

2. Literaturüberblick

2.1 Entdeckung der Fullerene

Die Fullerenforschung begann 1984 mit der Entdeckung der Stabilität geradzahliger Kohlenstoffcluster in Laserverdampfungsexperimenten an Graphit in einer Helium-Düsenexpansion [RCK84]. Weitere Untersuchungen unter modifizierten Versuchsbedingungen zeigten, daß bei der adiabatischen Expansion des mit Helium gekühlten Kohlenstoffplasmas ins Vakuum unter bestimmten experimentellen Bedingungen der Cluster mit der Massenzahl 720 im gemessenen Spektrum dominierte [KHO85]. Kroto, Curl und Smalley vermuteten, daß dieser Cluster aus 60 Kohlenstoffatomen (C_{60}) eine ikosaedrische Struktur besitzt - (die Form von Fußbällen, I_h -Symmetrie) und benannten das Molekül nach dem Architekten Buckminster Fuller „Buckminster-Fulleren“. Dieser hatte 1967 für die Weltausstellung in Montreal geodätische Kuppeln gebaut, deren Aufbau auf dem gleichen Strukturprinzip wie C_{60} beruht [KHO85]. Daß solch ein Molekül aus Fünf- und Sechsecken existieren und stabil sein könnte, wurde schon zuvor von verschiedenen Forschern für möglich gehalten bzw. berechnet [BoG73, Osa70]. Für die Geometrie von solchen polyedrischen Strukturen hat Leonard Euler 1759 eine Reihe von wichtigen Theoremen bewiesen. Demnach ist z.B. die Anzahl der Pentagons fixiert auf zwölf, die Anzahl der Hexagons kann dagegen variiert werden. Von Kroto und Smalley wurde das Merkmal der isolierten Fünfringe in der *isolated pentagon rule* als Stabilitätskriterium formuliert.

Der entscheidende Durchbruch ist allerdings erst durch die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Fullerenen in makroskopischen Mengen durch Krätschmer et al. 1990 gelungen. Der Strukturbeweis für C_{60} konnte nun durch ein ^{13}C -NMR-Spektrum erbracht werden [AAA90]. Die Röntgenstrukturanalyse bei tiefen Temperaturen (Fullerene im Festkörper rotieren bei Raumtemperatur frei) an einem reinen C_{60} -Kristall gelang erst später [BBS92].

Eine Übersicht über die Geschichte der Fullerenentdeckung findet man in [Bag94, Cur97, Kro97, Sma97].

Das Gebiet der Fullerenforschung hat sich in den letzten Jahren beträchtlich ausgedehnt. Ein aktueller Überblick findet sich zum Beispiel in [KaR97, KaR98, KFM97]. Einige aktuelle

Problemkreise der Fullerenforschung, die für die vorliegende Arbeit unmittelbar von Bedeutung sind, werden im Folgenden zusammengefasst.

2.2 Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften der Fullerene

Die hohe geometrische Symmetrie des C_{60} (I_h) spiegelt sich in den elektronischen Zuständen und Schwingungszuständen wider. Das höchste besetzte Niveau (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) hat h_u -Symmetrie und ist folglich 5-fach entartet. Es ist mit insgesamt 10 Elektronen voll besetzt (Pauli-Prinzip). Der nächsthöhere Zustand hat t_u -Symmetrie und ist unbesetzt (LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Da HOMO und LUMO die gleiche Parität aufweisen, sind Dipolübergänge zwischen ihnen verboten. In Abb. 2.1 sind erlaubte Übergänge mit Energien < 6 eV mit Pfeilen gekennzeichnet.

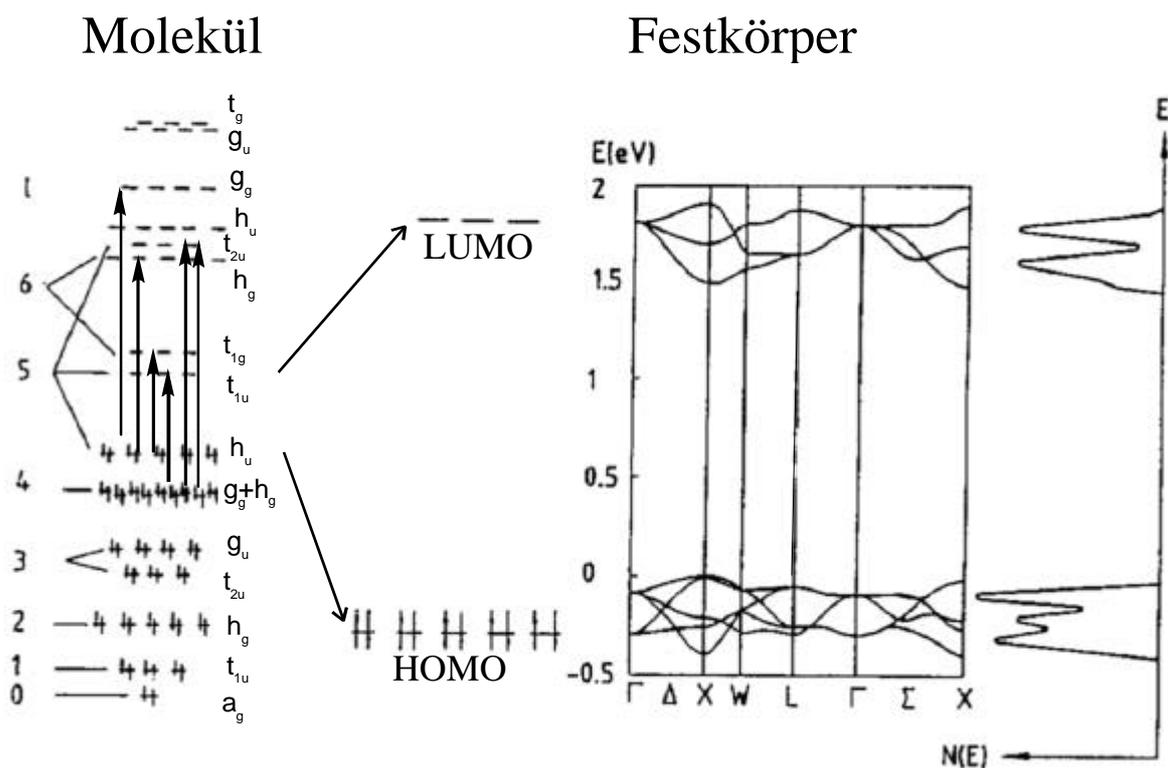


Abb. 2.1 Links: Niveaudiagramm der p -Molekülorbitale bei isoliertem C_{60} . Erlaubte Übergänge sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Das HOMO (h_u) und das LUMO (t_u) sind vergrößert gezeigt. Mitte: HOMO- und LUMO Bandstruktur des fcc C_{60} Festkörpers. Rechts: DOS (density of states) der HOMO und LUMO-Banden des Fullerits (LDA Rechnung).
Nach [SaO91, GKF95]

Durch die hohe Entartung, aufgrund der ikosaedrischen Symmetrie, reduziert sich bei C_{60} die Zahl von 174 möglichen Schwingungsmoden auf 46 Fundamentalschwingungsmoden. Sie werden wie folgt beschrieben:

$$\Gamma = 2A_g + 3F_{1g} + 4F_{2g} + 6G_g + 8H_g + 1A_u + 4F_{1u} + 5F_{2u} + 6G_u + 7H_u$$

Wegen der Auswahlregeln bei ikosaedrischer Symmetrie sind nur die Moden mit A_g und H_g -Symmetrie Raman-aktiv und nur F_{1u} -Moden IR-aktiv (siehe Kap. 4.1). Im freien Molekül sind die übrigen 32 sog. silent oder stille Moden [DDE92]. So besteht das Raman-Spektrum aus zehn und das IR-Spektrum aus vier Peaks (Kapitel 4). Untersuchungen zum Einfluß der Symmetrierniedrigung aufgrund von Wechselwirkungen im Festkörper auf erlaubte aber inaktive Schwingungsmoden (Kap. 4.2.3.1) wurden zuerst von Wang et al. durchgeführt [WRE93].

