

Chromatographische Methode zur vollständigen Isolierung der  
stickstoffendohedralen Fullerene N@C<sub>60</sub> und N@C<sub>70</sub>  
sowie deren EPR-Spektren in Flüssigkristallen

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur Peter Jakes  
aus Darmstadt

Berichterstatter:	Professor Dr. K.-P. Dinse
Mitberichterstatter:	Professor Dr. R. Schuster
Tag der Einreichung:	9. Mai 2005
Tag der mündlichen Prüfung:	20. Juni 2005

Darmstadt 2005  
D17

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie, Fachgebiet Physikalische Chemie III, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Klaus-Peter Dinse in der Zeit von Mai 2000 bis Mai 2005 durchgeführt.

## Danke ...

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

Herrn Prof. Dr. Klaus-Peter Dinse für die interessanten Aufgabenstellungen und für die immer wieder überraschenden neuen Ideen dem Ziel etwas näher zu kommen. Ganz besonders möchte ich mich für das mir gegenüber erbrachte Vertrauen bedanken, was mir die Möglichkeit gab eigenen Ideen zu folgen, und für seine uneingeschränkte Unterstützung und kritische Betrachtung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Michael Böhm für die moralische Unterstützung und das Korrekturlesen meiner Arbeit, sowie den vielen entspannenden Besuchen des Kabarets.

Herrn Prof. Dr. Alois Weidinger und Wolfgang Harneit vom Hahn-Meitner-Institut in Berlin für die gute Zusammenarbeit und die Ermöglichung meines dortigen Forschungsaufenthalts.

Einen großen Dank an Carola Meyer für die schier unendlichen Diskussionen in Kirchberg, Berlin und Darmstadt, sowie der sehr guten Zusammenarbeit, die zwar nicht den Quantencomputer als solches zur Folge hatte, aber sicherlich einen Quantensprung in Richtung des Quantencomputers darstellt.

Frau Miriam Hauf und Herrn Timo Hauf gilt mein besonderer Dank dafür, daß es auch noch ein Leben außerhalb des Labors gibt.

Herrn Armin Gembus für die belebende Atmosphäre im Labor und am Schreibtisch.

Herrn Dr. Norbert Weiden für die EPR-Messungen am gepulsten EPR-Spektrometer Elexsys.

Herrn Rüdiger Eichel für die Hilfe bei den Tieftemperaturmessungen.

Herrn Gerd Wolf und Herrn Victor Thissen für die tatkräftige Unterstützung bei der Entsorgung und Entrümpelung von Labor-Chemikalien sowie Laboreinrichtungen was das Labor zumindest ein bißchen schöner gemacht hat.

---

---

Herrn Kaczmarek danke ich für die schnelle und präzise Anfertigung der zahlreichen eigenwilligen Glaskonstruktionen.

Herrn Dipl.-Ing. Richard Wendel und allen Mitarbeitern der Werkstatt für die Konstruktion und präzise Anfertigung der Apparaturen und die schnelle Hilfe auch bei kleinen Problemen.

Herrn Dr. Dipl.-Ing. Burkart Gödde für die Einführung in die chromatographischen Grundlagen.

Frau Ulla Henkes für die Hilfe bei jeglichen organisatorischen Problemen.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeine Grundlagen der Elektronen-Paramagnetischen-Resonanz (EPR)</b>	<b>3</b>
2.1	Die Zeeman-Wechselwirkung	3
2.2	Die Hyperfein-Wechselwirkung	5
2.2.1	<i>Die isotrope Hyperfeinwechselwirkung</i>	5
2.2.2	<i>Die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung</i>	6
2.3	Die Nullfeldaufspaltung	7
2.4	Die Spin-Spin-Kopplung	9
<b>3</b>	<b>Die Eigenschaften des endohedralen N@C<sub>60</sub>-Fullerens</b>	<b>10</b>
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>15</b>
4.1	Die Ionenimplantation	15
4.2	Die Probenvorbereitung	16
4.3	Die HPLC-Anlage	18
4.3.1	<i>Probleme durch eine unbekannte Verunreinigung des Lösungsmittels</i>	23
4.4	Anreicherungsstrategien und Arbeitsaufwand für eine Anreicherung auf 1 mol% N@C <sub>60</sub> in drei Stufen	25
4.5	Konzentrationsbestimmung mit der HPLC	30
4.6	Flächenbestimmung der EPR-Signale	31
4.7	Temperiersysteme für die EPR-Spektroskopie	32
<b>5</b>	<b>Die Anreicherung von N@C<sub>60</sub> bis zu 1 mol% in polykristallinem C<sub>60</sub></b>	<b>34</b>

---

---

<b>6</b>	<b>Die Anreicherung von N@C<sub>60</sub> von 1 mol% bis nominell 100 mol%</b>	40
6.1	Peakrecycling .....	46
6.2	Der Abbau von N@C <sub>60</sub> .....	49
6.3	Zusammenfassung .....	64
6.4	Monte-Carlo-Simulation der Festkörperspektren von N@C <sub>60</sub> /C <sub>60</sub> in Abhängigkeit der N@C <sub>60</sub> -Konzentration .....	66
6.4.1	<i>Das Modell</i> .....	67
6.4.2	<i>Vergleich des experimentellen 1 mol%-N@C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>-Spektrums mit der Simulation</i> .....	71
6.4.3	<i>Vergleich des höchstangereicherten N@C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>-Spektrums mit der Simulation</i> .....	73
6.4.4	<i>Die schmalen Linien</i> .....	75
6.4.5	<i>Die Linienbreite in Abhängigkeit der Konzentration von N@C<sub>60</sub> in C<sub>60</sub></i>	78
6.5	<b>Temperaturabhängige EPR-Messungen der höchstangereicherten N@C<sub>60</sub>- Probe</b>	83
6.5.1	<i>Experimentelle und simulierte Temperaturabhängigkeit der EPR- Linienbreite von N@C<sub>60</sub></i> .....	86
6.6	Zusammenfassung .....	87
<b>7</b>	<b>EPR-Messungen an den endohedralen Fullerenen N@C<sub>60</sub> und N@C<sub>70</sub> in Flüssigkristallen</b>	89
7.1	Molekülbau der Flüssigkristalle .....	91
7.2	Physikalische Eigenschaften thermotroper Flüssigkristalle .....	92
7.2.1	<i>Der Ordnungsgrad der nematischen Phase</i> .....	92
7.2.2	<i>Die magnetische Suszeptibilität von Flüssigkristallen</i> .....	94
7.2.3	<i>Der Ordnungsgrad von Fremdmolekülen in einer nematischen Phase</i> ..	95
7.2.4	<i>Spinsonden</i> .....	96
7.3	Theorie zu N@C <sub>60</sub> und N@C <sub>70</sub> im nematischem Flüssigkristall .....	98
7.3.1	<i>Experimentelles</i> .....	99
7.3.2	<i>N@C<sub>70</sub> in MBBA (4-Butyl-N-(4-methoxybenzyliden)anilin)</i> .....	102
7.3.3	<i>N@C<sub>60</sub> in MBBA (4-Butyl-N-(4-methoxybenzyliden)anilin)</i> .....	107
7.3.4	<i>N@C<sub>70</sub> in ZLI-1695 (trans, trans-4'-R-4-Cyanobicyclohexylen)</i> .....	109
7.4	Zusammenfassung .....	112
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	114

---

**Anhang**

<b>A</b>	<b>Das Steuerprogramm für die HPLC</b>	120
<b>B</b>	<b>Das Programm für die Monte-Carlo-Simulation der N@C<sub>60</sub>-Festkörper-Spektren</b>	127
	<b>Publikationen P. Jakes</b>	132
	<b>Lebenslauf</b>	134

---

## Symbole und Abkürzungen

Die englischen Begriffe, die in die wissenschaftliche Sprache eingeflossen sind, werden beibehalten.

A	Hyperfeinkopplungskonstante
Å	Angström
B	magnetische Flußdichte
<i>c.w.-EPR</i>	continuous wave electron paramagnetic resonance
°C	Grad Celsius
$\hat{D}$	Feinstrukturtensor
<i>D</i>	Feinstruktur-Parameter
E	Energie
<i>E</i>	Feinstruktur-Parameter
ENDOR	Electron nuclear double resonance
EPR	Electron paramagnetic resonance
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
$g_e/g_n$	g-Wert des freien Elektrons / Kerns
GHz	Gigahertz
H	magnetische Feldstärke
$\hat{H}$	Hamilton-Operator
HPLC	High Pressure Liquid Chromatographie
h	Stunde
Hz	Hertz
I	Kernspinquantenzahl
J	Austauschkopplungskonstante
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
$k_B$	Boltzmann-Konstante
<i>L</i>	Moleküllängsachse
L	Liter

---

---

M	Multiplizität
M	Molmasse
M	Molar, 1 mol L <sup>-1</sup>
MBBA	4-Butyl-N-(4-methoxybenzyliden)anilin
$m_I$	magnetische Kernspinquantenzahl
$m_S$	magnetische Elektronenspinquantenzahl
mg	Milligramm, 10 <sup>-3</sup> g
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter, 10 <sup>-3</sup> L
mol	Mol
ms	Millisekunde, 10 <sup>-3</sup> s
mT	Millitesla, 10 <sup>-3</sup> T
mw	Mikrowelle
N	Anzahl
$n$	Direktor der Flüssigkristalle
nm	Nanometer
ODCB	ortho-Dichlorbenzol
$r$	Abstandsvektor
$r$	Abstand
$S$	Ordnungsparameter
$S$	Elektronenspinquantenzahl
s	Sekunde
T	Temperatur
T	Tesla
t	Zeit
UV/Vis	Spektrum des ultravioletten und sichtbaren Lichts
x,y,z	Achsen im Laborkoordinatensystem
ZLI-1695	trans, trans-4'-R-4-Cyanobicyclohexylen

---

---

$\alpha$	Elektronenspinzustandsfunktion
$\beta$	Elektronenspinzustandsfunktion
$\chi$	magnetische Suszeptibilität
$\gamma$	magnetogyrisches Verhältnis
$\Delta$	Differenz
$\delta$	Differenz
$\varphi$	Euler-Winkel
$\mu$	magnetisches Moment
$\mu_e$	magnetisches Elektronenmoment
$\mu_I$	magnetisches Kernmoment
$\mu\text{g}$	Mikrogramm, $10^{-6}$ g
$\mu\text{L}$	Mikroliter, $10^{-6}$ L
$\nu$	Frequenz
$\tau_R$	Korrelationszeit
$\theta$	Winkel
$\Theta$	Winkel zwischen dem Direktor und der Moleküllängsachse
$\vartheta$	Euler-Winkel
$\omega_0$	Kreisfrequenz
$\tau$	Zeitspanne

---

## 1. Einleitung

Die makroskopische Darstellung von Fullerenen, z.B. dem fußballähnlichen  $C_{60}$ , und die der Nanotubes, röhrenähnlichen Strukturen des Kohlenstoffs, hat die Frage nach den Anwendungsmöglichkeiten aufgeworfen. Neben der ausgezeichneten Eigenschaft des  $C_{60}$ -Fullerens als Radikalfänger und Photosensibilisierer, haben sich die Nanotubes als Halbleiter bewährt, sowie piezokristalline (Buckypaper) Eigenschaften gezeigt. Der Einbau von Fremdatomen in die „Hohlräume“ der Fullerene ist eine wichtige Eigenschaft. Diese endohedralen Fullerene, die entweder Metalle oder Nichtmetalle enthalten, sind Gegenstand intensiver Forschung geworden.

Mit der Verbindung  $He@C_{60}$  [1] gelang es 1994 erstmals, durch Erhitzen ( $600^{\circ}C$ ) von  $C_{60}$  unter einer Hochdruck-Heliumatmosphäre (2700 bar) eine stabile Edelgas Kohlenstoff-Verbindung mit einer Ausbeute von 0.1 % darzustellen. Die Synthese weiterer Edelgas-endohedraler Fullerene folgte. Durch den Einbau des Helium-Isotops  $^3He$  (Kernspin  $I = 1/2$ ) in  $C_{60}$  und  $C_{70}$  wurde die NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindungen möglich und die diamagnetische Abschirmung des  $^3He$  (6.4 ppm beziehungsweise 28.8 ppm gegenüber gelöstem  $^3He$  [2]) im Inneren des Fullerenes bestimmt.

1995 konnte durch Ionenimplantation ein Stickstoffatom in den Fullerenkäfig eingebracht werden [3]. Der  $C_{60}$ -Käfig des  $N@C_{60}$  schirmt das Stickstoffatom in idealer Weise von der Außenwelt ab. Demzufolge ist das  $N@C_{60}$  auch für eine chemische Modifikation bestens geeignet. Die Metalloendofullerene stabilisieren sich durch ihren intramolekularen Ladungstransfer vom Metallatom zum Kohlenstoffgerüst, und sind somit gegen Angriffe von außen weniger geschützt, was eine chemische Modifikation, bis auf wenige Ausnahmen wie z.B. die Derivatisierung des  $Sc_3N@C_{80}$ -Moleküls [10], schwierig macht. Die ideale Abschirmung des hochreaktiven Stickstoffatoms und demzufolge langen Relaxationszeiten führt zu sehr schmalen EPR-Linien. Dies macht das  $N@C_{60}$  spektroskopisch besonders interessant, da es als Sonde in sehr geringen Konzentrationen eingesetzt werden kann.

Die Ausbeute des  $N@C_{60}/C_{60}$  in der Größenordnung 100 ppm ist für die meisten Anwendungen zu gering. Aus diesem Grund ist die Optimierung für die Trennung der leeren Käfige ( $C_{60}$ ) von den gefüllten Käfigen ( $N@C_{60}$ ) mittels HPLC (High Pressure Liquid Chromatographie) Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die Trennung ist aufgrund der nach außen hin fast identischen elektronischen und sterischen Eigenschaften des  $N@C_{60}$  im Vergleich zu dem  $C_{60}$  sehr schwierig. Deswegen kann eine vollständige Trennung nur durch mehrmalige Wiederholung eines Trennungsschrittes erreicht werden. Die allmähliche Anreicherung, die pro Schritt einen Faktor 5 beträgt, wird mit der Elektronen-Paramagnetischen-Resonanz (EPR) verfolgt.

Der Versuch einer vollständigen Trennung von  $N@C_{60}$  und  $C_{60}$  ist in der Arbeitsgruppe Dinse (Darmstadt) in enger Kooperation mit der Arbeitsgruppe Weidinger (Berlin) und auch von anderen Arbeitsgruppen unternommen worden [4,5]. Die erhaltenen Mengen an hochangereichertem  $N@C_{60}$  waren bisher zu gering um ein Festkörper-EPR-Signal zu erhalten, oder weitergehende Untersuchungen vorzunehmen. Ein möglicher Grund hierfür wird in dieser Arbeit diskutiert.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die UV/Vis - Spektren des hochangereichertem N@C<sub>60</sub> (>95 mol%) sich gegenüber dem des C<sub>60</sub> nicht unterscheiden. Die Lösungen der beiden Stoffe sind violett. In den EPR-Spektren läßt sich die dipolare Wechselwirkung der Elektronenspins durch die zunehmende Linienbreite beobachten. Die Linienbreite des N@C<sub>60</sub> wurde mit  $\Delta B_{pp} = 32(1) \text{ G}$  (T = 293 K) bestimmt. Durch eine Monte Carlo Simulation konnte ein Modell zur Erklärung der Linienbreiten und Linienformen entwickelt werden.

Wie das N@C<sub>60</sub> läßt sich auch das N@C<sub>70</sub> anreichern. Die Anreicherung des N@C<sub>70</sub> ist nicht Gegenstand dieser Arbeit, und wird nicht näher behandelt.

Aufgrund der in dieser Arbeit erzielten hohen Anreicherungsgrade des N@C<sub>60</sub> und N@C<sub>70</sub> konnten EPR-Messungen an Stickstoffdohedralen Molekülen gemacht werden, die in einem Flüssigkristall gelöst vorlagen. Die Auswertung der EPR-Spektren und der Vergleich mit früheren ENDOR-Messungen (Electron Nuclear Double Resonance) zeigt, wie sich die stickstoffdohedralen Fullerene als Sonden in anisotropen Medien einsetzen lassen. Als Beispiel für solche anisotropen Medien können Membranen oder nanostrukturierte Matrizen angeführt werden.

Neuere Ergebnisse [5, 6] ermöglichen den Einbau von Fullerenen in Nanotubes. Das „erbsenartige“ Aussehen verlieh diesen Strukturen die Bezeichnung „Peapods“ (engl. für Erbsenschote). Diese ebenfalls anisotropen Strukturen in Verbindung mit den sehr langen Relaxationszeiten des N@C<sub>60</sub> könnten in Zukunft eine Basis für die Entwicklung eines Quantencomputers darstellen [7].

## 2. Allgemeine Grundlagen der Elektronen-Paramagnetischen-Resonanz (EPR)

Moleküle oder Atome, die über ungepaarte Elektronen verfügen, haben ein permanentes magnetisches Moment. Dieses magnetische Moment kann mit einem äußeren Magnetfeld in Wechselwirkung treten. Dabei wird die Entartung der Spinzustände aufgehoben. Weitere lokale Felder, wie die der Kerne oder weiterer paramagnetischer Substanzen, führen zu zusätzlichen Wechselwirkungen. Der nachfolgende Spin-Hamilton-Operator setzt sich aus mehreren dieser Wechselwirkungen zusammen.

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \sum_{i=1} \mu_B \vec{B}_0 \mathbf{g}_i \hat{S}_i + \sum_{i=1} \sum_{k=1} \hat{S}_i \mathbf{A}_{ik} \hat{I}_k - \sum_{k=1} \mu_n g_{n,k} \vec{B}_0 \hat{I}_k + \sum_{k=1} \hat{I}_k \mathbf{P}_k \hat{I}_k + \\
 &+ \sum_{i=1} \hat{S}_i \mathbf{D}_i \hat{S}_i - 2J \hat{S}_1 \hat{S}_2 + \sum_{i=1} \hat{S}_i \mathbf{D}^d_i \hat{S}_i \\
 &= \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_{hfi} + \hat{H}_{NZ} + \hat{H}_{QP} + \\
 &+ \hat{H}_{ZFS} + \hat{H}_{EX} + \hat{H}_{DD}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Hierbei handelt es sich um den **Elektron-Zeeman-Term (EZ)**, der **Hyperfinewechselwirkung (hyper-fine-interaction hfi)**, dem **Kern-Zeeman-Term (Nuclear Zeeman, NZ)**, der **Kern-Quadrupolwechselwirkung (QP)**, der **Nullfeldaufspaltung (Zero-field-splitting, ZFS)**, der **Elektron-Elektron-Austauschwechselwirkung (Exchange, EX)** und der **Elektron-Elektron-Dipol-Dipol-Kopplung (DD)**.

Der Hamilton-Operator kann mit der Dimension einer Energie, Frequenz oder Kreisfrequenz angegeben werden. Im Folgenden wird der Hamilton-Operator immer in Frequenzeinheiten betrachtet.

### 2.1 Die Zeeman-Wechselwirkung

Das Elektron besitzt einen Eigendrehimpuls  $\vec{S}$ , der mit einem magnetischen Moment  $\vec{\mu}_e$  durch das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma_e = g_e \mu_B / \hbar$  verknüpft ist, wobei Drehimpuls (Spin) und magnetisches Moment vektorielle Größen sind. Quantenmechanisch werden sie als Operatoren geschrieben.

$$\vec{\mu}_e = -\gamma_e \hbar \vec{S} = g_e \mu_B \vec{S} \quad \text{mit } \hbar = h/2\pi \tag{2.2}$$

Dabei bezeichnet  $g_e$  den dimensionslosen elektronischen g-Faktor (für ein freies Elektron ist  $g_e = 2.0023$ ),  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum. Allgemein hängt der g-Wert von der Umgebung des Elektrons ab. Der g-Wert ist also richtungsabhängig

(anisotrop) und wird zunächst nicht als skalare Größe beschrieben. Für die Ankopplung des magnetischen Moments  $\vec{\mu}_e$  an das äußere Magnetfeld  $\vec{B}_0$  (Elektron-Zeeman-Wechselwirkung) schreibt man deshalb

$$\hat{H}_{EZ} = -\vec{\mu}_e \vec{B}_0 / h = \mu_B \vec{B}_0 \hat{g} \hat{S} / h. \quad (2.3)$$

Die Anisotropie des g-Wertes wird gewöhnlich durch eine Matrix beschrieben, die durch eine geeignete Transformation (Hauptachsentransformation) in Diagonalf orm gebracht werden kann. Daraus erhält man die Hauptachsenwerte  $g_x$ ,  $g_y$  und  $g_z$  der g-Matrix.

In Flüssigkeiten wird die Anisotropie von g durch schnelles Reorientieren (engl. "tumbling") der Radikale zu Null gemittelt und man erhält den auf der rechten Seite in Gl. (2.4) verwendeten mittleren isotropen Wert  $g_{iso} = 1/3 (g_x + g_y + g_z)$  als skalare und für das Radikal spezifische Größe.

$$\hat{H}_{EZ} = g_{iso} \mu_B \vec{B}_0 \hat{S} / h \quad (2.4)$$

Das äußere Magnetfeld  $\vec{B}_0$  ist definitionsgemäß in z-Richtung orientiert. Damit läßt sich Gl. (2.4) vereinfachen, indem nur noch die z-Komponente des Drehimpulses betrachtet wird.

$$\hat{H}_{EZ} = g_{iso} \mu_B \vec{B}_0 \hat{S}_z / h \quad (2.5)$$

Für die Komponente  $S_z$  gibt es  $2S+1$  Eigenwerte. Ein Spinsystem mit dem Elektronen-Gesamtspin  $S = 3/2$  kann die Elektronenspinquantenzahlen  $m_s = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$  annehmen. Bei einem Feld von 0.3 T (= Tesla), das entspricht einer Resonanzfrequenz  $\nu_e$  von etwa 9.3 GHz (X-Band), lassen sich die Energiezustände sehr einfach berechnen.

$$E_{EZ} = h\nu_e = g_{iso} \mu_B |B_z| m_s \quad (2.6)$$

Analog zu der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung läßt sich die Kern-Zeeman-Wechselwirkung für einen einzelnen Kern formulieren.

$$\hat{H}_{NZ} = -g_N \mu_N B_z \hat{I}_z / h \quad (2.7)$$

Mit dem Kern-g-Faktor  $g_N$ , dem Kernmagneton  $\mu_N$  und dem Operator für den Kernspin in Feldrichtung  $\hat{I}_z$ .

## 2.2 Die Hyperfein-Wechselwirkung

Neben der Wechselwirkung mit einem externen Magnetfeld kommt es auch zu einer Kopplung zwischen den magnetischen Momenten der Elektronen und der Kerne. In organischen Verbindungen sind dies in erster Linie Kopplungen mit Protonen und  $^{13}\text{C}$ -Kernen ( $I = 1/2$ ), Deuteronen und Stickstoff ( $I = 1$ ). Die richtungsabhängige Hyperfeinwechselwirkung wird durch den Kopplungstensor  $\mathbf{A}$  beschrieben. Er kann in einen isotropen Anteil  $a_{\text{iso}}$ , die sogenannte hfi-Kopplungskonstante, und einen anisotropen Anteil  $\mathbf{A}_{\mathbf{D}}$ , den spurlosen hfi-Dipol-Dipol-Kopplungstensor, aufgespalten werden.  $\mathbf{A}_{\mathbf{D}}$  beschreibt den dipolaren Anteil der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin. Für die Wechselwirkung mit einem einzelnen Kernspin  $I$  läßt sich der hfi –Term folgendermaßen schreiben:

$$\hat{H}_{\text{hfi}} = \hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{I}} = a_{\text{iso}}\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{A}}_{\mathbf{D}}\hat{\mathbf{I}} \quad (2.8)$$

### 2.2.1 Die isotrope Hyperfeinwechselwirkung

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

$$\hat{H}_{\text{hfi,FK}} = a_{\text{iso}}\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{I}} = a_{\text{iso}}(\hat{S}_z\hat{I}_z + \hat{S}_x\hat{I}_x + \hat{S}_y\hat{I}_y) \quad (2.9)$$

Durch Einsetzen der Hebe- und Senke-Operatoren  $\hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$  und  $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$  in Gl. (2.9) erhält man Gl. (2.10) 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.

$$\hat{H}_{\text{hfi,FK}} = a_{\text{iso}}\hat{S}_z\hat{I}_z + \frac{1}{2}a_{\text{iso}}(\hat{S}_+\hat{I}_- + \hat{S}_-\hat{I}_+) \quad (2.10)$$

Die Entwicklung der Energieeigenwerte für hohe Felder und mit der Näherung, daß nur Terme 1. und 2. Ordnung berücksichtigt werden, führt zu folgender Beziehung (2.11)

$$\nu(m_I, m_S) = \underbrace{a_{\text{iso}}m_S m_I}_{\text{hfi}^{(1)}} + \underbrace{\frac{a_{\text{iso}}^2}{2\nu_e} [(I(I+1) - m_I^2) \cdot m_S + (m_S^2 - S(S+1)) \cdot m_I]}_{\text{hfi}^{(2)}} \quad (2.11)$$

Hierbei ist die Energie sowie die hfi-Kopplungskonstante  $a_{\text{iso}}$  in Frequenzeinheiten angegeben. Der erste Term ist die Hyperfeinwechselwirkung 1. Ordnung während der zweite Term die Hyperfeinwechselwirkung 2. Ordnung beschreibt.

### 2.2.2 Die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung

Die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung kann durch eine Punktdipolnaherung beschrieben werden [7]. Hierbei befinden sich das Elektron und der benachbarte Kern in einem bestimmten Abstand  $r$  und Winkel  $\Theta$  zueinander und werden als punktförmige Dipole betrachtet.

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

$$\hat{H}_{hfi,Dip} = \hat{S} \mathbf{A}_D \hat{I} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_e \mu_B g_N \mu_N \left( \frac{3(\hat{S} \cdot \vec{r})(\hat{I} \cdot \vec{r})}{r_{SI}^5} - \frac{(\hat{S} \cdot \hat{I})}{r_{SI}^3} \right) \quad (2.12)$$

Dabei ist  $\mathbf{r}$  der Differenzvektor der Ortskoordinaten der beiden Dipole und  $r$  der Betrag dieses Vektors.  $\mathbf{S}$  und  $\mathbf{I}$  sind die Spinoperatoren des Elektrons und des Kerns.

Wenn nur der z-Anteil betrachtet wird, vereinfacht sich die Gl. (2.12) zu

$$\hat{H}_{hfi,Dip} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_e \mu_B g_N \mu_N \left( \frac{3(S_z \cdot r_z)(I_z \cdot r_z)}{r_{SI}^5} - \frac{(S_z \cdot I_z)}{r_{SI}^3} \right). \quad (2.13)$$

Mit  $r_z = r_{SI} \cdot \cos \Theta$  erhält man

$$\hat{H}_{hfi,Dip} = \frac{1}{r_{SI}^3} \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_e \mu_B g_N \mu_N (3 \cos^2 \Theta - 1) \cdot S_z I_z. \quad (2.14)$$

Durch lineare Hauptachsentransformation kann diese dipolare Wechselwirkung in tensorieller Form wie folgt geschrieben werden.

$$\hat{H}_{hfi,Dip} = A_D \cdot \begin{pmatrix} -1/2 & & \\ & -1/2 & \\ & & 1 \end{pmatrix} \cdot S_z I_z = \begin{pmatrix} -1/2 A_{XX} & & \\ & -1/2 A_{YY} & \\ & & A_{ZZ} \end{pmatrix} \cdot S_z I_z \quad (2.15)$$

Hierbei sind  $A_{XX}$ ,  $A_{YY}$  und  $A_{ZZ}$  die Komponenten des spurlosen Tensors zweiter Ordnung.

### 2.3 Die Nullfeldaufspaltung

Für Spinsysteme mit einem Gesamtspin  $S > 1/2$  existiert eine dipolare Wechselwirkung zwischen den Elektronen, die dazu führt, daß die  $(2S+1)$ -fache Entartung auch ohne äußeres Magnetfeld aufgehoben werden kann. Dieser Effekt wird deshalb als Nullfeldaufspaltung bezeichnet. Der Hamilton-Operator dieser dipolaren Wechselwirkung zwischen den beiden magnetischen Momenten  $S_1$  und  $S_2$ , die sich im Abstand  $r_{12}$  voneinander befinden, ist als Punkt-Dipol-Näherung in Gleichung (2.16) dargestellt.

Die Nullfeldaufspaltung ist von verschiedenen modifizierten N@C<sub>60</sub> – Molekülen bekannt und läßt sich auf eine Deformation der Fullerenmoleküle zurückführen [8, 9, 10].

$$\hat{H}_{ZFS} = \hat{S}_1 \mathbf{D} \hat{S}_2 = \frac{\mu_0}{4\pi h} g_e^2 \mu_B^2 \left( \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} - \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r_{12}^3} \right) \quad (2.16)$$

Die Umgebung des paramagnetischen Zentrums kann kugelförmig (kubisch), ellipsoid (axial) oder weniger symmetrisch als axial sein. Dies wird durch den Nullfeldtensor  $\mathbf{D}$  folgendermaßen beschrieben.

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}D + E & & \\ & -\frac{1}{3}D - E & \\ & & \frac{2}{3}D \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

Wobei  $D = 3D_z/2$  die axialsymmetrische Deformation und  $E = (D_x - D_y)/2$  den asymmetrischen Teil der Nullfeldaufspaltung darstellt.  $E$  ist ein Maß für die Abweichung der Ausdehnung der Wellenfunktion in y-Richtung von der Ausdehnung in x-Richtung.

Der Hamilton-Operator läßt sich mit Gl. (2.17) und (2.16) weiterhin als

$$\hat{H}_{ZFS} = -\frac{1}{3}S_x^2 D - \frac{1}{3}S_y^2 D + \frac{2}{3}S_z^2 D + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (2.18)$$

schreiben. Für eine kubische Symmetrie wird  $D = E = 0$ , während für eine axiale Symmetrie  $D \neq 0$  und  $E = 0$  wird.

Wenn das Magnetfeld  $B_0$  in z-Richtung eines axialsymmetrischen  $D$ -Tensors ( $\Theta = 0^\circ$ ) zeigt läßt sich der Hamilton-Operator folgendermaßen schreiben:

$$\hat{H}_{ZFS} = -\frac{1}{3}D(S_x^2 + S_y^2 + S_z^2) + S_z^2D = S^2\left(-\frac{1}{3}D\right) + S_z^2D \quad (2.19)$$

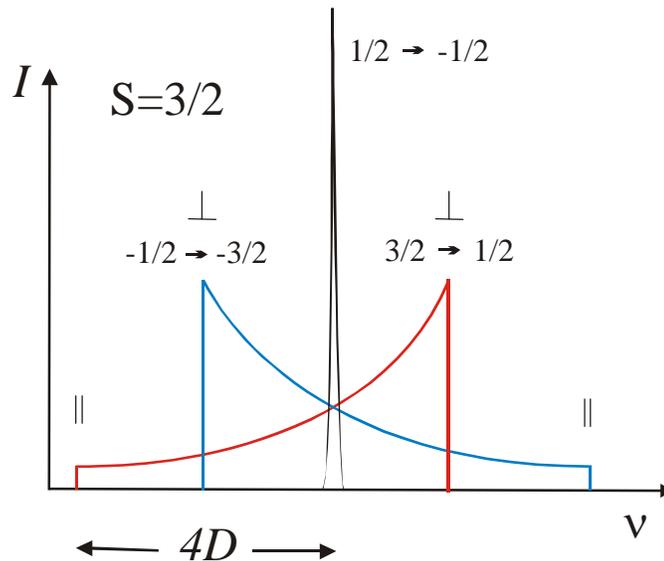
mit dem Erwartungswert der Zustände  $|Sm_s\rangle$

$$\begin{aligned} &\langle Sm_s | S^2\left(-\frac{1}{3}D\right) + S_z^2D | Sm_s \rangle \\ &= -S(S+1)\frac{1}{3}D + m_s^2D \end{aligned} \quad (2.20)$$

Jedes Energieniveau wird um einen konstanten Wert verschoben. Allerdings variiert dieser Wert mit der Elektronspinquantenzahl  $m_s$ . Die  $(\pm 3/2, \pm 1/2)$  Übergänge sind gegenüber den  $(1/2, -1/2)$  Übergängen um  $\pm [(3/2)^2 - (1/2)^2] \cdot D = \pm 2D$  verschoben. Jede Hyperfeinlinie des EPR-Spektrums spaltet in ein Feinstrukturtriolett auf. Die Nullfeldaufspaltung ist abhängig von dem Winkel  $\Theta$ .

$$\Delta\nu(\Theta) = \pm 2D(3 \cos^2 \Theta - 1) \quad (2.21a)$$

$$I \propto \frac{d\Omega}{dB} = \sin \Theta \frac{d\Theta}{dB} \approx \frac{1}{\cos \Theta} \quad (2.21b)$$



**Abb. 2.1:** Theoretisches EPR-Pulverabsorptionsspektrum eines Quartetzustands mit axialer Symmetrie ( $E = 0$ ).

## 2.4 Die Spin-Spin-Kopplung

Bei einer Begegnung von Radikalen in Lösung oder im Festkörper kommt es wie in Elektronensystemen höherer Spinmultiplizität zu einer Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Einzelelektronen. Die Spins zweier Dublettradikale koppeln entweder zu einem Singulett ( $S = 0$ ) oder Triplett ( $S = 1$ ) Gesamtspin. Die Elektron-Austausch-Wechselwirkung wird durch den folgenden Hamiltonoperator beschrieben.

$$\hat{H}_{EX} = \frac{1}{2}(\hat{S}_1 \mathbf{J} \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \mathbf{J} \hat{S}_1) \quad (2.22)$$

Meistens wird jedoch nur der isotrope Anteil betrachtet:

$$\hat{H}_{EX} = -2J\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (2.23)$$

Für eine Elektron-Austauschwechselwirkung müssen sich die Orbitale der zwei Spins signifikant überlappen. Die Austauschwechselwirkung kann bei EPR-Messungen am Festkörper zu einer temperaturabhängigen Abnahme (antiferromagnetische Kopplung) oder Zunahme (ferromagnetische Kopplung) der Signalintensität führen. In Festkörpern kann ein solcher Austausch ungepaarter Elektronen mit einem Abstand kleiner als 1.5 nm oder bei stark delokalisierten Elektronen beobachtet werden [11].

Die Spin-Spin-Wechselwirkung wird zusätzlich zum isotropen Anteil, dem Parameter der Austauschwechselwirkung  $J$ , noch durch einen anisotropen Anteil, den Dipol-Dipol-Kopplungstensor  $\mathbf{D}^d$  beschrieben.

$$\hat{H}_{DD} = \hat{S}_1 \mathbf{D}^d \hat{S}_2 = \frac{\mu_0}{4\pi h} g_1 g_2 \mu_B^2 \left( \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} - \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r_{12}^3} \right) \quad (2.24)$$

Wie bei der Elektron-Kern-Kopplung (Kapitel 2.2.2) läßt sich die Gl. (2.24) durch die Betrachtung des z-Anteils vereinfachen.

$$\hat{H}_{DD} = \frac{1}{r_{12}^3} \frac{\mu_0}{4\pi h} g_1 g_2 \mu_B^2 (3 \cos^2 \Theta - 1) \cdot m_s^1 m_s^2 \quad (2.25)$$

Diese dipolare Elektron-Elektron-Kopplung führt im einem pulverförmigen Festkörper zu einer Linienverbreiterung. Bei Einkristallen läßt sich der Winkel festlegen, indem die Probe im Magnetfeld gedreht wird. Die Gl. (2.25) kann dann für die Abstandsbestimmung der paramagnetischen Zentren genutzt werden. Die dipolare Wechselwirkung ist über den Winkel  $\Theta$  abhängig von der Orientierung der Spins zueinander, vom Abstand  $r_{12}$  und der Spins der magnetischen Momente. In pulverförmigen Proben sind alle Winkel erlaubt. Die Gl. (2.25) wird in Kapitel 6 nochmal näher zur Beschreibung der Linienbreite von N@C<sub>60</sub> in polykristallinem C<sub>60</sub> behandelt.

### 3. Die Eigenschaften des endohedralen N@C<sub>60</sub>-Fullerens

N@C<sub>60</sub> wurde erstmalig 1995 in der Gruppe von A. Weidinger am Hahn-Meitner-Institut in Berlin [3] entdeckt. Stickstoff besteht zu 99.64 % aus dem Isotop <sup>14</sup>N mit Kernspin  $I = 1$  und zu 0.36 % aus <sup>15</sup>N mit Kernspin  $I = 1/2$ . In seinem elektronischen Grundzustand liegt das Stickstoffatom mit drei ungepaarten Elektronen im Quartett-Zustand <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> vor. Es wurde berechnet, daß die Wellenfunktion des Stickstoffatoms sich mit der Wellenfunktion des Fullerenmoleküls nicht mischt [12].

Berücksichtigt man die Van-der-Waals-Radien des Stickstoffatoms ( $r_N = 150$  pm) und der umgebenden Kohlenstoffatome ( $r_C = 174$  pm) (Abb. 3.1), so kommt es bei der zentralen Position des Stickstoffatoms zu keiner Überlappung der Orbitale des Stickstoffs mit denen des Kohlenstoffs. Zwischen der Hülle und dem endohedralen Atom tritt kein Ladungstransfer und keine kovalente Bindung auf. Damit ist das hochreaktive Stickstoffatom in einer idealen Falle gefangen.

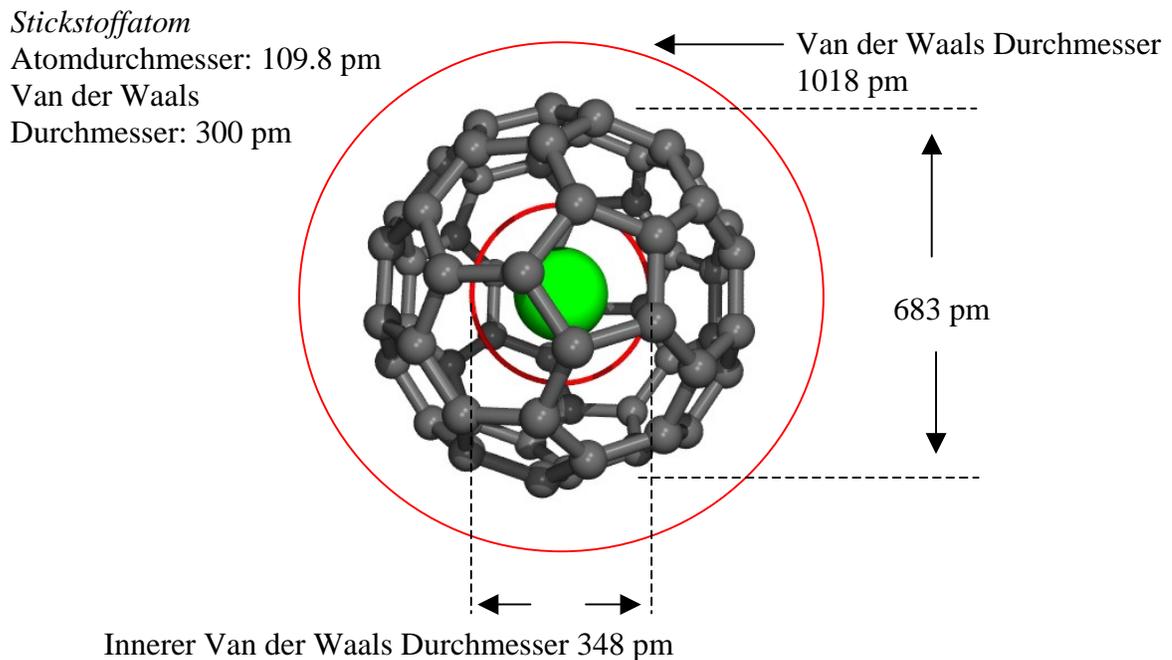
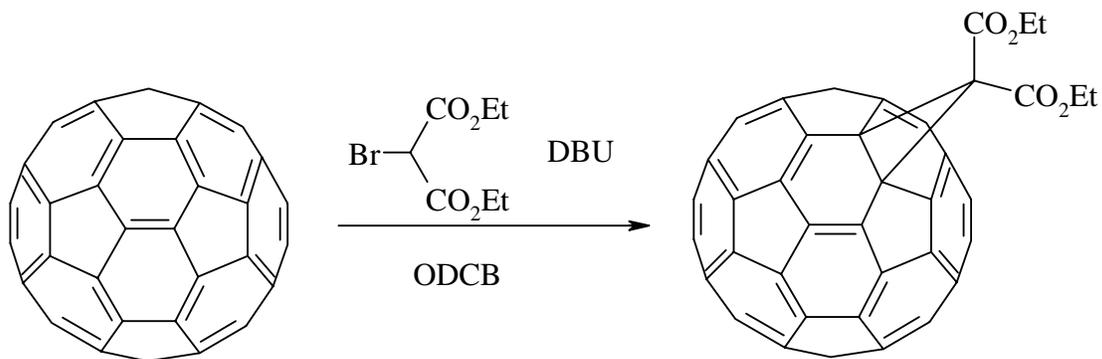


Abb. 3.1: Ansicht der stickstoffendohedralen Verbindung I<sub>h</sub>-N@C<sub>60</sub>

Das C<sub>60</sub>-Molekül ist aus 12 Fünfringen und 20 Sechsringen aufgebaut. Hierbei sind die Fünfringe jeweils von 5 Sechsringen umgeben (isolated pentagon rule, IPR-Regel [58]). Die fast ideale sphärische Struktur läßt das C<sub>60</sub>-Fulleren im Festkörper so schnell rotieren wie in der Gasphase. Die 30 kürzeren und elektronenreicheren Doppelbindungen und die 60 elektronenärmeren Einfachbindungen führen zu einem nichtsphärischen Coulombpotential. Damit wird der Phasenübergang bei 258 K [13] erklärt. Oberhalb von 258 K hat die Kristallstruktur eine hexagonal dichteste Kugelpackung (fcc, face centered cubic) mit einer Gitterkonstante von

14.15 Å. Der Phasenübergang 1. Ordnung bei 258 K führt zu einer kubisch primitiven Kristallstruktur (simple cubic, sc) und zu einer kleineren Gitterkonstante von 14.13 Å [62]. Die Positionen der Moleküle ändern sich dabei nicht. Die Phasenumwandlung beschreibt den Übergang von einer zufälligen zu einer korrelierten Verteilung der Rotationsachsen der Fullerenmoleküle. Die Gitterkonstante wird mit sinkender der Temperatur zunehmend kleiner [14]. Allerdings ist der Effekt so gering, daß im Prinzip die C<sub>60</sub>-Moleküle in der Hoch- wie auch in der Niedrigtemperaturphase einen Abstand von 10 Å haben. Bezogen auf die Mittelpunkte der Fullere. Bei einem C<sub>60</sub>-Durchmesser von 7 Å entspricht der Abstand der „Fullerenwände“ eines Fulleren zu dem benachbarten Fulleren dem Abstand der Graphitschichten mit 3 Å. Bei ca. 800 K unter vermindertem Druck sublimiert das C<sub>60</sub>-Fulleren und es lassen sich gute Kristalle erzeugen. Bei der Kristallisation aus einem Lösungsmittel werden häufig amorphe Strukturen erhalten, die auf die Neigung der C<sub>60</sub>-Fullerene zurückzuführen ist, sich zu Haufen zusammenzufügen [15]. Da das Stickstoffatom keinen Kontakt zu dem C<sub>60</sub>-Käfig hat, kann man davon ausgehen, daß die Eigenschaften des N@C<sub>60</sub>- und des C<sub>60</sub>-Festkörpers nahezu identisch sind.

Während das C<sub>60</sub>-Molekül durch Sublimation in die Gasphase überführbar ist, wird das N@C<sub>60</sub>-Molekül dabei zerstört. Allerdings ist das N@C<sub>60</sub>-Molekül bis 450 K stabil [16] und ermöglicht verschiedene Reaktionen an dem Fullerenkäfig. Die Bingelreaktion (Abb. 3.2) erlaubt in sehr guten Ausbeuten die Umsetzung zu dem N@C<sub>61</sub>(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Monoaddukt [17]. Durch die mechanochemische Synthese erhält man das N@C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> Dimer [18]. Auch die Polyanionen des N@C<sub>60</sub> lassen sich ohne den Verlust des Stickstoffatoms herstellen [19].



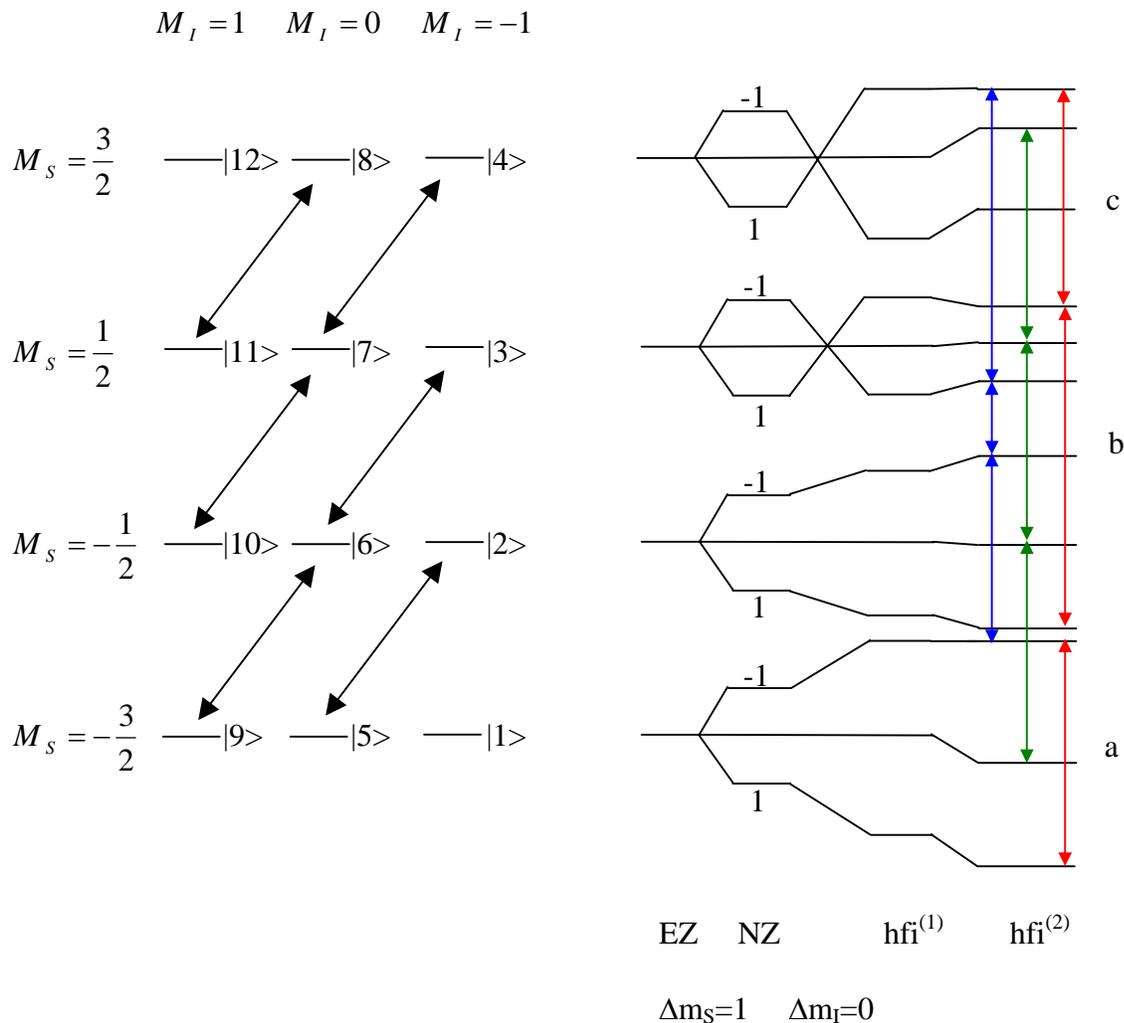
**Abb. 3.2:** Darstellung der Bingelreaktion anhand von C<sub>60</sub> und Brommalonsäureester (HBr(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>) in ortho-Dichlorbenzol (ODCB) mit der Base 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen (DBU).

Die EPR-Spektren von N@C<sub>60</sub> in Lösung (Toluol) zeigen drei (<sup>14</sup>N, I = 1) beziehungsweise zwei Hyperfeinlinien (<sup>15</sup>N, I = 1/2) mit den Kopplungskonstanten von |a<sub>iso</sub>(<sup>14</sup>N)| = 15.886 MHz und |a<sub>iso</sub>(<sup>15</sup>N)| = 22.021 MHz bei Raumtemperatur [3, 12, 20, 21, 22, 23, 26].

Die Linienbreiten sind aufgrund der sehr langen Relaxationszeiten sehr schmal. Im Festkörper ist die homogene Linienbreite 24 kHz (FWHM, Full Width Half Maximum), während in Toluol

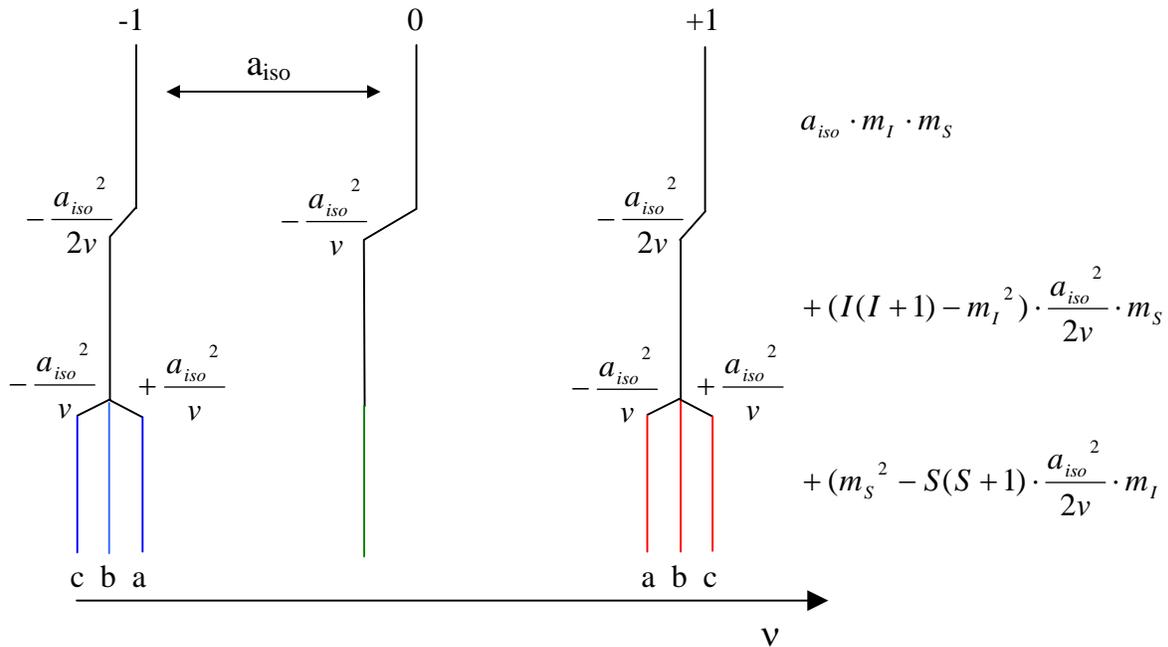
gelöstes N@C<sub>60</sub> eine homogene Linienbreite von 6 kHz (FWHM) hat. Zudem ergab die Analyse der <sup>14</sup>N-ENDOR-Spektren, daß es sich bei dem eingeschlossenen Teilchen um ein einzelnes Stickstoffatom mit drei ungepaarten Elektronen im Elektronenspin-Grundzustand  $S = 3/2$  handelt [65].

Demnach erwartet man, unter Vernachlässigung der Hyperfeinwechselwirkung mit den <sup>13</sup>C-Atomen ( $I = 1/2$ ) der Fullerenhülle und der Nullfeldaufspaltung für das EPR Spektrum des <sup>14</sup>N-Stickstoffs eine Aufspaltung in neun Hauptlinien, von denen jeweils drei Linien energetisch entartet sind (vgl. Abb. 3.3). Werden darüber hinaus Hyperfeinwechselwirkungen 2. Ordnung (Kapitel 2.1) berücksichtigt, so wird die Entartung der Linien in Abhängigkeit vom Betrag der magnetischen Kernspinquantenzahl aufgehoben. Der Elektronenspin  $S = 3/2$  ist über Hyperfeinwechselwirkung an den Kernspin  $I = 1$  gekoppelt. Man gelangt so zu einem 12-Niveau-System.



**Abb. 3.3:** Das Zwölf-Niveau-System für den Spinzustand  $S=3/2$ ,  $I=1$ . Mit den Pfeilen sind die Übergänge angedeutet, die durch Fluktuationen der isotropen Hyperfeinwechselwirkung verursacht werden.

Daraus läßt sich das c.w.-EPR-Spektrum (continuous wave) für das  $I=1, S=3/2$  – System darstellen (Abb. 3.4). Dargestellt ist zunächst die Hyperfeinkopplung 1. Ordnung mit der Kopplungskonstante  $a_{iso}$  und darunter die Hyperfeinkopplung 2. Ordnung.



**Abb. 3.4:** Erwartetes c.w.-EPR-Spektrum für den Spinzustand  $S=3/2, I=1$  unter Berücksichtigung der 1. und 2. Ordnung der Hyperfeinwechselwirkung.

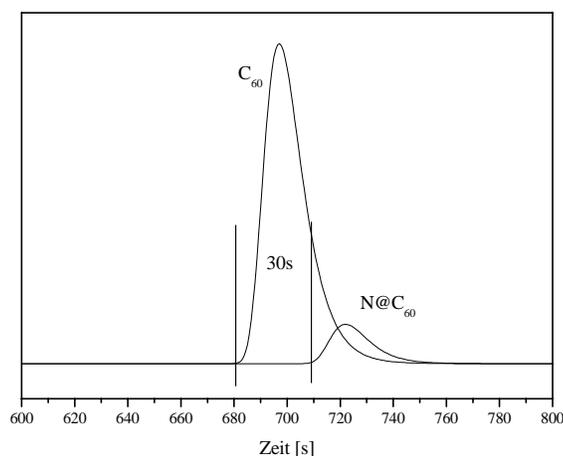
Durch die Übergangsmomente des gekoppelten Spinsystems ist der  $[3/2, 1/2]$ -Übergang etwa 20 % kleiner als der  $[1/2, -1/2]$ -Übergang. Das entspricht einem Verhältnis von 3:4:3 der äußeren zu dem zentralen Übergang.

Wenn  $N@C_{60}$  verdünnt in polykristallinem  $C_{60}$  vorliegt, wird oberhalb von 258 K das eben beschriebene isotrope Spektrum gemessen. Unterhalb von 258 K, in der sc-Phase, wird durch weitreichende orientierende Ordnung eine zusätzliche Nullfeldaufspaltung sowie eine  $^{13}C$ -Kopplung beobachtet [22]. Über hochaufgelöste FT-EPR-Messungen konnte unterhalb von 258 K eine Nullfeldaufspaltung von  $D=0.52$  MHz gemessen werden. Durch ENDOR-Experimente konnte die  $^{13}C$ -Kopplungskonstante mit  $|a_{iso}(^{13}C)| = 32(1)$  kHz bestimmt werden. Die ungewöhnlich langen Relaxationszeiten und damit geringen homogenen Linienbreiten des Stickstoffsignals wurden auf die hohe  $I_h$ -Symmetrie des  $N@C_{60}$  zurückgeführt. Tab. 3.1 gibt eine Übersicht über die EPR-spektroskopischen Eigenschaften des  $N@C_{60}$  im Festkörper (FK) und in Toluol.

**Tab. 3.1:** EPR-spektroskopische Eigenschaften der Verbindung N@C<sub>60</sub>.

g-Wert (RT)	2.0021 [24]		
Isotrope Kopplungskonstanten (MHz, RT)	$ a_{\text{iso}}(^{14}\text{N})  = 15.886$	$ a_{\text{iso}}(^{15}\text{N})  = 22.021[3]$	$ a_{\text{iso}}(^{13}\text{C})  = 0.032(1)[22]$
Spin-Gitter-Relaxationszeit T1 (RT)	214 $\mu\text{s}$ (FK)	120 $\mu\text{s}$ (Toluol)	
Spin-Spin-Relaxationszeit T2 (RT)	13 $\mu\text{s}$ (FK)	50 $\mu\text{s}$ (Toluol)	
Homogene Linienbreite $\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi T_2$ (RT)	24 kHz (FK)	6 kHz (Toluol)	
Phasenumwandlungstemperatur (fcc/sc)	258 K [25]		
Nullfeldaufspaltung $D$ ( $\vartheta < 260$ K)	0.52 MHz [22]		

1998 konnte B. Pietzak in seiner Dissertation zeigen, daß die Anreicherung von N@C<sub>60</sub> mit der Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC; **H**igh **P**ressure **L**iquid **C**hromatography) möglich ist [24]. Die Trennung erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Polarisierbarkeit von C<sub>60</sub> und N@C<sub>60</sub>. Da das Stickstoffatom fast keine Spindichte auf den Käfig überträgt, ist der Retentionszeitunterschied zwischen C<sub>60</sub> und N@C<sub>60</sub> sehr klein. Abb. 3.5 zeigt ein schematisches Chromatogramm einer Mischung aus C<sub>60</sub> und N@C<sub>60</sub>. Die verwendete Buckyprep-Säule ist kommerziell erhältlich, und hat neben der Buckyclutcher- und der 5PBB-Säule (Pentabrombenzol) die beste Trennleistung.



