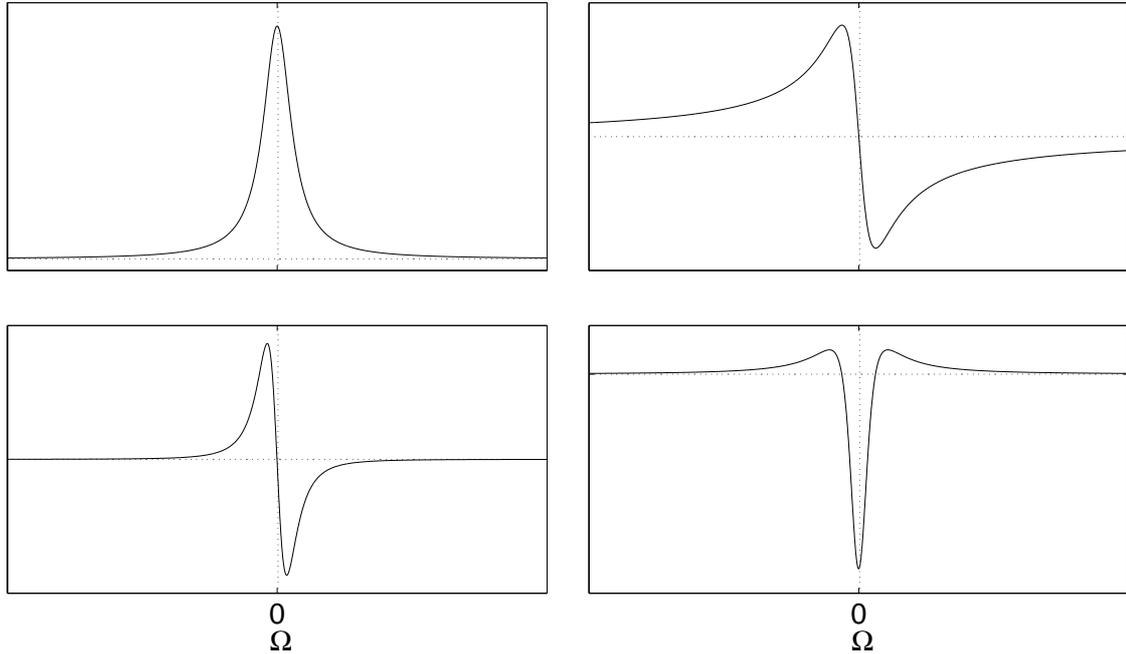


Abbildung 3.8: Oben: Absorptions- (links) und Dispersionssignal (rechts) nach den Gleichungen (3.25b) und (3.25a). Unten: deren Ableitungen. Die Nulllinien sind gepunktet dargestellt.

lauten:

$$M_{x'} = -M_0 \frac{\omega_1 \Omega T_2^2}{1 + \Omega^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (3.25a)$$

$$M_{y'} = M_0 \frac{\omega_1 T_2}{1 + \Omega^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (3.25b)$$

$$M_z = M_0 \frac{1 + \Omega^2 T_2^2}{1 + \Omega^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} \quad (3.25c)$$

Durch Einstellung der Phase der Mikrowelle wird entweder das Absorptionssignal ($M_{y'}$ entsprechend) oder das Dispersionssignal ($M_{x'}$ entsprechend) detektiert. Für den Fall $\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ ist die Linienform unabhängig von der Mikrowellenleistung und die Signalintensität nimmt mit steigender Leistung zu. Gilt dieser Fall nicht mehr, befindet sich das System in der Sättigung. Die Linienform wird breiter und zusätzlich nimmt die Signalintensität mit steigender Leistung ein Maximum an, bis sie schließlich mit noch höherer Leistung sogar wieder abnimmt.

4 EPR-Spektroskopie

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der EPR-Spektroskopie erläutert. Während die Prinzipien der magnetischen Resonanz sowie der Dynamik eines Spin-Ensembles in den beiden vorherigen Kapiteln behandelt wurden, stehen nun die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Spins untereinander und deren Einfluss auf die gemessenen Spektren im Vordergrund. Zusätzlich werden noch die apparativen Grundprinzipien der modernen EPR-Spektroskopie erläutert [73, 75, 77–79].

4.1 Der EPR Spin-Hamiltonian

Der Gesamtenergieoperator in der Quantenmechanik ist der Hamilton-Operator oder Hamiltonian \hat{H} , der sich von der Hamiltonfunktion der klassischen Mechanik ableitet. Da sich die Spin-Wellenfunktion von der Gesamtwellenfunktion eines Teilchen separieren lässt, kann auch der Hamilton-Operator auf den Spin-Anteil, den sogenannten Spin-Hamiltonian reduziert werden. Dieser lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$\hat{H}_{\text{Spin}} = \hat{H}_{\text{EZ}} + \hat{H}_{\text{FS}} + \hat{H}_{\text{NZ}} + \hat{H}_{\text{HFS}} + \hat{H}_{\text{NQ}} \quad (4.1a)$$

$$= \frac{\mu_{\text{B}}}{\hbar} \mathbf{B}_0 \hat{g} \mathbf{S} + \mathbf{S} \hat{D} \mathbf{S} - \sum_i \frac{\mu_{\text{n}}}{\hbar} g_{\text{n},i} \mathbf{B}_0 \mathbf{I}_i + \sum_i \mathbf{S} \hat{A}_i \mathbf{I}_i + \sum_{i \forall I_i \geq 1} \mathbf{I}_i \hat{Q}_i \mathbf{I}_i \quad (4.1b)$$

\hat{H}_{EZ} beschreibt die Elektron-Zeeman-, \hat{H}_{FS} die Feinstruktur-, \hat{H}_{NZ} die Kern-Zeeman-, \hat{H}_{HFS} die Hyperfeinstruktur- und \hat{H}_{NQ} die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung. In den folgenden Unterabschnitten wird ausführlich auf die einzelnen Terme eingegangen.

4.1.1 Elektron-Zeeman-Wechselwirkung

Der Hamiltonian der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung lautet:

$$\hat{H}_{\text{EZ}} = \frac{\mu_{\text{B}}}{\hbar} \mathbf{B}_0 \hat{g} \mathbf{S} \quad (4.2)$$

Die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung beschreibt die Aufspaltung der Spin-Unterszustände m_S durch ein äußeres Magnetfeld \mathbf{B}_0 . Die grundlegende Herleitung ist dabei schon in Abschnitt 2.2.2 behandelt worden. Bisher wurde die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung als rein isotrop betrachtet. Allerdings ist dieser Effekt oft anisotrop, d.h. die Aufspaltung der m_S -Unterszustände ist von der Orientierung der Probe relativ zur Richtung des äußeren Magnetfeldes abhängig. Aus diesem Grund wird als Operator zur Beschreibung der richtungsabhängigen Wechselwirkung zweier Vektoren ein Tensor 2. Ordnung verwendet. Im Falle der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung ist dies die g -Matrix:

$$\hat{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Da diese Matrix symmetrisch ist, lässt sie sich durch Koordinatentransformation diagonalisieren. Das entsprechende Koordinatensystem, in dem die Matrix diagonal ist, wird Hauptachsensystem genannt. In diesem System gilt:

$$\hat{g} = \begin{pmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & g_{22} & 0 \\ 0 & 0 & g_{33} \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

wobei die Ziffern 1, 2 und 3 die Hauptachsen bezeichnen.

Der effektive g -Wert in beliebigen Eulerschen Winkeln lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$g_{\text{eff}} = [\sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) g_{11}^2 + \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi) g_{22}^2 + \cos^2(\vartheta) g_{33}^2] \quad (4.5)$$

ϑ ist der Winkel zwischen der 3-Achse und \mathbf{B}_0 , während φ den Winkel zwischen der 1-Achse und der Projektion von \mathbf{B}_0 in die 1-2-Ebene darstellt. Die g -Matrix lässt sich in dieser Form leicht als Ellipsoid vorstellen, wobei die Achsenschnittpunkte mit den Hauptachsen- g -Werten übereinstimmen.

Die Quantisierung des Elektronenspins für ein anisotropes System liegt nicht wie bisher angenommen vollständig in der z -Richtung, sondern es tragen auch Anteile aus der x - und y -Richtung bei:

$$\hat{H}_{\text{EZ}} = \frac{\mu_B}{\hbar} B_0 [\sin^2(\vartheta) \cos^2(\varphi) g_{11}^2 S_x + \sin^2(\vartheta) \sin^2(\varphi) g_{22}^2 S_y + \cos^2(\vartheta) g_{33}^2 S_z] \quad (4.6)$$

Die Symmetrie der g -Matrix lässt sich durch Vergleich der Hauptachsen- g -Werte leicht bestimmen:

$$g_{11} = g_{22} = g_{33}: \text{ kubisch, mit } g_{\text{iso}} \equiv g_{11} = g_{22} = g_{33}$$

$$g_{11} = g_{22} \neq g_{33}: \text{ axial, mit } g_{\perp} \equiv g_{11} = g_{22} \text{ und } g_{\parallel} \equiv g_{33}$$

$$g_{11} \neq g_{22} \neq g_{33}: \text{ orthorhombisch}$$

Dabei werden auch manchmal der isotrope Mittelwert g_{iso} , die Anisotropie Δg sowie die Asymmetrie η definiert:

$$g_{\text{iso}} = \frac{1}{3} (g_{11} + g_{22} + g_{33}) \quad (4.7a)$$

$$\Delta g = g_{33} - g_{\text{iso}} \quad (4.7b)$$

$$\eta = \frac{g_{22} - g_{11}}{\Delta g} \quad (4.7c)$$

Die Hauptachsenwerte werden so angeordnet, dass η den kleinstmöglichen positiven Wert annimmt.

4.1.2 Feinstruktur-Wechselwirkung

Die Feinstruktur behandelt die interelektronischen Wechselwirkungen, sowohl die rein dipolare Kopplung, die Austauschwechselwirkung als auch die Nullfeldaufspaltung.

Meist wird eine effektive Feinstruktur-Wechselwirkung angegeben:

$$\hat{H}_{\text{FS}} = \mathbf{S} \hat{D} \mathbf{S} \quad (4.8)$$

wobei der spurlose Tensor \hat{D} alle Anteile interelektronischer Wechselwirkung enthält, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird.

Oft werden zur Beschreibung der Feinstruktur die Parameter D und E verwendet:

$$D = \frac{3}{2} D_{33} \quad (4.9)$$

$$E = \frac{D_{11} - D_{22}}{2} \quad (4.10)$$

wobei D_{ii} die Diagonalelemente des (diagonalisierten) Feinstruktur tensors \hat{D} sind.

Per Konvention ist D_{33} als der größte Hauptachsenwert festgelegt. Somit gilt:

$$|E| \leq \frac{|D|}{3} \quad (4.11)$$

Alleine durch augenscheinliche Betrachtung der Parameter D und E können Rückschlüsse auf die Symmetrie der Feinstruktur-Wechselwirkung gezogen werden:

$$\begin{aligned} D = 0, E = 0: & \text{ kubisch} \\ D \neq 0, E = 0: & \text{ axial} \\ D \neq 0, E \neq 0: & \text{ orthorhombisch} \end{aligned}$$

Auch durch das Vorzeichen der beiden Parameter lassen sich weitere Einzelheiten über die Art der Verzerrung klären, allerdings ist die Bestimmung des Vorzeichens nicht trivial.

4.1.2.1 Dipolare Kopplung

Die dipolare Kopplung bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkung entsteht dadurch, dass zwei voneinander entfernte Elektronenspins jeweils ein lokales Feld erzeugen und sich somit gegenseitig beeinflussen. Aus rein klassischen Überlegungen und dem Korrespondenz-Prinzip folgt:

$$\hat{H}_{\text{Dip}} = \frac{\mu_0}{2\hbar} g_i g_j \mu_B^2 \left(\frac{\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right) \quad (4.12)$$

\mathbf{r}_{ij} ist der Abstandsvektor der Spins i und j und r_{ij} dessen Betrag. In tensorieller Form lässt sich Gleichung (4.12) kürzer schreiben:

$$\hat{H}_{\text{Dip}} = \mathbf{S} \hat{D}_{\text{Dip}} \mathbf{S} \quad (4.13)$$

Für eine Übereinstimmung der Hauptachsensysteme beider Spins beschreibt S den Gesamtspin $\mathbf{S} = \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_j$.

Unter der weiteren Annahme, dass die g -Matrix isotrop sowie die dipolare Kopplung klein gegenüber der Elektron-Zeeman-Aufspaltung ist (*Hochfeld-Näherung*), sind alle Anteile, die nicht in z -Richtung wirken, vernachlässigbar und es ergibt sich:

$$\hat{H}_{\text{Dip}} = \frac{\mu_0}{2\hbar} g^2 \mu_B^2 \frac{3 \cos^2 \vartheta - 1}{r_{ij}^3} \quad (4.14)$$

ϑ ist der Winkel zwischen der Verbindungsachse der Spins und dem äußeren Magnetfeld. Somit lässt sich neben dem Abstand der Spins auch deren absolute Orientierung bestimmen.

4.1.2.2 Austausch-Wechselwirkung

Zur Austausch-Wechselwirkung kommt es, sobald zwei Elektronen eine gemeinsame endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem einzigen Orbital besitzen. Solange das System noch durch EPR-Spektroskopie untersuchbar bleiben soll, darf es dabei natürlich nur zu einer Art schwachen chemischen Bindung kommen. Eine vollständig ausgeprägte Bindung würde den Paramagnetismus durch Elektronenpaarbildung aufheben. Der Term zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung lautet:

$$\hat{H}_{\text{exch}} = \mathbf{S}_i \hat{J} \mathbf{S}_j \quad (4.15)$$

Durch kinetischen Austausch kommt es zu einer teilweisen Paarbildung und somit zu negativem Vorzeichen der Austauschkopplungskonstante J . Die Spins ordnen sich bevorzugt antiparallel an und es wird von antiferromagnetischer Kopplung gesprochen.

Überwiegt das abstoßende Coulomb-Potential zwischen den Elektronen, kommt es zu einer Destabilisierung des Singulett-Zustandes und somit zu positivem J . Die Spins bilden Domänen aus, in denen sie sich parallel ausrichten. Es wird von ferromagnetischer Kopplung gesprochen.

Da die Austauschwechselwirkung sehr kurzreichweitig ist, tritt sie nur auf, wenn der Abstand zwischen den Spins klein ist. Allerdings kann es auch zu einem sogenannten Superaustausch kommen, bei dem die Kopplung über mehrere Bindungen transferiert werden kann.

4.1.2.3 Nullfeldaufspaltung

Eine Nullfeldaufspaltung tritt auf, wenn Elektronen entartete Orbitale besetzen und somit nicht unterscheidbar sind. Dann verhalten sie sich wie ein einzelner Spin mit $S > \frac{1}{2}$, wie schon in Abschnitt 2.3 behandelt. Die Wechselwirkung lässt sich analog der dipolaren Kopplung beschreiben¹:

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = \mathbf{S} \hat{D}_{\text{ZFS}} \mathbf{S} \quad (4.16)$$

¹Die Beschreibung der Nullfeldaufspaltung mit einem Tensor 2. Stufe ist nur für den Fall $S < 2$ zulässig.

Die Nullfeldaufspaltung kann nur in nicht-kubischen Systemen beobachtet werden. Dort ist sie häufig gegenüber der dipolaren Kopplung dominant und kann Größenordnungen annehmen, die die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung unter normalen Tieffeld-Bedingungen um einige Faktoren übertreffen.

4.1.3 Kern-Zeeman-Wechselwirkung

Die Kern-Zeeman-Wechselwirkung lässt sich vollkommen analog zur Elektron-Zeeman-Wechselwirkung beschreiben:

$$\hat{H}_{\text{NZ}} = - \sum_i \frac{\mu_n}{\hbar} g_{n,i} \mathbf{B}_0 \mathbf{I} \quad (4.17)$$

Der Index i läuft dabei über alle magnetisch aktiven Kernsorten des Systems. Da die Frequenz-Auflösung von EPR-Spektren unterhalb derer von NMR-Spektren liegt, kann üblicherweise auf die Berücksichtigung von Einflüssen wie chemischer Verschiebung und J, J -Kopplung verzichtet werden.

Da die Auswahlregel für EPR-Übergänge $\Delta m_S = \pm 1 \wedge \Delta m_I = 0$ lautet, führt die Kern-Zeeman-Wechselwirkung zumindest in 1. Ordnung nicht zu einer direkten Aufspaltung der Spektren. Allerdings hat sie durch die Beeinflussung von Übergangswahrscheinlichkeiten und Hyperfeinwechselwirkungen einen indirekten Einfluss.

4.1.4 Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung

Die Hyperfeinstruktur gibt analog der Feinstruktur die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und den umgebenden Kernspins wieder. Dabei lässt sich sowohl eine dipolare als auch eine Kontakt-Wechselwirkung beobachten.

Die gesamte Hyperfeinwechselwirkung ist definiert als:

$$\hat{H}_{\text{HFS}} = \sum_i \mathbf{S} \hat{A}_i \mathbf{I}_i \quad (4.18)$$

\hat{A} ist der Hyperfeinkopplungstensor und enthält sowohl den dipolaren Hyperfeinwechselwirkungstensor \hat{A}' als auch die isotrope Hyperfeinwechselwirkungskonstante durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung mit der Konstante a_{iso} :

$$\hat{A}_i = \hat{A}'_i + a_{\text{iso},i} \hat{1} \quad (4.19)$$

$\hat{1}$ ist die 3×3 -Einheitsmatrix.

4.1.4.1 Dipolare Hyperfeinwechselwirkung

Der dipolare Anteil der Hyperfeinwechselwirkung lässt sich in völliger Analogie zur dipolaren Wechselwirkung der Elektronenspins beschreiben:

$$\hat{H}_{\text{HFS,Dip}} = \sum_i \frac{\mu_0}{2\hbar} g g_{n,i} \mu_B \mu_n \left(\frac{\mathbf{S} \cdot \mathbf{I}_i}{r_i^3} - \frac{3(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}_i)(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{r}_i)}{r_i^5} \right) \quad (4.20)$$

sowie in tensorieller Form:

$$\hat{H}_{\text{HFS,Dip}} = \sum_i \mathbf{S} \hat{A}'_i \mathbf{I}_i \quad (4.21)$$

Der Tensor \hat{A}' ist spurlos und hat unter der Annahme der Punkt-Dipol-Näherung axiale Symmetrie. Unter dieser Annahme gilt weiterhin:

$$\hat{H}_{\text{HFS,Dip}} = \sum_i \frac{\mu_0}{2\hbar} g g_{n,i} \mu_B \mu_n \frac{3 \cos^2 \vartheta_i - 1}{r_i^3} \quad (4.22)$$

Somit lassen sich auch entsprechende Abstands- und Orientierungsabschätzungen von Kernspins durchführen.

4.1.4.2 Fermi-Kontakt-Wechselwirkung

Besitzt das Elektron eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort, d.h. befindet es sich in einem Orbital mit s -Anteil, so kommt es zur Kontaktwechselwirkung. Diese lässt sich analog zur Austauschwechselwirkung beschreiben:

$$\hat{H}_{\text{HFS,iso}} = \sum_i a_{\text{iso},i} \mathbf{S} \mathbf{I}_i \quad (4.23)$$

Aufgrund der Kugelsymmetrie des s -Orbitals ist diese Wechselwirkung isotrop. Über die Größe der isotropen Hyperfeinwechselwirkung lassen sich Rückschlüsse auf die Höhe der transferierten Spindichte und somit auf die Kovalenz einer Bindung ziehen.

4.1.5 Kern-Quadrupol-Wechselwirkung

Kerne mit einem Spin $I \geq 1$ besitzen ein elektrisches Quadrupolmoment. Dieses tritt mit einem elektrischen Feldgradienten am Kernort in Wechselwirkung. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die elektrische Umgebung des Kerns ziehen. Die Kern-

Quadrupol-Wechselwirkung lässt sich folgendermaßen tensoriell darstellen:

$$\hat{H}_{\text{NQ}} = \sum_{i \forall I_i \geq 1} \mathbf{I}_i \hat{Q} \mathbf{I}_i \quad (4.24)$$

4.2 Termaufspaltung

Die Aufspaltung der verschiedenen Spinunterzustände spiegelt sich direkt im erhaltenen EPR-Spektrum wider. So erzeugen z.B. die Fein- oder die Hyperfeinaufspaltung charakteristische Muster, aus denen auf die Anzahl und Art gekoppelter Elektronen- und Kernspins geschlossen werden kann. Die Kern-Zeeman- und die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung haben in 1. Ordnung keinen direkten Einfluss auf die EPR-Spektren.

In den Abbildungen 4.1 auf Seite 50 sowie 4.2 auf Seite 51 sind Beispiele für Termaufspaltungsmuster gezeigt. Die erlaubten Übergänge und deren Frequenzen sind ebenfalls eingezeichnet.

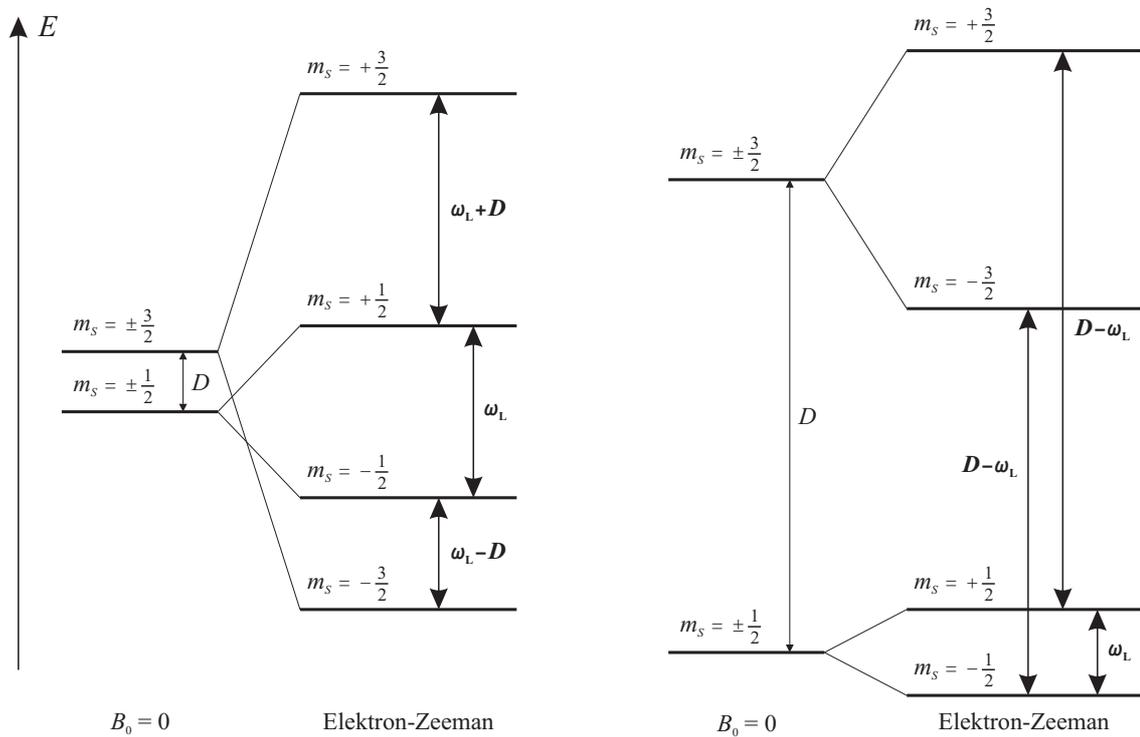


Abbildung 4.1: Term-aufspaltung eines $S = \frac{3}{2}$ -Systems mit Nullfeld- und Elektron-Zeeman-Aufspaltung sowie die entsprechenden Übergangsfrequenzen; *links* der Fall kleiner Nullfeldaufspaltung, *rechts* großer Nullfeldaufspaltung im Vergleich zur Elektron-Zeeman-Wechselwirkung. Es gilt $D > 0$.

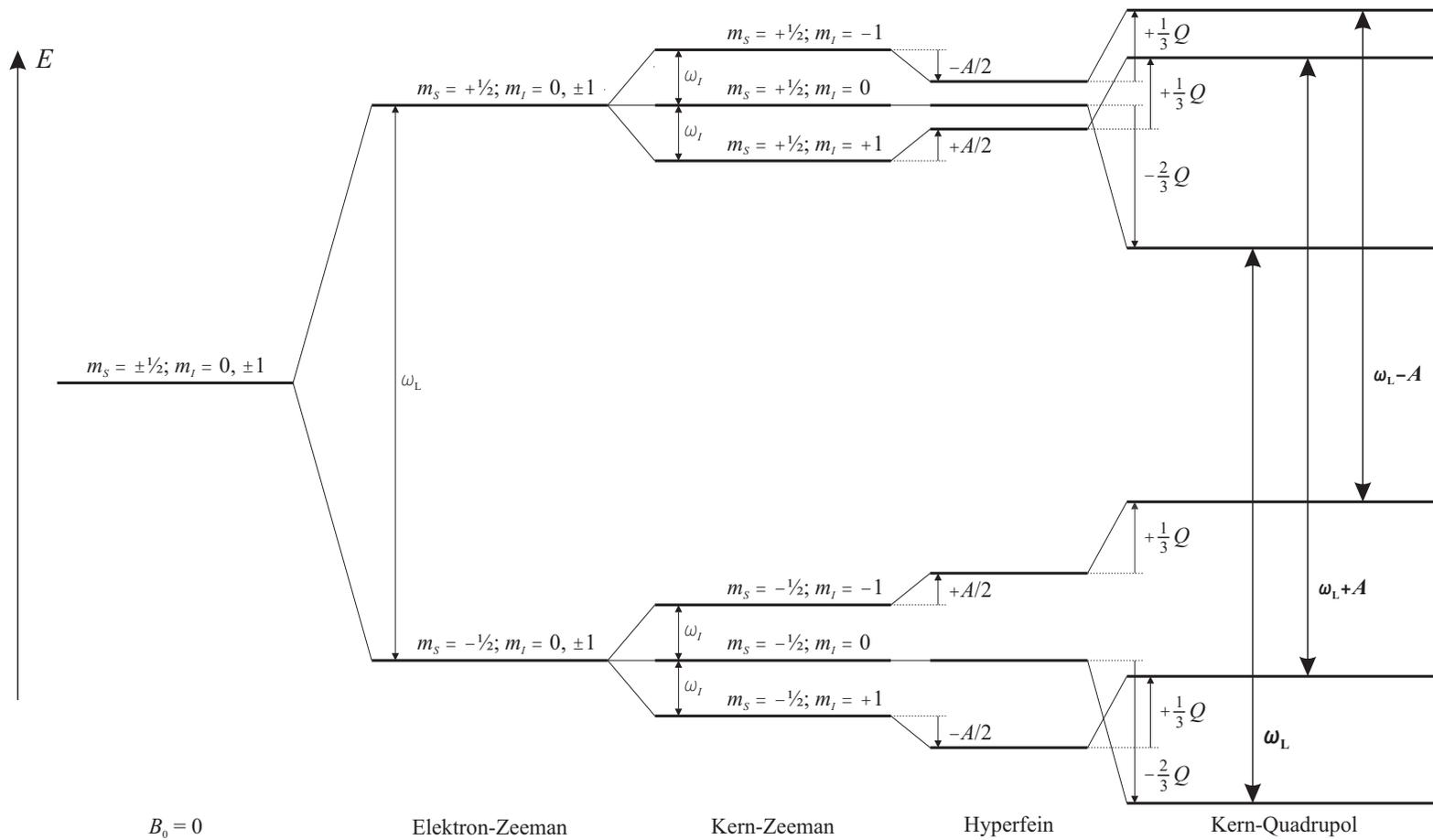


Abbildung 4.2: Term-aufspaltung eines $S = \frac{1}{2}$, $I = 1$ -Systems mit Elektron-Zeeman-, Kern-Zeeman-, Hyperfein- und Kern-Quadrupol-Wechselwirkung sowie den entsprechenden Energieabständen in 1. Ordnung. Die größeren Pfeile markieren die erlaubten Übergänge mit den entsprechenden Übergangsfrequenzen. Es gilt $A > 0$ und $Q > 0$.

4.2.1 Elektron-Zeeman-Wechselwirkung

Die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung führt zur Aufspaltung der Terme gemäß Gleichung (2.26) und ermöglicht somit erst das Auftreten der Elektronen Paramagnetischen Resonanz. Da aber alle Energieniveauabstände mit der Auswahlregel $\Delta m_S = \pm 1$ gleich groß sind, führt sie zu keiner Aufspaltung im Spektrum, auch wenn Spins mit $S > \frac{1}{2}$ spektroskopiert werden.

4.2.1.1 Anisotropie der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung

In vielen Fällen der Festkörper-EPR ist die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung anisotrop, d.h. abhängig von der Orientierung des Spinzentrums zum angelegten Feld. In diesem Fall muss unterschieden werden, ob die Messung an einem Einkristall oder an polykristallinen Proben durchgeführt wird.

Bei Messungen an Einkristallen wird immer ein einzelner winkelabhängiger g -Wert detektiert. Durch eine Variation der relativen Lage des Einkristalls können alle Raumwinkel nacheinander gemessen werden und somit sowohl die Hauptachsen- g -Werte, als auch die relative Lage der Hauptachsen zu den Kristallachsen bestimmt werden.

Wird EPR-Spektroskopie an einem polykristallinen Material mit g -Anisotropie durchgeführt, werden durch die willkürlichen Orientierungen der mikroskopischen Kristallite zueinander alle Orientierungen gleichzeitig angeregt; es wird ein sogenanntes Pulver-Spektrum aufgenommen. Oft ist es möglich, direkt anhand der Form dieses Spektrums auf die jeweilige Symmetrie der g -Matrix (kubisch, axial oder orthorhombisch) zu schließen. Typische Linienformen sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

Lösungsspektren zeigen oft aufgrund der Rotation der Spin-Zentren und damit Mittelung aller Orientierungen keine Anisotropie. Der effektive g -Wert reduziert sich auf g_{iso} . Bei größeren Molekülen kann die Mittelung aber unvollständig sein, so dass die Anisotropie lediglich reduziert wird.

4.2.2 Feinstruktur

Die Feinstrukturwechselwirkung kann recht komplizierte Aufspaltungsmuster erzeugen. Da die Feinstruktur immer eine Anisotropie aufweist, ist die Größe der Aufspaltung von der Orientierung des Feinstrukturensors zum äußeren Magnetfeld abhängig. Es ergibt sich in einkristallinen Proben eine Orientierungsabhängigkeit der

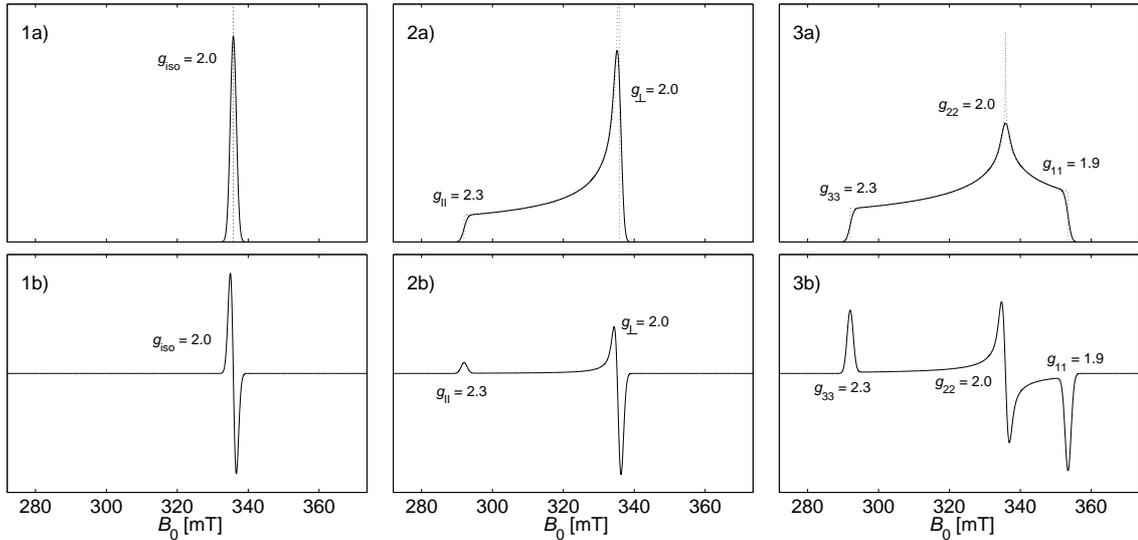


Abbildung 4.3: Anisotropie der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung bei polykristallinen Proben mit kubischer (1), axialer (2) und orthorhombischer (3) Symmetrie der g -Matrix. Es ist jeweils in (a) das Absorptionsspektrum mit realer (durchgezogene Linie) sowie verschwindender Linienbreite (gepunktete Linie) aufgetragen. In (b) ist die Ableitung des Absorptionsspektrums dargestellt.

Aufspaltung; in polykristallinen Proben zeigen sich die typischen Pulververteilungsmuster. Die Symmetrie des Feinstruktur tensors kann dabei axial ($D \neq 0$, $E = 0$) und orthorhombisch ($D \neq 0$, $E \neq 0$) sein. Im axialen Fall, der immer bei der dipolaren Kopplung in der Hochfeld-Näherung auftritt, gilt die Orientierungsabhängigkeit $H_{FS} = D(3\cos^2\vartheta - 1)$ mit ϑ als Winkel zwischen der ausgezeichneten Achse des Feinstruktur tensors und dem äußeren Magnetfeld. Somit reicht die Aufspaltung von $-D$ für $\vartheta = 0^\circ$ bis $2D$ für $\vartheta = 90^\circ$. Bei dem „magischen Winkel“ $\vartheta = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 54.74^\circ$ verschwindet die Aufspaltung. Es tritt daher eine Überlagerung der einzelnen Signale des Feinstruktur-Multipletts auf. Es ergeben sich oft komplizierte aber charakteristische Muster. Beispiele sind in Abbildung 4.4 für ein $S = \frac{3}{2}$ -System mit isotroper g -Matrix dargestellt. Ein Sonderfall besteht bei $|E| = \frac{|D|}{3}$, in dem sich Signale mit gleichem Betrag der Quantenzahl m_S direkt überlagern und symmetrisch zum Zentrum des Multipletts sind. Daraus ergibt sich eine enorme Vereinfachung bei der Interpretation der Spektren.

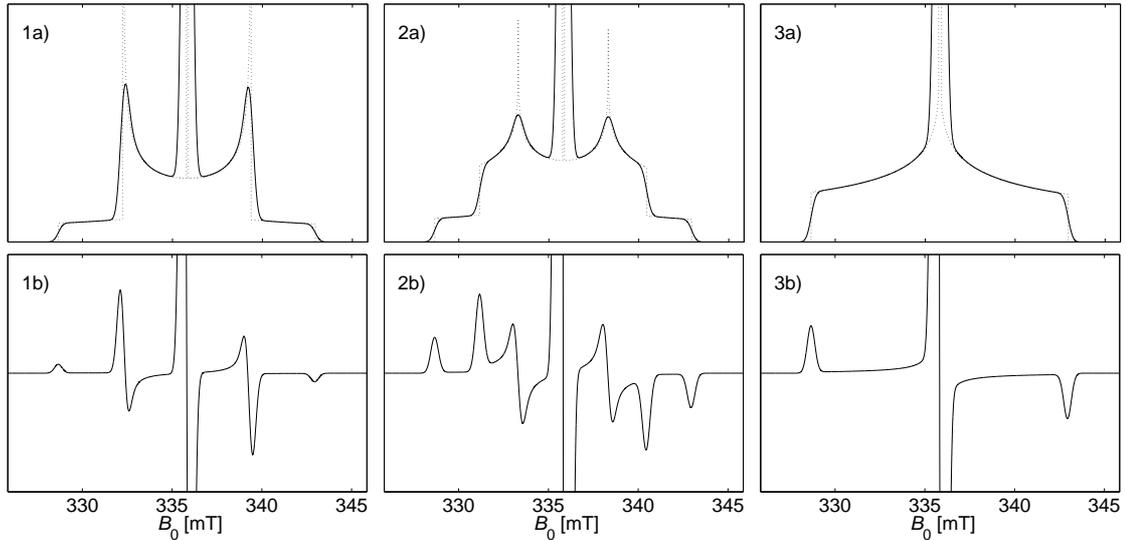


Abbildung 4.4: Nullfeldaufspaltung ($D = 100$ MHz) bei einem $S = \frac{3}{2}$ -System mit axialer (1) und orthorhombischer (2) Symmetrie sowie dem ideal orthorhombischen Fall $|E| = \frac{|D|}{3}$ (3). (a) Absorptionsspektren mit realer Linienbreite (durchgezogene Linie) sowie verschwindender Linienbreite (gepunktete Linie) und (b) dessen Ableitung. Zur besseren Darstellung des Aufspaltungsmusters wird die Zentrallinie nicht vollständig abgebildet.

