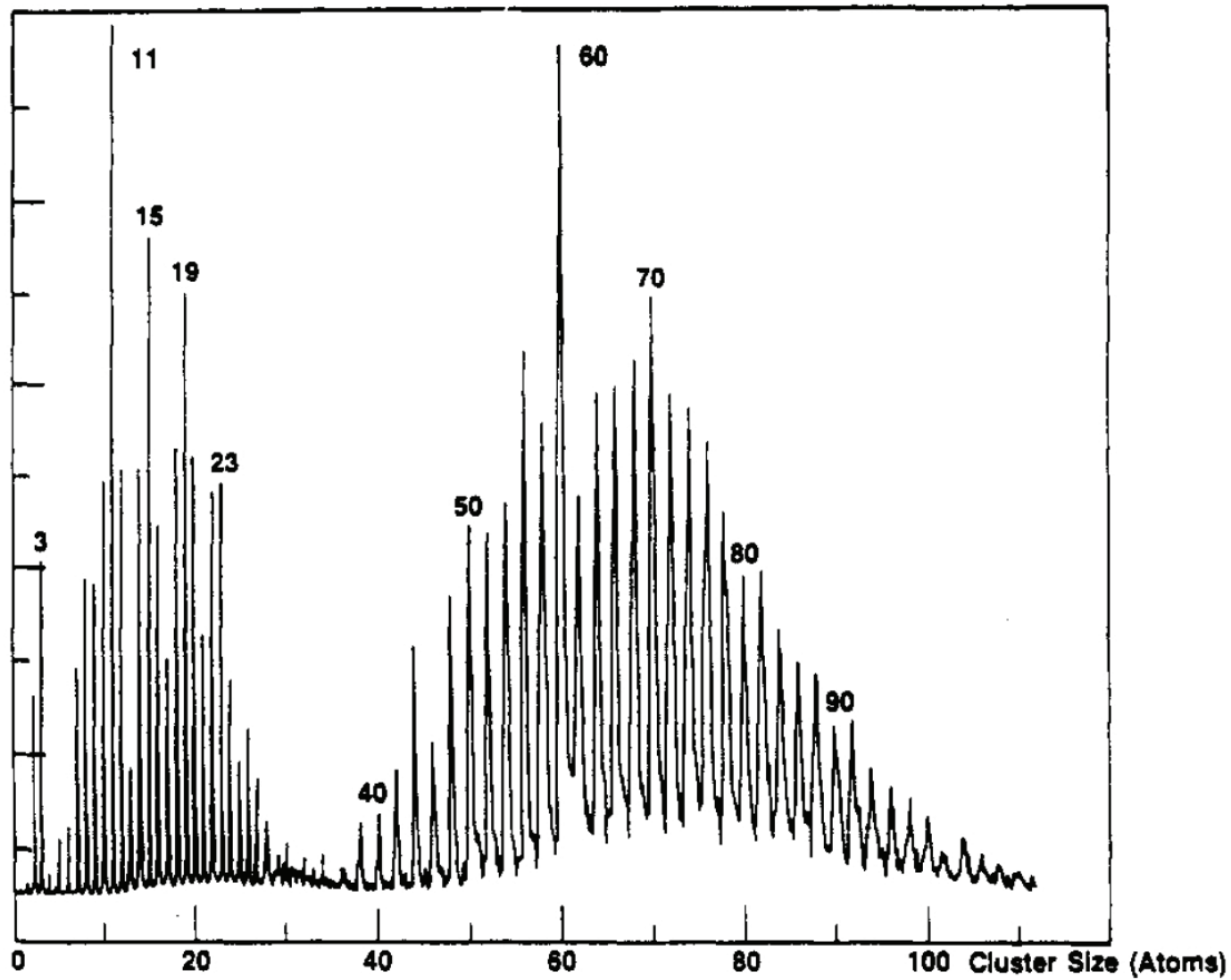


Kohlenstoffcluster

Kohlenstoffcluster

- Die Bindung der Cluster erfolgte bis hierher durch die
 - Van der Waals Bindung oder
 - eine metallische Bindung
- Im Fall von Kohlenstoffcluster ist die kovalente Bindung wichtig
- Kohlenstoff tritt in der Natur in drei verschiedenen Formen auf
 - Diamand
 - Graphit
 - Fullerene

