

9 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine modulare Clusterapparatur aufgebaut, die Untersuchungen zu Geometrie und Ladungstransfer von Kohlenstoffclustern erlaubt.

Die Ladungstransferreaktion $C_{60} + Na(3p) \rightarrow C_{60}^- + Na^+$ wurde in einem Kreuzstrahlexperiment eines thermischen C_{60} Strahls mit einem thermischen Natriumstrahl untersucht. Diese Untersuchung fand erstmals im Rahmen dieser Arbeit statt. Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktion, die quasi resonant ist, mit hoher Effizienz stattfindet. Ein Ladungstransfer mit Natriumatomen im Grundzustand konnte nicht beobachtet werden, ebenso wurde kein Ladungstransfer in dem System $C_{70} + Na(3s)/Na(3p)$ beobachtet. Für die $C_{60} + Na(3p)$ Ladungstransferreaktion wurde ein starker Alignmenteffekt gefunden ($\langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle = 0,8 \pm 0,2$). Dies bedeutet, daß der Ladungstransfer beinahe ausschließlich für Natriumatome stattfindet, die in einem asymptotischen σ -Zustand präpariert werden.

Das Ergebnis wird im Rahmen des intuitiven „orbital locking“-Modells interpretiert. Aufgrund der thermischen Energien der beiden Strahlen und damit geringen Stoßenergie ist dieses adiabatische Bild eine angemessene Beschreibung. Die Ladungswolke eines asymptotisch präparierten σ -Zustands des Natriums koppelt bei der Annäherung in einer bestimmten Entfernung, dem Kopplungsradius R_L , an das C_{60} . Bei einer weiteren Annäherung bleibt der Charakter der Ladungswolke bezüglich der internuklearen Achse gleich. Im räumlich festen Bezugssystem bedeutet dies eine Drehung der Ladungswolke und damit einen maximalen Überlapp mit dem LUMO-Orbital des C_{60} beim Ladungstransfer. Das LUMO-Orbital hat – wie Rechnungen anderer Autoren gezeigt haben – einen starken π -Charakter. Dies macht das Ergebnis verständlich.

Die Kohlenstoffclusterquelle wurde charakterisiert und erlaubt die variable Herstellung von kationischen Kohlenstoffclustern C_n^+ in einem Größenbereich von $1 \leq n \leq 500-600$. Anionische Kohlenstoffcluster konnten bis $n \leq 100$ nachgewiesen werden.

Bei der Charakterisierung der neu aufgebauten Kohlenstoffclusterquelle mit massenspektrometrischen Methoden wurde gefunden, daß die Clusterverteilung der Kationen nicht nur bi-

modal, sondern trimodal ist. Das Auftreten der „dritten Mode“ wird durch die Koaleszenz von Fullerenen kleinerer Größe interpretiert. Die Bildung von Hyperfullerenen („Zwiebeln“) scheint nach den massenspektrometrischen Ergebnissen unwahrscheinlich.

Unter Bedingungen, bei denen große Fullerene im kationischen Massenspektrum nachgewiesen werden konnten, wurde ein Ionensignal beobachtet, das bei sehr großen Flugzeiten auftritt. Es konnte gezeigt werden, daß es sich vermutlich um neutrale, hochangeregte Cluster handelt, die bei einem Oberflächenstoß ionisieren. Überraschend war die lange Lebensdauer, die gefunden wurde (einige 100 μ s bis ms).

Auch bei den Untersuchungen mit reaktiven Trägergasen konnten neue Aspekte gefunden werden: so ist die über die Bildung von Fullerenen in einer Wasserstoffatmosphäre bislang noch nicht berichtet worden. Dies gilt auch für die Bildung von Mischclustern mit Stickstoff (ohne Nachionisation).