4.2.3 Hyperfeinstruktur

Durch die Hyperfeinkopplung werden die Energieniveaus mit verschiedenen magnetischen Kernspin-Quantenzahlen m_I um den Betrag $m_S m_I A$ angehoben (bei gleichem Vorzeichen von m_S und m_I) bzw. abgesenkt (bei unterschiedlichem Vorzeichen von m_S und m_I), wobei A die Hyperfeinkopplungskonstante ist. Die Hyperfeinkopplung mit einem Kernspin I führt zu einer Aufspaltung des Signals in ein Multiplett der Multiplizität $M = 2I + 1$, welches um den entsprechenden g -Wert zentriert ist.

Auch die Hyperfeinkopplung ist oft anisotrop. Ist dabei der Hyperfeinstruktur-tensor mit der g -Matrix kollinear, lassen sich die Hyperfeinhauptachsenkonstanten direkt in der Aufspaltung der entsprechenden g -Matrix-Orientierungen ablesen. Einige Fälle möglicher Anisotropien der Hyperfeinkopplung sind in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt.

Mit Doppelresonanzverfahren wie ENDOR oder Echo-Modulationsverfahren wie ESEEM können ebenfalls Hyperfeinkopplungen als Aufspaltung der Kernresonanz-Signale detektiert werden.

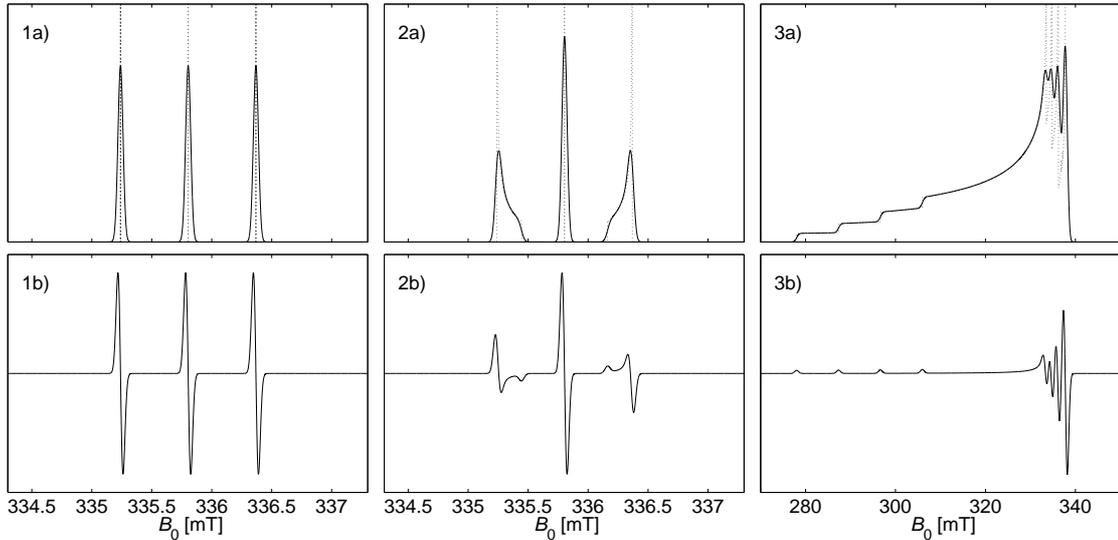


Abbildung 4.5: Hyperfeinaufspaltung bei (1) isotropem HFS-Tensor und isotroper g -Matrix ($I = 1$; charakteristisch für $N@C_{60}$), (2) axialem HFS-Tensor und isotroper g -Matrix ($I = 1$) und (3) axialem HFS-Tensor und axialer g -Matrix ($I = \frac{3}{2}$; charakteristisch für Cu^{2+}). (a) Absorptionsspektren mit realer Linienbreite (durchgezogene Linie) sowie verschwindender Linienbreite (gepunktete Linie) und (b) dessen Ableitung.

4.2.4 Kern-Zeeman-Wechselwirkung

Die Kern-Zeeman-Wechselwirkung sorgt für eine Aufspaltung der Kernspin-Niveaus, die gemäß Gleichung (2.33) Zustände mit gleicher Kernspin-Quantenzahl um den gleichen Betrag verschiebt. Da aber durch die Auswahlregel $\Delta m_I = 0$ nur Elektronenspin-Übergänge bei gleicher Kernspin-Quantenzahl m_I erlaubt sind, führt dies in 1. Ordnung nicht zu einem Effekt im Spektrum. Allerdings kann bei sehr hoher spektraler Auflösung manchmal ein sogenannter Zweit-Ordnungs-Effekt beobachtet werden, der zu einer kleinen Verschiebung der Resonanzlinien in Abhängigkeit der Kernspin-Quantenzahl führt. Auch Relaxationseffekte können von der Kernspin-Quantenzahl m_I beeinflusst werden und sich unter anderem in unterschiedlichen Linienbreiten der einzelnen Signale der Hyperfein-Multipletts bemerkbar machen.

Übergänge zwischen Kern-Zeeman-Niveaus können direkt bei Doppelresonanz-Verfahren wie ENDOR angeregt und detektiert werden. In der Echo-Modulations-Technik kann die Kern-Larmor-Frequenz indirekt durch die Beimischung der Kern- zu den Elektronen-Kohärenzen gemessen werden.

Zusätzlich kann der Kern-Zeeman-Effekt bei der eher seltenen Spektroskopie verbo-

tener Übergänge beobachtet werden.

4.2.5 Kern-Quadrupol-Wechselwirkung

Die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung führt ebenso wie die Kern-Zeeman-Wechselwirkung zu einer gleichartigen Verschiebung der Kern-Spin-Niveaus mit gleicher Quantenzahl m_I um den Betrag $[m_I^2 - \frac{1}{3}I(I+1)]Q$, wobei Q die Kern-Quadrupol-Wechselwirkungskonstante darstellt. Aus diesem Grund hat diese Wechselwirkung auch nur als Zweit-Ordnungs-Effekt Auswirkung auf die Spektren oder bei der Detektion verbotener Übergänge. Mit Doppelresonanzmethoden wie ENDOR kann die Kern-Quadrupol-Aufspaltung direkt gemessen werden.

4.3 Messmethoden in der modernen EPR

In der EPR-Spektroskopie kommen zwei unterschiedliche Messmethoden zum Einsatz: die traditionelle cw-EPR, die auf der kontinuierlichen Einstrahlung von Mikrowellen basiert, sowie die moderne Puls-EPR, in der sehr kurze Hochleistungspulse zur Anregung des Spin-Systems angewendet werden.

4.3.1 cw-EPR

Die continuous-wave-EPR-Spektroskopie (cw-EPR) verwendet die dauerhafte Einstrahlung von Mikrowellen, um so das Spinsystem in einen stationären Zustand der Absorption zu bringen (siehe Gleichungen (3.25), Seite 41 in Abschnitt 3.5).

4.3.1.1 Aufnahme des Spektrums

Das Spektrum wird detektiert, indem entweder bei konstantem Feld die Mikrowellenfrequenz kontinuierlich variiert wird (*frequency sweep*) oder aber umgekehrt das Magnetfeld gleichmäßig verändert wird, während die Frequenz einen konstanten Wert behält. Aus praktischen Gründen wird in der EPR-Spektroskopie ausschließlich die letztere, auch field-sweep-Methode genannte Technik angewendet.

4.3.1.2 Resonator-Technik

Durch die Anwendung der Resonator-Technik kann die Intensität der Mikrowellenstrahlung am Ort der Probe bei gleicher Leistung deutlich erhöht werden. Die Probe befindet sich in einer metallischen Kavität, die entweder rechteckige oder

zylindrische Form besitzt. Da die inneren Maße der Kavität der Wellenlänge der Mikrowellenstrahlung entsprechen, bildet sich durch Resonanz eine stehende Welle mit konstruktiver Interferenz aus. Dieses Verhalten entspricht dem eines elektrischen Schwingkreises. Wäre der Schwingkreis ideal, d.h. gäbe es keinerlei Absorption der elektromagnetischen Strahlung durch die Kavität, käme es zur Resonanzkatastrophe. In realen Resonatoren wird dies aber durch das Vorhandensein einer Impedanz verhindert. Die Güte ist dabei invers proportional zu der Impedanz.

4.3.1.3 Mikrowellenquelle

Die Mikrowellenstrahlung wird in den meisten Fällen durch ein Klystron oder eine Gunn-Diode erzeugt. Dabei werden die unterschiedlichen Mikrowellenfrequenzen in Bänder eingeteilt. Die typischen EPR-Frequenzen von 3, 9.4 und 94 GHz liegen im S-, X- und W-Band. Daneben kommen in der EPR typischerweise Frequenzen im L-, Q-, und G-Band bei 1, 35 und 180 GHz zum Einsatz.

Die gewünschte Ausgangsleistung kann durch eine variierbare Abschwächung eingestellt werden. Zum Transport der Strahlung dienen Hohlleiter, die entweder runde oder rechteckige Geometrie besitzen und im Inneren zur Minimierung von Leitungsverlusten mit Silber beschichtet sind.

4.3.1.4 Magnet

Für Messungen bis hin zum Q-Band (35 GHz) kommen konventionelle Elektromagnete mit Eisenkern zum Einsatz. Die Polschuhe sind so geformt, dass ein möglichst homogenes Feld erzeugt wird. Die Messung der Feldstärke erfolgt über eine Hall-Sonde. Die Anwendung von Elektromagneten hat den Vorteil, dass sich das Feld leicht durch Ändern des Spulenstromes verändern lässt. Außerdem sind sie praktisch wartungsfrei. Die maximal erzeugbare magnetische Flussdichte liegt bei etwa 2 T. Für Messungen bei höheren Frequenzen reicht die konventionell erzeugte Feldstärke nicht aus, so dass sogenannte Hybrid-Magnete benötigt werden. Diese bestehen im Kern aus supraleitenden Spulen, die in modernen Magneten eine Flussdichte von über 20 T erzeugen können. Durch die Supraleitung ist der Strom innerhalb dieser Spulen remanent. Die Spulen müssen konstant mit flüssigem Helium auf 4.2 K gekühlt werden. Zusätzlich zu den Tieftemperatur-Spulen besitzen Hybrid-Magnete konventionelle Raumtemperatur-Spulen, um eine einfache Variation des Feldes in einem engen Bereich zu ermöglichen. Zwecks Verschiebung des Feldes um einen höheren Wert muss der Strom der supraleitenden Spulen verändert werden.

4.3.1.5 Signaldetektion

Die Signaldetektion erfolgt über die Messung des Stroms einer Mikrowellendiode. Um diese immer im linearen Arbeitsbereich zu halten, wird ein Grundstrom von meist 200 μA über einen Referenzarm angelegt. Zur Separation der in die Kavität eingestrahlten und von dieser reflektierten Strahlung dient ein sogenannter Zirkulator, der die Strahlung aufgrund der unterschiedlichen Gangrichtung auftrennt. Um den Effekt der Absorption durch die Wellenleiter zu kompensieren wird die Impedanz des Resonators künstlich erhöht und der Impedanz der Hohlleiter angepasst. In diesem Fall zeigt der Diodenstrom – in Abwesenheit einer Absorption durch die Probe – keinerlei Abhängigkeit von der eingestrahlten Mikrowellenleistung, da es zu keiner Reflexion der eingestrahlten elektromagnetischen Welle kommt. Dieser Zustand wird als kritische Kopplung des Resonators bezeichnet. Kommt es nun zu einer Absorption der Mikrowellenstrahlung durch die Probe, wird dieses Gleichgewicht gestört und die effektive Impedanz der Kavität verändert. Die elektromagnetische Strahlung wird im Resonator reflektiert, was durch eine Änderung im Diodenstrom gemessen werden kann.

4.3.1.6 Modulationstechnik

Die Empfindlichkeit wird neben der Resonatortechnik noch durch eine zweite Technik erhöht: die Modulation des Magnetfeldes mit einer Frequenz bis 100 kHz. Dadurch ergeben sich zwei Vorteile: es wird nicht die absolute Absorption gemessen, sondern deren Änderung mit dem Magnetfeld. Dies entspricht der mathematischen Ableitung des Absorptionssignals. Dadurch lassen sich schon kleine Änderungen im Absorptionsspektrum messen. Ebenso wird das Rauschen des Absorptionsspektrums durch eine mathematische Integration deutlich reduziert. Als weiterer Vorteil kann eine phasen-sensitive Detektion erfolgen. Dabei wird nur das Signal detektiert, welches mit der selben Phase des angelegten magnetischen Wechselfeldes moduliert ist. Rauschen, welches nicht in dieser Phasenbeziehung steht, wird nicht detektiert.

4.3.1.7 Probleme der cw-EPR

Probleme bei der Anwendung der cw-EPR ergeben sich häufig, sobald die zu messende Probe starke dielektrische Eigenschaften besitzt und dadurch an die elektrische Feldkomponente der Mikrowellenstrahlung ankoppelt. Dabei kann so viel Mikrowellenleistung absorbiert werden, dass eine Abstimmung des Resonators und somit die

Messung unmöglich ist. Das Problem kann teilweise durch eine Verdünnung der Probe zur Reduktion der Volumenssuszeptibilität umgangen werden. Bessere Ergebnisse werden aber oft durch den Einsatz einer Flachzelle statt eines herkömmlichen zylindrischen Probenröhrchens erzielt, da sich in der Mitte von Rechteckkavitäten eine elektrisch feldfreie Ebene ausbildet.

Desweiteren können Probleme bei der Detektion besonders breiter Linien auftreten, da die Amplitude der Feldmodulation apparativ begrenzt ist und somit bei kleiner Steigung des Absorptionssignals auch nur sehr kleine cw-EPR-Signale detektiert werden müssen. Auch das gleichzeitige Auftreten von sehr schmalen Linien neben breiten Signalen ist problematisch, da durch zu hohe Modulationsamplituden eine Verzerrung der Linienform auftritt. Dieser Effekt wird auch Übermodulation genannt. Als Faustregel sollte die Modulationsamplitude immer mindestens um den Faktor 3 kleiner sein als die kleinste Peak-to-Peak-Linienbreite (d.h. der Abstand zwischen dem Maximum und dem Minimum eines abgeleiteten Absorptionssignals).

4.3.2 Puls-EPR

Die Dynamik, die während eines Puls-EPR-Experiments innerhalb des Spin-Systems abläuft, wurde bereits in Kapitel 3 erörtert und wird durch die Blochschen Gleichungen (3.21) auf Seite 40 vollständig beschrieben.

Prinzipiell kann für Puls-Experimente ein herkömmliches cw-Spektrometer verwendet werden, das allerdings um einige Bauteile ergänzt werden muss. Diese Bauteile werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

4.3.2.1 Anregung und Signaldetektion

Für eine möglichst hohe Anregungsbandbreite müssen die Pulse sehr kurz gewählt werden. Allerdings ist aus apparativen Gründen eine untere Grenze der Pulslänge von etwa 10 ns gegeben. Gleichzeitig muss aber genug Energie auf das Spin-System übertragen werden, um eine ausreichende Anregung des Systems zu erreichen. Aus diesem Grund muss die Ausgangsleistung der Mikrowellenquelle durch einen Wanderfeldröhrenverstärker (TWT, *travelling wave tube*) verstärkt werden. So können Mikrowellenleistungen von 1 kW erzeugt werden. Ein Pulsmustererzeuger steuert die einzelnen Kanäle an, die in verschiedenen Phasen und Amplituden voreingestellt sein können. So ist es möglich, Experimente in bestimmten Phasenzyklen durchzuführen, um unerwünschte Signale zu unterdrücken.

In einem Resonator fällt die Mikrowellenleistung nach dem Puls nur langsam ab,

was als sogenanntes Klingeln (*cavity ringing*) bezeichnet wird. Aus diesem Grund muss die Güte des Resonators drastisch verringert werden. Zusätzlich bewahrt ein Schutzpuls die Diode vor der Zerstörung durch die hohe Mikrowellenleistung. Diese beiden Effekte führen zu einer Totzeit, in der das Spektrometer kein Signal detektieren kann. Da die transversale Relaxationszeit von Elektronenspins aber sehr viel kleiner als die von Kernspins ist, kann ein freies Abklingen der Spin-Kohärenz (FID, *free induction decay*) nach einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls anders als in der NMR nur sehr selten beobachtet werden. Deshalb muss in der EPR meist auf die Echo-Detektion zurückgegriffen werden.

4.3.2.2 Aufnahme des Spektrums

Eine Möglichkeit zur Aufnahme eines Echo-detektierten Spektrums ist die Fourier-Transformation der Struktur eines Echozerfalls. Zuvor kann zur Rauschunterdrückung eine Wichtung des Signals mit einer Apodisierungsfunktion angewendet werden. Eine Verbesserung der Auflösung kann durch Auffüllen des gemessenen Signals mit nachgestellten Nullen (*zero filling*) stattfinden. Die Anregungsbandbreite eines typischen $\frac{\pi}{2}$ -Pulses mit einer Pulslänge von 14 ns beträgt 71 MHz. Ein π -Puls wird meist länger gewählt und besitzt folglich eine noch geringere spektrale Breite. Somit können nur Signale komplett angeregt werden, deren Linienbreite und mögliche Aufspaltung deutlich kleiner ist als die Bandbreite der verwendeten Pulse. Da dies nur selten der Fall ist, wird meist die Echointensität in Abhängigkeit des Magnetfeldes gemessen.

Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses werden viele Signale aufakkumuliert. Dabei muss die Zeit zwischen den einzelnen Pulsfolgen (die sogenannte *shot repetition time*) so groß gewählt werden, dass die makroskopische Magnetisierung zwischenzeitlich immer wieder in ihre Gleichgewichtslage zurückkehren kann. Als Faustregel sollte mindestens das Sechsfache der längsten longitudinalen Relaxationszeitkonstante T_1 gewählt werden. Wählt man die Zeit deutlich kürzer, tritt ein Sättigungseffekt auf und das Signal kann sogar vollständig verschwinden. Dieser Effekt wird teilweise zum Trennen der Signale verschiedener Komponenten eines Spektrums angewendet.

4.3.2.3 Pulssequenzen

In der modernen Puls-EPR-Spektroskopie wurde bereits eine Vielzahl von Pulssequenzen entwickelt. Dabei können sowohl ein- als auch zweidimensionale Spektren

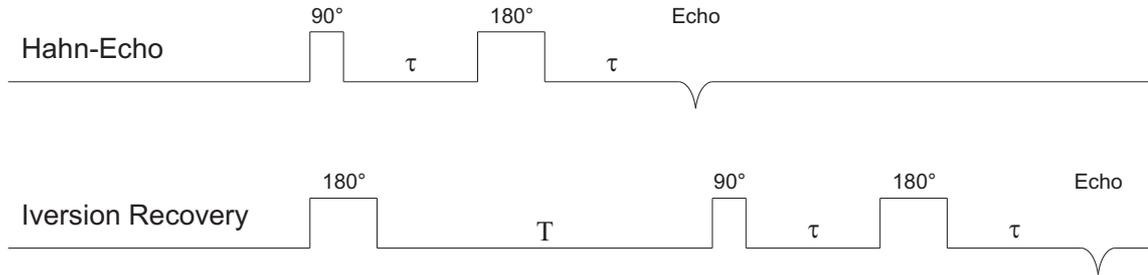


Abbildung 4.6: Verschiedene Pulssequenzen der modernen EPR-Spektroskopie. Die FIDs sind nicht eingezeichnet.

erhalten werden. Zusätzlich können in Pulsmustern auch Pulse unterschiedlicher Frequenzen in der sogenannten Doppelresonanztechnik angewendet werden.

FID Die FID-Sequenz besteht nur aus einem einzigen $\frac{\pi}{2}$ -Puls. Dieser dreht die makroskopische Magnetisierung in die x - y -Ebene und erzeugt Spin-Kohärenz. Diese Kohärenz sowie deren Zerfall kann prinzipiell detektiert werden; allerdings zerfällt die Kohärenz durch das bei Elektronenspins recht kurze T_2 oft innerhalb der Totzeit des Spektrometers. Da der FID mit den Elektronenspin-Kohärenzen moduliert ist, können die entsprechenden Frequenzen direkt durch eine Fourier-Transformation gewonnen werden. Die Anregungsbandbreite ist aber oft zu klein, um das gesamte Spektrum anzuregen. Deshalb kann die FID-Amplitude auch in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes aufgetragen werden.

Hahn-Echo Bei dem Hahn-Echo-Experiment wird mit einem anfänglichen $\frac{\pi}{2}$ -Puls zur Zeit $t = 0$ Kohärenz erzeugt, die nach deren Zerfall durch einen π -Puls refokussiert wird. Erfolgt der π -Puls zum Zeitpunkt $t = \tau$, bildet sich das Echo nach der doppelten Zeit $t = 2\tau$. Sowohl durch Spin-Gitter- als auch durch Spin-Spin-Relaxation besitzt das Echo eine um den Faktor $e^{-\frac{2\tau}{T_m}}$ kleinere Amplitude als der FID nach dem $\frac{\pi}{2}$ -Puls. Die Auswertung des Echos kann wie die des FIDs entweder durch Fourier-Transformation oder Magnetfeld-Variation geschehen. Bei der direkten Auswertung der Echo-Modulation muss aber beachtet werden, dass der π -Puls meist länger als der entsprechende $\frac{\pi}{2}$ ist und somit eine noch geringere spektrale Breite besitzt.

Da die Echo-Intensität gemäß

$$I(\tau) = I_0 e^{-\frac{2\tau}{T_m}} \quad (4.25)$$

mit dem Pulsabstand abnimmt, wird die Variation des Pulsabstandes häufig zur Bestimmung der Phasengedächtniszeit T_m angewendet. Dabei kann es auch zu einer Modulation dieses Abfalls mit den Kernfrequenzen kommen, worauf das sogenannte 2-Puls-ESEEM-Experiment basiert.

Inversion Recovery Für das Inversion-Recovery-Experiment wird mit einem π -Puls eine vollständige Inversion der makroskopischen Magnetisierung erzeugt. Diese relaxiert nun mit T_1 . Durch einen $\frac{\pi}{2}$ -Puls nach einer Zeitspanne T kann die longitudinale makroskopische Magnetisierung in die x - y -Ebene gedreht werden. Die so erhaltene Kohärenz kann als FID gemessen werden. Dabei kann die Intensität des FIDs durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$I(T) = I_0 \left(1 - 2e^{-\frac{T}{T_1}}\right) \quad (4.26)$$

wobei I_0 die Intensität des FIDs ohne anfänglichen π -Puls bezeichnet. Somit eignet sich die Inversion Recovery zur Bestimmung der Zeitkonstante der longitudinalen Relaxation durch Variation des Pulsabstandes T und zur Bestimmung der entsprechenden FID-Intensität. Da allerdings meist der FID innerhalb der Totzeit abklingt, kann die verbleibende Kohärenz auch durch eine Hahn-Echo-Sequenz refokussiert werden.

4.4 Verwendete EPR-Spektrometer

cw-EPR-Messungen wurden im X-Band mit einem EPR-Spektrometer Bruker ESP-300E bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.8 GHz aufgenommen. Als Resonator diente eine Rechteckskavität (Bruker, 4102 ST) mit einer TE_{102} -Mode. Messungen bei tieferen Temperaturen wurden bei einer Frequenz von 9.4 GHz durchgeführt. Die Kühlung der Probe erfolgte mit einem Helium-Fluss-Kryostaten (Oxford, ESR 900).

Puls-EPR-Messungen und die cw-EPR-Messungen von $N@C_{70}@SWNT$ in Abschnitt 7.6 auf Seite 102 wurden mit einem Bruker ElexSys E680 Spektrometer bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.7 GHz durchgeführt. Dabei diente ein dielektrischer Ring-Resonator (Bruker, EN 4118 X-MD-4) mit Zylinderkavität und TE_{011} -Mode als Probenkopf. Zur Kühlung der Probe wurde ein Helium-Fluss-Kryostat (Oxford, CF 935 STD) verwendet, die Temperatur wurde mit einer PID-Temperatur-Kontrolleinheit (Oxford, ITC 503) geregelt.

Das Magnetfeld wurde bei beiden Spektrometern mit einem NMR-Gaussmeter (Bruker, ER 035M) kalibriert.

5 EPR an endohedralen Fullerenen

Um in die EPR-Spektroskopie der endohedralen Fullerenen $N@C_{60}$ und $N@C_{70}$ einzuführen, wurden deren EPR-Messungen in Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt und die erhaltenen Spektren ausgewertet. Die Festkörper-Spektren der endohedralen Fullerene wurden in den verschiedenen Anreicherungsstufen aufgenommen. Dabei liegen die endohedralen Fullerene diamagnetisch verdünnt mit den entsprechenden undotierten Fullerenen vor. Die Dotierungskonzentration gibt den molaren Anteil der endohedralen Fullerene in diesem Gemisch an. Diese Spektren dienen als Referenz, um später die EPR-Spektren der hergestellten Peapods deuten zu können und um Veränderungen in den Spektren durch den Füllprozess festzustellen.

5.1 Messungen in Lösung

100 μ L einer möglichst konzentrierten Lösung endohedraler Fullerene $N@C_{60}$ bzw. $N@C_{70}$ in Toluol werden in ein EPR-Röhrchen gegeben. Das Probenröhrchen wird am Hochvakuum entgast um Linienverbreiterung zu vermeiden und abgeschmolzen. Die Spektren werden bei möglichst geringer Mikrowellenleistung (10 μ W) sowie Modulationsfrequenz (1.53 kHz) aufgenommen, um Sättigung zu vermeiden.

In 1. Ordnung wird durch die Mittelung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung und sämtlicher Anisotropien in Lösung bei Raumtemperatur ein sehr schmales Signal um $g = 2$ erwartet, welches durch die Hyperfeinkopplung zum ^{14}N -Kern mit $I = 1$ als ein Triplett auftritt. Zusätzlich können Zweit-Ordnungs-Effekte auftreten, auf die am Ende dieses Abschnittes eingegangen wird.

Die Lösungsspektren von $N@C_{60}$ sowie $N@C_{70}$ sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Die g -Werte von $N@C_{60}$ und $N@C_{70}$ unterscheiden sich leicht voneinander, wodurch sich eine kleine Verschiebung der Spektren zueinander ergibt. Der g -Wert von $N@C_{60}$ beträgt 2.003 [17], der von $N@C_{70}$ ist entsprechend der Verschiebung zu höherem Feld etwas kleiner. Diese Verschiebung ist auf die unterschiedliche Anzahl von Fünf- und Sechsringen der verschiedenen Fullerene zurückzuführen [21]. Durch die π -Elektronen eines aromatischen Ringes wird ein Ringstrom erzeugt, der sich

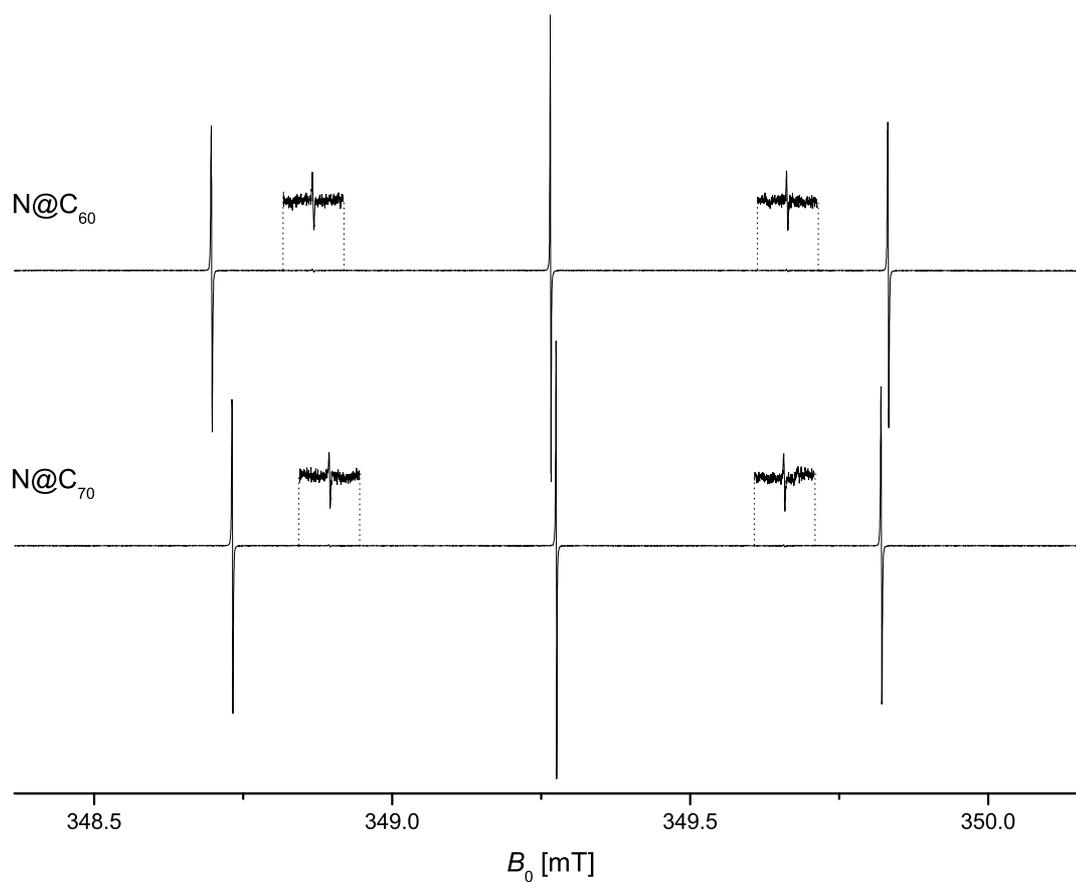


Abbildung 5.1: Spektren von $N@C_{60}$ sowie $N@C_{70}$ gelöst in Toluol bei Raumtemperatur. Die ^{15}N -Kopplung ist um den Faktor 25 vergrößert dargestellt.

sowohl para- als auch diamagnetisch verhalten kann. Das π -System eines Sechsrings zeigt diamagnetisches Verhalten, d.h. das magnetische Moment des Ringstromes wirkt dem äußeren Feld entgegen, während das eines Fünfringes paramagnetisches Verhalten zeigt und das äußere Feld verstärkt. Durch die größere Anzahl an Sechsringen bei gleicher Anzahl an Fünfringen des C_{70} , im Vergleich zu C_{60} , ist somit das effektive Feld im Zentrum des Moleküls kleiner. Das Resonanzfeld des Stickstoffs in $N@C_{70}$ wird zu etwas höheren Werten als in $N@C_{60}$ verschoben. Dieser Effekt entspricht der chemischen Verschiebung aus der NMR.

$N@C_{60}$ besitzt eine Hyperfeinaufspaltung von 0.566 mT, das entspricht einer Hyperfeinkopplungskonstante von 15.85 MHz. In $N@C_{70}$ reduzieren sich diese Größen zu 0.543 mT bzw. 15.20 MHz. Die Hyperfeinkopplung zum ^{15}N -Kern, der nur mit 0.37 % im natürlichen Isotopengemisch vertreten ist, beträgt 0.795 mT oder 22.3 MHz bei $N@C_{60}$ bzw. 0.762 mT oder 21.4 MHz im Falle von $N@C_{70}$. Die um 5 % kleinere Hyperfeinkopplung von $N@C_{70}$ im Vergleich zu $N@C_{60}$ lässt sich durch das etwas größere Innenvolumen des Fulleren erklären, welches eine kleinere Kontraktion der Orbitale des Stickstoffs zur Folge hat [18, 21].

Die Linienbreite der zentralen Hyperfeinlinie von etwa 0.0012 mT ist vor allem durch Inhomogenität des äußeren Magnetfeldes bestimmt, die homogene Linienbreite beträgt nur 0.0001 mT [21]. Die beiden äußeren Linien weisen eine etwas höhere Linienbreite von etwa 0.0018 mT auf, wodurch auch die etwas geringere Amplitude dieser Linien im Vergleich zur Zentrallinie erklärt werden kann. Diese Verbreiterung ist durch eine sehr kleine Aufspaltung dieser äußeren Linien in Triplets zu deuten. Die Aufspaltung ergibt sich als Zweit-Ordnungs-Effekt der Hyperfeinkopplung, da die Position der $m_I = \pm 1$ -Übergänge zusätzlich von der m_S -Quantenzahl abhängt [21]. Aus dem selben Grund ist auch der Abstand der linken und rechten Linie zur Zentrallinie nicht exakt gleich. Die Aufspaltung der äußeren Linien im experimentellen Spektrum ist allerdings nicht komplett aufgelöst.

5.2 Festkörpermessungen

Es werden Messungen von $N@C_{60}$ und $N@C_{70}$ im Festkörper mit den bei der Füllung der Nanotubes verwendeten Dotierungsgraden durchgeführt. Dadurch soll die durch die dipolare Kopplung erzeugte Linienverbreiterung mit der Linienbreite in den Peapod-Messungen verglichen werden. Ebenso dienen diese Messungen zur Bestimmung der Dotierungskonzentration der endohedralen Fullerene.

5.2.1 EPR-Proben-Präparation mittels HPLC

Alle Fullerene werden unmittelbar vor der EPR-Proben-Präparation mittels HPLC chromatographiert. Dazu wird eine Buckyprep-Säule mit einer Länge von 250 mm und einem Durchmesser von 10 mm mit Toluol als mobiler Phase verwendet. Der Fluss beträgt 4 mL min^{-1} . Das Lösungsmittel der Proben der niederen Aufreinigungstufe wird vollständig entfernt und durch etwa $100 \text{ }\mu\text{L CS}_2$ ersetzt. Diese Suspensionen werden in EPR-Röhrchen gefüllt und das Lösungsmittel entfernt. Bei den Proben der höheren Dotierungskonzentrationen wird das Lösungsmittel nur bis zum Erreichen des Sättigungspunktes der Fulleren-Lösungen entfernt und wieder mit so viel Toluol versetzt, dass der Feststoff vollständig gelöst ist. Die Fulleren-Konzentrationen der Proben werden mittels HPLC bestimmt und $100 \text{ }\mu\text{L}$ der Lösungen in EPR-Röhrchen gefüllt. Das Lösungsmittel wird entfernt und alle Probenröhrchen an der Hochvakuumlínie evakuiert und abgeschmolzen.

