

8. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein neuartiges Elektronenspin-Kernspin Doppelresonanz-Verfahren („Nullfeld-ENDOR“) zur Bestimmung von Hyperfein- und Kernquadrupolkopplungen im magnetischen Nullfeld beschrieben. Der Vorteil der Nullfeldanregung zeigt sich besonders bei polykristallinen Substanzen. Aufgrund der statistischen Verteilung der Hauptachsen von Hyperfein- und Feldgradiententensoren zum äußeren Magnetfeld kommt es hierbei in der herkömmlichen ENDOR-Spektroskopie zu einer starken Linienverbreiterung. Dagegen sind die Linienbreiten im magnetischen Nullfeld — aufgrund der Isotropie des Raumes — nur durch die internen Wechselwirkungen bestimmt. Nullfeld-ESR-Spektroskopie führt daher zu deutlich besser aufgelösten Pulverspektren, jedoch ist ein direkter Nachweis der Kopplungen im Nullfeld mit einem drastischen Empfindlichkeitsverlust verbunden und daher nur bei großen Aufspaltungen durchführbar. Verbindet man jedoch die Anregung der Kopplungen im Nullfeld mit der Detektion in einem hohen Magnetfeld, so sind die hohe Auflösung der Nullfeldspektroskopie und die hohe Empfindlichkeit der ENDOR-Spektroskopie in einem Magnetfeld vereint. Entsprechende Untersuchungen im Bereich der NQR-Doppelresonanzspektroskopie sind seit langem bekannt [Edm 77]. Ein entsprechendes ESR-Experiment wurde zwar schon 1956 von A. Abragam vorgeschlagen [Abr 56], jedoch erst 1994 von J. Krzystek verwirklicht [Krz 94]. Die hier beschriebene Methode ist eine gepulste Variante dieses Experiments [Stu 98, Stu 99a, Stu 99b]. Durch die gepulste Detektion [Stu 96, Stu 97] wird der Anwendungsbereich dieser Methode stark erweitert. Zur experimentellen Realisierung wurde ein bereits vorhandenes Field-Cycling Spektrometer in vielen seiner Funktionen verbessert und mit einem gepulsten ESR Spektrometer kombiniert. Diese technischen Aspekte (der vorliegenden Arbeit) werden in den Abschnitten 8.1 und 8.2 beschrieben. Ergebnisse bezüglich des Relaxationsverhaltens des Elektronenspins im Nullfeld folgen in Abschnitt 8.3. Die Diskussion der bei Nullfeld-ENDOR Messungen erhaltenen Ergebnisse im Abschnitt 8.4 schließt diese Zusammenfassung ab.

8.1 Ein durch chemische Versilberung hergestellter ESR-Resonator

Das durchgeführte Experiment erforderte einen kleinen, Radiofrequenz-durchlässigen Mikrowellenresonator. Hierfür wurde das an der ETH Zürich entwickelte Konzept des *Bridged Loop-Gap* Resonators (BLGR) aufgegriffen [Pfe 88], der für das geplante Experiment besonders gut geeignet ist, da er bei sehr geringen Abmessungen einen hohen Füllfaktor besitzt und seine Resonanzfrequenz leicht per Hand einstellbar ist. BLG-Resonatoren werden meist durch Auftragen von leitender Silberfarbe auf die Innen- und Außenseiten eines ESR-Quarzglasröhrchens hergestellt und auf etwa 1000 °C erhitzt, wobei die Bindemittel in den Farben verdampfen und eine homogene Metallschicht zurückbleibt. In dieser Arbeit wurden die BLG-Resonatoren durch chemische Versilberung [Stu 97] hergestellt. Dieses Darstellungsverfahren hat gegenüber den anderen, literaturbekannten Methoden den Vorteil einer sehr hohen Temperatur- und Langzeitstabilität der erzeugten Silberschicht. Andere Arbeitsgruppen beabsichtigen daher bereits, dieses Konzept zu übernehmen.