Die gasionenchromatographischen Untersuchungen schließlich erlauben genaue Aussagen über die Geometrie von Kohlenstoffclustern. Außerdem ist die räumliche und zeitliche Trennung von unterschiedlichen Isomeren von Kohlenstoffclustern möglich. Die aus der Literatur bekannten Ergebnisse konnten weitgehend bestätigt werden. Nun sind Experimente in Abhängigkeit der Clustergeometrie möglich, von denen einige im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

Ausblick

Mit der neu aufgebauten Clusterapparatur sind nun unter anderem folgende Experimente möglich:

- *Abhängigkeit der Isomerverteilung von den Quellbedingungen*

Die Charakterisierung der Kohlenstoffclusterquelle hat gezeigt, daß die Größenverteilung sehr leicht und gezielt durch die Veränderung weniger Parameter beeinflusst werden kann. Es wurde gezeigt, daß die Bildung von Fullerenen vollständig unterdrückt werden kann. Umgekehrt ist es auch möglich, Quellbedingungen zu finden, unter denen ausschließlich Fullerene gebildet werden. Diese Befunde stellen die Interpretation der gefundenen Massenspektren dar. Es ist klar, daß die relative Verteilung der Isomere eines gegebenen Clusters (so mehrere Isomere gefunden werden) von den Quellbedingungen abhängen. Eine gewisse Abhängigkeit von

den Quellparametern wurde von [HHG93a] beobachtet, aber nicht näher untersucht. Es wurde jedoch festgestellt, daß das Verhältnis von linearen Ketten zu zyklischen Ringisomeren beinahe konstant bleibt, während die Intensität der Fullerene stärker von den Quell- und den Bedingungen der Driftzelle (Eintrittsenergie, Druck des inerten Gases, Driftspannung) abhängt [HHG93a].

Betrachtet man etwa die in Abb. 5.14 gezeigten Massenspektren, so ist zu vermuten, daß unter den Bedingungen von Abb. 5.14 a, wo die geradzahligen Kohlenstoffcluster für $n \geq 40$ ebenso häufig auftreten wie die ungeradzahligen Cluster, weniger Fullerene gebildet werden als unter den Bedingungen in Abb. 5.14 b und c. Vermutlich gibt es etwa für C_{60}^+ in Abb. 5.14 a einen Anteil an nicht fullerenartigen Strukturisomeren.

Kennt man den Einfluß der Quellbedingungen auf die Bildung der Fullerene, so lassen sich weitere Aussagen zu dem Wachstumsmechanismus treffen.

- *Untersuchung der Nachweiswahrscheinlichkeit unterschiedlicher Strukturisomere*

Bei der Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit von Kohlenstoffclustern für einen MCP-Detektor wurde festgestellt, daß es eine Abhängigkeit von der Clustergröße gibt [Ehl94]. Es stellt sich die Frage, ob die Nachweiswahrscheinlichkeit von der Geometrie des Clusters abhängt. Die Nachweiswahrscheinlichkeit für Strukturisomere sollte dann unterschiedlich sein. Die gasionenchromatographische Trennung der Isomere erlaubt nun eine solche Messung.

Es sei erwähnt, daß für eine solche Messung essentiell ist, daß die relative Häufigkeitsverteilung der Isomere konstant bleibt. Insbesondere müssen Einflüsse der Quelle ausgeschlossen werden können.

- *Untersuchung der Geometrie der $(C_{n-x}N_x)^+$ Mischcluster*

Die Strukturen der $(C_{n-x}N_x)^+$ Mischcluster können mit der ionenchromatographischen Methode bestimmt werden. Für $x = 2$ ist zu vermuten, daß es sich um lineare Ketten handelt. Interessant sind insbesondere die Strukturen der größeren Mischcluster mit höherem Stickstoffanteil sowie die Untersuchung der in den Massenspektren beobachteten Übergänge, die sich in unterschiedlichen Geometrien widerspiegeln sollten.