**Abb. 3.5:** Schematisches Chromatogramm einer C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub>-Mischung (10 mol%). Eluent: Toluol; Fluß: 4.5 ml/min

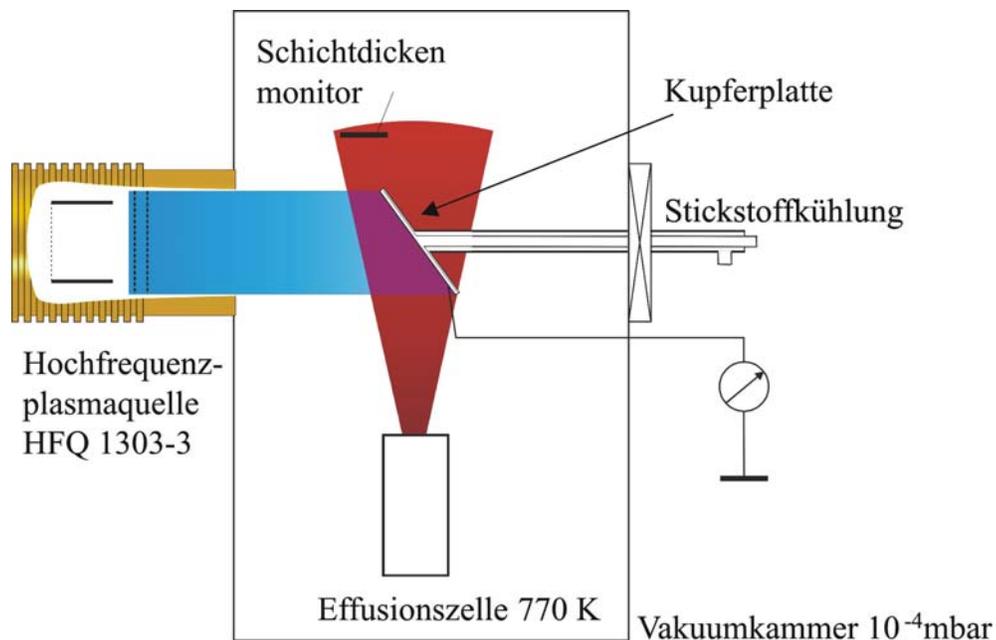
## 4. Experimentelles

Das durch Ionenimplantation hergestellte und N@C<sub>60</sub> und N@C<sub>70</sub> enthaltende Rohmaterial wurde aus Berlin (Hahn Meitner Institut) von der Arbeitsgruppe Weidinger bezogen. Die Aufreinigung erfolgt durch eine optimierte, PC-gesteuerte chromatografische Methode, der eine einfache Säulenfiltration vorgeschaltet werden kann. Die EPR-Messungen wurden größtenteils an dem c.w.-Spektrometer ESP300-E von Bruker durchgeführt. Für einige Messungen zur Bestimmung der Kopplungskonstanten und der Nullfeldaufspaltung von N@C<sub>60</sub> und N@C<sub>70</sub> in Flüssigkristallen wurde zusätzlich ein gepulstes FT-EPR Spektrometer (ElexSys) von Bruker verwendet. Die UV/Vis Messungen erfolgten mit einem Specord S10 - Spektrometer von Zeiss.

### 4.1 Die Ionenimplantation

N@C<sub>60</sub> und N@C<sub>70</sub> wird mittels Ionenimplantation im Hochvakuum hergestellt (Abb. 4.1). Das verwendete Fulleregemisch wurde durch das Krätschmer-Hufmann verfahren im Lichtbogen erzeugt. Darin sind neben C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> auch höhere Fullerene (C<sub>70+2n</sub>) enthalten. Im Folgenden wird nur das C<sub>60</sub>-Fulleren betrachtet.

Das C<sub>60</sub> wird aus einer Bornitrid-Effusions-Zelle bei ~770 K verdampft. Die Abscheidungsrate von C<sub>60</sub> auf der mit flüssigem Stickstoff gekühltem Kupferplatte (~ 230 K) beträgt etwa 20 Å/s, was zu einem Enddruck von 10<sup>-4</sup> mbar führt.



**Abb. 4.1:** Schematische Darstellung der Ionenimplantation von Stickstoff in C<sub>60</sub>. Die Fullerene werden bei ~770 K im Vakuum (10<sup>-4</sup> mbar) verdampft. Gleichzeitig wird ionisiertes N<sub>2</sub>-Plasma auf eine gekühlte Kupferplatte (~ 230 K) geschossen. Dort bildet sich ein C<sub>60</sub>-Film. Durch eine optimierte Verdampfungsrate von C<sub>60</sub> sowie einer optimierten Energie der auftreffenden Ionen wird ein N@C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub> - Verhältnis von ~1/10000 in mol/mol erzielt.

Zur Darstellung der Stickstoffionen wird eine Hochfrequenzplasmaquelle HFQ 1303-3 verwendet. Die Niedrigenergieionen ( $\sim 40$  eV [26]) treffen auf den  $C_{60}$  Fullerenfilm, der sich kontinuierlich auf der Kupferplatte abscheidet. Die Eindringtiefe der Ionen in den  $C_{60}$ -Film ist nur einige Monolagen tief. Die Ionenquelle muß daher der Abscheidung des  $C_{60}$  auf der Kupferplatte so angepaßt werden, daß jede Monolage bestrahlt werden kann, bevor sich die nächste Monolage abscheidet. Durch eine optimierte Verdampfungsrate von  $C_{60}$  sowie einer optimierten Energie der auftreffenden Ionen wird ein  $N@C_{60}/C_{60}$  - Verhältnis von  $\sim 1/10000$  in mol/mol erzielt.

## 4.2 Die Probenvorbereitung

Das Fullerenmaterial aus der Ionenimplantation enthält neben dem gewünschten  $N@C_{60}/C_{60}$ -Gemisch, etwa 30 mol%  $N@C_{70}/C_{70}$  sowie höhere Fullerene unter 1 mol%.

Durch eine Säulenfiltration läßt sich das  $C_{60}/N@C_{60}$  - Gemisch schnell und einfach isolieren. Hierzu werden 1.4 g der Fullerenmischung in 570 ml Toluol gelöst und 24 h intensiv gerührt.

Der Plug für die Säulenfiltration ist ein Gemisch aus 21 g Aktivkohle (Darco-G60 von Fluka) und 42 g Kieselgel  $60 \text{ \AA}$  (für die Säulenchromatographie) das mit Toluol zu einem viskosen fließfähigen Brei verrührt wird. Dieser Brei wird in eine Filternutsche mit  $\sim 6$  cm Innendurchmesser gefüllt. Der entstehende Plug ist dann etwa 4 cm hoch. Wenn der Plug zu flach ist, werden das  $C_{70}$  und höhere Fullerene nur teilweise zurückgehalten. Wenn der Plug zu hoch ist, ist der Widerstand für das Lösungsmittel zu groß. Auf den Plug wird zum Schutz ein Filterpapier aufgelegt und die Fulleren/Toluol-Mischung vorsichtig aufgegeben. Anschließend wird mit einer Membranpumpe das Gemisch durch den Plug gezogen. Dies kann durchaus schnell passieren. Das Filtrat färbt sich dunkelviolett. Der Plug darf nicht trockenlaufen. Mit etwa 1.5 L Toluol wird solange weiter gespült, bis das Filtrat für das Auge farblos ist. Aufgrund von Kanälen oder Luftblasen im Plug kann das  $C_{70}$  durchgespült werden. Dies läßt sich leicht an der rötlichen Verfärbung des Filtrats erkennen. Schon etwa 1%  $C_{70}$  ändern die violette  $C_{60}$ -Lösung in eine himbeerrote Lösung.

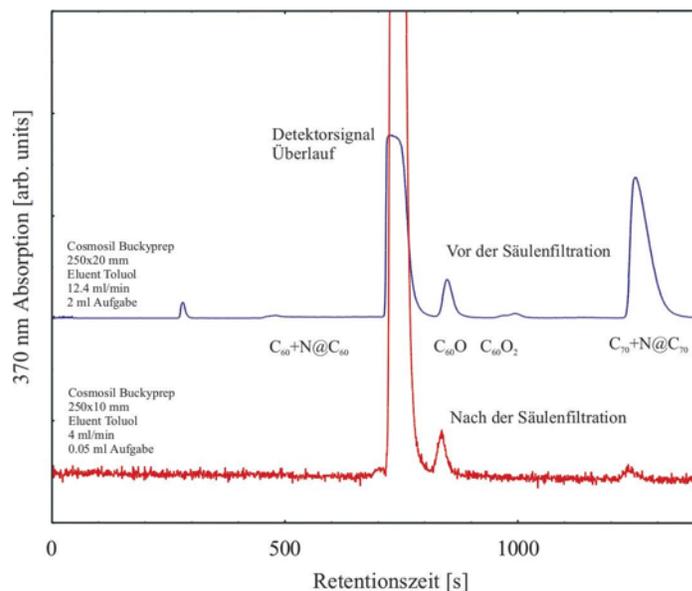
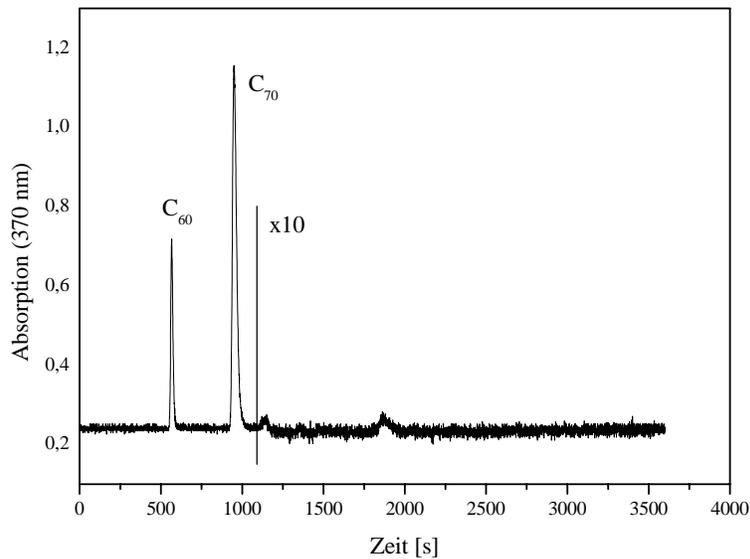


Abb. 4.2: Säulenfiltration des löslichen Anteils nach der Ionenimplantation.

Wenn das N@C<sub>70</sub> ebenfalls angereichert werden soll, kann es mit ortho-Dichlorbenzol (ODCB) ausgewaschen werden. Dabei werden allerdings auch die höheren Fullerene und der Rest des C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub>-Gemisches mit ausgewaschen. Die folgende Abbildung zeigt den im Plug verbliebenen Teil. Es sind C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> sowie höhere Fullerene zu erkennen. Bei der Säulenfiltration von 1.4 g Fullerenmischung verbleiben etwa 60 mg N@C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>-Gemisch in der Aktivkohlemischung.



**Abb. 4.3:** Der nach der Säulenfiltration im Plug (Aktivkohle/Kieselgel-Mischung) verbliebene Anteil an Fullerenen. Eluent: Toluol; Fluß: 4 ml/min

Für die HPLC wird eine partikelfreie Lösung benötigt. Die bei der Säulenfiltration verwendeten Filter sind zu porös. Die Filtrate werden anschließend ebenfalls mit einer Filternutsche aber mit einem Mikrofilter (0.2 µm) von den Partikeln befreit.

### 4.3 Die HPLC-Anlage

Für die Darstellung makroskopischer Mengen an angereichertem  $N@C_{60}/C_{60}$  wird eine präparative **Buckyprep-Säule (250x20 mm)** verwendet. Als Lösungsmittel für die Fullerene sowie als Eluent für die HPLC dient Toluol. Da Lösungsmittelmengen in der Größenordnung von 10 L / Tag anfallen, würde das anschließende Einengen der gelösten Fullerene aus einem Lösungsmittelgemisch (Toluol:Hexan 80:20) zu viel Zeit in Anspruch nehmen. Die chromatographische Trennung erfolgt bei Raumtemperatur. Alle verwendeten Gefäße sind aus Duranglas. Auf Plastikdeckel für Flaschen mit Schraubgewinde wurde verzichtet, da enthaltene Weichmacher mit den Fullerenen zu nicht definierten Derivaten führen. Als Deckelersatz hat sich Aluminiumfolie bewährt. Mindestens drei Rotationsverdampfer mit je 2 L Verdampferkolben sowie 3 L Auffangkolben werden benötigt, um die anfallenden Lösungsmittelmengen pro Tag einzuengen.

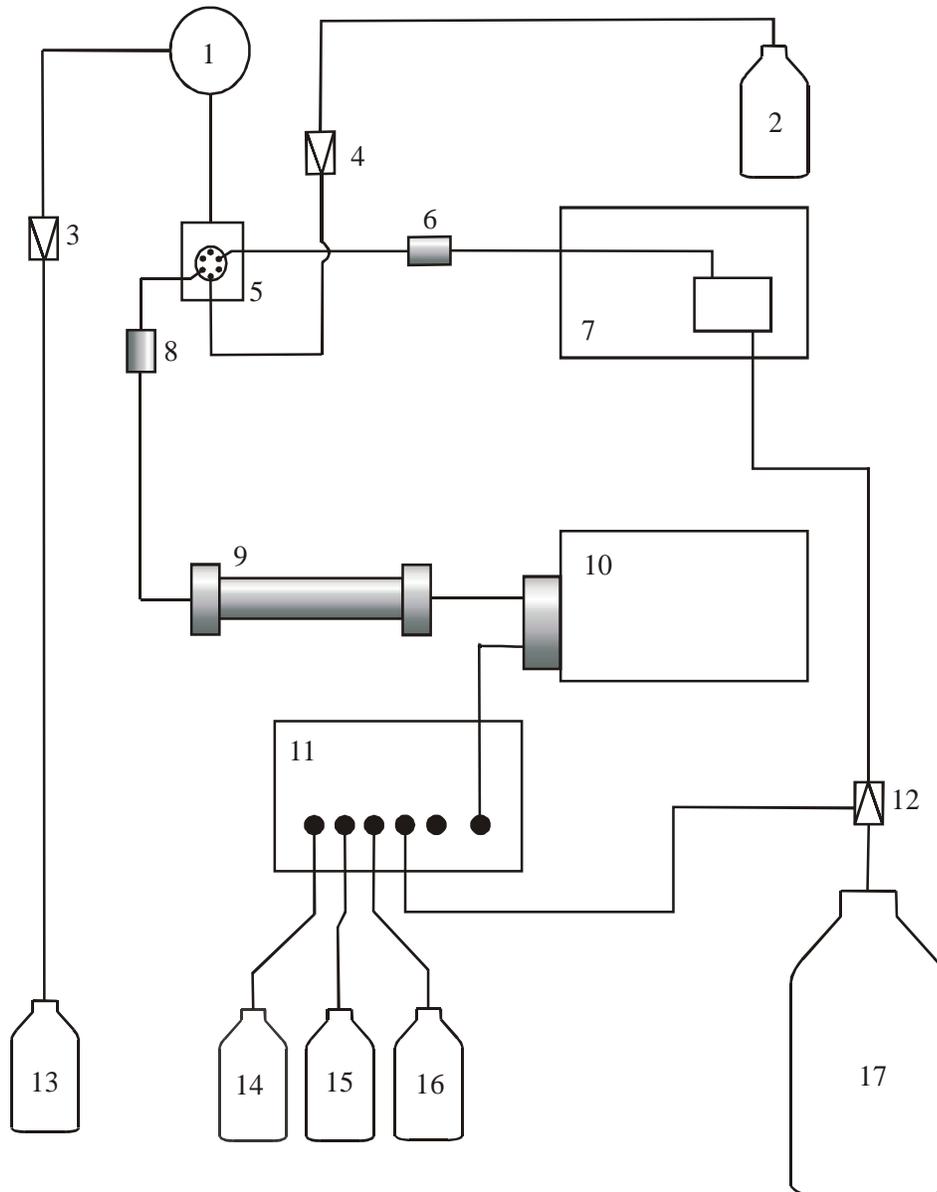
Die HPLC-Anlage besteht aus folgenden Haupt-Komponenten:

- Sykam-HPLC-Pumpe (S1020) mit präparativem Pumpkopf (max. 16 ml/min)
- UV/VIS-Detektor (Linear UV/VIS 200)
- Hochdruck-6-Port/3-Kanal-Injektionsventil mit elektrischem Ventilantrieb K-16 (Knauer)
- Sykam-Verteiler-Einheit (S6340)
- Buckyprep-Säule (20x250mm, Nacalai Tesque)

Zusätzlich zu den Hauptkomponenten wurden folgende Neben-Komponenten benötigt:

- Ansaugpumpe (Ismatec) für die Aufgabelösung mit Steuereinheit (Ismatec Reglo Z)
- Zwei Zweiwegeventile (Techlab)
- AD-Wandler Karte (12 Bit A/D –D/A Karte)
- Relais-Karte 8-fach seriell (Conrad-Electronic)
- 386'er PC

Das nachfolgende Blockschaltbild erläutert, wie die einzelnen Komponenten zusammengestellt sind.



**Abb. 4.4:** Aufbau der HPLC-Anlage: 1 Zahnradpumpe, 2 Probengefäß, 3 Zwei-Wegeventil, 4 Zweiwegeventil, 5 Hochdruck-Aufgabe-Einheit, 6 Inline-Filter, 7 HPLC-Pumpe, 8 Inline-Filter, 9 Buckyprep-Säule (250x20 mm), 10 UV/Vis-Detektor, 11 Verteiler-Einheit, 12 Drei-Wegeventil für Peakrecycling, 13 Auffanggefäß der Probenaufgabe, 14 C<sub>60</sub>-Fraktion, 15 N@C<sub>60</sub>-Fraktion, 16 Abfallgefäß, 17 Toluol-Vorratsgefäß

Die Probenaufgabe:

Die vorbereitete Probenlösung (Kap. 4.2) wird aus einem staubfreien und lichtgeschützten 1 L Glasgefäß<sup>2</sup> über eine PVC-Ansaugleitung (1mm Innendurchmesser, 3 mm Außendurchmesser) mittels einer Zahnradpumpe<sup>1</sup> in die Aufgabeschleife (Edelstahlkapillare 0.2 mm Innendurchmesser) der Hochdruck-Aufgabe-Einheit<sup>5</sup> angesaugt. Dabei passiert die Lösung ein Zweiwegeventil<sup>4</sup>. Aus der Aufgabeschleife fließt das Toluol durch einen PVC-Schlauch durch die Zahnradpumpe<sup>1</sup> über ein zweites Zweiwegeventil<sup>3</sup> in das Auffanggefäß<sup>13</sup>.

Die Zweiwegeventile 3 und 4 haben zwei Vorteile.

1. Die Aufgabemenge kann genauer gesteuert werden. Die Zahnradpumpe läuft auch nach dem Abschalten etwas weiter, so daß die Aufgabemenge sich von Aufgabe zu Aufgabe leicht unterscheiden würde.
2. Es findet kein Vor- oder Rückströmen der Lösung oder des Toluols aufgrund des Niveauunterschieds in den Gefäßen **2** und **13** statt.

Durch die Verwendung von durchsichtigen PVC-Schläuchen lassen sich Ansaugprobleme an der violetten Farbe des C<sub>60</sub> schnell erkennen.

Die Pumpeinheit:

Der Eluent, in diesem Fall Toluol, wird aus einem Salzkottengefäß<sup>17</sup> mit mindestens 30 L Volumen angesaugt. Hierbei wird eine Ansaugfritte vor den Ansaugschlauch gesetzt, um Staub von dem Pumpkopf<sup>7</sup> fernzuhalten. Das Toluol wird unter Normaldruck angesaugt und verläßt den Pumpkopf<sup>7</sup> mit ca. 50 bar bei einem Fluß von 12.4 ml/min. Die Druckschwankungen sind geringer als 1 bar. Nach dem Pumpkopf<sup>7</sup> wird der Pumpkopfabrieb durch eine Knauer-Fritte<sup>6</sup> abgefangen, was wiederum die Aufgabeeinheit<sup>5</sup> vor Verschleiß schützt.

Die Aufgabeeinheit:

Der Vorteil einer Hochdruckaufgabe gegenüber der Niederdruckaufgabe sind schmalere Peaks und damit eine bessere Trennleistung. Bei einer Niederdruckaufgabe wird die Probe über den Pumpkopf<sup>7</sup> angesaugt, was die Peaks verbreitert und durch Ablagerungen im Pumpkopf<sup>7</sup> mit der Zeit zu starken Druckschwankungen führt, da die Rückschlagventile nicht mehr richtig schließen.

Der Eluent:

Da ca. 10 L Toluol pro Tag zurückgewonnen werden müssen wird anstatt eines Toluol/Hexan (80/20) Gemisches reines Toluol verwendet. Das reduziert zwar die Trennleistung. Dies ist im Vergleich zu dem Mehraufwand, das Lösungsmittelgemisch zurückzugewinnen, auf jeden Fall vertretbar. Das verwendete Toluol ist p.a. Toluol 98% und wird, bevor es genutzt wird, einmal über einen Rotationsverdampfer bei 40°C unter Vakuum destilliert. Zur Erzeugung des Vakuums wird eine Wasserstrahlpumpe verwendet. Das Toluol ist nun mit ca. 1-3 % Wasser und Luft angereichert. Die geringe Menge Wasser stellt für die Buckyprep-Säule keine Gefahr dar. Und die Menge an Luft führt nicht zu dem befürchteten Ausgasen im Pumpkopf, was zu Druckschwankungen führt. Das Lösungsmittel hat einen Siedepunkt von 110 °C, was wiederum

nicht die Gefahr der Gasblasenbildung birgt, wie z.B. bei dem niedrigsiedendem Kohlenstoffdisulfid (CS<sub>2</sub>).

Steuerung der Anlage:

Die Anlage wird über einen 386-PC gesteuert. Das Programm dazu ist in Q-Basic geschrieben, um es möglichst einfach zu halten. Der IST-Wert hierbei ist der Spannungswert am Ausgang des UV/Vis Detektors<sup>10</sup>, der durch einen AD-Wandler (12 Bit A/D-D/A) in ein binäres Format gewandelt wird. Anhand der Größe dieses IST-Wertes kann entschieden werden, ob es sich um C<sub>60</sub> handelt oder um einen Zusatzpeak, wie z.B. C<sub>60</sub>O (Abb. 4.7). Dementsprechend entscheidet das Programm, welche Prozedur, wie z.B. Aufgabe, Injektion oder das Abschalten der Anlage, ausgeführt wird.

Die Ansteuerung der einzelnen Komponenten erfolgt über eine Relaiskarte mit 8 Ausgängen.

Wie in Abb. 4.7 zu sehen ist, erscheint der erste C<sub>60</sub>-Peak erst nach 760 s. In dieser Zeit wird bei einer periodischen Aufgabe von 96 s und einem Eluentenfluß von 11.5 ml/min (Buckyprep 250x20 mm) schon 8x injiziert. Aus diesem Grund wird zu Beginn des Programms die Pumpe eingeschaltet und auf die Überschreitung der C<sub>60</sub>-Obergrenze gewartet.

Die Einschaltprozedur:

- Aufgabeventil<sup>5</sup> auf "Load" schalten.
- Pumpe<sup>7</sup> einschalten.
- Zweiwegeventile<sup>3+4</sup> schließen.
- Warten auf Überschreitung der C<sub>60</sub>-Obergrenze.

Die periodische Aufgabe wird über die interne Uhr des Rechners gesteuert. Damit erfolgt die Aufgabe unabhängig von Flußschwankungen oder Temperaturschwankungen, die zu leicht unterschiedlichem Retentionszeitverhalten führen. Wenn die interne Uhr des Rechners die gewählte Zeit zwischen den Aufgaben überschritten hat, wird die Aufgabeprozedur durchgeführt.

Die Aufgabeprozedur (Das Füllen der Aufgabeschleife mit Probenlösung) ist wie folgt:

- Aufgabeventil<sup>5</sup> auf "Load" schalten.
- Zahnradpumpe<sup>1</sup> starten.
- Zweiwegeventile<sup>3+4</sup> öffnen.
- Warten bis die Aufgabezeit abgelaufen ist.
- Zweiwegeventile<sup>3+4</sup> schließen.
- Zahnradpumpe<sup>1</sup> aus.
- Aufgabeventil<sup>5</sup> auf "Inject" schalten.

Wenn das Detektorsignal die gewählte obere Spannungsgrenze ( $C_{60}$ ) überschritten hat, wird folgendes Programm ausgeführt.

- Auf Ausgabekanal<sup>11</sup> 1 schalten -  $C_{60}$ /Toluol fließt jetzt in Gefäß 14.
- Warten bis die gewählte  $C_{60}$ -Zeit (optional 35 s) überschritten ist.
- Auf Ausgabekanal<sup>11</sup> 2 schalten -  $C_{60}/N@C_{60}$  fließen jetzt in Gefäß 15.
- Warten auf UV/Vis-Detektorsignal Untergrenze - Erst dann kann wieder auf eine neue Überschreitung der Obergrenze gewartet werden.
- Warten auf Überschreitung der Obergrenze

Am Ende der Prozedur wird keine Probenlösung mehr Aufgegeben. Trotzdem befindet sich noch  $C_{60}$  und  $N@C_{60}$  auf der Säule. Das Programm läuft noch so lange weiter, bis der letzte  $C_{60}/N@C_{60}$ -Peak von der Säule gespült wird. Anschließend läuft noch 30 min Toluol durch die Säule, um Reste herunterzuspülen. Danach schaltet sich die Anlage ab.

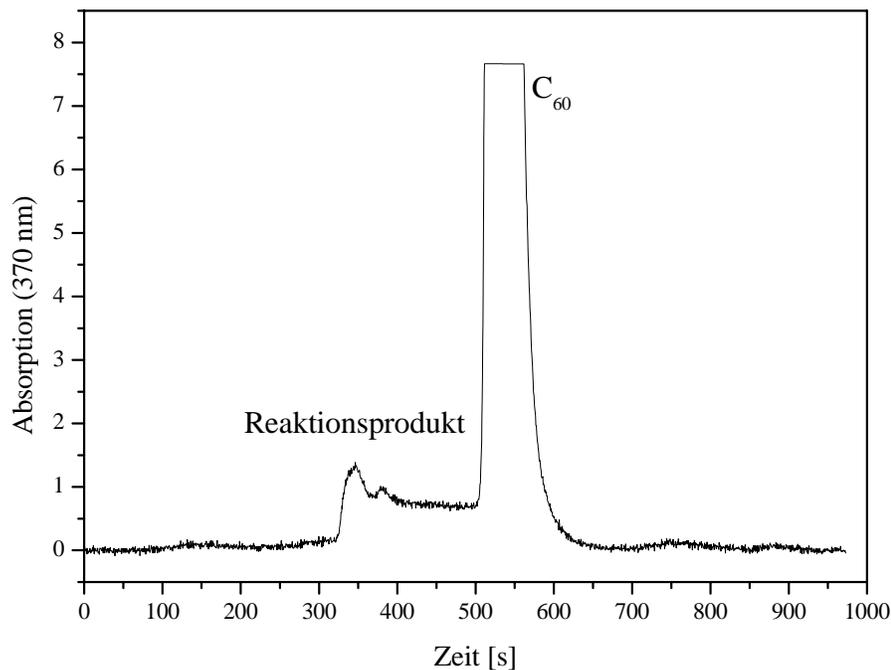
Notaus:

Die Anlage schaltet sich bei folgenden Punkten selber ab:

- Überschreitung des maximalen Pumpendruckes 90 bar.  
Ursache: Filter verstopft
- Wenn länger als 5 min kein neuer Peak mehr detektiert wird.  
Ursache: Kein Toluol im Vorratsgefäß<sup>17</sup>  
Pumpe<sup>7</sup> läuft nicht mehr  
Aufgabeeventil<sup>5</sup> Defekt  
Probenvorratsgefäß<sup>2</sup> leer

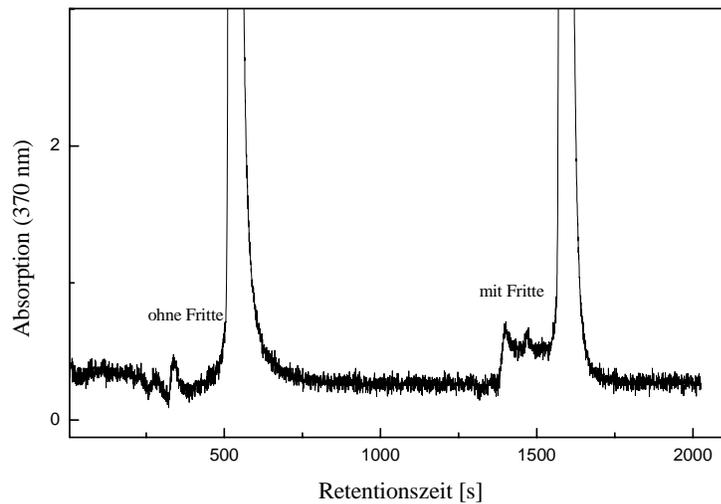
#### 4.3.1 Probleme durch eine unbekannte Verunreinigung des Lösungsmittels

Eine unbekannte Verunreinigung des Lösungsmittels hatte zu Folge, daß sich die Fullerene scheinbar auf der Säule zersetzen. Abb. 4.5 zeigt ein Chromatogramm von C<sub>60</sub> mit Toluol als Eluent.



**Abb. 4.5:** Reaktion oder Zersetzung von C<sub>60</sub> durch eine unbekannte Verunreinigung im Lösungsmittel.

Vor dem C<sub>60</sub> erkennt man einen Peak mit sehr langer Flanke (engl. „tailing“) bis unter den C<sub>60</sub> Peak. Zusätzlich dazu hat sich diese Verunreinigung als bräunlicher Belag auf allen Edelstahlteilen der HPLC-Anlage abgesetzt. Dadurch wurde auch reines Toluol immer wieder kontaminiert. Durch Ausprobieren konnte die Einlaßfritte der Buckyprep-Säule als der Ort der Zersetzung identifiziert werden. Diese Fritte besteht aus gesinterten Stahlkügelchen und hat eine sehr große Oberfläche.



**Abb. 4.6:** Chemische Umsetzung des  $C_{60}$  mit einer unbekannt Substanz im Eluenten auf der Edelstahl-Einlaßfritte der Buckyprep-Säule.

Die Säule wurde dafür an der Einlaßseite geöffnet, die  $C_{60}$ /Toluol Lösung auf das Säulenmaterial aufpipettiert und anschließend der Säulenkopf mit der Edelstahlfritte wieder draufgeschraubt. Nachdem die Säule wieder angeschlossen war, konnte einige Zeit später, nachdem der Eluent wieder hindurchfloß, ganz normal  $C_{60}$  aufgegeben werden. So entstand das obige Chromatogramm, daß deutlich die Problematik mit der Reaktion auf der Edelstahlfritte zeigt. Die  $N@C_{60}$  – Fraktion ist dadurch jedesmal mit einem  $C_{60}$ -Addukt kontaminiert worden. Und gerade bei den sehr hohen Anreicherungsstufen, bei denen nur noch Mikromengen aufgegeben werden, führt diese Reaktion zu dem kompletten Verlust des  $N@C_{60}$ .

Das in dieser Arbeit beobachtete Problem der chemischen Umsetzung des  $C_{60}$ -Moleküls mit einem unbekanntem Stoff aus dem Eluenten auf der Einlaßfritte der Säule (Abb. 4.6) konnte durch folgende Maßnahmen beseitigt werden.

- Spülen der gesamten HPLC-Anlage (ohne die Säule !!) mit 20% Salpetersäure. Der Fluß war hierbei 1 ml/min und die Dauer der Reinigung 30 min. Das Toluol muß vorher ausgetauscht werden, indem zuerst mit Acetonitril, dann mit Isopropanol und dann mit Wasser gespült wird. Nach dem Reinigen mit Salpetersäure wird in umgekehrter Reihenfolge wieder auf Toluol umgestellt.
- Verwerfen des kontaminierten Toluols
- Die Rückgewinnung des Toluols wird unter reduziertem Druck bei 40 °C mittels Rotationsverdampfer durchgeführt (nicht durch Destillation).

Es hat sich gezeigt, daß schnelles heißes Destillieren unter Normaldruck das Toluol teilweise zersetzt und gewisse Produkte dann katalytisch auf der Edelstahlfritte, am Einlaß der HPLC-Säule, mit  $C_{60}$  Adduktgemische bilden. Diese Gemische sind leider sehr instabil und konnten nicht auf ihre Struktur hin untersucht werden.

#### 4.4 Anreicherungsstrategien und Arbeitsaufwand für eine Anreicherung auf 1 mol% $N@C_{60}$ in drei Stufen.

Bei der herkömmlichen Trennung mittels HPLC wird nach einer Aufgabe so lange gewartet und geschnitten, bis das gesamte Material die Säule wieder verlassen hat. Wie in Abb. (4.7) zu sehen ist, sind viele leere Zeitbereiche vorhanden. Daher bietet sich eine periodische Aufgabe an, in der zwangsläufig die langsameren Fullereene, wie z.B.  $C_{70}$ , von den schnelleren ( $C_{60}$ ,  $C_{60}O$ ) überholt werden. Dies führt wegen der hohen Beladungskapazität der Buckyprep-Säule jedoch nicht zu einer Verschlechterung der Trennleistung.

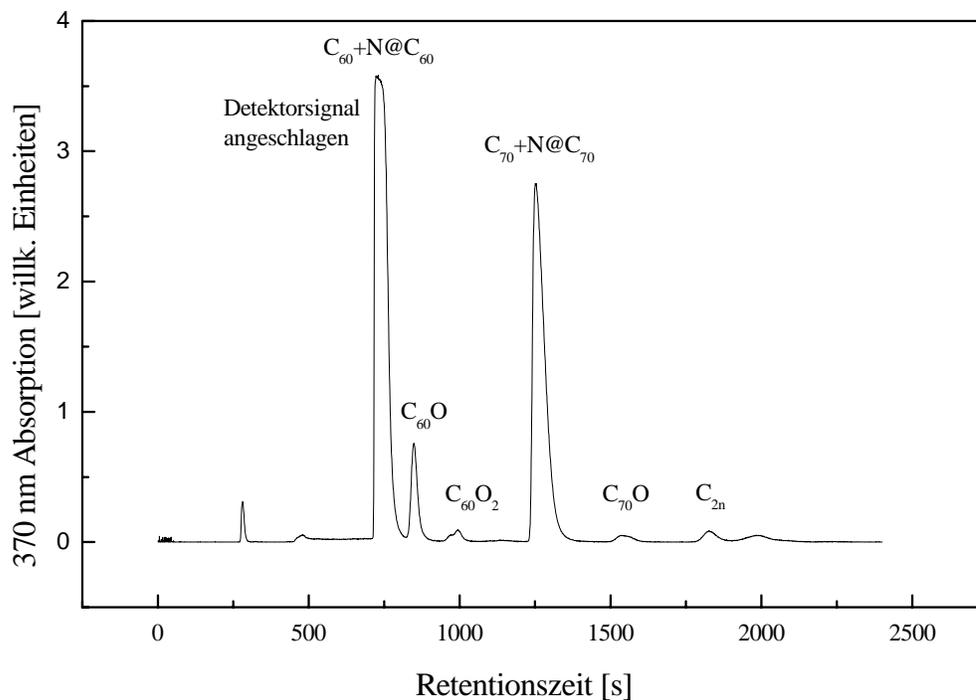
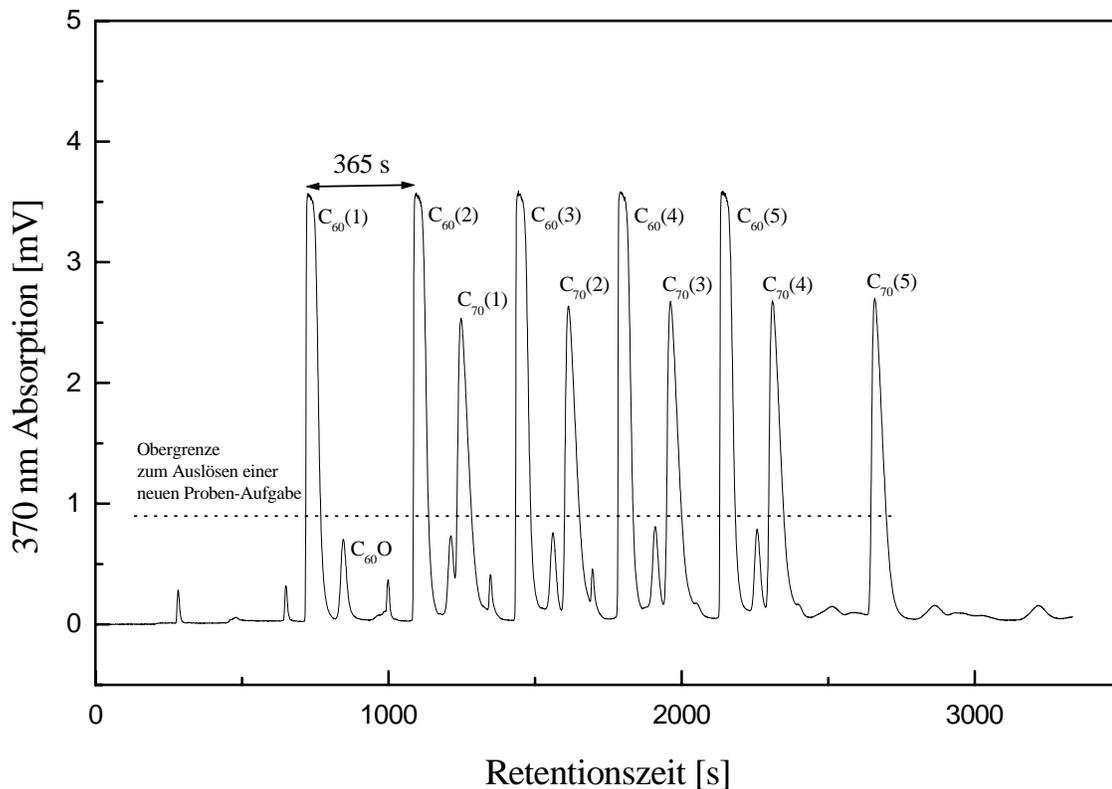


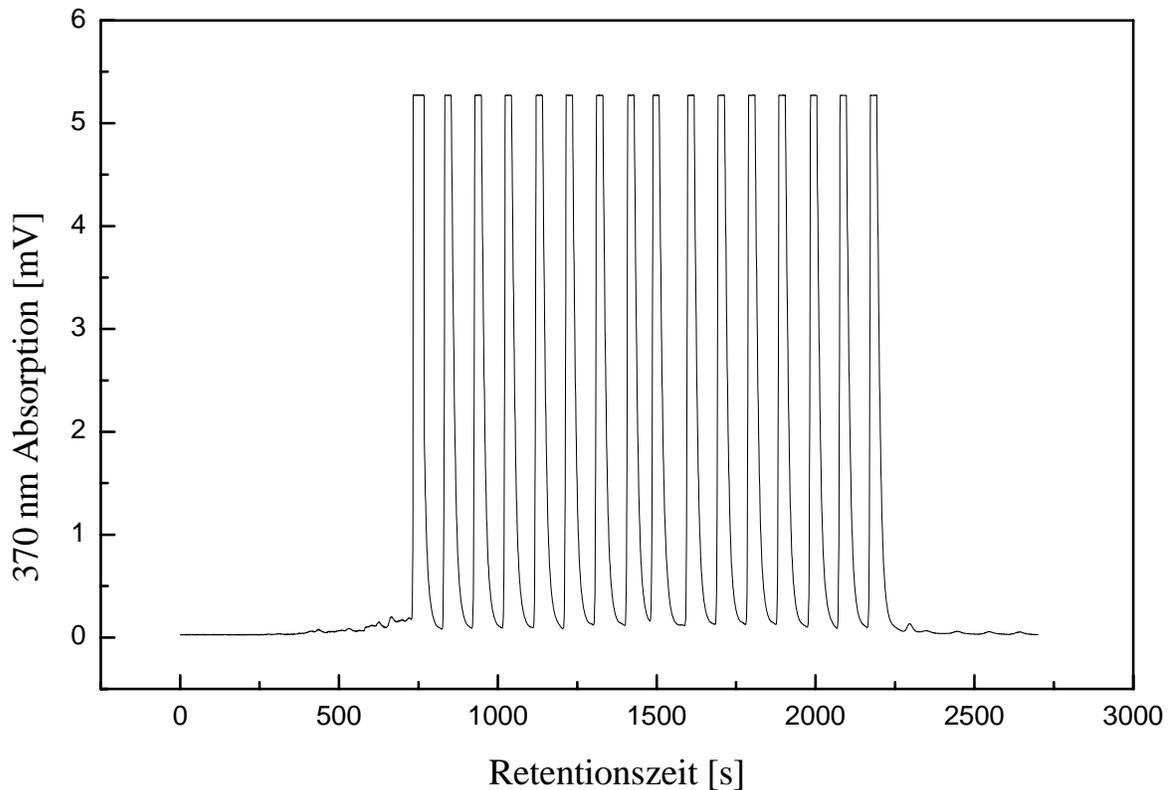
Abb. 4.7: Chromatogramm des Fullereingemisches aus der Ionenimplantation.

Der Vorteil ist sofort zu sehen. Anstatt 2000 Sekunden zwischen den Aufgaben zu warten, läßt sich wie im Falle des  $C_{60}/C_{70}/N@C_{60}/N@C_{70}$ -Gemisches alle 365 s (bei 12.4 ml Fluß) eine Probe aufgeben. Abb. 4.8 zeigt die periodische Aufgabe des Gemisches. Die Säule wird durch die höheren Fullerene mit wesentlich längerer Retentionszeit allmählich überladen. Die Basislinie steigt an. Das kann zu Problemen der bei der Detektion führen (s.u.) oder zu einem Druckanstieg, der zum Abschalten der Anlage führt.



**Abb. 4.8:** Periodische Aufgabe eines Fullergemisches aus der Ionenimplantation. Insgesamt fünf Aufgaben, je 0.5 ml einer konzentrierten Lösung in Toluol, in einem Zeitabstand von 365 s mit einem Eluentenfluß (Toluol) von 12.4 ml/min.

Im Falle des  $C_{60}/N@C_{60}$ -Gemisches (Abb. 4.9) läßt sich sogar alle 96 s (bei 12.4 ml Fluß) eine Probe aufgeben. Weiterhin fällt das Problem der Sättigung der Säule mit höheren Fullerenen weg. Eine noch schnellere Anreicherung durch entsprechend hohe Aufgabemengen ist aufgrund der viel schlechteren Trennleistung nicht in Betracht zu ziehen.



**Abb. 4.9:** 16 Aufgaben der durch Säulenfiltration gereinigten  $C_{60}/N@C_{60}$  – Lösung bei einem Eluentenfluß von 12.4 ml/min (Toluol) auf der Buckyprep-Säule (20x250 mm). Periodische Aufgabe von 1.4 ml (3.2 mg  $C_{60}/N@C_{60}$ ) alle 96 s.

Die folgende Tab. 4.1 zeigt eine Abschätzung, wie lange jeweils ein Anreicherungs-schritt dauern würde, wenn ein Anreicherungs-faktor 5 gewählt wird.

**Tab. 4.1:** Abschätzung der Arbeitszeiten von drei Anreicherungsstufen mit dem Anreicherungs-faktor 5 und einer periodischen Aufgabe von 96 s und einer Aufgabemenge von 2.1 mg (1.5 mg/ml) also 1.4 ml Probe.

Stufe	C <sub>60</sub> -Menge [g]	Faktor	Aufgaben	Zeit [h]	N@C <sub>60</sub> [mol%]
1	1 → 0.2	5	476	12.7	0.01 → 0.05
2	0.2 → 0.04	5	95	2.5	0.05 → 0.25
3	0.04 → 0.008	5	19	0.5	0.25 → 1.25

Dieser Anreicherungs-faktor ist abhängig von dem Fluß und der Temperatur des Eluenten, dem Zustand der Pumpe (Druckschwankungen), der Aufgabemenge und dem Zustand der Säule. Weiterhin ist der Anreicherungs-faktor abhängig von dem Grad der Anreicherung. Ab einer Anreicherung von etwa 1 mol% nimmt der Anreicherungs-faktor ab, da der Retentionszeitunterschied zwischen C<sub>60</sub> und N@C<sub>60</sub> kleiner wird (s. Kapitel 5). Ab einer Anreicherung von etwa 80 mol% ist eine weitere Anreicherung ohne größere Verluste nur noch mit Peakrecycling möglich (s. Kapitel 6.1). Der hier genommene Anreicherungs-faktor 5 gilt für die in Tab. 4.2 aufgeführten HPLC-Parameter bis zu einem Anreicherungs-grad von 1 mol% und ist ein Ergebnis dieser Experimente. Für eine Wiederholung einer Anreicherung muß zunächst der Anreicherungs-faktor überprüft werden. Am Beispiel des N@C<sub>60</sub> wird folgende Gleichung verwendet.

$$\text{Anreicherungs-faktor} = \frac{EPR_2(N@C_{60})}{c_2(C_{60}/N@C_{60})^{HPLC}} \cdot \frac{c_1(C_{60}/N@C_{60})^{HPLC}}{EPR_1(N@C_{60})} \quad (4.1)$$

Hierbei steht der Index 2 für das angereicherte N@C<sub>60</sub>. EPR<sub>2</sub> ist die Fläche des Festkörper EPR-Signals der angereicherten N@C<sub>60</sub>-Fraktion. c<sub>2</sub> ist Konzentration des C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub> Signals der angereicherten N@C<sub>60</sub>-Fraktion. Der Index 1 steht für die Probe, die auf die Säule zum Anreichern aufgegeben wurde.

In den ersten Anreicherungsstufen ist die Konzentration an N@C<sub>60</sub> unterhalb von 4 mol% und chromatografisch aufgrund der Peakbreite nicht bestimmbar. Der Peak setzt sich aus dem C<sub>60</sub> und N@C<sub>60</sub> Signal zusammen. Die Konzentration wird über die Fläche des Chromatogramm-Peaks ermittelt und dadurch die N@C<sub>60</sub>-Konzentration mit erfaßt. Die HPLC-Anlage wurde mit einer C<sub>60</sub> Verdünnungsreihe geeicht, während für die EPR-Messungen vor jeder Probe eine Messung mit dem Standard „weak-Pitch“ durchgeführt wurde.

Alternativ läßt sich der Anreicherungsfaktor auch über das Gewicht der Probe und dem EPR-Signal bestimmen, falls genügend Substanz vorhanden ist.

$$\text{Anreicherungsfaktor} = \frac{EPR_2(N @ C_{60})}{m_2(C_{60} / N @ C_{60})} \cdot \frac{m_1(C_{60} / N @ C_{60})}{EPR_1(N @ C_{60})} \quad (4.2)$$

Wie aus der Tab. 4.1 hervorgeht, ist der erste Schritt mit etwa 13 Std. der zeitaufwendigste. Insgesamt benötigt man für die Anreicherung auf 1 mol% N@C<sub>60</sub> etwa 16 Std. Für den gleichen Prozeß mit einem C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>-Gemisch würde man, mit einer periodischen Aufgabe von 365 s, etwa 60 Std. also etwa 4x mehr Zeit benötigen.

Beginnt man mit 20 g C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub>-Gemisch würde dies etwa 11 Tage erfordern, während bei einem C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>/N@C<sub>60</sub>/N@C<sub>70</sub>-Gemisch dann 50 Tage anzusetzen sind. Diese Abschätzung gilt nur, wenn die Anlage ununterbrochen läuft. Dies ist auch prinzipiell möglich, wenn pro Tag 11.2 L Lösungsmittel mit Fullerenen eingeengt werden, und etwa 1.3 L neue Probensubstanz (1.5 mg/ml) zur Verfügung gestellt wird. Wenn das Experiment morgens um 8:00 Uhr beginnt und um 17:00 Uhr endet, sind noch 790 ml Probensubstanz im Vorratsgefäß. Dies reicht für die nächsten 15 Std. bis zum nächsten Tag um 8:00 Uhr. Dazu müssen die Auffanggefäße natürlich leer sein. Zu der Probensubstanzmenge (in ml) sind noch 50 ml zusätzlich enthalten, damit das Probenvorratsgefäß nicht trockenläuft. Der Ansaugschlauch reicht nicht bis zum Boden des Gefäßes um das Ansaugen von Staub oder Kristallen zu vermeiden.

Erfahrungsgemäß kann man mit zwei technisch bedingten Ausfällen pro Woche rechnen, die jeweils einen Tag Verlust bedeuten. Weiterhin ist nach jeder Anreicherungsstufe ein Tag Qualitätskontrolle anzusetzen. So würden bei 3 Anreicherungsstufen aus den 11 Tagen dann  $(11+2_{\text{technisch}}+3) = 16$  Tage, während aus den 50 Tagen dann  $(50+14_{\text{technisch}}+3) = 67$  Tage werden. Allein an den technisch bedingten Ausfällen läßt sich der Vorteil einer schnelleren Anreicherung absehen. Technische Ausfälle sind meistens durch Staub oder kristallisierte Fulleren-Partikel verursacht, die die Filter verstopfen. Aber auch der Abrieb der Pumpkopfdichtungen<sup>7</sup> sowie der Aufgabereinheit<sup>5</sup> führt zu einer Verstopfung der Filter. Bei einer 3-stufigen Anreicherung von 20 g Ausgangsmaterial schaltet die Aufgabereinheit immerhin fast 12000 mal.

Im Folgenden sind die verwendeten HPLC-Parameter für die Anreicherung auf 1 mol% N@C<sub>60</sub> in 3 Stufen tabellarisch aufgeführt. Die höhere Aufgabekonzentration in dem C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub>-Gemisch erklärt sich durch den zusätzlichen Anteil an C<sub>70</sub> (25-30 mol%). Der größere Retentionszeitunterschied zwischen C<sub>70</sub> und N@C<sub>70</sub> erklärt sich durch den 1.66x längeren Verbleib des C<sub>70</sub>/N@C<sub>70</sub>-Gemisches auf der Säule [27].

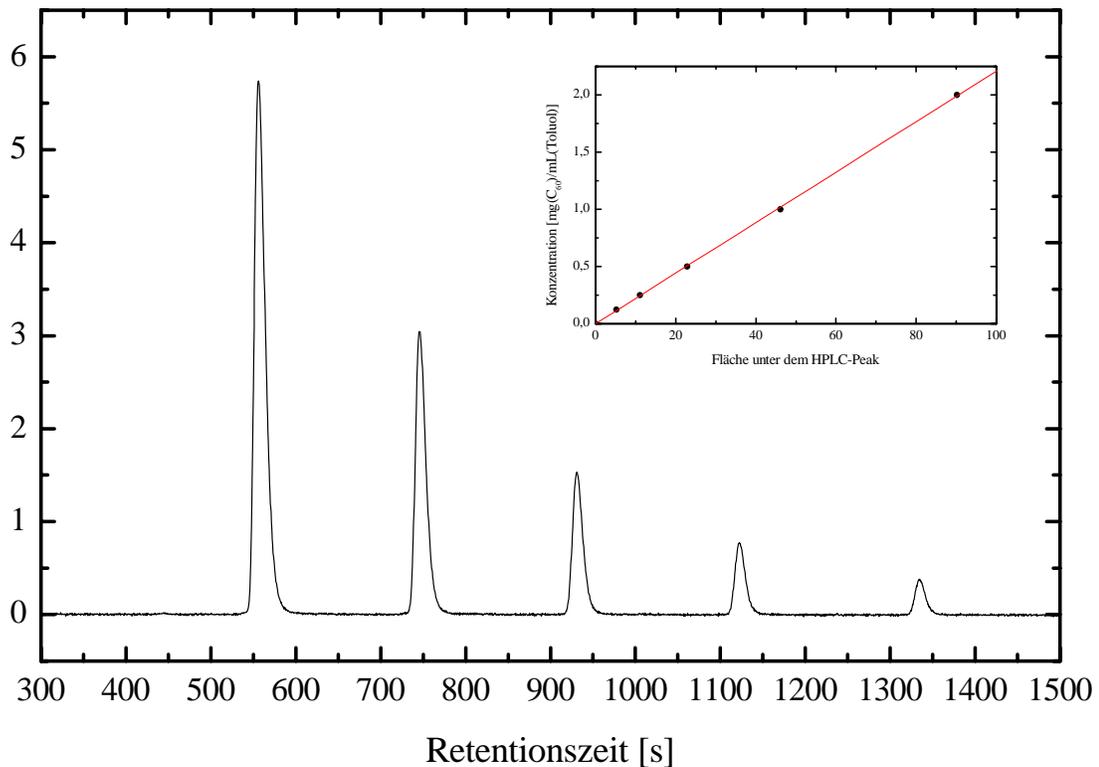
**Tab. 4.2:** Verwendete HPLC-Parameter für die Anreicherung endohedraaler Fullereine auf 1 mol% mit einem Anreicherungsfaktor 5 für C<sub>60</sub> und 8 für C<sub>70</sub>.

	C <sub>60</sub> /N@C <sub>60</sub>	C <sub>60</sub> /C <sub>70</sub> /N@C <sub>60</sub> /N@C <sub>70</sub>
Probenkonzentration	1.5 mg/ml	2.3 mg/ml
Aufgabemenge	1.4 ml	1.4 ml
Fluß	12.4 ml/min (50 bar)	12.4 ml/min (50 bar)
HPLC-Säule	Buckyprep (250x20mm)	Buckyprep (250x20mm)
Eluent	Toluol (20°C)	Toluol (20°C)
Periodische Aufgabe	alle 96 s	alle 365 s
Retentionszeitdifferenz	30 s	30 s (C <sub>60</sub> ) / 50 s (C <sub>70</sub> )

Für höhere Anreicherungsgrade muß die Zeit zwischen dem Erscheinen des C<sub>60</sub>-Peaks und dem Schneiden des C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub>-Gemisches verkürzt werden. Da bei höheren Anreicherungsstufen der N@C<sub>60</sub>-Peak optisch zu erkennen ist, läßt sich diese Zeit direkt aus dem Chromatogramm ablesen (Kapitel 6).

#### 4.5 Konzentrationsbestimmung mit der HPLC

Für die Konzentrationsbestimmung der Fullerenlösungen wurde eine semipräparative HPLC (LC2) verwendet. Diese ist mit einer Cosmosil-Buckyprep-Säule (10x250mm) sowie einem UV/Vis-Detektor (Linear UV/Vis 200) ausgestattet. Der Eluentenfluß war auf 4 ml/min eingestellt. Zur Bestimmung der Konzentration der C<sub>60</sub>-Fullerenlösungen wurde die HPLC (LC2) zunächst mit einer Konzentrationsreihe geeicht. Die Ausgangskonzentration war 2 mg (C<sub>60</sub>) / ml (Toluol), die jeweils um die Hälfte verdünnt wurde. Die Aufgabemenge war 50 µL, die über ein Hochdruckinjektionsventil aufgegeben wurde. Die folgende Abbildung zeigt die Eichgerade für C<sub>60</sub> bei 370 nm sowie das dazugehörige Chromatogramm. Die einzelnen Lösungen wurden in Abständen von etwa 200 s aufgegeben.



**Abb. 4.10:** Kalibrierung der HPLC (LC2) auf  $C_{60}$  mit einer Detektorempfindlichkeit von 0.1 (bei 370 nm), einem Fluß von 4 ml/min Toluol und einem Aufgabevolumen von 50  $\mu$ L. Die Anfangskonzentration beträgt 2 mg/ml  $C_{60}$  und ist für jede weitere Aufgabe (etwa alle 200 s) um die Hälfte verdünnt. Aufgetragen ist jeweils die Fläche unter dem Chromatogramm-Peak.

#### 4.6 Flächenbestimmung der EPR-Signale

Die EPR-Messungen erfolgten mit einem c.w. Spektrometer ESP300-E sowie mit dem gepulsten FT-Spektrometer ElexSys von Bruker. Zur Messung der Spinkonzentration lassen sich die Flächen unter den EPR-Signalen auswerten. Hierfür wurde ausschließlich das ESP300-E Spektrometer verwendet. Bei der „continuous-wave (c.w.)“-Methode wird eine konstante Mikrowellenfrequenz (9.3 GHz, X-Band) in einen Rechteckresonator (Typ: T<sub>102</sub>) eingestrahlt und bildet dort eine stehende Welle. Durch Modulationsspulen, die am Resonator angebracht sind, läßt sich das äußere Magnetfeld in Amplitude und Frequenz modulieren. Die „conversion-time“ bestimmt, wie lange an einem Feldpunkt gemessen wird. Je größer die Modulationsamplitude (MA) und die Modulationsfrequenz (MF) sind, desto größer wird auch das Signal pro Zeiteinheit. Allerdings wird damit auch das Signal verbreitert. Weitere Möglichkeiten ein besseres Signal zu Rauschen-Verhältnis (S/N-Verhältnis, signal to noise) zu erhalten, sind ein kleinerer Feldhub (Sweep), eine längere „conversion-time“ (CT), ein größerer Verstärkungsfaktor (Gain), mehr Akkumulationen (Scans) oder mehr Punkte. Eine größere Mikrowellenleistung (MWP,

microwavewpower) kann je nach Relaxationsverhalten der Probe sowohl zu einer Verbesserung als auch zu einer Verschlechterung der Messung führen. Es ist angebracht bei einer Meßreihe immer die gleiche Mikrowellenleistung zu verwenden.

Durch folgende Gleichung lassen sich die mit unterschiedlichen Meßparametern erhaltenen Flächen ineinander umrechnen oder auf „Standard-EPR-Parameter“ beziehen.

$$\frac{Fläche^1}{Fläche^2} = \frac{Sweep^2}{Sweep^1} \cdot \frac{MA^1}{MA^2} \cdot \frac{MF^1}{MF^2} \cdot \frac{CT^1}{CT^2} \cdot \frac{Gain^1}{Gain^2} \cdot \frac{Scans^1}{Scans^2} \cdot \frac{Punkte^1}{Punkte^2} \cdot \frac{\sqrt{MWP^1}}{\sqrt{MWP^2}} \quad (4.3)$$

Durch die „phasensensitive“ Abtastung erhält man die 1. Ableitung des EPR-Signals. Die Fläche des EPR-Signals wird durch doppelte Integration des c.w.-EPR-Signals erhalten.

Um die verschiedenen Festkörper-EPR-Spektren miteinander vergleichen zu können, werden die folgenden „Standard-EPR-Parameter“ verwendet. Vor jeder Messung wird das Spektrometer mit der Standard-Probe Weak-Pitch getestet.

**Tab. 4.2:** Standard-EPR-Parameter

EPR-Parameter	
Gewicht [mg]	1
Scans	1
Gain	5.00E+05
Mod.Amp. [G]	0.01
Sweep [G]	100
conversion time [ms]	2621.44
Power [mW]	0.1
Weak Pitch (Fläche)	2.00E+07

## 4.7 Temperiersysteme für die EPR-Spektroskopie

Für die Temperaturen oberhalb von 100 K hat sich ein Stickstofftemperiersystem bewährt. Hierbei wird aus einem Flüssigstickstoffbehälter kaltes Stickstoffgas über Kupferwendel in einen mit Flüssigstickstoff gefüllten Dewar-Behälter geleitet. Dieser Behälter steht direkt unter dem Magneten. Der austretende Stickstoffgasstrom hat eine Temperatur von 80 K. Auf dem Weg zum Resonator erwärmt sich der Gasstrom, sodaß nur ab 100 K gemessen werden kann. Über Heizspulen und einem Temperaturregler (Eurotherm) läßt sich die Temperatur auf 1 K genau einstellen.