Im C_{60} -Festkörper (*Fullerit*) rotieren die C_{60} -Moleküle bei Raumtemperatur frei an den Gitterplätzen aufgrund der geringen van-der-Waals Wechselwirkung. Die Schwingungsspektroskopie hat bewiesen, daß das C_{60} durch die Umgebung im Festkörper in seiner geometrischen Struktur nur minimal gestört wird. Abb. 2.2 zeigt verschiedene Schwingungsarten im C_{60} oder M_3C_{60} ($M = \text{Alkalimetall}$).

Bei Röntgenbeugungsuntersuchungen an Fullerit wurde eine kubisch-flächenzentrierte (*fcc*) Struktur beobachtet mit einer Gitterkonstanten von 14.2 Å. Erste Berechnungen der elektronischen Struktur ergaben für das Fullerit Halbleitereigenschaften mit einer direkten Energielücke von 1.4 eV [SaO91]. Bei späteren Rechnungen wurde eine Bandlücke von 2.3 eV ermittelt [TsN94], die mit der durch Photoemission und inverse Photoemission bestimmten Bandlücke übereinstimmt [LVD92]. Mittels Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) und optischer Absorption wurde eine Energielücke von 1.8 eV beobachtet [BAL93]. Dieser Unterschied ist auf excitonische Effekte, d.h. die Wechselwirkung des angeregten Elektrons im Leitungselektronenband mit dem Loch im Valenzband, zurückzuführen.

Die Absorptionsspektren des C_{60} -Moleküls in Lösung und von dünnen Schichten sind im wesentlichen identisch und für den Festkörper ist gegenüber der Lösung nur eine leichte Rotverschiebung des spektralen Onsets zu beobachten (siehe auch Kap. 6.1 und 7.1). Die Spektren zeigen zwischen 190 und 350 nm drei starke Banden, die, zusammen mit den schwächeren Absorptionen zwischen 350 und 430 nm, neun Singulett-Singulett-Übergängen zugeordnet werden können. Zwischen 450 und 640 nm wird eine breite, schwache

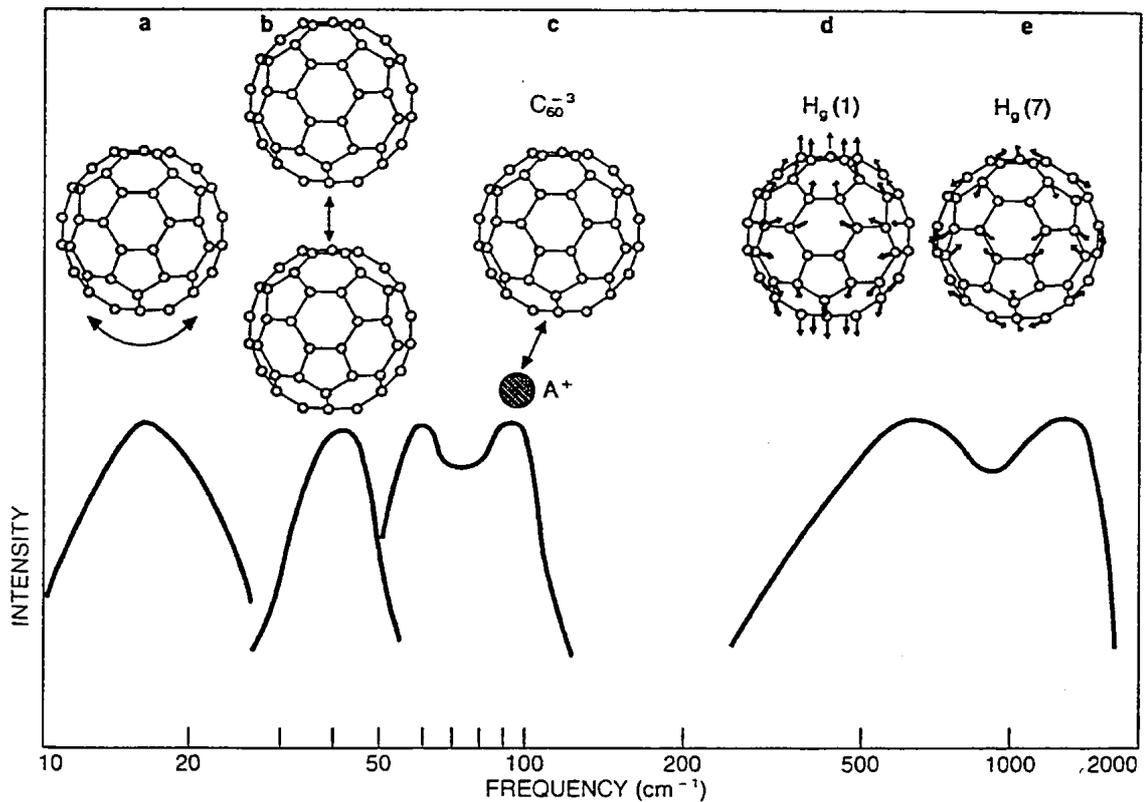


Abb. 2.2 a) Librationale Moden von individuellen Fullerenen; b) intermolekulare optische Moden und c) IR-aktive optische Moden von M_xC_{60} . Intramolekulare Moden: $> 200 \text{ cm}^{-1}$: d) mit radialem Charakter und e) mit tangenalem Charakter. Nach [DDE96]

Absorption mit deutlicher Schwingungsfinestruktur beobachtet. Diese Feinstruktur wird von dem dipolverbotenen, energetisch niedrigsten, elektronischen Übergang (HOMO-LUMO) verursacht, dessen Restriktion durch Störung der Molekülsymmetrie aufgrund von Wechselwirkungen im Festkörper oder in Lösung aufgehoben wird. Auch in der Gasphase wurden Übergänge in diesem Wellenlängenbereich beobachtet [HCC91, HMB97]. Die Aufhebung des Übergangsverbots wurde durch Herzberg-Teller Wechselwirkung erklärt. Eine ausführliche Analyse des UV-Vis Spektrums von C_{60} ist bei Leach et al. [LVD92] zu finden.

Der wesentliche Unterschied zwischen den an Lösungen und den an dünnen Schichten gemessenen Spektren ist eine Absorption mit einem Maximum bei 450 nm (2.7 eV) in der Schicht, die weder in Lösung noch in der Gasphase beobachtet wurde [KIK93, BAL93]. Der Vergleich von Messungen des Festkörper-Photostroms mit geeigneten Rechnungen zeigt,

daß es sich dabei um ein Ladungs-Transfer-Exziton handelt [Byr95]. Eine gute Übersicht über optische Eigenschaften der Fullerene findet man bei Byrne [Byr95].

2.3 Dotierte Fullerene

Eine besondere Bedeutung erhielt C_{60} durch die Entdeckung der Supraleitung in Fulleriden (Salze der Fullerene) [HRH91, HHR91, IBR91]. Einige Phasen des mit Alkalimetallen n -dotierten C_{60} zeigen metallisches und supraleitendes Verhalten, das aus einer teilweisen Füllung des C_{60} LUMO resultiert. Die Ionen besetzen die Zwischengitterplätze im C_{60} -Kristall und geben ihre s -Elektronen an die Fullerene ab. Für Kalium z.B. sind die Strukturen K_1C_{60} , K_3C_{60} , K_4C_{60} und K_6C_{60} stabil. Für die kleineren Natriumionen können auch Verbindungen mit großen Na-Konzentrationen ($Na_{11}C_{60}$ [YZF92]) hergestellt werden. Dadurch ist ein Ionisationsgrad von C_{60} von bis zu -9 erreicht worden. Wegen der kleinen Ionenradien ist das fcc Gitter in M_3C_{60} ($M = Li, Na$) bei niedrigen Temperaturen nicht stabil und Na- und Li-dotiertes C_{60} zeigen keine metallischen Eigenschaften. Die Mehrzahl der Untersuchungen erfolgte an den supraleitenden K_3C_{60} , Rb_3C_{60} und Cs_3C_{60} Strukturen. Neben den Alkalimetallen wurden auch weitere Metalle (Ca, Ba, Yb) gefunden, deren Einbau in C_{60} -Kristallen zu metallischem Verhalten und bei tiefen Temperaturen zur Supraleitung führt. Ein aktueller Überblick über supraleitende Fulleride findet sich in [TaZ96].