Kohlenstoffcluster

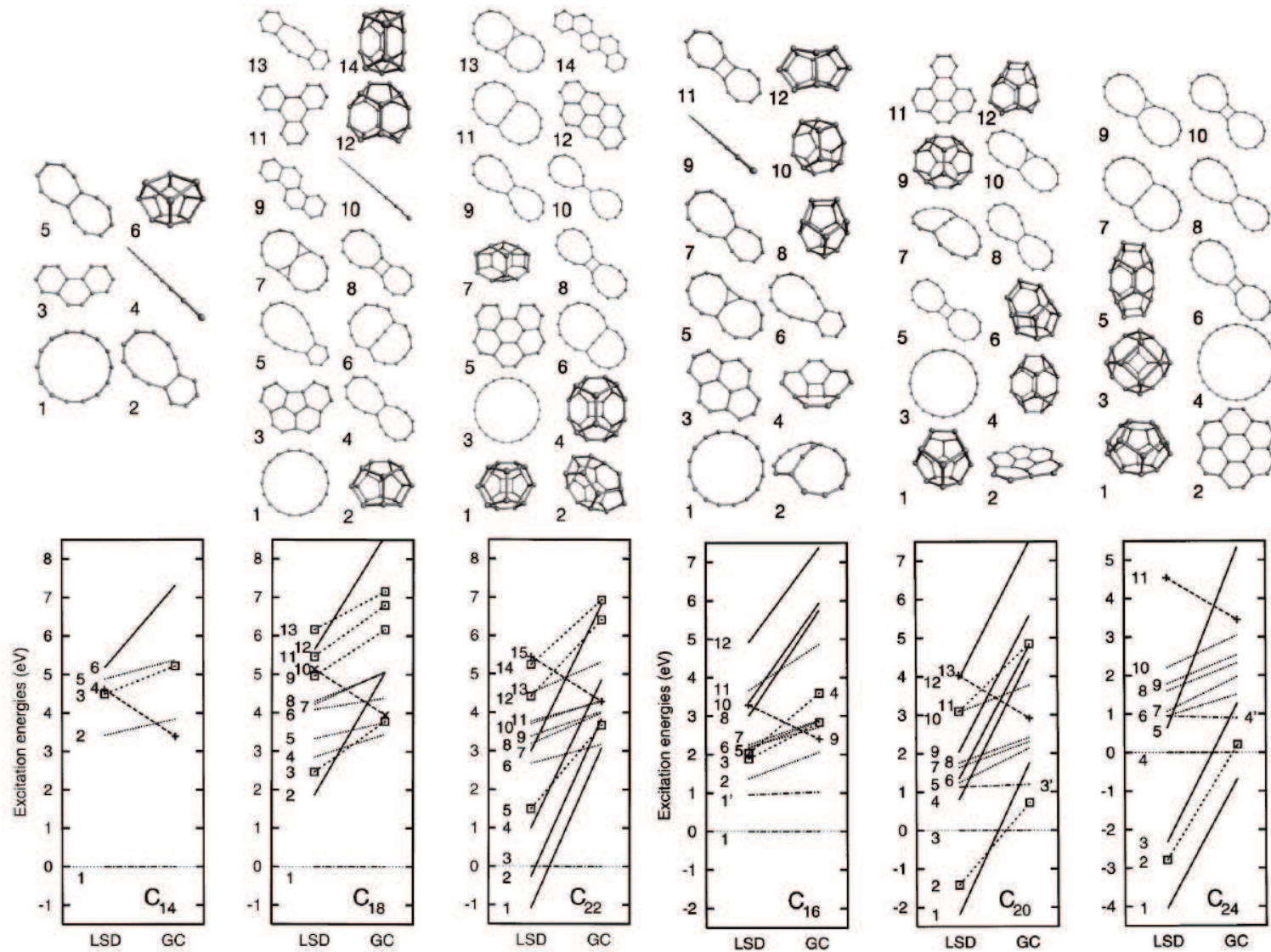


Rohlfing et al. J.Chem.Phys. **81**, 3322 (1984)

Kohlenstoffcluster

- Die Massenspektren zeigen zwei *stabile* Größenbereiche
- kleine Kohlenstoffcluster C_n mit $n \leq 30$
 - Alle Größen werden beobachtet
 - 11, 15, 19 und 23 scheinen besonders stabil zu sein \Rightarrow magische Zahlen
 - Ketten, Ringe, ...
 - Viele isomere Strukturen
- Bereich zwischen 30 und 40 Atomen scheint *verboten*
 - Cluster in diesem Größenbereich sollten als Graphitplättchen vorliegen
 - Viele ungesättigte Bindungen (dangling bonds)
 - instabil
- Bereich oberhalb von 40 Kohlenstoffatomen sollten Käfige vorliegen
 - Nur Cluster mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen werden beobachtet

Kleine Kohlenstoffcluster

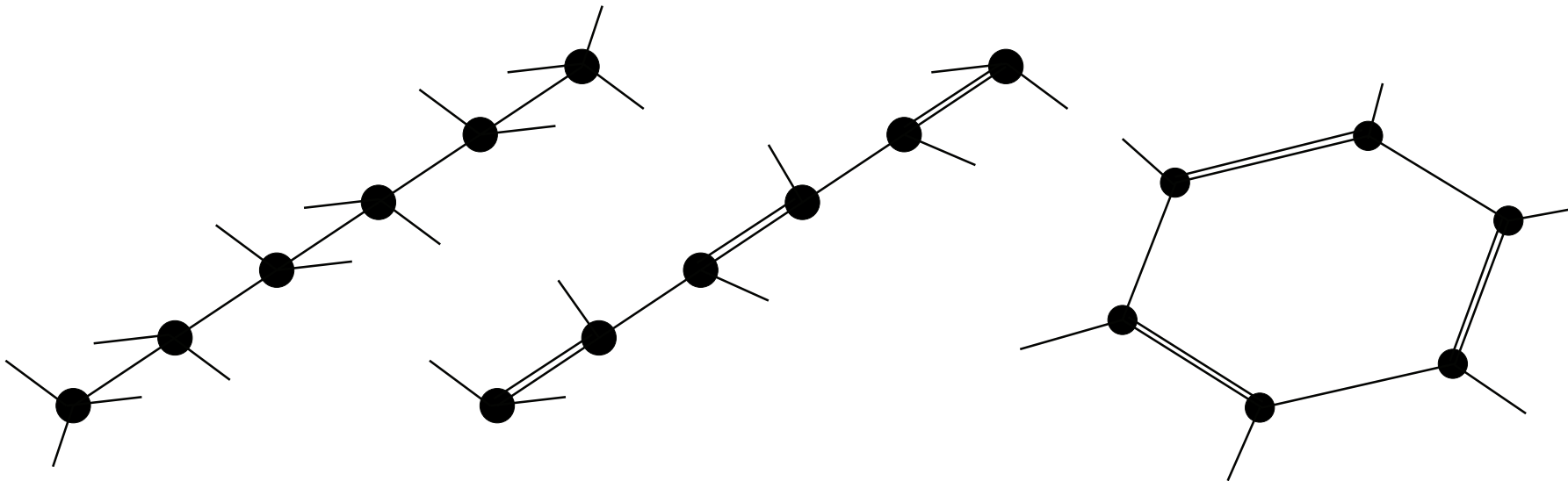


Jones, Seifert, PRL **79**, 443 (1997)

Kleine Kohlenstoffcluster

- Ergebnisse der Theorie zeigen, daß ab $n = 10$ Ringstrukturen die stabilste Konfiguration darstellen
- Abstand zwischen den magischen Zahlen ist $\Delta n = 4$
- Unterhalb von $n = 10$ gibt es eine gerade-ungerade Oszillation \rightarrow Übergang von Ketten zu Ringen
- Elektronische Konfiguration von Kohlenstoff: $C 1s^2 2s^2 2p^2$
 - Jedes Atom hat vier Valenzelektronen
 - $2n\sigma$ - und $2n\pi$ -Elektronen
 - Hohe Stabilität heißt voll besetztes HOMO Orbital

