

Zeitaufgelöste Elektronen-paramagnetische- Resonanzspektroskopie an modifizierten Fullerenen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs

genehmigte
Dissertation

eingereicht von
Dipl.-Ing. Andrea Gruß, geb. Gangl

aus Bensheim

Berichterstatter:	Prof. Dr. Klaus-Peter Dinse
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. Hans-Jörg Lindner
Tag der Einreichung:	14. Oktober 1999
Tag der mündlichen Prüfung:	29. November 1999

Darmstadt 1999

D 17

*Für
Maren.*

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung – Fullerene und ihre Derivate	1
2 Grundlagen der Elektronen-paramagnetischen Resonanzspektroskopie	4
2.1 Die Zeeman-Aufspaltung	4
2.2 Die Hyperfeinaufspaltung	5
2.2.1 Die isotrope Hyperfeinaufspaltung	5
2.2.2 Die anisotrope Hyperfeinaufspaltung	7
2.3 Die Nullfeldaufspaltung	9
2.4 Spin-Relaxations-Prozesse	13
2.4.1 Grundlagen der Relaxationstheorie	13
2.4.2 Relaxationsbeiträge durch fluktuierende Nullfeldaufspaltung	14
2.5 Polarisationsmechanismen	17
2.5.1 Der Triplett-Polarisationsmechanismus	17
2.5.2 Der Radikalpaar-Polarisationsmechanismus	19
3 Theoretische Methoden zur Beschreibung von Fullerenen	23
3.1 Die Rechenmethoden	23
3.2 Quantenchemische Berechnungen an Fullerenen	25
4 Die Proben	30
4.1 Das Heterofullerendimer (C ₅₉ N) ₂	30
4.2 Stickstoff-endohedrale [60]Fullerenderivate	31
4.2.1 Einbau eines Stickstoffatoms in C ₆₀	31
4.2.2 Derivatisierung von N@C ₆₀	32
4.3 Präparation der Fullerenproben	33
5 Experimentelle Methoden zur Untersuchung von Fullerenverbindungen	36
5.1 Methoden zur Untersuchung stabiler paramagnetischer Zustände	37
5.1.1 Das cw-EPR-Spektrometer	37
5.1.2 Die Puls-EPR-Spektroskopie	37
5.2 Methoden zur Untersuchung transienter paramagnetischer Zustände	40
5.2.1 Erzeugung paramagnetischer Zustände durch optische Anregung	40
5.2.2 Lichtinduzierte FT-EPR-Spektroskopie	41
5.2.3 Transiente EPR-Spektroskopie	42
5.3 Methode zur optischen Untersuchung von Fullerenverbindungen	44
5.3.1 Transiente Differenz-Absorptionsspektroskopie	44

6 Zeitaufgelöste EPR-Untersuchungen des Azafullerendimers und seiner Photolyseprodukte	46
6.1 Eigenschaften des Azafullerendimers	46
6.2 Der Triplettzustand des Heterofullerens (C ₅₉ N) ₂	48
6.2.1 Triplettzustände von Fullerenen	48
6.2.2 TR-EPR-Spektren des ³ (C ₅₉ N) ₂ in Lösungsmittelmatrix	49
6.3 Untersuchung der Photolyse des Azafullerendimers (C ₅₉ N) ₂	54
6.3.1 EPR-Detektion des Azafullerenylnradikals C ₅₉ N [*]	54
6.3.2 Zeitaufgelöste FT-EPR-Untersuchungen der Photolysereaktion	57
6.3.3 Transiente Absorptionsmessungen der Azafullerendimer-Photolyse	61
6.4 Theoretische Beschreibung der Spindichteverteilung im C ₅₉ N [*] -Radikal	66
6.5 Zusammenfassung: Photolyse des Azafullerendimers (C ₅₉ N) ₂	71
7 EPR-spektroskopische Untersuchung an Stickstoff-endoheedralen [60]Fullerenen	75
7.1 Endohedrale [60]Fullerenverbindungen - ein Überblick	75
7.1.1 Eigenschaften der Stickstoff-endoheedralen Verbindung N@C ₆₀	76
7.1.2 Eigenschaften Stickstoff-endoheedraler Addukte des C ₆₀	79
7.2 EPR-Untersuchungen Stickstoff-endoheedraler Fullerenderivate in Lösung	82
7.2.1 Die isotrope Hyperfeinkopplung des endohedralen Stickstoffatoms	82
7.2.2 Das Relaxationsverhalten der Stickstoff-endoheedralen C ₆₀ -Derivate in Lösung	87
7.3 EPR-Untersuchungen Stickstoff-endoheedraler Fullerene im Festkörper	93
7.3.1 Die Nullfeldaufspaltung des Stickstoffatoms im [60]Fulleren-Monoaddukt	94
7.3.2 Die Nullfeldaufspaltung des Stickstoffatoms im [60]Fulleren-Hexaaddukt	96
7.3.3 Anisotrope Hyperfeinkopplung des Stickstoffatoms mit den Kernen der Addenden	106
7.3.4 Verbotene Übergänge	109
7.4 Berechnungen zur Hyperfeinkopplung im N@C ₆₀ und P@C ₆₀	113
7.5 Zusammenfassung: Atomarer Stickstoff in [60]Fullenderivaten	118
8 Zusammenfassung	124

Anhang

1 Einleitung – Fullerene und ihre Derivate

Lange Zeit galten die Schichtstruktur des Graphits und die dreidimensional vernetzte Struktur des Diamants als die beiden einzigen Allotrope des Elements Kohlenstoff, bis 1985 H.W. Kroto und Mitarbeitern [1] der Nachweis eines C_{60} -Clusters im Massenspektrum gelang. Die Forscher postulierten für die molekulare Kohlenstoffverbindung die geschlossene Struktur eines gekappten Ikosaeders, bestehend aus zwölf Fünf- und zwanzig Sechsringen. Sie nannten das Molekül Buckminsterfulleren, nach dem Architekten R. Buckminster Fuller, dessen geodätische Kuppelkonstruktionen ähnlichen Bauprinzipien folgten. Fünf Jahre später wurde in der Gruppe von W. Krätschmer ein Verfahren zur Darstellung makroskopischer Mengen an Fullerenen [2] entwickelt. Nur kurz darauf konnte mittels eines ^{13}C -NMR-Spektrum [3] die magnetische Äquivalenz aller 60 Kohlenstoffatome und damit die vorgeschlagene, ikosaedrische Struktur des C_{60} nachgewiesen werden. 1996 erhielten Kroto, Curley und Smalley den Nobelpreis für Chemie für die Entdeckung und Strukturaufklärung des [60]Fullerens.

Die molekulare Hohlraumstruktur des Buckminsterfullerens C_{60} bietet verschiedene Möglichkeiten einer chemischen Modifikation:

- Mit seinen 30 konjugierten Doppelbindungen bildet C_{60} eine ideale Basis für die Darstellung dreidimensionaler *Fullerenaddukte* mit definiertem Additionsmuster.
- Der Hohlraum im Inneren des C_{60} bietet genügend Platz, um Atome oder Ionen aufzunehmen und *endohedrale Fullerene* zu bilden.
- Durch den Ersatz einzelner, kovalent gebundener Kohlenstoffatome im C_{60} mit Atomen wie Stickstoff oder Bor entstehen *Heterofullerene*.

Fullerenaddukte

Fullerene, löslich in zahlreichen organischen Lösungsmitteln, wurden schon bald zu Spielbällen der Chemiker. Typische Reaktionen zur Modifizierung des Fullerenkäfigs sind nucleophile und radikalische Additionen, Cycloadditionen, Halogenierungen und Hydrierungen [4]. Um die Reaktivität des C_{60} und die Regioselektivität seiner Reaktionen zu verstehen, mußten zahlreiche Produktgemische an C_{60} -Addukten aufgearbeitet und analysiert werden. Schwierig war dabei die Charakterisierung komplexer Gemische aus Mono- und Polyaddukten

unterschiedlicher Additionsmuster. Da der C_{60} -Käfig keine Protonen enthält, fällt die ^1H -NMR-Spektroskopie als wichtige analytische Methode für organische Substanzen aus. Auch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie eignet sich nur bedingt für die Charakterisierung von Fullerenaddukten, da diese aufgrund ihrer reduzierten Symmetrie komplexe ^{13}C -NMR-Spektren mit zahlreichen intensitätsschwachen Linien zeigen. Schon bald wurde daher durch den Einbau einer „Sonde“ ins Innere des Fullerenkäfigs versucht, Informationen über die Hüllenstruktur von Fullerenaddukten zu erhalten (vgl. Kap. 7.1).

Endohedrale Fullerene

Heute sind zahlreiche endohedrale Fullerenverbindungen bekannt, die sich sowohl in der Anzahl n der Hüllenatome ($n \geq 60$) und der eingelagerten Atome oder Ionen als auch in ihrer Ladungsverteilung zwischen Hülle und endohedralem Teilchen unterscheiden. Die Motivationen zur Darstellung endohedraler Fullerene sind höchst unterschiedlich. Durch Einlagerung von Metallionen sollen die elektronischen Eigenschaften der Fullerenhülle gezielt modifiziert werden. Dagegen ist beim Einbau von Atomen als neutrale spektroskopische Sonden ins Innere der Fullerenhülle eine starke kovalente oder ionische Wechselwirkung mit dem Kohlenstoffkäfig nicht erwünscht. Dies würde die Reaktivität des Käfigs beeinflussen.

Mit $\text{He}@C_{60}$ [5] gelang es erstmals, eine stabile Edelgas-Kohlenstoff-Verbindung herzustellen. Durch den Einbau des Helium-Isotops ^3He (Kernspin $I = 1/2$) in C_{60} und C_{70} wurde die ^3He -NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen und ihrer Addukte möglich [6]. Der Einbau einer paramagnetischen Sonde ins Innere des C_{60} gelang 1996 mit der Synthese von $\text{N}@C_{60}$. Mit Hilfe von EPR- und ENDOR-spektroskopischer Untersuchungen [7] konnte gezeigt werden, daß es sich bei dem eingebauten Teilchen um ein einzelnes Stickstoffatom in seinem elektronischen Grundzustand ($S = 3/2$) handelt, das keine kovalente Bindung zur Hülle aufweist. Eine Übersicht über die außergewöhnlichen Eigenschaften dieser Verbindung gibt Kap. 7.1.1.

Ein Ziel dieser Arbeit war, die Eignung des Stickstoffatoms als EPR-spektroskopische Sonde im Inneren eines [60]Fullerens zu überprüfen. Dazu wurden verschiedene Stickstoff-endohedrale [60]Fullerenaddukte im Festkörper und in Lösung mit Hilfe zeitaufgelöster und continuous wave EPR-Methoden untersucht. In Kapitel 7 dieser Arbeit werden die Ergebnisse der EPR-Untersuchungen an $\text{N}@C_{60}$ -Addukten vorgestellt.

Heterofullerene

Nachdem bereits die beiden Heterofullerene $C_{59}B^+$ und $C_{59}N^+$ im Massenspektrum [8, 9] nachgewiesen worden waren, gelang F. Wudl und seinen Mitarbeitern [10] 1995 erstmals die gezielte chemische Synthese eines stabilen Azafullerens, das jedoch nur in seiner dimeren Form $(C_{59}N)_2$ isoliert werden konnte. 1997 synthetisierten Hummelen *et al.* ein erstes Derivat des $(C_{59}N)_2$ [11]. Dabei postulierten sie das Homolyseprodukt des Dimers, das $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikal, als Zwischenprodukt der radikalischen Reaktion. Das Radikal konnte jedoch nicht explizit nachgewiesen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Azafullerenylradikal $C_{59}N^{\bullet}$ durch photolytische Spaltung gezielt erzeugt und mit Hilfe EPR-spektroskopischer Methoden detektiert und untersucht werden. Mit zeitaufgelösten FT-EPR- und Absorptionsexperiment wurde zudem die Kinetik der photolytischen Spaltung verfolgt und der Mechanismus der Dimerspaltung aufgeklärt. Kapitel 6 dieser Arbeit faßt die Untersuchungen der Dimerphotolyse des $(C_{59}N)_2$ zusammen.

-
- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [2] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- [3] H. Ajie, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K.E. Schriver, D. Sensharma, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8630.
- [4] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1994**.
- [5] M. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross, R.J. Poreda, *Science* **1993**, 259, 1428.
- [6] M. Saunders, R.J. Cross, H.A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong, *Science* **1996**, 271, 1693.
- [7] T.A. Murphy, Th. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J.-M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 1075.
- [8] T. Guo, C. Jin, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4948.
- [9] I. Lamparth, B. Nuber, G. Schick, A. Skiebe, T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2473.
- [10] J.C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, *Science* **1995**, 269, 1554.
- [11] C. Bellavia-Lund, R. González, J.C. Hummelen, R.G. Hicks, A. Sastre, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2946.

2 Grundlagen der Elektronen-paramagnetischen Resonanzspektroskopie

2.1 Die Zeeman-Aufspaltung

Die Methode der **ElektronenSpin-Resonanz** (ESR), auch als EPR (**Elektronen-Paramagnetische Resonanz**) bezeichnet, untersucht die Wechselwirkungen des Elektronenspins mit einem äußeren oder lokalen Magnetfeld. Ihre Anwendung beschränkt sich auf paramagnetische Substanzen, das heißt Stoffe, die Elektronen mit ungepaarten Spins aufweisen.

Durch ein äußeres Magnetfeld wird die Entartung der Energiezustände von Elektronen und Kernen mit gleicher magnetischer Spinquantenzahl aufgehoben. Die Wechselwirkung zwischen dem Elektronengesamtspin \mathbf{S} und dem Kerngesamtspin \mathbf{I} eines Systems mit einem externen, die z-Richtung definierenden Magnetfeld \mathbf{B}_0 ergibt sich aus der Summe der elektronischen und der Kern-Zeeman-Aufspaltung. Sie kann mit Hilfe des Hamilton-Operators \hat{H}_{Zee} für die Gesamt-Zeeman-Aufspaltung beschrieben werden:

$$\hat{H}_{Zee} = g_e \mu_B \mathbf{B}_0 \hat{S}_Z - g_N \mu_N \mathbf{B}_0 \hat{I}_Z \quad (\text{Gl. 2.1})$$

mit den Energieeigenwerten:

$$E_{Zee} = g_e \mu_B \mathbf{B}_0 M_S - g_N \mu_N \mathbf{B}_0 M_I \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Dabei ist g_e ein dimensionsloser, stoffspezifischer Faktor für den Elektronenspin, der für das freie Elektron den Wert $g_e = 2.0023$ annimmt. Der skalare Wert g_N ist der Kern-g-Faktor. Bei μ_B handelt es sich um die Naturkonstante des Bohrschen Magnetons ($\mu_B = 9,27411 \cdot 10^{-26}$ J/T) und bei μ_N um das Kernmagneton. \hat{S}_Z und \hat{I}_Z sind die Operatoren des entsprechenden Gesamtspins in Feldrichtung. Die magnetischen Quantenzahlen nehmen abhängig von der Orientierung des Elektronen- und des Kernspins zum Magnetfeld für den Fall $S = 1/2$ und $I = 1/2$ die Werte $M_{S,I} = \pm 1/2$ an. Damit ergibt sich eine Energieniveau-Aufspaltung von:

$$\Delta E_{Zee} = g_e \mu_B \mathbf{B}_0 - g_N \mu_N \mathbf{B}_0 = h \nu_e - h \nu_N = h \nu_0 \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Strahlt man senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes \mathbf{B}_0 das elektromagnetische Feld \mathbf{B}_1 mit der Frequenz ν_0 ein, so ist die Resonanzbedingung erfüllt. In diesem Fall können Übergänge zwischen den beiden Orientierungen des Elektronenspins beobachtet werden, vorausgesetzt die beiden Energieniveaus sind unterschiedlich stark besetzt.

2.2 Die Hyperfeinaufspaltung

Die magnetischen Momente der Elektronen und Kerne wechselwirken nicht nur mit einem äußeren Magnetfeld, auch eine Kopplung der Spins untereinander ist möglich. Diese sogenannte Hyperfeinwechselwirkung führt zu einer charakteristischen Aufspaltung der EPR-Spektren von Molekülen und ist ein wichtiges Instrument zur Identifikation einzelner Spezies. In organischen Verbindungen sind es neben den Protonen und den ^{13}C -Isotopen ($I = 1/2$) des Kohlenstoffatoms in erster Linie Stickstoffkerne und Deuteronen ($I = 1$), die einen Kernspin ungleich null aufweisen und damit eine Hyperfeinaufspaltung in den EPR-Spektren bewirken können.

Der Beitrag der *Hyperfeinkopplung* (HF) zur Gesamtenergie, für einen einzelnen mit dem Elektronenspin wechselwirkenden Kern, ergibt sich über die Eigenwerte des folgenden Hamilton-Operators:

$$\hat{H}_{\text{HF}} = \hat{S} \mathbf{A} \hat{I} = a \hat{S} \hat{I} + \hat{S} \mathbf{A}_D \hat{I} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Dabei kann der Hyperfeinkopplungstensor \mathbf{A} in die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante a und den spurlosen, dipolaren Hyperfeinkopplungstensor \mathbf{A}_D (vgl. Kap. 2.2.2) separiert werden. \mathbf{A}_D beschreibt den dipolaren Anteil der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin.

2.2.1 Die isotrope Hyperfeinaufspaltung

Befindet sich das paramagnetische Molekül in einer kugelsymmetrischen Umgebung oder führt es eine isotrope, schnelle Bewegung durch, so verschwindet der Beitrag des Tensors \mathbf{A}_D und es ist allein der isotrope Beitrag, die *Fermi-Kontaktwechselwirkung* (FK), zu berücksichtigen:

$$\hat{H}_{\text{FK}} = a \hat{S} \hat{I} = a (\hat{S}_z \hat{I}_z + \hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Durch Einsetzen der Shift-Operatoren [1] $\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$ und $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$ ¹ in Gl. 2.5 ergibt sich Gl. 2.6 für den Hamilton-Operator, der nun als Matrix in der einfachen Basis des Produkts aus Elektronenspin- und Kernspinfunktion $|M_S, M_I\rangle$ dargestellt werden kann.

$$\hat{H}_{\text{FK}} = a \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{a}{2} (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Der erste Term aus Gl. 2.6 kann als Störung erster Ordnung des Hamiltonians der Zeeman-Energie (Gl. 2.1) betrachtet werden. Der Term der Shift-Operatoren bildet eine Störung zweiter Ordnung und kann in Gegenwart hoher externer Felder zunächst vernachlässigt werden. Zusammen mit Gl. 2.1 ergibt sich aus Gl. 2.6 für den Hamilton-Operator \hat{H}_0 der Gesamtenergie:

$$\frac{\hat{H}_0}{h} = \nu_e \hat{S}_z - \nu_N \hat{I}_z + a' \hat{S}_z \hat{I}_z + \frac{a'}{2} (\hat{S}_+ \hat{I}_- + \hat{S}_- \hat{I}_+) \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Die Entwicklung der Energieeigenwerte für hohe Felder und mit der Näherung, daß nur Terme 1. und 2. Ordnung in a' ($[a'] = \text{Hz}$) berücksichtigt werden, führt zu folgender Beziehung [2] für die Energien der „ $\Delta M_I = 0$ “-Übergänge:

$$\frac{\Delta E(M_I)}{h} = \nu_e + a' M_I + \frac{1}{2} \left(\frac{a'^2}{\nu_e + \nu_N} \right) (I(I+1) - M_I^2) \quad (\text{Gl. 2.8})$$

In Abb. 2.1 ist die Hyperfeinaufspaltung zweier Spinsysteme, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, schematisch dargestellt. Dabei wurde allein der Hyperfeinterm 1. Ordnung aus Gl. 2.8 berücksichtigt. Übergänge, die gemäß den Auswahlregeln für die EPR-Spektroskopie - $\Delta M_I = 0$ und $|\Delta M_S| = 1$ - spinerlaubt sind, wurden durch Pfeile gekennzeichnet.

¹ Die Bezeichnung Shift-Operatoren wurde eingeführt, weil die Anwendung des \hat{S}_+ -Operators auf eine Spinfunktion den Wert für M_s um 1 erhöht, während der \hat{S}_- -Operator M_s ihn entsprechend um 1 verringert.

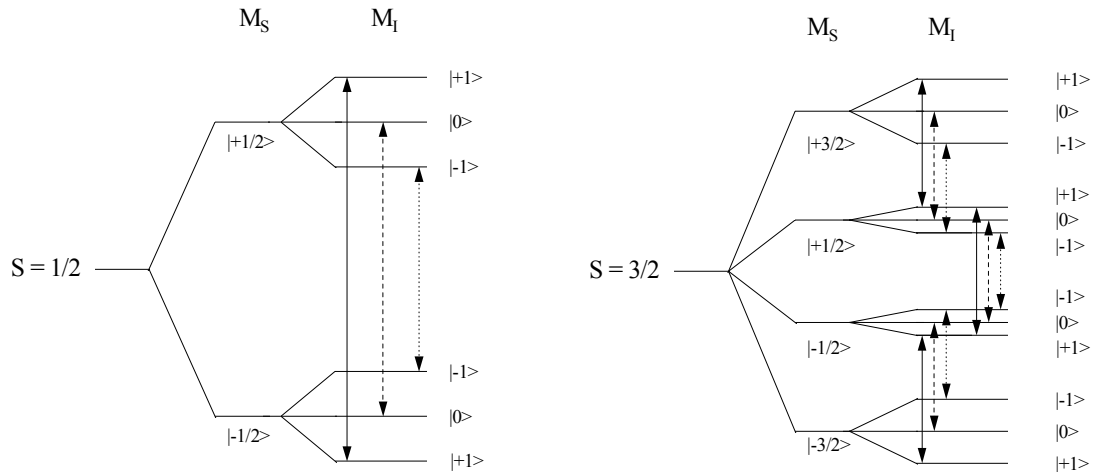


Abb. 2.1: Hyperfeinaufspaltung aufgrund der Kopplung eines Kerns mit Spin $I = 1$ und einem elektronischen Dublett- ($S = 1/2$) bzw. Quartettspinzustand ($S = 3/2$). Für die energetische Abfolge der Energieniveaudiagramme wurde eine kleine, positive isotrope Hyperfeinkopplungskonstante ($a < 2\nu_N$) und ein positives gyromagnetisches Verhältnis des Kerns vorausgesetzt.

Berücksichtigt man zusätzlich Terme 2. Ordnung, so führt dies nach Gl. 2.8 zu einer Aufspaltung der in Abb. 2.1 gezeigten, entarteten Übergängen für den Fall $S = 3/2$. Darüber hinaus werden die Wellenfunktionen der M_I -Zustände gemischt, so daß ihnen keine strikten Quantenzahlen mehr zugeordnet werden können.

2.2.2 Die anisotrope Hyperfeinaufspaltung

Befinden sich mehrere magnetische Kerne innerhalb eines Moleküls, so ergibt sich der Hamilton-Operator für die anisotrope Hyperfeinkopplung (vgl. Gl. 2.4) über folgende Beziehung:

$$\hat{H}_{\text{dip}} = \sum_i^N \hat{S} \mathbf{A}_{D,i} \hat{I}_i \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Dabei ist \mathbf{A}_D der dipolare Hyperfeinkopplungstensor. Der Index i läuft über alle N Kerne mit einem magnetischen Moment ungleich Null.

Während die Fermi-Kontaktwechselwirkung aus Gl. 2.6 kein klassisches Analogon besitzt, kann der anisotrope Anteil der Hyperfeinkopplung als dipolare Wechselwirkung zwischen den punktförmigen magnetischen Dipolen eines Elektrons und eines Kerns beschrieben

werden. Quantenmechanisch läßt sich diese Dipol-Dipol-Wechselwirkung (für einen einzelnen Kern und ein Elektron) über folgenden Hamilton-Operator ausdrücken:

$$\hat{H}_{\text{Dip}} = g_e \mu_e g_I \mu_N \left(\frac{(\hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{S}}) \cdot \hat{\mathbf{I}}}{r^3} + \frac{3(\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{I}})}{r^5} \right) \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Dabei ist \mathbf{r} der Differenzvektor der Ortskoordinaten der beiden Dipole und r der Betrag dieses Vektors. $\hat{\mathbf{L}}$ und $\hat{\mathbf{S}}$ sind die Bahn- und Spinoperatoren des Elektrons und $\hat{\mathbf{I}}$ der Spinoperator des Kerns. Über Gl. 2.10 ergeben sich die Komponenten des anisotropen Hyperfeinkopplungstensors \mathbf{A}_D aus Gl. 2.4.

Nicht aufgelöste, anisotrope Hyperfeinwechselwirkungen leisten häufig einen dominierenden Beitrag zur Linienbreite im Festkörper. Tritt das magnetische Moment des Elektrons mit einer hohen Anzahl von Kernen in Wechselwirkung, so ist die exakte Berechnung der Linienbreite ein komplexes Problem, da bei der Summation gemäß Gl. 2.9 und 2.10 sowohl der Betrag als auch die Richtung der Dipolkräfte berücksichtigt werden.