Für Temperaturen von 4 K bis 100 K stand ein Heliumcryostat (Oxford EPR 900) und eine Temperaturregeleinheit ITC4 (Oxford) zur Verfügung.

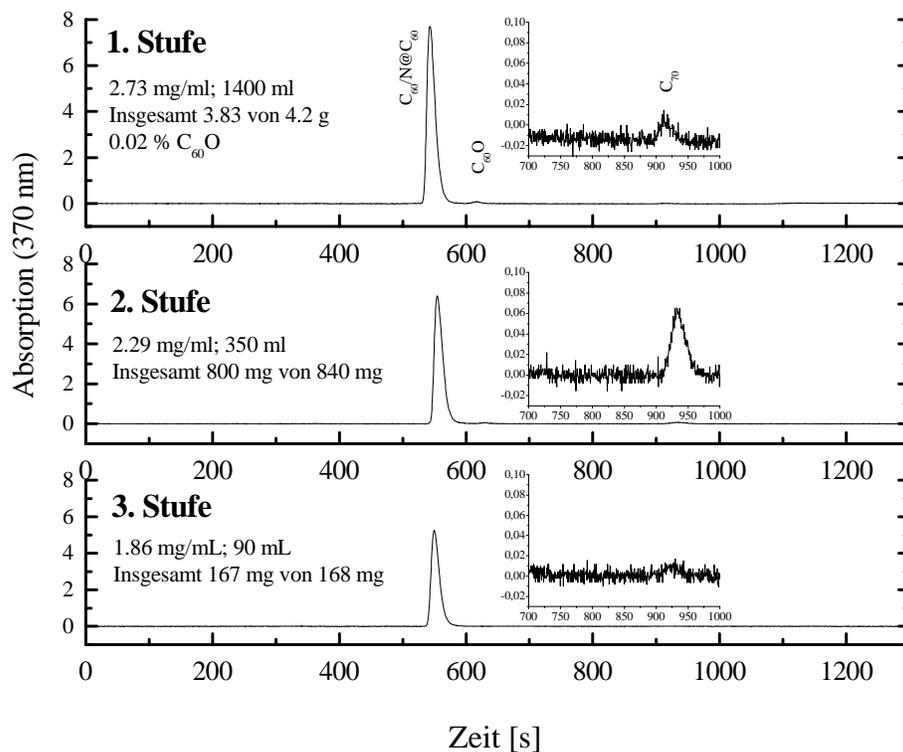
Um auch noch unterhalb von 4 K messen zu können, wird das Helium bei geringen Drücken verdampft. Damit kann bis 2.2 K gemessen werden. Hierfür stand ein Heliumcryostat (Oxford EPR 910) mit der entsprechenden Vorrichtung zur Verfügung.

Da bei den Heliummessungen das Heliumgas durch den Cryostaten gesaugt wird, besteht die Gefahr, daß bei diesem System durch Undichtigkeiten bei der Probenhalterung Außenluft angesaugt wird und sich als Eismantel um die Probe legt. Dies wiederum führt zu einer Wärmeisolation der Probe und die Meßtemperatur stimmt nicht mehr mit der Probentemperatur überein. Um dieses Problem zu vermeiden, wird ein Teil des Heliumgases über die Probenhalterung abgesaugt. So wird die eintretende Außenluft von dem Heliumgasstrom mitgenommen und kann nicht an den Probenort gelangen.

## 5. Die Anreicherung von N@C<sub>60</sub> bis zu 1 mol% in polykristallinem C<sub>60</sub>

Für die meisten Anwendungen ist eine N@C<sub>60</sub>-Konzentration von 1 mol% ideal. Die Hyperfeinlinien laufen aufgrund der allmählichen Verbreiterung noch nicht ineinander (Abb. 5.3) und das Signal/Rauschen-Verhältnis ist für die EPR-Spektroskopie sehr gut.

Für die Anreicherung von N@C<sub>60</sub> wurden 21 g C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub>-Material (Güte 8x10<sup>-5</sup>) verwendet. Das Material wurde durch Säulenfiltration von 30 g Rohmaterial aus der Ionenimplantation gewonnen. Zunächst wurde das Material in drei Stufen auf 1 mol% N@C<sub>60</sub> in C<sub>60</sub> angereichert. Hierbei wurde für die ersten zwei Anreicherungsstufen eine periodische Aufgabe von 96 s und eine Retentionszeitdifferenz von 30 s verwendet, während in der dritten Anreicherungsstufe die periodische Aufgabe 119 s betrug. Der Grund hierfür war, daß bei 96 s und 12.4 ml/min Fluß das C<sub>70</sub>, welches in Spuren aus der Säulenfiltration eingeschleppt wurde, sich in der C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub>-Fraktion angesammelt hat. Um das C<sub>70</sub> abzutrennen, mußte die Zeit der periodischen Aufgabe auf 119 s verlängert werden, was bei der geringen Materialmenge zu keinen zeitlichen Problemen geführt hat. Die Anreicherung wurde über eine semipräparative HPLC sowie dem EPR-Spektrometer ESP300-E verfolgt.



**Abb. 5.1:** Die ersten drei Anreicherungsstufen. Buckyprep-Säule (10x250 mm). Der Eluent (Toluol) hat einen Fluß von 4 ml/min.

Abb. 5.1 zeigt die Chromatogramme nach jeweils einer Anreicherungsstufe. Es ist zu erkennen, daß C<sub>70</sub> in der zweiten Anreicherungsstufe mit angereichert wurde. Dies zeigt auch, wie wichtig es bei der Säulenfiltration ist, sehr sorgfältig zu arbeiten. Auch in der dritten Anreicherungsstufe sind trotz der Entfernung von C<sub>70</sub> noch Reste zu erkennen, was durch das „Verschleppen“ der Fullere auf dem Säulenmaterial nur mit viel Zeitaufwand zu umgehen ist.

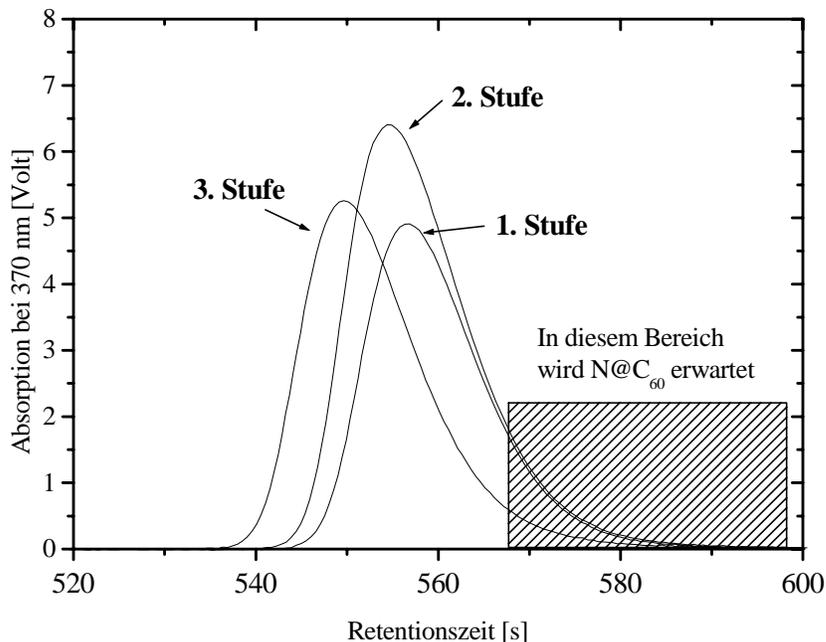
Durch Einengen der angereicherten C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub>-Fraktion und einer anschließenden Konzentrationsbestimmung kann über das Volumen auf die Gesamtmenge an gewonnenem C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub> geschlossen werden.

**Tab. 5.1:** Zusammenfassung der ersten drei Anreicherungsstufen. Ausgehend von 21 g Rohmaterial (C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub>), gelöst in der angegebenen Menge Toluol, ergibt die jeweilige Fullerenkonzentration für die Aufgabe.

	Fulleren-Menge [g]	Toluol [L]	Fulleren- Konzentration [mg/mL]	Anreicherungs- faktor
Ausgangsgemisch	21	10	2.1	Anreicherungsfaktor
1. Stufe	3.83	1.4	2.8	5.4(2)
2. Stufe	0.8	0.35	2.3	4.7(2)
3. Stufe	0.167	0.09	1.9	4.7(2)

Auch hierbei ist die Reduktion an Masse deutlich zu erkennen. Während das Ausgangsgemisch mit insgesamt 10 L durch die Säule gepumpt werden muß, müssen für die dritte Anreicherungsstufe nur noch 350 ml prozessiert werden. Sie ergeben dann nur noch 90 ml. Dies zeigt auch, wie wertvoll die dritte Anreicherungsstufe schon ist.

Die folgende Abbildung zeigt die C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub>-Peaks der ersten drei Anreicherungsstufen. Die absoluten Retentionszeiten sind leicht gegeneinander verschoben (+/- 5 s). Die Retentionszeiten können sich aufgrund von Temperatur- und Flußschwankungen ändern. Bei zu großen Aufgabekonzentrationen beobachtet man eine sog. „Fronting“. Die Säule ist überladen und das Gleichgewicht zwischen der mobilen und der stationären Phase bildet sich nicht aus. Im Hinblick auf die große Dynamik einer HPLC-Anlage ist darauf zu achten, daß die Anlage an einem Ort steht, der 24h lang eine konstante Temperatur aufweist (+/- 5 °C). Der Fluß sollte ebenfalls regelmäßig überprüft werden.



**Abb. 5.2:** Veränderung der absoluten Retentionszeit über einen Zeitraum von ein bis zwei Wochen. Die veränderten Zeiten können durch den Verschleiß der Förderpumpe oder durch Temperaturänderungen hervorgerufen werden.

In den ersten drei Anreicherungsstufen ist kein  $N@C_{60}$ -Peak zu erkennen (Abb. 5.2). Dagegen verändern sich die Festkörper-EPR-Spektren deutlich (Abb. 5.3). Die Linien werden durch die dipolare Wechselwirkung verbreitert (Kapitel 2.5).

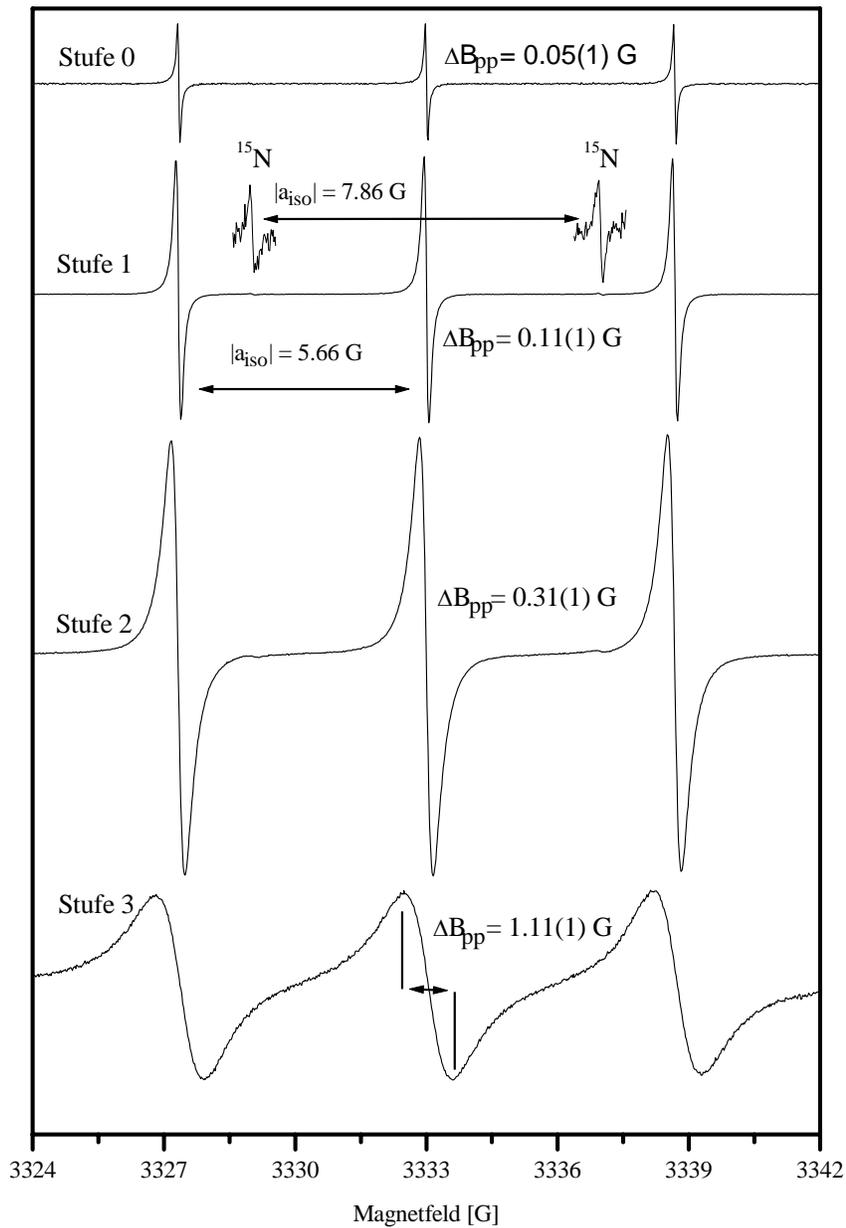
Durch die unterschiedlichen Linienbreiten und Substanzmengen werden die EPR-Spektren mit leicht unterschiedlichen Parametern gemessen. Für die Ausgangssubstanz und den nachfolgenden drei Anreicherungsstufen verwendeten Meßparameter sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

**Tab. 5.2:** Meßparameter für die Ausgangssubstanz (Stufe 0) und den ersten 3 Anreicherungsstufen.

	Masse [mg]	Scans	Gain	Mod.Amp. [G]	Sweep [G]	conv. time [ms]	Power [mW]	Weak Pitch	Korrektur Faktor	Korr. Fläche	Fehler [%]
Stufe 0	24.5	1	5E+04	0.01	20	2621.4	0.063	2.6E+07	5.70E+04	1.98E+11	10
Stufe 1	23.4	1	5E+03	0.03	20	655.36	0.1	2.1E+07	7.81E+05	1.11E+12	10
Stufe 2	9	1	5E+03	0.03	20	655.36	0.1	2.1E+07	2.03E+06	8.74E+12	11
Stufe 3	2.2	1	5E+03	0.03	20	655.36	0.1	2.3E+07	7.59E+06	3.49E+13	14

Mit Gl. 4.3 und den „Standard-EPR-Parametern“ (Kapitel 4.6) läßt sich der in Tabelle 5.2 angegebene Korrekturfaktor berechnen. Die Flächen der EPR-Spektren werden mit diesem Faktor multipliziert. Die EPR-Spektren, die in der folgenden Abbildung gezeigt sind, lassen sich dadurch besser vergleichen.

Mit zunehmender Anreicherung werden die Linien breiter und die Signalintensität an den Maxima und Minima nimmt zu. Erst in der dritten Anreicherungsstufe sind die Linien so breit, daß die Signalintensität wieder abnimmt. Die Fläche unter den normierten EPR-Spektren spiegelt die zunehmende Zahl an N@C<sub>60</sub>-Molekülen wieder. Bei gleichbleibender Probenmenge bedeutet das, daß die N@C<sub>60</sub>-Moleküle im Mittel einen geringeren Abstand zueinander haben. Dies führt, aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, zu der beobachtbaren Linienverbreiterung. Das EPR-Spektrum der Ausgangssubstanz (Stufe 0) zeigt drei Hyperfeinlinien mit der isotropen Kopplungskonstante  $|a_{\text{iso}}(^{14}\text{N})| = 5.66 \text{ G}$ . Aufgrund von <sup>13</sup>C-Kopplungen und schlechtem Signal zu Rauschen – Verhältnis sind die Linien zu breit, um die Hyperfeinwechselwirkung zweiter Ordnung (~ 9 mG) aufzulösen. Deshalb haben alle drei Hyperfeinlinien die gleiche Intensität. In der ersten Anreicherungsstufe lassen sich neben den <sup>14</sup>N-Hyperfeinkopplungen auch die <sup>15</sup>N-Hyperfeinkopplungen mit  $|a_{\text{iso}}(^{15}\text{N})| = 7.86 \text{ G}$  erkennen. Abgesehen von der dipolaren Verbreiterung sollten die <sup>15</sup>N-Linien durch die Hyperfeinwechselwirkung zweiter Ordnung etwa doppelt so breit sein (~ 18 mG). Da die Linienbreite der ersten Anreicherungsstufe (Stufe 1) mit  $\Delta B_{\text{pp}} = 0.11(1) \text{ G}$  durch dipolare Wechselwirkung verbreitert ist, ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Die Linienbreite wird von Maxima zu Minima (Peak to Peak) der EPR-Linie gemessen.  $\Delta B_{\text{pp}}$  in der zweiten Anreicherungsstufe ist mit  $0.31(1) \text{ G}$  etwa dreimal so breit wie in der ersten Anreicherungsstufe, so wie die dritte Anreicherungsstufe ebenfalls mit  $\Delta B_{\text{pp}} = 1.11(1) \text{ G}$  etwa dreimal breiter ist als die Zweite.



**Abb. 5.3:** EPR-Spektren der ersten drei Anreicherungsstufen von  $N@C_{60}/C_{60}$ . Gemessen bei 9.3 GHz (X-Band).

Aus den Flächen der normierten Spektren (Tab. 5.2) und der Substanzmenge lassen sich mit Hilfe von Gl. 4.2 und Gl. 4.1 die Anreicherungsfaktoren bestimmen. Unter der Annahme einer Anfangskonzentration von 0.008 mol% (über einen Spinstandard bestimmt) lassen sich damit die jeweiligen Konzentration bestimmen. In der folgenden Tabelle sind die Anreicherungsfaktoren aus den EPR-Messungen und aus der Abschätzung über Konzentration und Volumen (HPLC) dargestellt.

**Tab. 5.3:** Bestimmung der Anreicherungsfaktoren über Gewicht und EPR-Signal (EPR, vgl. Tab. 5.2) und über Konzentration und EPR-Signal (HPLC, vgl. Tab. 5.1).

	Korrigierte Fläche	EPR		HPLC	
		Anreicherungsfaktor	N@C <sub>60</sub> -Konzentration (mol%)	Anreicherungsfaktor	N@C <sub>60</sub> -Konzentration (mol%)
Stufe 0	1.98E+11	5.6(5)	0.008	5.4(2)	0.008
Stufe 1	1.11E+12	7.8(5)	0.045(5)	4.7(2)	0.043(5)
Stufe 2	8.74E+12	4.0(5)	0.35(5)	4.7(2)	0.21(5)
Stufe 3	3.49E+13		<b>1.4(5)</b>		<b>0.95(5)</b>

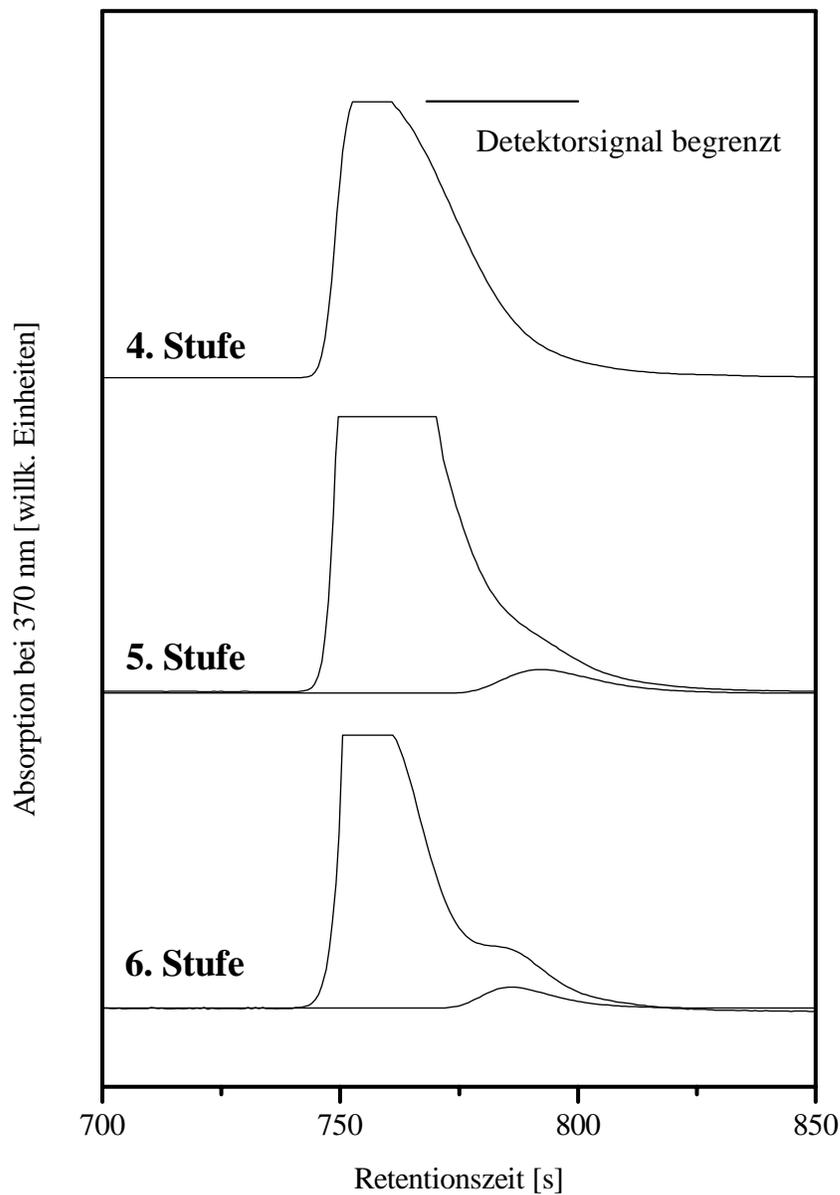
Die dritte Anreicherungsstufe endet demnach bei einer N@C<sub>60</sub>-Konzentration in polykristallinem C<sub>60</sub> von etwa 1-2 mol% was wiederum einer Linienbreite von  $\Delta B_{pp} \approx 1(1)$  G entspricht. Dies wird durch eine Monte-Carlo-Simulation unterstützt (Kapitel 6.4).

## **6. Die Anreicherung von N@C<sub>60</sub> von 1 mol% bis nominell 100 mol%**

Ausgehend von 10 mg C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub> – Mischung (1 mol%), die rechnerisch 100 µg reines N@C<sub>60</sub> ergeben sollten, wird in weiteren 7 Anreicherungsstufen eine maximale N@C<sub>60</sub>-Konzentration von etwa 85 % erzielt. In dem sich anschließenden Peakrecycling-Verfahren erhält man dann die Reinsubstanz N@C<sub>60</sub>.

Die 10 mg C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub> – Mischung (1 mol%) werden in fünf Aufgaben mit einer Konzentration von jeweils 2 mg/ml weiter angereichert. Bei den weiteren Anreicherungsstufen reicht eine Aufgabe aus, da die Materialmenge immer geringer wird. Durch die Chromatographie und anschließende Aufarbeitung liegen die Materialverluste für einen Anreicherungsschritt bei etwa 10%, sodaß noch etwa 50 µg übrig bleiben. Diese Menge genügt für EPR-Messungen völlig, da die untere Detektionsgrenze des Spektrometers (10<sup>11</sup> Spins) mit 10<sup>16</sup> Spins für 50 µg N@C<sub>60</sub>, deutlich überschritten ist.

Nachfolgend sind die Chromatogramme der vierten, fünften und sechsten Anreicherungsstufe dargestellt. Die vierte Stufe hat einen Retentionszeitunterschied von C<sub>60</sub> zu N@C<sub>60</sub> von 30 s, der auch der Verzögerungszeit entspricht. Für alle weiteren Stufen wurde eine Verzögerungszeit von 20 s genommen. Tatsächlich schiebt sich der C<sub>60</sub>-Peak mit jedem Schritt immer näher an den N@C<sub>60</sub>-Peak heran. Der kleinste Abstand beträgt dann nur noch 20 s (Abb. 6.4).



**Abb. 6.1:** Chromatogramm der 4., 5. und 6. Anreicherungsstufe von  $C_{60}/N@C_{60}$ .

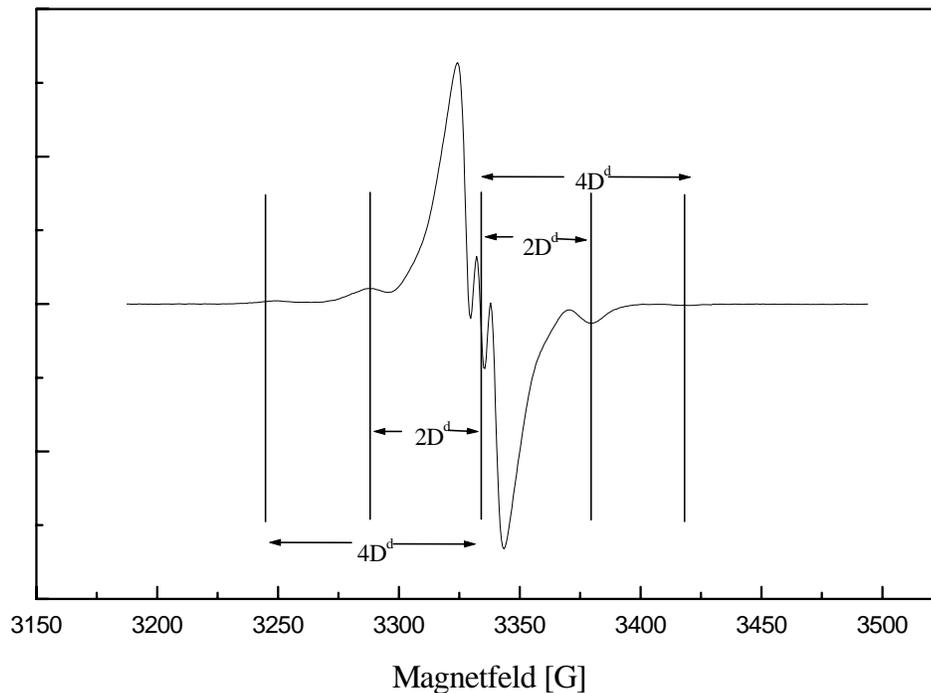
Die Peakbreiten der vierten und fünften Stufe sind aufgrund größerer Aufgabemengen gegenüber der sechsten Stufe etwas größer. Die sechste Anreicherungsstufe hat eine Aufgabemenge von etwa 1.2 mg gegenüber etwa 3 mg bei der fünften Stufe. Trotz des breiten Peaks der fünften Stufe ist der  $N@C_{60}$ -Peak zu erkennen.

Die Position des  $N@C_{60}$ -Peaks läßt sich durch eine Simulation der HPLC-Peaks bestimmen. Man erhält den auch schon zuvor bestimmten Retentionszeitunterschied von 30 s [27]. Da die

Verzögerungszeit von 20 s kürzer ist als die des tatsächlichen Retentionzeitunterschieds, sind die Anreicherungsfaktoren kleiner als 5. Dafür sind die Verluste an N@C<sub>60</sub> geringer.

Das EPR-Spektrum der vierten Anreicherungsstufe zeigt neben den verbreiterten Hyperfeinlinien noch eine Feinstruktur. Die Feinstruktur läßt sich auf isolierte direkt, benachbarte N@C<sub>60</sub>-Fullerene mit dem Abstand  $r = 10 \text{ \AA}$  zurückführen. Aus dem Spektrum erhält man eine dipolare Kopplungskonstante  $D^d = 18.6 \text{ G}$  (52 MHz, 1.86 mT), die durch den Abstand der Zentren der N@C<sub>60</sub>-Moleküle bestimmt wird (Gl. 6.1). Da es sich um eine Pulverprobe handelt sind alle Winkel erlaubt.

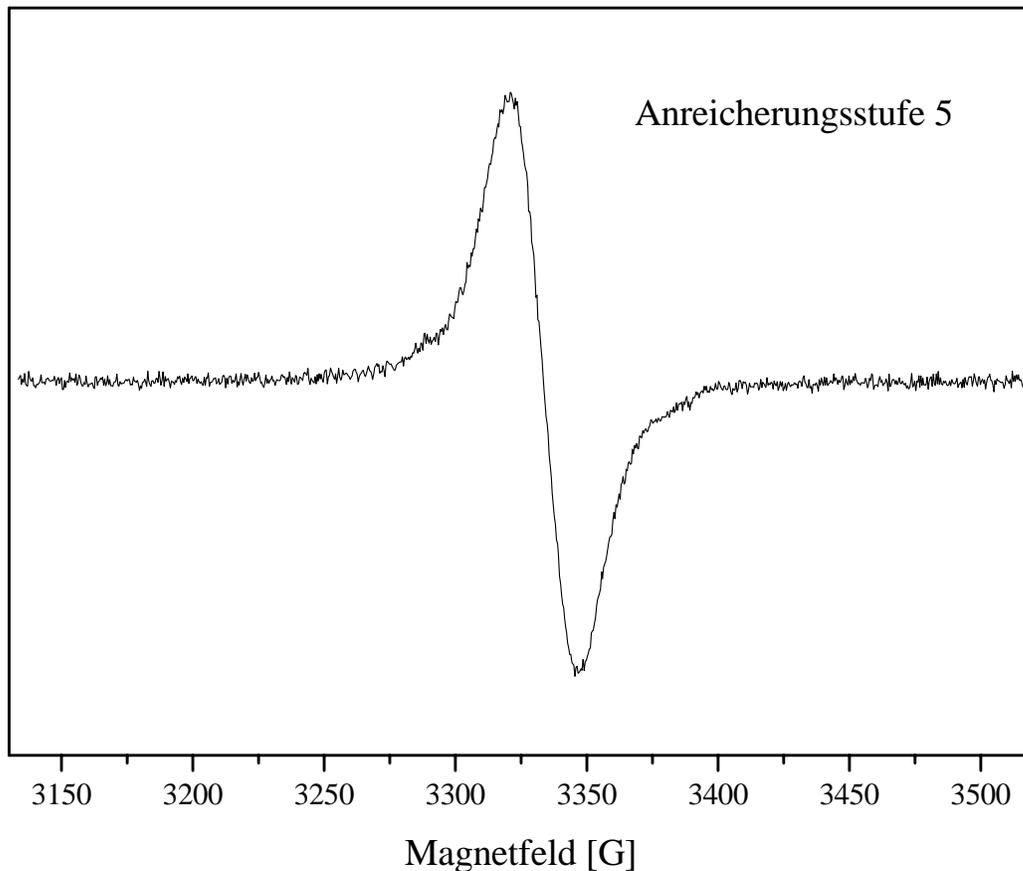
$$\Delta B = 2 \cdot \frac{1}{r^3} \frac{\mu_0}{4\pi} g_e \mu_B (3 \cos^2 \Theta - 1) = 2D^d (3 \cos^2 \Theta - 1) \quad (6.1)$$



**Abb. 6.2:** In der vierten Anreicherungsstufe C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub> lassen sich isolierte „Dimere“ anhand der Schultern erkennen. Die Abstände entsprechen den berechneten Werten (Vgl. Gl. 6.1) von zwei direkt benachbarten N@C<sub>60</sub>-Molekülen mit dem Abstand 10 Å (gemessen von den Mittelpunkten der Fullerene).

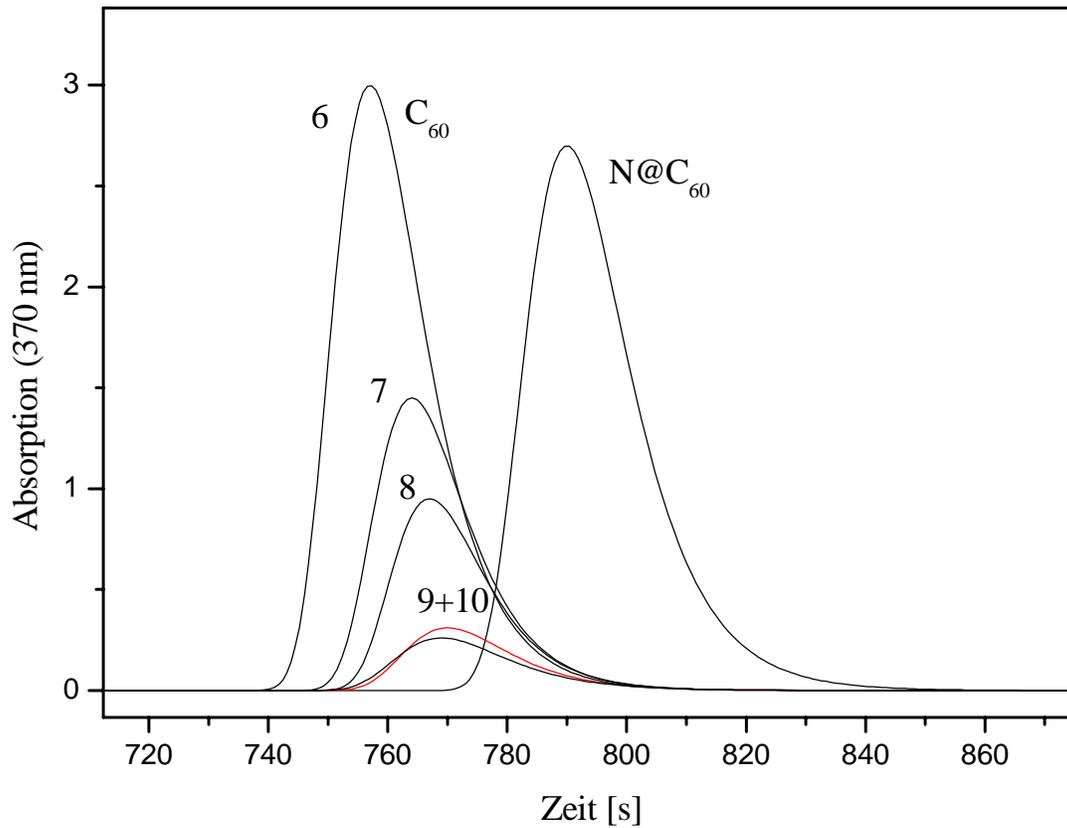
Die nicht direkt benachbarten N@C<sub>60</sub>-Moleküle verbreitern die Feinstruktur durch dipolare Wechselwirkung. Das Spektrum setzt sich aus statistisch verteilten „Monomeren“ und isolierten direkt benachbarten N@C<sub>60</sub>-Fullerenen zusammen.

In der nächsten Anreicherungsstufe (Stufe 5) sind die Hyperfeinlinien des Stickstoffatoms so stark verbreitert, daß nur noch ein breites Signal zu erkennen ist. Die Linienbreite der einzelnen Hyperfeinlinien kann nicht mehr angegeben werden. Die Linienbreite wird als Peak-to-Peak ( $\Delta B_{pp}$ ) der gefalteten Hyperfeinlinien abgelesen.



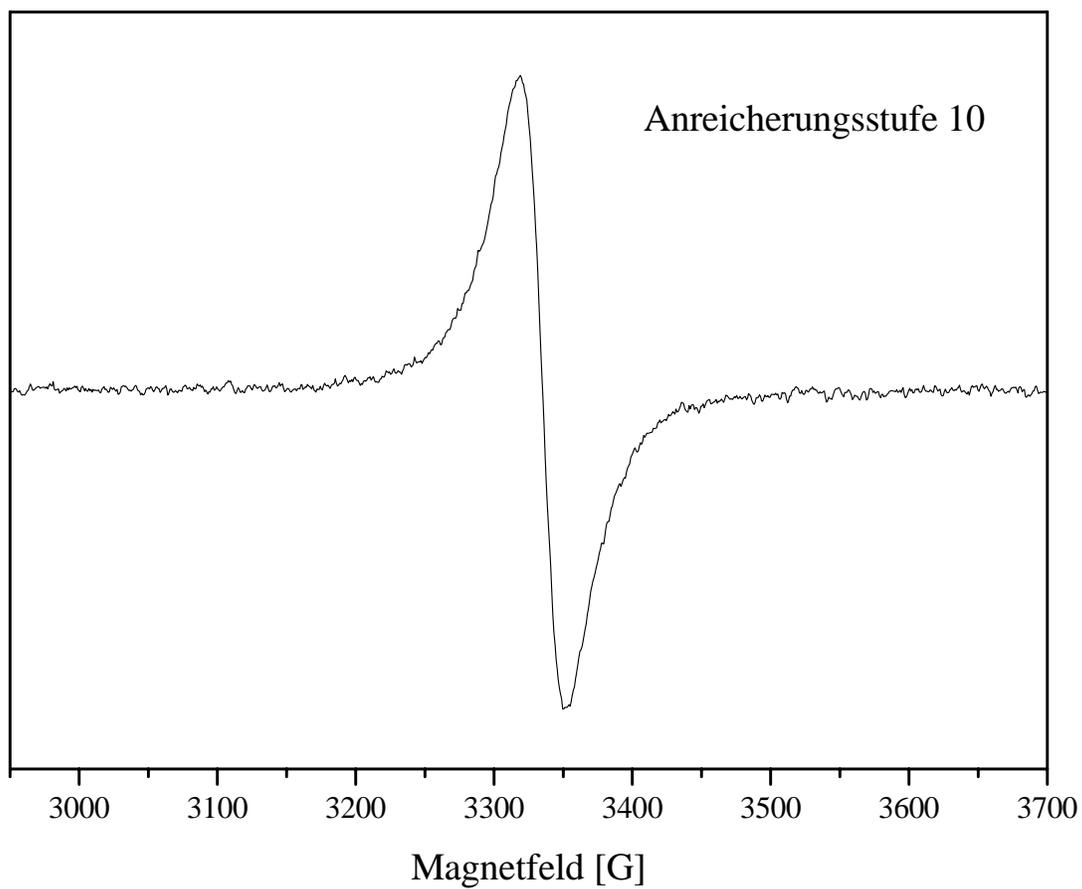
**Abb. 6.3:** In der fünften Anreicherungsstufe sind die Hyperfeinlinien so breit, daß sie zu einer breiten Linie zusammenfallen ( $\Delta B_{pp} = 29(1)$  G).

In den Anreicherungsstufen sieben bis zehn nimmt der C<sub>60</sub>-Peak deutlich ab, während der N@C<sub>60</sub>-Peak idealerweise konstant bleiben sollte. Aus den Chromatogrammen sowie aus den Simulationen erkennt man wie sich ab Stufe 6 der Retentionszeitunterschied von 30 s auf 20 s verkleinert (Abb. 6.4). Die ansteigende Flanke des C<sub>60</sub>-Peaks verschiebt sich immer weiter zu späteren Zeiten (längeren Retentionszeiten) hin.



**Abb. 6.4:** Mit der Änderung der Zusammensetzung von  $C_{60}/N@C_{60}$  (mit steigender Konzentration an  $N@C_{60}$ ) verringert sich der Retentionszeitunterschied von 30s auf 20s.

Ab der sechsten bis zu der neunten Anreicherungsstufe wurden keine EPR-Messungen durchgeführt, um einen Verlust an  $N@C_{60}$  zu vermeiden. Die Anreicherung endet vorerst bei Stufe 10 und das EPR-Spektrum zeigt ein, gegenüber der fünften Stufe, etwas breiteres Signal.



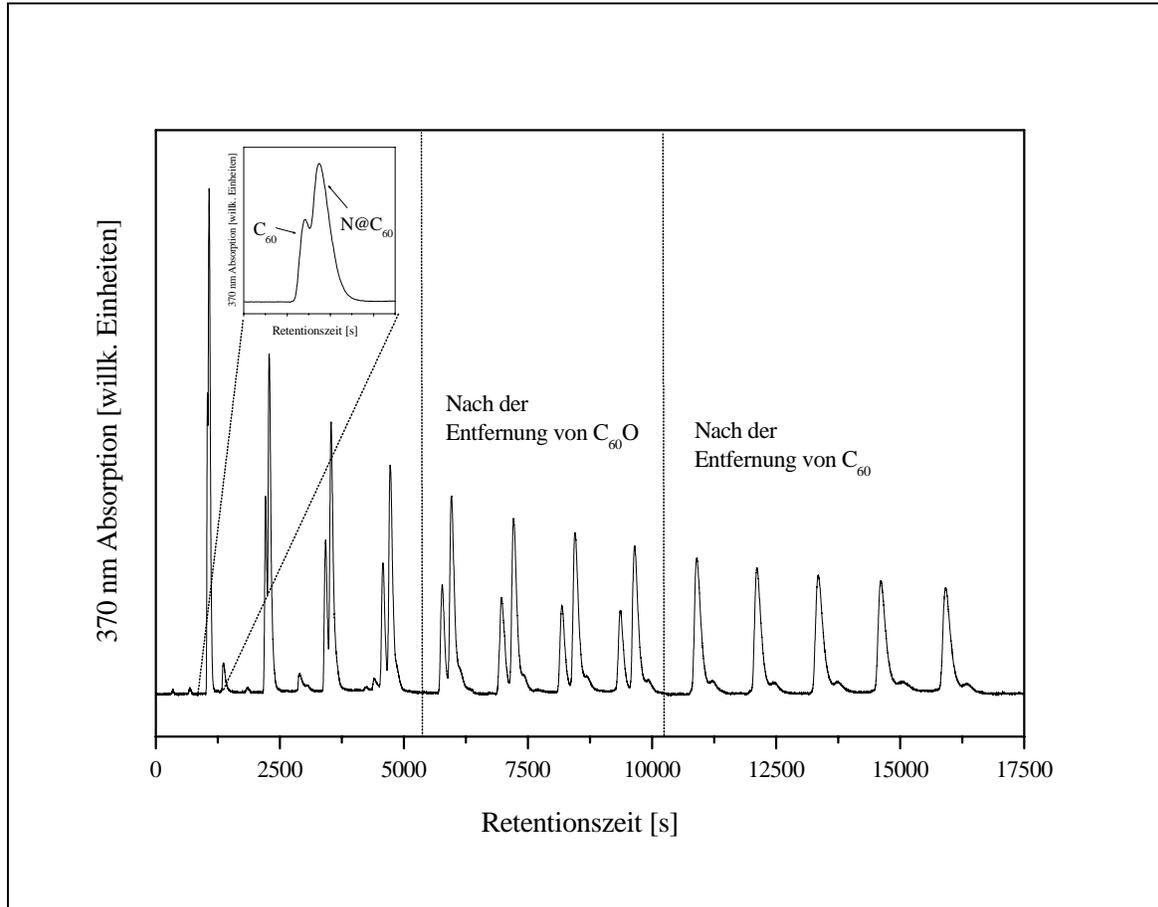
**Abb. 6.5:** EPR-Spektrum der 10. Anreicherungsstufe ( $\Delta B_{pp} = 30(1)$  G).

## 6.1 Peakrecycling

Ein bekanntes Verfahren zur Trennung eng beieinanderliegender Peaks ist das Peakrecycling. Hierbei wird das nicht vollständig getrennte Gemisch in der Reihenfolge, wie es aus der Säule eluiert, wieder aufgegeben. Dies geschieht folgendermaßen (vgl. Abb. 4.4).

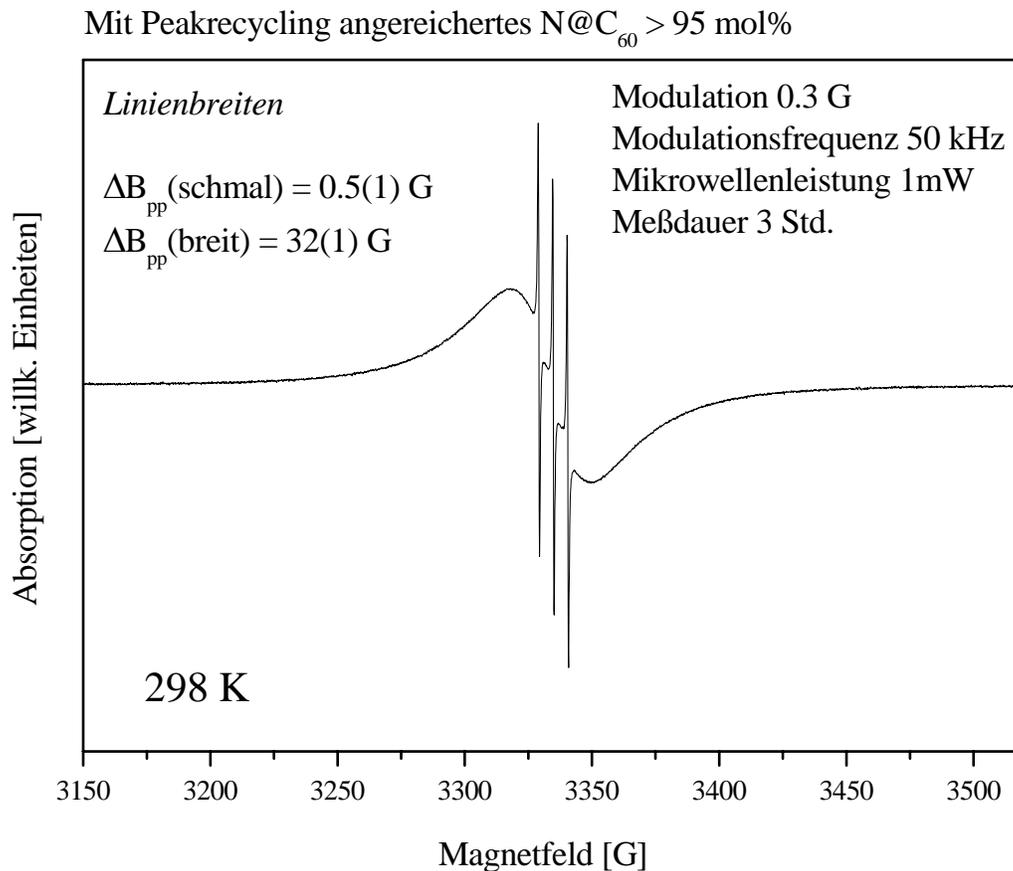
Saugseitig an der HPLC-Pumpe<sup>7</sup> befindet sich ein 3-Wege Ventil<sup>12</sup>. Hier kann entschieden werden, ob aus dem Lösungsmittel-Vorrats Gefäß<sup>17</sup> angesaugt wird, oder das eluierende Gemisch angesaugt wird. Nachdem das C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub>-Gemisch über die Hochdruck-Injektion<sup>5</sup> aufgegeben wurde, wird das 3-Wege-Ventil<sup>12</sup> so geschaltet, daß die Pumpe<sup>7</sup> das Lösungsmittel im Kreis pumpt. Das C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub>-Gemisch wird dann über den Pumpkopf gesaugt, was bei den geringen Mengen an Fullerenmaterial für den Pumpkopf unkritisch ist. Um während des Peakrecyclings Peaks herauszuschneiden, wird das 3-Wege-Ventil<sup>12</sup> auf das Lösungsmittelvorratsgefäß geschaltet und etwa zeitgleich das Auslaßventil der Verteiler-Einheit<sup>11</sup> umgeschaltet, sodaß die gewünschte Substanz aus dem Kreislauf genommen und durch Lösungsmittel ersetzt wird. Anschließend muß der Kreislauf wieder geschlossen werden, indem die Verteiler-Einheit<sup>11</sup> wieder zurückgeschaltet wird und das 3-Wege-Ventil<sup>12</sup> ebenfalls.

Das Lösungsmittel ist in diesem Fall ein Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Hexan im Verhältnis vol(Toluol)/vol(Hexan) = 80/20. Dadurch verbessert sich die Trennleistung, da das Hexan ein schlechtes Lösungsmittel für Fullerene ist und diese dann besser mit der stationären Phase der Cosmosil-Buckyrep-Säule (10x250 mm) wechselwirken können. Das C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub>-Gemisch (etwa 80 mol%) wird dann ebenfalls in einem Toluol/Hexan-Gemisch gelöst aufgegeben. Weiterhin ist der Fluß des Eluenten auf 3 ml/min eingestellt worden, was nochmal zu einer besseren Trennleistung führt. Nachfolgend ist das Chromatogramm dargestellt.



**Abb. 6.6:** Peakrecycling von  $C_{60}/N@C_{60}$  (etwa 80 mol%) auf einer Buckyprep-Säule (10x250 mm) mit einem Eluentengemisch  $\text{vol(Toluol)}/\text{vol(Hexan)} = 80/20$  mit einem Fluß von 3 ml/min. Mit jedem Durchlauf werden die Peaks breiter und dementsprechend auch kleiner. Neben der Trennung von  $C_{60}$  und  $N@C_{60}$  beobachtet man noch einen dritten Peak dessen Ursprung unbekannt ist.

Bei jedem Durchlauf wird der HPLC-Peak breiter und demnach auch kleiner. Der  $C_{60}O$ -Peak wird nach dem vierten Durchlauf abgetrennt. Der  $N@C_{60}$ -Peak entfernt sich bei jedem Durchlauf immer mehr von dem  $C_{60}$ . Allerdings ist die Zahl der Durchläufe begrenzt, da die Peakbreite jedesmal zunimmt und die getrennten Peaks dann wieder ineinanderlaufen. Nach dem achten Durchlauf wird der  $C_{60}$ -Peak abgetrennt. Nach dem 13. Durchlauf wird dann der  $N@C_{60}$ -Peak gesammelt. Hierbei wurde der  $N@C_{60}$ -Peak in zwei Hälften geschnitten. Der Grund hierfür ist eine Schulter, die hinter dem  $N@C_{60}$ -Peak auftaucht. Diese unbekannte Substanz ist möglicherweise ein Abbauprodukt von  $N@C_{60}$ . Dies zeigt die nachfolgende Untersuchung (Kapitel 6.2). Die EPR-Linienbreite des nun nominell auf 100 mol% angereicherten  $N@C_{60}$  ist etwas größer geworden als in der Ausgangsmischung. Das EPR-Signal der reinen pulverförmigen  $N@C_{60}$ -Probe hat bei Raumtemperatur eine Linienbreite  $\Delta B_{pp} = 32(1)$  G.



**Abb. 6.7:** EPR-Spektrum der N@C<sub>60</sub>-Fraktion die durch Peakrecycling gewonnen wurde.

An dieser Stelle sei gesagt, daß neben der erwarteten breiten Linie auch drei unerwartete schmale Linien zu beobachten sind, die der Hyperfeinkopplung des Stickstoffatoms entsprechen. Diese Beobachtung wurde schon in einer früheren Arbeit gemacht [27]. Dieses Phänomen ist sehr erstaunlich, da diese Komponente nicht durch die dipolare Linienverbreiterung beeinträchtigt wird. In Kapitel 6.4.4 wird näher auf die schmalen Linien eingegangen. Eine Deutung dieser Beobachtung steht allerdings noch aus.

Dieser erste Versuch zeigt, daß es möglich ist, die Reinsubstanz N@C<sub>60</sub> zu isolieren. Allerdings waren die Verluste an N@C<sub>60</sub> zu groß, als das sie durch experimentelle Fehler zustande kommen könnten. Zur Überprüfung wurde die Anreicherung ein zweites Mal durchgeführt und ein wesentliches Augenmerk auf die unbekannt Substanz gelegt.

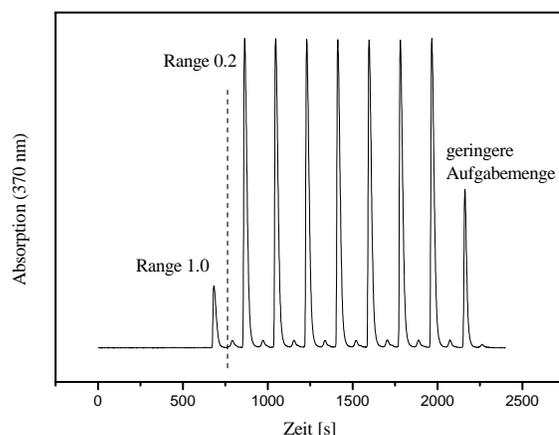
## 6.2 Der Abbau von N@C<sub>60</sub>

Die folgende Tabelle 6.1 stellt die erwartete Anreicherung von N@C<sub>60</sub> bis 94 mol% dar. Wie in den ersten drei Stufen, wird der HPLC-Peak „blind“ geschnitten. Die Verzögerungszeit ist unterschiedlich gewählt um die Verluste des N@C<sub>60</sub> bei dem Schneiden der Fraktionen möglichst gering zu halten. Dabei entsteht eine C<sub>60</sub>-haltige 1. Fraktion mit vernachlässigbarem N@C<sub>60</sub>-Anteil und eine 2. Fraktion die eine Mischung aus C<sub>60</sub> und N@C<sub>60</sub> ist. In jeder Abreicherungsstufe wird anschließend die Menge an C<sub>60</sub> in der 1. Fraktion mittels HPLC bestimmt. Dadurch läßt sich der prozentuale Anteil an N@C<sub>60</sub> in der 2. Fraktion bestimmen. Hierbei wird angenommen, daß in dem Ausgangsmaterial 1% N@C<sub>60</sub> enthalten ist und während der Anreicherungsstufen kein Verlust an N@C<sub>60</sub> auftritt. Von jeder Anreicherungsstufe wird eine EPR-Probe genommen mit jeweils etwa 10<sup>15</sup> Molekülen N@C<sub>60</sub> (Abb. 6.9-11).

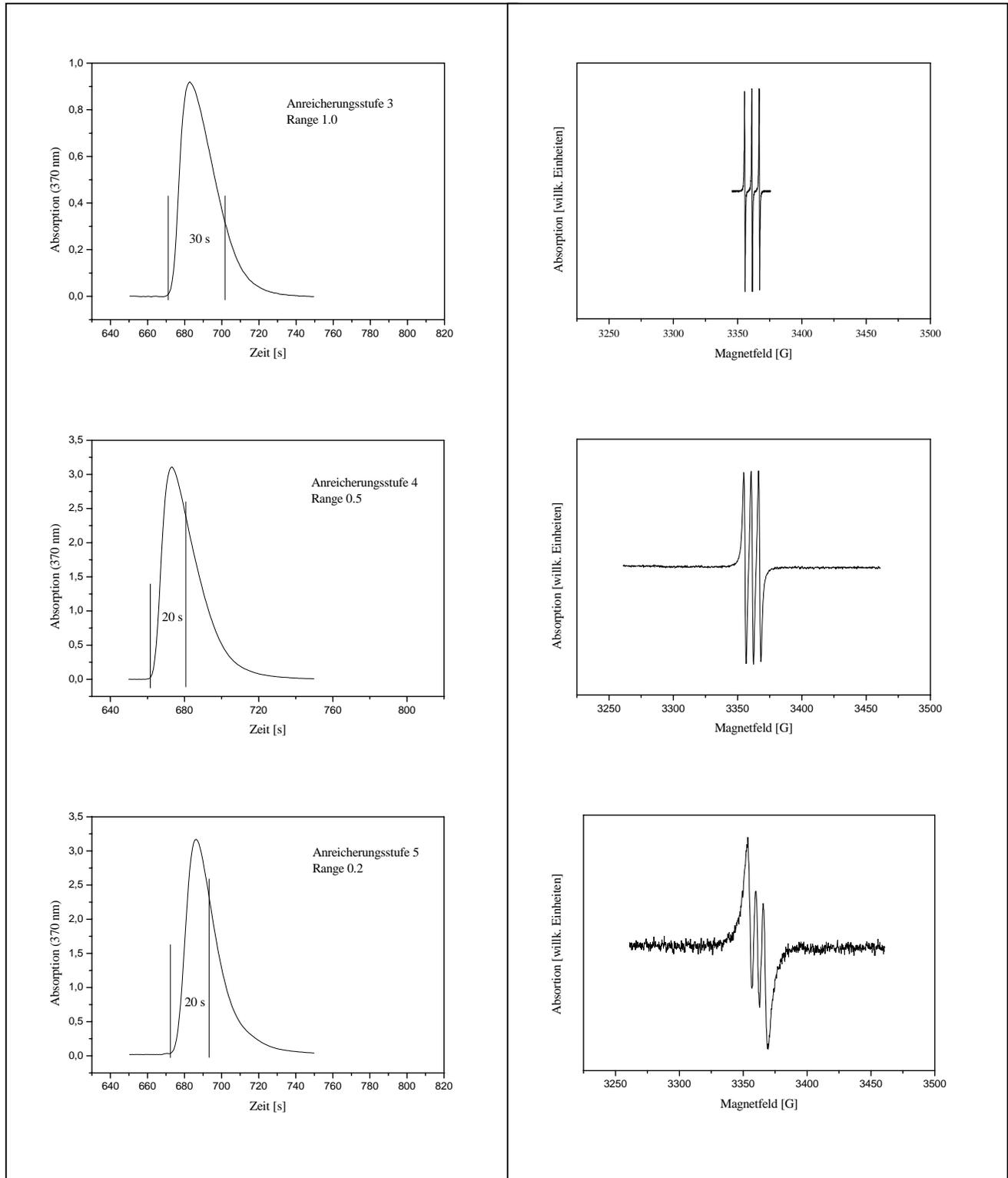
**Tab. 6.1:** Die zu erwartende N@C<sub>60</sub>-Konzentration, wenn das N@C<sub>60</sub> nicht verloren geht (durch Zersetzung oder Derivatisierung). Dies wird aus der Abnahme der C<sub>60</sub>-Menge berechnet.

