

8 Zusammenfassung und Ausblick

Endohedrale Alkali-Fullerene wurden durch Bestrahlung von Fullerschichten mit niederenergetischen Alkali-Ionen hergestellt. Der Nachweis des Einfangs von Li, Na, K, Rb sowohl in C_{60} als auch in C_{70} erfolgte mit LDMS. Das Verfahren zeigte insbesondere für Lithium eine hohe Ausbeute. Es konnte bis zu 40 % des C_{60} in $Li@C_{60}$ umgewandelt werden. Für Li wurde der Einfang mehrerer Ionen nachgewiesen. Der Nachweis des endohedralen Charakters der hergestellten Substanzen wurde vor allem durch Untersuchungen von R. Tellmann erbracht [Tel97]. Die Abhängigkeit der Einfangswahrscheinlichkeit von der Stoßenergie stimmt mit Gasphasenexperimenten überein. Die Tatsache, daß die Verbindungen löslich, sublimierbar und bedingt stabil an Luft sind, ist als ein zusätzlicher Nachweis für ihren endohedralen Charakter anzusehen. Exohedrale Lithiumfulleride erleiden an Luft einen viel schnelleren Zerfall.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Herstellungsverfahren für eine hohe Ausbeute von $Li@C_{60/70}$ weiterentwickelt. Makroskopische Mengen im mg-Bereich wurden hergestellt und schließlich für spektroskopische Untersuchungen gereinigt.

Der Anteil der endohedralen Fullerene in den Schichten war so groß, daß deren erste Charakterisierung zunächst ohne weitere Reinigung durchgeführt werden konnte. Mittels Schwingungsspektroskopie konnten theoretisch vorhergesagte Schwingungen des eingeschlossenen Lithium-Ions nachgewiesen werden. TDS-Untersuchungen der Schichten zeigten, daß die $Li@C_{60}$ -Moleküle sublimierbar sind und eine etwas größere Bindungsenergie im Festkörper als bei reinem C_{60} haben.

Das $Li@C_{60/70}$ konnte mit CS_2 extrahiert werden, obwohl die Löslichkeit der hergestellten Schichten durch Interkalierung mit Alkalimetallen herabgesetzt ist. Nach Entfernung der Interkalierung ist $Li@C_{60/70}$ auch in anderen Lösungsmitteln löslich, allerdings deutlich schlechter als reines $C_{60/70}$. Diese Tatsache ist auf den polaren Charakter des Moleküls zurückzuführen, der infolge der azentrischen Position des Lithiums zustande kommt. Eine HPLC-Analyse der Extrakte von Li/C_{60} -Schichten zeigte drei Peaks. Nach LDMS-Messungen entspricht der erste Peak C_{60} -Molekülen und die beiden weiteren können

Li@C₆₀ zugeordnet werden. Weitere Untersuchungen zeigten, daß es sich bei der ersten endohedralen Fraktion wahrscheinlich um Dimere (Li@C₆₀)₂ handelt, die nicht stabil genug sind, um bei Laserdesorption als Li@C₆₀-Dimer-Ion nachgewiesen zu werden. Ein HPLC-Chromatogramm der Extrakte von Li/C₇₀-Schichten zeigte dagegen außer C₇₀-Molekülen nur eine endohedrale Fraktion. Auch bei leeren C₇₀ wurde keine Dimerbildung beobachtet.

Außerdem konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals die endohedralen Fraktionen mit HPLC separiert werden. Dazu wurde ein Verfahren entwickelt, das durch die Ausnutzung des unterschiedlichen Löslichkeitsverhaltens eine schnellere Anreicherung der zweiten endohedralen Fraktion ermöglichte. Die Stabilitäts-Untersuchungen zeigten, daß beide endohedrale Fraktionen in Lösungen an Luft und Licht bei Temperaturen über 100°C nach einigen Stunden zerfallen. Im Vakuum dagegen bleiben sie noch bei 200°C stabil. Einer der Reaktionskanäle bei erhöhter Temperatur (200-400°C) ist die Polymerisation der Li@C₆₀.