Bei einer großen Anzahl N an magnetischen Kernen, die mit dem Elektronenspin in Wechselwirkung treten, beschreibt die inhomogen verbreiterte EPR-Festkörperlinie eine Gaußkurve ($f(\omega) = (\sigma\sqrt{2\pi})^{-1} \exp(-(\omega-\omega_0)^2/2\sigma^2)$) der Breite 2σ . In diesem Fall kann die Linienbreite, in guter Näherung über die Van Vlecksche Formel [3] für das zweite Moment M_2 bestimmt werden, vorausgesetzt die Kerne weisen den gleichen Kernspin I auf.

$$M_2 = \sigma^2 = \frac{1}{3} \gamma_e^2 \gamma_I^2 I(I+1) \hbar^2 \sum_i \frac{(1 - 3 \cos^2 \Theta_i)^2}{r_i^6} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Dabei stellen γ_e und γ_I die gyromagnetischen Verhältnisse des Elektrons und des Kerns dar. Θ_i ist der Winkel zwischen dem Ortsvektor \mathbf{r}_i des Kerns i und dem externen Magnetfeld \mathbf{B}_0 und r_i der Betrag dieses Ortsvektors. In Pulverproben, in denen die Winkelabhängigkeit über alle Richtungen isotrop gemittelt wird, nimmt der Faktor $(1 - 3 \cos^2 \theta_i)^2$ den Wert $4/5$ an.

2.3 Die Nullfeldaufspaltung

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Elektronen in Systemen mit mehr als einem ungepaarten Spin ($S \geq 1$) kann zur weiteren Aufspaltung der Energieniveaus führen. Dabei werden zusätzliche Übergänge im EPR-Spektrum, sogenannte Feinstrukturlinien, beobachtet. Da die Feinstruktur bereits ohne äußeres Magnetfeld zu einer Aufspaltung des Triplett- beziehungsweise Quartettzustandes führt, wird sie als Nullfeldaufspaltung bezeichnet. Um die dipolaren Spin-Spin-Wechselwirkungen der Elektronen quantenchemisch zu beschreiben, muß der Hamilton-Operator der Gesamtenergie um den Term \hat{H}_D erweitert werden. Dabei sollen im folgenden Beiträge zu \hat{H}_D aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigt werden.

$$\hat{H}_D = \hat{S} \mathbf{D} \hat{S} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Der symmetrische Nullfeldaufspaltungs-Tensor \mathbf{D} kann durch eine Transformation in das Hauptachsensystem diagonalisiert werden. In diesem Fall kann der Hamilton-Operator \hat{H}_D über die Eigenwerte D_{xx} , D_{yy} und D_{zz} in Richtung der drei Hauptachsen beschrieben werden.

$$\hat{H}_D = D_{xx} \hat{S}_x^2 + D_{yy} \hat{S}_y^2 + D_{zz} \hat{S}_z^2 \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Aufgrund der spurlosen Eigenschaft des Nullfeldaufspaltungs-Tensors gilt:

$$D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = 0 \quad (\text{Gl. 2.14})$$

und der Tensor kann durch zwei unabhängige Konstanten, die Nullfeldaufspaltungs-Parameter D und E , gekennzeichnet werden:

$$D = -\frac{3}{2} D_{zz} \quad E = -\frac{1}{2} (D_{xx} - D_{yy}) \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Damit ergibt sich aus Gleichung 2.13 folgende Beziehung für den Hamilton-Operator:

$$\hat{H}_D = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (\text{Gl. 2.16})$$

$$\text{mit } \hat{S}^2 = \hat{S}(\hat{S}+1)$$

Der Term $-\frac{1}{3}DS(S+1)$ stellt für einen gegebenen Gesamtspinzustand eine Konstante dar und trägt demnach nicht zur Nullfeldaufspaltung bei. Er wirkt sich jedoch auf die Lage des Schwerpunkts der aufgespaltenen Niveaus aus (Abb. 2.2). Die folgende Abb. 2.2 zeigt das Energieniveauschema für einen Triplet- ($S = 1$) und einen Quartett-Spinzustand ($S = 3/2$) im Nullfeld.

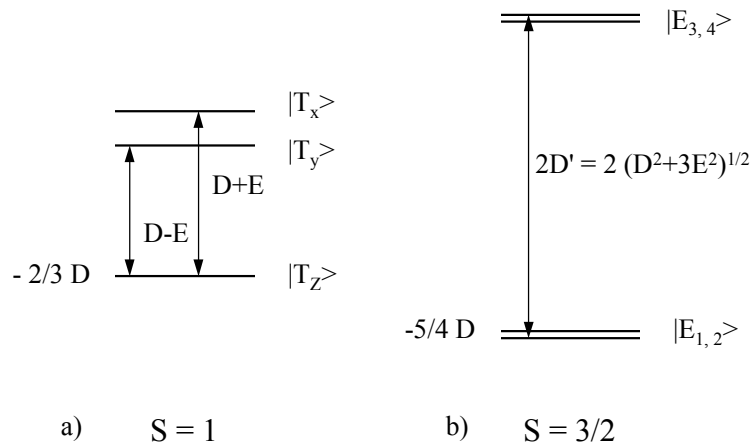


Abb. 2.2: Energieniveauschemata der Nullfeldaufspaltung eines a) Triplet- bzw. b) Quartettspinsystems.

Wie aus der Abbildung zu entnehmen, kann die Entartung im Falle $S = 1$ bei einer entsprechenden Molekülsymmetrie bereits ohne äußeres Feld völlig aufgehoben werden, während bei halbzahligen Spins, wie im Quartettzustand, eine zweifache Entartung von Zuständen der gleichen M_S -Quantenzahl gemäß des Kramerschen Theorems erhalten bleibt. Eine kubische Molekülsymmetrie, mit dreifach entarteten Zuständen, verhindert das Auftreten einer Nullfeldaufspaltung ($D, E = 0$) sowohl im Triplet- als auch im Quartettspinsystem. Voraussetzung für einen Nullfeldparameter $E = 0$ ist eine axiale Molekülsymmetrie mit mindestens einer C_3 -Achse. Denn erst aufgrund dieses Symmetrieelements können zweifach entartete Zustände auftreten.

In einem externen Magnetfeld ergibt sich der Gesamthamilton-Operator aus der Summe von \hat{H}_{Zee} (Gl. 2.1) und \hat{H}_D (Gl. 2.16) zu:

$$\hat{H} = (g_e \mu_B \hat{S}_Z - g_N \mu_N \hat{I}_Z) \mathbf{B}_0 + D(\hat{S}_Z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Während im Nullfeld die Quantisierungsachse durch die nach den Konventionen $D, E > 0$ und $D > 3E > 0$ vorgenommenen Wahl der z-Achse des Molekülkoordinatensystems bestimmt wird, ergibt sich die Quantisierungsrichtung im Hochfeld ($h\nu_0 \gg D, E$) über die z-Komponente des externen Magnetfelds \mathbf{B}_0 . Die Energieniveaus spalten im Hochfeld aufgrund der elektronischen Zeeman-Wechselwirkung abhängig von der relativen Lage des Moleküls zur B_z -Achse auf.

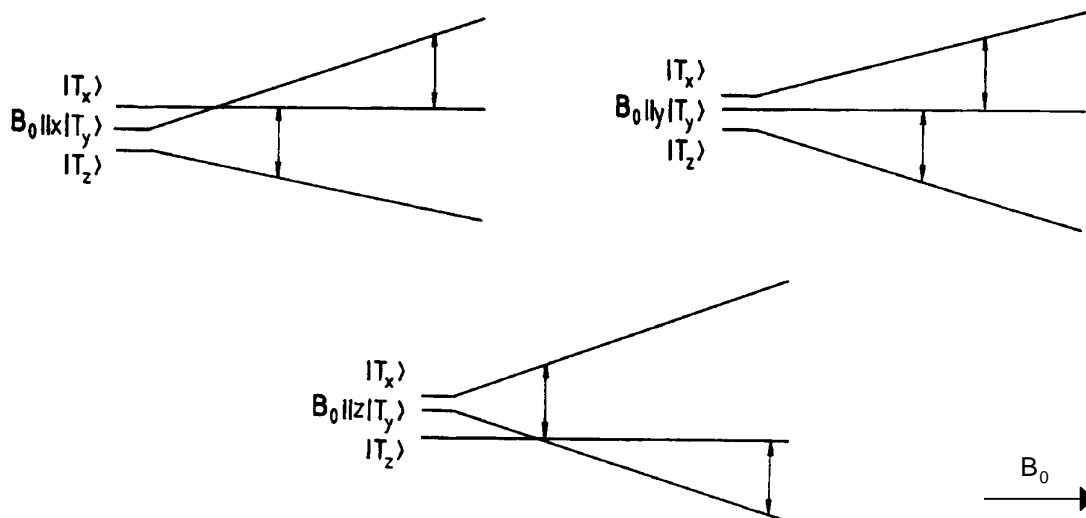


Abb. 2.3: Feldabhängigkeit der EPR-Übergänge in einem Triplettspinsystem ($S = 1$) [4]. Die Position der Resonanzübergänge ist abhängig von der relativen Lage der Molekülhauptachsen (x, y, z) zum äußeren Magnetfeld \mathbf{B}_0 .

Wie in Abb. 2.3 gezeigt, treten gemäß der Auswahlregel ($|\Delta M_S| = 1$) für den Fall des Triplettzustands zwei Übergänge ($M_S = \pm 1 \rightarrow 0$) auf. Beim Quartettsystem gibt es entsprechend drei erlaubte Übergänge ($M_S = -1/2 \rightarrow +1/2$ und $\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$).

Bei einer statistischen Orientierungsverteilung von N_0 Molekülen im Pulver ergibt sich die Zahl der Moleküle im Winkelbereich $d\theta$ über [5]:

$$dN = \frac{N_0}{2} \sin \theta d\theta \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Dabei ist θ der Winkel zwischen der Hauptachse des Molekülnullfeldtensors und der Richtung des äußeren Feldes \mathbf{B}_0 . Nach dieser Beziehung dominiert die Anzahl der Moleküle mit Achsen senkrecht zu \mathbf{B}_0 . Unter der Bedingung $h\nu_0 \gg D$ können die Winkelabhängigkeit der Über-

gangswahrscheinlichkeiten [6] vernachlässigt werden und die Intensität I im EPR-Pulverspektrums ergibt sich über das Integral von Gl. 2.19.

$$\frac{dI}{dB} \approx \frac{dN}{dB} = \frac{N_0}{2} \sin \theta \frac{d\theta}{dB} \quad (\text{Gl. 2.19})$$

In den Referenzen [6] und [7] findet sich eine explizite Beziehung für dI/dB für den Fall eines Triplettspinsystems beziehungsweise eines Quartettspinsystems mit axialer Molekülsymmetrie. Die folgende Abbildung zeigt die schematische Darstellung der Pulverspektren eines elektronischen Tripletts- und eines Quartettzustandes.

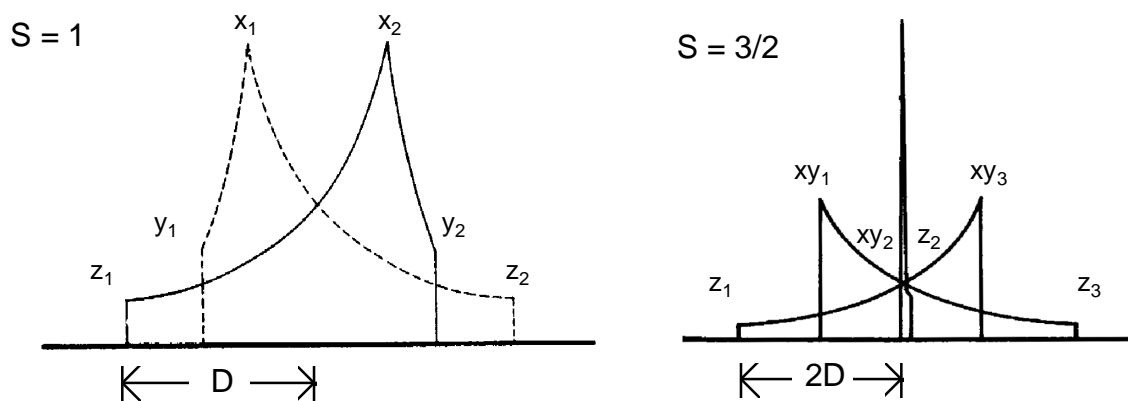


Abb. 2.4: Theoretische EPR-Pulverabsorptionsspektren eines Triplettszustands [7] (links) mit $D, E \neq 0$ und eines Quartettzustandes [8] (rechts) mit axialer Symmetrie ($E = 0$). Die Maxima der Kurven sind zugleich Singularitäten im Spektrum. Über ihre Indizierung ergeben sich im Fall des Triplettszustands direkt die Resonanzlagen, bei denen die angegebene Hauptachse (x, y, z) des Moleküls parallel zur Richtung des B_0 -Feldes liegt (vgl. Abb. 2.3).

In Abb. 2.4 ist zu erkennen, daß beim Quartettzustand der zentrale $M_S = -1/2 \rightarrow 1/2$ Übergang in 1. Näherung nicht von der Nullfeldaufspaltung betroffen ist.

Durch Simulation von Pulverspektren können die Beträge der Nullfeldparameter D und E bestimmt werden. Die Vorzeichen der beiden Größen sind zum Beispiel mit Hilfe der EPR-Spektroskopie über den Intensitätsverlauf bei sehr tiefen Temperaturen zugänglich. Die Quantifizierung der Nullfeldparameter angeregter Triplettszustände oder auch von Quartettzuständen gibt Aufschluß über die Molekülstruktur und die Verteilung der Elektronendichte.

2.4 Spin-Relaxations-Prozesse

2.4.1 Grundlagen der Relaxationstheorie

In den vorangehenden Abschnitten wurden verschiedene Arten der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment eines Spins und einem statischen Magnetfeld aufgeführt, die zu einer energetischen Aufspaltung der Spinzustände führen. Die verschiedenen Energieniveaus weisen eine temperaturabhängige Population gemäß der Boltzmann-Verteilung auf. Aus der unterschiedlichen Besetzung der Niveaus resultiert eine makroskopische Gesamtmagnetisierung \mathbf{M}_0 parallel zum Magnetfeld \mathbf{B}_0 . Stört man jedoch dieses Gleichgewicht, beispielsweise durch Einstrahlen elektromagnetischer Strahlung, so relaxiert das System nach Abschalten der Störung wieder in seinen Gleichgewichtszustand zurück. Dieser dynamische Prozeß der Relaxation kann durch zwei Zeitkonstanten beschrieben werden: Die transversale oder auch *Spin-Spin-Relaxationszeit* T_2 und die longitudinale Relaxationszeit T_1 , auch *Spin-Gitter-Relaxationszeit*. Bei der longitudinalen Relaxation ändert sich die z-Komponente der Magnetisierung, das heißt der Anteil der Magnetisierung parallel zum Magnetfeld \mathbf{B}_0 . Dies ist mit einer Energieänderung des Systems verbunden. Dagegen handelt es sich bei der transversalen Relaxation um einen entropischen Prozeß, bei dem makroskopische Magnetisierung senkrecht zu \mathbf{B}_0 abgebaut wird. Beide Relaxationszeiten sind wichtige Größen der Spektroskopie. Die Relaxationszeit T_1 definiert die Sättigung einer Resonanzlinie, während die T_2 -Relaxationszeit (im Idealfall eines homogenen Magnetfeldes) die ungesättigte, natürliche Linienbreite ($\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi T_2$) des Signal bestimmt.

Voraussetzung für einen effizienten Relaxationsprozeß sind fluktuierende Felder, die direkt auf die Spins wirken. Zudem müssen diese fluktuierenden Felder eine hohe spektrale Dichte im Bereich der Resonanzfrequenz aufweisen, um durch Relaxationsvorgänge die Breite sowie die Intensität des Resonanzsignals zu beeinflussen. Statische Magnetfelder hingegen bestimmen allein die Lage des EPR-Signals und nicht dessen Linienform.

Mikroskopisch können Relaxationsprozesse durch Einführung eines zeitabhängigen Terms in den Hamiltonian für die Gesamtenergie \hat{H} beschrieben werden. Dieser zeitabhängige Anteil des Operators \hat{H}' kann als Störung des statischen Hamilton-Operators \hat{H}_0 aufgefaßt werden:

$$\hat{H}'(t) = \sum_{L,p} (-1)^p \hat{\mathbf{T}}^{(L,-p)}(\mathbf{S}, \mathbf{I}) F^{(L,p)}(t) \quad (\text{Gl. 2.20})$$

Dabei ist $\hat{\mathbf{T}}^{(L,-p)}$ ein irreduzibler Tensoroperator der Ordnung L mit den Komponenten p , der sowohl eine Funktion des Kernspins als auch des Elektronenspin S ist. Mit $F^{(L,p)}(t)$ wird die Zeitabhängigkeit der fluktuierenden Felder beschrieben. Mit Hilfe dieses störungstheoretischen Ansatzes lassen sich Relaxationsmatrizen aufstellen, über deren Eigenwerte die Relaxationszeiten T_1 und T_2 berechnet werden.

Die fluktuierenden Felder modulieren die Energien der Spinniveaus und können so Übergänge zwischen diesen, das heißt einen Relaxationsprozeß, induzieren. Die Ursachen der Fluktuationen sind vielfältig. Wichtige Relaxationsprozesse im Bereich der Elektronenparamagnetischen Resonanzspektroskopie sind:

- Modulation der Komponenten einer anisotropen g -Matrix und/oder eines anisotropen Hyperfeintensors \mathbf{A}_D durch Rotationsbewegungen der Moleküle
- Spin-Rotations-Wechselwirkungen des Elektronenspins S mit dem Drehimpuls J , der durch Stöße des Moleküls mit den Lösungsmittelmolekülen moduliert wird
- Intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, bei denen Brownsche Bewegungen oder Rotationen der Moleküle die Komponenten des dipolaren Tensors \mathbf{D} ($S > 1/2$) modulieren
- Modulation einer isotropen Hyperfeinaufspaltung a oder des g -Wertes durch chemische Austauschprozesse
- Fluktuierende Komponenten eines Quadrupol-Tensor \mathbf{Q} ($S > 1/2$), induziert durch die Reorientierung eines lokalen elektrischen Feldgradienten (EFG)

Im folgenden Abschnitt wird ein für die Diskussion dieser Arbeit wichtiger Relaxationsbeitrag vorgestellt: Die Spinrelaxation aufgrund einer durch Rotationsbewegungen oder Stöße fluktuierende Nullfeldaufspaltung.

2.4.2 Relaxationsbeiträge durch fluktuierende Nullfeldaufspaltung

Bei Radikalen in höheren Spinzuständen ($S \geq 1$) ist die Modulation der Nullfeldaufspaltung ein effektiver Relaxationsprozeß, der oft einen entscheidenden Beitrag zur Gesamtr relaxationsrate leistet. Der zeitabhängige Störoperator für diesen Prozeß ergibt sich aus Gl. 2.12:

$$\hat{H}'_D(t) = \hat{S} \mathbf{D}(t) \hat{S} \quad (\text{Gl. 2.21})$$

Dabei ist $\mathbf{D}(t)$ der zeitabhängige und spurlose Nullfeldaufspaltungs-Tensor. Die Zeitabhängigkeit der Nullfeldaufspaltung kann verschiedenen Ursprungs sein: Zum einen modulieren Rotationen der Moleküle die Richtung und den Betrag des Nullfeld-Tensors, zum anderen können Stöße und damit verbundene Deformationen der Moleküle zu Fluktuationen der Tensorbeiträge führen, oder sogar erst eine temporäre Nullfeldaufspaltung induzieren. Da es sich dabei um unabhängige Bewegungen handelt, können die zugehörigen Korrelationszeiten gemäß der folgenden Gleichung separiert und die Linienbreite als Summe der beiden Beiträge beschrieben werden [9]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{n}{n-1} \frac{1}{\tau_c} \quad (\text{Gl. 2.22})$$

Dabei beschreibt τ die effektive Korrelationszeit der Hauptachse des Nullfeldaufspaltungs-Tensors, τ_R ist die Korrelationszeit der Rotation und τ_c die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen. Der ganzzahlige Faktor n gibt die Anzahl der äquivalenten Achsen an, entlang denen eine Verzerrung nach einem Stoß auftreten kann. Beispielsweise nimmt bei der Deformation entlang der C_4 -Symmetrieachse eines Moleküls mit oktaedrischer Symmetrie n den Wert drei an. Die Diagonalisierung der Relaxationsmatrix für einen Triplettzustand ($S = 1$) ergibt für den Fall $\tau = \tau_R$ folgende Beziehungen für die transversale ($1/T_{2T}$) und longitudinale ($1/T_{1T}$) Relaxationsrate:

$$\frac{1}{T_{2T}} = \frac{1}{15} D_{\text{eff}} \left(3\tau + \frac{5\tau}{1+\omega^2\tau^2} + \frac{2\tau}{1+4\omega^2\tau^2} \right) \quad (\text{Gl. 2.23})$$

$$\frac{1}{T_{1T}} = \frac{2}{15} D_{\text{eff}} \left(\frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} + \frac{4\tau}{1+4\omega^2\tau^2} \right) \quad (\text{Gl. 2.24})$$

mit $D_{\text{eff}} = (D^2 + 3E^2)$

Dabei stellen D und E die in Abschnitt 2.3 eingeführten Nullfeldaufspaltungs-Parameter dar. Viele Moleküle im Triplettzustand weisen eine so große Nullfeldaufspaltung D_{eff} auf, daß die Resonanzlinie aufgrund des effektiven Spin-Spin-Relaxationsmechanismus sehr breit wird. Dies kann zu Detektionsproblemen bei der EPR-Spektroskopie führen.

Bei der Diagonalisierung der Relaxationsmatrix eines Spinzustandes mit $S > 1$ ergibt sich in der Regel mehr als eine Lösung für die Relaxationszeiten T_1 und T_2 . Speziell für den Quartettzustand ($S = 3/2$) berechneten M. Rubinstein *et al.* [10] folgende Beziehungen für die transversale Relaxationsrate $1/T_{2Q}$:

$$\left(\frac{1}{T_{2Q}} \right)_1 = \frac{4}{5} D_{\text{eff}} \left(\frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} + \frac{\tau}{1+4\omega^2\tau^2} \right) \quad (\text{Gl. 2.25})$$

$$\left(\frac{1}{T_{2Q}} \right)_2 = \frac{4}{5} D_{\text{eff}} \left(\tau + \frac{\tau}{1+4\omega^2\tau^2} \right) \quad (\text{Gl. 2.26})$$

Nach Gl. 2.25 und 2.26 setzt sich die Resonanzlinie aus zwei Komponenten zusammen, die sich nicht nur in der homogenen Linienbreite, sondern auch in ihrer Intensität unterscheiden. Die Übergänge treten in einem Intensitätsverhältnis von 2 : 3 auf.

Für die Spin-Gitter-Relaxationsraten $1/T_{1Q}$ ergeben sich nach Referenz [10] folgende Beziehungen:

$$\left(\frac{1}{T_{1Q}} \right)_1 = \frac{8}{5} D_{\text{eff}} \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad \text{Gl. (2.27)}$$

$$\left(\frac{1}{T_{1Q}} \right)_2 = \frac{8}{5} D_{\text{eff}} \frac{\tau}{1+4\omega^2\tau^2} \quad \text{Gl. (2.28)}$$

Bei der Messung der longitudinalen Relaxationszeit erhält man die Überlagerung zweier exponentieller Zerfälle, die ein relatives Amplitudenverhältnis [10] von 1 : 4 aufweisen. Für den Grenzfall $\omega^2\tau^2 \ll 1$, der beispielsweise in niederviskosen Lösungsmitteln erreicht wird, nehmen die inneren und äußeren Übergänge gemäß den Gleichungen 2.25 - 2.28 die gleichen Linienbreiten und die gleichen Spin-Gitter-Relaxationszeiten an.

2.5 Polarisationsmechanismen

In der Regel geben die in EPR-Spektren beobachteten Intensitäten der Resonanzlinien die Differenz der Besetzung von verknüpften Energieniveaus im Boltzmann-Gleichgewichtszustand wieder. Anders ist dies bei EPR-Experimenten, bei denen die untersuchten Radikale beispielsweise durch gepulste Laseranregung innerhalb eines externen Spektrometers erzeugt werden. Auf diese Weise erzeugte Radikale entstehen normalerweise in einem Zustand, in dem sie sich nicht im thermischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befinden. Sie zeigen daher Spektren, deren Signale sich in den Intensitäten und in ihrer Phase von denen des Boltzmann-Zustands unterscheiden. Je nach Besetzung der Energieniveaus werden emissive oder absorptive Resonanzlinien detektiert. Dieses Phänomen wird als **chemisch induzierte dynamische Elektronspinpolarisation (CIDEP)** oder **Elektronspinpolarisation (ESP)** bezeichnet [11, 12]. Unterschiedliche Mechanismen können zu einem Aufbau von Spinpolarisation führen. Die beiden wichtigsten, der **Triplet-Mechanismus (TM)** und der **Radikalpaar-Mechanismus (RPM)**, werden in den folgenden Abschnitten (2.5.1 - 2.5.2) vorgestellt. Polarisierete Spektren neutraler Radikale zeigen oft eine Überlagerung verschiedener Polarisationsbeiträge. Die einzelnen, unabhängigen Beiträge zu den Hyperfeinlinien eines Spektrums lassen sich jedoch meist aufgrund der unterschiedlichen zeitlichen und physikalischen Ursprünge der Mechanismen separieren.

