

Herstellung und Charakterisierung endohedraler Li-Fullerene

Im Fachbereich Physik der
Freien Universität Berlin eingereichte
Dissertation
durchgeführt am Max-Born-Institut für
Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie

von
Diplom-Physikerin
Nela Krawez

1998

Gutachter dieser Arbeit:

1. Prof. Dr. I. V. Hertel

2. Prof. Dr. D. Stehlik

Teile diese Arbeit liegen in veröffentlichten Form vor

- "Endohedral Fullerene Production"
R. Tellgmann, N. Krawez, S.-H. Lin, I. V. Hertel and E. E. B. Campbell
Nature **382** (1996) 407
- "Production and Characterisation of Macroscopic Amounts of Endohedral Alkali-Fullerenes"
R. Tellgmann, N. Krawez, I. V. Hertel and E. E. B. Campbell
in: *Fullerenes and Fullerene Nanostructures* (ed.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth)
World Scientific (1996) 168
- "Magnetization Measurements of LaC₈₂ Powder Crystals"
H. Sindlinger, M. Kraus, I. Didschuns, B. A. Herrmann, K. Lüders, R. Tellgmann,
N. Krawez, E. E. B. Campbell, S. Suzuki, K. Kikuchi and Y. Achiba
Czechoslovak Journal of Physics **46** (1996) 2125
- "Production and Characterisation of Macroscopic Amounts of Endohedral Alkali-Fullerenes"
R. Tellgmann, N. Krawez, I. V. Hertel and E. E. B. Campbell
in: *Recent Advances in the Physics and Chemistry of Fullerenes and Related Materials Vol. 3*
(ed.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society (1996) 578
- "Production and LDMS Characterisation of Endohedral Alkali-Fullerene Films"
E. E. B. Campbell, R. Tellgmann, N. Krawez and I.V. Hertel
J. Phys. Chem. of Solids, **58**, 11 (1997) 1763
- "A Vibrational Spectroscopic Study of Endohedral Li@C₆₀ Fullerenes"
H. Jantoljak, N. Krawez, I. Loa, R. Tellgmann, E. E. B. Campbell, A. P. Litvinchuk and
C. Thomsen
Z. Phys. Chem., **200** 1,2 (1997) 157
- "Extraction and HPLC Isolation of Li@C₆₀ with CS₂"
A. Gromov, W. Krätschmer, N. Krawez, R. Tellgmann and E. E. B. Campbell
Chem. Comm., (1997) 2003
- "IR Spectroscopy and HPLC Separation of Endohedral Li@C₆₀"
N. Krawez, R. Tellgmann, A. Gromov, W. Krätschmer and E. E. B. Campbell
in: *Molecular Nanostructures* (ed.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth)
World Scientific (1997) 168
- "Thermal Desorption Spectroscopy of Fullerene Films Containing Endohedral Li@C₆₀"
Ch. Kusch, N. Krawez, R. Tellgmann, A. Gomes Silva, B. Winter and E.E.B. Campbell
Appl. Phys. A **66** (1998) 293

- N. Krawez, R. Tellgmann, A. Gromov, W. Krätschmer, I. V. Hertel and E. E. B. Campbell
"Collisions with Fullerenes: From Basic Dynamics to the Production and Isolation of New Materials"
Molecular Materials 10 (1998) 19
- R. Tellgmann, N. Krawez, E.E.B. Campbell
"LDMS and Stability of Alkali-Endohedral-Fullerenes"
in: Recent Advances in the Physics and Chemistry of Fullerenes and Related Materials Vol. 5
(ed.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society (1997) 621
- N. Krawez, A. Gromov, R. Tellgmann and E.E.B. Campbell
"Production, HPLC Separation and UV-vis spectroscopy of Li@C₇₀"
in: *Molecular Nanostructures* (ed.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth)
World Scientific (1998) 368
- L. Biró, R. Ehlich, R. Tellgman, A. Gromov, N. Krawez, M. Tschaplyguine, M. M. Pohl, E. Zsoldos, Z. Vértessy, Zs. Horváth and E. E. B. Campbell
"Growth of carbon nanotubes by fullerene decomposition in the presence of transition metals"
Chem. Phys. Lett. (1998) eingereicht
- N. Krawez, A. Gromov, K. Buttke, E.E.B. Campbell
"Thermal Stability of Li@C₆₀"
Eur. Phys. J. D, eingereicht
- E.E.B. Campbell, S. Couris, M. Fanti, N. Krawez, F. Zerbetto
"The second hyperpolarisability of Li@C₆₀"
Advanced Mat. eingereicht

