

Forschungszentrum Jülich

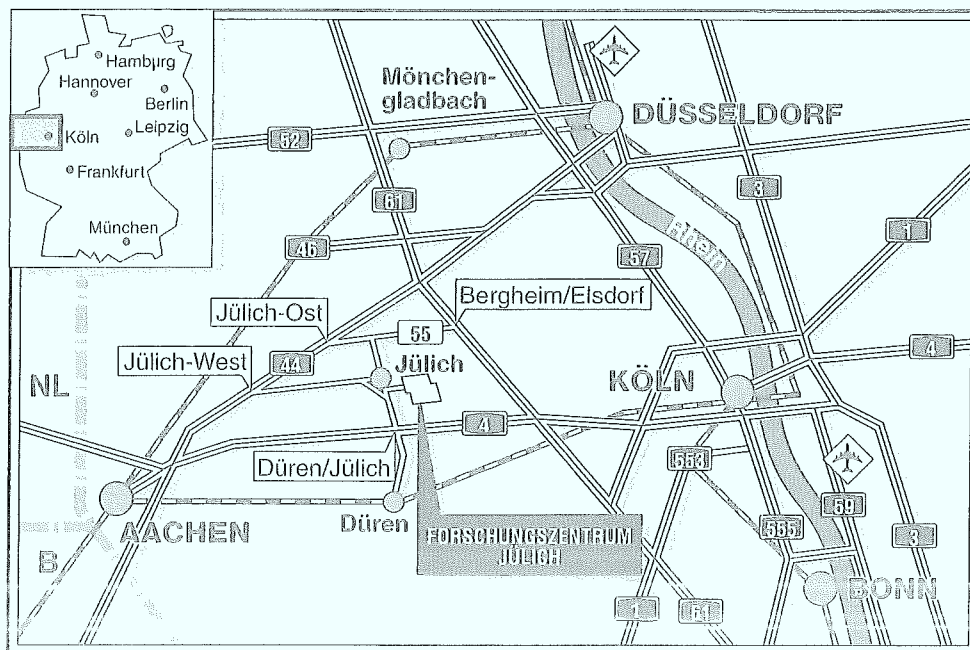


Institut für Festkörperforschung

***Dotierte und undotierte
Kohlenstoffcluster***

Hardy Kietzmann

Jül-3347



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3347

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jülich-3347

D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Dotierte und undotierte Kohlenstoffcluster

Hardy Kietzmann

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Stand der Forschung	5
2.1	IR-Vibrationsspektroskopie	7
2.2	Ionenmobilitätsmessungen	7
2.3	Photoelektronenspektroskopie an Clusteranionen PES(A) . . .	11
2.4	Dotierte Cluster	14
3	Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie	19
3.1	Photoelektronenspektroskopie in der Einteilchen-Näherung . .	19
3.2	Photoelektronenspektroskopie als Übergang zwischen Zuständen	21
4	Experimentelles Vorgehen	25
4.1	Apparativer Aufbau	25
4.2	Auswerteverfahren	30
5	Daten und Diskussion	33
5.1	Darstellung der Daten	34
5.2	Ketten, C_5^- bis C_9^-	44
5.3	Ringstrukturen, C_{10}^- bis C_{22}^-	51
5.4	Fullerene, C_{30}^- bis C_{82}^-	59
5.4.1	Kleinstes Fulleren	61
5.4.2	Spektrum des C_{60}^-	63
5.4.3	HOMO-LUMO Gap der Fullerene	66
5.5	Das LaC_n^- System, $n = 2$ bis 9	70
5.6	Dotierte Fullerene	79
5.6.1	Massenspektren	79
5.6.2	Kleinstes Metallofulleren	81
5.6.3	Photoelektronenspektren	84
5.6.4	Modell zur Änderung der Elektronenaffinität	95

6 Zusammenfassung und Ausblick	99
A Zustände des C_{60}	103
B "Isolated Pentagon Rules"	105
C Bestimmung des HOMO-LUMO Gaps der Fullerene	107
D Abhängigkeit der PES von Quellenbedingungen	111
7 Literatur	114

1 Einleitung

Mit der Vergabe des Nobelpreises für Chemie im Jahre 1996 an Smalley, Kroto und Curl wurde die Entdeckung des C_{60} , eines außergewöhnlich stabilen Teilchens, bestehend aus 60 Kohlenstoffatomen, gewürdigt. C_{60} ist ein Cluster, das heißt ein Aggregat aus einer gewissen Zahl gleichartiger Atome oder Moleküle. Ein Cluster kann als Bruchstück des Festkörpers betrachtet werden, wobei die Zahl der Bausteine (Atome, Moleküle) so klein ist, daß die Eigenschaften des Clusters von denen des Festkörpers abweichen. Z.B. ist C_{60} ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.7eV, während Graphit halbmimetische Eigenschaften hat.

Mit der Entdeckung des C_{60} durch Smalley et al. im Jahre 1985 [1] begann eine intensive Forschungsaktivität im Bereich der Kohlenstoffcluster. 1990 entwickelte Krätschmer eine einfache Methode, C_{60} und andere, ähnliche Kohlenstoffcluster (Fullerene) in großer Menge zu erzeugen [2]. Damit konnten sogar Einkristalle aus reinen C_{60} -Hohlkugeln gezüchtet werden, die eine weitere Erscheinungsform des reinen Kohlenstoffs neben Graphit und Diamant darstellen. Dotiert man dieses Material (Fullerit) mit Alkaliatomen, hat dieser Festkörper supraleitende Eigenschaften unterhalb einer außergewöhnlich hohen Sprungtemperatur von bis zu 40K [3]. Dieser Wert wird nur noch von den "keramischen" Hochtemperatursupraleitern übertroffen. Der Mechanismus der Supraleitung ist aber trotz des hohen T_c der "normalen" (BCS) Supraleiter [4].

Reine und dotierte Kohlenstoffcluster sind also die Bausteine völlig neuer Materialien mit auch für die Anwendung äußerst interessanten Möglichkeiten. Die Struktur der Kohlenstoffcluster (C_n) variiert sehr stark mit der Größe "n" des Clusters, und die geometrische und elektronische Struktur ist bei weitem noch nicht für alle interessanten Größen aufgeklärt. So ist z.B. unklar, was die kleinstmögliche Größe einer stabilen C_n -Hohlkugel ist. Theoretisch ist dies ein Cluster aus 20 C-Atomen, der jedoch im Experiment noch nicht nachgewiesen werden konnte.

Es gibt grundsätzlich 2 Probleme bei der Untersuchung der einzelnen Cluster:

- Die Erzeugung der Kohlenstoffcluster
- Die nach Massen separierte Strukturuntersuchung

Für einige ausgewählte Größen (z.B. C_{60}), die auf Grund ihrer extrem hohen Stabilität mit chemischen Methoden separiert werden können, liegen Resulta-

te von Standard-Strukturuntersuchungen vor. Im allgemeinen sind die Cluster aber so instabil, und liegen in so geringen Mengen vor, daß sie sich den herkömmlichen Untersuchungsmethoden entziehen. Daher wurden mit Fortschreiten der Clusterforschung neuartige, spezielle Meßmethoden entwickelt.

Im folgenden werden Ergebnisse einer dieser Methoden, der Photoelektronenspektroskopie an negativ-geladenen Clustern (PES(A)), bei der Untersuchung reiner und dotierter Kohlenstoffcluster angewandt. Ziel ist die systematische Untersuchung der elektronischen Struktur der reinen C_n -Cluster in der Gasphase, im Vergleich mit der der dotierten MC_n -Cluster ($M = La, Ce, Gd, Y, Sc, Ca$) im Größenbereich $n = 2 - 82$. Die Arbeit baut auf der Doktorarbeit von H. Handschuh auf, in der die geometrische Struktur der reinen C_n -Cluster mittels vibrationsaufgelöster PES(A) untersucht wurde [5]. Über den gesamten Massenbereich finden sich vier verschiedene vorherrschende Geometrien:

I	$n = 5, 7, 9:$	Ketten
II	$n = 10, 12, 14, 16, 18:$	Ringe
III	$n = 20, 24, 28:$	Doppelringe
IV	$n = 40, 44, 50, 60:$	Fullerene

In dieser Arbeit wird mit einer ähnlichen, aber in einem Punkt wesentlich verbesserten, Methode die elektronische Struktur der C_n -Cluster in diesen 4 Geometrieklassen untersucht. Schwerpunkt dieser Messungen ist die Bestimmung der Bandlücke, die ganz wesentlich die Eigenschaften des Festkörpers, der möglicherweise aus diesen Clustern synthetisiert werden kann, beeinflußt. Zusätzlich wird die Änderung der elektronischen Struktur nach Dotierung mit einem Metallatom untersucht. Im Falle der Fullerene ($n \geq 30$) wird dabei auch die Frage diskutiert, ob sich das Metallatom innerhalb (endohedral) oder außerhalb (exohedral) der Hohlkugel befindet. Die Arbeiten an den dotierten Kohlenstoffclustern fanden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Professor I. Achiba, der Tokyo-Metropolitan University statt, deren Mitarbeitern (Dr. Suzuki, Herrn Kohno) ich an dieser Stelle besonders danken möchte.

2 Stand der Forschung

Bis auf C_{60} gelingt es nur, wenige reine, aber auch dotierte Fullerene (z.B. $La@C_{82}$) in relativ großen Mengen (einige $100\mu gr$) herzustellen, mittels Hochdruck-Flüssigphasen-Chromatographie zu trennen und als fast reinen Festkörper abzuscheiden [6, 7]. An einer solchen Probe kann dann natürlich das ganze Spektrum der Festkörperanalytik durchgeführt werden. Insbesondere kann die geometrisch Struktur im Prinzip mittels Röntgenbeugung exakt bestimmt werden (nur an Einkristallen) [8]. Die elektronische Struktur kann z.B. mittels der Valenzband-Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden [9].

Da die Erzeugung immer eine Größenverteilung liefert, ist die chemische Trennung mittels der HPLC-Methode der kritische Schritt. Diese Methode ist auch nur auf Substanzen anwendbar, welche in dem für die HPLC-Methode notwendigen Lösungsmittel löslich sind. Im Fall der Kohlenstoffcluster sind das ausschließlich die Fullerene und auch hier nur ganz bestimmte Größen. Eine systematische Studie der Größenabhängigkeit, auch an chemisch instabilen Clustern (z.B. Ketten, Ringen, Fullerene mit $n < 60$), ist damit nicht möglich. Warum nur bestimmte Größen und nur ganz bestimmte dotierte Cluster hergestellt werden können, ist bisher noch ungeklärt.

Nach der Erzeugung in der Gasphase können die Cluster in verschiedenen Strukturisomeren vorliegen. Auch hier ist die Massenseparation der nächste kritische Schritt. Die meisten herkömmlichen molekülspektroskopischen Methoden, an neutralen Molekülen, erlauben keine Massenseparation und sind daher allgemein für Cluster in der Gasphase ungeeignet. Daher wurden in den letzten 10 Jahren spezielle, an die Probleme der Clusterphysik angepasste Techniken entwickelt. Es handelt sich hierbei um Techniken, die auf ionische Cluster angewandt werden. In diesem Fall kann man die Masse und damit die Clustergröße, mittels elektrischer und magnetischer Felder vor dem eigentlichen Experiment abseparieren. Der Nachteil dieser Methode ist die generell niedrige resultierende Intensität, die ein solcher Ionenstrahl dann noch als Target darstellt. Ein neutraler Molekularstrahl hat im Vergleich hierzu eine deutlich höhere Intensität.

Ähnliche Probleme existieren in der theoretischen Beschreibung der Cluster. Für das Auffinden der stabilsten geometrischen Konfiguration sind relativ exakte Rechnungen notwendig, da der Energieunterschied zwischen den einzelnen Isomeren häufig sehr gering ist. Zusätzlich steigt die Zahl der möglichen Strukturisomere mit einer hohen Potenz der Zahl der Atome. Exakte "ab initio" -Methoden sind aber bisher nur auf die kleinsten Cluster mit nicht mehr als $n = 8$ oder 9 Atomen anwendbar. Für größere Cluster müssen Näherungs-

methoden verwendet werden, mit denen dann eine eindeutige Bestimmung der elektronischen und geometrischen Struktur, des stabilsten Isomers, nicht mehr möglich ist. So finden beispielsweise verschiedene Rechnungen für die stabilste Struktur des C_{20} entweder ein Fulleren, eine Schalenstruktur (bowl), einen Ring, einen Dopplerring oder ein Graphitbruchstück als energetisch bevorzugte Struktur [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]. Somit kann also die Theorie beim Problem der Strukturbestimmung der Kohlenstoffcluster nur im Vergleich zu entsprechenden Experimenten verlässliche Aussagen liefern.

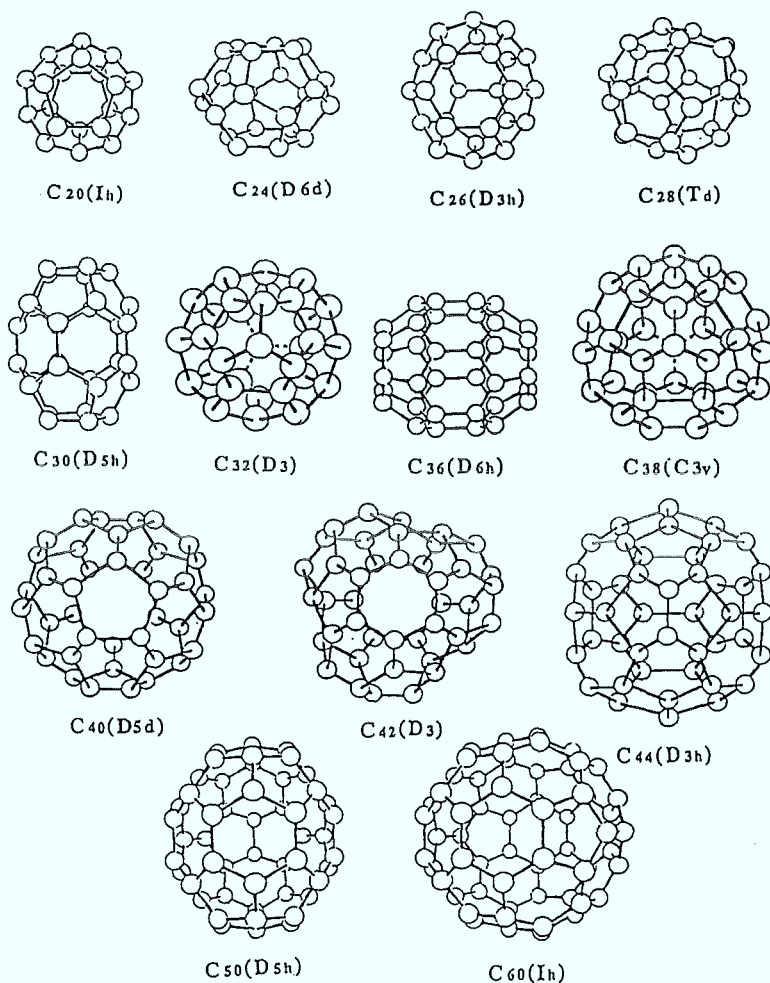


Abbildung 1: Theoretische Grundzustandsgeometrien der Fullerene C_{20} bis C_{60} [19].

An dieser Stelle wird auf einen Überblick über die vielfältigen Veröffentlichungen zur geometrischen und elektronischen Struktur der reinen und dotierten Kohlenstoffcluster verzichtet, da es ohne experimentelle Daten nicht zu entscheiden ist, inwieweit diese und zugehörige Rechnungen realistisch

sind. Allerdings konvergieren die Vorschläge zur Grundzustandsgeometrie, sodaß deren Darstellung in Abbildung 1 gerechtfertigt ist. In der Diskussion der Daten werden die Ergebnisse von ausgewählten Rechnungen verwendet werden, um einzelne Spektren zu interpretieren.

Im folgenden wird eine Beschreibung der drei wichtigsten experimentellen Methoden zur Strukturuntersuchung der Kohlenstoffcluster in der Gasphase gegeben. Darüberhinaus wurden für einige Resultate noch andere Meßmethoden verwandt. Diese werden aber nur für ganz spezielle Vergleiche in der Diskussion dieser Arbeit herangezogen.

2.1 IR-Vibrationsspektroskopie

Bei dieser Methode wird an neutralen Kohlenstoffclustern Infrarot-Absorptionsspektroskopie betrieben [20, 21, 22, 23]. Da das Target aus einem Gemisch verschiedener Clustergrößen und Isomere besteht, geschieht die Zuordnung der gefundenen IR-Spektren an Hand der Spektren selber. Die IR-Linien variieren charakteristisch mit der Größe des Clusters, und in noch viel größerem Ausmaß mit der Geometrie. Diese Änderungen müssen mit wachsender Clustergröße relativ groß sein um noch eine verlässliche Zuordnung durchführen zu können. Daher ist diese Methode auf kleine Cluster ($n < 20$) beschränkt. Ebenso muß bekannt sein, welche Strukturisomere erwartet werden. Für die Kohlenstoffcluster sind das in diesem Größenbereich lediglich zwei Isomere: Ketten und Ringe.

Mit dieser Methode werden charakteristische Vibrationsmoden eines Kohlenstoffclusters im neutralen Grundzustand bestimmt. Ob das gefundene Isomer das jeweils stabilste ist und welche elektronische Struktur es hat, kann mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Einige Messungen werden im folgenden zum Vergleich mit Messungen dieser Arbeit herangezogen.

2.2 Ionenmobilitätsmessungen

Bei diesem, auch als Ionenchromatographie bezeichneten Verfahren werden massenseparierte Clusterionen (positiv oder negativ) mit Hilfe eines schwachen elektrostatischen Feldes über eine definierte Strecke durch eine Edelgasatmosphäre (3-5 Torr) "gezogen" [24, 25, 26, 27, 28]. Kurz nach dem Eintritt stellt sich eine mittlere Geschwindigkeit ein, welche von der Feldstärke und dem Reibungskoeffizienten ("cw"-Wert) des Ions abhängt. Generell haben Isomere mit einer kompakten, kugelförmigen Gestalt niedrige Stoßwirkungsquerschnitte, während offene, z.B. kettenartige Isomere hohe Reibungs-

koeffizienten besitzen. Anhand der Flugzeit durch die Gaszelle kann dieser Reibungskoeffizient bestimmt werden. Dieser kann dann mit der ungefähren Gestalt des jeweiligen Isomers verknüpft werden. So kann z.B. sehr leicht zwischen Ketten und Ringen bei den kleinen Kohlenstoffclustern unterschieden werden. Hingegen ist es bisher nicht möglich, verschiedene Fulleren-Isomere zu trennen, da diese sich lediglich durch die Anordnung der 5- und 6-Ecke in der Hohlkugel unterscheiden. An der Erhöhung der Auflösung dieser Methode wird allerdings gearbeitet [29].

Bowers et. al. haben die Stoßwirkungsquerschnitte für reine positive und negative Kohlenstoffcluster gemessen [24, 30]. In Abbildung 2 sind diese Resultate dargestellt.

Für C_3^+ bis C_{10}^+ finden sich lineare Ketten. Einfachringe treten von C_{10}^+ bis C_{40}^+ auf. Ab C_{20}^+ findet man Doppelringe und ab C_{28}^+ sogar Ringstrukturen, die aus drei oder vier Einzelringen zusammengesetzt sein sollen. In [30] wird dieselbe Progression als graphitartig definiert. Ab C_{30}^+ werden Fullerene detektiert. Ab C_{40}^+ sind nur noch die Fullerene intensiv genug, um exakt vermessen zu werden.

Die Anionen zeigen eine gleichartige Aufteilung, allerdings mit teilweise unterschiedlichen Start- und Endgrößen. Die linearen Ketten erstrecken sich von C_4^- bis C_{29}^- . Monozyklische Ringe treten ab C_{10}^- , bipyklische Ringe ab C_{20}^- und trizyklische Ringe ab C_{30}^- auf. Ab C_{41}^- sind die Ringe nicht mehr intensiv genug, um glaubwürdig bestimmt zu werden. Eine graphitartige Struktur tritt zwischen C_{28}^- und C_{48}^- auf. Die Fullerene erscheinen, wenn auch nur mit Lücken, zwischen C_{38}^- und C_{62}^- .

Jarrold et al. haben die Stoßwirkungsquerschnitte von LaC_n^+ bestimmt [31, 32, 33, 34]. Er findet für $n = 2-8$ nur eine Strukturklasse. Für $n = 9-50$ detektierte er mehrere Isomere bei einer Masse. In Analogie zu den Messungen an reinem Kohlenstoff findet er Gruppen von Clustern ähnlicher Geometrie (siehe Abbildung 3).

Die Geometriegruppen werden von ihm wie folgt interpretiert:

- Ring Ia bezeichnet hierbei einen Kohlenstoffring, in dem La als ein Ringsegment aufgenommen ist.
- Ring Ib steht für einen reinen Kohlenstoffring, in dessen Mitte sich eine La-Atom befindet.
- Ring II wird als eine Doppelringstruktur interpretiert, wobei ein Ring aus reinem Kohlenstoff mit einem Ring Ia oder Ring Ib verbunden ist.

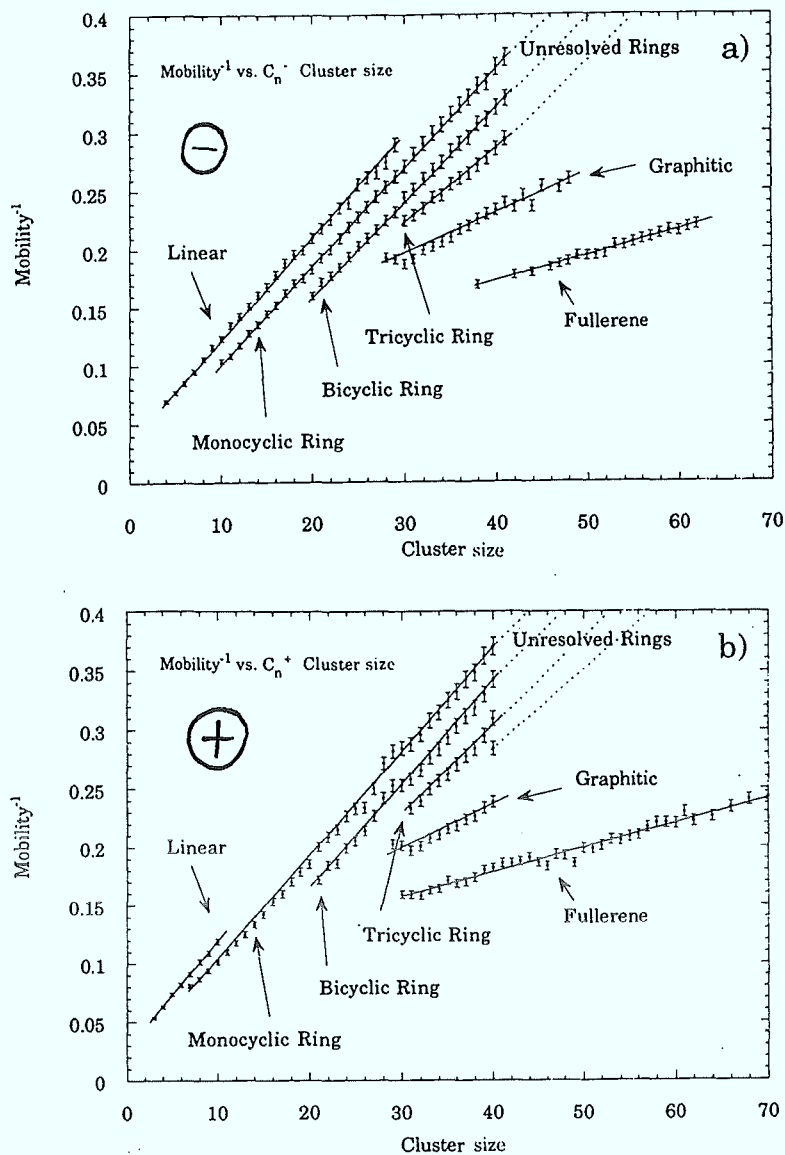


Abbildung 2: Ionenmobilitätsmessungen von Kathionen und Anionen der Kohlenstoffcluster [24, 30]. Es ist die Clustergröße gegen die inverse Mobilität aufgetragen. Gleiche Geometrieklassen erscheinen in einer Geraden (Progression).

- Graphitic bezeichnet graphitähnliche Geometrien, in welche ein La-Atom eingebaut ist. Diese können auch nicht planaren Charakter haben (z.B. Bowl).
- Fullerene werden, solange sie sich auf der durchgezogene Linie in Abbildung 3 befinden, als endohedrale Fullerene angesehen. Bei den davon abseits Auftretenden, geht er von ins Netzwerk integriertem La aus.

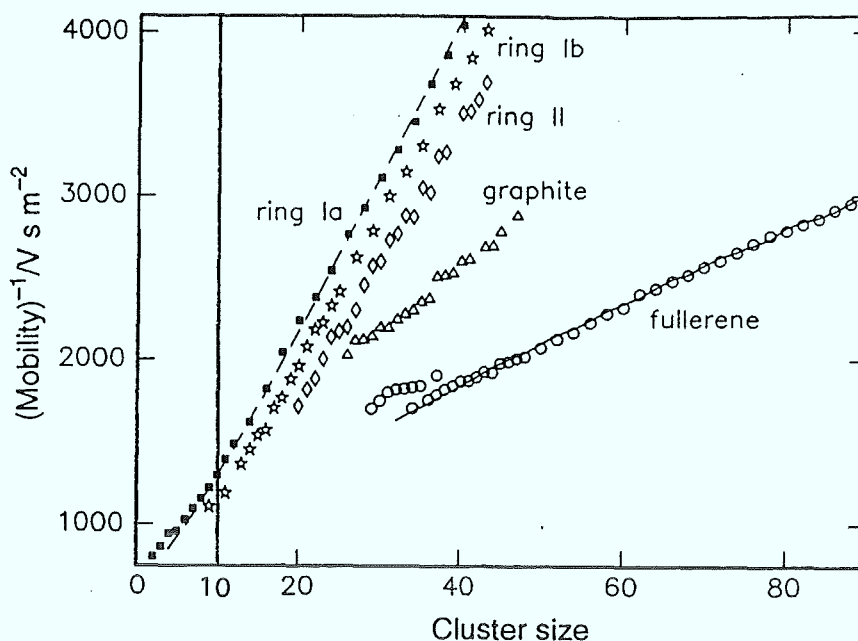


Abbildung 3: Ionenmobilitätsresultate von LaC_n^+ nach [34]. Die durchgezogene Linie im Bereich $n = 36 - 90$ entspricht den Resultaten von reinem C_n^+ für Fullerene. Die Punkte auf dieser Linie werden in [34] daher den endohedralen Fullerenen zugeordnet. Für $n < 5$ weichen die Datenpunkte vom Verlauf der Ring Ia Geometrie ab.

Jarrold et al. ordnet in [33] den LaC_n^+ von $n = 2 - 8$ klar die Ring Ia Geometrie zu. In [34] hingegen wiederholt er diese Aussage nicht. Er zeichnet dort einen abgeschätzten Linienvorlauf, welchen er mit der Ring Ia Geometrie identifiziert, in seine Darstellung ein (siehe Abbildung 3). Diese Linie weicht für $n \leq 4$ klar von seinen Messwerten ab, woraus man auf eine abweichende Geometrie schließen muß.

Ionenmobilitätsmessungen sind eine wichtige Meßmethode für die Strukturbestimmung der Cluster. Für eine weitergehende Analyse müssen allerdings folgende Limitierungen berücksichtigt werden:

- o Eine Linie in einem Chromatographiespektrum entspricht nicht notwendigerweise einem Isomer. Es können sich verschiedene, geometrisch ähnliche Isomere darin verbergen. Die Methode liefert daher auch nicht die exakte Geometrie, sondern nur eine Aussage über die ungefähre Form des Clusters. Ein analoges Problem wäre es, den Typ eines Fahrzeugs (Hersteller, Modell) anhand des "cw"-Wertes zu bestimmen. Dieser Wert alleine ist keine ausreichende Beschreibung des Fahrzeugs.

- Es ist nicht möglich, die relative Stabilität der Isomere zu bestimmen, oder auszusagen, welches Isomer das Grundzustandsisomer für eine bestimmte Clustergröße ist.
- Ebenso ist es nicht möglich, die relative Stabilität eines Clusters in einer Strukturklasse zu bestimmen. Beispielsweise ergibt diese Methode fast gleiche Ergebnisse für C_{60} und für C_{58} .
- Die Methode liefert keine Informationen über die elektronische Struktur des Clusters. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden wird, ist man aber durch einen Vergleich mit den Daten der Photoelektronenspektroskopie in der Lage, einen erheblichen Beitrag zur Aufklärung der Struktur der Cluster beizutragen.

2.3 Photoelektronenspektroskopie an Clusteranionen PES(A)

Bei dieser Methode, die auch in der vorliegenden Arbeit Anwendung findet, wird ein negativ geladener Ionenstrahl mit UV-Laserlicht bestrahlt und die kinetische Energie der abgelösten Elektronen registriert. Als Lichtquelle kann keine der Quellen der Standard-PES benutzt werden (He-Lampe, Synchrotron), da die Targetintensität sehr gering ist und durch eine hohe Photonenintensität kompensiert werden muß.

Die Ionen sind negativ geladen, da es i.A. nicht möglich ist, mit den begrenzten Photonenenergien ($h\nu < 7,9\text{eV}$), Elektronen von positiv geladenen Ionen abzulösen. Je nach der erzielten Energieauflösung des Elektronenspektrometers und der verwendeten Photonenenergie, können sowohl die elektronische Struktur (Valenzbandspektroskopie) als auch die geometrische Struktur (Vibrationsspektroskopie) untersucht werden. Die Methode hat zwei wesentliche Vorteile:

1. Sie erlaubt eine eindeutige Massenseparation. Allerdings können die Massen noch immer in verschiedenen Isomeren vorliegen, deren weitere Trennung zur Zeit noch nicht möglich ist. Daher entsprechen die Spektren der Überlagerung der Emission von mehreren Isomeren, oder falls eine Annealingtechnik (siehe Abschnitt 4.1) verwendet wird, nur der Emission des stabilsten Isomers.
2. Die PES liefert immer Informationen über den Endzustand des Systems. Im Fall der PES(A) ist das der neutrale Cluster. Daher können die Ergebnisse direkt mit Rechnungen der elektronischen Zustände des

neutralen Clusters verglichen werden. Insbesondere mißt die Methode die Vibrationsmoden des neutralen Clusters in seinem elektronischen Grundzustand. Vibrationsdaten können daher direkt, z.B. mit den IR-Absorptionsspektren, verglichen werden (siehe Seite 7).

Auf Kohlenstoffcluster wurde diese Methode bisher in folgenden Experimenten angewandt:

I. R.E. Smalley et.al. [35, 36]

In der Gruppe um R.E. Smalley wurden in einem Pionierexperiment 1985 erste PES(A) Daten mit hoher Photonenenergie (7,9eV) bei allerdings niedriger Energieauflösung ($\Delta E > 100\text{meV}$) von reinen Kohlenstoffclustern mit $n = 2 - 70$ aufgenommen. Die Spektren ergaben einen ersten Überblick über die elektronische Struktur, und insbesondere das "HOMO-LUMO Gap" (Lücke zwischen dem höchsten besetzten molekularen Orbital und dem niedrigsten unbesetzten molekularen Orbital). Das berühmte C_{60}^- -Spektrum aus dieser Serie ist in Abbildung 34 dargestellt. In der Serie der damaligen Spektren war sofort der extrem große Wert für das HOMO-LUMO Gap und damit die erwartete hohe Stabilität dieses Clusters erkennbar. Die vorliegende Arbeit kann als Fortführung dieser Pionierexperimente, allerdings mit erheblich verbesserter Auflösung gesehen werden.

II. L.S. Wang et.al. [37, 38]

Die Methode von Smalley wurde 1993 erstmals auch auf einen dotierten Kohlenstoffcluster (Ca@C_{60}^-) angewandt. Abbildung 4 zeigt das Ergebniss dieser Messungen. Im Vergleich zum Spektrum des reinen C_{60}^- ist eine Verschiebung der Bindungsenergie (BE) der Linie bei niedrigster BE (Emission aus dem LUMO) zu erkennen, sowie eine Änderung der relativen Intensität. Eindeutige Aussagen sind allerdings anhand dieses Spektrums aufgrund der limitierten Auflösung und des begrenzten Signal/Rausch Verhältnisses schwierig. Ein Ziel dieser Arbeit ist ein ebensolcher Vergleich von dotierten und undotierten Clustern, allerdings mit erheblich verbesserter Qualität (siehe Spektren in Abbildung 18 bis 19). Im Prinzip lassen sich aus diesen Spektren Informationen über den Ladungstransfer vom Metallatom in das LUMO des Kohlenstoffclusters gewinnen. Dieser ist entscheidend für die elektronischen Eigenschaften (z.B. Supraleitung).

III. D.M. Neumark [35]

Mit einer etwas abgewandelten Methode wurden 1991 in D.M. Neumarks

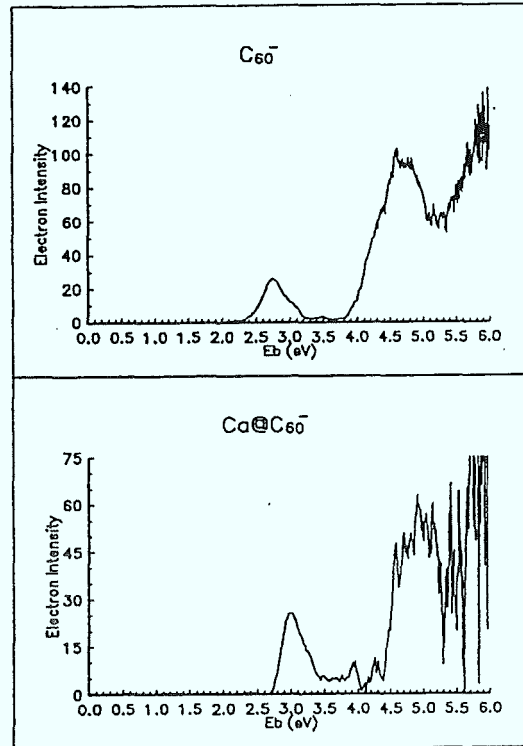


Abbildung 4: Photoelektronenspektren von C_{60}^- und CaC_{60}^- aus [37].

Gruppe, PES(A) von kleinen Kohlenstoffclustern mit geringer Photonenenergie ($h\nu = 3,49\text{eV}$ und $4,66\text{eV}$) aufgenommen. Die Energieauflösung war allerdings sehr hoch ($\Delta E < 5\text{meV}$) und vergleichbar mit der in der vorliegenden Arbeit verwandten Methode. Die Arbeit zielte auf die Vermessung der Vibrationsmoden dieser Cluster. Die Analyse der Daten für C_n mit $n = 2 - 11$ ergab eine kettenförmige Geometrie der Anionen. Eine Diskussion dieser Daten findet sich auch in der Dissertation von H. Handschuh [5]. Wegen der im Neumarkschen Experiment notwendigen, sehr hohen Laserleistung ist eine Erweiterung auf größere Cluster nicht möglich (thermionische Emission) [36, 39].

IV. H. Handschuh [5, 40]

H. Handschuh hat in seiner Doktorarbeit 1995 systematisch die Vibrationsmoden der reinen Kohlenstoffclustern mit $n = 5 - 70$ mittels PES(A) untersucht. Die Photonenenergie ($h\nu = 4,0\text{eV}$) und die Energieauflösung ($\Delta E < 10\text{meV}$) waren dabei vergleichbar mit den Werten der Gruppe von Neumark. Allerdings erlaubte die Verwendung einer magnetischen Flasche als

Elektronenspektrometer das Reduzieren der Leistung des Detachmentlasers, und somit kann die Methode auch auf größere Kohlestoffcluster angewandt werden. Das Problem der Isomere wurde in dieser Arbeit durch die Anwendung einer Annealingtechnik gelöst, sodaß für die meisten Cluster nur das stabilste Isomer vorlag. Es wurden die hochenergetischen Schwingungsmoden der Ketten, Ringe, Doppelringe und Fullereine in den jeweiligen Größenbereichen vermessen.

Die vorliegende Arbeit ist mittels der gleichen Apparatur entstanden. Allerdings wurde mit einer wesentlich höheren Photonenenergie ($h\nu = 6,4\text{eV}$), die die elektronische Struktur als Zielpunkt hat, gearbeitet.

V. Y. Achiba

In der Arbeitsgruppe von Achiba finden zur Zeit ebenfalls PES(A) Messungen an Kohlenstoffclustern statt. Die Apparatur ist auch mit einer magnetischen Flasche als Photoelektronenspektrometer versehen. Es ist beabsichtigt, kleine, dotierte Kohlenstoffcluster zu untersuchen (MC_n mit $n = 1 - 15$), wobei man sich auf Dotiermaterialien konzentriert, welche als (vermutlich) endohedrale Fullereine auftreten. Beabsichtigt ist $M = La, Ce, Gd, Y, Sc$ und Ca zu untersuchen. Dies sind genau die Elemente, welche uns als Mischstäbe von dieser Gruppe zur Verfügung gestellt wurden. Die aktuellen Messungen dieser Gruppe sind uns zugänglich. Leider weisen diese zur Zeit noch eine ungenügende Auflösung auf.

2.4 Dotierte Cluster

Ein Festkörper bestehend aus C_{60} wird Fullerit genannt. Dotiert man einen solchen Festkörper, so wird dieser als Fullerid bezeichnet.

Eine Kategorisierung kann erfolgen, wenn man als erstes die Frage nach dem Ort des Dotieratoms beantwortet:

- Exohedral: Es befindet sich außerhalb des Fulleren
- Networked: Es ist als Substituent in das Netzwerk eingebaut
- Endohedral: Es befindet sich im Inneren des Fulleren

Erstere werden in der Festkörperform auch als interkaliertes Fullerid bezeichnet. Diese sind, auch aufgrund ihrer relativ einfachen Herstellungsart, die am häufigsten untersuchte Spezies. Zu Ihnen gehört auch Rb_3C_{60} welches noch

bei 29K supraleitend ist [41]. Zur zweiten Kategorie gehören Gebilde wie BC_{59} , wofür es aber nur wenig experimentelle Daten gibt [42]. Kürzlich ist es erstmals mit rein chemischen Methoden gelungen ein Kohlenstoffatom des Fullerenkäfigs durch ein anderes Element zu ersetzen ($C_{60} \rightarrow [NC_{59}]H$), wobei das Produkt anschließend nicht di- oder polymerisierte [43].

Messungen an endohedralen Fullerenen gibt es bisher nur von ganz ausgewählten Massen ($M@C_{82}$, $M = La, Y, Sc$). Andere Cluster dieser Kategorie sind z.Z. (in makroskopischen Mengen) nicht herstellbar.

Für die systematische Untersuchung verschiedener Größen bleibt daher nur die Gasphase. Auch hier gibt es bisher nur wenig Messungen: Ein PES von $Ca@C_{60}^-$ [37] (siehe Seite 12) und Ionenmobilitätsmessungen von $La@C_n^+$ [34] (siehe Seite 8). Im Abschnitt 5.6 werde ich Daten präsentieren, bei denen ich davon ausgehe, daß es sich um endohedrale Fullerene (Notation: $M@C_{2n}$, "Metallofullerene") handelt.

Folgende Produktionsmöglichkeiten dieser Spezies sind bekannt:

1. Kollision eines Fulleren mit einem geladenen Teilchen [44]
2. Laser-Ablation von $C_{60} + M/MO$ Gemisch [45]
3. Krätschmer-Methode unter Verwendung eines Stabes mit C/M Gemisch [46, 47]
4. Laserverdampfung eines Stabes aus C/M Gemisch
 - (a) ohne Besonderheit [48, 49]
 - (b) in einem Ofen bei 1200°C [42]
 - (c) mit elektronischer Annealingstufe (siehe Abschnitt 4.1) [50]

Durch Verfahren Nr.1 ist es gelungen Ne, Li und Na in den C_{60} -Käfig hinein zu *schießen*. Allerdings reichen die erzeugten Mengen gerade einmal zur Analyse im Massenspektrum. Letzteres gilt auch für das Verfahren Nr. 2. Beide Verfahren benötigen eine Art "Window"-Mechanismus zum Inkorporieren des Dopanden. Eine theoretische Behandlung dieses Mechanismus existiert bereits [51].

Verfahren Nr.3 ist das am weitesten verbreitete, weil es das einzige ist, welches zu makroskopisch untersuchbaren Mengen führt. Die Extraktion ist aber auch hier noch sehr schwierig, da gerade einmal 0,1-0,3% des Rußes endohedrale Fullerene sind [52, 53].

Führt man mittels Hochdruck-Flüssigphasen-Chromatographie eine Anreicherung dieser Spezies durch, so ist es nicht einfach die endohedralen Fullerene von den reinen, größeren Fullerenen (C_{76} , C_{78}) zu trennen. Eine Massenanalyse der endohedralen Fullerene ergibt überraschenderweise eine Dominanz von $M@C_{82}$ [54]. Wenn überhaupt, dann gibt es nur von diesen Systemen bisher ESR, NMR, XPS oder Röntgendiffraktometrie-Resultate. Die Frage nach den Gründen für das *Ausbleiben* von $M@C_{60}$ oder $M@C_{70}$ drängt sich auf. Als Erklärungsansätze sind folgende denkbar [55]:

- Hohe Reaktivität, daher zersetzten sie sich leicht an Luft
- Unlöslichkeit in allen bisher verwendeten Lösungsmitteln
- $M@C_{60}$ werden in dem verwendeten Verfahren nicht gebildet

Falls die hohe Reaktivität der Grund ist, sollten Produktions- und insbesondere Extraktionsverfahren, die unter Sauerstoffabschluß stattfinden, eine Lösung bringen. Erste Resultate solcher Experimente deuten eine Anreicherung dieser Fullerene an [55].

Die "einfache" Laserverdampfung eines Stabes aus C/M Gemisch führte bisher nur zu Massenspektren. Von endohedralen Fullerenen mit $2n \leq 76$ gibt es außer Massenspektren bisher nur eine weitere Messung. Ein PES von $Ca@C_{60}^-$ aus der Gruppe von Smalley et al. [37, 38] von 1993. Die Cluster wurden mit obigem Verfahren Nr.4b) auf ein Substrat abgeschieden und anschließend mit Laserablation wieder in die Gasphase überführt. Es ist leicht einsichtig, daß dieses Verfahren nur eine sehr geringe Intensität im Nachweisvolumen des Spektrometers erbringt. Daher hat dieses Spektrum (siehe Abbildung 4), auch noch nach der Untergrundsubtraktion, ein geringes Signal/Rausch-Verhältnis.

Wir sind z.Z. die einzige Arbeitsgruppe, die durch Anwendung einer elektronischen Annealingstufe (Verfahren 4c)) versucht die Laserverdampfungs-methode zu optimieren. Die Einzelheiten dieses Verfahrens werden in Abschnitt 4.1 diskutiert.

Zielsetzung dieser Arbeit

Die elektronische Struktur und insbesondere die damit verknüpfte Stabilität der Kohlenstoffcluster mit $n < 60$ (diejenigen, die mit chemischen Methoden bisher nicht synthetisiert werden konnten) sind noch weitestgehend unbekannt. Dies ist der Zielpunkt der vorliegenden Arbeit mit dem Schwerpunkt

auf einem Vergleich der reinen mit den dotierten Clustern. Konkrete Fragen sind:

1. Wie verändert sich das HOMO-LUMO Gap systematisch mit der Größe der reinen C_n -Cluster?
2. Ist dieser Wert verknüpft mit der Präferenz für bestimmte Geometrien (Ketten, Ringe, etc.) oder bestimmte Größenklassen?
3. Wie gestaltet sich die elektronische Wechselwirkung zwischen dem Dotieratom und dem Kohlenstoffcluster?
4. Warum gibt es bisher fast nur endohedrale Cluster für Selten Erden?
5. In welcher Wechselwirkung steht ein Fulleren mit einem anderen Metallatom, zum Beispiel: Ca?