Die spektroskopischen Untersuchungen von separierten Li@C_{60/70} zeigten, daß durch die Innendotierung die elektronische Struktur von C₆₀, wie erwartet, merklich beeinflusst wird. Das Material besitzt gegenüber undotiertem C₆₀ eine deutlich kleinere optische Bandlücke. Die im Gegensatz zu C₆₀ und C₇₀ relativ breiten Absorptionsbanden im UV-vis-NIR Spektrum weisen auf eine geringere Entartung der elektronischen Niveaus und somit auf eine niedrigere Molekül-Symmetrie hin.

Nichtlineare-optische Eigenschaften wurden sowohl bei Li/C₆₀-Schichten als auch bei Li@C₆₀ (2.Fraktion) in Lösung untersucht.

Sublimierte Schichten von Li@C₆₀ zeigten Hinweise auf einen Ladungstransfer zu C₆₀: der elektronische Übergang LUMO-LUMO+1 tauchte auf, die ladungsempfindliche Mode F_{1u} verschob sich im IR. Die kleine Bandlücke spricht für eine starke Modifikation der Leitfähigkeits- und Halbleitereigenschaften. Eine weitere Charakterisierung der elektronischen Struktur unter Bestimmung auch der tieferliegenden besetzten Niveaus kann mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie durchgeführt werden.

Eine eindeutige Charakterisierung des Li@C₆₀ fehlt aber weiterhin. Eine ¹³C-NMR-Analyse, die bisher aufgrund der geringen Substanzmengen und schlechten Löslichkeit nicht möglich war, wäre für eine Strukturbestimmung sehr wertvoll. Die Röntgenbeugung an einem Einkristall setzt eine höhere Reinheit und größere Materialmengen voraus, die im Rahmen dieser Arbeit noch nicht erreicht wurden.

Die gelungene Erzeugung makroskopischer Mengen dieser neue Materialklasse ermöglicht jetzt zahlreiche Experimente. Interessante Ergebnisse werden von weiteren Messungen der nichtlinearen-optischen Eigenschaften und von der Photoelektronenspektroskopie erwartet. STM-Untersuchungen unter UHV-Bedingungen können "direkte" Nachweise endohedralear Strukturen liefern. Messungen der Leitfähigkeit- und der magnetischen Eigenschaften können durchaus mit zur Zeit verfügbaren Mengen durchgeführt werden. Weitere chemische Untersuchungen besonders im Bereich der Elektrochemie wären vielversprechend. Optische Eigenschaften sublimierter Li@C₆₀-Schichten können weitergehend mit spektroskopischer Ellipsometrie und Elektron-Energie-Verlust-Spektroskopie untersucht werden. Aussagen über die Kristallgitterstruktur der sublimierten Schichten können z.B. durch AFM- und Röntgen- oder Elektronenbeugungs-Untersuchungen gewonnen werden.

Die bisher kaum untersuchten Wechselwirkungen der Li@C_{60/70}-Molekülen mit Sauerstoff und UV/sichtbaren Licht könnten in Zukunft studiert werden.

Ein ganz neues Feld der Eigenschaften und möglichen Anwendungen endohedralear Fullerene öffnet sich mit der sehr wahrscheinlichen Polymerisation der Moleküle. Solche Polymere könnten neben größerer Stabilität und definierter Struktur und Orientierung ebenso spektakuläre Eigenschaften aufweisen wie lösliche endohedrale Moleküle.

Die bisherigen Ergebnisse zur Herstellung und Reinigung des Li@C₆₀ zeigen neue Wege auf, die auch für die geplante Herstellung weiterer reiner Metallofullerene (Na@C₆₀ und K@C₆₀) in makroskopischen Mengen dienlich sein könnten.