Diese Arbeit wurde finanziell gefördert durch das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) im Rahmen des Projektes *Lasergestützte Herstellung und Charakterisierung von endohedralen Fullerschichten* (F+E - Vorhaben 13N6652/7)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Literaturüberblick	5
2.1	Entdeckung der Fullerene	5
2.2	Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften der Fullerene.....	6
2.3	Dotierte Fullerene	9
2.4	Fulleren Chemie	11
2.5	Endohedrale Fullerene	13
2.5.1	Endohedrale Gasatome	15
2.5.2	Endohedrale Metallatome	17
2.6	Theorie endohedraler Fullerene	19
3	Herstellung endohedraler Fullerschichten	25
3.1	Experimenteller Aufbau	25
3.2	Charakterisierung der hergestellten Schichten mittels Laserdesorptions- Massenspektroskopie (LDMS)	28
3.3	Mengenbetrachtungen	35
4	Die spektroskopische Charakterisierung endohedraler Fullerschichten	37
4.1	Theoretische Betrachtungen zur Struktur endohedraler Alkali-Fullerene ..	37
4.1.1	Endohedrales Potential	37
4.2	Schwingungsspektroskopie	41
4.2.1	Theoretische Grundlagen	41
4.2.1.1	IR-Spektroskopie	42
4.2.1.2	Raman-Spektroskopie	43
4.2.1.3	Zweiatomige Moleküle	44
4.2.2	Simulation von Schwingungsspektren	46
4.2.3	IR-Spektroskopie	49
4.2.3.1	Fulleren-Schichten	50
4.2.3.2	Alkalimetall/C ₆₀ -Schichten	53

4.2.3.3	Li/C ₆₀ -Schichten	55
4.2.4	Raman-Spektroskopie	63
4.2.4.1	Mikro-Raman-Messungen	63
4.2.4.2	Makro-Raman-Messungen	64
4.3	Thermische Desorptionsspektroskopie	68
4.4	Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	72
4.5	SHG (Second Harmonic Generation) Untersuchungen	73
5	Löslichkeit und Trennung	75
5.1	Auflösen der Alkali-interkalierten C ₆₀ -Schichten	75
5.1.1.	Auflösen der Li interkalierten C _{60/70} -Schichten	78
5.2	Löslichkeit von Li@C ₆₀	80
5.2.1	Extraktion von Li@C ₆₀	80
5.2.2.	Löslichkeitsverhalten des Li@C ₆₀	81
5.3	Analyse und Trennung endohedraler Fullerene durch Hochleistungsflüssigchromatographie	82
5.3.1	Grundlagen und Aufbau der HPLC-Anlage	82
5.3.2	HPLC Analyse der Extrakte	86
5.3.3	Mengenbestimmung	89
5.3.4	Zuordnung der endohedralen Fraktionen	91
5.3.5	Die Trennung von Li@C ₆₀	92
5.4	Anreicherung der Li@C ₆₀ (B) ohne HPLC	94
5.5	Anreicherung und Trennung von Li@C ₇₀	96
6	Charakterisierung der getrennten endohedralen Fraktionen	99
6.1	UV-VIS-NIR Spektroskopie	99
6.1.1	Li@C ₆₀	100
6.1.2	Li@C ₇₀	105
6.2	IR-Untersuchungen	107
6.3	Untersuchungen endohedraler Fraktionen mittels LDMS	113
6.3.1	Delayscans endohedraler Fraktionen	114

6.4	Thermische Stabilität endohedraaler Fraktionen	116
6.4.1	Thermische Stabilität endohedraaler Fraktionen in Lösungen	116
6.5	Vergleich der endohedrale Fraktion <i>A</i> mit dem C ₆₀ -Dimer	120
6.6	TDS-Untersuchung der Li@C ₆₀ (B)	123
6.7	ESR-Untersuchungen	124
6.8	Einfluß des Fullerenofens	125
7	Sublimation endohedraaler Fullerene	127
7.1	Sublimation des Li@C ₆₀	128
7.2	UV-Vis-NIR-Messungen an sublimierten endohedralen Fraktionen	130
7.3	IR-Spektren sublimierter endohedraaler Fraktionen	133
7.4	Photoelektron-Spektroskopie	135
8	Zusammenfassung und Ausblick	137
	Literaturverzeichnis	141
	Anhang A	157
	Anhang B	158

Anhang A C₆₀-IR-Schwingungsfrequenzen

IR-Schwingungsfrequenzen von C₆₀-Kristallen in cm⁻¹. Intensitäten relativ zur stärksten Mode in % sind tabelliert für Moden > 2 %. Die Auflösung beträgt 1 cm⁻¹. Apparative Details siehe Kap. 4.2.3.

