

## 6. Charakterisierung der getrennten endohedralen Fraktionen

### 6.1 UV-Vis-NIR Absorptionsspektroskopie

Bei der UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie werden elektronische Übergänge in Molekülen z.B. in Lösung oder als Film auf einem Substrat untersucht. Das Absorptionsspektrum, ergibt sich aus der energetischen Lage der besetzten und der unbesetzten Molekülorbitale, ihrer Entartung und ihrer Symmetrie. Die Wechselwirkung mit Photonen führt unter Berücksichtigung der entsprechenden Auswahlregeln zum Übergang eines oder mehrerer Elektronen des Moleküls aus einem besetzten in ein unbesetztes elektronisches Niveau. In erster Näherung und besonders für niedrige energetische Anregung verbleibt das Elektron am Molekül, das sich dann in einem angeregten Zustand befindet, bis es über einen von verschiedenen Kanälen in den Grundzustand relaxiert. Einerseits dient dieses Spektrum zur schnellen Identifikation und zur ersten Charakterisierung der isolierten Substanz, da schon kleinste Probenmengen eine Aussage erlauben, andererseits kann die Molekülstruktur bestätigt werden, wenn die einzelnen Übergänge unter Verwendung geeigneter Rechnungen zugeordnet werden können. Solche Zuordnungen bei Fullerenen müssen jedoch bei der Interpretation der Spektren in Lösung unter Berücksichtigung von Komplexbildung der Fullerene untereinander [YMC94] und mit dem Lösungsmittel gemacht werden [Cat94, GAL95]. Die Banden sind sowohl in Lösung als auch im Festkörper bei Raumtemperatur sehr breit, so daß zur Detailzuordnung auf spezielle Tieftemperaturmeßtechniken zurückgegriffen werden muß [FJM93]. Da diese Methoden nicht verfügbar waren und geeignete Rechnungen fehlten, wurden die gezeigten Spektren nicht detailliert ausgewertet und zugeordnet.

### 6.1.1 Li@C<sub>60</sub>

Eine charakteristische Eigenschaft des isolierten Fullerenes ist seine Farbe in Lösung. Lösungen der HPLC-getrennten Fraktionen von LiC<sub>60</sub>-Schichten in Fullerenlösungsmitteln wie 1,2-Dichlorbenzol und CS<sub>2</sub> haben folgende Farben: erste Fraktion (C<sub>60</sub>)- tief-violett, zweite Fraktion (Li@C<sub>60</sub> (**A**)) - goldgelb, dritte (Li@C<sub>60</sub>(**B**)) - haselnußbraun.

Wie in Kapitel 5 erläutert, ist nach einstufiger Trennung mit einer 5PBB-Säule der Anteil von C<sub>60</sub> in der Fraktion aufgrund seiner besseren Löslichkeit noch zu hoch für spektroskopische Untersuchungen an den endohedralen Fraktionen. Deshalb wurden alle UV-Vis-NIR Messungen an dreistufig getrennten Fraktionen (Kapitel 5, Abb. 5.8) durchgeführt. Obwohl die Proben in Vakuum 20 Stunden getrocknet wurden, zeigten die endohedralen Fraktionen (aber nicht die C<sub>60</sub>-Fraktion) Absorptionen von CS<sub>2</sub>- bzw. Toluol- oder ODCB-Resten. Deshalb wurden die Proben mit Methanol gewaschen und dann noch einmal im Vakuum getrocknet.

Die UV-Vis-Spektren wurden mit einem Brucker UV-Vis-Spektrometer bei einer Auflösung von 1 nm und einer Scanrate von 100 nm/min aufgenommen. Die Fraktionen wurden im Bereich zwischen 290-1100 nm in Toluol gemessen (Abb. 6.1). Die Konzentrationen der Lösungen waren unbekannt (Kapitel 5.3.3). Die mittlere Absorption im Bereich der erlaubten Übergänge bei leeren und endohedralen Fullerenen sollte aufgrund der ähnlichen elektronischen Struktur ungefähr gleich sein (Kapitel 5.3.3). Daher wurden die Spektren auf gleiche Absorption bei 320 nm normiert. Li@C<sub>60</sub>(**A**) in Toluol zeigte Merkmale bei 328, 434 und 698 nm, die für 1,2-dihydrofulleren Derivate typisch sind [Hir95]. Der Peak bei 328 nm ist dem  $h_g + g_g \rightarrow t_{1u}$  Übergang zugeordnet (Abb. 2.1), der bei C<sub>60</sub> in Toluol bei 335 nm zu sehen ist. Die Linien bei 434 und 698 nm (in Abb. 6.1 mit Pfeilen gekennzeichnet) wurden nicht zugeordnet. Das Spektrum ist dem C<sub>120</sub>-Spektrum sehr ähnlich [WKM97], was die Annahme bestätigt, daß die Fraktion **A** den Dimeren entspricht (Kapitel 6.5).

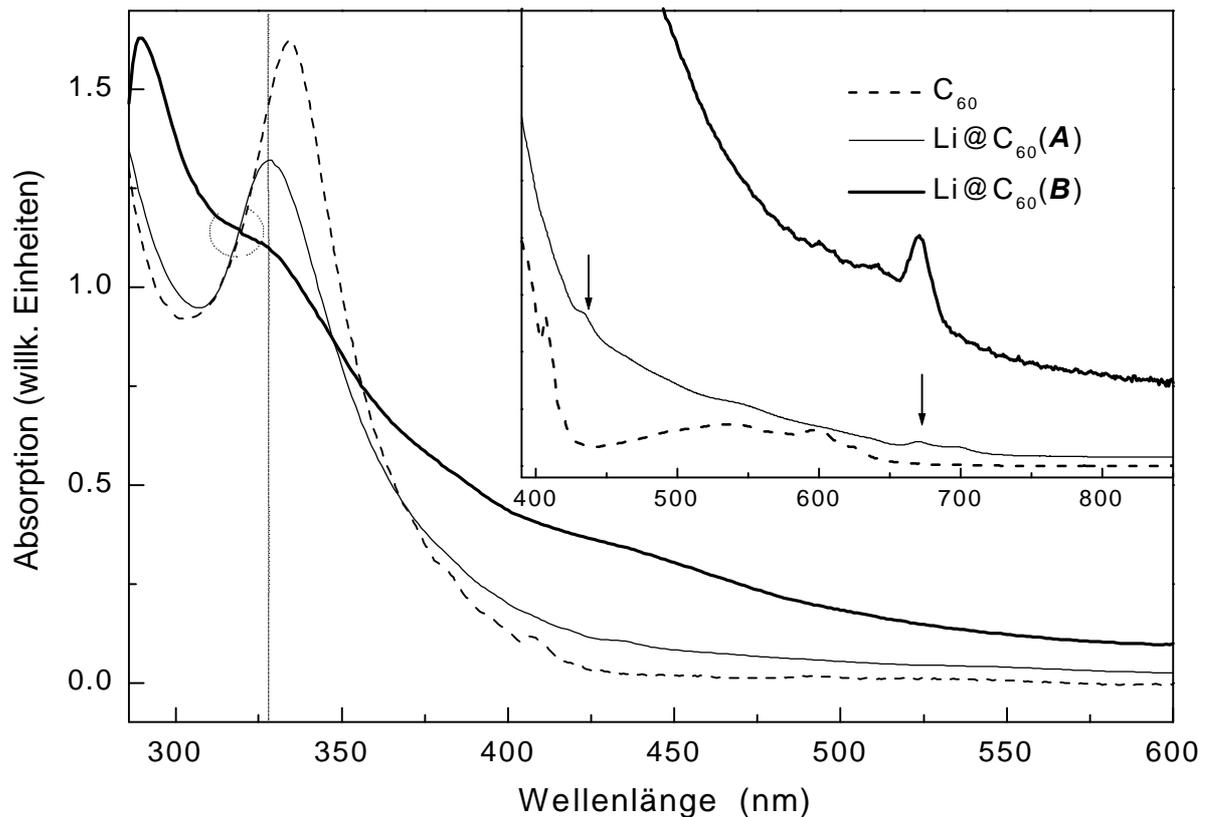


Abb. 6.1 Absorptionsspektren von getrennten Fraktionen in Toluol-Lösung. Die Spektren sind auf gleiche Absorption bei 320 nm normiert.

$Li@C_{60}(A)$ : Eine Verschiebung des 335 nm  $C_{60}$ -Peaks und die mit Pfeilen markierten Peaks bei 434 und 698 nm sind für 1,2-dihydrofullerenen Derivate typisch.

Die Absorptionsspektren wurden auch wegen der Transparenz dieses Lösungsmittels bis 200 nm mit n-Hexan aufgenommen, obwohl die Löslichkeit von endohedralen Fraktionen in Hexan sehr gering ist (die Lösung war farblos). Abb. 6.2 zeigt UV-Vis-Spektren von gesättigten Hexan-Lösungen (10 mm Küvette) von beiden endohedralen Fraktionen und von der  $C_{60}$ -Fraktion mit entsprechender Konzentration. Bei  $C_{60}$  sind drei erlaubte Übergänge 208 ( $h_g + g_g$  fi  $t_{2u}$ ), 253 ( $h_u$  fi  $h_g$ ) und 327 nm ( $h_g + g_g$  fi  $t_{1u}$ ) zu sehen (Abb. 2.1). Bei 407 nm findet sich ein scharfes, jedoch schwaches Maximum, und zwischen 440 nm und dem spektralen Onset bei 660 nm ist ein breiter Bereich mit Feinstruktur zu erkennen.