- *Untersuchung der höheren Fullerene*

Bei der Diskussion der in den Massenspektren beobachteten „dritten Mode“ ist gezeigt worden, daß es sich dabei vermutlich um Aggregation von kleineren Fullerenen handelt, nicht aber um Hyperfullerene („Zwiebeln“). Die vorgeschlagene Geometrie kann mit Hilfe der Gaschromatographie überprüft werden. Dabei ist folgendes zu beachten: Das Quadrupolmassenspektrometer deckt nur einen Massenbereich bis 2000 u ab, der größte massenselektiv nachweisbare Kohlenstoffcluster C_n^+ hat also die Größe $n = 166$. Dies stellt dann keine Einschränkung dar, wenn die Cluster vor der Driftzelle massenselektiert werden und das Quadrupol so eingestellt wird, daß Massen, die größer sind als eine gewisse untere Masse, das Quadrupol passieren können.

Alternativ kann folgende Modifikation des Aufbaus durchgeführt werden: Anstelle des Quadrupolmassenspektrometers tritt ein Flugzeitmassenspektrometer. Daß auch eine solche Konfiguration geeignet ist, um Ankunftszeitspektren zu messen und Mobilitäten zu bestimmen, wurde z. B. von Kreisle et al. bei der Untersuchung von Caesiumjodid-Clustern demonstriert [MLP97], aber auch schon in [McM73] beschrieben.

Die Untersuchung würde auch erlauben zu überprüfen, ob es sich bei den beobachteten „Dimeren“ um kovalent gebundene kompakte Fullerenstrukturen oder dimerartige Verbindungen mit ein oder zwei kovalenten Bindungen zwischen den Käfigen handelt. Dazu müßte die Energie variiert werden, mit der die Cluster in die Driftzelle eintreten. Bei ausreichender Energie ist zu erwarten, daß die Fullerendimere in die einzelnen Fullerene aufspalten. Die dazu notwendige Energie sollte einen Hinweis auf den Charakter der Bindung liefern.

- *Ladungstransfer in C_n^+ -Fulleren-Stößen*

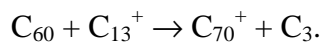
Der Ladungstransfer in Stößen zwischen Kohlenstoffclustern und Fullerenen ist bislang nur für wenige Systeme untersucht worden. Dabei handelt es sich ausschließlich um Fulleren-Fulleren-Stoßsysteme unterschiedlichen Ladungszustandes [Roh97], [RoC95], [RoC97a], [RoC97b], [SHM95], [Boh94].

Die Untersuchung des Ladungstrfers in C_n^+ -Fulleren-Stößen ist mit der im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebauten Apparatur stoßenergieabhängig möglich. Der Aufbau muß um eine Stoßzelle ergänzt werden, die auf unterschiedliches Potential hochlegbar ist. In der Stoßzelle werden Fullerene verdampft. Dazu stehen C_{60} und C_{70} zur Verfügung. Details einer solchen

Stoßzelle wurden z. B. in [Roh97] beschrieben. Die Driftzelle würde für diese Untersuchung entfallen.

- *Reaktive C_n^+ -Fulleren-Stöße*

Die vorgenannte Untersuchung kann ausgedehnt werden auf die Untersuchung von reaktiven Stößen. In Fulleren-Fulleren-Stößen ist so unter anderem die Fusion zweier Fullerene beobachtet worden [Roh97], [RCK96], [RGH96], [CRG97]. In Stößen zwischen kleineren Kohlenstoffclustern z. B. mit C_{60} könnte das Wachstum zu größeren Fullerenen möglich sein. Eine solche Reaktion könnte beispielsweise wie folgt aussehen:



Neben der massenspektrometrischen Untersuchung solcher Reaktionen in Abhängigkeit der Clustergröße und der Stoßenergie ist es interessant, Aussagen über die Geometrie der beteiligten Reaktionspartner zu machen. Solche Untersuchungen sind mit der gasionenchromatographischen Methode denkbar. Dabei können die Geometrie der Edukte, also der kleinen Kohlenstoffclusterionen, untersucht werden oder aber die Geometrie der Produktionen. Für einen ersten Versuch dieser Art scheint es am geeignetsten zu sein, die Stoßzelle direkt vor die Driftzelle zu plazieren.

Die vorgenannten Untersuchungen würden dazu beitragen, das Verständnis des Wachstumsmechanismus der Fullerene zu erweitern.