ω (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Intensität (%)	Symmetrie [MDK94]	ω (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Intensität (%)	Symmetrie [MDK94]
485.6	12	2	G _g (1)	1984.5	6	9	F _{2g} (2)⊗H _u (5)
526.6	13	100	F _{1u} (1)	1989.4	4	10	H _g (6)⊗G _u (2)
575.9	8	88	F _{1u} (2)	1995.4	7	6	H _g (3)⊗G _u (5)
712.3	10	12	F _{2u} (2)	2010.7	5	4	G _g (1)⊗G _u (6)
739.1	11	9	G _u (2)	2016.4	6	6	H _g (4)⊗H _u (6)
755.6	8	3	G _u (3)	2025.3	5	6	G _g (3)⊗H _u (4)
774.1	8	7	H _g (4)	2039.5	7	3	F _{2g} (3)⊗H _u (4)
798.7	6	2	F _{2u} (3)	2048.3	7	3	A _g (2)⊗F _{1u} (2)
824.7	7	2	H _u (4)	2053.7	6	2	?
962.2	13	12	G _g (2)	2061.8	7	4	F _{1g} (3)⊗H _u (2)
1039.3	8	3	F _{2u} (4)	2069.7	5	7	?
1100.1	7	14	H _g (5)	2076.7	5	22	H _g (6)⊗H _u (4)
1115.1	10	6	H _g (4)⊗H _u (1)	2084.7	5	15	G _g (1)⊗H _u (7)
1142.6	5	4	H _g (2)⊗F _{2u} (2)	2091.6	5	6	H _g (8)⊗F _{1u} (1)
1150.3	6	2	G _g (1)⊗H _u (3)	2098.6	5	16	G _g (5)⊗G _u (3)
1165.7	6	12	H _g (2)⊗G _u (2)	2121.3	4	12	F _{2g} (4)⊗H _u (2)
1182.5	9	82	F _{1u} (3)	2131.3	4	6	?
1198.9	6	7	G _g (3)	2136.5	6	12	H _g (3)⊗F _{1u} (4)
1205.0	6	5	F _{2g} (1)⊗H _u (3)	2165.5	7	3	F _{1g} (1)⊗H _u (7)
1213.9	8	11	F _{2g} (3)	2175.8	6	5	G _g (6)⊗H _u (2)
1223.3	6	4	H _u (5)	2191.6	7	28	F _{1g} (2)⊗H _u (5)
1235.4	4	5	F _{1g} (1)⊗H _u (3)	2198.9	6	3	?
1242.7	5	4	H _u (4)	2203.8	7	9	H _g (4)⊗F _{1u} (4)
1259.5	5	10	H _g (2)⊗H _u (4)	2212.3	7	3	F _{2g} (4)⊗H _u (3)
1290.1	6	6	G _u (5)	2236.0	9	8	H _g (3)⊗G _u (6)
1308.3	6	9	H _g (1)⊗F _{2u} (4)	2262.4	5	3	G _g (6)⊗H _u (3)
1315.1	6	2	F _{2u} (5)	2273.6	7	11	G _g (2)⊗F _{2u} (5)
1343.4	6	4	F _{2g} (2)⊗H _u (2)	2280.2	5	4	H _g (8)⊗F _{2u} (2)
1394.4	9	3	F _{1g} (1)⊗H _u (4)	2291.5	7	6	F _{2g} (3)⊗G _u (4)
1401.5	4	3	?	2310.1	5	6	F _{1g} (3)⊗H _u (4)
1418.6	9	20	H _g (7)	2327.8	6	62	H _g (8)⊗G _u (3)
1429.0	10	80	F _{1u} (4)	2335.3	6	7	G _g (6)⊗G _u (2)
1440.2	9	30	F _{1u} (4)	2349.0	7	30	G _g (6)⊗G _u (3)
1469.4	8	4	A _g (2)	2380.9	7	2	G _g (5)⊗F _{2u} (4)
1479.8	5	6	F _{1g} (3)	2390.4	7	5	G _g (6)⊗F _{2u} (3)
1484.4	3	8	F _{1g} (3)	2419.7	7	3	G _g (3)⊗H _u (5)
1497.1	5	17	F _{1g} (2)⊗F _{1u} (1)	2560.9	6	3	H _g (5)⊗F _{2u} (5)
1502.5	4	18	F _{2g} (2)⊗G _u (2)	2604.5	10	2	H _g (7)⊗F _{1u} (3)
1508.8	3	8	H _g (1)⊗H _u (6)	2638.3	7	3	H _g (7)⊗H _u (5)
1515.6	6	5	H _g (3)⊗F _{2u} (4)	2658.6	4	3	F _{1g} (3)⊗F _{1u} (3)
1524.9	6	10	G _u (6)	2677.8	11	11	H _g (6)⊗F _{1u} (4)
1532.7	5	21	H _g (4)⊗G _u (3)	2685.3	8	6	H _g (6)⊗F _{1u} (4)
1538.7	4	52	G _g (2)⊗H _u (2)	2699.9	11	3	?
1547.2	4	7	F _{1g} (2)⊗F _{1u} (2)	2708.0	6	3	?
1571.6	3	7	H _g (4)⊗F _{2u} (3)	2714.1	6	2	H _g (7)⊗G _u (5)
1610.1	5	3	H _g (2)⊗F _{1u} (3)	2729.1	9	3	H _g (7)⊗F _{2u} (5)
1671.4	6	2	G _g (4)⊗H _u (1)	2736.4	6	8	F _{2g} (3)⊗G _u (6)
1719.6	5	2	H _g (2)⊗G _u (5)	2810.8	13	2	F _{2g} (3)⊗H _u (7)
1725.2	4	3	G _g (1)⊗H _u (6)	2838.1	11	2	G _g (6)⊗H _u (6)
1747.6	6	8	F _{2g} (3)⊗H _u (3)	2851.8	11	2	H _g (7)⊗F _{1u} (4)
1781.1	5	9	F _{2g} (1)⊗H _u (6)	2887.8	8	4	H _g (8)⊗F _{2u} (5)
1790.8	4	4	H _g (1)⊗G _u (6)	2897.3	9	4	A _g (2)⊗F _{1u} (4)
1806.7	6	4	F _{1g} (1)⊗H _u (6)	2910.9	7	10	F _{1g} (3)⊗F _{1u} (4)
1817.1	6	19	H _g (7)⊗G _u (1)	2923.9	18	5	G _g (4)⊗H _u (7)
1827.8	7	4	H _g (6)⊗F _{1u} (2)	2948.9	12	2	H _g (7)⊗G _u (6)
1842.7	6	4	F _{2g} (2)⊗G _u (4)	2989.3	7	2	H _g (8)⊗F _{1u} (4)
1852.8	7	16	H _g (4)⊗G _u (4)	3002.4	10	3	H _g (8)⊗F _{1u} (4)
1875.4	4	2	F _{2g} (3)⊗H _u (3)				
1888.1	4	2	F _{2g} (3)⊗H _u (3)				
1892.1	4	2	H _g (3)⊗F _{1u} (3)				
1936.2	5	14	G _g (3)⊗G _u (2)				
1977.7	5	13	H _g (8)⊗G _u (1)				