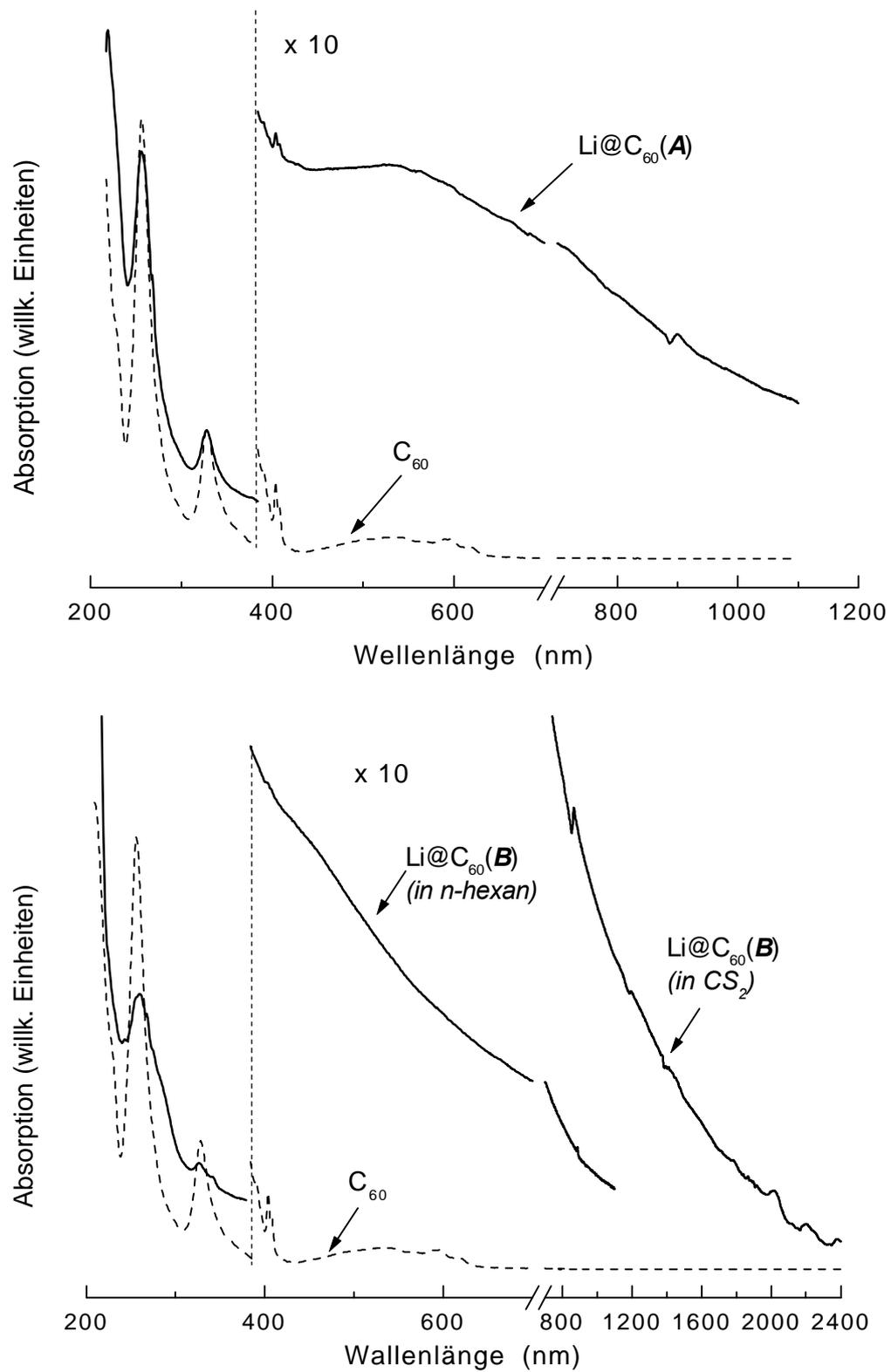


Abb. 6.2 Absorptionsspektren von den getrennten Fraktionen

a)  $\text{Li@C}_{60}(\mathbf{A})$  in *n*-Hexan

b)  $\text{Li@C}_{60}(\mathbf{B})$  in *n*-Hexan und  $\text{CS}_2$

Die Li@C<sub>60</sub>-Fraktionen zeigten ein verändertes Spektrum. Die im Vergleich zu C<sub>60</sub> niedrigere Symmetrie des Moleküls führt zu einer starken Verbreiterung der Banden und zu einer größeren Anzahl von erlaubten Übergängen. Im Li@C<sub>60</sub>(**B**) sind Feinstruktur und Schultern bei erlaubten Übergängen zu erkennen. Man beobachtet eine Aufspaltung der Linien bei 253 und 327 nm (Tab. 6.1). Der 407 nm Peak von C<sub>60</sub> wurde bei Li@C<sub>60</sub>(**B**) nicht beobachtet. Möglicherweise liegt auch hier eine nicht aufgelöste Aufspaltung vor. Im sichtbaren und NIR Bereich sind die Änderungen noch drastischer. Die charakteristische Struktur von C<sub>60</sub> zwischen 400 und 700 nm ist nicht mehr zu sehen, trotz der viel stärkeren Absorption endohedraler Fraktionen in diesem Bereich.

Tabelle 6.1. Absorptionbanden in den Spektren des C<sub>60</sub> und Li@C<sub>60</sub> in n-Hexan

C <sub>60</sub> (nm)	Li@C <sub>60</sub> (A) (nm)	Li@C <sub>60</sub> (B) (nm)
208	*	*
253	255 273s	242 258s 261 268 275s 287s
327	328	326 342
407		
530 569s 590 598 620	530	
Spektraler Onset	660	> 1200
		≈ 2400

"s" bedeutet Schulter

\* wegen der geringen Löslichkeit und der n-Hexan-Absorption bei  $\lambda < 220$  nm, war es nicht möglich, diesen Übergang korrekt zu identifizieren

Da die Übergänge zwischen höchsten besetzten (HOMO) und den niedrigsten unbesetzten Niveaus (LUMO) von großem Interesse sind, wurden alle Fraktionen auch in CS<sub>2</sub> im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 2400 nm gemessen. Während sich am spektralen Onset beim C<sub>60</sub> eine scharfe Kante findet, ist der Übergang beim Li@C<sub>60</sub> unscharf. Der Onset befindet sich bei  $\lambda \geq 2400$  nm, was einer HOMO-LUMO Lücke von

ca. 0.5 eV entspricht. Der Ladungstransfer, der zu einer Teilbesetzung des  $C_{60}$   $t_{1u}$  LUMO Niveaus führt und der sich mit dem optischen Übergang LUMO  $\rightarrow$  LUMO+1 bei 1100 nm (1.1 eV) zeigt, ist in den Spektren nicht zu sehen. Das bedeutet entweder, daß ein Ladungstransfer des eingeschlossenen Li zu  $C_{60}$  nicht stattfindet, oder daß sich die Symmetrie des  $C_{60}$  tiefgehend mit dem Einschluß des Li ändert.

Die Änderungen in  $Li@C_{60}$ -Spektren im Vergleich zu  $C_{60}$  korrespondieren zu denen im  $M@C_{82}$  ( $M = La, Y, Sc...$ ) - im Vergleich zu leerem  $C_{82}$  [KSK93, KSN93, KNS94, MFB96].

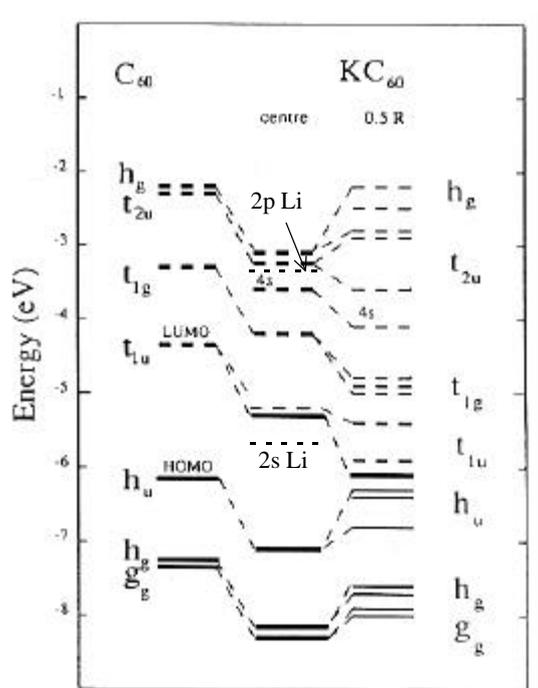


Abb. 6.3 Diagramm der elektronischen Niveaus von  $C_{60}$  und  $K@C_{60}$ ; entnommen aus [ÖsR93]. Die Li-Niveaus sind aus [Wär91] entnommen

Auffallend bei den  $Li@C_{60}$ -Spektren ist, daß im Vergleich zu den Absorptionsspektren von  $C_{60}$ , die Banden sehr viel breiter und schwächer sind, was unmittelbar auf die wesentlich niedrigere Molekülsymmetrie und auf die damit verbundene geringere Entartung der elektronischen Niveaus zurückgeführt werden kann. Der Grund dafür kann die Li-Verschiebung aus der Position im Zentrum von  $C_{60}$  sein. Abb. 6.3 zeigt Rechnungen der elektronischen Niveaus von  $K@C_{60}$  für das im Zentrum sitzende und das um 0.5 R ( $R$  - Radius des  $C_{60}$ ) aus dem Zentrum verschobene Metall von D. Östling und A. Rosen [ÖsR93]. Das endohedrale  $C_{60}$  mit dem im Zentrum sitzenden Metall behält

eine hohe Symmetrie. Es ist zu erwarten, daß das elektronische Spektrum dem Spektrum von  $C_{60}^-$  ähnelt. In dem Fall einer azentrischen Position des Metalls wird die Symmetrie aufgehoben, was zur Aufspaltung aller Niveaus führt.

Die Spektren von endohedralen Fraktionen zeigten eine stärkere Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel als die  $C_{60}$ -Fraktion. Das wurde insbesondere für die  $Li@C_{60}(B)$ -Fraktion beobachtet. Dies ist auf die polare Natur des  $Li@C_{60}$  und einer damit

verbundenen, stärkeren, intermolekularen Wechselwirkung zurückzuführen. Die starke Absorption im NIR-Bereich könnte auch durch die Bindungen von Assoziaten  $(\text{Li}@\text{C}_{60})_n$  verursacht werden. Die NIR-Absorption ist in Toluol-Lösungen, in denen sich endohedrale Fraktionen nur schlecht lösen, viel schwächer.

Die Zugabe der Lösungsmittel zu endohedralen Fraktionen führte zu ziemlich intensiven Färbungen, die auf eine hohe Löslichkeit hindeuteten. Nach der Filtration wurde aber nur eine schwach gefärbte Lösung erhalten. Der größte Teil der Färbung rührte von einem flockigen Feststoff her, der in Lösung lange suspendiert blieb. Ein ähnliches Verhalten wurde von Ruoff et al. [RTM93] bei  $\text{C}_{60}$  in Cyclohexan beobachtet.

Bei Messungen mit verschiedenen Konzentrationen wurde beobachtet, daß die auf die Konzentration normierten Spektren von endohedralen Fraktionen nicht deckungsgleich sind. Daraus folgt, daß das Lambert-Beer-Gesetz (Fußnote, Kap. 5.3.3) nicht befolgt wird. Die Ursache hierfür könnte eine Dimerisierung oder Polymerisation der Moleküle bei größeren Konzentrationen sein. Um das aufzuklären, sind weitere Messungen erforderlich.

### 6.1.2 $\text{Li}@\text{C}_{70}$

Die Farbe von  $\text{Li}@\text{C}_{70}$  in Lösung ist braunrot. Sie unterscheidet sich weniger von der Farbe der Lösung von leerem  $\text{C}_{70}$  als die  $\text{Li}@\text{C}_{60}$  Lösung von der von leerem  $\text{C}_{60}$ .

In Abb. 6.4 sind die UV-Vis-NIR Spektren im Bereich von 300 bis 1100 nm von  $\text{Li}@\text{C}_{70}$  abgebildet. Zum Vergleich ist auch das Spektrum von  $\text{C}_{70}$  gezeigt (1 mm Küvette). Die Messungen erfolgten analog zu  $\text{Li}@\text{C}_{60}$ . Die Spektren wurden allerdings nur in Toluol und  $\text{CS}_2$  gemessen, weil die Löslichkeit von  $\text{Li}@\text{C}_{70}$  in n-Hexan nicht nachgewiesen werden konnte (Kapitel 5.2.2). Die Toluollösung von  $\text{Li}@\text{C}_{70}$  war gesättigt. Die Konzentration in  $\text{CS}_2$ -Lösung war deutlich höher aufgrund besserer Löslichkeit. Das Spektrum von  $\text{Li}@\text{C}_{70}$  zeigt insgesamt eine weniger ausgeprägte Struktur als das des  $\text{C}_{70}$ . Im Bereich zwischen 300 und 600 nm sind Übergänge bei 399, 457 und Schultern bei 342 und 539 nm in Toluol zu erkennen (Tabelle 6.2).

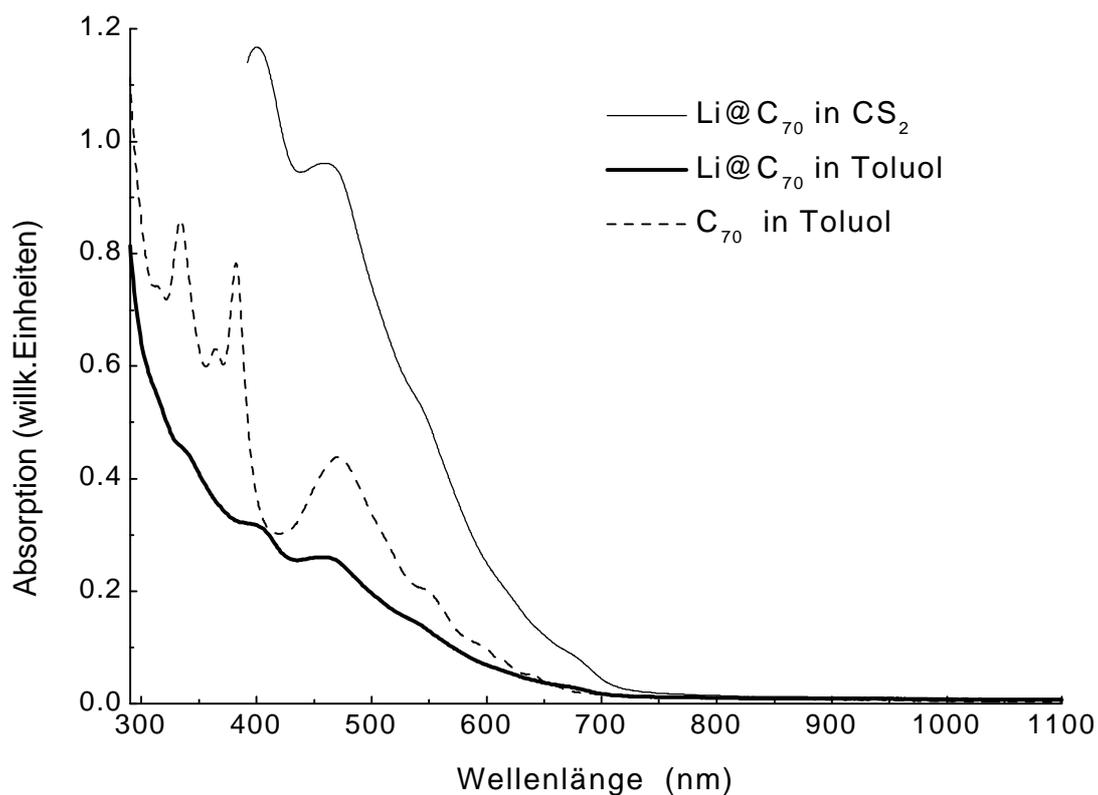


Abb. 6.4 Elektronische Spektren von  $\text{Li@C}_{70}$  in Toluol- und  $\text{CS}_2$ -Lösungen (10 mm Küvette). Die Toluollösung von  $\text{Li@C}_{70}$  war gesättigt. Zum Vergleich ist auch das Spektrum einer verdünnten Toluollösung von  $\text{C}_{70}$  in einer 1mm Küvette gezeigt. Die Konzentration in  $\text{CS}_2$ -Lösung von  $\text{Li@C}_{70}$  war deutlich höher aufgrund besserer Löslichkeit.