2.5.1 Der Triplet-Polarisationsmechanismus

Zeigen alle Hyperfeinkomponenten im Spektrum eine Polarisation gleicher Phase, so deutet das auf einen Beitrag des Triplet-Polarisationsmechanismus (TM) [11, 13] hin. Bei diesem zweistufigen Reaktionsmechanismus wird das System zunächst durch optische Anregung in einen angeregten Singulettzustand überführt (vgl. Abb. 2.5). Dort kommt es, zum Beispiel aufgrund von Spin-Bahn-Wechselwirkungen, zum spinselektiven **Intersystem crossing (ISC)** in einen energetisch tiefer liegenden Tripletzustand. Dabei werden die einzelnen Triplet-niveaus abhängig von ihrer Symmetrie und ihrer energetischen Lage unterschiedlich stark bevölkert und es entsteht ein spinpolarisiertes Molekül im Tripletzustand. Die resultierende Polarisation hängt von der relativen Orientierung des Moleküls im externen Magnetfeld B_0 ab. Sie zerfällt meist in nur wenigen Nanosekunden mit der Triplet-Spin-Gitter-Relaxationszeit (vgl. Kap. 2.4.2). Der in Abb. 2.5 gezeigte, paramagnetische Tripletzustand kann oft nicht mit

Hilfe der EPR-Methode nachgewiesen werden, da er meist eine hohe Nullfeldaufspaltung zeigt, die zu einer effektiven Relaxation nach Gl. 2.23 führt und damit zu sehr breiten EPR-Resonanzen.

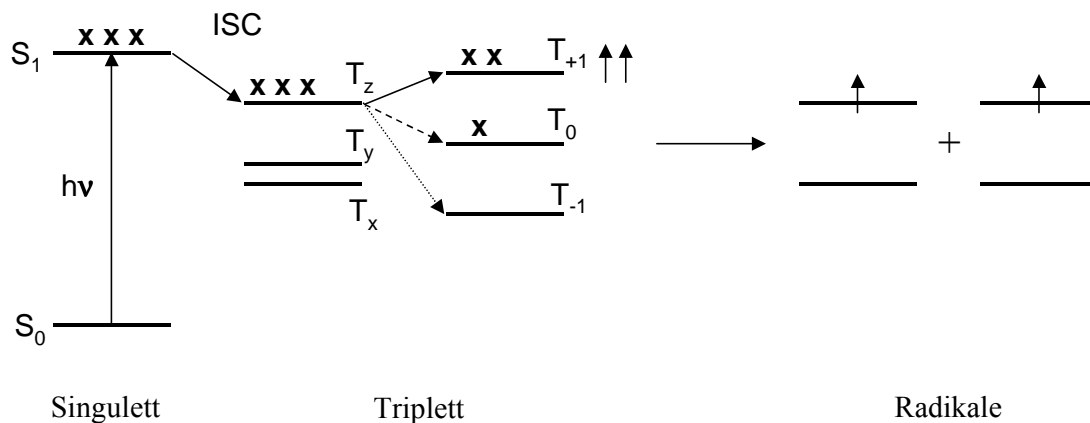


Abb. 2.5: Die Abbildung zeigt eine schematische Darstellung des Triplettbildungsmechanismus. Durch Absorption elektromagnetischer Strahlung geht das System in den elektronisch angeregten S_1 -Zustand über. Spin-Bahn-Kopplung sorgt für ein selektives inter system crossing (ISC), dessen Raten durch die Symmetrierauswahlregeln bestimmt werden. Dabei entsteht ein Triplettzustand, der im molekularen Koordinatensystem (T_x, T_y, T_z) oder im Zeeman-Feld ($T_{\pm 1}, T_0$) einen Nicht-Boltzmann-Zustand aufweist. Durch eine schnelle chemische Spaltung des polarisierten Triplettmoleküls innerhalb der Spin-Gitter-Relaxationszeit entstehen zwei spinpolarisierte Dublett-Radikale².

Kommt es zu einer chemischen Spaltung des angeregten Moleküls, so wird die Polarisation des Triplettvorläufers auf die entstehenden Radikale übertragen. Bei dem Polarisationstransfer tritt keine Änderung des Gesamtspins auf. Die beiden Dubletttradikale besitzen als korreliertes Radikalpaar weiterhin Triplettcharakter. Der TM verläuft so schnell bezüglich der nuklearen Zeitskala, daß während des Prozesses keine Kernspinänderungen auftreten. Damit ist der Mechanismus *hyperfeinlinienunabhängig* und erzeugt zwei Dubletttradikale, die im EPR-Spektrum eine *Nettopolarisation* gleicher Phase und gleichen Betrags zeigen.

² Die Radikale entstehen auch in einem Nicht-Boltzmann-Zustand, wenn der Triplettvorläufer vor der Spaltung in den Gleichgewichtszustand relaxiert. Denn die Polarisation des Triplett-Gleichgewichtszustands im Zeeman-Feld ist ungefähr doppelt so hoch wie die eines Dublettzustands und wird auf die Radikale übertragen.

2.5.2 Der Radikalpaar-Polarisationsmechanismus

Erste Erklärungen der anomalen Spinpolarisation, die 1963 von Fessenden und Schuler [14] erstmals beobachtet wurde, lieferte der Ansatz des Radikalpaarmodells von R. Kaptein und L. J. Oosterhoff [15]. Diese ursprüngliche Radikalpaartheorie wurde durch F. J. Adrian [16] weiterentwickelt. Der Radikalpaarmechanismus (RPM) setzt bei Entstehung des Radikalpaares aus dem Triplett- oder Singulettvorläufer im Radikalkomplex ein. Einen weiteren, sehr effektiven Beitrag zum RPM leisten F-Paare. Das sind Radikalpaare, die keinen gemeinsamen Ursprung haben, sondern durch diffuse Begegnung freier Radikale entstanden sind. Da dieser Beitrag jedoch für die Diskussion der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit nicht relevant ist, wird die F-Paar-Bildung hier nicht weiter behandelt.

Im folgenden soll von einem Radikalpaar im Triplettzustand ausgegangen werden, das aus zwei identischen Radikalen besteht. Der RPM beruht auf dem Besetzungsunterschied des T_0 -Triplett-niveaus und des unbesetzten S_0 -Zustandes dieses Radikalpaares. Für kleine Abstände der Radikale im Nanometerbereich sind das Triplett-niveaus T_0 und der Singulettzustand der Radikalpartner durch die Radikal-Austauschwechselwirkung J aufgespalten (vgl. Abb. 2.6). Dabei tritt nahezu keine Wechselwirkung zwischen den Zuständen auf. Die Niveaus können erst mischen, wenn sie nahezu energetisch entartet sind.

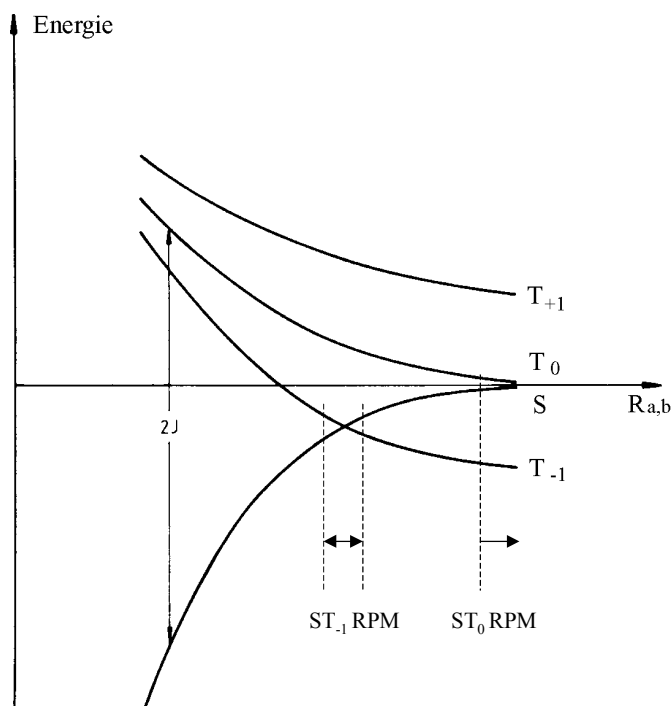


Abb. 2.6: Energie der Singulett- und Triplettzustände eines Radikalpaares als Funktion des Abstands $R_{a,b}$ der beiden Radikale. Die Radikal-Austauschwechselwirkung J ist eine Funktion des Abstands $R_{a,b}$ [17].

Die Austauschwechselwirkung J nimmt einen negativen Betrag an, wenn die Energie des Singulettzustandes niedriger ist als die des Triplettzustandes. Dies gilt für die meisten stabilen Moleküle. Wie Abb. 2.6 zeigt, ist J eine empfindliche Funktion des Radikalabstandes $R_{a,b}$. Mit zunehmendem Molekülabstand entarten der S und der T_0 -Zustand und es kommt zur S/T_0 -Mischung. Dabei werden die beiden Radikalpartner entgegengesetzt polarisiert, gleichzeitig bleibt jedoch der Gesamtspinzustand des Radikalpaares erhalten. Es kommt demnach lediglich zu einer Umverteilung der Spins. Der S/T_0 -RPM bewirkt einerseits eine entgegengesetzte Polarisation von Radikalen mit unterschiedlichem g -Wert, die *Nettopolarisation*, andererseits eine hyperfeinlinienabhängige Polarisation der einzelnen Radikalspektren, den *Multipletteffekt*. Die Nettopolarisation kann für ein Radikalpaar aus identischen Radikalen vernachlässigt werden. Der Multipletteffekt erzeugt ein gemischtes Emissions/Absorptions-Spektrum (E/A) der Radikale, wie für ein konkretes Beispiel in Abb. 2.7 b gezeigt. Für $M_I = 0$ geht dabei die Polarisation durch Null.

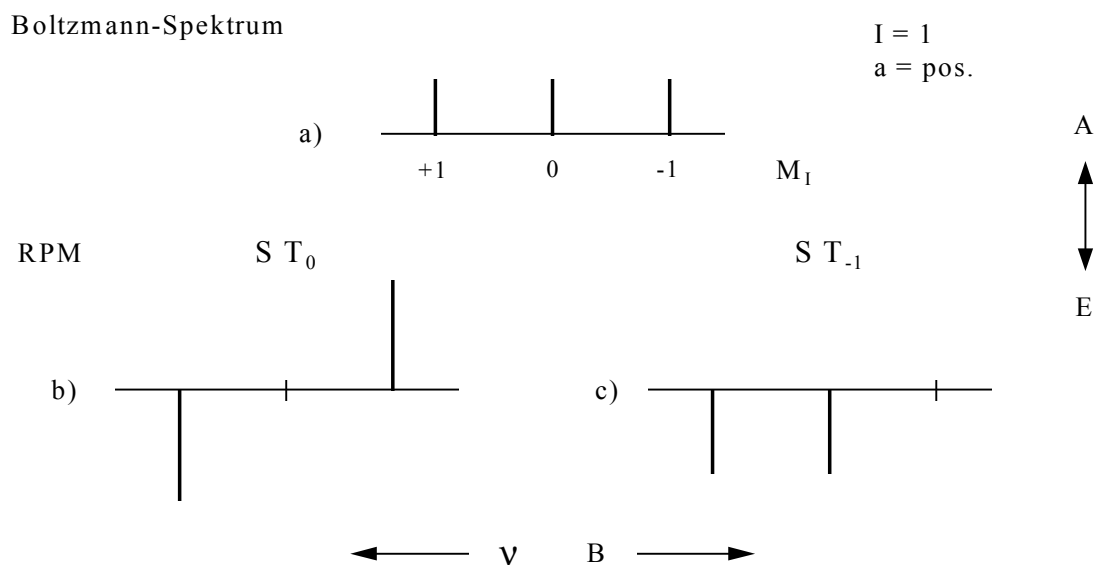


Abb. 2.7: Das Spektrum a zeigt das EPR-Spektrum eines Dublett-Radikalpaares im Boltzmann-Zustand ($I = 1$, $a = \text{pos.}$). Die beiden unteren Spektren stellen die hyperfeinlinienabhängigen Polarisationsbeiträge des ST_0 - (b) und des ST_{-1} -RPM (c) schematisch dar (A = Absorption, E = Emission). Für die Spektren wurde angenommen, daß aus einem Triplettvorläufer durch homolytische Spaltung zwei identische Radikale mit gleichem g -Wert entstehen. Die F-Paar-Bildung wurde vernachlässigt.

Die Abfolge der Signalphasen in Spektrum b, Abb. 2.7, hängt zum einen vom Vorzeichen der Radikal-Austauschkopplungskonstante J ab, zum anderen vom Spinzustand des Radikal-

paares. Die Regeln von Kaptein [15] für das Auftreten von Absorption (A) und Emission (E) für den Multipletteffekt lauten:

$$\Gamma_m = \mu J(R_{a,b}) \quad \text{mit} \quad \begin{array}{ll} \mu = -1 & \text{Triplettradikalpaar} \\ \mu = +1 & \text{Singuletttradikalpaar} \end{array} \quad (\text{Gl. 2.29})$$

$$\Gamma_m > 0 \quad : \text{A} / \text{E}$$

$$\Gamma_m < -1 \quad : \text{E} / \text{A}$$

Mit Hilfe dieser Regeln kann bei bekanntem Vorzeichen für J anhand des auftretenden Polarisationsmusters die Spinmultiplizität des Radikalpaares und damit des Radikalpaarvorläufers bestimmt werden. So weist zum Beispiel bei einer negativen Kopplungskonstante J ein E/A-Polarisationsmuster des Spektrums eindeutig auf einen Triplettvorläufer hin.

Im Gegensatz zur S/T₀-Mischung führt der ST₋₁-RPM zu einer hyperfeinlinienabhängigen Polarisation des Spektrums mit gleicher Phase, wie in Abb. 2.7 Spektrum c gezeigt. Die relative Polarisation P_{ST-1} der Hyperfeinlinien ergibt sich über folgende Gleichung [18]:

$$P_{\text{ST-1}} \propto a^2 [I(I+1) - M_I(M_I - 1)] \quad (\text{Gl. 2.30})$$

Darin ist a die Hyperfeinkopplungskonstante, I der Kernspin und M_I die magnetische Kernspinquantenzahl. Im Unterschied zum ST₀-RPM trägt dieser Mechanismus auch zur Polarisation der „M_I = 0“-Komponente bei. Der ST₋₁-RPM tritt nur in einem sehr kurzem Zeitintervall auf, in dem die Radikale einen Abstand aufweisen, der zur Entartung des S und T₋₁ Niveaus führt (vgl. Abb. 2.6, S. 19). Nur in hochviskosen Lösungsmitteln dauert diese Entartung so lange an, daß der ST₋₁-Mechanismus einen relevanten Beitrag zur Polarisation des Spektrums leisten kann.

- [1] N.M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood Ltd., London, **1993**, S. 524.
- [2] *Ibid.*, S. 117.
- [3] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, London, **1961**, S. 123.
- [4] A. Carrington, A.D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper&Row, New York, **1967**, S. 121.
- [5] W. Weltner, *Magnetic Atoms and Molecules*, Dover Publications, New York, **1983**, S. 89.
- [6] J. Brickmann, G. Kothe, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 2807.
- [7] E. Wasserman, L.C. Snyder, W.A. Yager, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1763.
- [8] Referenz [5], S. 242.
- [9] N.M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood Ltd., London, **1993**, S 352.
- [10] M. Rubinstein, A. Baram, Z. Luz, *Mol. Phys.* **1971**, *20*, S. 67.
- [11] K.A. Mc Lauchlan in *Modern Pulsed and Continuous-Wave Electron Spin Resonance*, (Hrsg.: L. Kevan, M.K. Bowman), John Wiley & Sons, New York, **1990**, S. 285.
- [12] K.A. McLauchlan in *Advanced EPR: Applications in Biology and Biochemistry*, (Hrsg: A. Hoff), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 345.
- [13] S.K. Wong, D.A. Hutchinson, J.K.S. Wan, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 985.
- [14] R.W. Fessenden, R.H. Schuler; *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2147.
- [15] R. Kaptein, L.J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *4*, 195.
Ibid., 214.
- [16] F.J. Adrian, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 3918.
- [17] Referenz [11], S. 318.
- [18] *Ibid.*, S. 327.

3 Theoretische Methoden zur Beschreibung von Fullerenen

3.1 Die Rechenmethoden

Die elektronischen Eigenschaften eines Systems werden durch die Vielteilchen-Schrödingergleichung beschrieben:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Hierin ist \hat{H} der Hamilton-Operator, Ψ die Wellenfunktion aller Teilchen und E die Gesamtenergie. Die Berechnung der Gesamtenergie nach Gleichung 3.1 gelingt nur durch die Anwendung von Näherungen. Zunächst werden die Kerne aufgrund ihrer Masse, die um drei Größenordnungen größer ist als die der Elektronen, als ruhend angenommen [1].

Bei der *Hartree-Fock-Näherung* (HF) [2, 3] wird die Gesamtelektronen-Wellenfunktion durch eine Slater-Determinante von Einelektronen-Wellenfunktionen beschrieben. Die Hartree-Fock Gesamtenergie E_{HF} ist eine Funktion der Elektronendichtematrix \mathbf{P} und muß nach der Methode des *selbstkonsistenten Feldes* (self-consistent-field, SCF) iterativ berechnet werden. Sie setzt sich zusammen aus folgenden Termen:

$$E_{\text{HF}}(\mathbf{P}) = T(\mathbf{P}) + U(\mathbf{P}) + E_{\text{K}}(\mathbf{P}) \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Dabei ist T die kinetische Energie der Elektronen, U die potentielle Energie der Kern-Kern-, der Kern-Elektron- und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und E_{K} die Austauschenergie. Die exakte Berechnung der Austauschwechselwirkung nach dieser Methode ist rechenintensiv und kompliziert. Daher wird die Anwendung der HF-Methode für große molekulare Systeme zunehmend schwieriger. Darüber hinaus beinhaltet die Gesamtenergie E_{HF} auf der Basis von Einelektronen-Wellenfunktionen keine Energiebeiträge, die aus den korrelierten Bewegungen der Elektronen resultieren. Die exakte Gesamtenergie E eines elektronischen Systems ist daher immer um den Betrag der Korrelationsenergie E_{kor} niedriger als der untere Grenzwert der Energie E_{HF} .

Paramagnetische Systeme mit ungepaarten Elektronen können nach der *restricted open shell* (ROHF) oder der *unrestricted* (UHF) Hartree-Fock Näherung behandelt werden. Während bei der ROHF-Näherung die Molekülorbitale, bis auf jene der ungepaart auftretenden Elektronen, doppelt besetzt werden, werden im Fall der UHF-Rechnung die Orbitale formal jeweils von nur einem Elektron besetzt und es gibt zwei Elektronendichtematrizen, für die α - und für die β -Elektronen. Bei diesem Ansatz ist der Erwartungswert $\langle \hat{S}^2 \rangle$ des Spinoperators kein Eigenwert der resultierenden Gesamtwellenfunktion mehr. Deshalb sollte überprüft werden, welchen Beitrag Konfigurationen mit höherer Spinnultiplizität zur berechneten Wellenfunktion leisten.

Einen weiteren Ansatz, die Vielteilchen-Schrödingergleichung zu lösen, bietet die Methode der *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) [4, 5]. Nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem [5] ist die Gesamtenergie eines elektronischen Systems ein Funktional der Ladungsdichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$. Die exakte Form des Funktionals ist nicht bekannt. Bewährt hat sich jedoch die Unterteilung der Gesamtenergie in folgende Beiträge:

$$E_{\text{DFT}}(\rho) = T'(\rho) + U'(\rho) + E_{\text{XC}}(\rho) \quad (\text{Gl. 3.3})$$

$$E_{\text{XC}} = E_{\text{X}} + E_{\text{C}}$$

Neben den Termen der kinetischen (T') und potentiellen (U') Energien tritt dabei der Austausch-Korrelations-Term E_{XC} auf, der sich aus der Summe der Austauschenergie E_{X} und der Korrelationsenergie E_{C} zusammensetzt. Bei der Methode der lokalen Dichtenäherung werden E_{X} und E_{C} als Funktion der Ladungsdichte ausgedrückt. Ein Beispiel dafür ist die *LSDA*-Näherung [6, 7] (*local spin density approximation*). Bei der Gradienten-korrigierten Dichtenäherung sind die Energien E_{X} und E_{C} eine Funktion der Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ und des Ladungsdichtegradienten $\nabla\rho(\mathbf{r})$, wie beispielsweise bei der *BLYP*-Methode [8, 9] nach Becke und Lee, Yang und Parr. Darüber hinaus haben sich insbesondere für die Beschreibung von molekularen Systemen Hybridmethoden, wie *B3LYP* [10], etabliert. Bei diesen Näherungen ergibt sich E_{X} aus einer Linearkombination des exakten HF-Austauschterms E_{K} und lokalen sowie Gradienten-korrigierten Termen. E_{C} kann lokal und/oder Gradienten-korrigiert sein.

Die DFT-Methoden zeichnen sich gegenüber den *ab initio* Hartree-Fock Rechnungen durch ihre deutlich kürzeren Rechenzeiten aus, da die zeitaufwendige Berechnung der Zweielektronenintegrale für die exakte Austauschwechselwirkung entfällt. Die Rechenzeit für gro-

ße Systeme wächst bei DFT-Rechnungen proportional zu n^3 (n = Anzahl der Basisfunktionen), während sie bei konventionellen HF-Methoden proportional n^4 ist. Durch die Einführung moderner, sogenannter *direkter SCF-Algorithmen* [11] konnte die Zeit für *ab initio* Rechnungen an großen Systemen deutlich reduziert werden, so daß heutzutage auch große Moleküle mit dieser Methode behandelt werden können.

Alle quantenchemischen Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit, sowohl auf Basis der Dichtefunktionaltheorie als auch nach der Hartree-Fock Methode, wurden mit dem kommerziellen Programm GAUSSIAN94 [12] durchgeführt.

3.2 Quantenchemische Berechnungen an Fullerenen

Quantenchemischen Berechnungen spielen eine wichtige Rolle bei der Entwicklung der Fullerenforschung. 1985 postulierten Kroto *et al.* [13] die Fußballstruktur C_{60} für die stabilen Kohlenstoffcluster, die sie im Massenspektrum bei der Laserverdampfung von Graphit beobachteten. Dieser Veröffentlichung folgten eine Reihe von quantenchemischen Berechnungen [14] zu den Eigenschaften dieses hochsymmetrischen Moleküls. Dabei sagten die Theoretiker unter anderem die Zahl und die Lage der IR-aktiven Banden eines C_{60} -Infrarotspektrums [15] voraus und erleichterten es den Experimentatoren, die IR-Banden des C_{60} im Infrarotspektrum des Rußes nachzuweisen.

Wenig später konnte die Geometrie des C_{60} mit Hilfe von NMR-Untersuchungen [16] sowie Elektronen- [17] und Neutronenbeugungsexperimenten [18] aufgeklärt werden. Im C_{60} treten alternierend zwei Bindungstypen auf. Die längeren [5,6]-Einfachbindungen werden jeweils von einem Fünf- und einem Sechsring begrenzt, die kürzeren [6,6]-Bindungen mit Doppelbindungscharakter bilden die Grenze zweier benachbarter Sechsringe. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen in Tabelle 3.1 zeigen, inwieweit die unterschiedlichen theoretischen Ansätze der HF- und der DFT-Theorie die Bindungslängen des C_{60} -Moleküls beschreiben.

Methode	[5,6]-Bindung (pm)	[6,6]-Bindung (pm)
Neutronenbeugung [18]	144,4	139,1
HF/STO-3G	146,27	137,59
LSDA/STO-3G	146,46	140,90
BLYP/STO-3G	148,97	142,91
B3LYP/STO-3G	147,76	141,25

Tab. 3.1: Berechnete und experimentelle [5,6]- und [6,6]-Bindungslängen im I_h - C_{60} . Alle Rechnungen basieren auf dem *minimalen Basissatz* STO-3G, bei dem jede Valenz durch eine Linearkombination von drei Gaußfunktionen beschrieben wird. Damit ergeben sich für C_{60} 300 Basisfunktionen mit insgesamt 900 Gaußfunktionen.

Angegeben sind die gemessenen Bindungslängen im Vergleich zu den nach unterschiedlichen theoretischen Ansätzen berechneten Bindungslängen des C_{60} . Bei der HF-Methode ergibt sich im Vergleich zum Experiment eine zu große Bindungsalternanz zwischen den [5,6]- und [6,6]-Bindungen (Tab. 3.1). Dies ist auf die Vernachlässigung der Korrelation bei dieser Methode zurückzuführen. Es konnte gezeigt werden, daß durch die Berücksichtigung der Korrelation in Form von Post-SCF- oder Konfigurations-Wechselwirkungs- (= Configuration Interaction, CI) Methoden eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Bindungslängen des C_{60} erzielt wird [19]. Auch die DFT-Methoden (Tab. 3.1) beschreiben die gemessene Differenz der Bindungslängen im C_{60} genauer. Dies kann auf die genäherte Berücksichtigung der elektronischen Korrelation zurückgeführt werden. Zwar liegt der Anteil der Korrelationsenergie an der Gesamtenergie im Grundzustand eines Moleküls in der Größenordnung von nur einem Prozent, jedoch beeinflusst die Korrelation der Elektronen gerade im Fall von konjugierten molekularen Systemen deutlich die Bindungsenergien, und damit die berechneten Bindungslängen. Die B3LYP- und insbesondere die BLYP-Rechnungen ergeben zu große Werte für die [5,6]- und [6,6]-Bindungslängen. Dieser Effekt wurde auch bei der theoretischen Behandlung anderer Moleküle mit Hilfe Gradienten-korrigierter DFT-Methoden [20] beobachtet. Eine Gradientenkorrektur verbessert in der Regel die Beschreibung der Grundzustandseigenschaften eines Systems gegenüber der lokalen Dichtenäherung, doch führen die Korrekturen oft zu einer Unterschätzung der Bindungsstärke.