Bei alkalimetall-dotierten M_xC_{60} -Schichten ($M = Na, K, Rb, Cs, x = 1-6$) wurden die Verschiebungen von einigen C_{60} -Moden in IR-Spektren (Abb. 2.3) und Raman-Spektren [KMB94] beobachtet. Diese Verschiebungen sind unabhängig vom Alkalimetall, mit dem das C_{60} dotiert wird. Dieser Effekt wird auf einen Ladungstransfer vom Alkalimetall-Atom zum C_{60} -Molekül zurückgeführt. Durch den Ladungstransfer vergrößern sich die Bindungsabstände zwischen den Kohlenstoffatomen in den C_{60} -Molekülen, was zu einer Frequenzerniedrigung führt. Der Einfluß der C_{60} - C_{60} oder Alkalimetall- C_{60} Wechselwirkung auf die Frequenz der Schwingung ist gering. Außer einer Verschiebung zeigten die IR-Moden der M_xC_{60} -Spektren eine wesentliche Änderung der Intensitätsverhältnisse [PWK94]. Die Schwingungsspektren von M_xC_{60} wurden zuerst von Rice und Choi [RiC92] durch Kopplung der Schwingungsmoden mit dem t_{1u} fi t_{1g} (Abb. 2.1) Elektronübergang erklärt. Die Schwingungsspektroskopie von Alkali-dotierten Fullerschichten wird näher in Kapitel 4.2.3 beschrieben.

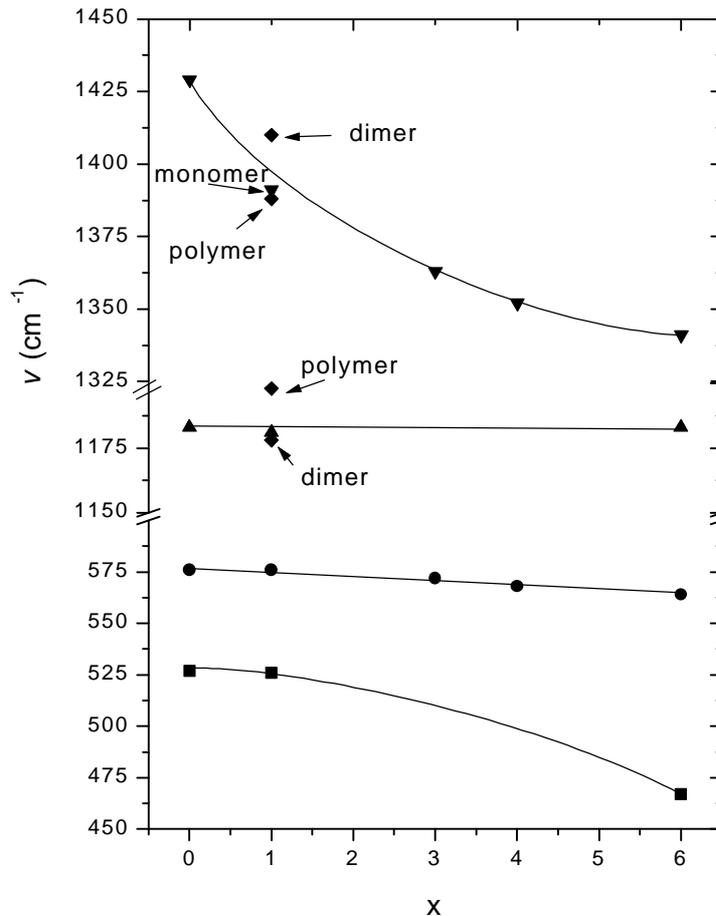


Abb. 2.3 Abhängigkeit der F_{1u} Moden von der Dopantkonzentration x für A_xC_{60} ($A = Rb$). A_1C_{60} kann als Monomer, Dimer oder Polymer vorliegen. Von der Phase wird die Verschiebung zusätzlich beeinflusst. Das Diagramm enthält Daten von Pichler et al. [PWK94] und Forro et al. [KTF97]

Es ist zu bemerken, daß die Fulleride zwar interessante elektrische Zustände zeigen, aber deren praktische Verwendung durch die Instabilität gegenüber Feuchtigkeit und Luft stark eingeschränkt ist.

Die Verbindungen A_1C_{60} mit $A=K, Rb$ oder Cs besitzen eine Reihe von ungewöhnlichen Eigenschaften. Bei hohen Temperaturen bildet das System ein Steinsalzgitter. Um 400 K findet ein Phasenübergang zu einer orthorhombischen Phase mit einer polymerartig vernetzten Struktur statt (Abb. 2.4). In der polymeren Phase ist das Material metallisch. Bei sehr tiefen Temperaturen erfolgt für RbC_{60} und CsC_{60} ein weiterer Phasenübergang zu einem magnetisch geordneten Zustand, in dem das Material wieder isolierend ist. Das KC_{60} bleibt metallisch bis zu den tiefsten (10 K) bisher untersuchten Temperaturen [BDW97]. Dieser Unterschied zwischen dem Verhalten von KC_{60} und RbC_{60} oder CsC_{60} ist bisher ungeklärt.

Eine schnelle Abkühlung der Steinsalzphase ($>400K$) zu Raumtemperaturen (*quenching*) verhindert die Polymerisation und A_1C_{60} wird zu einem Isolator. Auf Grund von Röntgen-

beugungsmessungen wurde festgestellt, daß diese Phase aus kovalent gebundenen $(C_{60})_2^{2-}$ Dimer-Anionen besteht, mit einer einfachen C-C Bindung zwischen den Käfigen [OBF96].

2.4 Fulleren Chemie

Fullerene werden als Kohlenstoff-Polyolefine betrachtet, die eine Oberfläche mit 30 reaktiven Doppelbindungen bieten, an die sehr leicht ein oder mehrere Addenden kovalent gebunden werden können. Dadurch sind exohedrale Funktionalisierung an der Außenseite des Käfigs, Zykladdition, Hydrogenierung und Reduktion des Fulleren möglich. Von großem Interesse sind wasserlösliche Fullerenderivate, die in der Biologie eine Anwendung finden könnten.

Bislang gibt es noch keine Synthese von endohedralen C_{60} -Derivaten auf *normalem* chemischem Wege. Eine Übersicht zur Chemie von C_{60} und C_{70} findet sich bei Hirsch [Hir95, Hir95a]. Im Folgenden werden nur die für diese Arbeit wichtigsten Aspekte resümiert.

Fullerenketten. Unter UV-Licht in Abwesenheit von Sauerstoff erleidet das Fullerit photochemische Polymerisation [RZW93]. Das neue polymerische Material wird durch 2+2-Zykladdition vernetzt. Dabei werden die Bindungen von zwei einander parallel gegenüberliegenden Doppelbindungen aufgebrochen und zu einem neuen Zyklbutanring zwischen den benachbarten Molekülen zusammengeschlossen. Polymerische Phasen von C_{60} werden auch unter hohem Druck und hohen Temperaturen hergestellt [IAF94, REV97].