Tabelle 6.2 Absorptionsbanden in den Spektren des  $\text{C}_{70}$  und  $\text{Li@C}_{70}$  in Toluol und in  $\text{CS}_2$ . Die Werte für  $\text{CS}_2$  sind mit () gekennzeichnet.

	$\text{C}_{70}$ (nm)	$\text{Li@C}_{70}$ (nm)
	312, 334, 363	342 s
	382	399 (395)
	473	457 (459)
	551	539 (546) s
	593 s	(609) s
	644 s	(680) s
<b>Spektraler Onset</b>	670	760

"s" bedeutet Schulter

Das Spektrum von Li@C<sub>70</sub> zeigte Ähnlichkeiten mit dem des C<sub>70</sub> im Bereich  $\lambda > 450$  nm, aber ziemlich große Unterschiede im Bereich  $\lambda < 450$  nm. Der optischer Onset ist bei ca. 760 nm, was einer Energielücke von 1.6 eV entspricht, die nur 0.14 eV kleiner als beim leeren C<sub>70</sub> ist. Auffällig sind die Unterschiede zwischen Li@C<sub>60</sub> und Li@C<sub>70</sub> im sichtbaren und im nahen infraroten Bereich. C<sub>70</sub> hat eine niedrigere Molekül-Symmetrie ( $D_{5h}$ ) als C<sub>60</sub> und damit verbunden eine geringere Entartung der elektronischen Zustände. Das endohedrale Lithium beeinflusst die Symmetrie des C<sub>70</sub>-Wirtskäfigs weniger als C<sub>60</sub>. Die unterschiedliche Absorption in Vis- und NIR könnte auch durch eine geringere Wechselwirkung der Li@C<sub>70</sub>-Moleküle untereinander und zum Lösungsmittel zustande kommen. Im Unterschied zu Li@C<sub>60</sub> unterscheiden sich Li@C<sub>70</sub>-Spektren in beiden gemessenen Lösungen sehr wenig. Da Li@C<sub>70</sub> keine Dimere bildet (Kapitel 5), könnte es weniger reaktiv sein als Li@C<sub>60</sub>.

Wegen der großen Anzahl von Orbitalen wurde die UV-Vis Absorptionsstruktur des C<sub>70</sub> bisher noch nicht bestimmten Übergängen zugeordnet [DDE96]. HOMO und LUMO Niveaus des C<sub>70</sub> sind nicht entartet [DDE96]. Beim elektrondotierten C<sub>70</sub> entspricht dem halbgefüllte LUMO-Niveau das C<sub>70</sub><sup>1-</sup> (analog zu C<sub>60</sub><sup>3-</sup>), das isoelektronisch zu Li@C<sub>70</sub> ist. Der optische Übergang LUMO → LUMO+1 bei C<sub>70</sub><sup>1-</sup> sollte bei ca. 1370 nm liegen [LFF92]. Dieser Wellenlängenbereich war zur Zeit der Messungen nicht zugänglich.

Eine weitergehende Diskussion der elektronischen Übergänge erfordert weitere Messungen mit definierten Konzentrationen in verschiedenen Lösungsmitteln, um die jeweiligen Einflüsse berücksichtigen zu können.

## 6.2 IR-Untersuchungen

Da nur geringe Mengen ( $\leq 1$  mg) des endohedralen Fullerenes isoliert werden konnten, wurde das folgende Verfahren angewendet, um möglichst dicke Schichten zu erzeugen. Separierte Fraktionen wurden mit Methanol, Azeton oder Hexan gewaschen, um Eluentreste zu entfernen, und dann im Vakuum getrocknet ( $10^{-6}$  Torr, 25°C, 4-6 Stunden). Danach wurde eine gesättigte CS<sub>2</sub>-Lösung der Fraktionen mit einer Glaspipette auf eine KBr-Tablette getropft. Dabei wurde das Lösungsmittel vorsichtig im Argonstrom entfernt. Es wurde darauf geachtet, daß die Probe möglichst gleichmäßig und als dünner Film auf

dem Substrat aufgebracht wurde. Um die Lösungsmittelrückstände zu entfernen, wurde der Träger wieder im Vakuum getrocknet.

Die IR-Spektren wurden mit dem Biorad FTIR-Spektrometer an Luft bei Raumtemperatur gemessen und es wurden jeweils 1000 Scans mit einer Auflösung von 1 und 2  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Spektren mit der Auflösung von 1  $\text{cm}^{-1}$  wurden anschließend mit Fourier Transformation gefiltert.

Zum Vergleich wurde auch die  $\text{C}_{60}$ -Fraktion gemessen. Da diese Fraktion von derselben Schicht stammte und die Probe mit demselben Verfahren präpariert wurde, sollte sie eventuelle Verunreinigungen in gleichem Maß enthalten. Abb. 6.5 zeigt das Spektrum der  $\text{C}_{60}$ -Fraktion a) vor und b) nach dem Tempern bei 350°C im Vakuum.

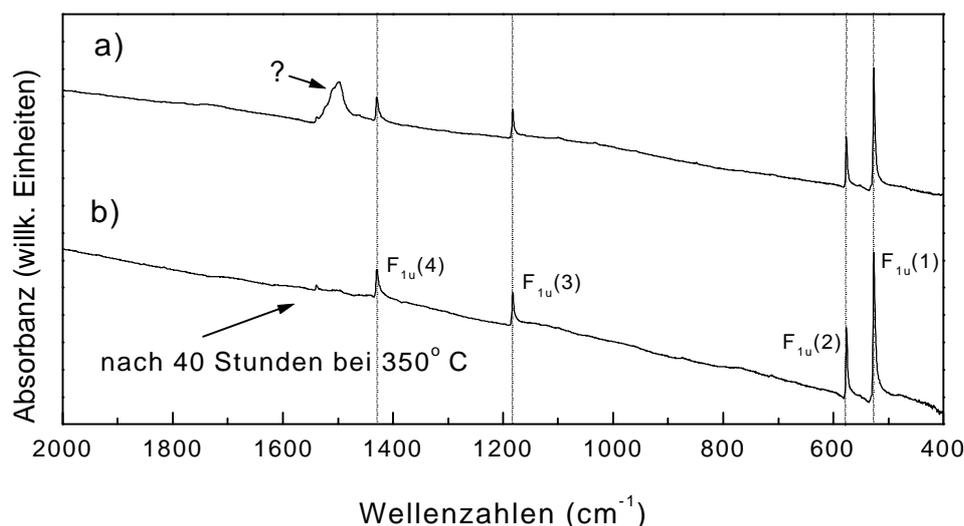


Abb. 6.5 IR-Spektrum der  $\text{C}_{60}$ -Fraktion a) vor und b) nach dem Tempern bei 350°C im Vakuum.

Das Spektrum zeigt keine Peaks von  $\text{C}_{60}\text{O}$  oder anderen degradierten Derivaten. Zusätzliche Peaks, die bei 1500  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet wurden, verschwinden erst nach langem Tempern.

Die IR-Spektren von  $\text{Li}@\text{C}_{60}(\mathbf{A})$  und  $\text{Li}@\text{C}_{60}(\mathbf{B})$  sind in Abb. 6.6 dargestellt. Wegen der kürzeren Trennungszeiten wurde eine "anisolgetrennte" Probe ( $\sim 65\%$   $\text{Li}@\text{C}_{60}(\mathbf{B})$ , Kap 5.4) zum Vergleich gemessen. Beide Spektren unterscheiden sich sehr vom  $\text{C}_{60}$ -Spektrum (Abb. 6.5). Bei  $\text{Li}@\text{C}_{60}(\mathbf{B})$  ist entgegen den Erwartungen keine der ursprünglichen  $\text{C}_{60}$ -Moden

mehr zu sehen. Die LDMS-Spektren zeigten starke  $C_{60}$ -Peaks (Abb. 6.9), was die Annahme unterstützt, daß diese  $C_{60}$ -Moleküle bei der Laserdesorption aus  $Li@C_{60}$  entstehen.

Bei Aufhebung der Symmetrie sollen die vier  $F_{1u}$ -Moden in drei Moden aufspalten [KTF97]. Diese Aufspaltung ist in den IR-Spektren endohedraler Fraktionen (Abb. 6.6) zu sehen. Wie in Kapitel 2.3 berichtet wurde, werden bei IR-Spektren von  $C_{60}$ -Alkaliderivaten  $M_xC_{60}$  [DDE96],  $MC_{60}$ -Polymer und  $MC_{60}$ -Dimer ( $M = K, Rb$ ) [MKR95, KTF97] Verschiebungen von einigen  $C_{60}$ -Moden beobachtet. Die  $F_{1u}(4)$ -Mode verschiebt sich am stärksten mit Alkalidotierung (Abb. 2.3).

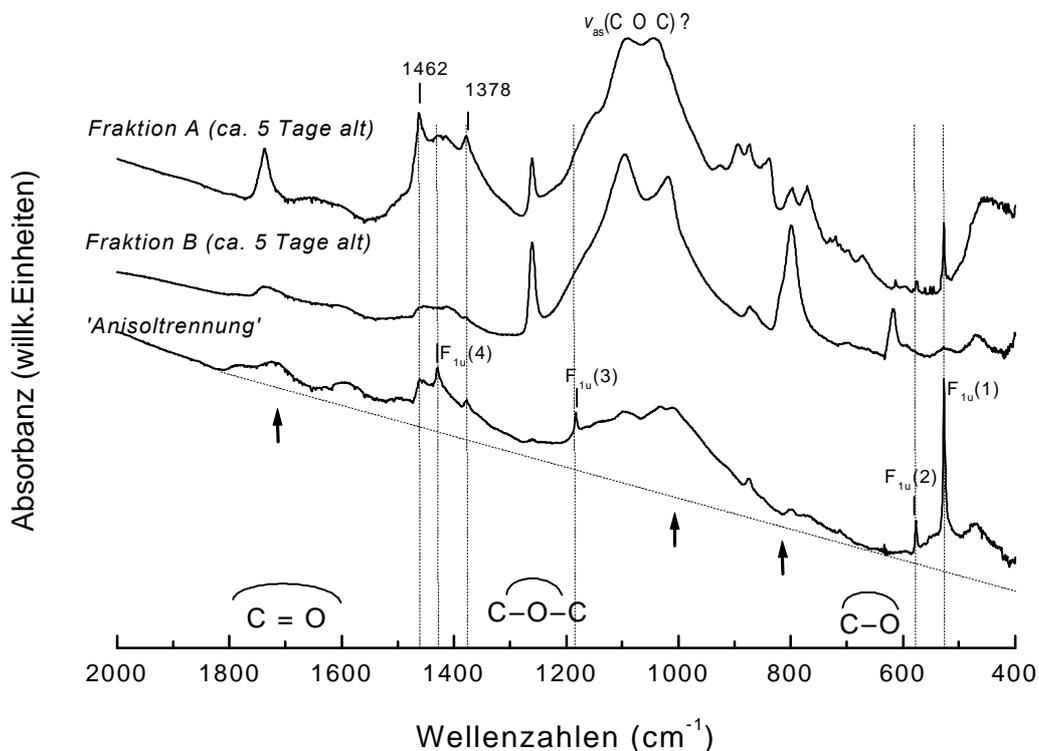


Abb. 6.6 IR-Spektren von HPLC getrennten endohedralen Fraktionen und von mit dem "Anisolverfahren" angereichertem  $Li@C_{60}$ . Die Pfeile kennzeichnen die Stellen, bei denen bei  $C_{60}$ -Schichten, nach Bestrahlung mit Licht unter Sauerstoffatmosphäre zunehmende Absorptionen beobachtet wurden [ERW94].