5.2.2 EPR an Festkörperproben

Alle Spektren werden mit einer Mikrowellenfrequenz von 9.8 GHz aufgenommen. Die Spektren der niedrigeren Anreicherungsgrade werden bei einer Leistung von $10 \text{ }\mu\text{W}$ gemessen. Zur Vermeidung von Linienverbreiterung wird die maximale Konversionszeit von 2620 ms und eine Zeitkonstante von 1310 ms bei nur einem Scan verwendet. Die Auflösung der Feldachse beträgt 8192 Punkte. Für die Modulation wird eine Amplitude von 0.001 mT und für deren Frequenz ein Wert von 12.5 kHz eingestellt. Die Spektren der hohen Anreicherungsgrade werden bei einer Mikrowellenleistung von 0.1 mW, einer Modulationsamplitude von 0.03 mT und einer -frequenz von 6.25 kHz aufgenommen. Die Konversionszeit und die Zeitkonstante werden jeweils auf 164 ms eingestellt. Die Feldachse besitzt eine Größe von 1024 Punkten. Das Spektrum von N@C₆₀ der Dotierungskonzentration 500 ppm wird über 4 Punkte, das von N@C₇₀ (1000 ppm) über 8 Punkte fortlaufend gemittelt. Die so erhaltenen Spektren sind in den Abbildungen 5.2 für N@C₆₀ sowie 5.3 für N@C₇₀ dargestellt.

Im Vergleich zu den Spektren in Lösung in Abbildung 5.1 auf Seite 65 fallen bei den hoch angereicherten Proben deutlich größere Linienbreiten auf. Das Spektrum von N@C₆₀ (500 ppm) zeigt eine Peak-to-Peak-Linienbreite von ca. 0.006 mT. Im Falle der Dotierungskonzentration von 0.5 % erhöht sich diese auf etwa 0.07 mT. Für N@C₇₀ betragen diese Größen etwa 0.01 mT (1000 ppm) sowie 0.29 mT (4 %). Im letzten Fall ist die Linienbreite bereits so hoch, dass das ¹⁴N-Hyperfein-Triplett nicht mehr vollständig aufgelöst ist, was an der niedrigeren Amplitude der Zentrallinie im

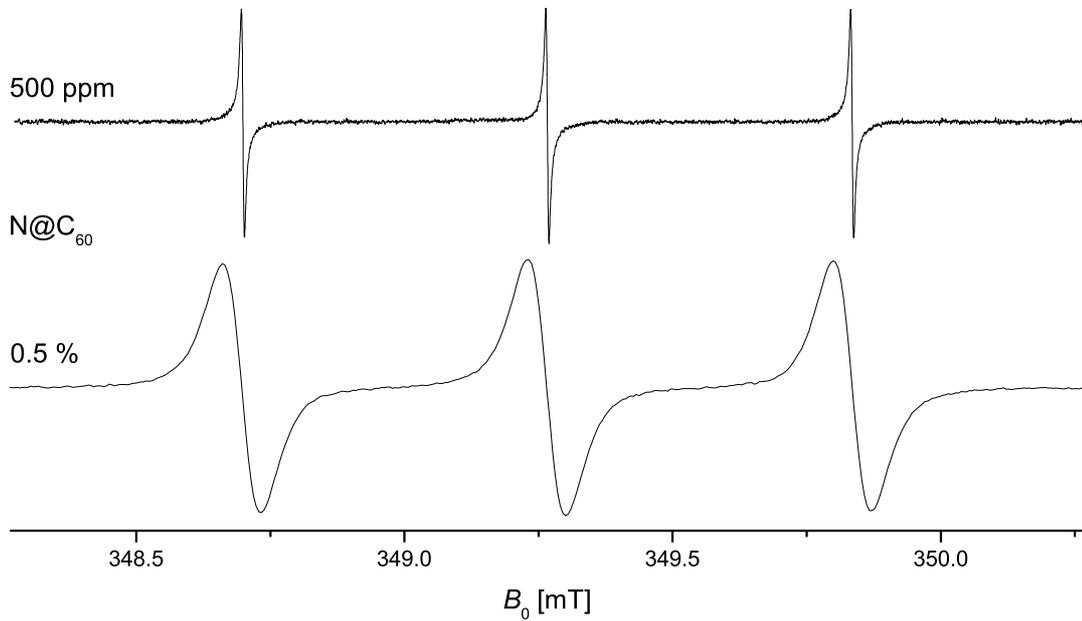


Abbildung 5.2: Spektren von N@C₆₀ mit einem Dotierungsgrad von 500 ppm (*oben*) sowie 0.5 % (*unten*) als Festkörper bei Raumtemperatur.

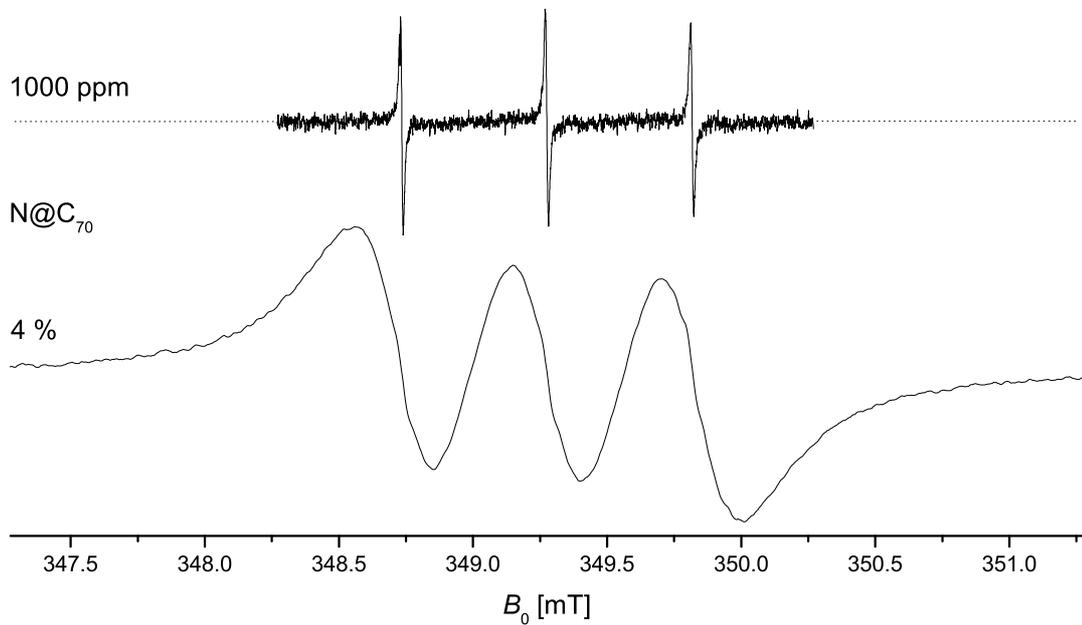


Abbildung 5.3: Spektren von N@C₇₀ mit einem Dotierungsgrad von 1000 ppm (*oben*) sowie 4 % (*unten*) als Festkörper bei Raumtemperatur.

Vergleich zu den beiden äußeren Linien zu erkennen ist.

5.2.3 Bestimmung des Dotierungsgrades der endohedralen Fullerene

Zur Bestimmung des Dotierungsgrades der endohedralen Fullerene der hohen Dotierungskonzentration werden die nach der Beschreibung in Abschnitt 5.2 hergestellten Proben verwendet. Die Spin-Suszeptibilität beider Proben wird gegen den externen Spin-Standard Galvinoxyl bestimmt. Eine Basislinienkorrektur ist nicht nötig. Die durch zweifache Integration des cw-EPR-Signals erhaltenen Flächen werden auf die gleiche Anzahl an Akkumulationen sowie die gleiche Nachverstärkung des Diodensignals normiert. Der Dotierungsgrad von N@C₆₀ beträgt nur 0.47 %, während der des eingesetzten N@C₇₀ 3.95 % erreicht.

6 Aufreinigung der Nanotubes

Die Aufreinigung der Nanotubes ist aus zwei Gründen nötig: zum einen enthält handelsübliches, nicht aufgereinigtes SWNT-Material meist nur etwa 30-50 % $[\text{g g}^{-1}]$ Nanotubes. Der Rest besteht aus metallischem Katalysator sowie amorphem und graphitischem Kohlenstoff. Diese Verunreinigungen müssen entfernt werden, um ein einigermaßen einheitliches Probensystem zu erhalten. Der metallische Katalysator wird fast ausschließlich durch eine Säure-Behandlung entfernt. Da es sich bei dem Katalysator um Nickel und Yttrium, also Metalle mit negativem Reduktionspotential handelt, ist eine Behandlung mit oxidierenden Säuren prinzipiell nicht nötig. Allerdings sind viele der mehrere Nanometer großen Metallpartikel mit einer turbostratischen, d.h. mehrere Lagen dicken Graphitschicht umhüllt und können nicht von der Säure angegriffen werden [30]. Aus diesem Grund wird meist die Säure-Behandlung mit einer oxidativen Behandlung kombiniert. Dies kann in einem Schritt durch Verwendung einer oxidierenden Säure wie Salpetersäure (HNO_3) oder Schwefelsäure (H_2SO_4) geschehen [56]. Andere Verfahren gehen von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Reagenz für eine nassoxidative Behandlung aus [70]. Auch Mischungen mehrerer oxidierender Stoffe werden in der Literatur angewendet [80]. Die Oxidation mit Luftsauerstoff hat den Vorteil, dass amorpher Kohlenstoff ebenfalls oxidiert wird, während er bei manchen nassoxidativen Methoden durch die Zerstörung von Nanotubes zusätzlich entsteht [81].

Die Entfernung amorphen Kohlenstoffs, der neben SWNTs vorliegt, stellt insofern ein Problem dar, dass beide Stoffe parallel durch Sauerstoff angegriffen werden. Insofern müssen optimale Bedingungen geschaffen werden, um die Oxidation von Nanotubes gegenüber der von amorphen Partikeln kinetisch so zu benachteiligen, dass möglichst wenig gewünschte Nanotubes verlorengehen [82]. Untersuchungen haben gezeigt, dass die metallischen Katalysatoren nicht nur die Bildung der Nanotubes im Kohlenstoffplasma beschleunigen, sondern ebenfalls deren Oxidation [83].

Ein weiterer Grund für eine Behandlung der ursprünglichen SWNTs ergibt sich insofern, dass deren Enden mit Fulleren-Halbschalen verschlossen sind. Dies würde eine Füllung mit Fullerenen zu Peapods nicht ermöglichen. Eine Öffnung der

Enden ist meist ein Nebeneffekt der oxidativen Behandlung, da durch die relativ hohe Krümmung der C-C-Bindungen an diesen Enden eine große Pyramidalisierung des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs gegeben ist. Somit ist die Geschwindigkeit des Angriffs durch Sauerstoff an den Enden höher als an den Nanotube-Wänden und es erfolgt eine bevorzugte Oxidation an den Halbschalen. Möglicherweise sind auch durch Fehlstellen oder durch Oxidation in den Wänden gebildete Löcher für die Füllung mit Fullerenen essentiell.

6.1 Zur Verfügung stehende Proben

Im Rahmen dieser Arbeit stehen folgende SWNT-Proben zur Verfügung:

- AP-SWNT von Carbon Solutions Inc., Riverside, CA, USA,
- P2-SWNT von Carbon Solutions Inc., Riverside, CA, USA,
- NCL-SWNT von NanoCarbLabs, Moskau, Russland.

Alle Nanotube-Proben wurden nach dem Lichtbogen-Verfahren hergestellt. Ebenso diente bei allen Herstellern eine Nickel-Yttrium-Mischung als Katalysator.

AP-SWNT sind ursprüngliche SWNT, d.h. sie wurden nach der Produktion keiner weiteren Behandlung unterzogen. Sie besitzen laut Hersteller einen Nanotube-Gehalt von 40-60 % im Kohlenstoffanteil, der Anteil an Katalysator soll 30 % betragen. Der mittlere Durchmesser der Nanotubes liegt bei 1.4 nm und die Durchmesser-Verteilung ist als schmal spezifiziert.

P2-SWNT wurden vom Hersteller bereits einer Aufreinigungsprozedur unterzogen, so dass der Gehalt an Nanotubes 80-90 % des Kohlenstoffs betragen soll. Die Aufreinigung geschieht durch Erhitzen unter Luft und anschließende Säure-Behandlung. Der Katalysator-Anteil soll bei unter 10 % liegen.

NCL-SWNT werden ebenfalls vom Hersteller einer Aufreinigungsprozedur unterzogen, die derer der Probe P2-SWNT ähnlich ist. Der Gehalt an Nanotubes liegt bei 50-60 %, der Durchmesser der Nanotubes beträgt 1.42 nm bei einer Standardabweichung von 0.11 nm. Von dieser Probe stand nur eine sehr kleine Menge für EPR-Untersuchungen zur Verfügung.

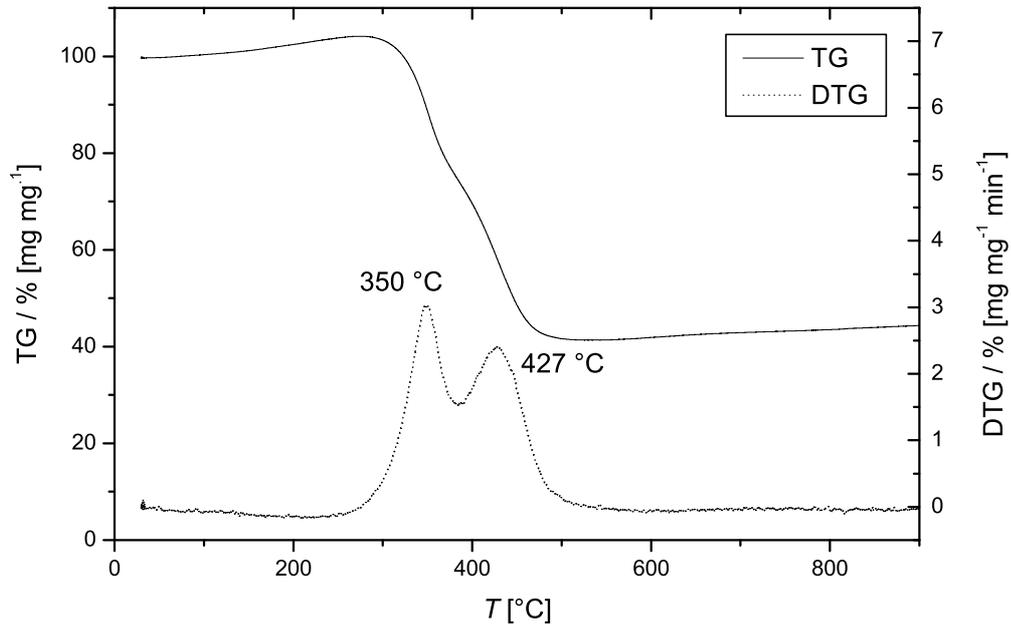


Abbildung 6.1: TG- und DTG-Signale der TPO-Messungen an AP-SWNT.

6.2 Thermogravimetrische Analysen

Zur Untersuchung der Reinheit und der Eigenschaften bezüglich des Erhitzens unter Luft wird eine sogenannte temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) der ursprünglichen Nanotubes (AP-SWNT) durchgeführt. Dabei wird bei der thermogravimetrischen Analyse (TG) die Masse der Probe während der Messung verfolgt und aufgezeichnet. Zusätzlich wird die Rate des Massenverlustes als sogenanntes DTG-Signal (Differentielle Thermogravimetrie) ausgewertet.

Als Referenzmessung für die Reinheit der AP-SWNT dient eine gleichartige Analyse der vom Hersteller der Nanotubes aufgereinigten Probe P2-SWNT. Die Analysen werden mit einer linearen Temperatur-Rampe und einer Heizrate von 5 K min^{-1} durchgeführt. Als Atmosphäre dient synthetische Luft (21 % O_2 , 79 % N_2) mit einem Volumenstrom von 100 mL min^{-1} . Zur Massen-Referenz während der Messung dient Al_2O_3 . Dies ist aber nur für DTA-Messungen (Differentielle Thermoanalyse) von Belang, die hier aber nicht ausgewertet werden. Vor dem Start der Temperatur-Rampe wird die Probe für 20 min unter dem Gasstrom bei 30 °C gehalten, um etwaige adsorbierte Gase oder Wasser im trockenen Luftstrom zu entfernen.

Die graphische Darstellung des Massenverlustes sowie dessen Ableitung als Verlustrate der AP-SWNT Probe sind in Abbildung 6.1, die Messung der vom Hersteller

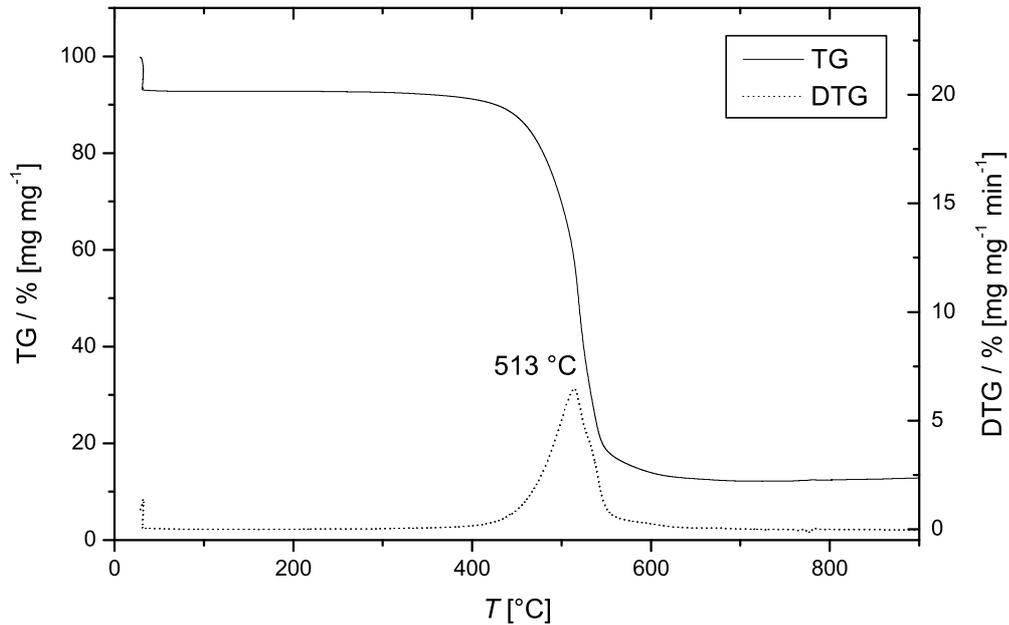


Abbildung 6.2: TG- und DTG-Signale der TPO-Messungen an P2-SWNT.

aufgereinigten Referenzprobe P2-SWNT in Abbildung 6.2 gezeigt.

Die Probe AP-SWNT zeigt zu Beginn der Rampe bis etwa 300 °C einen Anstieg der Masse auf etwa 104 % der Ausgangssubstanz, der möglicherweise auf eine Aufnahme von Sauerstoff zurückzuführen ist. Da die aufgereinigte Referenzprobe diesen Anstieg nicht aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass diese Oxidation entweder an metallischem Katalysator oder amorphem Kohlenstoff stattfindet.

Oberhalb 300 °C beginnt der Massenverlust durch zwei getrennte Oxidationsprozesse, wie im DTG-Signal deutlich an den zwei Peaks bei 350 und 427 °C zu erkennen ist. Knapp oberhalb von 500 °C ist die Verbrennung abgeschlossen und es verbleibt ein Rückstand von 41 %. Die Masse des Rückstandes nimmt noch leicht bis zur maximalen Temperatur der Rampe bei 900 °C auf 44 % zu. Diese Zunahme ist möglicherweise durch die Aufnahme weiteren Sauerstoffs oder durch eine Dichtezunahme und damit geringeren Auftriebs der verbleibenden Asche zu erklären.

Das TG-Signal von P2-SWNT wird nach nur einer 10-minütigen Plateau-Zeit bei 30 °C unter sonst gleichen Bedingungen wie AP-SWNT aufgenommen. Während des Plateaus fällt die Probenmasse bereits auf etwa 93 % der Ausgangsmasse. Dies kann durch im trockenen Luftstrom entweichendes Wasser erklärt werden. Bis zum Beginn des Massenverlustes bei etwa 400 °C ist keinerlei Massenzunahme zu verzeichnen. Die Verlustrate steigt langsam zu einem einzigen Maximum und fällt danach

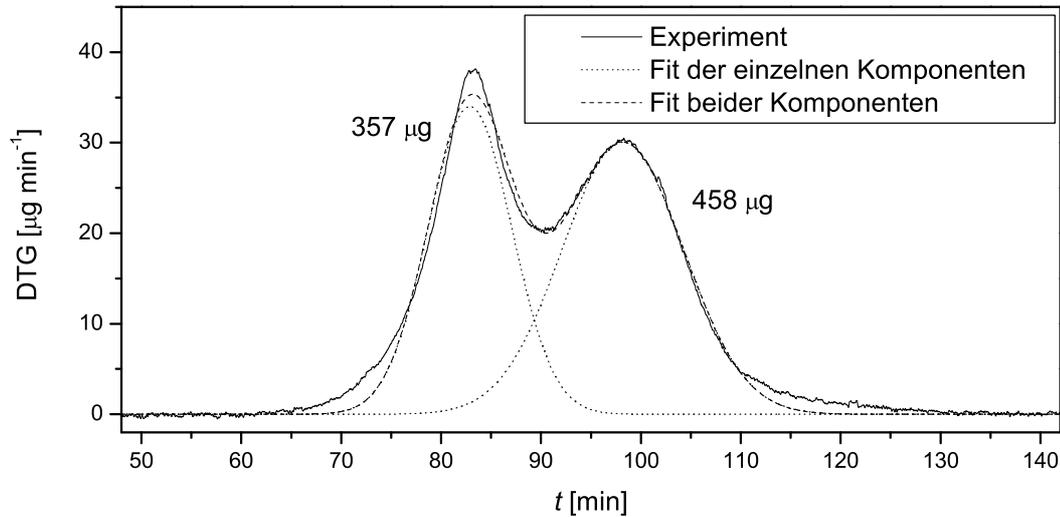


Abbildung 6.3: Anpassung zweier Gauß-Funktionen an das DTG-Signal der TPO von AP-SWNT.

schnell ab. Nach dem Minimum der verbleibenden Masse von etwa 12 % ist fast kein Massenanstieg mehr erkennbar.

6.2.1 Bestimmung der Zusammensetzung ursprünglicher SWNT

Die beiden nebeneinander ablaufenden Oxidationsprozesse bei der Probe AP-SWNT sind wahrscheinlich auf die Verbrennung von amorphem Kohlenstoff und Nanotubes zurückzuführen. Die Fläche unter den DTG-Signalen wird durch einen Fit mit zwei Gauß-Funktionen bestimmt und miteinander in Abbildung 6.3 verglichen. Vorher wird die Grundlinie des Signals mit einem Polynom 5. Grades korrigiert. Es ergeben sich Massen von 357 μg für amorphem Kohlenstoff sowie 458 μg für Nanotubes. Bezogen auf eine Probenmenge von 1.192 mg AP-SWNT bedeutet dies Anteile von 30 % bzw. 38 % [g g^{-1}]. Als noch nicht berücksichtigter Rest verbleiben zunächst 377 μg .

Zur Bestimmung des Gehalts an Metall wird die zurückbleibende Masse herangezogen. Da die Masse nach der vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs wieder leicht zunimmt, wird das Minimum der Masse ausgewählt. Dieses liegt bei 41.3 % [g g^{-1}] und entspricht einer Masse von 493 μg . Als Katalysator wurde eine 4:1-Mischung (Atomverhältnis) von Nickel und Yttrium verwendet. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass das Metall nach der Verbrennung vollständig in Form der stabilsten Oxide, d.h. als NiO sowie Y_2O_3 vorliegt. Aus den Molmassen der Me-

talle ($M(\text{Ni}) = 58.71 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; $M(\text{Y}) = 88.91 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) und deren molaren Verhältnis lässt sich eine mittlere Molmasse von $\overline{M}_{\text{me}} = 64.75 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ berechnen. Bei der Berechnung der mittleren Molmasse der Oxide muss beachtet werden, dass das Formeleinheitenverhältnis der enthaltenen Metallatome 8:1 beträgt. Somit ergeben sich folgende Molmassen: $M(\text{NiO}) = 74.71 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; $M(\text{Y}_2\text{O}_3) = 225.81 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; $\overline{M}_{\text{ox}} = 91.50 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Daraus bestimmt sich der Gehalt an Metall in der verwendeten Probe zu 349 μg . Dies entspricht einem Anteil von 29 % [g g^{-1}]. Zum Vergleich enthält das zur Herstellung der Nanotubes verwendete Graphit, das mit 5 Atom-% Metall versetzt ist, ca. 21 % [g g^{-1}] Metall.

Addiert man alle hier bestimmten Anteile auf, so ergeben sich 1.164 mg, was nur 28 μg unter der eingewogenen Masse der Probe liegt. Diese Differenz folgt aus der nicht exakten Übereinstimmung des Gauß-Fits mit dem experimentellen DTG-Signal. Ermittelt man dessen Fläche durch Integration erhält man einen Massenverlust von 848 μg . Zusammen mit dem enthaltenen Metall erhält man 1.197 mg. Trotzdem ist die Abweichung der hier bestimmten Werte von der gesamten Masse marginal.

Zum Vergleich berechnet sich der Metallgehalt in aufgereinigten P2-SWNT zu 9.3 % des trockenen Feststoffes. Wenn davon ausgegangen wird, dass der Rest aus Nanotubes besteht, besitzt diese Probe eine Reinheit von über 90 %.

6.3 Gehalt der Fullerene C₆₀ und C₇₀

Der Gehalt der Fullerene C₆₀ und C₇₀ im verwendeten Nanotube-Material stellt insofern eine in dieser Arbeit interessante Größe dar, dass diese Fullerene mit den zugesetzten endohedralen Fullerenen um die Füllung in die Nanotubes konkurrieren. So können enthaltene Fullerene nicht nur den Dotierungsgrad herabsetzen, sie können auch die Art der erhaltenen Peapods beeinflussen, da sowohl C₆₀ als auch C₇₀ im ursprünglichen Nanotube-Material enthalten sein sollten.

50 mg der AP-SWNT_Pprobe werden in CS₂ für 15 min im Ultraschallbad bei Umgebungsbedingungen behandelt. Die Suspension wird durch einen PTFE-Membranfilter mit 0.4 μm Porengröße filtriert. Die klare, fast farblose Lösung wird auf 10 mL eingengt. Anschließend wird ein Volumen von 100 μL dieser Probe mittels HPLC mit den in Abschnitt 5.2.1 vorgestellten Parametern analysiert. Das Chromatogramm ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

Deutlich ist eine sehr starke Intensität bei einer Retentionszeit von 3-4 min zu er-

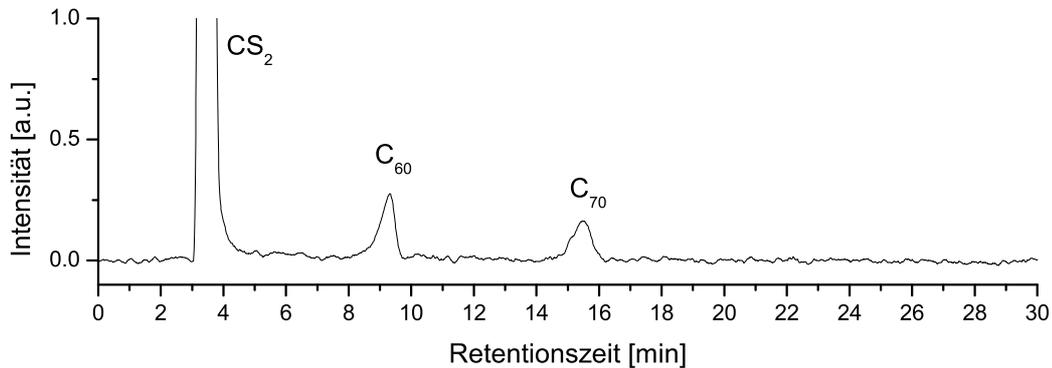


Abbildung 6.4: Chromatogramm des Filtrats zur Bestimmung des Gehalts niederer Fullerene in ursprünglichen SWNTs.

kennen. Diese kurze Retentionszeit entspricht der Totzeit der HPLC-Apparatur und muss somit vom Lösungsmittel CS₂ stammen. Der Peak bei einer Retentionszeit von 9.3 min entspricht C₆₀, der bei 15.5 min C₇₀. Höhere Fullerene, die bei Retentionszeiten oberhalb 18 min auftreten sollten, sind zumindest nicht oberhalb der Nachweisgrenze enthalten.

Die Konzentration eines Fullerenes ist aus der Fläche unter dem jeweiligen Peak über eine Kalibrationsfunktion bestimmbar. Die Nanotube-Probe enthält demnach 0.43 ppm [g g⁻¹] C₆₀ sowie 0.25 ppm [g g⁻¹] C₇₀. Bezogen auf eine Einwaage von 5 mg bei einer typischen Peapod-Präparation bedeutet dies eine absolute Masse von 2.15 µg C₆₀ sowie 1.25 µg C₇₀. Diese Menge kann somit als Fehlerquelle vernachlässigt werden. Desweiteren ist anzunehmen, dass der Großteil der Fullerene bei der Präparation der füllbaren Nanotubes zerfällt, da der Massenverlust von kristallinem C₆₀ in Luft bereits bei 400 °C beginnt und bei 444 °C ein Maximum aufweist. Fein dispergiertes C₆₀ sollte bei deutlich tieferen Temperaturen abbrennen [84]. Die Verbrennungstemperatur von C₇₀ sollte bei ähnlichen Temperaturen liegen. Bei der Präparation der füllbaren Nanotubes wird eine Oxidation bei bis zu 420 °C unter Luft durchgeführt (siehe Abschnitt 6.4.4).

6.4 Aufreinigungsmethoden

Als Methoden zur Aufreinigung und zum Öffnen der SWNTs werden mehrere verschiedene Prozeduren untersucht.

6.4.1 Milde salpetersaure Nassoxidation mit kombinierter Luftoxidation

Die AP-SWNT werden für 15 h in 2.5 M HNO_3 unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abfiltrieren der Säure und Waschen der Nanotubes mit demineralisiertem Wasser werden diese für 30 min auf 300 °C unter Luft erhitzt. Diese beiden Prozeduren werden insgesamt zweimal durchgeführt und mit einer letzten HNO_3 -Behandlung abgeschlossen. Anschließend wird der Feststoff mit einem oberflächenaktiven Stoff (Triton X-100) aus alkalischem Milieu filtriert. Nach dem Waschen mit Lauge und Wasser wird das Detergent mit Methanol entfernt. Diese Vorschrift folgt prinzipiell der von Rinzier *et al.* [56], wobei die dortige 45-stündige HNO_3 -Behandlung durch zweimaliges Erhitzen an Luft unterbrochen wird. Allerdings sind die so erhaltenen Nanotubes nicht füllbar. Da zum einen bekannt ist, dass Mineralsäuren, besonders HNO_3 Nanotubes interkalieren und elektronisch dotieren können ähnlich wie in Graphit [82, 85], wird ein Erhitzen auf 400 sowie 800 °C unter Hochvakuum-Bedingungen durchgeführt. Diese Behandlung soll auch funktionelle Gruppen wie Carboxyl-, Carbonyl-, Alkoxy- oder Epoxidgruppen, die durch die Aufreinigung eingeführt werden, entfernen. Durch diese Behandlung konnten Kuznetsova *et al.* sowohl den Füllungsgrad, als auch die Füllrate von adsorbiertem Xenon in SWNT deutlich erhöhen [86]. Allerdings führt auch diese Behandlung nicht zu füllbaren Nanotubes.

6.4.2 Schneiden bereits aufgereinigter Nanotubes

Liu *et al.* berichten in [80] über eine Methode zum Schneiden von SWNT in Stücke von etwa 150 nm Länge. Dabei werden Nanotubes in einer 4:1 Mischung aus konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure für 24 h im Ultraschallbad behandelt und anschließend in einem 3:1-Gemisch aus H_2SO_4 und H_2O_2 erhitzt. Auch die so behandelten Nanotubes lassen sich durch gängige Methoden nicht füllen. Ein Erhitzen auf 800 °C unter Hochvakuum zeigt ebenfalls keine Verbesserung.

6.4.3 Nassoxidation in Wasserstoffperoxid

Eine dreimal durchgeführte Nassoxidation in 30 %igem H_2O_2 mit anschließender Rückflussbehandlung in konz. Salzsäure (HCl) führt bei Simon *et. al* zu füllbaren Nanotubes, die allerdings nach der Laser-Ablations-Methode hergestellt wurden [70]. Eine Übertragung auf die hier verwendeten Lichtbogen-Nanotubes kann nicht erfolgreich durchgeführt werden. Auch eine Hochvakuumbehandlung bei 400 oder 800 °C

führt nicht zu füllbaren Nanotubes.

6.4.4 Luftoxidation

Die einzige Aufreinigungsmethode, die in dieser Arbeit zu füllbaren SWNTs führt, basiert auf dem Erhitzen der AP-SWNTs an Luft auf 400 bzw. 420 °C. Auch Hirahara *et al.* vermuten, dass ein Erhitzen auf 420 °C unter Luft essentiell für die Füllung mit Fullerenen ist [87]. Aus diesem Grund wird an den ursprünglichen SWNT eine selbst entwickelte Prozedur angewendet, deren einzelne Schritte aber durchaus gängige Methoden sind [88]. Dieses Verfahren kombiniert die Luftoxidation bei 400 °C zum Verbrennen des amorphen Kohlenstoffs und Öffnen der Nanotubes mit einer Säurebehandlung unter Ultraschall bei erhöhter Temperatur zum Entfernen des metallischen Katalysators. In einem zweiten Durchgang wird als einzige Änderung die Temperatur während der Oxidation auf 420 °C erhöht. Abschließend wird die Probe unter Hochvakuum auf 800 °C erhitzt, um verbleibendes Wasser sowie Säure zu entfernen und die Nanotubes zu defunktionalisieren. Die genaue Vorschrift dieser Prozedur ist in Abschnitt 6.5 aufgeführt.

6.5 Präparation der füllbaren SWNTs

101 mg AP-SWNT (Carbon Solutions Inc., Riverside, CA, USA) werden im offenen Quarzrohr liegend in einen auf 400 °C vorgeheizten Keramik-Rundofen eingebracht. Nach 1 h Erhitzen unter Luft wird das Rohr aus dem Ofen entfernt, mit einem Stopfen am Schliff verschlossen und abgekühlt. Es verbleiben 73 mg der ursprünglichen Masse. Dies entspricht einem Masseverlust von 28 %. Die Prozedur wird mit einem zweiten Ansatz von 102 mg wiederholt. Hierbei verbleiben 74 mg; 27 % der Masse gehen verloren.

Nach der Vereinigung beider Proben werden 146 mg in 150 mL konz. HCl (32 %, puriss. p.a., Riedel-de Haën) für 1 h bei 60 °C im Ultraschallbad behandelt. Nach dem Abkühlen wird die Suspension durch eine Polycarbonat-Membran mit 5 µm Porengröße (Millipore, Typ TMTP) vakuumfiltriert. Der Filterkuchen wird solange mit deionisiertem Wasser gewaschen, bis das entsprechende Filtrat neutral ist. Der Feststoff wird feucht vom Filter entfernt und an der Luft angetrocknet. Bevor der Filterkuchen vollständig trocken ist, wird er im Achat-Mörser zerkleinert, im Hochvakuum getrocknet und anschließend im Mörser fein gemahlen. Es werden 98 mg bei einem Masseverlust von 33 % erhalten.

Der gesamte Feststoff wird im offenen Quarzrohr wie vorher beschrieben für 1 h bei 420 °C im Ofen unter Luft erhitzt. Nach dem Abkühlen verbleiben 64 mg, was einem Masseverlust von 35 % entspricht.

Nach einer weiteren Ultraschallbehandlung in 150 mL konz. HCl bei 60 °C für 1 h wird die vorher beschriebene Filter- sowie Trockenprozedur durchgeführt, wobei 56 mg Feststoff zurückbleiben; der Masseverlust beträgt nur noch 11 %.