Bei der Entdeckung der höheren Fullerene mit mehr als 60 Kohlenstoffatomen sowie der endohedralen Metallofullerene konnten die Experimentatoren ebenfalls von den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen [21, 22, 23] profitieren. Höhere Fullerene, wie C_{70} , besitzen eine Reihe von möglichen Isomeren. Anhand von quantenchemischen Berechnungen konnte die IPR-Regel (**i**solated **p**entagon **r**ule) [24] bestätigt werden, nach der allein Fullerene mit isolierten Fünfringen stabil sind. Darüber hinaus ließ sich die unterschiedliche Stabilität der IPR-Isomere voraussagen. Dies erleichterte die Strukturaufklärung der Fullerene durch NMR-Spektren im Fall von diamagnetischen Verbindungen beziehungsweise mit Hilfe von EPR-Spektren für den Fall der paramagnetischen Metallofullerene. Dazu wurde die Spindichteverteilung der Metallofullerene theoretisch berechnet [25, 26, 27]. Die Fermi-Kontaktspindichte $Q(0)$ am Ort des Kerns ist direkt proportional zur isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten a und kann über die folgende Gleichung [28] mit dieser in Beziehung gesetzt werden.

$$a = \frac{2}{3} g_e \mu_B g_N \mu_N \mu_0 \left(\frac{1}{h a_0} \right) Q(0) \quad [\text{Hz}] \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Hierin sind g_e und g_N die g -Faktoren des Elektrons und des Kerns, μ_B und μ_N das Bohrsche Magneton beziehungsweise das Kernmagneton und μ_0 die magnetische Feldkonstante. a_0 ist der Bohrsche Atomradius und h das Plancksche Wirkungsquantum.

Durch den Vergleich der theoretisch berechneten La- und ^{13}C -Kopplungskonstanten der Metallofullerene mit den experimentell beobachteten Werten konnten Rückschlüsse auf den Ladungszustand des Metallions, dessen Position innerhalb der Fullerenhülle und über die Topoisomerie des C_{82} gewonnen werden [26].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden quantenchemische Berechnungen dazu genutzt, die Interpretation der experimentellen EPR-Daten, gemessen am Azafullerenylradikal und an den endohedralen Fullerenderivaten, zu stützen. Rechnungen am $\text{N}@C_{60}$ und $\text{P}@C_{60}$ (Kap. 7.4) gaben Aufschluß über den Einfluß des endohedralen Atoms auf die Struktur der Hülle sowie über die Art der Wechselwirkung zwischen dem eingeschlossenen Atom und seinem Käfig. Die experimentellen Ergebnisse am $C_{59}\text{N}^*$ wurden durch Berechnungen zur Geometrie und Spindichteverteilung dieses Systems (Kap. 6.4) ergänzt.

[1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457.

- [2] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, 24, 80.
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, 61, 126.
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- [5] P.C. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
- [6] J.C. Slater, *Phys. Rev. B* **1951**, 81, 385.
- [7] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Cand. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [8] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [9] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [10] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [11] J. Almölf, K. Fargri, Jr., K. Korsell, *J. Comp. Chem.* **1986**, 3, 2469.
- [12] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomberts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [13] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [14] G.E. Scuseria in *Buckminsterfullerenes*, (Hrsg.: W.E. Billups, M.A. Ciufolini), VCH, New York, **1993**, S. 103.
- [15] W.E. Pickett, *Sol. State Phys.* **1994**, 48, 225.
- [16] C.S. Yannoni, P.P. Bernier, D.S. Bethune, G. Meijer, J.R. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3190.
- [17] K. Hedberg, L. Hedberg, D.S. Bethune, C.A. Brown, H.C. Dorn, R.D. Johnson, M. de Vries, *Science* **1991**, 254, 410.
- [18] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Mathewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature* **1991**, 353, 147.
- [19] M. Häser, J. Almlöf, G.E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 181, 497.
- [20] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6671.
- [21] G.E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 180, 451.

- [22] D.E. Manolopoulos, P.W. Fowler, R.P. Ryan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 1225.
- [23] K. Kobayashi, S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 274, 226.
- [24] H.W. Kroto, *Nature* **1987**, 329, 529.
- [25] K. Laasonen, W. Andreoni, M. Parrinello, *Science* **1992**, 28, 1916.
- [26] J. Schulte, M.C. Böhm, K.-P. Dinse, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 259, 48.
- [27] J. Schulte, M.C. Böhm, K.-P. Dinse, *Theochem* **1998**, 427, 279.
- [28] R. Batra, B. Giese, M. Spichty, G. Gescheidt, K.N. Houk, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18371.

4 Die Proben

4.1 Das Heterofullerendimer ($C_{59}N$)₂

Nachdem bereits eine Reihe von exohedralen und endohedralen Fullerenderivaten dargestellt und auf ihre Eigenschaften hin untersucht worden waren, gelang der Gruppe um F. Wudl 1995 [1] erstmals die gezielte Synthese eines Heterofullerens, des Azafullerendimers ($C_{59}N$)₂. Fast zeitgleich wurde von A. Hirsch und seinen Mitarbeitern [2] eine alternative Synthesemethode entwickelt, mit der das Azafullerendimer ausgehend vom Buckminsterfulleren C_{60} in einem sehr hohen Reinheitsgrad dargestellt werden kann und auch die gezielte Synthese von verschiedenen Isomeren höherer Heterofullerene, wie ($C_{69}N$)₂, möglich ist. Dabei wird ein Azid, bevorzugt das Methoxyethoxymethylazid (MEMN₃), an eine Doppelbindung des C_{60} -Gerüsts addiert. In Chlorbenzol können die intermediär auftretenden Triazolinderivate nicht isoliert werden und man erhält direkt ein Produktgemisch aus einem [6,6]-Azafullerenmonoaddukt **1** mit geschlossener Struktur sowie einem ringgeöffneten Mono- und Diazafulleroidaddukt (**2** und **3**), bei denen das intakte π -Elektronengerüst des C_{60} überbrückte neun-gliedrige beziehungsweise zwölfgliedrige Ringe enthält (vgl. Abb. 4.1).

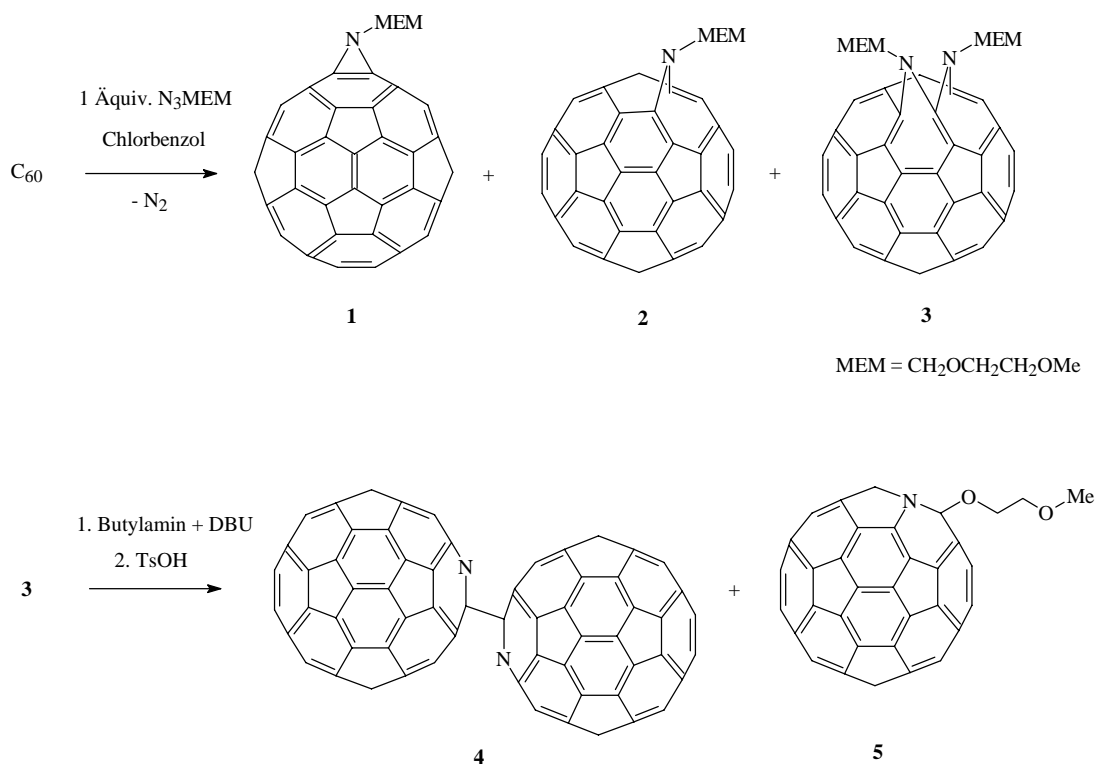


Abb. 4.1 Reaktionsschema zur Synthese von ($C_{59}N$)₂

Die Behandlung von Verbindung **3** mit Butylamin und DBU (Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en) in Toluol führt zur Bildung grügefärbter Aminofullerene. Bei Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure wird eine C1-Einheit in Form einer Isonitril- oder Carbodiimidstruktur eliminiert und man erhält das Azafullerendimer **4** zusammen mit dem Nebenprodukt **5**, welches chromatographisch abgetrennt werden kann. Alle in dieser Arbeit untersuchten Dimerproben wurden von B. Nuber und U. Reuther nach der hier vorgestellten Methode synthetisiert.

Das Produkt $(C_{59}N)_2$ wurde mittels HPLC (high pressure liquid chromatography) gereinigt. Als Eluent wurde Toluol eingesetzt. Um die optimale Anregungswellenlänge für die Untersuchung der Spaltungsreaktion des in Lösung grünen Azafullerendimers zu bestimmen, wurden ein UV-Vis-Spektrum des $(C_{59}N)_2$ in 1-Chlornaphthalin sowie ein Referenzspektrum des reinen Lösungsmittels aufgenommen (Anhang A).

4.2 Stickstoff-endohedrale [60]Fullerenderivate

4.2.1 Einbau eines Stickstoffatoms in C_{60}

Im Gegensatz zur Synthese vieler Metallo-endohedralen Fullerene, bei denen das Metallatom direkt beim Aufbau des C_{60} -Käfigs im Lichtbogen eingeschlossen wird, erfolgt die Darstellung von $N@C_{60}$ durch einen Einbau des Stickstoffatoms in den Hohlraum des bereits bestehenden C_{60} -Käfigs. Nach einer am Hahn-Meitner Institut in Berlin [3] entwickelten Synthese wird C_{60} -Pulver (Hoechst, Reinheit 99,9 %) unter Hochvakuumbedingungen auf ein gekühltes Kupfertarget sublimiert und gleichzeitig mit einem Gemisch aus N_2^+ - und N^+ -Stickstoffionen, erzeugt durch eine intensive Kaufmann-Ionenquelle, bestrahlt. Typische Ionenenergien und Ströme liegen bei 40 – 60 eV und 50 – 80 μ A. Nach mehreren Stunden der Bestrahlung wird das Material von der Kupferelektrode abgenommen, in Toluol gelöst und der nicht lösliche Rückstand, welcher etwa 80 % des Sublimats ausmacht, durch Filtration abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein Produkt aus $N@C_{60} : C_{60}$ in einem Verhältnis von $1 : 10^4$ bis $1 : 10^5$ abhängig von den gewählten Syntheseparametern. Der Anteil der endohedralen Spezies gegenüber C_{60} läßt sich durch HPLC-Trennung etwa um den Faktor 10 erhöhen. Die Synthese des endohedralen Rohmaterials wurde am Hahn-Meitner-Institut Berlin von B. Pietzak und W. Waiblinger durchgeführt.

4.2.2 Derivatisierung von N@C₆₀

C₆₀, aufgebaut aus 12 isolierten Fünfringen und 20 Sechsringen, verfügt über 30 Doppelbindungen, welche die Kanten von jeweils zwei Sechsringen bilden ([6,6]-Doppelbindungen). Gegenüber chemischen Reagenzien verhält sich C₆₀ wie eine elektrophile Verbindung mit konjugierten Doppelbindungen. Aufgrund dieser chemischen Reaktivität läßt sich die *I_h*-Symmetrie des Fullerenengerüsts je nach Anzahl und Position der eingeführten Addenden modifizieren.

Um zu untersuchen, welchen Einfluß die Symmetrie und das Volumen des Fullerenkäfigs auf den elektronischen Zustand des eingeschlossenen Stickstoffatoms hat, wurde die Hüllensymmetrie der endohedralen Verbindung N@C₆₀ durch gezielte Additionsreaktionen variiert. Die Einführung der Addenden erfolgte dabei über eine nucleophile Cyclopropanierung [4, 5] der [6,6]-Doppelbindungen mittels Monobrom-Malonaten in Gegenwart einer Base (Abb. 4.2).

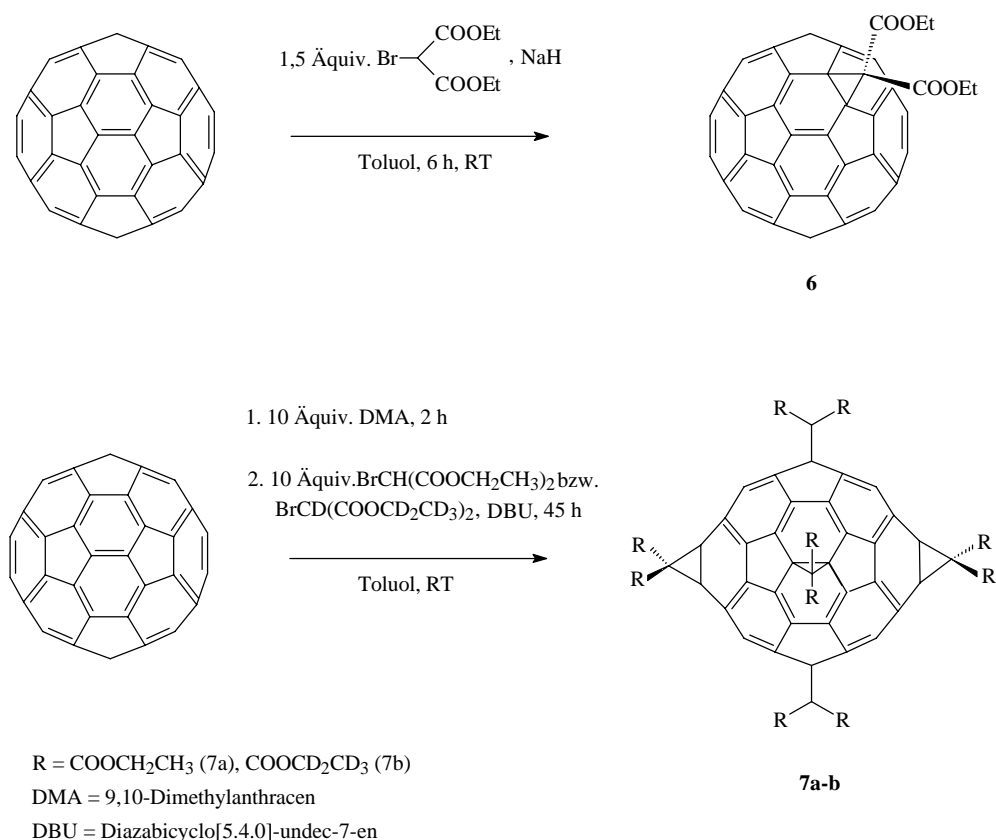


Abb. 4.2: Darstellung des [60]Fulleren-Monoaddukts C₆₁(COOCH₂CH₃)₂ **6** sowie der Hexaaddukts C₆₆(COOCH₂CH₃)₁₂ **7a** und C₆₆(COCD₂CD₃)₁₂ **7b** via Cyclopropanierung von C₆₀.

Im Falle des Hexaadduktes werden die Doppelbindungen in den oktaedrischen Positionen zuvor nach der Templatmethode [5, 6] durch Addition von 9,10-Dimethylantracen aktiviert. Mit Hilfe dieser Reaktionen, deren Regioselektivität [7] bereits detailliert untersucht wurde, lassen sich sowohl Monoaddukte der molekularen Symmetrie C_{2v} als auch hochsymmetrische T_h -Hexaaddukte mit hohen Ausbeuten darstellen. Darüber hinaus erlauben die bekannten Röntgenstrukturen der beiden Produkte $C_{61}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_2$ [8] und $C_{66}(\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_{12}$ [9] eine genaue Diskussion des Einflusses der Käfigstruktur auf die Eigenschaften des Stickstoffs. Alle in dieser Arbeit untersuchten endohedralen Derivate wurde an der Universität Erlangen von E. Dietel nach den in Abb. 4.2 gezeigten Reaktionschemata dargestellt. Als Ausgangsmaterial wurde ein Gemisch aus $\text{N@C}_{60} : \text{C}_{60}$ im Verhältnis $1 : 10^4 - 10^5$, hergestellt nach der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Methode, eingesetzt. Um den Einfluß der H-Atome an den Addenden auf die Eigenschaften des endohedralen Atoms zu untersuchen, wurde das T_h -Hexaaddukt zusätzlich in seiner perdeuterierten Form **7b** dargestellt. Die Synthese erfolgte über das entsprechende perdeuterierte Malonat. Die Reinigung der deuterierten Verbindung **7b** wurde mit der HPLC-Methode durchgeführt, während das Monoaddukt **6** beziehungsweise das Hexaaddukt **7a** mittels einer Kieselgelsäule aufbereitet wurde.

EPR-spektroskopische Untersuchungen [10] ergaben, daß das Verhältnis aus endohedralen Fullerenmolekülen zu leeren Fullerenkäfigen ($\text{N@C}_{60}\text{R}_x : \text{C}_{60}\text{R}_x$) nach der chemischen Umsetzung sowie der Aufbereitung der Produkte unverändert gegenüber dem Ausgangsmaterial bleibt. Demnach verhält sich das endohedrale Stickstoffatom im N@C_{60} inert gegenüber chemischen Reaktionen und beeinflußt zudem nicht die chemische Reaktivität der Fullerenhülle. Das C_{60} -Gerüst agiert sozusagen als „chemischer Faraday-Käfig“ für das Stickstoffatom im atomaren Grundzustand.

4.3 Präparation der Fullerenproben

Für die Untersuchung der molekularer Eigenschaften von Fullerenverbindungen mit Hilfe der EPR-Spektroskopie wurden verdünnte Lösungen der in Kapitel 4.1 und 4.2.2 vorgestellten Substanzen angesetzt. Für die Fullerenmonoaddukte wurde die unpolare Verbindung Toluol als Lösungsmittel gewählt. Die photolytische Spaltungsreaktion des Azafullerendimers wurde in einer 1-Chlornaphthalinlösung untersucht. Dieses Lösungsmittel wurde gewählt, da es sich inert gegenüber dem Azafullerenyl-Radikal verhält, eine sehr hohe Löslichkeit für das Dimer aufweist und zudem im Bereich der Laseranregungswellenlänge transparent ist (vgl. UV-Vis-

Spektrum Anhang A). Der Fullerenkäfig des Hexaaddukts wird durch zwölf polare Ethoxycarbonyl-Reste gegenüber dem Lösungsmittel abgeschirmt und weist daher nur eine sehr geringe Löslichkeit in Toluol auf. Hier zeigte sich Dichlormethan als geeignetes Lösungsmittel, da es über eine sehr hohe Löslichkeit gegenüber diesem Fullerenderivat verfügt und darüber hinaus den Mikrowellenresonator nicht übermäßig dämpft.

Lösungsmittel	Reinheit	Schmelzpkt. [K]	Siedepkt. [K]	kin. Viskosität [mPa·s]
Toluol	≥ 99,8 %, Aldrich	180	383,8	0,551 (298 K)
<i>l</i> -Chlornaphthalin	≥ 90 %, Aldrich (≈ 10 % 2-Chlornaphthalin)	267	531-533	0,294 (298 K) [11]
Dichlormethan	≥ 99,8 %, Acros	176	312-313	0,436 (293 K)

Tab. 4.1: Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel wurden zunächst mittels geeigneter Methoden getrocknet, unter Schutzgas destilliert und anschließend an einer Hochvakuumapparatur durch mehrere Einfrier-Auftau-Zyklen entgast. Für die Probenpräparation wurde die abgewogene Fulleren-substanz in einem Suprasil-Quarzglasröhrchen (Innendurchmesser 2,4 mm) an der Hochvakuumapparatur evakuiert und das getrocknete Lösungsmittel aufdestilliert. Durch weitere Einfrier-Auftau-Zyklen wird verbliebener, gelöster Sauerstoff aus dem Lösungsmittel entfernt, der aufgrund seines Paramagnetismus zu unerwünschten Relaxationseffekten und damit zu einer Verbreiterung der EPR-Signale führen würde. Nach dem vollständigen Entgasen der Probe wird das Probenröhrchen bei 77 K eingefroren und unter dynamischem Hochvakuum bei einem Druck von 10^{-5} - 10^{-6} mbar abgeschmolzen.

Für die Präparation der Festkörper-EPR-Proben wurde die pulverförmige Substanz beim Evakuieren an der Hochvakuumapparatur schonend erhitzt, um den auf der Probe adsorbierten Sauerstoff oder adsorbiertes Wasser zu entfernen. Danach wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt und unter Hochvakuum abgeschmolzen.

Tab. 4.2 gibt einen Überblick über die Fullerenproben, die im Rahmen dieser Arbeit präpariert und mittels EPR-spektroskopischer und optischer Methoden untersucht worden sind.

Name	Summenformel	Lösungsmittel	Konzentration
Triazolin-Monoaddukt	$C_{60}N_3CH_2OCH_2CH_2OCH_3$	Toluol	$\approx 10^{-4}$ mol/l
Azafullerendimer	$C_{2h}-(C_{59}N)_2$	<i>l</i> -Chlornaphthalin	gesättigt bei RT
Azafullerendimer	$C_{2h}-(C_{59}N)_2$	Toluol	gesättigt bei RT
Monoaddukt	$C_{2v}N@C_{61}(COOCH_2CH_3)_2$	Pulver	$\approx 10^{-5}$ ^a
Monoaddukt	$C_{2v}N@C_{61}(COOCH_2CH_3)_2$	Toluol	$\approx 10^{-8}$ mol/l ^b
Hexaaddukt	$T_hN@C_{66}(COOCH_2CH_3)_{12}$	Pulver	$\approx 10^{-5}$ ^a
Hexaaddukt	$T_hN@C_{66}(COOCH_2CH_3)_{12}$	Dichlormethan	$\approx 10^{-7}$ mol/l ^b
Hexaaddukt	$T_hN@C_{66}(COOCD_2CD_3)_{12}$	Pulver	$\approx 10^{-4}$ ^a

^a Anteil der endohedralen Moleküle im Gemisch $N@C_{60}R_x \cdot C_{60}R_x$

^b Konzentration der endohedralen Spezies in der Lösung

Tab. 4.2: Übersicht der untersuchten Fullerenproben

-
- [1] J.C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González, F. Wudl, *Science* **1995**, 269, 1554.
- [2] B. Nuber, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1421.
- [3] B. Pietzak, *Dissertation* **1998**, TU Berlin.
- [4] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957.
- [5] X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1595.
- [6] I. Lamparth, C. Maichle-Moessner, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2858.
- [7] A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H.R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9385.
- [8] E.F. Paulus, C. Bingel, *Acta Cryst.* **1995**, C51, 143.
- [9] I. Lamparth, C. Maichle-Moessner, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1755.
- [10] B. Pietzak, M. Waiblinger, T.A. Murphy, A. Weidinger, M. Höhne, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 279, 259.
- [11] Hennelly, Heston, Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 4102.

5 Experimentelle Methoden zur Untersuchung von Fullerenverbindungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Fullerenverbindungen untersucht, die zum Teil stabile paramagnetische Grundzustände aufweisen, zum Teil jedoch erst durch eine optische Anregung in kurzlebige paramagnetische Zustände überführt wurden. Die Detektion von stabilen und transienten paramagnetischen Spezies erfordert die Anwendung unterschiedlicher Meßtechniken. Die folgende Tab. 5.1 gibt einen Überblick über die untersuchten Substanzen und die dabei angewandten Meßmethoden, deren Prinzipien in den folgenden Abschnitten kurz erläutert werden sollen.

Methode	untersuchte Spezies	Meßergebnis
cw-EPR-Spektroskopie (X-Band, W-Band)	Stickstoff-endohedrale Fulleren-derivate	Detektion des elektr. Quartettzustandes ($S = 3/2$) und der ^{14}N -Hyperfeinkopplung ($I = 1$)
Puls-EPR-Spektroskopie (FT-EPR, ESE)	Stickstoff-endohedrale Fullenderivate	Dynamische Prozesse und Relaxationsprozesse in Lösung und im Festkörper
Lichtinduzierte FT-EPR-Spektroskopie	Photolyseprodukte des Azafullerendimers	Detektion der transienten Azafullerenylradikale, Kinetik der Radikalreaktion, Elektronenspinpolarisation
Lichtinduzierte TR-EPR-Spektroskopie	photoangeregtes Fullerenmonoaddukt und Azafullerendimer	zeitaufgelöste Detektion kurzlebiger, elektronisch angeregter Tripletzustände
Transiente Absorptionsspektroskopie	photoangeregtes Azafullerendimer und dessen Photolyseprodukte	Kinetik der Radikalreaktion, transiente UV-Vis-Spektren

Tab. 5.1: Spektroskopische Methoden zur Untersuchung paramagnetischer Fullerenverbindungen

5.1 Methoden zur Untersuchung stabiler paramagnetischer Zustände

5.1.1 Das cw-EPR-Spektrometer

Die Untersuchungen stabiler paramagnetischen Zustände verschiedener Fullerenverbindungen wurden mit Hilfe eines „continuous wave“- (cw) EPR-Spektrometers ESP 300 E der Firma Bruker durchgeführt. Für die Messung werden die Proben im Inneren eines Mikrowellenresonators zwischen den Polschuhen des Magneten positioniert. Über den Field Controller erfolgt die Variation des Magnetfeldes bei einer konstanten Mikrowellenfrequenz im Bereich von 9,5 GHz (X-Band). Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wird das statische Magnetfeld mit einem niederfrequenten Wechselfeld moduliert (Lock-In Technik).