Während die  $F_{1u}(4)$ -Schwingung in  $C_{60}$  bei  $1429\text{ cm}^{-1}$  zu sehen ist, finden sich Moden in IR-Spektren der  $Li@C_{60}$ -Fraktionen bei  $1462\text{ cm}^{-1}$  und  $1378\text{ cm}^{-1}$ . Die  $1462\text{ cm}^{-1}$  Mode ist die stärkste Raman-erlaubte Pinch-Mode (Kap. 4.2.4.2). Diese Mode erscheint im IR-Spektrum, vermutlich weil die hohe Symmetrie des  $C_{60}$ -Moleküls aufgehoben ist. Der  $1378\text{ cm}^{-1}$  Peak ist wahrscheinlich der  $F_{1u}(4)$ -Mode zuzuordnen, die aufgrund des

Ladungstransfers um  $51\text{ cm}^{-1}$  weicher wird (Kapitel 2.3). Der Ursprung der Peaks wird später (Kapitel 7.3) diskutiert.

Die Spektren (Abb. 6.6) zeigen klare Hinweise auf die Anwesenheit von Sauerstoffverbindungen. Die IR-aktiven Epoxidschwingungen, die für Epoxide aller Art charakteristisch sind, werden bei Wellenzahlen zwischen  $800$  und  $900\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  erwartet [Sch95]. Es finden sich in beiden HPLC getrennten Fraktionen starke Peaks bei  $800\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1258\text{ cm}^{-1}$ . In der "anisolgetrennten" Probe sind die Peaks aber nicht zu sehen. Vermutlich oxidieren die Proben nach langem Kontakt mit Luft und Licht, der bei einer langsamen HPLC-Trennung unvermeidlich ist. Solche Oxidation ist auch bei reinem  $\text{C}_{60}$  bekannt. Die Pfeile kennzeichnen die Stellen, bei denen von Eklund et al. [ERW94] bei  $\text{C}_{60}$ -Schichten nach Bestrahlung mit  $488\text{ nm}$  Licht unter Sauerstoffatmosphäre zunehmende Absorption beobachtet wurde. Diese Absorption wurde  $\text{C}_{60}\text{O}_x$  ( $x = 1-4$ ) zugeordnet.  $\text{C}_{60}\text{O}$  sollte allerdings sehr scharfe Peaks haben [MCR93], im Gegensatz zu den breiten Peaks in Abb. 6.5. Eine mögliche Erklärung wäre, daß hier verschiedene chemische Sauerstoffverbindungen vorliegen, z.B.  $\text{Li@C}_{60}\text{O}$ ,  $\text{Li@C}_{60}\text{O}_2$ ,  $\text{Li@C}_{60}\text{O}_3$ , was allerdings XPS-Messungen widerspricht (Kapitel 7.4). Das IR Band bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  wurde in [TRZ93]  $\text{C}_{60}\text{O}_2$  zugeordnet. Die IR-Spektren zeigten keine zeitabhängige Entwicklung in Gegensatz zu ungereinigten  $\text{Li/C}_{60}$ -Schichten.

Die Fraktion *B* ist vermutlich empfindlicher gegenüber Oxydation als Fraktion *A* (in Übereinstimmung mit Stabilitätsuntersuchungen (Kap. 6.4)), da in ihrem IR-Spektrum nur breite Linien zu sehen, die nicht den Fullerenen zugeordnet werden können. Die IR-Messungen der Fraktion *B* wurden mit Material wiederholt, das in einer neuen HPLC-Anlage am MBI getrennt wurde. Dieses Spektrum (Abb. 6.7) wurde im Unterschied zum Spektrum in Abb. 6.6 von einer Probe der Fraktion *B* aufgenommen, die sich meist unter Argon-Atmosphäre befand.

Die  $F_{1u}(1)$   $\text{C}_{60}$ -Mode bei  $527\text{ cm}^{-1}$  hat die gleiche Position, ist aber breiter als bei reinen  $\text{C}_{60}$ . Die  $F_{1u}(2)$ -Mode ist um  $7\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben. Eine weitere  $\text{C}_{60}$ -Mode  $F_{1u}(3)$  (bei  $1184\text{ cm}^{-1}$ ) ist nicht nachweisbar. Die  $F_{1u}(4)$ -Mode ist aufgespalten wie es schon in Abb. 6.6 Spektren zu sehen war. Viele neue Moden sind in dem charakteristischen Bereich  $500-900\text{ cm}^{-1}$  zu sehen.

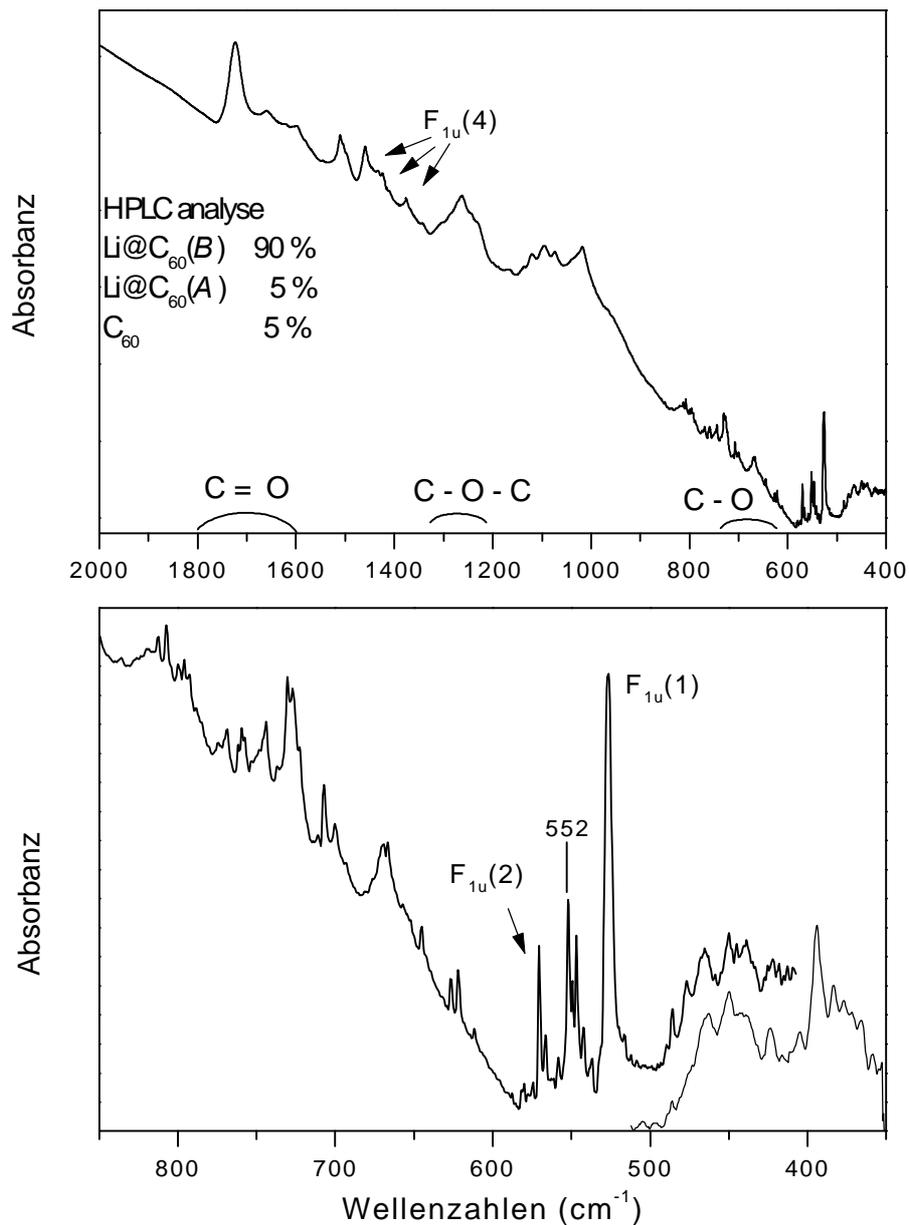


Abb. 6.7 a) IR-Spektren von HPLC getrennten endohedralen Fraktionen B.  
 b) Ausschnittvergrößerung von a), der Bereich 300-500 cm<sup>-1</sup> wurde außerdem mit einem Fern-IR Detektor aufgenommen (dünne Linie).

IR-Messungen an Li/C<sub>60</sub>-Schichten, die durch Bestrahlung von C<sub>60</sub> mit Li hergestellt wurden, zeigten, daß die Absorption im Bereich von 400-500 cm<sup>-1</sup> mit dem Anteil der endohedralen Substanz korreliert (Kapitel 4.2.3). Auch bei getrennten endohedralen Fraktionen ist in diesem Bereich ein breites Signal zu sehen. Abb. 6.8 zeigt einen Vergleich dieses Teils des IR Spektrums einer Li/C<sub>60</sub>-Schicht (3:1, 30 eV) und der Fraktion A und B.

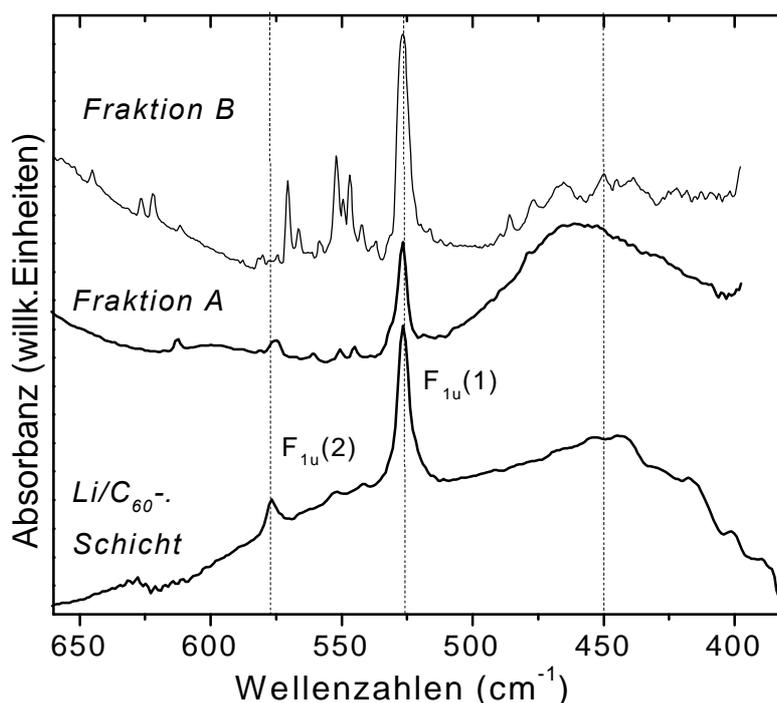


Abb. 6.8 IR-Spektren der endohedralen Fraktion A (Ausschnitt aus Abb. 6.6) und B (Ausschnitt aus 6.7) und der Li/C<sub>60</sub>-Schicht (3:1, 30 eV)

Die Spektren zeigen eine ähnlich breite Absorption bei ca. 450 cm<sup>-1</sup>, die den Oszillationen von Li in C<sub>60</sub> zugeordnet wurden (Kapitel 4.2.3). Die Schwingungen, die vermutlich von exohedralem Li oder anderen Verbindungen stammen (Abb. 4.16), sind allerdings in den endohedralen Fraktionen nicht mehr zu sehen.

Obwohl der Kontakt zur Luft bei der zweiten Probe der Fraktion B (Abb. 6.7) durch Verwendung von Argon als Schutzgas verkürzt wurde, sind auch hier Hinweise auf Sauerstoffschwingungen zu sehen. Die Verbindungen können auch von Verunreinigungen stammen. HPLC- und LDMS-Analyse zeigten allerdings keine anderen Peaks von Fullerenderivaten. Die Anwesenheit von Lösungsmittelresten kann aber aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen den endohedralen Fraktionen und der Umgebung nicht ausgeschlossen werden.