Vor dem nächsten Schritt nimmt die Probenmasse, möglicherweise durch Wasser- oder Sauerstoffaufnahme, wieder auf 59 mg zu. Diese werden im Quarzrohr für 15 h evakuiert und das Rohr in einen stehenden Rundofen eingebracht. Der Ofen wird auf 100 °C aufgeheizt. Es ist eine relativ starke Gasentwicklung im Inneren des Quarzrohres festzustellen, die sich durch einen erhöhten Gasdruck bemerkbar macht. Beim schrittweisen Erhöhen der Temperatur setzt sich diese Gasentwicklung fort. Zwischen 400 und 800 °C ist sogar ein Aufwirbeln des Pulvers zu beobachten. Die Temperatur wird für etwa 30 min auf 800 °C gehalten, bis der Druck wieder auf den Minimalwert gefallen ist. Danach wird die Heizung abgestellt und das Quarzrohr bei einer Temperatur von etwa 80 °C vom Vakuum entfernt. Man erhält 55 mg füllbares Nanotube-Material (o-SWNT).

6.6 TEM-Untersuchungen der Nanotubes

Um den Aufreinigungsprozess qualitativ beurteilen zu können, werden Untersuchungen mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) an ursprünglichen (AP-SWNT) sowie aufgereinigten Nanotubes durchgeführt. Als aufgereinigte Probe dient das in Abschnitt 7.1 mit N@C₆₀ gefüllte Material. Bei niedriger Vergrößerung sollte sich dabei kein Unterschied zu ungefülltem Material ergeben. Zur TEM-Proben-Präparation wird eine sehr kleine Menge Nanotube-Material in Methanol im Ultraschallbad suspendiert und ein Tropfen dieser Suspension auf TEM-Träger getropft. Die Aufnahmen der aufgereinigten und gefüllten Nanotube-Probe wurden an einem JEOL JEM 3010 Transmissionselektronenmikroskop bei 300 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt; für alle anderen Untersuchungen wurde ein Philips CM200 ST Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet. Je ein Bild jeder Probe ist in Abbildung 6.5 bei niedriger Vergrößerung und in Abbildung 6.6 bei höherer Vergrößerung dargestellt.

Die Bilder der Probe AP-SWNT zeigen sehr viele Metallpartikel als schwarze Flecken oder Punkte. In der hohen Vergrößerung ist deutlich die umgebende Kohlen-

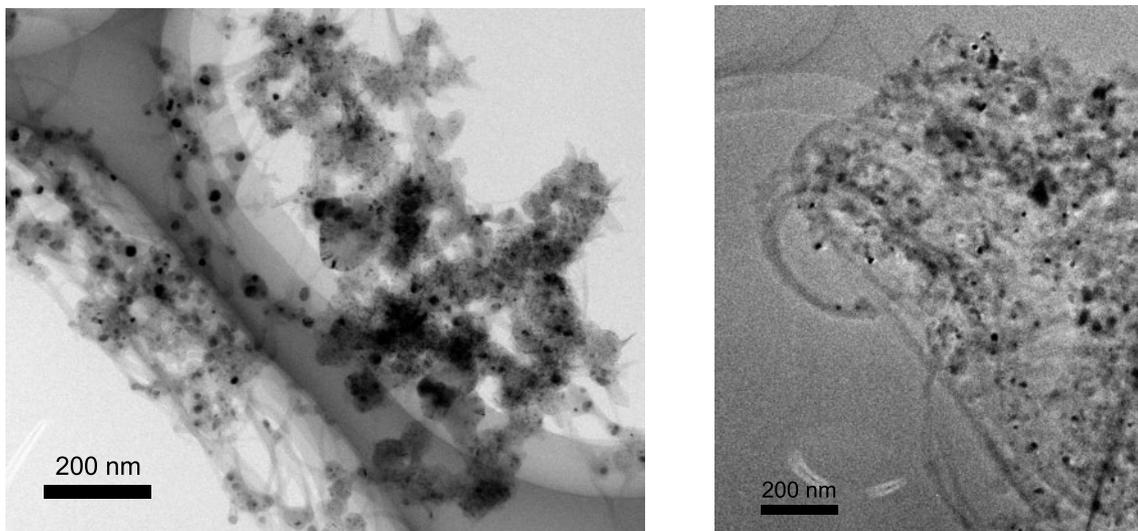


Abbildung 6.5: TEM-Bilder der Proben AP-SWNT (links) und o-SWNT (rechts) in niedriger Vergrößerung.

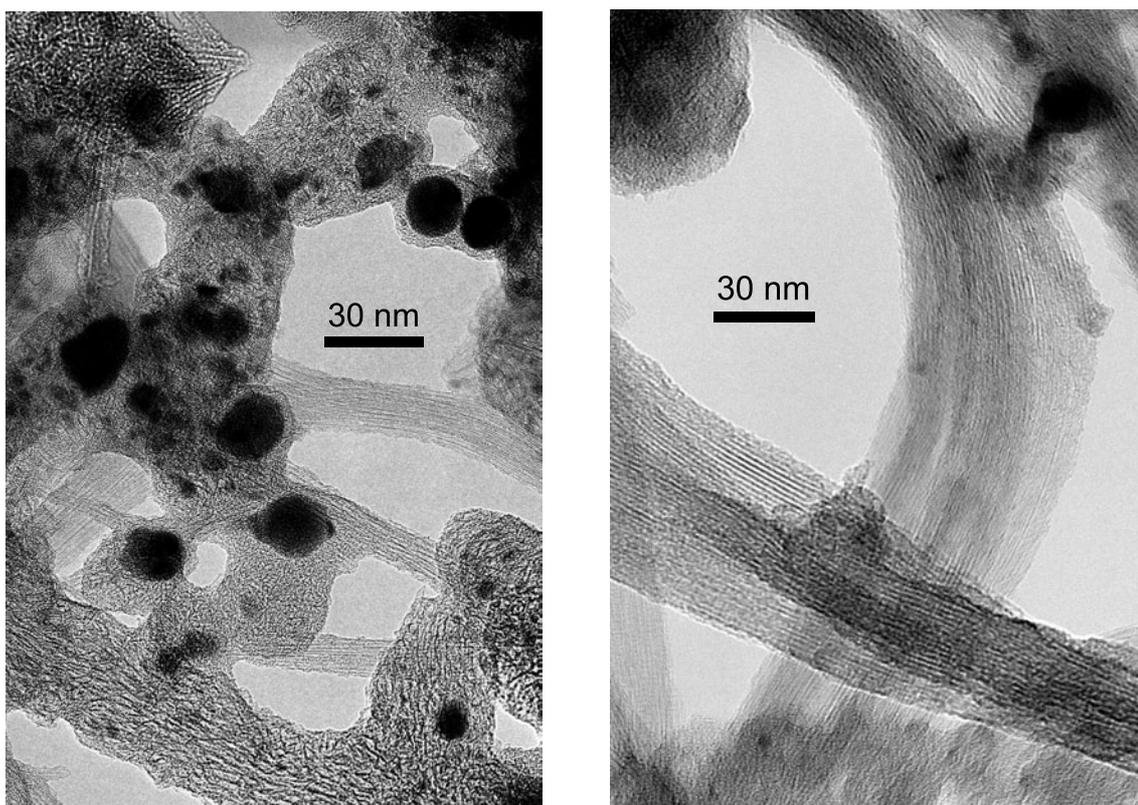


Abbildung 6.6: TEM-Bilder der Proben AP-SWNT (links) und o-SWNT (rechts) in hoher Vergrößerung.

stoffschicht zu erkennen. Zwischen dem amorphen Kohlenstoff sind die Nanotubes als Bündel mit einem Durchmesser von etwa 10 bis 20 nm zu erkennen. Die entsprechenden Aufnahmen der aufgereinigten Probe enthalten deutlich weniger Metallpartikel. Das Bild bei niedriger Vergrößerung besitzt nur sehr wenig Kontrast und Schärfe. Trotzdem ist zu erkennen, dass dieses Material kompakter ist, als das der Probe AP-SWNT. Die Aufnahme bei höherer Vergrößerung zeigt Nanotube-Bündel mit einem Durchmesser von teilweise über 50 nm. Zur Bestimmung der Zusammensetzung oder Reinheit eignen sich diese Aufnahmen allerdings nur bedingt, da nur die lokale Betrachtung an einem einzelnen suspendierten Korn möglich ist. Trotzdem kann an dieser Stelle eine Reduktion des Metallgehaltes sowie eine starke Agglomeration der Nanotubes durch die Aufreinigungsprozedur festgestellt werden.

6.7 EPR an SWNT

Es werden EPR-Spektren der verwendeten Nanotubes aufgenommen, um eventuelle Signale von paramagnetischen Zentren der Nanotubes selbst oder darin enthaltenen Verunreinigungen später in den Spektren der Peapods erkennen zu können. Ebenso müssen diese Signale untersucht werden, da mögliche Kopplungen oder Effekte wie Linienverbreiterung oder Relaxationszeitenverkürzung in Bezug auf die Signale der Stickstoff endohedralen Fulleren-Peapods erklären zu können. Da geringfunktionalisierte SWNTs in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich sind, können nur EPR-Messungen in fester Phase durchgeführt werden.

Prinzipiell sind bei der EPR-Spektroskopie von SWNT-Material zwei Signale bekannt. Das erste stammt von metallischem Katalysator. Dieser enthält in den meisten Fällen ferromagnetische Metalle wie Eisen, Cobalt oder Nickel. Durch die sehr kleinen Partikel, die oft nur wenige Nanometer Durchmesser erreichen, kann dabei teilweise von superparamagnetischem Verhalten ausgegangen werden. Durch ein solches Verhalten ergeben sich sehr breite Signale, die oft über hundert Millitesla breit sind [89]. Das zweite Signal scheint von den Nanotubes selbst zu stammen und ist um $g = 2$ zentriert. Das zum vorher beschriebenen Signal des Katalysators vergleichsweise schmale Signal wird durch Leitungselektronen der metallischen oder halbleitenden Nanotubes oder durch Kohlenstoff-Defektstellen erzeugt, wobei es radikalischen Charakter aufweisen sollte. Experimentell dürfte sich der Ursprung des Signals bei $g = 2$ durch Variation der Temperatur relativ leicht bestimmen lassen. Die Anzahl metallischer Leitungselektronen sind gemäß dem Pauli-Paramagnetismus

temperaturinvariant, bei Elektronen halbleitender Nanotubes wird hingegen ein Intensitätsrückgang hin zu tiefen Temperaturen durch eine geringere Anzahl Elektronen im Leitungsband erwartet. Der Paramagnetismus radikalischer Zentren verhält sich gemäß Curie, bzw. in der EPR-Spektroskopie gemäß der Boltzmann-Verteilung in der Hochtemperaturnäherung, invers zur Temperatur. Allerdings wird angenommen, dass die Leitungselektronen in SWNTs durch die Anwesenheit des metallischen Katalysators sehr schnell relaxieren und somit – anders als in MWNTs – nicht detektierbar sind [49]. Es ist aber durchaus gelungen, EPR-Spektren der Leitungselektronen mit nachgewiesenem Pauli-Paramagnetismus zu messen [90].

Zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften im Resonator werden die Nanotubes im Verhältnis 1:50 mit Al_2O_3 verdünnt und 51 mg dieser Mischung in ein EPR-Röhrchen gefüllt. Die Spektren der ursprünglichen (AP-SWNT) sowie der aufgereinigten Nanotubes (o-SWNT) werden bei Raumtemperatur mit einer Mikrowellenleistung von 1 mW aufgenommen. Als Modulationsamplitude werden 0.5 mT, als Modulationsfrequenz 100 kHz gewählt. Die Zeitkonstante und die Konversionszeit werden auf 82 ms eingestellt. Die gemessenen Spektren werden zur Glättung über 8 Punkte fortlaufend gemittelt. Zum Vergleich der Intensitäten wird der Receiver Gain, d.h. die Nachverstärkung des Diodensignals mathematisch korrigiert. Die so erhaltenen Spektren sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Das Signal von AP-SWNT zeigt einen leichten Anstieg vom Nullfeld, der bei o-SWNT kaum vorhanden ist. Die Peak-to-Peak-Linienbreite liegt bei 90 mT von AP-SWNT und 85 mT von o-SWNT. Die Signalintensität nimmt während der Aufreinigung etwa um den Faktor 4 ab.

Das erwartete schmale Signal ist ebenfalls messbar. Dazu werden die Spektren bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.8 GHz in einem engeren Bereich um den Feldwert, der $g = 2$ entspricht, aufgenommen. Dabei muss aufgrund der sehr kleinen Signalintensität die Mikrowellenleistung auf 10 mW erhöht werden, die Spektren scheinen aber keine Sättigungseffekte zu zeigen. Die Modulationsamplitude beträgt 0.1 mT und die entsprechende Frequenz 100 kHz. Die Zeitkonstante und die Konversionszeit werden auf 164 ms eingestellt. Diese Spektren sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Der Anteil des breiten Signals wird durch Anpassung eines Polynoms 6. Grades abgezogen. Neben einem deutlich kleineren Signal im Falle der aufgereinigten o-SWNTs im Gegensatz zu den ursprünglichen AP-SWNTs fällt eine deutliche Asymmetrie des Signals der aufgereinigten Nanotubes auf. Dieses könnte durch eine g -Anisotropie hervorgerufen werden. Auch das EPR-Signal von Leitungselektronen zeigt meist die Form einer asymmetrischen Dyson-Linie [91]. Aufgrund des kleinen Verhältnisses

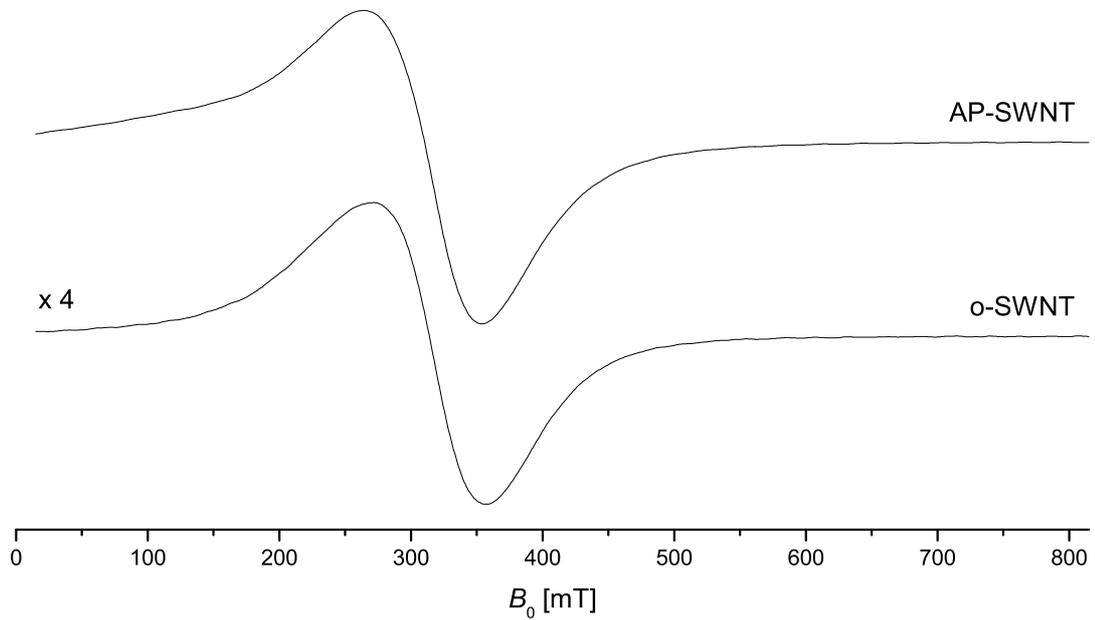


Abbildung 6.7: Raumtemperatur-Spektren von AP-SWNT und o-SWNT bei 9.8 GHz. Das Spektrum von o-SWNT wird zur besseren Darstellung mit dem Faktor 4 vergrößert dargestellt.

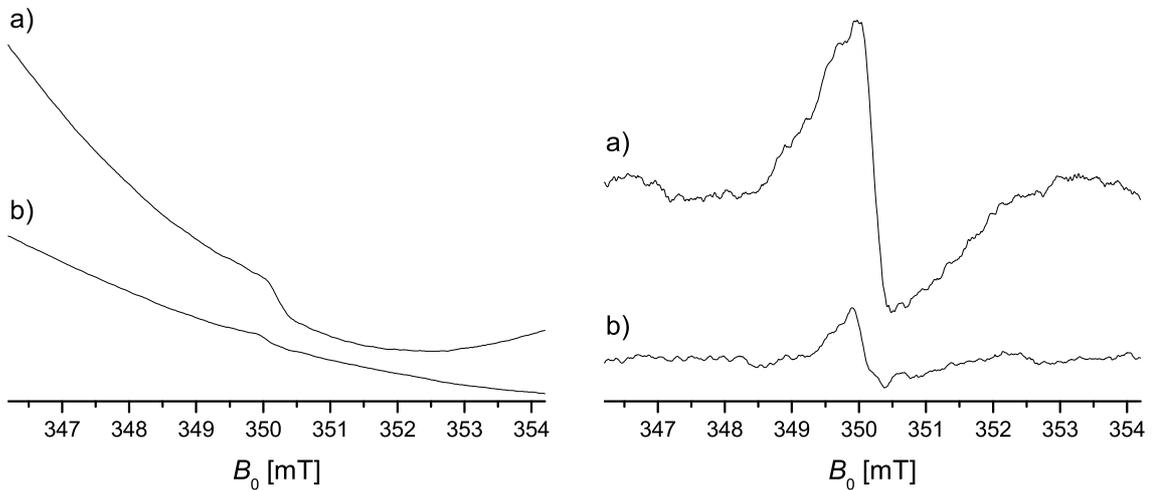


Abbildung 6.8: Raumtemperatur-Spektren von AP-SWNT (a) und o-SWNT (b) bei 9.8 GHz im Bereich um $g = 2$. Rechts sind die aufgenommenen Spektren dargestellt, links wurde die Basislinie mit einem Polynom 6. Grades korrigiert.

von der schmalen Linie zum breiten Signal könnte diese Linienform auch durch die Basislinienkorrektur verfälscht sein. Die Peak-to-Peak-Linienbreite beträgt bei beiden Signalen etwa 0.45 mT.

6.7.1 Bestimmung des Intensitätsverhältnisses zwischen ursprünglichen und aufgereinigten SWNT

Die Signalintensität bzw. EPR-Suszeptibilität des breiten Signals wird durch zweifache Integration der in Abbildung 6.7 dargestellten Spektren dargestellt. Die Intensität des Signals reduziert sich nach der Aufreinigung auf 20 % der Intensität der ursprünglichen Nanotubes. Unter der Annahme, dass dieses Signal von metallischem Katalysator verursacht wird und linear von dessen Masse abhängt, ergibt sich ein Restgehalt von knapp 6 % [g g^{-1}]. Durch den möglichen Ferromagnetismus der Metallcluster muss letztere Annahme aber nicht zwingend gelten.

Das Intensitätsverhältnis des schmalen Signals wird analog bestimmt. Dazu werden die um die Basislinie korrigierten Spektren aus Abbildung 6.8 zweifach integriert. Vorher werden die Spektren auf die gleiche Anzahl Akkumulationen sowie Nachverstärkung des Diodensignals normiert. Es ergibt sich ein Verhältnis von 11:1 zwischen der Intensität der ursprünglichen und der aufgereinigten Probe.

6.7.2 Temperaturabhängiges Verhalten

Zur Untersuchung des EPR-Signals von SWNTs bei unterschiedlichen Temperaturen wird eine Temperaturreihe der Probe NCL-SWNT zwischen 5 K und Raumtemperatur aufgenommen. Die Probe wird im Verhältnis 1:10 mit diamagnetischem SnO_2 verdünnt. Eine Auswahl der Spektren ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Neben dem sehr breiten Signal des metallischen Katalysators sind besonders bei tiefen Temperaturen noch zwei weitere Komponenten zu erkennen: das relativ schmale Signal der Nanotubes bei 336 mT sowie ein breiteres Kupfer-Signal bei etwa 240 bis 360 mT. Dieses Kupfer stammt aus dem Verdünnungsmittel SnO_2 . Das Signal der Nanotubes zeigt deutlich inverses Verhalten zur Temperatur und stammt demnach von radikalischen Defektstellen, die vermutlich während der Aufreinigung eingeführt werden.

Das breite Signal des Katalysators weist deutlich ein sehr stark asymmetrisches Verhalten der Linienbreite auf. Während das Minimum des abgeleiteten Absorptionssignals immer bei etwa 340 bis 350 mT liegt, verschiebt sich dessen Maximum von 270 mT bei Raumtemperatur bis hin zu etwa 50 mT bei der Siedetemperatur flüssigen Heliums. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Die entsprechenden

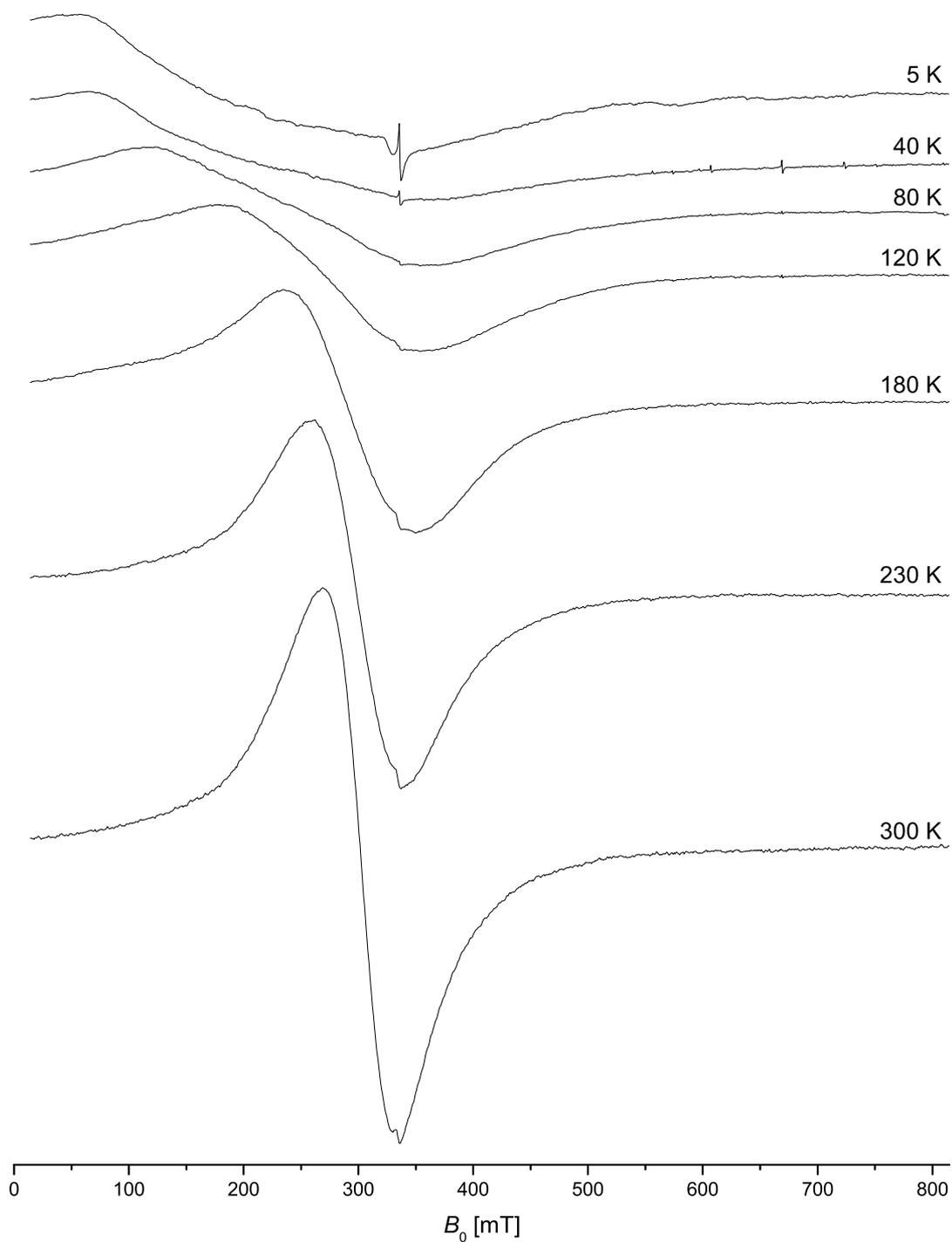


Abbildung 6.9: Temperaturabhängige Spektren von NCL-SWNT bei 9.40 GHz.

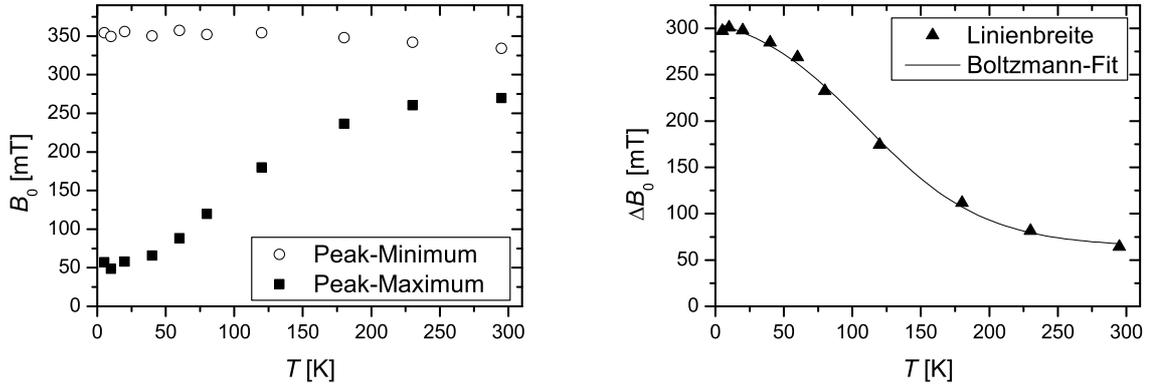


Abbildung 6.10: Positionen des Minimums sowie Maximums der Ableitung des breiten Absorptionssignals von NCL-SWNT bei 9.4 GHz in Abhängigkeit von der Temperatur (*links*) sowie Peak-to-Peak-Breite als Differenz zwischen Minimum und Maximum mit einem Boltzmann-Fit (*rechts*).

Werte können nicht durch Anpassung eines simulierten Spektrums erhalten werden und sind entsprechend fehlerbehaftet. Die aus der Differenz zwischen Minimum und Maximum gewonnene Peak-to-peak-Linienbreite kann durch eine Boltzmann-Funktion der Form

$$\Delta B_{PP} = \frac{\Delta B_{PP,max} - \Delta B_{PP,min}}{1 + e^{\frac{T-T_0}{dT}}} + \Delta B_{PP,min} \quad (6.1)$$

angepasst werden, worin ΔB_{PP} die Peak-to-Peak-Linienbreite und $\Delta B_{PP,max}$ sowie $\Delta B_{PP,min}$ deren obere und untere Grenze angibt. T bezeichnet die Temperatur und T_0 die entsprechende Temperatur am Wendepunkt. dT fungiert als Maß für die Steigung am Wendepunkt. Als Ergebnis des Fits in Abbildung 6.10 ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta B_{PP,max} &= 325.4 \text{ mT} & T_0 &= 109.5 \text{ K} \\ \Delta B_{PP,min} &= 64.0 \text{ mT} & dT &= 43.6 \text{ K} \end{aligned}$$

Inwiefern diese Anpassung und die daraus gewonnenen Daten für ein theoretisches Modell in Frage kommen, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Signalintensität ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Die durch zweifache Integration des cw-EPR-Signals bestimmte Intensität ist sowohl gegen die Temperatur als auch gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Bei normalem Paramagnetismus, der dem Curieschen Gesetz folgt, würde eine lineare Ursprungsgerade erwartet. Metallische Leitungselektronen gehorchen dem Pauli-

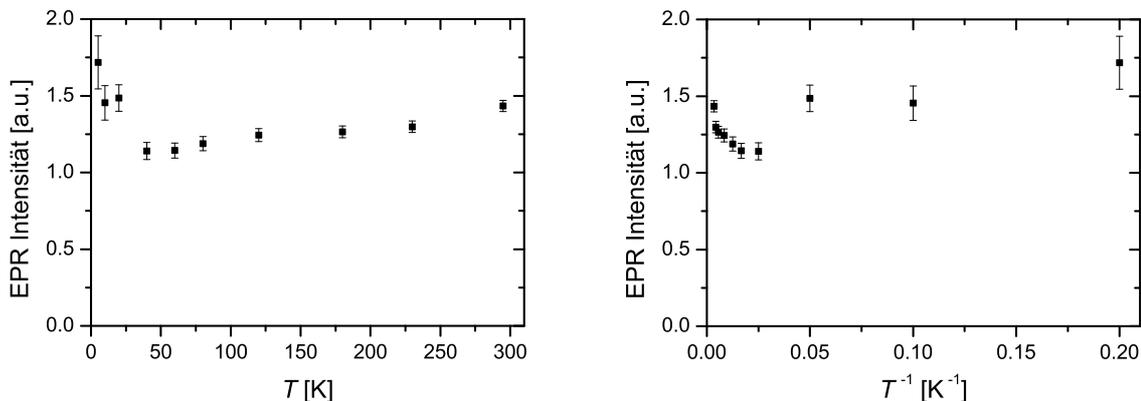


Abbildung 6.11: Temperaturabhängige EPR-Intensität von NCL-SWNT gegen die Temperatur (*links*) sowie gegen die inverse Temperatur (*rechts*) bei 9.4 GHz.

Paramagnetismus und sollten somit keine Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität aufweisen. Das Verhalten in Abbildung 6.11 folgt keinem der beiden Fälle exakt, es zeigt sich sogar ein ungewöhnlicher Anstieg der EPR-Intensität bei höheren Temperaturen. Bei etwa 40 K scheint sich ein Intensitätsminimum auszubilden und die EPR-Suszeptibilität steigt wieder leicht bei noch tieferen Temperaturen. Allerdings sind diese Ergebnisse nur vorsichtig zu interpretieren, da die Tendenzen relativ gering sind und die EPR-Intensität aus apparativen Gründen teilweise relativ hohen Ungenauigkeiten unterliegt.

Ein ähnliches Linienbreitenverhalten wird in kohlenstofffreien Li-dotierten MoS_2 -Nanotubes [92] sowie in Si-dotierten Ferrihydrit-Nanopartikeln [89] beobachtet. In diesen Fällen zeigt sich auch eine Asymmetrie des Linienbreitenverhaltens, so dass sich das Resonanzfeld bei niedrigeren Temperaturen zu kleineren Werten verschiebt. Allerdings kann dort keine Beobachtung über eine Tieftemperaturgrenze der Linienbreite gemacht werden, da sich unterhalb einer bestimmten Temperatur das Maximum der Ableitung über den Feld-Nullpunkt schiebt und somit nicht mehr beobachtet werden kann.

In [92] werden zwei mögliche Modelle über die Herkunft dieses Signals entwickelt: (a) ein Leitungselektronenmodell, bei dem die Linienbreite durch die Relaxation der Leitungselektronen durch paramagnetische Defekte induziert wird bzw. die Leitungselektronen an nicht-magnetischen Defekten eingefangen werden sowie (b) ein Modell, bei dem die Linienbreite durch eine lokale Verteilung von Austausch-Kopplungskonstanten gemäß dem random-exchange Heisenberg chain Modell hervorgerufen wird. Bei diesem Modell soll auch ein Wechsel der Intensitätsabhängigkeit nach

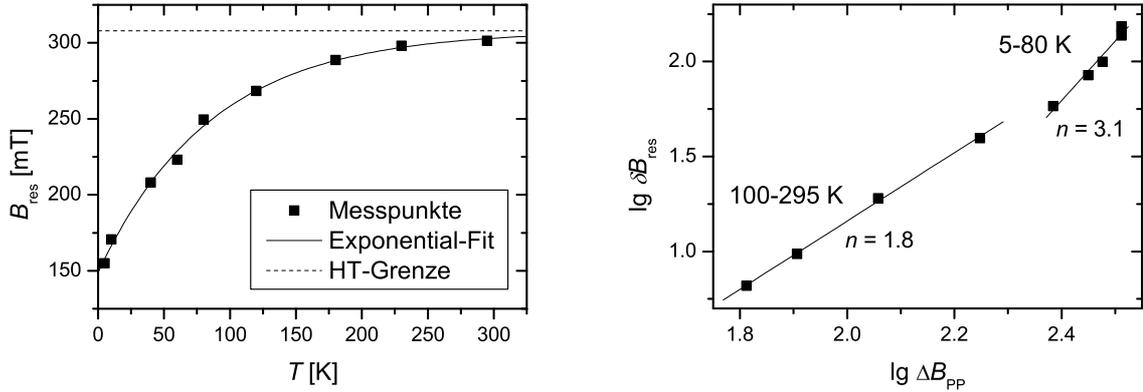


Abbildung 6.12: Links: Temperaturabhängiges Resonanzfeld des breiten Signals von NCL-SWNT gegen die Temperatur (Messpunkte) sowie der exponentielle Fit (durchgezogene Linie) und der Hochtemperaturgrenze (gestrichelte Linie). Rechts: Doppelt logarithmische Auftragung der Änderung des Resonanzfeldes gegen die Linienbreite sowie je eine Fit-Gerade bei niedrigen sowie hohen Temperaturen.

Bonner-Fisher bei höheren Temperaturen zu $I \propto T^{-a}$ mit $0 \leq a \leq 1$ bei einer bestimmten Temperatur stattfinden, was auch bei den hier gemessenen Proben bei einer Temperatur von etwa 50 K beobachtet werden kann. Allerdings tritt die in [92] vorhergesagte Linienbreitenabhängigkeit gemäß $\Delta B_{\text{pp}} \propto \ln \frac{T_0}{T}$ nicht auf.

In [89] wird ein Modell von Nagata und Ishihara [93] angewendet, bei dem Änderungen des Resonanzfeldes B_{res} sowie der Linienbreite ΔB_{pp} in superparamagnetischen Partikeln durch eine Verteilung der Entmagnetisierungsfelder von willkürlich orientierten Partikeln hervorgerufen wird. In diesem Modell gilt für die Änderung des Resonanzfeldes und der Linienbreite folgende Beziehung:

$$\delta B_{\text{res}} \propto \Delta B_{\text{pp}}^n \quad (6.2)$$

wobei für eine statistische Verteilung von Orientierung, Form und Größe der Partikel $n = 3$ gilt. Zur Anwendung des Modells auf die hier gemessenen Werte wird zunächst das Resonanzfeld als Nulldurchgang der cw-EPR-Spektren bestimmt. Die Änderung des Resonanzfeldes wird relativ zu einem fiktiven Hochtemperaturmaximum des Resonanzfeldes definiert. Dazu wird der Verlauf des Resonanzfeldes durch eine Exponentialfunktion angepasst. Das Hochtemperaturmaximum ergibt sich zu $B_{\text{max}} = 308$ mT. Dies und die doppelt logarithmische Auftragung der Änderung des Resonanzfeldes gegen die Linienbreite sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Prinzipiell kann ein ähnlicher Trend wie in [89] beobachtet werden, auch die Abweichung von

$n = 3$ zu kleineren Werten bei höheren Temperaturen stimmt mit den dortigen Beobachtungen überein. Der Grund dieser Abweichung kann nicht erklärt werden. Möglicherweise kommt es zu einer Bewegung der Nanopartikel, so dass die effektive Linienbreite bei höherer Temperatur stärker abnimmt. Allerdings sind die Messwerte bei niedrigen Temperaturen zu weit voneinander entfernt, um definitive Aussagen über die Übereinstimmung mit diesem Modell machen zu können.

In weiteren Veröffentlichungen wird eine Linienbreitenänderung des EPR-Spektrums in ferromagnetischen Proben durch Austausch-Verschmälerung beobachtet [94, 95].