3 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Die zugrundeliegenden physikalischen Ansätze der hier verwendeten Methode wurden schon in verschiedenen vorhergehenden Arbeiten im Detail diskutiert [56, 57, 5]. Daher sollen hier nur ganz kurz die beiden wichtigsten Modellvorstellungen skizziert werden.

3.1 Photoelektronenspektroskopie in der Einteilchen-Näherung

Das Einteilchenbild ist häufig für eine Deutung der Photoelektronenspektren ausreichend [58].

Die hier verwendete Grundannahme besagt, daß das Photon der Energie $h\nu$ nur mit einem Elektron des Systems in Wechselwirkung tritt. Das abgelöste Elektron wird aus seinem definierten Molekülorbital entfernt, und das restliche elektronische System des Clusters vollzieht nur einfache Relaxationsprozesse. Für die Bindungsenergie (E_{Bind}) eines Elektrons, relativ zum Vakuumniveau, gilt folgende Gleichung:

$$E_{Bind} = h\nu - E_{kin} \quad (1)$$

Hierbei steht E_{kin} für die kinetische Energie des abgelösten Elektrons. Das Photoelektronenspektrum kann somit als eine Spiegelbild der im Cluster besetzten Orbitale angesehen werden.

Diese Näherung vernachlässigt also offensichtlich Korrelationsprozesse unter den Elektronen. In diesem Bild entspricht das Photoelektronenspektrum den besetzten Einteilchenzuständen des Clusters. Die Multiplettaufspaltung, als ein Beispiel der Korrelationseffekte, entfällt somit in dieser Betrachtungsweise. Dieser Umstand ist gut in Abbildung 5 erkennbar. Betrachten wir nun einen Cluster der im neutralen Zustand eine abgeschlossene Elektronenschale, also ein vollbesetztes HOMO hat (*closed shell* Charakter). Das im Anion zusätzlich vorhandene Elektron befindet sich dann zwangsläufig im LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), des Neutralclusters. Im Spektrum erscheint nun eine Linie bei niedriger BE, welche der Emission aus diesem LUMO zuzuordnen ist. Bei einem solchem System entspricht der Abstand zwischen diesem ersten, i.A. wenig intensiven Maximum, und der *Hauptemission*, dem HOMO-LUMO Gap des neutralen Clusters (exakt).

Wird also in einem Spektrum eine solche separierte Linie bei niedriger BE gefunden, ist das als Hinweis auf eine abgeschlossene elektronische Schale

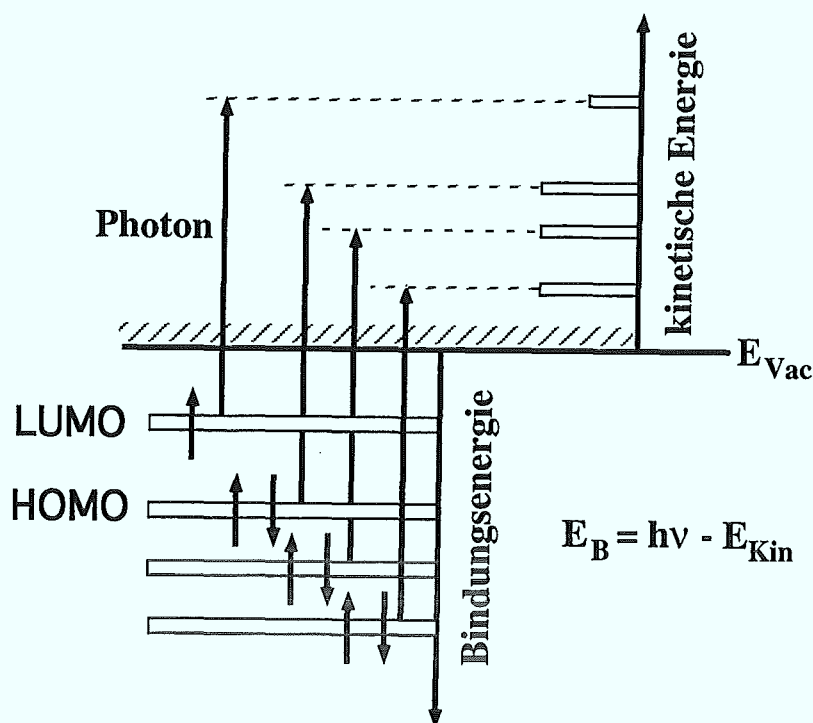


Abbildung 5: Photoelektronenspektroskopie der Anionen in der Einteilchen-Näherung.

des neutralen Clusters zu werten. Allerdings ist dies nur eine notwendige Bedingung, die nicht als hinreichender Beweis angesehen werden kann. Im niedrigsten besetzten Orbital könnten z.B. mehrere Elektronen sitzen und der neutrale Cluster hätte somit eine offene elektronische Schale mit einem Gap von Null. Erst im Vergleich mit anderen Spektren oder theoretischen Vorhersagen kann eine solche Linie einem HOMO-LUMO-Gap zugeordnet werden.

Das HOMO-LUMO-Gap entspricht in unserem Bild der Anregungsenergie eines Elektrons vom HOMO in das LUMO. Dieser Wert ist im Festkörper mit der Bandlücke identisch. Er gibt einen Hinweis auf die Stabilität oder auch Reaktivität des untersuchten Clusters [59].

Die Multiplettaufspaltung unserer Spektren läßt sich in diesem Bild nicht erklären. Als Beispiel sei hierfür angenommen, daß eines der beiden Elektronen des HOMO durch das eingestrahelte Photon aus dem System entfernt würde. Der Spin des im HOMO verbleibenden Elektrons kann entweder parallel oder antiparallel zu dem des einzelnen Elektrons im LUMO stehen. Diese beiden Zustände sind in der Regel nicht entartet, sodaß es zu einer Aufspaltung der Endzustände kommt (= Multiplettaufspaltung).

3.2 Photoelektronenspektroskopie als Übergang zwischen Zuständen

Je besser die Qualität der vorliegenden Photoelektronenspektren ist, desto klarer wird, daß die im obigen Abschnitt dargelegte Näherung häufig nicht ausreichend ist. Die quantenmechanisch exakte Beschreibung des Detachment-Vorgangs ist der Übergang von einem Anfangszustand (das Anion im Grundzustand, Ψ_{negCl}) in einen Endzustand. Dieser Endzustand besteht aus dem neutralen Cluster im Grundzustand oder einem (elektr./vibr.) angeregten Zustand (Ψ_{neutCl}), sowie dem abgelösten Elektron (Ψ_{Elek}). Der Prozeß ist in Gleichung 2 schematisch dargestellt.

$$\Psi_{negCl} \longrightarrow \Psi_{neutCl} + \Psi_{Elek} \quad (2)$$

Das erste Maximum des Photoelektronenspektrums stammt aus einem Detachment-Vorgang, bei dem der neutrale Cluster in seinem Grundzustand hinterlassen wurde. In diesem Fall hat das auslaufende Elektron seine maximale Energie. Die Breite der daraus entstehenden Linie bei niedrigster BE, entspricht dem Geometrieunterschied zwischen den Grundzuständen des Anions und des Neutralteilchens. Die Vibrationsfeinstruktur steht für Moden des neutralen Clusters in seinem elektronischen Grundzustand, allerdings in der Geometrie des Anions. Die Linien bei höheren BE sind Übergänge in höhere, elektronisch angeregte Zustände des neutralen Clusters. Insbesondere ist die dem Grundzustandsübergang benachbarte Linie der Übergang in den ersten angeregten Zustand des neutralen Clusters. Die Anregungsenergie des ersten angeregten Zustands kann also direkt aus dem PES(A) abgelesen werden. Diese entspricht per Definition dem HOMO-LUMO Gap, oder, im Fall des Festkörpers, der Bandlücke.

Der Detachment-Prozeß findet auf der gleichen Zeitskala statt wie die Übergänge der optischen Spektroskopie ($10^{-16}s$). Da die Schwingungsdauer der Kerne bei $10^{-12}s$ liegt, ist die Born-Oppenheimer-Näherung gerechtfertigt. Somit sind die Übergänge, die unseren Prozeß beschreiben, in einem Potentialdiagramm senkrecht (siehe Abbildung 6).

Die Schwingungszustände können dann abgebildet werden, wenn die Energie der Schwingungsquanten die der Auflösung der Apparatur übersteigt. Die in dieser Arbeit dargestellten Spektren wurden von *kalten* Clustern gewonnen (siehe Abschnitt 4.1). D.h. der Ausgangspunkt des Detachment-Vorganges ist ein Anion in seinem elektronischen und vibronischen Grundzustand.

Ist der Verlauf der Potentialkurven von Anion und neutralem Cluster unterschiedlich, so wird der Cluster mit dem Übergang zwangsläufig zu Schwingungen angeregt. Das Franck-Condon-Prinzip gibt Auskunft über das Verhältnis

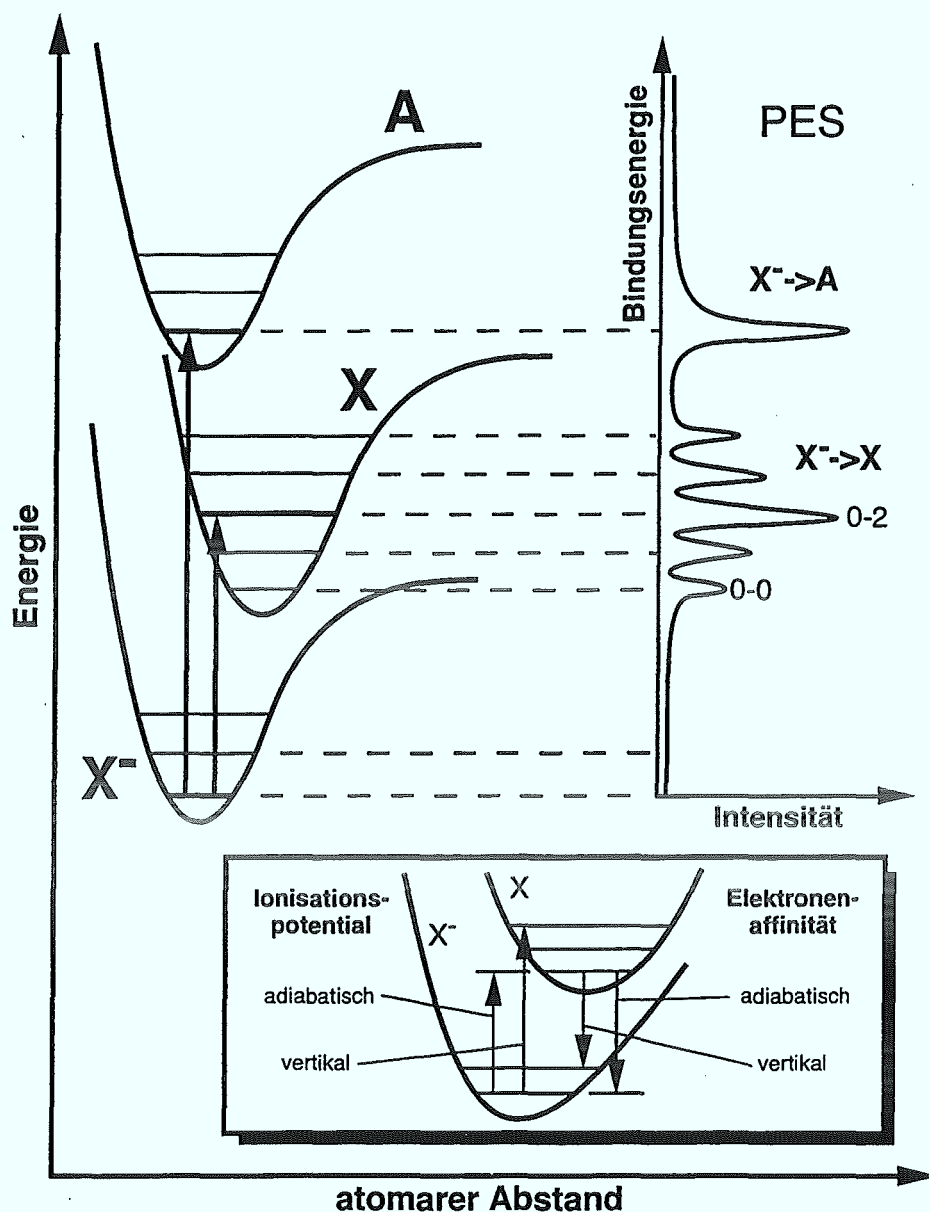


Abbildung 6: Der Photodetachment-Prozeß im Potentialdiagramm [60]. Ein Elektron wird durch die Energie des eingestrahnten Photons von einem Cluster in dessen Grundzustand (X^-) abgelöst (Detachment). Das auslaufende Elektron weiß aufgrund der Energieerhaltung, in welchem elektronischen Zustand der neutrale Cluster zurückgeblieben ist (Grundzustand = X , erste elektr. Anregung = A , usw.). Sind im neutralen Cluster die atomaren Abstände unterschiedlich zu denen im Anion, so können noch zusätzlich Schwingungsprogressionen auftreten. Die Schwingungen sind von uns darstellbar, wenn die Energie der Schwingungsquanten die der Auflösung der Apparatur übersteigt.

der Besetzungen der einzelnen Vibrationszustände [61]. Die Höhe der einzelnen Vibrationslinien des Photoelektronenspektrums ist daher proportional zum Franck-Condon-Faktor.

Betrachten wir jetzt den $X^- \rightarrow X$ Übergang. Ist man in der Lage den 0-0 Vibrationsübergang klar zu bestimmen, so kennt man mit ihm die Elektronenaffinität (EA) des neutralen Clusters. Die meisten der in dieser Arbeit zu präsentierenden Spektren wurden mit einer relativ hohen Detachmentenergie (6,424 eV) aufgenommen, um *tiefliegende* Zustände zu spektroskopieren. Daher ist der Bereich der ersten Linie (wo sich der 0-0 Übergang befindet) nicht optimal aufgelöst, sondern man erkennt nur eine Einhüllende. In Abschnitt 4.2 wird sich zeigen, daß für unsere Auswerteziele die Festlegung des Anstiegs ersten Emission des Clusters häufig ausreichend ist.

4 Experimentelles Vorgehen

4.1 Apparativer Aufbau

Eine detaillierte Beschreibung des hier verwendeten Experimentes findet sich in [5, 56]. Daher soll hier nur kurz der grobe Aufbau skizziert werden. Verbesserungen bzw. Unterschiede gegenüber der älteren Arbeit werden dann etwas ausführlicher behandelt.

Negativ geladene, reine und dotierte Kohlenstoffcluster werden mit einer Laserverdampfungsquelle (LVQ) mit einer nachgeschalteten Annealingstufe erzeugt (siehe Abbildung 7). Die Annealingstufe bewirkt, daß die zunächst sehr breite Isomerverteilung auf ein oder einige wenige, sehr stabile Isomere eingeengt wird. Die Anionen werden nach Passieren des Skimmers in einem gepulsten elektrischen Feld beschleunigt. Entsprechend ihrer Massen separiert sich der Anionenstrahl in eine Kette von Paketen mit jeweils einer Clustergröße (Flugzeitmassenspektrometrie). Der Strahl wird am *Ionenspiegel* um 90 Grad umgelenkt, um eine Kontamination des Elektronenspektrometers mit dem intensiven, neutralen Molekularstrahl zu verhindern.

Passiert ein ausgewähltes Paket von Clustern das Innere des Elektronenspektrometers, wird ein UV-Laser abgefeuert. Es standen YAG-Laser mit 2.33eV, 3.49eV, 4.66eV, und Excimer-Laser mit 4.03eV, 5.00eV, 6.42eV zur Verfügung, die bei Flußdichten von etwa $1 - 10 \text{ mJcm}^{-2}$ genutzt wurden. Die kinetische Energie der abgelösten Elektronen wird mittels der Flugzeitmethode in einer "magnetischen Flasche" bestimmt. Hierbei werden die im Quellbereich ausgelösten Elektronen mit Hilfe des Magnetfeldes in eine Richtung umgelenkt und dem Elektronendetektor zugeführt (siehe Abbildung 7). Die Energieauflösung hängt zum einen von der kinetischen Energie der Elektronen ab. Da aber die in alle Raumrichtungen emittierten Elektronen vom Magnetfeld gesammelt werden, müssen wir auch den Dopplereffekt berücksichtigen. Ein Elektron erhält im Augenblick seiner Ablösung vom Cluster eine zusätzliche kinetische Energie, welche von seinem Emissionswinkel und der Geschwindigkeit des Clusters abhängig ist. Daher ist es notwendig die Cluster vor dem Detachmentvorgang auf möglichst niedrige kinetische Energien abzubremesen. Wie gut dies gelingt geht daher mit in die Auflösung ein. In unserem Fall variierte sie zwischen 5-50meV. Für die Erzeugung der *kleinen* dotierten Kohlenstoffcluster (LaC_n^- , $n = 2-9$) hat sich eine andere Art der gepulsten Clusterquelle als besser geeignet herausgestellt: die PACIS-Quelle. Hierbei wird das Material (*LaC*-Mischstab, siehe Abschnitt 5.5) in einem gepulsten elektrischen Lichtbogen verdampft.

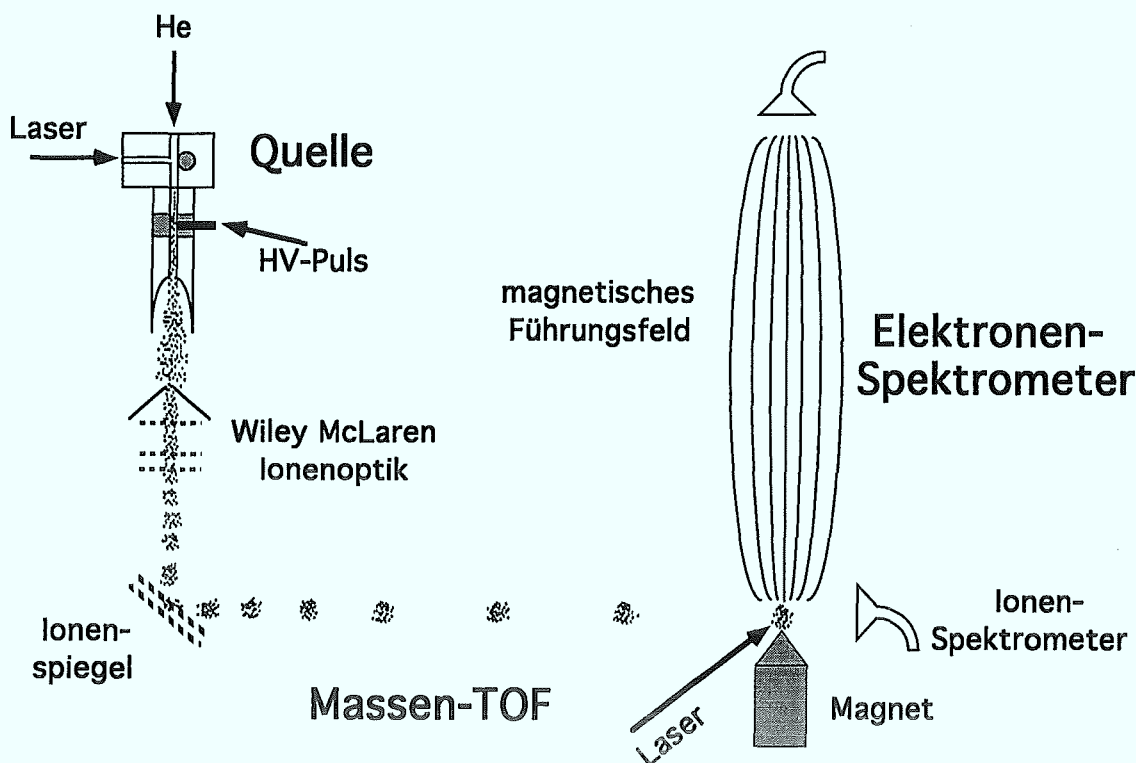


Abbildung 7: Skizze der zur Gewinnung der Daten hauptsächlich verwendeten Apparatur (siehe Text).

Abgesehen von der etwas anderen Art der Verdampfung arbeitet diese Quelle allerdings sehr ähnlich zur Laserverdampfungsquelle mit auch sehr ähnlichen Werten für die interne Temperatur der Clusteranionen. Diese Quelle kann ebenfalls mit einer Annealingstufe versehen werden und die resultierenden Massen-, sowie PES(A) Spektren sind nahezu identisch.

Einziger wichtiger Unterschied ist die höhere Massenintensität dieser Quelle, da je nach Einstellung des Verdampfungspulses eine unterschiedliche Menge Material im Lichtbogen verdampft werden kann. Daher wurde diese Quelle bei einigen sehr intensitätsschwachen Systemen genutzt. Beide Apparaturen sind nicht auf eine maximale Massenauflösung hin optimiert. Ziel sind Photoelektronenspektren, wofür man eine möglichst große Anzahl von Clustern (einer Massengröße) gleichzeitig ins Quellvolumen des Spektrometers fokussieren muß.

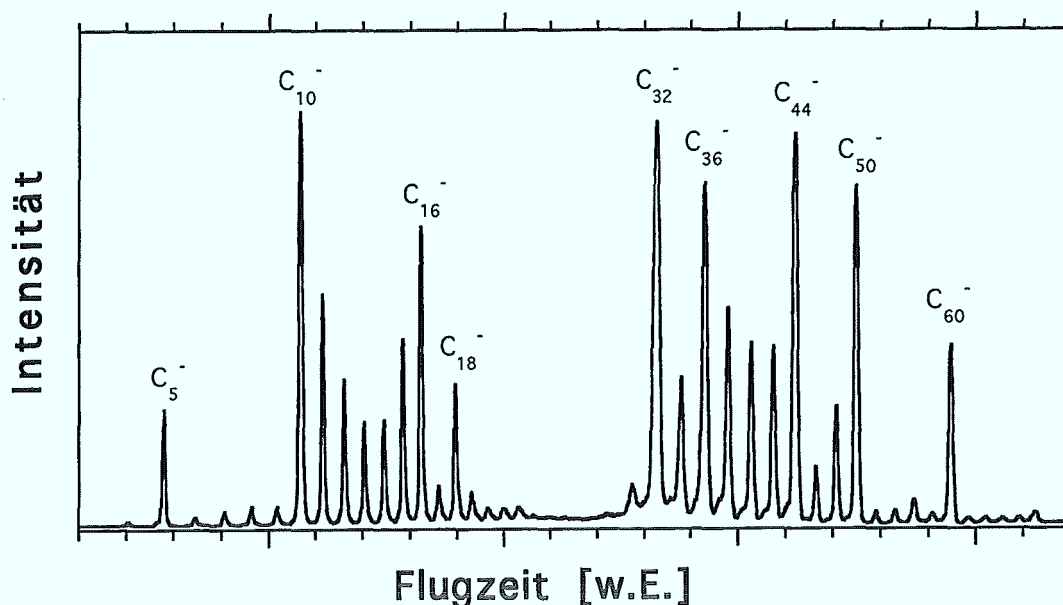


Abbildung 8: Kohlenstoffcluster-Massenspektrum: Auffallend ist die geringe Intensität im Bereich $n = 23 - 29$ und der C_2 -Abstand der Linien ab C_{30}^- .

Die Präparation der Kohlenstoffstäbe, sowohl für die Laserverdampfungsquelle als auch für die PACIS-Quelle, ist eine kritische Voraussetzung für die Messungen an den dotierten Kohlenstoffclustern. Nur wenn das Dotiermaterial in dem Graphit-Ausgangsmaterial die richtige Zusammensetzung und Konzentration aufweist, entstehen dotierte oder sogar endohedrale Kohlenstoffcluster in ausreichender Menge. Die Stäbe wurden uns von Dr. S. Suzuki (Arbeitsgruppe Prof. Achiba, Tokyo Metropolitan University) zur Verfügung gestellt. Das Herstellungsverfahren ist identisch mit dem der sonst von dieser Gruppe zur Gewinnung von $M@C_{32}$ u.ä. genutzten Stäbe [47, 7, 62]. Hochreiner Kohlenstoff wurde mit dem Metalloxid (La_2O_3 , $CaCO_3$, etc.) homogen vermischt und in die gewünschte Form gepreßt (Stäbe: 100mm Länge mit 6mm und 12mm Durchmesser). Die Stäbe hatten ein Metall:Kohlenstoff Verhältnis von 1:130 (atomar). Diese wurden dann für 12h bei $200^\circ C$ erhitzt, um anschließend noch für 2h bei $1200^\circ C$ getempert zu werden.

Die wichtigste Veränderung der Apparatur, im Vergleich zur Arbeit von Handschuh [5], ist die Verwendung einer wesentlich höheren Photonenenergie für den Detachmentprozeß. Dazu wurde einer der Eximerlaser auf ArF umgestellt, entsprechend einer Photonenenergie von $h\nu = 6,4 eV$. Es stellte sich heraus, daß bei dieser Energie der Untergrund an Elektronen sehr viel höher als bei $h\nu = 4,0 eV$ ist. In den älteren Messungen von Smalley

et al., wird in der Auswertung der Untergrund von den Spektren subtrahiert, was insbesondere bei den hohen BEn zu einem sehr stark reduzierten Signal/Rausch-Verhältnis führt (siehe Abbildung 4) [36, 37, 38]. Da wir diesen Weg nicht wählen wollten, mußte der Untergrund verringert werden. Als Ursachen für den Untergrund kamen in Betracht:

1. Zwei-Photonen-Ionisation des Restgases
2. Gestreute Photonen, die Elektronen aus den Oberflächen innerhalb des Spektrometers auslösen.

Durch das Beseitigen einiger Lecks und den zeitweisen Einsatz einer Kühlfalle konnte die 1. Ursache minimiert bzw. ausgeschlossen werden. Punkt 2. wird bei einer Photonenenergie oberhalb von $h\nu = 5.0\text{eV}$ (Austrittsarbeit der meisten Metalle) dominant. Durch die Konstruktion und den Einbau einer entsprechenden Kollimationsoptik für die Eintrittsöffnung des Spektrometerkopfs, konnte der Untergrund auf nahezu Null reduziert werden. Gleichzeitig führt nun die große Ausdehnung des virtuellen Quellpunkts der Eximerlaser, zu einer Reduzierung der Photonendichte pro Flächeneinheit im Spektrometer. Hierdurch wurde direkt die Wahrscheinlichkeit für TE und störende Zwei-Photonen-Prozesse im Cluster minimiert. Der offensichtliche Nachteil war aber, daß selbst bei optimal arbeitender Maschine die (Signal-) Elektronenzählrate sehr gering war. Daher mußte einigen, früher unkritischen Parametern, jetzt erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden. Hierzu gehörte die in Abbildung 9 schematisch dargestellte Annealinstufe.

Um die *Betriebsstabilität* dieser Einheit zu verbessern wurde eine Vielzahl von Konfigurationen getestet. Eine Übersicht der verwendeten, und der am besten geeigneten Parameter findet sich in Tabelle 1. Die für diese Arbeit durchgeführten Messungen haben zum überwiegenden Teil mit einer Konfiguration stattgefunden, welche der Kolumne "Best" entspricht. Dauer und Zeitpunkt des Annealingfunktions sind hier nicht mit aufgeführt, da diese sehr von sich kontinuierlich ändernden Randbedingungen abhängig sind (Targetmaterialabtrag/ Form der Elektrode/ Verschmutzungsgrad der Annealingstufe).

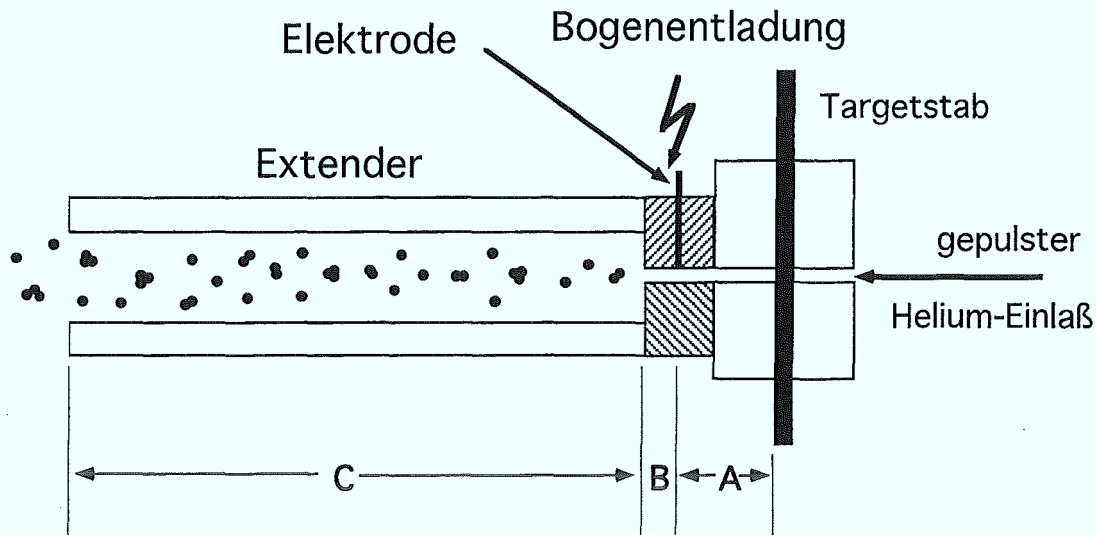


Abbildung 9: Schematische Zeichnung der Annealingstufe.

Parameter	Minimum	Maximum	Best
A [cm]	1	5	2
B [cm]	0	4	1
C [cm]	6	70	30
$\phi(B)$ [mm]	2	12	3
$\phi(C)$ [mm]	6	12	10
I_{max} [A]	0,6	30	1,5
p_{max} [bar]	2	12	10

Tabelle 1: Die Variablen sind in Abbildung 9 eingezeichnet. "Best" bezeichnet den Wert bei dem die höchste Ausbeute an kalten Clustern erzielt wurde. Bei $\phi(B)$ und $\phi(C)$ handelt es sich um die inneren freien Durchmesser im Bereich B und C ($\phi(A) = 3\text{mm}$). Die gepulst angelegte Spannung betrug 600V.

4.2 Auswerteverfahren

Die Aufbereitung der Daten erfolgte bei allen Clustern auf die gleiche, hier zu beschreibende Art:

1. Aufnahme eines Photoelektronenspektrums.
Hierbei wird über ca. 6500 Schuß (entspricht bei 20Hz der Anlage ca. 6min.) gemittelt.
2. Aus einer Anzahl von von 10 bis 50 Spektren werden die qualitativ besten (ca. 40%) ausgewählt.
3. Diese werden addiert, und es wird in Fällen sehr geringer Intensität ein intensitätsnormierter, geglätteter Untergrund subtrahiert.
4. Bei gleitender Schwerpunktbildung wird über 10 Punkte ($\equiv 10\text{meV}$) gemittelt.
5. Die Darstellung des Spektrums erfolgt im Bereich von $2,0 - 6,2\text{eV BE}$, da:
 - bei niedrigen kinetischen Energien der registrierten Elektronen ($< 200\text{meV}$), Artefakte auftreten können.
 - unterhalb von $2,0\text{eV BE}$ nie Strukturen gefunden wurden.

In Abbildung 10 sind die Effekte dieser Prozedur anhand von C_7^- dargestellt.

Das der Aufbereitung folgende Auswerteverfahren verläuft nach folgendem Schema:

Es wird eine Gerade an den steilsten Anstieg der Schwelle des Emissionsignals angepaßt. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Grundlinie bestimmt die E_{th} . Die VDE ist die Position des Maximums des Grundzustandsübergangs, also der Linie im Spektrum bei niedrigster BE. Bei asymmetrischen Vorpeaks ist der Wert der VDE damit noch von der Auflösung abhängig. Da es sich aber um einen Fehler klar unterhalb der Auflösung handelt, wird dieser Punkt im weiteren vernachlässigt.

Zur Bestimmung von E_{gap} wird sowohl an das 1. Maximum im Spektrum, als auch an das 2. Maximum im Spektrum eine Linie an den steilsten Anstieg des Emissionssignals angefitet. Die Abstand der beiden Schnittpunkte mit der Nulllinie wird als E_{gap} genommen. Diese Prozedur ist nicht in jedem Fall eindeutig, da nicht immer die einzelnen Maxima, denen verschiedene elektronische Übergänge zugeordnet werden können, eindeutig voneinander getrennt

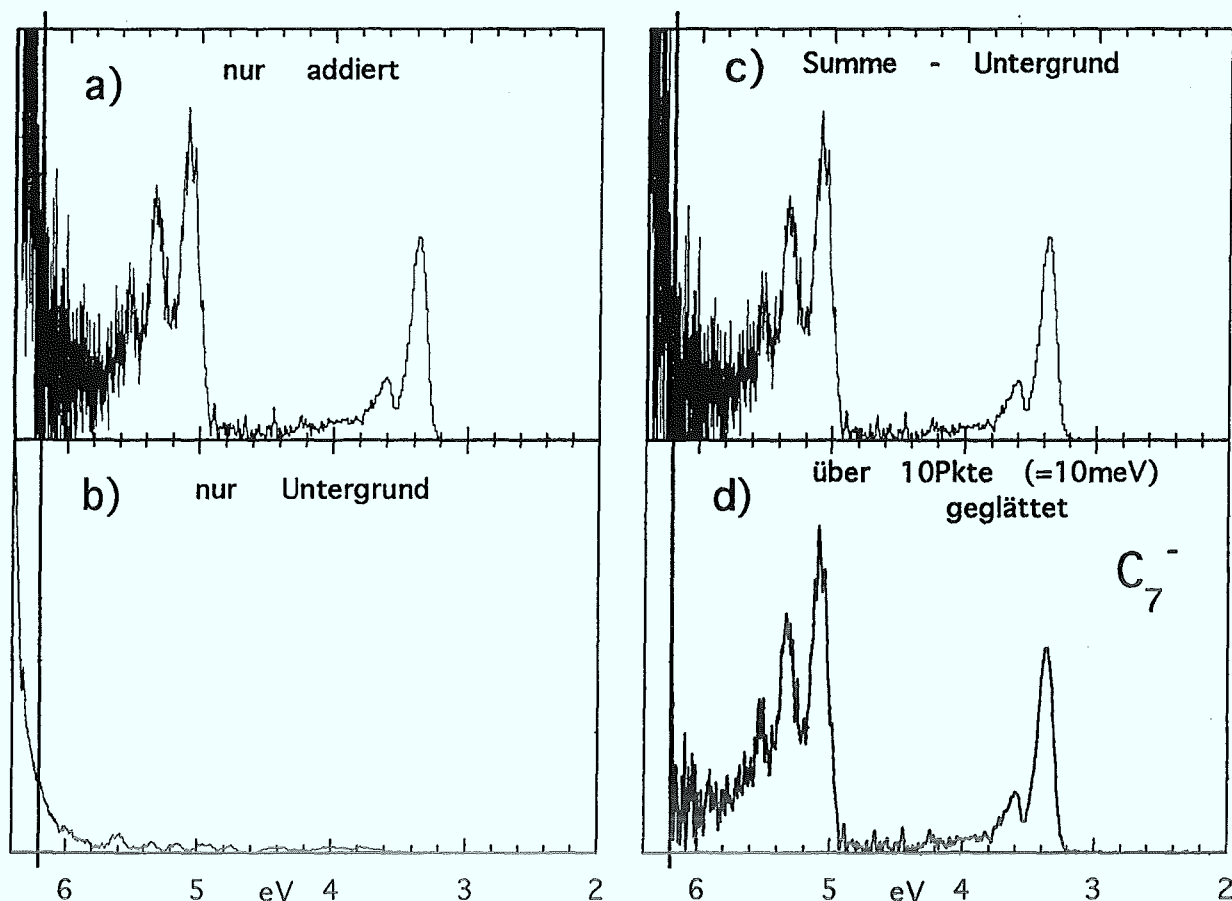


Abbildung 10: Wirkung des Auswerteverfahrens auf das resultierende Photoelektronenspektrum am Beispiel von C_7^- . Die senkrechte Linie bei 6,2 eV BE entspricht der späteren oberen Darstellungsgrenze.

sind. Falls die elektronischen Übergänge sehr dicht liegen, ist diese Methode nur schwer möglich. Die Ergebnisse müssen dann zusätzlich mit theoretischen Vorhersagen verglichen werden. Nur so kann entschieden werden, ob die erhaltenen Werte plausibel sind. Dies wird im einzelnen diskutiert.

5 Daten und Diskussion

Im folgenden werden die Daten vorgestellt und im einzelnen diskutiert. Dabei werden zunächst die reinen und danach die dotierten Kohlenstoffcluster behandelt. Es wird mit den Ketten ($n = 4 - 9$) begonnen, anschließend werden die Ringe ($n = 10 - 18$) und die Doppelringe ($n = 20 - 28$) vorgestellt. Zum Schluß werden ausführlich die Fullereene behandelt. Bei den dotierten Kohlenstoffclustern existieren für die kleinen Cluster nur Spektren von LaC_n^- mit $n = 2 - 9$, welche vermutlich Ketten sind. Bei den Fullerenen ($n \geq 30$) wird diskutiert, ob das Metallatom in der Hohlkugel eingeschlossen ist (endohedral), außen adsorbiert (exohedral), oder in die Hülle eingebaut (networked) ist.

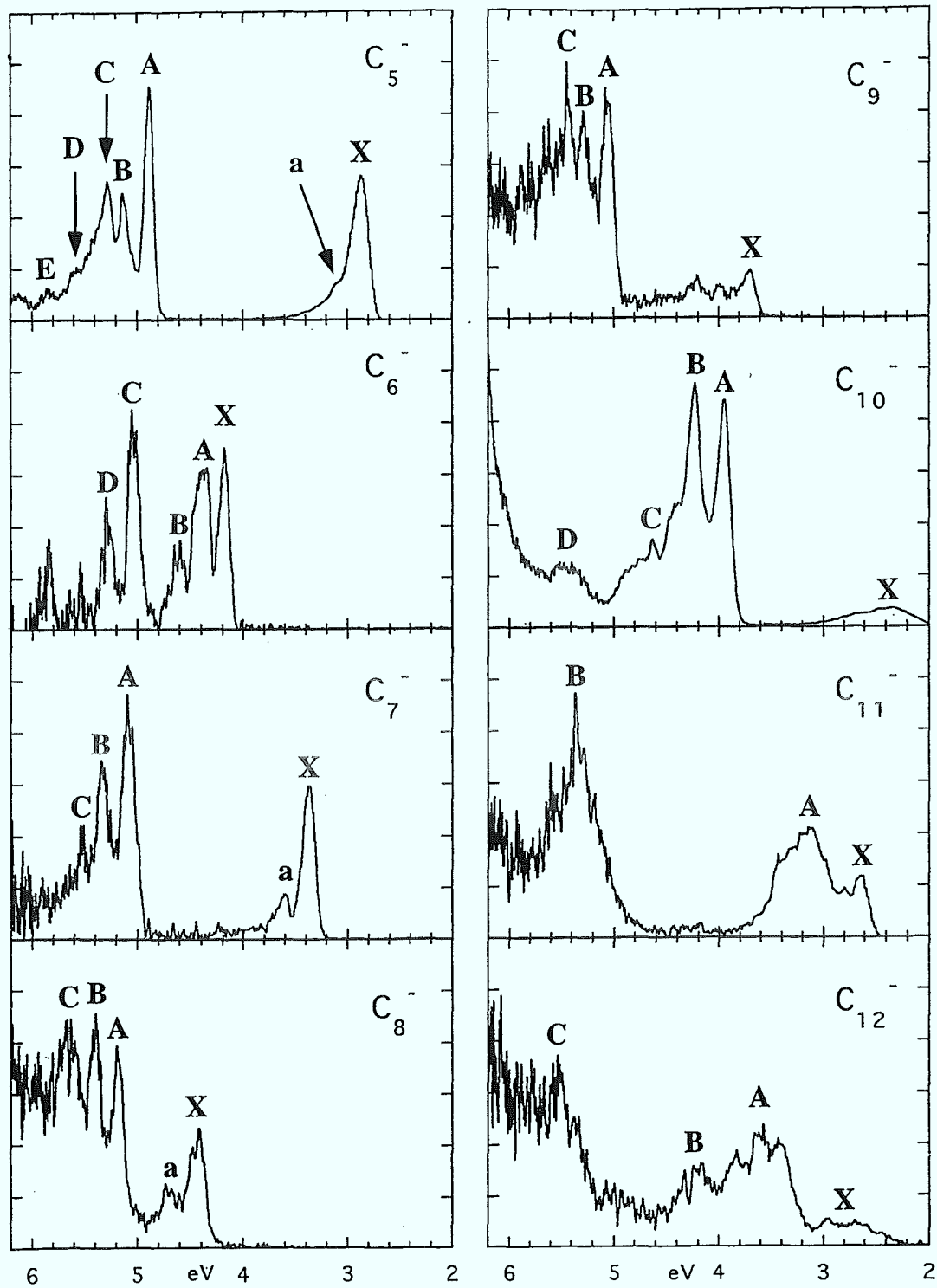
In jedem Abschnitt wird zunächst die elektronische Struktur, soweit sie aus den Spektren ersichtlich ist, diskutiert und im folgenden dann auf Vibrationsfeinstrukturen eingegangen.

Mit Ausnahme der kleinen dotierten Cluster (LaC_n mit $n = 2 - 9$) wurden alle Spektren an annealten Clustern aufgenommen. Das heißt, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit handelt es sich um die Struktur des Grundzustandsisomers. Es handelt sich zumindest um das Isomer, das unter den gewählten Erzeugungsbedingungen in der hier verwendeten Quelle die größte Häufigkeit aufweist. Es scheint zwar wahrscheinlich, daß es sich somit um das absolut stabilste Isomer handelt, dies kann aber nicht zwingend gefolgert werden. Die Häufigkeitsverteilung kann auch, trotz des zusätzlichen Annealingprozesses, noch durch thermodynamische Effekte und Wachstumsprozesse beeinflusst werden, die nicht immer in die bevorzugte Bildung des stabilsten Isomers einmünden. Ähnlich kann unter bestimmten Bedingungen Graphit oder Diamant entstehen, was keinen Hinweis auf die absolute Stabilität dieser beiden Erscheinungsformen des Kohlenstoffs liefert.

Die Spektren der reinen Kohlenstoffcluster sind mit einer Photonenenergie von $h\nu = 6.4\text{eV}$ aufgenommen worden. Abgesehen von den Unterschieden in der Photonenenergie und der Energieauflösung ergibt sich in fast allen Fällen eine sehr gute Übereinstimmung mit den älteren Daten von Smalley, Neumark und Handschuh. Die wenigen Abweichungen werden im einzelnen diskutiert. Die Spektren sind gegen die Bindungsenergie (Differenz aus Photonenenergie und kinetischer Energie) aufgetragen und die absolute Kalibrierung hat generell eine Unsicherheit von $\pm 0.1\text{eV}$. Die Spektren der dotierten Ketten sind mit 3 verschiedenen Photonenenergien aufgenommen worden (2.33eV, 3.49eV, 4.66eV), wobei die höhere Photonenenergie einen tieferen Einblick in die elektronische Struktur gibt, während bei niedriger Photonenenergie die Vibrationsmoden mit höherer Auflösung spektroskopiert werden.

Aus den Spektren können die Photoemissionschwelle (E_{th}), die Vertikale Detachment Energie (VDE) und die Größe des HOMO-LUMO Gaps (E_{gap}) entnommen werden. Die Elektronenaffinität (EA) kann nur dann bestimmt werden, wenn eine eindeutige Zuordnung der Vibrationsmoden möglich ist, was hier für keines der Spektren zutrifft. E_{th} entspricht aber vermutlich ungefähr der EA. Das Verfahren der Gewinnung dieser Werte aus den PES ist in Abschnitt 4.2 erläutert.