8.2 Das Field-Cycled ENDOR-Spektrometer

Zu Beginn dieser Arbeit war ein Field-Cycling NQR Spektrometer verfügbar, mit dem Doppelresonanzmessungen sowohl bei Raumtemperatur als auch, mit einem Glaskryostaten, bei 77 K durchgeführt werden konnten. Zentraler Bestandteil dieses Spektrometers war eine wassergekühlte Luftspule, die bei einem maximalen Strom von 510 Ampere ein Feld von 0.33 Tesla erzeugte. Mit diesem ursprünglichen Spektrometer wurden zunächst Field-Cycled ENDOR Untersuchungen bei 4.2 K durchgeführt. Es zeigte sich, daß für die angestrebte hohe Auflösung noch tiefere Temperaturen erforderlich sind. Bestandteil der Dissertation von D. Kilian war daher die Einbindung einer neuen, geschalteten Luftspule mit größerem Innendurchmesser in das bestehende Spektrometer, wodurch unter Verwendung eines Edelstahl-Badkryostaten und durch Abpumpen des Heliums eine Temperatur von 1.6 K erreicht werden kann. Da auf Grund des hohen magnetischen Moments des Elektrons bereits sehr niedrige Magnetfelder eine beträchtliche Zeeman-Wechselwirkung zur Folge haben, die im Nullfeld des Field-Cycling-Experiments stört, wurde eine Helmholtzspule konstruiert, die eine effektive Kompensation des Erdmagnetfelds und anderer Störfelder im Laboratorium erlaubt. Zur Durchführung der Messungen wurde ein gepulstes ESR-Spektrometer von Bruker genützt. Die Verwirklichung der Messungen erforderte weiterhin die Konstruktion von Puls-ESR Probenköpfen. Zunächst wurde ein für Raumtemperatur geeigneter *cw*- und

Puls-ESR Probenkopf gebaut, der eine zu kommerziellen Probenköpfen vergleichbare Empfindlichkeit aufweist. Die bei Raumtemperatur gewonnenen Erfahrungen wurden umgesetzt, um einen ersten, speziell für die Erfordernisse der ESR-Spektroskopie in einer geschalteten Luftspule konzipierten Puls-ESR Probenkopf zu bauen. Hierzu war aufgrund der vertikalen und gleichzeitig zur Kryostatenschwanzachse parallelen Feldrichtung in der geschalteten Spule ein im Vergleich zu literaturbekannten Konzepten erheblich kleinerer Aufbau notwendig. Zudem mußte eine bisher nicht beschriebene Geometrie der Resonatorankopplung entwickelt werden. Mit einem zunächst noch ohne Spulen zur ENDOR Anregung gebauten Probenkopf wurde erstmals eine gepulste Detektion der Nullfeld-Elektronenspinrelaxationszeit durchgeführt [Stu 96, Stu 97]. Ein nochmals weiterentwickelter und mit ENDOR-Spulen ausgestatteter Probenkopf erlaubte erstmals ein Field-Cycled ENDOR Experiment, in dem mit der Detektion von anisotropen Hyperfeinkopplungen eine direkte magnetische Wechselwirkung zwischen Kern- und Elektronenspin im Nullfeld beobachtet wurde [Stu 99b].

8.3 Adiabatische Entmagnetisierung des Elektronenspins

Bei einem Nullfeld-ENDOR Experiment ist es nötig, Hochfeld-Nullfeld-Hochfeld-Zyklen ohne vollständige Relaxation des Elektronenspins durchzuführen. Dies gelang erstmals Krzystek und Kwiram von der *University of Washington* mit einem Field-Cycled ENDOR Experiment unter Verwendung einer schnell geschalteten Spule der Arbeitsgruppe Seeger am *MPI für Metallforschung* in Stuttgart [Krz 94]. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde durch eine gepulste Detektion eine universellere Untersuchungsmethode aufgezeigt [Stu 96, Stu 97].