6.7.3 Multifrequenz-Messungen

Zur Untersuchung der großen Linienbreite des Signals des metallischen Katalysators werden cw-EPR-Messungen bei unterschiedlichen Mikrowellenfrequenzen durchgeführt. Somit kann unterschieden werden, ob die Linienbreite durch feldabhängige Effekte wie eine große g -Inhomogenität oder durch feldunabhängige Phänomene wie elektronische Kopplung bzw. eine homogene Linienverbreiterung verursacht wird. Messungen im S-Band bei 3.8 GHz wurden am Max-Planck-Institut für Bioorganische Chemie in Mühlheim, Messungen bei 2.9 GHz in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. T. Prisner am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt am Main durchgeführt. Die Spektren sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Hierin zeigt sich, dass die Linienbreite nicht feldabhängig ist. Der Nulldurchgang des Signals verschiebt sich durch den feldabhängigen Zeeman-Effekt zum Tieffeld, so dass das Maximum im Nullfeld verschwindet.

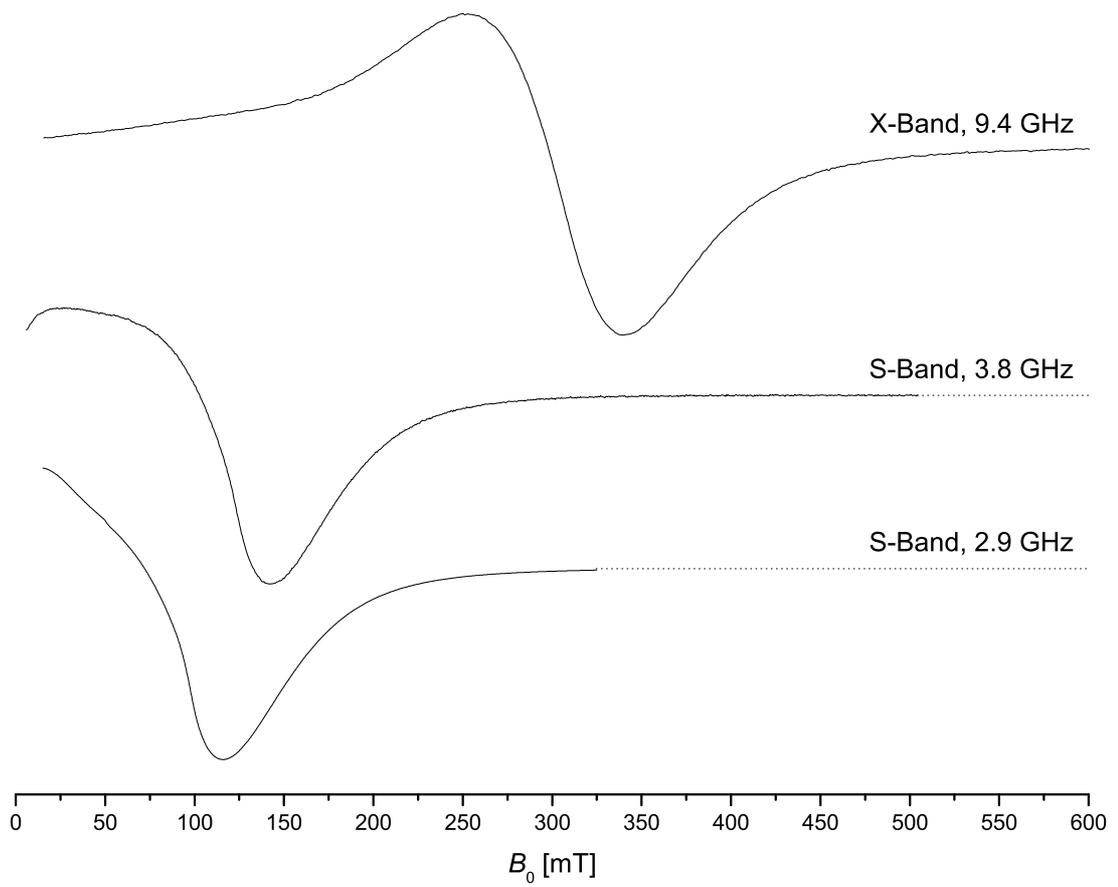


Abbildung 6.13: Multifrequenz-EPR-Spektren von AP-SWNT bei Raumtemperatur.

7 Füllen der Nanotubes

Zum Füllen der Nanotubes mit endohedralen Fullerenen wird N@C₆₀ in einer Dotierungskonzentration von 500 ppm und 0.5 % verwendet. Zusätzlich werden entsprechende Peapods mit N@C₇₀ in den Dotierungskonzentrationen 1000 ppm und 4 % präpariert. Zur Verifizierung des Erfolges der Füllprozedur werden die erhaltenen Peapod-Materialien durch TEM und EPR-Spektroskopie untersucht. Die so gewonnenen EPR-Spektren werden mit denen der ursprünglichen endohedralen Fullereene verglichen und der Füllungsgrad der Peapods bestimmt. Abschließend werden Puls-EPR-Untersuchungen an den höher angereicherten Stickstoff endohedralen Fulleren-Peapods durchgeführt.

7.1 Füllen mit N@C₆₀

Die Flüssigphasen-Füllprozedur folgt einer Vorschrift von Yudasaka *et al.* [69]. 5 mg N@C₆₀ werden in 50 mL abs. Ethanol (puriss. p.a., Merck) für 3 min im Ultraschallbad dispergiert und anschließend mit 5 mg füllbarem Nanotube-Material versetzt. Der Ansatz wird lichtdicht versiegelt und für 24 h belassen. Das Ethanol wird abgetrennt und die Substanz im Hochvakuum getrocknet. Der Feststoff wird in Toluol suspendiert und durch eine Polycarbonat-Membran mit 0.1 µm Porengröße (Millipore, Typ VCTP, Durchmesser 47 mm) vakuumfiltriert. Die effektive Filterfläche wird dabei durch gelochte Teflonscheiben auf einen Durchmesser von 10 mm reduziert. Der Feststoff wird ausgiebig mit Toluol gewaschen, vom Filter entfernt und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute an Peapod-Material beträgt 4.9 mg.

7.2 Füllen mit N@C₇₀

Für die Füllung mit N@C₇₀ (4 %) werden etwa 300 µg des endohedralen Fullereens in 10 mL abs. Ethanol für 3 min im Ultraschallbad dispergiert. 5 mg füllbares Nanotube-Material werden zugegeben und der Kolben lichtdicht verschlossen. Nach 24 h wird der Ansatz gemäß Abschnitt 7.1 aufgearbeitet.

Die Füllung mit endohedralem Fulleren der Dotierungskonzentration 1000 ppm wird mit einer Einwaage von 2 mg N@C₇₀ in 20 mL Ethanol durchgeführt. Bei sonst gleichen Bedingungen wie bei den übrigen Füllprozeduren scheint die eingesetzte Masse an endohedralem Fulleren und die verwendete Lösungsmittelmenge keinen Einfluss auf das Ergebniss der Füllung zu haben.

7.3 TEM-Messungen

TEM-Messungen an Peapod-Material von N@C₆₀@SWNT mit einem Dotierungsgrad von 500 ppm wurden an einem Philips CM200 ST Transmissionselektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Proben-Präparation geschieht wie in Abschnitt 6.6 beschrieben. Zwei vergrößerte Aufnahmen sind in den Abbildungen 7.1 sowie 7.2 gezeigt. Aufgrund der Struktur und der Streueigenschaften der Nanotubes werden meist nur die Wände als zwei parallele Linien abgebildet. Dabei gibt der innere Abstand der beiden Linien den wahren Durchmesser des Nanotubes wieder [96]. Wenn ein Nanotube-Bündel senkrecht zur Betrachtungsebene liegt, zeigen sich die Wände der Nanotubes als Kreise, die in der hexagonalen Packung innerhalb des Bündels angeordnet sind. Fulleren-Moleküle sollten lediglich als dunkler offener Kreis dargestellt werden. In Peapods bilden diese Kreise eine eindimensionale Anordnung zwischen den Wänden eines Nanotubes.

Mit C₆₀ gefüllte Nanotubes können nicht direkt beobachtet werden. Dies kann möglicherweise darauf zurückzuführen sein, dass keine einzelnen Nanotubes vorliegen, sondern nur stark agglomerierte Bündel. Es treten aber Strukturen auf, die nicht von leeren Röhren erzeugt werden können (Bündel A in Abbildung 7.1). Hierbei könnte es sich um eine unregelmäßige Packung von Fullerenen in diesem Bündel handeln. Diese Struktur kann auch von amorphem Kohlenstoff herrühren, der sich auf dem Bündel abgelagert. Möglicherweise kann aber auch nicht erwartet werden, vollständig aufgelöste Fullerene zu sehen, da diese einer schnellen Bewegung unterliegen und die Belichtungszeit der Aufnahmen entsprechend zu lang ist. Bei der mit dem Pfeil markierten Stelle in Abbildung 7.2 könnte es sich um einzelne Fullerene eines Peapods handeln. Hierbei liegt das Nanotube scheinbar am Rand eines Bündels und somit fast frei. Auch der Größenvergleich mit einem Kreis, dessen Durchmesser dem eines C₆₀-Moleküls mit 0.7 nm entspricht, bestätigt diesen Verdacht. Trotzdem ist der Kontrast zu schwach um eine definitive Aussage machen zu können.

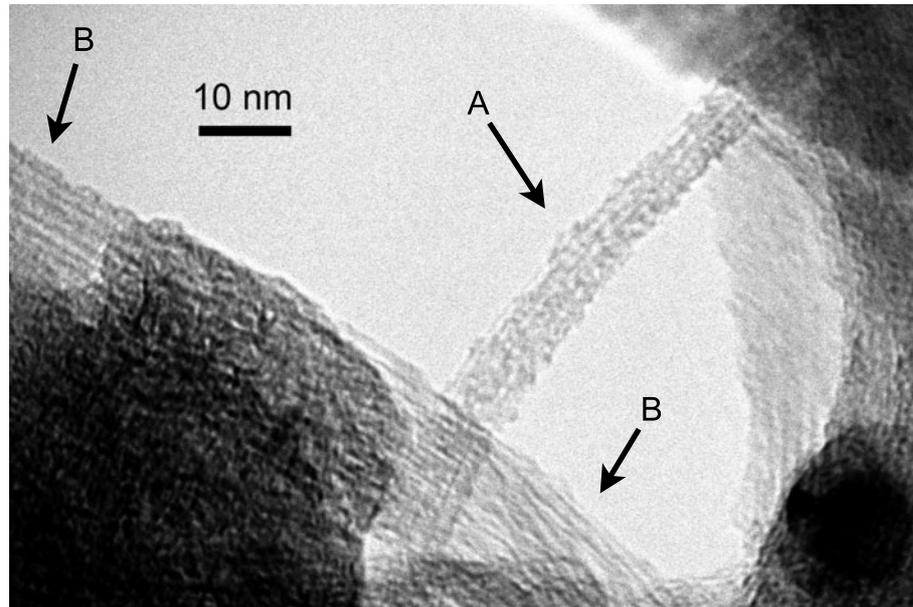


Abbildung 7.1: TEM-Bild von Nanotubes der Probe $N@C_{60}@SWNT$ (500 ppm). Das mit (A) gekennzeichnete Bündel weist eine Struktur auf, die von eingelagerten Fullerenen herrühren könnte. Bei mit (B) gekennzeichneten Nanotubes ist diese Struktur nicht vorhanden. Längsbalken 10 nm.

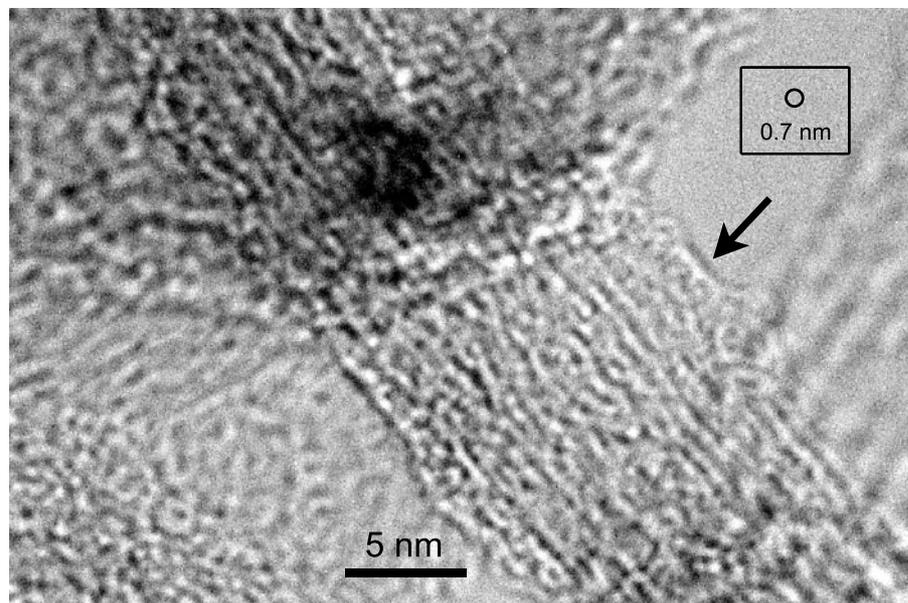


Abbildung 7.2: TEM-Bild von Nanotubes der Probe $N@C_{60}@SWNT$ (500 ppm). Der Pfeil kennzeichnet möglicherweise eingelagerte Fullerene. Im Kasten ist ein Kreis mit dem C_{60} -Durchmesser von 0,7 nm zum Vergleich abgebildet. Längsbalken 5 nm.

7.4 EPR an Peapods

Da das Peapod-Material sehr stark dämpfende Eigenschaften auf Mikrowellenstrahlung besitzt, muss der Feststoff für EPR-Messungen mit Al_2O_3 im Verhältnis 1:10 verdünnt werden. 22 mg der im Achat-Mörser hergestellten Mischung werden in ein EPR-Röhrchen gegeben und dieses abgeschmolzen. Es ist aber nur sehr schwer möglich, eine optimale Vermischung und Trennung der einander anziehenden Peapod-Partikel durch Mörsern zu erreichen. Nach einiger Zeit sammelt sich langsam eine Schicht unverdünnter Peapods an der Pulveroberfläche im EPR-Röhrchen. Aus diesen Gründen kann der Resonator nur ohne Quarzfinger kritisch gekoppelt werden. Somit ist es äußerst schwierig, temperaturabhängige Messreihen zu erstellen, da eine Kühlung nur bei eingebautem Quarzfinger des Kryostaten möglich ist. Bei hohen Mikrowellenleistungen (ab etwa 20 mW) zeigt sich eine Erwärmung der Proben als starker Drift des Diodenstroms. Diese Erwärmung wird vermutlich durch einen aufgrund der elektromagnetischen Strahlung induzierten Wechselstrom erzeugt.

Alle Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt. Da besonders bei den nieder angereicherten Peapod-Proben die Empfindlichkeit durch die geringe Spinanzahl nicht besonders hoch ist, müssen die Messungen teilweise über mehrere Tage akkumuliert werden. Die Modulationsamplitude wird so gewählt, dass diese mindestens um den Faktor 3 kleiner ist als die geringste Peak-to-Peak-Linienbreite des Spektrums. Die Zeitkonstante wird gleich der Konversionszeit auf 164 ms festgelegt. Alle Spektren werden bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.8 GHz und einer Auflösung von 1024 Feldpunkten aufgenommen. Zur Glättung des Spektrums wird eine fortlaufende Mittelung über 4 Punkte vorgenommen.

Die bereits in Abschnitt 5.2 vorgestellten Spektren der endohedralen Fullerene werden als Referenz mit abgebildet.

7.4.1 $\text{N@C}_{60}\text{@SWNT}$

Das experimentelle Spektrum von $\text{N@C}_{60}\text{@SWNT}$ mit einem Dotierungsgrad von ca. 500 ppm ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Aufgrund der äußerst geringen Empfindlichkeit musste es bei einer Leistung von 1 mW aufgenommen werden, die Modulationsfrequenz beträgt 100 kHz. Ebenso wird die Modulationsamplitude auf 0.03 mT angehoben, obwohl die Peak-to-Peak-Linienbreite etwa 0.06 mT beträgt und somit nur ein Faktor von 2 existiert. Es muss also damit gerechnet werden, dass das erhaltene Spektrum unter Umständen sowohl sättigungs-, als auch modulationsverbreitert

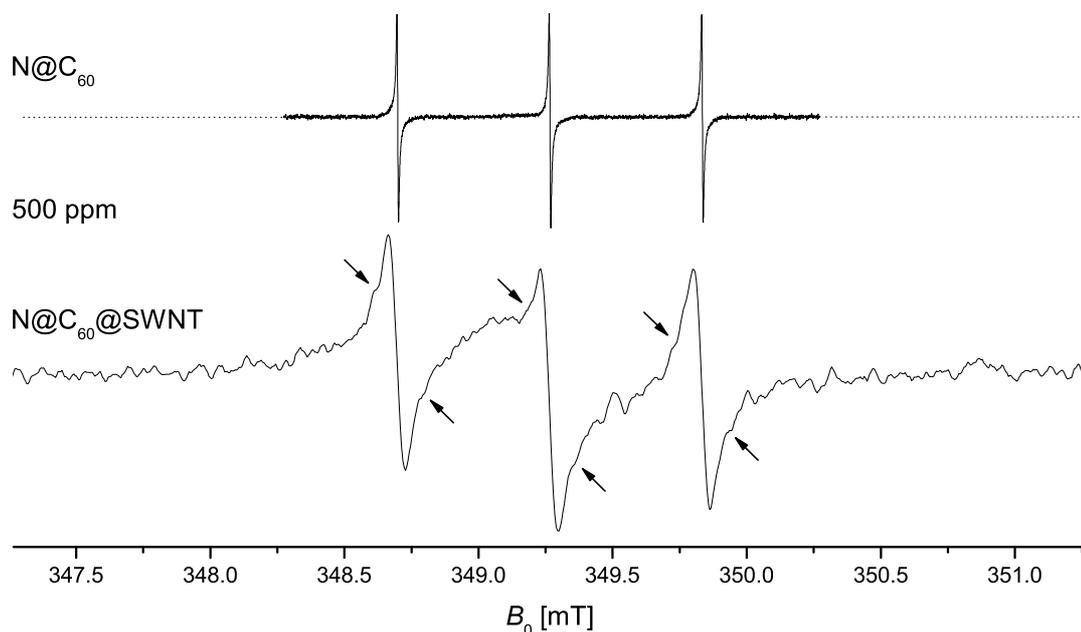


Abbildung 7.3: Spektrum von $\text{N@C}_{60}\text{@SWNT}$ mit einem Dotierungsgrad von 500 ppm (*unten*) im Vergleich zu dem ursprünglichen endohedralen Fulleren derselben Anreicherungsstufe (*oben*). Die Pfeile markieren auffällige Schultern.

ist.

Das ^{14}N -Tripletts ist gut aufgelöst, an den Flanken jedes Signals fallen relativ schmale Schultern auf, die symmetrisch um jede Hyperfeinlinie zentriert sind. Diese Schultern sind im experimentellen Spektrum durch Pfeile markiert. Zusätzlich zu den schmalen Linien des Tripletts ist noch ein breiteres Untergrundsignal besonders um die zentrale Hyperfeinlinie zu erkennen. Dieses Signal ist zu etwas tieferem Feld als das ^{14}N -Signal verschoben. Dies wird durch die unterschiedlichen Höhenpositionen der einzelnen Linien des Tripletts deutlich. Trotzdem ist zumindest im Spektrum des cw-Experiments das ^{14}N -Tripletts die dominante Komponente.

Das gemessene cw-Spektrum von der selben Verbindung mit dem Anreicherungsgrad von 0.5 % ist in Abbildung 7.4 zusammen mit dem entsprechenden freien endohedralen Fulleren gezeigt. Die Messung erfolgte bei einer Mikrowellenleistung von 0.1 mW, einer Modulationsamplitude von 0.03 mT und einer Modulationsfrequenz von 6.25 kHz. Der Peak-to-Peak-Abstand beträgt etwa 0.14 mT. Sowohl durch die Mikrowellenleistung als auch die Modulationsfrequenz und -amplitude kann damit eine Verbreiterung so gut wie ausgeschlossen werden.

Die ^{14}N -Hyperfeinlinien beginnen zu überlappen. Durch die relativ breiten Linien

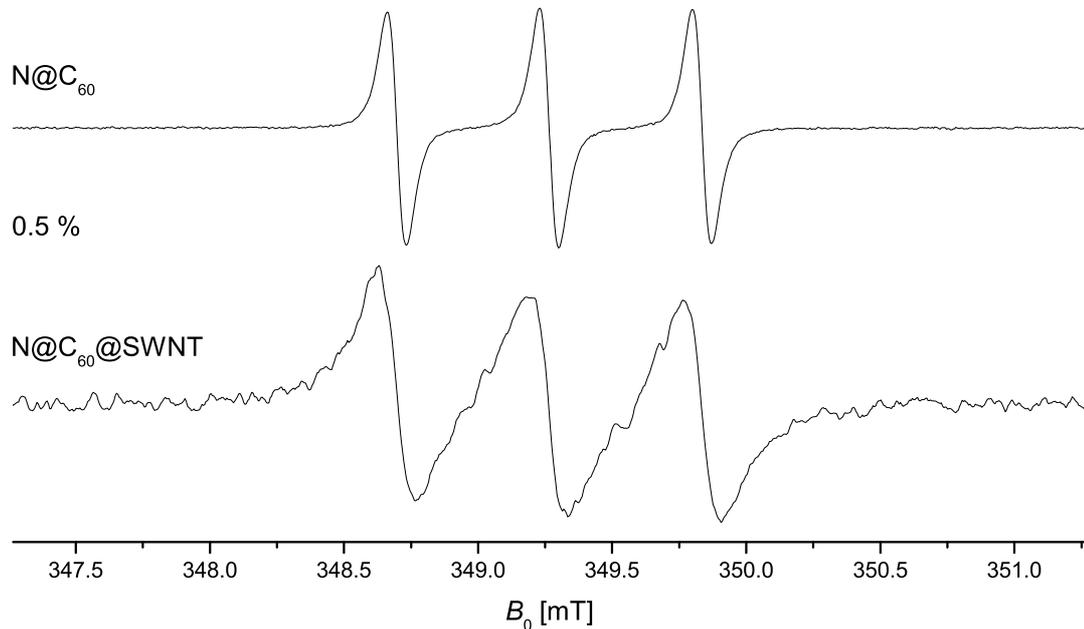


Abbildung 7.4: Spektrum von $N@C_{60}@SWNT$ mit einem Dotierungsgrad von 0.5 % (*unten*) im Vergleich zu dem ursprünglichen endohedralen Fulleren derselben Anreicherungsstufe (*oben*).

kann keine Unterstruktur einer Hyperfeinlinie erkannt werden. Aufgrund der höheren Intensität des Triplets im Vergleich zur geringer dotierten Probe ist das Untergrundsignal nur an den noch leicht unterschiedlichen Höhenpositionen der einzelnen ^{14}N -Linien zu erkennen.

7.4.2 $N@C_{70}@SWNT$

Die Messung der $N@C_{70}$ -Peapods mit einer Dotierungskonzentration von 1000 ppm wird unter den selben Bedingungen aufgenommen wie die Messung der entsprechenden Probe von $N@C_{60}@SWNT$ mit niedriger Dotierungskonzentration und ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Die Peak-to-Peak-Breite beträgt etwa 0.17 mT und ist somit sogar noch größer als beim $N@C_{60}$ -Peapod mit einer fünfmal höheren Spin-Konzentration. Die zentrale Linie des ^{14}N -Triplets überdeckt sich in ihrem Minimum genau mit dem des Untergrundsignals, so dass diese Linie gegenüber den äußeren Linien dominanter erscheint. Durch die höhere Linienbreite bei nur etwa doppelt so hoch zu erwartender Intensität gegenüber $N@C_{60}@SWNT$ (500 ppm) zeigt sich das Untergrundsignal nun deutlich stärker.

Das Spektrum der Peapods des selben endohedralen Fullerens mit einer Dotie-

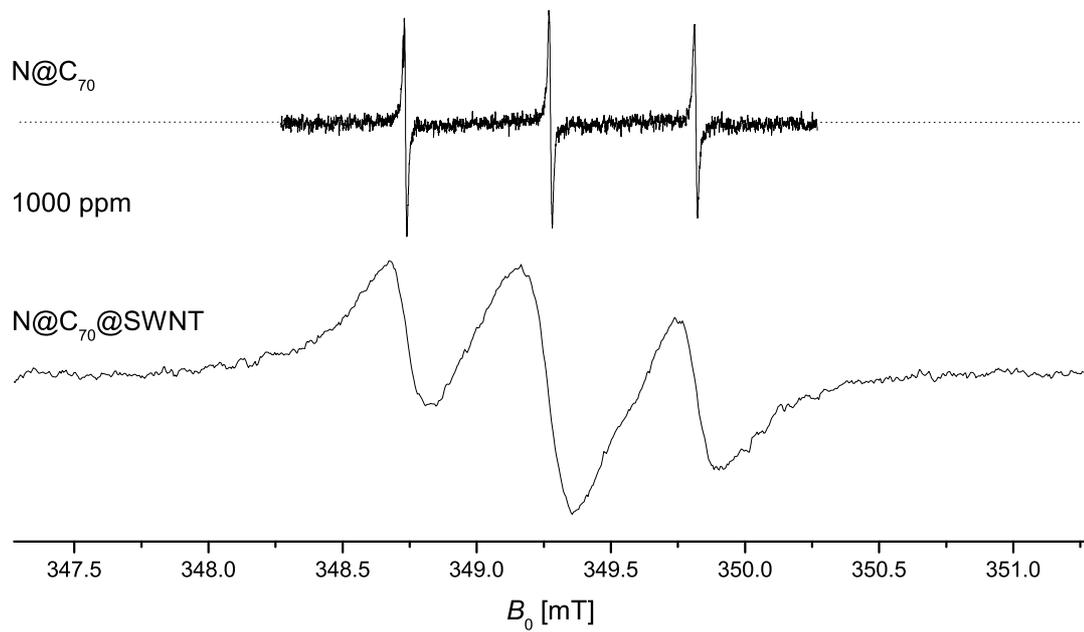


Abbildung 7.5: Spektrum von $N@C_{70}@SWNT$ mit einem Dotierungsgrad von 1000 ppm (*unten*) im Vergleich zu dem ursprünglichen endohedralen Fulleren derselben Anreicherungsstufe (*oben*).

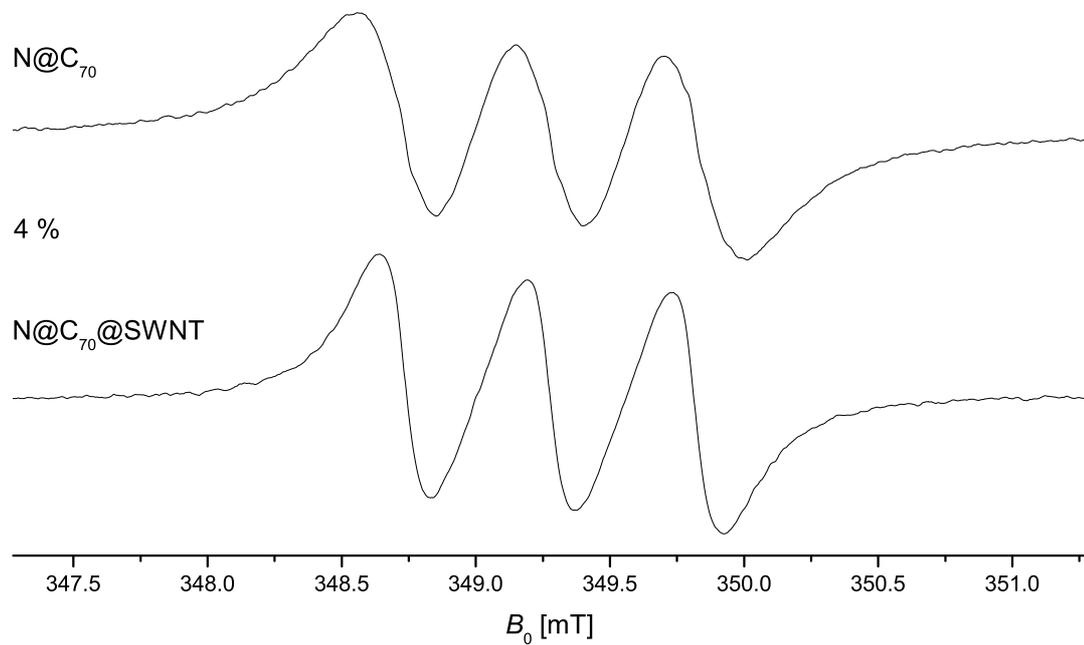


Abbildung 7.6: Spektrum von $N@C_{70}@SWNT$ mit einem Dotierungsgrad von 4 % (*unten*) im Vergleich zu dem ursprünglichen endohedralen Fulleren derselben Anreicherungsstufe (*oben*).

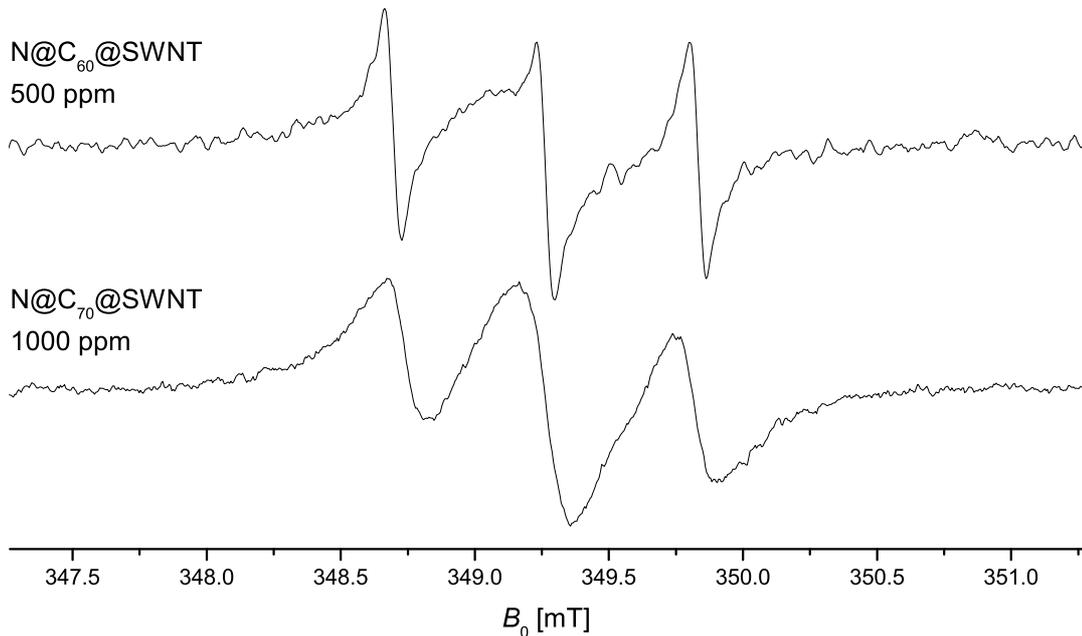


Abbildung 7.7: Spektren von $N@C_{60}@SWNT$ mit einem Dotierungsgrad von 500 ppm (*oben*) und $N@C_{70}@SWNT$ mit einem Dotierungsgrad von 1000 ppm (*unten*).

rungskonzentration von 4 % in Abbildung 7.6 zeigt als einzige Peapod-Verbindung eine niedrigere Linienbreite als das entsprechende endohedrale Fulleren im Festkörper. Die Messung erfolgt unter den selben Bedingungen wie bei der $N@C_{60}@SWNT$ -Probe mit einer Konzentration von 0.5 %. Der Peak-to-Peak-Abstand beträgt etwa 0.19 mT. Die Linien sind nun so breit, dass die einzelnen Triplett-Linien überlappen und die zentrale Hyperfeinlinie sowohl eine geringere Amplitude, als auch eine etwas kleinere Peak-to-Peak-Breite als die beiden äußeren Linien aufweist. Das Untergrundsignal ist nicht mehr direkt zu erkennen; auch weist das Triplett – abgesehen von der ^{14}N -Hyperfeinkopplung – keinerlei erkennbare Struktur auf.

7.4.3 Vergleich zwischen $N@C_{60}@SWNT$ und $N@C_{70}@SWNT$

Beim Vergleich der cw-EPR-Spektren von $N@C_{60}@SWNT$ und $N@C_{70}@SWNT$ ähnlicher Anreicherungsstufen in den Abbildungen 7.7 und 7.8 fallen bei niedrigen Dotierungskonzentrationen deutliche Unterschiede auf. Die zusätzliche Aufspaltung im Spektrum der niedrig angereicherten Probe von $N@C_{60}@SWNT$ kann durch eine Nullfeldaufspaltung hervorgerufen werden. Durch eine mögliche Verzerrung des C_{60} -Käfigs innerhalb des Nanotubes kann die Kugel-Symmetrie reduziert

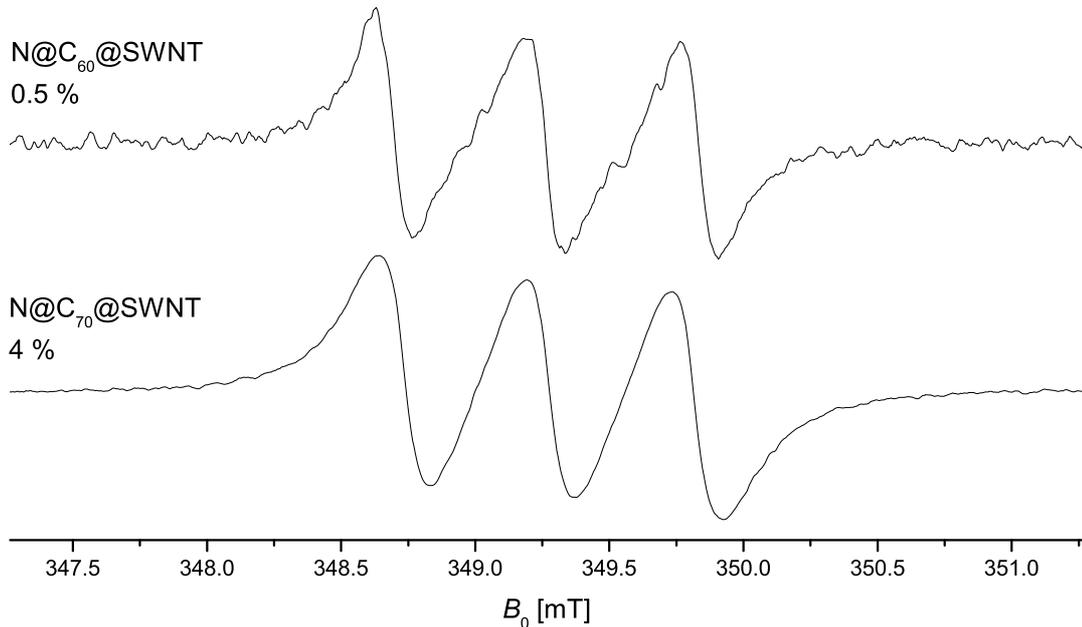


Abbildung 7.8: Spektren von N@C₆₀@SWNT mit einem Dotierungsgrad von 0.5 % (*oben*) und N@C₇₀@SWNT mit einem Dotierungsgrad von 4 % (*unten*).

werden und dadurch eine nicht-verschwindende Nullfeldaufspaltung erzeugt werden. Die Peak-to-Peak-Linienbreite von N@C₇₀@SWNT ist deutlich größer als die von N@C₆₀@SWNT. Dies lässt teilweise durch die höhere Spin-Konzentration erklären. Es müssen aber auch noch andere Faktoren, wie möglicherweise eine größere Nullfeldaufspaltung oder das Auftreten verschiedener Orientierungen der C₇₀-Käfige innerhalb eines oder verschiedener Nanotubes, eine Rolle spielen. Beide Fälle sind durch die axiale Verzerrung des C₇₀-Käfigs gegenüber dem kugelförmigen C₆₀-Käfig durchaus denkbar. Durch diese Vorzugsachse können sich die Käfige in einer senkrechten oder einer parallelen Orientierung zur Nanotube-Längsachse anordnen. Diese Orientierungen können je nach Durchmesser des Nanotubes auftreten [97].