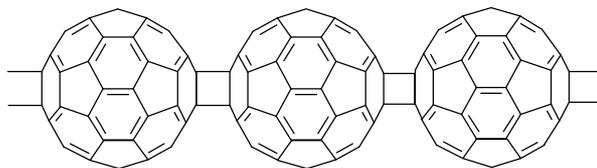


Abb. 2.4 Struktur von C_{60} -Polymeren nach [PJM94]

Die Polymerisation der Fullerene wird vor allem durch Raman-Spektren nachgewiesen. Außer der deutlichen Verschiebung der $A_g(2)$ -Mode und der Aufspaltung der $H_g(1)$ -Mode wurde eine viel kleinere intermolekulare Mode bei 118 cm^{-1} beobachtet [DDE96]. Obwohl Raman-Spektren von photopolymerisierten Fullerenen auch für eine [2+2] Zykladdition sprechen [WPS97], ist es bisher noch nicht klar, ob das durch Druck oder UV-Licht polymerisierte C_{60} identisch ist. Dagegen sprechen z.B. Photolumineszenzmessungen

[BIM97]. Durch Erhitzen auf 200°C unter Atmosphärendruck kann die Polymerisation rückgängig gemacht werden [IAF94].

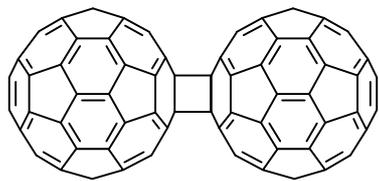


Abb. 2.5 Struktur von C_{120} nach [WKM97]

Vor kurzem wurde über die mechanochemische Bildung von C_{120} aus C_{60} in Anwesenheit von KCN im Überschuß berichtet [WKM97]. Das Produkt ist löslich und wurde chromatographisch isoliert und mit ^{13}C NMR, XRD, IR-Spektroskopie und cyclischer Voltammetrie charakterisiert.

Obwohl es nicht gelungen ist, die Masse von C_{120} in einem Massenpektrum nachzuweisen, lieferte die Kombination von ^{13}C NMR und Röntgenbeugungsuntersuchungen die Struktur von C_{120} als [2+2] Addukt von C_{60} (Abb. 2.5).

Auch bei bestimmten Fulleriden (siehe 2.3) erhält man durch Zykladdition an beiden Seiten des Fullerenes gebundene Ketten. Diese sind zwar reinen C_{60} -Polymeren ähnlich, bilden aber vollständig lineare, gut angeordnete parallel gepackte Reihen.

Bisher ist es nicht gelungen, photopolymerisiertes und druckpolymerisiertes C_{60} durch die Interkalierung mit Alkalimetallen zu angeordnete Reihen umzuformen [WBH97].

Heterofullerene. Interessante Eigenschaften könnten erzielt werden, wenn die Kohlenstoffatome im Käfig mit Elektronendonatoren

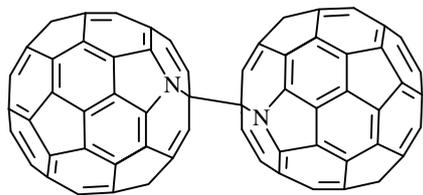


Abb. 2.6 Struktur von $(C_{59}N)_2$ nach [HKP95]

oder Elektronenakzeptoren substituiert werden. Mit den Atomen Si, N und B, die im Periodensystem der Elemente dem Kohlenstoff benachbart sind, wird das theoretisch für möglich gehalten.

In Massenspektren sind $C_{59}N$ - und $C_{59}B$ -Massen beobachtet worden [GJS91]. Erst 1995 ist es Hummelen et al. teilweise gelungen, $C_{59}N$ in makroskopischen Mengen herzustellen [HKP95]. Die Verbindungen sind isoelektronisch mit dem radikalischen C_{60} -Anion und dimerisieren deshalb leicht zu $(C_{59}N)_2$ mit Einfachbindungen, [HKP95, KGH96]. Außer als $(C_{59}N)_2$ sind die substituierten Käfige auch als $C_{59}NH$ stabil.

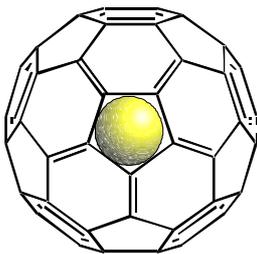
Oxidation. Die Reaktivität von Fullerenen mit Sauerstoff ist noch nicht vollständig verstanden. Schon bei Raumtemperaturen wird gereinigtes C_{60} unter Lichteinfluß modifiziert [LGA95]. Unter reinem Sauerstoff bei 200° C wird die ikosaedrische Struktur von C_{60}

zerstört, und das *fcc* Fullerit zu Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen transformiert [CKH91]. Bei 600 °C an Luft wandeln sich die Fullerene zu CO und CO₂ um [MKB91]. Unter Lichtbestrahlung bilden sich schon bei Raumtemperatur Fullereneperoxide, die separiert und charakterisiert wurden [CRR92]. Die Epoxide C₆₀O_x reagieren mit C₆₀ bei Temperaturen über 200°C und bilden C₁₂₀O [HeC94]. Im Temperaturbereich 300 - 600 °C bilden sich neue oligomerische Spezies, wie C₁₂₀O₂, C₁₈₀O₃, C₁₁₉ und andere [GLB96, GBK97].

Fedurco et al. [FCB95] haben die Herstellung eines unlöslichen, leitenden Films durch elektrochemische Reduktion von C₆₀O beschrieben. Es wurde gezeigt, daß der Film aus kovalent gebundenen Fullerenpolymeren (C₆₀O)_n besteht.

2.5 Endohedrale Fullerene

Das C₆₀ mit einem Radius von 3.55 Å [HHB91] bietet genügend Platz im Inneren für den Einbau von einzelnen oder mehreren Atomen. Es kann also als molekularer Container dienen.



Solche gefüllten Fullerene werden als endohedrale Fullerene bezeichnet. Das Zeichen „@“ wird verwendet zur Unterscheidung von exohedralen- und hetero-Fullerenen, bei denen die Fremdatome außerhalb bzw. Teil des Fulleren-Käfigs sind. Allerdings wurde in der Nomenklatur der „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) der Präfix *incar* (incarcerane) als Bezeichnung für endohedrale Fullerene aufgenommen. In der Formel wird das eingeschlossene Atom mit einem vorangestellten *i* gekennzeichnet. So würde man für [60]fullerene-*incar*-lanthanum die Formel *i*LaC₆₀ statt La@C₆₀ schreiben [GoT97].

Bereits kurz nach der Entdeckung der Fullerene gelang es Smalley et al., durch Laserverdampfung von dotiertem Graphit metallhaltige Fullerene des Typs MC₆₀⁺ (M = La, K, Cs) herzustellen [HOZ85, WEO88]. Unter Verwendung von mit verschiedenen Materialien imprägniertem Graphit wurde später nahezu das ganze Periodensystem ausprobiert und über die Erzeugung einer ganzen Reihe von endohedralen Metallofulleren-Ionen berichtet (Ca, Ni, Na, Rb, U, Er, Ti, Zr, Hf, Fe, Co, Sc, Y, Gd, Ce) [DDE96].

Weitere endohedrale Ionen entstehen durch Stöße in der Gasphase (He@C₆₀⁺, Ne@C₆₀⁺) [CEH92, WHB92]. Dabei wurden ionisierte Fullerene auf die einzufangenden Atome geschossen. Der Vorteil der Experimente war, daß die Stoßenergie variiert werden konnte. Bei diesen Experimenten beobachtete man, daß unterhalb einer gewissen Schwellenergie

(6 eV für He) kein Eindringen erfolgte [CEH92]. Neutralisations- und Reionisationsexperimente bestätigten die endohedrale Natur von He@C₆₀ [WWK92]. Für die vorliegende Arbeit sind die Stoßexperimente [WCA92, WCB93] von Andersons Gruppe besonders interessant. Niederenergetische Ionen Li⁺, Na⁺ und K⁺ wurden durch eine mit C₆₀-Dampf gefüllte Stoßzelle geschossen. Dabei entstanden endohedrale Fullerene sowie leere und endohedrale Fullerenfragmente. Die Schwellenstoßenergie der Fragmentation lag beim Zeitfenster des Experiments (~ 1 ms) wenig höher als 30 eV.