Bei der Relaxation im Nullfeld sind die Spins nur den lokalen Dipolfeldern unterworfen. Die Relaxation läuft im allgemeinen schneller ab als im Hochfeld. Variiert man die Aufenthaltsdauer im Nullfeld, so kann man die nach Rückkehr ins Hochfeld gemessene Magnetisierung an eine Exponentialfunktion fitten und so die T_{1D} -Nullfeldrelaxationszeit messen. Bei dem von Krzystek verwendeten *cw*-Verfahren waren bei 2 K Meßtemperatur 50 ms für die Detektion der Magnetisierung im Hochfeld erforderlich. Während dieser Zeit ist die Probe der longitudinalen Relaxation im Hochfeld unterworfen, was aufgrund der untersuchten Proben mit sehr langen Hochfeldrelaxationszeiten im Bereich von einer Sekunde aber nicht störend war. Bei der in dieser Arbeit untersuchten Probe beträgt die Hochfeldrelaxationszeit bei 4.2 K jedoch nur 14 ms. Trotzdem gelang durch die gepulste Detektion die Bestimmung der Nullfeldrelaxationszeit T_{1D} sowohl bei 4.2 K als auch bei 1.6 K. Die erhaltenen Zeiten von 1.6 ms und 4.0 ms wären für die Arbeitsgruppe von

J. Krzystek nicht meßbar gewesen. Andere, technisch interessante Verbindungen konnten in dieser Arbeit aufgrund einer auf die Leistung des Mikrowellenklystrons (100 mW) beschränkten Pulsleistung nicht untersucht werden. Hierfür wären ein Mikrowellenleistungsverstärker (*Travelling Wave Tube Amplifier*, TWT) und die notwendige Ansteuerungselektronik erforderlich gewesen, welche zweimal bei der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* beantragt, aber nicht genehmigt wurden. Mit einer erhöhten Mikrowellenpulsleistung und einer unter Umständen noch erforderlichen tieferen Messtemperatur als 1.6 K wären insbesondere auch für technisch interessante Substanzen magnetfeldabhängige Relaxometriemessungen allgemein durchführbar, wodurch Ergebnisse erhalten werden könnten, die auf anderen Wegen nicht zugänglich sind.

8.4 ENDOR Messungen im Nullfeld

Aufgrund der geringen Mikrowellenpulsleistung, die zur Verfügung stand, konnten prinzipiell nur Substanzen mit besonders langer Phasengedächtniszeit untersucht werden. Dies ist im Imprägnierpech HL, einer von der VfT AG (Castrop Rauxel) hergestellten paramagnetische Kohleprobe, der Fall. Spektroskopisch gesehen kann es als $S=1/2$, $I=1/2$ Spinsystem interpretiert werden. Mit dem ursprünglichen Field-Cycling Aufbau wurde von dieser Probe das erste Field-Cycled ENDOR-Spektrum mit direkter magnetischer Kopplung zwischen Kernspin und Elektronenspin erhalten [Stu 98, Stu 99a]. Ein bemerkenswert starker ENDOR Effekt von 50% war beobachtbar. Jedoch wurde nur eine breite Linie erhalten, die mit den an der gleichen Probe bei Hochfeld-HYSCORE Messungen gefundenen Linien vergleichbar ist, und dort als ^1H - und ^{13}C -Hyperfeinkopplungen interpretiert wurden. Eine verbesserte Auflösung wurde erst mit einem neuen Field-Cycling Aufbau bei 1.6 K und unter Kompensation des magnetischen Restfelds im Laboratorium erhalten. Alle für ein $S=1/2$, $I=1/2$ System mit anisotroper Hyperfeinwechselwirkung im Nullfeld erwarteten sechs ^{13}C -Übergänge konnten detektiert werden. Der Hyperfeintensor hat die Hauptkomponenten (15.25, 5.75, 1.55) MHz [Stu 99b]. Da die longitudinalen Relaxationszeiten dieser Probe typisch für ein organisches Radikal sind, dürfte die gepulste Field-Cycled ENDOR-Spektroskopie allgemein für organische Pulverproben geeignet sein. Es ist jedoch zu erwarten, daß auch andere Materialien, beispielsweise Bornitrid, mit Field-Cycled ENDOR untersucht werden können.