Bei den Spektren der höheren Anreicherungsgrade zeigt sich ein anderer Effekt, da das Signal von N@C₇₀@SWNT kaum breiter als das von N@C₆₀@SWNT ist und sogar schmalere Linien aufweist als das zur Präparation verwendete endohedrale Fulleren-Peapods. Möglicherweise konkurrieren bei der Linienbreite von endohedralen Fulleren-Peapods zwei gegenläufige Effekte: eine starke Inhomogenität, z.B. durch eine Nullfeldaufspaltung, sorgt bei niedrigen Spin-Konzentrationen mit kleinen dipolaren Wechselwirkungen zu relativ hohen Linienbreiten. Bei höheren Anreicherungsgraden und somit größeren dipolaren Wechselwirkungen nimmt die Linienbrei-

te allerdings nicht so stark zu wie im freien endohedralen Fulleren, da der Abstand der einzelnen Fullereine innerhalb eines Nanotubes und vor allem zu Fullerenen in einem benachbarten Nanotube größer ist als der Abstand in der kubisch-dichtesten Packung im Fulleren-Festkörper. Eine weitere denkbare Alternative zur Reduktion der Linienbreite ist eine höhere Bewegungsfreiheit eines Fulleren-Käfigs in einem Nanotube, wodurch dipolare Wechselwirkungen ausgemittelt werden.

7.5 Bestimmung des Füllungsgrades

Zur Bestimmung der Anzahl inkorporierter Spins in Form endohedraler Fullereine wird die Spin-Suszeptibilität der Proben von N@C₆₀@SWNT (0.5 %) und von N@C₇₀@SWNT (4 %) durch zweifache Integration des cw-EPR-Signals bestimmt und mit Galvinoxyl als externem Spin-Standard verglichen. Zur Vermeidung möglicher Fehler werden alle Messungen mit dem gleichen Parametersatz aufgenommen, nur der Nachverstärkungsfaktor des Diodensignals sowie die Anzahl der Akkumulationen werden zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses variiert. Zur Minimierung von Sättigungseffekten wird die Mikrowellenleistung auf 10 μ W und die Modulationsfrequenz auf 1.53 kHz reduziert. Die cw-EPR-Spektren werden integriert und die Basislinie der Absorptionsspektren der Peapod-Proben wird mit einem Polynom 5. Grades korrigiert, um den Anteil des breiten Untergrundsignals zu entfernen. Ebenso wird eine Normierung auf die gleiche Anzahl an Akkumulationen sowie die gleiche Nachverstärkung des Diodensignals durchgeführt. Da die Empfindlichkeit des Spektrometers kleineren Schwankungen unterliegt, wird die Messung des Spin-Standards direkt vor der Messung der Probe durchgeführt.

Zur Auswertung der Flächen muss die unterschiedliche Spinquantenzahl S der Proben berücksichtigt werden. Während der Spin-Standard Galvinoxyl mit $S = \frac{1}{2}$ einen Dublett-Zustand darstellt und damit nur einen erlaubten Spin-Übergang besitzt, zeigt das Stickstoffatom mit dem Quartett-Zustand $S = \frac{3}{2}$ drei erlaubte Übergänge. Deshalb sind die Flächen aller Messungen am Stickstoffatom durch den Faktor 3 zu dividieren, um den direkten Vergleich mit Galvinoxyl durchzuführen. Es ergibt sich eine Spin-Anzahl von $1.40 \cdot 10^{14}$ in der Probe von N@C₆₀@SWNT (0.5 %), während die von N@C₇₀@SWNT (4 %) $1.20 \cdot 10^{15}$ Spins enthält.

Die Anzahl der Spins wird mit dem Dotierungsgrad zu einer Gesamtzahl inkorporierter Fullereine umgerechnet. Die direkte Bestimmung über eine Massenzunahme des Nanotube-Materials während des Füllprozesses oder einer Analyse der zu-

rückgewonnen Fullerene ist nicht möglich, da die Masse der in Nanotubes gefüllten Fullerene sehr klein gegenüber den direkt bestimmbareren Größen ist. Zur Berechnung des Füllungsgrades, d.h. der Masse inkorporierter Fullerene pro Probenmasse wird zur Vereinfachung die Molmasse endohedralearer Fullerene ($M(\text{N@C}_{60}) = 734 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; $M(\text{N@C}_{70}) = 854 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) gleich der Molmasse der undotierten Fullerene ($M(\text{C}_{60}) = 720 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; $M(\text{C}_{70}) = 840 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) gesetzt. Da die Massen der eingesetzten EPR-Proben gleich sind, können die absoluten Werte auch direkt miteinander verglichen werden. Die Anzahl inkorporierter Käfige stimmt bei beiden Proben sehr gut überein. Während die Probe von $\text{N@C}_{60}\text{@SWNT}$ (0.5 %) $2.95 \cdot 10^{16}$ C_{60} -Käfige enthält, beträgt die Anzahl bei der von $\text{N@C}_{70}\text{@SWNT}$ (4 %) $3.02 \cdot 10^{16}$. Somit ergibt sich ein Massenverhältnis von $17.7 \mu\text{g}$ eingebautem C_{60} pro mg Peapod-Material, d.h. etwa 1.8 % (g g^{-1}). Im Falle von C_{70} beträgt der Anteil $21.1 \mu\text{g}$ C_{70} pro mg Peapod-Probe oder etwa 2.1 % (g g^{-1}). Die Unterschiede im Füllungsgrad ergeben sich lediglich durch die unterschiedlichen Molmassen von C_{60} und C_{70} .

7.6 Puls-Messungen

Zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 sowie der Phasengedächtniszeit T_m werden Puls-Experimente an den Proben $\text{N@C}_{60}\text{@SWNT}$ (0.5 %) sowie $\text{N@C}_{70}\text{@SWNT}$ (4 %) durchgeführt. An den Proben mit der niedrigen Dotierkonzentration kann kein Hahn-Echo nachgewiesen werden. Wahrscheinlich liegt der Grund in der geringen Anzahl ungepaarter Spins in der Probe. Zusätzlich werden temperaturabhängige Echo-detektierte Messungen und cw-Spektren der Peapod-Probe $\text{N@C}_{70}\text{@SWNT}$ mit dem Dotierungsgrad 4 % aufgenommen.

7.6.1 Echo-detektierte Spektren

Die Echo-detektierten Spektren werden mit einer Hahn-Echo-Sequenz bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.7 GHz aufgenommen. Die Pulslängen sind 14 ns für den $\frac{\pi}{2}$ - sowie 26 ns für den π -Puls. Der Pulsabstand τ beträgt 200 ns. Die Spektren werden auf gleiche Amplitude normiert und zur Glättung über 5 Punkte fortlaufend gemittelt. Einige der erhaltenen Spektren sind in Abbildung 7.9 zusammen mit den zugehörigen cw-Spektren gleicher Temperaturen dargestellt.

Während die Signalintensität und somit auch das Signal/Rausch-Verhältnis von 300 K bis etwa 140 K zunimmt, zeigt sich im Bereich um 80 K ein drastischer Rückgang der Echo-Intensität. Bei 10 K nimmt die Linienbreite zu, so dass das

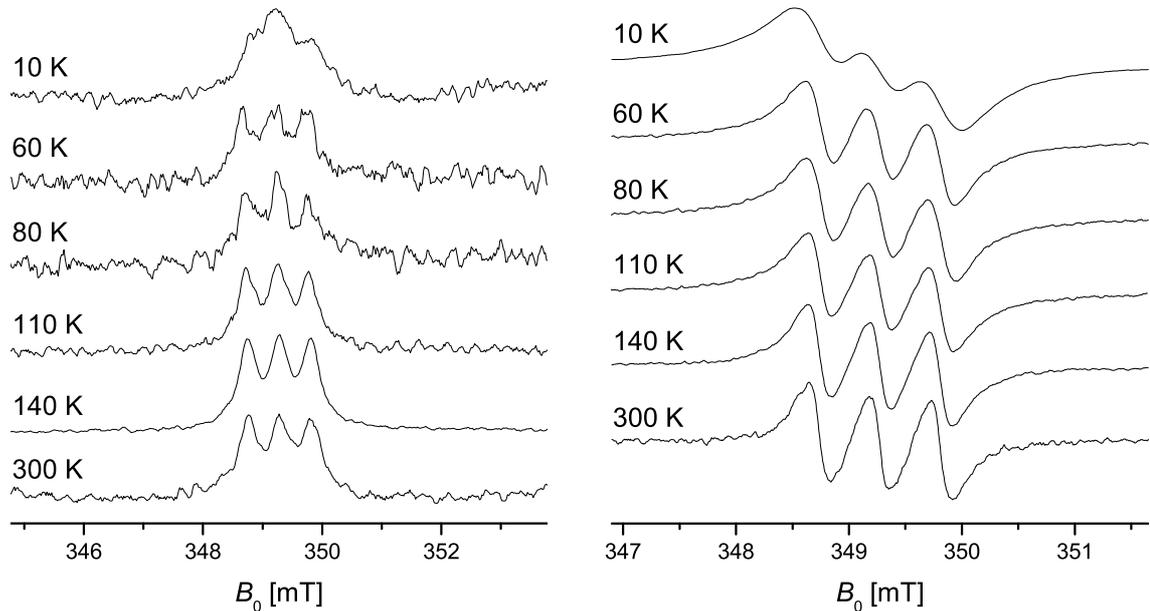


Abbildung 7.9: Echo-Detektierete EPR-Spektren (*links*) und cw-EPR-Spektren (*rechts*) von $\text{N@C}_{70}\text{@SWNT}$ (4 %) zwischen 10 K und Raumtemperatur bei 9.7 GHz.

Triplet nicht mehr vollständig aufgelöst ist. Die cw-Messungen zeigen denselben Linienbreiten-Trend, allerdings nimmt die Signalintensität nicht entsprechend ab. Möglicherweise wird die Anzahl an refokussierbaren Spins durch die größere Breite des Signals reduziert.

7.6.2 Relaxationszeiten

Zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 wird ein Inversion-Recovery-Experiment mit Echo-Detektion durchgeführt. Die Pulslängen betragen 26 ns für die beiden π -Pulse sowie 14 ns im Falle des $\frac{\pi}{2}$ -Pulses. Der Refokussierungspuls erfolgt 200 ns nach dem $\frac{\pi}{2}$ -Puls. Da der Zerfall der makroskopischen Magnetisierung biexponentiell erfolgt, werden durch einen Fit zwei Komponenten erhalten. Die longitudinalen Relaxationszeiten beider Komponenten sind in Abbildung 7.10 sowohl für $\text{N@C}_{60}\text{@SWNT}$ als auch für $\text{N@C}_{70}\text{@SWNT}$ aufgetragen. T_1 weist in beiden Proben ein Minimum im Bereich um 100 K auf. Dabei besitzen jeweils beide Komponenten einer Probe etwas unterschiedliche absolute Minima. Dies kann aber auch an Messungenauigkeiten durch die sehr kurzen Relaxationszeiten liegen. Bei $\text{N@C}_{70}\text{@SWNT}$ zeigen sich bei beiden Komponenten zwei Minima, die etwa 30 K auseinander liegen. Zu sehr tiefen Temperaturen hin nehmen die longitudinalen Relaxationszeiten bei

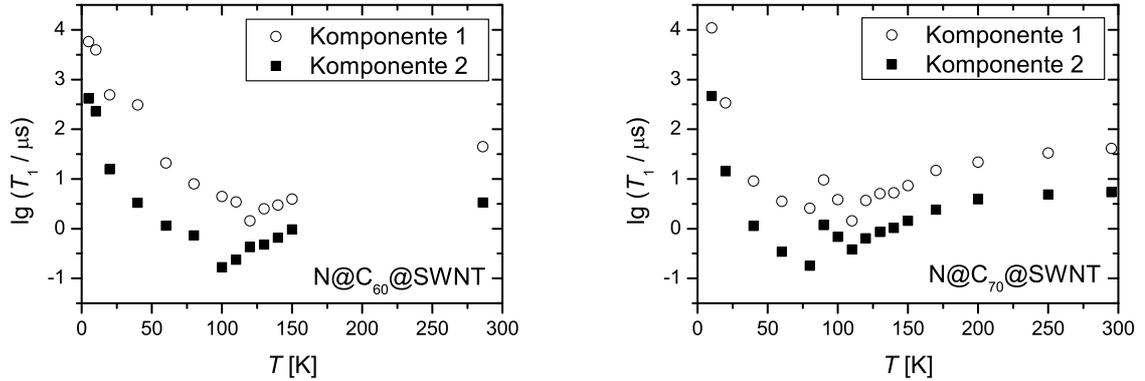


Abbildung 7.10: Spin-Gitter-Relaxationszeitkonstanten T_1 von $N@C_{60}@SWNT$ (0.5 %) (*links*) sowie $N@C_{70}@SWNT$ (4 %) (*rechts*) bei 9.7 GHz.

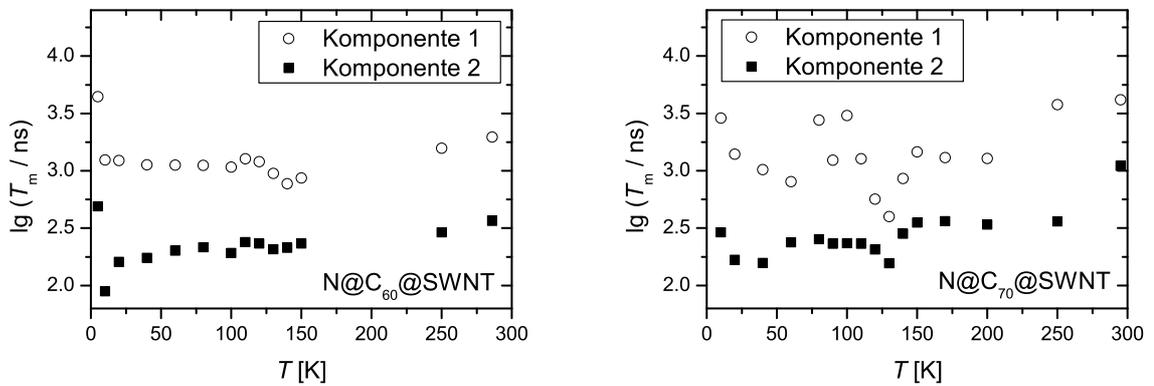


Abbildung 7.11: Phasengedächtniszeiten T_m von $N@C_{60}@SWNT$ (0.5 %) (*links*) sowie $N@C_{70}@SWNT$ (4 %) (*rechts*) bei 9.7 GHz.

beiden Proben wieder stark zu.

Die Phasengedächtniszeit T_m wird über eine Hahn-Echo-Sequenz mit variiertem Pulsabstand τ ermittelt, wobei die selben Pulslängen wie bei der T_1 -Bestimmung verwendet werden. Auch hier ist ein biexponentieller Phasenzfall zu erkennen. Die erhaltenen Phasengedächtniszeiten beider Komponenten sind in Abbildung 7.11 dargestellt. T_m zeigt fast keine Abhängigkeit von der Temperatur. Nur bei der Siedetemperatur flüssigen Heliums nehmen die Werte zu. Auffällig sind allerdings größere Schwankungen der Phasengedächtniszeit, die genau im Bereich der T_1 -Minima liegen. Dies ist wahrscheinlich durch die extrem kurzen T_1 -Werte zu erklären, da die Spin-Gitter-Relaxation ebenfalls am Phasenverlust beteiligt ist.

7.6.3 Korrelationsmodell der Spin-Gitter-Relaxation

Um das untypische Temperatur-Verhalten der Spin-Gitter-Relaxation erklären zu können, wird eine Korrelation der Relaxation mit einem temperatur-aktivierten Prozess angenommen. Ein solcher Prozess könnte z.B. ein Sprung-Prozess des endohedreren Fulleren innerhalb des Nanotubes sein. Dabei dient als Zeitspanne zwischen diesen Sprüngen die Korrelationszeit τ_c . Als temperatur-aktivierter Prozess gilt für die Korrelationszeit das Arrhenius-Gesetz:

$$\tau_c = \tau_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (7.1)$$

wobei τ_0 das Hochtemperatur-Limit der Korrelationszeit ist. Das Verhalten der Spin-Gitter-Relaxationsrate lässt sich als

$$T_1^{-1} \propto \frac{\tau_c}{1 + \omega_L^2 \tau_c^2} \quad (7.2)$$

beschreiben, wobei ω_L die Anregungsfrequenz darstellt. Einsetzen von Gleichung (7.1) ergibt:

$$T_1^{-1} \propto \frac{\tau_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}}}{1 + \omega_L^2 \tau_0^2 e^{-\frac{2E_a}{k_B T}}} \quad (7.3)$$

Weiterhin ist die Relaxationsrate maximal, wenn die spektrale Dichte des Prozesses bei der Übergangsfrequenz maximal ist. Dies ist der Fall, wenn

$$\omega_L \tau_{c,\max} = \omega_L \tau_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T_{\max}}} = 1 \quad (7.4)$$

gilt. Durch Einsetzen von Gleichung (7.4) in (7.3) wird die Fit-Gleichung erhalten:

$$T_1^{-1} \propto \frac{e^{-\frac{E_a}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{2E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\max}} \right)}} \quad (7.5)$$

worin T_{\max} die Temperatur der maximalen Korrelation bezeichnet. Die nach dieser Gleichung angepassten T_1 -Raten sind in Abbildung 7.12 dargestellt.

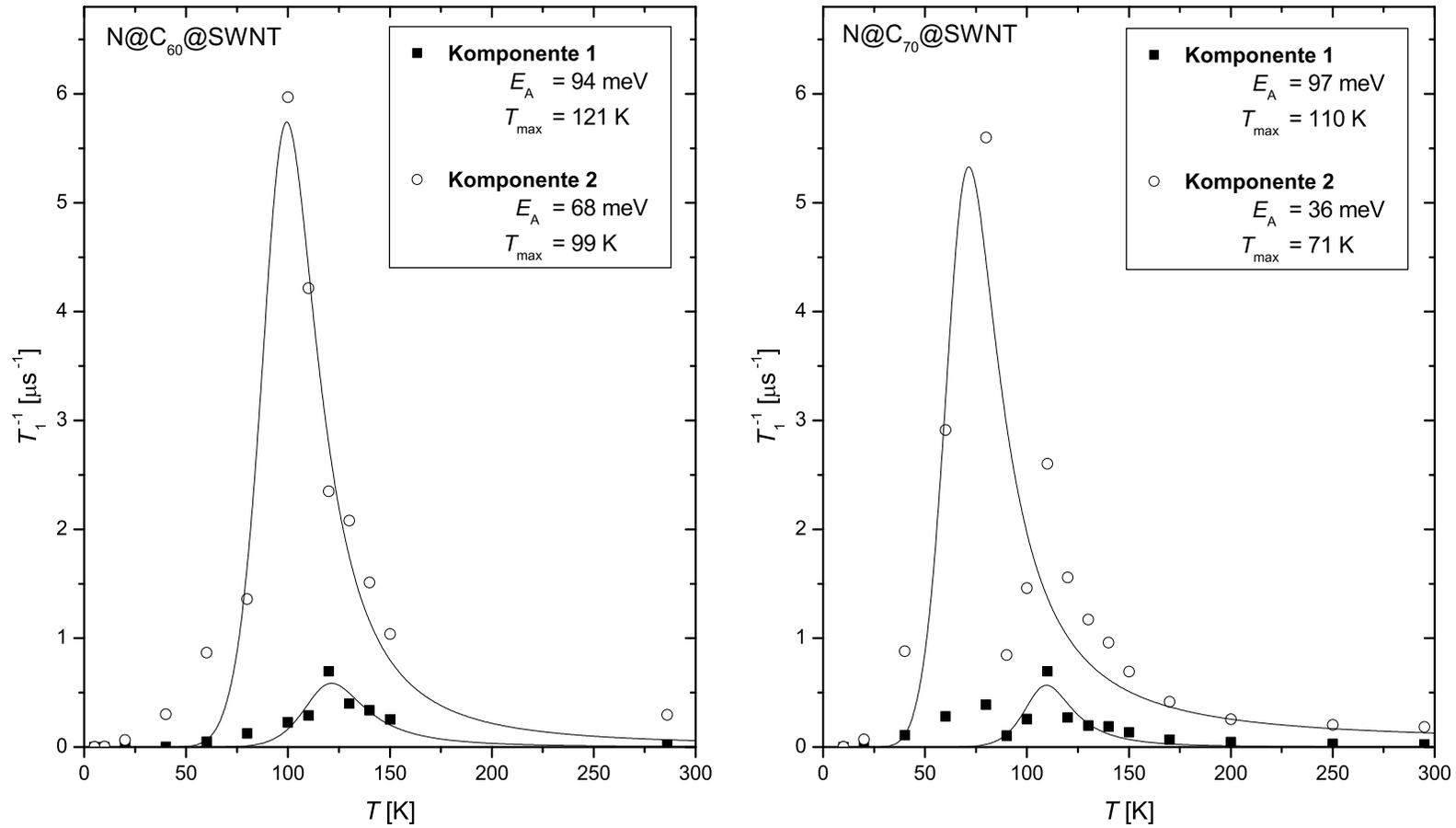


Abbildung 7.12: Spin-Gitter-Relaxationsraten von N@C₆₀@SWNT (*links*) und N@C₇₀@SWNT (*rechts*) sowie deren Fit nach Gleichung (7.5) (durchgezogene Linien) bei 9.7 GHz.

Bei N@C₆₀@SWNT beträgt im Falle der ersten Komponente die Aktivierungsenergie 94 meV. Dies entspricht ca. 9.1 kJ mol⁻¹. T_{\max} beträgt 121 K, τ_0 berechnet sich zu 1.9 fs. Für die zweite Komponente betragen die Größen $E_a = 67$ meV = 6.6 kJ mol⁻¹, $T_{\max} = 99$ K und $\tau_0 = 6.0$ fs. Im Falle von N@C₇₀@SWNT ist zu erkennen, dass der Fit der ersten Komponente dem Ratenmaximum bei etwas höherer Temperatur angepasst ist, während der Fit der zweiten Komponente besser mit dem Maximum bei tieferer Temperatur korreliert. Bei der ersten Komponente ergeben sich $E_a = 97$ meV = 9.4 kJ mol⁻¹, $T_{\max} = 110$ K sowie $\tau_0 = 0.55$ fs, für die zweite Komponente betragen die Größen $E_a = 36$ meV = 3.5 kJ mol⁻¹, $T_{\max} = 71$ K sowie $\tau_0 = 49.5$ fs. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die relative Unsicherheit sehr hoch ist und im Falle der Aktivierungsenergie bis über 30 % erreicht. Aus diesem Grund ist eine Messreihe mit kleineren Temperaturintervallen notwendig, um die Ergebnisse zu verifizieren. Trotzdem gibt dieses Modell eine gute qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Tendenzen. Hier kommt auch die Schwierigkeit zum tragen, dass dieser Prozess nicht in einem exakt definierten System abläuft und somit auch einer Verteilung unterliegt.

8 Simulationen

Es werden numerische Simulationen der aufgenommenen EPR-Spektren durchgeführt, um EPR-Parameter aus den gemessenen Spektren zu erhalten, sowie quantitativ vergleichbare Größen zu bestimmen. Die daraus gewonnenen Größen werden erfasst und miteinander verglichen. Die numerische Simulation der Spektren erfolgt mit dem Programm Easyspin in der Version 2.0.3 [98]. Die Implementierung geschieht in MatLab 6.5, Release 13 der Firma MathWorks.

Es werden Simulationen für die Spektren der in dieser Arbeit präparierten Peapod-Proben durchgeführt, sowie für das schon vorher präparierte $N@C_{60}@NCL-SWNT$. Alle simulierten Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Spektren werden für die jeweils bei der Messung verwendete Mikrowellenfrequenz simuliert. Es wird jeweils ein Spektrum für die endohedralen Fullerene sowie für das Untergrundsignal der Nanotubes berechnet und anschließend addiert. Das Verhältnis der beiden Spektren wird für $N@C_{60}@SWNT$ (500 ppm) optimiert. Für die anderen Peapod-Proben wird der neue Wert aus dem veränderten Dotierungsgrad berechnet. Die Parameter für das Untergrundsignal werden jeweils für die bereits vor dieser Arbeit mit $N@C_{60}$ (500 ppm) gefüllte NCL-SWNT-Probe ($N@C_{60}@NCL-SWNT$) und für $N@C_{60}@SWNT$ (500 ppm) angepasst. Für alle anderen in dieser Arbeit präparierten Peapod-Proben wird dieser letztere Parametersatz übernommen.

Zusätzlich werden die Spektren der ursprünglichen endohedralen Fullerene $N@C_{60}$ und $N@C_{70}$ zum Vergleich der Linienbreiten mit denen der Peapod-Proben simuliert.

8.1 Peapod-Spektren

8.1.1 $N@C_{60}@SWNT$

Zur Simulation des Spektrums von $N@C_{60}@SWNT$ des Dotierungsgrades 500 ppm wird das Signal der endohedralen Fullerene im Inneren der Nanotubes sowie das „Untergrundsignal“ der Nanotubes getrennt simuliert.

Für die Simulation des Signals von $N@C_{60}@SWNT$ wird der isotrope g -Wert von

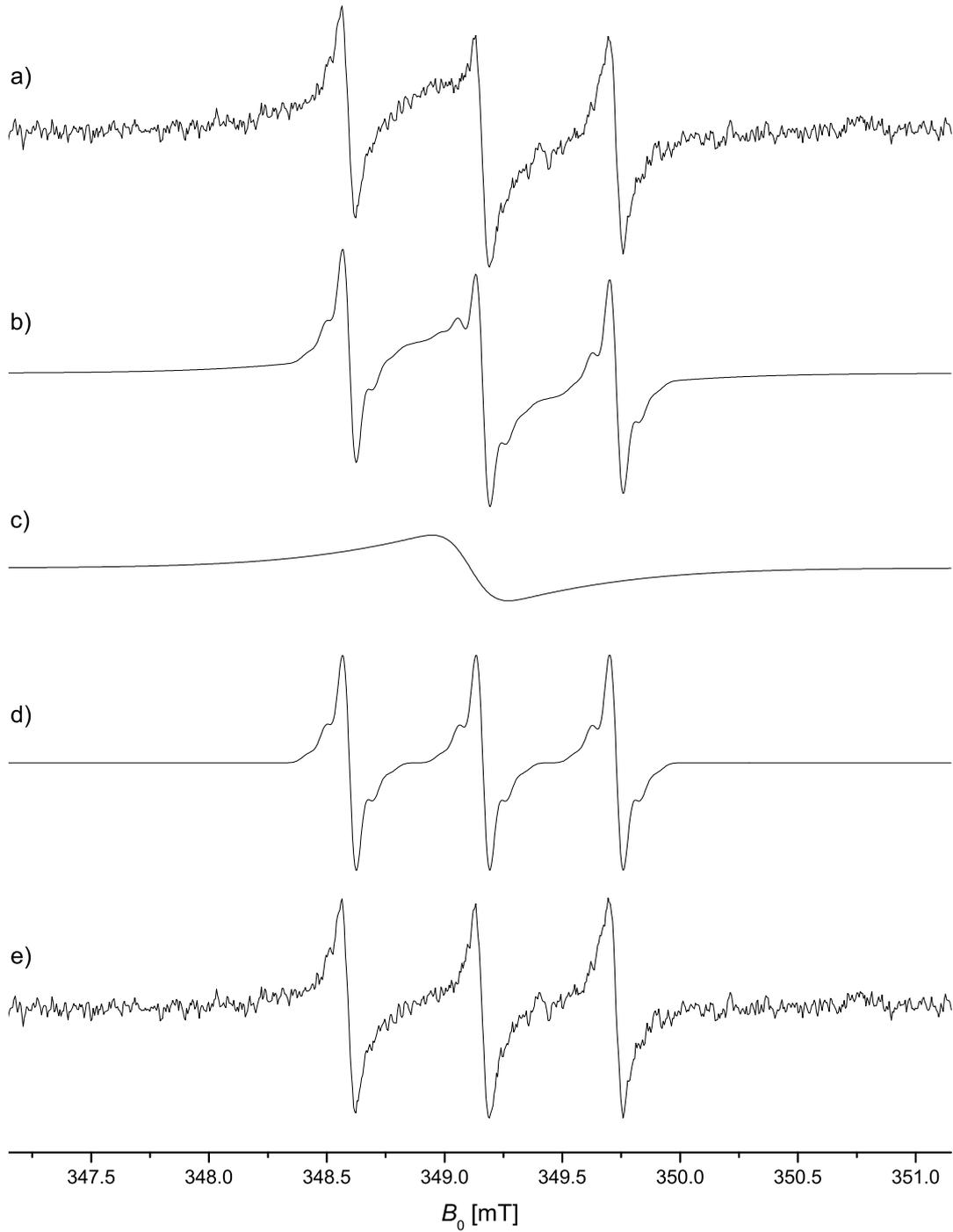


Abbildung 8.1: Simulation des EPR-Spektrums von $\text{N@C}_{60}\text{@SWNT}$ mit der Dotierkonzentration 500 ppm bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.789 GHz. a) Experiment, b) Simulation des gesamten Signals, c) simuliertes Untergrundsignal, d) simuliertes Spektrum von $\text{N@C}_{60}\text{@SWNT}$, e) experimentelles Spektrum mit subtrahierter Simulation des Untergrundsignals.

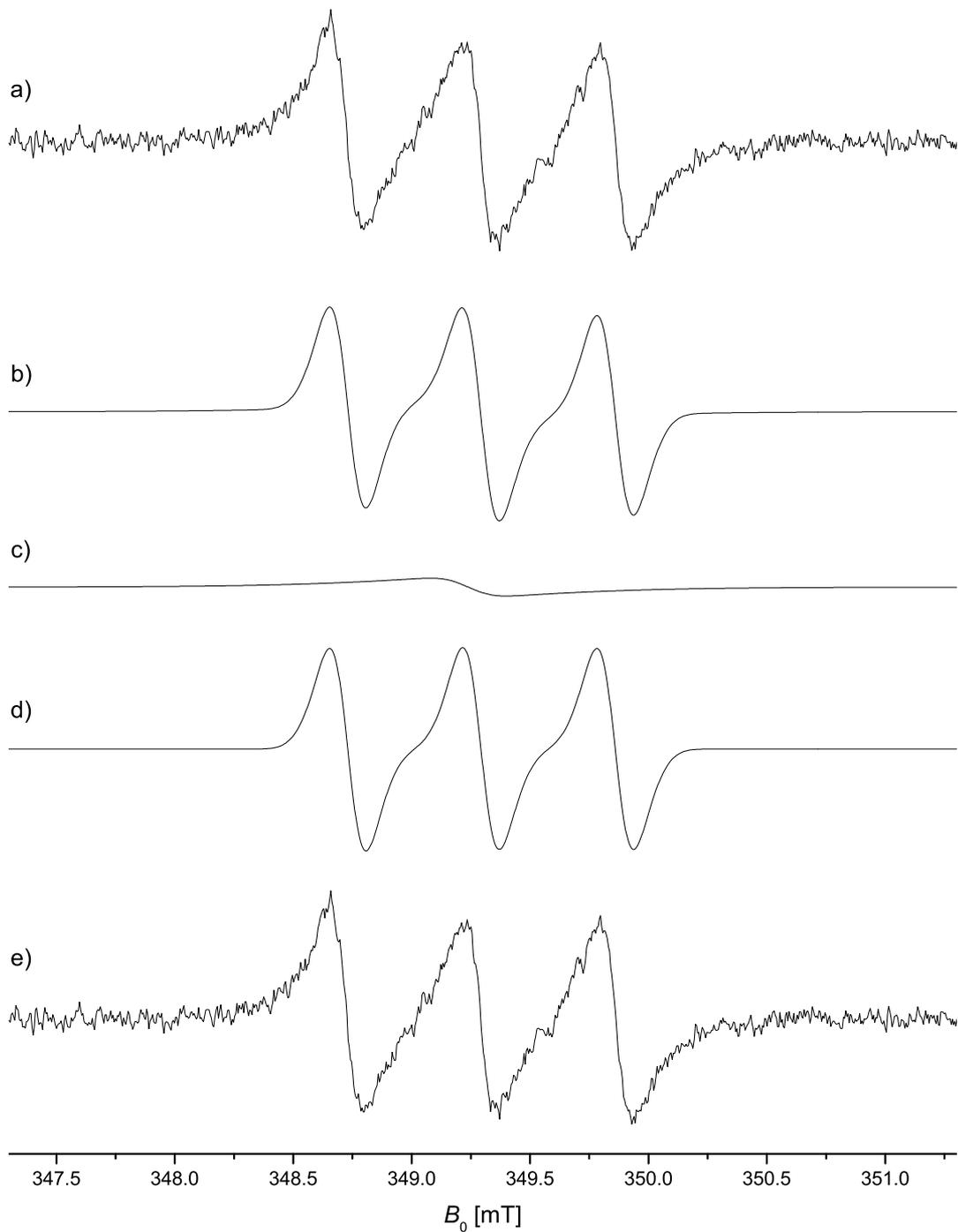


Abbildung 8.2: Simulation des EPR-Spektrums von $N@C_{60}@SWNT$ mit der Dotierkonzentration 0.5 % bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.792 GHz. a) Experiment, b) Simulation des gesamten Signals, c) simuliertes Untergrundsignal, d) simuliertes Spektrum von $N@C_{60}@SWNT$, e) experimentelles Spektrum mit subtrahierter Simulation des Untergrundsignals.

freiem N@C₆₀ (2.003) übernommen. Die Hyperfeinkopplung zum ¹⁴N-Kern wird mit 15.85 MHz isotrop simuliert. Aufgrund des geringen Anteils des Kerns ¹⁵N im natürlichen Isotopengemisch (0.37 %) wird dieser Kern bei der Simulation nicht berücksichtigt. Die isotrope Linienbreite wird mit 0.07 mT (FWHH) simuliert. Zusätzlich wird eine axiale Nullfeldaufspaltung mit dem Parameter $|D| = 2.4$ MHz angenommen, die einer Gaußverteilung der Breite 0.1 MHz unterliegt.

Der g -Wert des Untergrundsignals ist 2.0033 und somit etwas höher als der von N@C₆₀@SWNT. Da dieses Signal vermutlich von Kohlenstoff-Radikalen stammt, wird ein Spin $S = \frac{1}{2}$ angenommen. Die Linienbreite (FWHH) wird in einer Gaußverteilung mit einem Maximum bei 1.1 mT mit einer Verteilungsbreite von 0.6 mT simuliert, wobei ein unteres Minimum der Linienbreite bei 0.2 mT vorausgesetzt wird.

Die simulierten Spektren beider Spezies werden auf die gleiche Fläche normiert und im Verhältnis 15:85 (N@C₆₀@SWNT:Untergrund) addiert. Das Maximum der so erhaltenen Simulation wird an das Maximum des experimentellen Spektrums angepasst. Zur Verifizierung der Simulation des Spektrums von N@C₆₀@SWNT wird das simulierte Untergrundsignal vom gemessenen Spektrum subtrahiert und mit der Simulation von N@C₆₀@SWNT verglichen. Die so erhalten Spektren sind in Abbildung 8.1 auf Seite 108 in den entsprechenden Größenverhältnissen dargestellt.