Weitere IR-Untersuchungen wurden an den sublimierten Fraktionen durchgeführt (Kapitel 7.3)

### 6.3 Untersuchungen endohedraler Fraktionen mittels LDMS

Die Messungen des LDMS-Signals von  $\text{Li}/\text{C}_{60}$  Schichten zeigten keine signifikante Abhängigkeit der nachweisbaren relativen Konzentration der endohedralen Substanzen von der Laserfluence [Tel97]. Dies schien darauf hinzudeuten, daß nur ein unwesentlicher Anteil der eingeschlossenen Ionen aus den  $\text{C}_{60}$ -Käfigen entweicht, es sei denn das  $\text{C}_{60}$  fragmentiert.

Spätere Untersuchungen zeigten aber, daß das relative Verhältnis der nachgewiesenen endohedralen  $\text{Li}@\text{C}_{60}$  stark von der Flugzeit der desorbierten Moleküle abhängig ist [TKC98]. Dies erklärte, warum in LDMS-Spekren von isolierten endohedralen Fraktionen das relative Verhältnis der endohedralen Fullerene bei beiden endohedralen Fraktionen nur ca. 20% war, obwohl die HPLC-Analyse eine Reinheit von bis zu 95% zeigte (Kapitel 5.3.5). Massenspektren, die mit einem Brucker Spektrometer (Kapitel 3.2) von den gleichen Proben aufgenommen wurden, zeigten 80% endohedrale Fullerene. (Die

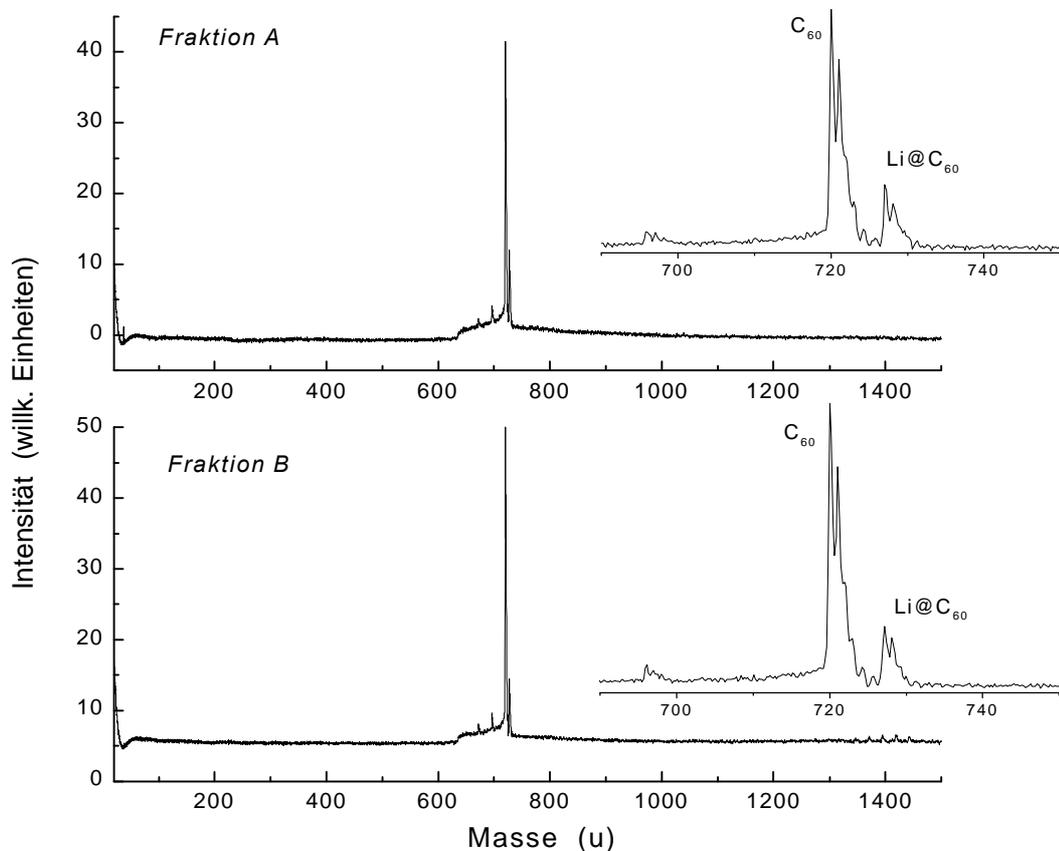


Abb. 6.9 LDMS-Massenspektrum endohedraler Fraktionen, die mit einer zweistufiger HPLC-Trennung separiert wurden (PBB-Säule, ODCB Eluent, Reinheit 90%). Der dominante Peak bei Masse 720 u (und höhere Isotope) resultiert durch die Freilassung von Li aus  $\text{Li}@\text{C}_{60}$ .

Unterschiede wurden in Kapitel 3.2 diskutiert). Eine erste grobe Abschätzung der Aktivierungsenergie für den metastabilen Verlust des Li ergab einen Wert von ca. 5 eV [TKC98], in guter Übereinstimmung mit Rechnungen und Stoßexperimenten (Tab. 2.2).

In Abb. 6.9 sind die LDMS-Messungen der endohedralen Fraktionen *A* und *B* zu sehen, die mit unserem Massenspektrometer aufgenommen wurden (Vgl. mit Abb. 5.6).

### 6.3.1 Delayscans endohedraler Fraktionen

Zur Analyse des Ionisations- und Desorptionsverhaltens endohedraler Fraktionen wurden Delaymessungen (die Massenspektrenmessungen in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit des Massenspektrometers, wie bei [Tel97] beschrieben) vorgenommen. Durch diese Messungen kann die Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilung der Moleküle nach Desorption bestimmt werden, die Anschluß über Bindungsverhältnisse vor der Desorption gibt.

Delayscans wurden an getrockneten Tropfen der isolierten Fraktionen auf Al-Substraten durchgeführt. Zur Ermittlung eines Datenpunkts wurden 300 Einzelmassenspektren gemittelt, da die Intensität der einzelnen Spektren starke Intensitätsschwankungen aufwies.

Abb. 6.10 zeigt die Delay-Meßreihen der HPLC getrennten endohedralen Fraktionen und "anisolgetrenntes" (Kap. 5.4) Li@C<sub>60</sub>. Aufgetragen sind die nachweisbaren relativen Verhältnisse *V* (Gl. 3.1) des Li@C<sub>60</sub> in Abhängigkeit von der kinetischen Energie nach Desorption<sup>1</sup> der Stoffe.

Der Verlauf der Kurven ist dahingehend zu deuten, daß die kinetische Energieverteilung, mit der die Moleküle desorbieren, bei Li@C<sub>60</sub>(*A*) zu niedrigeren Werten im Vergleich zu C<sub>60</sub> verschoben ist. Das deutet darauf hin, daß die Bindungsenergie zwischen den Molekülen bei diesen Fraktionen größer ist als bei C<sub>60</sub> oder Li@C<sub>60</sub>(*B*). Bei

---

<sup>1</sup> Die kinetische Energie der Ionen nach Desorption *E* berechnet sich aus der Driftstrecke (*s*) zwischen der Desorptionsort auf der Schicht und dem Abzugsfeld des Spektrometers, der Driftzeit (*t*), die für diese Strecke benötigt wird und der Masse der Ionen (*m*) [Tel97, Abb. 3.4]:

$$E = \frac{1}{2} m (s/t)^2$$

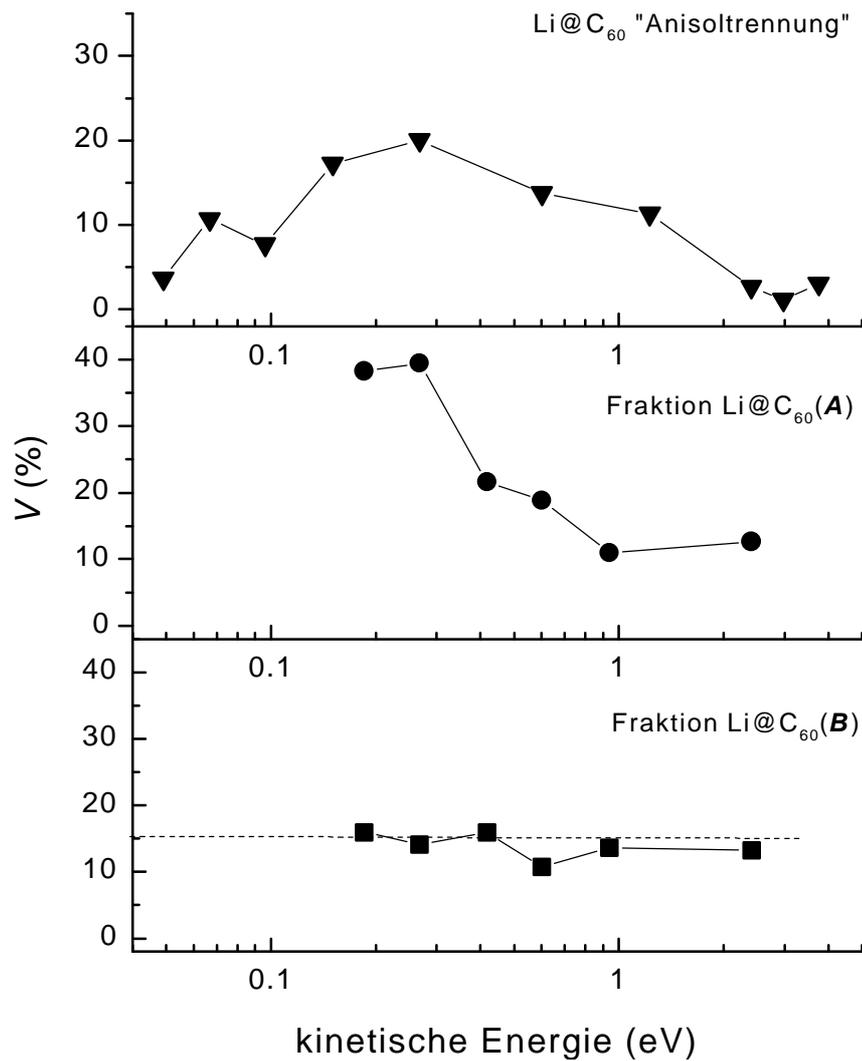


Abb. 6.10 LDMS-Delayscans von endohedralen Fraktionen  
 Das relative Verhältnis der Li@C<sub>60</sub> zu C<sub>60</sub> (Gl. 3.1) ist bei der Fraktion **B** unabhängig von der kinetischen Energie nach Desorption, aber nicht bei Fraktion **A**. Dies deutet auf ein unterschiedliches Ionisations- und Desorptionsverhalten von beiden endohedralen Fraktionen hin.

anisolgetrenntem Li@C<sub>60</sub> lag eine Mischung der Fraktionen vor. Bei Delayscans dieser Probe ist ein Abfall der relativen Verhältnisse des Li@C<sub>60</sub> bei großen Delayzeiten (niedrige kinetische Desorptionsenergie) zu sehen, was auf einen Zerfall von Li@C<sub>60</sub> zu C<sub>60</sub> hindeutet [TKC98]. Andere Proben konnten bei großen Delayzeiten aufgrund kleiner Mengen nicht gemessen werden.

## 6.4 Thermische Stabilität endohedraler Fraktionen

Die Untersuchungen der thermischen Stabilität endohedraler Alkali-Fullerene in Schichten wurden in [Tel98] berichtet. Die Messungen der Aktivierungsenergien von nicht getrennten  $\text{Li@C}_{60}$  ergaben, daß  $\text{Li@C}_{60/70}$  schon bei moderaten Temperaturen (bei  $200^\circ\text{C}$ ) im Vakuum zerfällt. Da die Schichten an Luft gelagert wurden, enthielten sie außer endohedralen und leeren Fullerenen auch Sauerstoffverbindungen aus Reaktionen des exohedralen Lithiums mit Luft.

Die getrennten endohedralen Fraktionen wurden 60 Stunden lang im Vakuum bei  $200^\circ\text{C}$  getempert. Danach zeigten beide Fraktionen keine Änderungen in den Massenspektren. Dieser Unterschied zu  $\text{Li@C}_{60}$  in Schichten ist wahrscheinlich auf dessen Verunreinigungen zurückzuführen.

Die Stabilität endohedraler  $\text{Li@C}_{60}$  in der Gasphase wurde in Kapitel 6.3 und in [TKC98] diskutiert.