Stufe	Gesamt- mg	mol C <sub>60</sub>	mol N@C <sub>60</sub>	Abreichern		Probennahme		
				minus [mg]	Prozent N@C <sub>60</sub>	mol C <sub>60</sub>	mol N@C <sub>60</sub>	Masse µg gesamt
3	10.12	1.39E-05	1.41E-07		1.00			
4	1.59	2.08E-06	1.32E-07	8.42	5.95	1.42E-07	9.00E-09	108.92
5	0.65	7.72E-07	1.23E-07	0.90	13.70	5.63E-08	8.95E-09	47.13
6	0.28	2.69E-07	1.15E-07	0.35	30.01	1.72E-08	7.36E-09	17.75
7	0.14	8.99E-08	1.07E-07	0.12	54.40	6.66E-09	7.95E-09	10.63
8	0.09	2.41E-08	1.05E-07	0.05	81.32	5.67E-10	2.47E-09	2.22
9	0.08	5.69E-09	9.89E-08	0.01	94.56	3.44E-10	5.98E-09	4.63
10	0.07	5.40E-09	9.39E-08		94.56	2.84E-10	4.94E-09	3.83

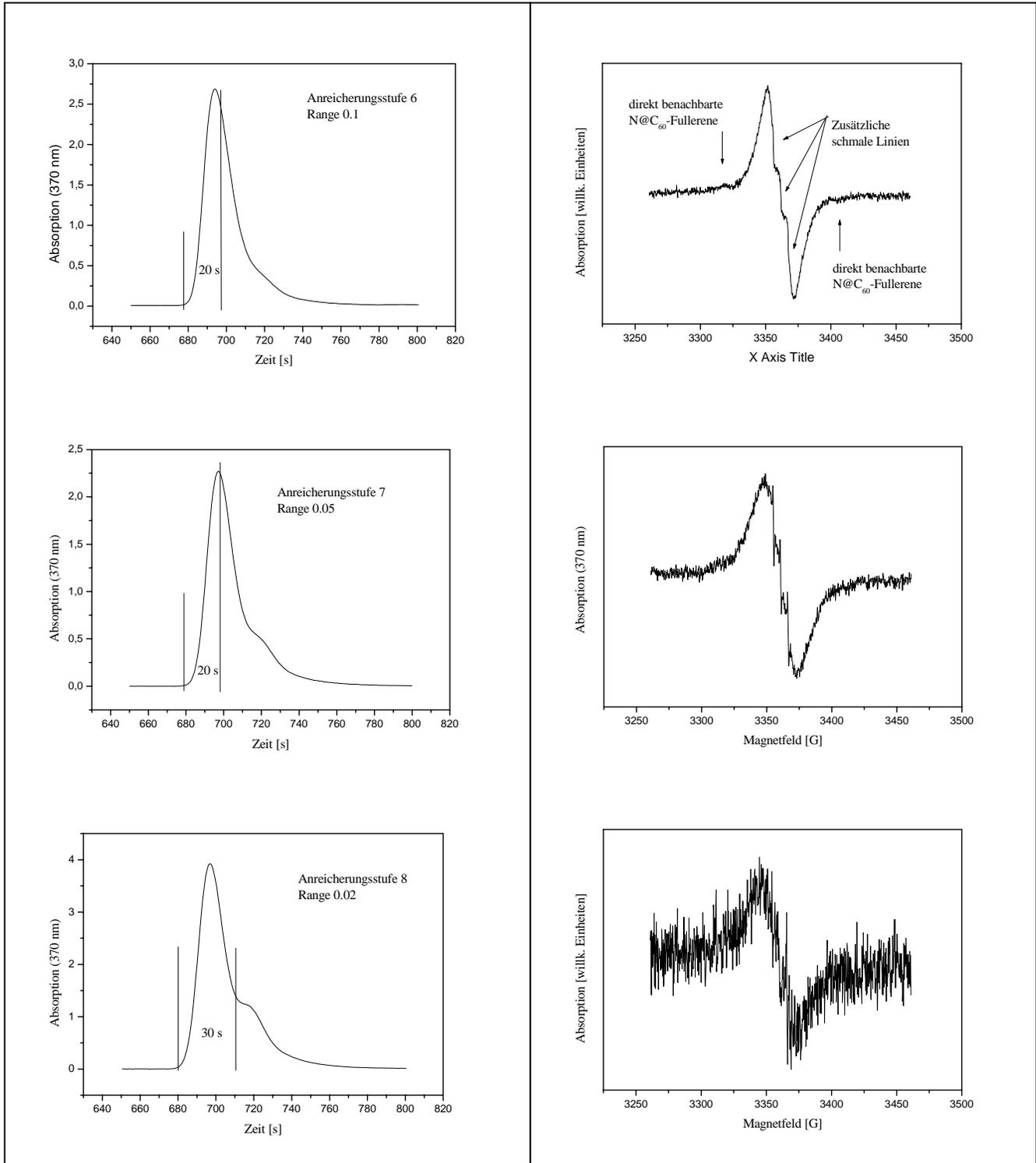
10.12 mg der 3. Stufe (nominell 1 mol%) werden in neun Aufgaben mit jeweils 1 ml Aufgabevolumen und einer Konzentration von 1.19(1) mg/ml chromatographisch getrennt. Hierbei wurde die präparative Buckyprep-Säule (20x250) und Toluol als Eluent verwendet. Der Fluß war auf 12.2 ml/min eingestellt. Die Detektion erfolgte bei 370 nm.



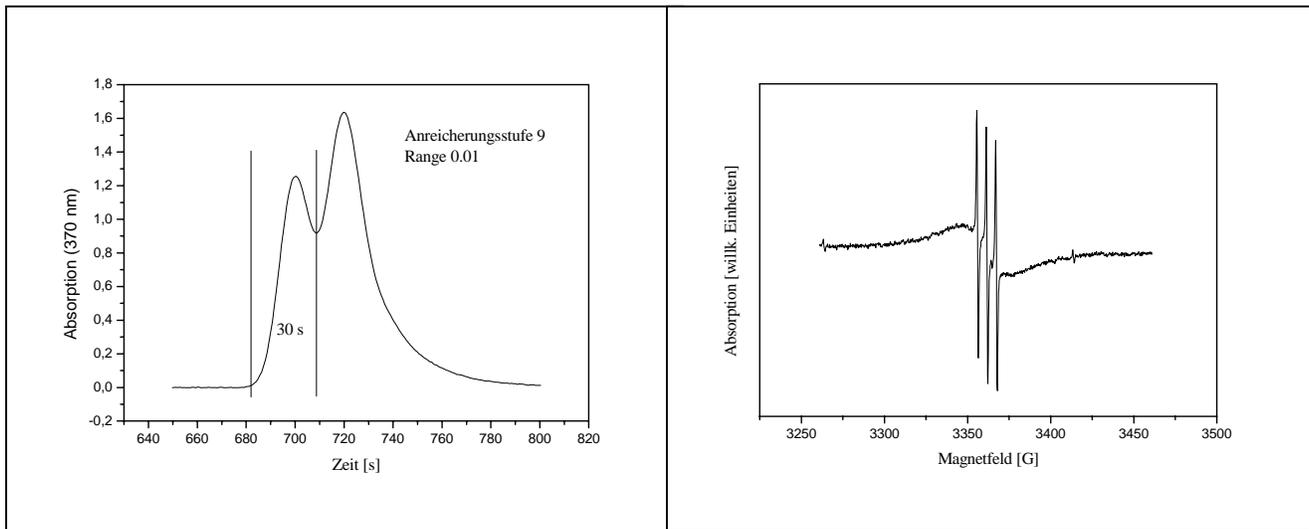
**Abb. 6.8:** Insgesamt 10 mg einer N@C<sub>60</sub> (1 mol%) Probe in 9 Aufgaben.



**Abb. 6.9:** Gegenüberstellung der Chromatogramme und der EPR-Spektren von  $C_{60}N@C_{60}$  in den Anreicherungsstufen 3, 4 und 5.



**Abb. 6.10:** Gegenüberstellung der Chromatogramme und der EPR-Spektren von  $C_{60}/N@C_{60}$  in den Anreicherungsstufen 6, 7 und 8.



**Abb. 6.11:** Gegenüberstellung des Chromatogramms und des EPR-Spektrums von  $C_{60}/N@C_{60}$  in der neunten Anreicherungsstufe.

Nach Tab. 6.1 sollte in der hier als Anreicherungsstufe 7 bezeichneten Probe etwa 50 mol%  $N@C_{60}$  enthalten sein. Bei gleichen optischen Eigenschaften sollte das Chromatogramm zwei Peaks zeigen, die ein ähnliches Maximum haben. Ein solches Bild zeigt die Anreicherungsstufe 9, die nach Tabelle 6.1 schon 94 mol%  $N@C_{60}$  enthalten sollte. Daraus folgt, daß entweder die optischen Eigenschaften von  $C_{60}$  und  $N@C_{60}$  unterschiedlich sind, oder das  $N@C_{60}$  durch Zersetzung oder Polymerisation aus dem Gemisch entfernt wird. Wenn letzteres zutrifft, sollten die Peakflächen der Chromatogramme schneller abnehmen als nach Tabelle 6.1 erwartet. Die erwarteten Flächen können aus der Eichkurve und den Mengen an abgereichertem  $C_{60}$  bestimmt werden (vgl. Tabelle 6.1). Dabei muß auch der Verlust an  $C_{60}$  und  $N@C_{60}$  durch die Probenentnahme (für die EPR-Spektren) mit berücksichtigt werden.

**Tab. 6.2:** Die Bestimmung der Gesamtmenge an Fulleren  $C_{60}/N@C_{60}$  und der Vergleich mit der zu erwartenden (vgl. Tab. 6.1) Menge an  $C_{60}/N@C_{60}$ .

Stufe	Range (HPLC, vgl. Abb. 6.9-11)	Fläche des Chromatogramms	korrigierte Fläche des Chromatogramms (Range 0.5)	Massenverlust durch Probenentnahme $C_{60}/N@C_{60}$ mg	Fläche	Erwartete Fläche
4	0.5	70.84	72.5	0.95	42.8	
5	0.2	65.46	26.2	0.37	17.1	29.7
6	0.1	55.22	11.0	0.13	5.9	12.6
7	0.05	49.5	4.9	0.52	1.64	6.7
8	0.02	91.59	3.6	0.014	0.45	5.1
9	0.01	58.94	1.2			4.6

Nach Tabelle 6.2 ist die erwartete Fläche etwa 4x größer als die beobachtete. Dies ist ein erster Hinweis darauf, daß (gleiche optische Eigenschaften vorausgesetzt) ein Teil des N@C<sub>60</sub> verloren gegangen ist.

Der Verlust an N@C<sub>60</sub> läßt sich auch anhand der Spinkonzentration feststellen. Die Spinkonzentration kann durch den Vergleich mit einem Spinstandard ermittelt werden. Als Spinstandard wurde eine N@C<sub>60</sub>-Probe mit 1 mol% Gehalt und eine Manganoxid-Probe (MnO) verwendet. Die EPR-Spektren sind mit verschiedenen Parametern gemessen worden. Bevor die Flächen der integrierten EPR-Spektren miteinander verglichen werden können, müssen diese auf einheitlich Meßparameter umgerechnet werden. Diese einheitlichen Meßparameter sind willkürlich gewählt (Standard).

**Tab. 6.3:** Bestimmung der Anzahl paramagnetischer Teilchen mit zwei Standardproben. Die Abkürzungen stehen für Modulationsamplitude (MA), Receiver Gain (RG), Conversion Time (CT), Microwavepower (MP). Die Flächen der integrierten c.w.-EPR-Signale werden auf einheitliche Meßparameter korrigiert. Bei dem Vergleich mit Manganoxid (MnO) muß aufgrund des MnO-Gesamtspins von  $S = 5/2$  und den Gesamtspin des Stickstoffs von  $S = 3/2$  ein Faktor 3/5 beachtet werden.

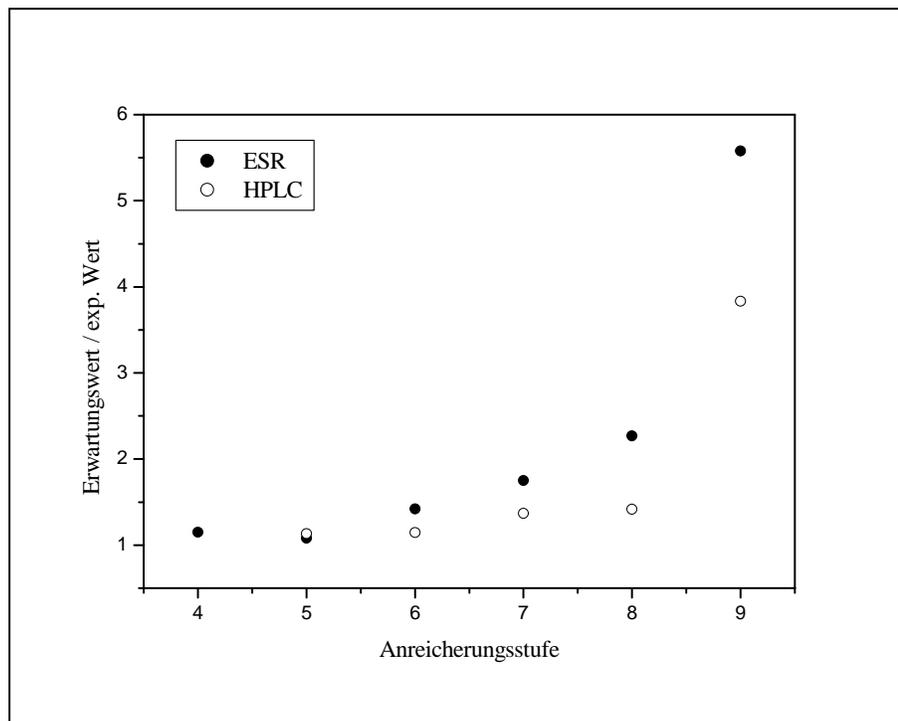
Probe	MA	RG	CT	MP	sweep	Fläche	korr. Fläche	par. Teilchen	N@C <sub>60</sub> best. Teilchen	MnO best. Teilchen
Standard	1	5E+05	163.84	1	1000					
N@C <sub>60</sub>	0.98	1E+03	163.84	1	200	1.84E+06	1.88E+08	1.84E+16		1.71E+16
MnO	0.98	1E+03	163.4	1	5000	1.57E+08	4.02E+11	6.10E+19	3.94E+19	
Stufe 4	0.49	5E+04	1310	0.1	200	3.22E+07	5.19E+07		5.07E+15	4.72E+15
Stufe 5	0.49	5E+04	1310	0.1	200	3.42E+07	5.51E+07		5.39E+15	5.01E+15
Stufe 6	0.98	5E+05	1310	1	200	1.34E+09	3.43E+07		3.36E+15	3.12E+15
Stufe 7	0.98	5E+05	1310	1	200	1.18E+09	3.00E+07		2.94E+15	2.73E+15
Stufe 8	0.98	5E+05	1310	1	200	2.83E+08	7.22E+06		7.06E+14	6.57E+14
Stufe 9	0.98	5E+05	1310	1	200	1.28E+10	3.26E+08		6.94E+14	6.45E+14

Tab. 6.1 liefert die Zahl der erwarteten N@C<sub>60</sub>-Moleküle. Diese können dann mit den experimentell bestimmten Daten aus Tabelle 6.3 verglichen werden. Die Standard-Probe ist hierbei die Manganoxid-Probe. Der Vergleich zeigt ebenfalls ein Verlust des N@C<sub>60</sub> um den Faktor 5.

**Tab. 6.4:** Vergleich der erwarteten Anzahl an N@C<sub>60</sub>-Molekülen mit der Anzahl der experimentell beobachteten N@C<sub>60</sub>-Molekülen.

Stufe	mol N@C60	erwartete Teilchen	Beobachtete Teilchen
4	9.00E-09	5.42E+15	4.72E+15
5	8.95E-09	5.39E+15	5.01E+15
6	7.36E-09	4.43E+15	3.12E+15
7	7.95E-09	4.79E+15	2.73E+15
8	2.47E-09	1.49E+15	6.57E+14
9	5.98E-09	3.60E+15	6.45E+14

Im Folgenden sind die Daten aus den EPR-Messungen und den Chromatogrammen grafisch dargestellt. Hierbei sind die einzelnen Anreicherungsstufen gegen den Quotienten aus erwartetem zum beobachteten Wert aufgetragen.



**Abb. 6.12:** Auftragung des Quotienten aus dem erwarteten gegen die beobachteten EPR-Signale (vgl. Tab. 6.4) bzw. HPLC-Flächen (vgl. Tab. 6.2). Für beide Auswertungen findet man einen stetigen Verlust an N@C<sub>60</sub> von Anreicherungsstufe zu Anreicherungsstufe.

In beiden Fällen läßt sich die Abnahme des N@C<sub>60</sub>-Anteils beobachten. Dadurch läßt sich durch die zwei unterschiedlichen Auswertungsverfahren bestätigen, daß eine Verlust an N@C<sub>60</sub> stattfindet. Das Entfernen von C<sub>60</sub>-Molekülen führt ab der hier als 6. Anreicherungsstufe bezeichneten Probe zu einer Abnahme des N@C<sub>60</sub>-Anteils. Bei der 6. Anreicherungsstufe sind zum ersten mal die schmalen Linien in dem EPR-Spektrum zu sehen. Außerdem lassen sich die direkt benachbarten N@C<sub>60</sub>-Moleküle an der Dipol-Dipol-Kopplung mit 52 MHz (18.5 G) beobachten.

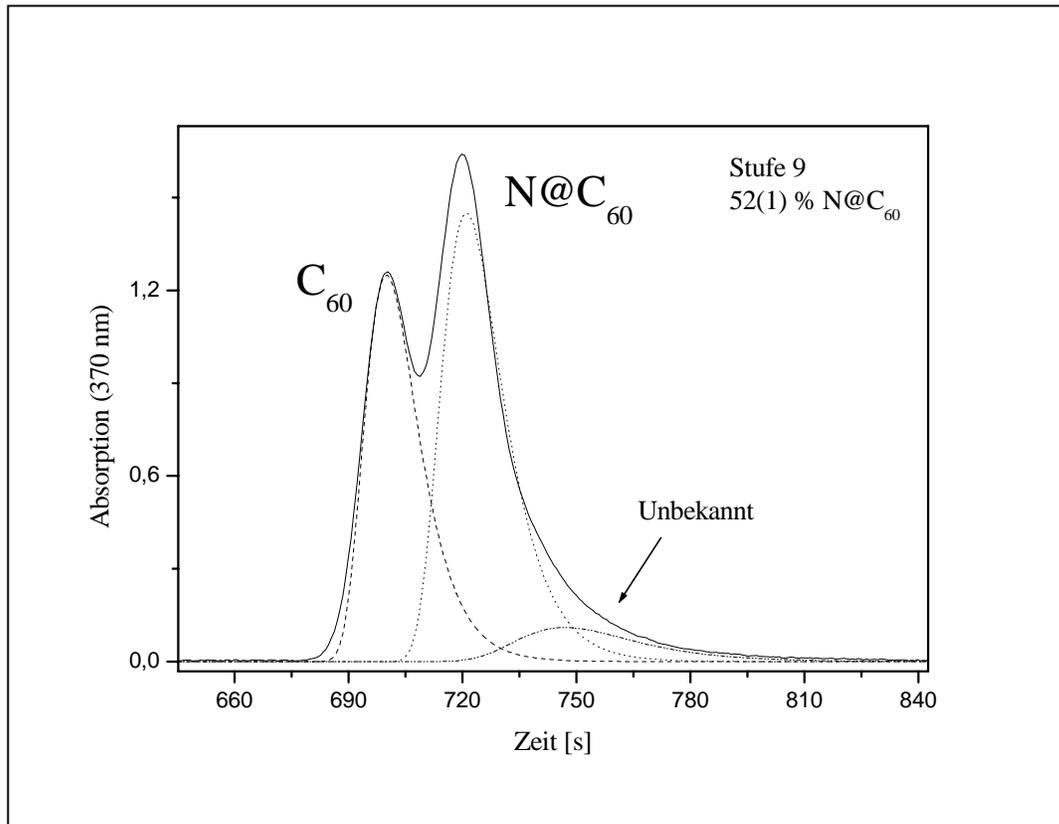
Die C<sub>60</sub>/N@C<sub>60</sub>-Peaks Überlagern sich in den Chromatogrammen. Durch eine Anpassung der Chromatogramme lassen sich die Anteile an C<sub>60</sub>, N@C<sub>60</sub> und einem unbekanntem Peak bestimmen. Dieser unbekanntem Peak ist schon bei dem Peakrecycling-Verfahren aufgefallen (vgl. Abb. 6.6)

Die Chromatogramme lassen sich mit folgender Gleichung anpassen.

$$y = A \exp(-\exp(-z) - z + 1)$$

$$z = (x - xc) / w$$

Hierbei ist  $A$  die Größe,  $xc$  der Offset und  $w$  die Linienbreite des Signals.



**Abb. 6.13:** Das Chromatogramm der 9. Anreicherungsstufe zeigt  $C_{60}$  (39.7 mol%),  $N@C_{60}$  (52.7 mol%) und einer unbekannten Substanz (7.6 mol%).

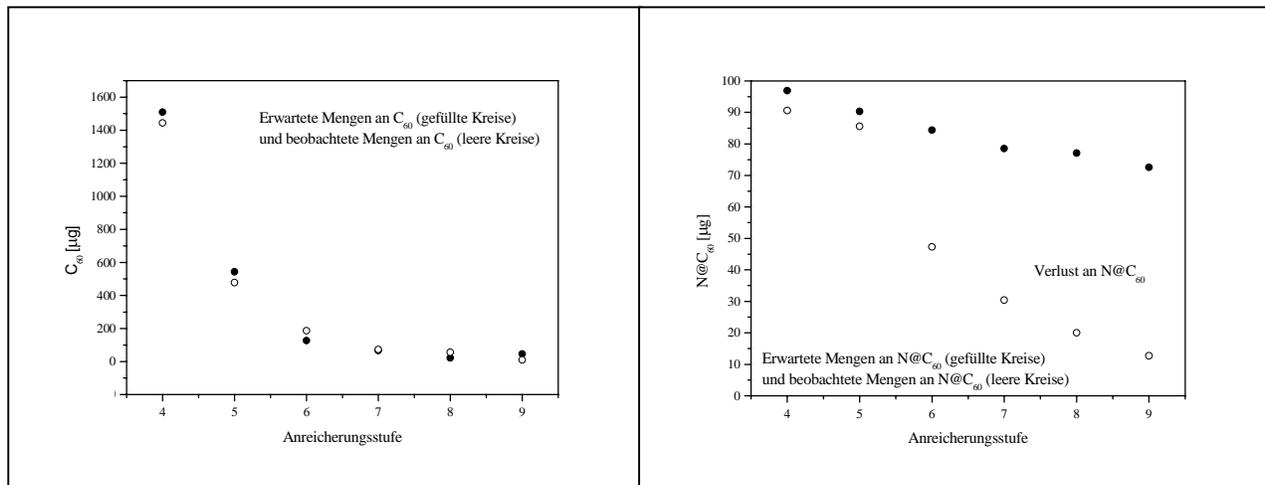
Das exemplarische Chromatogramm der 9. Stufe zeigt den  $C_{60}$ ,  $N@C_{60}$  – Peak und eine dritte unbekannte Substanz. Aus den Flächen der angepaßten Peaks läßt sich die Konzentration von  $N@C_{60}$  bestimmen. In diesem Fall liegt die Konzentration bei 52(1) mol%. Aus der Simulation läßt sich die unbekannte Substanz mit 7.6 mol% bestimmen. Hierbei wird angenommen, daß die optischen Absorptionseigenschaften dem des  $C_{60}$  identisch sind. Eine mögliche Interpretation dieser unbekannten Substanz wäre das  $N_2@C_{60}$  [4, 64]. Allerdings widersprechen die Nachfolgenden Beobachtungen dieser Annahme. Zum einen entsteht diese Substanz während des Anreicherns und zum zweiten zeigt das UV/Vis-Spektrum keinen Unterschied zu dem des  $C_{60}$ -Moleküls (Abb. 6.20).

Die Auswertung der Chromatogramme liefert für die einzelnen Anreicherungsstufen folgende Konzentrationen.

**Tab. 6.5:** Aus den Chromatogrammen bestimmte Konzentrationen von N@C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub> und einer unbekanntem Substanz (hier wird das gleiche optische Verhalten wie bei C<sub>60</sub> angenommen).

Anreicherungsstufe	C <sub>60</sub> [mol%]	N@C <sub>60</sub> [mol%]	Unbekannte Substanz [mol%]
4	94.2	5.8	
5	85.0	14.9	
6	79.0	19.7	1.3
7	69.4	28.5	2.2
8	72.3	25.4	2.3
9	39.7	52.7	7.6

Wenn die erwarteten N@C<sub>60</sub> und C<sub>60</sub> Mengen aufgetragen werden zeigt sich, daß ein Verlust an N@C<sub>60</sub> auftritt während C<sub>60</sub> den erwarteten Werten entspricht.

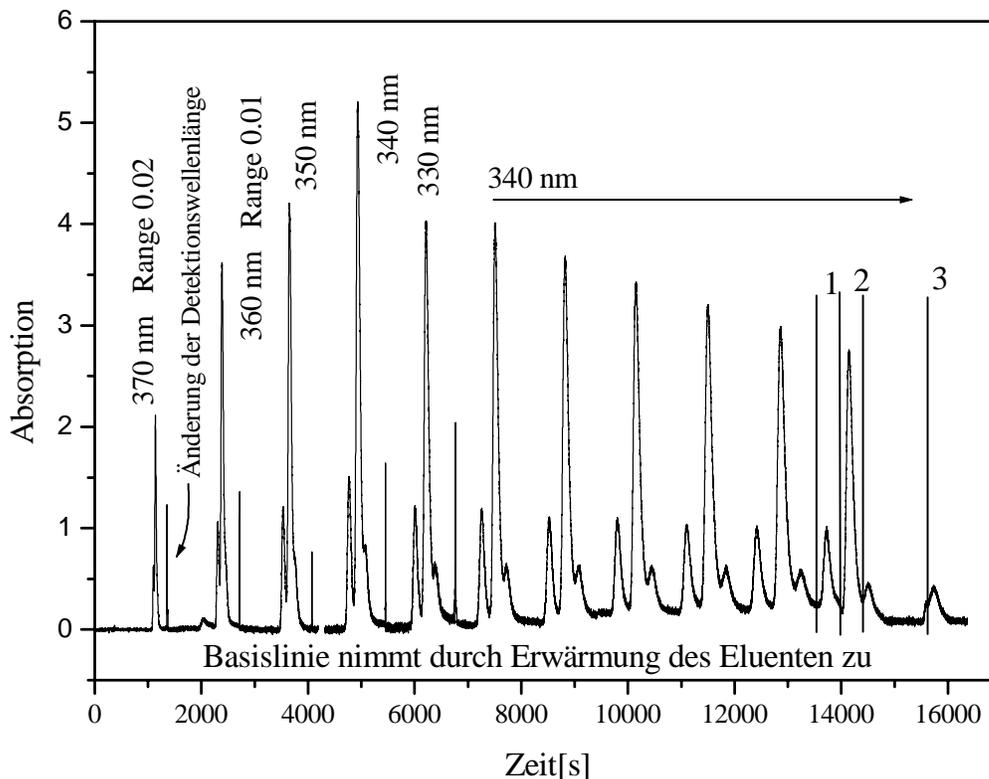


**Abb. 6.14:** Links ist die Menge an C<sub>60</sub> während der einzelnen Anreicherungsstufen dargestellt. Die experimentellen Werte stimmen mit den erwarteten Werten überein. Rechts ist der Verlust an N@C<sub>60</sub> deutlich zu erkennen. Die abnehmende erwartete Menge an N@C<sub>60</sub> erklärt sich durch die Probenentnahme für die EPR-Spektren.

Die Abnahme der erwarteten N@C<sub>60</sub>-Menge kommt durch die Probenentnahme in jeder Anreicherungsstufe zustande. Die etwas kleineren beobachteten N@C<sub>60</sub>-Mengen in den Anreicherungsstufen 4 und 5 zeigen, daß es sich bei der Ausgangssubstanz um eine etwa 0,9 mol% Probe und nicht um eine 1 mol% Probe handelt. In den Anreicherungsstufen 4 und 5 verhält sich die Abnahme der N@C<sub>60</sub> – Menge wie erwartet. Ab der 6. Anreicherungsstufe beginnt eine Abnahme der N@C<sub>60</sub>-Menge in jeder weiteren Anreicherungsstufe. Da die Abreicherung der C<sub>60</sub>-Fullerene mit den erwarteten Werten übereinstimmt, ist der Verlust an

N@C<sub>60</sub> nicht auf experimentelle Fehler zurückzuführen. Dies sind z.B. Verluste in Glaskolben oder Aufgabespritzen.

Die weitere Anreicherung erfolgt nun durch Peakrecycling. Hierbei wird die Probe (9. Anreicherungsstufe) auf die semipräparative Buckyprep-Säule (10x250mm) aufgegeben und der Eluent anschließend im Kreis gepumpt. Der Eluent ist eine Mischung aus Toluol und Hexan im Mischungsverhältnis 80/20 vol(Toluol)/vol(Hexan) mit einem Brechungsindex von  $n_{20D} = 1.472$ . Der Fluß ist auf 3 ml/min eingestellt. Im Folgenden ist zunächst eine Übersicht über das Peakrecycling dargestellt. Die Detektionswellenlänge wird bei jedem Durchlauf variiert, um die optischen Eigenschaften in dem Bereich von 370 nm bis 330 nm zu testen. Wie das Experiment zeigt, sind die optischen Eigenschaften in diesem Bereich identisch. Wären sie unterschiedlich, sollten die relativen Maxima des C<sub>60</sub>-Peaks und des N@C<sub>60</sub>-Peaks je nach Wellenlänge unterschiedlich sein. Durch Reibung der Kolben im Pumpkopf erwärmt sich allmählich der Eluent. Dies führt zu einer stetig steigenden Basislinie. Bei der Entnahme der Fraktionen muß zwangsläufig neuer kälterer Eluent zugegeben werden, was die Basislinie wieder auf ihren ursprünglichen Wert zurückfallen läßt.



**Abb. 6.15:** Peakrecycling der 9. Anreicherungsstufe. Der Eluent ist eine Mischung aus Toluol und Hexan im Mischungsverhältnis 80/20 vol(Toluol)/vol(Hexan). Die Detektionswellenlänge ist 370 nm. Nach 11 Durchläufen werden Fraktion 1 (C<sub>60</sub>), Fraktion 2 (N@C<sub>60</sub>) und Fraktion 3 (unbekannte Substanz und N@C<sub>60</sub>) gesammelt.

Während des 11. Durchlaufs werden die C<sub>60</sub>-Fraktion und die N@C<sub>60</sub>-Fraktion gesammelt. Die unbekannte Substanz bleibt für einen Durchlauf noch auf der Säule. Anschließend wird auch die unbekannte Substanz geschnitten. Die Trennung von N@C<sub>60</sub> und der unbekannten Substanz ist nicht vollständig.

Tab. 6.6: Auswertung des 11. Durchlaufs (Abb. 6.15)

	Mol%	Masse [µg]
Gesamtgewicht		18.9
C <sub>60</sub>	22.1	4.2
N@C <sub>60</sub>	68.0	13.8
Unbekannte Substanz	9.9	1.1

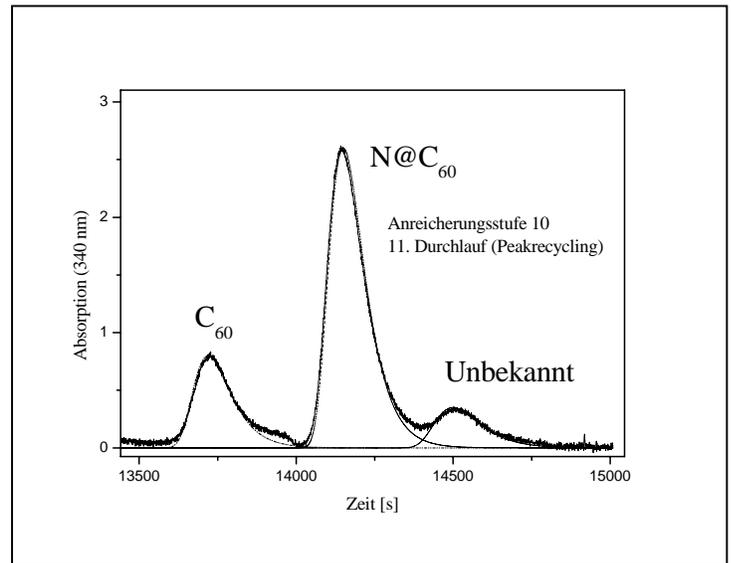


Abb. 6.16: Vergrößerte Darstellung des 11. Durchlaufs (Abb. 6.15) und Anpassung der Peaks zur Bestimmung der Konzentration der drei Fraktionen.

Während der 11 Durchläufe ist keine Abnahme des N@C<sub>60</sub>-Signals zu beobachten. Die unbekannte Substanz lässt sich nicht vollständig von N@C<sub>60</sub> trennen. Aus der Simulation erhält man die Zusammensetzung des Gemisches.

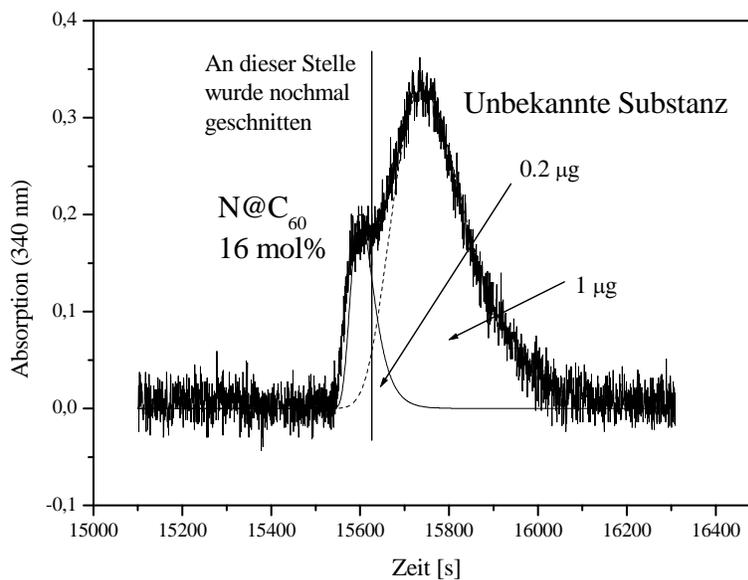


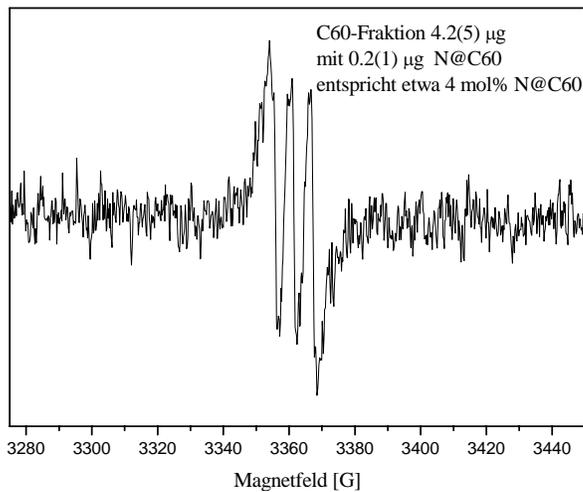
Abb. 6.17: Vergrößerte Darstellung des 12. Durchlaufs (vgl. Abb. 6.15). Der N@C<sub>60</sub>-Peak lässt sich nicht vollständig von der unbekannten Substanz abtrennen.

Von den Fraktionen C<sub>60</sub>, N@C<sub>60</sub> und der unbekannt Substanz werden UV/Vis-Spektren und EPR-Spektren aufgenommen. Für die Bestimmung der Spinkonzentration werden N@C<sub>60</sub> (1 mol%) und Manganoxid (MnO) als Referenz verwendet.

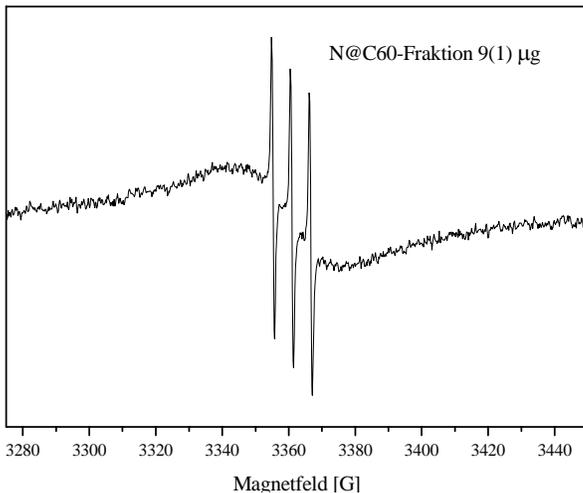
**Tab. 6.6:** Bestimmung der Anzahl paramagnetischer Teilchen mit zwei Standardproben. Die Abkürzungen stehen für Modulationsamplitude (MA), Receiver Gain (RG), Conversion Time (CT), Microwavepower (MP). Die Flächen der integrierten c.w.-EPR-Signale werden auf einheitliche Meßparameter korrigiert. Bei dem Vergleich mit Manganoxid (MnO) muß aufgrund des MnO-Gesamtspins von  $S = 5/2$  und den Gesamtspin des Stickstoffs von  $S = 3/2$  ein Faktor  $3/5$  beachtet werden. „Unb.“ steht für die unbekannt Substanz.

	MA [G]	RG	CT [ms]	MP [mW]	Sweep [G]	Fläche	Korrigierte Fläche	Paramagnetische Teilchen	N@C <sub>60</sub> Bestimmte Anzahl Spins	MnO
Standard	1	5E+05	163.84	1	1000					
N@C <sub>60</sub>	0.98	1E+03	163.84	1	200	1.84E+06	1.88E+08	1.84E+16		1.71E+16
MnO	0.98	1E+03	163.4	1	5000	1.57E+08	4.02E+11	6.10E+19	3.94E+19	3.66E+19
80%	0.98	1E+05	163.84	1	200	7.62E+07	7.77E+07		7.61E+15	7.07E+15
80%	4.91	5E+04	163.84	1	200	1.95E+08	7.94E+07		7.77E+15	7.22E+15
80%	9.8	5E+04	163.84	1	200	3.89E+08	7.93E+07		7.76E+15	7.22E+15
C <sub>60</sub>	0.98	1E+05	163.84	1	200	1.92E+06	1.95E+06		1.91E+14	1.78E+14
	0.98	1E+05	163.84	1	30	9.42E+06	1.44E+06		1.41E+14	1.31E+14
Unb.	0.98	1E+05	163.84	1	200	1.14E+07	1.17E+07		1.14E+15	1.06E+15
Unb.	9.8	5E+04	163.84	1	200	5.98E+07	1.22E+07		1.19E+15	1.11E+15

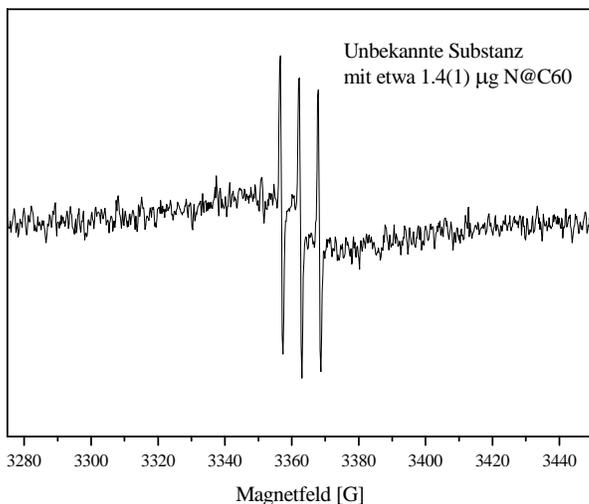
Etwa 0.2 µg N@C<sub>60</sub> befinden sich in der C<sub>60</sub>-Fraktion mit etwa 4 µg (Tab. 6.6). Die N@C<sub>60</sub>-Menge wurde über die EPR-Messung und die C<sub>60</sub>-Menge chromatographisch bestimmt. Das EPR-Spektrum der C<sub>60</sub>-Fraktion (Abb. 6.18a) zeigt aufgrund der diamagnetischen Verdünnung mit C<sub>60</sub> entsprechend schmale Linienbreiten. Die N@C<sub>60</sub>-Fraktion (Abb. 6.18b) kann mit etwa 9(1) µg über die EPR-Messung bestimmt werden und entspricht relativ gut dem aus dem Chromatogramm bestimmten Wert von 14(1) µg. Die unbekannt Substanz kann entweder diamagnetisch oder paramagnetisch sein. Das EPR-Spektrum hat eine Linienbreite von  $\Delta B_{pp} = 24$  G. Diese Linienbreite läßt mit den nachfolgenden Betrachtungen der Linienbreite und Konzentration an N@C<sub>60</sub> auf eine N@C<sub>60</sub>-Konzentration von etwa 50(10) mol% schließen. Aus dem Chromatogramm können weniger als 0.2 µg N@C<sub>60</sub> in etwa 1 µg unbekannter Substanz bestimmt werden. Dies müßte jedoch zu deutlich schmälere Linien im EPR-Spektrum führen. Dies wird jedoch nicht beobachtet. Die abfallende Flanke des N@C<sub>60</sub>-Peaks (Abb. 6.17) ist demnach wesentlich flacher als Aufgetragen. Aufgrund des EPR-Spektrums müßte die unbekannt Substanz diamagnetisch sein. Wegen der Ähnlichkeit des UV/Vis-Spektrums (Abb. 6.19) der unbekannt Substanz zu dem C<sub>60</sub>-UV/Vis-Spektrum handelt es sich offenbar um ein Fullerenderivat. Dies wird auch dadurch unterstützt, daß sich dieses Derivat immer wieder nachbildet sobald das N@C<sub>60</sub> chromatographiert wird (vgl. Abb. 6.22).



**Abb. 6.18a:** EPR-Spektrum der  $C_{60}$ -Fraktion (vgl. Abb. 6.16). Durch verschleppen auf der Buckyprep-Säule ist teilweise  $N@C_{60}$  in die 1. Fraktion zu finden. Da mehr  $C_{60}$  als  $N@C_{60}$  in dieser Fraktion zu finden ist, sind die EPR-Linien relativ schmal. Sie sind nicht so sehr durch die Dipol-Dipol- Wechselwirkung verbreitert.

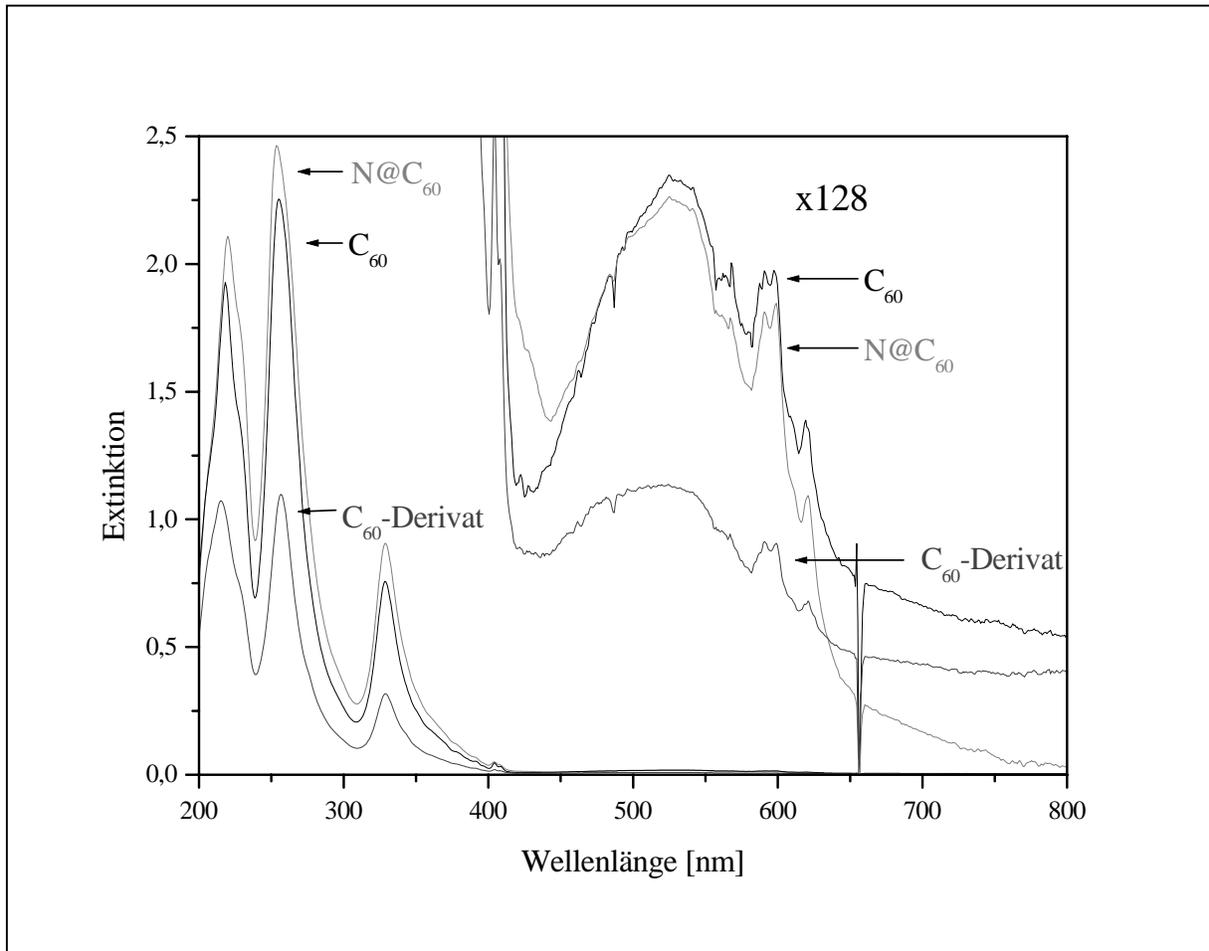


**Abb. 6.18b:** EPR-Spektrum der  $N@C_{60}$ -Fraktion (vgl. Abb. 6.16). Die Linienbreite ist  $\Delta B_{pp} = 32(1)$  G.



**Abb. 6.18c:** EPR-Spektrum der 3. Fraktion (vgl. Abb. 6.17). Die Linienbreite  $\Delta B_{pp} = 24(1)$  G ist nicht ganz so breit wie in der  $N@C_{60}$ -Fraktion. Wenn die unbekannte Substanz ein Fullerenderivat ist, sollte dieses diamagnetisch sein. Durch Verschleppen auf der Buckyprep-Säule sind, gemessen an der Linienbreite, etwa 50 mol%  $N@C_{60}$  in dieser Festkörperprobe. Dies paßt auch besser zu der mit EPR bestimmten Substanzmenge an  $N@C_{60}$  als zu der chromatographisch bestimmten Menge (vgl. Abb. 6.17)

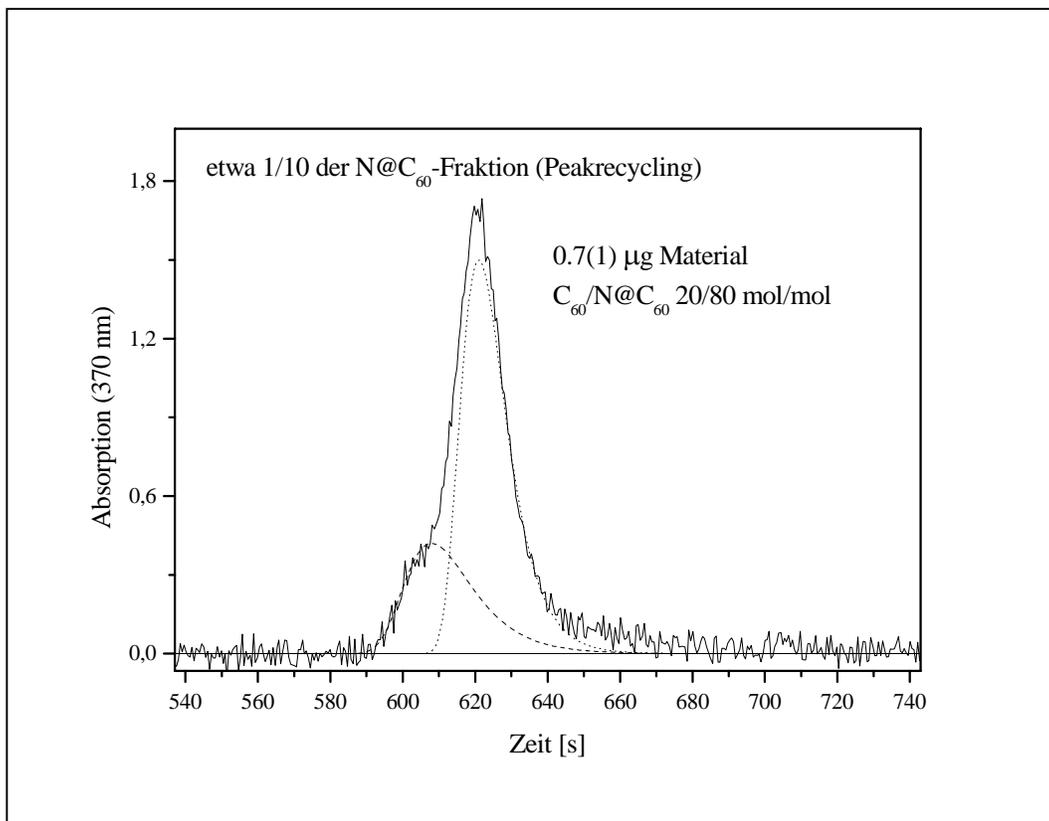
Für die optischen Spektren wird eine Küvette mit 500  $\mu\text{L}$  Volumen und 1 cm Weglänge aus Suprasil-Glas verwendet. Das Lösungsmittel n-Hexan ist in dem gesamten Wellenlängenbereich (200 – 1000 nm) durchlässig. Die angesetzte  $C_{60}$ -Lösung zum Vergleich der Spektren ist  $2.5(1)\times 10^{-5}$  M. Bei gleichen optischen Eigenschaften von  $C_{60}$  und  $N@C_{60}$  entspricht diese Konzentration der verwendeten  $N@C_{60}$ -Lösung, deren Konzentration über einen Spinstandard bestimmt wurde.



**Abb. 6.19:** UV/Vis-Spektren von  $C_{60}$  ( $2.5(1)\times 10^{-5}$  M),  $N@C_{60}$  und dem  $C_{60}$ -Derivat. Die Spektren sind auf einem Specord S10 (Zeiss)-Spektrometer mit Photodiodenarray gemessen worden. Die Proben sind in n-Hexan gelöst. Die verwendete Küvette aus Suprasil-Glas hat eine Weglänge von 1 cm.

Das optische  $N@C_{60}$  – Spektrum zeigt keine signifikanten Unterschiede zu dem  $C_{60}$ -Spektrum. Auch die bei 345 und 520 nm erwarteten Stickstoff-Übergänge [66] sind nicht zu erkennen. Auch das Spektrum des Fullerenderivats zeigt keine signifikanten Unterschiede zu  $C_{60}$  oder  $N@C_{60}$ . Dabei ist zu beachten, daß es sich um eine Mischung aus  $N@C_{60}$  und dem Fullerenderivat handelt.

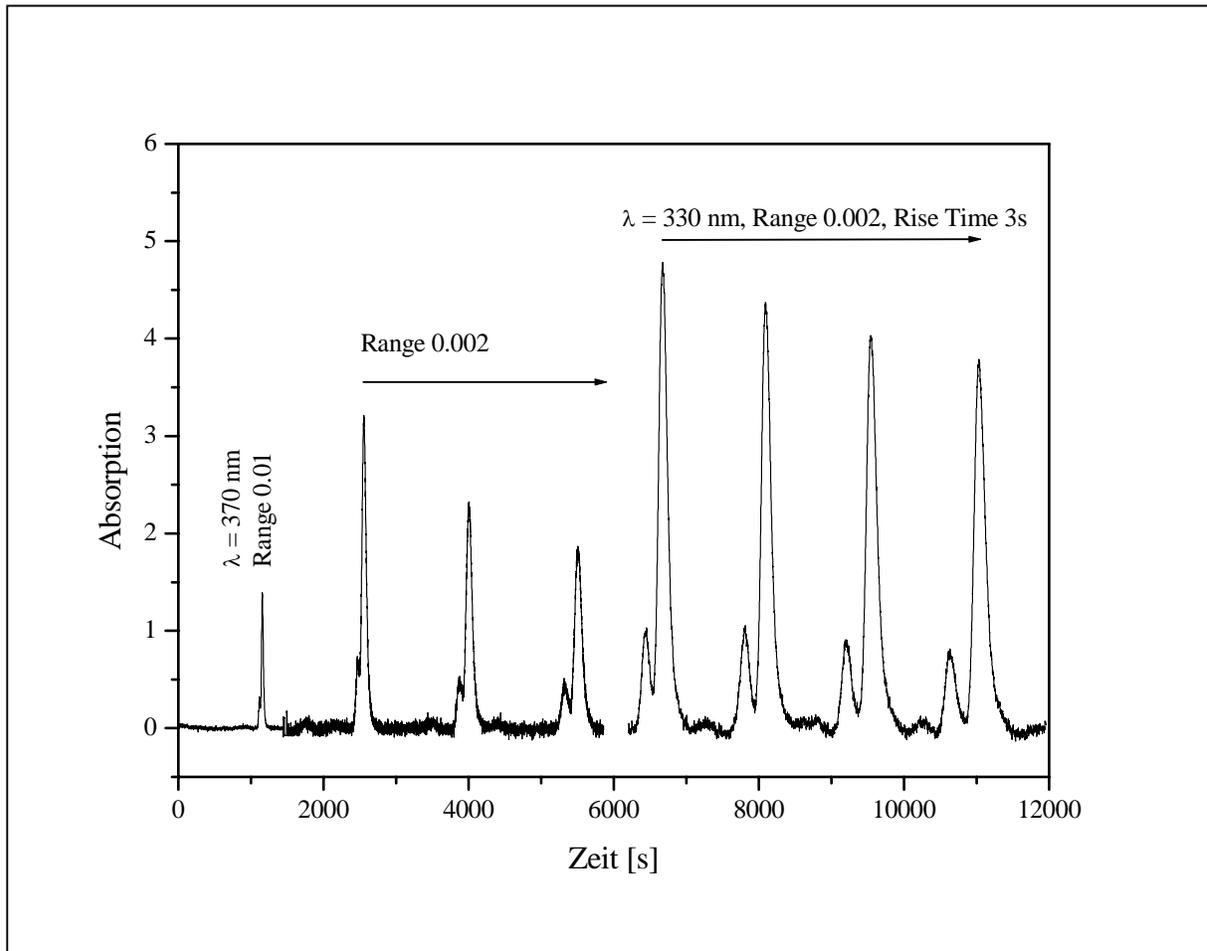
Wenn die N@C<sub>60</sub>-Reinsubstanz (vgl. Abb. 6.16) auf der Buckyprep-Säule chromatographiert wird, läßt sich neben der Abnahme der N@C<sub>60</sub>-Menge erneut ein C<sub>60</sub>-Peak feststellen. Die Menge an C<sub>60</sub> ist zu groß als das dies durch Verschleppen auf dem Säulenmaterial erklärt werden könnte. Auch wenn das N@C<sub>60</sub>-Material durch Peakrecycling wieder extrahiert wird und dieses erneut auf die Buckyprep-Säule aufgegeben wird beobachtet man wieder die Abnahme des N@C<sub>60</sub>-Anteils während C<sub>60</sub> teilweise wieder entsteht.



**Abb. 6.20:** Etwa 1/10 der N@C<sub>60</sub>-Fraktion (vgl. Abb. 6.16) erneut auf der Buckyprep-Säule aufgegeben. (Lösungsmittel: Toluol). Anstatt eines N@C<sub>60</sub>-Peaks erhält man wieder eine Mischung aus C<sub>60</sub> und N@C<sub>60</sub>. Aufgrund der großen Menge an C<sub>60</sub> und der Beobachtung, daß N@C<sub>60</sub> abgebaut wird scheint das C<sub>60</sub> aus dem N@C<sub>60</sub> durch Verlust des Stickstoffatoms entstanden zu sein.

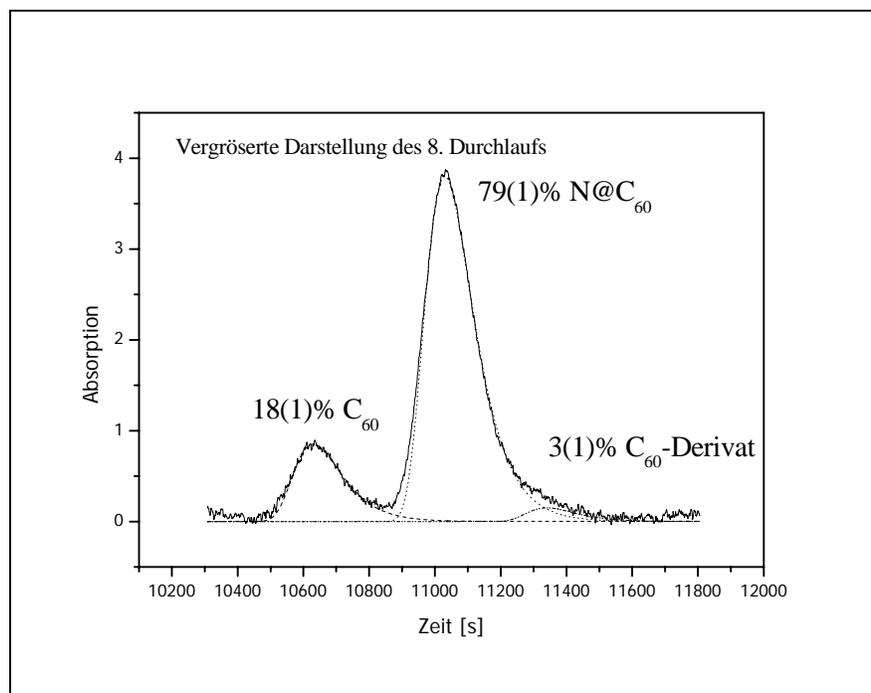
Da nur bei dem N@C<sub>60</sub> während der Anreicherung ein Verlust zu beobachten ist (vgl. Abb. 6.14), scheint das C<sub>60</sub>-Molekül aus dem N@C<sub>60</sub>-Molekül durch den Verlust des Stickstoffatoms zu entstehen. Wie diese Reaktion aussieht ist unklar. Es könnte wieder eine Reaktion an der Edelstahlfrütte der Buckyprep-Säule sein, wie sie in Kapitel 4.3.1 angesprochen wurde.

Nochmaliges Peakrecycling der N@C<sub>60</sub>-Fraktion (vgl. Abb. 6.16) zeigt ein fast identisches Bild wie bei dem ersten Peakrecycling (vgl. Abb. 6.15). Die Bedingungen des Peakrecyclings sind identisch. Das Lösungsmittel, die Aufgabespritzen und Gefäße wurden vorher auf Kontamination mit C<sub>60</sub> überprüft. Die eingesetzte Substanzmenge ist etwa 6 µg. Für ein besseres Signal/Rauschen-Verhältnis sind die letzten drei Durchläufe mit der Wellenlänge von 330 nm detektiert worden.



**Abb. 6.21:** Erneutes Peakrecycling der N@C<sub>60</sub>-Fraktion (vgl. Abb. 6.16) ergibt ein fast identisches Bild wie bei dem ersten Peakrecycling (Abb. 6.15).

In Abb. 6.22 ist der achte Durchlauf noch mal vergrößert dargestellt. Neben dem neu entstandenen C<sub>60</sub> ist wieder der C<sub>60</sub>-Derivat-Peak zu erkennen. Die Zersetzungsreaktion des N@C<sub>60</sub> führt demnach zu einer Neubildung von C<sub>60</sub> aber auch in wesentlich geringeren Mengen zu einem C<sub>60</sub>-Derivat.