Anhang B C₆₀H₃₆-IR-Schwingungsfrequenzen

IR-Schwingungsfrequenzen von C₆₀H₃₆-Schichten auf KBr in cm⁻¹. Intensitäten relativ zur stärksten Mode in % sind tabelliert für Moden > 3%. Die Auflösung beträgt 1 cm⁻¹. Apparative Details siehe Kap. 4.2.3

ω (cm ⁻¹)	FWHM(cm ⁻¹)	Intensität	ω (cm ⁻¹)	FWHM(cm ⁻¹)	Intensität
462.2	6	3	1241.8	15	7
476.1	4	9	1263.0	10	9
484.6	5	6	1272.0	5	14
502.0	3	10	1281.7	16	5
511.0	2	3	1298.1	15	6
535.0	7	6	1315.7	14	4
543.3	4	15	1334.3	16	4
573.9	4	7	1370.6	13	3
600.4	3	8	1421.2	11	7
641.5	4	3	1446.7	30	17
659.5	4	3	1472.5	12	9
688.9	5	4	1488.4	20	5
701.9	7	3	1584.9	15	3
730.0	5	8	1609.5	12	9
739.4	9	6	1675.1	44	6
745.6	12	6	1700.3	32	5
757.1	16	5	2832.0	39	45
871.5	38	4	2861.1	43	49
1155.4	21	3	2914.3	46	100
1179.4	17	12	5678.5	99	4
1200.5	16	7	5762.3	91	3
1220.1	15	9	5831.7	49	5

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

Prof. E.E.B. Campbell für die Bereitstellung des interessanten Themas, die Betreuung dieser Arbeit, ihre unermüdliche Diskussionsbereitschaft und ihren Optimismus, die vielen Ideen, die Zwanglosigkeit in den Aufgabenstellungen sowie die Korrektur des Manuskripts.