Zur Simulation des Spektrums von N@C₆₀@SWNT des Dotierungsgrades 0.5 % wird nur die Linienbreite auf 0.15 mT (FWHH) erhöht. Zusätzlich wird das Verhältnis zwischen dem Signal von N@C₆₀@SWNT und dem Untergrundsignal dem Dotierungsgrad angepasst und auf 64:36 berechnet. Zur Auswertung werden das gemessene Spektrum, die gesamte Simulation, die einzelnen simulierten Signale sowie das um das simulierte Untergrundsignal bereinigte experimentelle Spektrum in Abbildung 8.2 auf Seite 109 dargestellt.

8.1.2 N@C₇₀@SWNT

Der g -Wert von N@C₇₀@SWNT mit einer Dotierungskonzentration von 1000 ppm wird zu 2.0029 und die ¹⁴N-Hyperfeinkopplungskonstante zu 15.2 MHz bestimmt. Diese Parameter entsprechen denjenigen Parametern für das freie endohedrale Fullerene. Es wird eine Nullfeldaufspaltung von 4.5 MHz mit einer Gauß-Verteilungsbreite von 0.2 MHz simuliert. Die isotrope Linienbreite beträgt 0.16 mT und ist größer als es, ausgehend von den Spektren von N@C₆₀@SWNT, zu erwarten wäre.

Da die N@C₇₀-Peapods ebenfalls aus der selben aufgereinigten Nanotube-Charge

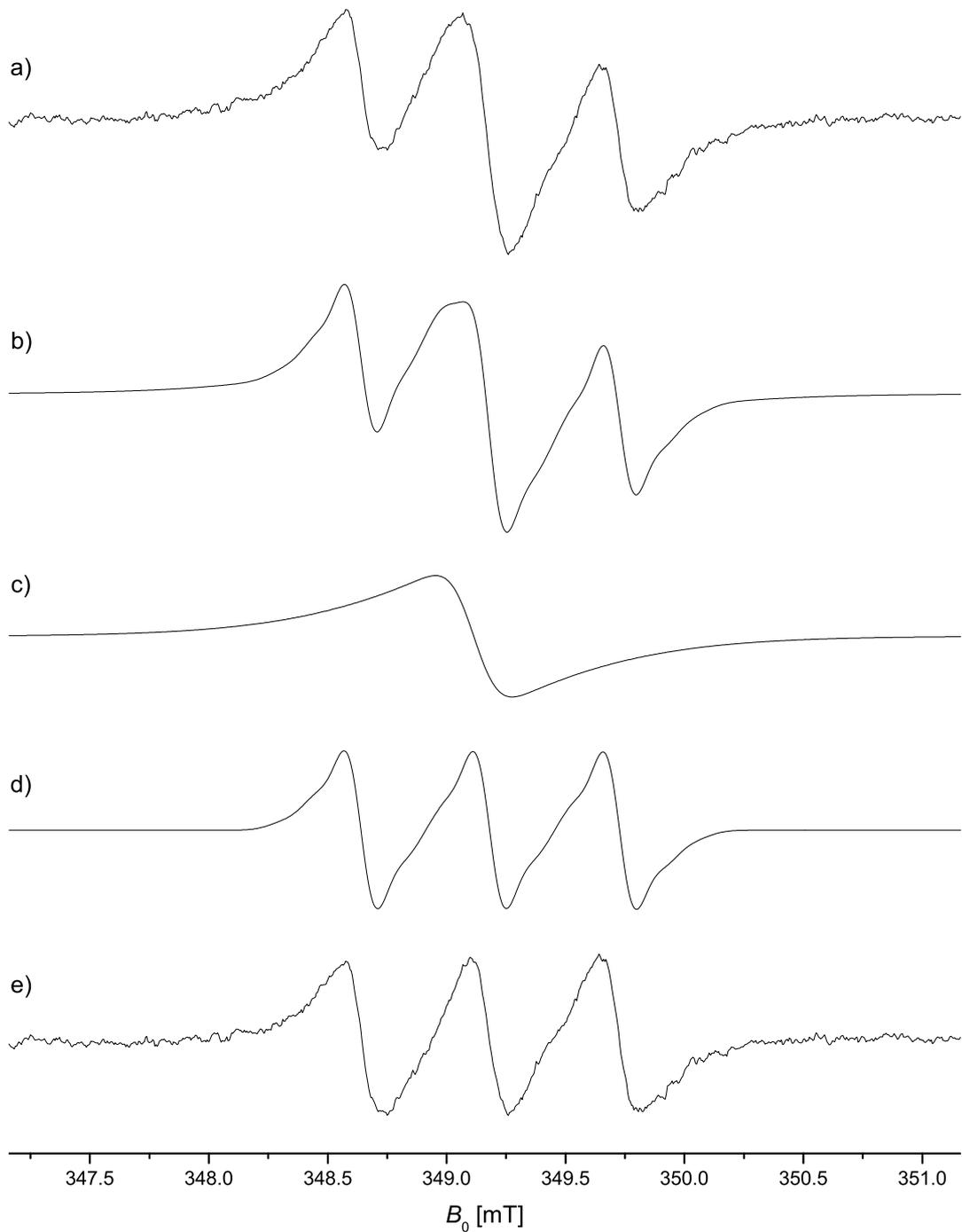


Abbildung 8.3: Simulation des EPR-Spektrums von $N@C_{70}@SWNT$ mit der Dotierkonzentration 1000 ppm bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.789 GHz. a) Experiment, b) Simulation des gesamten Signals, c) simuliertes Untergrundsignal, d) simuliertes Spektrum von $N@C_{70}@SWNT$, e) experimentelles Spektrum mit subtrahierter Simulation des Untergrundsignals.

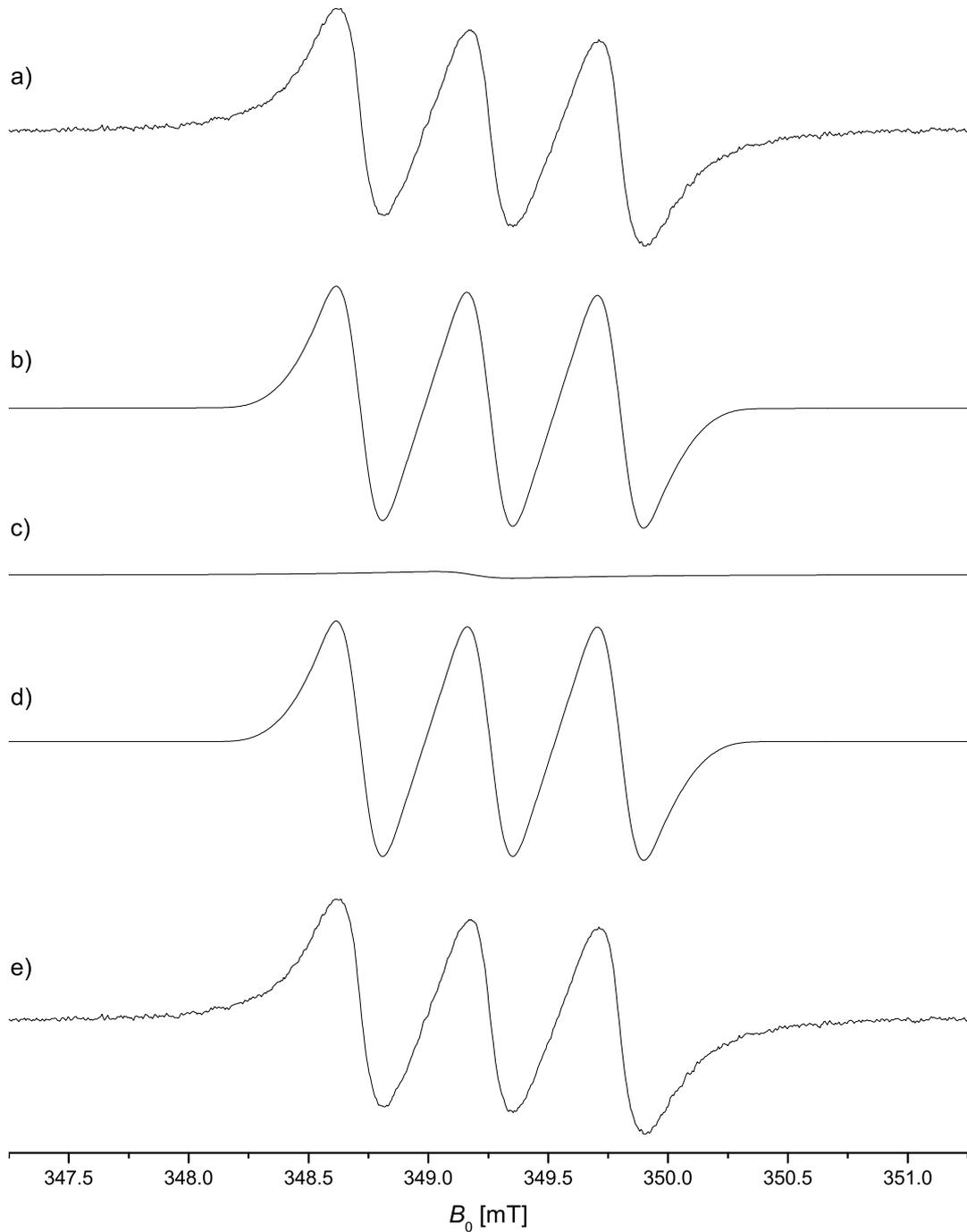


Abbildung 8.4: Simulation des EPR-Spektrums von N@C₇₀@SWNT mit der Dotierkonzentration 4 % bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.791 GHz. a) Experiment, b) Simulation des gesamten Signals, c) simuliertes Untergrundsignal, d) simuliertes Spektrum von N@C₇₀@SWNT, e) experimentelles Spektrum mit subtrahierter Simulation des Untergrundsignals.

hergestellt worden sind, wird das Untergrundsignal aus den entsprechenden Simulationen der N@C₆₀-Peapods übernommen. Das Verhältnis zwischen dem Signal von N@C₇₀@SWNT und dem Untergrundsignal wird aus dem Dotierungsgrad und dem entsprechenden Verhältnis der Simulation von N@C₆₀@SWNT berechnet. Es ergibt sich ein Verhältnis von 26:74.

Die Spektren des Experiments, der Simulationen sowie das um das Untergrundsignal reduzierte experimentelle Spektrum sind in Abbildung 8.3 auf Seite 111 abgebildet.

Das Spektrum von N@C₇₀@SWNT mit einem Dotierungsgrad von 4 % wird mit dem gleichen Parametersatz simuliert wie das entsprechende Spektrum bei einer Konzentration von 1000 ppm. Nur die Linienbreite wird variiert sowie das Verhältnis zwischen dem Signal von N@C₇₀@SWNT und dem Untergrundsignal dem Dotierungsgrad entsprechend berechnet. Eine optimale Übereinstimmung ist bei einer isotropen Linienbreite von 0.2 mT gegeben. Das Verhältnis der Signale ergibt sich zu 93:7. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 8.4 auf Seite 112 dargestellt. Es zeigt sich, dass das Untergrundsignal keinen nennenswerten Einfluss hat. Somit kann es oberhalb dieser Dotierungskonzentration vernachlässigt werden.

8.1.3 N@C₆₀@NCL-SWNT

Die Simulation des bereits vor dieser Arbeit aufgenommenen Spektrums der Probe von N@C₆₀@NCL-SWNT dient als Vergleichsreferenz für die Spektren der neu präparierten Peapod-Proben. Die Simulation wird genauso wie die von N@C₆₀@SWNT (500 ppm) durchgeführt. Der g -Wert von N@C₆₀@SWNT wird auf 2.003 festgelegt und die ¹⁴N-Hyperfeinkopplung zu 15.85 MHz bestimmt. Eine Nullfeldaufspaltung kann aufgrund des sehr schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht bestimmt werden. Auch die Linienbreite ist sehr schwer zu bestimmen und wird mit 0.1 mT (FWHH) simuliert.

Das Untergrundsignal ist sehr dominant. Der g -Wert beträgt 2.0034, die Linienbreite unterliegt einer Gauß-Verteilung mit einem Maximum bei 0.5 mT und einer Verteilungsbreite von 0.3 mT und ist somit deutlich schmaler als das entsprechende Signal der in dieser Arbeit hergestellten Proben. Auch hier wird eine untere Grenze der Linienbreite bei 0.2 mT angenommen.

Die beiden simulierten Signale werden im Verhältnis 1.5:98.5 addiert und sind in Abbildung 8.5 auf Seite 114 in der gleichen Weise wie die vorherigen Simulationen dargestellt.

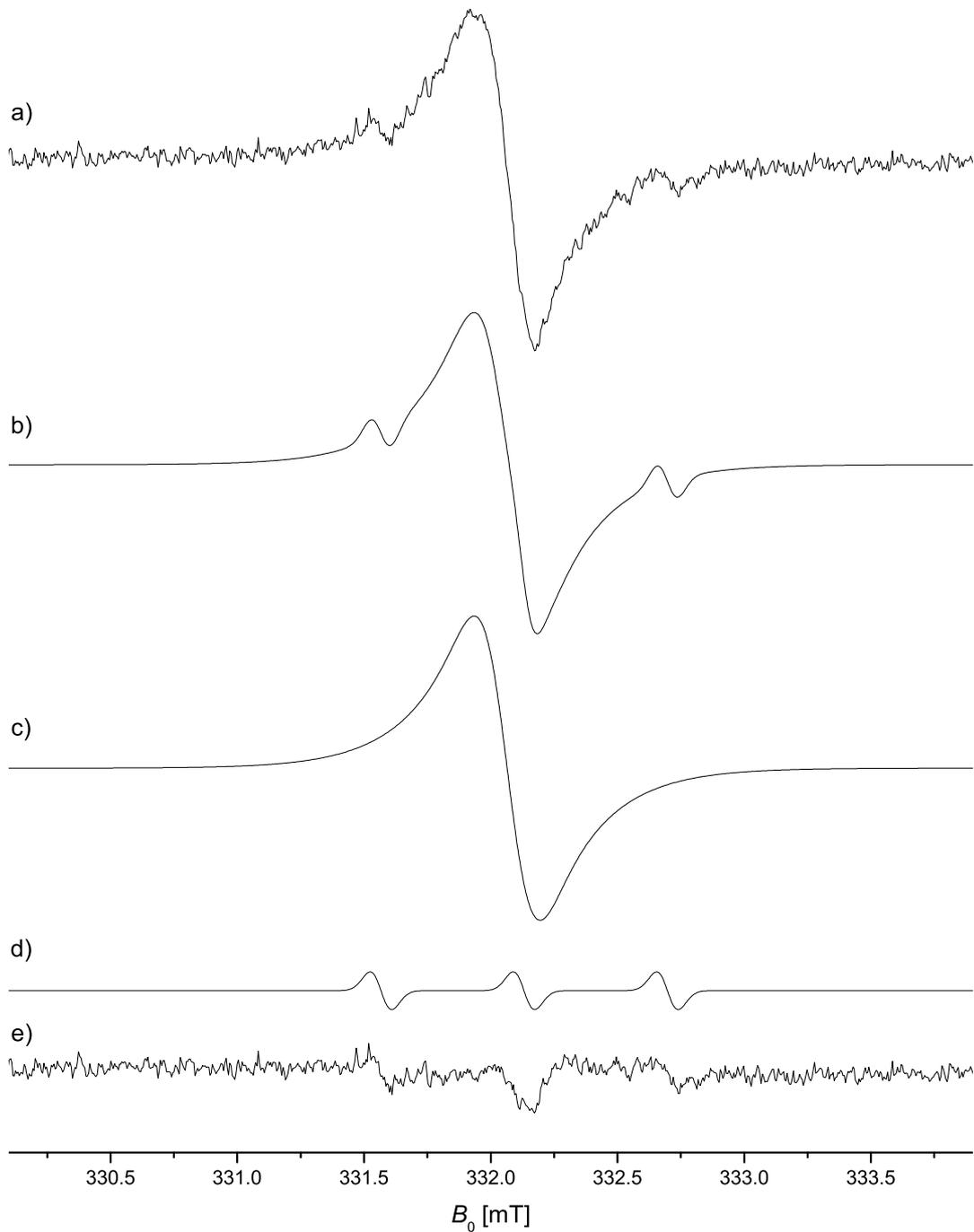


Abbildung 8.5: Simulation des EPR-Spektrums von $N@C_{60}@NCL-SWNT$ bei einer Mikrowellenfrequenz von 9.311 GHz. a) Experiment, b) Simulation des gesamten Signals, c) simuliertes Untergrundsignal, d) simuliertes Spektrum von $N@C_{60}@SWNT$, e) experimentelles Spektrum mit subtrahierter Simulation des Untergrundsignals.

8.2 Endohedrale Fullerene

Die Spektren der endohedralen Fullerene werden in den beiden verschiedenen Anreicherungsstufen simuliert, um die Linienbreiten mit denen der Peapod-Spektren quantitativ vergleichen zu können. Als Initialparameter werden für $N@C_{60}$ ein g -Wert von 2.003 und eine ^{14}N -Hyperfeinkopplungskonstante von 15.85 MHz gewählt. Für $N@C_{70}$ ergeben sich die entsprechenden Größen zu 2.0029 bzw. 15.2 MHz. Die Linienbreite von $N@C_{60}$ mit einer Dotierungskonzentration von 500 ppm beträgt 0.0065 mT und erhöht sich bei einer Konzentration von 0.5 % auf einen Wert von 0.085 mT. Bei $N@C_{70}$ ergeben sich Breiten von 0.014 mT für einen Dotierungsgrad von 1000 ppm bzw. 0.36 mT für eine Konzentration von 4 %.

Bei der Betrachtung der Spektren in den Abbildungen 8.6 und 8.7 auf den Seiten 116f zeigt sich, dass besonders bei den hohen Linienbreiten die Linienform nicht mehr vollständig simuliert werden kann. An den Rändern der einzelnen Signale zeigt sich bei den experimentellen Spektren ein deutlich langsamerer Abfall der Intensität, obwohl die Peak-to-Peak-Abstände mit der Simulation übereinstimmen. Dieser Effekt zeigt sich ebenfalls bei den Simulationen der Peapod-Spektren und ist wahrscheinlich durch eine breite Verteilung der dipolaren Wechselwirkung der endohedralen Fullerene im Festkörper verursacht, welche in [99] beschrieben wird.

8.3 Zusammenfassung

Die Betrachtung der simulierten Spektren in den Abbildungen 8.1 bis 8.4 zeigt eine gute Konsistenz des angenommenen Modells. Weder die Breite noch die Intensität des Untergrundsignals ist abhängig von der Art der eingelagerten Fullerene. Somit kann dieses Signal auf die Nanotubes zurückgeführt werden. Der relative Dotierungsgrad der beiden nieder angereicherten Peapods $N@C_{60}@SWNT$ (500 ppm) und $N@C_{70}@SWNT$ (1000 ppm) bestätigt sich durch die Simulation. Die Übereinstimmung des Nanotube-Untergrundsignals mit dessen Simulation zeigt sich indirekt in der guten Übereinstimmung der vom simulierten Untergrundsignal bereinigten Spektren mit der Simulation des reinen ^{14}N -Triplets.

Die Linienform sowohl der Peapods als auch der endohedralen Fullerene kann nicht exakt simuliert werden. Möglicherweise muss dazu ebenfalls eine Gauß-Verteilung der Linienbreiten angenommen werden. Wahrscheinlicher ist allerdings, dass dipolare Kopplungen explizit über eine bestimmte Festkörper-Matrix der entsprechenden Verbindung mit der jeweiligen Dotierungskonzentration berechnet werden müssen.

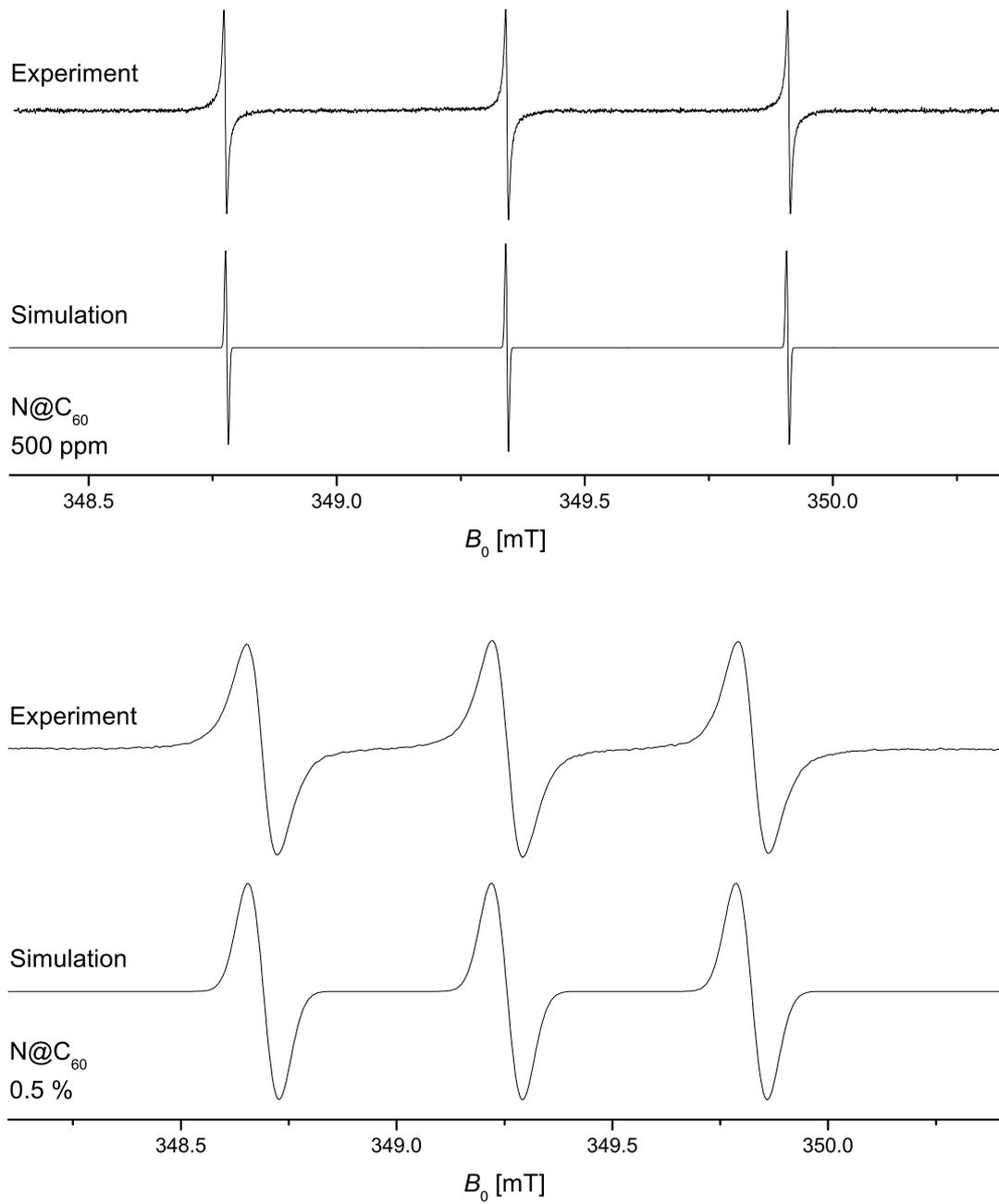


Abbildung 8.6: Simulation der EPR-Spektren von N@C₆₀ mit einer Dotierungskonzentration von 500 ppm (*oben*) und 0.5 % (*unten*).

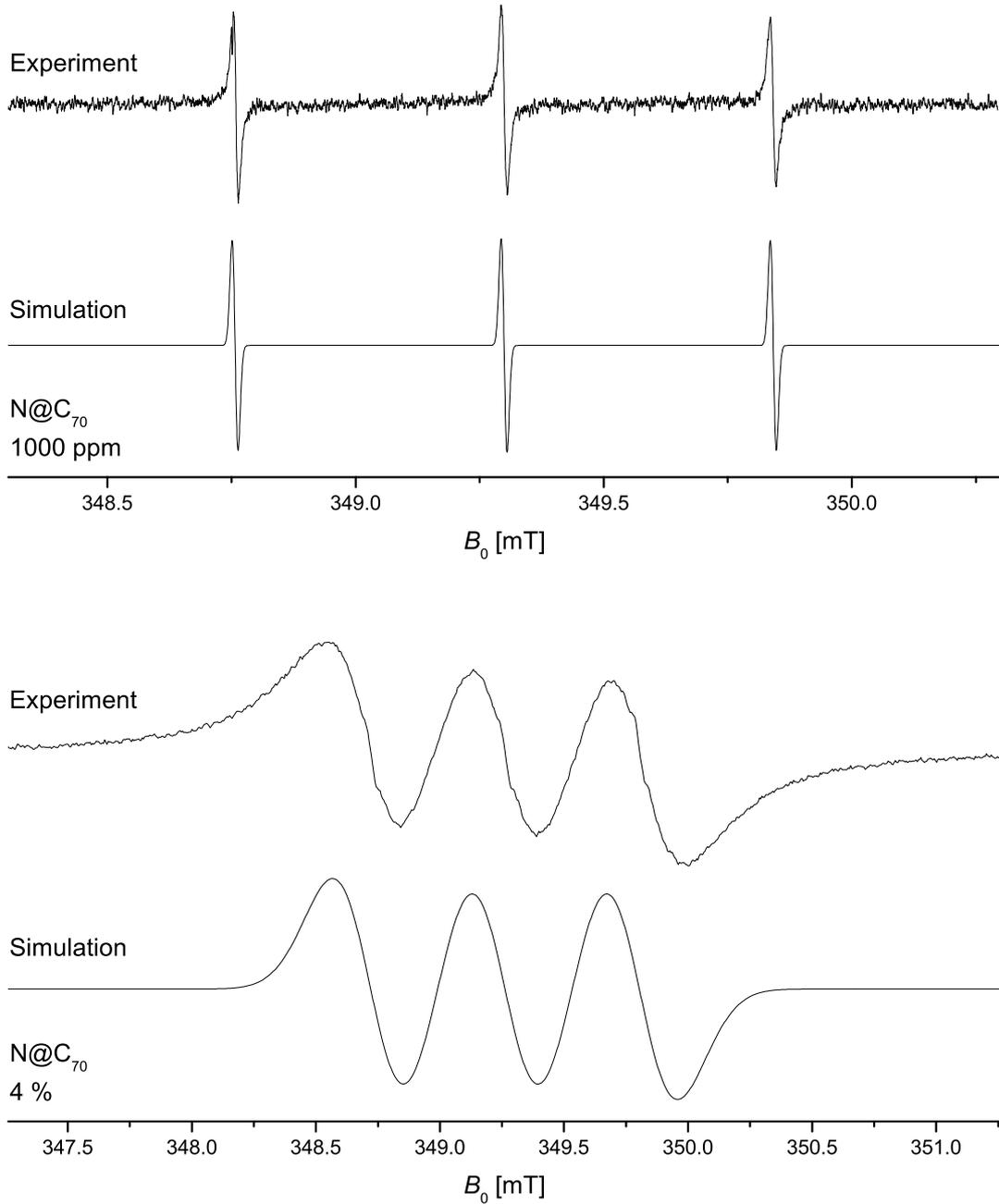


Abbildung 8.7: Simulation der EPR-Spektren von N@C₇₀ mit einer Dotierungskonzentration von 1000 ppm (*oben*) und 4 % (*unten*).

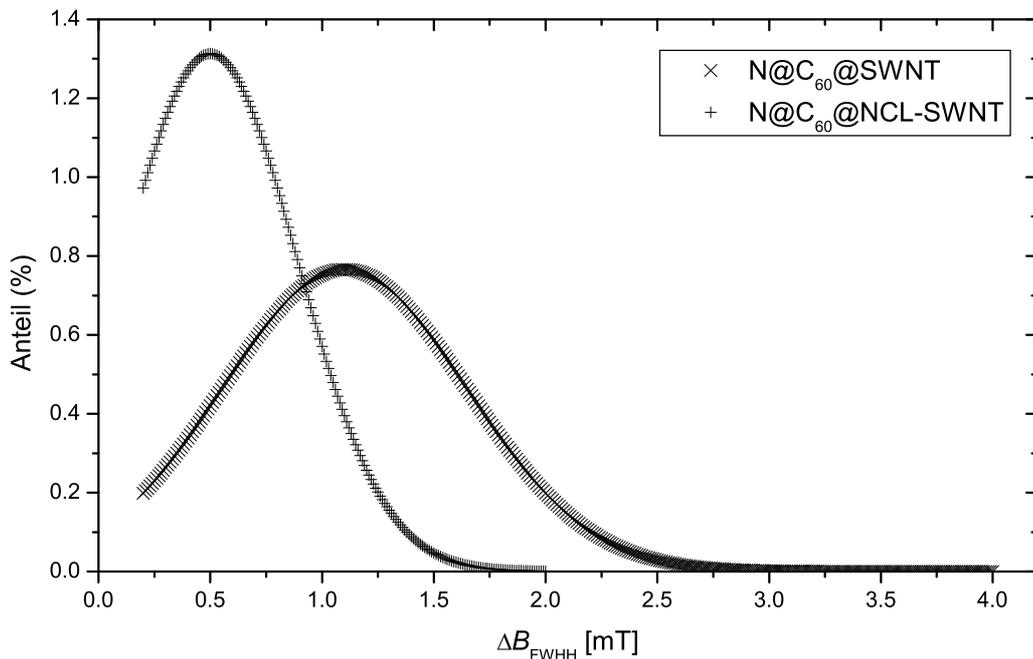


Abbildung 8.8: Linienbreitenverteilung des Nanotube-Untergrundsignals bei den Simulationen von N@C₆₀@SWNT (500 ppm) und N@C₆₀@NCL-SWNT.

Dies ist für N@C₆₀ in verschiedenen Anreicherungsstufen in [99] veröffentlicht.

Der Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit präparierten Proben und der Probe von N@C₆₀@NCL-SWNT lässt einige Unterschiede deutlich werden: die geringere Linienbreite des Untergrundsignals, die deutliche Dominanz des Untergrundsignals sowie die etwas höhere Linienbreite des ¹⁴N-Signals von 0.1 mT. Letztere ist höchstwahrscheinlich durch die hohe Modulationsamplitude von ebenfalls 0.1 mT verursacht. Die bei der Simulation angenommene Linienbreitenverteilung des Untergrundsignals für die beiden verschiedenen Nanotube-Materialien ist in Abbildung 8.8 dargestellt.

9 Diskussion

Der Erfolg bei der Aufreinigung des ursprünglichen Nanotube-Materials zeigt sich hauptsächlich an der Füllbarkeit des erhaltenen Materials mit N@C₆₀ sowie an den EPR-spektroskopischen Beobachtungen. Neben der grundsätzlichen Füllbarkeit wurde vor allem auf eine mögliche Reduktion des Paramagnetismus des aufgereinigten Nanotube-Materials Wert gelegt. Beides konnte mit der in dieser Arbeit entwickelten Aufreinigungsprozedur erreicht werden. Das Scheitern der anderen durchgeführten Ansätze, vor allem mit nassoxidativen Prozessen kann mehrere Gründe haben. So berichten Graupner *et al.* von der Interkalation von Brønsted-Säuren, besonders HNO₃, in Nanotube-Bündel. Diese Interkalation konnte allerdings durch Erhitzen im Vakuum wieder rückgängig gemacht werden [85]. Andere Untersuchungen zeigen eine starke Schädigung der SWNTs durch Erhitzen in Salpetersäure, was bis zu einer Amorphisierung des Kohlenstoffs führen kann [81]. Zusätzlich führt nassoxidative Behandlung zu einer hochgradigen Funktionalisierung der Röhrenwände und -enden mit Carboxyl-Gruppen [100]. Diese beiden Effekte können zu einer Degeneration von Nanotubes führen. Allerdings sollte die Hochtemperatur-Behandlung im Vakuum sowohl die eingelagerten Säure-Moleküle entfernen als auch die Nanotubes defunktionalisieren. Da die Gasphasen-Füllung solch behandelte Nanotubes mit Fullerenen aus der Gasphase scheinbar kein Problem darstellt, kann davon ausgegangen werden, dass der entsprechende Flüssig-Phasen-Prozess deutlich empfindlicher auf Störungen der Nanotubes reagiert. Ein Mechanismus geht von einer Abscheidung der Fulleren-Käfige aus der ethanolischen Lösung auf die Oberfläche der Nanotubes aus. Dort findet eine Oberflächendiffusion statt, bis eine entsprechende Öffnung in den Nanotubes das Eindringen der Fullerene in die Kapillare ermöglicht. Dabei ist eine möglichst geringe Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem Nanotube und dem Fulleren nötig, um die attraktive Wechselwirkung zwischen den beiden letztgenannten zu bevorzugen [69]. Möglicherweise führt nun eine größere Polarität der Nanotubes infolge von Dotierung oder Funktionalisierung zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen Nanotube und Lösungsmittel, was zu einer Solvatisierung führt. Dadurch wäre die Abscheidung der Fullerene auf die Nanotubes gestört. Da

die Funktionalisierung bevorzugt an den Löchern oder geöffneten Enden der Nanotubes vorliegt, sollte sich auch an diesen Stellen eine besonders hohe Affinität zum Lösungsmittel zeigen, wodurch ein Eindringen der Fullerene verhindert wird. Zusätzlich bildet sich durch die die Seitenwand-Funktionalisierung ein stark verzweigtes, für Fullerene schwer zugängliches Netzwerk von Nanotubes aus [101].

Die verwendete luftoxidative Behandlung führt dagegen nur wenige funktionelle Gruppen an den geöffneten Enden der Nanotubes ein, die Wände bleiben weitestgehend intakt. Dadurch bilden sich stark agglomerierte lineare Bündel von geöffneten Nanotubes [101]. Diese Beobachtung widerspricht der von Hirahara *et al.*, die davon ausgehen, dass während der Luftoxidation in den Wänden der Nanotubes gebildete Löcher für die Füllung mit Fullerenen notwendig sind [87]. Die luftoxidative Behandlung führt weiterhin zu einer selektiven Zerstörung von Nanotubes kleineren Durchmessers [101]. Dies sollte aber keinen allzu großen Nachteil bedeuten, da bisher C_{60} nur in Nanotubes mit einem Durchmesser von größer als 1.3 nm beobachtet werden konnte. Dieser Befund wird auch durch DFT-Rechnungen gestützt, die nur bei Nanotubes mit einem Durchmesser größer als 1.28 nm exotherme Einlagerungsreaktionen ergeben [102].

Die hohe magnetische Suszeptibilität der Nanotube-Proben, welche sich in der großen Intensität des breiten EPR-Signals bemerkbar macht, kann mit hoher Sicherheit den metallischen Nanopartikeln zugesprochen werden. Magnetische Eigenschaften, besonders Austausch-Wechselwirkungen wie Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus oder Superparamagnetismus können sich mit Reduktion des Partikeldurchmessers in den Nanometer-Bereich deutlich von den Eigenschaften der Bulk-Phase unterscheiden [95, 103–106]. Diese Eigenschaften können sich in einer sehr hohen Linienbreite oder einem ungewöhnlichen Temperaturverhalten auswirken [89, 92]. Dieselben Beobachten werden auch bei den hier untersuchten Nanotube-Proben gemacht.