**Abb. 6.22:** Vergrößerte Darstellung des achten Durchlaufs der  $N@C_{60}$ -Probe (vgl. Abb. 6.20). Durch Anpassung des Chromatogramms lassen sich etwa 18(1) mol%  $C_{60}$ , 79(1) mol%  $N@C_{60}$  und 3(1) mol%  $C_{60}$ -Derivat bestimmen.

Durch Anpassung des Chromatogramms lassen sich etwa 18(1) mol%  $C_{60}$ , 79(1) mol%  $N@C_{60}$  und 3(1) mol%  $C_{60}$ -Derivat bestimmen.

### 6.3 Zusammenfassung

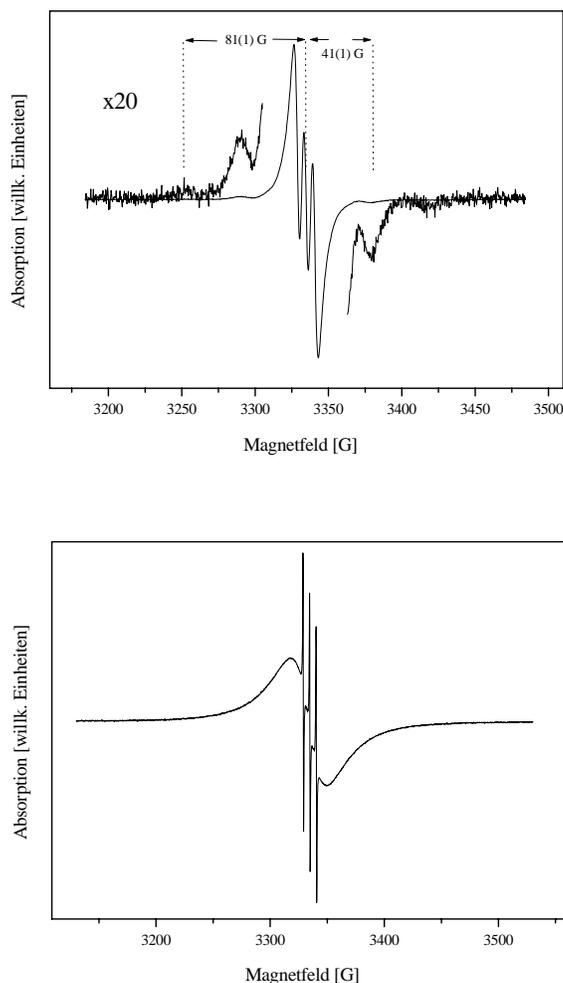
Die Anreicherung von  $N@C_{60}$ , beginnend bei 0.008 mol%, ist problemlos bis 10 mol% möglich. Die Extinktionskoeffizienten von  $C_{60}$  und  $N@C_{60}$  können als identisch angesehen werden. So lassen sich die Mengen an  $N@C_{60}$  über eine Eichung mit  $C_{60}$  chromatographisch bestimmen. Ab 10 mol% ist die Wahrscheinlichkeit, daß zwei  $N@C_{60}$ -Moleküle direkt benachbart sind, sehr hoch. Die direkt benachbarten  $N@C_{60}$ -Moleküle koppeln über eine Dipol-Dipol-Kopplung mit 52 MHz, die sich aus dem Abstand der Stickstoffatome benachbarter  $N@C_{60}$ -Moleküle von 10 Å berechnen läßt. Ab 10 mol% beobachtet man in jedem weiteren Anreicherungsschritt eine deutliche Abnahme der  $N@C_{60}$ -Menge gegenüber den erwarteten  $N@C_{60}$ -Mengen. Durch weitere schrittweise Anreicherung erreicht man maximal etwa 80 mol% an  $N@C_{60}$ . Mit dem anschließenden Peakrecycling-Verfahren lassen sich  $C_{60}$ ,  $N@C_{60}$  sowie das  $C_{60}$ -Derivat nahezu vollständig voneinander trennen. Die UV/Vis-Spektren der drei Fraktionen unterscheiden sich nicht. Das endohedrale Stickstoffatom verändert die elektronische Struktur des  $C_{60}$ -Fullerenkäfigs nicht. Die Atomorbitale des Stickstoffatoms überlappen nicht mit den

Molekülorbitalen des C<sub>60</sub>-Fullerenkäfigs. Somit stellt das C<sub>60</sub>-Molekül eine ideale Falle für das Stickstoffatom dar.

Das EPR-Spektrum der C<sub>60</sub>-Fraktion aus dem Peakrecycling-Verfahren enthält noch etwas N@C<sub>60</sub>, das durch die Verschleppung auf der Buckyprep-Säule in diese Fraktion zu erklären ist. Die EPR-Linien sind entsprechend schmal, da das N@C<sub>60</sub> durch die wesentlich größere Menge an C<sub>60</sub> diamagnetisch verdünnt vorliegt. Die N@C<sub>60</sub>-Reinsubstanz hat eine EPR-Linienbreite von  $\Delta B_{pp} = 32(1)$  G. Die Fraktion des C<sub>60</sub>-Derivats hat eine EPR-Linienbreite von  $\Delta B_{pp} = 24(1)$  G. Da es sich bei dieser Fraktion um eine Mischung aus N@C<sub>60</sub> und einem C<sub>60</sub>-Derivat handelt, läßt sich aus der kleineren Linienbreite schließen, daß das C<sub>60</sub>-Derivat diamagnetisch ist. Die Vermutung, daß es sich bei dem Derivat um das N<sub>2</sub>@C<sub>60</sub> handeln könnte, kann ausgeschlossen werden. Das C<sub>60</sub>-Derivat sowie das C<sub>60</sub>-Molekül bilden sich bei der Aufgabe der N@C<sub>60</sub>-Reinsubstanz auf der Buckyprep-Säule. Man erhält etwa 20 mol% C<sub>60</sub>, 80 mol% N@C<sub>60</sub> und einen geringen Anteil an dem C<sub>60</sub>-Derivat. Diese Zersetzungsreaktion findet wahrscheinlich an der Einlaßfritte der Buckyprep-Säule statt. Diese Beobachtung wurde schon in Kapitel 4.3.1 an C<sub>60</sub> gemacht.

### 6.4 Monte-Carlo-Simulation der Festkörperspektren von $N@C_{60}/C_{60}$ in Abhängigkeit der $N@C_{60}$ -Konzentration

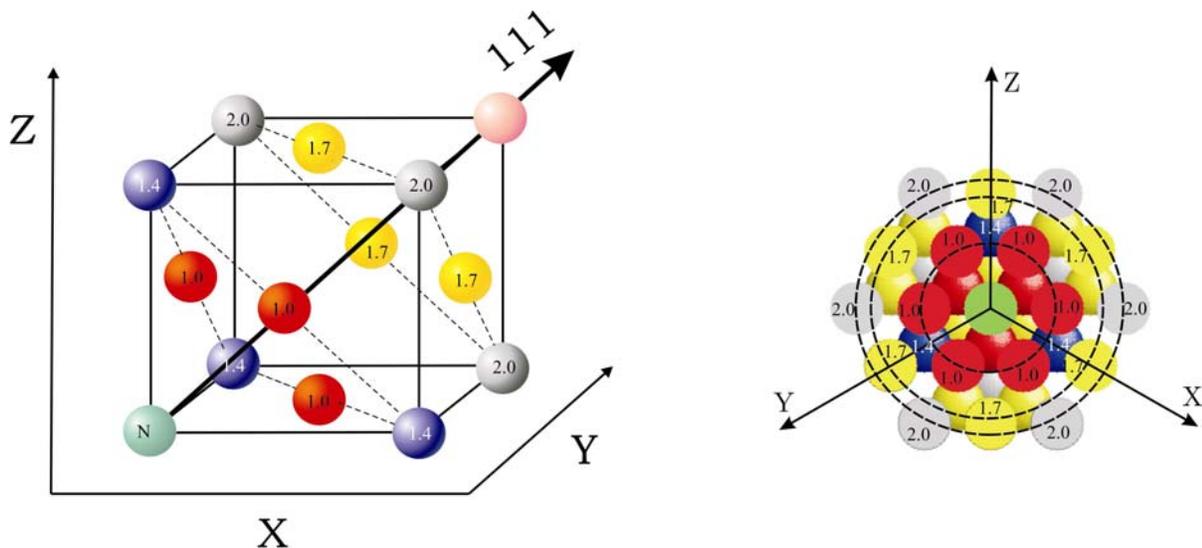
Die Festkörperspektren von  $N@C_{60}/C_{60}$  für verschiedene  $N@C_{60}$ -Konzentrationen zeichnen sich hauptsächlich durch eine zunehmende Linienverbreiterung aus. Außerdem lassen sich noch zusätzliche Strukturen außerhalb der Zentrallinie beobachten, die durch direkt benachbarte  $N@C_{60}$ -Moleküle erklärt werden können (Abb. 6.23 oben). Interessant sind die etwa 0.5 bis 1 G schmalen Linien auf der zentralen breiten Struktur (Abb. 6.23 unten), die ebenfalls von Stickstoffatomen stammen.



**Abb. 6.23:** Oben ist ein  $C_{60}/N@C_{60}$ -Festkörperspektrum mit einem Anreicherungsgrad von  $\sim 5$  mol%  $N@C_{60}$  und unten ein Festkörperspektrum mit nominell 100 %  $N@C_{60}$  dargestellt. Das obere Spektrum enthält Schultern außerhalb des prominenten  $N@C_{60}$ -Signals, die auf direkt benachbarte  $N@C_{60}$ -Moleküle hinweisen. Das untere Spektrum enthält im Gegensatz zu dem oberen keine zusätzliche Struktur außerhalb des  $N@C_{60}$ -Signals, dagegen aber innerhalb drei 0.5 G schmale Linien mit einer Kopplungskonstanten von 5.66 G. Die schmalen Linien stammen ebenfalls von einem Stickstoffatom.

### 6.4.1 Das Modell

Die Computersimulation der Festkörperspektren wird mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation durchgeführt. Hierbei wird ein starres kubisch flächenzentriertes Gitter statistisch mit Stickstoffatomen besetzt. Der kleinste Abstand zwischen zwei Fullerenkägigen beträgt 1 nm. Daraus folgt für das flächenzentrierte Gitter eine Gitterkonstante  $a = 1.415$  nm. Die Stickstoffatome befinden sich im Zentrum des Fullerenkägigs und damit zugleich auf den Gitterpositionen.



**Abb. 6.24:** Links ist das kubisch flächenzentrierte Gitter als Bravaisgitter dargestellt und rechts entlang der 111-Richtung. Die Atompositionen mit gleichem Abstand zum zentralen Atom (N) sind durch die Abstände 1.0, 1.4, 1.7 und 2.0 nm gekennzeichnet.

In Abb. 6.24 ist das kubisch flächenzentrierte Gitter dargestellt. Das mit einem „N“ gekennzeichnete Atom ist kuboktaedrisch von zwölf Nachbarn im Abstand von 1.0 nm umgeben. Die Atompositionen mit gleichem Abstand bilden so Schalen mit unterschiedlichem Durchmesser um das zentrale Stickstoffatom. Zur besseren Darstellung ist in Abb. 6.24 das flächenzentrierte Gitter in der 111-Richtung dargestellt. Das zentrale Stickstoffatom ist von sechs weiteren Atompositionen in der selben Ebene umgeben. Dazu kommen drei Atompositionen oberhalb und drei weitere unterhalb dieser Ebene. Nach diesen zwölf nächsten Nachbarn mit dem Abstand von 1.00 nm folgen sechs weitere mit dem Abstand von 1.4 nm usw. (s. Tabelle 6.7). Die Struktur baut sich aus Schalen mit unterschiedlichen Besetzungsdichten auf.

**Tabelle 6.7:** Anzahl der Nachbarn mit gleichem Abstand zu einer zentralen Gitterposition für das kubisch flächenzentrierte Gitter.

Abstand [nm]	Anzahl der Nachbarn
1.0	12
1.4	6
1.7	24
2.0	12

Die Stickstoffatome können die Elektronspinquantenzahlen  $3/2$ ,  $1/2$ ,  $-1/2$ ,  $-3/2$  annehmen. Die Wahrscheinlichkeit für die vier verschiedenen Zustände ist identisch. Dies folgt aus der Hochtemperaturnäherung  $\Delta E \ll kT$ . In der EPR-Spektroskopie, bei X-Band-Frequenzen, ist die Hochtemperaturnäherung im praktisch zugänglichen Temperaturbereich ( $T > 1.5$  K) erfüllt.

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \exp\left(-\frac{g_e \mu_B B}{k_B T}\right) \quad (6.2)$$

Hierbei beschreibt  $n_\alpha$  die Anzahl der Elektronenspins, die in Magnetfeldrichtung zeigen, während  $n_\beta$  die Anzahl der Elektronenspins entgegen der Magnetfeldrichtung beschreibt.

Es wird ausschließlich eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung betrachtet. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins hängt von der Größe und der Orientierung der Vektoren ab, die ihre relative Position wiedergeben. In einem starren Gitter können die Vektoren als Orts-fest angesehen werden. Die Wechselwirkung zweier magnetischer Momente wird durch die Punkt-Dipol-Näherung beschrieben [30].

$$\hat{H}_{DD} = \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_1 g_2 \mu_B^2 \left( \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} - \frac{(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2)}{r_{12}^3} \right) \quad (6.3)$$

Die g-Werte  $g_1$  und  $g_2$  werden als identisch mit dem g-Wert des freien Elektrons  $g_e = 2.0023$  angenommen. Wenn mehr als zwei Spins dipolar gekoppelt sind, kann in 1. Näherung durch Summation einzelner gekoppelter Spins das Spinsystem, oder besser das lokale Feld am beobachteten Spin, berechnet werden.

$$\sum_{j < k} \hat{H}_{DD} = \sum_{j < k} \frac{\mu_0}{4\pi\hbar} g_e^2 \mu_B^2 \left( \frac{3(\hat{S}_j \cdot \vec{r}_{jk})(\hat{S}_k \cdot \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^5} - \frac{(\hat{S}_j \cdot \hat{S}_k)}{r_{jk}^3} \right) \quad (6.4)$$

Hierbei wird angenommen, daß die Orientierung des Spins  $j$  unabhängig von dem Spin  $k$  ist. Durch Betrachtung des  $z$ -Anteils wird aus (Gl. 6.4) hergeleitet.

$$\sum_{j < k} \hat{H}_{DD} = \sum_{j < k} \frac{\mu_0}{4\pi h} \frac{g_e^2 \mu_B^2}{r_{jk}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \cdot m_s^j \cdot m_s^k \quad (6.5)$$

Für das Computermodell wird der Elektronenspin  $j$  als zentraler Elektronenspin  $m_s^1$  genommen, während die  $k$ -Spins die umliegenden Atome umfassen. Damit die Simulation mit dem Experiment verglichen werden kann, wird zusätzlich Gleichung 6.5 so umgeformt, daß ein Feldwert  $B_{DD}$  [mT] berechnet werden kann.

$$\sum_k B_{DD} = \sum_k \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_e \mu_B}{r_{1k}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \cdot m_s^1 \cdot m_s^k \quad (6.6)$$

Das für die Simulation verwendete Computerprogramm ist in QBasic geschrieben und läuft unter MS-DOS mit dem QuickBasic Compiler Version 4.5. Die nachfolgenden Simulationen setzen sich aus jeweils  $10^5$  aufsummierten Lorentz-Kurven zusammen. Die Simulation dauert ab einem 800 MHz Prozessor etwa zwei bis drei Stunden. Die Lorentz-Kurven haben eine Linienbreite von 0.3 Gauß (FWHM).

Programmbeschreibung:

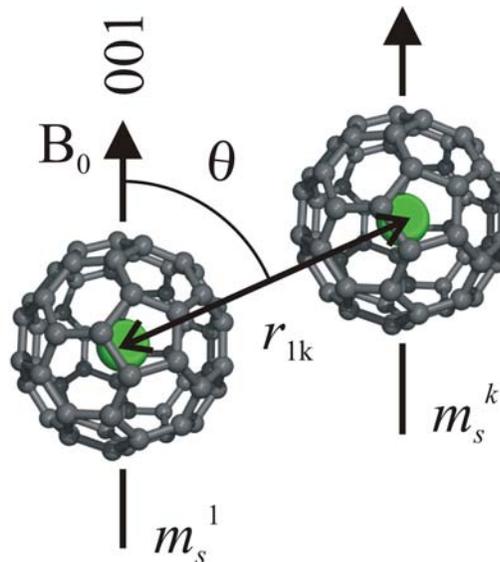
Zunächst wird das kubisch flächenzentrierte Gitter erzeugt und in einem Feld (Array) als XYZ-Positionen abgelegt. Damit keine Ecken entstehen und die Anzahl der Atompositionen reduziert wird, werden alle Positionen vernachlässigt, die einen größeren Abstand als 5.4 nm, von dem zentralen Stickstoffatom haben. Die Simulation unter Verwendung des flächenzentrierten Gitters besteht aus 927 Gitterpositionen. Anschließend werden durch einen Zufallsgenerator je nach vorgegebenem Anreicherungsgrad die Atompositionen mit einer 1 oder einer 0 versehen. Bei einer Anreicherung von 100% sind per Definition alle Positionen mit einer 1 gekennzeichnet. Bei einer Anreicherung von 1% nur jede hundertste Position, wobei diese zufällig ausgewählt wird. Da die  $C_{60}/N@C_{60}$ -Probe kein Einkristall ist, sondern ein Pulver, wird das Gitter mit Hilfe der Euler-Winkel gedreht und die neuen Gitterpositionen in dem Feld abgelegt. Die neuen Gitterpositionen werden deshalb abgelegt, damit eine bessere zufällige Verteilung der Ausrichtung des Gitters ermöglicht wird. Es kann passieren das die Verteilung von dem Startwert abhängig wird. Dies ist ein Computerproblem und hängt mit der Generierung der Zufallszahlen ab. Nun kann einer Gitterposition, wenn diese den Wert 1 enthält, ein Elektronenspin zugeordnet werden. Das zentrale Atom trägt immer den Wert 1 und hat demzufolge auch immer einen Elektronenspin. Von jeder besetzten Gitterposition wird einen Vektor  $\vec{r}_{1k}$  mit der zentralen Gitterposition gebildet.

$$\vec{r}_{1k} = \begin{pmatrix} x_k \\ y_k \\ z_k \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

Dieser Vektor  $\vec{r}_{1k}$  bildet anschließend mit der Magnetfeldachse, die in z-Richtung (001) definiert ist den Winkel, der für die Punkt-Dipol-Näherung verwendet wird.

Aufgrund der Abstandabhängigkeit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung  $B_{DD} \propto 1/r^3$  verändern die nächsten Nachbarn das lokale Feld wesentlich stärker als die weiter entfernten Nachbarn. Jede besetzte Gitterposition verändert das lokale Feld zu größeren aber auch zu kleineren Feldwerten, abhängig von dem Winkel  $\theta$ , dem Abstand  $r_{1k}$  und dem Vorzeichen der magnetischen Spinquantenzahlen  $m_s^1$  und  $m_s^k$ . Die Summe aller Feldwerte entspricht der Änderung des lokalen Feldes am zentralen Stickstoffatom. An die so entstandene Feldposition wird eine Lorentz-Kurve gezeichnet. Die Lorentz-Kurve besteht aus 2000 Punkten über ein Feld von 0.3 mT. Diese 2000 Punkte der Lorentz-Kurve liegen ebenfalls in einem Feld (Array), sodaß bei dem nächsten Versuch die neue Lorentz-Kurve zu dem bisherigen Spektrum addiert wird. Das Maximum des simulierten Spektrums liegt bei  $x = 0$ . Aufgrund der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung hat das experimentelle Spektrum ein Maximum bei 333 mT. Damit die simulierten Spektren und die experimentell gemessenen Spektren übereinandergelegt werden können, sind die simulierten Spektren in ihrer Feldposition verschoben.

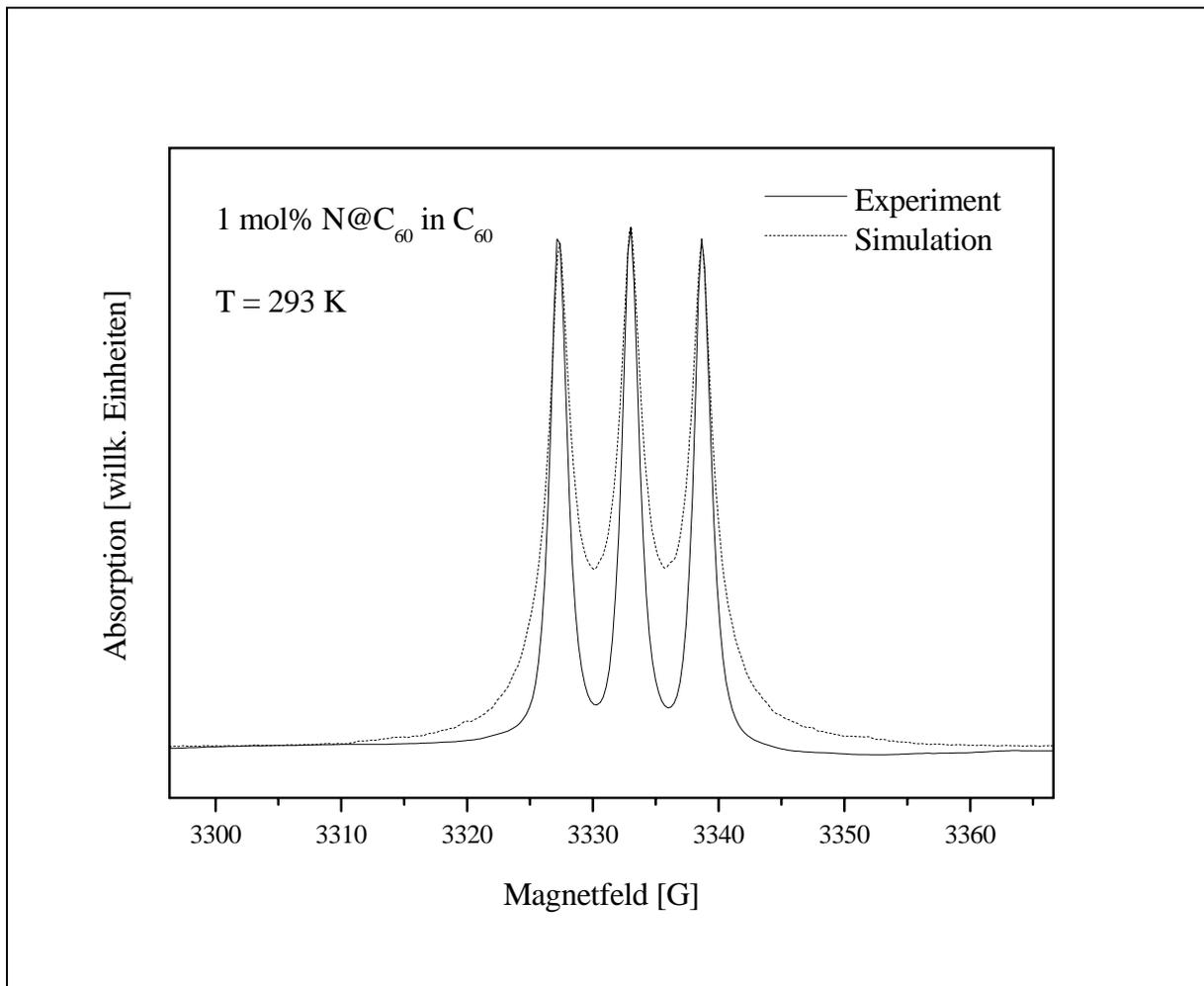
Für einen weiteren Durchlauf des Programms wird dem zentralen Atom einer neuer Elektronenspin zugewiesen, während die umliegenden Positionen neu besetzt werden und ebenfalls neue Spinquantenzahlen erhalten. So entsteht ein neues zufälliges Muster mit einer neuen zufälligen Verteilung von Elektronenspins.



**Abb. 6.25:** Die dipolare Kopplung zwischen zwei Stickstoffatomen mit den Spinquantenzahlen  $m_s^1$  und  $m_s^k$  ist abhängig von dem Abstand  $r_{1k}$  der Stickstoffatome und dem Winkel  $\theta$  zwischen dem Verbindungsvektor  $r_{1k}$  und der Magnetfeldrichtung  $B_0$  (definiert in 001-Richtung).

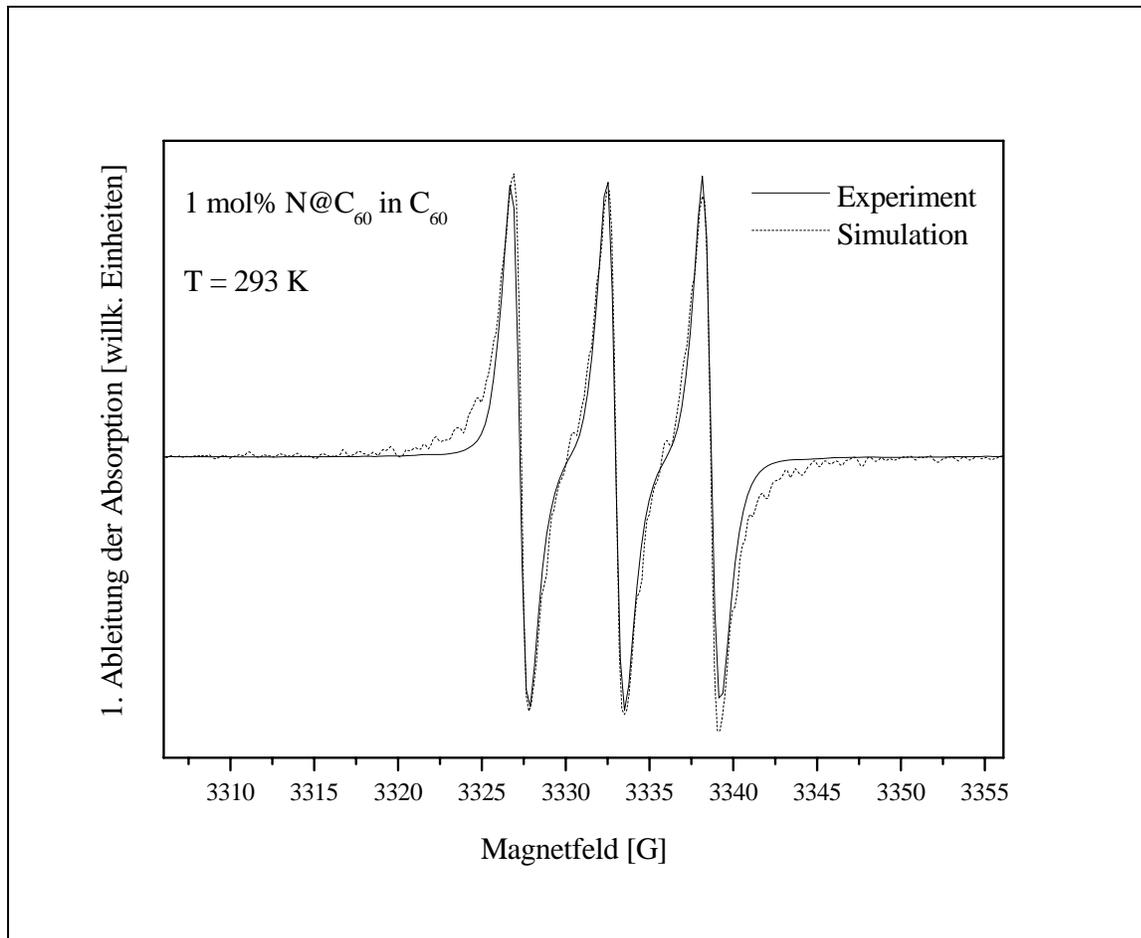
6.4.2 Vergleich des experimentellen 1 mol%- $N@C_{60}/C_{60}$ -Spektrums mit der Simulation

Aus Gründen der besseren Darstellung werden die integrierten Spektren miteinander verglichen. Die differenzierten Spektren der Simulationen sind aufgrund geringer Auflösung zu stark „verrauscht“, wobei dies kein echtes Rauschen ist, sondern durch die Superposition vieler Lorentz-Kurven verursacht wird. Eine Glättung der simulierten Spektren würde diese verfälschen. Die komplette Summation der einzelnen Dipole in einem kubisch flächenzentrierten Gitter führt bei einer 1 mol%-Probe (Abb. 6.26a, b) zu einer guten Übereinstimmung mit dem Experiment. Bei einer 100 mol%-Probe ist das simulierte Spektrum allerdings zu breit (Abb. 6.27).



**Abb 6.26a:** Vergleich einer  $N@C_{60}/C_{60}$  (1 mol%)-Probe (durchgezogene Linie) mit der Simulation (gepunktete Linie). Das experimentelle Spektrum ist aus einer gezielten diamagnetischen Verdünnung einer zu 88 mol% bestimmten  $N@C_{60}/C_{60}$  – Probe erhalten worden. Die Simulation besteht aus 100000 Lorentz-Kurven mit 0.3 G Linienbreite (FWHM, 0.03 mT). Jeder Feldwert wurde aus einem Ensemble von 927 Gitterpositionen eines kubisch flächenzentrierten Gitters ermittelt. Hierzu wurde die Punkt-Dipol-Näherung verwendet.

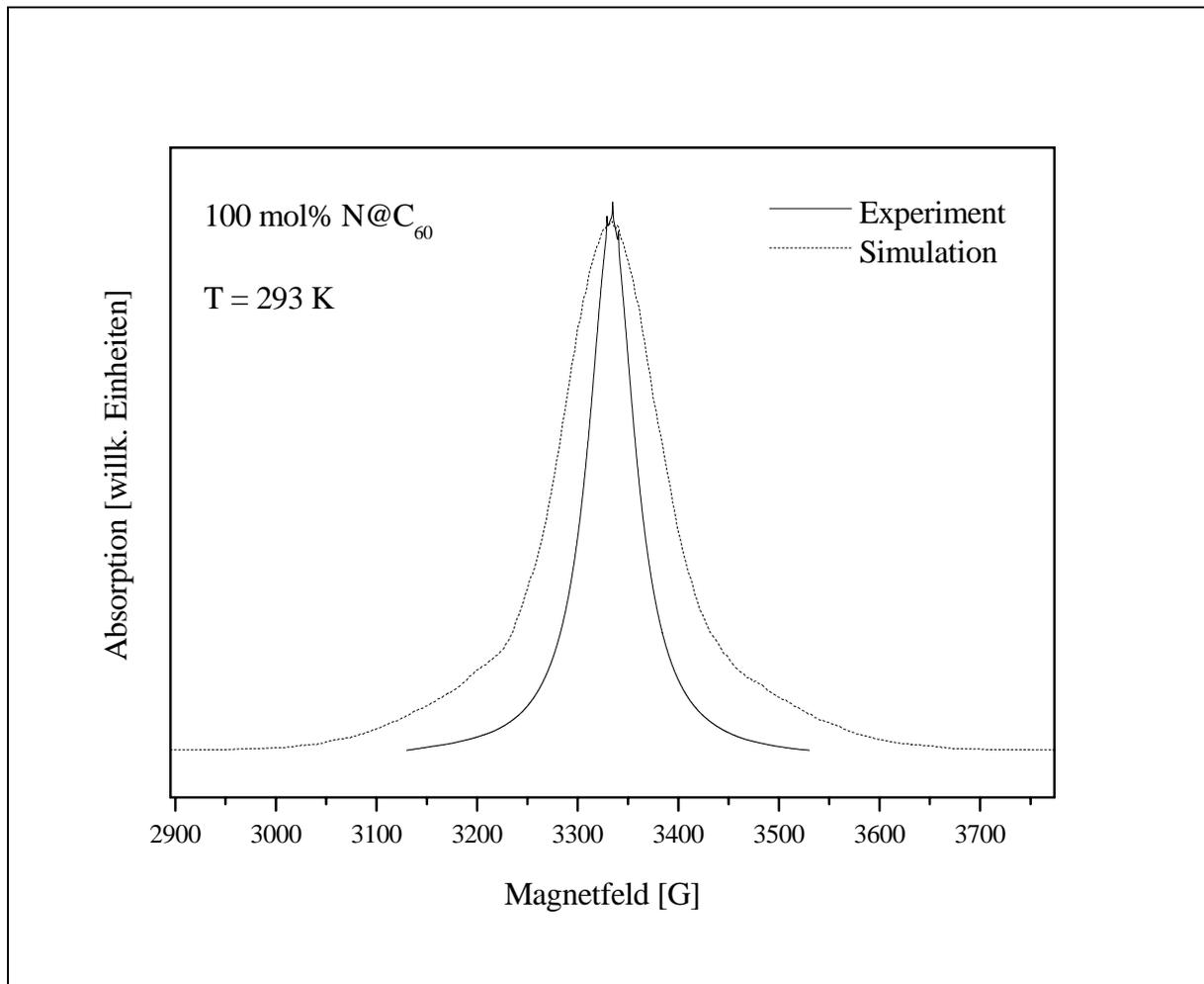
Die Intensität des simulierten Spektrums in Abb. 6.26a ist auf das experimentelle Spektrum angepaßt, wie auch die Position des simulierten Spektrums. Die Simulation liefert ein zufriedenstellendes Ergebnis, obwohl die simulierte Linienbreite am Fuß des Spektrums etwas breiter ist als der experimentelle Wert. Diese breitere Struktur wird nicht durch die nächsten Nachbarn verursacht, da in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit für direkt benachbarte  $N@C_{60}$ -Moleküle zu gering ist. Die differenzierten Spektren sind nahezu identisch (Abb. 6.26b). Die Linienbreite einer 1%  $N@C_{60}/C_{60}$ -Probe hat damit einen Wert von  $\Delta B_{pp} = 1.0(1)$  G ( $0.10(1)$  mT), der durch die Simulation bestätigt werden kann.



**Abb. 6.26b:** Vergleich einer  $N@C_{60}/C_{60}$  (1 mol%)-Probe (durchgezogene Linie) mit der Simulation (gepunktete Linie). Dargestellt ist die 1. Ableitung des Absorptionssignals. Das experimentelle Spektrum ist aus einer gezielten diamagnetischen Verdünnung einer zu 88 mol% bestimmten  $N@C_{60}/C_{60}$  – Probe erhalten worden. Die Simulation besteht aus  $10^5$  Lorentz-Kurven mit 0.3 G Linienbreite (FWHM, 0.03 mT). Jeder Feldwert wurde aus einem Ensemble von 927 Gitterpositionen eines kubisch flächenzentrierten Gitters ermittelt. Hierzu wurde die Punkt-Dipol-Näherung verwendet.

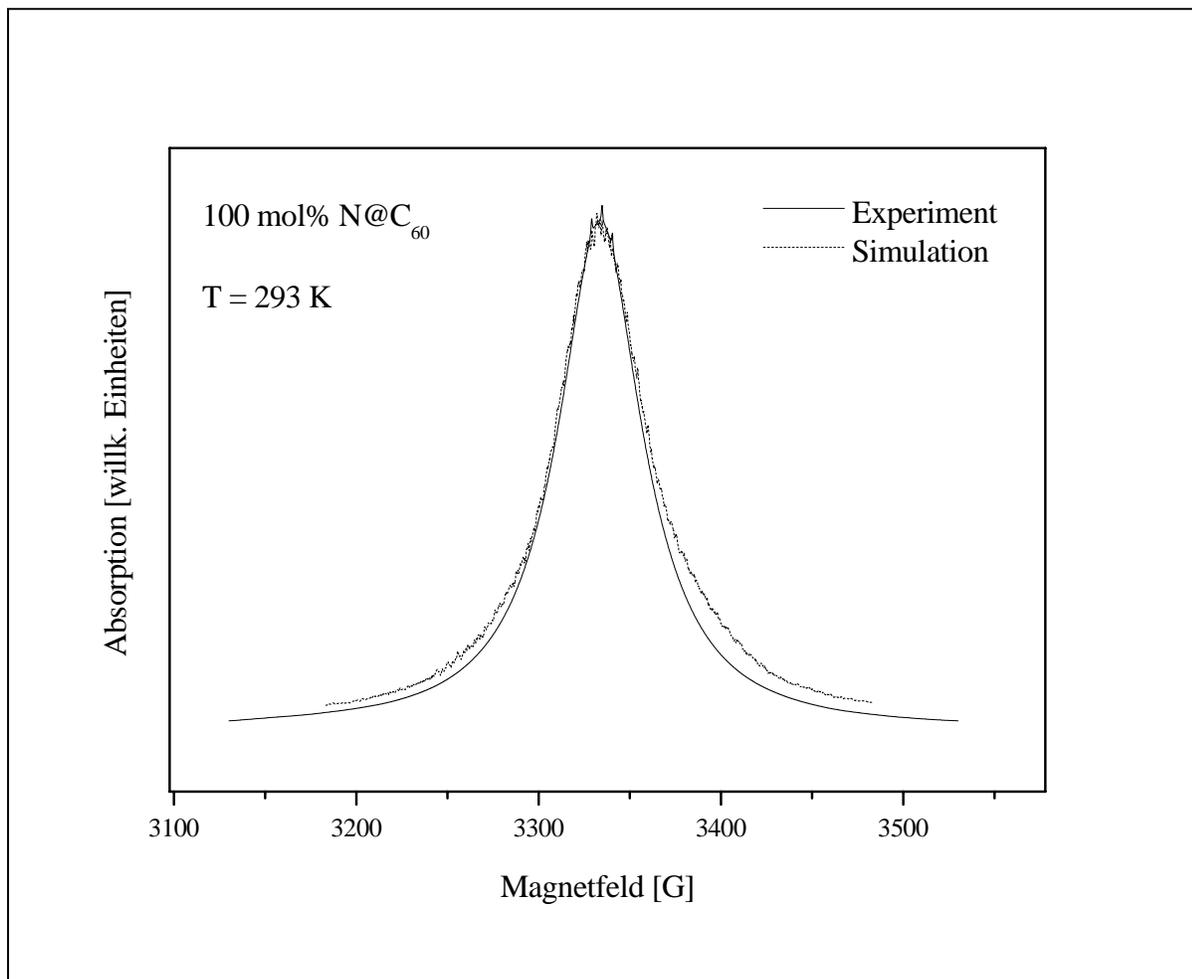
### 6.4.3 Vergleich des höchstangereicherten $N@C_{60}/C_{60}$ -Spektrums mit der Simulation

Für die Simulation der höchstangereicherten  $N@C_{60}$  - Probe (im Folgenden als 100 mol% - Probe bezeichnet) wird eine vollständige Besetzung der Gitterpositionen eines kubisch flächenzentrierten Gitters verwendet. Das Spektrum besteht wiederum aus  $10^5$  einzelnen Lorentz-Kurven mit 0.3 G Linienbreite (FWHM) und 927 Gitterplätzen. Im Vergleich zu der 1 mol% -  $N@C_{60}/C_{60}$  - Probe ist die Simulation der Reinsubstanz schlecht. Die simulierte Linie ist etwa doppelt so breit ( $\approx 108$  G) wie das experimentelle Spektrum ( $\approx 55$  G). Beide Linien sind mit einer Lorentz-Kurve angepaßt worden. Außerdem ist die Linienform nicht identisch. Das simulierte Spektrum stellt eine Mischung aus zwei Linienformen dar. Zum einen eine schmale Komponente von den Nachbarn mit größerem Abstand als 1 nm und zum anderen eine breite Komponente durch die nächsten Nachbarn mit dem Abstand von 1 nm. Der Grund dafür ist die  $1/r^3$  Abhängigkeit der Punkt-Dipol-Näherung.



**Abb 6.27:** Vergleich einer  $N@C_{60}/C_{60}$  (nominell 100%)-Probe (durchgezogene Linie) mit der Simulation (gepunktete Linie). Die Simulation besteht aus  $10^5$  Lorentz-Kurven mit 0.3 G Linienbreite (FWHM, 0.03 mT). Jeder Feldwert wurde aus 927 Gitterpositionen eines kubisch flächenzentrierten Gitters ermittelt. Hierzu wurde die Punkt-Dipol-Näherung verwendet. Das simulierte Spektrum hat eine Linienbreite von 108 G (FWHM, Lorentz). Das experimentelle Spektrum hat eine Linienbreite von  $\approx 55$  G (FWHM, Lorentz).

Selbst die Annahme, daß die Probe keine Reinsubstanz ist, sondern eine diamagnetisch mit  $C_{60}$  oder Lösungsmittel verdünnte Probe darstellt, führt zu keinem befriedigenden Ergebnis. So müßte die Simulation mit einem viertel, also 25 mol%, besetzter Gitterplätze gerechnet werden, um auf die halbe Linienbreite zu kommen. Und das widerspricht dem Experiment bei weitem. Eine wesentlich bessere Simulation erhält man, indem das Feld der nächsten Nachbarn von dem Feld, das durch weiter entfernte Stickstoffatome erzeugt wird, getrennt wird. Für die Simulation bedeutet dies Folgendes. Man summiert die nächsten Nachbarn falls vorhanden auf. Diese bilden mittels der Punkt-Dipol-Näherung einen neuen Feldwert. Dann zählt man alle anderen Gitterpositionen, die mit Stickstoffatomen besetzt und weiter als 1 nm entfernt sind zusammen. Diese ergeben dann einen zweiten Feldwert. An beide Feldpositionen wird nun eine Lorentz-Kurve gesetzt. Beide Lorentz-Kurven haben eine Linienbreite von 0.3 G (FWHM).

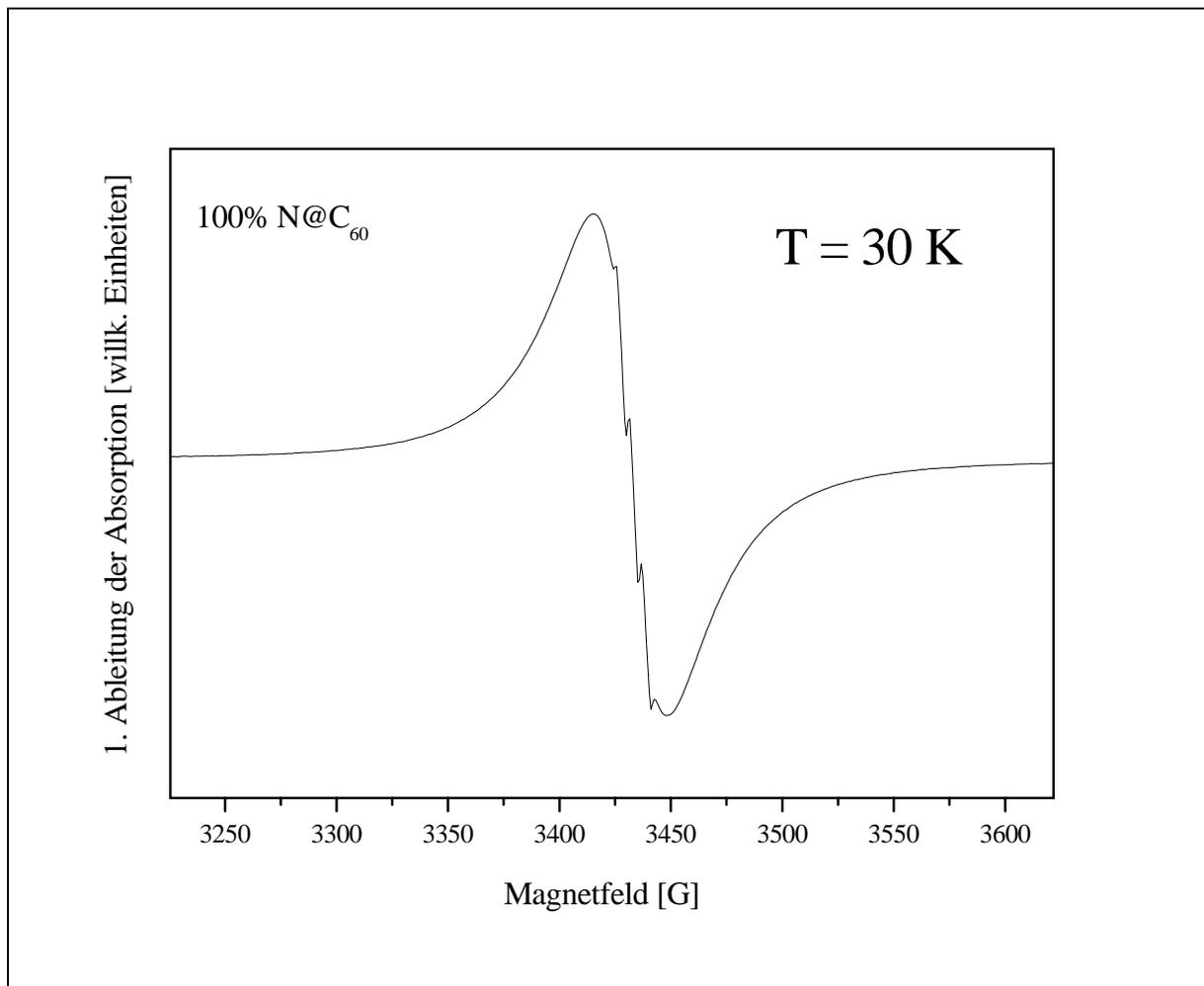


**Abb. 6.28:** Vergleich einer  $N@C_{60}/C_{60}$  (nominell 100%)-Probe (durchgezogene Linie) mit der Simulation (gepunktete Linie). Die Simulation besteht aus  $10^5$  Lorentz-Kurven mit 0.3 G Linienbreite (FWHM, 0.03 mT). Jeder Feldwert wurde aus 927 Gitterpositionen eines kubisch flächenzentrierten Gitters ermittelt. Hierzu wurde die Punkt-Dipol-Näherung verwendet. Die nächsten Nachbarn des zentralen Stickstoffatoms bilden hierbei ein separates Feld, das von dem Feld der weiter außen liegenden Stickstoffatome getrennt wurde.

Diese Separation der ersten Schale von den weiter entfernten Schalen (im Folgenden als Schalenmodell bezeichnet) deutet auf temperaturabhängige Prozesse wie Spindiffusion, Gitterschwingung und „Hüpf“-Prozesse hin. Diese Prozesse sind bei Raumtemperatur sehr schnell. Das lokale Feld fluktuiert. Die Simulation jedoch geht von einem starren Gitter ohne Dynamik aus. Die Dynamik läßt sich durch das Abkühlen der Probe „einfrieren“. Ein einfacher Ansatz ist in Kapitel 6.4.5 dargestellt.

#### 6.4.4 Die schmalen Linien

Die schmalen Linien konnten durch die bisherigen Simulationen nicht erklärt werden. Eine Entkopplung der dipolaren Wechselwirkung durch schnelle Bewegungen auf der Oberfläche ist unphysikalisch, da diese schmalen Linien auch bei 30 K noch gut meßbar sind. Nachdem sogar die Rotation der  $C_{60}$ -Moleküle bei 90 K einfriert, sollte keine Mobilität auf der Oberfläche auftreten.



**Abb. 6.29:** Eine nominell 100 mol%  $N@C_{60}$ - Probe zeigt auch bei 30 K die Struktur der drei schmalen Linien mit der isotropen Kopplungskonstanten  $a_{iso} \approx 5.66\text{ G}$ . Die exakte Kopplungskonstante wird etwas kleiner sein, da diese Temperaturabhängig ist [59].

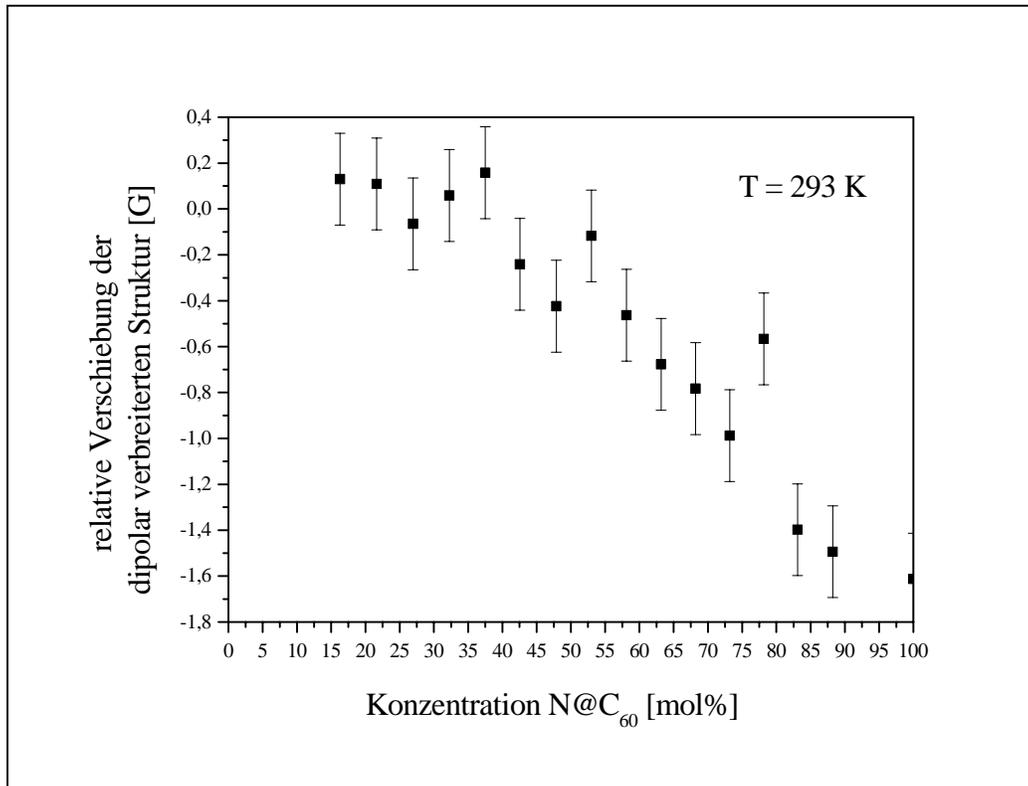
Die Intensität der schmalen Linien gegenüber der breiten Struktur läßt sich durch das Lösen der Probe in Toluol oder Schwefelkohlenstoff und anschließendem Abziehen des Lösungsmittels variieren [27]. Dies ist ein Hinweis auf strukturelle Änderungen in der Probe. Es sei hier auch darauf hingewiesen, daß die Intensitäten der schmalen Linien in einer  $N@C_{60}/C_{60}$ -Probe mit etwa 10 mol%  $N@C_{60}$  deutlich empfindlicher auf Temperaturänderungen reagieren [27]. Die schmalen Linien sind dann schon bei 260 K nicht mehr zu erkennen.

Unter der Annahme eines einfach kubischen Gitters könnte man die schmalen Linien durch die Ausmittelung der dipolaren Wechselwirkung im Falle des magischen Winkels ( $54.735^\circ$ ) erklären. Zum einen gibt es jedoch keinen Grund für die kubisch einfache Anordnung der  $N@C_{60}$ -Moleküle, und zum anderen würden die Linien nicht so schmal werden wie sie experimentell beobachtet werden. Dies wurde durch ein Experiment mit einem Calciumfluorid-Einkristall gezeigt [30]. Wenn der Winkel zwischen der Magnetfeldrichtung und dem Verbindungsvektor zweier  $N@C_{60}$ -Moleküle  $54.735^\circ$  annimmt, so nehmen auch alle anderen Verbindungsvektoren der nächsten Nachbarn diesen Winkel ein. Dies ist in einem kubisch flächenzentrierten Gitter nicht der Fall. Aus diesem Grund erhält man keine schmalen Linien in der Simulation.

Ein Lösungsmittel-Käfig wäre eine weitere Möglichkeit diese schmalen Linien zu erklären. Es ist bekannt, daß auch durch Sublimation das Lösungsmittel nicht vollständig aus dem Festkörper entfernt werden kann [62]. Allerdings müßte der Lösungsmittelkäfig sehr groß sein um so schmale Linien zu ermöglichen. Deshalb ist dieser Ansatz ebenfalls nicht haltbar.

Die schmalen Linien liegen nicht an der gleichen Feldposition wie die breite Linie. Durch eine Referenzmessung mit einer verdünnten Probe  $N@C_{60}$  in  $C_{60}$  kann gezeigt werden, daß die schmalen Linien die gleiche Position im Magnetfeld haben wie die Referenz. Die breite Linie ist also gegenüber den schmalen Linien tieffeldverschoben. Dieser Effekt ist abhängig von der jeweiligen Konzentration an  $N@C_{60}$  (Abb. 6.30). Dies konnte durch eine gezielte diamagnetischen Verdünnung von  $N@C_{60}$  mit  $C_{60}$  (vgl. Kapitel 6.3.5) gemessen werden. Mit zunehmender Konzentration an  $N@C_{60}$  verschiebt sich die breite Struktur zu tieferen Feldern was auf eine Magnetisierung der Probe hindeutet. Je mehr nächste Nachbarn um das beobachtete zentrale Stickstoffatom zu finden sind, desto größer wird die Magnetisierung. Die Differenz der Feldpositionen ist bei der höchstangereicherten Probe mit  $-1.6(3)$  G am größten.

Die schmalen Linien lassen sich ab einer  $N@C_{60}$ -Konzentration von 10-15 mol% beobachten. Wie in Abb. 6.34 gezeigt, bilden sich ab dieser Konzentration verstärkt  $N@C_{60}$ -Haufen. Möglicherweise ist der Effekt der Entkopplung einzelner Spins von den restlichen dipolar gekoppelten Spins eine Besonderheit, die nur in Haufen (engl. „Cluster“) mit besonderen Eigenschaften auftritt. Eine eindeutige Aussage ist mit den bisherigen Experimenten nicht möglich.

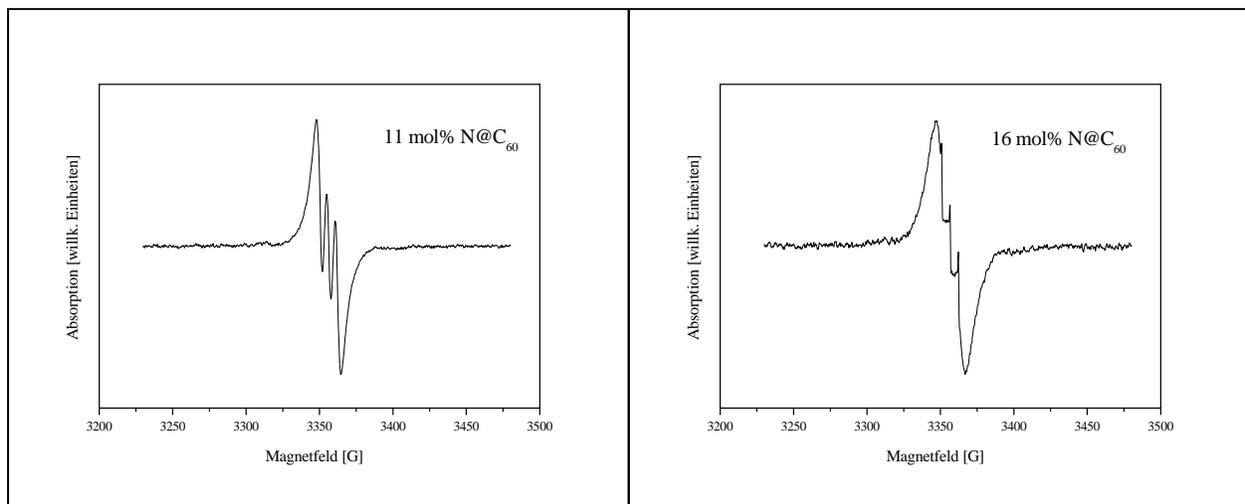


**Abb. 6.30:** Konzentrationsabhängige Verschiebung der dipolar verbreiterten Struktur gegenüber den schmalen Linien. Je höher die Konzentration an  $N@C_{60}$  ist, desto größer wird die Differenz. Die dipolar verbreiterte Struktur ist zu tieferen Feldern hin verschoben.

6.4.5 Die Linienbreite in Abhängigkeit der Konzentration von  $N@C_{60}$  in  $C_{60}$

Für die Bestimmung der Linienbreite  $\Delta B_{pp}$  als Funktion des  $N@C_{60}$  Anteils in polykristallinem  $C_{60}$  wurde eine zu 80 mol% bestimmte  $N@C_{60}/C_{60}$ -Mischung gezielt mit  $C_{60}$  diamagnetisch verdünnt und jeweils die Linienbreite als „Peak to Peak,  $\Delta B_{pp}$ “ bestimmt. Die Konzentration und vor allem die Masse mit  $10 \mu\text{g } N@C_{60}/C_{60}$  (80 mol%) konnte aus dem Chromatogramm ermittelt werden. Die Verdünnung mit  $C_{60}$  wurde direkt im Probenröhrchen durch Zugabe einer entsprechenden Menge einer  $C_{60}$  – Lösung (Lösungsmittel  $CS_2$ ) durchgeführt. Wie man aus Abb. 6.32 erkennen kann, nimmt die Linienbreite mit zunehmender Verdünnung ab, bis die Hyperfeinaufspaltung wieder sichtbar wird und schließlich auch die dipolare Verbreiterung der Linien fast nicht mehr zu beobachten ist.

Da die experimentellen Linienbreiten aufgrund der Faltung ( $m_I = -1$ ,  $m_I = 0$ ,  $m_I = +1$ ) der Spektren schwer zu bestimmen sind (vgl. Abb. 6.31), sind die Linienbreiten bis 10 mol%  $N@C_{60}$  mittels des  $m_I = 0$  Übergangs, also an der mittleren der drei Linien bestimmt worden. Die Linienbreiten oberhalb von 20 mol%  $N@C_{60}$  sind so groß, daß die drei Linien eine breite Linie ergeben. Das Spektrum ist mit einer Lorentz-Kurve angepaßt worden.



**Abb 6.31:** Die experimentellen Linienbreiten zwischen 10 und 20 mol% sind aufgrund der Faltung ( $m_I = -1$ ,  $m_I = 0$ ,  $m_I = +1$ ) der Spektren schwer zu bestimmen.

In Abb. 6.32 ist die simulierte Linienbreite der experimentell bestimmten Linienbreite gegenübergestellt. Bei der Simulation wurde nur der  $m_I = 0$  Übergang simuliert. So fällt das Problem der Faltung weg.

Auffällig ist hierbei der Bereich kleinerer Konzentrationen. Hier nehmen die experimentellen Linienbreiten deutlich weniger mit der Konzentration zu als bei der Simulation.