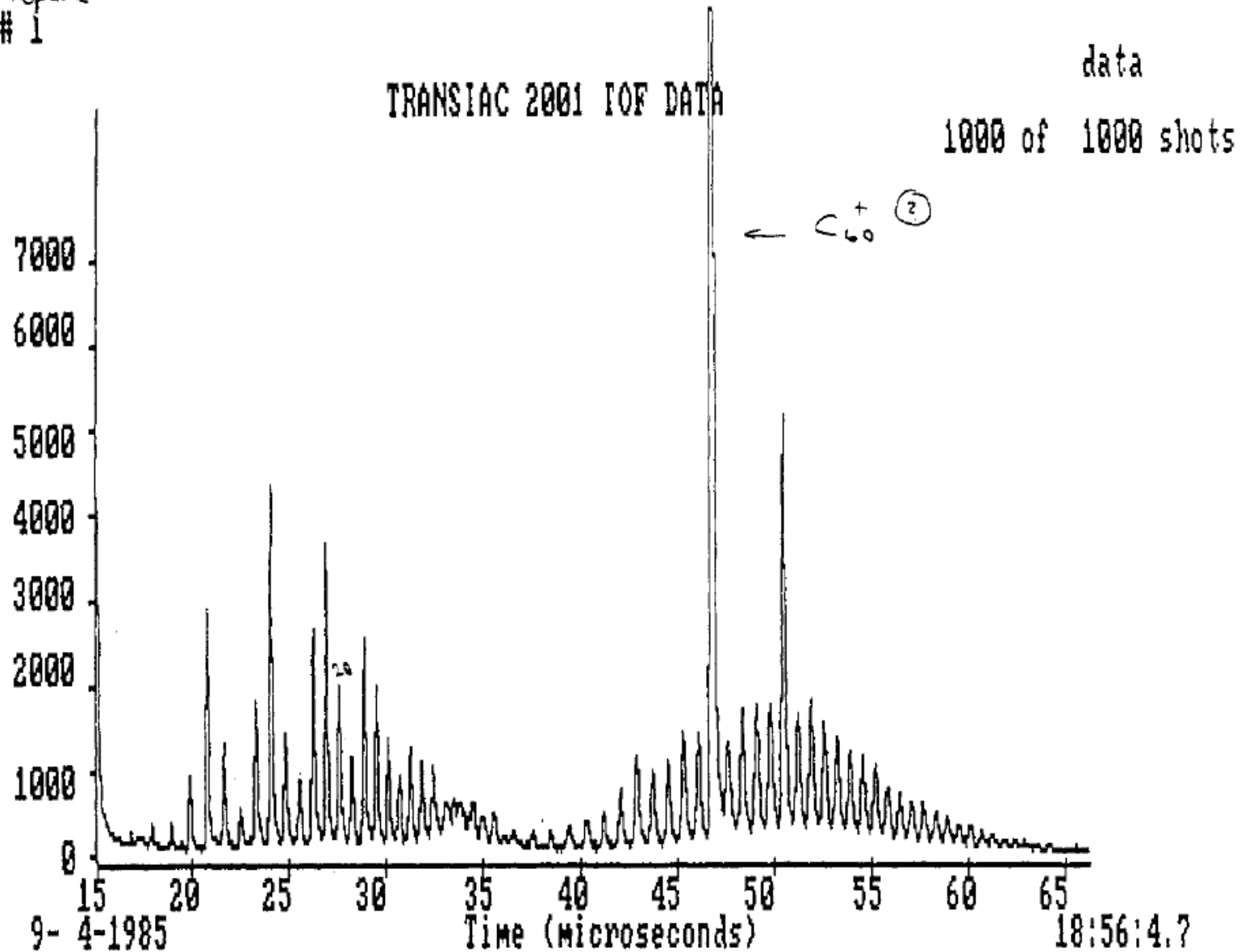
Kleine Kohlenstoffcluster



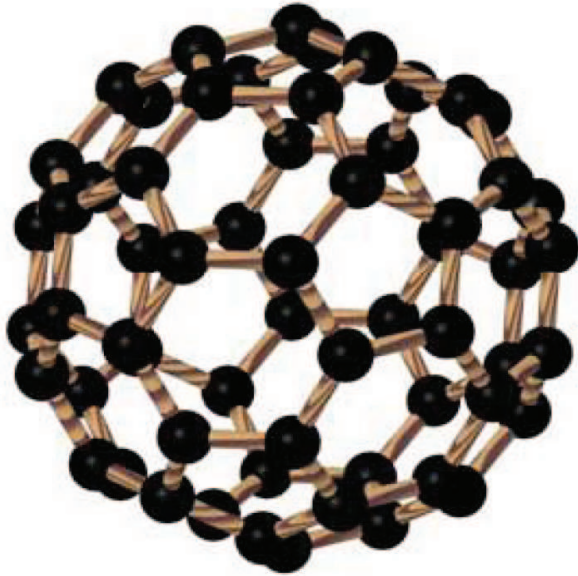
- Durch Bildung von Doppelbindungen kann die Zahl der “dangling bonds” reduziert werden
- Bei einem Ring fallen die “dangling bonds” am Ende weg
- Ringe sind aber erst ab einer bestimmten Größe energetisch günstig, da vor die Spannung des Rings zu groß ist
- Stabiler Ring, wenn $n = 4k + 2$; magische Zahlen jeweils um eins erhöht, da hier das Ionisationspotential gemessen wird
Diese ist gerade für Cluster mit $n = 4k + 3$ besonders niedrig

Kohlenstoffcluster – Fullerene

- 1) used 4 keV
- 2) He/Cu repeat # 1
- 3) C₆₀ huge
- 4) C₇₀ also



Kohlenstoffcluster – Fullerene



Richard Smalley



Robert Curl



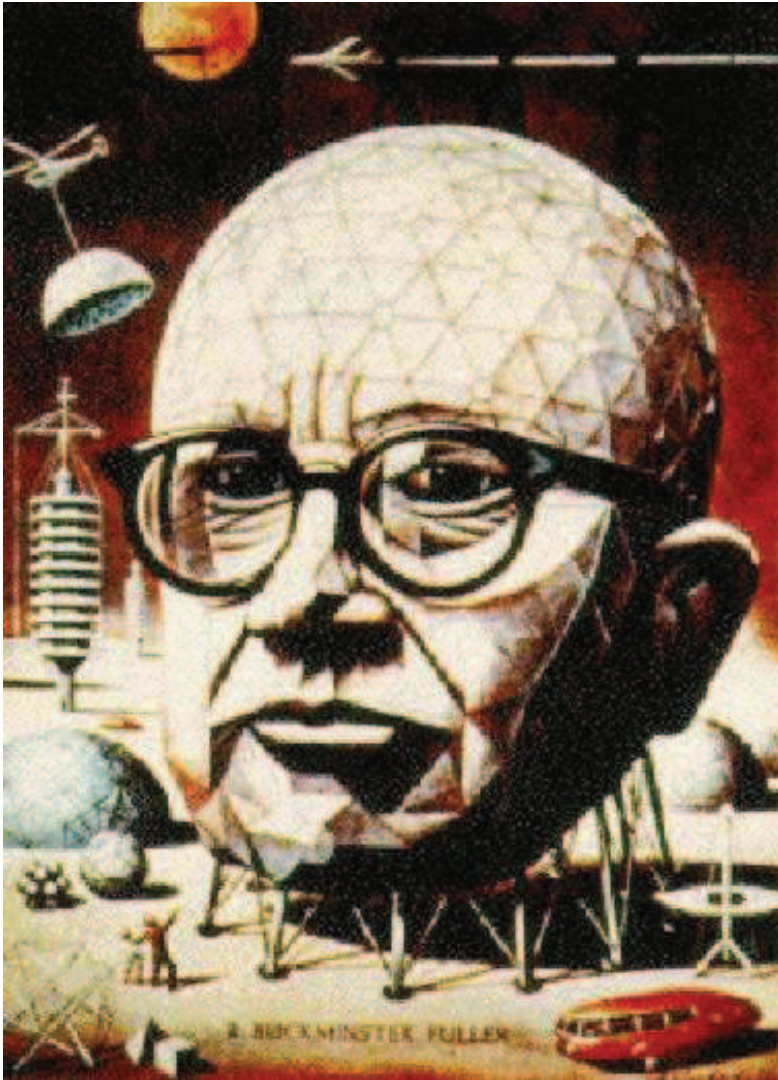
Harald Kroto

- Nobelpreis 1986 für die Entdeckung der Fullerene
- Eigenschaften von Fullerene-60
 - 60 Kohlenstoffatome, Masse 720 amu
 - Außendurchmesser 10Å , Innendurchmesser 7.1Å
 - Bindungsenergie pro Atom: 7 eV, Ionisationspotential 7.6 ± 0.1 eV
 - C-C-Abstände: Intrapentagon 1.432Å , Interpentagon 1.388Å
 - Symmetrie I_h