Die Frage nach dem Aufenthaltsort des Atoms (endo- vs. exo-Komplex) konnte bei diesen mikroskopischen Mengen meist nur mit der sog. „shrink wrap“ Methode beantwortet werden. Für endohedrale Komplexe gilt, daß sie unter massenspektrometrischen Bedingungen nach Stoß- oder Laser-Anregung C₂ oder multiple Einheiten von C₂ verlieren, wobei das Metall im Käfig eingeschlossen bleibt. Bei exohedralen Komplexen hingegen wird nach Anregung das Metallatom zuerst abgespalten, ein C₂-Verlust ohne Verlust des Addends wird nicht beobachtet [CGJ91, WWK92, WCB93].

Außer durch „shrink-wrap“ wurde der endohedrale Charakter von Y@C₈₂⁺ durch die Untersuchung der Reaktivität im Vergleich zu exohedralem YC₈₂⁺ gestützt [McE92]. Solche Experimente sind kompliziert und es wurde bisher über keinen anderen endohedralen Komplex berichtet.

Für die umfassende Untersuchung der Eigenschaften endohedraler Fullerene sind makroskopische Mengen eine wesentliche Voraussetzung, die für die meisten in Massenspektren beobachteten endohedralen Fullerene nicht erfüllt ist.

Ein Überblick über die Methoden zur Herstellung endohedraler Fullerene befindet sich in der Doktorarbeit von R. Tellgmann [Tel97].

Im Folgenden wird der Überblick auf *extrahierbare* endohedrale Fullerene, die in *makroskopischen Mengen* hergestellt wurden, beschränkt (Tab. 2.1).

Die extrahierbaren endohedralen Fullerene lassen sich prinzipiell in zwei Substanzklassen aufteilen. Fullerene, die Edelgasatome enthalten und deren elektronische Eigenschaften sich infolge des inerten Charakters des Dotierungselementes nicht ändern sollten, stellen die eine Klasse dar. Außer den endohedralen Edelgasfullerenen kann auch N@C₆₀ [MPW96] dieser Klasse zugeschrieben werden, weil sich auch hier kein Einfluß des eingeschlossenen Atoms auf den Käfig zeigte. Die zweite Substanzklasse sind die Fullerene, die Metallatome (M) einschließen. Im Gegensatz zu den anderen ist bei den M_x@C_n infolge der Dotierung mit

Elektronen-Donatoren eine signifikante Beeinflussung des Wirtsmoleküls anzunehmen. Von dem hochsymmetrischen C_{60} mit eingeschlossenem Metall sind daher interessante Eigenschaften zu erwarten.

Tab. 2.1 Endohedrale Fullerene, die in makroskopischen Mengen hergestellt wurden

| | | | |
|-------------------|--------------|---------------|----------------|
| C_{60} | | $Sc@C_{82}$ | [KSK93] |
| $Li@C_{60}$ | diese Arbeit | $Sc_2@C_{82}$ | [SYH93] |
| $N@C_{60}$ | [MPW96] | $Sc_3@C_{82}$ | [SSO92, YHV92] |
| $P@C_{60}$ | [WPW98] | $Y@C_{82}$ | [KNS94] |
| $He@C_{60}$ | [SCJ96] | $La@C_{82}$ | [CGJ91] |
| $Kr@C_{60}$ | [SCJ96] | $Ce@C_{82}$ | [MFB96] |
| | | $Pr@C_{82}$ | [MFB96] |
| C_{70} | | $Gd@C_{82}$ | [GYM92] |
| $Li@C_{70}$ | diese Arbeit | $Ho@C_{82}$ | [BDF94] |
| $N@C_{70}$ | [Wei98] | $Tm@C_{82}$ | [KiD96] |
| $He@C_{70}$ | [SCJ96] | $Ca@C_{82}$ | [JDS98] |
| | | $Sr@C_{82}$ | [JDS98] |
| $C_n (n \geq 74)$ | | $Ba@C_{82}$ | [JDS98] |
| | | | |
| $Sc@C_{74}$ | [MFB96] | $Sc_2@C_{84}$ | [SYH93] |
| $Sc_2@C_{74}$ | [SYH93] | $Ca@C_{84}$ | [JDS98] |
| $Eu@C_{74}$ | [KKB98] | $Sr@C_{84}$ | [JDS98] |
| | | $Ba@C_{84}$ | [JDS98] |
| $Ca@C_{80}$ | [JDS98] | | |
| $Sr@C_{80}$ | [JDS98] | $Gd_2@C_{90}$ | [KNA94] |
| $Ba@C_{80}$ | [JDS98] | $Y_2@C_{90}$ | [KNA94] |
| $La_2@C_{80}$ | [ANK97] | | |

2.5.1 Endohedrale Gasatome

Edelgasatome. Die Edelgasatome (He, Ne, Ar, Kr und Xe) können in den Fullerenkäfig unter hohem Druck (3000 Atmosphären) und relativ hohen Temperaturen (650°C) mit guter Ausbeute "eingedrückt" werden [SJC93]. Die erreichten Einfangsrate sind allerdings gering (weniger als 0.1 % für He). Um die Menge von eingefangenen Atomen zu messen, wird die Probe bis auf 1000°C geheizt. Der Ausstoß der Edelgasatome wird dann mit Massenspektroskopie nachgewiesen. Die hohe Temperatur, die nötig ist für die Freisetzung des Heliums, ist eine Bestätigung für seine endohedrale Lage. Dabei ist die Aktivierungsenergie des thermischen Zerfalls viel kleiner als die Energie, die notwendig ist, um das Helium in den Käfig zu drücken. Dieser Sachverhalt wurde mit dem sog. „window mechanism“ erklärt, der noch nicht völlig verstanden ist [SCJ96].

Die absolute Menge von He@C₆₀ war ausreichend, um die Eigenschaften des eingeschlossenen He mit dem sehr empfindlichen ³He NMR (nuclear magnetic resonance) zu untersuchen [SCJ96]. Da keine signifikante Bindung zwischen C₆₀ und dem eingeschlossenen He bestehen kann, wird die chemische Verschiebungen des Heliumpeaks in einem NMR-Spektrum das magnetische Feld im Inneren des Fullerenens widerspiegeln. Die *chemischen Verschiebungen* von -6.4 ppm für He@C₆₀ und -28.8 ppm für He@C₇₀ (als Referenz wurde ³He in der Probe gelöst) sind überraschend groß. Man geht deshalb davon aus, daß das magnetische Feld innerhalb des Fullerenens durch einen aromatischen Ringstromeffekt geändert wird. Es wurde gezeigt, daß jedes Isomer der größeren Fullerene verschiedene ³He-NMR-Peaks zeigt. Mit Hilfe von „He-Markierung“ konnte man auch eine Aussage über die Unterschiede der diamagnetischen Ringströme in den π -Orbitalen von Fulleren-Derivaten treffen [SSB94].

Endohedrales He und Ne in C₆₀ wurde auch durch He⁺ oder Ne⁺ Ionenstöße mit Fulleren-schichten [SCS97] erzeugt, also mit einem identischen Verfahren, wie wir es für die Herstellung endohedrales Alkalimetall-fullerene entwickelt haben [TKL96].

Die mögliche Anwendung von endohedralen Edelgasen ist sehr begrenzt, weil die elektronische Struktur des C₆₀ unverändert bleibt. Aus diesem Grund sind sie auch chromatografisch schlecht separierbar [SKS96] und können deshalb nicht als reine Substanzen gewonnen werden.

Endohedrale Stickstoff Fullerene. Vor kurzem wurde von der Weidinger Gruppe ein neues interessantes Beispiel für endohedrale Fullerene hergestellt [MPW96]: N@C₆₀.

