

1 Einleitung

Kohlenstoff ist nach Wasserstoff, Helium und Sauerstoff das häufigste Element im Universum. Es wird in Sternen während der Heliumbrennphase gebildet. Die Heliumbrennphase setzt ein, wenn Sterne einen Teil ihres Wasserstoffs zu Helium verbrannt haben (etwa 10-20%). Im Zentrum des Sterns befindet sich nur noch Helium, die „Asche“ aus der Verbrennung des Wasserstoffs, das durch die Gravitation zusammengezogen und aufgeheizt wird. Die äußeren Regionen des Sterns expandieren dabei. Bei ungefähr gleichbleibender Luminosität entwickelt sich die Oberflächenfarbe ins Rote. Ein roter Riese entsteht [Cla68].

Wird beim Zusammenziehen des Heliums die Zündtemperatur von etwa $2 \cdot 10^8$ K erreicht, so setzt die Heliumbrennphase ein. Diese wird von zwei Prozessen dominiert: Zum einen wird aus drei α -Teilchen ^{12}C gebildet. Der entstehende Kohlenstoff wird seinerseits in Reaktionen mit α -Teilchen zu ^{16}O umgesetzt. Letztere Reaktion ist eine der wenigen astrophysikalisch relevanten Kernreaktionen, deren Wirkungsquerschnitt schlecht bekannt ist. Eine indirekte Untersuchung der $^{12}\text{C}(\alpha, \gamma)^{16}\text{O}$ Einfangrate mittels der α -Transferreaktion $^{12}\text{C}(^7\text{Li}, t)^{16}\text{O}$ stieß bislang auf vergleichbare Schwierigkeiten wie die Untersuchung der direkten Reaktion [Heu95].

Kohlenstoffreiche rote Riesen emittieren große Mengen von kohlenstoffhaltigen Partikeln in den interstellaren Raum. Die größten Verbindungen dieser Art, die eindeutig im Kosmos identifiziert werden konnten, basieren auf langen, kettenförmigen Kohlenstoffclustern. So konnte zum Beispiel HC_{11}N nachgewiesen werden [Kro88]. Diese Mischcluster wurden anhand ihrer Infrarotemissionslinien identifiziert. Um die Bildung solcher acetylenischen Kohlenstoffketten vom Typ HC_nN zu untersuchen, war Harold Kroto 1985 zu Richard Smalley gekommen, um mit dessen Clusterapparatur jene Art von Chemie zu simulieren, die in der Atmosphäre eines roten Riesen abläuft. Bei diesen Untersuchungen wurden die Fullerene entdeckt [KHB85], wofür Kroto, Smalley und Curl 1996 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurden.

Die Fullerene stellen eine eigene Klasse von Kohlenstoffclustern dar. Es handelt sich dabei um geschlossene Oberflächenstrukturen. Aufgrund der Vielfältigkeit der möglichen chemischen Bindungen, die Kohlenstoffatome eingehen können, existieren insbesondere bei den

kleineren Kohlenstoffclustern mit bis zu 40-50 Kohlenstoffatomen Strukturisomere, die sich in ihrer Geometrie stark unterscheiden: lineare Ketten, monozyklische Ringe, bizyklische Ringe und kompliziertere Geometrien.

Um eine geschlossene Oberflächenstruktur zu bilden, müssen Fullerene aus einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen bestehen. Aus dem Eulerschen Gesetz für Polyeder läßt sich zeigen, daß Fullerene genau zwölf Pentagone besitzen müssen, während die Zahl der Hexagone beliebig ist (vorausgesetzt, daß nur Pentagone und Hexagone vorkommen).

Fullerene sind aufgrund ihrer besonders symmetrischen Geometrie ideale Modellsysteme, mit denen dynamische Effekte im Detail untersucht werden können. Nachdem Krätschmer und Mitarbeiter 1990 ein Verfahren zur Synthese von Fullerenen in großen Mengen gefunden haben [KLF90], stehen einige Fullerene – insbesondere C_{60} und C_{70} – in reiner Form für Experimente zur Verfügung. Wichtige Erkenntnisse können über Fullerene in Gasphasenuntersuchungen gewonnen werden.

Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Geometrie gibt es bei Fullerenen eine bislang unbekannte Stoffklasse – die sogenannten endohedralen Fullerene. Dabei befindet sich in dem Hohlraum des Kohlenstoffkäfigs ein eingeschlossenes, fremdes Atom. Auch größere Objekte können von einem Fullerenkäfig ummantelt werden – bis hin zu Fullerenen selbst. Solche wie eine russische Matroschka aufgebauten Hyperfullerene werden auch als Zwiebeln bezeichnet.

Endohedrale Verbindungen können entweder dadurch gebildet werden, daß bei der Herstellung von Fullerenen Atome eingeschlossen werden, siehe u. a. [HOZ85], [WEO88], [GYM92], [MRB93], oder aber durch die nachträgliche Dotierung vorhandener Fullerene, sei es in der Gasphase, z. B. [WBH91], [WCB93], [Spr96], [CEH98], oder durch Ionenimplantation von Fullerschichten [CTK97], [MPW96]. Die Dynamik von Einfangprozessen in Stößen von Fullerenionen und Edelgasatomen wurde in der Gasphase untersucht und ist inzwischen recht gut verstanden [CEH98]. Die im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaute, modulare Apparatur baut auf der Apparatur von [Spr96] zur Untersuchung von Einfangreaktionen bei Fullerenstößen auf.

Die Beobachtung von Supraleitung in Alkalifullerenschichten wie K_3C_{60} [HRH91] mit den höchsten Sprungtemperaturen für organische Systeme hat das Interesse an den elektronischen Eigenschaften der Fullerene besonders geweckt. Insbesondere interessiert in diesem Zusammenhang der Ladungstransfer von den Alkaliatomen an die elektrophilen Fullerene. In der Gasphase kann die Dynamik des Ladungstransferprozesses untersucht werden. Dies wurde für

einen Prozeß im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, und zwar für die Reaktion $C_{60} + Na(3p) \rightarrow C_{60}^- + Na^+$.

Die Untersuchungen von Ladungstransferprozessen sind auch von fundamentaler Bedeutung. Fullerene dienen hier als Modellsysteme hoher Symmetrie, auf die die Methoden der Orientierung und des Alignments, die bislang nur auf atomare und wenige molekulare Systeme angewendet wurden, ausgedehnt werden.

Die Reaktionsdynamik kleinerer Kohlenstoffcluster, die keine Fullerene sind, wird von ihrer Geometrie abhängen. Um die einzelnen Strukturisomere in der Gasphase zu trennen, wurde von Bowers et al. eine gasionenchromatographische Methode entwickelt [KeB90], [KeB91]. Dabei werden die Clusterionen in eine mit einem inerten Trägergas (in der Regel Helium) gefüllte Driftzelle einfokussiert. Die Ionen thermalisieren durch die Stöße mit dem Gas schnell und werden durch ein schwaches elektrisches Feld durch die Driftzelle gezogen. Je nach ihrer Mobilität, die von ihrer geometrischen Struktur abhängt, erreichen sie den Ausgang der Driftzelle nach kürzerer oder längerer Zeit. So konnten viele Strukturisomere von Kohlenstoffclustern bestimmt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Apparatur erlaubt die gasionenchromatographische Trennung von Strukturisomeren. Damit werden Untersuchungen in Abhängigkeit von der Geometrie des interessierenden Clusters möglich.