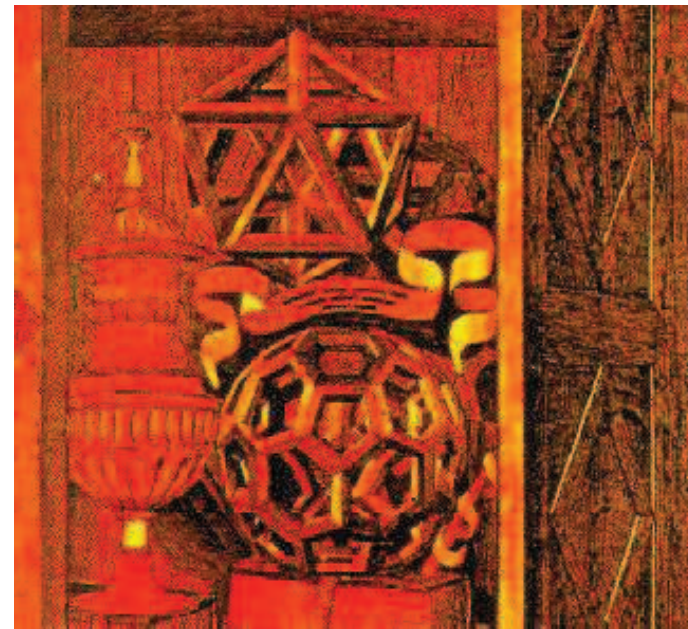
Kohlenstoffcluster – Fullerene

- Das ursprüngliche Ziel des Versuchs waren Experimente zur Entstehung von Kohlenstoffkettenmolekülen in der Atmosphäre von Roten Riesen
- Die kosmischen Bedingungen wurden dazu in einer Laserdampfungsquelle zur Clustererzeugung simuliert und die Produkte in einem TOF Massenspektrometer nachgewiesen
- Auffällig gegenüber früheren Messungen war das erhöhte C_{60} Signal
- Durch Variation der Kondensationsbedingungen konnten Smalley, Curl und Kroto es erreichen, daß der C_{60} Peak das Spektrum dominierte

Kohlenstoffcluster – Fullerene

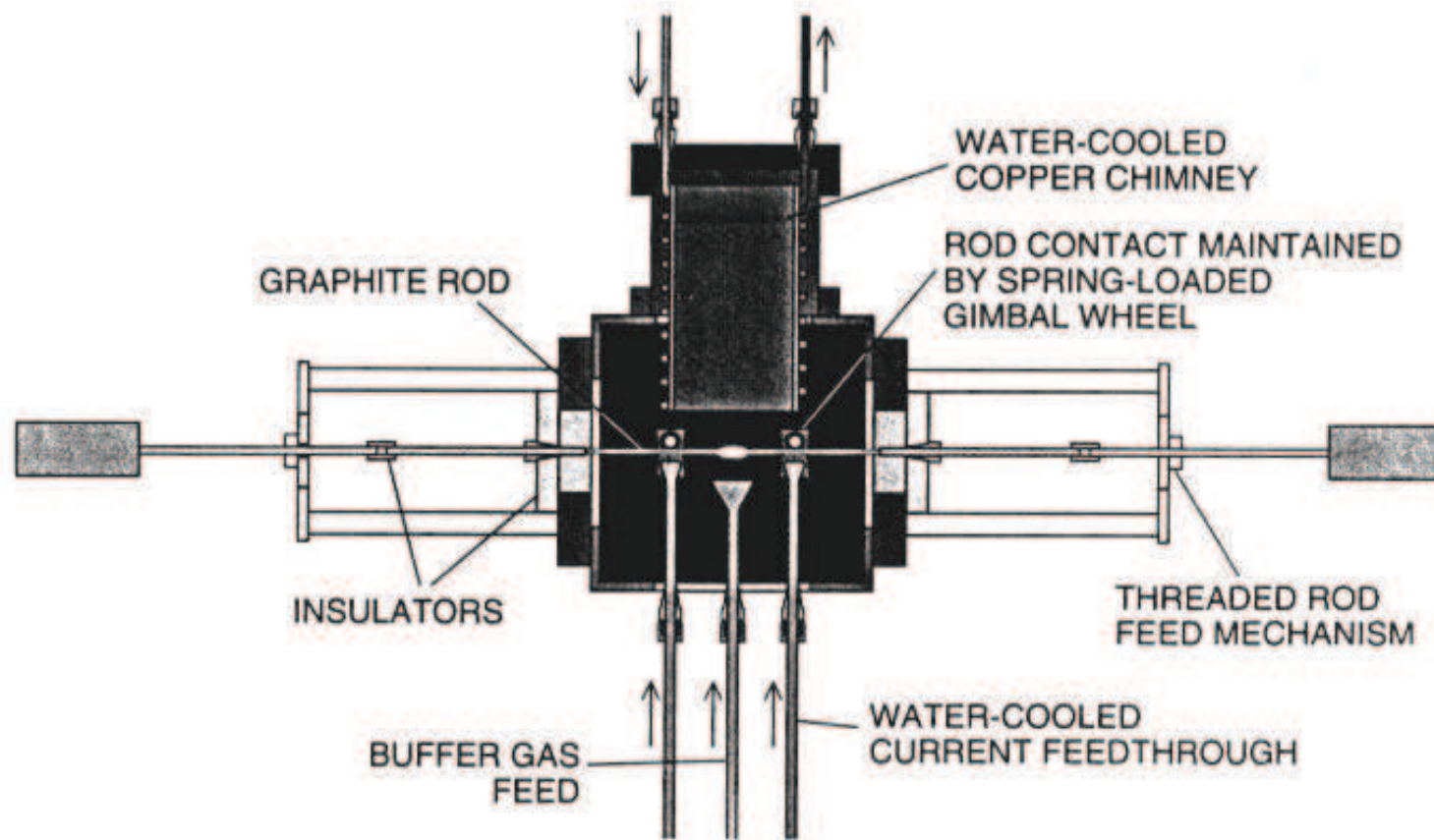


Leonardo da Vinci



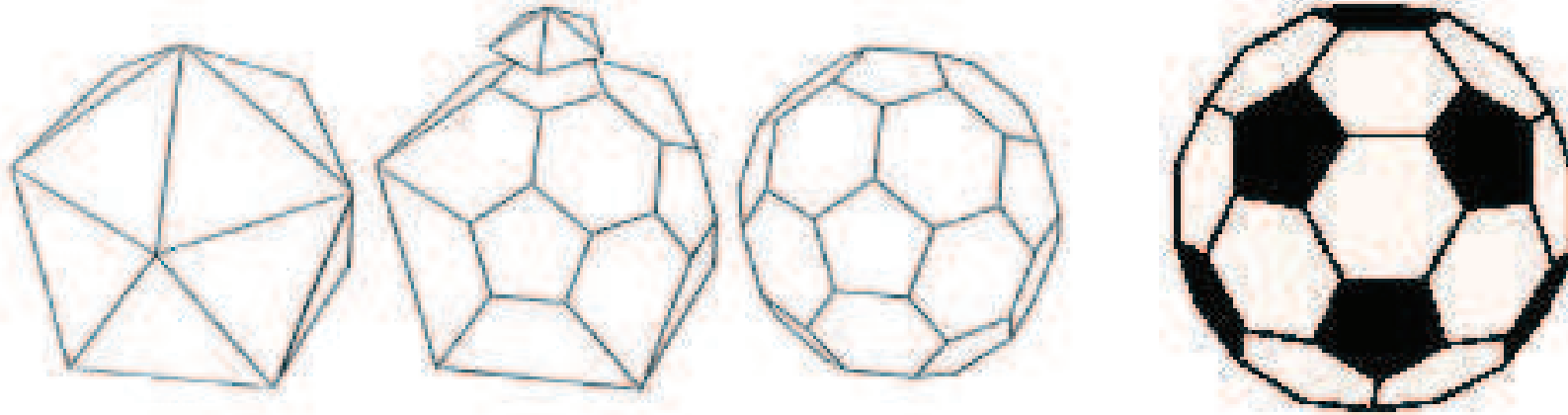
- Ingenieur Richard Buckminster Fuller (1895-1983)
- Professor in Carbondale (Illinois, USA) – *Nomen est omen*