### 6.4.1 Thermische Stabilität endohedraler Fraktionen in Lösungen

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität endohedraler Fullerene wurden beide Fraktionen in ODCB gelöst. Die Lösungen wurden mit HPLC analysiert und zu gleichen Mengen in mehrere Kolben unter Luft eingefüllt. Die einzelnen offenen Kolben wurden für 60 Minuten in ein auf die jeweilige Temperatur vorgeheiztes Bad gestellt. Nach Beendigung des Heizvorgangs wurden die Lösungen mit HPLC untersucht. Abb. 6.11 zeigt die HPLC-Analyse der endohedralen Fraktion *A* vor und nach dem Tempern bei  $120^\circ\text{C}$  und  $150^\circ\text{C}$ . Die Lösungsmittelpeaks bei 3 min sind deckungsgleich. Die Fraktionen können also nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ miteinander verglichen werden. Man beobachtet eine Abnahme der endohedralen Fraktion bei Zunahme der  $\text{C}_{60}$ -Fraktion. Die Summe der Peakflächen nimmt bei getemperten Lösungen ab. Dieser Unterschied läßt sich nicht mit unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten erklären. Das bedeutet, daß ein Teil der Substanz unlöslich wird.

Der Zerfall der zweiten endohedralen Fraktion ist komplizierter.  $\text{Li@C}_{60}(\mathbf{B})$  zerfällt in Moleküle mit Retentionszeiten sowohl von  $\text{C}_{60}$  als auch von  $\text{Li@C}_{60}(\mathbf{A})$  (Abb. 6.11)

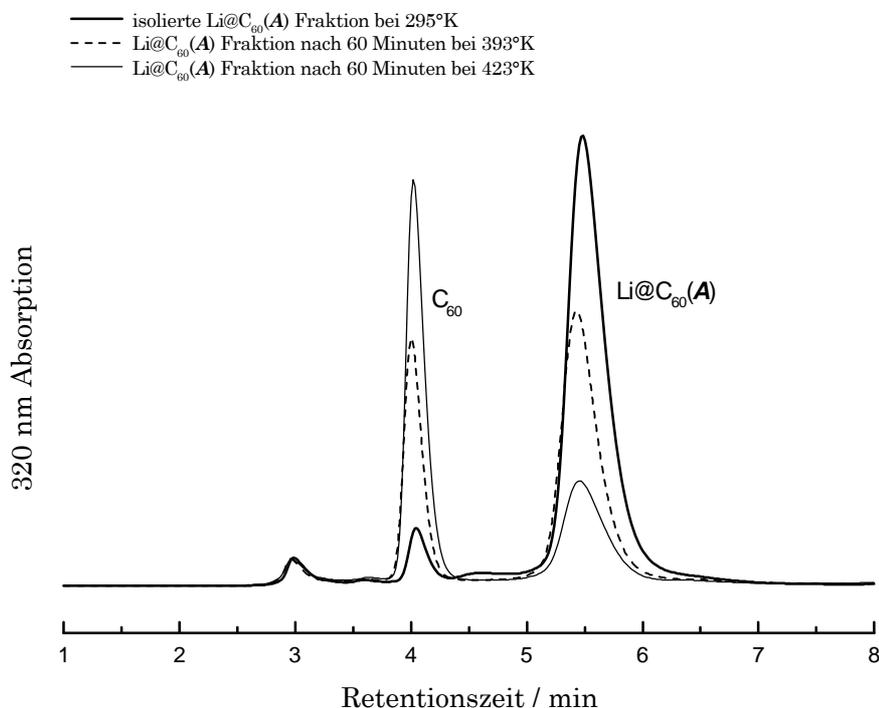


Abb. 6.11 HPLC-Chromatogramm der endohedralen Fraktion A vor und nach dem Tempern. Da die Lösungsmittelpicks bei 3 min deckungsgleich sind, können die Fraktionen nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ verglichen werden. Man beobachtet eine Abnahme der endohedralen Fraktion bei Zunahme der  $\text{C}_{60}$ -Fraktion.

Die Zerfallsrate ( $\kappa$ ) bestimmt sich aus den vor und nach dem Heizen gemessenen Mengen (Absorptionsflächen) der endohedralen Substanz und der Heizdauer ( $t$ ) unter der Annahme eines exponentiellen Zerfalls:

$$I(t) = I_0 e^{-\kappa t} \quad (6.1)$$

Hierbei bezeichnet  $I(t)$  die Absorptionsfläche der Fraktion zur Zeit  $t$ ,  $I_0$  die Absorptionsfläche der Fraktion zu Beginn der Messung und  $\kappa$  die Zerfallskonstante.

Wenn die Aktivierungsenergie des Zerfalls unabhängig von der Temperatur ist, kann die Reaktion mit der Arrheniusgleichung beschrieben werden:

$$\kappa = A e^{-E_a/k_B T} \quad (6.2)$$

Wobei  $E_a$  die Aktivierungsenergie,  $k_B$  die Boltzmann Konstante,  $T$  die Temperatur und  $A$  der Arrheniusfaktor sind.

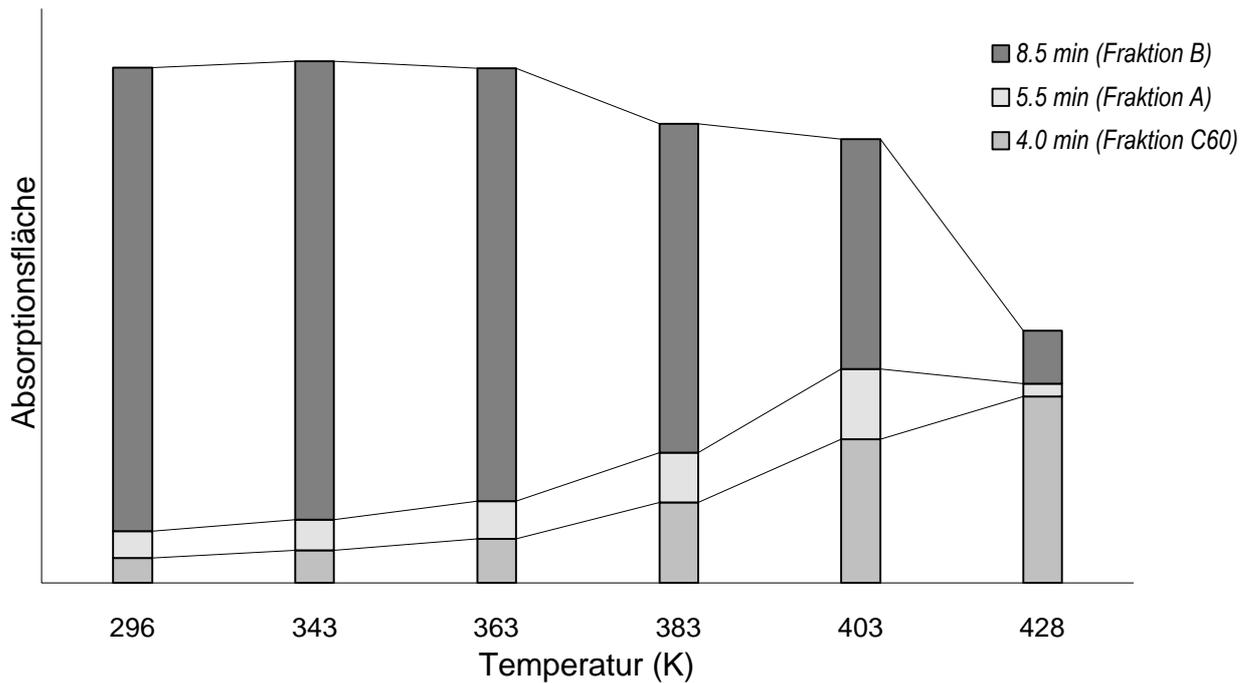


Abb. 6.12 Der Zerfall der zweiten endohedralen Fraktion.

Die Vergleichsproben wurden für 60 Minuten in ein auf die jeweilige Temperatur vorgeheiztes Bad gestellt und anschließend mit HPLC analysiert.

Die Zerfallsprodukten von  $\text{Li}@C_{60}(\mathbf{B})$  wurden bei den HPLC-Retentionszeiten sowohl von  $C_{60}$  als auch von  $\text{Li}@C_{60}(\mathbf{A})$  nachgewiesen

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie werden die bestimmten Zerfallsraten in einem Arrheniusdiagramm logarithmisch als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen. Die Arrheniusgleichung in der linearen Form lautet:

$$\ln(\kappa) = \ln(A) - E_a/k_B T \quad (6.3)$$

Die Konstanten A und  $E_a$  wurden durch Anpassung an die Meßwerte mit der Methode der linearer Regression bestimmt.

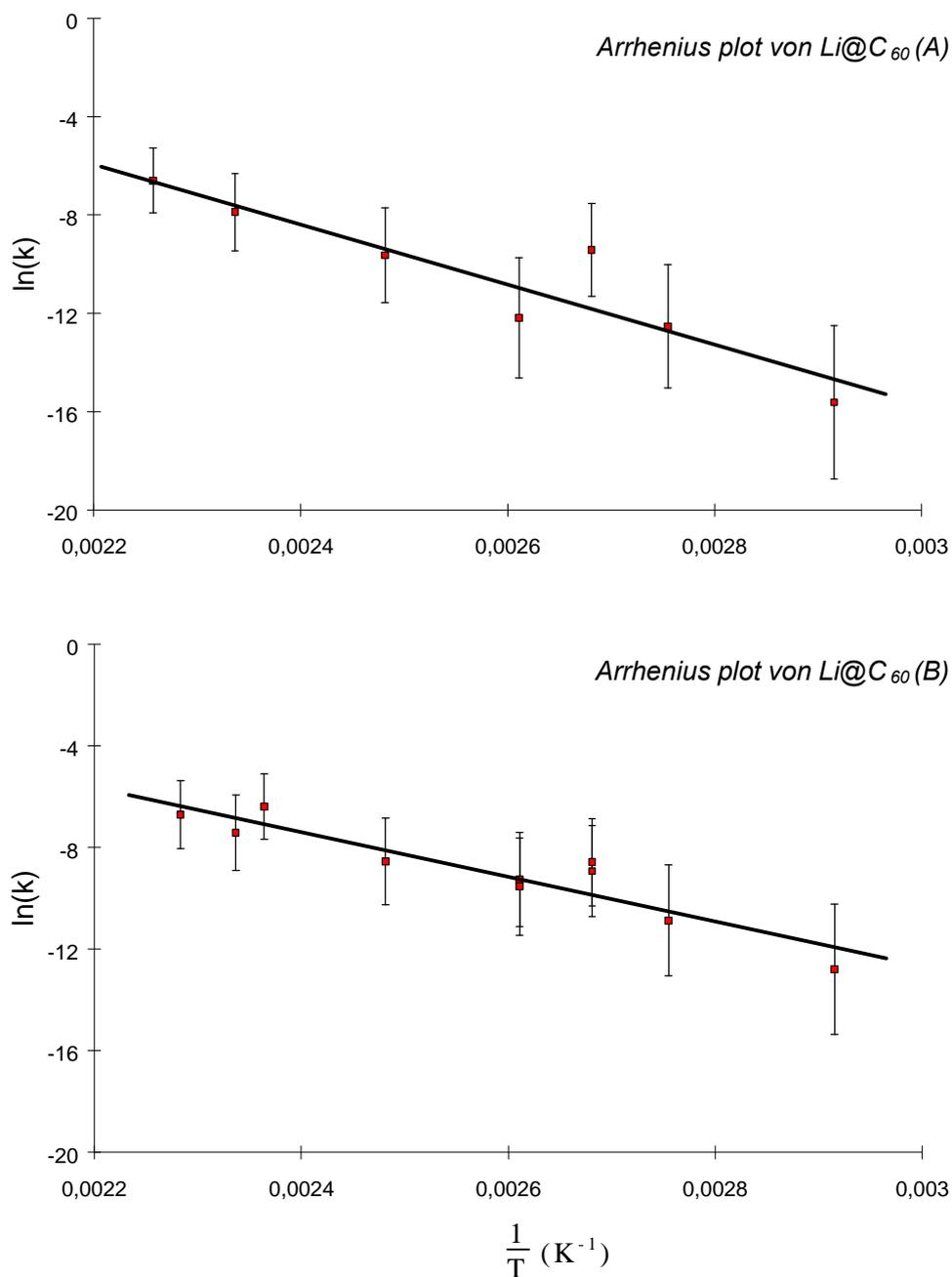
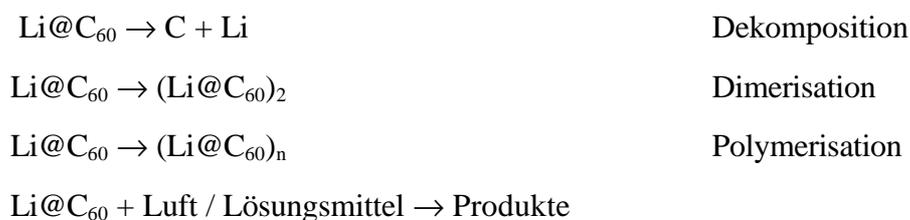


Abb. 6.13 Arrheniusdiagramme zur Bestimmung der Aktivierungsenergien des Zerfalls von den endohedralen Fraktionen A und B.