5.1 Darstellung der Daten

Abbildung 11: Photoelektronenspektren von C_5^- bis C_{12}^-

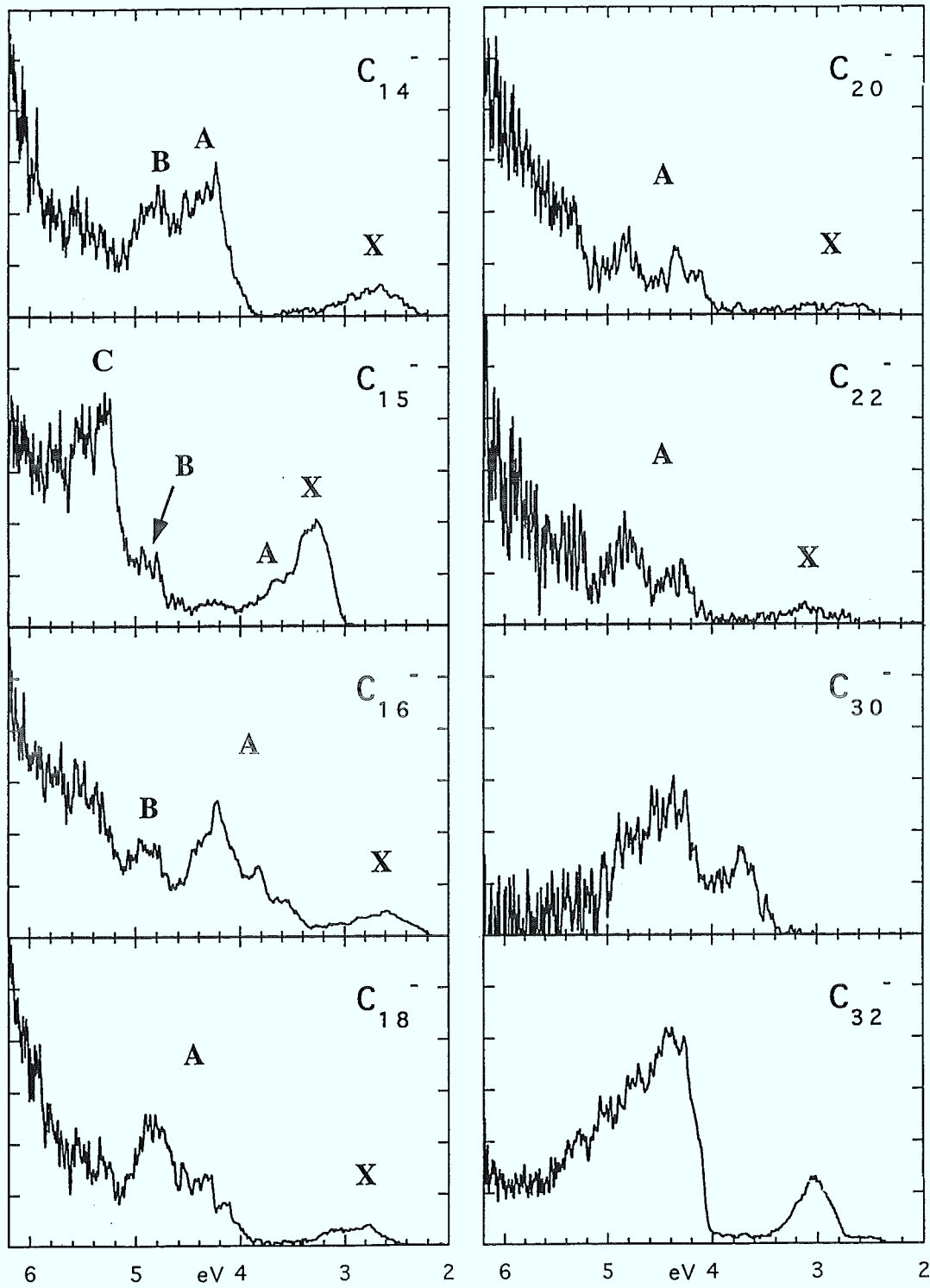
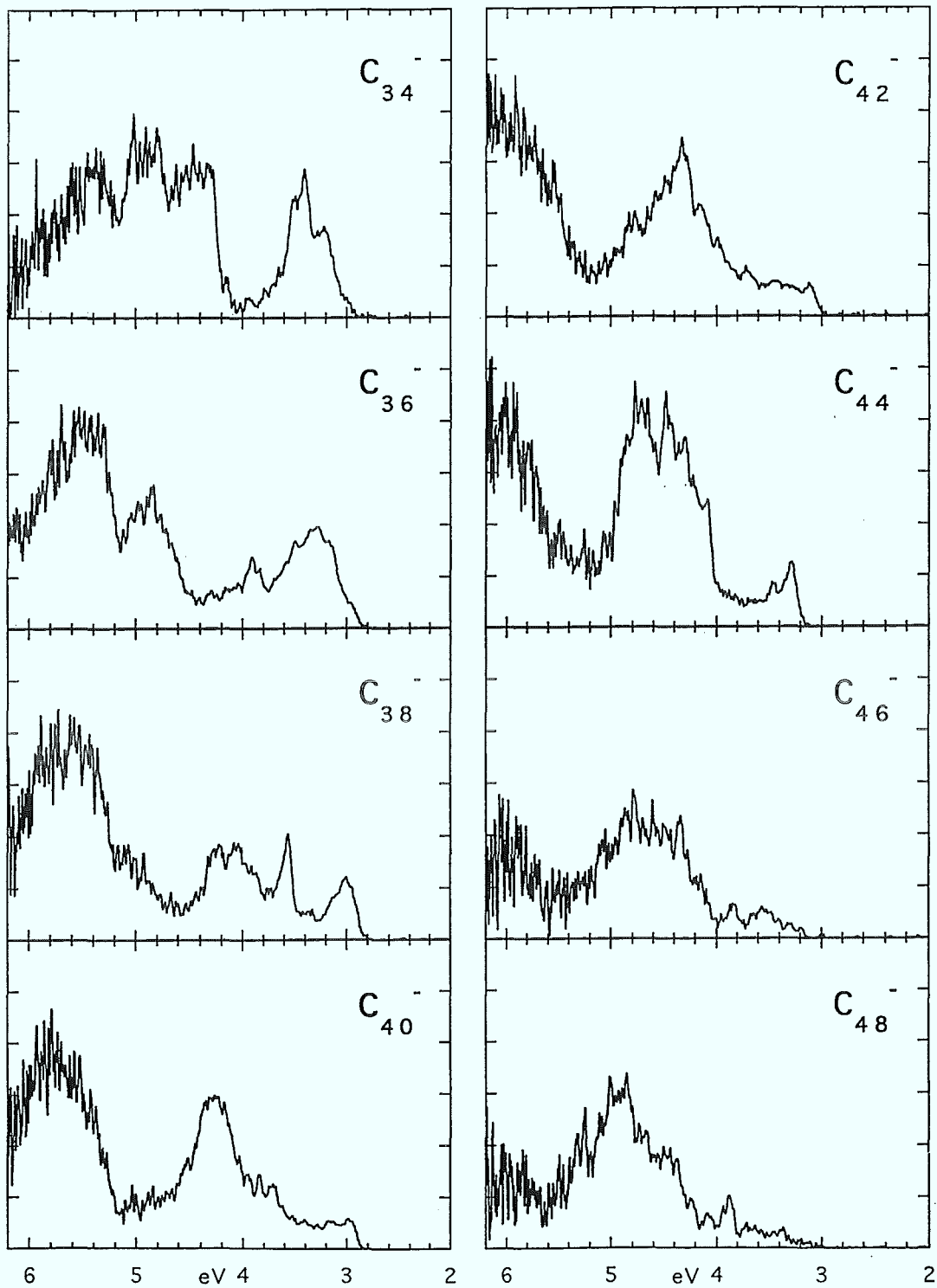


Abbildung 12: Photoelektronenspektren von C_{14}^- bis C_{32}^-

Abbildung 13: Photoelektronenspektren von C_{34}^- bis C_{48}^-

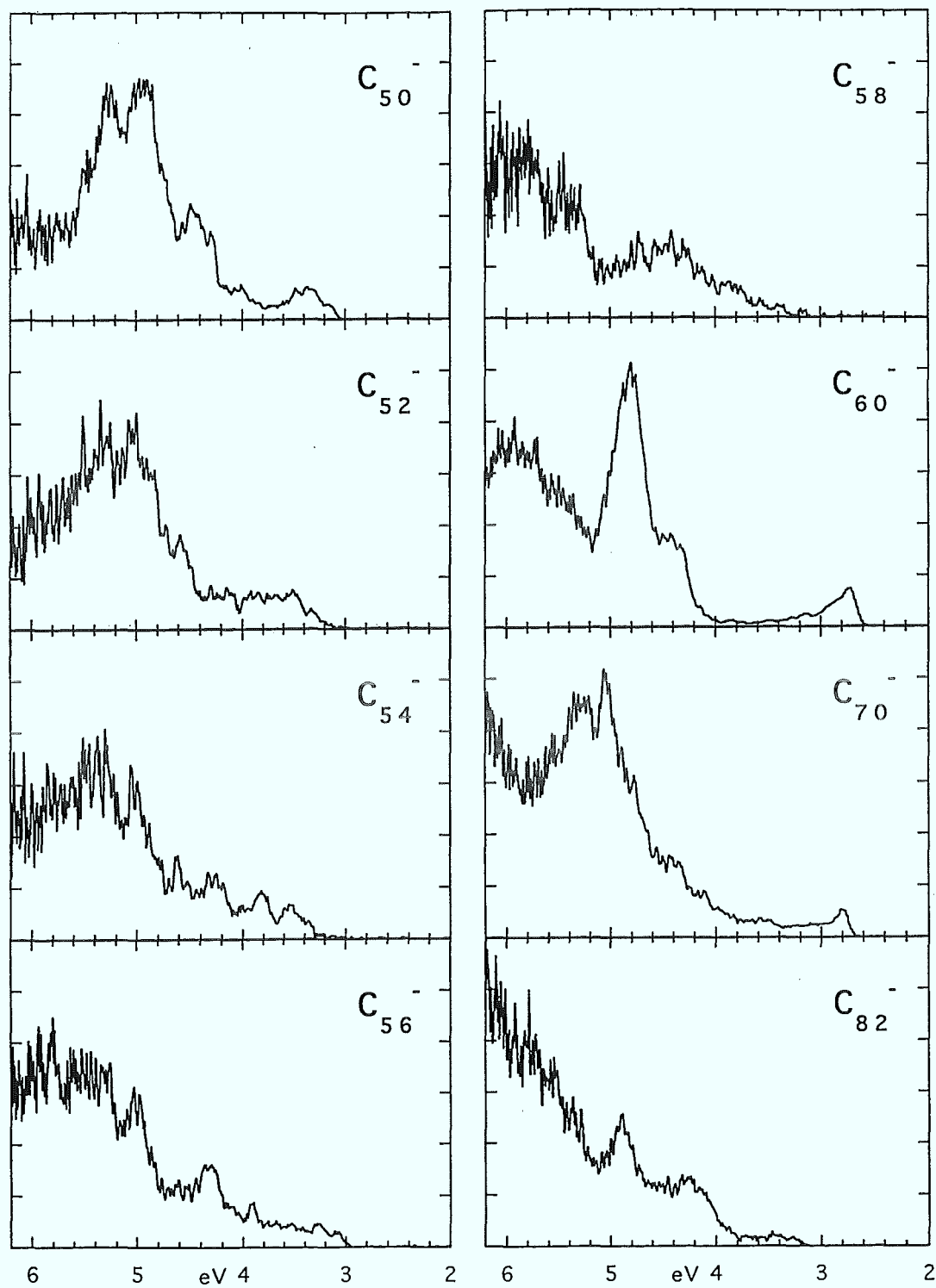


Abbildung 14: Photoelektronenspektren von C_{50}^- bis C_{82}^-

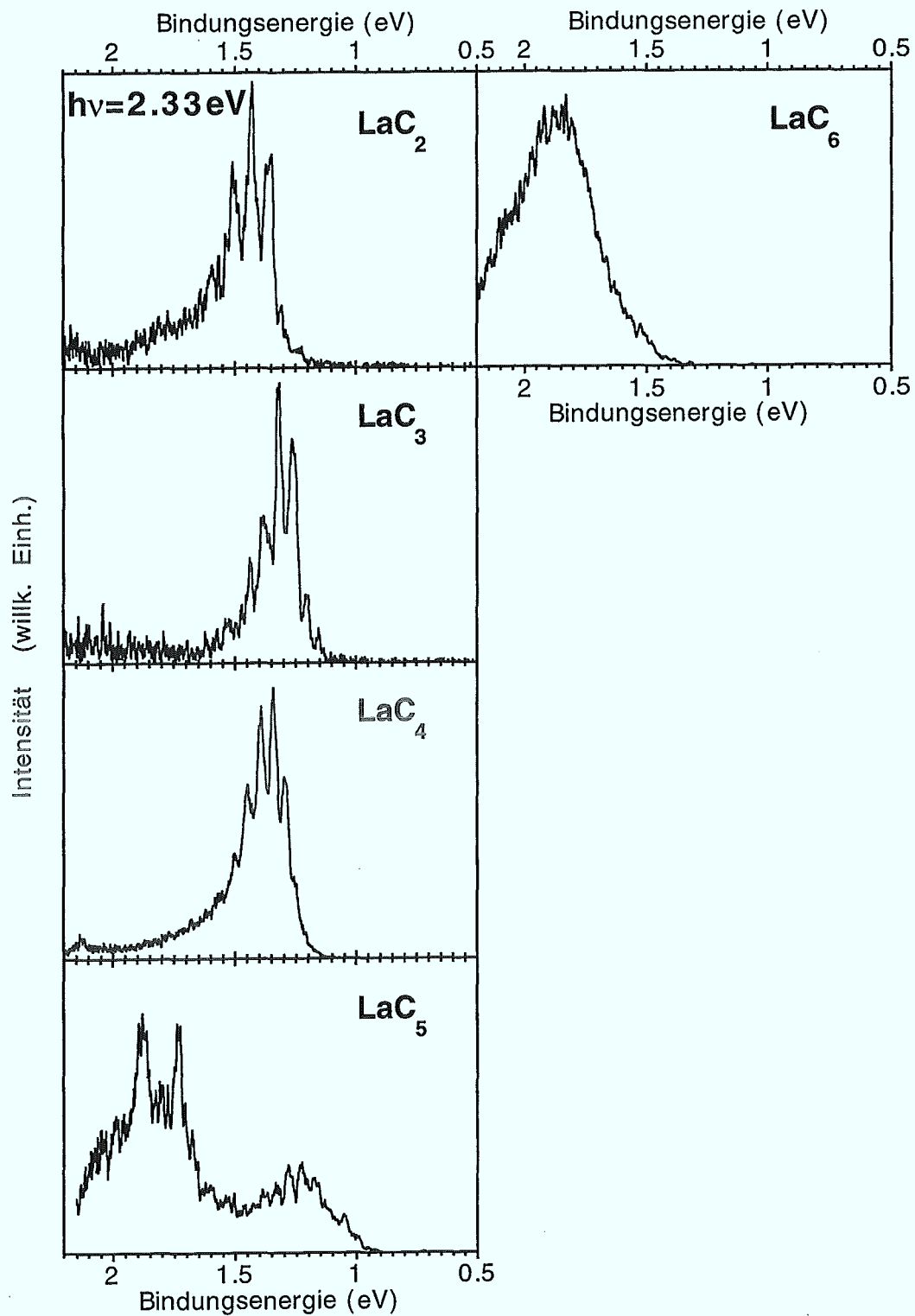


Abbildung 15: Photoelektronenspektren von LaC_2^- bis LaC_6^- mit 2,33 eV Detachmentenergie

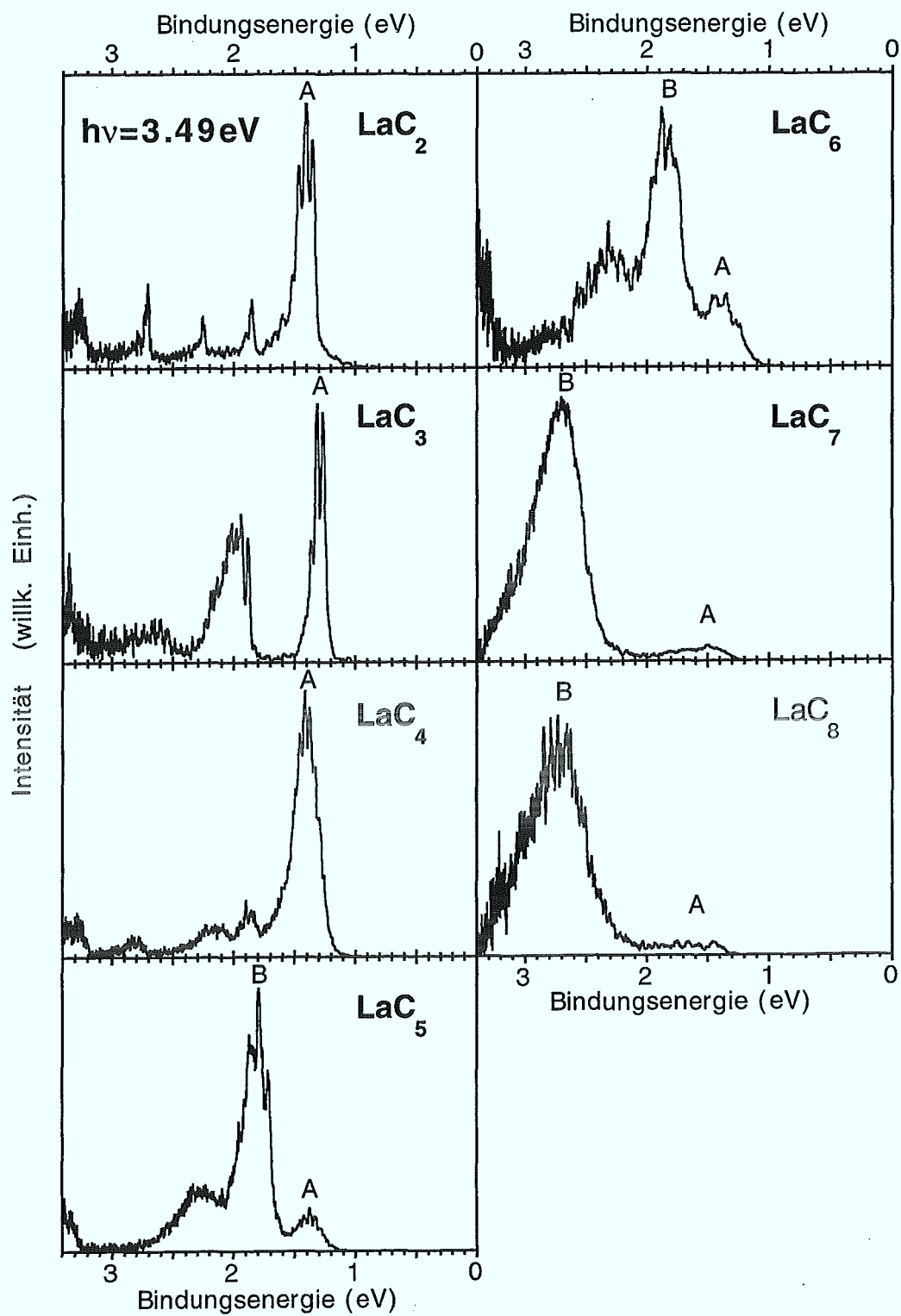


Abbildung 16: Photoelektronenspektren von LaC_2^- bis LaC_8^- mit 3,49 eV Detachmentenergie

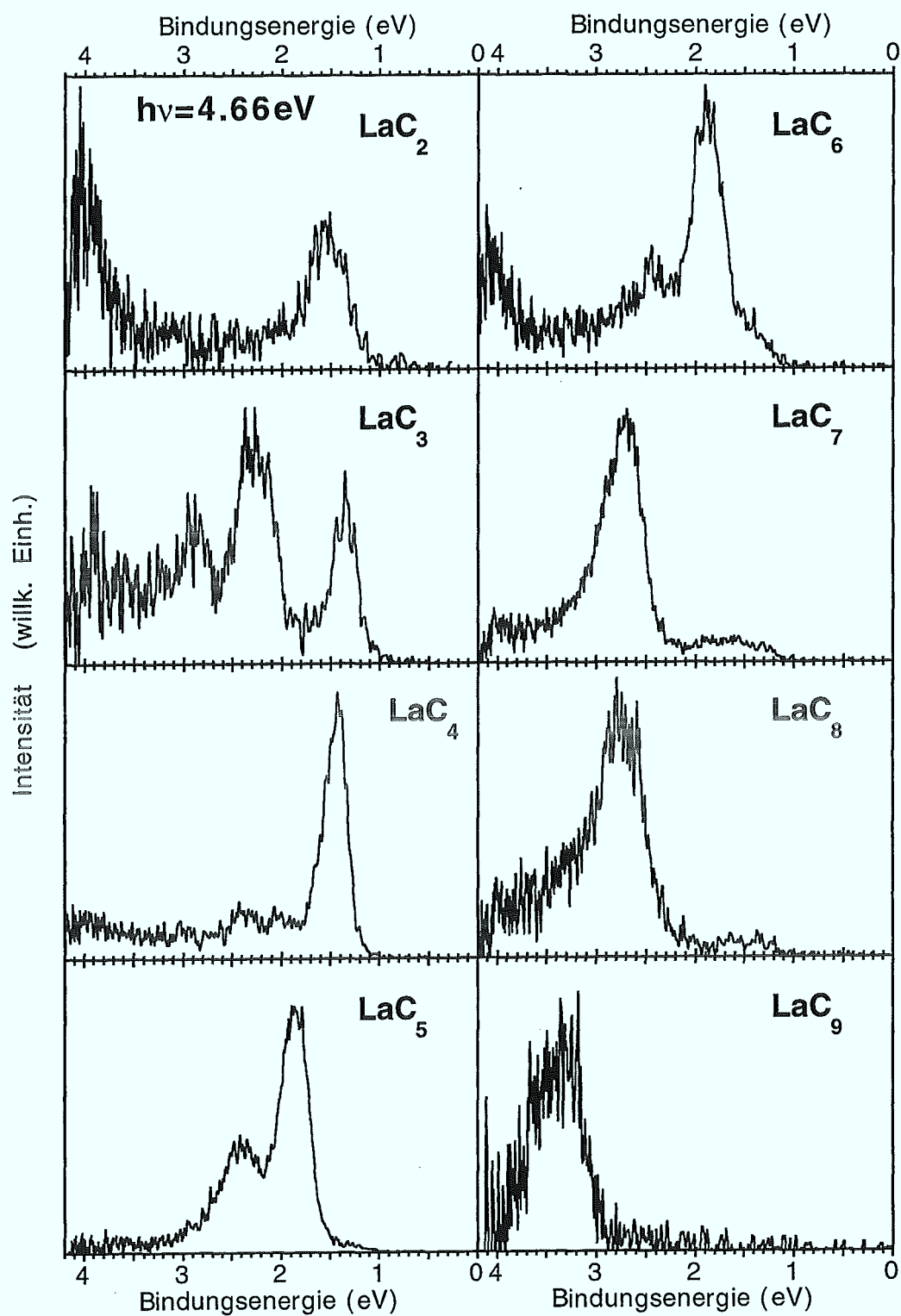


Abbildung 17: Photoelektronenspektren von LaC_2^- bis LaC_9^- mit 4,66 eV Detachmentenergie

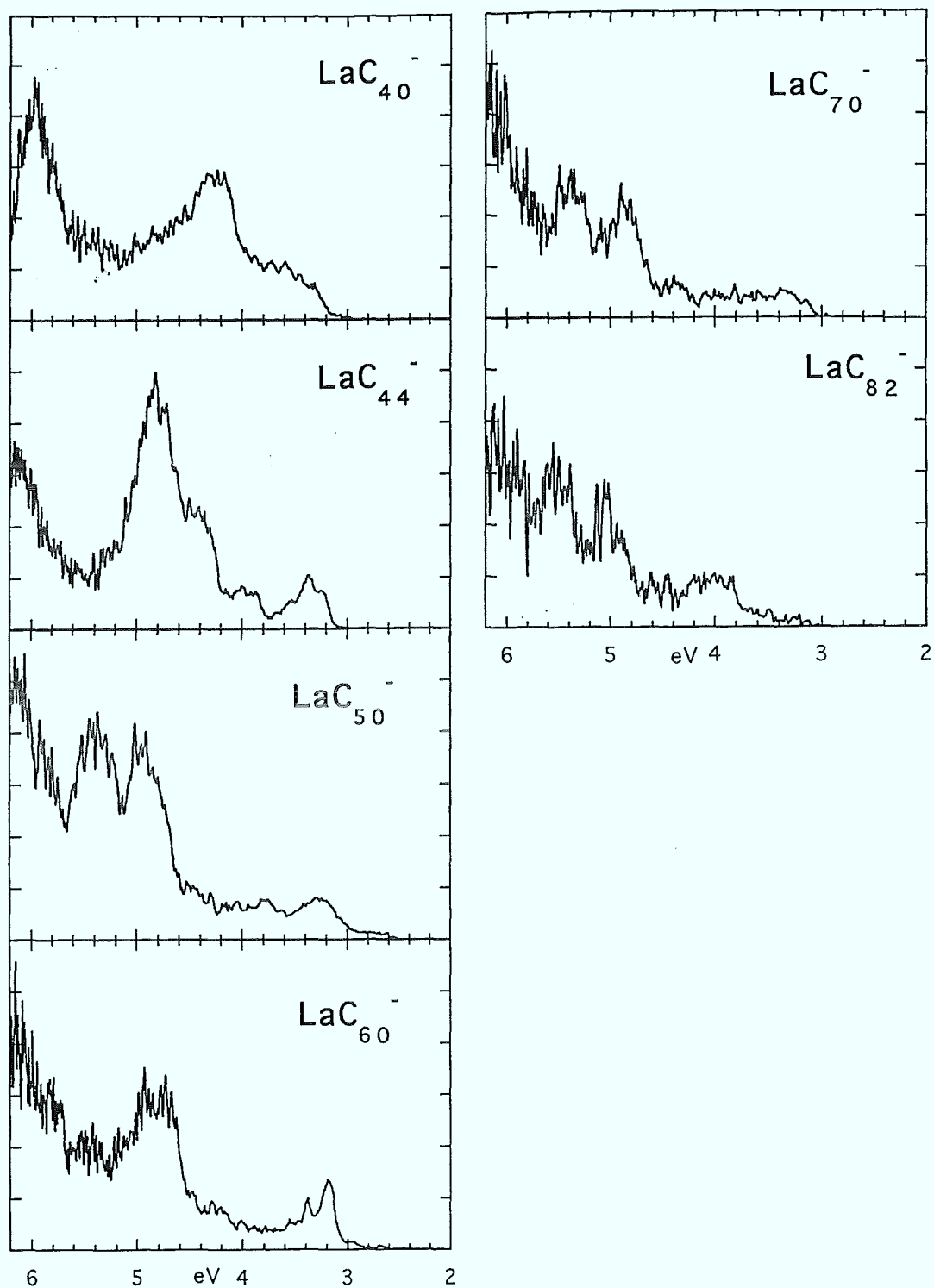


Abbildung 18: Photoelektronenspektren von La@C_{40}^- bis La@C_{82}^-

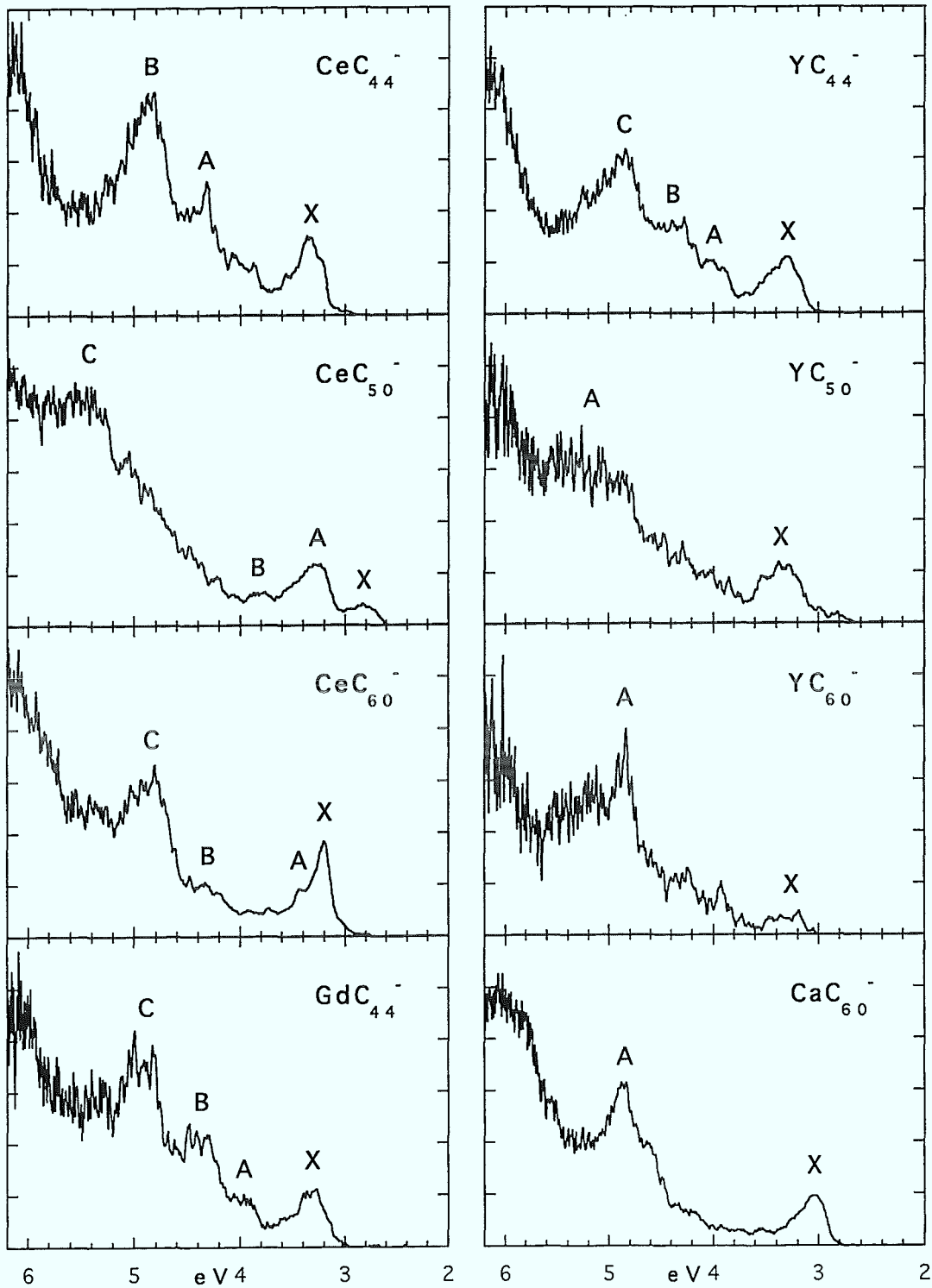


Abbildung 19: Photoelektronenspektren von $\text{Ce}@C_{44}^-$ bis $\text{Ce}@C_{60}^-$, $\text{Gd}@C_{44}^-$, $\text{Y}@C_{44}^-$ bis $\text{Y}@C_{60}^-$ und $\text{Ca}@C_{60}^-$

5.2 Ketten, C_5^- bis C_9^-

Abbildung 11 zeigt die Photoelektronenspektren der reinen Kohlenstoffcluster mit $n = 5 - 9$ Atomen. Aus der Analyse älterer Messungen [63, 64, 65, 66, 35, 36, 40, 67] ist bereits bekannt, daß diese Cluster kettenförmig sind. Die charakteristische gerade/ungerade Alternierung der EA fällt sofort ins Auge: Die Spektren von C_5^- , C_7^- und C_9^- besitzen eine Linie X bei niedriger BE. Wie bereits in Abschnitt 3.2 diskutiert, ist dies ein Hinweis auf eine abgeschlossene elektronische Schale des neutralen Clusters. Der Abstand zum nächsten elektronischen Übergang bestimmt die Größe von Egap. Die Cluster mit geradzahligem n haben eine deutlich höhere EA. In Abbildung 11 ist ebenfalls erkennbar, daß C_{10}^- einen Bruch der Alternierung der EA der Ketten darstellt. Schon hieraus kann auf einen Wandel in der Geometrie geschlossen werden (siehe Abschnitt 5.3).

Die Erklärung für die Alternierung ergibt sich aus der Zahl der π -Elektronen in den 2-fach entarteten π -Orbitalen der Ketten. Diese wurde erstmals von Pitzer u. Clementi prognostiziert [68]: Die obersten besetzten Orbitale der Ketten sind π -Orbitale. Mit jedem C-Atom kommen 2 weitere π -Elektronen hinzu. Ein π -Orbital ist aber erst vollständig gefüllt, wenn es mit 4 Elektronen besetzt ist. Damit ergibt sich sofort die Erwartung einer gerade/ungerade Alternierung. Die Ketten besitzen an den offenen Enden jeweils ein Elektronenpaar, welches nicht an einer Bindung beteiligt ist. Das Abzählen der π -Elektronen gibt eine abgeschlossenen Schale für alle neutralen, ungradzahligen Cluster ($n = 5, 7, 9$).

Mit wachsender Kettenlänge steigt die Bindungsenergie jedes einzelnen π -Orbitals. So ist z.B. das oberste π -Orbital im C_5^- Spektrum nur einfach besetzt und bei einer BE von 3eV (Linie X) positioniert. Im C_6^- ist das Orbital mit 3 Elektronen besetzt (im neutralen C_6 mit nur 2 Elektronen, daß heißt, es hat eine offene Schale) und die Emission aus diesem Orbital resultiert in der Gruppe von Linien im Bereich von 4.0-5.5eV BE. Diese Vielzahl von Linien kann im Einteilchenbild nicht erklärt werden, wo nur eine Linie pro besetztes Orbital erwartet wird. Tatsächlich können die zwei in dem Orbital verbleibenden Elektronen zu verschiedenen Bahndrehimpulsen und Spins koppeln. Dieses Multiplettsplitting führt zu jeweils etwas unterschiedlichen Energien. Das gleiche Orbital ist auch noch im Spektrum des C_7^- zu beobachten, wo es mit 4 Elektronen besetzt ist und Anlaß zum Erscheinen der Liniegruppe zwischen 5-6eV BE gibt. Im C_8^- ist die BE dieses Orbitals so weit angewachsend, daß sie mit der Photonenergie von 6.4eV nicht beobachtet werden kann.

Die obige Analyse der Größenabhängigkeit der elektronischen Struktur in den Photoelektronenspektren kann in 2 Fällen durch einen Vergleich mit "ab

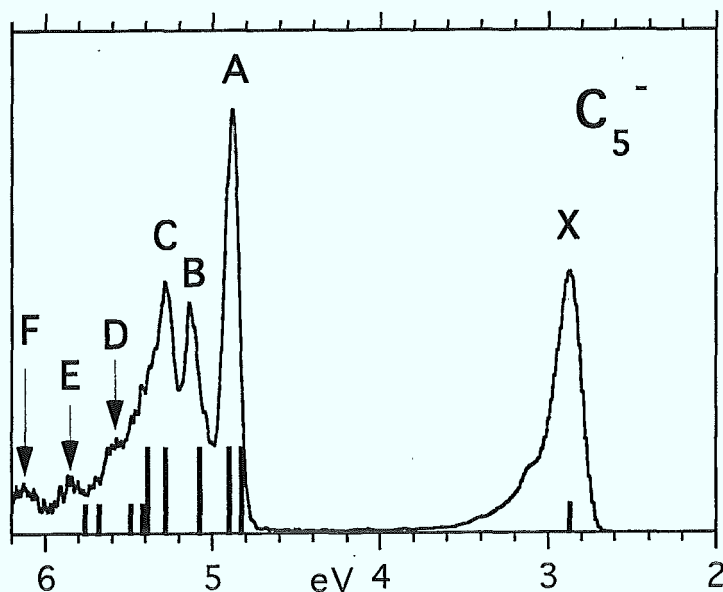


Abbildung 20: Photoelektronenspektrum von C_5^- mit Energie-inlays, siehe Text.

initio" Rechnungen erhärtet werden.

Für C_5^- existieren zwei verschiedene Rechnungen von Koutecky et al. [69] und von Kolbuszewski [70]. Die Rechnung von Kolbuszewski weist eine sehr gute Übereinstimmung mit unserem PES auf. Abbildung 20 zeigt nochmal des Spektrum des C_5^- , wobei die in der Rechnung vorhergesagten Linien als Balken angetragen sind. Die Energieniveaus sind relativ zum $^1\Sigma_g^+ \leftarrow ^2\Pi_u$ -Übergang (Grundzustandsübergang) eingefügt. Die hohen Balken sind Triplet-tendenzuständen zugeordnet, die kleineren analog den Singulettendenzuständen. Das Onset der ersten Emission (A), nach dem Grundzustandsübergang (X), wird sehr gut getroffen. Ebenso findet sich die Dreierstruktur in den angeregten Zuständen wieder. Der erste nicht mehr im Plot dargestellte Zustand befindet sich bei 7,1eV, sodaß das Abfallen der Intensität zu 6eV hin auch eine Übereinstimmung darstellt.

Ein Vergleich der gerechneten mit den von uns gefundenen Linienpositionen ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Außerdem ist die Orbitaldarstellung und eine Kurzform davon hinzugefügt. Die Notation "HOMO-2" bedeutet, daß die Anregung zwei Orbitale tiefer als das HOMO stattgefunden hat.

Die Reihenfolge obiger Zustände voraus gesetzt, läßt sich folgendes feststellen: Der Peak bei 4.88eV BE kommt nicht durch eine Emission aus dem HOMO ($1\pi_g$) zustande, sondern hier sind die Tripletzustände der beiden knapp darunter liegenden Orbitale ($6\sigma_g$ $5\sigma_u$) verantwortlich. Schon ab C_7

Experiment		Rechnung nach [70]			
Linie	Position	Zustand	Energie	Orbitale	Anregung
X	2,87	$^1\Sigma_g^+$	2,87	$6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 1\pi_g^4$	Grundzustand
A	4,88	$^3\Pi_u$	4,83	$6\sigma_g^1 5\sigma_u^2 1\pi_g^4 2\pi_u^1$	HOMO-2
A	4,88	$^3\Pi_g$	4,90	$6\sigma_g^2 5\sigma_u^1 1\pi_g^4 2\pi_u^1$	HOMO-1
B	5,14	$^3\Sigma_u^+$	5,08	$6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 1\pi_g^3 2\pi_u^1$	HOMO
C	5,28	$^3\Delta_u$	5,28	$6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 1\pi_g^3 2\pi_u^1$	HOMO
C	5,28	$^3\Sigma_u^-$	5,39	$6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 1\pi_g^3 2\pi_u^1$	HOMO
D	5,57	$^1\Delta_u$	5,42	$6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 1\pi_g^3 2\pi_u^1$	HOMO
D	5,57	$^1\Sigma_u^-$	5,49	$6\sigma_g^2 5\sigma_u^2 1\pi_g^3 2\pi_u^1$	HOMO
E	5,85	$^1\Pi_g$	5,68	$6\sigma_g^2 5\sigma_u^1 1\pi_g^4 2\pi_u^1$	HOMO-1
E	5,85	$^1\Pi_u$	5,76	$6\sigma_g^1 5\sigma_u^2 1\pi_g^4 2\pi_u^1$	HOMO-2

Tabelle 2: *Linienpositionen und elektronische Anregungen von C_5 im Vergleich (Werte in eV) [70]. Als Offset der Rechnungswerte wurde 2,87 eV verwandt. Dies entspricht der VDE des Spektrums (Maximum von X), welche mit dem Grundzustandsübergang identifiziert wird.*

verringert sich die Singulett-Triplett Aufspaltung deutlich, und es findet ein weiteres Absinken der obersten σ -Orbitale statt. Daher tritt dieser Effekt bei allen höheren ungeradzahligen Ketten nicht mehr auf [70].

Eine Analyse der in Tabelle 2 für jeden einzelnen Übergang gegebenen Konfiguration ergibt eine Bestätigung der obigen Zuordnung der Liniengruppen zu der Emission aus bestimmten π -Orbitalen. Eine Zuordnung der drei im experimentellen Spektrum gefundenen Linien zu den 5 Triplettlinien ist allerdings nicht eindeutig möglich. Eine mögliche Zuordnung ist in Tabelle 2 vorgeschlagen.

Für C_7 existiert eine analoge Rechnung wie für C_5 . Abbildung 21 zeigt nochmal das Spektrum des C_7^- mit den gerechneten Linienpositionen. Wiederum sind die Triplettzustände als lange Striche und die Singulettzustände als kurze eingezeichnet.

Ebenso wie bei C_5 ist auch hier eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Multiplett-komponenten zu den Maxima der Liniengruppe zwischen 5-6 eV BE nicht möglich. Es kommt zu vielfältigen Überlappungen der einzelnen Linien. Auch hier liefert die Theorie im Detail für einen Cluster eine gute Bestätigung der allgemeinen Zuordnung der Liniengruppen der kettenförmigen Kohlenstoffcluster.

Für C_5^- , C_7^- und C_8^- sind Vibrationsfeinstrukturen für den Grundzustandsübergang beobachtbar. Für C_5^- und C_7^- weist die Linie bei niedrigster BE

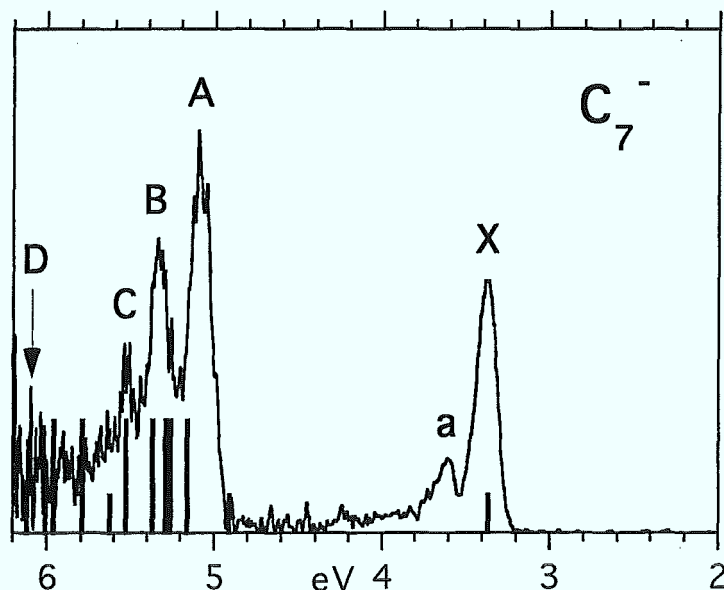


Abbildung 21: Photoelektronenspektrum von C_7^- mit Energie-inlays, siehe Text.

(X) jeweils eine zusätzliches Maximum mit einem Abstand von $0.2 \pm 0.05 \text{ eV}$ (C_5^-) bzw. $0.25 \pm 0.02 \text{ eV}$ (C_7^-) auf. Da die Hauptlinie X der Emission aus dem einfach-besetzten LUMO zugeordnet ist, kann es sich nicht um eine elektronischen Aufspaltung (Multiplett) handeln. Es muß sich somit um eine Vibrationsanregung einer entsprechenden hochenergetischen Mode handeln.