Kohlenstoffcluster – Fullerene

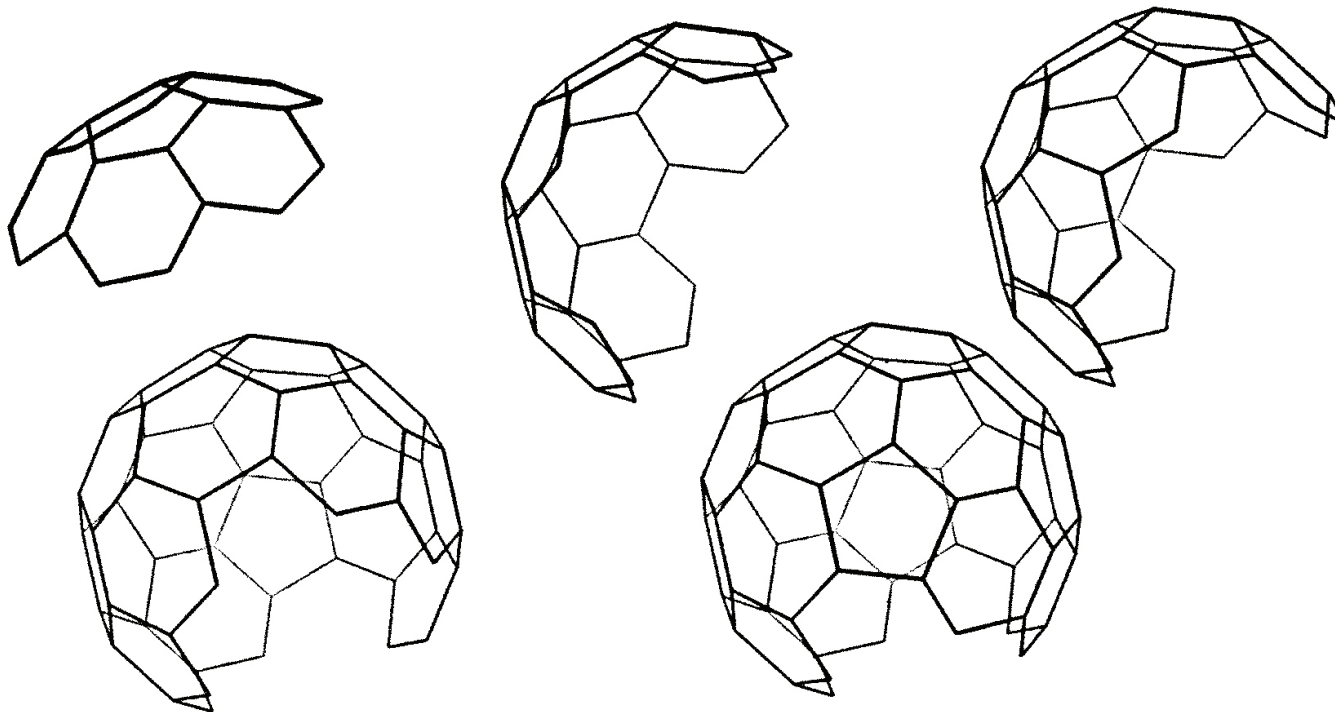


- 1990 gelang es Krätschmer und Huffman erstmal Fullerene in makroskopischen Mengen herzustellen (Nature **348**, 354 (1990))
- Dies löste einen “Boom” in der C₆₀ Forschung aus