Man kann drei Fälle unterscheiden. Zunächst den Fall einer schwach angereicherten Probe. Hier ist die Wahrscheinlichkeit direkt benachbarte  $N@C_{60}$  – Moleküle zu finden sehr gering (isolierte „Monomere“). Im zweiten Fall gibt es direkt benachbarte  $N@C_{60}$ -Moleküle (isolierte „Dimere“) und weiter entfernte „Monomere“ oder „Dimere“. Bei dem dritten Fall ist das zentrale  $N@C_{60}$ -Molekül so von weiteren direkt benachbarten  $N@C_{60}$  – Molekülen umgeben, daß es zu einer Haufenbildung (engl. „Cluster“) kommt.

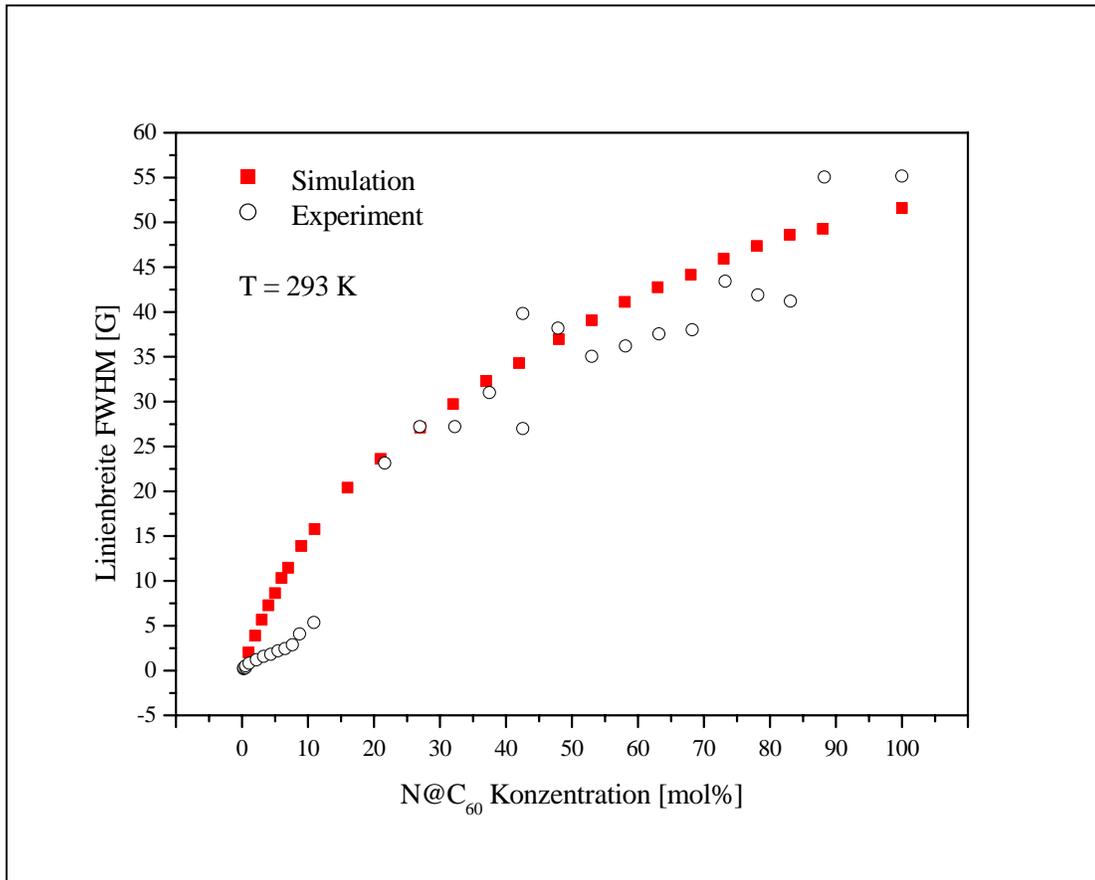
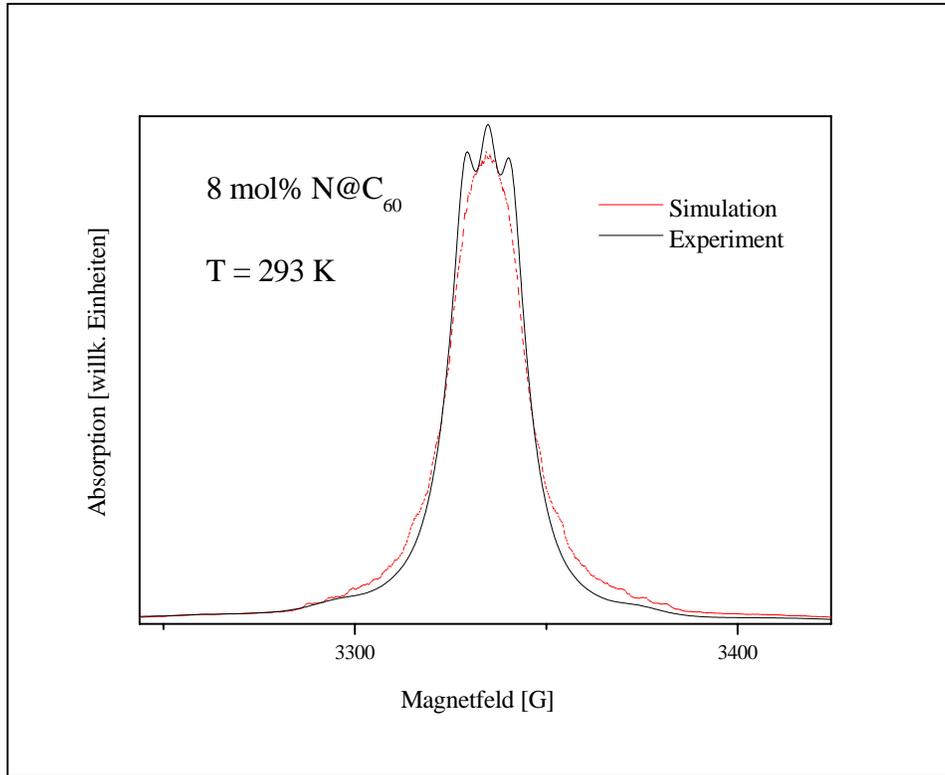


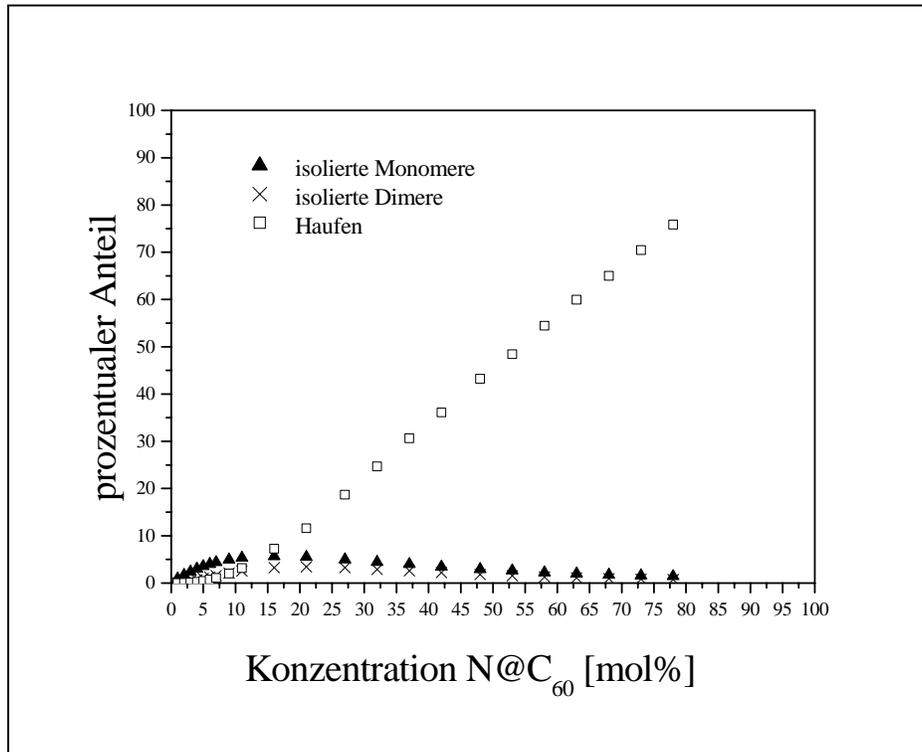
Abb. 6.32: Vergleich der experimentellen und der simulierten Linienbreite in Abhängigkeit der  $N@C_{60}$ -Konzentration.

Betrachtet man ein experimentelles Spektrum mit 8 mol%  $N@C_{60}$ -Anteil (Abb. 6.33), so erkennt man, daß die simulierten Linienbreiten größer sind als im Experiment.



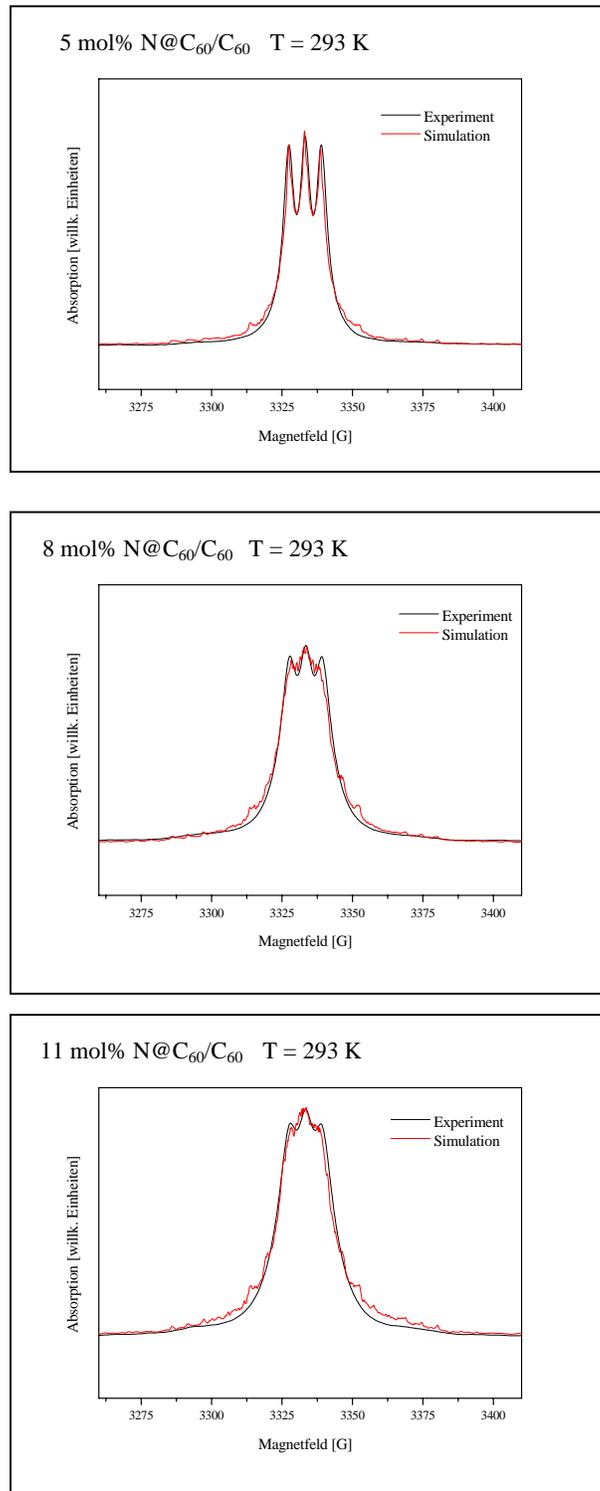
**Abb. 6.33:** Die simulierten Linienbreiten sind unterhalb von 20 mol%  $N@C_{60}$  zu groß.

Die Simulation liefert zu breite Linien für Konzentrationen kleiner als 20 mol% (vgl. Abb. 6.32). Bei der Simulation läßt sich die Zahl der isolierten „Monomere“, „Dimere“ und Haufen bestimmen. In Abb. 6.34 ist der prozentuale Anteil in Abhängigkeit der  $N@C_{60}$ -Konzentration dargestellt. Der prozentuale Anteil bezieht sich auf die Zahl der besetzten Gitterplätze zu der Gesamtzahl an möglichen Gitterplätzen. Zunächst nimmt die Zahl der isolierten „Monomere“ und „Dimere“ zu und erreicht eine Maximum von etwa 5 mol% bei einer  $N@C_{60}$ -Konzentration von 15 mol%. Danach fällt die Anzahl der isolierten „Monomere“ und „Dimere“ ab und die Zahl der Haufen (mehr als drei direkt benachbarte  $N@C_{60}$ -Moleküle) dominiert das Spektrum.



**Abb. 6.34:** Durch Simulation bestimmte Konzentration an isolierten „Monomeren“, isolierten „Dimeren“, und Haufen (mehr als drei direkt benachbarte  $N@C_{60}$ -Moleküle) in einem kubisch flächenzentrierten Gitter.

Wenn man nun zu dem Schalen-Modell, das die erste Schale vom Rest abtrennt, noch zusätzlich eine Separation von isolierten  $N@C_{60}$ -Molekülen zu Ansammlungen von  $N@C_{60}$ -Molekülen betrachtet, erhält man sehr gute Ergebnisse (Abb. 6.35). Wenn z.B. das zentrale Stickstoffatom einen oder mehrere Nachbarn hat, so wechselwirkt es hauptsächlich mit den umgebenden Ansammlungen von  $N@C_{60}$ -Molekülen. Wenn das zentrale Stickstoffatom ein isoliertes Monomer ist, so wechselwirkt es hauptsächlich nur mit den umgebenden isolierten „Monomeren“. Diese Behauptung ist sehr wage. Allerdings ist der Grund für die Abweichung der Linienbreite unterhalb von 20 mol%  $N@C_{60}$  in einem Modell fluktuierender Felder zu suchen. Die hier sehr einfach gehaltenen Simulationen entsprechen einem statischen Modell, in dem es keine Bewegung der Moleküle, noch fluktuierende Felder gibt. So muß man eine Separation, wie hier anhand eines Schalen-Modells, eher als Näherung betrachten.



**Abb. 6.35:** Durch die zusätzliche getrennte Betrachtung von isolierten „Monomeren“ zu „Dimeren“ und Haufen erhält man eine sehr gute Simulation der Festkörperspektren mit  $N@C_{60}$ -Konzentrationen unterhalb von 20 mol%.

## 6.5 Temperaturabhängige EPR-Messungen der höchstangereicherten $N@_{60}$ -Probe

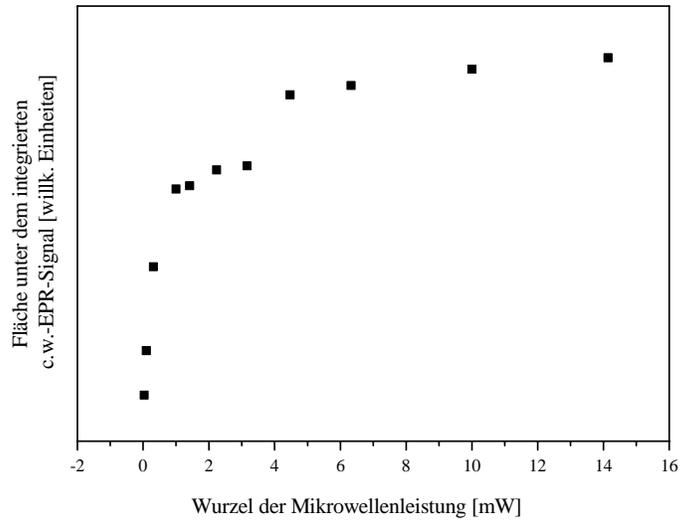
Das Temperaturverhalten von Festkörperproben liefert Informationen über ferromagnetische oder antiferromagnetische Eigenschaften. Antiferromagnetismus führt zu einer Minderung der EPR-Signalintensität.

Um das magnetische Verhalten sowie die Änderung der Linienbreite gegenüber der Temperatur zu testen, wurde das c.w.-EPR-Spektrometer ESP300-E sowie drei Kühlsysteme verwendet.

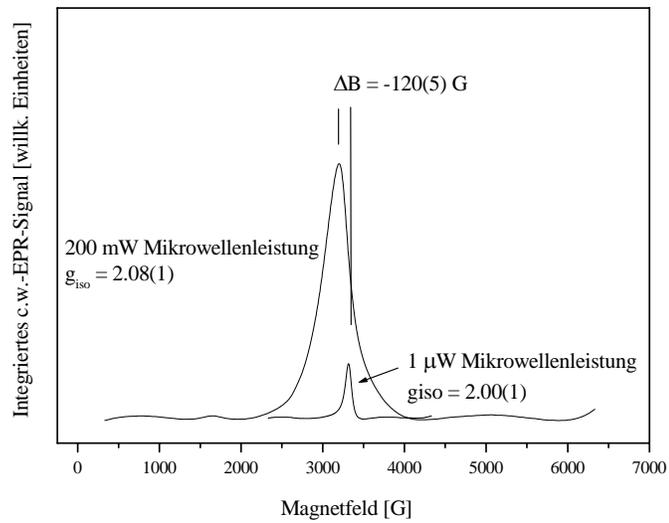
Temperaturbereich	Kühlsystem
2 – 4 K	Oxford EPR 910
4 – 100 K	Oxford EPR 900
100 – 300 K	Stickstoffkühlsystem (Eigenbau)

Da das  $N@C_{60}$ -Molekül in seinen strukturellen Eigenschaften nahezu dem  $C_{60}$  identisch ist, lassen sich auch ähnliche Festkörpereigenschaften erwarten. Für den  $C_{60}$ -Festkörper sind zwei Phasenübergänge bekannt. Ein Phasenübergang bei 258 K der den Übergang der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur (oberhalb von 258 K) in die kubisch primitive Kugelpackung charakterisiert (unterhalb von 258 K). Die Positionen der Moleküle ändern sich dabei nicht. Die Phasenumwandlung beschreibt den Übergang von einer zufälligen zu einer korrelierten Verteilung der Rotationsachsen der Fullerenmoleküle. Ein zweiter Phasenübergang ist bei 90 K bekannt, der das Einfrieren der freien Rotation charakterisiert. Die  $N@C_{60}$ -Probe (>95 mol%) für die Temperaturabhängige EPR-Messung wurde aus dem Lösungsmittel-Gemisch Toluol/Hexan (80/20, vol/vol) in einem Suprasil-Quarzglaseröhrchen (4mm Außendurchmesser) unter Vakuum ( $10^{-6}$  mbar) präpariert. Das Fulleren-Material hat sich dabei als dünner Film auf der Glasinnenoberfläche abgeschieden. Das Glasröhrchen ist unter Vakuum ( $10^{-6}$  mbar) abgeschmolzen worden.

Bei 2.2 K ist die Form des Spektrums von der eingestrahlten Mikrowellenleistung abhängig. Oberhalb von 4 K ist diese Abhängigkeit nicht mehr zu beobachten. Mit steigender Mikrowellenleistung wird eine weitere Signalkomponente mit einem deutlich breiteren Signal bevorzugt. Abb. 6.36 zeigt die Leistungsabhängigkeit der Probe bei 2.2 K. Bis etwa  $10 \mu\text{W}$  ist die Fläche unter dem Signal proportional zu der Wurzel der Mikrowellenleistung. Oberhalb von  $10 \mu\text{W}$  beginnt die Sättigung. Die zugeführte Energie kann nicht mehr schnell genug abgegeben werden. Mit dem Beginn der Sättigung beobachtet man, tieffeldverschoben, das zweite Signal. Bei 25 mW Mikrowellenleistung nimmt die Fläche des c.w.-EPR-Signals noch mal zu (Abb. 6.36). Möglicherweise wird hier ein weiterer Relaxationspfad ermöglicht (Multiquantenübergänge). Durch vergleichende Messungen mit DPPH unter den gleichen Bedingungen läßt sich zeigen, daß diese zweite Signalkomponente aus der Fullerenprobe stammt und kein Signal aus dem Resonator oder dem Kryostat ist. Bei 200 mW ist die maximal einstellbare Mikrowellenleistung erreicht. Während bei kleinen Leistungen die etwa 56 G breite Linie bei  $g_{\text{iso}} = 2.00(1)$  liegt, hat die etwa 200 G breite Komponente bei 200 mW Leistung einen g-Wert von  $g_{\text{iso}} = 2.08(1)$ . Die breite Komponente ist etwa 120(5) G tieffeldverschoben. Die Position des breiten Signals ist wiederum von der Leistung abhängig. Das Signal „wandert“ mit steigender Leistung zu tieferen Feldern.



**Abb. 6.36:** EPR-Sättigungskurve der  $N@C_{60}$ -Probe (>95 mol%) bei 2.2 K.

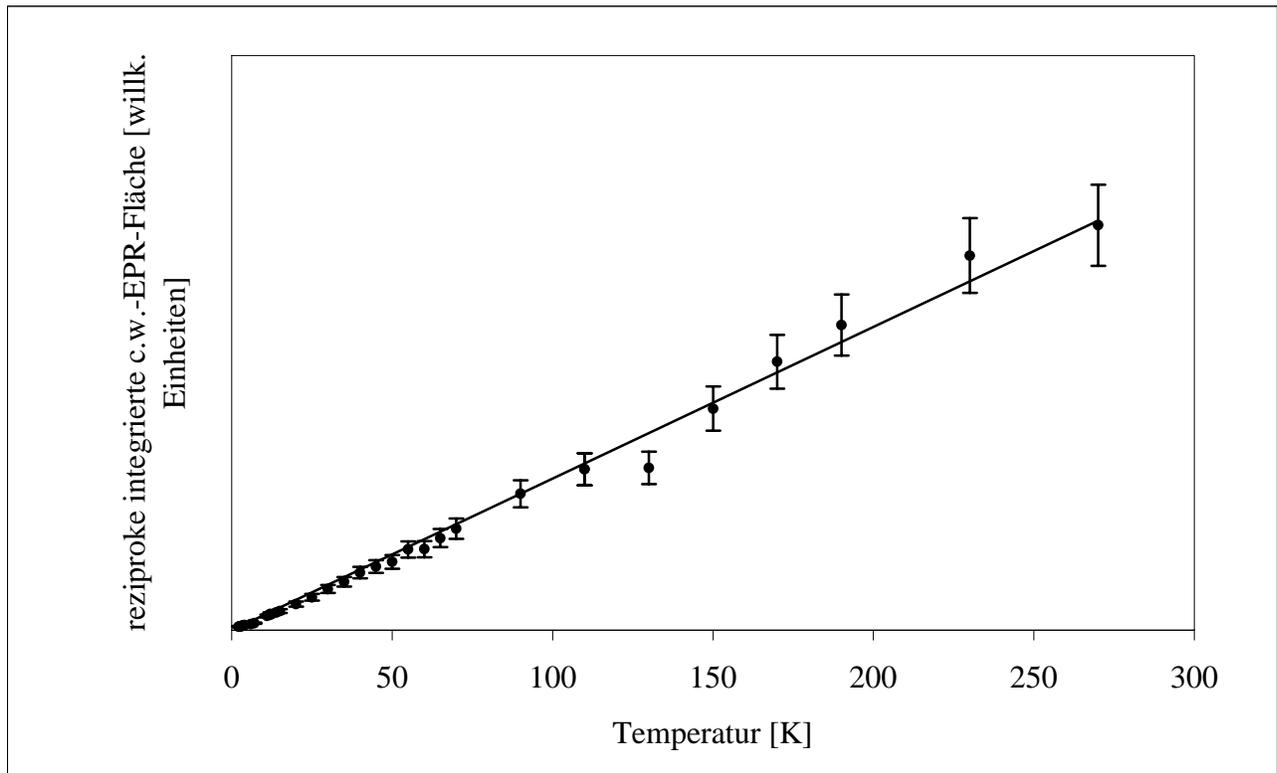


**Abb. 6.37:** Die  $N@C_{60}$ -Probe (>95 mol%) bei 1  $\mu$ W Mikrowellenleistung liegt bei  $g_{iso} = 2.00(1)$ , während bei 200 mW das Signal um 120(5) G tieffeldverschoben ( $g_{iso} = 2.08(1)$ ) ist.

Die paramagnetische Suszeptibilität  $\chi_{para}$  ist proportional zu der Fläche des integrierten c.w. EPR-Signals. Über das Curie-Gesetz

$$\chi_{para} = \frac{n\mu_0 g_L^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} = \frac{C_m}{k_B T} \quad (6.8)$$

läßt sich die Fläche des integrierten EPR-Signals gegen  $1/T$  auftragen. Die Mikrowellenleistung zur Messung der Signalintensitäten war hierbei  $1 \mu\text{W}$ , um Sättigungseffekte zu vermeiden.



**Abb. 6.38:** Temperaturabhängige Messung der höchstangereicherten N@C<sub>60</sub>-Probe (>95 mol%). Die Auftragung der reziproken integrierten c.w.-EPR-Fläche gegen die Temperatur [K] zeigt einen linearen Verlauf. Die Gerade schneidet den Nullpunkt. Es gibt keinen Hinweis auf ferro-, antiferro- oder ferrimagnetisches Verhalten.

Die Abb. 6.38 zeigt, daß sich die N@C<sub>60</sub>-Festkörperprobe von 2.2 K bis 300 K paramagnetisch verhält. Es gibt weder ferro-, antiferro- noch ferrimagnetische Wechselwirkungen. Mit zunehmender Temperatur wird das EPR-Signal kleiner und das Signal/Rauschen-Verhältnis schlechter. Die Meßfehler steigen mit zunehmender Temperatur entsprechend an. Bei der Flächenbestimmung des EPR-Signals kann man mit einem Fehler von etwa 10% rechnen.

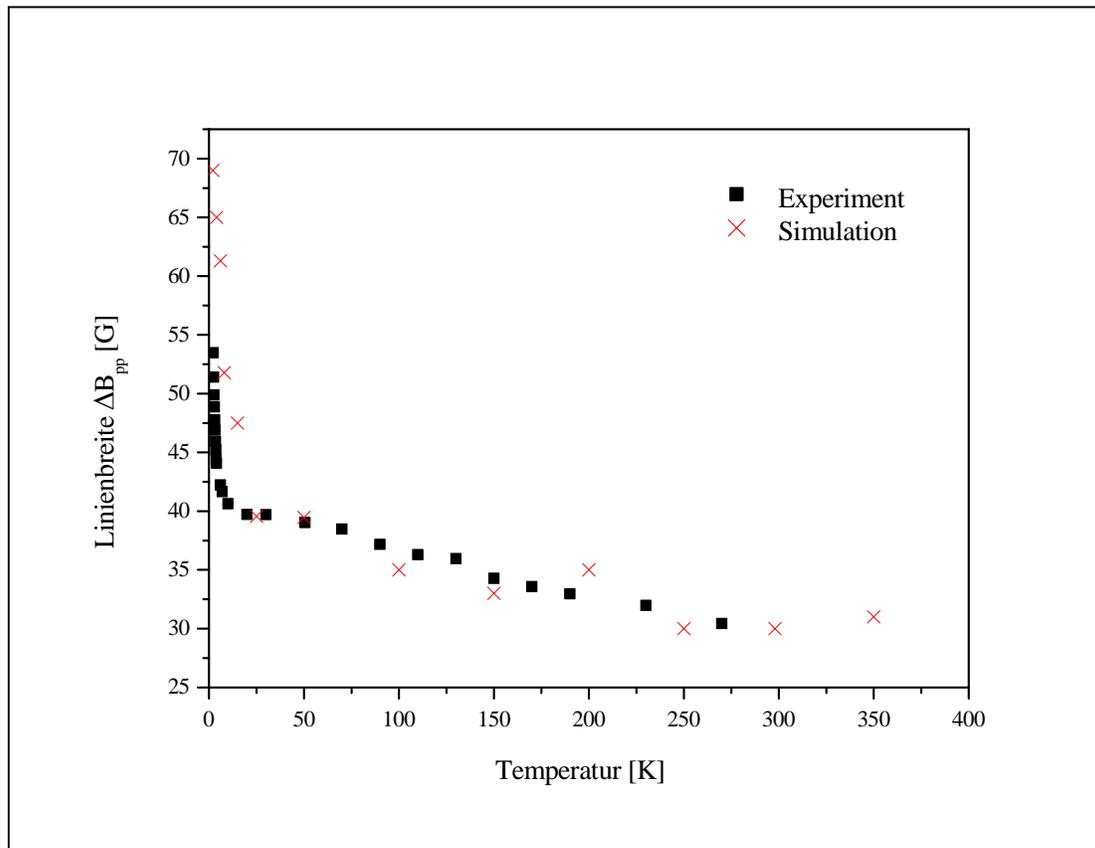
Abb. 6.39 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite  $\Delta B_{pp}$  der N@C<sub>60</sub>-Festkörperprobe. Zunächst nimmt die Linienbreite mit sinkender Temperatur leicht zu. Von Raumtemperatur bis 10 K hat die Linienbreite um 10 G zugenommen. Unterhalb von 10 K nimmt die Linienbreite deutlich zu. Die Messungen sind bei einer Mikrowellenleistung von 1  $\mu$ W durchgeführt worden. Die Zunahme der Linienbreite ist nicht auf den erwähnten Sättigungseffekt zurückzuführen. Wie nachfolgend gezeigt, läßt sich für die Interpretation der temperaturabhängigen Linienbreite wiederum das Schalen-Modell anwenden.

### 6.5.1 Experimentelle und simulierte Temperaturabhängigkeit der EPR-Linienbreite von N@C<sub>60</sub>

Aufgrund der Dynamik (Spindiffusion, Gitterschwingung, „Hüpf“-Prozesse) sind bei Raumtemperatur die nächsten Nachbarn von den weiter entfernten Nachbarn getrennt betrachtet worden (Schalen-Modell). Mit abnehmender Temperatur muß die Trennung zwischen der ersten Schale um das zentrale Stickstoffatom, und zu dem Rest der weiter entfernten Stickstoffatome immer weiter aufgehoben werden. Dies wird über eine einfache Boltzmann-Statistik berücksichtigt. Mit einem Anpaßparameter  $A = 7.2$  K (0.6 meV) erhält man eine gute Anpassung an die experimentellen Daten (Abb. 6.39). Mit Gl. 6.9 wird Wahrscheinlichkeit  $p$  bestimmt, ob nun ein Stickstoffatom aus der ersten Schale mit berücksichtigt wird oder nicht.

$$p = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \right] \cdot 100 = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \right] \cdot 100 \quad (6.9)$$

Je kleiner die Temperatur ist, desto wahrscheinlicher ist es, daß ein Stickstoffatom der ersten Schale zu dem Rest der weiter entfernten Stickstoffatome hinzugenommen wird. Die Simulationen werden mit dem gleichen Monte-Carlo Verfahren durchgeführt, mit dem die konzentrationsabhängigen Linienbreiten berechnet wurden. Für die Stickstoffatome der ersten Schale wird jeweils eine Zufallszahl zwischen 0 und 100 erzeugt und mit dem aus Gl. 6.9 bestimmten Wert verglichen. Wenn die Zufallszahl kleiner ist als  $p$ , wird das Stickstoffatom mit in die dipolare Wechselwirkung einbezogen. Das Problem dieses Verfahrens sind die Stickstoffatome der ersten Schale, die nicht ausgewählt werden. Die Zahl dieser Stickstoffatome sinkt mit der Temperatur. Je weniger Stickstoffatome in der ersten Schale sind, desto kleiner wird auch der Feldhub und desto schmaler wird das Signal. Die vollständige Trennung der ersten Schale von dem Rest der weiter entfernten Stickstoffatome ist in diesem Fall nicht verwendbar. Das Spektrum würde bei 4 K aus einer breiten und einer schmalen Linie zusammengesetzt sein. Bei dieser Simulation wird nur die Schale aus den weiter entfernten Stickstoffatomen betrachtet, zu der über die Gl. 6.9 Stickstoffatome aus der ersten Schale hinzugenommen werden.



**Abb. 6.39:** Temperaturabhängigkeit der Linienbreite von N@C<sub>60</sub> (>95 mol%). Die steigende Linienbreite bei sinkender Temperatur läßt sich durch das Zumischen von Stickstoffatomen aus der ersten Schale zu den weiter entfernten Stickstoffatomen über eine Boltzmann-Statistik simulieren.

## 6.6 Zusammenfassung

Durch die gezielte diamagnetische Verdünnung einer zu 80 mol% bestimmten N@C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>-Probe mit C<sub>60</sub> konnte die Änderung der EPR-Linienbreite in Abhängigkeit der N@C<sub>60</sub>-Konzentration experimentell bestimmt werden. Neben der Verbreiterung der EPR-Linienbreiten beobachtet man noch ein Feinstruktur, die auf isolierte „Dimere“ hinweist. Die aus dem Spektrum bestimmte dipolare Kopplungskonstante mit  $D^d = 52$  MHz läßt sich auf direkt benachbarte N@C<sub>60</sub>-Moleküle mit einem Abstand der Stickstoffatome von 10 Å zurückführen. Dies wiederum läßt den Schluß zu, daß sich die Kristallstruktur von N@C<sub>60</sub> nicht signifikant von kristallinem C<sub>60</sub> unterscheidet. Eine Monte-Carlo-Simulation, in der die dipolare-Kopplung der Stickstoffatome als wesentlicher Effekt betrachtet wurde, lieferte zu große Linienbreiten in den höheren Anreicherungsgraden. Eine Verbesserung des Modells konnte durch die getrennte Betrachtung der nächsten Nachbarn und der weiter entfernten Nachbarn erreicht werden. Mit Hilfe dieses

verbesserten Schalen-Modells läßt sich auch die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der höchstangereicherten N@C<sub>60</sub>-Probe (> 95 mol%) deuten. Durch das „einfrieren“ der Spindynamik bei niedrigen Temperaturen werden die Schalen nicht mehr getrennt betrachtet. Dies führt zu der beobachteten Zunahme der Linienbreite.

Neben den stark verbreiterten Stickstoff-Signalen beobachtet man ab etwa 15 mol% N@C<sub>60</sub> schmale Stickstoff-Signale mit einer Linienbreite von  $\Delta B_{pp} = 0.5(2)$  G. Die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante sowie der isotrope g-Faktor entsprechen dem N@C<sub>60</sub>-Spektrum in einer polykristallinen C<sub>60</sub>-Matrix. Die breite Struktur ist dagegen, je nach der N@C<sub>60</sub>-Konzentration, zu tieferen Feldern verschoben. Bei der höchstangereicherten N@C<sub>60</sub>-Probe konnte eine maximale Abweichung von  $-1.6(3)$  G bestimmt werden. Die Linienbreite der schmalen Linien ist unabhängig von der N@C<sub>60</sub>-Konzentration. Eine vollständige Deutung dieses Phänomens ist bisher nicht möglich.

## 7. EPR-Messungen an den endohedralen Fullerenen $N@C_{60}$ und $N@C_{70}$ in Flüssigkristallen

Flüssigkristalle sind eine Phase der Materie, deren Ordnung zwischen der einer Flüssigkeit und der eines Kristalls liegt, daher auch der Begriff "Mesophase". Flüssigkristalle vereinigen typische Eigenschaften einer Flüssigkeit (Fließverhalten) mit denen von Festkörpern (Richtungsabhängigkeit, Anisotropie). Flüssigkristallphasen werden von Molekülen mit ausgeprägter Stab- (kalamitisch) oder Scheibenform (diskotisch) gebildet. Die Ordnung in der Phase ist von der Temperatur abhängig. Die einfachste Flüssigkristallphase, die sogenannte nematische Phase, zeichnet sich durch eine Orientierungsfernordnung der Moleküle aus. Das heißt, die Moleküle zeigen im Mittel in die gleiche Richtung. Daher verhält sich eine nematische Phase wie ein optisch einachsiger Kristall. Die molekulare Orientierung kann durch magnetische oder elektrische Felder beeinflusst werden. Wenn z.B. ein äußeres Magnetfeld angelegt wird, richten sich die Flüssigkristalle entlang der Magnetfeldachse aus. Flüssigkristalle wurden zwar bereits 1888 von Friedrich Reinitzer (Prag) und Otto Lehmann (Karlsruhe) [31] entdeckt, auf größeres Interesse stießen sie jedoch erst seit 1970 mit dem Aufkommen technischer Anwendungen. Flüssige Kristalle werden in die beiden Klassen der thermotropen und lyotropen Phasen eingeteilt (Abb. 7.1). Thermotrope Phasen unterteilt man in nematische, smektische, cholester(in)sche und diskotische Phasen.

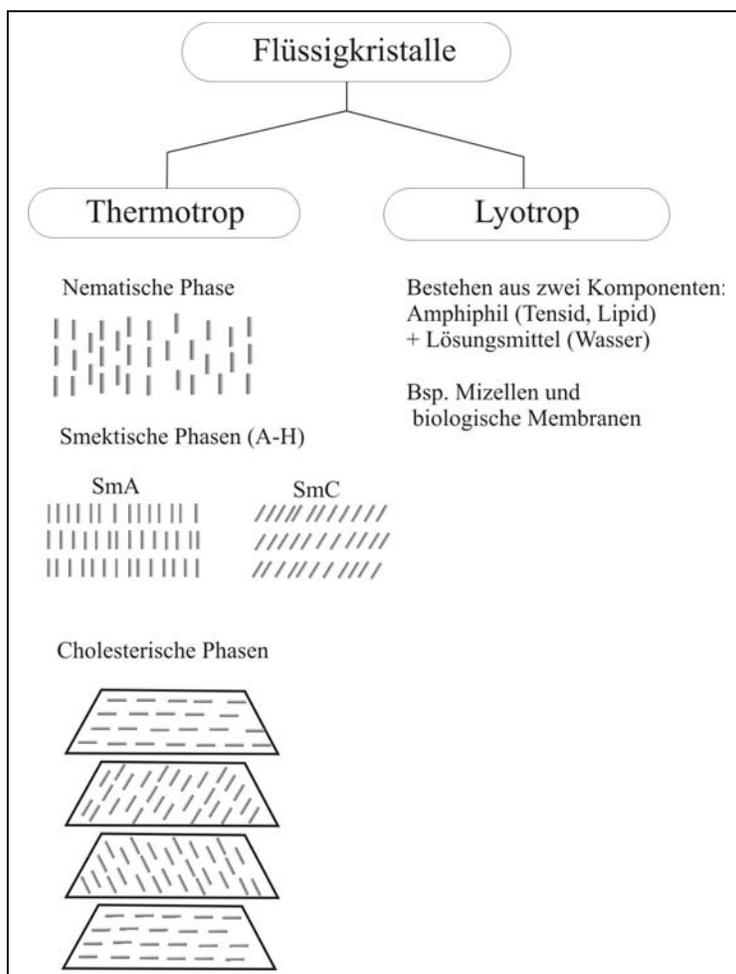


Abb 7.1: Klassifizierung von Flüssigkristallen [60]

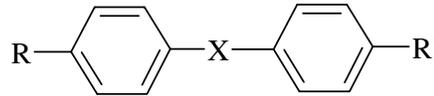
Das Strukturmerkmal der nematischen Phasen ist eine Parallelorientierung der Moleküllängsachsen bei regelloser Verteilung der Molekülschwerpunkte. Cholesterische Phasen bestehen aus gegeneinander verdrillten nematischen Schichten. Sie besitzen also eine helikale Struktur. Sie können sich nur dann bilden, wenn die mesogenen Moleküle chiral sind oder wenn optisch aktive Substanzen in einer nematischen Phase gelöst werden (induziert-cholesterische Phasen). Bei smektischen Phasen sind die Moleküle in Schichten angeordnet, wobei je nach der Orientierung der Moleküle eine weitere Unterteilung vorgenommen wird (A-I). In smektischen A-Phasen liegen die Moleküllängsachsen senkrecht zu den Schichtebenen, während sie in C-Phasen abgewinkelt sind. In den B- und G-Phasen existiert (im Gegensatz zu den A- und C-Phasen) eine Fernordnung innerhalb der Schichten.

Die diskotischen Phasen bilden eine säulenartig aufeinander gestapelte Anordnung, ähnlich gestapelter Münzen. Die diskotischen Phasen können eine regellose Verteilung  $N_D$  (nematische diskotische Phasen) aufweisen oder auch geordnet sein.

Lyotrope Flüssigkristalle bestehen aus mindestens zwei Komponenten. Diese Strukturen spielen in biologischen Systemen eine bedeutende Rolle. So bestehen Zellmembranen im wesentlichen aus Lipiddoppelschichten mit darin eingelagerten Proteinmolekülen.

## 7.1 Molekülbau der Flüssigkristalle

Ein typischer thermotroper Flüssigkristall besitzt schematisch folgende Molekülstruktur:

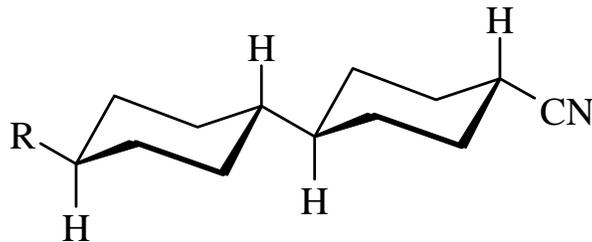


**Abb. 7.2:** Schematische Darstellung eines thermotropen Flüssigkristalls mit den Flügelgruppen R und R' sowie der verbindenden Gruppe X.

Hierin enthält das Gruppenglied X im allgemeinen eine konjugationsfähige Doppel- oder Dreifachbindung ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{CH}=\text{N}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$  oder  $-\text{O}-\text{CO}-$ ). Bei den Flügelgruppen R und R', die gleich oder verschieden sein können, handelt es sich in der Regel um Alkyl- oder Alkoxygruppen. Dieser Strukturtyp weist folgende Charakteristika auf:

1. langgestreckter, stäbchenförmiger Molekülbau
2. aromatische Gruppen (in der Regel p-Phenyleneinheiten) als nicht flexibles Gerüst
3. Alkyl- oder Alkoxygruppen als flexible Seitenketten
4. Anwesenheit einer polaren Gruppe
5. Anisotropie der Polarisierbarkeit

Die flexiblen Seitenketten bewirken eine Absenkung der Schmelzpunkte der Verbindungen. Die flüssigkristallinen Verbindungen müssen nicht notwendigerweise alle Kriterien 1-5 erfüllen. So hat die Entdeckung der diskotischen Phasen gezeigt, daß die Moleküle nicht langgestreckt sein müssen, sondern auch scheibchenförmig gebaute Moleküle zur Ausbildung von Mesophasen befähigt sind. Auch die Anwesenheit von aromatischer Gruppen ist nicht erforderlich, da die Benzolkerne durch Cyclohexylgruppen oder Bicyclo[2.2.2]octan-Einheiten ersetzt werden können [32]. Auch die Stellung der Cyanogruppe muß nicht notwendigerweise äquatorial sein [33] (Abb.7.3a).



**Abb. 7.3a:** trans, trans-4'-R-4-Cyanbicyclohexylen

Die Anwesenheit einer polaren Gruppe ist ebenfalls nicht erforderlich, denn auch p-Quinquephenyl (Abb. 7.3b), das kein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzt, bildet eine nematische Phase (Stabilitätsbereich 380 – 431°C) [34, 61].

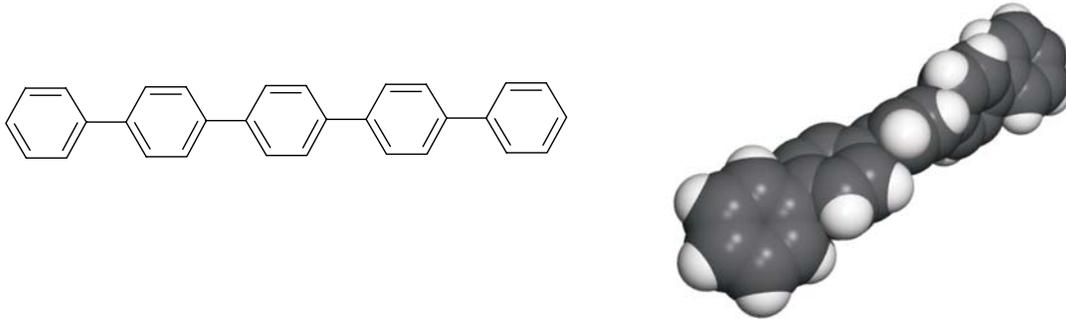


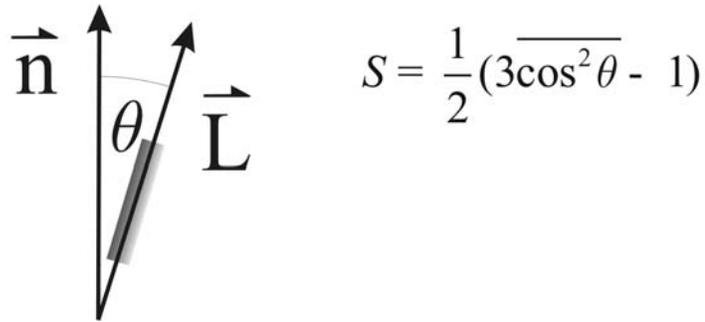
Abb. 7.3b: p-Quinquephenyl mit der Darstellung als Kalotten-Modell (rechts)

## 7.2 Physikalische Eigenschaften thermotroper Flüssigkristalle

Im Folgenden werden nur die physikalischen Eigenschaften nematischer thermotroper Flüssigkristalle vorgestellt, die hier von Bedeutung sind. Das hervorstechende Merkmal des flüssigkristallinen Zustands ist die Anisotropie optischer, elektrischer, magnetischer, mechanischer und hydrodynamischer Eigenschaften. Die Anisotropie rührt von der in Flüssigkristallen vorliegenden Orientierungsordnung her, die von Natur aus nur in mikroskopischen Bereichen gegeben ist.

### 7.2.1 Der Ordnungsgrad der nematischen Phase

Zur Beschreibung der mikroskopischen Ordnung in einer nematischen Phase dient der Ordnungsparameter  $S$ , der ein Maß für die Parallelorientierung der Moleküle ist. Die (lokal) bevorzugte Richtung wird durch den Direktor  $\mathbf{n}$  (= Vorzugsrichtung) gekennzeichnet, und die Orientierung der einzelnen Moleküle wird durch den Winkel  $\theta$  zwischen der Moleküllängsachse  $L$  und dem Direktor  $\mathbf{n}$  beschrieben. Der Ordnungsparameter  $S$  ist dann durch den folgenden Mittelwert definiert (Abb. 7.4).



**Abb. 7.4 :** Der Ordnungsgrad  $S$  einer nematischen Phase wird durch die Verteilung der Winkel  $\theta$  zwischen dem Direktor  $\mathbf{n}$  und der Moleküllängsachse  $\mathbf{L}$  definiert.

Der Wert  $S = 1$  entspricht vollkommener Ordnung ( $\theta = 0^\circ$ ). In einer isotropen Flüssigkeit gilt hingegen  $S = 0$ . In einer nematischen Phase variiert  $S$  am Klärpunkt zwischen 0.3 ... 0.4. Am Schmelzpunkt steigt  $S$  bis 0.8 an. Theoretisch kann der Ordnungsgrad auch den Wert  $S = -0.5$  annehmen. Dies entspräche einer Orientierungsverteilung der Moleküle ähnlich den Borsten einer Flaschenbürste.

Die Ausrichtung der nematischen Phasen mit dem Direktor parallel zur Magnetfeldrichtung hat zur Konsequenz, daß bei EPR und NMR-Messungen nur Meßwerte für diese Vorzugsrichtung ohne weiteres zugänglich sind. Eine Umorientierung der Probe läßt sich durch Verwendung sehr dünner Schichten (Wandeffekte), durch gleichzeitiges Anlegen eines elektrischen Feldes oder durch Verwendung einer smektischen A-Phase anstelle einer nematischen Phase erreichen. Die Ausrichtung der hochviskosen smektischen Phasen wird dann durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes nicht mehr beeinflußt (bei ca. 0.3 T und Temperaturen, die nicht zu dicht am Klärpunkt bzw. Umwandlungspunkt zu einer nematischen Phase liegen).

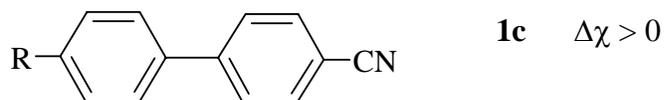
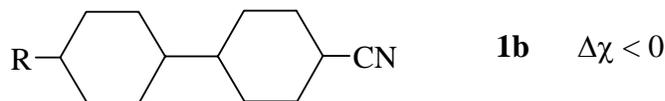
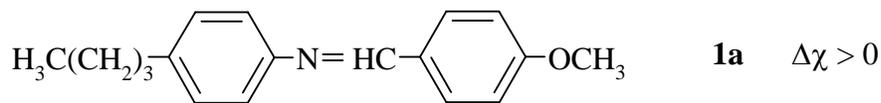
Zur experimentellen Bestimmung des Ordnungsparameters  $S$  gibt es eine Reihe von Methoden [38], die alle bestimmte Vorzüge und Schwächen aufweisen. Genannt seien Suszeptibilitätsmessungen und optische Untersuchungen (Brechungsindizes), Raman-Untersuchungen (Polarisierbarkeit), Röntgenbeugung, NMR-spektroskopische Untersuchungen (Messung von dipolaren Spin-Spin-Kopplungen von Deuterium-Quadrupolaufspaltungen) und EPR-spektroskopische Messungen an Spinsonden. Letztere geben naturgemäß unmittelbar nur Aufschluß über den Ordnungsgrad gelöster Fremdmoleküle.

### 7.2.2 Die magnetische Suszeptibilität von Flüssigkristallen

Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes  $B_0$  wird der Direktor der Flüssigkristallmoleküle orientiert. Die Orientierung muß nicht unbedingt parallel zu dem Magnetfeld sein. Die Ausrichtung beruht auf der Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität,

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad (7.1)$$

wobei  $\chi_{\parallel}$  und  $\chi_{\perp}$  die Suszeptibilitäten parallel bzw. senkrecht zum Direktor sind. Wenn  $\Delta\chi > 0$  ist, liegt der Direktor parallel zum äußeren Feld. Für  $\Delta\chi < 0$  entsprechend senkrecht dazu. Es sei darauf hingewiesen, daß die Ausrichtung der nematischen Phase auf einem kooperativen Effekt beruht und nicht auf der Beeinflussung der Orientierung individueller Moleküle. Negative Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität findet man beispielsweise in dem Flüssigkristallsystem ZLI-1695 [35], sowie dem ZLI-1167 [36] (Merck). Beide Systeme haben als Grundkörper das trans, trans-4'-R-4-Cyanbicyclohexylen (**1b**). Der Rest R stellt eine für den Flüssigkristall spezifische Zusammensetzung aus verschiedenen Alkylresten dar. Eine positive Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität findet man z.B. bei den Flüssigkristallen mit einem Cyanbiphenylen-Grundkörper (**1c**), sowie bei dem hier verwendeten 4-Butyl-N-(4-Methoxybenzyliden)Anilin (MBBA, **1a**).



- 4-Butyl-N-(4-Methoxybenzyliden)Anilin (MBBA, **1a**)
- trans, trans-4'-R-4-Cyanobicyclohexylen (**1b**)
- 4-Cyano-4'-R-Biphenyl (**1c**)

### 7.2.3 Der Ordnungsgrad von Fremdmolekülen in einer nematischen Phase

Reale mesogene Moleküle (oder Moleküle gelöster Fremdsbstanzten) sind im allgemeinen nicht zylindersymmetrisch, so daß ein einzelner Parameter zur Beschreibung des Ordnungsgrades der Moleküle nicht ausreicht. Saupe hat das Konzept des Ordnungsparameters verallgemeinert [39]. Man definiert ein molekülfestes Koordinatensystem ( $x, y, z$ ) und gibt dann Parameter  $O_{ij}$  (Häufig als  $S_{ij}$  bezeichnet) für die Ordnungsgrade der einzelnen Molekülachsen an (Gl. 7.2)

$$O_{ij} = \frac{1}{2} \langle 3 \cos \theta_i \cos \theta_j - \delta_{ij} \rangle \quad (i, j = x, y, z) \quad (7.2)$$

Wobei  $\delta_{ij}$  das Kronecker-Symbol ist ( $\delta_{ij} = 1$  für  $i=j$ , sonst  $\delta_{ij} = 0$ ) und beschreibt die Komponenten der Einheitsmatrix. Die Parameter  $O_{ij}$  sind die Elemente einer (symmetrischen) Ordnungsmatrix, deren Spur gleich Null ist (Gl. 7.3).

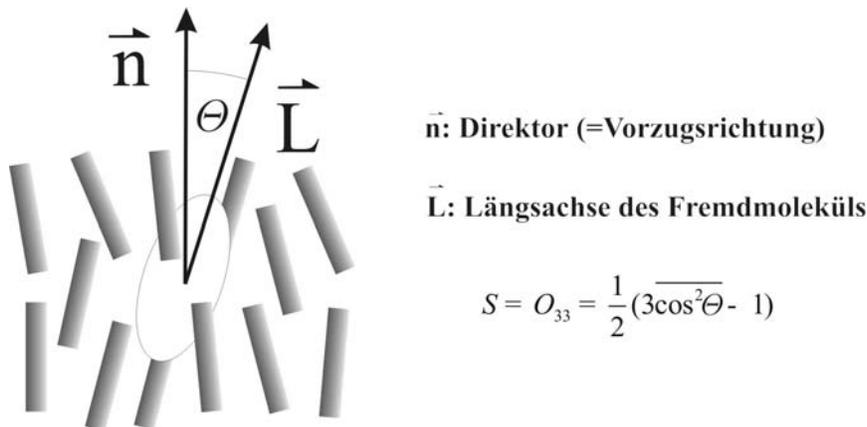
$$O_{xx} + O_{yy} + O_{zz} = O_{11} + O_{22} + O_{33} = 0 \quad (7.3)$$

In einem Hauptachsensystem sind die Nichtdiagonalelemente definitionsgemäß gleich Null, so daß die Angabe des Ordnungsparameters  $S$  und des Asymmetrieparameters  $D$  hinreichend ist (Moleküllängsachse in  $z$ -Richtung):

$$S = O_{33}$$

$$D = O_{11} - O_{22}$$

Um die Orientierungsordnung in einem axialsymmetrischen Molekül zu beschreiben, gibt man den Ordnungsparameter  $O_{33}$  an.

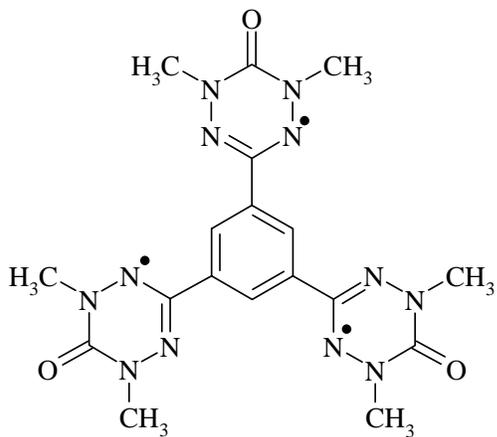


**Abb. 7.6:** Ein axialsymmetrisches Fremdmolekül eingebettet in einem nematischen Flüssigkristall. Aufgrund der axialen Symmetrie wird die Orientierungsordnung durch den Ordnungsparameter  $O_{33}$  beschrieben.

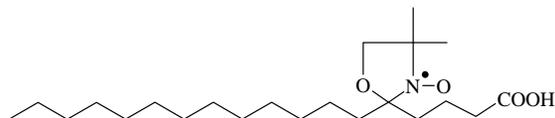
Hier geht man von der Modellvorstellung aus, daß sich die Fremdmoleküle wie zylindersymmetrische Stäbchen verhalten. Die Orientierung jedes Moleküls ist dann durch den Winkel  $\theta$  definiert, den die Moleküllängsachse  $\mathbf{L}$  mit der Vorzugsrichtung  $\mathbf{n}$  (dem Direktor) bildet (Abb. 7.6). Der Ordnungsparameter  $O_{33}$  repräsentiert das Ensemble- oder das Zeitmittel dieser Orientierungsverteilungsfunktion.

#### 7.2.4 Spinsonden

Paramagnetische Spinsonden können eingesetzt werden, um den Ordnungsgrad oder die Phasenübergänge von Flüssigkristallen zu untersuchen. Damit der Ordnungsgrad der gelösten Spinsonde den Ordnungsgrad des Lösungsmittels annähernd widerspiegelt, sollte das Sondenmolekül möglichst axialsymmetrisch sein. Die Sonde muß chemisch und thermisch stabil sein. Die hier verwendeten Stickstoff endohedralen Fullerene  $N@C_{60}$  und  $N@C_{70}$  sind nicht die einzigen Quartett-Spinsonden, die für Messungen in Flüssigkristallen herangezogen wurden. Vergleichbare Spinsonden sind das von Kothe et al. verwendete Tris-oxo-verdazyl-Triradikal [41]. Der Vorteil dieser Spinsonden neben dem elektronischen Quartettzustand ist die hohe Symmetrie. Weniger symmetrische Spinsonden wären z.B. die langgestreckten Steroide, die eine Nitroxidgruppe tragen oder auch Mesogene [42] mit einer „DOXYL“-Einheit (Oxazolidin-N-oxyl) [63]. Diese Verbindungen sind allerdings unsymmetrisch.



Tris-oxo-verdazyl-Triradikal



**5-Doxyl** (2-(3carboxypropyl)-4,4-dimethyl-2-tridecyl-3-oxazolidinyloxy)

Teilweise geordnete Systeme, die wie Flüssigkristalle eine strukturelle Organisation bei gleichzeitiger Beweglichkeit aufweisen, sind gerade im biologischen Bereich von Bedeutung [44]. Genannt seien biologische Membranen wie Myelin sowie Chloroplast-Lamellen (Thylakoidmembran), die eine wichtige Rolle in der Photosynthese spielen. Die EPR-Spektroskopie hat in Spin-Label-Untersuchungen wesentliche Beiträge zum Verständnis der Struktur und der inneren Dynamik von Membranen geliefert [45].

Umgekehrt können durch die Ausrichtung der Moleküle mittels der Flüssigkristalle winkelabhängige Größen wie z.B. dipolare Kopplung, Kern-Quadrupol-Wechselwirkung und Feinstrukturkonstanten (Nullfeldparameter) einfacher bestimmt werden [46, 49], als in pulverförmigen Festkörpern mit einer Winkelverteilung der Moleküle.

Um Fremdmoleküle mit Hilfe der Flüssigkristalle im magnetische Feld ausrichten zu können, müssen die Flüssigkristallsysteme folgende Bedingungen erfüllen.