Die Implantation wurde so durchgeführt, daß gleichzeitig C₆₀-Moleküle auf ein Substrat aufgedampft und Stickstoffionen mit Energien von einigen 100 eV auf dieses Substrat gerichtet wurden [MPW96]. Es wurde gezeigt, daß nach der Auflösung des bestrahlten Materials bis zu 0.01 % der Moleküle paramagnetisch sind. ESR-Messungen deuteten darauf hin, daß die Hyperfein-Wechselwirkungsmuster genau dem atomaren Stickstoff entsprachen, d.h. daß das sehr reaktive Stickstoffatom in der hochsymmetrischen Schutzhülle von C₆₀ keine Bindung mit dem Käfig bildete und daß es an Luft stabil ist. Da die elektronischen Eigenschaften vom Wirtsmolekül unverändert bleiben ist die Anreicherung und Isolierung solcher Moleküle erheblich erschwert.

Andere Untersuchungsmethoden wie Massenspektrometrie und optische Spektroskopie konnten für die erste Klasse der endohedralen Fullerene wegen der geringeren Konzentration von ca. 10⁻⁴ bei N@C₆₀, 10⁻³ bei He@C₆₀ und 3·10⁻⁴ bei Kr@C₆₀ pro C₆₀ bisher nicht durchgeführt werden.

2.5.2 Endohedrale Metallatome

Eingeschlossene Atome mit elektrischer Aktivität sind allerdings von größerem Interesse als inerte Atome.

Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist $\text{La}@C_{82}$. Durch Laserverdampfung und Massenspektrometrie mit metallimprägnierten Graphitstäben wurden viele $M_x@C_n$ -Spezies [GYM92, MRB93] ($M = \text{La, Sc, Y, Gd, Ce}$ und weitere) beobachtet. Manche davon mit $x=1, 2, 3$ und $n = 74, 80, 82, 84$ und 90 konnten extrahiert und isoliert werden (Tab. 2.1). Die endohedralen Metalle gehörten meist der III B-Gruppe an [MFB96], erst vor kurzem ist es gelungen, auch endohedrale Fullerene mit einigen Metallen aus der II A-Gruppe herzustellen [JDS98].

Wegen der vergleichsweise einfachen Herstellbarkeit konzentrieren sich die Anstrengungen experimenteller und theoretischer Arbeiten überwiegend auf die $M@C_{82}$ -Spezies, insbesondere $\text{La}@C_{82}$. Die Präparation in μg -Mengen wurde von Chai et al. [CGJ91] berichtet. Die Gruppe benutzte die Methode der Verdampfung von Graphitstäben in einem Lichtbogenofen, die von Krätschmer und Huffman entwickelt wurde. Einer leichten Modifikation bestand darin, daß Kohlenstoff mit Metalloxid gemischt wurde. Später wurde auch über $\text{Y}@C_{82}$ [KNS94], $\text{Ho}@C_{82}$ [BDF94], $\text{Sc}@C_{82}$ [KSK93] und ein zweites seltenes Käfigisomer des $\text{La}@C_{82}$ [YFT94] berichtet. Die Ausbeute ist später durch die Entdeckung der katalytischen Wirkung verschiedener Bor-Verbindungen erheblich gesteigert worden [KSS96]. Trotz zahlreicher Experimente, sind die kinetischen Prozesse des Wachstums von sowohl leeren wie auch endohedralen Fullerenen immer noch nicht detailliert verstanden. Bemerkenswert ist, daß $M@C_{60}$ - und $M@C_{70}$ -Spezies mit den üblichen Fullerenlösungsmitteln nicht extrahiert werden können (Kapitel 5, [KMT96]), obwohl die Massenspektren des Rußes signifikante Peaks zeigen. Nur höhere Fullerene ($n \geq 74$) sind löslich. Die $M@C_{60}$ ($M = \text{La, Y, Gd, Sc ...}$) lassen sich auch nicht sublimieren [YWH93]. Bei den höheren Fullerenen sind viele Käfigisomere denkbar. Die Bestimmung der Käfigstrukturen und -symmetrien ist vor allem zum Verständnis des Wachstumsmechanismus wichtig. Eine zentrale Frage ist, ob die Metallatome bereits Teil der verschiedenen Ringe sind oder ob sie erst über den von Scuseria vorgeschlagenen *window-Mechanismus* [MuS94] in der Abkühlungsphase eingebaut werden. Vor kurzem wurde aus ^{13}C und ^{139}La NMR-Messungen an $\text{La}_2@C_{80}$ gezeigt, daß die Atome in einem C_{80} -Käfig mit I_h -Symmetrie

eingeschlossen sind [ANK97], obwohl das am häufigsten vorkommende Isomer des C_{80} D_2 -Symmetrie hat. Hiermit wurde gezeigt, daß sich bei endohedralen Fullerenen aufgrund der zusätzlichen Elektronen ein anderes Käfigisomer als im undotierten Fall als stabil erweisen kann. Das entstandene Material enthält in der Rußmatrix eine ganze Reihe von verschiedenen leeren und endohedralen Fullerenen, deren Extraktion sehr mühsam ist. Dabei sind die Ausbeuten der endohedralen Fullerene sehr gering (auf ein $La@C_{82}$ kommen mehr als 10.000 C_{60} Moleküle). Für die weitere chromatographische Trennung der Metallofullerene ist es auch sehr nachteilig, daß endohedrale Fullerene fast zeitgleich mit undotierten höheren Fullerenen eluieren. Für die Herstellung von Probenmengen im mg-Bereich benötigt man einige Wochen [Kap96].

Obwohl die endohedralen Fullerene an Luft stabil sind, führt deren Lagerung in Lösungen oder als Pulver zu irreversiblen Umwandlungen. Es gibt Messungen, die auf die Bildung von Dimeren hindeuten [SIK95, KDK97].

Ein erster direkter Beweis für die endohedrale Lage des Metallatoms konnte mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie im Jahr 1995 erbracht werden [TUN95]. Eine eindeutige strukturelle Charakterisierung durch Einkristall-Diffraktometrie ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Elektron Spin Resonanz (ESR). Besonders wichtig war die Entdeckung der paramagnetischen Natur des $La@C_{82}$ [JVS92]. Das ESR-Spektrum besteht aus acht Linien gleicher Intensität, die um einen g-Wert von 2.001 angeordnet sind. Die Signalaufspaltung (1.15 G) wird durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem ^{139}La -Kern (Kernspin $I = 7/2$) verursacht.

Der Paramagnetismus des Moleküls in Verbindung mit der im Vergleich zu La^{2+} (50G) kleinen Hyperfeinkopplungskonstante, kann mit dem Übertrag von drei Elektronen vom Metallatom auf den C_{82} -Käfig erklärt werden.

Schwingungsspektroskopie. Theoretische Rechnungen von W.Andreoni et al. [AnC96] sagen verschiedene Potentialminima und komplizierte Bewegungen für das eingeschlossene M in $M@C_{82}$ voraus. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen (IR- und Raman Spektroskopie) wurden bis jetzt nur an $La@C_{82}$ und $Y@C_{82}$ durchgeführt, weil die Messungen große Materialmengen erfordern. Wegen der niedrigen Symmetrie des C_{82} -Käfigs (C_2), zeigen die Spektren eine große Anzahl von Peaks, deren Interpretation noch aussteht.

Ein erstes IR-Spektrum an $La@C_{82}$ wurde von der Achiba Gruppe veröffentlicht [KSN93]. Ein Vergleich des Spektrums mit späteren Messungen der Kappes Gruppe [Fuc96] weist ziemlich große Unterschiede auf. Diese sind wahrscheinlich mit dem Einfluß von Ad-

sorbaten aufgrund einer unterschiedlichen Probenpräparation zu erklären. Bemerkenswert ist, daß die Schwingungsspektren von La@C_{82} und Y@C_{82} unbeeinflusst von der Masse des Metalls sind. Diese Spektren sind gleich bis zu den niederenergetischen Raman-Moden 164 cm^{-1} (La@C_{82}) und 186 cm^{-1} (Y@C_{82}) [LRH98], die ungefähr der Quadratwurzel des Massenverhältnis der Metallatome entsprechen und daher auf Oszillationen des Metalls im Käfig zurückgeführt wurden.