Die weitere Untersuchung der kleinen Kohlenstoffcluster ist interessant, weil bis heute nicht vollkommen geklärt ist, wie das Wachstum von Fullerenen stattfindet. Alle experimentell beobachteten Fullerene erfüllen die Regel der isolierten Fünfecke („isolated pentagon rule“) [Kro87]. Diese Regel besagt, daß in Fullerenen die Pentagone möglichst weit isoliert vorliegen, da nebeneinanderliegende Pentagone energetisch ungünstiger sind. Dies erklärt die besondere Stabilität von C_{60} – es ist das kleinste Fulleren, bei dem alle Pentagone von Hexagonen isoliert vorliegen.

Ein Umordnen von Pentagonen und Hexagonen auf der Oberfläche eines Fulleren ist durch die sogenannte Stone-Wales-Transformation möglich [StW86]. Da sie eine relativ hohe Potentialbarriere hat, ist anzunehmen, daß der tatsächliche physikalische Mechanismus anders aussieht [FMR92], [DDE96]. Dennoch ist das Modell geeignet, um Isomerisierungsreaktionen zu beschreiben.

Es wurden unterschiedliche Modelle für das Wachstum von Fullerenen vorgeschlagen:

- *Pentagon Road Modell*

In diesem Modell wird davon ausgegangen, daß das Wachstum von Fullerenen mit einer Struktur anfängt, die dem Corannulen ähnlich ist ($C_{20}H_{10}$), also einem Pentagon, das von fünf Hexagonen umgeben ist. Durch Anlagerung von C_2 -Einheiten kann zunächst ein Ring von Pentagonen gebildet werden, anschließend durch die Anlagerung weiterer C_2 -Einheiten Hexagone. So hat sich bereits eine Halbkugel geformt, die durch weitere Anlagerung von C_2 - bzw. C-Einheiten geschlossen werden kann.

Experimentell konnten jedoch in der Düsenstrahlexpansion keine Kohlenstoffcluster gefunden werden, die eine dem Corannulen ähnliche Struktur haben. Auch graphitische Strukturen größerer Kohlenstoffcluster wurden nicht gefunden [HHK91], [HHG93a]. Das völlige Fehlen dieser Vorläufer spricht gegen die Richtigkeit dieser Theorie.

- *Ring-Stacking Modell*

Die bevorzugte Geometrie von Kohlenstoffclustern mittlerer Größe ($10 \leq n \leq 28$) ist der monozyklische Ring. Geht man davon aus, daß sich ein C_{10} -Ring so deformiert, daß er zwei benachbarte Hexagone bildet, so kann durch die sukzessive Anlagerung von geradzahligen Ringen ein Fulleren gebildet werden. In dem Ring-stacking Modell wird davon ausgegangen, daß keine Abspaltung von Kohlenstoffatomen stattfindet [WaA92]. C_{60} wird im Rahmen dieses Modells also dadurch gebildet, daß an das deformierte C_{10} zunächst zweimal C_{18} angelagert wird. Anschließend erfolgt die Anlagerung von C_{12} . Die Anlagerung einer C_2 -Einheit vervollständigt das Buckminsterfulleren.

Auch im Rahmen dieses Modells werden jedoch graphitische Vorläuferstrukturen postuliert.

- *Tempern von polyzyklischen Ringen*

Ionenchromatographische Untersuchungen von Kohlenstoffclustern haben gezeigt, daß im Bereich zwischen etwa C_{30} und C_{50} neben Fullerenen polyzyklische Ringisomere vorliegen [HFJ93]. Werden diese Cluster mit höheren Energien in die Driftzelle eingeschossen, so werden die Cluster durch die Stöße mit dem inerten Gas getempert. Dabei ist es möglich, daß energetisch ungünstigere Isomere sich zu energetisch tiefer liegenden Isomeren umformen können (eventuell auch unter Abdampfen von kleineren C_n -Einheiten). Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß es möglich ist, aus ringförmigen Isomeren Fullerene herzustellen [HFJ93],

[HFR94]. Dies legt nahe, daß das Fullerenwachstum über die Bildung von zunächst kleineren Kohlenstoffclustern mit linearer Kettenstruktur bzw. monozyklischer Ringstruktur über größere Cluster erfolgt, die aus polyzyklischen Ringen bestehen. Durch Tempern bei geeigneter Temperatur ist die Umwandlung in Fullerene möglich.