In der Diskussion des Erfolges der Aufreinigung der Nanotubes stellt sich auch die Frage, ob der verbleibende Anteil des metallischen Katalysators durch dessen sehr hohe magnetische Suszeptibilität einen Einfluss auf die EPR-Spektren der eingelagerten endohedralen Fullerene besitzt. Der größte Teil des Katalysators kann zwar durch die Säure-Behandlung aufgelöst werden, allerdings verbleibt ein signifikanter Rest. Untersuchungen mittels Photoelektronen-Spektroskopie haben gezeigt, dass ein Teil der Katalysator-Nanopartikel aus Ni/Y in ursprünglichen Nanotube-Proben von einer Metalloxid- oder -carbid-Schicht umgeben ist. Dieser Anteil lässt

sich durch eine Ultraschallbehandlung in konzentrierter Säure relativ leicht entfernen. Ein anderer Teil der Nanopartikel ist allerdings von einer Schicht turbostratischen Graphits umgeben, der den Zugang der Säure zum Metall verhindert [107]. Zur Entfernung dieser Partikel muss die graphitische Schicht zerstört werden, was bereits durch die Anwendung von Mikrowellenstrahlung zur selektiven Erwärmung der Metallpartikel realisiert werden konnte [108]. Die Herkunft des schmalen EPR-Signals der Nanotubes um $g = 2$ kann noch nicht definitiv erklärt werden. Hier sind noch weitere Untersuchungen notwendig.

Die Ursache der stark elektrisch dämpfenden Eigenschaften der Fulleren-Peapods ist ebenfalls noch nicht bekannt. Hier fällt vor allem der große Unterschied zu den dielektrischen Eigenschaften der leeren Nanotubes auf, die zwar auch dämpfend wirken, aber ein kritisches Koppeln des Resonators erlauben. Sowohl theoretische als auch experimentelle Untersuchungen zeigen, dass Peapods gegenüber Nanotubes deutlich andere elektrische Eigenschaften besitzen. So bilden die Bänder der Nanotubes und die Orbitale der Fullerene Hybridbänder aus [109, 110]. Okada *et al.* berichten, dass Fulleren-Peapods eindimensionale Metalle mit Trägern sowohl auf der Nanotube-Wand als auch in der Kette der C_{60} -Moleküle darstellen [102], was allerdings von Dubay und Kresse möglicherweise widerlegt wird [111]. Andere Untersuchungen ergeben eine p -Dotierung der Nanotube-Bänder durch die Einlagerung von Fullerenen [112]. Auch eine leichte Reduktion der Fulleren-Fulleren-Abstände im Peapod im Vergleich zur dichtesten Kugelpackung im Kristall deuten auf einen Ladungstransfer hin [87]. Alle diese Beobachtungen führen zu einer deutlich erhöhten Leitfähigkeit der Peapods im Vergleich zu ungefüllten Nanotubes.

Die erfolgreiche Füllung der Nanotubes mit endohedralen Fullerenen kann durch EPR-Untersuchungen bestätigt werden. Die Änderungen in den Spektren der Peapods im Vergleich zu den ursprünglichen endohedralen Fullerenen sind deutlich. Auch konnte bei vorherigen, vermutlich nicht erfolgreichen Füllungen keinerlei EPR-Signal von endohedralen Fullerenen nach dem Waschen des Nanotube-Materials mit Toluol festgestellt werden. Somit kann ein Verbleiben von Fullerenen außerhalb der Nanotubes in den untersuchten Proben ausgeschlossen werden. Sowohl die Aufreinigungs- als auch die Füllprozedur sind reproduzierbar. In jedem einzelnen Versuch werden identische EPR-Spektren (bei gleichem Fulleren-Ausgangsmaterial) erhalten. Leider können bisher keine Peapods mittels TEM definitiv beobachtet werden. Die Gründe hierfür können vielfältig sein. Die Proben sind relativ schlecht dispergiert, wodurch keine einzelnen Nanotubes vorliegen. Vielmehr sind alle Nanotubes in größeren

Bündeln angeordnet, was die Identifizierung einzelner Nanotubes und Fullereine erschwert. Smith *et al.* berichten von einer Koaleszenz der Fullereine zu doppelwandigen Nanoröhren durch die Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl [61, 113]. Da die Belichtungszeit der TEM-Aufnahmen in der Zeitskala von Sekunden liegt, können Bewegungen der Fullereine unterhalb dieser Zeitskala zu einer Verzerrung des Abbildes oder sogar ganz zu dessen Verschwinden führen. Auch wird von Sprüngen der Fullereine innerhalb des Nanotubes durch Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl berichtet [61].

Die Unterschiede in den EPR-Spektren von den ursprünglichen endohedralen Fullerenen und den Fullerenen innerhalb der Nanotubes liegen vor allem in einer Änderung der Linienbreite. Diese können durch homogene und durch inhomogene Verbreiterung hervorgerufen werden. Durch Betrachtung der gemessenen Phasengedächtniszeiten kann die homogene Verbreiterung auf etwa 0.02 bis 0.1 mT für N@C₆₀@SWNT mit der Dotierungskonzentration von 0.5 % sowie etwa 0.01 bis 0.04 mT im Falle von N@C₇₀@SWNT mit dem Dotierungsgrad 4 % geschätzt werden. Erstaunlicherweise ist hierbei die homogene Linienbreite für das im Vergleich zu N@C₇₀@SWNT niedriger angereicherte N@C₆₀@SWNT deutlich größer, obwohl aufgrund niedrigerer Spin-Konzentration Spin-Spin-Wechselwirkungen eine kleinere Rolle spielen sollten. Diese Befunde decken sich mit den Linienbreiten der cw-Spektren. Dabei nimmt die Linienbreite von N@C₆₀ (0.5 %) während dem Füllen in Nanotubes zu, während sie für N@C₇₀ (4 %) abnimmt. Dieser Effekt ließe sich mit einer stärkeren elektronischen Wechselwirkung zwischen C₆₀ und Nanotube als zwischen C₇₀ und Nanotube erklären. Auch die Koaleszenz von C₆₀ innerhalb SWNTs zu doppelwandigen Nanotubes bei höheren Temperaturen [65] findet nicht entsprechend bei C₇₀-Peapods statt und deutet auf eine stärkere elektronische Wechselwirkung zwischen den eingelagerten Fullerenen hin. Desweiteren kann eine Kopplung zu den paramagnetischen Zentren des metallischen Katalysators und der Nanotubes zu einer homogenen und inhomogenen Linienverbreiterung führen. Ein weiterer Effekt zeigt sich leider nur bei N@C₆₀@SWNT mit der Dotierungskonzentration von 500 ppm. Hier ist eine Aufspaltung jeder Hyperfeinlinie des ¹⁴N-Tripletts als Schulter der Linien zu erkennen. Diese Aufspaltung kann durch eine Fein- oder eine weitere Hyperfein-Wechselwirkung, z.B. mit ¹³C erfolgen. Anzunehmen ist hierbei eine Nullfeldaufspaltung, die durch Verzerrung des C₆₀-Käfigs hervorgerufen wird. Zum Vergleich wird bei einer Verzerrung des Fullerenkäfigs durch exohedrale Funktionalisierung z.B. beim Dimer N@C₆₀-C₆₀ ein Nullfeldaufspaltungsparameter $D = 13.4$ MHz ge-

messen; C_{70} besitzt durch die intrinsische ellipsoide Verzerrung des Käfigs einen entsprechenden Parameter der Größe $D = -2.3$ MHz [114]. Auch von einer Bildung von C_{60} -Paaren innerhalb von Peapods wird berichtet [61, 97]. Eine solche der Peierls-Verzerrung ähnliche Paarbildung könnte durch elektronische Wechselwirkungen hervorgerufen werden und ebenso zu einer Verzerrung des Fulleren-Käfigs führen.

Zur Diskussion der Mechanismen der Spin-Gitter-Relaxation in Peapods müssen zunächst die vielfältigen Bewegungsmöglichkeiten der Fullerene in Nanotubes betrachtet werden. TEM-Untersuchungen zeigen ein Springen der Fullerene innerhalb der Nanotubes [61]. Dabei ist allerdings noch nicht geklärt, ob diese Sprünge nur durch die Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl stattfinden oder auch ohne diese äußere Störung auftreten. Bei nur teilweise gefüllten Röhren liegt die Zeitspanne zwischen diesen Sprüngen im Sekundenmaßstab. Die Sprünge können mehrere Nanometer weit sein. In vollständig gefüllten Nanotubes wird dagegen über eine kontinuierliche, langsamere Bewegung berichtet [115]. Untersuchungen zur Wärmeleitfähigkeit von Fulleren-Peapods zeigen erheblich höhere Werte als für leere Nanotubes. Diese Beobachtung wird durch eine niederfrequente radiale Schwingungskopplung zwischen Nanotube-Wand und Fulleren sowie durch Fulleren-Fulleren-Kollisionen gedeutet [116]. Die Rotation von C_{60} konnte bisher nicht direkt untersucht werden. Indirekte Messungen an Metallofullerenen zeigen auch eine nicht kontinuierliche Rotationsbewegung mit diskreten Orientierungen [68, 115]. Auch hier ist allerdings unklar, ob dieser Effekt durch das Dipolmoment der Metallofullerene ausgelöst wird oder ob er auch bei Fullerenen ohne Dipolmoment auftritt. Die Orientierung von C_{70} in SWNTs wird widersprüchlich beschrieben. Hirahara *et al.* berichten von einer willkürlichen Orientierung von C_{70} -Käfigen, die nicht rotieren [87]. Kataura *et al.* dagegen finden C_{70} sowohl in einer stehenden, als auch in einer liegenden Orientierung, je nach Durchmesser des Nanotubes. In der stehenden Orientierung kommt es bei höheren Temperaturen zu librationsähnlichen Bewegungen, aber nicht zu einer freien Rotation [97].

Werden alle diese Bewegungsmoden zusammengefasst, ergeben sich mehrere Möglichkeiten der Spin-Gitter-Relaxation. Fluktuationen in der Nullfeldaufspaltung aufgrund von Deformationen des Fulleren-Käfigs durch Stöße oder Schwingungen bieten einen effektiven Spin-Relaxationsmechanismus [117]. Solche Deformationen können durch Kollisionen zwischen den Fullerenen und den Nanotube-Wänden und zwischen Fullerenen untereinander ausgelöst werden. Desweiteren kann eine periodische De-

formation des Fullerenkäfigs durch eine Kopplung mit der radialen Schwingung des Nanotubes induziert werden. In Kombination mit der festgestellten Temperaturaktivierung des Relaxationsmechanismus scheinen Sprungprozesse der Fullerene im Nanotube eine größere Rolle zu spielen. Smith *et al.* deuten die Aktivierungsenergie eines solchen Sprunges als Summe aller van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Fulleren und Nanotube-Wand, wobei die entsprechende Wechselwirkung zweier C-Atome in der Größenordnung von 10 meV liegt [61]. Die bestimmten Aktivierungsenergien von etwa 100 meV liegen somit in der zu erwartenden Größenordnung, wenn mehrere dieser Wechselwirkungen über den gesamten Umfang des Fulleren berücksichtigt werden.

10 Zusammenfassung

Die Zielsetzung dieser Arbeit, endohedral paramagnetisch dotierte Kohlenstoff-Nanoröhren zu präparieren und diese EPR-spektroskopisch zu untersuchen wurde erfüllt. Dabei konnte das Verhältnis des EPR-Signals des endohedralen Fullerenes zu dem des „Untergrundsignals“ der Nanotubes in doppelter Hinsicht im Vergleich zu früheren Arbeiten verbessert werden: es wurden die absolute Intensität des Untergrundsignals im Verhältnis zu dem ^{14}N -EPR-Signal um den Faktor 10 verringert, zusätzlich wurden höher angereicherte endohedrale Fullerene zum Füllen der Peapods verwendet. So konnte der Anteil des Signals des endohedralen Fullerenes am gesamten gemessenen EPR-Signal auf bis zu 93 % erhöht werden.

Die Zusammensetzung des ursprünglichen Nanotube-Materials wurde durch thermogravimetrische Analyse bestimmt und ein Aufreinigungsverfahren entwickelt, durch welches in flüssiger Phase füllbare Fullerene erhalten wurden. Die Aufreinigung der Nanotubes wurde sowohl EPR-spektroskopisch als auch durch TEM-Messungen verfolgt und Abschätzungen über die Reinheit dieses Materials getroffen. Die Füllung der Nanotubes mit Fullerenen konnte nicht direkt durch TEM-Messungen bestätigt werden. Es wurden EPR-Spektren aller hergestellten endohedralen Fulleren-Peapods aufgenommen und diese mit den Spektren der ursprünglichen endohedralen Fullere-ne verglichen, wozu spektrale Simulationen durchgeführt wurden. Dabei zeigen sich zum Teil erhebliche Unterschiede, die durch Symmetriereduktion durch Einführung einer Vorzugsrichtung und durch die unterschiedliche magnetische Umgebung innerhalb der Nanotubes erklärt werden. Der Gehalt an Fullerenen in Nanotubes wurde durch EPR-Spektroskopie bestimmt, wobei sich gleiche Füllungsgrade für C_{60} und C_{70} ergeben. Abschließend wurden die höher angereicherten Peapods durch temperaturabhängige Puls-EPR-Messungen untersucht. Dabei zeigt sich ein untypisches Temperaturverhalten der Spin-Gitter-Relaxation, welches durch ein Modell der Korrelation mit einem temperaturaktivierten Sprungprozess der endohedralen Fullerene im Nanotube gedeutet wird. Dabei wurde die Aktivierungsenergie des Prozesses sowie die Temperatur der maximalen Relaxationsrate ermittelt.

11 Ausblick

Die weiteren Forschungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der endohedralen Fulleren-Peapods sind sehr vielfältig. So wird sich ein Teil der zukünftigen Arbeit auf die weitere Untersuchung und Charakterisierung der hier präparierten Proben konzentrieren. So sollten weitere TEM-Untersuchungen durchgeführt werden, um die Einlagerung der Fullere in die Nanotubes sichtbar machen zu können. Denkbar wäre auch die Detektion der endohedralen Stickstoffatome mittels Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS, *electron energy loss spectroscopy*). Durch diese Methode konnten bereits die Metallatome in Gd@C₈₂@SWNT abgebildet werden [118].

Auf dem Gebiet der EPR-Spektroskopie müssen weitere Untersuchungen des temperaturabhängigen Verhaltens der endohedralen Fulleren-Peapods durchgeführt werden, da dieses stark von dem Verhalten von N@C₆₀ bzw. N@C₇₀ abweicht und noch nicht alle Effekte verstanden sind.

Desweiteren sollte versucht werden, den Paramagnetismus der Nanotubes weiter zu reduzieren, um dessen Einfluss auf die magnetische Resonanz von N@C₆₀@SWNT und N@C₇₀@SWNT sowohl verstehen als auch unterdrücken zu können. Dadurch sollten sich möglicherweise die Spin-Kohärenzzeiten im Vergleich zu denen des bisherigen Materials verlängern. Ein weiteres Ziel stellt die Füllung mit reinem diamagnetisch unverdünntem N@C₆₀ dar, dessen Anreicherung seit kurzer Zeit möglich ist und bereits in geringen Mengen gelungen ist [19,20].

Literatur

- [1] E. Zavoisky, *J. Phys. USSR* **1945**, *9*, 211.
- [2] E. Zavoisky, *J. Phys. USSR* **1946**, *10*, 197.
- [3] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B. G. Teubner Verlag, 3. Auflage, **1996**.
- [4] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [5] W. Krätschmer, K. Fostiropoulous, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 167.
- [6] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulous, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354.
- [7] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1423.
- [8] R. S. Ruoff, D. S. Tee, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3379.
- [9] G. Zhennan, Q. Jiuxin, Z. Xihuang, W. Yongqing, Z. Xing, F. Sunqi, G. Zizhao, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9615.
- [10] S. Saito, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2637.
- [11] A. Oshiyama, S. Saito, N. Hamada, Y. Miyamoto, *J. Phys. Chem. Sol.* **1992**, *53*, 1457.
- [12] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, *350*, 600.

-
- [13] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *352*, 7779.
- [14] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564.
- [15] T. Kato, S. Suzuki, K. Kikuchi, Y. Achiba, *J. Phys Chem.* **1993**, *97*, 13425.
- [16] T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrušák, W. Krätschmer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 884.
- [17] T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J.-M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1075.
- [18] J. C. Greer, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *326*, 567.
- [19] P. Jakes, K.-P. Dinse, C. Meyer, W. Harneit, A. Weidinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4080.
- [20] P. Jakes, K.-P. Dinse, C. Meyer, W. Harneit, A. Weidinger, ECS Meeting, Paris, **2003**.
- [21] B. Pietzak, *Fullerenes as Chemical Atom Traps for Nitrogen and Phosphorus*, Dissertation, Technische Universität Berlin, **1998**.
- [22] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maitra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature* **1999**, *401*, 55.
- [23] N. Weiden, H. Käss, K.-P. Dinse, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9826.
- [24] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [25] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 6234.
- [26] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 1804.
- [27] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 2204.
- [28] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603.

-
- [29] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, *363*, 605.
- [30] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, Y. Nishina, *J. Phys. Chem. Sol.* **1993**, *54*, 1849.
- [31] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **1997**, *388*, 756.
- [32] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10694.
- [33] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Escuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher, R. E. Smalley, *Science* **1996**, *273*, 483.
- [34] W. K. Maser, E. Muñoz, A. M. Benito, M. T. Martínez, G. F. De la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret, J.-L. Sauvajol, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *292*, 587.
- [35] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 471.
- [36] J.-F. Colomer, C. Stephan, C. Lefrant, T. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Kóya, A. Fonseca, C. Laurant, J. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 83.
- [37] Z. Shi, Y. Lian, F. H. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, H. Li, K. T. Yue, S.-L. Zhang, *J. Phys Chem. Solids* **2000**, *61*, 1031.
- [38] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2447.
- [39] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 106801.
- [40] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **1998**, *393*, 49.
- [41] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* **2001**, *294*, 1317.
- [42] L. Dai, W. H. Mau, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 899.
- [43] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, *Carbon* **2000**, *38*, 183.

-
- [44] Z. Liu, X. Lin, J. Y. Lee, W. Zhang, M. Han, L. M. Gan, *Langmuir* **2002**, *18*, 4054.
- [45] J. Kong, N. R. Franklin, C. H. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **2000**, *287*, 622.
- [46] H. Dai, *Phys. World* **2000**, *13*, 43.
- [47] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature* **1997**, *386*, 377.
- [48] A. Kuznetsova, J. T. Yates, Jr., J. Liu, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9590.
- [49] K. Shen, D. L. Tierney, T. Pietraß, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 165418.
- [50] M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, S. Shinkai, *J. Incl. Phenom. Macro.* **2001**, *41*, 49.
- [51] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1105.
- [52] A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1933.
- [53] P. W. Chiu, G. S. Duesberg, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3811.
- [54] P. J. Boul, J. Liu, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. H. Hauge, J. L. Margrave, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 367.
- [55] E. Menna, G. Scorrano, M. Maggini, M. Cavallaro, F. D. Negra, M. Battagliarin, R. Bozio, F. Fantinel, M. Meneghetti, *ARKIVOC* **2003**, (*xii*), 64.
- [56] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodríguez-Macías, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heyman, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, *Appl. Phys. A* **1998**, *67*, 29.
- [57] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 265.

-
- [58] J. W. Mintmire, D. H. Robertson, C. T. White, *J. Phys. Chem. Sol.* **1993**, *54*, 1835.
- [59] M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *292*, 702.
- [60] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 14013.
- [61] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *315*, 31.
- [62] P. Nikolaev, A. Thess, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *266*, 422.
- [63] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, *Nature* **1998**, *396*, 323.
- [64] B. W. Smith, D. E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 169.
- [65] S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *337*, 48.
- [66] W. Harneit, *Phys. Rev. A* **2002**, *65*, 032322.
- [67] A. Ardavan, M. Austwick, S. C. Benjamin, G. A. D. Briggs, T. J. S. Dennis, A. Ferguson, D. G. Hasko, M. Kanai, A. N. Khlobystov, B. W. Lovett, G. W. Morley, R. A. Oliver, D. G. Pettifer, K. Portyrakis, J. H. Reina, J. H. Rice, J. D. Smith, R. A. Taylor, D. A. Williams, C. Adelman, H. Mariette, R. J. Hamers, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2003**, *361*, 1473.
- [68] B. W. Smith, D. E. Luzzi, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 137.
- [69] M. Yudasaka, K. Ajima, K. Suenaga, T. Ichihashi, A. Hashimoto, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *380*, 42.
- [70] F. Simon, H. Kuzmany, H. Rauf, T. Pichler, J. Bernardi, H. Peterlik, L. Korecz, F. Fülöp, A. Jánossy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 362.
- [71] J. D. Graybeal, *Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, 1. Auflage, **1988**.
- [72] H. Haken, H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, Springer-Verlag, Berlin, 7. Auflage, **2000**.
- [73] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer-Verlag, Berlin, 4. Auflage, **2003**.

-
- [74] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Dover Publications, Mineola, New York, **1999**.
- [75] J. A. Weil, *Electron Paramagnetic Resonance – Elementary Theory and Practical Applications*, Wiley, New York, **1994**.
- [76] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [77] C. P. Poole, jr., *Electron Spin Resonance – A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, Dover Publications, Mineola, New York, 2. Auflage, **1996**.
- [78] G. Jeschke, Einführung in die EPR-Spektroskopie, Skript zur Vorlesung, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, **1998**.
- [79] R.-A. Eichel, Einführung in die moderne EPR-Spektroskopie, Vorlesung, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [80] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **1998**, *280*, 1253.
- [81] H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13838.
- [82] M. T. Martínez, M. A. Callejas, A. M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Ansón, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, W. K. Maser, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 691.
- [83] I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1157.
- [84] J. D. Saxby, S. P. Chatfield, A. J. Palmisano, A. M. Vassallo, M. A. Wilson, L. S. K. Pang, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 17.
- [85] R. Graupner, J. Abraham, A. Vencelová, T. Seyller, F. Hennrich, M. M. Kappes, A. Hirsch, L. Ley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5472.
- [86] A. Kuznetsova, D. B. Mawhinney, V. Naumenko, J. T. Y. Jr., J. Liu, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 292.

-
- [87] K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 5384.
- [88] I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang, P. A. Willis, M. J. Bronikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8297.
- [89] M. S. Seehra, A. Punnoose, P. Roy, A. Manivannan, *IEEE Trans. Magn.* **2001**, *37*, 2207.
- [90] P. Petit, E. Jouguelet, J. E. Fischer, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 9275.
- [91] F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **1955**, *98*, 349.
- [92] D. Arčon, A. Zorko, P. Cevc, A. Mrzel, M. Remškar, R. Dominko, M. Gaberšček, D. Mihailović, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 125423.
- [93] K. Nagata, A. Ishihara, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *104-107*, 1571.
- [94] A. I. Shames, E. Rozenberg, G. Gorodetsky, B. Revzin, D. Mogilyanski, J. Pelleg, I. Felner, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *203*, 259.
- [95] C. T. Hseih, W. L. Huang, J. T. Luc, *J. Phys. Chem. Sol.* **2002**, *63*, 733.
- [96] S. Wang, D. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *225*, 165.
- [97] H. Kataura, Y. Maniwa, M. Abe, A. Fujiwara, T. Kodoma, K. Kikuchi, H. Imahori, Y. Misaki, S. Suzuki, Y. Achiba, *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, 349.
- [98] S. Stoll, *Spectral Simulations in Solid-State EPR*, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, **2003**.
- [99] P. Jakes, *N. N.*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2005**, in Bearbeitung.
- [100] H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M. A. Hamon, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *345*, 25.
- [101] J. G. Wiltshire, A. N. Khlobystov, L. J. Li, S. G. Lyapin, G. A. D. Briggs, R. J. Nicholas, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 239.
- [102] S. Okada, S. Saito, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3835.

-
- [103] H. Hori, T. Teranishi, M. Taki, S. Yamada, M. Miyake, Y. Yamamoto, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 226-230, 1910.
- [104] M. S. Seehra, A. Punnoose, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 132410.
- [105] A. A. Fraerman, M. V. Sapozhnikov, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 184433.
- [106] A. Punnoose, T. Phanthavady, M. S. Seehra, N. Shah, G. P. Huffman, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 054425.
- [107] M. T. Martínez, M. A. Callejas, A. M. Benito, W. K. Maser, M. Cochet, J. M. Andrés, J. Schreiber, O. Chauvet, J. L. G. Fierro, *Chem. Commun.* **2002**, 1000.
- [108] A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. Chang, G. Chen, P. C. Eklund, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 8671.
- [109] C. L. Kane, E. J. Mele, A. T. Johnson, D. E. Luzzi, B. W. Smith, D. J. Hornbaker, A. Yazdani, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 235423.
- [110] D. J. Hornbaker, S.-J. Kahng, S. Misra, B. W. Smith, A. T. Johnson, E. J. Mele, D. E. Luzzi, A. Yazdani, *Science* **2002**, 295, 828.
- [111] O. Dubay, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 165424.
- [112] T. Shimada, T. Okazaki, R. Taniguchi, T. Sugai, H. Shinohara, K. Suenaga, Y. Ohno, S. Mizuno, S. Kishimoto, T. Mizutani, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 4067.
- [113] J. Sloan, R. E. Dunin-Borkowski, J. L. Hutchison, K. S. Coleman, V. C. Williams, J. B. Claridge, A. P. E. York, C. Xu, S. R. Bailey, G. Brown, S. Friedrichs, M. L. H. Green, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 191.
- [114] B. Goedde, M. Waiblinger, P. Jakes, N. Weiden, K.-P. Dinse, A. Weidinger, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 334, 12.
- [115] A. N. Khlobystov, K. Porfyrakis, M. Kanai, D. A. Britz, A. Ardava, H. Shinohara, T. J. S. Dennis, G. A. D. Briggs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1386.
- [116] E. González Noya, D. Srivastava, L. A. Chernozatonskii, M. Menon, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 115416.

- [117] C. Knapp, K.-P. Dinse, B. Pietzak, M. Waiblinger, A. Weidinger, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 433.
- [118] K. Suenaga, M. Tencé, C. Mory, C. Colliex, H. Kato, T. Okazaki, K. Shinohara, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, *Science* **2000**, *290*, 2280.
- [119] J. T. Frey, D. J. Doren, TubeGen 3.2, University of Delaware, Newark, **2003**.

Symbole

$\hat{1}$	Einheitsmatrix
\mathbf{a}_i	hexagonale Einheitsvektoren
a_{iso}	isotrope Hyperfeinkopplungskonstante
\hat{A}	Hyperfeinstrukturtenor
A	Hyperfeinkopplungskonstante
A	Ampere
\hat{A}'	dipolarer Hyperfeinstrukturtenor
\mathbf{B}	magnetische Flussdichte
B	magnetische Flussdichte
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
\mathbf{C}_h	chiraler Vektor
\hat{D}	Feinstrukturtenor
D	Feinstruktur-Parameter
E	Energie
E	Feinstruktur-Parameter
E_a	Aktivierungsenergie
eV	Elektronenvolt
\hat{g}	g -Matrix
g	Landéscher g -Faktor
g	Gramm
g_e	g -Wert des freien Elektrons
g_n	Kern- g -Wert
GHz	Gigahertz
\mathbf{H}	magnetische Feldstärke
\hat{H}	Hamilton-Operator
h	Stunde
Hz	Hertz
\mathbf{I}	Kernspin

I	Kernspinquantenzahl
I	Intensität
\hat{J}	Austauschwechselwirkungsoperator
J	Austauschkopplungskonstante
J	Gesamtdrehimpulsquantenzahl
K	Kelvin
kHz	Kilohertz, 10^3 Hz
kV	Kilovolt, 10^3 V
kW	Kilowatt, 10^3 W
L	Bahndrehimpulsquantenzahl
L	Liter
M	Drehmoment
M	Multiplizität
M	makroskopische Magnetisierung
M	Molmasse
M	Molar, 1 mol L^{-1}
M_0	makroskopische Magnetisierung in der Gleichgewichtslage
m	Meter
m_I	magnetische Kernspinquantenzahl
m_S	magnetische Elektronenspinquantenzahl
meV	Millielektronenvolt, 10^{-3} eV
mg	Milligramm, 10^{-3} g
MHz	Megahertz, 10^6 Hz
min	Minute
mL	Milliliter, 10^{-3} L
mm	Millimeter, 10^{-3} m
mol	Mol
ms	Millisekunde, 10^{-3} s
mT	Millitesla, 10^{-3} T
mW	Milliwatt, 10^{-3} W
mw	Mikrowelle
N	Anzahl
nm	Nanometer, 10^{-9} m
ns	Nanosekunden, 10^{-9} s
P	Übergangswahrscheinlichkeit

P	Pascal
pm	Pikometer, 10^{-12} m
ppm	Teile pro Million
\hat{Q}	Kern-Quadrupol-Wechselwirkungstensor
Q	Kern-Quadrupol-Wechselwirkungskonstante
\mathbf{r}	Abstandsvektor
r	Abstand
\mathbf{S}	Elektronenspin
\mathbf{S}	Drehimpuls
\hat{S}	Spin-Operator
S	Elektronenspinquantenzahl
s	Sekunde
T	Temperatur
T	Zeitspanne
T	Tesla
t	Zeit
T_1	longitudinale Relaxationszeitkonstante
T_2	effektive transversale Relaxationszeitkonstante
T_2^*	transversale Relaxationszeitkonstante
T_m	Phasengedächtniszeit
T_S	Spin-Temperatur
TPa	Terapascal, 10^9 P
V	Volt
W	Watt
x	Achse im Labor-Koordinatensystem
x'	Achse im rotierenden Koordinatensystem
y	Achse im Labor-Koordinatensystem
y'	Achse im rotierenden Koordinatensystem
z	Achse im Labor-Koordinatensystem
α	Elektronenspinzustandsfunktion
β	Elektronenspinzustandsfunktion
γ	magnetogyrisches Verhältnis
γ_n	kernmagnetogyrisches Verhältnis
Δ	Differenz
δ	Differenz

Δg	Anisotropie
φ	Eulerscher Winkel
η	Asymmetrie
$\boldsymbol{\mu}$	magnetisches Moment
$\boldsymbol{\mu}_e$	magnetisches Elektronenmoment
$\boldsymbol{\mu}_I$	magnetisches Kernmoment
μA	Mikroampere, 10^{-6} A
μg	Mikrogramm, 10^{-6} g
μL	Mikroliter, 10^{-6} L
μm	Mikrometer, 10^{-6} m
μW	Mikrowatt, 10^{-6} W
ν	Frequenz
Ψ	Wellenfunktion
τ	Zeitspanne
τ_0	Hochtemperatur-Limit der Korrelationszeit
τ_c	Korrelationszeit
θ	chiraler Winkel
ϑ	Eulerscher Winkel
Ω	Resonanzoffset
$\boldsymbol{\omega}$	Kreisfrequenz
ω	Kreisfrequenz
ω_1	Nutationsfrequenz
ω_I	Kern-Larmorfrequenz
$\boldsymbol{\omega}_L$	Elektronen-Larmorfrequenz
ω_L	Elektronen-Larmorfrequenz

Abkürzungen

a.u.	a rbitrary u nits, willkürliche Einheiten
abs.	absolut
AP-SWNT	a s-produced s ingle w all n anotube, ursprüngliche einwandige Nanoröhre
cw	c ontinuous w ave
Dip	dipolar
DTA	d ifferentielle T hermo a nalyse
DTG	d ifferentielle t hermogravimetrische Analyse
DWNT	d ouble w all n anotube, Doppelwandige Nanoröhre
EELS	e lectron e nergy l oss s pectroscopy, Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie
eff	effektiv
ENDOR	e lectron n uclear d ouble r esonance
EPR	e lectron p aramagnetic r esonance, Elektronen Paramagnetische Resonanz
ESEEM	e lectron s pin e cho e nvelope m odulation
ESR	e lectron s pin r esonance, Elektronen Spin Resonanz
<i>et al.</i>	und andere
exch	e xchange, Austausch
EZ	e lectron z eeman, Elektron-Zeeman
FID	f ree i nduction d ecay
FS	f ine s tructure, Feinstruktur
FWHH	f ull w idth at h alf h eight, Linienbreite bei halber Höhe des Signals
HFS	h yperfine s tructure, Hyperfeinstruktur
HT	H ochtemperatur
iso	isotrop
HPLC	h igh p erformance l iquid c hromatography, Hochleistungs-Flüssigchromatographie

IPR	i solated p entagon r ule, Regel isolierter Fünfringe
max	Maximum
min	Minimum
MWNT	m ulti w all n anotube, Mehrwandige Nanoröhre
NCL-SWNT	einwandige Nanoröhre des Herstellers NanoCarbLabs
NMR	n uclear m agnetic r esonance, Kernmagnetische Resonanz
NQ	n uclear q uadrupole, Kern-Quadrupol
NZ	n uclear z eeman, Kern-Zeeman
o-SWNT	o pened s ingle w all n anotube, aufgereinigte und geöffnete einwandige Nanoröhre
p.a.	zur Analyse
PID	p roportional i ntegral d erivative
PP	P eak-to- P eak
PTFE	P olytetrafluorethylen
puriss.	reinst
res	R esonanz
SWNT	s ingle w all n anotube, einwandige Nanoröhre
TE	t ransversal e lektrisch
TEM	t ransmission e lectron m icroscopy, Transmissionselektronenmikroskopie
TG	t hermogravimetrische Analyse
TPO	t emperatur p rogrammierte O xidation
TWT	t ravelling w ave t ube amplifier, Wanderfeldröhrenverstärker
ZFS	z ero f ield s plitting, Nullfeldaufspaltung
	parallel
⊥	senkrecht

Physikalische Konstanten

e	Euler-Zahl	$e = 2.718281828\dots$
e	Elementarladung	$e = 1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum	$\hbar = 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
k_B	Boltzmann-Konstante	$k_B = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
m_e	Masse des Elektrons	$m_e = 9.10939 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
μ_0	Permeabilität des Vakuums	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ J s}^2 \text{ C}^{-2} \text{ m}^{-1}$
μ_B	Bohrsches Magneton	$\mu_B = 2.27402 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
μ_n	Kernmagneton	$\mu_n = 5.05079 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$
π	Kreiszahl	$\pi = 3.141592654\dots$

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich den zahlreichen Personen danken, die mich während der gesamten Dauer der Erstellung dieser Arbeit mit Rat und Tat unterstützt haben. Dabei bin ich sowohl für die Hilfe in Fachfragen, als auch für die dauernde moralische Stütze dankbar.

Mein Dank gilt im Besonderen ...

Prof. Dr. K.-P. Dinse für die sehr gute Leitung während der gesamten Dauer dieser Arbeit sowie für viele hilfreiche und anregende Diskussionen,

Dipl.-Ing Armin Gembus für die sehr gute Betreuung und für die Einführung sowohl in die Puls-EPR-Spektroskopie als auch in das Gebiet der endohedralen Fullereene,

Dr. Rüdiger-A. Eichel für die ebenfalls sehr gute Betreuung und Hilfe bei jeglichen Fragen und Problemen,

Dr. Norbert Weiden für die Unterstützung bei Puls-EPR-Experimenten,

Dipl.-Ing. Peter Jakes für zahlreiche äußerst anregende Diskussionen und Hilfestellungen bezüglich endohedraler Fullereene,

Dipl.-Ing. Elvir Ramić und Dipl. Phys. Hrvoje Meštrić für zahlreiche Hilfestellungen rund um die EPR-Spektroskopie,

Dipl. geol. Ulla Henkes für die Hilfe bei jeglichen organisatorischen Problemen,

Dr. Ralf Theissmann für die Aufnahme der TEM-Bilder,

Dipl.-Ing. Holger Wiederhold für die Durchführung der TG-Messungen,

Dr. Burkhard Endeward für die Aufnahme der S-Band EPR-Spektren in Frankfurt am Main,

Jeffrey T. Frey für die Bereitstellung des Programmes TubeGen, mit dem die meisten der in dieser Arbeit abgebildeten Strukturen von Nanotubes erzeugt wurden [119],

meinen Eltern Helmut und Birgitt für die Unterstützung während des gesamten Studiums.

Desweiteren möchte ich allen danken, die nicht namentlich erwähnt wurden, aber trotzdem ihren Anteil an dieser Arbeit geleistet haben.

Eidstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ausgeführt habe.

Darmstadt, den 9. Februar 2005