Auf diese Weise ergibt sich für die erste endohedrale Fraktion (A) eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 1.1 \pm 0.2 \text{ eV}$  und ein Arrheniusfaktor  $A = 1.2 \pm 0.4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  und für die endohedrale Fraktion B:  $E_a = 0.8 \pm 0.1 \text{ eV}$  und  $A = 0.9 \pm 0.2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Die kleinere Aktivierungsenergie (im Vergleich zu 5 eV in der Gasphase [TKC98]) deutet auf eine größere Zerfallswahrscheinlichkeit hin. Die kleinen Werte des Arrheniusfaktors können nicht durch einen normalen unimolekularen Zerfall erklärt werden. Vermutlich folgt die

Zerfallsreaktion einer komplizierteren Gleichung, bei der Aktivierungsreaktionen mit Radikalen in Lösungsmitteln eine Rolle spielen [SKJ96]. Die schnelle Dekomposition von endohedralen Fullerenen in Lösung an Luft und Licht wurde für  $\text{La}@C_{82}$  berichtet [ITT94]. Der Zerfall endohedraler Fraktionen in Lösung an Luft und Licht kann daher nicht allein mit der Reaktion  $\text{Li}@C_{60} \rightarrow C_{60} + \text{Li}$  beschrieben werden. Die folgenden Reaktionen sind für das  $\text{Li}@C_{60}$  in Lösung möglich



Trotz großer Fehlerbalken für die Arrheniusparameter kann man davon ausgehen, daß die Lebensdauer der endohedralen Fraktionen mehrere Tage beträgt. Die Lagerung der Proben sollte aber unter Argonatmosphäre oder unter Vakuum in Dunkelheit erfolgen.

## 6.5 Vergleich der endohedralen Fraktion *A* mit dem $C_{60}$ -Dimer

Nach ersten Charakterisierungen endohedraler Fraktionen wurde angenommen, daß  $\text{Li}@C_{60}(A)$  ein Dimer ist (Kap. 5.3.4). Um diese Hypothese genauer zu prüfen, wurde ein Vergleich von  $\text{Li}@C_{60}(A)$  und  $C_{120}$  mit UV-Vis-Spektroskopie, Stabilitätsuntersuchungen, HPLC-Analyse und LDMS durchgeführt. Das  $C_{120}$  wurde durch Mahlen von  $C_{60}$  in einer Kugelmühle hergestellt [WKM97].

Das HPLC-Chromatogramm in Abb. 6.14 läßt einen kleinen Unterschied in der Retentionszeit beider Substanzen erkennen.

Bei UV-Vis Messungen wurde festgestellt, daß  $C_{120}$  besser (Faktor 2) als  $\text{Li}@C_{60}(A)$  löslich ist. Die Absorptionsspektren von Toluollösungen waren gleich bis zum NIR-Bereich, wo die Fraktion *A* eine stärkere Absorption zeigte (Kapitel 6.1).

Aus dem Arrheniusdiagramm ergab sich für den Zerfall von  $C_{120}$  eine Aktivierungsenergie von  $1.2 \pm 0.2$  eV. Das heißt, daß ein  $C_{60}$ -Dimer in Lösung an Luft ungefähr die gleiche thermische Stabilität wie  $\text{Li}@C_{60}(A)$  ( $1.1 \pm 0.2$  eV) hat. Dieser Wert ist kleiner, als der theoretisch gerechnete Wert von 1.6 eV [PPF95] für  $C_{120}$ .

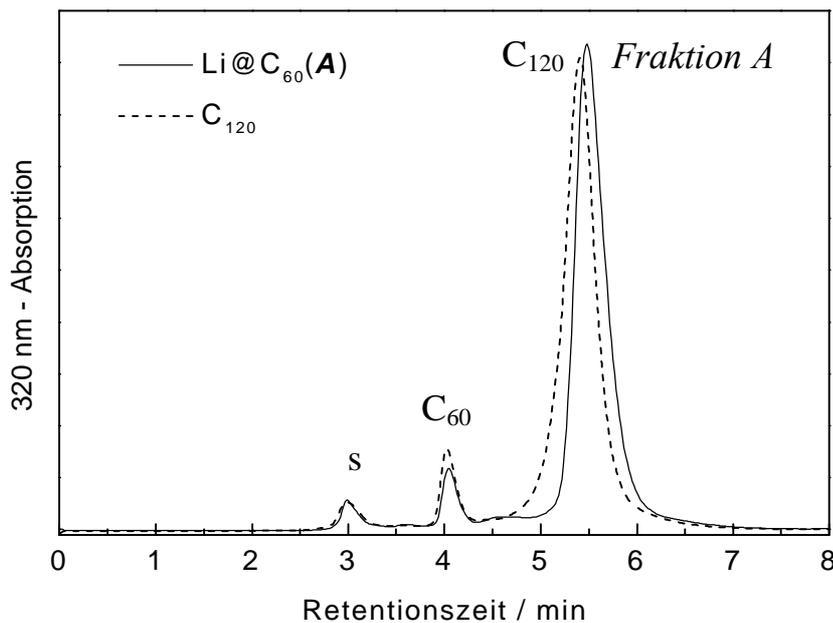


Abb. 6.14 HPLC-Chromatogramm von  $\text{Li@C}_{60}(\text{A})$  und  $\text{C}_{120}$ . (s-"solvent", Lösungsmittelreste)

Abb. 6.15 zeigt den Vergleich der IR-Spektren von Fraktion *A* und  $\text{C}_{120}$  [WKM97] im Bereich, der für dimerisiertes oder polymerisiertes  $\text{C}_{60}$  charakteristisch ist [DDE96]. Zusätzlich zu den  $\text{C}_{60}$  Peaks sind im Spektrum der Fraktion *A* neue Peaks bei 550, 561, 613, 672, 697, 720, 729, 770 und  $796\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Bei ähnlichen Energien sind Peaks im  $\text{C}_{120}$ -Spektrum zu finden. Manche der Peaks finden sich auch in Spektren von  $\text{M}_1\text{C}_{60}$ -Dimeren und  $\text{M}_1\text{C}_{60}$ -Polymeren.

Eine Aussage, ob zwischen den  $\text{Li@C}_{60}$ -Molekülen eine Doppel oder Einzelbindung [POF98] entsteht, erfordert weitere Untersuchungen. Für die Klärung der Frage wären Raman-Messungen der Käfig-Käfig Schwingungsmoden, die sich im Bereich  $20\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  befinden (Abb. 2.2), dienlich.

Es ist nicht gelungen  $\text{C}_{120}^+$  oder das  $(\text{Li@C}_{60})_2^+$ -Ion mit LDMS nachzuweisen. Die LDMS Spektren von  $\text{C}_{120}$  zeigten nur  $\text{C}_{60}$ , und die Spektren der Fraktion *A* zeigten  $\text{Li@C}_{60}$  und  $\text{C}_{60}$ . Das  $\text{C}_{120}$  konnte auch von anderen Gruppen massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden [WKM97].

Die Dimerisierung des  $\text{Li@C}_{60}$  kann mit der elektronischen Struktur erklärt werden. Das  $\text{Li@C}_{60}$  ist isoelektronisch zu  $\text{C}_{59}\text{N}$  und  $\text{A}_1\text{C}_{60}$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). Von diesen Substanzen ist bekannt, daß sie als einfach gebundene Dimere vorliegen können.

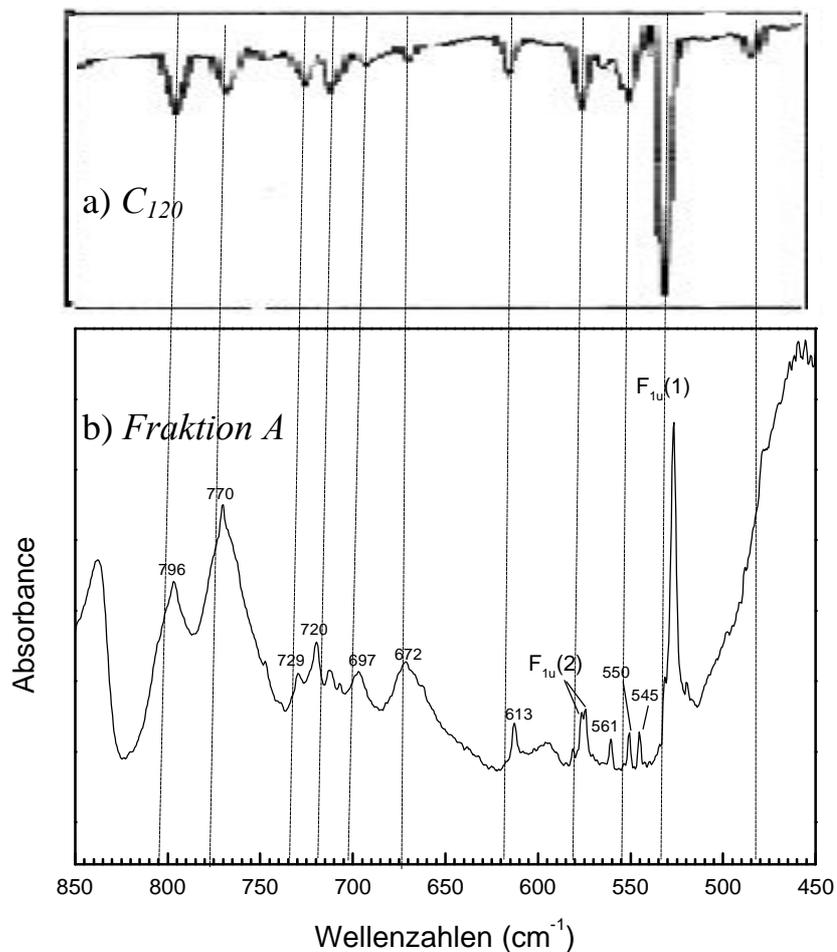


Abb. 6.15 Der Bereich der IR Spektren, der für dimerisiertes oder polymerisiertes  $C_{60}$  charakteristisch ist, a) für  $C_{120}$  aus [WKM97] und b) für Fraktion A (nach Abzug eines breitbandigen spektralen Untergrunds)

Theoretische Rechnungen von der Arbeitsgruppe von Hirsch [MCH98] besagen, daß die Dimerbildung  $(Li@C_{60})_2$  eine mit 19.4 kcal/mol exothermische Reaktion ist.

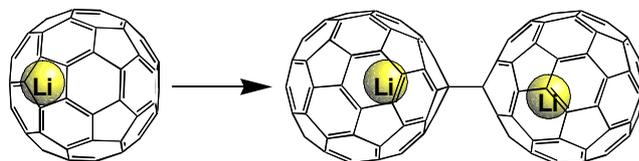


Abb. 6.16 Struktur von  $(Li@C_{60})_2$  [MCH98]

Aus den oben gemachten Überlegungen folgt, daß die Fraktion A ein Dimer der Form  $(Li@C_{60})_2$  ist.

## 6.6 TDS-Untersuchung des $\text{Li}@C_{60}(B)$

Die getrennten Fraktionen wurden mit TDS (Kapitel 4.3) untersucht. Die Messungen wurden nur einmal durchgeführt und müssen deshalb als vorläufig gelten.

Eine gesättigte  $\text{CS}_2$ -Lösung der Fraktionen wurde auf einen Ni-Blech getropft. Dabei wurde das Lösungsmittel vorsichtig im Argonstrom entfernt. Um die Lösungsmittelrückstände zu entfernen, wurde der Träger im Vakuum getrocknet.