Diese Vorstellung wird auch von experimentellen Ergebnissen gestützt, die gezeigt haben, daß Fullerene durch Koaleszenzreaktionen in der Gasphase von bestimmten monozyklischen Kohlenstoffclustern wie C_{18} , C_{24} oder C_{30} hergestellt werden können [MRG93]. Solche Reaktionen wurden nur für Kationen beobachtet. Daß kationische Intermediate eine Rolle spielen, zeigt sich auch durch Experimente, bei denen Fullerene in der Gegenwart elektrischer Felder erzeugt werden (nach dem Krätschmer-Huffman-Verfahren). Dabei werden die neutralen Fullerene praktisch ausschließlich von der Kathode isoliert, nicht von der Anode [BJP92].

Auch neuere molekulardynamische Rechnungen sprechen für diese Modellvorstellung [YaM98]. In diesen Rechnungen wurden erstmals keine äußeren Randbedingungen oder Anfangsbedingungen gewählt, die zu Käfigstrukturen führen. Die Bildung von C_{60} und C_{70} , welches der Regel der isolierten Fünfecke genügt, konnte in diesen Simulationen nachgewiesen werden. Dabei entstanden zunächst kleinere Cluster (lineare Ketten und monozyklische Ringe), die sich dann zu polyzyklischen Ringen zusammenfanden. Die Fullerene entstanden aus der Isomerisierung solcher Strukturen und wuchsen durch den Einbau weiterer, kleinerer Cluster.

Diese Rechnungen zeigen, daß das Wachstum von Fullerenen in Stößen mit kleineren Kohlenstoffclustern möglich sein sollte. Experimentell sind solche Stoßversuche noch nicht untersucht worden (bis auf Reaktionen mit C^+ [CWA92] und C_2^+ [BWC94] bzw. Cluster-Cluster-Stöße von Fullerenionen mit Fullerenen [Roh97]).

In dieser Arbeit wird zunächst der Aufbau einer modularen Apparatur beschrieben, mit der die Reaktionsdynamik von Kohlenstoffclustern untersucht werden kann. Die Dynamik des Ladungstransferprozesses $C_{60} + Na(3p) \rightarrow C_{60}^- + Na^+$ wurde untersucht sowie massenspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Außerdem erfolgten Messungen der Ionenmobilität von Kohlenstoffclustern als Vorstufe zu Reaktionsuntersuchungen solcher Spezies.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst wird die neu aufgebaute Clusterapparatur vorgestellt. Außerdem wird der Zweimodenlaser beschrieben, mit dem das Natrium angeregt wurde. Anschließend wird im I. Teil die Ladungstransferreaktion $C_{60} + Na(3p) \rightarrow C_{60}^- + Na^+$

behandelt. Am Anfang steht eine theoretische Einführung (Kapitel 3). Im Kapitel 4 werden dann die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

Der II. Teil ist den massenspektrometrischen Untersuchungen von Kohlenstoffclustern gewidmet. Die Charakterisierung der Clusterquelle im Kapitel 5 sowie die Versuche mit reaktiven Trägergasen erlauben Aussagen zur Reaktivität und möglichen Bildungsmechanismen von Kohlenstoffclustern. In Kapitel 6 wird gezeigt, daß unter bestimmten Bedingungen die Bildung hochangeregter Neutralcluster langer Lebensdauer stattfindet.

Im III. Teil der Arbeit wird zunächst eine Einführung zu Mobilität und Diffusion von Ionen in Gasen gegeben (Kapitel 7). Erste Mobilitätsmessungen von Kohlenstoffclustern und die daraus mögliche Zuordnung von Geometrien der entsprechenden Clusterisomere werden im Kapitel 8 vorgestellt. Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung und einem kurzen Ausblick.