Kohlenstoffcluster – Fullerene

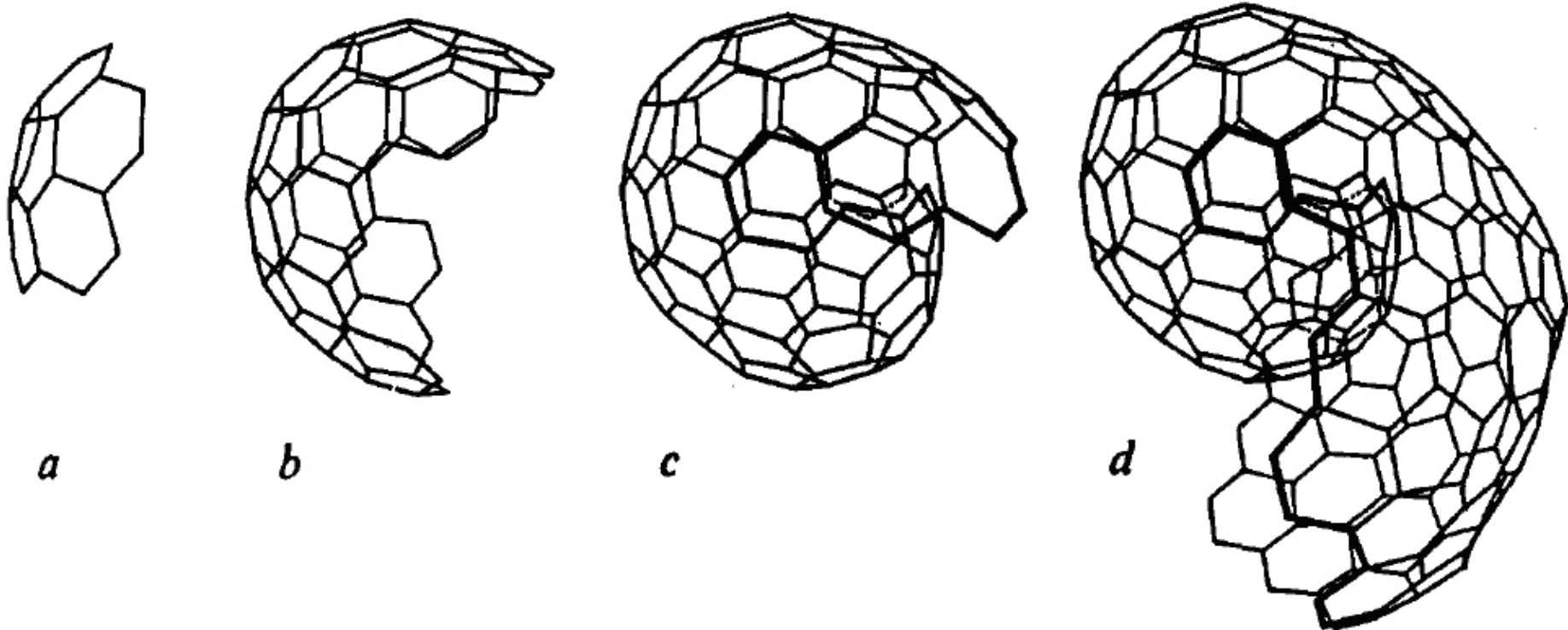


- Wachstumsprozeß von Fullerenen



Kohlenstoffcluster – Fullerene

- Wachstumsprozeß von Fullerenen

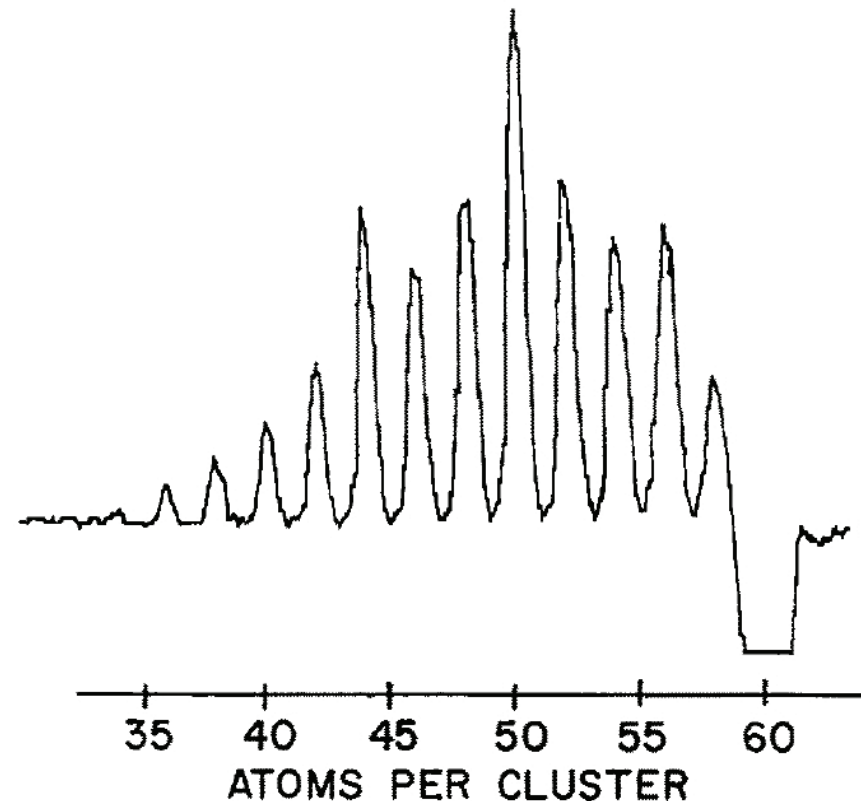


Kohlenstoffcluster – Fullerene

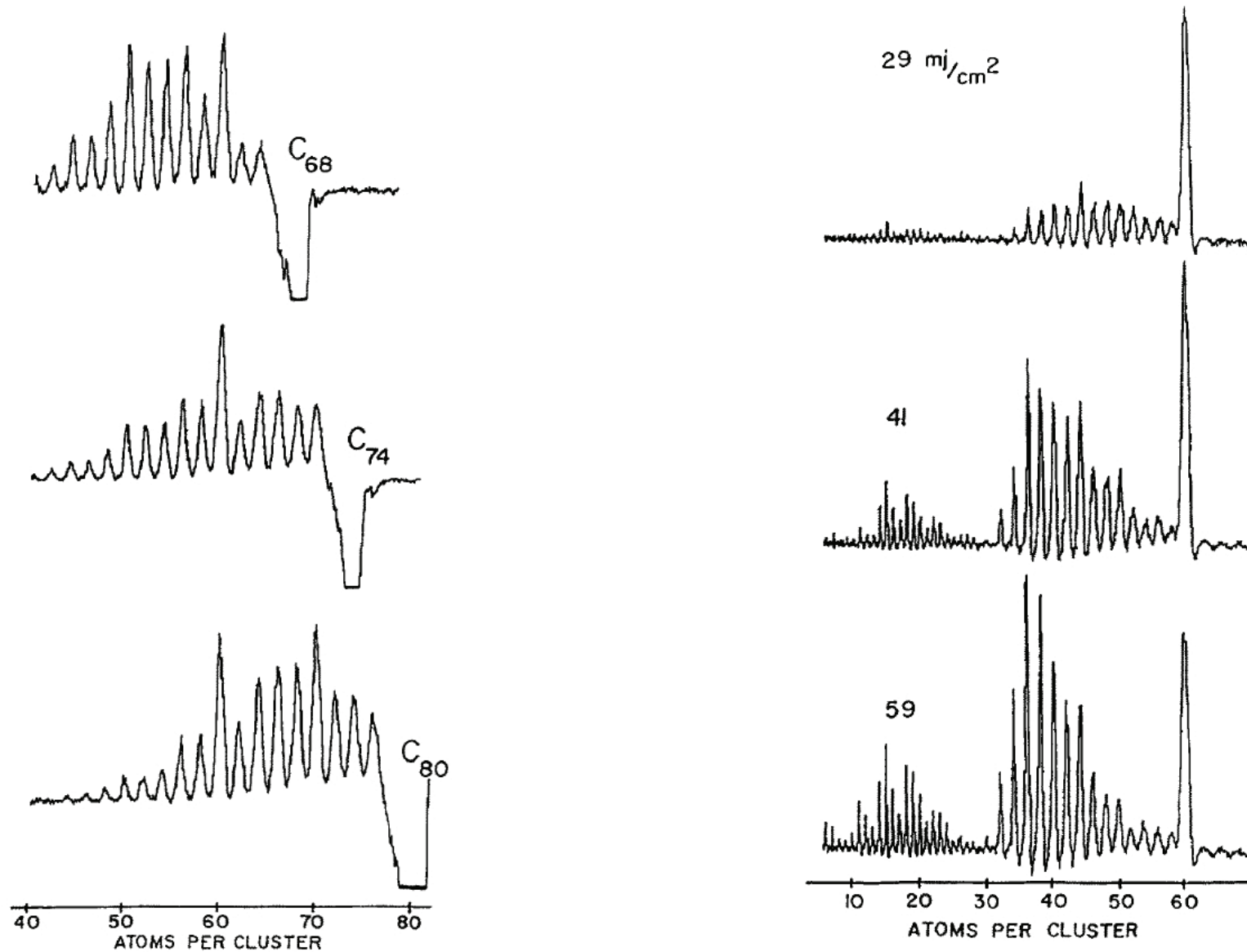
- Um etwas über die Stabilität sowie die geometrische und elektronische Struktur der Fullerene zu lernen sind Fragmentationsexperimente sehr gut geeignet

- Da die Fullerene eine für Cluster recht große Bindungsenergie haben, wird intensive, kurzwellige Laserstrahlung benötigt
Dies sind z.B. ArF Excimer-Laser (193 nm, 6.4 eV, 10mJ/cm²)

- Fragmentmassenspektrum von C₆₀
S.C. O'Brian et al. J.Chem.Phys. **88**, 220 (1988)