Für C_5^- fand Handschuh eine vom Grundzustandsübergang um 1900 cm^{-1} (ca. $0,236 \text{ eV}$) klar separierte Linie [5]. Diese interpretierte er als einem ($2 \leftarrow 0$) Vibrationsübergang. Die Literaturwerte für Streckschwingungen sind in Tabelle 3 dargestellt. Neumark et al. detektierte mehrmals, ca. $0,26 \text{ eV}$ oberhalb des Grundzustandsübergangs, eine abgesetzte Struktur [67, 71]. Aufgrund deren ungewöhnlich breiter Unterstrukturierung hält er

Mode	Experiment, $[\text{cm}^{-1}]$				Theorie, $[\text{cm}^{-1}]$			
	[72]	[22]	[73]	[74]	[75]	[76]	[77]	[80]
ν_1	...	nzK	...	...	2008	2008 ± 15	1998	1969
ν_2	779	...	...	...	792	785 ± 15	768	776
ν_3	...	2169,4	2169	...	2169	...	2110	2216
ν_4	...	...	...	1446	1478	...	1469	1440

Tabelle 3: Streckschwingungsfrequenzen von C_5^- , Biegeschwingungen liegen zwischen 100 cm^{-1} und 550 cm^{-1} .

eine Vibration für unwahrscheinlich [72].

Ich halte eine Zuordnung zu ν_1 für wahrscheinlich. Die breiten Strukturen bei [72] lassen sich meines Erachtens durch die Überlagerung mit anderen Schwingungsmoden erklären, was für diese totalsymmetrische Anregung nicht ungewöhnlich wäre. Bei C_8^- wird dieser Effekt von uns direkt beobachtet (siehe Abbildung 22).

Für C_7 finden sich Rechnungen der Vibrationsprogressionen bei Botschwina et al.[81]. Der $(1 \leftarrow 0)$ Vibrationsübergang der ν_1 Mode wird dort 267 meV oberhalb des Grundzustandsüberganges vorausgesagt. Spektren von Neumark et al. sind in diesem Bereich durch einen starken Untergrund charakterisiert [67]. Für diese sehr energiereiche Vibration spricht auch, daß C_7 genau wie C_3 und C_{11} ein vollbesetztes π_u Orbital als HOMO hat, womit eine leichte Anregbarkeit zu Schwingungen einhergeht.

Aufgrund dieser Analyse ordnen wir bei C_5^- und C_7^- die beide Strukturen direkt oberhalb der Linie X, Anregungen der ν_1 Mode der linearen Kette zu. Für die Frequenz der Schwingungen gilt $\nu_1(C_7) > \nu_1(C_5)$. Allgemein nimmt die Frequenz *gleicher* Schwingungsmoden bei *kleinen* Clustern mit zunehmender Clustergröße ab. Somit stellt obiges Verhalten eine Ausnahme dar.

Die erste Linie im Spektrum des C_8^- weist eine reiche Feinstruktur auf, die gut reproduzierbar ist. Abbildung 22 zeigt einen Ausschnitt des Spektrums

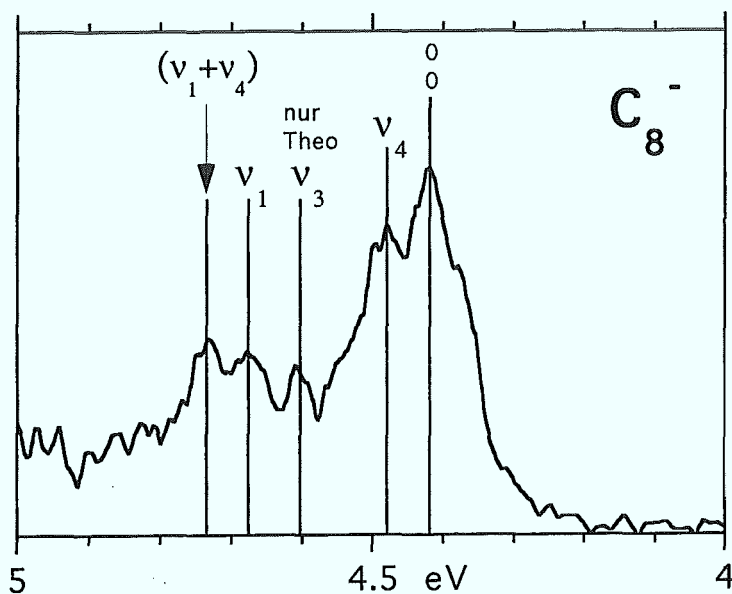


Abbildung 22: Ausschnitt des Photoelektronenspektrums von C_8^- mit Markierungen der vorhergesagten Vibrationsmoden [82].

im Bereich des Grundzustandsübergangs zwischen 4-5eV BE. In Abbildung 22 ist die Struktur des Vorpeaks von C_8^- vergrößert dargestellt. Die eingefügten höheren Linien repräsentieren Literaturwerte für Streckenschwingungen des linearen C_8 . Die ausgewählten Anregungen entsprechen genau denen von Botschwina et al. vorausgesagten [82]. Bis auf ν_3 sind alle Frequenzen schon zuvor bei Absorptionsmessungen von C_8^- beobachtet worden. Ca. 45meV unterhalb des Grundzustandsüberganges gibt es die Andeutung einer weiteren Struktur. Ich halte diese für ein *hot band* vermutlich der ν_4 Mode.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Photoelektronenspektren gut die Entwicklung der obersten besetzten π -Orbitale in den kleinen Kohlenstoffketten mit $n = 5 - 9$ Atomen aufzeigen. Die gefundene Kettenform steht in Übereinstimmung mit vielfältigen Messungen der Vibrationsmoden [67, 20, 22] und insbesondere auch der Ionenmobilitätsmessungen von Bowers et al. [24, 30]. Die Alternierung des HOMO-LUMO Gaps und dessen stetige Abnahme ist in Abbildung 23 dargestellt.

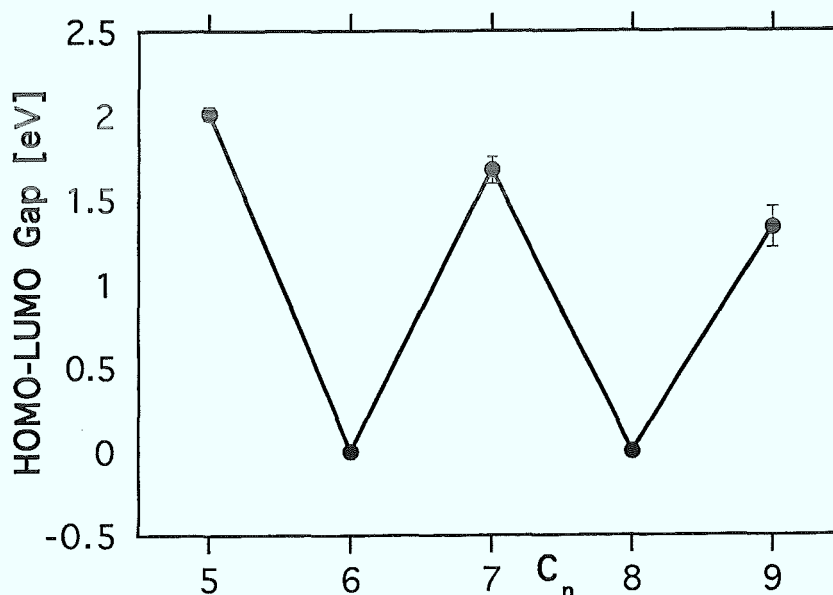


Abbildung 23: HOMO LUMO Abstände der Kohlenstoffketten ($n = 5 - 9$).

Eine Zusammenfassung der gefundenen besetzten Orbitale ist in Abbildung 24 dargestellt. Als BE wurden immer der Schwerpunkt der der Emission aus dem jeweiligen Orbital zugeordneten Liniengruppen bestimmt. Es ist klar das energetische Absinken der Orbitale mit zunehmenden Besetzungsgrad

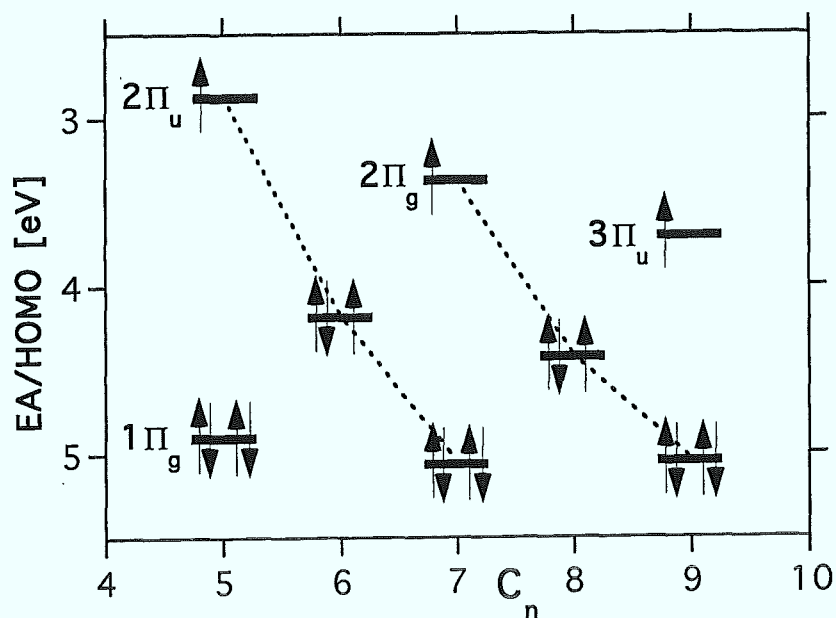


Abbildung 24: Bindungsenergien der Orbitale der Kohlenstoffketten ($n = 5 - 9$). Pfeile symbolisieren Elektronen im Besetzungszustand des Anions. Jeweils gleiche Orbitale sind durch eine gestrichelte Linie verbunden.

erkennbar. Für die ungeraden Cluster ist außerdem leicht die Verringerung der Größe des HOMO-LUMO Gap zu sehen. Dieser Effekt ist auf die mit der Kettenlänge zunehmende Delokalisierung der neu entstehenden π -Orbitale zurückzuführen.

5.3 Ringstrukturen, C_{10}^- bis C_{22}^-

Abbildung 25 zeigt die Photoelektronenspektren der geradzahigen Kohlenstoffcluster C_n^- mit $n = 10, 12, 14, 16, 18, 20$ und 22 . Mit Ausnahme von C_{11}^- und C_{15}^- , deren Spektren weiter unten diskutiert werden, liegen von allen Kohlenstoffclustern mit $n > 10$ nur diejenigen mit einer geraden Anzahl von Atomen vor. Die relative Intensität der ungeradzahigen Cluster im Massenspektrum war zu gering, um Spektren aufzunehmen. Der Grund hierfür liegt für die ringförmigen Isomere in der viel höheren Stabilität der Cluster mit einem gefüllten obersten π -Orbital (geradzahlig). Aufgrund der beiden Spektren von ungeraden Clustern (C_{11}^- , C_{15}^- , siehe Seite 55) wird auch im Massenbereich $n = 10 - 22$ eine den Ketten ($n = 5 - 9$) ähnliche gerade/ungerade Oszillation gefunden:

Die Spektren aller geradzahigen Cluster weisen eine Linie X bei niedriger BE auf. Allerdings kann diese Alternierung nicht als Fortsetzung jener der Ketten betrachtet werden, da ein Bruch der vorherigen Progression bei $n = 10$ vorliegt. Ab C_{10}^- besitzen alle Cluster mit einer geraden Anzahl von Atomen eine solche Linie. Im Fall der Ketten waren es alle Ungeraden. Die Erklärung hierfür ist die Ringstruktur der Cluster ab $n = 10$, die auch aus Spektren der Vibrationsmoden gefolgert wird. Eine ausführliche Diskussion der elektronischen und geometrischen Struktur der Ringe, im Vergleich zu der der Ketten, findet sich in [35, 67, 5, 68].

Die Orbitalstruktur der Ringe unterscheidet sich von der der Ketten insofern, als es $\pi_\perp$ - und $\pi_\parallel$ -Orbitale gibt, die wieder jeweils mit 4 Elektronen voll besetzt sind. Hierbei steht $\pi_\perp$ für die senkrecht auf der Kreisfläche stehenden π -Orbitale. $\pi_\parallel$ steht analog für die parallel zur Kreisfläche ausgerichteten π -Orbitale. Aufgrund der Verzerrung des $\pi_\parallel$ -Orbitals (abhängig vom Radius) ist dieses energetisch leicht angehoben. Die Abstände dieser Orbitale sind daher nicht gleichmäßig, sondern alternieren, wie in Abbildung 26 gezeigt. Der Abstand zwischen $(x)\pi_\perp$ und $(x)\pi_\parallel$ ist klein, der zwischen $(x)\pi_\parallel$ und $(x+1)\pi_\perp$ ist groß. Dies ist der Hintergrund für die unterschiedliche Charakterisierung der Ringe nach $4n$ und $4n+2$ Kohlenstoffatomen [83, 35].

Wir können dies direkt in den Photoelektronenspektren beobachten: Für die geradzahigen Cluster gibt der Abstand des ersten Maximums X zur nächsten Linie A die Größe des HOMO-LUMO-Gaps, die in diesem Fall auch dem Abstand zwischen dem, im neutralen Cluster obersten gefüllten π -Orbital, zum nächsten unbesetzten π -Orbital ergibt. Im Fall des C_{10}^- ist das das $2\pi_\parallel$ (HOMO) und das $3\pi_\perp$ (LUMO) entsprechend einem großen Abstand. Für den nächstgrößeren Cluster mit abgeschlossener Schale sind es das $3\pi_\perp$ (HOMO) und das $3\pi_\parallel$ (LUMO), entsprechend einem kleinen Abstand zwischen den

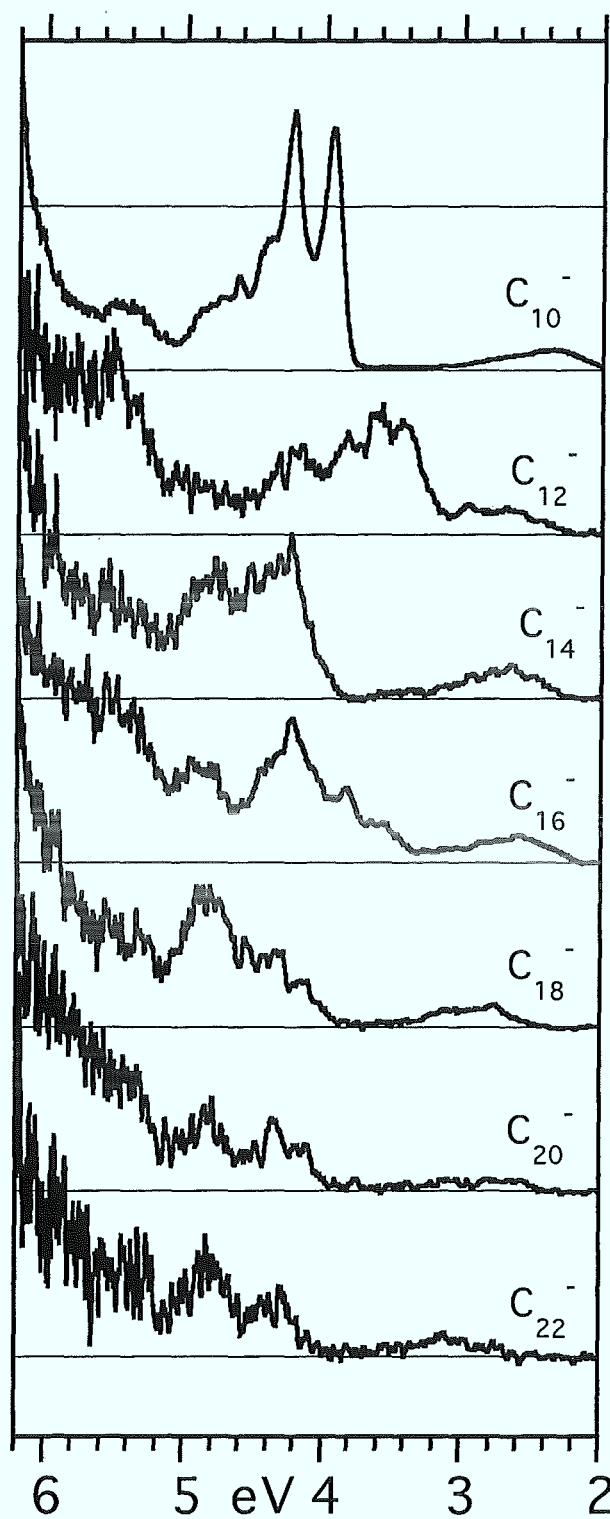


Abbildung 25: Photoelektronenspektren von C_{2n}^- für $2n = 10$ bis 22

**Orbitale
voll besetzt bei:**

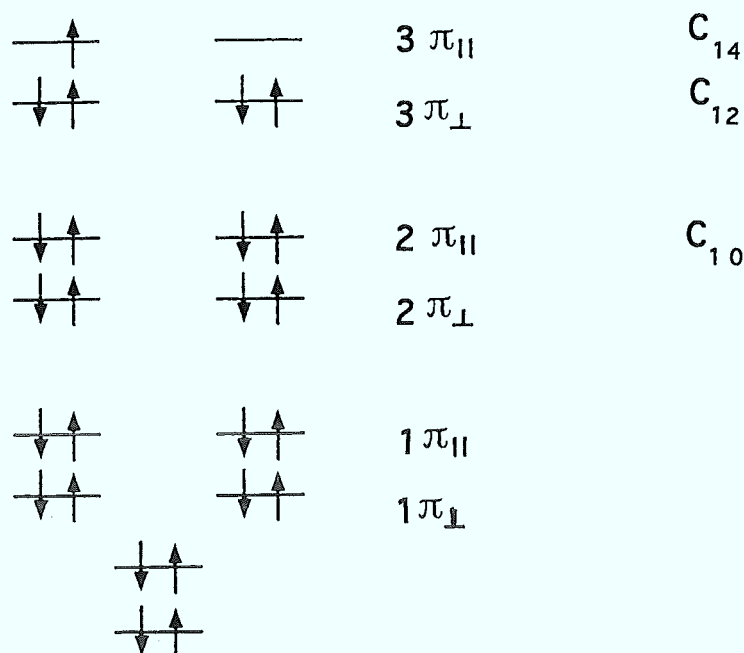


Abbildung 26: *Relatives Orbitalschema von C_{12}^- , der Hückeltheorie für zyklische Systeme folgend [83, 5]*

Linien X und A im Spektrum des C_{12}^- . D.h., die Größe von E_{gap} alterniert (siehe Tabelle 4 und Abbildung 29).

Ring	HOMO	LUMO	HOMO-LUMO Gap	
			Erwartung	Experiment [eV]
C_{10}	$2\pi_{ }$	$3\pi_{\perp}$	hoch	1,842
C_{12}	$3\pi_{\perp}$	$3\pi_{ }$	niedrig	0,95
C_{14}	$3\pi_{ }$	$4\pi_{\perp}$	hoch	1,65
C_{16}	$4\pi_{\perp}$	$4\pi_{ }$	niedrig	1,20
C_{18}	$4\pi_{ }$	$5\pi_{\perp}$	hoch	1,50
C_{20}	$5\pi_{\perp}$	$5\pi_{ }$	niedrig	1,65
C_{22}	$5\pi_{ }$	$6\pi_{\perp}$	hoch	1,5

Tabelle 4: *HOMO-LUMO Gap der C_{2n} für $n = 5$ bis 11; Orbitalbezeichnungen unter der Annahme der Einzelringstruktur*

In Abbildung 27 sind die Photoelektronenspektren von C_{10}^- und C_{11}^- dargestellt. Da es sich bei C_{11}^- im hier vorliegenden Fall um die Ringform handelt ist an zwei Punkten zu erkennen.

- Die geringe EA; bei C_{11} in Kettenform wäre eine EA von ca. 4eV zu erwarten (siehe Abschnitt 5.2).
- Ein direkter Vergleich mit anderen PES von C_{11}^- und deren Interpretation [67, 35].

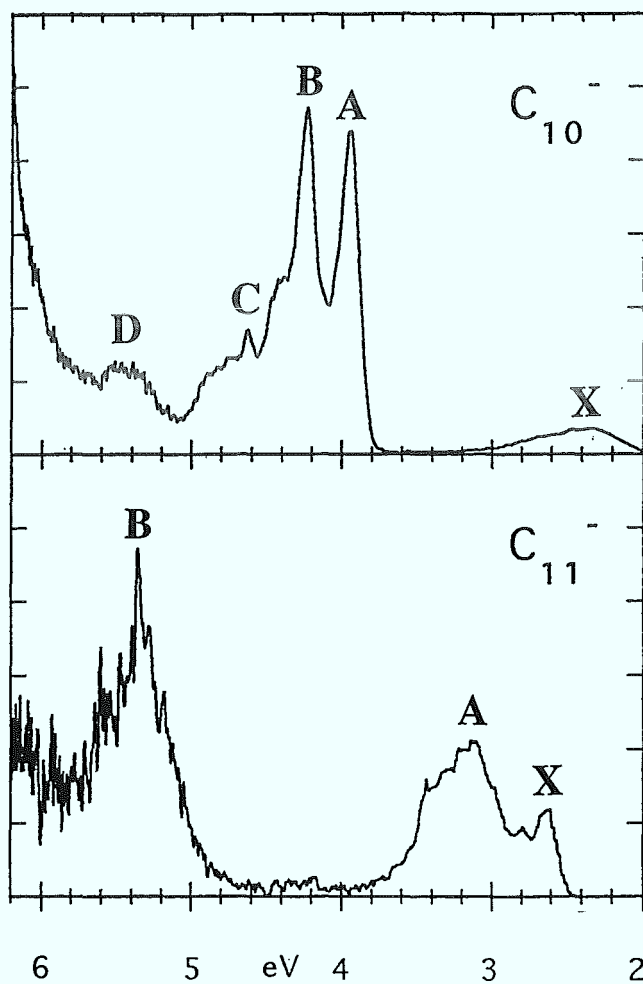


Abbildung 27: Photoelektronenspektren von C_{10}^- und C_{11}^- im Vergleich.

Die Photoelektronenspektren von C_{10}^- und C_{11}^- zeigen auf eine weitere Art die Besonderheit der durch die geschlossene Geometrie entstandenen Orbitalstruktur. Entsprechend der Orbitaltheorie der Ringe besitzt das neutrale C_{11} ein nicht vollständig gefülltes HOMO und das zusätzliche Elektron des Anions kann mit im HOMO untergebracht werden. Damit sind die besetzten Orbitale die gleichen wie im C_{10}^- , nur daß im Fall des C_{11}^- zwei Elektronen mehr das $3\pi_{\perp}$ -Orbital besetzen. Dies spiegelt sich direkt im Vergleich der Spektren wieder:

Es werden zwei Gruppen von Linien beobachtet. Eine bei niedriger BE (Linie X im Spektrum des C_{10}^- , Linien X,A im Spektrum des C_{11}^-) und eine bei höherer BE (Linien A,B im Spektrum des C_{10}^- , Linie B im Spektrum des C_{11}^-). Diese werden jeweils der Emission aus dem $3\pi_{\perp}$ und dem darunter gelegenen $2\pi_{\parallel}$ -Orbital zugeordnet. Mit wachsender Clustergröße wächst die BE der einzelnen Orbitale und daher sind die beiden Gruppen im C_{11}^- zu höherer BE hin verschoben. Außerdem ist die Besetzungszahl im obersten Orbital ($3\pi_{\perp}$) des C_{11}^- 3fach so hoch wie im Fall des C_{10}^- . Deshalb ist die Intensität der entsprechenden Liniengruppe ($C_{11}^- : X,A$) auch entsprechend höher. Die Aufspaltung der Gruppe in mindestens zwei Linien (X,A) entsteht vermutlich durch eine Multiplettaufspaltung. Das gleiche gilt für die Struktur der Liniengruppe der $2\pi_{\parallel}$ -Emission im Spektrum des C_{10}^- (Linien A,B), die einen ähnlichen Abstand hat. Daß die Linie B bei C_{11}^- nicht wie die Linien A,B bei C_{10}^- aufgespalten ist, ist vermutlich auf die unterschiedlichen Symmetrien beider Systeme zurückzuführen ($C_{10} = D_{5h}$, $C_{11} = C_{2v}$ [84, 85]).

Abbildung 28 zeigt einen analogen Vergleich der Spektren des C_{14}^- und C_{15}^- . Auch hier verschieben sich die beiden Hauptgruppen im Spektrum des C_{14}^- (Linie X bei niedriger BE und Linien A,B bei hoher BE) zu höherer BE im Spektrum des C_{15}^- (Linien X,A bei niedriger BE und Linien B,C bei höherer BE).

In diesem Absatz wird die auf Seite 51 begonnene Analyse der elektronischen Struktur der reinen geradzahligen Ringen vertieft.

Wie in Abbildung 29 gezeigt, nimmt die Amplitude der Alternierung des HOMO-LUMO Gaps zwischen $n = 10-18$ nahezu kontinuierlich ab. Die Abnahme der Amplitude erklärt sich daraus, daß der Ringdurchmesser anwächst und damit der energetische Unterschied zwischen den $\pi_{\perp}$ und $\pi_{\parallel}$ Orbitalen geringer wird. Für einen beliebig großen Durchmesser nähert sich die elektronische Struktur der einer Kette an. C_{20} durchbricht diese Alternierung, da es einen größeren Wert von E_{gap} als den des C_{18} aufweist. Das heißt, es liegt eine Umkehrung der bisherigen $4n$ Alternierung vor. Beim Übergang von den Ketten zu den Ringen wurde ein ebensolcher Bruch der vor-

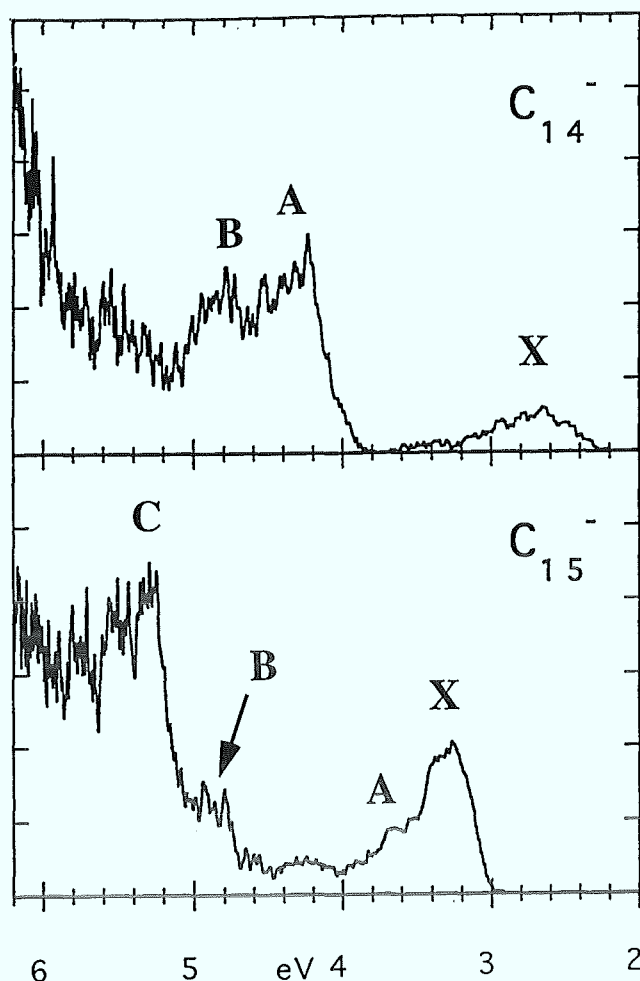
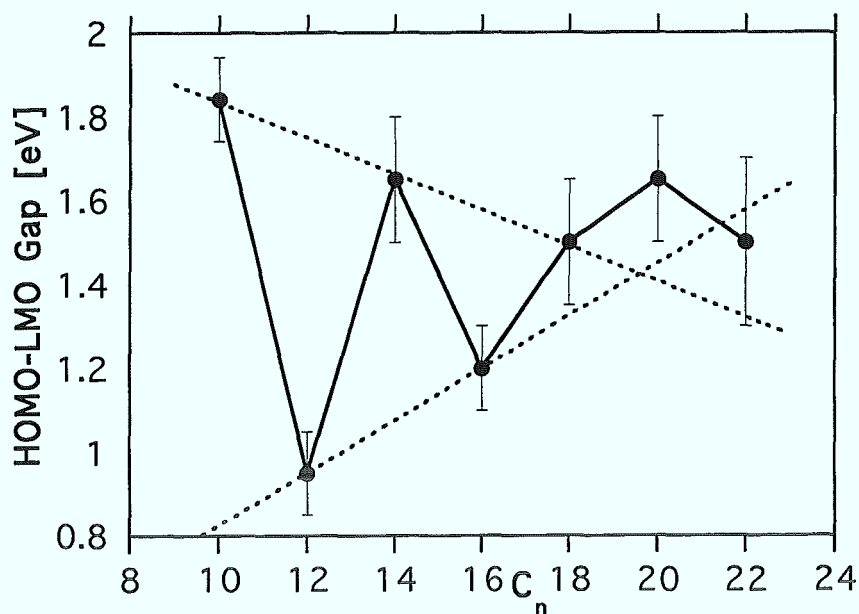


Abbildung 28: Photoelektronenspektren von C_{14}^- und C_{15}^- im Vergleich.

herigen Progression gefunden (siehe Seite 44). Auch hier wird dadurch ein Strukturwandel angedeutet, d.h. ab $n = 20$ liegen die Cluster nicht mehr unbedingt als Einfachringe vor. H. Handschuh hat aus der Analyse der Vibrationsmoden gefolgert, daß C_{20} , C_{24} und C_{28} möglicherweise Doppelringe bilden [5, 40]. Dies wird auch von anderen experimentellen Beobachtungen unterstützt [86, 35, 24, 30]. Die hier gefundene Abweichung von dem Verhalten der Ringe unterstützt diese Vermutung einer abweichenden Geometrie für C_{20} .

Egap von C_{22} ist allerdings wieder mit der Einfachringstruktur verträglich, sodaß nicht unbedingt ein grundsätzlicher Strukturwandel für aller schwereren Cluster gefolgert werden kann. Leider konnten aufgrund der geringen Intensität im Massenspektrum keine Spektren von C_{24}^- und C_{28}^- aufgenom-

Abbildung 29: *HOMO-LUMO* Abstände der C_{2n} für $2n = 10$ bis 22

men werden, die den Vergleich mit den Vibrationsdaten von H.Handschuh vervollständigen würden [5].

Die Struktur des C_{20} ist von besonderem Interesse, weil es auch der kleinste denkbare Cluster ist, der ein Fulleren bilden kann. Wie allerdings in dieser Arbeit noch gezeigt werden wird, ist das kleinste mit unserer Methode mit ausreichender Intensität erzeugte Fulleren, vermutlich das C_{30}^- . Darüberhinaus gibt es eine Vielzahl von vorgeschlagenen Geometrien für C_{20} , die auch mit der ungeklärten Frage nach dem Wachstumspfad der Fullerene zusammenhängen.

Zusammenfassend kann mit einiger Sicherheit sowohl aus der elektronischen Struktur (diese Arbeit) als auch aus der Vibrationsspektroskopie [5, 40] geschlossen werden, daß (annealtes) C_{20}^- nicht als Fulleren und auch nicht als Einfachring vorliegt. Solange jedoch keine Rechnungen zur den jeweiligen Spektren vorliegen, kann nicht eindeutig eine Struktur aus der Vielzahl der verbleibenden Möglichkeiten (Doppelringe, Graphit-artige Struktur, Schalen-artige Form = "bowl") bestimmt werden. Die von Handschuh gemessenen Vibrationsfrequenzen deuten allerdings auf eine Doppelring hin [5].

Einen Überblick über in diesem Abschnitt erzielten Ergebnisse zeigt Abbil-

5.4 Fullerene, C_{30}^- bis C_{82}^-

Abbildung 31 zeigt die Photoelektronenspektren der geradzahligen Kohlenstoffcluster C_n^- mit $n = 30-82$. Aufgrund der geringen Intensität und der begrenzten Meßzeit wurde auf die Aufnahme der Spektren zwischen $n = 62-68$ und $n = 72-80$ verzichtet. Das variierende Signal/Rausch-Verhältnis spiegelt die relativen Intensitäten der Cluster im Massenspektrum wieder. Relativ hohe Intensität weisen die Cluster mit $n = 32, 36, 44, 50, 60$ und 70 auf. Ein Ausschnitt des Massenspektrums der annealten Clusteranionen mit $n = 23-50$ zeigt Abbildung 32.

Ein ausgeprägter Intensitätssprung ist im Bereich $n = 29-32$ zu beobachten, wobei die relative Intensität für C_{32}^- außergewöhnlich hoch und sogar höher als die von C_{50}^- ist. Dieses Spektrum unterscheidet sich deutlich in der relativen Intensitätsverteilung von demjenigen in der Arbeit von H. Handschuh [5, 40]. Für die Aufnahme des in Abbildung 32 gezeigten Spektrums wurde eine sehr intensive Gasentladung verwendet. Diese Gasentladung bewirkt das Annealen, ohne welches überhaupt keine Fulleren beobachtet werden. Im hier vorliegenden Fall, des sehr starken Annealens, werden bevorzugt die jeweils kleinsten Cluster einer vorherrschenden Geometrie erzeugt.

Im Fall der Ringe ist das C_{10}^- , welches mit einer etwa um eine Größenordnung höheren Intensität im Vergleich zu den anderen Ringen vorliegt (erkennbar am Signal/Rausch-Verhältnis des Spektrums in Abbildung 25). Für die größeren Cluster führte das zu der Massenverteilung in Abbildung 32 mit einem sehr ausgeprägten Intensitätsmaximum bei C_{32}^- und C_{36}^- . Ein nahezu identisches Spektrum wurde mit einer PACIS-Quelle erzeugt. D.h. die relative Form des Spektrums hängt nicht von der Art der Clustererzeugung, sondern von der Art des Annealingprozesses ab.

Anhand des Massenspektrums und insbesondere der Photoelektronenspektren lassen sich im Vergleich zu verschiedenen anderen Messungen und Rechnungen, diverse Aussagen über die Struktur der Fullerene gewinnen. Im folgenden werden diese Spektren interpretiert.

Zunächst wird die Frage behandelt, welcher Cluster vermutlich das kleinste stabile (negative) Fulleren ist. Zur Veranschaulichung des Informationsgehaltes eines Photoelektronenspektrums eines negativ geladenen Clusters wird das Spektrum des C_{60}^- im Detail besprochen. In diesem Fall liegen besonders viele Rechnungen und Ergebnisse anderer Messungen für einen Vergleich vor. Zum Schluß wird die Größe des HOMO-LUMO Gaps für die kleineren Fullere mit $n < 60$ diskutiert. Diese können direkt aus den in Abbildung 31 dargestellten Photoelektronenspektren extrahiert werden.

Die hier gegebenen Analysen beziehen sich auf das häufigste und daher wahr-

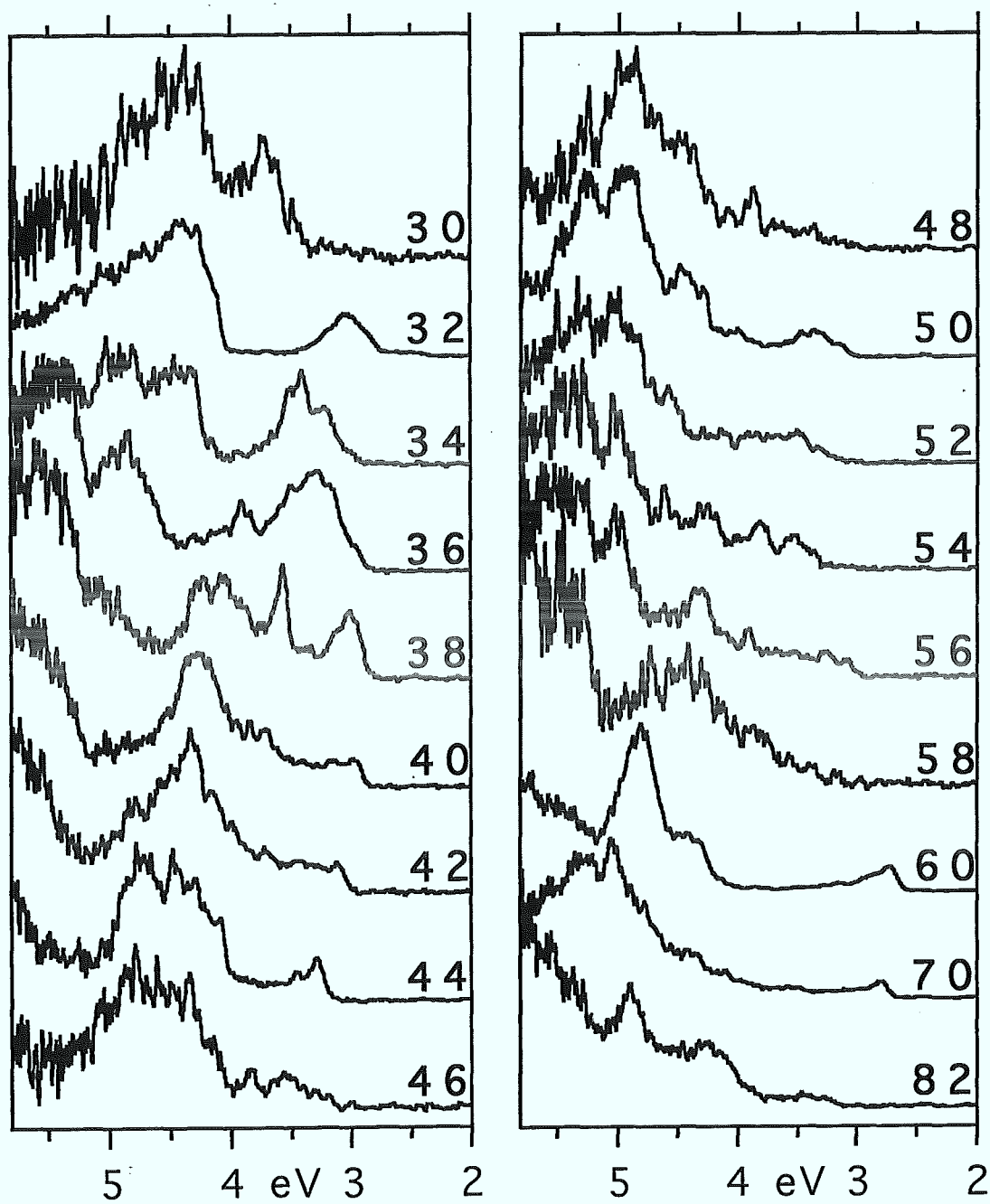


Abbildung 31: Photoelektronenspektren der Fullerene C₃₀⁻ bis C₈₂⁻

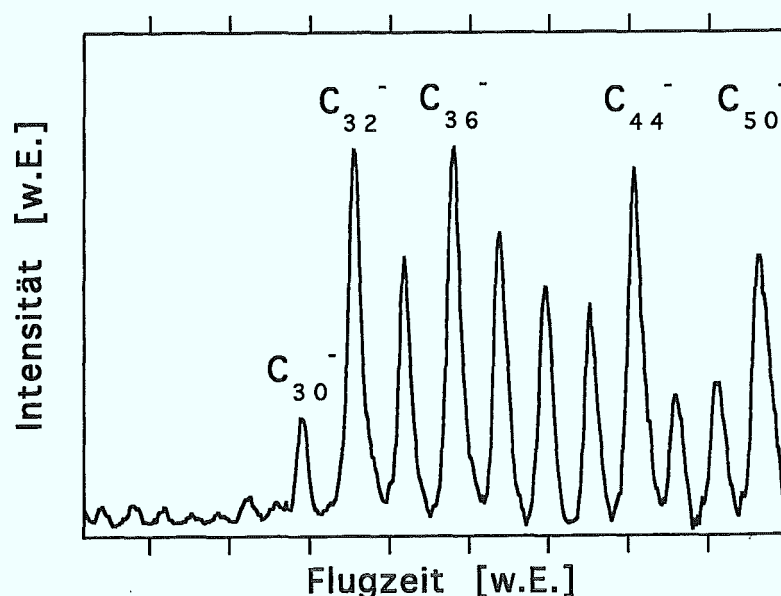


Abbildung 32: Massenspektrum bei Optimierung der Quelle auf kleine Fullerene. Ein Massenspektrum bei Optimierung auf große Fullerene findet sich in Abbildung 42.

scheinlich stabilste Isomer. Für einige Fullerene wurden Hinweise auf die Existenz von mehreren Isomeren gefunden. Temperatureffekte und Isomere werden in Anhang D besprochen.

5.4.1 Kleinstes Fulleren

Wie im folgenden noch gezeigt werden wird, sind die im Massenspektrum Abbildung 32 gezeigten Cluster im Größenbereich C_n^- mit $n = 30 - 50$ Fullerene. H. Handschuh hat für C_{20}^- , C_{24}^- und C_{28}^- eine hochenergetische Vibrationsmode gefunden, die nicht bei den Fulleren beobachtet wird. Sie wird einer Doppelringstruktur zugeordnet (siehe Diskussion des Spektrums des C_{20}^- auf Seite 56). Aus einem Vergleich zwischen der Theorie und den hier gezeigten Daten folgt, daß das Egap des C_{30} , wie es aus dem PES in Abbildung 31 extrahiert wird, mit dem theoretisch erwarteten Wert für C_{30} in einer Fullerenstruktur übereinstimmt [87]. Wie schon allein aus dem Verlauf der relativen Intensitäten der Massen in Abbildung 32 direkt abgelesen werden kann, ist somit mit großer Wahrscheinlichkeit C_{30}^- das kleinste Fulleren.

Es kann aber nicht ganz ausgeschlossen werden, daß es auch Fullerene mit $n = 28$ oder weniger Atomen gibt. Diese sind dann aber nicht mehr die häufigsten für die jeweilige Masse. Für C_{28}^- ist das vorherrschende Isomer

wahrscheinlich ein Doppelring.

Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen der Ionenchromatographie überein. Bowers et al. findet für die positiven Kohlenstoffcluster das kleinste Fulleren exakt bei C_{30}^+ , während für die negativen C_n^- Cluster das kleinste Fulleren für $n = 40$ beobachtet wird [24, 25, 30]. Die Cluster in diesem Experiment wurden nicht annealt, was wahrscheinlich die Erklärung für das Ausbleiben der kleinen negativen Fullerene mit $n = 30 - 38$ ist.

Theoretisch ist das kleinste mögliche Fulleren das C_{20} . Die Grundform des reinen Kohlenstoffs ist jedoch das Graphit mit seinen planaren, vernetzten Sechsecken. Daher beinhaltet eine so kleine, nur aus Fünfecken zusammengesetzte Kugel eine sehr starke "Verspannung" innerhalb eines jeden Rings, und von einem Ring zum Nächsten. Eine ausführlichere Diskussion des geometrischen Ansatzes, und insbesondere der "Isolated Pentagon Rules" von Kroto et al. [88], findet sich in Anhang B.

Die Größe dieser "Verspannung" läßt sich berechnen und wird als Topologische Resonanzenergie (TRE) bezeichnet [89]. Ist der Wert der TRE groß, so ist der Cluster stabil. Für stark negative Werte von TRE ist das Fulleren-Isomer des jeweiligen Clusters energetisch ungünstig. Das Ergebnis einer Rechnung der TRE der Fullerene im Größenbereich $n = 20 - 60$ zeigt Abbildung 33.

Unterhalb von $n = 30$ fällt der Werte der TRE stark ab, wobei der Wert von C_{30} aber noch etwas höher liegt als für die Cluster mit $n = 20 - 28$. Dies stimmt gut mit den relativen Intensitäten im Massenspektrum überein. Somit ist der Grund für das Fehlen von Fullerenen, mit weniger als 30 Kohlenstoffatomen, rein geometrischer Natur. Ein solches Fulleren ist aufgrund der beim Aufbau entstehenden Verspannung sehr instabil. Natürlich würden diese Cluster trotzdem Fullerene bilden, wenn es nicht konkurrierende geometrische Anordnungen gäbe, die energetisch günstiger sind. Im Größenbereich für $n = 20 - 28$ sind das vermutlich die Doppelringe. Die Dissoziation in Einzelringe muß allerdings auch in die energetische Betrachtung mit einbezogen werden.