1. Photochemisch stabil
2. Mesophasenbildung bei Raumtemperatur
3. Hoher Ordnungsgrad
4. Leichte Ausrichtbarkeit in magnetischen Feldern
5. Gute Löslichkeit der Fremdmoleküle in der Flüssigkristallmatrix

### 7.3 Theorie zu $N@C_{60}$ und $N@C_{70}$ im nematischem Flüssigkristall

Das EPR-Spektrum eines 3-Elektronen ( $S = 3/2$ ), 1-Kern ( $I = 1$ ) Spinsystems als Modell für  $N@C_{60}$  und  $N@C_{70}$  enthält neun erlaubte Übergänge (Kapitel 3). Unter Vernachlässigung der nicht-säkularen Terme der isotropen Hyperfeinwechselwirkung (**hyper fine interaction**, hfi) mit dem Kernspin  $I = 1$  von  $^{14}\text{N}$ , sind jeweils 3 Übergänge entartet. Man erhält ein einfaches drei-Linien Spektrum, dessen Linien durch die Stickstoff hfi aufgespalten sind.

Die Linienaufspaltung durch Effekte zweiter Ordnung (Feld-abhängig) für die  $|m_I| = 1$  Übergänge (**hyper fine components**, hfc) beträgt 27 kHz bei 0.3 T. Die homogene Linienbreite kann aufgrund der langen Relaxationszeiten bis zu 3 kHz schmal sein.

$$\text{Linienbreite} \approx \frac{1}{\pi \cdot T_2} = 3 \text{ kHz} \quad \text{mit } T_2 = 100 \mu\text{s} \quad (7.12)$$

Durch Modulations- und Sättigungsverbreiterung sind die Linien deutlich verbreitert, so daß die Auflösung der Effekte zweiter Ordnung erschwert und nur unter idealen Bedingungen zu beobachten ist.

Unter anisotropen Bedingungen (wie im nematischen Flüssigkristall), muß die Winkelabhängigkeit berücksichtigt werden. (Im isotropen Fall verschwindet diese, da sich die Moleküle auf der EPR-Zeitskala schnell genug neu orientieren können). Das besondere Merkmal von Quartettzuständen ist das unterschiedliche Relaxationsverhalten der beiden Typen von Elektronenspinübergängen, nämlich  $-1/2, +1/2$  einerseits und  $\pm 1/2, \pm 3/2$  andererseits. So ergeben sich säkulare Beiträge ( $\propto \tau_R$ ) zur Linienbreite, die normalerweise wesentlich stärker sind als die nicht-säkularen ( $\propto \tau_R / (1 + \omega_0^2 \tau_R^2)$ ), nur im Falle der Übergänge  $\pm 1/2, \pm 3/2$  [43]. Es läßt sich zeigen, daß die Linienbreiten der beiden Typen von Übergängen unterschiedlich beeinflußt werden [47, 48]. Während in isotroper Lösung die Linien der Übergänge  $\pm 1/2, \pm 3/2$  wesentlich breiter sind, ergibt sich eine Angleichung der Linienbreiten für den Grenzfall hoher Ordnungsgrade. Die erwartete Abnahme der Linienbreitendifferenz mit sinkender Temperatur, d.h. zunehmendem Ordnungsgrad, wurde experimentell beobachtet [47].

Das zeitliche Mittel des zweiten Legendre Polynoms

$$S_2 = P_2(\Theta) = \frac{1}{2} \left( \overline{3\cos^2 \Theta} - 1 \right) \quad (7.13)$$

verschwindet nicht in der nematischen Phase. Die Beiträge aller spurlosen Tensoren zweiter Stufe beeinflussen die Energieeigenwerte proportional zu  $\langle P_2(\Theta) \rangle$ . In der nematischen Phase wird die Entartung also aufgehoben und jede hfc ist sichtbar in je drei Komponenten aufgespalten mit den integrierten Intensitäten 3:4:3.

Für das Quartett-Spin-System ( $^4S_{3/2}$ ) in der nematischen Phase, kann der effektive Spin-Hamilton-Operator folgendermaßen geschrieben werden [46].

$$\bar{H} = (g_{iso} + \bar{g})\beta_e B_z S_z + \bar{D}(S_z^2 - 1/3S^2) + (a_{iso} + \bar{a})S_z I_z \quad (7.14)$$

Die isotropen Anteile der g-Matrix und des Hyperfeinkopplungs-Tensors sind durch  $g_{iso}$  und  $a_{iso}$  mit berücksichtigt. Zusätzliche Terme, die von den Hauptkomponenten des zugehörigen spurlosen Tensors zweiter Stufe herrühren, sind folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} \bar{g} &= \frac{1}{2}(\overline{3\cos^2 \Theta} - 1)g'_{zz} = O_{33}g'_{zz} \\ \bar{a} &= \frac{1}{2}(\overline{3\cos^2 \Theta} - 1)A'_{zz} = O_{33}A'_{zz} \\ \bar{D} &= \frac{1}{2}(\overline{3\cos^2 \Theta} - 1) \cdot \frac{3}{2}D'_{zz} = \frac{3}{2}O_{33}D'_{zz} \end{aligned} \quad (7.15)$$

Die zusätzlichen Werte beschreiben die Komponenten des spurlosen Tensors zweiter Stufe mit axialer Symmetrie.  $O_{33}$  ist der Ordnungsparameter des Fremdmoleküls in der nematischen Phase des Flüssigkristalls und kann die Werte zwischen  $-0.5$  und  $1$  annehmen (siehe Kapitel 7.2.1).

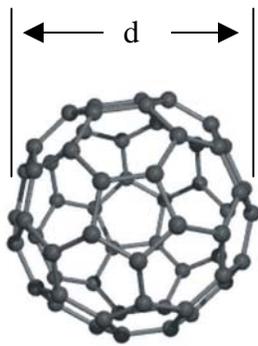
### 7.3.1 Experimentelles

Die endohedralen Stickstofffullerene  $[I_h]-N@C_{60}$  und  $[D_{5h}]-N@C_{70}$  stellen eine ideale Sonde dar. Zum einen haben diese Moleküle nur eine Achse, was die Interpretation der Spektren deutlich vereinfacht und das Stickstoffatom liegt in einem Quartettzustand vor.

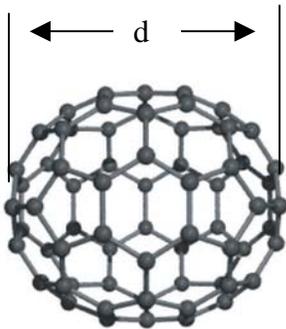
Die Fullerene lösen sich sehr gut in 4-Methoxybenzyliden-4'-n-butylanilin (MBBA), einem nematischen Flüssigkristall. Die Konzentration der Fullerene im Flüssigkristall war  $50 \mu\text{g}$  auf  $100 \mu\text{L}$ , während die Konzentration der endohedralen zu den leeren Fullerenen etwa  $10^{-3}$  betrug (um den Faktor 10 angereichert). Damit sich die Fullerene vollständig lösen, kann ein Ultraschallbad zu Hilfe genommen werden.

Das MBBA [50] ist ein typischer nematischer Flüssigkristall mit einem Klärpunkt von  $47 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Schmelzpunkt von  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ .

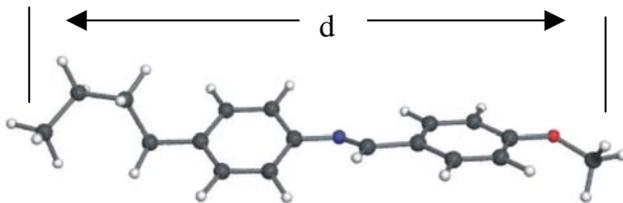
Das zweite Flüssigkristallsystem ist ebenfalls ein nematischer Flüssigkristall mit der Bezeichnung ZLI-1695 (Merck). Die Löslichkeit der Fullerene in diesem System ist wesentlich geringer. Dieses Flüssigkristallsystem hat einen Klärpunkt von  $71 \text{ }^\circ\text{C}$  und einen Schmelzpunkt von  $13 \text{ }^\circ\text{C}$ .



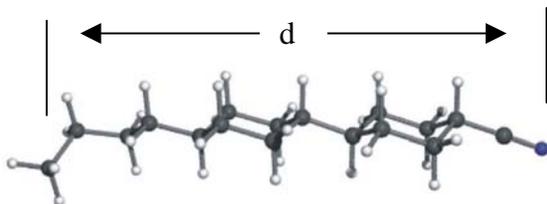
$C_{60}$  – Fulleren  $d \approx 6.8 \text{ \AA}$



$C_{70}$  – Fulleren  $d \approx 7.4 \text{ \AA}$



MBBA  $d \approx 15.5 \text{ \AA}$ ,  $\Delta\chi > 0$   
 Schmelzpunkt  $22 \text{ }^\circ\text{C}$   
 Klärpunkt  $47 \text{ }^\circ\text{C}$

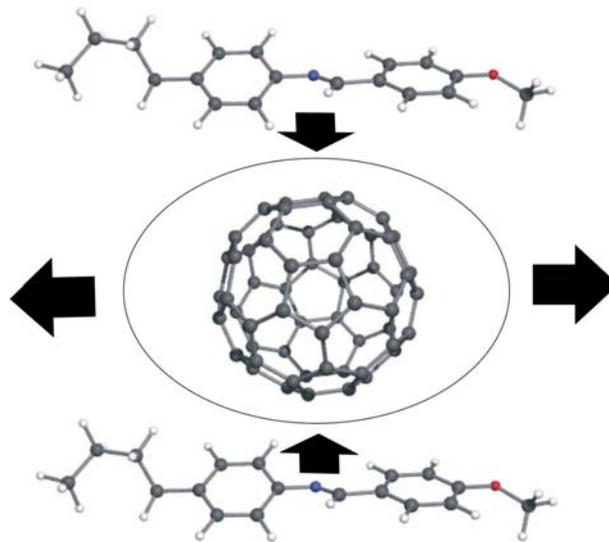


ZLI-1695  $d \approx 13.9 \text{ \AA}$ ,  $\Delta\chi < 0$   
 Mit  $R = C_4H_9$   
 Schmelzpunkt  $13 \text{ }^\circ\text{C}$   
 Klärpunkt  $71 \text{ }^\circ\text{C}$

**Abb. 7.7:** Größenvergleich zwischen den Fullerenen  $C_{60}$  und  $C_{70}$  und den Flüssigkristallen MBBA (4-Butyl-N-(4-methoxybenzyliden)anilin) und ZLI-1695 (trans, trans-4'-R-4-Cyanobicyclohexylen,  $R=C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$  und  $C_7H_{15}$ )

Da die angereicherten Fullerene oft nur im Milligrammbereich vorliegen, sollte nur die zu messende Menge im Flüssigkristall gelöst werden. Dazu bietet es sich an, die 50  $\mu\text{g}$  an Fulleren-Material in  $\text{CS}_2$  oder Toluol gelöst, in das EPR Röhrchen einzufüllen, das Lösungsmittel abzuziehen und den Flüssigkristall hinzuzugeben. Wenn sich die Fullerene lösen, beobachtet man die typischen Farben violett für  $C_{60}$  oder rot für  $C_{70}$  (MBBA ist leicht gelb, so daß hier keine Farbangaben gemacht werden).

Es ist zunächst zu erwarten, daß  $N@C_{60}$  aufgrund seiner Kugelgestalt keine Ausrichtung erfährt. Die vorliegenden Messungen zeigen jedoch, daß eine solche Ausrichtung trotz der Kugelform auftritt. In der Literatur [51] findet man, daß auch Edelgasatome in Flüssigkristallen orientiert werden können. Der Grad der Orientierung wurde mittels des Kern-Quadrupol-Moments als Sensor für den lokalen elektrischen Feldgradienten bestimmt. Der elektrische Feldgradient wird durch die orientierten Flüssigkristallmoleküle erzeugt. Spätere Untersuchungen an Ne, Kr und Xe in verschiedenen Flüssigkristallen zeigten, daß die experimentellen Daten nur durch einen zusätzlichen lokalen Beitrag zu dem elektrischen Feldgradienten erklärt werden können. Dieses zusätzliche Feld wird durch eine deformierte Atomladungsverteilung erzeugt. Diese Deformation wiederum kann durch die nichtsphärische Umgebung der Flüssigkristallmoleküle erzeugt werden. Im Falle der Fullerene werden die Molekülorbitale sozusagen "gequetscht" [52].



**Abb. 7.8:** Die Molekülorbitale des Fullerens werden durch die Anisotropie der Flüssigkristalle (hier am Beispiel des MBBA) axial deformiert.

Das EPR-Spektrum des  $N@C_{60}$  - Moleküls beschreibt die Deformation des Fullerenkäfigs durch die Flüssigkristallmoleküle (kurzreichweitige Kräfte), während das EPR-Spektrum bei dem  $N@C_{70}$  Molekül zusätzlich durch die Ausrichtung des Fullerenkäfigs beeinflusst wird (langreichweitige Kräfte). Die zwei Fullerenarten können demnach als Sonden eingesetzt werden. Eine umfassende Beschreibung der lang- und kurzreichweitigen Kräfte findet man unter Burnell et al. [53].

7.3.2  $N@C_{70}$  in MBBA (4-Butyl-N-(4-methoxybenzyliden)anilin)

Das Molekül  $C_{70}$  ist axialsymmetrisch. Diese axiale Ausrichtung wird allerdings nicht für jedes Molekül gleich sein, sondern einer Verteilung unterliegen. Diese Verteilung wird hauptsächlich durch die Ordnung des nematischen Flüssigkristalls bestimmt. Aus Gleichung (7.14) folgt, daß alle beteiligten Effekte wie g-Anisotropie, Nullfeldaufspaltung und Hyperfeinkopplung axialer Natur sind. Daher braucht nur der axiale z-Anteil des Nullfeldaufspaltungstensors berücksichtigt zu werden. Er wird als Ordnungsparameter  $O_{33}$  ausgedrückt.

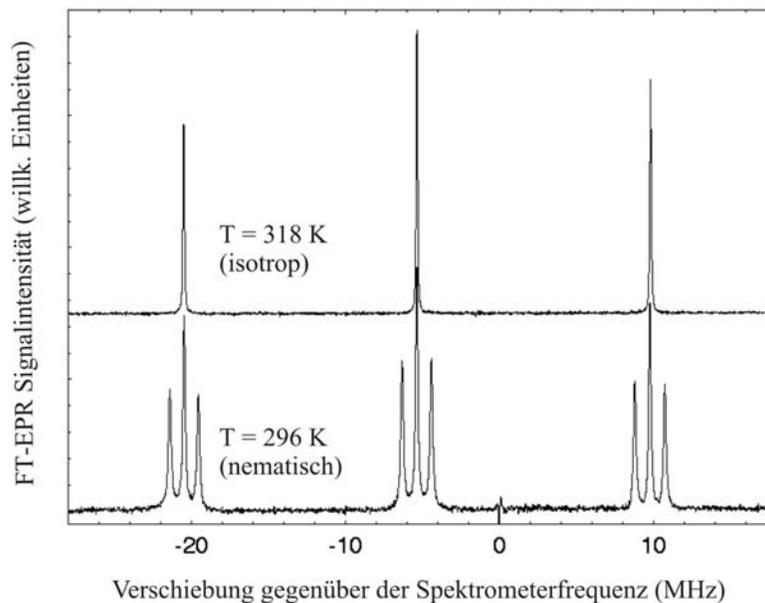
$$O_{33} = \frac{1}{2}(3\overline{\cos^2 \Theta} - 1) \quad (7.16)$$

In einem starken Magnetfeld (Elektron-Zeeman Wechselwirkung groß im Vergleich zu der Hyperfeinwechselwirkung) kann die Aufspaltung der Linien mit der Gleichung

$$\Delta\nu = 2DO_{33} \quad (7.17)$$

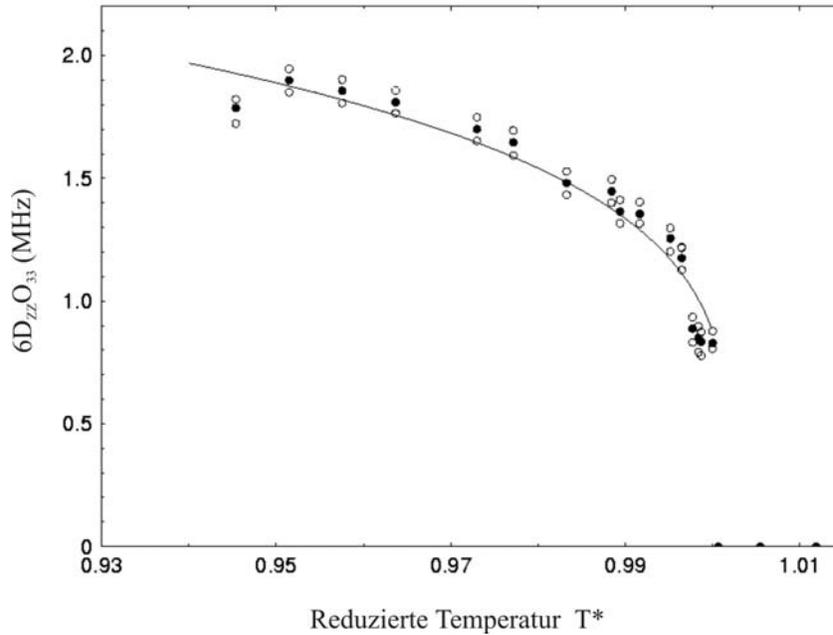
berechnet werden.

Somit werden drei Linien erwartet, eine an der ursprünglichen Position, während die anderen beiden zu höherem und zu tieferem Feld hin verschoben sind. Abb. 7.9 zeigt genau diesen Effekt der Aufspaltung der  $N@C_{70}$ -Signale in MBBA. Der Wert von  $DO_{33}$  aus dieser Messung in MBBA bei 299 K ist  $DO_{33} = 0.418(3)$  MHz. Dieser Wert wurde bei  $m_I = 0$  bestimmt. Für den Übergang  $m_I = 0$  ist das zentrale Signal nicht durch den Effekt zweiter Ordnung (Kapitel 3) verschoben. Die Breite des zentralen Signals bei 299 K ist 100(10) kHz. Die äußeren Linien sind etwa 20 % breiter. Dieser Unterschied entspricht dem erwarteten Intensitätsverhältnis von 3:4:3 der integrierten Flächen der einzelnen Linien.



**Abb. 7.9:** EPR-Spektrum von  $N@C_{70}$  in der isotropen Phase (oberes Spektrum) und in der nematischen Phase (unteres Spektrum) in MBBA.

Abb. 7.10 zeigt die Temperaturabhängigkeit von  $4DO_{33} = 6D_{zz}O_{33}$  (Abstand zwischen den äußeren Signalen) von  $N@C_{70}$  in MBBA. Der Übergang zur isotropen Phase ist durch das Verschwinden der Aufspaltung markiert. Die isotrope Temperatur liegt etwas unterhalb des Literaturwertes [54]. Dies ist durch Lösungsmittelrückstände zu erklären. Allerdings auch durch die Zersetzung des Flüssigkristalls bei Anwesenheit von Wasser. Aus diesem Grund wird MBBA auch als "schlechter" nematischer Flüssigkristall bezeichnet.



**Abb. 7.10:** Temperaturabhängigkeit von  $6D_{zz}O_{33}$  (gefüllte Kreise) von  $N@C_{70}$  in MBBA als Funktion der reduzierten Temperatur  $T^* = T / T_c$ . Diese Werte sind aus den Abständen der äußeren Komponenten des  $m_l = 0$  Multipletts bestimmt worden. Die leeren Kreise stehen für die Abstände für die  $|m_l| = 1$  Multipletts. Die größere Aufspaltung findet man bei dem niederfrequenten Multiplett. Für die Simulation ist  $O_{33} \propto (1 - 0.998T^*)^{0.236}$  (siehe Text) verwendet worden.  $T_c$  wurde als 311.4 K bestimmt.

Da die Größe und das Vorzeichen des Ordnungsparameters  $O_{33}$  des Flüssigkristalls nicht bekannt ist, kann nur ein Mindestwert mit  $|D| > 0.418(3)$  MHz angegeben werden. Dies ist der Wert der maximal beobachtbaren Aufspaltung von  $N@C_{70}$  in MBBA bei 299 K. Das Vorzeichen des Produkts  $D_{zz}O_{33}$  kann aus dem Spektrum bestimmt werden, da  $\Delta\nu$  auch von der Kernspinzquantenzahl  $m_l$  abhängig ist (Abb. 7.11). In MBBA findet man für das Niederfeld-Triplett ( $m_l = -1$ ) die größte Aufspaltung (Voraussetzung ist eine positive Hyperfeinkopplungskonstante). Die Werte für die drei Hyperfeinkopplungen unterscheiden sich um Vielfache von  $(a_{iso} + \bar{a})^2 / \nu_e = 24.5$  kHz.

Dies erhält man aus der Störungstheorie 2. Ordnung. Der Hamilton-Operator aus Gl. (7.14) muß demnach um einen nicht-säkularen Term erweitert werden.

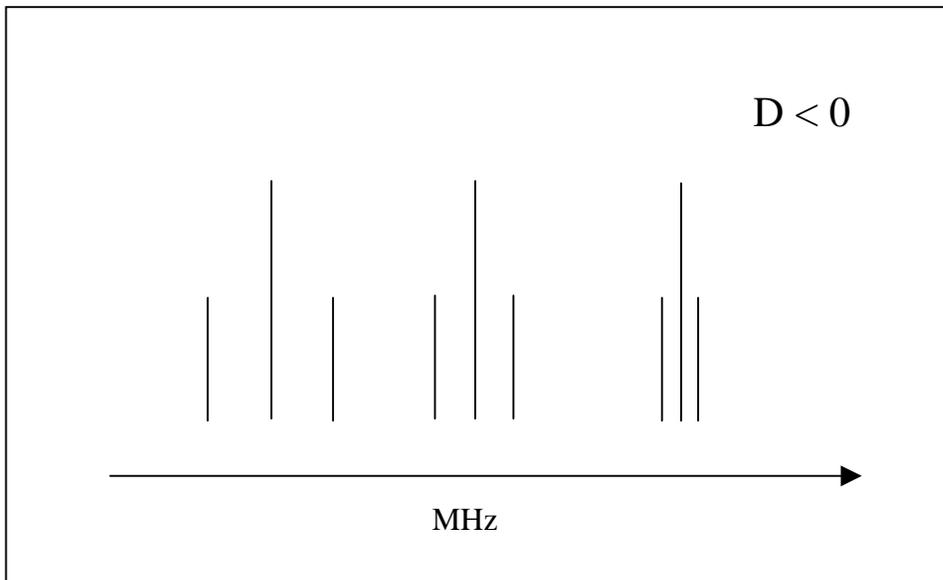
$$\bar{H} = (g_{iso} + \bar{g})\beta_e B_z S_z + \bar{D}(S_z^2 - 1/3S^2) + (a_{iso} + \bar{a})S_z I_z + \frac{1}{2}(a_{iso} + \bar{a})(S_+ I_- + S_- I_+) \quad (7.18)$$

Die "erlaubten" Übergangsfrequenzen sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

**Tabelle 7.1:** Signalpositionen erlaubter EPR-Übergänge als Funktion der effektiven Hyperfeinaufspaltung  $a$ , einer Nullfeld-induzierten Signalverschiebung  $\varepsilon$  und einer Verschiebung aufgrund Hyperfeinkopplung zweiter Ordnung  $\delta$  (die Definitionen dieser Parameter sind im Text erläutert).

$M_S, M_{S'}$	$M_I = +1$ Übergänge	$M_I = 0$ Übergänge	$M_I = -1$ Übergänge
$(3/2, 1/2)$	$+a + 3\delta + \varepsilon$	$+2\delta + \varepsilon$	$-a - 1\delta + \varepsilon$
$(1/2, -1/2)$	$+a + 1\delta$	$+2\delta$	$-a + 1\delta$
$(-1/2, -3/2)$	$+a - 1\delta - \varepsilon$	$+2\delta - \varepsilon$	$-a + 3\delta - \varepsilon$

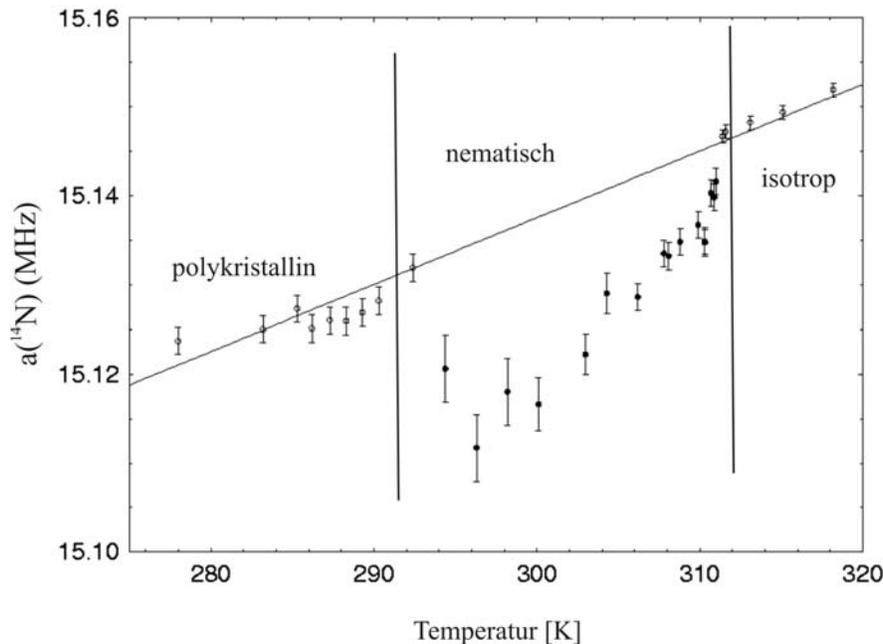
Hierbei sind die Nullfeldparameter-abhängigen (1. Ordnung) Signalverschiebungen in den Einheiten von  $\varepsilon = 3O_{33}D_{zz}$  angegeben. Die Verschiebung aufgrund der Hyperfeinkopplung zweiter Ordnung in Einheiten von  $\delta = (a_{iso} + \bar{a})^2 / 2\nu_e$ . Die Frequenzdifferenz der äußeren Linien beträgt  $2\varepsilon + 4\delta$  ( $m_I = +1$ ),  $2\varepsilon$  ( $m_I = 0$ ) und  $2\varepsilon - 4\delta$  ( $m_I = -1$ ). Für diese Darstellung sind die Gruppenpositionen durch die effektive Hyperfeinkopplungskomponente  $(a_{iso} + \bar{a})$  bestimmt. Diese kann mit Sicherheit als positiv angesehen werden. Die Multipliettaufspaltung ist entweder die Summe oder Differenz von beiden Beiträgen. Das erlaubt eine eindeutige Zuordnung des Vorzeichens von  $\varepsilon = 3O_{33}D_{zz}$ . In dem vorliegenden Fall ist  $\varepsilon < 0$ .



**Abb. 7.11:** Schematische, stark übertriebene Darstellung des Aufspaltungsmusters. Die Vorzeichenbestimmung von  $O_{33}D_{zz}$  ist Aufgrund des Aufspaltungsmusters in der nematischen Phase möglich. Mit der Annahme, daß  $a_{iso} > 0$  ist, läßt sich  $O_{33}D_{zz} < 0$  schreiben. Dies ist der Grund für die größere Aufspaltung des Niederfrequenztripleetts.

Für die Aufteilung von  $\varepsilon$  in den Ordnungsparameter  $O_{33}$  und in den Nullfeldparameter  $D_{zz}$ , läßt sich der Einfluß der Ausrichtung auf die Hyperfeinkopplungskonstante des Stickstoffs nutzen. In Bezug auf Gl. (7.14) wird die effektive Hyperfeinkopplungskonstante durch  $O_{33}A'_{zz}$  mitbestimmt. Aus ENDOR-Messungen [55] kennt man die anisotropen Hyperfein- und Quadrupolwechselwirkungen von  $N@C_{70}$  in einer  $C_{70}$ -Matrix. Unter der Voraussetzung, daß der Niedrigtemperaturwert von  $A'_{zz} = -94(10)$  kHz ( $T = 80$  K) ebenfalls genutzt werden kann, um die Signalverschiebung in der nematischen Phase zu bestimmen, läßt sich eine Verschiebung in einer Größenordnung von 20 kHz berechnen (Abb. 7.13). Dies bewirkt eine relative Änderung der effektiven Stickstoff Hyperfeinkopplungskonstante (15.8 MHz) von nur  $10^{-3}$ . Neben diesem sehr kleinen Effekt wird die Hyperfeinkopplungskonstante zusätzlich durch die Temperatur beeinflusst. Dies gilt sowohl für die isotrope als auch für die nematische Phase. Die Änderung im nematischen Temperaturintervall liegt ebenfalls in der Größenordnung von 20 kHz (Abb. 7.12).

In Abb. 7.12 ist die Temperaturabhängigkeit der Stickstoff-Kopplungskonstanten dargestellt. In der nematischen Phase wird eine Abnahme beobachtet. Da die beobachtete Abweichung von der "trivialen" linearen Temperaturabhängigkeit nicht mehr als 20 % der Linienbreite der einzelnen Komponenten beträgt, erklärt dies die große Streuung der Daten. Vorausgesetzt, die isotrope Stickstoff-Hyperfeinkopplungskonstante ist positiv, kann daraus ein negatives Vorzeichen für  $O_{33}A'_{zz}$  abgeleitet werden. Dieses Ergebnis ist nicht unerwartet aufgrund der negativen Größe von  $A'_{zz}$  [55].



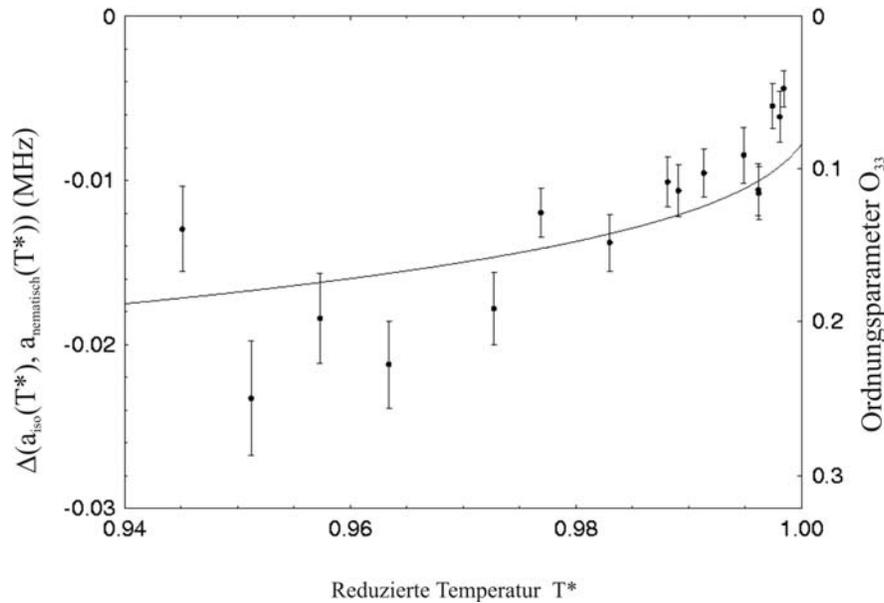
**Abb. 7.12:** Temperaturabhängigkeit der Stickstoff-Hyperfeinkopplungskonstanten von  $N@C_{70}$  in MBBA. Dargestellt sind die polykristalline, nematische und isotrope Phase von MBBA. Die durchgezogene Linie zeigt die lineare Abhängigkeit außerhalb der nematischen Phase.

Daraus folgt, daß der Ordnungsparameter  $O_{33}$  für den  $C_{70}$  Käfig positiv sein muß. Weil  $\varepsilon < 0$  (s.o.) ist, kann man abschließend folgern, daß  $D_{zz} < 0$  sein muß. Um einen Wert für den Ordnungsparameter  $O_{33}$  zu extrahieren, benötigt man einen analytischen Ausdruck für  $O_{33}(T)$ . Diesen erhält man durch Anpassen der Nullfeld-abhängigen Multiplettaufspaltung, welche sehr

viel genauer gemessen werden kann. Der Ordnungsparameter  $O_{33}$  kann durch die folgende Gleichung angenähert werden.

$$O_{33} \propto (1 - bT^*)^c \quad (7.19)$$

Die Konstanten  $b = 0.998$  und  $c = 0.236$  sind für einen großen Satz von Substanz/Lösungsmittel Systemen optimiert worden [56]. Die reduzierte Temperatur  $T^*$  ist als  $T / T_c$  definiert. Damit kann die Temperaturabhängigkeit der Multiplettaufspaltung sehr gut beschrieben werden. Aufgrund der Gültigkeit dieser Funktion läßt sich schließlich die Änderung der Hyperfeinwechselwirkung  $O_{33}A'_{zz}$  mit der Temperatur beschreiben. Das Ergebnis ist in Abb. 7.13 dargestellt.



**Abb. 7.13:** Die Abweichung der Stickstoff-Hyperfeinkopplungskomponente als Funktion der reduzierten Temperatur. Diese Abweichung kann mit dem Ordnungsparameter des Flüssigkristalls korreliert werden.

Wieder wird  $A'_{zz} = -94$  kHz gesetzt. Die Änderung der Hyperfeinkopplung kann in einen analytischen Ausdruck für  $O_{33}(T)$  übersetzt werden. Man erhält zusätzlich den Nullfeldparameter mit  $D = -2.3(4)$  MHz. Bei 293 K ist  $O_{33} = -17$  kHz /  $-94$  kHz =  $+0.18(3)$  (vgl. Abb. 7.13).

Prinzipiell kann der Wert von  $|D|$  auch aus den Pulverspektren von  $N@C_{70}$  in  $C_{70}$  erhalten werden. Erste Versuche,  $|D|$  zu messen, waren allerdings nicht erfolgreich. Möglicherweise wird die Linienbreite durch die anisotrope  $^{13}C$  Hyperfeinwechselwirkung zu stark verbreitert. Deshalb

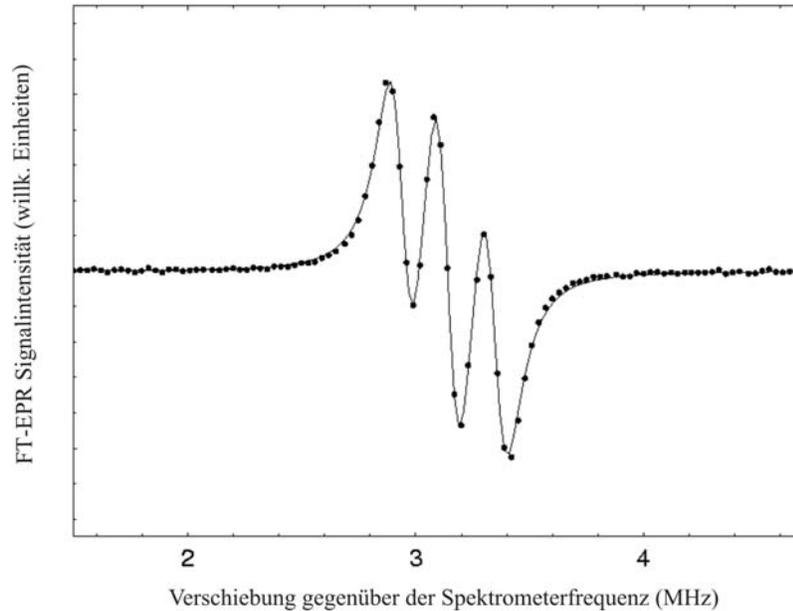
fehlt leider ein unabhängiger Referenzwert für  $|D|$ , mit dem der bestimmte  $O_{33}$  - Parameter überprüft werden könnte.

Das negative Vorzeichen von  $D$  ist auf den ersten Blick überraschend, wenn man die axiale Struktur des  $C_{70}$ -Käfigs betrachtet. In Bezug auf die Argumentation [55], mit der das negative Vorzeichen von  $A'_{zz}$  erklärt wurde, wird  $D$  durch den größeren Erwartungswert  $\langle 1/r^3 \rangle$  der zwei transversalen Orbitale verglichen mit dem Beitrag des einzelnen parallelen Orbitals bestimmt. Wenn alle Valenzorbitale gleich besetzt sind, wird jedoch ein negatives Vorzeichen für  $D$  erwartet. Dies steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

### 7.3.3 $N@C_{60}$ in MBBA (4-Butyl-N-(4-methoxybenzyliden)anilin)

$C_{60}$  hat keine natürliche Achse, die zu einer Ausrichtung im Flüssigkristall führen könnte. Trotzdem wird eine Ausrichtung von  $N@C_{60}$  in MBBA beobachtet (Abb. 7.14). Dargestellt ist das charakteristische 3-Linien Multiplett bei  $m_I = 0$ . Die Aufspaltung bei 295 K beträgt  $|DO_{33}| = 0.085(2)$  MHz. Das ist etwa um den Faktor 5 kleiner als der Wert für  $N@C_{70}$ . Die Linienbreite (FWHM) ist 200(5) kHz. Da die Aufspaltung sehr klein ist, kann die Linienbreitendifferenz zwischen den äußeren Linien und der Zentrallinie nicht genau genug bestimmt werden. Die Kopplungskonstante von  $N@C_{60}$  ist größer als die von  $N@C_{70}$ . Dadurch ist auch die Aufspaltung aufgrund der Hyperfeinkopplung zweiter Ordnung etwas größer. Für  $N@C_{60}$  findet man 108 kHz statt 96 kHz für  $N@C_{70}$ . In Kombination mit der kleineren durch Nullfeldaufspaltung induzierten Signalverschiebung führt das zu einer fast vollständigen Überlagerung der Multipletts zu einer breiten Linie. Die Aufspaltung des Hochfeldmultipletts ist am kleinsten. In Analogie zu den Ausführungen zu  $N@C_{70}$  in MBBA kann man schließen, daß  $\varepsilon = 3O_{33}D_{zz}$  ebenfalls negativ ist. Aufgrund der fehlenden Referenz für  $A'_{zz}$  ist eine Zerlegung von  $\varepsilon$  in  $D_{zz}$  und  $O_{33}$  jedoch nicht möglich.

Die Tatsache, daß das in  $C_{60}$  eingeschlossene Stickstoffatom in der nematischen Phase einer Vorzugsrichtung ausgesetzt ist, ist ein Hinweis darauf, daß die Spindichteverteilung des eingeschlossenen Stickstoff-Atoms in der nematischen Phase geringfügig von der idealen sphärischen Symmetrie abweicht. Wie zuvor festgestellt, wird durch die Flüssigkristallmoleküle in der nematischen Phase die elektronische Hülle des  $C_{60}$ -Moleküls deformiert, was wiederum die Elektronendichteverteilung des eingeschlossenen Stickstoffatoms beeinflusst.



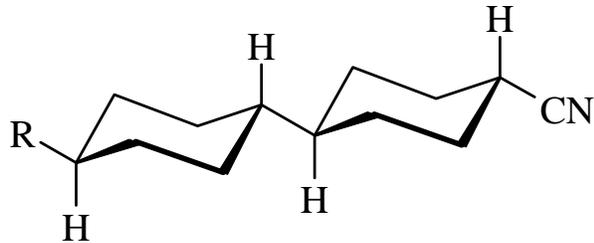
**Abb. 7.14:**  $N@C_{60}$  in der nematischen Phase von MBBA. Die unterschiedlichen Signalaufspaltungen sind aufgrund der Hyperfeinkopplung zweiter Ordnung abhängig von der Kernspinzahl  $m_I$ . Unter Annahme eines positiven Vorzeichens für die effektive Stickstoff-Hyperfeinkopplungskonstante kann ein negativer Wert für  $O_{33}D_{zz}$  angenommen werden.

Aus einer EPR-Messung an verdünntem  $N@C_{60}$  in polykristallinem  $C_{60}$  unterhalb des Phasenübergangs von 260 K [55, 57] wurde ein gut aufgelöstes Pulverspektrum beobachtet, welches eine Feinstrukturkonstante von  $|D| = 0.52$  MHz liefert. Dieser Wert ist etwa 6 mal größer als  $|DO_{33}|$  in dem vorliegenden Fall. Zieht man in Erwägung, daß höchstwahrscheinlich  $|O_{33}| \ll 1$  ist, könnte der Nullfeldparameter  $D$ , der die induzierte Deformation des  $N@C_{60}$  beschreibt, in beiden Fällen von der gleichen Größenordnung sein.

Die Linienbreiten der EPR-Übergänge in MBBA sind deutlich größer als in den üblichen Lösungsmitteln  $CS_2$  oder Toluol. Dieser Effekt wird nicht durch die nematische Phase erzeugt. Die kleinste Linienbreite für  $N@C_{70}$  in der isotropen Phase von MBBA war 94 kHz (FWHM).  $T_1$ -Messungen mittels „inversion recovery“ zeigten, daß die Linie homogen verbreitert ist. Die Linienbreite ist deutlich größer als in Toluol bei Raumtemperatur. Hierfür wurde ein  $T_2 = 25$   $\mu s$  gefunden, was einem Spinpaket von nur 13 kHz entspricht. Ein ähnlicher Wert ist auch für  $N@C_{60}$  beobachtet worden. Die Ursache für die Linienverbreiterung sind die Lösungsmitelegenschaften. Die Spin-Relaxation von  $N@C_{60}$  wird durch die Modulation der Feinstrukturwechselwirkung durch stoßinduzierte Käfigdeformationen hervorgerufen. Die Größe dieses Effektes wird durch die Varianz dieser Fluktuationen bestimmt, welche wiederum von der Masse des Lösungsmittelmoleküls abhängen. Die größere Linienbreite der äußeren Komponenten des aufgelösten Linientriplets unterstützt diese Hypothese.

7.3.4  $N@C_{70}$  in ZLI-1695

Das Flüssigkristallsystem ZLI-1695 (Merck) ist ein trans, trans-4'-R-4-Cyanbicyclohexylen mit verschiedenen Alkylresten.



$R=C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$  und  $C_7H_{15}$   
 Schmelzpunkt  $13\text{ }^\circ\text{C}$ , Klärpunkt  $71\text{ }^\circ\text{C}$

Das nematische Flüssigkristallsystem ZLI-1695 hat einen Schmelzpunkt  $13\text{ }^\circ\text{C}$  und einen Klärpunkt von  $72\text{ }^\circ\text{C}$ . Die anisotrope paramagnetische Suszeptibilität ist negativ ( $\Delta\chi = -3.0 \times 10^{-16}$ ) und der Direktor zeigt senkrecht zum äußeren Feld  $B_0$ .

In dem parallel zum Feld  $B_0$  orientierten Flüssigkristall MBBA ist ein positiver Ordnungsparameter und ein negatives Vorzeichen der Nullfeldaufspaltung von  $N@C_{70}$  bestimmt worden. Die  $N@C_{70}$ -Moleküle orientieren sich in MBBA parallel zum äußeren Magnetfeld. Nimmt man an, daß die Orientierung der  $N@C_{70}$ -Moleküle ebenfalls durch die Richtung des Direktors der nematischen Phase in ZLI-1695 bestimmt wird, so erwartet man einen negativen Ordnungsparameter  $O_{33}$  und bei im wesentlichen ungeänderten Nullfeldparameter ( $D < 0$ ) einen positiven Wert für  $D_{ZZ}O_{33}$ . Dies sollte zu einer Umkehr der Aufspaltungsregel für die Linientriplets führen, d.h. das Tieffrequenztriplett sollte die kleinste Aufspaltung zeigen. Dies wird im Experiment beobachtet.

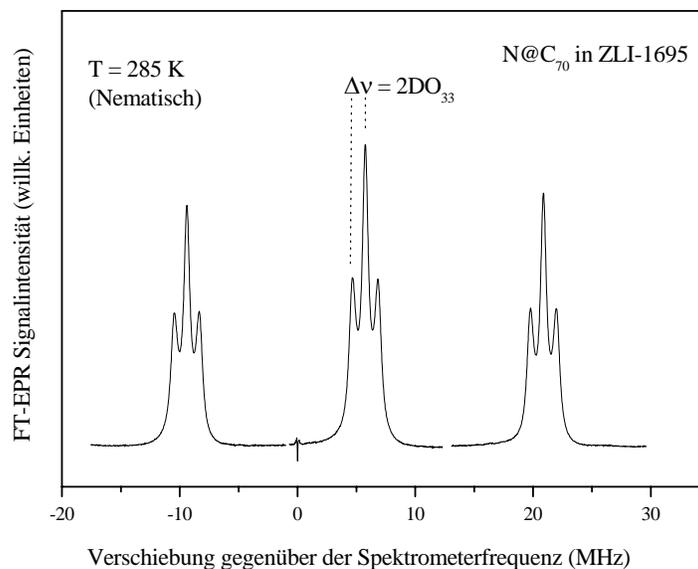
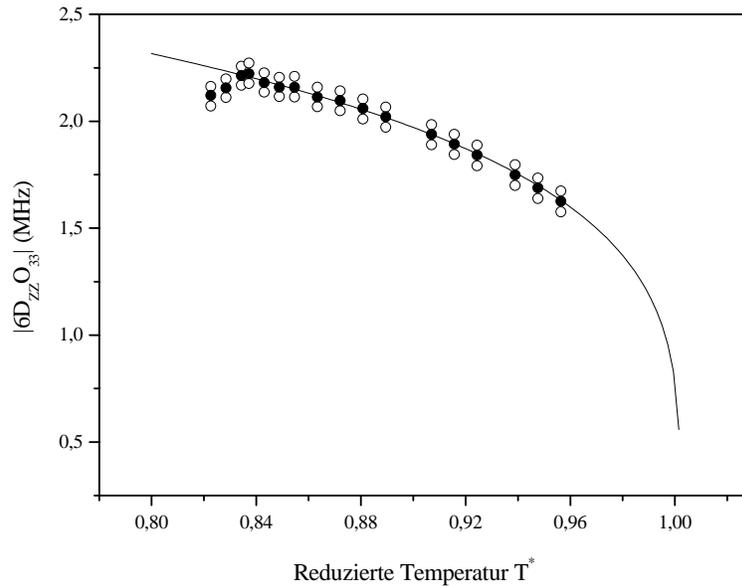


Abb. 7.15: EPR-Spektrum von  $N@C_{70}$  in der nematischen Phase von ZLI-1695 bei 285 K.

Der Wert von  $DO_{33}$  aus dieser Messung in ZLI-1695 bei 285 K ist  $|DO_{33}| = 0.54(3)$  MHz. Dieser Wert wurde bei  $m_l = 0$  bestimmt. Für den Übergang  $m_l = 0$  ist das zentrale Signal nicht durch den Effekt zweiter Stufe (Kapitel 3) verschoben. Der Wert der Aufspaltung ist in dem Flüssigkristallsystem ZLI-1695 mit  $|DO_{33}| = 0.54(3)$  MHz (285 K) ähnlich dem Wert in dem Flüssigkristall MBBA mit  $|DO_{33}| = 0.418(3)$  MHz (299 K). Die größere Aufspaltung weist auf einen absolut größeren Ordnungsparameter hin, da der Nullfeldparameter  $D$  als konstant angesehen werden kann. Der Ordnungsparameter läßt sich bei konstantem Nullfeldparameter zu  $|O_{33}| = 0.23(3)$  berechnen.

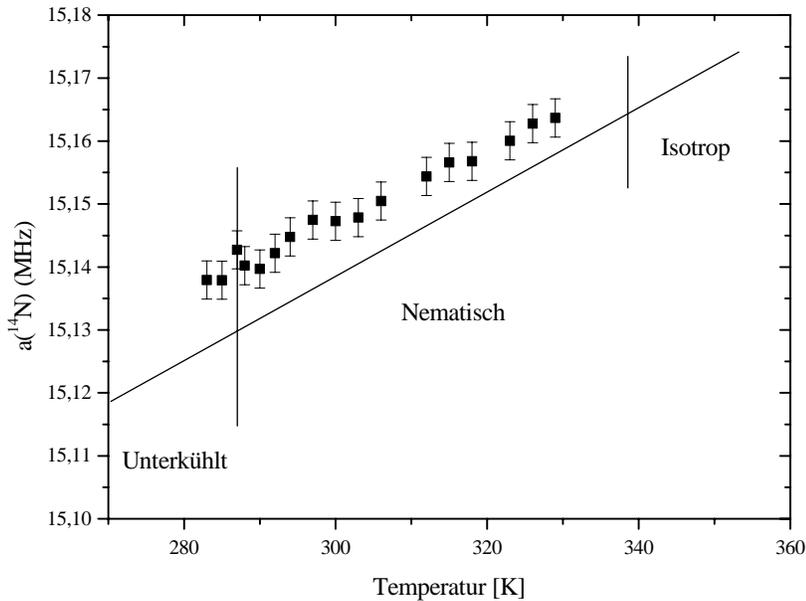
Im Gegensatz dazu ergibt sich für  $N@C_{60}$  in ZLI-1695 kein merklich größerer Wert für  $D_{ZZ}(N@C_{60})O_{33}$ , wobei das Vorzeichen von  $D_{ZZ}O_{33}$  ebenfalls positiv ist.

Im folgenden ist die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters  $O_{33}$  dargestellt (Abb. 7.16). Der analytische Ausdruck für  $O_{33}(T)$  ist in Gl. (7.19) zu finden. Aufgrund der Gültigkeit dieser Funktion, läßt sich schließlich die Änderung der Hyperfeinwechselwirkung  $O_{33}A'_{zz}$  mit der Temperatur beschreiben. Das Ergebnis ist in Abb. 7.18 dargestellt. Die Meßreihe wurde aus technischen Gründen bei 60 K abgebrochen. Der verwendete Resonator war nicht für höhere Temperaturen ausgelegt. Das ist allerdings für die Auswertung nicht von Bedeutung. Die wichtigen Meßdaten findet man nahe dem Schmelzpunkt des Flüssigkristalls.



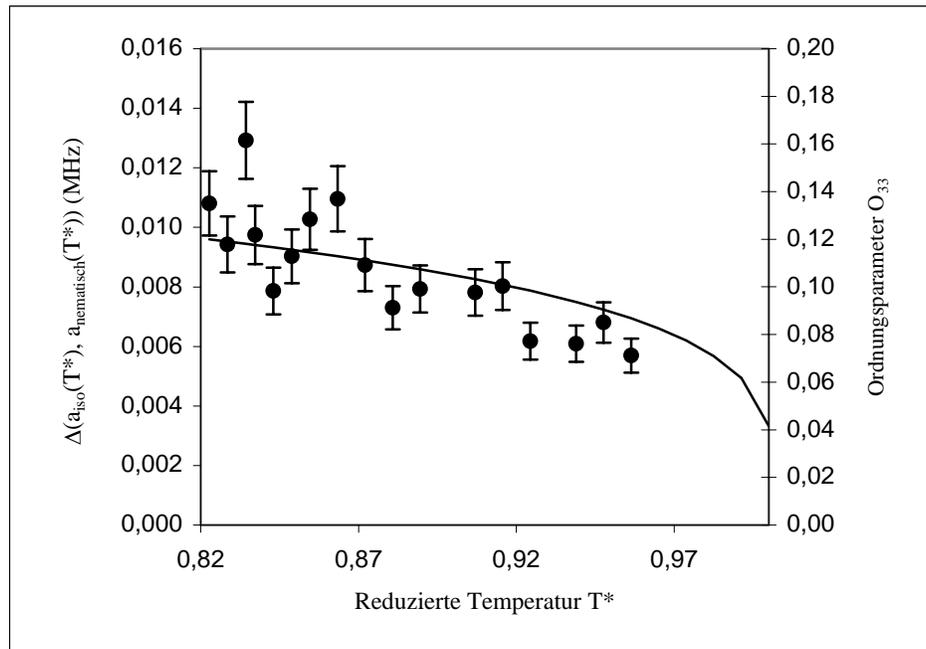
**Abb. 7.16:** Temperaturabhängigkeit von  $|6D_{zz}O_{33}|$  (gefüllte Kreise) von  $N@C_{70}$  in ZLI-1695 als Funktion der reduzierten Temperatur  $T^* = T/T_c$ . Diese Werte sind aus den Abständen der äußeren Komponenten des  $m_l = 0$  Multipletts bestimmt worden. Die leeren Kreise stehen für die Abstände für die  $|m_l| = 1$  Multipletts. Die größere Aufspaltung findet man bei dem höherfrequenten Multiplett. Für die Simulation ist  $O_{33} \propto (1 - 0.998T^*)^{0.236}$  (siehe Text) verwendet worden.  $T_c$  wurde als 344 K angenommen.

Aufgrund der orthogonalen Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle gegenüber dem äußeren Magnetfeld, und der damit annehmbaren orthogonalen Ausrichtung der  $N@C_{70}$ -Moleküle, beobachtet man eine positive Änderung der Hyperfeinkopplungskonstante (Abb. 7.17). In Abb. 7.18 ist die Abweichung der Stickstoff-Hyperfeinkopplungskomponente als Funktion der reduzierten Temperatur dargestellt.



**Abb. 7.17:** Temperaturabhängigkeit der Stickstoff-Hyperfeinkopplungskomponente von  $N@C_{70}$  in ZLI-1695. Dargestellt sind die unterkühlte, nematische und isotrope Phase von ZLI-1695. Die durchgezogene Linie zeigt die Hyperfeinkopplungskonstante von  $N@C_{70}$  in polykristallinem  $C_{70}$ .

Für die Bestimmung des Ordnungsparameters  $O_{33}$  wird wie bei dem System  $N@C_{70}/MBBA$  verfahren. Wieder wird  $A'_{zz} = -94$  kHz gesetzt. Die Hyperfeinänderung kann in einen quantitativen Ausdruck für  $O_{33}(T)$  übersetzt werden (Abb. 7.18). Man erhält zusätzlich den Nullfeldparameter mit  $D = -4.5(4)$  MHz sowie den Ordnungsparameter  $O_{33} = -0.12(3)$  bei 285 K. Die so bestimmte Nullfeldaufspaltung in ZLI-1695 ( $D = -4.5(4)$  MHz) ist etwa 2x größer als in MBBA ( $D = -2.3(4)$  MHz). Allerdings ist die Bestimmung des Ordnungsparameters in ZLI-1695 stark fehlerbehaftet. Durch die sehr breiten  $N@C_{70}$ -Linien in der festen Flüssigkristallmatrix von ZLI-1695 konnte die Hyperfeinkopplungskonstante von  $N@C_{70}$  nicht bestimmt werden. Diese große Verbreiterung der Linien ist auf die dipolare Kopplung zu den Protonen des Flüssigkristalls zurückzuführen. Die sprunghafte Änderung der Hyperfeinkopplungskonstante in der nematischen Phase des Flüssigkristalls ist deshalb gegen  $N@C_{70}$  in polykristallinem  $C_{70}$  ausgewertet worden (Abb. 7.17). Die Hyperfeinkopplungskonstante von  $N@C_{70}$  kann sich, abhängig von dem umgebenden Medium, um einige Kilohertz ändern. Also in einem Bereich, der für die Bestimmung des Ordnungsparameters von Bedeutung ist.



**Abb. 7.18:** Die Abweichung der Stickstoff-Hyperfeinkopplungskomponente als Funktion der reduzierten Temperatur. Diese Abweichung kann in Bezug zu dem Ordnungsparameter des Flüssigkristalls gesetzt werden.

Wie schon erwähnt kann der Nullfeldparameter  $D$  als konstant angesehen werden. Die Bestimmung von  $D$  in MBBA ist weniger fehlerbehaftet, da die Änderung der Hyperfeinkopplungskonstante von  $N@C_{70}$  über die kristalline, nematische und isotrope Phase von MBBA gemessen werden kann. Somit kann über den in MBBA bestimmten Nullfeldparameter  $D$  der Ordnungsgrad von  $N@C_{70}$  in ZLI-1695 zu  $|O_{33}| = 0.23(3)$  bestimmt werden. Aufgrund der senkrechten Ausrichtung des Direktors des ZLI-1695 zu dem äußeren Magnetfeld, werden die  $N@C_{70}$ -Moleküle entsprechend mitgenommen. Dies führt zu dem experimentell beobachteten Umkehr der Aufspaltungsregel. Dies wiederum läßt den Schluß zu, daß das Vorzeichen des Ordnungsparameters von ZLI-1695 negativ sein muß.

## 7.4 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, daß  $N@C_{60}$  und  $N@C_{70}$  in einem Flüssigkristall orientiert werden können. Im Falle des  $C_{70}$  ist die Ausrichtung der Moleküle eine natürliche Konsequenz der axialen Struktur und die molekulare Vorzugsrichtung kann mit der langen Achse identifiziert werden. Weiterhin kann das Vorzeichen des Ordnungsparameters bestimmt werden. Die beobachtete Ausrichtung des  $C_{60}$ -Käfigs muß durch den anisotropen Lösungsmittelkäfig hervorgerufen worden sein.

Besonders hervorzuheben ist die Beobachtung, daß die  $N@C_{60}$ - und  $N@C_{70}$ -Moleküle von der jeweiligen Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle mitgenommen werden. Dies kann eindeutig an dem Vorzeichenwechsel des Ordnungsparameters experimentell bestätigt werden. Während

die  $N@C_{70}$ -Moleküle einen mittleren Winkel um den Direktor der Flüssigkristalle in MBBA von  $\Theta_{\text{MBBA}} \approx 47^\circ$  bilden findet man bei ZLI-1695 einen Winkel von  $\Theta_{\text{ZLI-1695}} \approx 65^\circ$ . Aufgrund der schmalen Linien von  $N@C_{60}$  und  $N@C_{70}$  sowie deren elektronischen Quartettzustand stellen diese endohedralen Fullerene eine optimale Quartettspinsonde dar. Da der Nullfeldparameter  $D(N@C_{70}) = -2.3(4)$  MHz (vgl. Tab. 7.4) als konstant angenommen werden kann, läßt sich der Ordnungsparameter direkt aus dem Spektrum ablesen. Hierzu betrachtet man das Linientriplett bei  $m_l = 0$ . Das Vorzeichen des Ordnungsparameters erhält man durch Betrachtung der Linientriplets bei  $m_l = -1$  und  $m_l = 1$ .

**Tab. 7.4:** Vergleich der effektiven Nullfeldparameter  $DO_{33}$  für  $N@C_{60}$  und  $N@C_{70}$  gemessen in MBBA, mit den  $D$ -Werten die aus EPR-Messungen im Festkörper erhalten wurden.

	$ DO_{33} $ (MHz)	$D$ (MHz)	$O_{33}$
$N@C_{60}$ in MBBA	0.085(5)	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt
$N@C_{70}$ in MBBA	0.418(3)	-2.3(4)	+0.18(3)
$N@C_{70}$ in ZLI-1695	0.542(3)		-0.23(3)
$N@C_{60}$ in $C_{60}$ ( $T < 240$ K)		0.52	
$N@C_{61}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$		6.2	
$N@C_{60}\text{-}C_{60}$		13.4	

Die Linienaufspaltung, die in der nematischen Phase beobachtet wird, setzt mit  $|D| > 0.085$  MHz ein unteres Limit für  $N@C_{60}$  (Tabelle 7.4). Aufgrund des Fehlens eines Meßwertes für seinen Ordnungsparameter ist ein direkter Vergleich mit  $D(N@C_{70})$  nicht möglich. Nimmt man als Referenz den Wert  $D = 0.52$  MHz an, welcher für  $N@C_{60}$  in polykristallinem  $C_{60}$  beobachtet wurde [22], erhält man einen Ordnungsparameter ( $T < 240$  K) mit dem Wert von 0.18. Dieser Wert steht in zufälliger Übereinstimmung mit dem für  $N@C_{70}$  gemessenen Wert.