Prof. I. V. Hertel für die Ermöglichung der Arbeit und sein stetes Interesse an der Arbeit sowie die Korrektur des Manuskripts.

Ralf Tellgmann für die manchmal nervenaufreibende, aber produktive Zusammenarbeit, für die Belehrung zum experimentellen Aufbau sowie die stetige Betreuung.

Andrei Gromov für den entscheidenden Durchbruch bei den Löslichkeitsexperimenten, die produktive Zusammenarbeit und ständige Hilfe bei allen chemischen Untersuchungen.

Prof. Wolfgang Krätschmer für sehr hilfreiche Besuche seiner Gruppe in Heidelberg, für die Förderung der Arbeit und für Anregungen zu neuen Fragestellungen.

Rudi Michel, Sergej Lebedkin und Dirk Fuchs aus Karlsruhe und Shinzo Suzuki (Japan) für die Tricks im Umgang mit endohedralen Metallofullerenen und hilfreiche Hinweise.

Helena Jantoljak (TU, Berlin) für die Aufnahmen der Raman-Spektren.

Prof. M. Khodorkovski und Alexandr Shamkin aus St. Petersburg für die Aufnahmen der ESCA- und PES-Spektren und hilfreiche Diskussion.

Prof. B. Razbirin und Alexei Chugreev aus St. Petersburg für die Aufnahmen der Photoluminiszenz-Spektren.

Andreas Kamlowski, Art van der Est und Prof. D. Stehlik (FU, Berlin) für die Aufnahme der ESR-Spektren. Prof. K.-P. Dinse (Darmstadt) für die Diskussion über die ESR-Signale.

Prof. H.-M. Vieth (FU, Berlin) und Harald Mauser (Erlangen) für die NMR-Untersuchungen.

Christian Kusch und Bernd Winter für die Zusammenarbeit bei den TDS-Untersuchungen; Amilkar Praxedes und Thorsten Quast für XPS-Messungen; Klaus Buttke für HPLC-Untersuchungen sowie Laslo Biro und Rudolf Ehlich für STM-Messungen.

Kathrein Bäurich für die große Hilfe in Chemielabor.

Rainer Schumann, der nicht nur bei lasertechnischen Problemen immer hilfsbereit war.

Roman Peslin für die Erledigung der immer eiligen Aufträge.

Hubert Sprang, Rüdiger Herrmann, Klaus Hansen, Rolf Mitzner, Gero Heusler, Alexej Glotov, Frank Rohmund, Maxim Tchaplygine, Rudolf Ehlich sowie den anderen Kollegen der Abteilung A1 für die Unterstützung in allen großen und kleinen Problemen und gute Kameradschaft.

Ein extra Dank gilt allen, die mir mit Korrekturen (vor allem des Deutschen) der Arbeit geholfen haben, insbesondere Rüdiger Herrmann, Rudolf Ehlich, Klaus Buttke und Gero Heusler.

Herrn Prof. Ditmar Stehlik danke ich für die Übernahme der Erstellung des Zweitgutachtens und sein Interesse an dieser Arbeit.

Ganz besonderer Dank aber gilt meinem Sohn Anton für sein selbständiges Benehmen während der gesamten Zeit und meinem Freund Sergei für die Aufmunterung und Unterstützung.

Lebenslauf

Nela Stanislavovna Krawez

- 11.09.66 geboren in Ivano-Frankovsk (Ukraine)
- Eltern Dr. S.G. Krawez, Ingenieur
L.T. Krawez, Ingenieur
- Familienstand geschieden
- Kinder ein Sohn Anton (1986)
-
- 1973-1983 Mittelschule Nr. 7 in Gomel (Belarus')
- 1983-1989 Physik /Diplom Universität Kiew (Ukraine)
- 1988-1989 Diplomarbeit am Kernforschungsinstitut in Kiew
bei Herrn Prof. Dr. A.I. Feoktistov
*"Messung der Lebensdauer hochangeregter Zustände von ^{25}Mg in der
Reaktion von $^{24}\text{Mg}(n,\gamma)^{25}\text{Mg}$ auf Wärmeneutronen"*
- 1989-1992 Ingenieur der Abteilung für Kernspektroskopie des Kernforschungsinstituts
Kiew
- 5/1993-
11/1993 Lehrgang der deutschen Sprache am Goethe-Institut, Berlin
- 1993-1995 Fortbildungskurs "Management-Assistent/in mit Euroqualifikation"
- seit 03/1995 Beginn der Doktorarbeit am Max-Born-Institut in Berlin unter der
Leitung von Prof. Dr. I. V. Hertel und Prof. Dr. E.E.B. Campbell