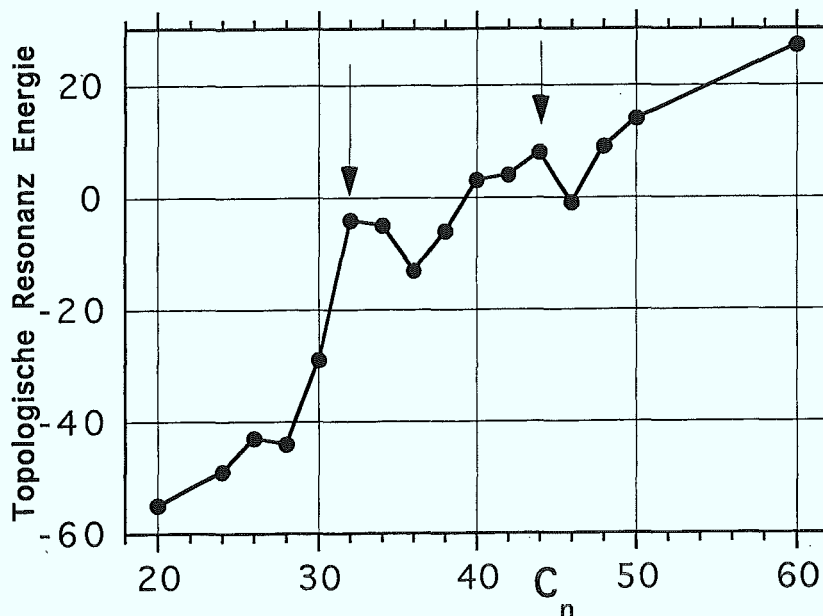


Abbildung 33: Topologische Resonanz Energie der Fullerene C_{20} bis C_{60} in ihren jeweiligen Grundzustandsgeometrien [89]. Die mit Pfeilen gekennzeichneten Cluster C_{32} und C_{44} sind gegenüber ihren direkten Nachbarn bevorzugt.

5.4.2 Spektrum des C_{60}^-

Abbildung 34 zeigt nochmals das Spektrum des C_{60}^- aus der in Abbildung 31 gezeigten Serie. Zum Vergleich ist hier das mit der gleichen Methode von R.E. Smalleys Arbeitsgruppe aufgenommen Spektrum gezeigt.

Abgesehen von der inzwischen wesentlich verbesserten Auflösung sind die beiden Spektren identisch. Das obige Spektrum war damals der Beweis für die Fullerenstruktur des C_{60} und insbesondere konnte eine erste Schätzung von E_{gap} aus dem Spektrum gewonnen werden (1.5-2.0eV). In der Arbeit von H. Handschuh wurden bei niedrigerer Photonenenergie, und damit noch weiter verbesserter Energieauflösung, die in der Linie X verborgenen Vibrationsmoden entdeckt, und im Detail diskutiert [5, 40, 4]. Diese Linie entspricht dem Übergang von Grundzustand des Anions in den Grundzustand des neutralen C_{60} (siehe Abschnitt 3). Entsprechend sind die Linien bei höherer BE Übergänge in elektronisch angeregte Zustände des neutralen C_{60} . Deren Anregungsenergien, bezogen auf den neutralen Grundzustand, wurde bereits mit verschiedenen anderen Methoden, sowohl an freien C_{60} Clustern, als auch am kondensierten Festkörper untersucht [90, 9, 91, 92, 93]. In Anhang A findet sich eine kurze Darstellung der elektronischen und geometrischen Struktur von C_{60} . Einen Überblick der bekannten Zustände aus den verschie-

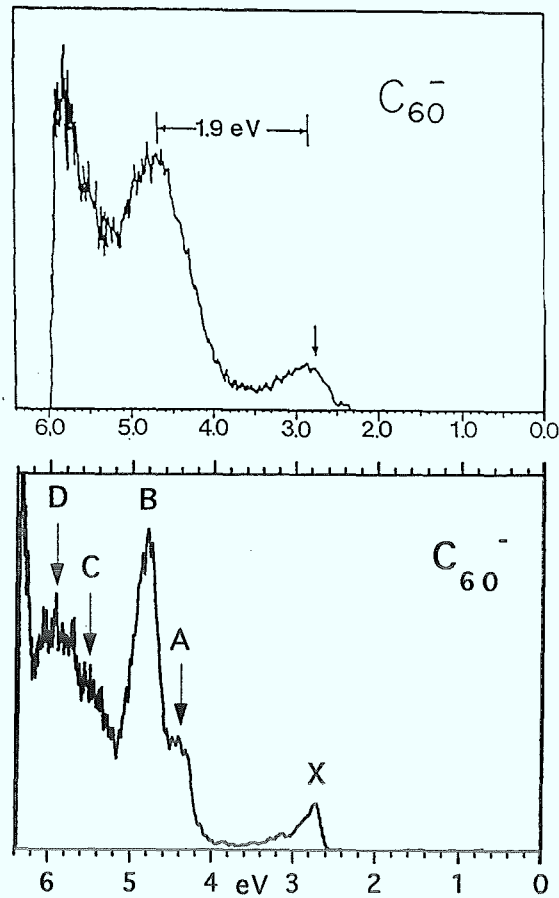


Abbildung 34: C_{60}^- Spektren im Vergleich: a) [36], b) diese Arbeit.

denen Messungen, im Vergleich zu den aus Abbildung 34 b) extrahierten Energien, gibt Tabelle 5. Die Linien C und D könnten von der Singulett-Triplett Aufspaltung des LUMO+1 stammen. Da ihre Trennung im PES jedoch recht schwierig, und Vergleichswerte nicht vorhanden sind, habe ich sie durch Schwerpunktbildung zusammengefaßt.

Die Literaturwerte aus Tabelle 5 bedürfen kurzer Erläuterung.: Einfache Absorptionsübergänge zwischen HOMO und LUMO sind aufgrund der Dipolauswahlregeln ($\Delta l = \pm 1$) verboten [94]. Der erste optisch erlaubte Übergang geht vom HOMO zum LUMO+1. Trotzdem gibt es *shakeup* Prozesse und Übergänge ($\Delta l = 0$) vibronisch angeregter Zustände die als S_0 (h_u Singulett) $\rightarrow S_1$ (t_{1u} Singulett) Übergänge interpretiert werden. Man findet so die Werte $1,9 \pm 0,5 \text{ eV}$ [9, 95] und $1,84 \text{ eV}$ [53].

Linie	Konfiguration		diese Arbeit	[90]	[9]	[91, 92]	[93]
X	h_u^{10}	S_0	0,0	0,0	0,0		0,0
A	$h_u^9 t_{1u}^1$	T_1	$1,58 \pm 0,05$	1,55			1,5
B	$h_u^9 t_{1u}^1$	S_1	$1,88 \pm 0,05$		1,9	setze=1,9	1,74
(C+D)/2	$h_u^9 t_{1g}^1$	$S_2 + T_2$	$3,3 \pm 0,2$			$3,3 \pm 0,1$	

Tabelle 5: Relative Energiewerte der aus Abbildung 34 b) interpretierten Übergänge im Vergleich mit Literaturdaten, T_1 steht für den ersten elektronisch angeregten Triplett-Zustand von neutralem C_{60} . Analog steht S_2 für den energetisch als zweitem erscheinenden Singulett-Zustand. Werte in eV.

EELS und HREELS Messungen führen für den $S_0 \rightarrow T_1$ (t_{1u} Triplett) Übergang zu einem Wert von 1,55eV [96, 90]. Beide Verfahren wurden an C_{60} in Festkörperform durchgeführt. Man erwartet daher für molekulares C_{60} gleiche oder etwas größere Werte.

Die in der vorletzten Kolumne zitierten Daten beinhalten $1,4 \pm 0,1$ eV für den $h_u^9 t_{1u}^1 \rightarrow h_u^9 t_{1g}^1$ Übergang [91, 92]. Der Wert für $h_u^9 t_{1u}^1$ in dieser Kolumne stellt somit eine Setzung von mir dar.

Wang et al. [93] hat Messungen an C_{60}^- in Methylzyklohexan vorgenommen, die den Triplettzustand bei 1,5eV detektierten und eine Singulett-Triplett Aufspaltung von 0,24eV ergaben.

Meine in Tabelle 5 dargestellten Resultate stehen offensichtlich in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten, welche allerdings alle von C_{60} in der Festkörperphase stammen. Daher ordne ich meinen Daten eine starke Aussagekraft für das ungestörte System zu.

Das Spektrum des C_{60}^- kann aber auch im Einteilchenbild interpretiert werden (siehe Abschnitt 3.1). Dabei wird jede Linie, genauer gesagt jedes Multiplett, der Emission aus einem besetzten Orbital zugeordnet. Im Anhang A findet sich eine Beschreibung der besetzten und unbesetzten Orbitale im C_{60} . Linie X kann der Emission aus dem im Anion einfach besetzten LUMO zugeordnet werden. Das Dublett A/B wird der Emission aus dem HOMO zugeordnet, während das zweite Maximum C die Emission aus dem HOMO-1 darstellt. Auch in diesem vereinfachten Modell der Photoemission entspricht der Abstand von Linie X zur Linie A unserem Egap.

Ein Vergleich der Intensitäten von A und B führt uns auf einen Widerspruch. Wenn es sich bei A um den Triplett-Zustand und B um den Singulett-Zustand handelt, müßte A deutlich intensiver als B sein. Das Gegenteil zeigt sich in Abbildung 34. Eine mögliche Erklärung ist in der Jahn-Teller Verzerrung des C_{60} zu finden. Das HOMO könnte beispielsweise nicht mehr 5fach entartet

sein, sondern aufgespalten. Linie A wäre dann z.B. dem Triplett Zustand des neuen HOMO zuzuordnen. Linie B könnte in diesem Bild die nächsttiefer gelegenen 6 Elektronen und das Singulett zu A beinhalten.

Unsere Auflösung gestattet es leider nicht die vorhandene Strukturierung von A und B tiefergehend zu interpretieren.

5.4.3 HOMO-LUMO Gap der Fullerene

Anhand des Beispiels wurde gezeigt, daß der Abstand der Linie bei niedrigster BE zur jeweiligen nächsten Linie bei höherer BE dem Egap entspricht. Eine Beschreibung, wie diese Energie aus jedem einzelnen Spektrum ermittelt wurde, befindet sich in Anhang C. Eine Diskussion der Existenz möglicher Isomere und deren Berücksichtigung bei der Bestimmung von Egap findet sich in Anhang D. Abbildung 35 zeigt die Größenabhängigkeit von Egap für $n = 30 - 60$ im Vergleich mit einer Rechnung von Yang et al. [87] (für $n = 30 - 50$). Es zeigt sich eine ganz ausgezeichnete Übereinstimmung, wobei die theoretischen Werte allerdings skaliert sind.

Ein Übersicht der experimentellen und theoretischen Werte, sowie der topologischen Resonanzenergie ist in Tabelle 6 aufgelistet.

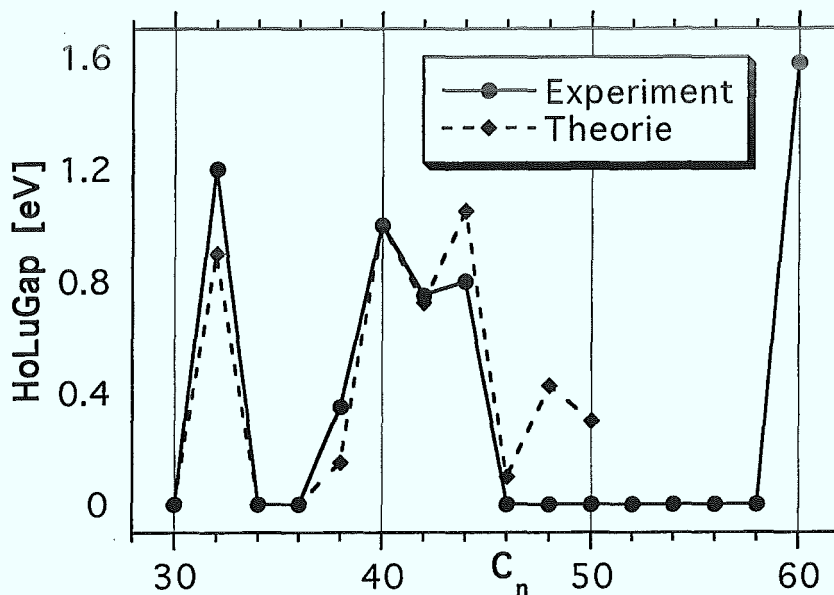


Abbildung 35: Experimentell gewonnenes HOMO-LUMO Gap im Vergleich mit theoretischen Resultaten aus [87]. Letztere sind dort in willkürlichen Einheiten (w.E.) angegeben und hier vergleichshalber mit dem Faktor 2,5 multipliziert als eV dargestellt.

Die in Kolumne 5 dieser Tabelle zeigt Resultate der HMO Rechnungen von Yang et al. [87] die bewußt auf der Basis der Geometrien von Balasubramanian [89] gewonnen wurden. Die Notation: *pseudo closed shell*, im Unterschied zu den bekannten *closed shell* und *open shell*, geht auf Fowler [97] zurück. Mit *pseudo closed shell* charakterisiert der Autor einen neutralen Cluster, welcher ein bindendes HOMO und bindendes LUMO hat, und über ein *kleines Band Gap* verfügt. Die wiedergegebenen Werte sind von mir graphisch

Fulleren	Reine P.Bind.	diese Arbeit HLG [eV]	Charakter [87]	HLG [w.E.] [87]	TRE / Atom [89]
20 (I_h)	30	-	o.s.	0	-55
24 (D_{6d})	24	-	o.s.	0	-49
26 (D_{3h})	21	-	p.c.s.	0,08	-43
28 (T_d)	18	-	o.s.	0	-44
30 (D_{5h})	20	0	o.s.	0	-29
32 (D_3)	15	1,2	p.c.s.	0,36	-4
34 (C_{3v})	15	0	o.s.	0	-5
36 (D_{6h})	12	0	o.s.	0	-13
38 (C_{3v})	12	0,35	p.c.s.	0,06	-6
38 (D_{3h})	18	-	o.s.	0	-9
40 (D_{5d})	10	1,0	p.c.s.	0,40	3
40 (C_{3v})	12	-	p.c.s.	0,06	-7
40 (T_d)	12	-	o.s.	0	-9
42 (D_3)	9	0,75	p.c.s.	0,29	4
44 (D_{3h})	9	0,80	p.c.s.	0,42	8
44 (T)	12	-	p.c.s.	0,42	2
46 (C_3)	9	0	p.c.s.	0,04	-1
48 (D_3)	9	0	p.c.s.	0,17	9
50 (D_{5h})	5	0	p.c.s.	0,12	14
60 (I_h)	0	1,58	c.s.	-	27
70 (D_{5h})	0	1,3	c.s.	-	-

Tabelle 6: Ausgewählte elektronische und geometrische Eigenschaften der Fullerene; Reine P.Bind= Reine Pentagon Bindungen [89]; HLG= HOMO-LUMO Gap; o.s.= open shell, p.c.s.= pseudo closed shell [87]; TRE= Topologische Resonanz Energie [89]

aus Orbitalniveau-Abbildungen von [87] gewonnen worden. Ebenfalls in die Tabelle aufgenommen wurde die Anzahl der Bindungen die nur von Pentagons gebildet werden (siehe Anhang B), und der Charakter der elektronischen Struktur des Clusters (*pseudo closed shell/open shell* [87]).

Tabelle 6 gibt somit einen Überblick über das Wechselspiel von elektronischer und geometrischer Struktur, welches letztlich die Stabilität eines Fulleren bestimmt.

Herausragend ist C_{60} als kleinstes Fulleren mit keinen direkt benachbarten Pentagons und daher einer sehr hohen TRE. Ebenso ist C_{60} elektronisch sehr stabil mit einer elektronisch abgeschlossenen Schale und einem sehr großen E_{gap} von 1,7eV. Die Tabelle zeigt auch, daß die kleinsten Fullerene sowohl geometrisch als auch elektronisch instabil sind. Der kleinste stabile Cluster ist C_{32} mit nur 15 Bindungen die ausschließlich von Pentagons geteilt werden. Ein weiteres Argument für die Stabilität von C_{32} ist das von uns experimentell ermittelte große HOMO-LUMO Gap (0,7eV), welches auch in der Theorie gefunden wird [98, 87].

C_{30} ist zwar auch ein Fulleren, verdankt seine Existenz aber vermutlich nur dem C_2 -Verlust eines hochenergetischen C_{32} . Jede weitere Störung, führt wahrscheinlich zu einer Zerstörung der Struktur, was auch durch das unnatürlich breite PES untermauert wird. Wie sich in Abschnitt 5.6 zeigen wird, kann die Situation bei endohedralen oder hydrierten Fulleren ganz anders sein. Eine Stabilisierung durch *Liganden* kann die Grenze des kleinsten stabilen Fulleren vermutlich nach unten verschieben.

Wie auch schon in den Massenspektren von Baranavski et al. dargestellt [99] (Kationen), zeigt der Cluster C_{44} auch bei uns eine besonders hohe Intensität. Mit Hilfe der hier präsentierten Photoelektronenspektren ist der erste experimentelle Beweis für die elektronische Bevorzugung dieses Clusters gebracht (siehe Abbildung 31). Die scharfen Strukturen und der signifikante, unterstrukturierte Vorpeak lassen diesen Cluster sehr stabil erscheinen. Trotz dieser Schärfe ist der Absolutbetrag eines HOMO-LUMO Gaps nicht deutlich größer als der von C_{42}^- und sogar kleiner als der von C_{40}^- (siehe Abbildung 35). Auch die TRE präferiert ihn gegenüber seinen Nachbarclustern, wenn auch nicht so stark wie bei C_{32} (siehe Abbildung 33).

Aus diesen Daten läßt sich schlußfolgern, daß die Gesamtenergie pro Atom bei C_{44} tiefer liegt als die seiner Nachbarn. Erst mit C_{32} und C_{50} gibt es die nächsten vergleichbaren Konkurrenten in der Energiehyperfläche.

Die EA [100], die BE/Atom [98] und auch die Betrachtung welches Fulleren im monosubstituierten Fall chirale Isomere aufweist [101] helfen nicht die Unterstrukturierung der Kohlenstoffclustermassenspektren im Bereich von C_{28} bis C_{58} zu analysieren. Auch sonst ist ihr Informationsgehalt nicht mit dem des HOMO-LUMO Gaps oder gar der in dieser Arbeit dargestellten PES zu vergleichen.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieses Abschnitts ist, daß das HOMO-LUMO Gap eine sehr gute Meßgröße zur Charakterisierung eines Fulleren ist, und überraschenderweise in sehr guter Übereinstimmung mit *simplen* Hückel-Molekular-Orbital Rechnungen (HMO) steht [87]. Dies bedeutet auch gleichzeitig, daß die von Balasubramanian et al. [89] gefundenen Grundzustandsgeometrien der Fullerene (Optimierung der TRE) sehr nahe an der Wirklichkeit liegen.

5.5 Das LaC_n^- System, $n = 2$ bis 9

Für ein besseres Verständnis der Bildungsmechanismen der dotierten Fullere (endo-/exohedral) ist das Wissen um die Struktur und Bindungsart der kleinen Mischcluster (MC_n mit $n = 1 - 10$) unerlässlich. Für diese Arbeit wurden La dotierten kleine Mischcluster untersucht, weil Lanthan eines der Elemente ist, welches dazu neigt endohedrale Fullerene zu bilden.

In Abbildung 36 ist ein Massenspektrum des relevanten Bereichs wiedergegeben. Dieses Spektrum stammt, wie auch die zu besprechenden Photoelektronenspektren, von Messungen an der PACIS-Apparatur (siehe Abschnitt 4.1), da mit dieser eine stärkere Intensität dieser Cluster erreichbar war. LaC_1 wurde als Anion nicht gefunden. LaC_n^- mit $n = 2 - 9$ konnten durch

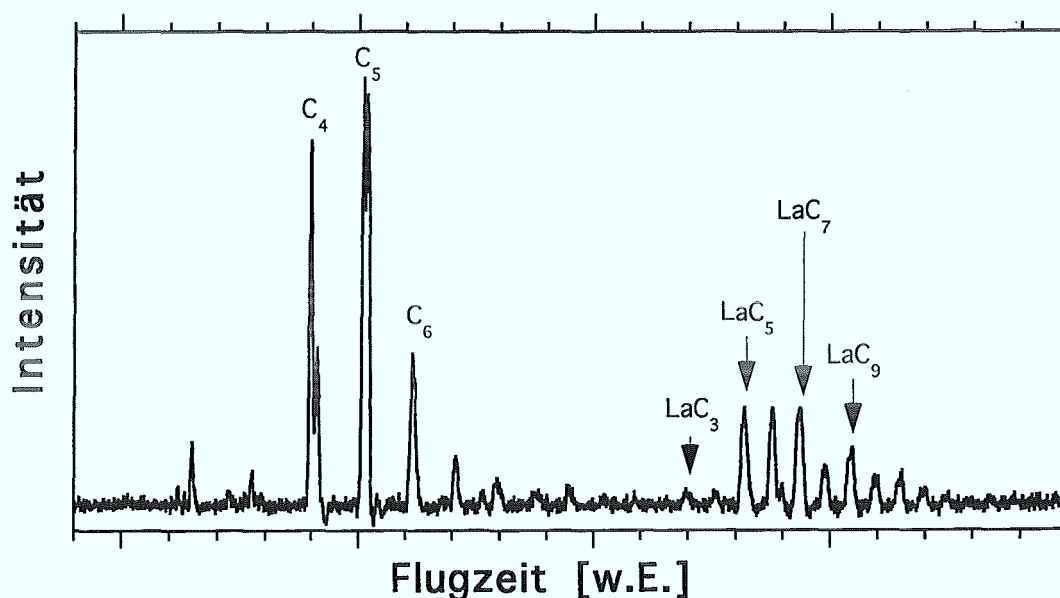


Abbildung 36: LaC -Mischstab Massenspektrum der PACIS-Apparatur. Neben den reinen Kohlenstoffclustern sind LaC_n^- mit $n = 2 - 9$ erkennbar.

Variation der Quellenbedingungen unterschiedlich intensiv gewonnen werden. Abbildung 36 stellt daher nur ein Beispiel verschiedener Massenspektren dar. Rechnungen zeigen, daß LaC_1 wohl kovalent gebunden ist, hingegen ab $n \geq 2$ eine überwiegend ionische Bindung vorliegt [102]. Vielleicht ist dieser Wechsel in der Bindungsart für das Ausbleiben von LaC_1^- im Massenspektrum verantwortlich.

In Abschnitt 5.1 sind Spektren der Cluster LaC_n^- mit $n = 2 - 9$ dargestellt. Die meisten dieser Cluster konnten mit drei Detachmentenergien (2,33eV,

3,49eV und 4,66eV) gemessen werden. Die Spektren bei 3,49eV sind die qualitativ Besten und daher Grundlage der weiteren Interpretation. Die anderen Spektren dienen als Vergleich.

Die Strukturen bei niedrigster BE in den Spektren von LaC_2^- bis LaC_4^- sind intensive, relativ schmale Maxima bei 1,3-1,4eV und weisen gut auflösbare Vibrationen auf (Linie A). Bei LaC_5^- trifft dies immer noch zu, allerdings erscheint eine weitere, intensitätsstärkere Linie (B) bei ca. 0,4eV höherer BE. Das Spektrum von LaC_6^- ähnelt dem von LaC_5^- . Hier ist leider nur noch in der intensitätsstärksten Linie (B) eine Vibration zu erkennen. Im Vergleich dazu ist bei LaC_7^- die größere Linie (B) zu höheren BE hin verschoben. Immer noch klar erkennbar ist eine flache Erhebung (A) bei 1,5eV. LaC_8^- ähnelt wieder LaC_7^- , allerdings ist aufgrund dessen niedriger Intensität im Massenspektrum die Qualität deutlich schlechter. Die hohe Struktur (B) ist an der selben Stelle verblieben, die flache Struktur (A) besitzt kein Maximum mehr. Das Spektrum von LaC_9^- hat eine starke Linie (B) bei hoher BE (3,4eV). Eine in Analogie zu den bisherigen Spektren erwartete Linie (A), bei niedrigerer BE tritt nicht auf, sondern nur breite schwache Emission, knapp oberhalb des Rauschens.

Das Photoelektronenspektrum von LaC_2^- weist eine Besonderheit auf (siehe Abbildung 16). Oberhalb der intensivsten Linie bei 1,4eV finden sich drei kleine, scharfe Strukturen. Diese sind vom Maximum der Hauptlinie 0,45eV, 0,85eV und 1,30eV entfernt. Mit 2,33eV Detachmentenergie findet sich für den gleichen Cluster, die erste dieser ungewöhnlichen Strukturen, definitiv nicht. Die beiden anderen befinden sich außerhalb des Meßbereichs. Bei 4,66eV sind alle drei Strukturen ebenfalls nicht vorhanden.

Das kleinste Schwingungsquant von C_2 im elektronischen Grundzustand liegt bei $1854,7\text{cm}^{-1}$ (230meV) [103]. Die Intensitätsverteilung der vier Linien von LaC_2^- und der Betrag des Abstandes von 400meV sprechen gegen eine Vibration als Ursache. Als Erklärung wären denkbar:

- o Zwei-Photonen-Prozesse
- o Der Detachmentvorgang eines Elektrons bei gleichzeitiger elektronischer Anregung eines Atoms.
- o Das PES von Fragmenten dieses Clusters

Ohne genauere, quantifizierbare Informationen über die Bindungsverhältnisse zwischen Lanthan und Kohlenstoff lassen sich hierzu aber z.Z. keine Aussagen treffen.

Die Gesamtheit der Spektren läßt sich wie folgt interpretieren:

Die erste im Spektrum auftretende Struktur (A) bei $1,5 \pm 0,1\text{eV}$ ist über alle Massen hinweg demselben topologischen Isomer zuzuordnen (Geometrie I). Ab LaC_5^- ist eine andere Struktur energetisch bevorzugt. Diese wird mit

der ausgeprägten Linie B bei höherer BE identifiziert (Geometrie II). Von $n = 5 - 8$ treten also zwei energetisch nahe beieinanderliegende Isomere im Spektrum auf. Für $n = 8$ hat Geometrie I nur noch wenige % der Häufigkeit von Geometrie II. Ein typischer Effekt beim Auftreten mehrerer Isomere in einem Photoelektronenspektrum ist die relative Intensitätsänderung zweier Linien zueinander mit einer Veränderung der Quelleneinstellungen. Genau dieser Effekt ist bei LaC_5^- beobachtbar (siehe Abbildung 37).

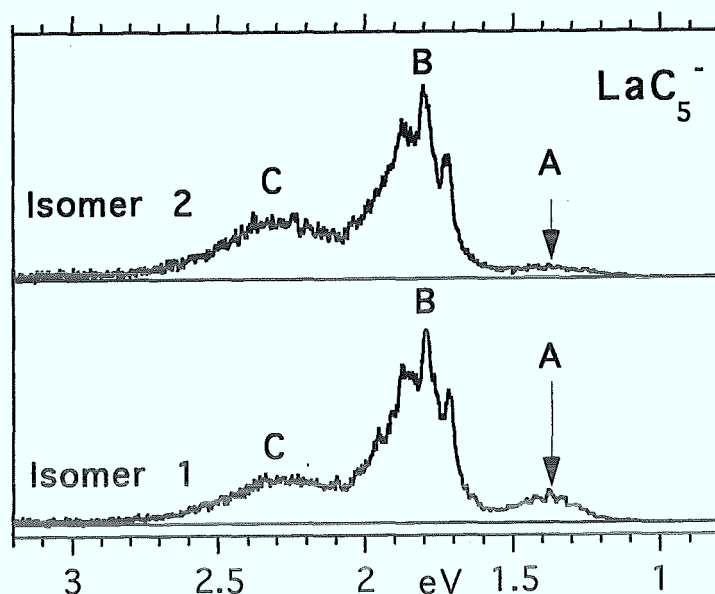
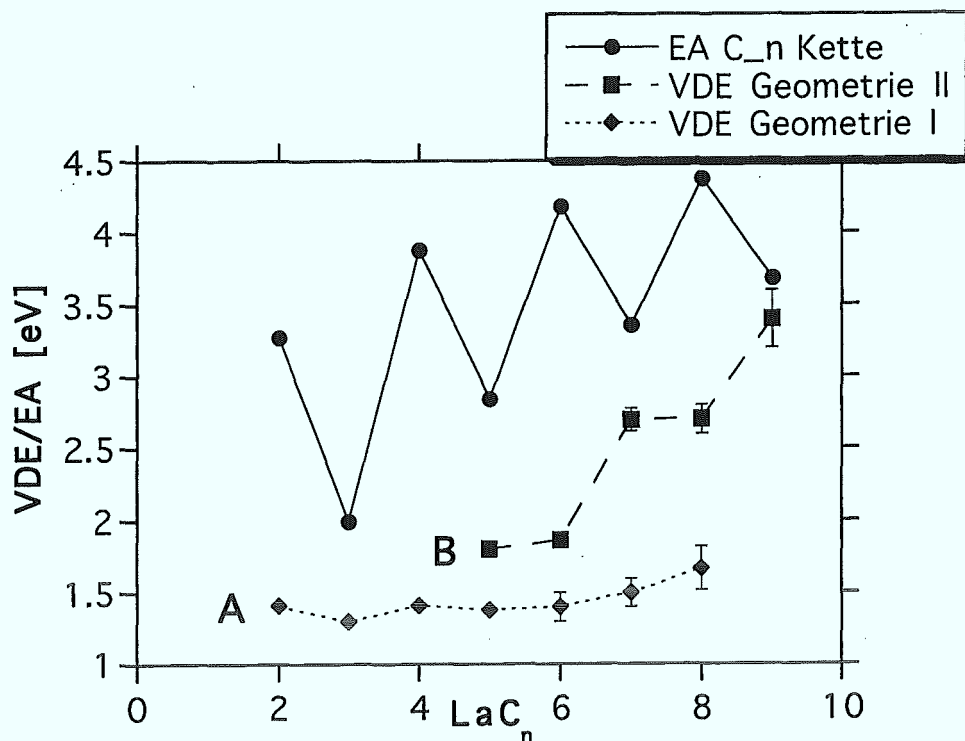


Abbildung 37: Photoelektronenspektren von LaC_5^- bei verschiedenen Quelleneinstellungen.

In Abbildung 38 ist die Vertikale Detachment Energie (VDE, siehe Abschnitt 3) dieser Cluster (Position der Linie A für Isomer I und Linie B für Isomer II) und die EA der *reinen* Kohlenstoffketten nebeneinander dargestellt.

Die EA kann nicht bestimmt werden, da eine eindeutige Zuordnung der Vibrationsübergänge nicht möglich ist. Bei LaC_8^- , Geometrie I, ermittelte ich die VDE durch Onset-Bestimmung der Linie A und der Addition der zu erwartenden halben Breite der Emission. Die zu erwartende Breite wurde durch einen Fit der Breiten der kleineren Cluster gewonnen ($\Rightarrow \text{VDE} = 1,67 \pm 0,15 \text{ eV}$).

Die obersten Datenpunkte zeigen die in Abschnitt 5.2 besprochene gerade/ungerade Alternierung der EA der kleinen Kohlenstoffcluster in Kettenstruktur. Darunter sind die VDE-Werte von LaC_n^- aufgetragen, welche keine solche Alternierung mehr zeigen. Die Werte von Isomer I zeigen ein



Abbildungung 38: Von oben nach unten: EA der reinen Kohlenstoffcluster (lineare Kette [67]), VDE von LaC_n^- (Geometrie II), VDE von LaC_n^- (Geometrie I)

gleichförmiges Verhalten, mit einer geringen Steigung zwischen $n = 6 - 8$. Isomer II hingegen liegt mit der VDE immer oberhalb von Isomer I und zeigt einen starken Anstieg von $n = 6$ zu $n = 7$ und von $n = 8$ zu $n = 9$.

Auch die Vibrationen folgen der von mir vorgeschlagenen Einteilung in verschiedene Geometrien (siehe Abbildung 39). Insbesondere die gute Übereinstimmung mit den Resultaten der Theorie unterstützt die im nächsten Absatz erläuterte Zuordnung der Geometrien.

Aktuelle Rechnungen von Ayuela et al. [102] zeigen für die neutralen LaC_n , mit $n = 2 - 6$ folgendes Bild: Das Grundzustandsisomer gehört von $n = 2 - 6$ derselben Geometriegruppe an. Hierbei sind die Kohlenstoffatome mit Doppelbindungen aneinander gebunden und sie bilden einen Bogen, in dessen Zentrum sich das La-Atom befindet (siehe Abbildung 40). Das energetisch nächsthöher gelegene Isomer ist durchgängig die lineare Kette mit Lanthan an einem Ende.

In Tabelle 7 ist der energetische Abstand beider Geometrien wiedergegeben. Hierbei ist zu beachten, daß es sich um den energetischen Abstand der neutralen Cluster handelt.

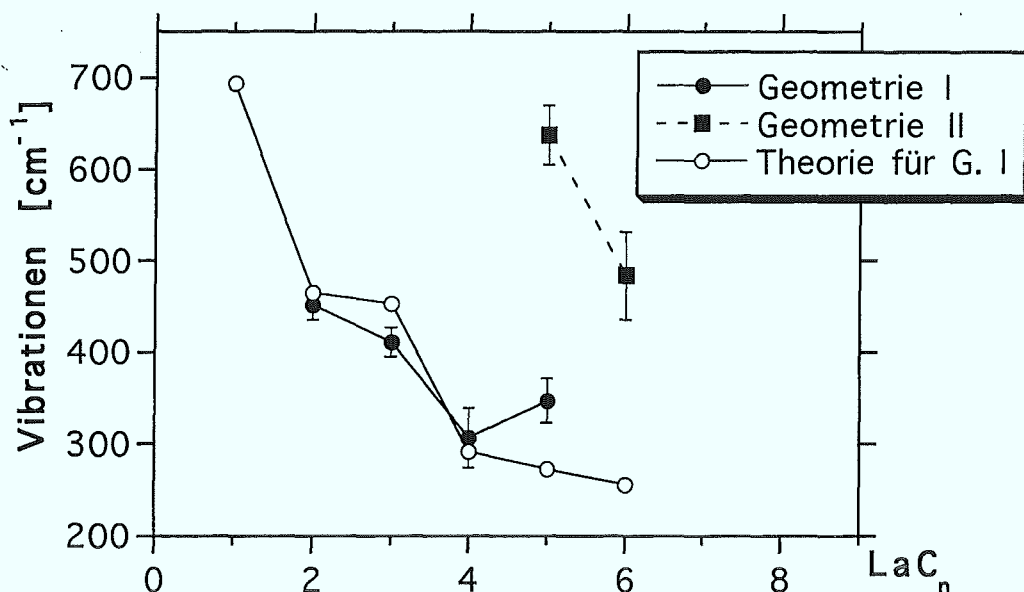


Abbildung 39: Vibrationsfrequenzen von LaC_n . Verbunden sind Datenpunkte die gleicher Geometrie zugeordnet werden. Der Kreis entspricht theoretischen Resultaten für Geometrie I [102].

Deutliche Vibrationsfrequenzen in den Photoelektronenspektren weisen auf

LaC_n	Geometrie	
	I [eV]	II [eV]
2	0	0,7
3	0	1,4
4	0	1,6
5	0	2,0
6	0	1,3

Tabelle 7: Relative Energie der beiden energetisch niedrigsten Geometrien der neutralen Cluster LaC_n , $n = 2 - 6$ [102].

einen relevanten Geometrieunterschied zwischen dem Anion und dem Neutralteilchen hin. Hierbei meine ich allerdings nur Unterschiede innerhalb einer topologischen Gruppe. Eine sehr starke Geometrieänderung, wie sie es Umwandlung eines Isomers ist, entspricht einem breiten unstrukturierten Maximum im Photoelektronenspektren [104].

Im Anion geht die zusätzliche negative Ladung zu 60-70% auf das La-Atom über [102]. Dadurch wird der Cluster insgesamt destabilisiert. Bei zwei ver-

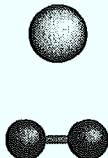
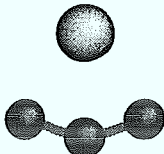
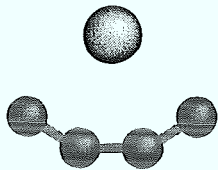
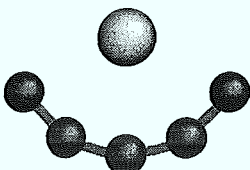
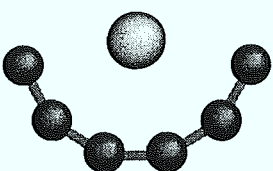
LaC_n	Geometrie I	Geometrie II
$n = 2$		
$n = 3$		
$n = 4$		
$n = 5$		
$n = 6$		

Abbildung 40: Geometrien der neutralen LaC_n Cluster nach [102]. Geometrie I wird durchgängig als das energetisch tieferliegende Isomer berechnet. La ist in beiden Geometrien zwischen ein- und zweifach positiv geladen. Bei Geometrie I ist die negative Ladung gleichmäßig auf beide Enden des Kohlenstoffbogens, verteilt. Bei Geometrie II ist die negative Ladung hauptsächlich am vom Lanthan entfernteren Ende der Kette lokalisiert.

schiedenen Isomeren muß man auch von zwei verschiedenen *Stärken* der Destabilisierung ausgehen. Ist die Destabilisierung in der linearen Kette geringer als in der Bogen-Geometrie, so ist der energetische Abstand zwischen beiden Geometriegruppen im Anion kleiner.

In Tabelle 7 sind die Energiedifferenzen der Linien A und B (Isomer I und II) dargestellt. Wäre (im Anion) immer eine Geometrie gegenüber der anderen energetisch bevorzugt, so würde man einen gleichförmigen Verlauf erwarten. Die Tabellenwerte hingegen zeigen eine Abnahme der Energiedifferenz von $n = 5$ zu $n = 6$. Stellt dies wirklich eine Trendwende dar, so könnte damit die im Experiment gefundene Änderung der Bevorzugung einer Geometriegruppe auch theoretisch erklärt werden. Rechnungen zu LaC_7^- und LaC_7 finden gerade statt [102].

Die hier dargestellten Resultate passen durchaus zu bisherigen theoretischen Voraussagen [102]. Die EA von Isomer I zeigt ein gleichförmiges Verhalten (siehe Abbildung 41). Sowohl im Experiment als auch in der Theorie wird keine gerade/ungerade Alternierung festgestellt. Die absoluten Werte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit ebenfalls überein. Die aus dem Experiment gewonnene VDE wird vermutlich um einen Wert in der Größenordnung des Abstandes der beiden Linienverläufe von der wahren EA abweichen. Die sehr geringe Steigung der VDE deutet daraufhin, daß das oberste spektroskopierte Orbital überwiegend La-Charakter hat. Weitere Rechnungen hierzu sind geplant [102].

Erste Rechnungen für LaC_4 (Anion und Neutralteilchen) zeigen für Isomer II eine gegenüber Isomer I um 1 eV erhöhte VDE [105], was ebenfalls unserem Trend entspricht.

Die einzigen veröffentlichten Rechnungen zu kleinen Metall-Kohlenstoff Clustern finden sich bei Balasubramanian et al. [106]. Er findet für Yttrium ein sehr ähnliches Bild wie wir jetzt für Lanthan.

Für YC_n mit $n = 2 - 5$ bevorzugt das Y-Atom eine mehrfach gebundenen Position. Hieraus resultieren Strukturen wie ein Fächer oder eine Pyramide, an deren Spitze sich eine Y-Atom befindet (*Multibond-Geometrie*). Ab $n = 6$ prognostiziert er die lineare Kette mit Y als *Endatom* als das energetisch tiefstliegendste Isomer. Genau wie bei Lanthan zeigen die Rechnungen, daß die C=C Bindung sehr günstig für das System ist. Daher werden in beiden Fällen keine stabilen Geometrien gefunden, bei denen das Fremdatom in die Kette integriert ist [102, 106].

Es gibt Ionenmobilitätsmessungen zu LaC_n^+ von Jarrold et al. [31, 32, 33, 34] (siehe Abschnitt 2). Er findet für $n = 2 - 8$ nur ein Isomer, einen Kohlenstoffring in dem La als ein Ringsegment aufgenommen ist (Ring Ia). Von $n = 9 - 19$ treten gleichzeitig zwei Isomere auf. Es soll sich hierbei um den

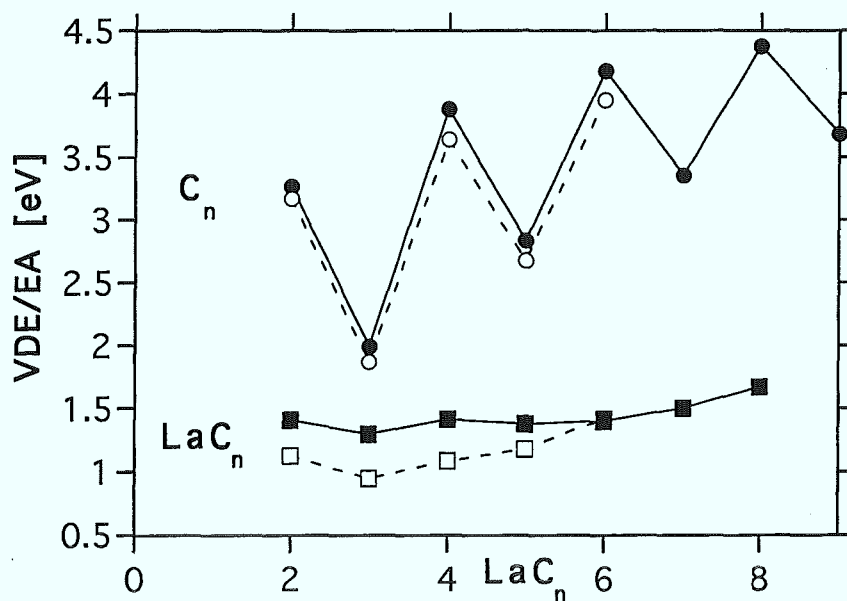


Abbildung 41: Werte für die reine Kohlenstoffkette und für LaC_n (Geometrie I) im Vergleich. Voller Kreis: Experiment [67], volles Quadrat: diese Arbeit, leere Symbole entsprechen Resultaten der Theorie [102].

eben beschriebenen dotierten Ring und einen reinen Kohlenstoffring, in dessen Mitte sich das La -Atom befindet (Ring Ib), handeln.

In Abbildung 3 ist ein Linienvorlauf der Ring Ia Geometrie eingezeichnet, wobei die Meßwerte mit $n \leq 4$ klar von diesem Verlauf abweichen. Hieraus muß man auf eine abweichende Geometrie schließen. Insgesamt möchte ich aber diese Messungen in unserem Clustergrößenbereich nicht überbewerten. Bei sehr kleinen Clustern können auch nur sehr geringe geometrische Unterschiede und somit nur geringe Mobilitätsdifferenzen gefunden werden.

Die hier gezeigten Photoelektronenspektren bestätigen weitestgehend die theoretischen Vorhersagen der Fächer-Geometrie (siehe Abbildung 40, linke Spalte) der kleinsten LaC_n^- -Cluster [102]. Die Spektren zeigen darüber hinaus einen Übergang zur Ketten-Geometrie (siehe Abbildung 40, rechte Spalte) für die etwas größeren LaC_n^- -Cluster mit $n > 4$. Diese Interpretation wird durch die Größenabhängigkeit der VDEs der beiden Isomertypen im Vergleich zur Theorie unterstützt [105]. Ebenso stimmt der Umstand der Geometrieänderung qualitativ mit Ionenmobilitätsmessungen überein [34]. Eine Zuordnung der beiden Isomertypen ist jedoch ohne entsprechende Rechnungen nicht zweifelsfrei möglich.

Inzwischen gibt es auch erste Messungen mit Gd und Ca als Dotieratom in

diesem Größenbereich. Gadolinium verhält sich, wie aus dessen elektronischer Struktur zu erwarten, analog zu Lanthan.