5.1.2 Die Puls-EPR-Spektroskopie

Die Methode der Puls-EPR-Spektroskopie weist gegenüber dem „continuous wave“-Verfahren entscheidende Vorteile auf. So läßt sich nicht nur die benötigte Meßzeit verkürzen und die Empfindlichkeit der Messung erhöhen, sondern auch die zeitliche und spektrale Auflösung der Spektren verbessern. Im Bereich der NMR-Spektroskopie wurde die cw-Aufnahmetechnik rasch durch die vielfältigen Pulsmethoden verdrängt. Bei der EPR-Spektroskopie hingegen bereiteten kurze Mikrowellenpulse, die begrenzte Bandbreite des Detektionssystems sowie die schnelle Datenerfassung Probleme bei den Experimenten, so daß erst Ende der achtziger Jahre ein kommerzielles FT-EPR-Spektrometer angeboten wurde. Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit angewandten gepulsten FT-EPR und Elektronenspin-Echo (ESE)-Methoden (Tab. 5.2) kurz vorgestellt werden.

Im einfachsten Fourier-Transform-EPR-Experiment wird durch einen kurzen, intensiven Mikrowellen-Anregungspuls der Länge t_p und der Stärke B_1 die makroskopische Magnetisierung M_z der Probe aus ihrer Vorzugsrichtung parallel zum äußeren Feld um den Winkel $\beta = \gamma_e B_1 t_p = 90^\circ$ gedreht. Als Antwort des Spinsystems wird der freie Induktionszerfall (FID = free induction decay) in der xy-Ebene detektiert, ein oszillierendes und durch transversale Relaxation oder inhomogene Verbreiterung zeitlich gedämpftes Signal. Bei der Quadraturdetektion erfolgt eine simultane Aufnahme des x- und y-Anteils der transversalen Magnetisierung mit Hilfe eines Zwei-Kanal-Transientenrekorders. Durch die Anwendung der vierteiligen Phasensequenz CYCLOPS [1], bei der die Phase des Mikrowellenpulses zusätzlich in die y, -x und -y-Richtung gedreht wird, lassen sich Ungenauigkeiten in der Phaseneinstellung kom-

pensieren und pulsunabhängige systematische Untergrundstörungen unterdrücken. Die komplexe Fourier-Transformation der beiden so gewonnenen, zueinander orthogonalen Zeitreihen in den Frequenzbereich ergibt das entsprechende FT-EPR-Spektrum. Während des Anregungspulses werden die Detektionsverstärker in den Sättigungsbereich getrieben, so daß die Aufnahme des FIDs erst nach einer Totzeit τ_D von etwa 50 bis 400 ns, abhängig von Resonator- und Probeneigenschaften, erfolgen kann. Aufgrund der Totzeit fehlende Datenpunkte am Beginn der Zeitreihe lassen sich teilweise aus den Informationen des aufgenommenen Datensegmentes mit Hilfe der mathematischen Datenverarbeitungsroutine LPSVD (linear prediction with singular value decomposition) [2] extrapolieren. Dennoch ist die Anwendung der FT-EPR-Methode in der Regel auf schmale Resonanzsignale mit einer Linienbreite von maximal einigen MHz beschränkt.

Name	Pulssequenz	Meßgröße	Meßergebnis
CyclopsFID	$90^\circ_{x,-x,y,-y}-\tau_D$ -FID	FID	EPR-Spektrum
Hahn-Spin-Echo	$90^\circ-\tau-180^\circ-\tau$ -Echo	a) Echo b) Echointensität als Funktion von τ	a) Totzeitfreie Detektion inhomogen verbreiteter EPR- Signale b) T_2 : Spin-Spin- bzw. transversale Relaxationszeit
Stimuliertes Echo	$90^\circ-\tau_1-90^\circ-\tau_2-90^\circ-\tau_1$ -Echo	Echointensität als Funktion von τ_2	T_1 : Spin-Gitter- bzw. longitudinale Relaxationszeit
Inversion-Recovery	$180^\circ-\tau-90^\circ-\tau_D$ -FID	FID-Amplitude als Funktion von τ	T_1 : Spin-Gitter- bzw. longitudinale Relaxationszeit
Echo-detektiertes cw-EPR-Spektrum	$90^\circ-\tau-180^\circ-\tau$ -Echo	Echointensität als Funktion des B-Feldes	EPR-Spektrum breiter Resonanzsignale

Tab. 5.2: Übersicht der angewandten FT-EPR und Elektronenspin-Echo(ESE)-Pulsmethoden. Alle aufgeführten Pulssequenzen wurde mittels Quadraturdetektion aufgenommen. Die einzelnen Pulse wurden einem CYCLOPS-Phasenzklus unterworfen, was zu einer 8stufigen Phasensequenz im Falle der Zweipulsfolge des Hahn-Spin-Echos und einer 16stufigen Phasensequenz für das stimulierte Echo [3] führt.

Ist die Ursache der Linienbreite im wesentlichen auf Feldinhomogenitäten zurückzuführen, so bietet sich die Anwendung von Mehrpulsfolgen zur Erzeugung von Elektronenspin-Echos an. Im Falle des Hahn-Echo-Experimentes (vgl. Tab. 5.2) wird die makroskopische Magnetisierung M_z zunächst durch einen 90° -Puls in die xy-Ebene gedreht und nach einer variablen Verzögerungszeit τ durch einen 180° -Puls innerhalb dieser Ebene invertiert. Magnetisierungs-

vektoren, die aufgrund unterschiedlicher Larmorfrequenzen nach dem ersten Puls dephasieren, können durch den zweiten Puls wieder refokussiert werden. Dies führt zu einer kurzzeitig sich aufbauenden und wieder zerfallenden $-y$ -Magnetisierung und zur Detektion eines Echos zur Zeit 2τ . Durch die Fourier-Transformation der abfallenden Echoflanke ab dem Zeitpunkt 2τ erhält man ein EPR-Spektrum ohne die störenden Totzeit-Effekte, welche bei der Transformation des FIDs einer breiten Linie auftreten. Variiert man darüber hinaus die Verzögerungszeit τ und bestimmt die Echointensität oder die Echoamplitude als Funktion des Pulsabstands, so läßt sich über diese Methode die transversale Relaxationszeit T_2 bestimmen.

Für die Bestimmung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 eignet sich unter anderem die in Tab. 5.2 aufgeführte Mehrpulsfolge des stimulierten Echos. Die Pulsfolge besteht aus drei 90° -Pulsen mit den zeitlichen Abständen τ_1 und τ_2 . Sie erzeugt, neben den FID-Beiträgen direkt nach den Pulsen, fünf Elektronspin-Echos zu unterschiedlichen Zeitpunkten [4]. Durch eine geeignete Abfolge der Pulse in einer 16stufigen Phasensequenz [3] lassen sich unerwünschte Beiträge eliminieren und man erhält allein das Echo zur Zeit $2\tau_1 + \tau_2$, welches als stimuliertes Echo bezeichnet wird. Über die Echointensität oder auch -amplitude als Funktion von τ_1 kann die longitudinale Relaxationszeit T_1 bestimmt werden. Diese ESE-Methode zur Bestimmung der Spin-Gitter-Relaxationszeit weist gegenüber der verbreiteten Inversion-Recovery-Zweipulssequenz (vgl. Tab. 5.2) den Vorteil auf, daß mit drei gleichlangen Pulsen gearbeitet und somit mit jedem Puls die gleiche spektrale Anregungsbreite erzielt wird. So lassen sich auch innerhalb eines Mehrlinienspektrums einzelne Komponenten selektiv anregen und deren Relaxationszeiten bestimmen. Die Anwendung des stimulierten Echos ist jedoch auf Systeme mit $T_1 \gg T_2$ beschränkt und kann daher in der Regel für die Bestimmung von T_1 in Lösungen, für die oft der Fall $T_1 \approx T_2$ gegeben ist, nicht eingesetzt werden.

Eine Alternative zum cw-EPR-Verfahren stellt die Messung der Intensität eines Hahn-Spin-Echos oder eines stimulierten Echos als Funktion des Magnetfeldes dar. Dabei sollte durch lange Mikrowellenpulse eine möglichst schmalbandige Anregung des Spektrums angestrebt werden, um eine methodenbedingte Verzerrung der Linienform zu vermeiden. Mit dieser Detektionsvariante lassen sich speziell sehr breite Resonanzsignale aufnehmen, deren Aufnahme im cw-Experiment durch die Modulationsamplitude begrenzt ist. Darüber hinaus kann in nicht homogen relaxierenden Systemen in einigen Fällen durch eine geeignete Wahl von τ der Anteil der nicht erwünschten Komponenten im Spektrum unterdrückt werden.

Die gepulsten EPR-Messungen im X- und im W-Band Frequenzbereich (9,5 bzw. 95 GHz) wurden mit Hilfe eines kommerziellen Bruker ELEXSYS 680X EPR-Spektrometers durch-

geführt, welches sowohl für den cw- als auch den gepulsten Betrieb konzipiert ist. Das externe Magnetfeld von 3,5 T für die W-Band-Messungen wurde durch einen supraleitenden Magneten der Firma Magnex erzeugt. Die Temperierung des Bruker Resonators, Typ Flexline ER 4116 SPT-NI, erfolgte mit einem Durchflußkryostaten CF 935 der Firma Oxford, welcher wahlweise mit flüssigem Stickstoff oder Helium betrieben werden kann.

5.2 Methoden zur Untersuchung transienter paramagnetischer Zustände

5.2.1 Erzeugung paramagnetischer Zustände durch optische Anregung

Zur Anregung von Fullerenverbindungen in ihre elektronisch angeregten Triplettzustände und zur Erzeugung des Heterofullerenylradikals $C_{59}N^{\bullet}$ durch photolytische Spaltung des entsprechenden Dimers wurde ein gepulster Neodym-YAG-Laser (GCR 150-10) von Spectra-Physics eingesetzt. Der Kristall des Festkörperlaser, bestehend aus Laser-aktiven Nd^{3+} -Ionen eingebettet im Wirtskristall aus Yttrium-Aluminium-Granat, emittiert nach der Anregung durch eine Hochenergielampe Strahlung der Wellenlänge 1064 nm. Um eine Anregungswellenlänge im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu erhalten, wurde der Neodym-YAG-Laser mit einem Frequenzverdoppler bei einer Wellenlänge von 532 nm betrieben. Die verwendeten Laserpulsenergien lagen im Bereich von 5 - 20 mJ bei einer Wiederholungsrate von 10 Hz und einer Pulslänge von 6 - 7 ns. Der Laserlichtstrahl mit einem Durchmesser von etwa 1 cm wurde ohne Fokussierung durch eine seitliche Öffnung des Mikrowellenresonators auf die Probe geleitet.

Für die im Folgenden aufgeführten Meßmethoden, die lichtinduzierte FT-EPR- und transiente EPR-Spektroskopie sowie die Absorptionsspektroskopie (Kap. 5.2.2 - 5.3.1), wurden die Proben mit Hilfe des hier beschriebenen Neodym-YAG-Lasers angeregt.

5.2.2 Lichtinduzierte FT-EPR-Spektroskopie

Die in Abschnitt 5.1.2 beschriebene Methode der zeitaufgelösten Fourier-Transform-EPR-Spektroskopie erlaubt nicht nur die Untersuchung von dynamischen Prozessen beziehungsweise Relaxationsprozessen stabiler paramagnetischer Substanzen, auch transiente paramagnetische Spezies, wie sie zum Beispiel als Intermediate bei radikalischen Reaktionen auftreten, können detektiert und in ihrer zeitlichen Entwicklung verfolgt werden.

Abb. 5.1 gibt einen Überblick über das Meßprinzip, mit dem sich durch Laserstrahlung initiierte Radikalreaktionen mit Hilfe der EPR-Spektroskopie verfolgen lassen.

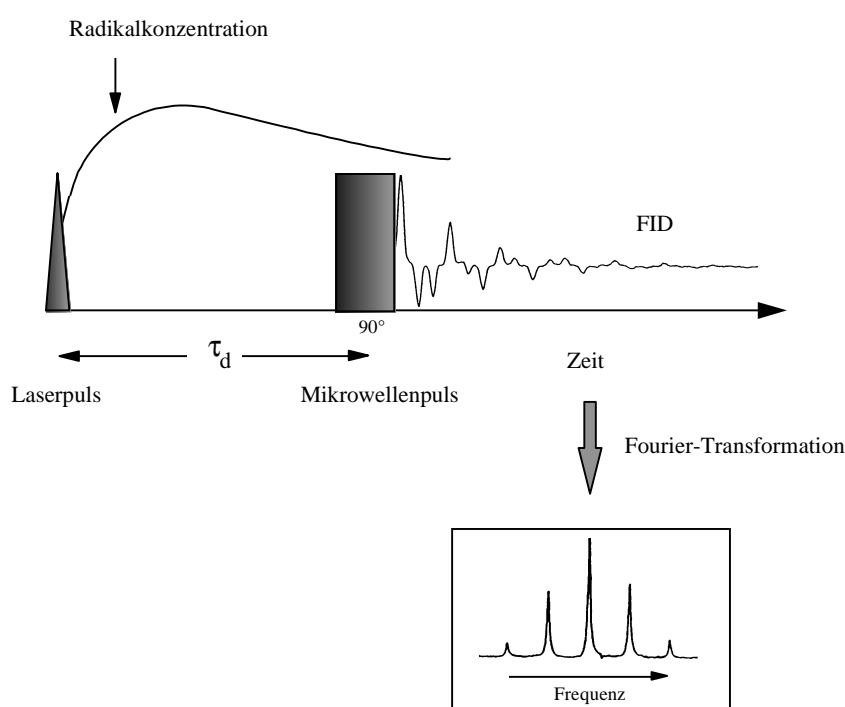


Abb. 5.1: FT-EPR-Spektroskopie an photogenerierten Radikalen

Zunächst werden, zum Beispiel durch den Laserpuls des Neodym-YAG-Lasers, transiente Radikale erzeugt. Nach einer variablen Verzögerungszeit τ_d wird mit Hilfe eines 90° -Mikrowellenpulses der Zustand des Spinsystems abgefragt. Dazu wird der Zerfall der transversalen Magnetisierung (FID) nach dem Hochfrequenzpuls detektiert. Die Fourier-Transformation des FID liefert ein Frequenzspektrum, welches eine Überlagerung der Spektren aller zum Zeitpunkt des Mikrowellenpulses vorhandenen Radikale darstellt. Durch Variation der Verzögerungszeit läßt sich der kinetische Verlauf der lichtinduzierten Radikalreaktion verfolgen.

Alle lichtinduzierten FT-EPR-Messungen wurden mit einem an der Universität Dortmund entwickelten gepulsten X-Band Spektrometer durchgeführt, welches extern über den in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Neodym-YAG-Laser beziehungsweise über eine Photodiode getriggert wurde. Der detaillierte Aufbau des FT-EPR-Spektrometers und dessen Funktionsweise wird in den Dissertationen von M. Plüschau [3] und M. Rübsam [5] erläutert. Das dort beschriebene Spektrometer weist eine Totzeit τ_D von 80 ns und eine Zeitauflösung im Bereich von 10 ns auf. Es eignet sich damit speziell für die Untersuchung schneller radikalischer Reaktionen in Lösung. Mit einer Pulsleistung von etwa 300 W am Resonator (Bimodalresonator) lassen sich Pulslängen von 16 ns für einen 90° -Puls realisieren. Die Anwendung des Spektrometers beschränkt sich auf die Detektion von Signalen mit einer Linienbreite bis zu einigen MHz. Bei breiteren Signalen zerfällt der FID aufgrund der kurzen T_2^* -Relaxationszeit innerhalb der Spektrometer-Totzeit τ_D , die sich für Messungen an Radikalen in Lösung bis auf 300 ns erhöht. Auch bei der lichtinduzierten FT-EPR-Messungen erfolgte die Detektion, wie in Kap. 5.1.2 beschrieben, nach der Quadraturmethode. Dabei wurde die vierteilige CYCLOPS-Phasensequenz angewandt.

5.2.3 Transiente EPR-Spektroskopie

Bei der transienten EPR-Spektroskopie (TR-EPR) handelt es sich um ein zeitaufgelöstes cw-spektroskopisches Verfahren. Dabei wird zum Beispiel mittels eines Laserpulses ein kurzlebiger paramagnetischer Zustand erzeugt und die Systemantwort unter kontinuierlicher Mikrowelleneinstrahlung bei festem externen Magnetfeld über ein kurzes Zeitfenster detektiert. Danach wird die Position des äußeren Feldes variiert. Die Methode hat gegenüber der oben beschriebenen lichtinduzierten FT-EPR (Kap. 5.2.2) den Vorteil, daß auch paramagnetische Zustände, die aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer sehr breite Resonanzsignale aufweisen, wie zum Beispiel elektronisch angeregte Tripletzustände, mit einer hohen Zeitauflösung detektiert werden können. Ein Nachteil dieser Methode gegenüber dem FT-EPR-Verfahren ist, daß die Detektion des EPR-Signals unter der Einwirkung des kontinuierlichen MW-Feldes erfolgt. Dies erschwert die Auswertung der Signale.

Abb. 5.2 zeigt eine schematische Darstellung der TR-EPR-Methode. Ein mit der Frequenz ω in der xy -Ebene um z rotierendes Mikrowellenfeld stellt in einem mit ω um z rotierenden Koordinatensystem (x', y', z') ein zeitlich konstantes B_I -Feld dar. In Gegenwart eines senkrecht zum statischen Magnetfeld B_0 eingestrahlten kontinuierlichen Mikrowellenfelds B_I wird

durch einen Laserpuls zum Zeitpunkt $t = 0$ ein Nicht-Gleichgewichtszustand in der Magnetisierung des Elektronenspins erzeugt. Im rotierenden Koordinatensystem betrachtet führt die makroskopische Magnetisierung des Spinsystems im Resonanzfall eine gedämpfte Oszillation um das Mikrowellenfeld \mathbf{B}_1 aus. Die in der Abb. 5.2 gezeigten transienten Nutationen treten nur auf, wenn das Produkt aus der Mikrowellenfeldstärke \mathbf{B}_1 und dem gyromagnetischen Verhältnis groß gegenüber den reziproken Relaxationzeiten ($\omega_1 = \gamma \mathbf{B}_1 \gg 1/T_1$ bzw. $1/T_2$) ist.

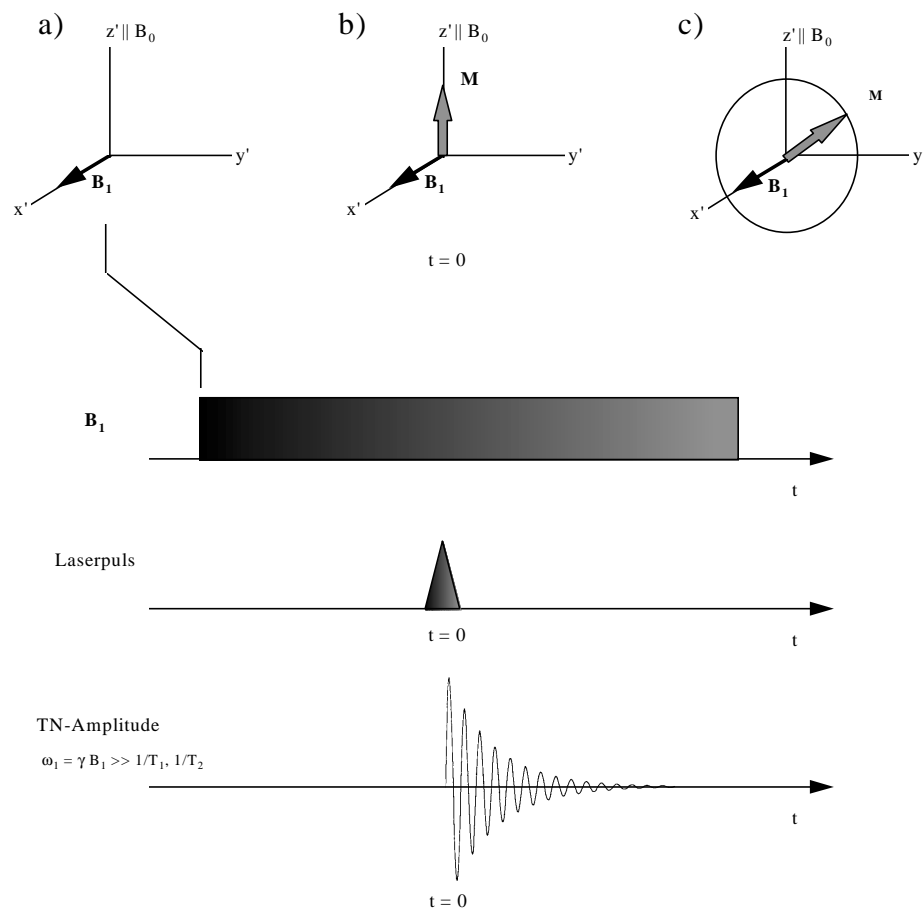


Abb. 5.2: Transiente Nutationen im Vektormodell [6] während des Ablaufs eines TR-EPR-Experimentes

- a) Zeitlich konstantes \mathbf{B}_1 -Feld dargestellt im rotierenden Koordinatensystem (x' , y' , z').
- b) Laserpuls erzeugt Spinsystem mit hoher Spinpolarisation und einer makroskopischen Magnetisierung $\mathbf{M} \parallel \mathbf{B}_0$
- c) Im Resonanzfall ($B_{\text{eff}} = B_1$) bei starkem Mikrowellenfeld \mathbf{B}_1 führt die makroskopische Magnetisierung \mathbf{M} Präzessionsbewegungen (transiente Nutationen = TN) um \mathbf{B}_1 aus.

Zur Durchführung der transienten EPR-Experimente wurde ein modifiziertes X-Band-Spektrometer ESP 300 E der Firma Bruker eingesetzt [7]. Ein Blockschaltbild des Aufbaus befindet sich in Anhang B dieser Arbeit. Die zeitaufgelösten EPR-Signale wurden nach der

Methode der direkten Detektion (DD) ohne Lock-In Technik (vgl. Kap. 5.1.1) in einem kontinuierlichem Mikrowellenfeld aufgenommen. Dabei wird im Gegensatz zur konventionellen cw-EPR-Methode das B_0 -Feld nicht moduliert, so daß die erreichbare Zeitauflösung unabhängig von der B_0 -Modulationsfrequenz allein von den Bandbreiten der verwendeten Mikrowellenresonatoren und Signalaufnahmekomponenten (Verstärker 6,5 - 20 MHz) abhängt. Der Einsatz dieser unempfindlicheren Detektionsmethode ist auf stark spinpolarisierte paramagnetische Zustände beschränkt. Da das transiente EPR-Signal ohne Modulation detektiert wird, gibt das Vorzeichen des Signals direkt die absorptive beziehungsweise emissive Elektronenspinpolarisation des detektierten Übergangs wieder.

5.3 Methode zur optischen Untersuchung von Fullerenenverbindungen

5.3.1 Transiente Differenz-Absorptionsspektroskopie

Mit Hilfe der zeitaufgelösten optischen Absorptionsspektroskopie können sowohl EPR-aktive als auch diamagnetische transiente Spezies detektiert werden. Die Methode ist daher geeignet, um die Kinetik der Dimer-Photolysereaktion im Nullfeld zu untersuchen und eventuell Beiträge von nicht EPR-aktiven Zwischenstufen aufzuzeigen. Die zeitaufgelöste Differenz-Absorptionsspektroskopie-Methode mißt die transiente Absorptionsänderung einer Probe nach einer gepulsten Laseranregung. Detektiert wird die Differenz zwischen der Absorption nach der Anregung und der Absorption im Grundzustand bei einer bestimmten Wellenlänge.

Die transienten optischen Messungen wurden am Institut für Biochemie der TU Darmstadt von D. Rottschäfer mit dem Eigenbau eines UV/Vis-Blitzlichtspektrometers [8] durchgeführt. Die Anregung der Probe erfolgt mit dem in Kap. 5.2.1 beschriebenen Nd-YAG-Laser bei 532 nm mit einer Pulsenergie von 10 – 20 mJ am Probenort. Senkrecht zum Strahlengang des Lasers wird die Probe mit dem monochromatisierten Abtast- beziehungsweise Meßlicht einer Xenon-Lampe bestrahlt. Das veränderte Absorptionsverhalten nach der Probenanregung wird mit einem Photomultiplier detektiert und über einen Transientenrekorder aufgenommen. Ein angeschlossener Computer berechnet aus den gemessenen Spannungssignalen die Absorptionsänderung. Mit der beschriebenen Apparatur können wellenlängenabhängige Absorptionsmessungen im Bereich von 200 bis etwa 900 nm durchgeführt werden. Der Transientenrekorder erlaubt die Detektion der transienten Absorptionsänderung im Zeitbereich von 10^{-8} bis 100 s, das heißt über zehn Größenordnungen innerhalb nur eines Meßzyklus.

- [1] D.I. Hoult, R.E. Richards, *Proc. R. Soc. London A* **1975**, 344, 311.
- [2] H. Barkhuysen, R. de Beer, W.M.J. Bovée, D. v. Ormondt, *J. Magn. Res.* **1985**, 61, 465.
- [3] M. Plüschau, *Dissertation* **1992**, Universität Dortmund.
- [4] E.L. Hahn, *Phys. Rev.* **1950**, 80, 580.
- [5] M. Rübsam, *Dissertation* **1996**, Universität Dortmund.
- [6] D. Stehlik, C.H. Bock, M.C. Thurnauer in *Advanced EPR: Applications in Biology and Biochemistry*, (Hrsg.: A.J. Hoff), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 371.
- [7] M. Huber, *Dissertation* **1997**, Technische Hochschule Darmstadt.
- [8] D. Rottschäfer, *mündl. Mitteilung* **1998**, Technische Universität Darmstadt.