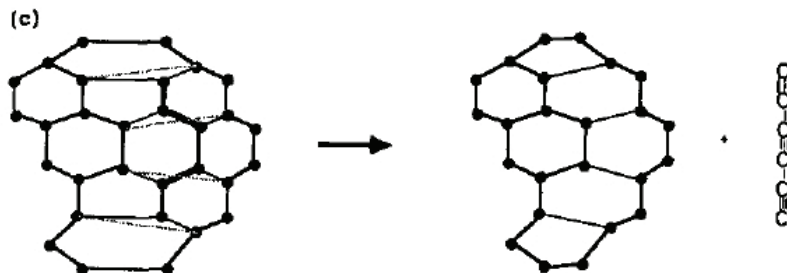
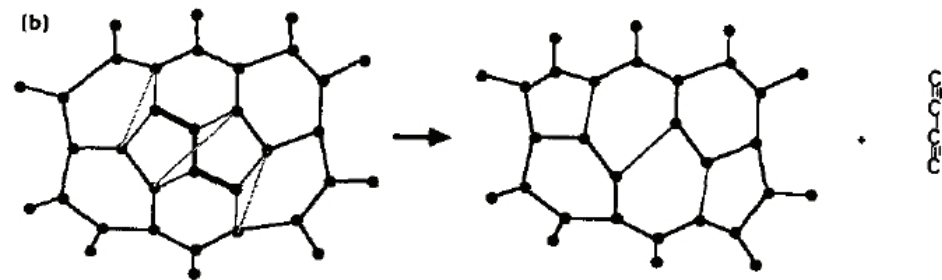
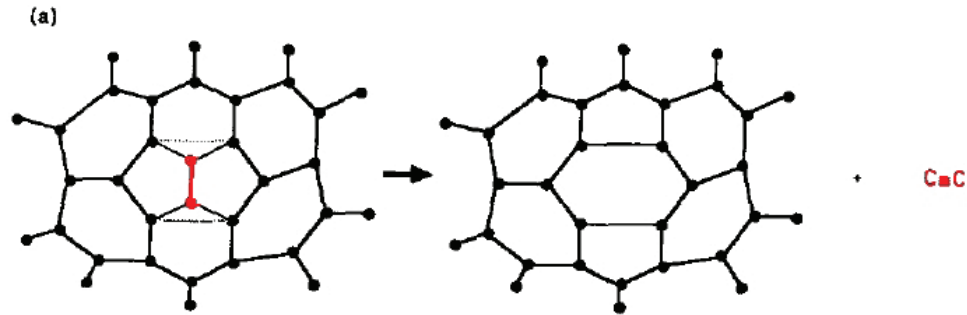


Kohlenstoffcluster – Fullerene



C_{60} bei verschiedenen Laserleistungen

Kohlenstoffcluster – Fullerene

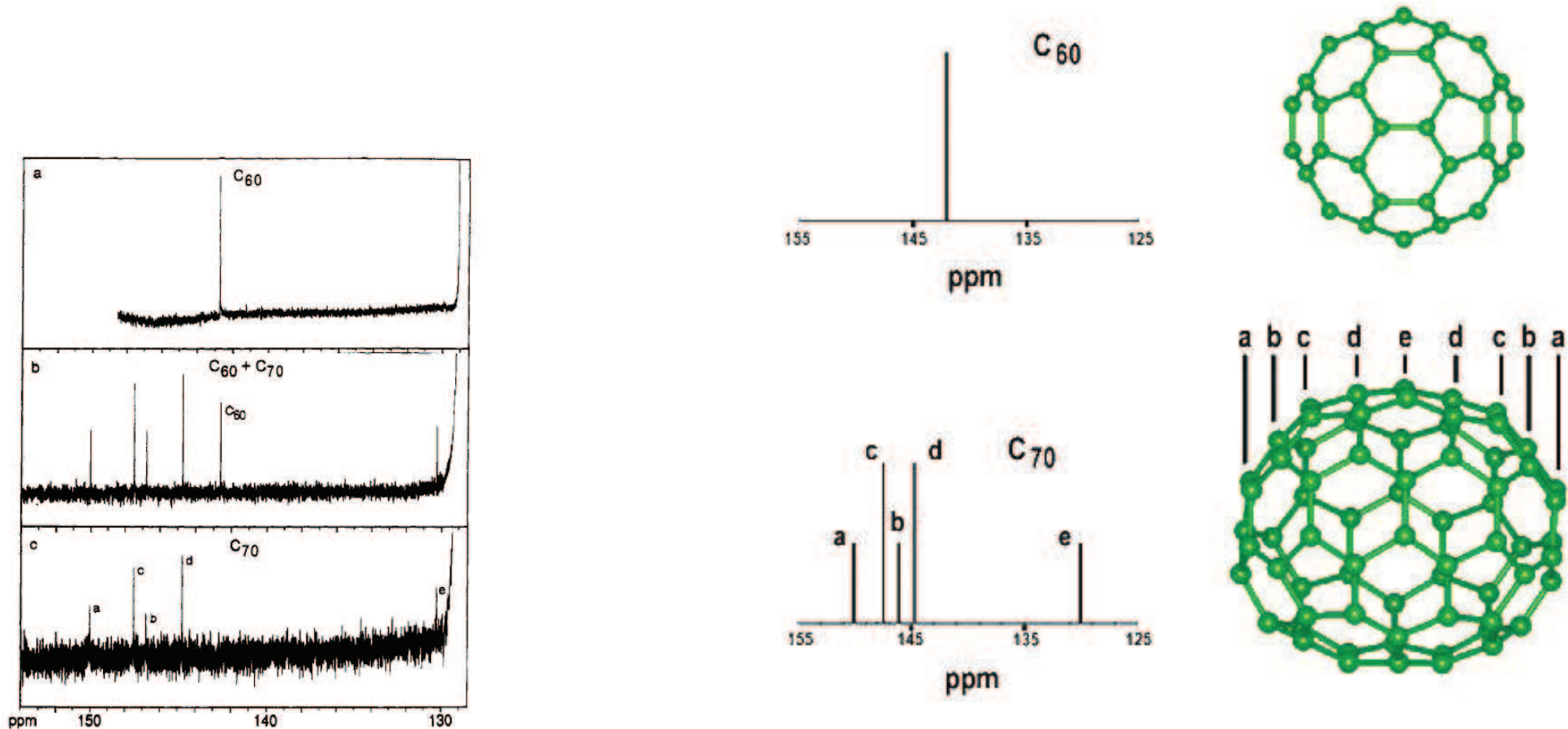


Mechanismus der Fragmentation

- Aufgrund der hohen Stabilität entstehen ausschließlich Fragmente mit einer geraden Anzahl von C Atomen
- Bevorzugt werden C₂ Fragmente erzeugt, die sequentiell abdampfen