Es treten Mischcluster GdC_n^- mit $n = 2 - 10$ auf. Diese zeigen ebenfalls signifikante Vibrationsstrukturen. Bei Calcium hingegen zeigt sich ein anderes Bild. CaC_n^- Cluster treten erst ab $n = 8$ auf. Diese sind, im Vergleich zu den reinen Kohlenstoffclustern, außerdem deutlich intensitätsschwächer. Ebenso zeigen sie keine hervorstechende Strukturierung im PES. Dies alles deutet darauf hin, daß für La und Gd ein anderer Bindungsmechanismus vorliegt als für Ca. Rechnungen zu den kleinen La-Kohlenstoffketten gehen von einem Ladungstransfer zwischen 1-2 Elektronen vom La zur Kette aus [102]. Vermutlich ist dies bei CaC_n anders.

Der Bindungsmechanismus der kleinen dotierten Cluster ist sicherlich mit dem Bildungsmechanismus der großen/endohedralen Kohlenstoffcluster korreliert. Somit können diese und weitere Ergebnisse bestimmt auch im aktuellen Forschungsbereich der endohedralen Fullerene von Nutzen sein.

5.6 Dotierte Fullerene

Im folgenden Kapitel werden die Massen- und Photoelektronenspektren der mit einem Metallatom dotierten Fullerene präsentiert und diskutiert. Eine Beschreibung der hier benutzten Methode zur Erzeugung dieser Cluster findet sich in Abschnitt 4.1. Die Daten werden dann zunächst unter dem Aspekt betrachtet, inwieweit die erzeugten Fullerene endohedral oder exohedral dotiert sind. Die Photoelektronenspektren geben Aufschluß über die Änderung der elektronischen Struktur des Fullerenes durch die Dotierung (Ladungstransfer). Im letzten Teil der Diskussion wird ein Modell vorgestellt, welches diese Änderung bei verschiedenen Fullerenengößen systematisch beschreiben soll.

5.6.1 Massenspektren

Abbildung 42 zeigt die Massenspektren der dotierten und reinen Kohlenstoffcluster bei Optimierung der Quelle auf Fullerene. Diese lassen sich wie folgt beschreiben:

Von C_{10}^- bis C_{22}^- hat die Einhüllende eine relativ hohe Intensität. Die Unterstrukturierung ist immer gleich und es zeigt sich ein Abstand von einem Kohlenstoffatom zwischen den Linien [5]. Von C_{23}^- bis C_{29}^- ist die Intensität sehr gering. Ab C_{30}^- zeigen sich beim reinen Kohlenstoff Linien mit einem Abstand von C_2 (siehe auch Abbildung 8). Die Massen C_{44}^- , C_{50}^- und C_{60}^- sind hier besonders intensiv. Massenspektren der *Misch-Stäbe* stellen in diesem Bereich eine Überlagerung aus C_{2n}^- und MC_{2n}^- dar.

Für $M = La, Ce$ und Y sind die Massenspektren durch MC_{2n}^- dominiert. Oberhalb eines jeden Spektrums ist die erwartete Linienposition der wichtigsten Mischcluster eingezeichnet. Bei GdC_n^- sind nur $n = 44$ und 50 direkt erkennbar. CaC_{60}^- ist daran zu erkennen, daß diese Linie höher ist als die von C_{62}^- und C_{66}^- . CaC_{50}^- ist nur als starke linke Flanke von C_{54}^- zu identifizieren. Weitere Optimierungsversuche der CaC_n^- Massenspektren (nicht dargestellt), zeigten die Reproduzierbarkeit dieses Spektrums. Eine bessere Separation der relevanten Linien, ist aber ohne Änderungen an der Apparatur (Massenauflösung, siehe Abschnitt 4.1), nicht möglich.

Mit dem uns ebenfalls zur Verfügung gestellten *ScC_n Misch-Stab* waren nur Spektren zu erzielen die reinen Kohlenstoffspektren entsprachen. Es ist bekannt, daß die Ausbeute beim Erzeugen von $M@C_{82}$, von La zu Y zu Sc insgesamt um den Faktor 10 abnimmt [53]. Eine Erklärung für das vollständige Ausbleiben von diesen Mischclustern steht aber noch aus. Zusätzlich wurden noch Messungen an einem LaC-Stab mit 1:50 und einem CaC-Stab mit 1:330 durchgeführt. Es ergaben sich absolut identische Massenspektren (im

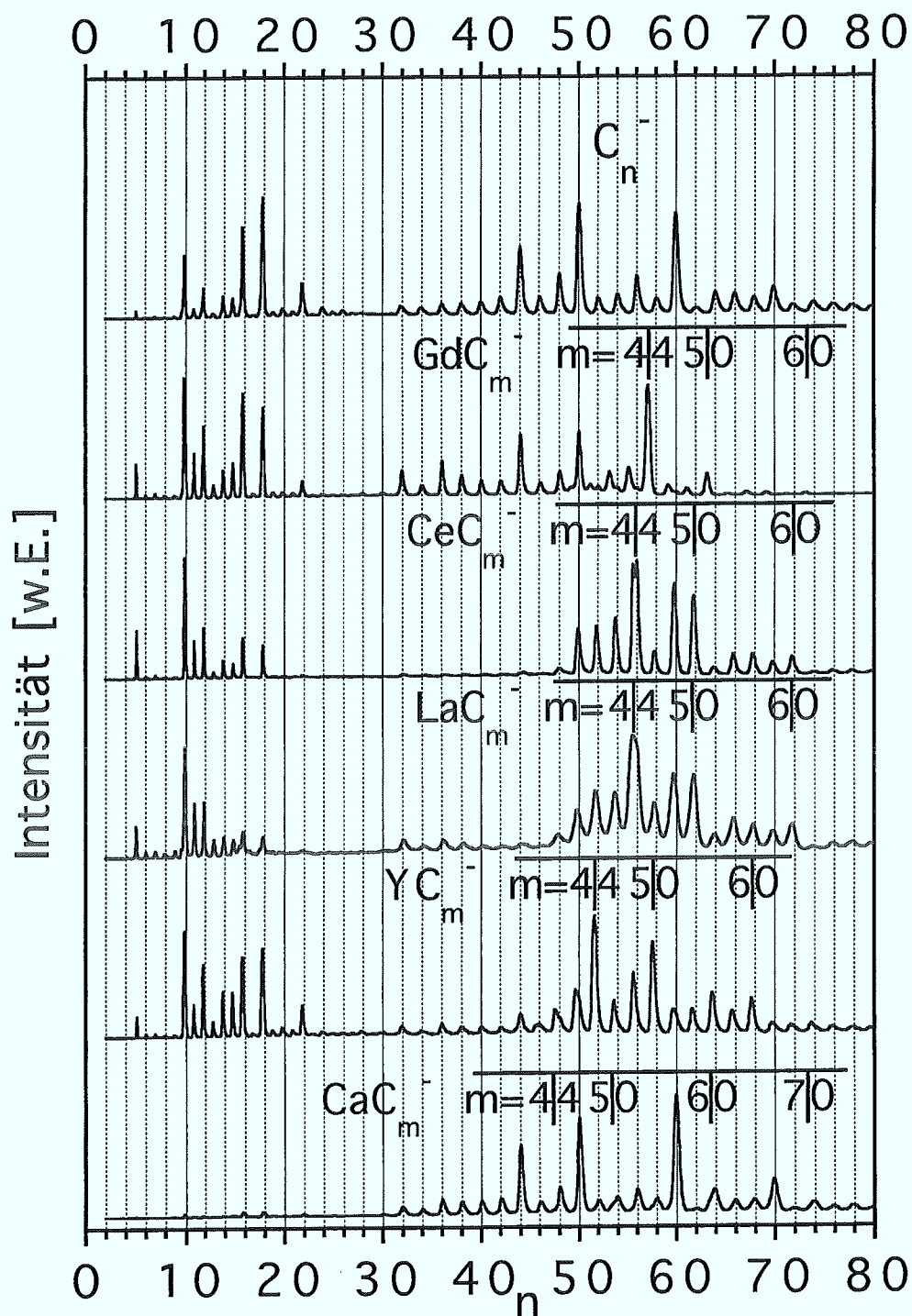


Abbildung 42: Massenspektren von reinem Kohlenstoff und der untersuchten Misch-Stäbe. In allen Spektren ist die besondere Höhe von $M@C_{2n}^-$ mit $2n = 44, 50, 60$ erkennbar. Eine Ausnahme stellt Calcium dar, siehe Text.

Vergleich zu 1:130), sodaß diese Stäbe im weiteren nicht verwendet wurden. Mit unserer Methode können wir also Messungen an *La*, *Ce*, *Gd* und *Y* als Dotieratom in Fullerenen durchführen, wobei ich zu zeigen beabsichtige, daß es sich um endohedrale Fullerene handelt. Sc-Mischcluster waren nicht zu gewinnen. Calcium zeigte eine geringe Neigung Mischcluster zu bilden. Über diese Spezies ($M@C_n$ mit $n \leq 82$) sind bisher kaum Daten verfügbar.

5.6.2 Kleinstes Metallofulleren

Falls die erzeugten dotierten Fullerene als endohedrale Spezies vorliegen, muß es eine kleinste Größe des Kohlenstoffclusters geben, unter der das Metallatom nicht mehr in den Käfig paßt. Diese Größen wurden für einige Metallatome bereits in anderen Experimenten bestimmt (siehe unten). Eine Übersicht zu diesen Resultaten findet sich in [53]. Falls in unseren Massenspektren (Abbildung 42 - 44) ähnliche kleinste Fullerene auftreten, ist dies als ein Argument zu betrachten, daß die in dieser Arbeit untersuchten Cluster endohedral vorliegen.

Das jeweils kleinste erzeugbare Metallofulleren habe ich durch die Auswertung zusätzlicher, verschiedener Massenspektren gewonnen. Hierbei sind Quellenparameter gewählt worden, bei denen die Gesamtintensität etwas geringer, aber dafür die kleinen Fullerene intensiver sind. Lokale Modulationen der Intensität bleiben dabei erhalten. In Abbildung 43 ist das zugehörige Spektrum für LaC_n^- dargestellt. Die Zuordnung von folgenden Massenlinien wurde mit Hilfe der Photoelektronenspektren eindeutig verifiziert: C_{32}^- , C_{36}^- , C_{38}^- , LaC_{40}^- , LaC_{44}^- , LaC_{50}^- und LaC_{60}^- . Aus dem Intensitätsverlauf der reinen und dotierten Fullerene schließe ich, daß LaC_{36}^- der kleinste Mischcluster der Fullerene ist. In diesem Massenspektrum ist auch ein Teil der kleinen Mischcluster (mit $n = 4 - 9$, siehe Abschnitt 5.5) erkennbar.

Bei Gadolinium war eine gleichartige, sogar etwas einfachere Analyse möglich, da 1 Gd-Atom im Gewicht 13,1 Kohlenstoffatomen entspricht (siehe Abbildung 44). Das kleinste Metallofulleren ist hier auch GdC_{36}^- .

Bei Cer und Yttrium ist eine weitergehende, seriöse Interpretation der Massenspektren nicht möglich. CeC_{44}^- und YC_{44}^- sind aber klar als solche auch im PES erkennbar (siehe Abbildung 45) und geben somit eine obere Grenze für das Minimum.

Das PES von CaC_{60}^- konnte durch den Vergleich mit der Literatur [37] klar verifiziert werden. Das an fast der gleichen Position auftretende C_{64}^- hat nur einen strukturlosen Anstieg im PES und wird im weiteren vernachlässigt. Bei CaC_{50}^- war die Gewinnung eines PES leider nicht möglich. Eine Übersicht der kleinsten eindeutig identifizierten Metallofullerene findet sich in Tabelle 8.

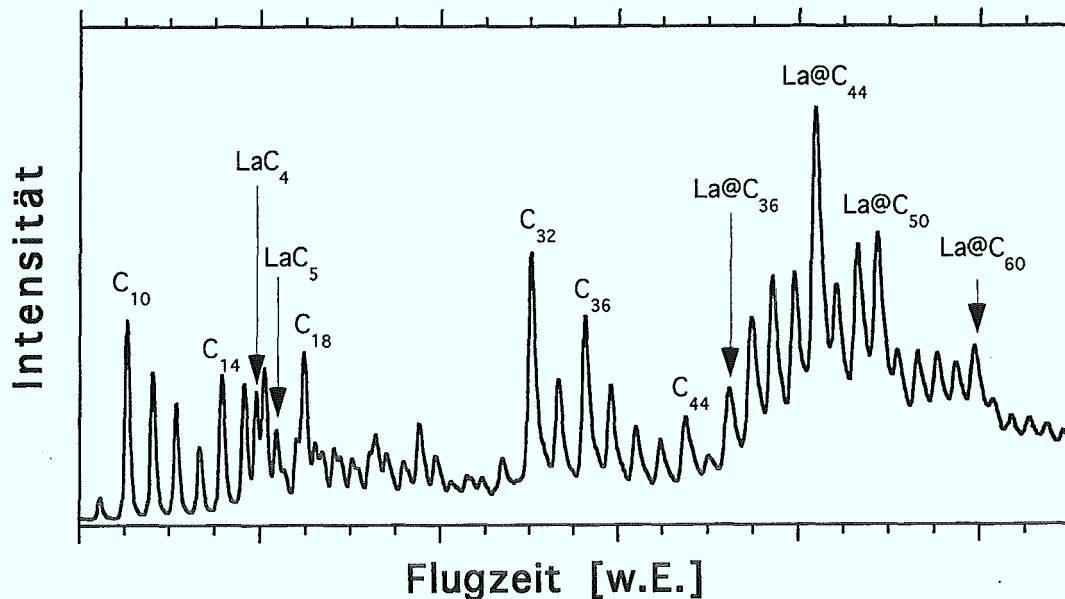


Abbildung 43: Massenspektrum von LaC_n^- ; Quellenparameter sind für kleinere Fullerene optimiert.

Smalley et al. veröffentlichte 1991 Resultate von *shrink wrapping* Experimenten an LaC_n . Hierbei speicherte er $La@C_{60}^+$ Ionen in einer Fourier Transformations Ionen Zyklotron Resonanz Apparatur (FTICR Apparatur) [107, 42]. Die Cluster zeigten sich bei Reaktionsversuchen mit Sauerstoff und Ammoniak genauso unreaktiv wie vorher C_{60}^+ , woraus auf den endohedralen Charakter der dotierten Fullerene geschlossen wurde. Setzt man $La@C_{60}^+$ einem hohen Photonenfluß aus (4,025eV), so wird sukzessiv C_2 abgespalten. Dadurch wird das im Inneren befindliche Atom von einer immer kleiner werdenden Hülle umgeben (*shrink wrapping*). Bei reinem Kohlenstoff ist C_{32} das kleinste mit dieser Methode erreichbare Fulleren (siehe Abschnitt 5.4.1) [108]. In [42] schreibt Smalley: "Bei Lanthan war es unter Schwierigkeiten möglich $La@C_{44}^+$ zu gewinnen, und es war unmöglich $La@C_{36}^+$ zu unterschreiten". Gemeinsam mit den kleinsten Metallofullerenen für Kalium ($K@C_{44}^+$) und Cäsium ($Cs@C_{48}^+$), folgerte Smalley damals aus diesen Resultaten die endohedrale Natur dieser dotierten Kohlenstoffcluster [42].

Bei den letzteren von mir für Lanthan und Gadolinium vorgestellten Massenspektren (siehe Abbildung 43 und Abbildung 44) findet vermutlich aufgrund der in der Annealingstufe zugeführten Energie ebenfalls ein solcher

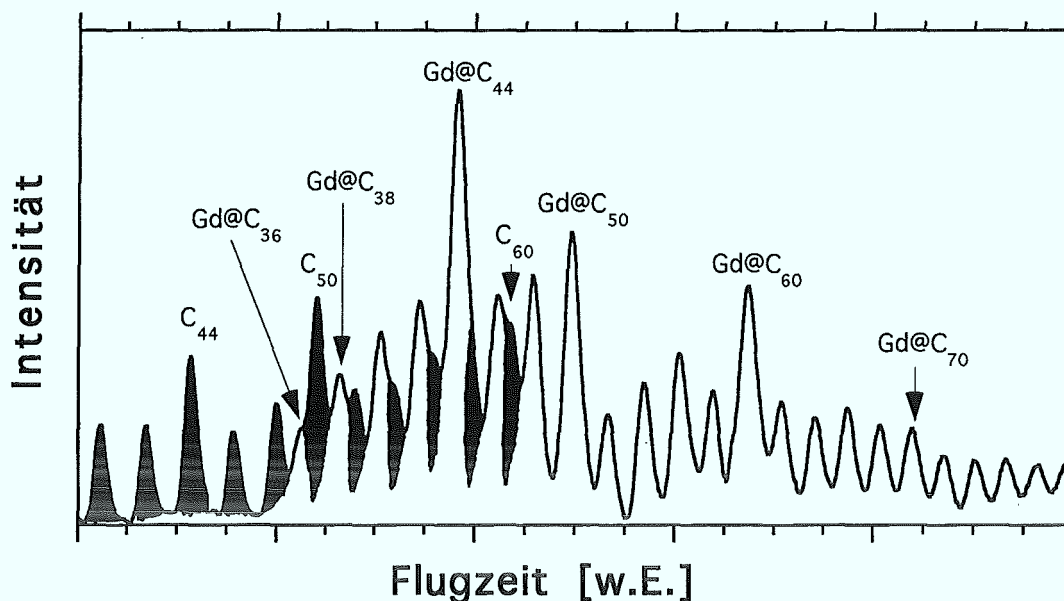


Abbildung 44: Ausschnitt eines Massenspektrums von GdC_n^- ; Quellenparameter sind für kleinere Fullerene optimiert. Die den reinen Fullerenen zugeordneten Intensitäten sind schraffiert.

C_2 -Verlusteffekt statt. Eine Modellvorstellung des Prozesses in unserer Clusterquelle findet sich in [5]. Diesen C_2 -Verlustprozeß vorausgesetzt ist eine Vergleichbarkeit unserer Daten mit *shrink wrapping* Resultaten legitim.

In Abschnitt 2 (siehe Abbildung 3) wurden Ionenmobilitätsmessungen von Jarrold et. al. an LaC_n^+ vorgestellt [34]. Bei diesen tritt im Bereich von $n = 29 - 48$ keine C_2 Progression auf (d.h. es existiert LaC_{29}^+ , LaC_{30}^+ , LaC_{31}^+ usw.). Aus der Abweichung von den bekannten Werten der Ionenmobilität für reine Fullerene [24, 30] schließt er für einige Cluster auf eine nicht endohedrale Struktur (= exohedral oder *networked*). LaC_{36}^+ ist das kleinste System, welches nur in der Progression der rein Endohedralen auftritt. LaC_{34}^+ tritt sowohl in der endohedralen, wie auch in der nicht endohedralen Progression auf. $n = 29 - 33$ existieren nur in nicht endohedraler Form. Da diese Massen in meinem Spektrum nicht auftreten, bestärkt dies die These, daß die von mir gemessenen Metallofullerene rein endohedralen Charakter haben.

Kleinstes dotiertes Fulleren	
Diese Arbeit	Literatur
$La@C_{36}^-$	$La@C_{36(34)}^+$ [42, 34]
$\leq Ce@C_{44}^-$	$Ce@C_{82}^+$ [109]
$Gd@C_{36}^-$	$Gd@C_{60}$ [110]
$\leq Y@C_{44}^-$	$Y@C_{60}^+$ [49]
$Ca@C_{50}^-$	$Ca@C_{60}^-$ [38]

Tabelle 8: Bestimmung der kleinsten Metallofullerene aus Massen- und Photoelektronenspektren.

Der kleinste $La@C_n$ Cluster aus meiner Arbeit ist $La@C_{36}^-$ (siehe Abbildung 43), was sehr gut mit den Ergebnissen von Smalley übereinstimmt [42]. Jarrold findet für $La@C_{34}^+$ noch ein endohedrales Isomer, wobei aus seinen Daten aber keine Aussagen über die relativen Intensitäten gewonnen werden können. Falls dieses Isomer des $La@C_{34}^+$ eine relativ geringe Häufigkeit hat, wäre dies eine Erklärung dafür, daß es in unseren Massenspektren (siehe Abbildung 43) neben den intensiven Linien der reinen C_n -Cluster nicht erkennbar ist. Für andere der hier untersuchten Metallofullerene existieren keine vergleichbaren Messungen der Mindestgröße. Aber die Übereinstimmung der Minimalgrößen für $La@C_n$ gibt einen starken Hinweis, daß die hier erzeugten dotierten Kohlenstoffcluster als endohedrale Spezies vorliegen.

5.6.3 Photoelektronenspektren

Im folgenden werden die Photoelektronenspektren der dotierten Fullere-ne im Detail diskutiert. Da in den meisten Fällen keine Rechnungen zum Vergleich vorliegen, basiert die Diskussion auf einem qualitativen Vergleich der Spektren der dotierten Fullerene mit denen der reinen Fullerne. Die Änderung der Spektren in Abhängigkeit von der Art des Metallatoms (La, Ce, Gd, Y, Ca) gibt auch einigen Aufschluß über die elektronische Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Fulleren. Daten für einen solchen Vergleich liegen für die stabilsten Fullerene C_n mit $n = 44, 50$ und 60 vor. Insbesondere für C_{60} weist die Liniengruppe, die im Fall des reinen C_{60} der Emission aus dem LUMO zugeordnet wird, erhebliche Änderungen für die dotierten Spezies auf. Die "LUMO"-Emission verschiebt sich (= Änderung der Elektronenaffinität), die relative Intensität wächst (=Ladungstransfer von Metallatom ins LUMO-des C_{60}) und die Liniengruppe zeigt eine zusätzliche Aufspaltung (=Multipllettstruktur).

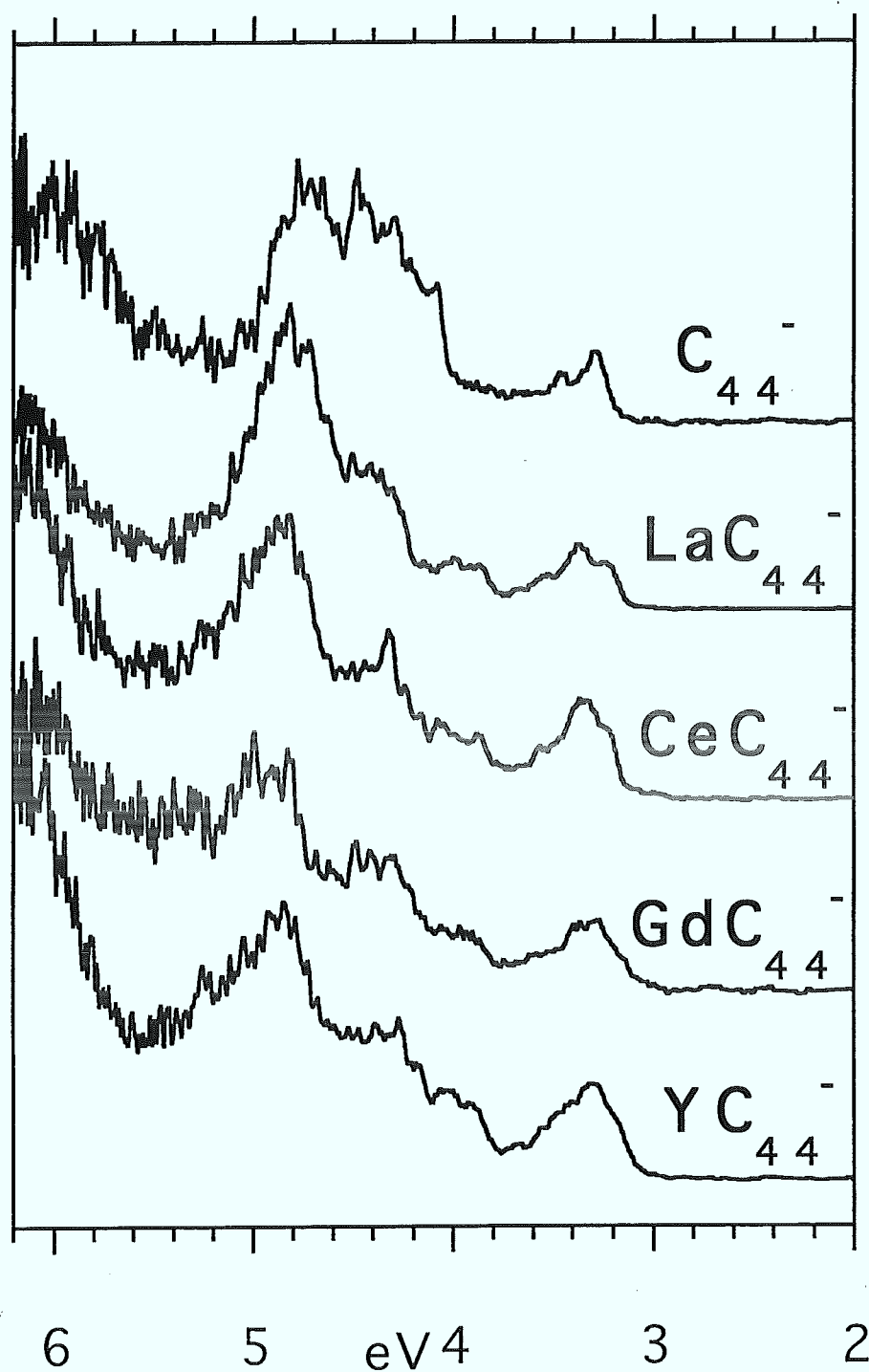


Abbildung 45: Photoelektronenspektren von C_{44}^- im Vergleich mit den jeweiligen dotierten Fullerenen.

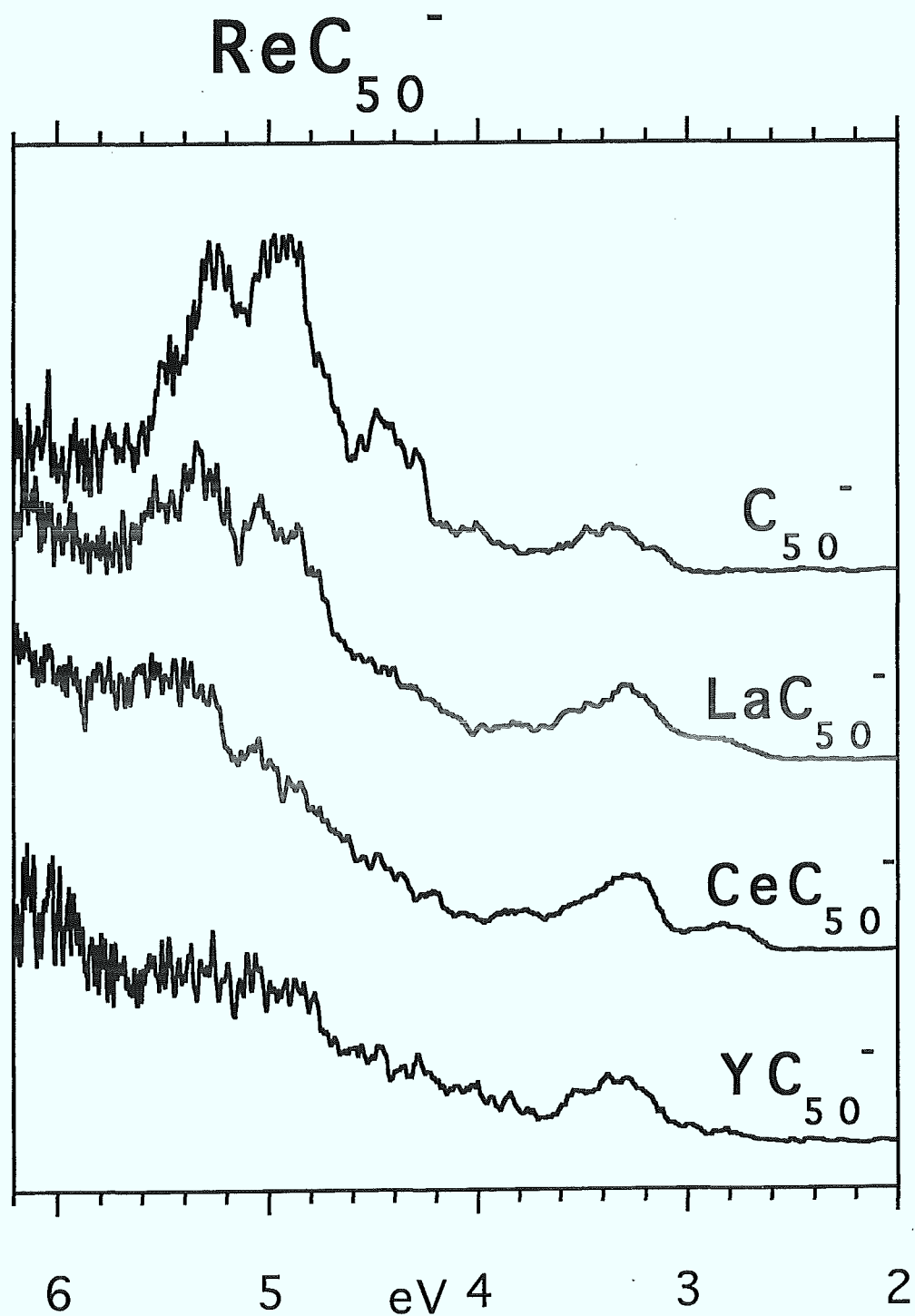


Abbildung 46: Photoelektronenspektren von C_{50}^- im Vergleich mit den jeweiligen dotierten Fullerenen.

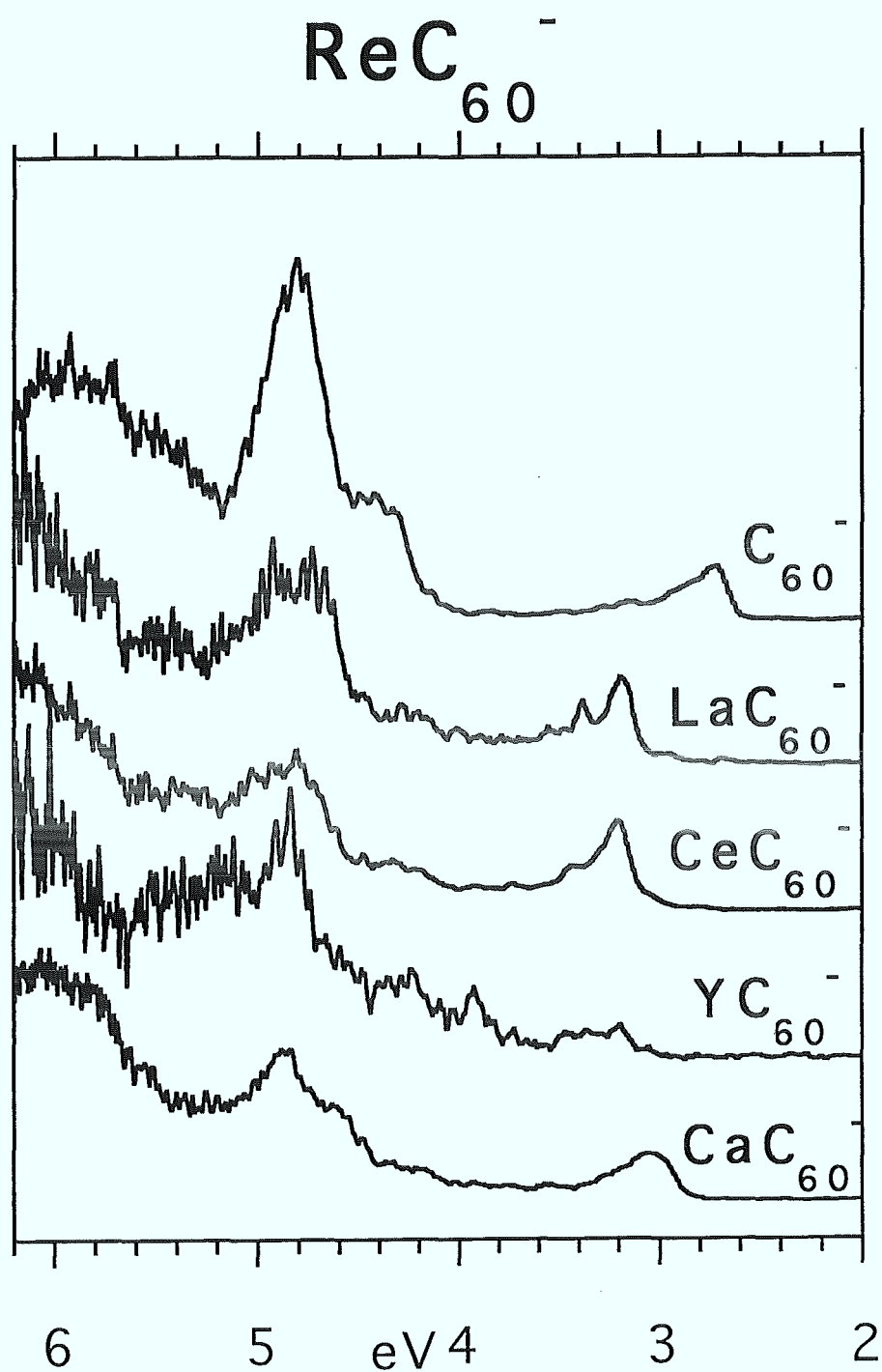


Abbildung 47: Photoelektronenspektren von C_{60}^- im Vergleich mit den jeweiligen dotierten Fullerenen.

Die $M@C_{44}^-$ Spektren sind gemeinsam mit C_{44}^- in Abbildung 45 dargestellt. Für C_{44}^- finden sich zwei gleichzeitig auftretende Isomere (siehe Anhang D). Das energetisch günstigere ist durch den Onset des Vorpeaks bei 3,20eV und den steilen Anstieg des HOMOs bei 4,0eV gekennzeichnet. Die $M@C_{44}^-$ Spektren haben ebenfalls einen signifikanten Vorpeak bei etwas niedrigeren BEN (3,1-3,15eV). Das Onset der nächsthöher gelegenen Emission beginnt zwischen 3,75-3,80eV. Daraus folgt für alle Metallofullerene ein Gap zwischen 0,6-0,7eV $\pm$ 0,1eV im Gegensatz zum reinem C_{44}^- mit einem HOMO-LUMO Gap von 0,80 $\pm$ 0,05eV.

Die Spektren dieser Metallofullerene zeigen insgesamt eine Ähnlichkeit zu C_{44}^- . Der Vorpeak ist bei ihnen allerdings breiter und 3fach (statt 2fach) unterstrukturiert. Ebenso weist der Bereich der HOMO-Emission von C_{44}^- nur eine Doppelstruktur auf, hingegen ist der gleiche Bereich bei den Metallofullerenen 3fach unterteilt. Die genauen Energiewerte dieser Spektren sind in Tabelle 10 wiedergegeben.

Der reine C_{50}^- Cluster ist nach unseren PES eine *open shell* Spezies (siehe Abschnitt 5.4.3). Sein Vorpeak ist schwach ausgeprägt und hat sein Onset bei 3,1 $\pm$ 0,05eV. Die Emission aus den tiefer gelegenen Niveaus beginnt bei ca. 4,2eV und erfährt eine weitere Zunahme bei 4,7eV. Die $M@C_{50}^-$ haben einen sehr langsamen Anstieg hin zur ersten Emission (siehe Abbildung 46). Ich lege den Beginn der Emission auf 2,6-2,7eV fest. 0,4 $\pm$ 0,05eV oberhalb dieses Anstiegs beginnt eine zweite, ca. dreimal so intensive Emission mit ca. 0,3eV Breite (FWHM). Der weitere Verlauf der Spektren ist allerdings nur noch durch eine gleichförmige Zunahme der Intensität gekennzeichnet. Ausnahme ist hierbei nur die klar erkennbare Doppelstruktur von $La@C_{50}^-$ im Bereich von 4,6-5,7eV.

Beim reinen C_{60}^- ist ein Vorpeak bei einer EA von 2,73eV und die Singulett-Triplett Aufspaltung des HOMO bei 4,5eV erkennbar (siehe Abschnitt 5.4.2). Die Existenz eines Vorpeaks haben wir bisher mit dem *closed shell* Charakter der neutralen Spezies verknüpft. Die $M@C_{60}^-$ Spektren zeigen bei 3,1 $\pm$ 0,1eV eine Struktur mit einem ausgeprägtem Maximum. Hiernach verringert sich die Intensität wieder, bevor sie mit der Emission aus den tiefergelegenen besetzten Zuständen wieder ansteigt. Da es sich bei dieser Struktur nicht um einen Vorpeak im obigen Sinne handeln kann, werde ich im nächsten Absatz erläutern.

In Abbildung 48 sind die Photoelektronenspektren von $La@C_{2n}^-$ direkt ihren reinen Fullerenen gegenübergestellt. Wie schon für $n = 44, 50$ und 60 diskutiert, zeigen auch die anderen Spektren jeweils eine Ähnlichkeit zueinander. Es gilt inzwischen als etabliert, daß ein Ladungstransfer vom endohedralen Dotieratom zum Kohlenstoffkäfig hin stattfindet [111, 112]. Eine Zeit lang

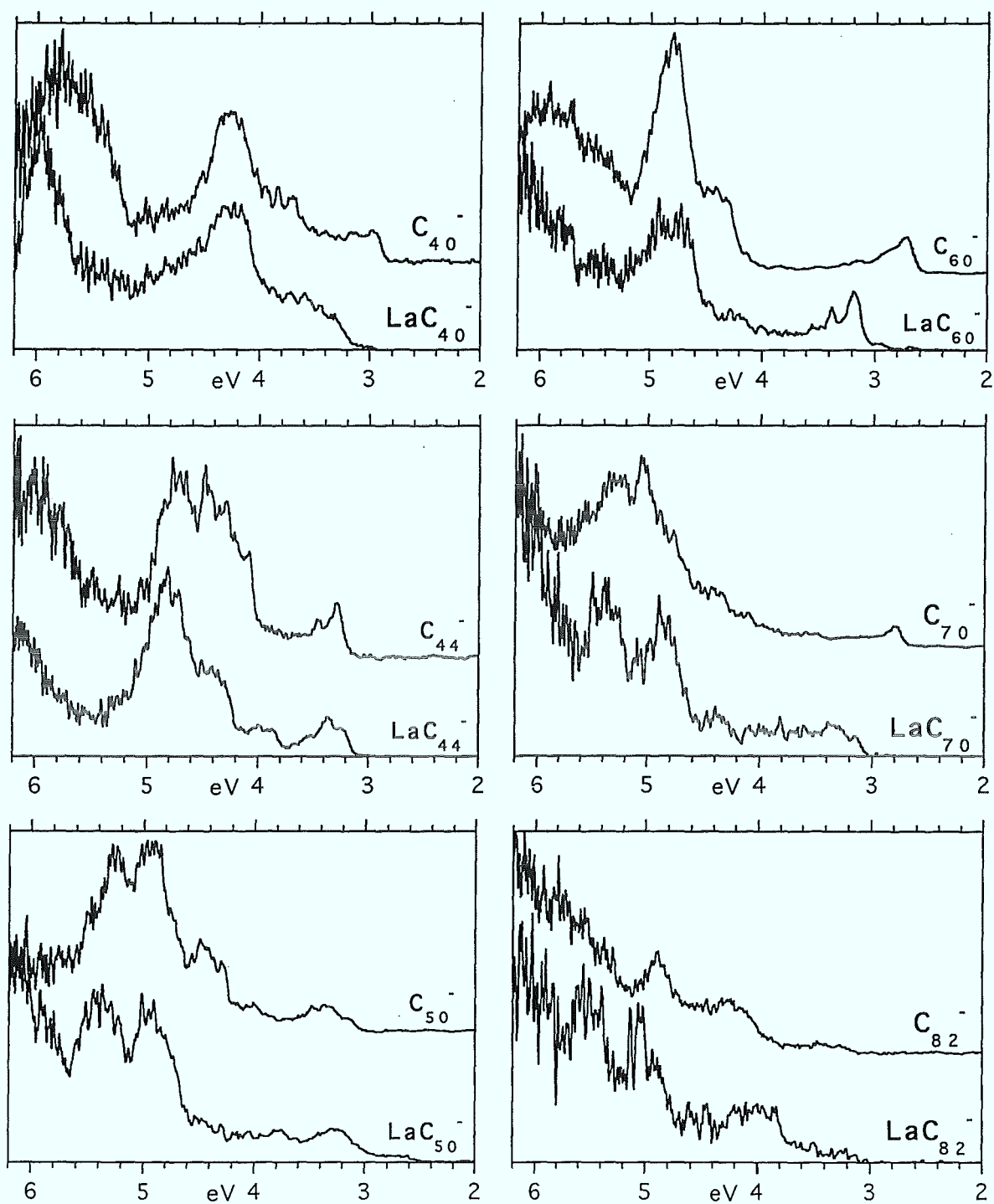


Abbildung 48: Photoelektronenspektren von LaC_{2n}^- im Vergleich mit den jeweiligen reinen Fullerenen

ging man von einem quasi $La^{2+}@C_{2n}^{2-}$ System des neutralen Clusters aus [113]. Die besondere Stabilität von $La@C_{82}$ läßt sich recht gut mit dieser Annahme verbinden: C_{84} ist ein Cluster mit abgeschlossener Elektronenschale. Betrachtet man das Fulleren als kugelsymmetrisch und setzt vollständige Delokalisierung der π -Orbitale voraus (1 Elektron pro C), so fehlen dem System nach der Entfernung von C_2 genau 2 Elektronen. Diese beiden soll der C_{82} Käfig durch das La erhalten [114].

Bei C_{60} und C_{44} handelt es sich wie bei C_{84} um Cluster mit abgeschlossener Elektronenschale. Die Massenspektren zeigen nun aber nicht bei $La@C_{58}^-$ und $La@C_{42}^-$ besonders intensive Linien. Ebenso sind deren Photoelektronenspektren unauffällig. $La@C_{60}^-$ und $La@C_{44}^-$ sind herausgehoben. Das heißt die magischen Zahlen verschieben sich nicht um $n = 2$ durch den Einbau des La-Atoms, sondern für $n < 82$ ist die Geometrie für die Bildung besonders stabiler endohedralearer Fullerene entscheidend.

Aufgrund der schlechten Auflösung unseren $La@C_{82}^-$ Messungen können wir zwar nichts zu speziell diesem System aussagen, aber wir konnten aus dieser Diskussion etwas über das Verhalten der kleineren dotierten Fullerene ableiten.

Elektron-Paramagnetische-Resonanz Messungen (EPR) zeigen für $La@C_{82}^-$ die Existenz eines ungepaarten Elektrons [115]. Mit der Röntgen-Photoemission (XPS) wurden die Innerschalen-Niveaus des Lanthan untersucht. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit La-Linien wo dieses klar dreiwertig vorliegt [116]. Alle neueren Rechnungen basieren auf dem $La^{3+}@C_{2n}^{3-}$ System als neutralem Cluster, wobei dies im Widerspruch zu obiger Annahme steht [117, 118, 119, 120].

Für $La@C_{60}$ und $La@C_{82}$ gibt es aktuelle Rechnungen zur vermuteten Bewegung des La^{3+} in C_{60}^{3-} von Andreoni et al. [118, 119, 120]. In einer Veröffentlichung dieser Gruppe von 1994 findet sich ein Energie-Level Diagramm der HOMO-LUMO Gap Region von C_{60} und $La@C_{60}$ (siehe Abbildung 49). Im weiteren braucht uns hier nur (a) und die off-center Konfiguration (c) zu interessieren, da die center Konfiguration (b) sich als energetisch deutlich höher liegend herausgestellt hat [121].