Die Nullfeldaufspaltung von  $N@C_{60}$  in polykristallinem  $C_{60}$  wird durch schwache (van der Waals) Kräfte von benachbarten Molekülen erzeugt, die eine Deformation induzieren. Eine solche Annahme ist im Vergleich zu den viel größeren Nullfeldaufspaltungen modifizierter Fullerene, wie z.B. dem Monoaddukt  $N@C_{61}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  [9] und dem Dimer  $N@C_{60}\text{-}C_{60}$  [10] gerechtfertigt. Außerdem bestätigt die größere Nullfeldaufspaltung des axialen  $[D_{5h}\text{-}N@C_{70}\text{-}Moleküls$  gegenüber dem ikosahedralem  $[I_h\text{-}N@C_{60}\text{-}Moleküls$  im nematischen Flüssigkristall die extern induzierte Käfigdeformation.

Ein interessanter spektroskopischer Nebeneffekt für eingebettete  $N@C_{60}$ - und  $N@C_{70}$ -Moleküle in einem Flüssigkristall ist, daß die Entartung der Übergänge aufgehoben sind und deshalb ihre Eigenschaften, wie z.B. die Spingitter- und Spin-Spin-Relaxationsraten im Prinzip separat studiert werden können. Die größere homogenen Linienbreite zwischen den  $m_s(-3/2, -1/2)$  und  $m_s(1/2, 3/2)$  Übergängen relativ zu der zentralen Linie  $(-1/2, 1/2)$  zeigt das Vorhandensein von einem dominierenden Relaxationsmechanismus über stoßinduzierte Käfigdeformationen. Dies wurde auch schon in niederviskosen isotropen Lösungen wie Toluol oder  $\text{CS}_2$  beobachtet. Der Effekt war jedoch sehr viel kleiner.

## 8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die chromatografische Aufreinigung von N@C<sub>60</sub> soweit optimiert werden, daß 8 mg des endohedralen Stickstoff-Fullerens N@C<sub>60</sub> mit einer Güte von 1 mol% N@C<sub>60</sub> in C<sub>60</sub> pro Tag hergestellt werden können. Dies entspricht einem Anreicherungsfaktor von etwa 100. Die Anlage läuft computergesteuert im 24h-Betrieb und benötigt nur einen Arbeiter. Damit ist nun auch das angereicherte N@C<sub>60</sub>-Material für chemische Modifikationen interessant geworden. Eine wesentliche Erleichterung der Isolierung von N@C<sub>60</sub> erbrachte eine vorherige Säulenfiltration des Fulleren-Ausgangsgemisches welches noch C<sub>70</sub> und N@C<sub>70</sub> sowie geringe Mengen an höheren Fullerenen beinhaltet. Weiterhin konnte die Zersetzung der Fullereine während der chromatografischen Anreicherung an der Einlaßfritte der Cosmosil-Buckyprep-Säule lokalisiert und durch neues Toluol (Eluent) und Reinigung der chromatographischen Anlage beseitigt werden. Es konnte gezeigt werden, daß während der schrittweisen Anreicherung trotzdem eine Zersetzung von N@C<sub>60</sub> stattfindet. Dabei konvertiert das N@C<sub>60</sub>-Molekül teilweise zu C<sub>60</sub> und einem unbekanntem Derivat. Diese Zersetzung ist jedoch erst ab einer Konzentration von N@C<sub>60</sub> in C<sub>60</sub> von 20 mol% signifikant. Vermutlich findet diese Zersetzung wieder an der Einlaßfritte der Cosmosil-Buckyprep-Säule statt. Durch ein chromatographisches Verfahren, in dem das N@C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>-Gemisch im Kreis gepumpt wird (Peakrecycling) war es möglich, das N@C<sub>60</sub> verlustfrei und nahezu vollständig von C<sub>60</sub> abzutrennen. Es konnte erstmals das optische Spektrum von N@C<sub>60</sub> (in n-Hexan) als Reinsubstanz aufgenommen werden. Das UV/Vis-Spektrum unterscheidet sich nicht von dem UV/Vis-Spektrum des C<sub>60</sub>-Moleküls. Das Stickstoffatom verändert die elektronische Struktur des Fullerenkäfigs nicht. Es wird keine Spindichte auf den Fullerenkäfig übertragen. Das Stickstoffatom ist in dem Fullerenkäfig gefangen. Das C<sub>60</sub> stellt eine ideale Falle für das Stickstoffatom dar. Das EPR-Festkörperspektrum der N@C<sub>60</sub>-Reinsubstanz ist eine durch Elektron-Dipol-Dipol-Wechselwirkungen homogen verbreiterte Linie mit einer Linienbreite von  $\Delta B_{PP} = 32(1) \text{ G}$  (293K). Mit einer Computer-Monte-Carlo-Simulation konnte gezeigt werden, daß diese Linienbreite durch ein Schalen-Modell erklärt werden kann. Hierbei werden die zu einem zentralen N@C<sub>60</sub>-Molekül nächsten N@C<sub>60</sub>-Moleküle von den weiter entfernten N@C<sub>60</sub>-Molekülen getrennt betrachtet. Die schon früher beobachteten schmalen EPR-Linien [27] auf der verbreiterten EPR-Linie sind auch bei der Reinsubstanz zu beobachten. Eine eindeutige Klärung des Ursprungs dieser Linien konnte nicht erbracht werden. In einer N@C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>-Mischung mit einer N@C<sub>60</sub>-Konzentration von 10 mol% konnten zusätzliche EPR-Linien, die außerhalb der zentralen Struktur der Stickstoff-Hyperfeinkopplung liegen, eindeutig auf isolierte direkt benachbarte N@C<sub>60</sub>-Moleküle zurückgeführt werden. In dieser Probe sind die EPR-Linien noch nicht so stark verbreitert und man erhält eine aufgelöste Struktur. Mit der Möglichkeit jede beliebige Konzentration von N@C<sub>60</sub> in C<sub>60</sub> zu erhalten, konnte das N@C<sub>60</sub>-Molekül als Spinsonde in Flüssigkristallen getestet werden. Neben dem N@C<sub>60</sub> wurde auch N@C<sub>70</sub> in ähnlicher Weise angereichert und als Spinsonde eingesetzt. Die Flüssigkristallssysteme können als Modellsubstanzen für biologische Membranen angesehen werden. Als Flüssigkristallssysteme wurden zum einen das MBBA (4-Butyl-N-(4-methoxybenzyliden)anilin) eingesetzt, dessen Direktor parallel zum Magnetfeld zeigt, und zum anderen Das Flüssigkristallsystem ZLI-1695 (trans, trans-4'-R-4-Cyanobicyclohexylen, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> und C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>) dessen Direktor sich senkrecht zum äußeren Magnetfeld einstellt. Die Ergebnisse zeigen, daß das N@C<sub>70</sub>-Molekül, welches aufgrund der „eiförmigen“ Struktur, eine ausgezeichnete Achse besitzt, von den Flüssigkristallmolekülen mitgenommen wird. Durch die Ausrichtung des N@C<sub>70</sub>-Moleküls

lassen sich einkristallartige EPR-Spektren aufnehmen. Durch den Vergleich mit früheren ENDOR [55] Messungen konnte der Ordnungsgrad der gelösten N@C<sub>70</sub>-Moleküle in der Flüssigkristallmatrix bestimmt werden und damit auch die Nullfeldaufspaltung von N@C<sub>70</sub> mit  $D(\text{N@C}_{70}) = -2.3(4)$  MHz. Dieser Nullfeldparameter war bisher durch EPR-Messungen nicht zugänglich. Überraschenderweise zeigte auch das C<sub>60</sub>-Molekül, welches keine ausgezeichnete Achse besitzt eine Orientierung in der Flüssigkristallmatrix. Dies kann durch eine Stauchung der Molekülorbitale des C<sub>60</sub>-Moleküls durch den anisotropen Lösungsmittelkäfig der Flüssigkristallmoleküle gedeutet werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] A. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193-2194.
- [2] A. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross, S. Mroczkowski, D.I. Freedberg, F.A.L. Anet, *Nature* **1994**, *367*, 256-258.
- [3] T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J.-M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1075.
- [4] T. Suetsuna, Nita Dragoë, W. Harneit, A. Weidinger, H. Shimotani, S. Ito, H. Takagi, and K. Kitazawa, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*(22), 5079-5083.
- [5] B. Corzilius, A. Gembus, N. Weiden, K.-P. Dinse, F. Simon, H. Kuzmany, *Electronic properties of novel Materials – Molecular Nanostructures 2005, XIX International Winterschool/Euroconference.*
- [6] F. Simon, H. Kuzmany, H. Rauf, T. Pichler, J. Bernadi, H. Peterlik, L. Korecz, F. Fülöp, A. Janossy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *383*, 362-367.
- [7] Electron Paramagnetic Resonance, J.A. Weil, J.R. Bolton, J.E. Wertz, *John Wiley & Sons Inc.* New York, **1994**.
- [8] B. Pietzak, M. Waiblinger, T. Almeida Murphy, A. Weidinger, M. Höhne, E. Dietel, A. Hirsch, *Chem. Phys. Lett.* **279**, 259 (1997).
- [9] E. Dietel, A. Hirsch, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, A. Weidinger, A. Größ, and K.-P. Dinse, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2432.
- [10] H.M. Lee, M.M. Olmstead, E. Iezzi, J.C. Duchamp, H.C. Dorn and A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3494-3495.
- [11] Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance, A. Schweiger, G. Jeschke, *Oxford University Press*, **2001**.
- [12] A. Grupp, B. Pietzak, M. Waiblinger, T. Almeida Murphy, A. Weidinger, E. Rodunger, *Molecular Nanostructures*, eds. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth, **1998**, 224, *World Scientific*, Singapore.
- [13] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature* **1991**, *353*, 147.
- [14] H. Kasatani und H. Terauchi, Y. Hamanaka und S. Nakashima, *Phys. Rev. B* **1992**, *47*(7), 4022.

- [15] A.D. Bokare and A. Patnaik, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6079-6086.
- [16] M. Waiblinger, K. Lips, W. Harneit, A. Weidinger, E. Dietel, A. Hirsch, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 045421; **64**, 159901(E).
- [17] E. Dietel, A. Hirsch, B. Pietzack, M. Waiblinger, K. Lips, A. Weidinger, A. Gruss and K.-P. Dinse, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2432.
- [18] B. Goedde, M. Waiblinger, P. Jakes, N. Weiden, K.-P. Dinse, A. Weidinger, *Chem. Phys.Lett* **2001**, *334*, 12.
- [19] P. Jakes, B. Goedde, M. Waiblinger, N. Weiden, K.-P. Dinse, A. Weidinger, *Electronic properties of novel Materials – Molecular Nanostructures* **2000**, *XIV InternationalWinterschool/Euroconference*, 174-177.
- [20] A. Weidinger, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, B. Nuber, A. Hirsch, *Electronic Properties of Novel Materials – Progress in Molecular Nanostructures*, eds. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth, *AIP Conf. Proc.* **1998**, *422*, 363.
- [21] J.A. Larsson, J.C. Greer, W. Harneit, and W. Weidinger, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 7849.
- [22] N. Weiden, H. Käss, K.-P-Dinse, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9826.
- [23] K. Lips, M. Waiblinger, B. Pietzak, A. Weidinger, *Mol. Materials* **2000**, *13*, 217.
- [24] Fullerenes as Chemical Atom Traps for Nitrogen and Phosphorus, B. Pietzak, Dissertation, Technische Universität Berlin 1998.
- [25] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Nature* **1991**, *353*, 147.
- [26] A. Weidinger, M. Waiblinger, B. Pietzak, T. Almeida Murphy, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **1998**, *A66*, 287.
- [27] Synthese und Spektroskopie angereicherter Stickstoffendohedraler Fullerene, Burkart Gödde, Dissertation, Technische Universität Darmstadt 2001.
- [28] M.Waiblinger, B. Gödde, K. Lips, W. Harneit, P. Jakes, A. Weidinger und K.-P. Dinse, *Electronic Properties of Novel Materials – Progress in Molecular Nanostructures*, eds. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth, *AIP Conf. Proc.* **2000**, 195.
- [29] N. Tagmatarchis, M. Prato, *Fullerene-Based Matrials: Structures and properties Structure and bonding* **2004**, *109*, 1-39.
- [30] The principles of nuclear magnetism, A. Abragam, Oxford 1961.
- [31] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421.

- [32] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause und L. Pohl, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 133.
- [33] R. Eidenschink, G. Haas, M. Römer und B.S. Scheuble, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 151.
- [34] P.L. Sherrell, D.A. Crellin, *J. Phys., Colloq. (Fr.)* **1979**, *40(C3)*, 211.
- [35] L. Pohl und R. Eidenschink, *Kontakte (Merck)* **1978**, 33.
- [36] A. Regev, T. Galili, H. Levanon, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *95(11)*, 7907-7916.
- [37] D. Goldfarb, Z. Luz, H. Zimmermann, *J. Phys. (Fr.)* **1981**, 42.
- [38] G.R. Luckhurst und G.W. Gray, „*The Molecular Physics of Liquid Crystals*“, *Academic Press*, London (1979).
- [39] A. Saupe, *Z. Naturforsch.* 1964, *19a*, 161.
- [40] G.R. Luckhurst, R. Poupko und C. Zannoni, *Mol. Phys.* **1975**, *30*, 499.
- [41] G. Kothe und E. Ohmes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 924.
- [42] M. Dvolaitzky, J. Billard und F. Poldy, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1835.
- [43] A. Carrington und A.D. McLachlan, „*Introduction to Magnetic Resonance*“, *Harper and Row, New York* **1967**, Kap. 11.
- [44] G.H. Brown und J.J. Wolken, „*Liquid Crystals and Biological Structures*“, *Academic Press*, London (1979).
- [45] Übersichtsartikel: L.J. Berliner (Hrsg.), „*Spin Labeling. Theory and Applications*“, *Bd. 1, Academic Press*, New York (1976), Kap. 10 – 13.
- [46] H.R. Falle und G.R. Luckhurst, *J. Magn. Reson.* **1970**, *3*, 161.
- [47] G. Kothe, A. Naujok und E. Ohmes, *Mol. Phys.* **1976**, *32*, 1215.
- [48] G.R. Luckhurst und C. Zannoni, *J. Magn. Reson.* 23, 275 (1976).
- [49] J.W. Emsley und J.C. Lindon, „*NMR Spectroscopy using Liquid Crystal Solvents*“, *Pergamon*, Oxford (1975).
- [50] H. Kelker und B. Scheuerle, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 903.
- [51] A. Loewenstein und M. Brennmann, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *58*, 435.

- [52] J. Jokisaari, P. Ingman, J. Lounila, O. Pulkkinen, P. Diehl und O. Muenster, *Mol. Phys.* **1993**, 78, 41.
- [53] E.E. Burnell und C.A. de Lange, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2359.
- [54] H. Kelker und R. Hatz, "*Handbook of Liquid Crystals*", Verlag Chemie, Weinheim (1980).
- [55] N. Weiden, B. Goedde, H. Käß, K.-P. Dinse und M. Rohrer, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 1544.
- [56] J. Jokisaari, P. Ingman, J. Lounila, O. Pulkkinen, P. Diehl und O. Muenster, *Mol. Phys.* **1993**, 78, 41.
- [57] K.-P. Dinse, H. Käß, C. Knapp and N. Weiden, *Carbon* **2000**, 38, 1635.
- [58] H.W. Kroto., *Nature* **1987**, 329, 529.
- [59] Elektronenspinresonanz-Untersuchungen zu elektronischen Eigenschaften von Fullerenen und deren Verbindungen, Stefan Bernd Knorr, Dissertation, 2. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart 2002.
- [60] Untersuchung paramagnetischer organischer Verbindungen in flüssigen Kristallen und in Festkörpern mit der magnetischen Resonanz (EPR/ENDOR), Burkhard Kirste, Habilitationsschrift (1985).
- [61] T.J. Dingemans, N.S. Murthy and E.T. Samulski, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8845-8860.
- [62] P.A. Heiney, *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, 53(11).
- [63] W.W. Sulkowski, D. Pentak, W. Korus, A. Sukowska, *Spectroscopy-An international Journal* **2005**, 19(1), 37-42.
- [64] T. Peres, B. Cao, W. Cui, A. Khong, R.J. Cross, M. Saunders, C. Lifshitz, *International Journal of Mass Spectrometry* **2001**, 210/211(1-3), 241-247.
- [65] K.-P. Dinse, in *Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth, Eds., AIP Conference Proceedings, Melville, 2000.
- [66] P. Jakes, K.-P. Dinse, C. Meyer, W. Harneit and A. Weidinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4080-4083.

## A. Programmbeschreibung zur Steuerung der HPLC-Anlage (MS-DOS Qbasic Ver. 1.1)

### Feldvariablen

inbuf(800) outbuff(8)	Feldvariablen für die Relaisplatine 8-fach seriell (B/N 96 77 20)
--------------------------	---

### Variablen

zz	Zeit in Sekunden
z	Nach 24 Stunden beginnt der Sekundenzähler wieder bei 0. Die Variable z wird dann auf ein Vielfaches von 86395 gesetzt. So zählt die Variable zz endlos weiter.
y	Der momentane Wert des Rechnerinternen Zeitzählers in Sekunden
r	Relaisschalter r=1; Verteilereinheit weiterschalten r=2; Verteilereinheit auf Nullposition schalten r=3; Zahnradpumpe r=4; HPLC-Pumpe r=5; Dreiwegeventile
yoffset xoffset	x- und y -Wert des grafischen Fensters (linke untere Ecke)
px, py	x und y Wert für die Position des grafischen Punktes am Bildschirm
aufzeit	Die Dauer der Aufgabezeit in Sekunden
delayC60 delayC60Ende	Begin der N@C <sub>60</sub> -Fraktion und Ende der N@C <sub>60</sub> -Fraktion
delayC70 delayC70Ende	Begin der N@C <sub>70</sub> -Fraktion und Ende der N@C <sub>70</sub> -Fraktion
injmax	Maximale Anzahl der Injektionen (Probenaufgaben)
grenzeo, grenzeu	Angaben zur Peakerkennung in Volt. Oberer und unterer Schwellenwert
Rest	Je nach Zeitdifferenz der einzelnen Aufgaben und der Pumpleistung können mehrere Aufgaben erfolgen, bis der erste Peak im Chromatogram erscheint. Wenn keine weiteren Probenaufgaben mehr folgen, eluieren diese Aufgaben weiterhin. Die Variable 'Rest' zählt die restlichen Peaks.
Pause	Rechnerspezifische Pause für das Schaltrelais. So wird verhindert, daß ein Schaltprozeß einfach übergangen wird.
korraufzeit	Für den Rechner abgestimmte Umrechnung von Sekunden in Taktzyklen.
inj	Anzahl der durchgeführten Injektionen (Probenaufgaben)
aufint	Zeitintervall für die periodische Probenaufgabe in Sekunden

### Laufvariablen

ve	Verteilereinheit
i	allgemeine Laufvariable

### Zusätzliche Hilfsprogramme

ad1.exe	In Pascal geschriebenes Programm zum Auslesen des aktuellen Ausgabewertes der AD/DA-Wandlerkarte
ad2.exe	AD/DA-Wandlerkarte initialisieren
cwsdpmi.exe	DOS Protected Mode Interface Programm

## A. Programmbeschreibung zur Steuerung der HPLC-Anlage

---

DIM inbuf(800) 'Feldvariablen für die Relaisplatine 8-fach seriell (B/N 96 77 20)  
DIM outbuf(8)

ON KEY(1) GOSUB abbruch 'F1 – Taste fährt die Anlage herunter (Notaus)  
KEY(1) ON

zz = 0: z = 0: TIMES\$ = "00:00:00"  
bitmuster = 0: bitzahl = 0: r = 0  
yoffset = 380: xoffset = 0: Rest = 0

```
ON TIMER(1) GOSUB zeit 'jede Sekunde wird die Ausgangsspannung des UV/Vis-Detektors registriert
TIMER OFF
```

GOTO begin

```
'ausgabe [zz] als zeit und [adwert] als AD-Wandlerwert
zeit:
y = TIMER
zz = y + z
LOCATE 1, 55: PRINT "          "
LOCATE 1, 55: PRINT "Time [s] : "; zz
IF y > 86395 THEN z = z + 86395: TIMES$ = "00:00:00"
SHELL "d:\ad1.exe"
LOCATE 1, 1
z$ = ""
FOR i = 1 TO 10
  x = SCREEN(1, i)
  z$ = z$ + CHR$(x)
NEXT i
adwert = VAL(z$)
```

```
px = INT((zz - xoffset) / 6)
py = adwert * 70
IF px > 630 THEN xoffset = xoffset + 630 * 6: CLS 1
IF px < 0 THEN px = 0
PSET (px, yoffset - py)
aufx = zz - aufgabezeit
IF aufx > aufint THEN GOSUB injizieren
RETURN
```

```
begin:
SHELL "c:\" 'Übertragen von ad1.exe und cvsdpmi.exe nach D:, da von dem Laufwerk D: das Programm gestartet wird.
SHELL "copy ad1.exe d:\"
SHELL "copy cvsdpmi.exe d:\"
```

```
SHELL "c:\ad2.exe" 'AD-Karte initialisieren
GOSUB Relaisini 'Relais-Karte initialisieren
GOSUB Ventilini 'Ventil initialisieren
```

```
'Abfrage nach dem Ausgangszustand der HPLC
CLS
PRINT " Sind folgende Punkte erfüllt ?"
PRINT: PRINT
PRINT " Zahnradpumpe ein und auf den richtigen Fluß [74] eingestellt ?"
PRINT " Aufgaveventil ein ?"
PRINT " Verteilereinheit auf Ventil 1 und dann externe Steuerung geschaltet ?"
PRINT " Pumpe auf extern und geringen Fluß eingestellt ?"
PRINT " Ist der Detektor eingeschaltet ?"
PRINT " Ist genügend Toluol im Vorratsgefäß ?"
PRINT " Ist das Ventil der C60/C70 Vorratsflasche offen ?"
PRINT " Ist die Stromversorgung für das Auf/Zu - Ventil an ?"
PRINT " Ist die 'Range' auf 0.2 eingestellt ?"
PRINT "Ist ein Auffanggefäß für die Aufgabe vorhanden und leer ?"
PRINT: PRINT
PRINT " Wenn ja dann schaltet sich die Pumpe jetzt ein"
PRINT: PRINT
PRINT " Bestätigen mit J"
PRINT " Abbrechen mit E"
```

```
best:
best$ = ""
best$ = INKEY$
IF best$ = "E" THEN END
IF best$ <> "J" THEN GOTO best
```

## A. Programmbeschreibung zur Steuerung der HPLC-Anlage

```

r = 4: GOSUB relaisein      'Die HPLC-Pumpe fängt an zu pumpen
GOSUB nullposition        , Verteilereinheit auf Position 1 stellen und aktivieren
GOSUB nullposaktiv: FOR Pause = 1 TO 20613: NEXT
FOR ve = 1 TO 2
  GOSUB weiterschalten
NEXT ve

```

angaben:

*Beispiel:*

Aufgabezeit (Durchsatz der Zahnradpumpe: 7 ml/min)	14 s
Zeitverzögerung bis zum schneiden von N@C60 (Eluent: Toluol; Pumpleistung 11.4 ml/min)	35 s
Zahl der Injektionen (Probenaufgaben) für 800 ml Ausgangsvolumen	450
Zeitintervall für die periodische Probenaufgabe	119 s
Obere Grenze für die Peak-Detektion (Detektorspezifisch)	0.5 V
Untere Grenze für die Peak-Detektion (Detektorspezifisch)	0.4 V

CLS

PRINT "LC2 - Trennprogramm V3.0": PRINT: PRINT

'Die Angaben beziehen sich auf C60 und C70 und können im Falle des reinen C60/N@C60-Gemisches auskommentiert werden.

'Menge der Aufgabe in Zeit

INPUT "Aufgabezeit [s] ", aufzeit

'Delay für C60; Variable delayc60

INPUT "Nach wieviel Sekunden soll N@C60 geschnitten werden : ", delayc60

INPUT "Nach wieviel Sekunden soll die N@C60-Fraktion beendet werden : ", delayc60endE

'Delay für C70; Variable delayc70

INPUT "Nach wieviel Sekunden soll N@C70 geschnitten werden : ", delayc70

INPUT "Nach wieviel Sekunden soll die N@C70-Fraktion beendet werden : ", delayc70endE

'Die Anzahl der Aufgaben; Injektionen

INPUT "Wieviel Injektionen : ", injmax

'Zeitintervall für die Aufgabe in Sekunden

INPUT "Zeitintervall für die Aufgabe [s] : ", aufint

INPUT "Welche obere Grenze [V] soll als Schwelle genommen werden : ", grenzeo

INPUT "Welche untere Grenze [V] soll als Schwelle genommen werden : ", grenzeu

PRINT

PRINT

INPUT "Sind alle Angaben in Ordnung ? [J/N]", ok\$

IF ok\$ = "N" THEN GOTO angaben

'Programm

SCREEN 12

CLS

VIEW SCREEN (0, 90)-(639, 385), , 1

TIMER ON

TIMES = "00:00:00"

FOR Pause = 1 TO 37887: NEXT

LOCATE 26, 1: PRINT " ";

LOCATE 26, 1: PRINT "Momentan läuft alles in den Abfallbehälter";

GOSUB prozessinitialisierung

weiter:

GOSUB prozessablauf

IF Rest = 8 THEN GOTO spielen

'Die die Anzahl der Injektionen, die von der Buckyprep-Säule nach Beendigung weiterer Injektionen

IF Rest = 7 THEN Rest = 8

'heruntergespült werden, variiert mit dem Zeitintervall der Injektionen.

IF Rest = 6 THEN Rest = 7

IF Rest = 5 THEN Rest = 6

IF Rest = 4 THEN Rest = 5

IF Rest = 3 THEN Rest = 4

IF Rest = 2 THEN Rest = 3

IF Rest = 1 THEN Rest = 2

LOCATE 27, 1: PRINT " ";

LOCATE 27, 1: PRINT "Rest: "; Rest; " von 8 Durchläufen beendet"

GOTO weiter

**'Prozessinitialisierung**

```
prozessinitialisierung:
LOCATE 1, 30: PRINT "Initialzündung"
  DO WHILE adwert < grenzeo
  LOOP
RETURN
```

**'Prozessablauf**

```
prozessablauf:
LOCATE 1, 30: PRINT "Prozess          "

'Verteilereinheit auf F1 schalten (Fraktion 1)
aktzeit = zz
GOSUB nullposaktiv
LOCATE 26, 1: PRINT "          ";
LOCATE 26, 1: PRINT "Es wird C60 geschnitten F1";
DO WHILE zeitdiff < delayc60      'z.B. 30 sec warten
zeitdiff = zz - aktzeit
LOOP

'Verteilereinheit auf F2 schalten (Fraktion 2)
aktzeit = zz
GOSUB weiterschalten
LOCATE 26, 1: PRINT "          ";
LOCATE 26, 1: PRINT "Es wird NC60 geschnitten F2 [6,7,e(ende),i(inj),v(vol)], o/u(grenze oben/unten)";

DO WHILE adwert > grenzeo
a$ = INKEY$
IF a$ = "6" THEN GOSUB delayneu6
IF a$ = "7" THEN GOSUB delayneu7
IF a$ = "e" THEN inj = injmax
IF a$ = "i" THEN GOSUB innew
IF a$ = "v" THEN GOSUB volumen
IF a$ = "o" THEN GOSUB grenzeo
IF a$ = "u" THEN GOSUB grenzeu

zeitdiff = zz - aktzeit
IF zeitdiff > 200 THEN GOTO abbruch
LOOP

LOCATE 26, 1: PRINT "Es wird NC60 geschnitten F2          ";
aktzeit = zz
DO WHILE adwert < grenzeo
zeitdiff = zz - aktzeit
IF zeitdiff > 200 THEN GOTO abbruch
LOOP

'Hier kann wie in diesem Beispiel angeben das Schnittmuster vergrößert werden
RETURN
```

**'Spülen und Anlage Ausschalten**

```
spielen:
GOSUB weiterschalten      ,Verteilereinheit auf Abfall einstellen
LOCATE 26, 1: PRINT "          "
LOCATE 26, 1: PRINT "Säule Spülen          "
FOR Pause = 1 TO 2061360: NEXT
GOSUB nullposaktiv
LOCATE 26, 1: PRINT "          "
LOCATE 26, 1: PRINT "F1 Spülen          "
FOR Pause = 1 TO 412260: NEXT
FOR ve = 1 TO 2
GOSUB weiterschalten
LOCATE 26, 1: PRINT "          "
LOCATE 26, 1: PRINT "F"; ve + 1; " Spülen          "
FOR Pause = 1 TO 412260: NEXT
NEXT ve
'Anlage ausschalten
GOSUB weiterschalten
LOCATE 26, 1: PRINT "          "
LOCATE 26, 1: PRINT "Ventileinheit auf Abfall schalten F3"
r = 4: GOSUB relaisaus      'HPLC-Pumpe ausschalten
CLOSE 1      'Relaiskarte - Com - Verbindung ausschalten
CLOSE 2      'Ventil - Com - Verbindung ausschalten
END
```

## A. Programmbeschreibung zur Steuerung der HPLC-Anlage

---

### ‘Unterprogramme

#### ‘Injizieren der Probensubstanz

injizieren:

```
IF Rest > 0 THEN GOTO nichtinj          'Maximale Anzahl der Injektionen ist erreicht
```

```
LOCATE 27, 1: PRINT "                    ";  
LOCATE 27, 1: PRINT "Es wird gerade injiziert"
```

#### ‘Aufgabeventil auf LOAD schalten

```
LOCATE 27, 1: PRINT "Es wird gerade injiziert- Laden  "  
GOSUB ventload  
FOR Pause = 1 TO 6871: NEXT
```

```
r = 5: GOSUB relaisein    'Auf/Zu - Ventil auf
```

#### ‘Zahnradpumpe einschalten

```
LOCATE 27, 1: PRINT "Es wird gerade injiziert- Zahnradpumpe ein  ";  
r = 3: GOSUB relaisein  
korraufzeit = aufzeit * 7754.1 - 883          'Umrechnung der Zeit auf Taktzyklen des Rechners (Rechnerspezifisch)  
FOR Pause = 1 TO korraufzeit: NEXT Pause
```

```
r = 5: GOSUB relaisaus    'Auf/Zu - Ventil ausschalten
```

#### ‘Zahnradpumpe ausschalten

```
LOCATE 27, 1: PRINT "Es wird gerade injiziert- Zahnradpumpe aus  "  
r = 3: GOSUB relaisaus    'Zahnradpumpe ausschalten  
FOR Pause = 1 TO 14625: NEXT
```

#### ‘Aufgabeventil auf INJECT schalten

```
GOSUB ventinj  
LOCATE 27, 1: PRINT "                    ";
```

```
inj = inj + 1
```

```
LOCATE 28, 1: PRINT "                    ";  
LOCATE 28, 1: PRINT inj; " Injektionen von "; injmax; "ausgefuehrt";  
IF inj >= injmax THEN Rest = 1
```

nichtinj:

```
aufgabezeit = zz
```

RETURN

#### ‘Relais-Karte initialisieren

Relaisini:

```
OPEN "com1:19200,n,8,1,bin,cs,ds" FOR RANDOM AS #1  
COM(1) ON  
ON ERROR GOTO badcom
```

```
outbuf(0) = 1: outbuf(1) = 1: outbuf(2) = 0: GOSUB sendframe  
FOR delay = 1 TO 10000: NEXT: CLS  
bitmuster = 0
```

RETURN

#### ‘Relais einschalten

relaisein:

```
IF r = 1 THEN bitzahl = 1 'weeterschalten  
IF r = 2 THEN bitzahl = 2 'Nullposition  
IF r = 3 THEN bitzahl = 4 'Zahnradpumpe  
IF r = 4 THEN bitzahl = 8 'Pumpe  
IF r = 5 THEN bitzahl = 16 'Auf/Zu - Ventil  
bitmuster = bitmuster + bitzahl  
IF bitmuster < 0 THEN SOUND 1000, 10: RETURN  
outbuf(0) = 3: outbuf(1) = 1: outbuf(2) = bitmuster: GOSUB sendframe  
RETURN
```

### 'Relais ausschalten

```
relaisaus:
IF r = 1 THEN bitzahl = 1 'weitschalten
IF r = 2 THEN bitzahl = 2 'Nullposition
IF r = 3 THEN bitzahl = 4 'Zahnradpumpe
IF r = 4 THEN bitzahl = 8 'Pumpe
IF r = 5 THEN bitzahl = 16 'Auf/Zu - Ventil
bitmuster = bitmuster - bitzahl
IF bitmuster < 0 THEN SOUND 1000, 10: RETURN
outbuf(0) = 3: outbuf(1) = 1: outbuf(2) = bitmuster: GOSUB sendframe
RETURN
```

### 'Verteilereinheit

```
nullposition:
bitmuster = bitmuster + 2
IF bitmuster < 0 THEN SOUND 1000, 10: RETURN
outbuf(0) = 3: outbuf(1) = 1: outbuf(2) = bitmuster: GOSUB sendframe
FOR nui = 1 TO 1000: NEXT
bitmuster = bitmuster - 2
IF bitmuster < 0 THEN SOUND 1000, 10: RETURN
outbuf(0) = 3: outbuf(1) = 1: outbuf(2) = bitmuster: GOSUB sendframe
FOR nui = 1 TO 1000: NEXT
bitmuster = bitmuster + 1
IF bitmuster < 0 THEN SOUND 1000, 10: RETURN
outbuf(0) = 3: outbuf(1) = 1: outbuf(2) = bitmuster: GOSUB sendframe
FOR nui = 1 TO 1000: NEXT
RETURN
```

### nullposaktiv:

```
bitmuster = bitmuster + 2
IF bitmuster < 0 THEN SOUND 1000, 10: RETURN
outbuf(0) = 3: outbuf(1) = 1: outbuf(2) = bitmuster: GOSUB sendframe
FOR nui = 1 TO 1000: NEXT
bitmuster = bitmuster - 2
IF bitmuster < 0 THEN SOUND 1000, 10: RETURN
outbuf(0) = 3: outbuf(1) = 1: outbuf(2) = bitmuster: GOSUB sendframe
FOR nui = 1 TO 1000: NEXT
RETURN
```

### weitschalten:

```
bitmuster = bitmuster - 1
IF bitmuster < 0 THEN SOUND 1000, 10: RETURN
outbuf(0) = 3: outbuf(1) = 1: outbuf(2) = bitmuster: GOSUB sendframe
FOR nui = 1 TO 1000: NEXT
bitmuster = bitmuster + 1
IF bitmuster < 0 THEN SOUND 1000, 10: RETURN
outbuf(0) = 3: outbuf(1) = 1: outbuf(2) = bitmuster: GOSUB sendframe
FOR nui = 1 TO 1000: NEXT
RETURN
```

### 'Relais-Unterprogramme

```
getframe:
inbuf(bz) = ASC(INPUT$(1, #1))
bz = bz + 1
IF bz = 4 THEN GOTO checkframe
RETURN
```

### checkframe:

```
error$ = "error"
IF inbuf(0) XOR inbuf(1) XOR inbuf(2) = inbuf(3) THEN error$ = "ok"
bz = 0:
'PRINT "Received: "; " "; inbuf(0); " "; inbuf(1); " "; inbuf(2); " "; inbuf(3); " "; error$
'PRINT "-----";
RETURN
```

### sendframe:

```
outbuf(3) = outbuf(0) XOR outbuf(1) XOR outbuf(2)
send$ = CHR$(outbuf(0)) + CHR$(outbuf(1)) + CHR$(outbuf(2)) + CHR$(outbuf(3))
PRINT #1, send$
'PRINT "transmitted: "; " "; outbuf(0); " "; outbuf(1); " "; outbuf(2); " "; outbuf(3)
RETURN
```

### badcom:

```
PRINT "-----data error -----"
PRINT "Fehler "; ERR; " in Zeile "; ERL
RESUME NEXT
RETURN
```

### 'Aufgabeventil

```
Ventilini:  
OPEN "com2:9600,n,8,1,asc,cs, ds" FOR RANDOM AS #2  
PRINT #2, "L"  
PRINT #2, CHR$(13)  
INPUT #2, a$  
IF a$ <> "OK" THEN GOTO abbruch  
'CLOSE 2  
FOR Pause = 1 TO 10000: NEXT  
RETURN
```

```
ventout:  
PRINT #2, "P"  
PRINT #2, CHR$(13)  
INPUT #2, a$  
RETURN
```

```
ventinj:  
PRINT #2, "I"  
PRINT #2, CHR$(13)  
INPUT #2, a$  
IF a$ <> "OK" THEN GOTO abbruch  
RETURN
```

```
ventload:  
PRINT #2, "L"  
PRINT #2, CHR$(13)  
INPUT #2, a$  
IF a$ <> "OK" THEN GOTO abbruch  
RETURN
```

### 'Prozess-Parameter ändern

```
delayneu6:  
LOCATE 4, 10: INPUT "Neuer C60-Delay [s]: ", delayc60  
LOCATE 4, 10: PRINT " "  
RETURN
```

```
delayneu7:  
LOCATE 4, 10: INPUT "Neuer NC60-Delay [s]: ", delayc60endE  
LOCATE 4, 10: PRINT " "  
RETURN
```

```
innew:  
LOCATE 4, 10: INPUT "Neuer injmax: ", injmax  
LOCATE 4, 10: PRINT " "  
RETURN
```

```
volumen:  
LOCATE 4, 10: INPUT "Neues Aufgabevolumen [s]: ", aufzeit  
LOCATE 4, 10: PRINT " "  
RETURN
```

```
grenzeo:  
LOCATE 4, 10: INPUT "Neue obere Grenze: ", grenzeo  
LOCATE 4, 10: PRINT " "  
RETURN
```

```
grenzeu:  
LOCATE 4, 10: INPUT "Neue untere Grenze ", grenzeu  
LOCATE 4, 10: PRINT " "  
RETURN
```

### 'Notaus

```
abbruch:  
r = 4: GOSUB relaisaus 'HPLC-Pumpe ausschalten  
'COM - Verbindung ausschalten  
CLOSE 1 'Relaiskarte - Com - Verbindung ausschalten  
CLOSE 2 'Ventil - Com - Verbindung ausschalten  
END
```

**B. Programmbeschreibung zur Simulation der N@C<sub>60</sub>-Festkörperspektren  
(MS-DOS QuickBasic Ver. 4.5)**

**Feldvariablen**

p(2000, x)	Feldvariable für das kubisch flächenzentrierte Gitter; x=0 Stickstoffatom an dieser Gitterposition p(1, 1)=0 Stickstoffatom an Position 1 nicht vorhanden p(1,1)=1 Stickstoffatom an Position 1 vorhanden x=1 x-Komponente der Gitterposition x=2 y-Komponente der Gitterposition x=3 z-Komponente der Gitterposition
b(15000)	Feldvariable für die Speicherung der Lorentzkurve.
phi(3, 3), psi(3, 3), teta(3, 3)	Rotationsmatrix für die Winkel $\theta$ , $\varphi$ und $\vartheta$ .
pm1(3, 3), pm2(3, 3)	Produktmatrix

**Variablen**

Anreicherung	Grad der Anreicherung in Prozent (0...100).
Versuche	Anzahl der zu bestimmenden Feldpositionen.
Linienbreite	Parameter für die Lorentzkurve an einer Feldposition. Die Linienbreite wird als „full width half maximum (FWHM)“ angegeben.
Ausgabedatei\$	Der Name des simulierten Spektrums.
Temperatur	Temperaturangabe in Kelvin.
Anpassparameter	Anpaßparameter mit der Einheit Kelvin
nvx, nvy, nvz	Normalenvektor; Richtung des Magnetfeldes.
rc	Maximaler Abstand [Å] eines Stickstoffatoms von dem zentralen Stickstoffatom.
a	Gitterkonstante [Å]
xmax, ymax, zmax	Maximale Ausdehnung [Å] des jeweiligen Gittertyps in kartesischen Koordinaten
pz	Maximale Anzahl von Gitterpositionen
cp	„centerpoint“ in dem Aufgebauten Gittertyp. Dieser Punkt entspricht dem zentralen Stickstoffatom.
dx, dy, dz	Abstandsvektorkomponenten
r	Abstand [Å]
rx	Abstand [Å] auf eine Kommastelle genau.
fcc	Maximale Anzahl von Gitterpositionen für kubisch flächenzentrierte Gitter (fcc).
wn	Zufallszahl (0...100) zur Bestimmung ob der Gitterplatz ein Stickstoffatom beinhaltet oder nicht
zentralerspin	Das Spinbahnmoment des zentralen Stickstoffatoms.
spin	Das Spinbahnmoment des umgebenden Stickstoffatoms.
winkel	Winkel zwischen dem Normalenvektor und dem Ortsvektor.
ersteschale	Summe der berechneten Feldpositionen für die erste Schale.
feld	Summe der berechneten Feldpositionen bei Stickstoffatomen, die nicht zu der ersten Schale gehören.
feldmin	unterer Feldwert zur Darstellung der Lorentzkurve.
feldmax	oberer Feldwert zur Darstellung der Lorentzkurve.

**Laufvariablen**

f	Gitterposition
x, y, z	Gitteraufbau
i	allgemeine Laufvariable

**Hilfsvariablen**

h1, h2, h3, h4	
xz	
feldi	feldi = 1; mindestens ein Stickstoffatom in der ersten Schale vorhanden
felda	felda = 1; mindestens ein Stickstoffatom ist in dem Rest aller Gitterpositionen die nicht zu der ersten Schale dazugehören vorhanden
winkel1, winkel2, winkel3	Berechnung des Winkels zwischen dem Normalenvektor und dem Ortsvektor

## B. Programmbeschreibung zur Simulation der $N@C_{60}$ -Festkörperspektren

---

DIM p(2000, 3), b(15000), phi(3, 3), teta(3, 3), psi(3, 3), pm1(3, 3), pm2(3, 3)

### 'Einlesen der Parameter für die Simulation

```
OPEN "input.dat" FOR INPUT AS #2
DO UNTIL EOF(2)
INPUT #2, Anreicherung, versuche, linienbreite, ausgabedatei$, temperatur
Anpassparameter = 7.2: CONST PI = 3.141592654#: nvx = 0: nvy = 0: nvz = 1: rc = 55
a = 14.15
```

### 'Darstellung des kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitters

```
xmax = 7: ymax = 15: zmax = 15
pz = xmax * ymax * zmax: cp = 795

F = 0
FOR z = 1 TO zmax
FOR y = 1 TO ymax
FOR x = 1 TO xmax

h1 = y / 2 - INT(y / 2): h4 = z / 2 - INT(z / 2)
IF h4 <> 0 THEN xz = 0
IF h4 = 0 THEN xz = a / 2

f = f + 1
```

```
SELECT CASE h1
```

```
  CASE IS <> 0
```

```
    p(f, 1) = (x - 1) * a + xz
    p(f, 2) = (y - 1) * a / 2
    p(f, 3) = (z - 1) * a / 2
```

```
  CASE 0
```

```
    p(f, 1) = (x - 1) * a + a / 2 + xz
    p(f, 2) = (y - 1) * a / 2
    p(f, 3) = (z - 1) * a / 2
```

```
END SELECT
```

```
NEXT x
NEXT y
NEXT z
```

### 'Kugeldarstellung des flächenzentrierten Gitters (maximal 55 Å Abstand zu dem zentralen Stickstoffatom)

```
OPEN "kugel.dat" FOR OUTPUT AS #3
PRINT #3, p(cp, 1), p(cp, 2), p(cp, 3)
```

```
FOR i = 1 TO xmax * ymax * zmax
IF i = cp THEN GOTO weiter1
  dx = p(i, 1) - p(cp, 1) 'Abstand des zentralen Stickstoffatoms
  dy = p(i, 2) - p(cp, 2) 'zu dem nächsten Stickstoffatom
  dz = p(i, 3) - p(cp, 3)
  r = SQR(dx ^ 2 + dy ^ 2 + dz ^ 2)
  rx = INT(r * 10) / 10
  IF rx < 55 THEN PRINT #3, p(i, 1), p(i, 2), p(i, 3)
```

```
weiter1:
NEXT i
CLOSE #3
```

```
pz = 0
OPEN "kugel.dat" FOR INPUT AS #3
DO UNTIL EOF(3)
pz = pz + 1
INPUT #3, p(pz, 1), p(pz, 2), p(pz, 3)
LOOP
CLOSE #3
```

```
p(1, 0) = 1: fcc = pz
```

### 'Besetzung der Gitterpositionen mit Stickstoffatomen

CLS

FOR versuche = 1 TO versuche STEP 1

LOCATE 1, 1: PRINT ausgabedatei\$ + ".dat", versuche; " von "; versuche

pz = fcc

RANDOMIZE TIMER 'Besetzung des kubisch flächenzentrierten Gitters

w2 = 0

FOR gitterplatz = 2 TO fcc

RANDOMIZE TIMER

wn = RND(1) \* 100

IF wn <= Anreicherung THEN p(gitterplatz, 0) = 1: w2 = w2 + 1

NEXT gitterplatz

cp = 1

RANDOMIZE TIMER

phi = RND(1) \* 360

RANDOMIZE TIMER

teta = RND(1) \* 360

RANDOMIZE TIMER

psi = RND(1) \* 360

phi = phi / 180 \* PI

teta = teta / 180 \* PI

psi = psi / 180 \* PI

RANDOMIZE TIMER

ws = INT(RND(1) \* 4)

IF ws = 0 THEN zentralerspin = -3 / 2

IF ws = 1 THEN zentralerspin = 3 / 2

IF ws = 2 THEN zentralerspin = -1 / 2

IF ws = 3 THEN zentralerspin = 1 / 2

felda = 0: feldi = 0

FOR i = 2 TO pz

IF i = cp THEN GOTO s3

IF p(i, 0) = 0 THEN GOTO s3

dx = p(i, 1) - p(cp, 1)

dy = p(i, 2) - p(cp, 2)

dz = p(i, 3) - p(cp, 3)

'Abstand des zentralen Stickstoffatoms zu dem nächsten Stickstoffatom

r = SQR(dx ^ 2 + dy ^ 2 + dz ^ 2)

rx = INT(r \* 10) / 10

RANDOMIZE TIMER

ws = INT(RND(1) \* 4)

IF ws = 0 THEN spin = -3 / 2

IF ws = 1 THEN spin = 3 / 2

IF ws = 2 THEN spin = -1 / 2

IF ws = 3 THEN spin = 1 / 2

'Zufällige Zuordnung des Spinbahnmoments  $m_s$  für das umgebende Stickstoffatom

v1(1) = dx: v1(2) = dy: v1(3) = dz

GOSUB drehen

dx = v2(1): dy = v2(2): dz = v2(3)

p(i, 1) = dx + p(cp, 1)

p(i, 2) = dy + p(cp, 2)

p(i, 3) = dz + p(cp, 3)

### 'Berechnung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung

```
winkel1 = nvx * dx + nvy * dy + nvz * dz
winkel2 = SQR(nvx ^ 2 + nvy ^ 2 + nvz ^ 2)
winkel3 = SQR(dx ^ 2 + dy ^ 2 + dz ^ 2)
```

```
IF winkel2 = 0 OR winkel3 = 0 THEN GOTO s2
winkel = (winkel1 / (winkel2 * winkel3))
```

```
ub = 9.2741E-24      ' Bohrsches Magneton
u0 = 4 * PI * 10 ^ -7  ' permeabilität des Vakuums
ge = 2.0023         ' elektronischer g-Faktor
```

```
rreal = r * 10 ^ -10
IF rreal = 0 THEN GOTO s2
h1 = u0 * ge * ub / (4 * PI * rreal ^ 3)
h2 = 3 * winkel * winkel - 1
```

```
IF r >= 12 THEN GOTO dipol
```

```
RANDOMIZE TIMER
wfeld = RND(1) * 100
```

```
pfeld = (1 - EXP(-Anpassparameter / temperatur)) * 100
IF wfeld < pfeld THEN GOTO dipol
ersteschale = ersteschale + h1 * h2 * spin * zentralerspin
feldi = 1      ,Bedeutet, daß ein N-Atom in der ersten Schale vorhanden ist.
GOTO s3
```

```
dipol:
feld = feld + h1 * h2 * spin * zentralerspin
felda = 1
```

```
s3:
NEXT i
```

### .Darstellung der Lorentzkurve an der Berechneten Feldposition

```
w = linienbreite
xc = cf + (feld * 10000)
a = 1000
cf = 3333
```

```
points = 2000
aufl = 2      ' punkte pro linie
sweep = points * linienbreite / aufl
IF sweep > 10000 THEN sweep = 10000
feldmin = INT(cf - sweep / 2)
feldmax = INT(cf + sweep / 2)
IF feldmin < 0 THEN feldmin = 0
IF feldmax > 10000 THEN feldmax = 10000
steps = sweep / points
```

```
IF felda = 0 THEN GOTO ersteschale
GOSUB Lorentzkurve
xc = xc - 5.66
GOSUB Lorentzkurve
xc = xc + 5.66 + 5.66
GOSUB Lorentzkurve
```

```
ersteschale:
'Goto s2 ; im Fall der temperaturabhängigen Simulation
IF feldi = 0 THEN GOTO s2
xc = cf + (ersteschale * 10000)
IF ersteschale = 0 THEN STOP
```

```
GOSUB Lorentzkurve
xc = xc - 5.66
GOSUB Lorentzkurve
xc = xc + 5.66 + 5.66
GOSUB Lorentzkurve
```

```
s2:
feld = 0: ersteschale = 0
```

```
NEXT versuche
```

**,Speichern des simulierten Spektrums**

```
h4 = 0
OPEN ausgabedatei$ + ".dat" FOR OUTPUT AS #1
FOR i = feldmin TO feldmax STEP steps
```

```
    PRINT #1, i, b(h4);
    h4 = h4 + 1
    NEXT i
```

```
CLOSE #1
```

```
FOR i = 0 TO 15000: b(i) = 0: NEXT i
```

```
LOOP
```

```
CLOSE #2
```

```
SYSTEM
```

**‘Unterprogramme**

**‘Euler-Winkel**

drehen:

```
phi(1, 1) = COS(phi): phi(1, 2) = SIN(phi): phi(1, 3) = 0
phi(2, 1) = -SIN(phi): phi(2, 2) = COS(phi): phi(2, 3) = 0
phi(3, 1) = 0: phi(3, 2) = 0: phi(3, 3) = 1
```

```
teta(1, 1) = 1: teta(1, 2) = 0: teta(1, 3) = 0
teta(2, 1) = 0: teta(2, 2) = COS(teta): teta(2, 3) = SIN(teta)
teta(3, 1) = 0: teta(3, 2) = -SIN(teta): teta(3, 3) = COS(teta)
```

```
psi(1, 1) = COS(psi): psi(1, 2) = SIN(psi): psi(1, 3) = 0
psi(2, 1) = -SIN(psi): psi(2, 2) = COS(psi): psi(2, 3) = 0
psi(3, 1) = 0: psi(3, 2) = 0: psi(3, 3) = 1
```

‘Produkt der Matrizen

```
FOR y = 1 TO 3
FOR x = 1 TO 3
pm1(y, x) = phi(y, 1) * teta(1, x) + phi(y, 2) * teta(2, x) + phi(y, 3) * teta(3, x)
NEXT x
NEXT y
```

```
FOR y = 1 TO 3
FOR x = 1 TO 3
pm2(y, x) = pm1(y, 1) * psi(1, x) + pm1(y, 2) * psi(2, x) + pm1(y, 3) * psi(3, x)
NEXT x
NEXT y
```

‘Multiplikation mit dem Vektor

```
FOR x = 1 TO 3
v2(x) = v1(1) * pm2(x, 1) + v1(2) * pm2(x, 2) + v1(3) * pm2(x, 3)
NEXT x
```

```
RETURN
```

**‘Addition einer weiteren Lorentzkurve**

Lorentzkurve:

```
h4 = 0
FOR x = feldmin TO feldmax STEP steps
h1 = 2 * a * w / PI: h2 = w ^ 2 + 4 * (x - xc) ^ 2
b(h4) = b(h4) + (h1 / h2)
h4 = h4 + 1
NEXT x
```

```
RETURN
```

## Publikationen P. Jakes

1. **Synthesis and EPR studies of N@C<sub>60</sub> and N@C<sub>70</sub> radical anions,**  
P. Jakes, B. Goedde, M. Waiblinger, N. Weiden, K.-P. Dinse, A. Weidinger,  
*Electronic properties of novel Materials - Molecular Nanostructures 2000, XIV AIP Conference Proceedings*, 174-177.
2. **Magnetic resonance investigation of nitrogen encapsulated in C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>,**  
N. Weiden, B. Goedde, P. Jakes, K.-P. Dinse,  
*Proceedings - Electrochemical Society 2000, 10*, 327-335.
3. **N@C<sub>120</sub>. The first step to endohedral polymers,**  
B. Goedde, M. Waiblinger, P. Jakes, N. Weiden, K.-P. Dinse and A. Weidinger,  
*Electronic properties of novel Materials - Molecular Nanostructures 2000, XIV AIP Conference Proceedings*, 203-206.
4. **Magnetic interaction in diluted N@C<sub>60</sub>,**  
M. Waiblinger, B. Goedde, K. Lips, W. Harneit, P. Jakes, A. Weidinger and K.-P. Dinse,  
*Electronic properties of novel Materials - Molecular Nanostructures 2000, XIV AIP Conference Proceedings*, 195-198.
5. **Squeezing and shielding of atoms in fullerene traps,**  
K.-P. Dinse, N. Weiden, B. Goedde, P. Jakes, M. Waiblinger and A. Weidinger,  
*Electronic properties of novel Materials - Molecular Nanostructures 2000, XIV AIP Conference Proceedings*, 178-182.
6. **EPR study of Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub> radical anions,**  
P. Jakes; K.-P. Dinse,  
*Electronic properties of novel Materials - Molecular Nanostructures 2001, XV AIP Conference Proceedings*, 118-121.
7. **Chemically induced spin transfer to an encased molecular cluster: an EPR study of Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub> radical anions,**  
P. Jakes, K.-P. Dinse,  
*Journal of the American Chemical Society 2001, 123(36)*, 8854-8855.
8. **Nitrogen doped C<sub>60</sub> dimers (N@C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>),**  
B. Goedde, M. Waiblinger, P. Jakes, N. Weiden, K.-P. Dinse, A. Weidinger,  
*Chem. Phys. Lett. 2001, 334(1-3)*, 12-17.
9. **Chromatographic separation of N@C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub> and N@C<sub>70</sub>/C<sub>70</sub> mixtures,**  
B. Goedde, P. Jakes, M. Waiblinger, K.-P. Dinse, A. Weidinger,  
*Fullerene Science and Technology 2001, 9(3)*, 329-337.

10. **Electron Paramagnetic Resonance Investigation of Endohedral Fullerenes N@C<sub>60</sub> and N@C<sub>70</sub> in a Liquid Crystal**,  
P. Jakes, N. Weiden, R.-A. Eichel, A. Gembus, K.-P. Dinse, C. Meyer, W. Harneit, A. Weidinger,  
*Journal of Magnetic Resonance* **2002**, 156, 303-308.
11. **Towards a molecular electron spin quantum computer**,  
C. Meyer, W. Harneit, K. Lips, A. Weidinger, P. Jakes, K.-P. Dinse,  
*Physica status solidi* **2002**, 233(b), 462-466.
12. **Alignment of the Endohedral Fullerenes N@C<sub>60</sub> and N@C<sub>70</sub> in a Liquid Crystal Matrix**,  
C. Meyer, W. Harneit, K. Lips, A. Weidinger, P. Jakes, K.-P. Dinse,  
*Physical Review A* **2002**, 65, 061201.
13. **Purification and Optical Spectroscopy of N@C<sub>60</sub>**,  
P. Jakes, K.-P. Dinse, C. Meyer, W. Harneit, and A. Weidinger,  
*Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, 5, 4080-4083.
14. **Preparation of pure N@C<sub>60</sub>**,  
P. Jakes, K.-P. Dinse, C. Meyer, W. Harneit, and A. Weidinger,  
ECS Meeting, Paris, in press.

## Lebenslauf

Name: Peter Jakes  
Anschrift: Ludwigshöhstr. 2  
64285 Darmstadt  
Geburtsdatum: 3. November 1971 in Darmstadt  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Email: peter.jakes@gmx.de

### Schulausbildung:

1978-1984 Grundschule in Darmstadt-Kranichstein (Erich-Kästner-Schule)  
1985-1992 Georg-Büchner-Gymnasium, Abschluß Abitur

### Wehrdienst:

1992-1993 Flugabwehrraketengruppe 42, Bad Vilbel

### Hochschulausbildung:

seit WS 1993 Technische Hochschule Darmstadt  
Studium der Chemie  
April 2000 Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. K.-P. Dinse.  
Titel: Darstellung und Charakterisierung von endohedralen  $N@C_{60}$  und  $N@C_{70}$  Fulleren-Polyanionen  
Mai 2000-Mai 2005 Promotion unter der Leitung von Prof. Dr. K.-P. Dinse.  
Titel: Chromatographische Methode zur vollständigen Isolierung der stickstoffendohedralen Fullerene  $N@C_{60}$  und  $N@C_{70}$  sowie deren EPR-Spektren in Flüssigkristallen

### Kooperationen:

27.08. - 21.09.2001 Hahn-Meitner-Institut (HMI, Solarenergieforschung)  
Forschungsaufenthalt im Rahmen des EU-Projekts Quantencomputer. Herstellung von Proben mit Mitteln des HMI und der TU Darmstadt.  
Projekt seit 2003 Darstellung von angereichertem wasserlöslichen  $N@C_{60}$  (1 mol%) in Kooperation der Firma Schering (Berlin), TU Darmstadt, Hahn-Meitner-Institut (Berlin) und Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Peter Jakes

9. Mai 2005  
Ludwigshöhstr. 2  
64285 Darmstadt

### Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Peter Jakes

Peter Jakes

9. Mai 2005  
Ludwigshöhstr. 2  
64285 Darmstadt

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Peter Jakes