Untersuchungen der Elektronischen Struktur. UV-Vis-NIR Absorptionsspektren von M@C_{82} ($\text{M} = \text{La}, \text{Y}, \text{Ce}$) zeigen die gleichen Absorptionsbanden, was auf eine isoelektronische Struktur dieser Fullerene hindeutet. Durch die Metalldotierung von C_{82} beginnt der spektrale "onset" bei den M@C_{82} Fullerenen bereits bei 2300 nm (0.5 eV) im Gegensatz zu 900 nm (1.4 eV) bei undotiertem C_{82} . Nach dem einfachen Bild des Einelektronenmodells würde man bei endohedralen Fullerenen der Form $\text{M}^{+3}\text{@C}_{82}^{-3}$ einen metallischen Charakter erwarten. Poirier et al. zeigte bereits 1994 anhand von Photoemissionspektren (UPS, XPS) an La@C_{82} , daß trotz eines mit nur einem Elektron besetzten Bandes (Singly Occupied Molecular Orbital -SOMO), kein metallischer Zustand vorliegt (der Onset der Photoemissionspektren beginnt ca. 0.35 eV unterhalb der Fermienergie) [PKW94]. Hierbei könnte eine Dipol-Wechselwirkung zwischen den polaren Radikal-Molekülen zu einer Niveaufspaltung oder zum Lokalisieren des SOMO führen. Von Poirier et al. wird z.B. vorgeschlagen, daß es sich bei La@C_{82} um ein Mott-Hubbard-Isolator handelt.

Eine eindeutige strukturelle Charakterisierung sogar des bekanntesten endohedralen La@C_{82} steht noch aus.

2.6 Theorie endohedraler Fullerene

Es gibt viele theoretische Arbeiten über endohedrale Fullerene. Meistens konzentrieren sie sich auf folgende Fragen:

Stabilität der endohedrale Fullerene. Viele Atome und kleinere Moleküle sollten im Fullerenkäfig nach theoretischen Untersuchungen stabile Komplexe bilden [CiF91, CiO91, CiN92].

Die Stabilitäten der endohedralen Verbindungen $\text{M}^{+}\text{@C}_{60}^{-}$ wurden z.B. durch einen Born-Haber-Zyklus von Tomanék et al. untersucht [TWR93, WTR93]. Außerdem haben die

Autoren die Stabilität von verschiedenen Fulleriden (exohedrale M_xC_{60} , $x = 1-6$) berechnet. Ausgehend von dieser energetischen Betrachtung sollten alle endohedralen Alkali-Fullerene stabil sein. Aus diesen Rechnungen ergibt sich für Lithium eine Bildungsenthalpie von -1.36 eV, für Natrium -1.54 eV, für Kalium -2.02 eV und für Rubidium -1.91 eV. Die exohedralen Li_xC_{60} ($x = 1, 2$) Fulleride sollten dagegen instabil sein [TWR93].

Rechnungen für $Li_2@C_{60}$ zeigten, daß diese Verbindung zwei stabile Isomere mit Li-Li Abstand 2.3 und 2.6 Å hat, mit Bindungsenergien von 1.19 eV bzw. 0.31 eV [BSA97].

Ladungstransfer zwischen eingeschlossenen Atomen und dem C_{60} Käfig. Von Edelgas-Endohedralen (z.B. $He@C_{60}$) wird keine Wechselwirkung zwischen Atom und Käfig erwartet. Für andere Atome ist unklar, ob die endohedrale Bindung ionischen, kovalenten oder van der Waals Charakter haben sollte. Die entsprechenden Rechnungen hierzu für endohedrales C_{60} findet man in [ToL95]. Für die $Li@C_{60}$ -Bindung wurde ein teilweise kovalenter Charakter vorhergesagt, andere Alkalimetalle übergeben das ganze Valenzelektron an den C_{60} Käfig. (die Mulliken Ladung für $Li@C_{60}$ ist in Tab. 2.2 gegeben)

Bei höheren Fullerenen ist der Ladungstransfer von der Symmetrie des Käfigs abhängig. Bei $La@C_{82}$ wurde zuerst für die C_{3v} Struktur ein zweifach positiv geladenen Zustand für La berechnet, was ESR-Messungen widersprach [JVS92]. Für die C_2 -Symmetrie ergab sich ein dreifach positiv geladenen Zustand im Einklang mit ESR.

Strukturelle Berechnungen. Erste Hartree-Fock und LDA Rechnungen [CEP91, WÄR91] wurden für endohedrale Metalle gemacht, die im Zentrum des Moleküls fixiert sind. Das semiklassische Model von Erwin [Erw93] zeigte, daß die azentrische Position des Elektron-Donors bevorzugt wird. Die Hauptursache hierfür liegt in der Polarisierung der elektronischen Schale, die üblicherweise über den gesamten Fullerenkäfig delokalisiert ist. Diese Polarisierung führt zu einer Erniedrigung der Grundzustandsenergie und stellt die treibende Kraft der Deplatzierung dar. Dabei ist der Grad der azentrischen Verschiebung nicht nur vom Ladungszustand des Metallions abhängig, sondern auch von dessen Größe und Bindungstyp zu den nächsten Kohlenstoffatomen [AnC94]. Die Größen der Verschiebungen für verschiedene Atome in C_{60} sind z.B. in [WTR93, ToL95] zu finden. Die Ergebnisse der verschieden Rechnungen für $Li@C_{60}$ und für $Na@C_{60}$ sind in Tabelle 2.2 und 2.3 zusammengestellt. Bei den meisten Rechnungen wurde nicht berücksichtigt, daß die Kohlenstoffatome des C_{60} sich mit der Verschiebung des Ions von Zentrum auch verschieben. Liu et al. [LIG94] haben an $Na@C_{60}$ und $Na@C_{70}$ gezeigt, daß das endohedrale Potential dadurch stark beeinflusst wird (Tab. 2.3). Da das LUMO des C_{60} dreifach entartet ist (Abb.

2.1), ist ein Jahn-Teller-Effekt mit einem zusätzlichen Elektron zu erwarten. Vor kurzem wurde eine Theorie über die Polarisierung endohedralearer Fullerene (mit Metall- und Gasatomen) durch den Jahn-Teller-Effekt vorgestellt [CIA98].

Das Endohedrale Potential für Li@C_{60} wird in Kapitel 4.1 behandelt.

Strukturelle Berechnungen für M@C_{82} wurden von Andreoni durchgeführt [PKW94]. Von den 9 möglichen IPR-Isomeren des C_{82} besitzt das thermodynamisch stabilste bei La@C_{82} eine C_2 -Symmetrie. Das La-Atom befindet sich hierbei auf der C_2 -Symmetrie-Achse ca. 1.49 Å vom Zentrum entfernt. Dies bewirkt eine Verringerung der Gesamtenergie des Moleküls um 4 eV gegenüber der käfigzentrierten Struktur [PKW94]. Die azentrische Verschiebung ist für den polaren Charakter der Metallofullerene verantwortlich, der zu Dipolmomenten führt. Es wurden z.B. 1.1-2.9 D für Sc@C_{82} [NKK93], 1.1-2.6 D für Y@C_{82} [NKK93], 3-4 D für La@C_{82} [PKW94] berechnet. Gerechnete Dipolmomente für Li@C_{60} finden sich in Tab. 2.2.