Im C_{60} ist das LUMO (t_{1u}) dreifach entartet. Im $La@C_{60}$ ist die Entartung aufgehoben. Es bilden sich die Zustände A, B und C (eigene Notation, siehe Abbildung 49). Die dem HOMO des C_{60} zugehörigen Zustände im $La@C_{60}$ werden im weiteren als HOMO(rein) bezeichnet. Im Fall des neutralen $La@C_{60}$ ist A vollbesetzt (2 Elektronen), B halbbesetzt (1 Elektron) und C unbesetzt. Alle diese Elektronen stammen vom Lanthan. Die Abstände zum HOMO(rein) sind graphisch aus obiger Abbildung gewinnbar und betragen: $HOMO(rein) \rightarrow A = 1,26eV$ und $A \rightarrow B = 0,14eV$.

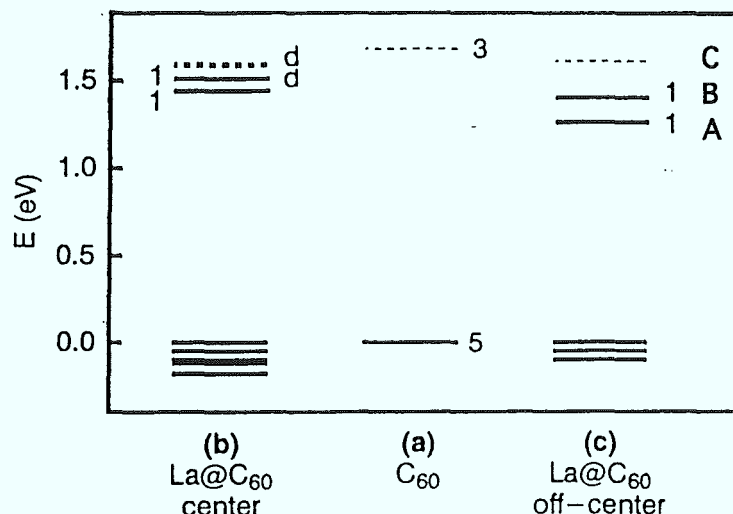


Abbildung 49: Energie-Level Diagramm von C_{60} und $La@C_{60}$, bei b) + c) sind die drei obersten Orbitale (A, B, C) 2fach, 1fach und unbesetzt [121], siehe Text.

Abstände	diese Arbeit	Theorie [121]
HOMO(rein) $\rightarrow$ A	1,15eV	1,26eV
A $\rightarrow$ B	0,20eV	0,14eV

Tabelle 9: Vergleich der Energiedifferenzen der Zustände in $La@C_{60}$

Überträgt man diese Zustände auf unser PES von $La@C_{60}^-$ (siehe Abbildung 48), so ergibt sich der in Tabelle 9 dargestellte Vergleich.

Zu beachten ist hierbei allerdings, daß zwei relevante Korrekturen anzubringen sind.

- 1.) LDA Rechnungen ergeben in aller Regel eine zu geringe Bandlücke [122].
- 2.) Bei der Methode der Photoelektronenspektroskopie an Anionen treten exzitonische Effekte auf, welche die Energieabstände der Orbitale kleiner erscheinen lassen.

Die sehr gut erscheinende Übereinstimmung von Tabelle 9 kommt also durch diese beiden Effekte gleicher Größenordnung zustande. Nichtsdestotrotz ist die in Theorie und Experiment gefundene Aufspaltung (A, B) so gut, daß sie als starkes Indiz der Richtigkeit der der Rechnung zugrunde liegenden Beschreibung gewertet werden kann. Dies ist die Grundlage des am Ende dieses Kapitels vorgestellten Modells (siehe Abschnitt 5.6.4).

Die ausgeprägte Doppelstruktur im Bereich niedriger BE wird hier somit nicht als Vibrationsstruktur, sondern als unterschiedliche elektronische Zustände interpretiert. Diese Doppelstruktur zeigt sich, wenn auch nicht so

deutlich, ebenfalls bei $Ce@C_{60}^-$. Ob diese einen ähnlichen Ursprung hat, muß an dieser Stelle offen bleiben.

Die Singulett-Triplett Aufspaltung des C_{60}^- ist im $La@C_{60}^-$ nicht mehr zu erkennen. Sie kann jetzt wegen der geänderten Orbitalstruktur und Besetzung, nicht mehr auftreten.

Bei allen $M@C_{60}^-$ Clustern ist der gesamte Bereich des Spektrums, zwischen der abfallenden Flanke der Erstemission, und dem deutlichen Ansteigen bei den tiefergelegenen Zuständen, mit deutlich mehr Intensität versehen als bei reinem C_{60}^- . Es ist unklar, ob dies auf Thermionische Emission (TE) zurückzuführen ist. Glaubt man obigen Rechnungen, hat sich die Orbitalstruktur im Bereich des *alten* HOMO und LUMO (des C_{60}) bei allen $M@C_{60}^-$ verändert (siehe Abschnitt 5.6.4). Leicht einsichtig ist, daß der hohe Entartungsgrad dieser Orbitale nicht mehr gegeben ist.

Die einzigartige Symmetrie des C_{60} ist durch das Gastatom nur dann nicht gestört, wenn dieses im Zentrum verharret. Dieser Fall wurde, der einfacheren Beschreibung halber, in den ersten Rechnungen dieser Systeme zugrundegelegt [123]. Inzwischen scheint dies aber für $La@C_{60}$ und somit erst recht für unsymmetrischere Cluster nicht haltbar [117, 119].

Die Photoelektronenspektren der $M@C_{60}$ sind somit Abbilder eines seiner Symmetrie beraubten C_{60} , in dessen LUMO sich x (Anion= $x+1$) zusätzliche Elektronen befinden (siehe auch Tabelle 11). Analoges trifft auch auf die anderen endohedralen Fullerene zu, deren reines Fulleren einen *closed shell* Charakter hat. Leider gibt es keine Rechnungen zu den anderen von mir spektroskopierten Clustern, welche bei der Zuordnung einzelner Linien helfen könnten. In [123] findet sich die EA von $La@C_{60}$ mit einem Wert von 3,8eV, wobei ein im Zentrum fixiertes La angenommen wird. Mein Resultat von 3,18eV stimmt wohl schon deswegen nicht hiermit überein, weil dieses Modell zu einfach erscheint [121].

M	Onset $M@C_{44}^-$	Gap $M@C_{44}$	Onset $M@C_{50}^-$	EA $M@C_{60}$	Gap $M@C_{60}$
C_{rein}	$4,00\pm 0,02$	$0,8\pm 0,05$	$3,1\pm 0,05$	$2,73\pm 0,02$	$1,88\pm 0,05$
La	$3,15\pm 0,05$	$0,6\pm 0,1$	$2,6\pm 0,05$	$3,18\pm 0,02$	$1,40\pm 0,1$
Ce	$3,15\pm 0,05$	$0,6\pm 0,1$	$2,6\pm 0,05$	$3,20\pm 0,02$	$1,35\pm 0,1$
Gd	$3,10\pm 0,1$	$0,7\pm 0,1$	—	—	—
Y	$3,10\pm 0,1$	$0,65\pm 0,1$	$2,7\pm 0,1$	$3,19\pm 0,03$	$1,20\pm 0,25$
Ca	—	—	—	$3,05\pm 0,03$	$1,6\pm 0,2$

Tabelle 10: *Resultate der Auswertung der Spektren aus Abbildung 45 - 47, alle Werte in eV*

In Tabelle 10 sind die Resultate der Auswertung meiner Spektren dargestellt. Die Festlegung der Energiewerte erfolgte nach dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Verfahren.

In Abbildung 50 finden sich diese Daten graphisch aufgetragen. Man erkennt, daß außer für $M@C_{44}$ der Unterschied zwischen den reinen und dotierten Fulleren zu einer starken Änderung der EA/Onset führt. Die dotierten Fullerene selber zeigen dagegen nur relativ kleine Schwankungen dieses Wertes untereinander. $Ca@C_{60}^-$ ist hierbei noch das System, welches am ehesten von diesem Verhalten der $M@C_{60}^-$ abweicht.

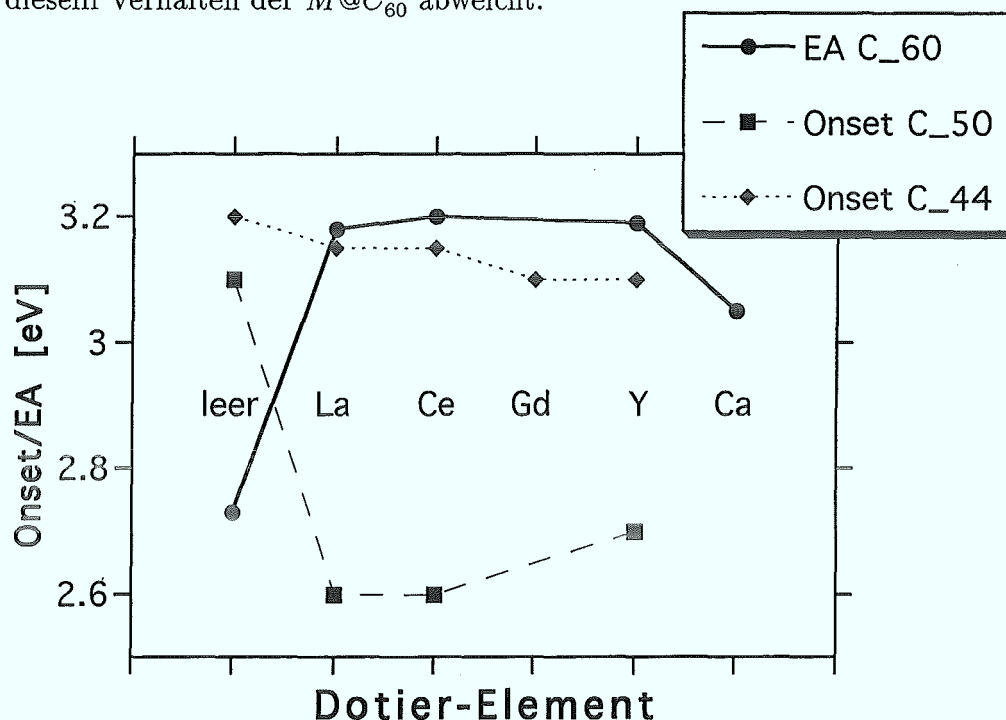


Abbildung 50: Metallofullerene im Vergleich: Die EA / Der Beginn der Emission

Smalley et al. spektroskopierte ebenfalls $Ca@C_{60}^-$ in der Gasphase [37, 38]. Er extrahiert nur die EA und das Flächenverhältnis von *Vorpeak* zu HOMO aus seinem Spektrum. Dieses vergleicht er mit den Werten von C_{60}^- .

Das Intensitätsverhältnis der Linien bei geringer BE zur Emission der besetzten tieferliegenden Zustände (Maximum bei $4,8 \pm 0,1 \text{ eV}$) meiner Spektren ist in Tabelle 11 wiedergegeben. Die Werte dieser Tabelle sind aufgrund der schwierigen Festlegung der zu berücksichtigenden Grenzen mit einem großen Fehler behaftet. Es ergibt sich eine Schwankung von durchschnittlich 20% im Verhältnis der Linienintensitäten.

Vernachlässigt man den Wert von $Y@C_{60}^-$ wegen dessen geringem

Cluster	Hauptpeak zu Vorpeak	Häufigste Wertigkeit
C_{60}^-	10 : $0,9 \pm 0,2$	-
$La@C_{60}^-$	10 : $2,2 \pm 0,3$	3+
$Ce@C_{60}^-$	10 : $3,0 \pm 0,4$	4+
$Y@C_{60}^-$	10 : $0,8(-0,4+1,0)$	3+
$Ca@C_{60}^-$	10 : $1,9 \pm 0,3$	2+

Tabelle 11: Intensitätsverhältnis von Hauptpeak (Emission der besetzten, tieferliegenden Zustände) zu Vorpeak (Emission bei niedriger BE) der $M@C_{60}^-$. Kolumne 3 entspricht der in der Natur am häufigsten vorkommenden Wertigkeit des Dotierelementes

Signal/Rausch-Verhältnisses, so ist bei allen anderen dotierten Systemen die normierte Intensität der Erstemission 2-3 mal so groß wie beim reinen Fulleren. Dies entspricht, unter Vernachlässigung der Übergangsmatrixelemente, unserer Erwartung: Die vom Metallatom transferierten Elektronen zeigen sich durch eine Erhöhung dieser normierten Intensität. Smalley et al. fand für $Ca@C_{60}^-$ (C_{60}^-) ein Verhältnis von "ungefähr" 10:3 (10:1). C_{60} hat 10 Elektronen im vollständig gefüllten HOMO (5fach entartet). Beim Anion befindet sich das zusätzliche Elektron im LUMO. Dies ergibt ein Verhältnis von 10:1. Analog schloß er auf einen Ladungstransfer von 2 Elektronen vom Ca zur Kohlenstoffhülle [37, 38]. Ich halte die Aussage in dieser Schärfe für nicht zutreffend. In beiden Veröffentlichungen weist er selbst darauf hin, daß ab 3,5eV das Rauschen beginnt, und ab 3,9eV mehrere "nicht reale" Strukturen auftreten. Eine so exakte Zuordnung wie dann im weiteren Verlauf der Veröffentlichung stattfindet, ist recht unsicher. Qualitativ zeigt sich aber eine Übereinstimmung zu meiner Auswertung. In der dritten Kolumne von Tabelle 11 ist die am häufigsten in der Natur auftretende Oxydationsstufe des Dotiermaterials dargestellt. Die Werte können als Diskussionsbasis der vermutlich ins HOMO (des C_{60}) transferierten Elektronen betrachtet werden. Es gibt nur eine mässige Korrelation dieser Daten zu Kolumne 2. Da eine Korrelation existiert ist unbestritten, aber aus den Intensitätsverhältnissen zu schlussfolgern wieviel Elektronen genau transferiert sind, halte ich für nicht möglich.

Für weitergehende Analysen sind Rechnungen der höchstgelegenen Zustände notwendig. Insbesondere das System $La@C_{60}/La@C_{60}^-$ und $La@C_{44}/La@C_{44}^-$ sind aufgrund der recht scharfen Strukturen unserer Spektren für einen Vergleich geeignet.

5.6.4 Modell zur Änderung der Elektronenaffinität

Abbildung 51 zeigt die Größenabhängigkeit der durch das Dotieratom induzierten Veränderung der Elektronenaffinität für den Fall des Lanthan (siehe auch Abbildung 48). Aus den Photoelektronenspektren kann nicht unmittelbar die Elektronenaffinität, wohl aber die Schwelle der Photoemission E_{th} ermittelt werden. Der Unterschied zwischen E_{th} und EA ist i.A. recht gering (0,1-0,3eV) und sei für die nachfolgende Diskussion vernachlässigt [67, 4].

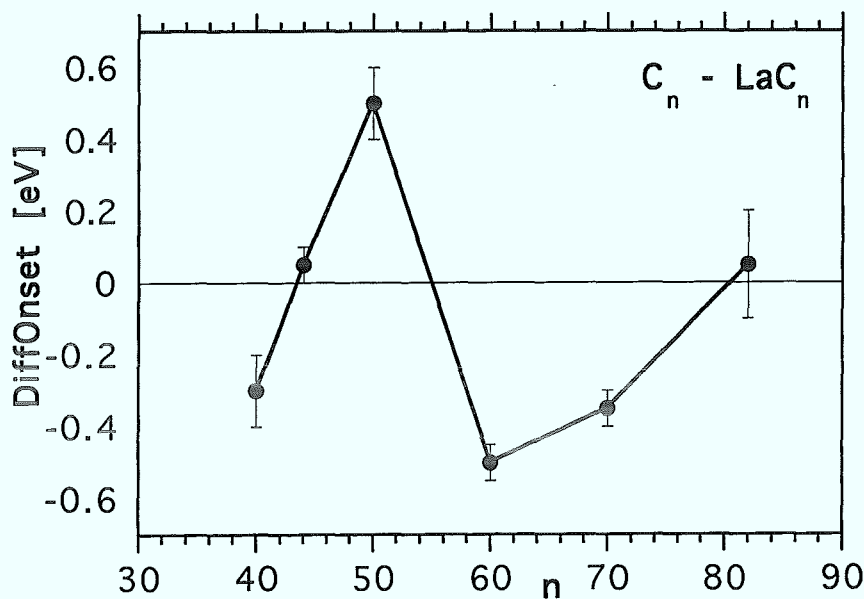


Abbildung 51: Entwicklung der Veränderung der EA von $\text{La}@\text{C}_{2n}^-$ gegen n .

Für die C_{40} , C_{60} und C_{70} erhöht sich die Elektronenaffinität, während sie für C_{44} und C_{82} nahezu unverändert bleibt. Nur im Fall des C_{50} wird für das dotierte Fulleren eine kleinere Elektronenaffinität gemessen. In der folgenden Diskussion wird eine mögliche Interpretation dieser Beobachtungen, basierend auf dem Ladungstransfermodell gegeben.

In diesem Modell gibt das La-Atom 2-3 Elektronen an das Fulleren ab, wobei das La positiv und der Käfig entsprechend negativ geladen wird. Unter der Annahme einer vollständig delokalisierten negativen Ladung bewirkt die rein elektrostatische Wechselwirkung eine Erhöhung der Bindungsenergien aller Valenzorbitale. Dies trifft vermutlich für die delokalisierten Kohlenstoff

π -Orbitale, welche den hier beobachteten oberen Bereich der besetzten Valenzzustände dominieren zu. Mit diesem einfachen Ansatz können 2 Fälle unterschieden werden:

(1.) Der neutrale, reine Kohlenstoffcluster besitzt eine abgeschlossene Elektronenschale und das zusätzliche Elektron des Anions besetzt das LUMO. Das LUMO ist entartet und bietet mindestens 4 Elektronen Platz. Im Ladotierten Cluster werden zusätzlich 3 Elektronen in das LUMO transferiert, was im strenggenommenen Fall der Entartung aber zu keiner wesentlichen Änderung des Photoelektronenspektrums führt. Hier ändert sich lediglich die Zahl der Elektronen in einem teilweise besetzten Orbital (für das Anion). In diesem Fall sollten alle Linien und insbesondere die Emissionslinie des LUMOs zu höherer BE verschieben, d.h. die EA erhöht sich.

Dies stimmt mit den Daten für C_{40} , C_{60} und C_{70} überein. Die Verschiebung kann zusätzlich vergrößert werden, wenn im dotierten Cluster das HOMO-LUMO Gap kleiner ist. Im Fall des C_{60} und C_{70} kann dies z.B. dann geschehen, wenn die Symmetrie des dotierten Käfigs geringer ist als die des reinen Fullerenes. Dies kann zu einer Aufhebung der Entartung der LUMO(rein) Orbitale führen (siehe Abbildung 49). Die Verringerung des HOMO-LUMO Gaps führt zu einer zusätzlichen Erhöhung der BE der Emissionslinie des LUMO-Orbitals über den rein elektrostatischen Effekt hinaus. Daher ist vermutlich die Verschiebung für C_{60} (hohe Entartung und großes HOMO-LUMO Gap), am größten.

(2.) Der neutrale, dotierte Kohlenstoffcluster besitzt ein nur teilweise besetztes HOMO, was aber durch den zusätzlichen Ladungstransfer vom La-Atom aufgefüllt wird. Der dotierte Cluster hat dann eine abgeschlossene Elektronenschale, und das zusätzliche Elektron des Anions besetzt das LUMO, was nach der Größe der Bandlücke eine sehr niedrige BE besitzen kann. D.h. im Elektronenspektrum des dotierten Anions erscheint eine neue Linie, die der Emission aus diesem "LUMO"-Orbital entspricht. Diese wird im reinen Cluster nicht beobachtet, da das zusätzliche Elektron dort noch im nur teilweise gefüllten HOMO Platz findet. In diesem Fall sinkt die EA für den dotierten Cluster ab.

In Tabelle 12 sind Daten über die HOMO-LUMO Struktur der relevanten reinen Cluster zusammengetragen. *A* und *B* sind in der Tabelle als Zustände (nicht als Orbitale) behandelt. Daher werden durch den Ladungstransfer vom La der Zustand *A* voll und *B* halb besetzt (=3 Elektronen).

Das zusätzliche Elektron des Anions findet ebenfalls in *B* Platz. Auffallend ist, daß dieser Zustand bei C_{50} doppelt so weit wie bei jedem anderen Cluster vom schon besetzten *A* entfernt ist.

Cluster	Vakanz im HOMO	Abstand [eV]		System /Lit.
		HOMO $\rightarrow$ A	A $\rightarrow$ B	
C_{40}	0	1,00	0,30	$C_{40}(D_{5d})$ [87]
C_{44}	0	1,05	0,53	$C_{44}(D_{3h})$ [87]
C_{50}	0	0,30	1,14	$C_{50}(D_{5h})$ [87]
C_{60}	0	1,26	0,14	LaC_{60} [121]
C_{70}	0	1,49	0,04	C_{70}^- [124]

Tabelle 12: Elektronische Zustände ausgewählter Fullerene die Werte von [87] (w.E.) sind hier, wie schon in Abschnitt 5.4.3 mit 2,5 multipliziert und als eV interpretiert worden, A und B sind hier als Zustände (nicht als Orbitale) behandelt.

Nach obigem Modell wären $La@C_{40}$, $La@C_{44}$, $La@C_{60}$ und $La@C_{70}$ in Kategorie (1.) einzuordnen. $La@C_{50}$ hat eine offene Elektronenschale im reinen Cluster, aber durch das Dotieratom bildet sich bei einem angenommenen Ladungstransfer von nur 2 Elektronen eine abgeschlossene Elektronenschale. Daher genügte es den Kriterien von Kategorie (2.). $La@C_{50}$ stellt in Abbildung 51 eine Besonderheit dar. Eine mögliche Erklärung des dort dargestellten starken Absinkens der EA von $La@C_{50}$ könnte in dem sehr hoch gelegenen, aber notwendigerweise zu besetzenden Orbital B des C_{50} liegen. Die nicht so prominenten Linien im Massenspektrum der dotierten Fullerene (LaC_n^- mit $n = 38, 42, 46, 48, 52, \dots$), müßten einer noch zu beschreibenden Kategorie angehören, da viele von diesen *open shell* Charakter haben. Das Modell ist also durchaus geeignet den Trend unserer Daten wiederzugeben (Abbildung 51). Es wird aber nur als Ansatz der zu einer Weiterentwicklung führt, und nicht als endgültig betrachtet.

Um weitere, konkrete Aussagen über die Struktur der endohedralen Fullerene machen zu können, fehlen Rechnungen. Diese müssen folgende Fragestellungen berücksichtigen:

1. Wie verschieben sich die Orbitale des reinen Fulleren durch den Ladungstransfer des Dotieratoms?
2. Wie verändert das Dotieratom durch seine (polarisierende) Anwesenheit die Geometrie des reinen Fulleren?
3. Wie verschiebt die Geometrieänderung die Orbitale?

Offensichtlich könnte man jetzt wieder bei 1.) anfangen. Daher dürften die für die Betrachtung der reinen Fullerene sehr hilfreichen *einfachen* HMO Rechnungen hier vermutlich nicht mehr ausreichend sein. Eine Optimierung dieser 3 Punkte muß sicherlich gleichzeitig stattfinden. Dies wird wohl nur mit aufwendigeren Rechnungen machbar sein.

Hierbei sind dann auch die relevanten Unterschiede zwischen den für diese Arbeit untersuchten Dotierelementen zu berücksichtigen. Bei *La*, *Gd* und *Y* liegt von den äußersten Elektronen das Vierte deutlich tiefer als die drei Vorherigen ($\Delta E > 5\text{eV}$). Bei *Ca* ergibt sich eine solche Schwelle bei zwei Elektronen, und bei *Ce* erst bei vier Elektronen [125, 126].

Außer bei *Ce* entspricht dies dem vermutlich auf das Fulleren stattgefundenen "Ladungstransfer". Das vierte Elektron könnte somit von der in dieser Arbeit verwendeten Photonenenergie (6,4eV) erreichbar sein, und sich im PES zeigen. In diesem Falle würde vermutlich auch eine Multiplettaufspaltung auftreten.

Das PES von $\text{Ce}@C_{60}^-$ ist allerdings dem von $\text{La}@C_{60}^-$ sehr ähnlich (siehe Abbildung 47), was gegen eine Detektion des zusätzlichen 4*f*-Elektrons spricht. Auffallend ist hingegen, daß in Tabelle 11 $\text{Ce}@C_{60}^-$ einen größeren Vorpeak als $\text{La}@C_{60}^-$ hat. Dies deutet auf einen stärkeren Ladungstransfer bei *Ce* hin. Die zu Beginn dieses Absatzes geschilderte, simplifizierte Orbitalverteilung gibt den Trend somit richtig wieder.

Die gewonnenen Photoelektronenspektren sind mit dem Modell des Ladungstransfers verträglich. Dort, wo Rechnungen existieren ($\text{La}C_{60}$), konnte sogar eine gute Übereinstimmung gefunden werden. Zum besseren Verständnis der Systeme sind jetzt weitere Rechnungen erforderlich. Ich gehe davon aus, mit meinen Daten als Vergleichsbasis dafür einen Anstoß zu geben.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Thema der vorliegenden Arbeit ist die elektronische Struktur des jeweils stabilsten Isomers der kleinen Kohlenstoffcluster C_n^- im Größenbereich $n = 5-82$. Wie schon aus anderen Messungen, insbesondere der Doktorarbeit von H. Handschuh zur geometrischen Struktur der C_n^- Cluster, bekannt, ändert sich die stabilste Geometrie der Cluster mit der Größe in 4 Stufen. In der nachfolgenden Aufzählung sind nur die vom mir erzielten Resultate wiedergegeben.

I	$n = 5 - 9$:	Ketten
II	$n = 10, 11, 12, 14, 15, 16, 18$:	Ringe
III	$n = 20, 22$:	Doppelringe
IV	$n \geq 30$:	Fullerene

Insbesondere die Ringstruktur von C_{11} zeigt die Effektivität der für diese Arbeit verwandten Quellenkonfiguration, da vergleichbare Experimente für diesen Cluster die Kettenstruktur fanden. C_{30} und C_{32} konnten klar als Fullerene identifiziert werden. Hierdurch werden in die Diskussion um das kleinste stabile Fulleren weitere experimentelle Daten eingebracht.

Die verwendete experimentelle Methode der Photoelektronenspektroskopie an negativ geladenen, massen-separierten Clustern erlaubt bei der hier zur Verfügung stehenden hohen Photonenenergie die Untersuchung der obersten besetzten Zustände im Valenzband. Eine Besonderheit der PES an Anionen ist die Möglichkeit der direkten Bestimmung der Bandlücke (= HOMO-LUMO Gap). Die Bandlücke bei den beiden Festkörpermodifikationen des Kohlenstoffs beträgt 0eV für Graphit (halb-metallisch) und 5,5eV für Diamant (Isolator). Für das Fullerit ist die Bandlücke 2,2eV im Vergleich zu 1,75eV für Messungen dieser Arbeit an einem C_{60} Cluster in der Gasphase. (Der Unterschied kommt durch Final-State-Effekte der Festkörper-Meßverfahren zustande.) Eine Übersicht der Größenabhängigkeit der Bandlücke der hier untersuchten Mikrocluster als Ergebnis der vorliegenden Arbeit zeigt Abbildung 52.

Die Bandlücke ändert sich keineswegs stetig, sondern zeigt zunächst eine Untergliederung in die vier Strukturklassen. Dies veranschaulicht das Wechselspiel von geometrischer und elektronischer Struktur, dessen Balance letztlich darüber entscheidet, welche Geometrie die stabilste ist. Wie in Abschnitt 5.4.3 im Fall der Fullerene diskutiert, beeinflussen sowohl geometrische als auch elektronische ($\rightarrow$ Anhang C, HOMO-LUMO Gap der Fullerene) Effekte die Struktur der Cluster. So ist C_{60} deswegen so stabil, weil hier sowohl

für die geometrische Struktur als auch für die elektronische Struktur ein Optimum erreicht wird.

Neben der Untergliederung in die 4 Strukturklassen ist in Abbildung 52 auch eine Größenabhängigkeit der Bandlücke innerhalb einer Klasse zu erkennen. Für die Ketten und Ringe nimmt die Bandlücke einfach mit wachsender Größe ab, wie es grundsätzlich für Cluster zu erwarten ist. Die dem zugrundeliegende Orbitalstruktur der Kohlenstoff π -Orbitale zeigt jeweils für die Ketten und für die Ringe eine sehr einfache, monotone Abfolge. Innerhalb der Klasse der Fullerene ist die Größenabhängigkeit sehr kompliziert. Beispielsweise ist das kleinste hier nachgewiesene Fulleren C_{30} ein "metallischer" Cluster, während C_{32} eine relativ große Bandlücke von 1,2 eV aufweist. Es wäre interessant zu untersuchen, ob ein Fullerit-Festkörper auch aus C_{32} -Clustern aufgebaut werden kann.

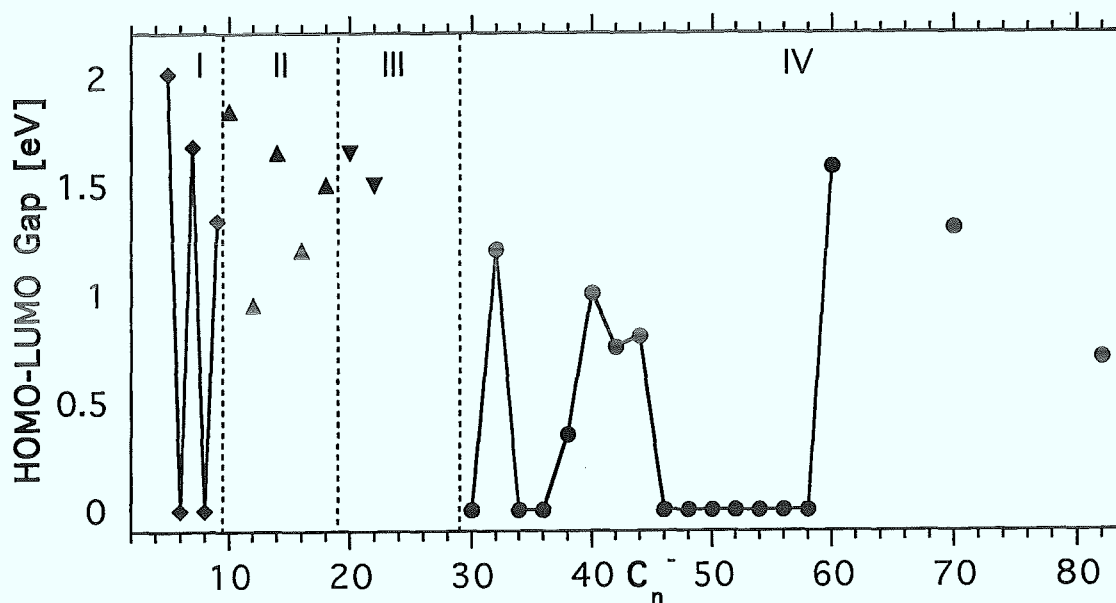


Abbildung 52: Übersicht über die Größenabhängigkeit des HOMO-LUMO Gaps der hier untersuchten Kohlenstoffmikrocluster.

Die Fullerene sind in vielen Fällen Halbleiter, und die Dotierung mit verschiedenen Metallatomen bewirkt eine signifikante Änderung der elektronischen Eigenschaften. Berühmteste Beispiele sind die Alkali-Dotierung von Fullerit, was zu einem Supraleiter mit einer erstaunlich hohen Sprungtemperatur führt (40K) und die Inkorporation von Atomen in die Hohlkugel (endohedrale Fullerene). In dieser Arbeit wurde deswegen auch die Änderung der elektronischen Struktur der Kohlenstoffcluster untersucht, die die Dotierung mit einem einzelnen Metallatom bewirkt. Ein offene Frage ist dabei auch die

nach dem Grund der Bevorzugung von Selten Erdatomen bei der Bildung von endohedralen Fullerenen.

Als einfachstes Modellsystem sind die LaC_n^- Cluster mit $n = 2 - 9$ spektroskopiert worden. Die Spektren können mit "ab initio" Rechnungen verglichen werden, und dieser Vergleich von Theorie und Experiment ergibt einen detaillierten Einblick in die Struktur dieser Cluster. Das *La*-Atom ist seitlich an die Mitte der Kette gebunden, die sich dadurch zu einem Bogen krümmt (Fächerstruktur). Die Bindung entsteht durch einen Ladungstransfer vom Metallatom zur Kette. Auffallend ist, daß die gerade/ungerade Alternierung, welche die Spektren der reinen Kohlenstoffcluster dominiert, verschwindet. Gerade dieser Punkt wird auch von der Theorie vorausgesagt, sodaß die Übereinstimmung hierin auf eine generell gute Ergänzung von Theorie und Experiment für dieses System schließen läßt.

Vorläufige Messungen mit anderen Metallatomen (*Gd*, *Ca*) ergaben ein sehr ähnliches Bild für *Gd*, während die Spektren für *Ca* große Unterschiede zeigten. Dies ist ein erster Hinweis auf die Unterschiede zwischen den Selten Erden und einem anderen Metall (*Ca*). Sobald auch für diese Cluster CaC_n^- ($n = 2 - 9$) entsprechende Rechnungen vorliegen, kann die Frage nach der Besonderheit der Selten Erdatome zur Bildung von Fullerenen vielleicht aufgeklärt werden.

Abschließend wurde in dieser Arbeit die Änderung der elektronischen Struktur der Fullerene durch die endohedrale Dotierung mit verschiedenen Metallatomen (*La*, *Ce*, *Gd*, *Y*, *Ca*) untersucht. Insbesondere für die kleineren Fullerene mit weniger als 60 Atomen lagen vorher keine Daten dieser Art vor. Es konnte zwar nicht schlüssig bewiesen werden, daß mit der hier verwendeten Methode die Cluster endohedral vorliegen, allerdings weist die gefundene Übereinstimmung der Massengrenzen mit *shrink - wrapping* Experimenten stark darauf hin. Die Unterschiede zwischen den Photoelektronenspektren der reinen und der dotierten Fullerene können sehr gut mit dem Ladungstransfermodell interpretiert werden und liefern in den Fällen, wo entsprechende Rechnungen zur Verfügung stehen, eine Vergleichsmöglichkeit von Experiment und Theorie. In allen Fällen werden Elektronen vom Metall in das LUMO des Fulleren transferiert und die Symmetrie des Cluster wird erniedrigt. Das Metallatom ist nicht in der Mitte des Käfigs lokalisiert. Die Verzerrung des Cluster spiegelt sich direkt in einer Aufspaltung der LUMO-Emission in den Spektren wieder.

Insbesondere für die reinen und dotierten Kohlenstoffcluster im Größenbereich zwischen $n = 10 - 50$, d.h. die Ringe, Doppelringe und kleinen Fullerene stellen die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Daten zur elektronischen Struktur einen deutlichen Fortschritt gegenüber der Theorie

dar. Sobald für diese Cluster ausreichende Rechnungen vorliegen, kann durch einen Vergleich von Theorie und Experiment auch die Struktur dieser Cluster aufgeklärt werden. Diese kleineren Cluster konnten mit chemischen Verfahren, wie sie zur Darstellung von Fullerit-Materialien benutzt werden, bisher nicht extrahiert werden. Gasphasen-Daten wie die hier vorgestellten, sind also bisher die einzige Informationsquelle über diese Teilchen.

A Zustände des C_{60}

Eine grundlegende theoretische Arbeit zur elektronischen Struktur des C_{60} findet sich von Raghavachari et al. [127]. Wie beim Graphit hat jedes Kohlenstoffatom drei nächste Nachbarn. Dort gibt es in der Ebene eine sp^2 Hybridisierung und dazu senkrecht stehend das *freie* π -Orbital. Da es keine starre Bindung zur nächsten Ebene eingeht, können hier die Ebenen frei gegeneinander gleiten. Bei den Fullerenen stehen sp^2 und π -Orbital aufgrund der Krümmung der Oberfläche nicht mehr senkrecht aufeinander. Daher kommt es zu einem Mischen der Systeme, deren Endpunkte $sp^2 + \pi^1$ sowie die reine sp^3 -Hybridisierung sind. Bei C_{60} beträgt dieser Wert ca. $sp^{2.3}$ [128].

Die 60 π -Elektronen werden als über die Kugeloberfläche delokalisiert angenommen. Sie liegen alle energetisch höher als die sp hybridisierten Elektronen, welche für die Bindung im *Netzwerk* verantwortlich sind. Die π -Elektronen folgen der in Abbildung 53 dargestellten energetischen Anordnung [128]. Ein Elektron wird hierbei durch einen senkrechten Strich gekennzeichnet. Ein waagerechter Strich steht für einen mit zwei Elektronen vollbesetzten Zustand.

Das vollbesetzte HOMO ist das fünffach entartete h_u -Orbital. Das LUMO ist dreifach entartet und hat die (Punktgruppen-) Symmetrie t_{1u} . Knapp darüber liegt das t_{1g} -Orbital. Die Entartung innerhalb des Drehimpulses l ist aufgrund des nicht zentralsymmetrischen Potentials aufgehoben. Die gleichen Drehimpulse von $l = 5, 6$ haben sich so weit voneinander separiert, daß das niedrigste $l = 6$ Orbital (t_{1g}) unter das höchste $l = 5$ Orbital (t_{2u}) gerutscht ist [127, 91, 53].

Die Angabe der relativen Energiewerte der einzelnen Orbitale schwankt zwischen den einzelnen Veröffentlichungen leider sehr stark. Diese Schwankungen beruhen nicht nur auf teilweise unterschiedlichen Rechenverfahren, sondern hauptsächlich auf den zugrunde gelegten atomaren Abständen im Fünfeck und im Sechseck.

Die Bindungslängen zwischen den Atomen ist unterschiedlich, wenn zwei Sechsecke aneinander stoßen, oder ein Sechseck an ein Fünfeck stößt. Die Ungenauigkeit der experimentellen Werte hierfür, als Grundlage der Rechnungen, bedingt die Abweichungen innerhalb eines angewandten Rechenverfahrens (auch bei gleichem Basissatz). Die relativen Abweichungen der berechneten Niveaus betragen 0,3 - 0,8 eV [129, 130].

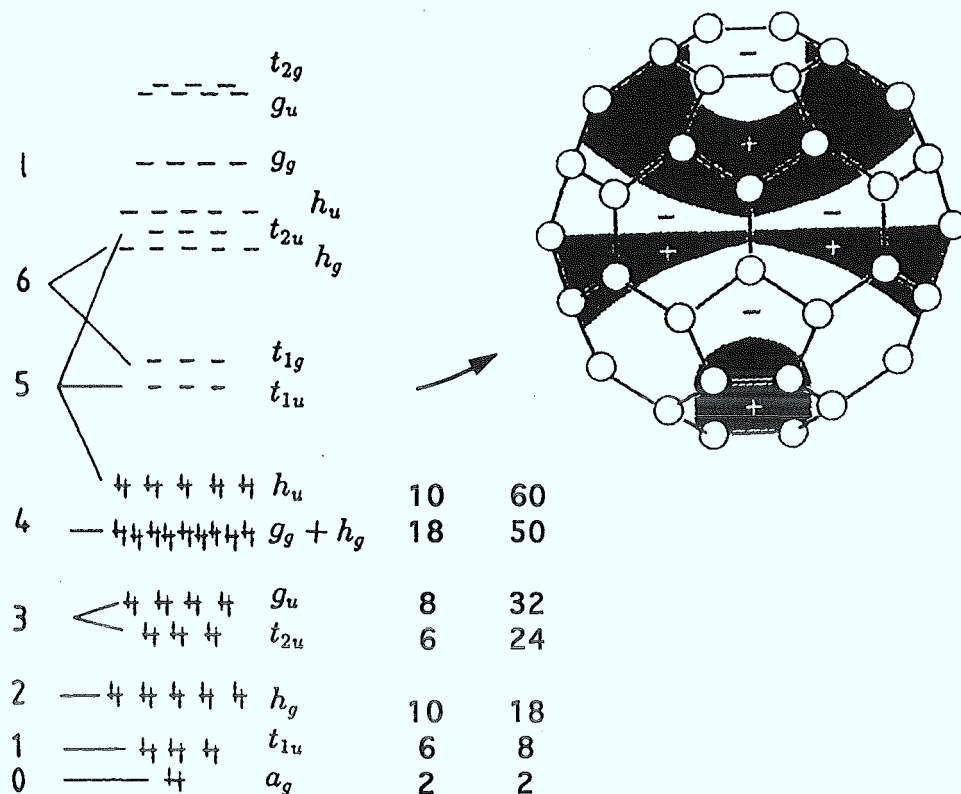


Abbildung 53: Links: Elektronische Zustände von C₆₀ nach der HMO Theorie. Rechts: Die geometrische Anordnung des dreifach entarteteten t_{1u} Orbitals [128]. "l" ist die Quantenzahl des Drehimpulses. Neben den besetzten Orbitalen ist die Zahl der sie bevölkernden Elektronen angegeben.

B “Isolated Pentagon Rules”

Kroto [88] veröffentlichte 1987 fünf Regeln, welche er für elementar zur Erklärung der Stabilitätsverteilung unter den Fullerenen hält. Stabilität wurde und wird im weiteren mit einer hohen Intensität im Massenspektrum gleichgesetzt. In Abschnitt 5.4.1 wird dies für unseren Fall diskutiert. Die Regeln sind vereinfacht wiedergegeben. Sie beruhen auf “*elementaren empirischen Argumenten und bestechen durch ihre Einfachheit* [88]”.

Die fünf *Isolated Pentagon Rules* (IPR) lauten wie folgt.:

1. Ein Kohlenstoffatom ist mit 3 Nachbarn über σ -Bindungen verbunden. Es handelt sich um konjugierte Bindungen, wobei die Elektronen als in 2 Einfachbindungen und 1 Doppelbindung lokalisiert angenommen werden können. ($\Rightarrow$ Es gibt nur gradzahlige Fullerene.)
2. Es werden nur Strukturen mit Sechsecken und Fünfecken gebildet. (Satz von L. Euler für schlichtartige Polyeder $\Rightarrow$ Fullerene haben genau 12 Fünfecke und X Sechsecke, mit Fulleren = C_n und $X = n/2 - 10$)
3. Möglichst wenig Fünfecke sollten aneinander stoßen. Die Geometrien I - IV stehen für zunehmende innere Energie durch lokale Spannungen (siehe Abbildung 54). Stoßen 3 Fünfecke mit je nur einer Seite aneinander liegt ihre Energie zwischen II und III (“III Derivat”).
4. Eine möglichst gleichförmige / symmetrische Struktur wird angestrebt. Hierbei finden die Krümmungen / Bindungswinkel und Verspannungen die besten Chancen, sich zu nivellieren.
5. Elektronische *closed shell* Systeme werden bevorzugt. Dies gilt insbesondere für größere Fullerene. Die Cluster der Reihe $n = 60 + 6k$, mit $k \geq 2$ stellen einen solchen Abschluß dar.

C_{60} ist das kleinste Fulleren bei dem alle Fünfecke isoliert sind. Jedes von ihnen ist nur von Sechsecken umgeben. Schon von daher sollte es also geometrisch besonders stabil sein. Für C_{62} bis C_{68} gibt es keine Konstruktionsmöglichkeit ohne aneinanderstoßende Fünfecke. Dies ist erst wieder bei C_{70} der Fall.

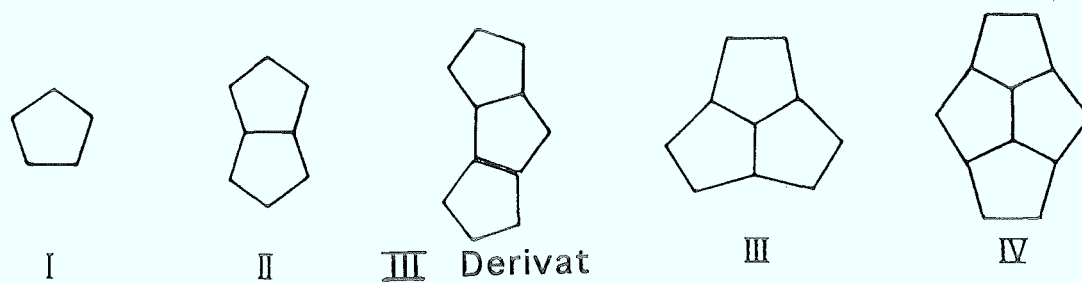


Abbildung 54: *Klassifizierung der Konfigurationsmöglichkeiten der Fünfecke nach [88]*

C Bestimmung des HOMO-LUMO Gaps der Fullerene

In Abbildung 31 sind alle Photoelektronenspektren der hier zu besprechenden Cluster im Vergleich dargestellt. Häufig wird es aber auch hilfreich sein, die Einzelplots aus Abschnitt 5.1 zur betrachten. Die Auswertung der Spektren erfolgt weitestgehend auf dem in Abschnitt 4.2 dargestelltem Weg. Wenn Energiewerte aus [87] zitiert werden, handelt es sich um graphisch gewonnen Daten (w.E.), welche mit 2,5 multipliziert als eV interpretiert werden.