6 Zeitaufgelöste EPR-Untersuchungen des Azafullerendimers und seiner Photolyseprodukte

6.1 Eigenschaften des Azafullerendimers

Nachdem bereits eine Reihe von exohedralen und endohedralen Fullerenderivaten dargestellt und auf ihre Eigenschaften hin untersucht worden waren, gelang F. Wudl und seinen Mitarbeitern 1995 [1] erstmals die gezielte Synthese eines Heterofullerens, des Azafullerendimers $(C_{59}N)_2$. Fast zeitgleich zu dieser Darstellungsmethode wurde in der Gruppe von A. Hirsch [2] eine alternative Synthesemethode entwickelt, mit der das Azafullerendimer ausgehend vom Buckminsterfulleren C_{60} in einem sehr hohen Reinheitsgrad dargestellt werden kann und auch die gezielte Synthese von verschiedenen Isomeren höherer Heterofullerene, wie $(C_{69}N)_2$, möglich ist.

Der Ersatz einzelner, kovalent gebundener Kohlenstoffatome durch Heteroatome wie Stickstoff oder Bor stellt eine weitere Möglichkeit dar, die elektronischen Eigenschaften von Fullerenen gezielt zu modulieren. Die Dotierung von C_{60} mit trivalentem Stickstoff kann dabei mit der Fehlstellendotierung eines Halbleiters zur Verringerung der Bandlücke verglichen werden. UV-Vis-Untersuchungen [3], bei denen eine Absorptionskante von 880 nm für das $(C_{59}N)_2$ beobachtet wurde, und EELS-Experimente [4] bestätigen übereinstimmend, daß die Bandlücke des Dimers gegenüber der des C_{60} von 1,8 eV [5] um etwa 0,4 eV reduziert wurde.

Die Struktur des Dimers konnte durch ^{13}C -NMR-Untersuchungen in Lösung an ^{15}N -angereichertem $(C_{59}N)_2$ aufgeklärt werden [6]. Dabei wurden 30 NMR-Signale im sp^2 -Bereich und ein Signal bei 90 ppm (sp^3) detektiert. Die Anzahl der Linien und die auftretenden ^{13}C - ^{15}N -Kopplungen können nur durch die in Abb. 6.1 gezeigte Struktur erklärt werden.

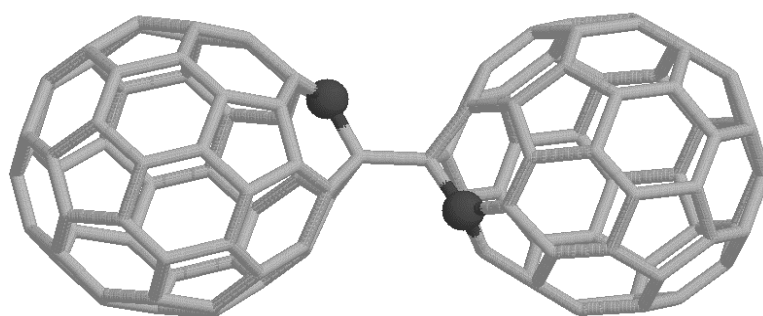


Abb. 6.1: Struktur des Azafullerendimers $(C_{59}N)_2$

Das Dimer mit C_{2h} -Symmetrie setzt sich demnach aus zwei $C_{59}N$ -Käfigen zusammen, die in α -Position zum Stickstoff über eine kovalente C-C-Einfachbindung miteinander verbunden sind. Dabei ordnen sich die Stickstoffatome in *trans* Position zueinander an. Theoretische Berechnungen ergaben eine schwache Bindungsenergie der Interfullerenbindung von 75 kJ/mol und eine Rotationsbarriere aus der abgebildeten Konfiguration in die *cis*-Struktur von etwa 17 kJ/mol [7]. Neuere Untersuchungen von F. Simon *et al.* [8], bei denen die thermische, homolytische Spaltung des Dimers mit Hilfe der EPR-Spektroskopie verfolgt wurde, ergaben eine experimentelle Bindungsenergie von 29(4) kJ/mol.

Experimente zeigten, daß das Dimer unter vergleichbaren Bedingungen wie C_{60} im Hochvakuum sublimiert. Dies deutet auf eine monomere, radikalische Struktur in der Gasphase hin. Durch Röntgenstrukturanalysen konnte hingegen gezeigt werden, daß in der festen Phase die dimere Struktur des Fullerens erhalten bleibt. Die hantelförmigen Moleküle ordnen sich dabei in einer hexagonalen Phase an [9], die in etwa das doppelte Zellvolumen des kubischen C_{60} [10] besitzt.

Kurz nachdem die Struktur des $(C_{59}N)_2$ aufgeklärt worden war, wurde bereits das erste Derivat eines Heterofullerenes synthetisiert. Hummelen *et al.* [11] gelang 1997 die Darstellung von $C_{59}NCHPh_2$. Dabei wurde als erster Schritt der Radikalreaktion in Lösung eine homolytische Spaltung von $(C_{59}N)_2$ postuliert. Die entsprechenden Homolyseprodukte, die $C_{59}N^{\cdot}$ -Radikale, konnten jedoch nicht explizit nachgewiesen werden, was unter anderem auf eine geringe Lebensdauer der Radikale zurückgeführt wurde. Dies war die Motivation für uns, Azafullerenylradikale gezielt durch photolytische Spaltung zu erzeugen und mit Hilfe EPR-spektroskopischer Methoden zu detektieren (Kap. 6.3.1). Durch zeitaufgelöste FT-EPR-Experimente sollte zudem die Kinetik der schnellen radikalischen Reaktion untersucht und der Mechanismus der Dimerspaltung aufgeklärt werden (Kap. 6.3.2 – 6.3.3).

Um Informationen über die Elektronenverteilung im Heterofullerendimer zu erhalten, wurden transiente EPR-Untersuchungen am paramagnetischen Triplettzustand des Moleküls durchgeführt (Kap. 6.2). Eine eventuell auftretende ^{14}N -Hyperfeinstruktur des $^3(C_{59}N)_2$ -Signals in Lösung sollte Aufschluß über die lokalisierte Spindichte am Kernort der Stickstoffatome geben. Die Triplett-Pulverspektren wurden in einer festen Lösungsmittelmatrix untersucht. Deren Analyse hinsichtlich der Nullfeldparameter D und E lassen Rückschlüsse auf die Symmetrie des Triplettzustandes und die Lokalisation der Spindichte zu.

6.2 Der Tripletzustand des Heterofullerens (C₅₉N)₂

6.2.1 Tripletzustände von Fullerenen

Der photoangeregte Tripletzustand des C₆₀ wurde erstmals 1991 von M.R. Wasielewski *et al.* [12] mittels EPR-spektroskopischer Methoden untersucht. In der Arbeit von G.L. Closs *et al.* [13] wurde die Methode der TR-EPR (vgl. Kap. 5.2.3) zur Detektion der feldabhängigen Struktur des ³C₆₀-Spektrums in einer Glasmatrix bei tiefen Temperaturen sowie in Methylcyclohexan bei Zimmertemperatur angewandt. FT-EPR-Untersuchungen von M. Rübsam [14] am ³C₆₀ in Toluollösung bei Zimmertemperatur ergaben eine Lorentzlinie mit einer Breite von $\Delta\nu_{1/2} = 730(30)$ kHz. In einer Toluol-Glasmatrix bei 4 K wurde ein polarisiertes EPR-Pulverspektrum mit einer Nullfeldaufspaltung von $|D| \approx 12$ mT [14] für den Tripletzustand des C₆₀ beobachtet. Das Spektrum kann durch die Annahme zweier Tripletzustände simuliert werden (vgl. Abb. 6.2 a, S. 50). Die beobachtete Nullfeldaufspaltung des Pulverspektrums zeigt, daß das C₆₀-Molekül in seinem Tripletzustand keine I_h -symmetrische Gesamtwellenfunktion mehr aufweist. Dies wurde durch eine Jahn-Teller-Verzerrung des Moleküls erklärt. Die Beobachtung mehrerer Tripletzustände wurde durch zwei unterschiedliche, in der Matrix eingefrorene Jahn-Teller-Zustände gedeutet.

Das erste Triplet-EPR-Spektrum eines C₆₀-Derivats wurde von Benatti *et al.* [15] detektiert. Der Tripletzustand eines weiteren Monoaddukts, des C₆₀-Mentholesters, wurde von M. Huber [16] untersucht. In beiden Fällen wurde bei tiefen Temperaturen ein Nullfeldaufspaltungsparameter von $|D| = 10,8$ mT beobachtet. Die Werte für $|E|$ variierten zwischen 1,8 und 0,4 mT.

S. Knorr *et al.* [17] untersuchten erstmals die Tripletzustände von zwei Fullerendimeren, einem Fullerenaddukt-Dimer und dem Heterofullerendimer (C₅₉N)₂, in einer Lösungsmittelmatrix bei tiefen Temperaturen mit Hilfe der ESE-Methode (Kap. 5.1.2). Für den ³(C₅₉N)₂-Tripletzustand in Toluolmatrix bei 5 K beobachteten sie ein A/E-polarisiertes Pulverspektrum, das durch die Nullfeldparameter $|D| = 18$ mT und $|E| = 3,8$ mT simuliert werden konnte.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Tripletzustand des Heterofullerendimers (C₅₉N)₂ in *l*-Chlornaphthalin, dem bevorzugten Lösungsmittel für die Photolysereaktion des Dimers (Kap. 6.3), detektiert. Den Untersuchungen der Pulverspektren sollte der Nachweis des Dimer-Tripletzustands in Lösung folgen. Das Lösungsmittelspektrum sollte auf eine eventuelle Hyperfeinaufspaltung durch den Stickstoff hin untersucht werden.

6.2.2 TR-EPR-Spektren des $^3(\text{C}_{59}\text{N})_2$ in Lösungsmittelmatrix

Die transiente EPR-Spektroskopie (TR-EPR) ist eine geeignete Methode, um breite Resonanzen kurzlebiger paramagnetischer Zustände zu untersuchen. Mittels der in Kapitel 5.2.3 beschriebenen zeitaufgelösten cw-EPR-Methode wurden die Triplettzustände eines Fullerenmonoaddukts, des Triazolins $\text{C}_{60}\text{N}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (Kap. 4.3), und des Heterofullerendimers $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ in fester Toluolmatrix bei tiefen Temperaturen untersucht. Dazu wurde zunächst durch einen Lichtpuls des Neodym-YAG-Lasers der Singulettzustand des jeweiligen Fulleren angeregt (Kap. 5.2.1). Das angeregte System geht durch inter system crossing in den paramagnetischen Triplettzustand über, der für den Fall der beiden untersuchten Verbindungen eine Lebensdauer von mehreren hundert Mikrosekunden bei 100 K zeigte. Die Detektion des transienten EPR-Signals erfolgte unter kontinuierlicher Mikrowelleneinstrahlung bei einem festen externen Magnetfeld. Danach wurde die Position des äußeren Feldes variiert. Die polarisierten EPR-Spektren aus Abb. 6.2 ergeben sich über die Integration der transienten EPR-Signale über ein Zeitfenster von 0 – 2 μs . Um eine Verbreiterung der EPR-Spektren zu vermeiden, wurde dabei das Mikrowellenfeld B_I so gewählt, daß das transiente EPR-Signal keine Nutationen zeigte (vgl. Referenz [16]).

In Abb. 6.2 werden die Pulverspektren der Triplettzustände des Triazolinmonoaddukts und des $(\text{C}_{59}\text{N})_2$ -Dimers gemessen bei 128 beziehungsweise 109 K den Literaturdaten des $^3\text{C}_{60}$ für 5 K gegenübergestellt. Sowohl die C_{60} -Nullfeldaufspaltung als auch die der Derivate zeigen in diesem Bereich eine geringe Temperaturabhängigkeit und können daher direkt miteinander verglichen werden. Die Spektren der beiden Derivate zeigen, genau wie der Triplettzustand des C_{60} , ein A/E-Polarisationsmuster und eine Nullfeldaufspaltung des Triplettzustandes. Aus dem Spektrum des Monoaddukts kann ein D-Parameter von 10,5 mT abgeschätzt werden (vgl. dazu Abb. 2.4). Der Wert liegt damit im Bereich der Nullfeldaufspaltung, die von Benatti *et al.* [15] und M. Huber [16] für zwei weitere Monoaddukte mit unterschiedlichen Addenden (Kap. 6.2.1) bestimmt wurde. Demnach scheint die Natur des Addenden die Nullfeldaufspaltung des Triplettzustandes wenig zu beeinflussen, allein die Verzerrung des Käfigs durch die zwei eingeführten sp^3 -Zentren wirkt sich auf die Symmetrie des Zustandes und damit auf die Größe der Nullfeldaufspaltung aus.

Während das Monoaddukt einen geringeren Wert für D als der Jahn-Teller-verzernte Käfig des $^3\text{C}_{60}$ zeigt, ist beim $^3(\text{C}_{59}\text{N})_2$ ein deutlich breiteres Spektrum mit entsprechend höheren Nullfeldaufspaltungs-Parametern zu beobachten (Abb. 6.2).

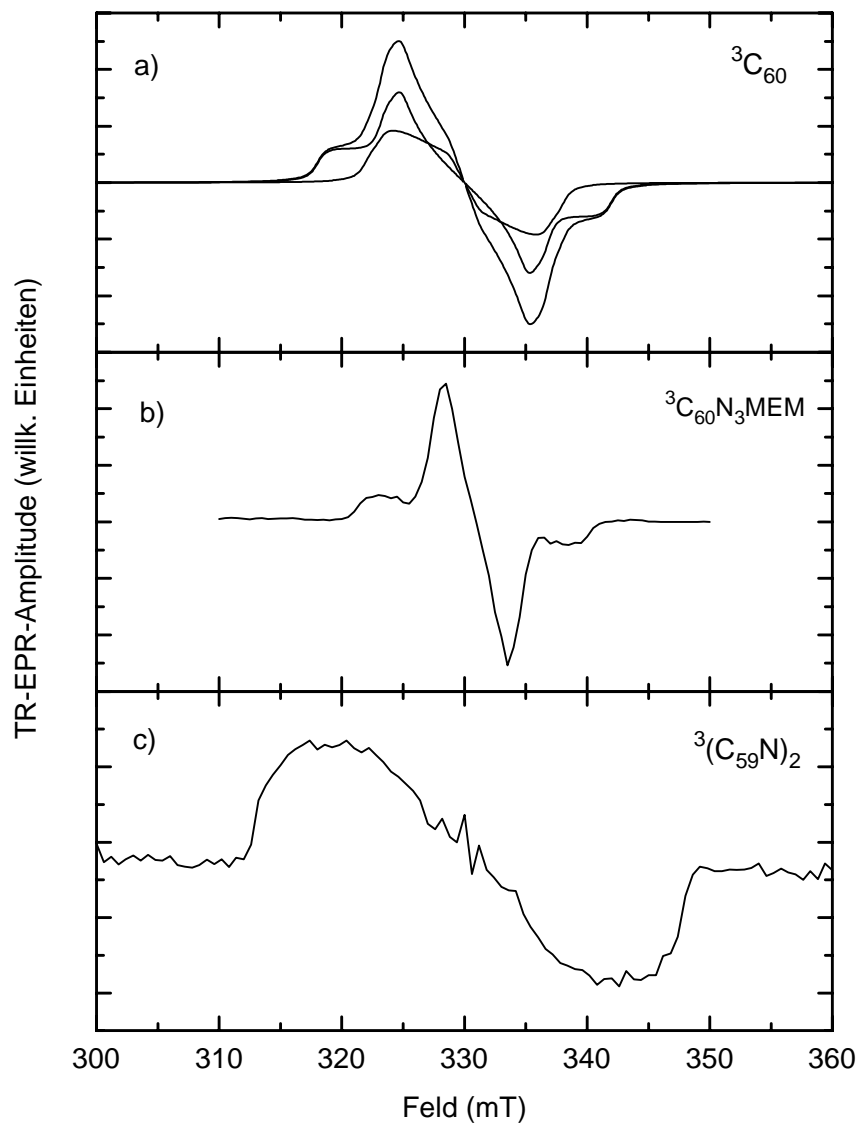


Abb. 6.2: a) Simuliertes EPR-Pulverspektrum des C_{60} -Triplettzustandes [14] bei 5 K in Toluolmatrix.

Der Simulation wurden zwei Triplettzustände mit unterschiedlichen Amplituden im Verhältnis $A_1 : A_2 = 1,42 : 1$ zugrundegelegt. (Parameter: $D_1 = 12$ mT, $E_1 = 0,6$ mT, $p_{x1}, p_{y1} = 1, p_{z1} = 0$, $D_2 = 8$ mT, $E_2 = 1,8$ mT, $p_{x2} = 0,85, p_{y2} = 1, p_{z2} = 0$)¹

b) Triplettpektrum des Triazolinmonoaddukts $C_{60}N_3MEM$ (MEM = $CH_2OCH_2CH_2OCH_3$) gemessen in Toluolmatrix ($c \approx 10^{-4}$ M) bei 128 K. (Parameter: $\nu = 9,306231$ GHz, $P = 4$ mW, 30 Add., 1 Scan)

c) Triplettpektrum des Fullerendimers $(C_{59}N)_2$ gemessen in einer gesättigten Toluolmatrix bei 109 K.

(Parameter: $\nu = 9,305356$ GHz, $P = 8$ mW, 80 Add., 2 Scans)

Beide Proben wurden mittels eines gepulsten Neodym-YAG-Lasers (532 nm, 10 Hz, 10 mJ) angeregt.

¹ p_x, p_y, p_z bezeichnen die normierten Bevölkerungszahlen der Triplett-niveaus T_x, T_y, T_z (vgl. Abb. 2.3).

Um ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis des $^3(\text{C}_{59}\text{N})_2$ -Spektrums (Abb. 6.2, c) zu erhalten, wurde eine gesättigte Lösung des Dimers in 1-Chlornaphthalin vermessen. Chlornaphthalin hat sich als Lösungsmittel für Fullerene bewährt. Während Toluol 2,7 mg/l und CS_2 7,9 mg/l an C_{60} lösen, gehen in Chlornaphthalin 51 mg/l an C_{60} in Lösung [18]. Durch die Aufnahme eines UV-Spektrums (Anhang A) wurde sichergestellt, daß das verwendete Chlornaphthalin im Wellenlängenbereich der Laseranregung (532 nm) keine Absorption zeigt.

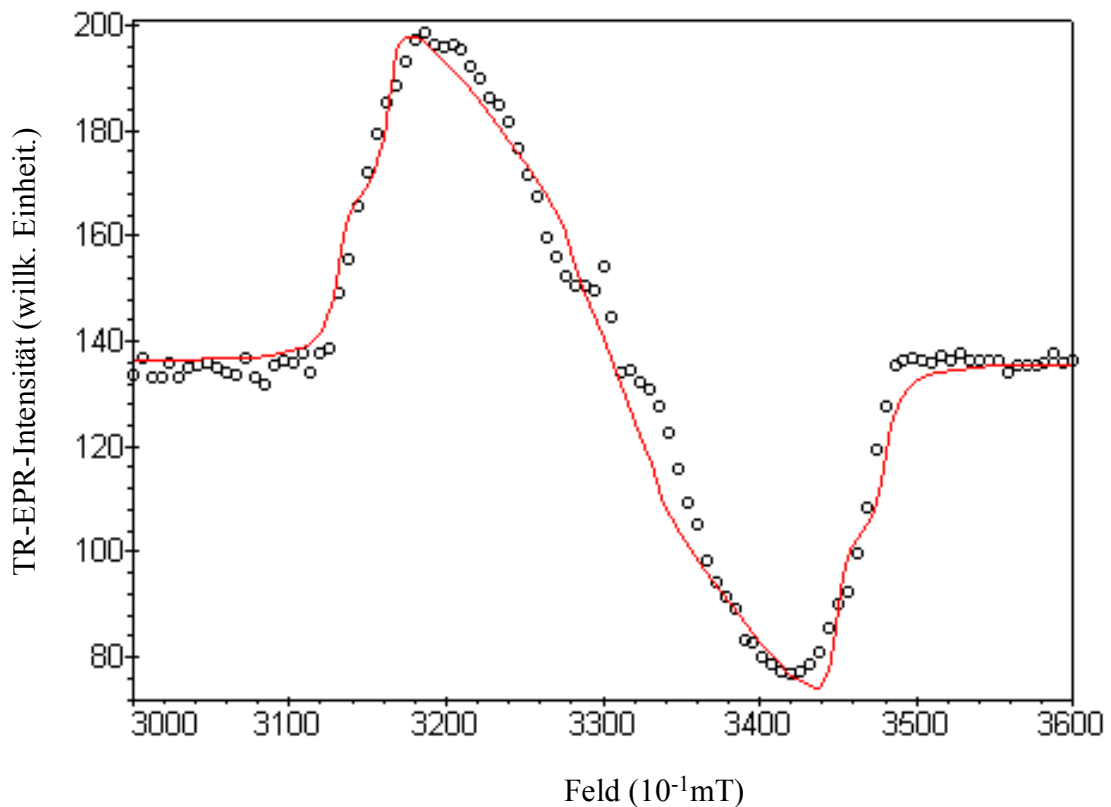


Abb. 6.3: Polarisiertes EPR-Pulverspektrum des $^3(\text{C}_{59}\text{N})_2$ aufgenommen in einer gesättigten Chlornaphthalinmatrix bei 114 K. (Parameter: $\nu = 9,305906$ GHz, $P = 8$ mW, 50 Add., 1 Scan, Laser: $\lambda = 532$ nm, 10 Hz, 10 mJ). Der Simulation des Spektrums (durchgezogene Linie) wurden folgende Parameter zugrundegelegt: $D = 17,5$ mT, $E = 3,7$ mT, $p_x = 0,5$, $p_y = 0,7$, $p_z = 0,2$, $h_0 = 0,6$ mT.

Für die Aufnahme des Spektrums aus Abb. 6.3 wurde eine gesättigte Lösung des Dimers in Chlornaphthalin auf 114 K abgekühlt. Das EPR-Spektrum des Triplettzustandes $^3(\text{C}_{59}\text{N})_2$ zeigt in dieser Matrix die gleiche Nullfeldaufspaltung und das gleiche A/E-Polarisationsmuster wie das in Abb. 6.2 c gezeigte Spektrum der Spezies in der Toluolmatrix. Allein die Population des T_x , T_y und T_z -Niveaus (vgl. Abb. 2.4) zeigt eine Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel und eventuell auch von der Proben temperatur.

Das Signal/Rausch-Verhältnis konnte aufgrund der größeren Konzentration der Lösung erhöht werden, liegt aber deutlich unter dem der Spektren für den Triplettzustand des C_{60} und dem des Monoaddukts bei vergleichbaren Meßbedingungen. Dies kann zum einen auf eine geringe Konzentration des Triplettzustandes - aufgrund einer kleinen ISC-Rate aus dem angeregten Singulettzustand des Dimers - zurückzuführen sein, zum anderen kann die schwächere Polarisation des Triplettzustandes die Ursache sein.

Um die genauen Nullfeldparameter und Populationsverteilung des Triplettzustandes zu ermitteln, wurde das Spektrum aus Abb. 6.3 mit Hilfe des Maple-Programms POWDER12 [19] simuliert. Die durchgezogene Linie in der Abbildung zeigt die Ergebnisse der Simulation. Für die Simulation wurde ein hohes externes Magnetfeld vorausgesetzt. Es wurde von einer statistischen Orientierungsverteilung der Dimermoleküle ausgegangen (vgl. Gl. 2.19). Zur besseren Beschreibung der experimentellen Spektren wurde der Linienbreitenparameter h_ω eingeführt, der die halbe Linienbreite angibt. Die relative Lage der Moleküle zum äußeren Feld wurde im Polarkoordinatensystem über die Winkel φ und θ beschrieben. Durch Summation über die Winkel φ ($0 - 180^\circ$) und θ ($0 - 90^\circ$) ergibt sich die Intensität als Funktion des Magnetfeldes. Simulationsparameter waren der Nullfeldaufspaltungs-Parameter D , der Anisotropie-Parameter $\eta = 3E/D$, die normierten Populationen p_x , p_y und p_z der entsprechenden Triplett-niveaus T_x , T_y und T_z sowie die halbe homogene Linienbreite h_ω . Die in Abb. 6.3 gezeigte Simulation ergab sich durch folgende Parameter: $D = 17,5$ mT, $\eta = 0,63$ ($E = 3,7$ mT), $p_x = 0,5$, $p_y = 0,7$, $p_z = 0,2$, $h_\omega = 0,6$ mT. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den von S. Knorr *et al.* [17] bestimmten Werten für die Nullfeldparameter des Dimers von $|D| = 18$ mT und $|E| = 3,8$ mT überein. Die dort ermittelten Populationen ($p_x = 1$, $p_y = 0,15$, $p_z = 0,3$) sind aufgrund des unterschiedlichen Lösungsmittels und der stark unterschiedlichen Temperaturen nicht zu vergleichen. Auffällig ist jedoch, daß sich die Spektren des Dimers im Gegensatz zu denen des C_{60} und der Addukte nur durch eine Population $p_z \neq 0$ beschreiben lassen. Dies ist ein Hinweis dafür, daß das ${}^3(C_{59}N)_2$ in einem schwächer polarisierten Zustand als die Triplettzustände anderer Derivate und als das ${}^3C_{60}$ entsteht.