Tabelle 2.2

Li@C_{60} Parameter: azentrische Verschiebung R_0 in Richtung der jeweils angegebenen Achse, Mulliken Ladung Q für Li, Dipolmoment P , Energiegewinn DE bei der azentrischen Verschiebung, Bindungsenergie E_b , Schwellenergie des Eindringens durch das Zentrum eines Sechsecks $E_0(C_3)$, und eines Fünfecks $E_0(C_5)$ für Li^+ -Ionen

| R_0 (Å) | Q (e) | P (D) | DE (eV) | E_b (eV) | $E_0(C_3)$ e(V) | $E_0(C_5)$ (eV) | Quelle |
|-----------------|------------|------------|--------------|---------------|--------------------|--------------------|---------|
| | | | | | 7.3 | 10.3 | [BaT91] |
| 1.297 C_5 | | | 0.313 | | | | [CiF91] |
| 1.4 | | | 0.5 | 2.16 | | | [DBS92] |
| 1.6 C_3 | | | | | 5.9 | 17.6 | [KRK93] |
| 1.30 C_3 | | | 0.408 | 0.589 | 3 | 1000 | [BGG93] |
| 0.2 | +1 | | 0.31 | 1.36 | | | [WTR93] |
| 1.5 <i>all</i> | +0.3 | 15.7 | 0.7 | | | | [LiT94] |
| 1.5 | +0.6 | 1.18 | | | | | [ToL95] |
| | +1 | | | 8.07 | | | [YaZ95] |
| ≈2.5 C_3 | | | | | 5 | >> 5 | [OME96] |
| 1.5 C_2 | +1 | | | | | | [BuR96] |
| | | | | | 28.23* | 54.01* | [ArH97] |
| C_3 | +1 | | | 1.9 | | | [AnC98] |
| 1.5 <i>Atom</i> | +0.6 | < 0.4 | 0.48 | | | | [CFH98] |
| 1.3 | +0.9 | 1-2 | | | | | [AKH98] |
| | | | | | 6 (Experiment) | | [WCA92] |

*für neutrales Li-atom

Die Bewegung des Metallions innerhalb des Käfigs. Über die Dynamik der eingeschlossenen Atome gibt es besonders viele widersprüchliche Arbeiten. Neueste Rechnungen von W. Andreoni [AnC98] zeigen, daß die Dynamik von eingeschlossenen Metallen sehr stark von der Symmetrie des Käfigs abhängt. Ein hochsymmetrischer C_{60} Käfig bildet relativ viele aber sehr flache Potentialtöpfe, in denen sich das Atom aufhalten kann. Das Atom wird daher in einer raschen Bewegung im Käfig zirkulieren. Käfige mit niedrigerer Symmetrie wie z.B. C_{82} oder C_{84} bilden wenige aber tiefe Potentialtöpfe und die im Käfig eingeschlossenen Ionen sind überwiegend lokalisiert.

Die Dynamik des Li im C_{60} wird in Kapitel 4.1 behandelt.

Tabelle 2.3

Na@C₆₀ Eigenschaften: azentrische Verschiebung R_0 in Richtung der jeweils angegebenen Achse, Mulliken Ladung Q für Na, Dipolmoment P , Energiegewinn DE bei der azentrischen Verschiebung, Bindungsenergie E_b , Schwellenergie des Eindringens durch das Zentrum eines Sechsecks $E_0 (C_3)$, und eines Fünfecks $E_0 (C_5)$

| R_0 (Å) | Q (e) | P (D) | DE (eV) | E_b (eV) | $E_0 (C_3)$ e(V) | $E_0 (C_5)$ (eV) | Quelle |
|-----------------|------------|------------|--------------|---------------|---------------------|---------------------|---------|
| 0 | + 1 | | | | | | [CEP91] |
| 0.660 C_5 | | | 0.040 | 0.29 | | | [CiF91] |
| 0.71 | | | | | | | [HRH91] |
| 0.7 C_5 | | | 0.09 | | | | [SDW91] |
| 0.6 C_3 | | | | 1.26 | | | [DBS92] |
| 0.0 | + 1 | | 0.02 | 1.54 | | | [WTR93] |
| 0,75 C_3 | | | 0.084 | 0.334 | 21.4 | 5000 | [BGG93] |
| 1.0 | + 1 | | 0.12 | | | | [LIG94] |
| 1.6* | | | 0.8* | | | | |
| 0.60 C_5, C_3 | + 1 | | 0.029 | 1.47 | | | [HiR95] |
| 0.54 C_2 | | | | | | | |
| | + 1 | | | 9.2 | | | [YaZ95] |
| | | | | | > 50 | | [OME96] |
| | | | | | 20 (Experiment) | | [WCA92] |

*wenn alle Kohlenstoffatome relaxiert sind

Bildungsmechanismen. Die Frage nach dem Bildungsmechanismus endohedrales Fullerene in Laser- oder Graphitverdampfungsverfahren ist nach wie vor ungeklärt. Die theoretischen Untersuchungen darüber sind unter anderem in [SaS92, DDE96, KrM98] zu finden.

Dafür gibt es zahlreiche Rechnungen über Stöße zwischen C_{60} und Ionen oder neutralen Atomen in der Gasphase [BaT91, CEH92, KRK93, ECK93, EWC96, OME96, ArH97]. Die

Eindringwahrscheinlichkeit hängt sehr stark von der Orientierung des C_{60} zur Stoßachse ab. Die energetische Schwelle für das Eindringen ist am niedrigsten durch das Zentrum des Hexagons (Tab. 2.2, 2.3). Diese Schwellenergie steigt für Li um einen Faktor von 2-3 für ein Pentagon im Vergleich zu einem Hexagon und für einen Stoß durch das Zentrum der C-C Einfachbindung ungefähr um das 5-6-fache [ArH97]. Der Wert ist ungefähr 5 mal größer für neutrales Li gegenüber einem Li^+ -Ion.

Einen bemerkenswerten Unterschied bei der Bildung der Endohedralen bei Stößen von Li^+ mit C_{60} in der Gasphase und auf einer Oberfläche einer Fe-Unterlage wurde mit Molekulardynamikrechnungen vorausgesagt [KRK93]. Die Rechnungen der Autoren für die Schwellenergie des Eindringens durch das Zentrum eines Sechsecks in der Gasphase stimmten mit den Experimenten überein (Tab. 2.2). Auf einer Oberfläche einer Fe-Unterlage besteht eine starke Fe- C_{60} Wechselwirkung wegen des Elektronübergangs vom Metall zu C_{60} . In diesem Fall liegt die Energieschwelle für die Bildung von endohedralen Fullerenen um mehr als ein Größenordnung höher, (115-150 eV für Eindringen durch das Zentrum eines Sechsecks ($E_0(C_3)$), vgl. Tab. 2.2.). Wegen des Herausschlagens von C_2 Paaren entsteht dabei kein $Li@C_{60}$, sondern nur $Li@C_{60-2n}$ ($n=1,2,3$). Aufgrund der geringen Anzahl berechneter Trajektorien konnte keine Aussage über die Statistik der Fragmentation gemacht werden.

Eigenschaften der endohedralen Fullerenen im Festkörper

Obwohl es keine detaillierten Rechnungen über endohedrale Fullerenen Festkörper Eigenschaften gibt, können von denen der leeren Fullerenen nicht ableitbare spektakuläre Qualitäten abgeschätzt werden. Innen dotierte Metallofullerenen sollten dreidimensionale organische Leiter sein und vermutlich Hochtemperatur-Supraleiter, die nicht luft-empfindlich sind. Metallofullerenen mit einem azentrisch verschobenen Atom haben permanente elektrische Dipolmomente und sollten auch ein interessantes magnetisches Verhalten zeigen: Frustrierte Antiferromagnetik [Erw93]. Für kleine Moleküle sollte es keine signifikanten Barrieren für Rotationen geben, daher sollte das endohedrale Fullerit die erste Verwirklichung der idealen elektrischen Dipolgitter werden [CiN92]. Nichtlineare-optische Eigenschaften endohedraler Fullerenen wurden berechnet [CFH98].