Das theoretische Resultat aus [87] zeigt für C_{30} ein mit 2 Elektronen halb-besetztes HOMO (Triplett). Geht man davon aus, daß das zusätzlich Elektron ins HOMO geht, gibt unser PES die Erwartung gut wieder. Wir haben einen kleinen Peak, an dem ein fast genau doppelt so hoher angeschlossen ist (siehe auch Interpretation des Vorpeaks von C_{11}^-). Würde man davon ausgehen, daß das zusätzliche Elektron das leicht darüberliegende Orbital besetzt (dann Quintett-Konfiguration), paßt unser PES immer noch gut. Allerdings erstreckt sich die Emission über einen Energiebereich von ca. 1.8eV, was nur durch extreme Vibrationsverbreiterung oder das darunterliegende HOMO-1 erklärbar ist.

Das sehr große HOMO-LUMO Gap von C_{32} paßt hervorragend zu den Werten von [98] und [87]. Der von mir gemessene Wert von $1,20 \pm 0,05$ eV ist zwar etwas größer als die theoretischen, aber wie in Abschnitt 5.4 gezeigt, ist hier der qualitative Vergleich mit den Nachbarclustern entscheidend. Auch aufgrund seiner hohen Massenintensität sind Vorpeak und das HOMO sehr deutlich ausgeprägt (siehe Abbildung 32).

C_{34} hat nach [87] die gleiche HOMO-Struktur wie C_{30} . Allerdings ist das nächste unbesetzte Orbital weiter entfernt und das nächste besetzte deutlich näher herangerückt. Wieder gibt es eine verblüffende Übereinstimmung mit der Erwartungshaltung unseres PES gegenüber. Die komprimierte Abstufung des Vorpeaks entspricht der Singulett-Triplett Aufspaltung und die steile Flanke bei 4,2eV ist die Emission aus dem nun sichtbaren HOMO-1.

Das HOMO von C_{36} soll nach [87] eine halbbesetzter, 8 fach entarteter Zustand (Singlett) sein. Der als erstes auftretende Peak im PES ist zu breit für einen einzelnen Zustand. Seine Unterstrukturierung, wie auch die 0,8eV oberhalb des ersten Onsets beginnende zweite Linie unterstützen diese These. Bei C_{36} ist kein energetisch nahegelegenes weiteres Isomer bekannt, dem man die Linie bei 3,9eV BE (Maximum) zuordnen könnte.

Bei C_{38} ist allerdings genau dies der Fall. Das Isomer C_{3v} hat ein volles HOMO, aber nur 0,15eV darüber einen unbesetzten Zustand. Hingegen hat das Isomer D_{3h} ein halbbesetztes HOMO (Triplett) [87]. Ich ordne die erste Linie (Onset=2,9eV) Isomer D_{3h} zu. Die zweite Linie (Onset=3,5eV) gehört aufgrund ihrer geringen Breite einem einzelnen Elektron, dem LUMO von C_{3v} . Die nächste Struktur (Onset=3,8eV) ist sicherlich ein Gemisch von besetzten Zuständen beider Isomere. Daher gehe ich von einem HOMO-LUMO Gap von 0,3eV (-0,05eV+0,3eV) für C_{3v} aus. Bei D_{3h} gibt es keines. Die energetische Bevorzugung von C_{3v} gegenüber D_{3h} kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß hier nur 12 statt 18 reine Pentagonbindungen auftreten. Auch die Topologische Resonanzenergie (TRE) ist bei C_{3v} höher [89] (siehe Tabelle 6).

Bei C_{40} treten 3 Isomere auf. Es lassen sich bei unterschiedlichen Quelleneinstellungen zwei unterschiedliche PES gewinnen. Das man daraus auf mindestens zwei verschiedene Isomere schließen kann wird in Anhang D erläutert. Die Strukturen von **I** (siehe Abbildung 55) führe ich auf das energetisch tiefer liegende Isomer D_{5d} zurück. Die Strukturen **II** gehören entweder nur zu C_{3v} oder zu C_{3v} und T_d . Die Anzahl der reinen Pentagonbindungen, wie auch die TRE präferieren klar die D_{5d} Struktur [89]. Ich ordne diesem Isomer somit ein HOMO-LUMO Gap von $1,00 \pm 0,1$ eV zu. Bei Struktur **II** ist dies mit $0,7 \pm 0,15$ eV entweder deutlich kleiner, oder es tritt gar kein HOMO-LUMO Gap auf.

Das PES von C_{42}^- ähnelt dem von C_{40}^- . Allerdings gibt es hier nur ein Isomer und auch nur ein PES. Geht man, auch aufgrund seiner relativen Instabilität, von einem "heißen" Cluster aus, so muß irgendwo im Bereich von 3,5-4,0eV BE das Onset der HOMO Emission beginnen. Das Onset des nicht separierten Vorpeaks bei 3,0eV führt dann zu einem HOMO-LUMO Gap von $0,75 \pm 0,25$ eV. Nach [87] erwartet man hier einen um ca. 30% kleineren Wert als bei C_{32} oder C_{40} . Wenn man diesem Cluster überhaupt ein HOMO-LUMO Gap zuordnet, was ich tue, dann stimmen diese Resultate mit obiger Erwartung gut überein.

C_{44}^- kommt besondere Bedeutung zu. Er tritt im Massenspektrum sehr intensiv auf und hat auch im PES eine sehr klare, ausgeprägte Struktur. Geometrisch ist er gegenüber seinen Nachbarn nur leicht bevorzugt [89], aber ein elektronischer Schalenabschluß scheint ihn stark zu stabilisieren [87]. Außer den Informationen aus Tabelle 6 gibt es hierfür noch Rechnungen von Dunlap et al. [131], wo 2 Isomere gefunden werden. Diese sollen energetisch nur 0,1eV von einander getrennt sein, hingegen die nächsten Isomere 1,0eV höher liegen. Die beiden tiefstliegenden Isomere sollen jeweils ein chirales Isomer haben. Mit unserer Methode bringen

gleichzeitig auftretende chirale Isomere allerdings ein identisches PES, sodaß wir diesen Aspekt vernachlässigen können. Dunlap et al. [131] findet bei seiner Auswertung eine klare und systematische Bestätigung der *Isolated Pentagon Rules* (IPR) von Kroto [88]. Allerdings stimmen die Geometrien nicht mit denen von [89] überein. Die chiralen Isomere sind nicht mit den dort verwendeten Punktgruppen vereinbar. Außerdem ist die Anzahl der reinen Pentagonbindungen bei [131] geringer. Tatsache ist jedenfalls, daß die von mir gewonnenen PES Strukturen zeigen, die nur mit Hilfe verschiedener, vermutlich zweier Isomere erklärt werden können (siehe Anhang D). Es zeigt sich ein sehr deutlicher Vorpeak, mit einem zweiten, vermutlich von einer Vibration herrührenden, Maximum. Die steile Flanke, welche den Beginn der Emission aus dem HOMO markiert, macht eine genaue Bestimmung des HOMO-LUMO Gap zu $0,8 \pm 0,05 \text{ eV}$ einfach. Ich gehe nach [87] und [89] davon aus, daß es sich hierbei um die D_{3h} Struktur (I) handelt. Das energetisch etwas ungünstigere zweite Isomer (II) hat T Symmetrie. Allerdings sollten D_{3h} und T nach [87] gleich große HOMO-LUMO Gaps haben. Das PES von heißem C_{44}^- läßt hierüber keine klare Aussage zu.

C_{46} hat ein mit 2 Elektronen voll besetztes HOMO, nur $0,1 \text{ eV}$ oberhalb davon befindet sich ein 2fach entartetes Orbital [87]. Nach unserem PES handelt es sich eher um ein gemeinsames, 3fach entartetes Orbital. Es läßt sich kein HOMO-LUMO Gap bestimmen, sondern nur ein Differenzbetrag aus Onset der Erstemission und Zweitmission ($0,85 \pm 0,1 \text{ eV}$).

Das PES von C_{48}^- ist dem von C_{46}^- sehr ähnlich. Nach [87] ist das HOMO voll besetzt und zweifach entartet, hingegen das $0,43 \text{ eV}$ darüberliegende Orbital leer ist. Hier gibt es offensichtlich keine Übereinstimmung. Ich vermutete hier eine zu C_{46}^- sehr ähnliche elektronische Struktur.

C_{50} soll nach [98] kein HOMO-LUMO Gap haben, hingegen [87] einen Wert von $0,30 \text{ eV}$ erhält. Seifert et al. [100] findet auch einen von Null verschiedenen Wert. Dieser ist auch deutlich kleiner als die der für uns relevanten Vergleichscluster C_{32} , C_{40} und C_{44} . Allerdings gibt es in seinen Ergebnissen im Bereich von C_{30} - C_{60} für jeden Cluster ein HOMO-LUMO Gap. Der breite Vorfuß im PES macht eine genaue experimentelle Bestimmung bei C_{50} schwierig. Das mit $4,025 \text{ eV}$ aufgenommene PES von Handschuh [5] zeigt zwei scharfe, um ca. $0,3 \text{ eV}$ separierte Strukturen. Vergleicht man diese mit meinem Spektrum im Bereich von $3\text{--}4 \text{ eV}$, so stimmen sie mit den schwachen Linien bei $3,15 \text{ eV}$ und $3,45 \text{ eV}$ überein. Das Maximum bei $3,3 \text{ eV}$ ist bei Handschuh der Beginn eines globalen Intensitätsanstieges. Würde man diesen vernachlässigen, ergäbe sich ein HOMO-LUMO Gap von $0,3 \pm 0,1 \text{ eV}$, mit sehr guter Übereinstimmung zu [87]. Die $6,4 \text{ eV}$ Spektren zeigen aber, daß es sich aber eben

nicht um einen globalen Anstieg handelt. Daher muß man von einem *open shell* System ausgehen. In der Literatur, wie auch bei den experimentellen Ergebnissen unserer Arbeitsgruppe gibt es keinen Hinweis auf ein zweites C_{50} Isomers, bei den von uns vermuteten Werten der inneren Energie der Cluster. Nur mit dessen Hilfe könnte man das Maximum bei 3,3eV für sich alleine erklären, und somit für das Grundzustandsisomer ein HOMO-LUMO Gap finden.

Für die Cluster C_{52} bis C_{58} gibt es noch weniger Literatur. Die Strukturierung des PES erinnert sehr an die von C_{46}^- und C_{48}^- . Ich halte alle diese Cluster für *open shell* Systeme. Die Größe des Vorfußes nimmt von C_{52} bis C_{58} stetig zu. Auffällig ist nur die um ca. 0,3eV geringere EA von C_{56}^- im Vergleich zu den anderen Clustern. Mit dieser Eigenschaft zeichnet sich C_{56}^- auch in den Rechnungen von Seifert et al. aus [100].

C_{60} fällt, wie in Abschnitt 5.4.2 und Anhang A besprochen, durch ein klares HOMO-LUMO Gap von $1,58 \pm 0,05$ eV auf.

Das PES von C_{70}^- ist ähnlich strukturiert, allerdings stärker durch TE beeinträchtigt. Das Onset der HOMO Emission beginnt bei 4,0eV, sodaß sich ein HOMO-LUMO Gap von $1,30 \pm 0,1$ eV ergibt.

Das PES von C_{82}^- zeigt nur wenig Struktur. Das Onset des Vorfußes liegt bei 3,20eV und das der nächsten Emission beginnt bei ca. 3,9eV. Den Abstand zwischen diesen beiden Werten kann man somit auf $0,70 \pm 0,15$ eV festlegen. Von Ho et al. [132] gibt es LDF, *conjugated gradient* Rechnungen zu den verschiedenen Isomeren von C_{82} . Er findet 9 verschiedene Isomere, welche teilweise noch die gleiche Punktgruppensymmetrie besitzen. Seine Rechnungen preferieren eine C_2 Symmetrie als Grundzustand, mit einem HOMO-LUMO Gap von 0,767eV. Hierin befindet er sich in Übereinstimmung zu Achiba et al. [6]. Dieser hat NMR Messungen an, mit der HPLC-Methode separiertem, C_{82} vorgenommen. Aus dem gewonnenen NMR Spektrum wurde eine 80% Fraktion in C_2 Symmetrie und 2 Fraktionen zu je 10% geschlußfolgert. Die Symmetrie der beiden kleinen Komponenten ist nicht unumstritten, aber auch für uns nicht relevant. Den Rechnungen zufolge liegt die C_2 Struktur nur um 0,12eV bzw. 0,32eV energetisch tiefer als die nächstgelegenen Isomere, welche ein HOMO-LUMO Gap von 0,703eV bzw. 0,452eV haben [132]. Inwieweit unser PES also durch eine breite Isomerverteilung, oder nur aufgrund starker TE seine Struktur verlor, kann ich nicht beurteilen. Aus dem Gesamtbild folgere ich aber, das unser obiger Wert von $0,70 \pm 0,15$ eV dem HOMO-LUMO Gap des von mir spektroskopiertem Clusters entspricht.

Eine Übersicht der so gewonnenen Resultate findet sich in Abbildung 35, Abbildung 52 und in Tabelle 6.

D Abhängigkeit der PES von Quellenbedingungen

Einige Photoelektronenspektren zeigen starke Variationen der relativen Intensitäten und auch der Linienform, in Abhängigkeit von den Einstellungen der Clusterquelle. Es gibt eine Vielzahl von Parametern der Quelle und der Annealingstufe, die die Erzeugungsbedingungen der Cluster festlegen. Die Parameter beeinflussen in sehr komplexer Weise das Wachstum, das anschließende Annealen und somit die Clusterverteilung. Eine quantitative Aussage über die Unterschiede bei verschiedenen Einstellungen ist nicht möglich.

Im folgenden werden nur jeweils zwei Spektren einiger ausgewählter Cluster verglichen, die unterschiedlichen Quelleneinstellungen und somit unterschiedlich effektivem Annealen und Abkühlen entsprechen. In einem Fall wird bevorzugt das Grundzustandsisomer mit möglichst geringer inneren Energie (die "Temperatur des Clusters") erzeugt. Im anderen Fall kann auch ein energetisch geringfügig ungünstigeres Isomer *überleben* und die Cluster besitzen somit eine etwas höhere innere Energie.

Derartige Messungen wurden von unserer Gruppe bereits für Schwefel [133], Niob [134] und anderen Systemen durchgeführt und ergaben Hinweise auf die Existenz von verschiedenen Isomeren, die durch den Vergleich mit Rechnungen erhärtet werden konnten.

Abbildung 55 zeigt einen Vergleich von je 2 Spektren dieser beiden verschiedenen Betriebsarten der Quelle für die Cluster C_{40}^- , C_{44}^- , C_{50}^- und C_{60}^- . Das obere Spektrum ist jeweils das "kalte", während das untere der etwas "heißeren" Einstellung entspricht. Für C_{40}^- und C_{44}^- variieren die relativen Intensitäten einzelner Linien in Spektrum. Dies ist ein starkes Indiz für die Existenz mindestens zwei verschiedener Isomere, denen jeweils verschiedene Linien im Spektrum zugeordnet werden müssen.

Die bei C_{40} und C_{44} ins Spektrum eingezeichneten Geraden sollen Bereiche der Emission unterschiedlichen Ursprungs voneinander trennen. **I** entspricht hierbei dem energetisch günstigsten Isomer. **II** ist analog das nächst weniger Günstige. Unterhalb der waagerechten Gerade gehe ich generell von einer Superposition beider Emissionskanäle aus. Im unteren Spektrum ist die Population von Isomer **I** deutlich kleiner. Außerdem fällt die Intensität vor 6,2eV BE nicht mehr ab, sondern steigt deutlich an. Dies allein ist ein Beweis der höheren inneren Energie der Cluster dieser Spektren [39, 135].

Tabelle 6 enthält Geometrievorschlüsse aus der Literatur. Bei C_{40} **I** handelt es sich um die D_{5h} -Geometrie. C_{40} **II** hat vermutlich C_{3v} -Symmetrie. Es ist

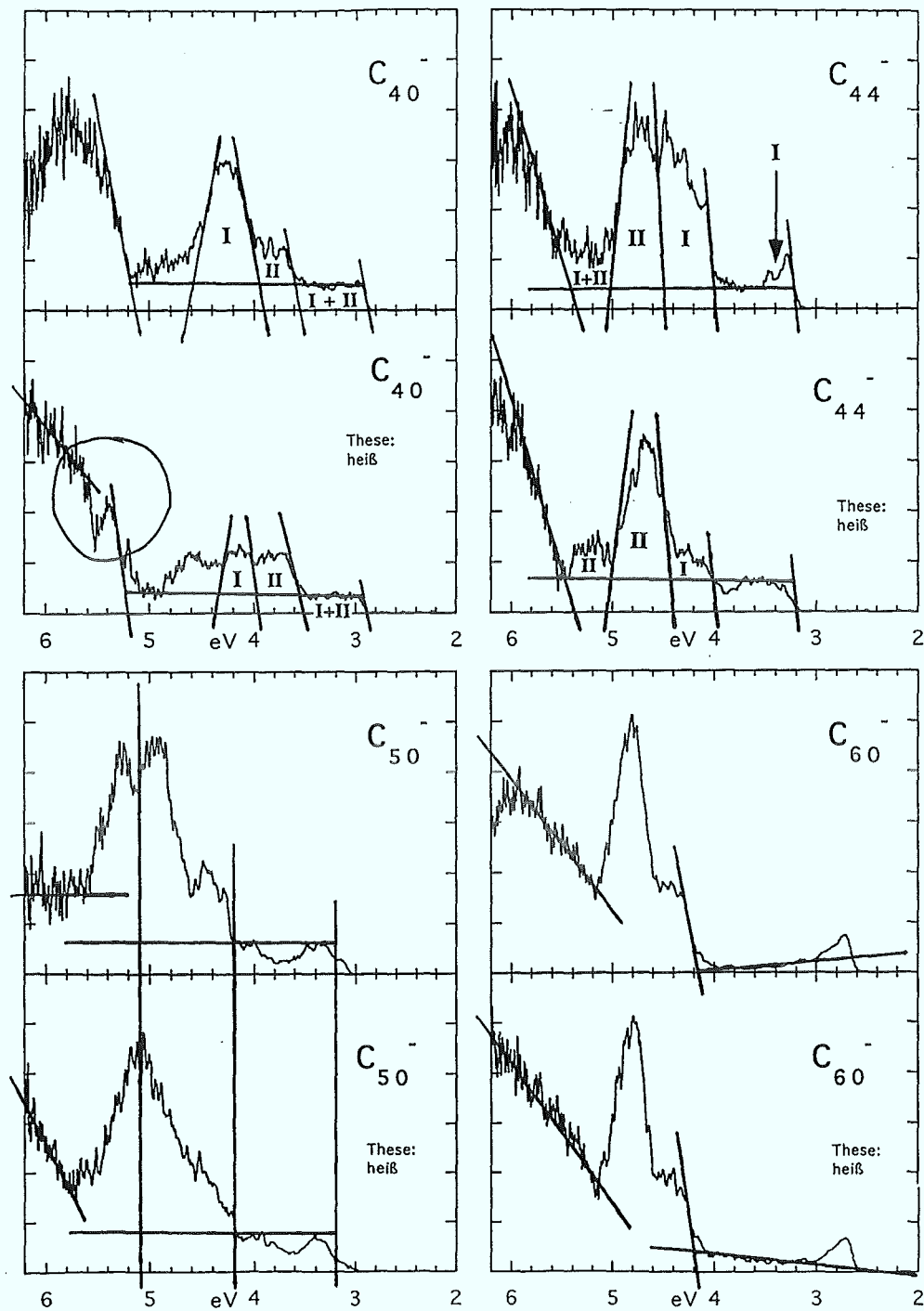


Abbildung 55: Photoelektronenspektren der Fullerene C_{40}^- , C_{44}^- , C_{50}^- und C_{60}^- bei zwei verschiedenen Quelleneinstellungen. Bei C_{40}^- und C_{44}^- lassen sich klar unterschiedliche Strukturen (I + II) identifizieren, sodaß auf jeweils mehrere Isomere zu schließen ist.

ebenfalls möglich, daß die energetisch sehr eng benachbarte T_d Symmetrie gleichzeitig auftritt. Bei C_{44} ordne ich **I** die D_{3h} und **II** die T -Symmetrie zu. Beide sind energetisch nur um 0,1eV separiert, aber die nächste Geometrie liegt ca. 1eV darüber [131], sodaß man mit großer Sicherheits die Anwesenheit eines dritten Isomers ausschließen kann.

C_{50} (D_{5h}) und C_{60} (I_h) liegen in beiden Spektren nur in einer Geometrie vor. Allerdings ist die allgemeine Verbreiterung der Strukturen und die TE (signifikanter Anstieg der Intensität zu hohen BE hin) gut erkennbar. Bei C_{50} ist dieser Effekt aber erheblich deutlicher als bei C_{60} , was ein weiterer Beweis für die herausgehobene Stabilität der C_{60} eigenen I_h -Symmetrie ist.

7 Literatur

Literatur

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. OBrien, R.F. Curl, R.E. Smalley
Nature **318**, 162 (1985)
- [2] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman
Nature **347**, 354 (1990)
- [3] T.T.M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. Sulewski, R. Fleming, B. Zegarski
Solid State Commun. **93**, 327 (1995)
- [4] H. Handschuh, G. Ganteför, Gunnarson, W. Eberhardt
Phys.Rev.Lett. **4**, 95 (1995)
- [5] H. Handschuh, Dissertation, Universität zu Köln, 1995
- [6] K.Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru Y.
Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho, Y. Achiba
Nature **357**, 142 (1992)
- [7] K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Nakao, N. Nakahara, T. Wakabayashi, H.
Shiromaru, K. Saito, I. Ikemoto, Y. Achiba
Chem.Phys.Lett. **216**, 67 (1993)
- [8] J.M. Hawkins, A. Meyer, T.A. Lewis, D.S. Loren, F.J. Hollander
Science **252**, 312 (1991)
- [9] J.H. Weaver, J.L. Martins, Y. Chen, T.R. Ohno, G.H. Kroll, N. Troul-
lier, R.E. Haufler, R.E. Smalley
Phys.Rev.Lett **66**, 1741 (1991)
- [10] J.M.L. Martin, J. El-Yazal, J.P. Francois
Chem.Phys.Lett. **248**, 345 (1996)
- [11] V. Parsuk, J. Almlöf
Chem.Phys.Lett. **184**, 187 (1991)
- [12] C.J. Brabec, E.B. Anderson, B.N. Davidson, S.A. Kajihara, Q.-M.
Zhang, J. Bernholc, D. Tomanek
Phys.Rev.B **46**, 7326 (1992)

- [13] P.R. Taylor, E. Bylaska, J.H. Weare, R. Kawai
Chem.Phys.Lett. **235**, 558 (1995)
- [14] G.v. Helden, M.T. Hsu, N.G. Gotts, P.R. Kemper, M.T. Bowers
Chem.Phys.Lett. **204**, 15 (1993)
- [15] M. Sawtarie, M. Menon, K.R. Subbaswamy
Phys.Rev.B **49**, 7739 (1994)
- [16] K. Raghavachari, D.L. Strout, G.K. Odom, G.E. Scuseria, J.A. Pople,
B.G. Johnson, P.M.W. Gill
Chem.Phys.Lett. **214**, 357 (1993)
- [17] J.C. Grossmann, L. Mitas, K. Raghavachari
Phys.Rev.Lett. **75**, 3870 (1995)
- [18] E.J. Bylaska, P.R. Taylor, R. Kawai, J.H. Weare
J.Phys.Chem. **100**, 6966 (1996)
- [19] H. Zhang, K. Blasubramanian
Mol.Phys. **79**, 727 (1993)
- [20] J.R. Heath, A.L. Cooksy, M.H.W. Gruebele, C.A. Schmuttenmaer, R.J.
Saykally,
Science **244**, 564 (1989)
- [21] J.R. Health, R.J. Saykally
J.Chem.Phys. **94**, 1724 (1991)
- [22] J.R. Health, R.J. Saykally, in *On Clusters and Clustering, From Atoms
to Fractals*, edited by P.J. Reynolds (Elsevier, Amsterdam, 1993), p.
7.
- [23] T.F. Giesen, A.v. Orden, H.J. Hwang, R.S. Feller, R.A. Provencal, R.J.
Saykally
Science **265**, 756 (1994)
- [24] G.v. Helden, M.T. Hsu, N.G. Gotts, M.T. Bowers
J.Phys.Chem. **97**, 8182 (1993)
- [25] G.v. Helden, N.G. Gotts, M.T. Bowers
Nature **363**, 60 (1993)
- [26] J.M. Hunter, J.L. Fye, M.F. Jarrold
J.Chem.Phys. **99**, 1785 (1993)

- [27] J.M. Hunter, J.L. Fye, M.F. Jarrold
J.Phys.Chem. **97**, 3460 (1993)
- [28] K.B. Shelimov, J.M. Hunter, M.F. Jarrold
Int.J.Mass.Spec.Ion Proc. **138**, 17 (1994)
- [29] M.F. Jarrold
Proceedings der ISSPIC8, Kopenhagen (1996)
- [30] N.G. Gotts, G.v. Helden, M.T. Bowers
Int.J.Mass.Spec.Ion Proc. **149/150**, 217 (1995)
- [31] K.B. Shelimov, D.E. Clemmer, M.F. Jarrold
J.Phys.Chem. **98**, 12819 (1994)
- [32] K.B. Shelimov, D.E. Clemmer, M.F. Jarrold
J.Am.Chem.Soc. **116**, 5976 (1994)
- [33] K.B. Shelimov, D.E. Clemmer, M.F. Jarrold
J.Phys.Chem. **99**, 11376 (1995)
- [34] K.B. Shelimov, D.E. Clemmer, M.F. Jarrold
J.Chem.Soc.Dalton Trans. , 567 (1996)
- [35] S. Yang, K.J. Taylor, M.J. Craykraft, J. Conceicao, C.L. Pettiette, O. Chesnovsky, R.E. Smalley
Chem.Phys.Lett. **144**, 431 (1988)
- [36] S. Yang, C.L. Pettiette, J. Conceicao, O. Chesnovsky, R.E. Smalley
Chem.Phys.Lett. **139**, 233 (1987)
- [37] L.S. Wang, J.M. Alford, Y. Chai, M. Diener, R.E. Smalley
Z.Phys.D **26**, 297 (1993)
- [38] L.S. Wang, J.M. Alford, Y. Chai, M. Diener, J. Zhang, S.M. McClure, T. Guo, G.E. Scuseria, R.E. Smalley
Chem.Phys.Lett. **207**, 354 (1993)
- [39] H. Weidele, D. Kreisle, E. Recknagel, G. Schulze Icking-Konert, H. Handschuh, G. Ganteför, W. Eberhardt
Chem.Phys.Lett. **237**, 425 (1995)
- [40] H. Handschuh, G. Ganteför, B. Kessler, P.S. Bechthold, W. Eberhardt
Phys.Rev.Lett. **74**, 1095 (1995)

- [41] K. Holczer, O. Klein, G. Grüner, S.M. Huang, R.B. Kaner, K.J. Fu, R.L. Whetten, F. Diedrich
Science **252**, 1154 (1991)
- [42] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R.E. Haufler, L.P.F. Cibante, J. Fure, L. Wang, J.M. Alford, R.E. Smalley
J.Phys.Chem. **95**, 7564 (1991)
- [43] F. Wudl
Nature **383**, 147 (1996)
- [44] Z. Wan, J.F. Christian, S.L. Anderson
Phys.Rev.Lett. **69**, 1352 (1992)
- [45] R. Huang, H. Li, W. Lu, S. Yang
Chem.Phys.Lett. **228**, 111 (1994)
- [46] M. Hoinkis, C.S. Yannoni, D.S. Bethune, J.R. Salem, R.D. Johnson, M.S. Crowder, M.S. deVries
Chem.Phys.Lett. **198**, 461 (1992)
- [47] S. Suzuki, S. Kawata, H. Shiromaru, K. Yamauchi, K.Kikuchi, T. Kato, Y. Achiba
J.Phys.Chem. **96**, 7159 (1992)
- [48] D.M. Cox, K.C. Reichmann, A. Kaldor
J.Chem.Phys. **88**, 1588 (1988)
- [49] S.W. McElvany
J.Phys.Chem. **96**, 4935 (1992)
- [50] S. Suzuki, M. Kohno, H. Shiromaru, Y. Achiba, H. Kietzmann, B. Kessler, G. Ganteför, W. Eberhardt
Z.Phys.D, im Druck
- [51] R.L. Murry, G.E. Scuseria
Science **263**, 791 (1994)
- [52] S. Suzuki, Metropolitan University Tokyo
Persönliche Mitteilung, (Okt.1996)
- [53] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund
Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, (1996)

- [54] S. Nagase, K. Kobayashi, T. Kato, Y. Achiba
Chem.Phys.Lett. **201**, 475 (1992)
- [55] H. Shinohara, H. Yamaguchi, N. Hayashi, H. Sato, M. Inagaki, Y. Saito,
S. Bandow, H. Kitagawa, T. Mitani, H. Inokuchi
Mat.Sci.Eng. **B19**, 25 (1993)
- [56] H. Handschuh, G. Ganteför, W. Eberhardt
Rev.Sci.Instrum. **66**, 3838 (1995)
- [57] Chia-Yen Cha, Dissertation, Universität zu Köln, 1994
- [58] J. Berkowitz
Photoabsorption, Photoionisation and Photospectroscopy
Academic Press (1979)
- [59] H. Handschuh, G. Ganteför, P.S. Bechthold, W. Eberhardt
Int.J.Mass.Spec.Ion Proc., im Druck
- [60] J. Morenzin, Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1996
- [61] G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure, II, Van Nostrand, New
York (1945)
- [62] T. Wakabayashi, H. Shiromaru, S. Suzuki, K. Kikuchi, Y. Achiba
Surf.Rev.Lett. **3**, 793 (1996)
- [63] V. Parasuk, J. Almlöf
J.Chem.Phys. **91**, 1137 (1989)
- [64] Y. Zhao, E. de Beer, Cangshan Xu, T. Taylor, D.M. Neumark
J.Chem.Phys. **105**, 4905 (1996)
- [65] R.J. van Zee, R.F. Ferrante, K.J. Zeringue, W. Weltner, D.W. Ewing
J.Chem.Phys. **88**, 3465 (1987)
- [66] J.M.L. Martin, J.P. Francois, R. Gijbels
J.Chem.Phys. **93**, 8850 (1990)
- [67] D.W. Arnold, S.E. Bradforth, T.N. Kitsopoulos, D.M. Neumark
J.Chem.Phys. **95**, 8753 (1991)

- [68] K.S. Pitzer, E. Clementi
J.Amer.Chem.Soc **81**, 4477 (1959) _
- [69] G. Pacchioni, J. Koutecky
J.Chem.Phys. **88**, 1066 (1988)
- [70] M. Kolbuzewski
J.Chem.Phys. **102**, 3679 (1995)
- [71] T.N. Kitsopoulos, D.M. Neumark, in *On Clusters and Clustering, From Atoms to Fractals* , edited by P.J. Reynolds (Elsevier, Amsterdam, 1993), p. 33.
- [72] T.N. Kitsopoulos, C.J. Chick, Y. Zhao, D.M. Neumark
J.Chem.Phys. **95**, 5479 (1991)
- [73] N. Moazzen-Ahmadi, A.R.W. McKellar, T. Amano
J.Chem.Phys. **91**, 2140 (1989)
- [74] R.H. Kranze, W.R.M. Graham
J.Chem.Phys. **96**, 2517 (1992)
- [75] P. Botschwina, P. Sebald
Chem.Phys.Lett. **160**, 485 (1989)
- [76] P. Botschwina
J.Chem.Phys. **101**, 853 (1994)
- [77] Die Daten aus [78] sind hierbei um den Faktor 0,89 verkleinert, wie dies für HF Rechnungen nahegelegt wird [79].
- [78] K. Raghavachari, J.S. Binkley
J.Chem.Phys. **87**, 2191 (1987)
- [79] J.A. Pople, H.B. Schlegel, R. Krishnan, D.J. DeFrees, J.S. Binkley, M.J. Frisch, R.A. Whiteside, R.F. Hout, W.J. Herhe
Int.J.Quant.Chem.Symp. **15**, 269 (1981)
- [80] J. Hutter, H.P. Luthi, F. Diedrich
J.Am.Chem.Soc. **116**, 750 (1994)
- [81] S. Schmatz, P. Botschwina
Int.J.Mass.Spec.Ion Proc. **149/150**, 621 (1995)
- [82] S. Schmatz, P. Botschwina
Chem.Phys.Lett. **245**, 136 (1995)

- [83] R. McWeeny
Coulsons Chem. Bindung, S. Hinzl Verlag_Stuttgart, p.259 (1984)
- [84] V. Parsuk, J. Almlöf
Theor.Chim.Acta **83**, 227 (1992)
- [85] J.M.L. Martin, J.P. Francois, R. Gijbels, J. Almlöf
Chem.Phys.Lett. **187**, 367 (1991)
- [86] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor
J.Chem.Phys. **81**, 3322 (1984)
- [87] M.-F. Fan, S. Yang
Theochem **337**, 231 (1995)
- [88] H.W. Kroto
Nature **329**, 529 (1987)
- [89] M. Manoharan, M.M. Balakrishnarajan, P. Venuvanalingam, K. Blasubramanian
Chem.Phys.Lett. **222**, 95 (1994)
- [90] A. Lucas, G. Gensterblum, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, J.P. Vigneron, Ph. Lambin, W. Krätschmer
Phys.Rev.B **45**, 13694 (1992)
- [91] M.S. Golden, M. Knupfert, J. Fink, J.F. Armbruster, T.R. Cummins, H.A. Romberg, M. Roth, M. Sing, M. Schmidt, E. Sohmen
J.Phys.:Condens.Matter **7**, 8219 (1995)
- [92] B. Kessler, Forschungszentrum Jülich
unveröffentlichte Messungen
- [93] Y. Wang
J.Phys.Chem. **96**, 764 (1992)
- [94] A. Oshiyama, S. Saito, N. Hamada, Y. Miyamoto
J.Phys.Chem.Solids **53**, 1457 (1992)
- [95] M.S. Golden, M. Knupfer, J. Fink, J.F. Armbruster, T.R. Cummins, H.A. Romberg, M. Roth, M. Schmidt, M. Sing, E. Sohmen, R. Michel, F. Hennrich, J. Rockenberger, M.M. Kappes, D.R.C. Hoad, A.J. Roberts, W.R. Flavell, M. Roper, M. Surman, D.A. Teehan, *Proc.Int.Workshop: Fullerenes and Atomic Clusters*, St.Petersburg, Russ., (1993)

- [96] G. Gensterblum, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, J.P. Vigneron,
Ph. Lambin, A.A. Lucas, W. Krätschmer
Phys.Rev.Lett. **67**, 2171 (1991)
- [97] P.W. Fowler
J.Phys.Chem.Solids **54**, 1825 (1993)
- [98] N. Kurita, K. Kobayashi, H. Kumahora, K. Tago, K. Ozawa
J.Phys.Soc.Japan **62**, 2279 (1993)
- [99] A. O'Keefe, M.M. Ross, A.P. Baronavski
Chem.Phys.Lett. **130**, 17 (1986)
- [100] G. Seifert, TU Dresden
Private Mitteilung über unveröffentlichte Rechnungen, (Okt.1996)
- [101] K. Blasubramanian
J.Phys.Chem. **97**, 6990 (1993)
- [102] A. Ayuela, G. Seifert, R. Schmidt, TU Dresden
Unveröffentlichte Rechnungen, (Nov.1996)
- [103] K.P. Huber, G. Herzberg
Molecular Spectra and Molecular Structure, IV Constants of Diatomic
Molecules, Van Nostrand, New York (1979)
- [104] J. Fan, L. Lou, L.S. Wang
J.Chem.Phys. **102**, 2701 (1995)
- [105] Kobayashi, Tokyo Metropolitan University
Private Mitteilung über unveröffentlichte Rechnungen, (1996)
- [106] S. Roszak, K. Blasubramanian
J.Phys.Chem. **100**, 8254 (1996)
- [107] F.D. Weis, J.L. Elkind, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley
J.Am.Chem.Soc. **110**, 4464 (1988)
- [108] S.C. O'Brien, J.R. Health, R.F. Curl, R.E. Smalley
J.Chem.Phys. **88**, 220 (1988)
- [109] E.G. Gillan, C. Yeretdzian, K.S. Min, M.M. Alvarez, R.L. Whetten, R.B.
Kaner
J.Phys.Chem. **96**, 6869 (1992)

- [110] C.S. Yannoni, H.R. Wendt, M.S. deVries, R.L. Siemens, J.R. Salem, J. Lyster, R.D. Johnson, M. Hoikins, M.S. Crowder, C.A. Brown, D.S. Bethune
Synthetic Metals **59**, 279 (1993)
- [111] K. Laasonen, W. Andreoni, M. Parrinello
Science **258**, 1916 (1992)
- [112] D.S. Bethune, R.D. Johnson, J.R. Salem, M.S. deVries, C.S. Yannoni
Nature **366**, 123 (1993)
- [113] A.H.H. Chang, W.C. Ermler, R.M. Pitzer
J.Chem.Phys. **94**, 5004 (1991)
- [114] P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos
Nature **355**, 428 (1992)
- [115] R.D. Johnson, M.S. deVries, J.R. Salem, D.S. Bethune, C.S. Yannoni
Nature **355**, 239 (1992)
- [116] J.H. Weaver, Y. Chai, G.H. Kroll, C. Jin, T.R. Ohno, R.E. Haufler, T. Guo, J.M. Alford, J. Conceicao, L.P.F. Cibante, A. Jain, G. Plamer, R.E. Smalley
Chem.Phys.Lett. **190**, 460 (1992)
- [117] S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka
Bull.Chem.Soc.Jpn. **69**, 2131 (1996)
- [118] W. Andreoni, A. Curioni
Phys.Rev.Lett. **77**, 834 (1996)
- [119] W. Andreoni, A. Curioni
In *The Chemical Physics of Fullerenes 10 (and 5) Years Later*, p.183, W.Andreoni (Ed.), (1996)
- [120] W. Andreoni, A. Curioni
Proceedings of the 189th Electrochemical Society Meeting, Los Angeles, (May 1996)
- [121] W. Andreoni, A. Curioni
Proceedings the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, (1994)
- [122] S. Saito, A. Oshiyama
Phys.Rev.B **44**, 11532 (1991)

- [123] A. Rosen, B. Wästberg
J.Am.Chem.Soc. **110**, 8701 (1988)
- [124] K. Tanaka, M. Okada, K. Okahara, T. Yamabe
Chem.Phys.Lett. **202**, 394 (1993)
- [125] M. Richter, M. Meyer, M. Pahler, T. Prescher, E.v. Raven, B. Sonntag,
H.-E. Wetzel
Phys.Rev.A **40**, 7007 (1989)
- [126] M. Richter, M. Meyer, M. Pahler, T. Prescher, E.v. Raven, B. Sonntag,
H.-E. Wetzel
Phys.Rev.A **39**, 5666 (1989)
- [127] R.C. Haddon, L.E. Brus, K. Raghavachari
Chem.Phys.Lett. **125**, 459 (1986)
- [128] R.C. Haddon
Acc.Chem.Res. **25**, 127 (1992)
- [129] B.I. Dunlap
Int.J.Quant.Chem. ,QC Symp. **22**, 2571 (1988)
- [130] F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto
Chem.Phys.Lett. **144**, 31 (1988)
- [131] C.T. White, M. Loyons, D.W. Brenner, J.W. Mintmire, D.H. Robertson,
R.C. Mowrey, B.I. Dunlap
Mat.Res.Soc.Symp.Proc. Vol.**349**, 331, (1994)
- [132] X.Q. Wang, C.Z. Wang, B.L. Zhang, K.M. Ho
Chem.Phys.Lett. **217**, 199 (1994)
- [133] G. Ganteför, S. Hunsicker, R. Jones
Chem.Phys.Lett. **236**, 43 (1995)
- [134] H. Kietzmann, J. Morenzin, P.S. Bechthold, G. Ganteför, W. Eberhardt,
D.S. Yang, P.A. Hacket, R. Fournier, T. Pang, C. Chen
Phys.Rev.Lett. **77**, 4528 (1996)
- [135] H. Weidele, D. Kreisle, E. Recknagel, G. Schulze Icking-Konert, H.
Handschuh, G. Ganteför, W. Eberhardt
Phys.Rev.Lett. **77**, 4532 (1996)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am *Institut für Elektronische Eigenschaften* des *Instituts für Festkörperforschung* der *Forschungsanlage Jülich GmbH* durchgeführt. Ich danke allen, die an ihrem Gelingen beteiligt waren.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Eberhardt für die Möglichkeit diese Arbeit in seinem Institut durchzuführen. Seine stete Diskussionsbereitschaft und die sehr grundlegenden Fragestellungen haben maßgeblich zum Gelingen beigetragen.

Herrn Prof. Dr. H. Micklitz danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Mein Dank gilt insbesondere Herrn Dr. G. Ganteför für die sehr produktive Betreuung. Seine Durchdringung des Experiments in allen seinen Feinheiten ließ mich selbst nach einem Jahr noch staunen. Auch durch sein oft sehr persönliches Engagement wird die Universität zu Konstanz, durch seine Berufung um einen fähigen Professor reicher.

Dr. S. Suzuki, Prof. Y. Achiba の両先生には、本論文に不可欠であった濃液処理を施した炭素棒を提供して下さいたことに対して厚くお礼を申し上げたい。

Herrn Dr. P.S. Bechthold möchte ich für viele Anregungen und Diskussionen danken.

Frau Dr. B. Kessler danke ich für die intensive Hilfestellung bei der Datenaufbereitung, insbesondere zum Ende der Arbeit hin.

Dem jetzigen Doktoranden J. Morenzin danke ich für die gute Zusammenarbeit im Vorfeld dieser Arbeit und die Hilfe beim Beheben von verschiedensten Kleinkatastrophen.

Herrn Dr. R.O. Jones und Dr. A. Ayuela danke ich für die theoretische Unterstützung. Da viele Rechnungen vor ihrem Abschluß stehen, wird hier erst nach Abschluß der Arbeit ein weiterergender Vergleich möglich sein.

Herrn H. Pfeiffer und J. Lauer aus unserer Elektronikwerkstatt danke ich für die prompte Umsetzung der verschiedensten Hard- und Software Änderungen rund um das Experiment.

Den Mitarbeitern der IFF-Werstatt danke ich für die freundliche Zusammenarbeit und die schnelle Bearbeitung der Aufträge. Das ich einige Maschinen selbständig benutzen durfte machte viele *sehr eilige* Änderungen erst möglich.

Abschließend möchte ich mich bei allen Mitgliedern des IEE für ihre Bereitschaft zum Tauschhandel von Vakuumbauteilen und elektronischen Geräten bedanken. Nicht nur hierin zeigten sich die Synergieeffekte einer Großforschungsanlage. Die übergreifende Absicht effizient interessante Forschungsergebnisse zu gewinnen, war in vielen uneigennütigen Handlungen erkennbar.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3347
Februar 1997
ISSN 0944-2952