Nachdem der ${}^3(C_{59}N)_2$ -Triplettzustand bei tiefen Temperaturen in Chlornaphthalinmatrix nachgewiesen werden konnte, sollte die Detektion des Triplettsignals in Lösung erfolgen. Das EPR-Spektrum in Lösung sollte anhand einer möglichen ${}^{14}N$ -Hyperfeinkopplung Aufschluß über die Spindichte am Stickstoffatom im elektronisch angeregten Triplettzustand geben. Bei Zimmertemperatur konnte jedoch kein EPR-Spektrum detektiert werden. Ursache dafür war ein intensives, feldunabhängiges transientes EPR-Signal mit einer Lebensdauer von mehreren

Millisekunden, das beim Erwärmen der Chlornaphthalinlösung über den Schmelzpunkt auftrat. Der Ursprung des Signals konnte nicht eindeutig geklärt werden. Referenzmessungen des reinen Lösungsmittels zeigten kein entsprechendes Signal. Bei der Messung einer konzentrierten Lösung von C_{60} in Chlornaphthalin konnte hingegen ein ähnliches transientes EPR-Signal beobachtet werden. Auch hier war das feldunabhängige Signal über mehrere Millisekunden hinweg zu detektieren und konnte demnach nicht mit der Lebensdauer des Triplettzustands ${}^3C_{60}$ von einigen μs korreliert werden. Eine mögliche Ursache wäre die kurzzeitige Erwärmung der hochkonzentrierten Chlornaphthalinlösung durch die Absorption der gelösten Teilchen, die zu einer vorübergehenden Änderung der Dielektrizitätskonstante und damit zu einem feldunabhängigen transienten EPR-Signal führen kann.

Auch in Toluollösung konnte kein Signal des ${}^3(C_{59}N)_2$ detektiert werden. Hier trat kein feldunabhängiges Störsignal auf. Die Ursache ist daher in der zu geringen Konzentration der paramagnetischen Triplettmoleküle und in der hohen Linienbreite des Triplettzustands zu suchen. Unter der Annahme einer Rotationskorrelationszeit des Dimers von $\tau = 100$ ps und der Voraussetzung, daß die Nullfeldparametern des Dimer-Triplettzustand auch bei Zimmertemperatur in Lösung $D = 17,5$ mT und $E = 3,7$ mT (vgl. Abb. 6.3) betragen, läßt sich nach Gl. 2.23 eine Relaxationszeit von $T_2 = 4,5$ ns abschätzen. Damit ergibt sich eine Linienbreite für das EPR-Signal des Triplettzustands von $\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi T_2 = 70$ MHz.

6.3 Untersuchung der Photolyse des Azafullerendimers ($C_{59}N$)₂

6.3.1 EPR-Detektion des Azafullerenylradikals $C_{59}N^{\bullet}$

In Kap. 6.2 konnte gezeigt werden, daß das Heterofullerendimer ($C_{59}N$)₂ durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 532 nm in seinen elektronisch angeregten Triplettzustand überführt wird. Eine Detektion des Triplettzustandes $^3(C_{59}N)_2$ in Lösung war aufgrund der hohen Linienbreite (≈ 70 MHz, vgl. Abschätzung vorangehende Seite) und der aufgeführten apparativen Schwierigkeiten nicht möglich. Vergleicht man die Energie der anregenden Laserstrahlung (≈ 230 kJ/mol) mit der theoretischen beziehungsweise experimentell bestimmten Bindungsenergie des Dimers von 75 kJ/mol [7] und 29 kJ/mol [8], so sollte die zugeführte Energie über eine elektronische Anregung hinaus zu einer Spaltung der schwachen Interfullerenbindung ausreichen. Das Spaltungsprodukt einer Dimerhomolyse ist das Radikal $C_{59}N^{\bullet}$, welches als Zwischenprodukt radikalischer Reaktionen postuliert wurde [11], aber bislang nicht nachgewiesen werden konnte. Um diesen paramagnetischen Zustand zu detektieren, wurde ein cw-EPR-Spektrum bei gleichzeitig gepulster Laseranregung aufgenommen. Das Experiment führte zur erstmaligen Detektion des $C_{59}N^{\bullet}$ -EPR-Spektrums.

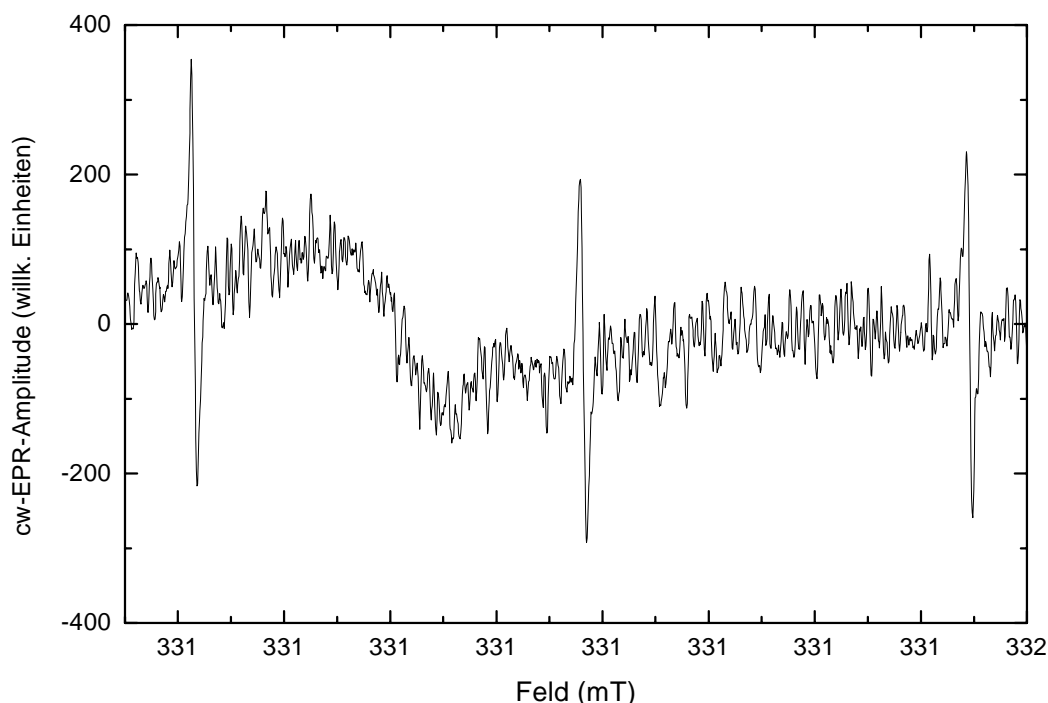


Abb. 6.4: Erstes cw-EPR-Spektrum des Azafullerenylradikals $C_{59}N^{\bullet}$ in *1*-Chlornaphthalin, erzeugt durch gepulste Laserbestrahlung (532 nm, 5 mJ, 10 Hz) bei Zimmertemperatur. Das Spektrum wurde während eines 40minütigen Durchlaufs mit einer Mikrowellenleistung von 1 mW und einer Modulationsamplitude von 5 mT detektiert.

Das EPR-Spektrum in Abb. 6.4 zeigt drei äquidistante Linien gleicher Intensität, charakteristisch für die ^{14}N -Hyperfeinkopplung eines Dublettzustandes, mit einer isotropen Kopplungskonstante von $|a(^{14}\text{N})| = 0,365 \text{ mT}$. Der g -Wert von $2.0011(1)$ wurde durch einen direkten Vergleich mit dem g -Wert des $^3\text{C}_{60}$ -EPR-Signals über das unten aufgeführte FT-EPR-Spektrum (Abb. 6.5) bestimmt. Die geringe Wendepunktsbreite von $\Delta p p = 0,065 \text{ mT}$ (apparativer verbreitert durch Modulation) und die Abwesenheit weiterer Linienaufspaltungen schließen aus, daß es sich bei der beobachteten Spezies um ein Additionsprodukt des Heterofullerens handelt. Die gemessene Kopplungskonstante, Linienbreite und der g -Wert stimmen sehr gut mit den später, in der Gruppe von F. Wudl [20] bestimmten Werten überein ($\Delta p p = 0,07 \text{ mT}$, $|a(^{14}\text{N})| = 0,373 \text{ mT}$, $g = 2,0013(2)$). F. Simon [8] bestimmten bei ihren Festkörper-EPR-Messungen am thermisch erzeugten $\text{C}_{59}\text{N}^{\bullet}$ -Radikal einen g -Wert von $2,0004(2)$ und eine Kopplungskonstante von $|a(^{14}\text{N})| = 0,360(1) \text{ mT}$.

Ein Referenzspektrum, aufgenommen ohne Laserbestrahlung, zeigte kein Linientriplett. Es wurde allein eine wesentlich intensitätsschwächere, breite EPR-Resonanzlinie bei $g \approx 2$ detektiert, deren Ursprung nicht eindeutig geklärt werden konnte. Die breite Resonanz könnte auf ein C_{59}N^- -Anion zurückzuführen sein. Für das formal diamagnetische Anion wird von Wudl *et al.* [3] ein paramagnetischer Tripletgrundzustand analog zum C_{60}^{2-} [21] bei Zimmertemperatur vorgeschlagen. Eine erneute Bestrahlung derselben Probe führte zu einem EPR-Spektrum mit gleicher Intensität und Struktur wie in Abb. 6.4.

Die geringen Linienbreiten zeigen, daß die Lebensdauer der Radikale deren Relaxationszeit bei weitem übersteigt. Dies bestätigt auch indirekt das cw-Spektrum aus Abb. 6.4: Bei einer Laserfrequenz von 10 Hz erfolgt alle 100 ms ein Anregungspuls. Die Detektion der dabei erzeugten Radikale nach der cw-Methode ist nur möglich, wenn die Radikale eine hohe Lebensdauer von mehreren Millisekunden aufweisen oder in einem hochpolarisiertem Zustand entstehen. Mit Hilfe der transienten Absorptionsmessung aus Kap. 6.3.3 wurden für die $\text{C}_{59}\text{N}^{\bullet}$ -Radikale in einer halbgesättigten *l*-Chlornaphthalinlösung eine Lebensdauer von etwa 60 ms bei Zimmertemperatur bestimmt.

Die beobachteten schmalen Resonanzlinien des Spektrums in Abb. 6.4 ermöglichen weitere Untersuchungen mittels der lichtinduzierten FT-EPR-Spektroskopie. Durch zeitaufgelöste Messungen sollte unter anderem aufgeklärt werden, ob die Spaltungsprodukte in einem Nicht-Boltzmann-Zustand entstehen, wie er oft nach einer photolytischen Reaktion beobachtet wird.

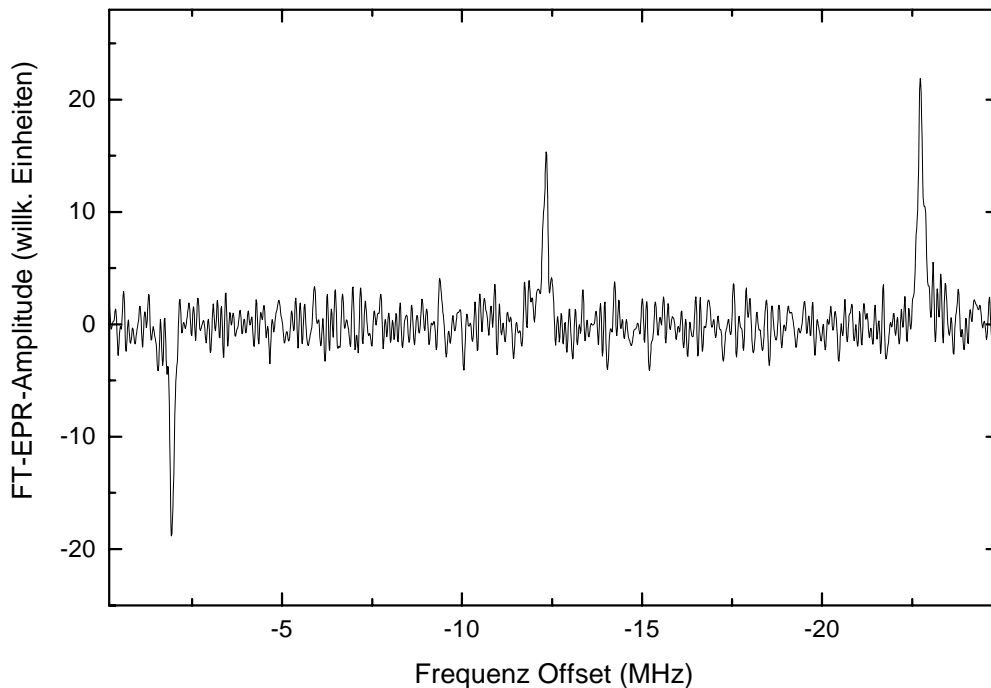


Abb. 6.5: Polarisiertes FT-EPR-Spektrum des photogenerierten $C_{59}N^{\bullet}$ aufgenommen in *l*-Chlornaphthalin bei

Zimmertemperatur. Die Mikrowellen-Detektion erfolgte 400 ns nach dem erzeugenden Laserpuls (vgl. Abb. 5.1). Parameter: $\nu = 9,14600$ GHz, 10000 Add.; Laser: 532 nm, 15 mJ, 10 Hz.

Abb. 6.5 zeigt das polarisierte FT-EPR-Spektrum des $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikals aufgenommen 400 ns nach dem Laserpuls. Das Spektrum weist eine isotrope ^{14}N -Hyperfeinkopplungskonstante von 10,4 MHz auf. Allein die schmale Linienbreite (FWHM) von etwa 110(10) kHz macht eine Detektion der intensitätsschwachen EPR-Signale möglich. Die geringe Linienbreite ist unter anderem auf die fehlende dipolare Kopplung zu intramolekularen Protonen im $C_{59}N^{\bullet}$ zurückzuführen. Der g -Wert ist mit $g = 2,0011(1)$ geringfügig kleiner als der des $^3C_{60}$ -Triplettzustands in Lösung. Versuche, das geringe Signal/Rausch-Verhältnis durch Laseranregung mit Strahlung kleinerer Wellenlängen (308 nm) oder höherer Energie (bis 40 mJ/Puls) zu verbessern, schlugen fehl. Auch die Variation des Lösungsmittels war nicht erfolgreich. Das Spektrum des $C_{59}N^{\bullet}$ konnte nur in *l*-Chlornaphthalin detektiert werden.

Das Spektrum aus Abb. 6.5 zeigt eine emissive Tieffeldkomponente, eine stärker absorptive Hochfeldkomponente und eine schwache, absorptive Mittellinie. Dieses E/A*-Polarisationsmuster (vgl. Kap. 2.5) kann qualitativ durch die Überlagerung des Triplett- und des Radikalpaar-Polarisationsmechanismus erklärt werden. Für das System ergibt sich eine negative Ra-

dikalaustauschkopplungskonstante J , da der diamagnetische Singulettzustand des Azafullerendimers energetisch tiefer als der Triplettzustand liegt. Dies zeigten zum Beispiel die Messungen aus Kap. 6.2, bei denen das Dimer durch Laseranregung in einen polarisierten Triplettzustand überführt wurde. Bei einer negativen Austauschkopplungskonstante und einem Triplettvorläufer erzeugt der ST_0 -RPM nach den Regeln von Kaptein (Gl. 2.29) eine emissive Tieffeldkomponente (vgl. Abb. 2.7, S. 20) und eine absorptive Hochfeldkomponente, wie sie das EPR-Spektrum in Abb. 6.5 zeigt. Die Polarisation der Mittellinie kann nicht durch diesen Mechanismus erklärt werden. Sie ist auf den Beitrag eines absorptiven Triplett-polarisationsmechanismus zurückzuführen (Kap. 2.5.1) – ein weiterer Hinweis für einen Triplettvorläufer des Radikals. Die quantitative Analyse der Linienintensitäten des Spektrums deutet auf den Beitrag eines weiteren Polarisationsmechanismus hin, der im folgenden Kapitel näher untersucht werden soll.

Anhand des Polarisationsmusters des $C_{59}N^{\bullet}$ -EPR-Spektrums kurz nach der Erzeugung der Radikale kann der Reaktionsmechanismus der Photolysereaktion aufgeklärt werden. Sowohl die emissive Tieffeldlinie (RPM) als auch die absorptive Mittellinie (TM) sind ein eindeutiger Nachweis für einen Triplettvorläufer, so daß die homolytische Spaltung des $(C_{59}N)_2$ -Dimers in zwei $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikale über den elektronisch angeregten Triplettzustand des Moleküls erfolgen muß (vgl. Reaktionsschema Abb. 6.12, S. 72).

6.3.2 Zeitaufgelöste FT-EPR-Untersuchungen der Photolysereaktion

Zur genaueren Untersuchung des Polarisationsaufbaus und -abbaus sowie zur Separation der einzelnen Polarisationsbeiträge wurden FT-EPR-Spektren des $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikals in einem Zeitbereich von $\tau_d = 100$ ns bis 200 μ s nach dem Laserpuls aufgenommen. Dabei wurde die in Kap. 5.2.2 vorgestellte Methode der lichtinduzierten FT-EPR-Spektroskopie angewandt. Abb. 6.6 auf der folgenden Seite zeigt sechs der aufgenommenen EPR-Spektren des $C_{59}N^{\bullet}$ in einem Zeitbereich von $\tau_d = 400$ ns bis 200 μ s. Alle Spektren wurden an einer gesättigten Lösung des Azafullerendimers in *l*-Chlornaphthalin unter den gleichen apparativen Bedingungen aufgenommen. Die Tieffeldkomponente (links im Spektrum) baut zunächst emissive Polarisation auf, erfährt dann zwischen 10 und 20 μ s einen Nulldurchgang in der Signalintensität, um bei 200 μ s ihren Boltzmann-Wert zu erreichen. Die schwache Mittellinie scheint temporär Intensität abzubauen, während die Hochfeldlinie (rechts im Spektrum) zunächst Polarisation aufbaut und dann auch zum Boltzmann-Wert relaxiert.

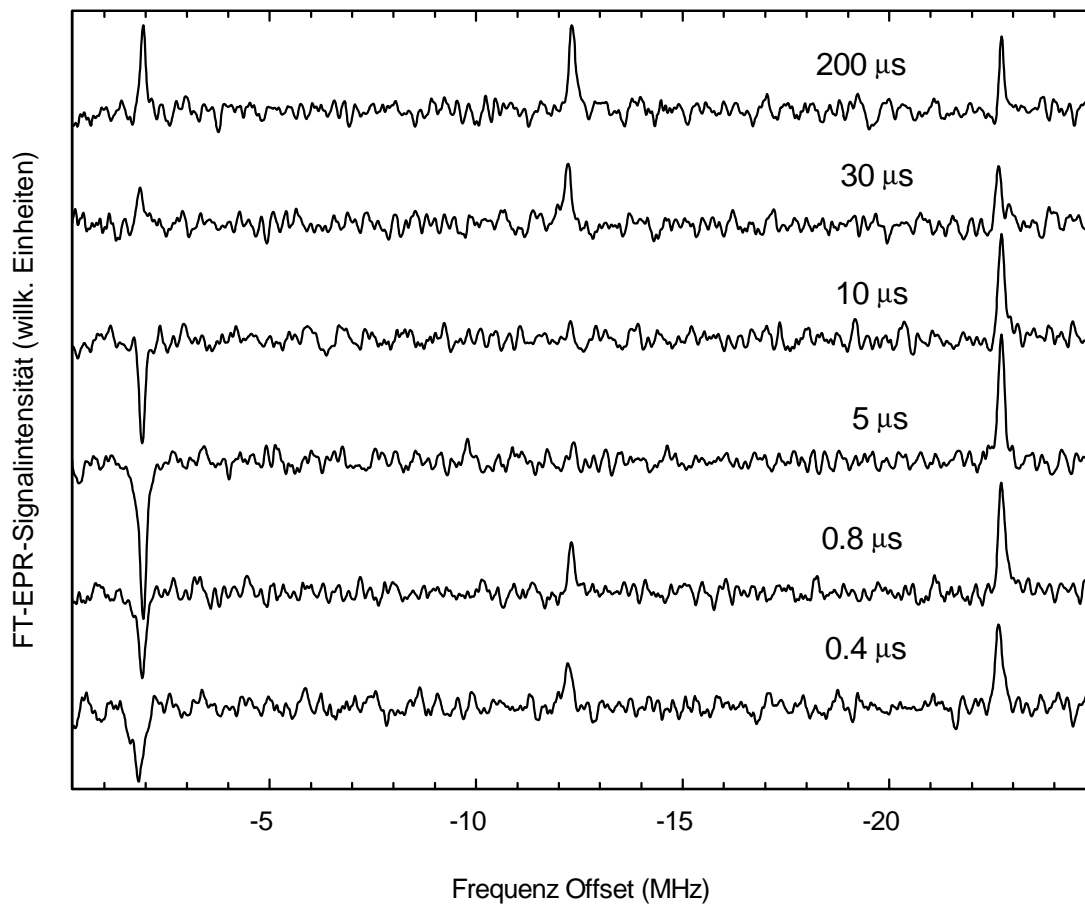


Abb. 6.6: EPR-Spektren des $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikals in 1-Chlornaphthalin in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit τ_d zum Laserpuls. Alle Spektren wurden unter den gleichen apparativen Bedingungen nach der Methode der lichtinduzierten FT-EPR-Spektroskopie (Kap. 5.2.2) aufgenommen. Parameter: $\nu = 9,14600$ GHz, 10000 Add.; Laser: 532 nm, 15 mJ, 10 Hz.

Für alle aufgenommenen Spektren des Azafullerenylradikals wurden die Intensitäten der einzelnen Hyperfeinlinien bestimmt und halblogarithmisch gegen die Verzögerungszeit τ_d aufgetragen. Abb. 6.7 zeigt die Kinetik des Polarisationsverlaufs für die drei Hyperfeinkomponenten. Das geringe Signal/Rausch-Verhältnis der Spektren bedingt einen großen Fehler bei der Bestimmung der EPR-Intensitäten, der sich in der Auftragung aus Abb. 6.7 widerspiegelt. Trotz allem lassen sich anhand der gezeigten Kinetik zusätzliche Informationen über die einzelnen Polarisationsbeiträge gewinnen. Dazu wurde den Intensitätsverläufen der $M_I = \pm 1$ -Komponenten eine Funktion des Typs nach Gl. 6.1 angepaßt.

$$I(M_I = \pm 1) = a \cdot \exp\left(-\frac{\tau_d}{T_1}\right) \cdot \left(1 - b \cdot \exp\left(-\frac{\tau_d}{\tau_{\text{esc}}}\right)\right) \quad (\text{Gl. 6.1})$$

Hierin ist I die Intensität der EPR-Komponente, T_1 die Spin-Gitter-Relaxationszeit und τ_{esc} die Rate des Austritts der Radikale aus dem anfangs gebildeten Radikalkomplex. Zur besseren Anpassung wurden die Amplitudenparameter a und b eingeführt.

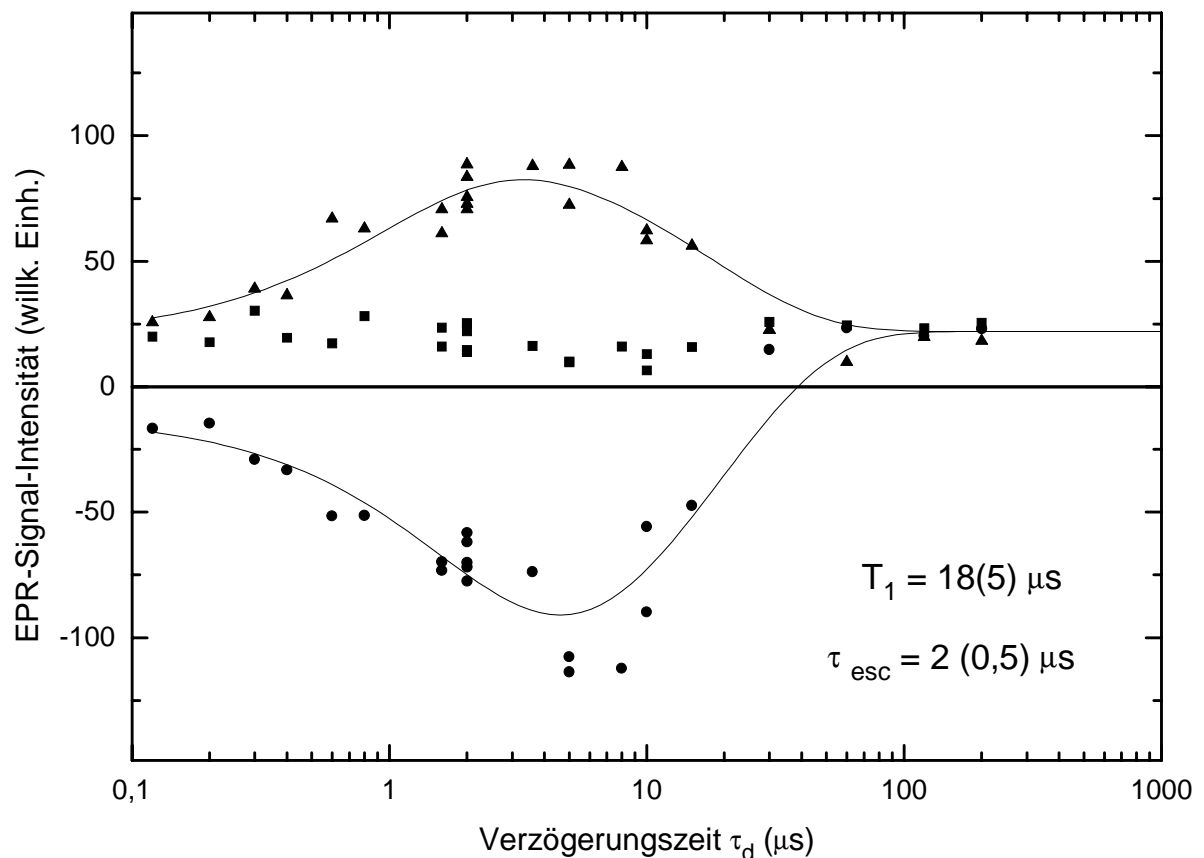


Abb. 6.7: Kinetik der Polarisation des $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikals in *1*-Chlornaphthalin gemessen bei Zimmertemperatur. Der Verlauf der EPR-Signalintensitäten der Tieffeld- (\bullet , $M_I = -1$), und der Hochfeldhyperfeinkomponenten (\blacktriangle , $M_I = +1$) kann durch eine T_1 -Relaxationszeit von $T_1 = 18 \mu\text{s}$ und eine Radikalkomplexlebensdauer von $\tau_{\text{esc}} = 2 \mu\text{s}$ beschrieben werden. Die \blacksquare -Symbole geben den Polarisationsverlauf der $M_I = 0$ -Hyperfeinkomponenten an.