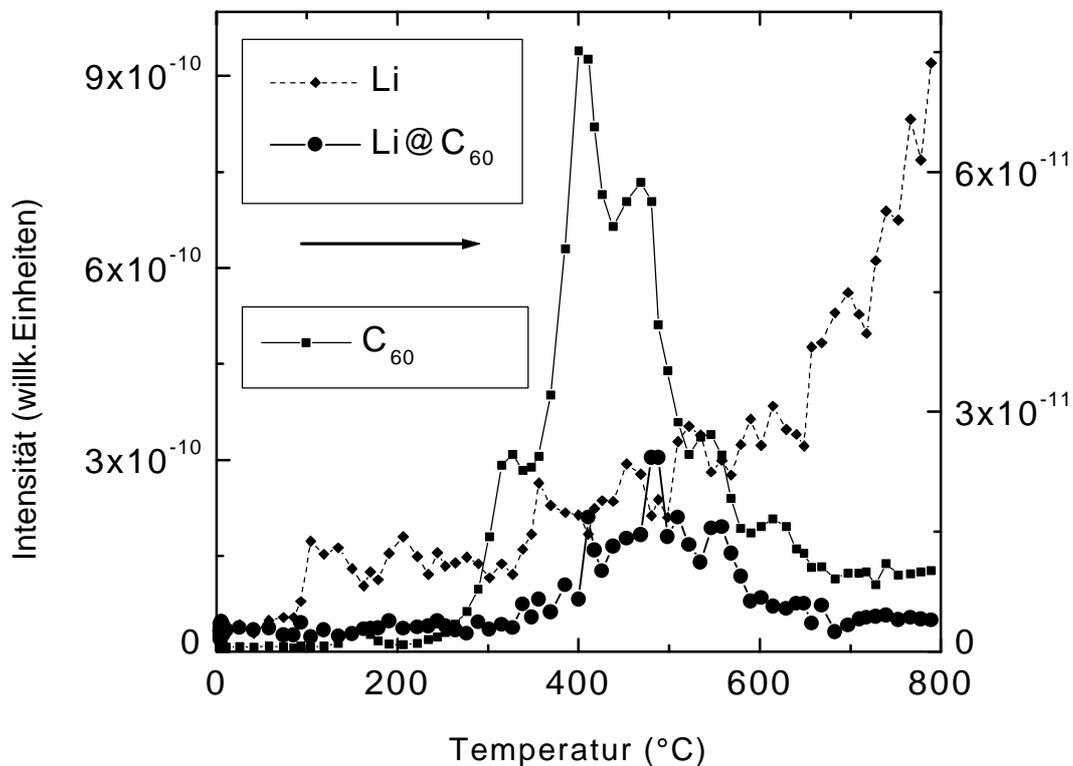


Abb. 6.17 TDS-Spektren endohedraler Fraktion B (nach dreistufige Trennung, Kapitel 5)

Die Fraktionen A und B unterscheiden sich qualitativ in den TDS-Spektren (wie auch in den LDMS-Messungen, Kapitel 6.3) nicht. Die TDS-Spektren der Fraktion B werden in Abb. 6.17 gezeigt. In dem Spektrum ist C<sub>60</sub> und Li@C<sub>60</sub> zu sehen. Das Verhältnis der Intensitäten von C<sub>60</sub>:Li@C<sub>60</sub> = 100:4. Die Position des Li@C<sub>60</sub> Peaks liegt bei 480°C und ist im Vergleich zum C<sub>60</sub>-Peak (400°C) zu höheren Temperaturen hin verschoben. Die kleineren Intensitäten der Li@C<sub>60</sub>-Masse sind wahrscheinlich auf den thermischen Zerfall der endohedralen Fullerene in leeres C<sub>60</sub> und Li zurückzuführen. Jedenfalls deutet die Intensität des C<sub>60</sub>-Peaks darauf hin (der Anteil des C<sub>60</sub> in den Proben nach HPLC und IR-

Analyse war nicht mehr als 10 %). Das Li-Signal hat keine gewöhnliche Peakform, sondern zeigt eine exponentielle Zunahme mit der Temperatur, was auch auf einen Zerfall hindeutet.

Keine Masse größer als 727 u wurde bei TDS-Messungen registriert. Eventuelle Oxidationen und/oder Polymerisationen der Substanz können mit dieser Methode nicht untersucht werden.

## 6.7 ESR-Untersuchungen

Da Li ein paramagnetisches Atom ist, wird erwartet, daß  $\text{Li@C}_{60}$  ein paramagnetisches Molekül ist. Zur Untersuchung der paramagnetischen Zustände des  $\text{Li@C}_{60}$  wurde ESR-Spektroskopie (Elektron Spin Resonanz) angewendet.

Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Stehlik (Freie Universität, Berlin) und von Prof. Dinse (Universität Darmstadt) an Schichtextrakten und an HPLC getrennten Substanzen durchgeführt. Erste Messungen an Extrakten von Schichten, die mit einer Li:C<sub>60</sub>-Rate von 6:1 hergestellt worden waren, zeigten vier Resonanzlinien (Abb. 6.18).

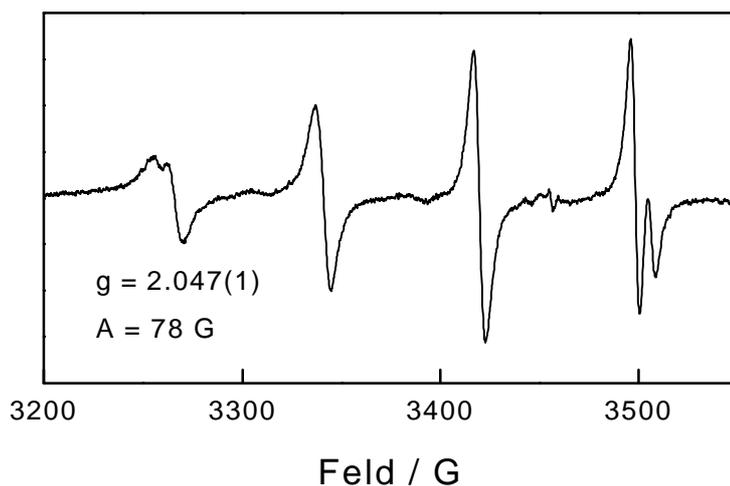


Abb. 6.18 ESR-Spektrum des  $\text{CS}_2$ -Extrakts von  $\text{Li/C}_{60}$ -Schichten. Das Signal ist auf Kupfer zurückzuführen ( $I = 3/2$  für  $^{63}\text{Cu}$  und  $^{65}\text{Cu}$  mit einer Isotopenhäufigkeit von 69,09% bzw. 30,91%).

Hieraus wurde ein g-Faktor von 2.047 und eine Hyperfeinstrukturaufspaltung von 78 G bestimmt. Das beobachtete Signal könnte auf Li@C<sub>60</sub> (der Kernspin von <sup>7</sup>Li ist 3/2) zurückgeführt werden. Die Hyperfeinstruktur eines neutral vorliegenden Li-Atoms beträgt 148 G [MHM78, GaL84]. Der gemessene Wert von 78 G würde einer Elektronenspinichte von 0.53 am endohedralen Lithium entsprechen. Theoretische Berechnungen sagen vorher, daß ein 60%-iger Anteil des 2s Elektrons am endohedralen Li verbleibt [ToL95], was in Übereinstimmung stünde. Das Signal, das beobachtet wurde, wird jedoch von Dinse et al. [Din98] auf Kupfer zurückgeführt (I = 3/2 für <sup>63</sup>Cu und <sup>65</sup>Cu mit einer Isotopenhäufigkeit von 69,09% bzw. 30,91%), obwohl die Herkunft einer Kupfer-Verunreinigung der Probe bisher ungeklärt ist. Ein ähnliches Signal konnte ebenfalls von Muhr et al. [MNB95] an einem Fulleregemisch in Toluol beobachtet werden, das aus dem Abbrand einer BN-dotierten Graphitelektrode gewonnen wurde. Eine genauere Charakterisierung dieser Verbindungen wird derzeit von Dinse et al. durchgeführt.

Sauber hergestelltes Li@C<sub>60</sub> zeigte in Lösung jedoch keine ESR-Signale. Die Abwesenheit der Signale wurde trotz erwarteter paramagnetischer Eigenschaften auch bei anderen endohedralen Fullerenen (z.B. Gd@C<sub>82</sub> [KDK97]) festgestellt. Einer der Erklärungen ist die Dimerisierung der Substanz in Lösungen [KDK97]. Eine Assoziatbildung (Li@C<sub>60</sub>)<sub>n</sub> führt zu einer Spinpaarung und somit wird kein ESR-Signal beobachtet. Eine Verringerung der ESR-Signal Intensität bei La@C<sub>82</sub> (Kapitel 2.5.2) ist auch für konzentrierte Lösungen bekannt [Gro98]

## 6.8 Einfluß des Fullerenofens

Bei der Aufdampfung von C<sub>60</sub> aus einem Stahlofen auf HOPG (High Oriented Pyrolytic Graphite) wurde das Wachstum von Nanotubes nachgewiesen [BET98]. Die Nanotubes wurden nicht in Schichten gefunden, die von einem Quarzofen sublimiert wurden.

Bei Verwendung einer PBB-Säule mit ODCB als Eluent wurde auch der Einfluß des Stahlofens auf dem aus Li/C<sub>60</sub>-Schichten gewonnenen CS<sub>2</sub>-Extrakt beobachtet. Die endohedrale Fraktion *B* zeigte zusätzliche Peaks mit größeren Retentionszeiten als dem Hauptpeak bei 5.3 min (Abb. 6.19). Durch LDMS-Messungen konnten keine Unterschiede zwischen den Peaks festgestellt werden. Die Herkunft der zusätzlichen Molekülarten bleibt

ungeklärt. Die Herstellung endohedraler Fullerenen wird seitdem nur mit einem Quarzofen durchgeführt.

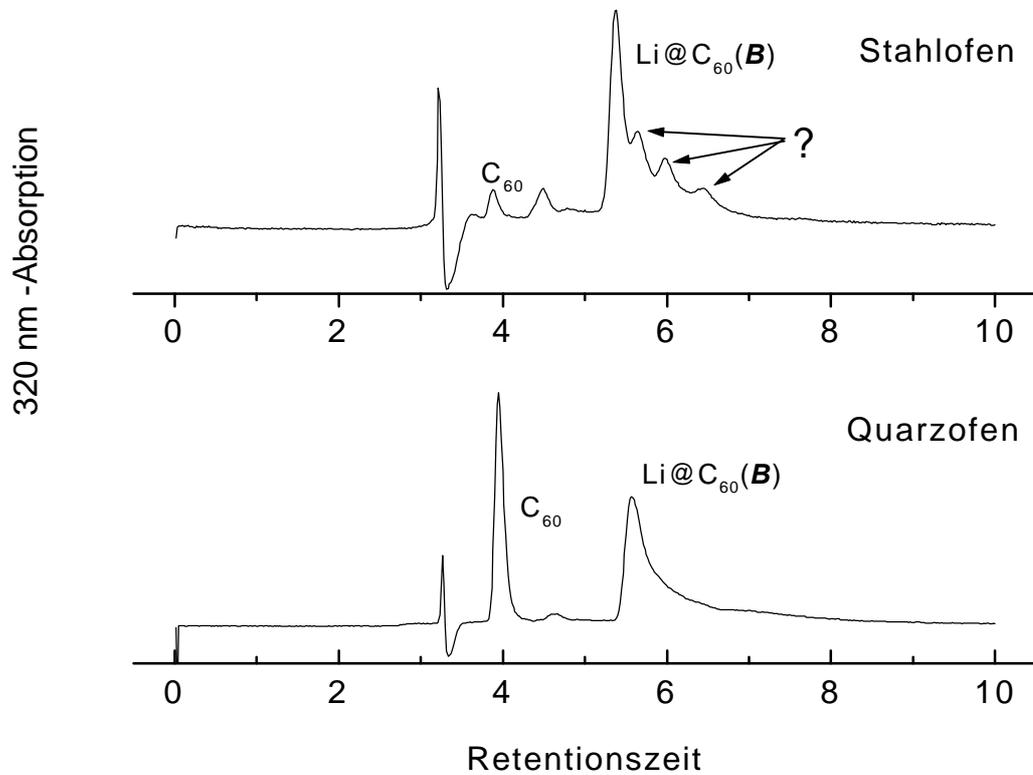


Abb. 6.19 HPLC Chromatogramm der endohedralen Fraktion B, die von einer Schicht mit einem a) Stahlofen und b) Quarzofen hergestellt wurde.