Die Anpassung von Funktion 6.1 an die Meßwerte ergibt einen Wert von $\tau_{\text{esc}} = 2 \pm 0,5 \mu\text{s}$ für die Verweilzeit der Radikale im Radikalkomplex. Diese Zeit ist im Vergleich zu anderen Systemen mit neutralen Radikalen ungewöhnlich lang. Zwischen neutralen Radikalen in Lösung besteht eine Wechselwirkung innerhalb des Radikalkomplexes bis zu einer Entfernung von maximal etwa 2 nm. Bei einer Diffusionskonstante von $D = 10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ würden freie Radikale mit einem Abstand von $> 2 \text{ nm}$ innerhalb von 4 - 40 ns entstehen. Die im Experiment beobachtete Lebensdauer τ_{esc} läßt sich demnach nicht allein durch die Radikaldiffusion erklären. Zusätzlich können Dipolwechselwirkungen der Radikale untereinander und mit den

Molekülen des Lösungsmittels die Separation des Radikalpaares verlangsamen. Das Dipolmoment von *I*-Chlornaphthalin beträgt 1,6 Debye. Für das $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikal ergaben die Rechnungen aus Kap. 6.4 ein Dipolmoment von 1,3 Debye. Eine weitere Ursache für den ungewöhnlichen Polarisationsanstieg in Abb. 6.1 könnte eine lange Lebensdauer des Triplettvorläufers sein (vgl. Kap. 6.3.3).

Aus der Kinetik in Abb. 6.7 kann eine Spin-Gitter-Relaxationszeit der Radikale von $T_1 = 18(5) \mu\text{s}$ abgeschätzt werden, die deutlich kürzer ist als die Lebensdauer der Radikale (vgl. Kap. 6.3.3). Dies ermöglicht die Detektion eines Boltzmann-Spektrums des $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikale 200 μs nach deren Erzeugung durch den Laserpuls, siehe oberes Spektrum in Abb. 6.6. Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 , bestimmt über die FT-EPR-Linienbreite, beträgt rund 3 μs .

Ein Beitrag zur Polarisation des Spektrums durch den F-Paar-Mechanismus kann ausgeschlossen werden. Die Bildung von Radikalpaaren durch die diffusive Begegnung zweier freier Radikale tritt in Lösungsmitteln mit einer Viskosität von etwa 0,5 mPa·s erst 10 - 20 μs nach der Radikalentstehung auf. Der RPM durch F-Paare erzeugt einen wesentlich größeren Polarisationsbeitrag als der RPM des Radikalpaarkomplexes direkt nach deren Erzeugung. Eine Polarisationsanstieg zu einem Zeitpunkt $> 10 \mu\text{s}$ ist jedoch bei dem hier untersuchten System (Abb. 6.7) nicht zu beobachten.

Im vorangehenden Kapitel wurde bereits erwähnt, daß die absoluten Beträge der EPR-Intensitäten nicht durch eine reine Überlagerung des TM und des ST_0 -RPM erklärt werden können. Die Messungen zur Polarisationskinetik in diesem Abschnitt geben zusätzliche Hinweise für den Beitrag eines weiteren Mechanismus. Abb. 6.7 zeigt, es gibt einen Hyperfeinkomponenten-abhängigen Beitrag zur Polarisation, der die Tieffeldlinie stärker polarisiert als die Hochfeldkomponente. In Abb. 6.6 ist darüber hinaus zu erkennen, daß die Mittellinie des Spektrums temporär an Intensität verliert bevor sie ihren Boltzmann-Wert erreicht. Beide Phänomene können durch einen Beitrag des ST_{-1} -RPM erklärt werden. Dieser führt für den Fall eines Triplettvorläufers und einer positiven ^{14}N -Kopplungskonstante zur Polarisation der Tieffeldlinie und der Mittellinie, wie in Abb. 2.7 auf Seite 20 gezeigt. Das Vorzeichen der ^{14}N -Hyperfeinkopplung kann experimentell nicht bestimmt werden. Rechnungen zur Spindichtevertelung des $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikals in Kap. 6.4 dieser Arbeit ergaben jedoch eindeutig ein positives Vorzeichen für diese Kopplungskonstante. Eine weitere Voraussetzung für eine effektive ST_{-1} -Mischung, die langsame Trennung des Radikalpaares, wurde bereits weiter oben in diesem Kapitel diskutiert.

6.3.3 Transiente Absorptionsmessungen der Azafullerendimer-Photolyse

Die Lebensdauer des Dimer-Triplettzustandes ${}^3(\text{C}_{59}\text{N})_2$ in *1*-Chlornaphthalin-Lösung konnte weder mit Hilfe der transienten EPR-Spektroskopie (Kap. 6.2.2) noch mittels der FT-EPR-Methode (Kap. 6.3.2) bestimmt werden. Auch die Lebensdauer der $\text{C}_{59}\text{N}^{\bullet}$ -Radikale war aufgrund der geringen Radikalkonzentration nicht durch die kinetischen EPR-Messungen zugänglich. Transiente Absorptionsmessungen sollten zusätzliche Informationen über die Kinetik der photolytischen Dimerspaltung bringen.

Die transienten Absorptionsmessungen wurden unter ähnlichen Bedingungen wie die EPR-Messungen durchgeführt, um vergleichbare Daten zu erhalten. Als Lösungsmittel für das Azafullerendimer wurde frisch destilliertes und getrocknetes *1*-Chlornaphthalin verwendet. Das Lösungsmittel, welches nicht wie für die EPR-Messungen durch Gefrier-Tau-Zyklen entgast werden konnte, wurde durch mehrstündiges Spülen mit Argon weitgehend vom gelösten Sauerstoff befreit. Die Anregung der Probe erfolgte analog zu den spektroskopischen Messungen durch einen gepulsten Neodym-YAG-Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm und einer Laserleistung von etwa 30 mJ mit einer Wiederholungsrate von 10 Hz. In einem Wellenlängenbereich von 450 bis 850 nm wurden die Absorptionsänderung in 10 nm Intervallen über einen Zeitbereich von 10 ns bis 0,24 s nach dem Laserpuls aufgenommen. Für eine optimale Extinktion zur Detektion in diesem Wellenlängenbereich mußte die Konzentration der Dimer-Lösung gegenüber den Proben für die EPR-Messungen um den Faktor zwei verringert werden. Die folgende Abb. 6.8 zeigt eine transiente Absorptionsmessung am Azafullerensystem aufgenommen bei einer Detektionswellenlänge von 500 nm. Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf der Absorptionsänderung gegenüber der Grundzustandsabsorption der Lösung.

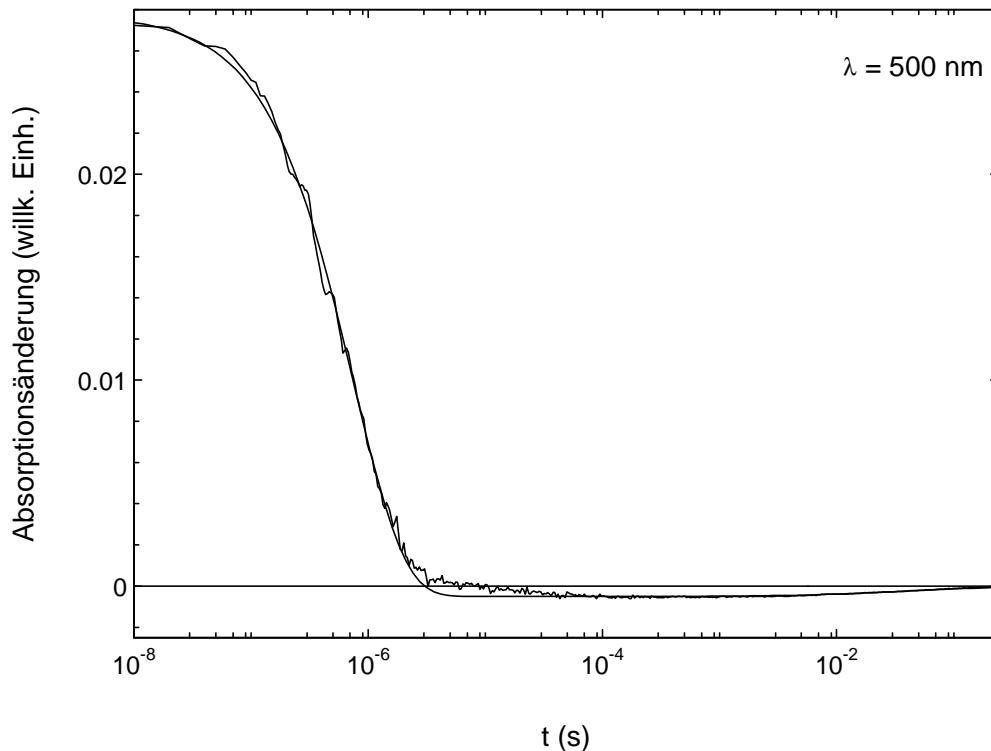


Abb. 6.8: Transiente Absorptionsänderung des Azafullerensystems aufgenommen in einer halbgesättigten *l*-Chlornaphthalinlösung bei 293 K und einer Wellenlänge von 500 nm (Parameter: 200 Add., Laser: 532 nm, 30 mJ, 10 Hz.). Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung von Gl. 6.5 (S. 64)

an die Meßdaten, bestehend aus einem Zerfall 1. Ordnung und eine Rekombination 2. Ordnung.

Die starke, positive Absorptionsänderung gegenüber dem Grundzustand im Zeitbereich von 10^{-8} bis 10^{-6} s ist auf die Bildung und den Zerfall des Dimer-Triplettzustandes zurückzuführen. Durch die optische Anregung verändert sich die Elektronenverteilung im Molekül. Dies führt zu einem deutlich veränderten Absorptionsverhalten. Die Detektion der transienten Absorption bei der in Abb. 6.8 gezeigten Messung erfolgte erstmals 10 ns nach dem anregenden Laserpuls. Ab diesem Zeitpunkt ist kein Anstieg der Absorptionsänderung mehr zu beobachten. Dies deutet auf eine hohe Intersystem Crossing Rate $1/k_{ISC}$ hin. Innerhalb nur weniger Nanosekunden gelangt das System vom elektronisch angeregten Singulettzustand (S_1) in den Triplettzustand.

Zu späteren Zeiten tritt eine schwach negative Absorptionsänderung auf (Abb. 6.8, Abb. 6.9). Erst etwa 0,25 s nach der optischen Anregung durch den Laserpuls erreicht die Absorption der Lösung wieder ihren ursprünglichen Wert. Die negative Absorptionsänderung wurde auf die $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikale zurückgeführt, die durch Spaltung aus dem Triplettzustand des Dimers entstehen. Die Radikale sollten in diesem Wellenlängenbereich (450 - 800 nm) eine ähnliches

UV-Vis-Spektrum wie das $(C_{59}N)_2$ -Dimer (Anhang A) zeigen, daher ist auch der Betrag der Absorptionsänderung gering. Zudem läßt die oben diskutierte hohe ISC-Rate erwarten, daß viele ${}^3(C_{59}N)_2$ -Moleküle direkt aus dem Triplettzustand wieder in den Singulettgrundzustand des Dimers übergehen, bevor es zu einer homolytischen Spaltung kommen kann. Dies bedingt eine geringe Konzentration der Radikale in der Lösung. Damit kann nicht nur die schwache Absorptionsänderung in diesem Zeitbereich (Abb. 6.9) erklärt werden, auch das geringe Signal/Rausch-Verhältnis der $C_{59}N^{\bullet}$ -EPR-Spektren ist darauf zurückzuführen. Die Detektion der negativen Absorptionsänderung über einen langen Zeitbereich von 10^{-5} bis 10^{-1} s bestätigt die Annahme einer langen Lebensdauer der Radikale im Millisekundenbereich aus Kap. 6.3.1.

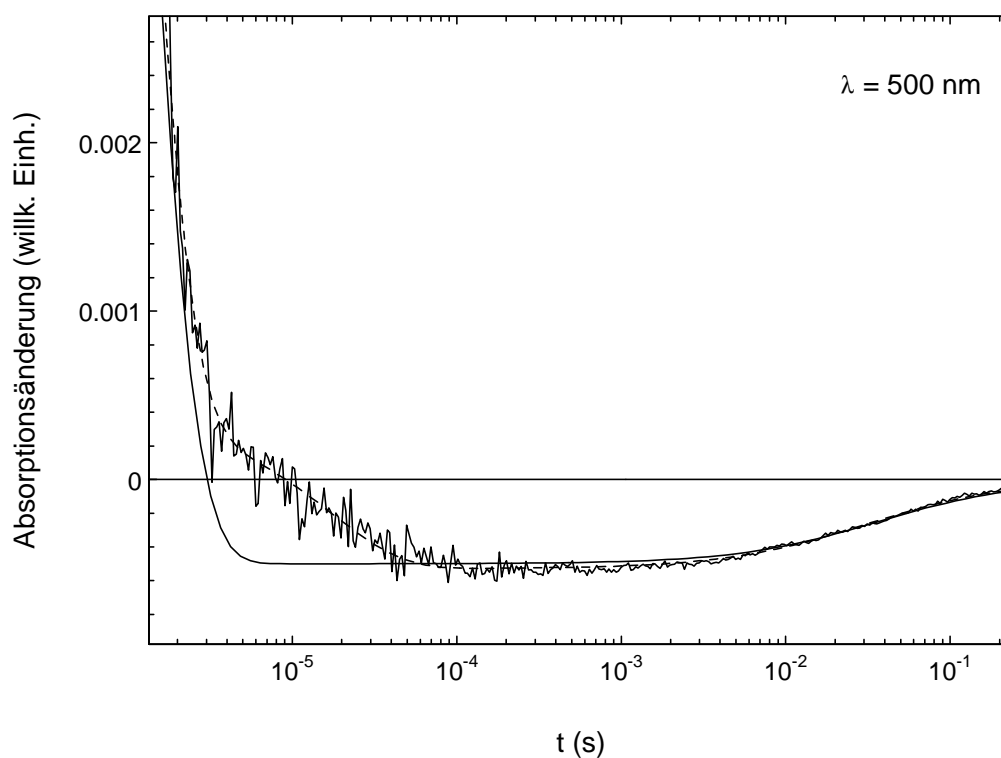


Abb. 6.9: Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus Abb. 6.8 im Zeitbereich von 10^{-6} bis 0,25 s. Gemessen wurde die transiente Absorptionsänderung an einer halbgesättigten Chlornaphthalin-Lösung des Azafullerendimers $(C_{59}N)_2$. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung von Gl. 6.5 an die Meßdaten, bestehend aus der Summe eines exponentiellen Zerfalls erster Ordnung und einer Rekombination zweiter Ordnung. Der Verlauf der Meßkurve beim Nulldurchgang läßt sich nur durch die Einführung einer weiteren Exponentialfunktion beschreiben (unterbrochene Linie).

Um die Lebensdauer des Triplettzustandes und die Halbwertszeit der Radikalrekombination zu bestimmen, wurden die Absorptionsmessungen aus Abb. 6.8 und die Messungen bei weiteren Detektionswellenlängen genauer analysiert. Der Kinetik wurden folgende Teilreaktionen

zugrundegelegt: der Abbau des Dimer-Triplettzustandes durch Intersystem Crossing (Gl. 6.2) in den Singulett-Zustand und durch homolytische Spaltung in zwei Azafullerenylradikale (Gl. 6.3); die Rekombination der Radikale zum Dimer-Grundzustand (Gl. 6.4).



Bei der Beschreibung der Kinetik dieses Reaktionsschemas ergibt sich für die Konzentrationsänderung der Radikale eine inhomogene Differentialgleichung zweiter Ordnung. Da die Radikalkonzentration über den gesamten Zeitraum der Reaktion gering ist, kann für die Konzentrationsänderung der Radikale der Wert Null angenommen werden. Mit Hilfe der Quasistationaritäts-Annahme ergibt sich folgende Beziehung für die Absorptionsänderung ΔA .

$$\Delta A = A \exp(-(k_{\text{ISC}} + k_{\text{S}}) t) + B \frac{[{}^2\text{C}_{59}\text{N}^\bullet]_0}{1 + 2 k_{\text{R}} [{}^2\text{C}_{59}\text{N}^\bullet]_0 t} \quad (\text{Gl. 6.5})$$

Die Lebensdauer des Triplettzustandes τ_{T} und die Halbwertszeit² $\tau_{1/2,\text{R}}$ für die Radikalkonzentration ergibt sich über die folgenden beiden Beziehungen:

$$\tau_{\text{T}} = \frac{1}{k_{\text{ISC}} + k_{\text{S}}} \quad \tau_{1/2,\text{R}} = \frac{1}{k_{\text{R}} [{}^2\text{C}_{59}\text{N}^\bullet]_0} \quad (\text{Gl. 6.6})$$

Gleichung 6.5 wurde an die Meßkurven der transienten Absorption bei verschiedenen Wellenlängen angepaßt. Die durchgezogenen Linien in Abb. 6.8 und Abb. 6.9 zeigen das Ergebnis für die Detektionswellenlänge 500 nm. Auf diese Weise wurde für die Lebensdauer des Triplettzustandes ein Wert von $\tau_{\text{T}} \approx 0,7 \mu\text{s}$ bestimmt, eine ungewöhnlich lange Lebensdauer für einen reaktiven Triplettzustand. Für die Halbwertszeit der bimolekularen Radikalrekombina-

² Für bimolekulare Reaktionen ist der Begriff der Lebensdauer nicht definiert.

tion ergibt sich ein Wert von $\tau_{1/2,R} \approx 60$ ms. Dieser Wert ist jedoch nicht eindeutig zu bestimmen, da weder der Extinktionskoeffizient der Radikale noch die Radikalkonzentration bekannt sind.

Die Abb. 6.9 zeigt, daß sich die Funktion 6.5 im Bereich des Nulldurchgangs der Absorptionsänderung nicht gut an die Meßdaten anpassen läßt. Zunächst wurde durch eine numerische Lösung der Reaktionskinetik überprüft, inwieweit die Annahme der Quasistationarität zu dieser Abweichung beiträgt. Auch die exakte Lösung der Kinetik führte zu keinem besseren Ergebnis in diesem Bereich. Daraufhin wurde dem Reaktionsschema aus Gl. 6.2 bis 6.4 eine weitere monomolekulare Teilreaktion hinzugefügt, die in Gl. 6.5 durch Addition einer Exponentialfunktion berücksichtigt wurde. Die unterbrochene Linie in Abb. 6.9 zeigt das Ergebnis dieser Anpassung. Die beiden oben bestimmten Werte für τ_T und $\tau_{1/2,R}$ wurden durch die Einführung des Zwischenproduktes nicht beeinflußt. Für das Zwischenprodukt wurde eine Lebensdauer von $\tau_Z \approx 18$ μ s bestimmt. Die genaue Struktur dieses Zwischenproduktes ist nicht geklärt. Es könnte sich um einen Radikalkomplex handeln, der ein ähnliches Absorptionsverhalten wie die freien Radikale zeigt.

Sowohl die Lebensdauer des Triplettzustandes als auch die Halbwertszeit der Radikalrekombination stimmen sehr gut mit den EPR-spektroskopischen Meßergebnissen überein. Schon in Kapitel 6.3.1 bei der Diskussion des cw-EPR-Spektrums von $C_{59}N^{\bullet}$ wurde darauf hingewiesen, daß die Radikale eine Lebensdauer von mehreren Millisekunden besitzen müssen. Die Annahme wurde durch die Detektion des FT-EPR-Spektrums im Boltzmann-Zustand (vgl. Abb. 6.6) gefestigt und konnte nun mit Hilfe der optischen Meßergebnisse bestätigt werden, die eine Halbwertszeit von $\tau_{1/2,R} \approx 60$ ms ergaben.

Die optisch bestimmte Lebensdauer des Triplettzustand ($\tau_T \approx 0,7$ μ s) leistet einen wertvollen Beitrag zur Diskussion der Polarisationskinetik aus Abb. 6.7. Anhand des Polarisationsverlaufs wurde eine ungewöhnlich lange Lebensdauer des Radikalkomplexes von etwa $\tau_{esc} = 2$ μ s bestimmt. Dieser nur sehr ungenau zu bestimmende Wert liegt in etwa in der Größenordnung der optisch bestimmten Triplettlebensdauer. Demnach könnte die lange Lebensdauer des Radikalkomplexes in erster Linie auf den langsamen Zerfall des Triplettzustandes und nicht auf die langsame Trennung der Radikale im Radikalkomplex zurückzuführen sein.

6.4 Theoretische Beschreibung der Spindichteverteilung im $C_{59}N^{\bullet}$ -Radikal

Das geringe Signal/Rausch-Verhältnis des EPR-Spektrums von $C_{59}N^{\bullet}$ (Abb. 6.5) läßt keine Detektion der ^{13}C -Hyperfeinkopplungskonstanten zu, wie sie beispielsweise für das strukturell ähnlich aufgebaute $C_{60}H^{\bullet}$ -Radikal [22] bestimmt werden konnten. Durch quantenchemische Berechnungen wurden jedoch weitere Informationen zur lokalen Geometrie und Spindichteverteilung im $C_{59}N^{\bullet}$ gewonnen. Dabei wurde die Qualität der Rechnungen überprüft, indem zusätzlich die Geometrie und Spindichte des $C_{60}H^{\bullet}$ berechnet und diese mit den experimentellen Daten verglichen wurde.

Die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante ist nach Gleichung 3.4 direkt proportional zur Fermi-Kontaktspindichte am Kern. Die Fermi-Kontaktspindichte, und damit auch die Kopplungskonstante, hängt stark von der lokalen Geometrie ab. Sowohl durch die Einführung eines Stickstoffatoms in den C_{60} -Käfig als auch die Addition eines Wasserstoffatoms an eine [6,6]-Doppelbindung wird die hochsymmetrische Struktur des C_{60} lokal verzerrt. Die Pyracycleneinheiten in Abb. 6.10 geben einen schematischen Überblick über die Geometrie des $C_{59}N^{\bullet}$ und des $C_{60}H^{\bullet}$ -Radikals in der Umgebung des eingeführten Stickstoff- beziehungsweise Wasserstoffatoms.

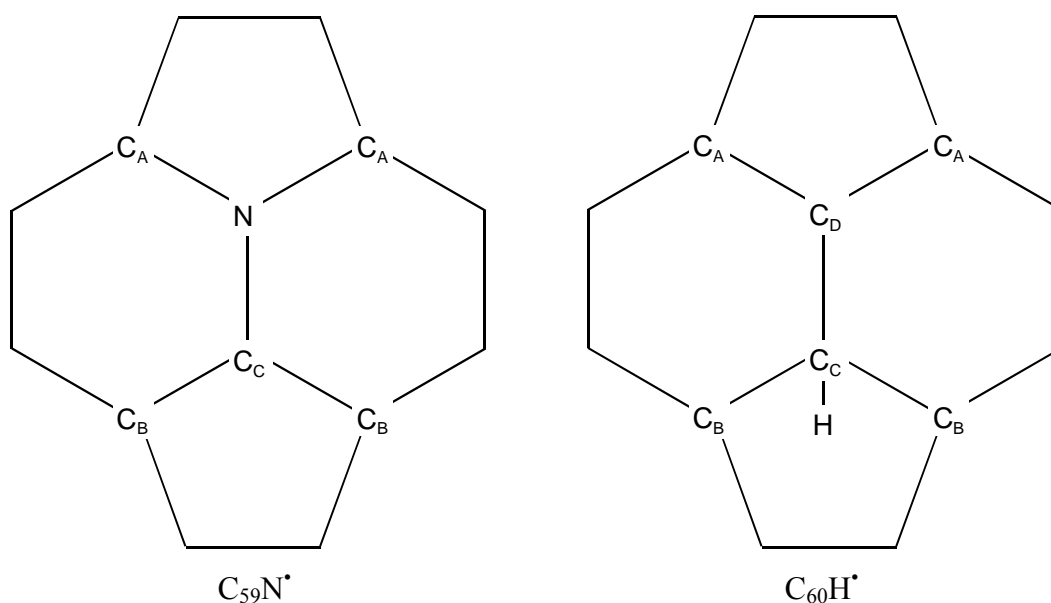


Abb. 6.10: Schematische Darstellungen eines Pyracyclenausschnitts aus der Struktur des $C_{59}N^{\bullet}$ - und des $C_{60}H^{\bullet}$ -Radikals. Beide Verbindungen zeigen eine C_5 -Symmetrie mit einer Spiegelebene senkrecht zur Papierebene entlang der C_C -N- beziehungsweise C_C - C_D -Bindung.