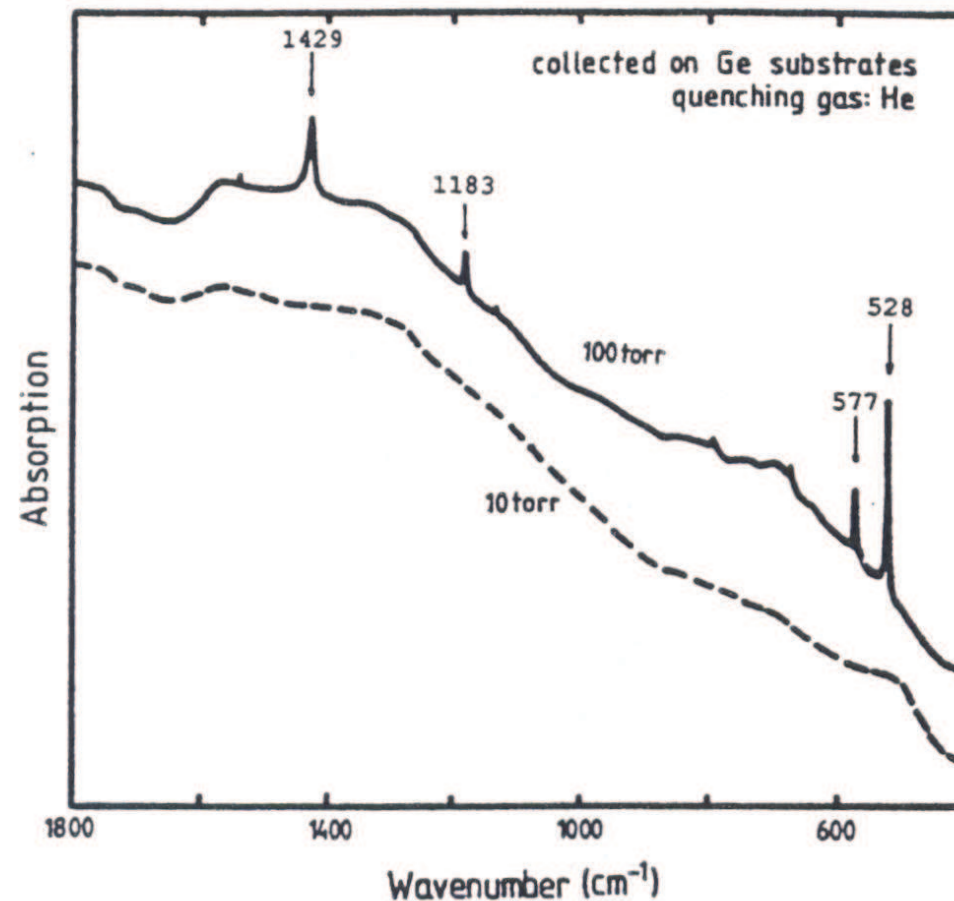
Kohlenstoffcluster – Fullerene

- Experimentelle Überprüfung der Fullerene-Struktur
- Elektronenbeugung (hatten wir schon)
- Infrarotspektroskopie (IR) – Vibrationsmoden
- NMR (Nuclear Magnetic Resonance) (an ^{13}C Clustern)

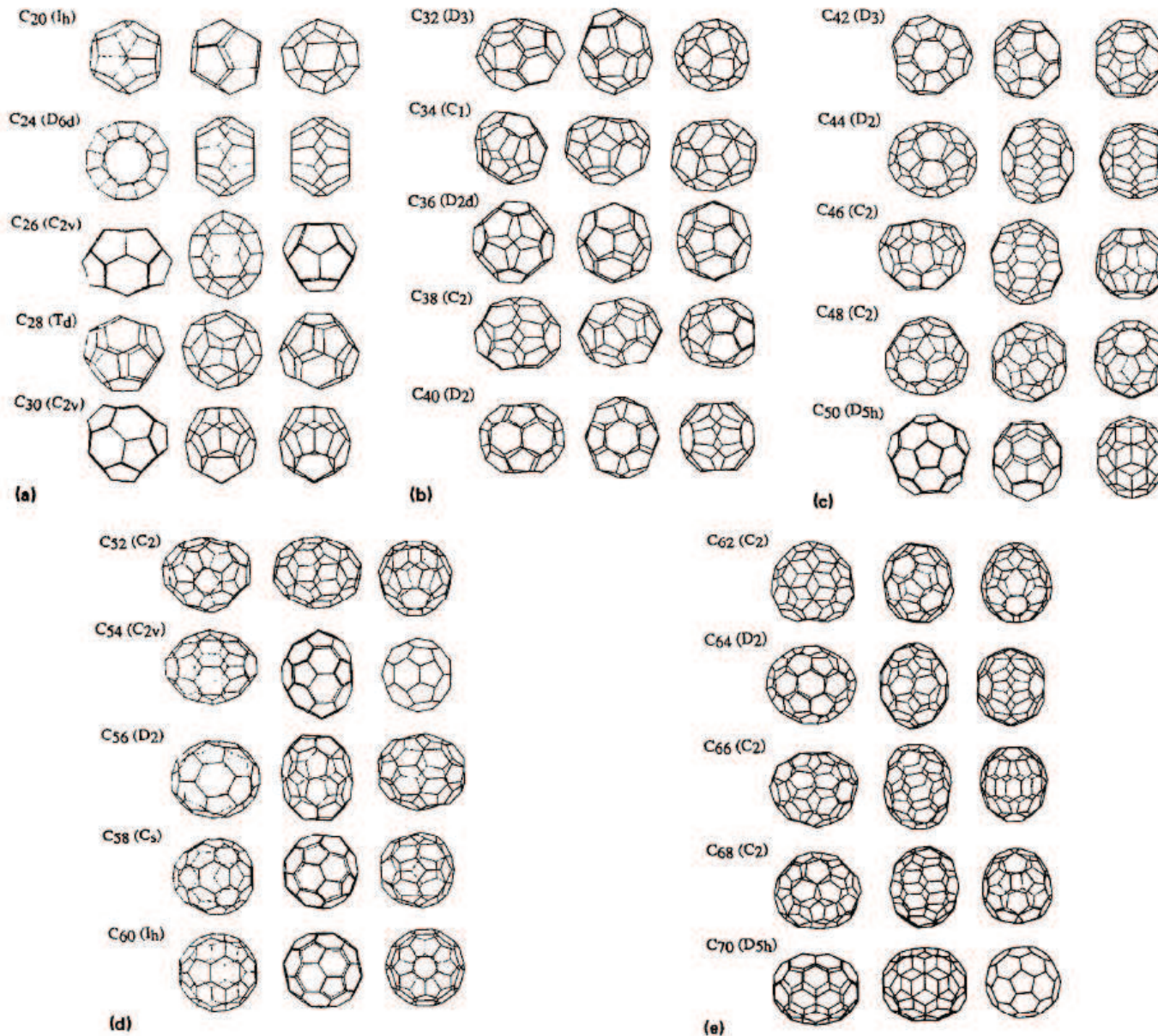


Fullerene – IR-Spektroskopie

- Erste Bestätigung der Fullerene-Struktur durch Messung der Schwingungsmoden von C_{60} Molekülen



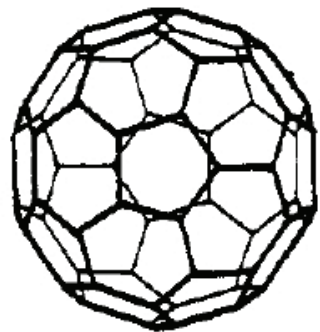
Kohlenstoffcluster – Fullere



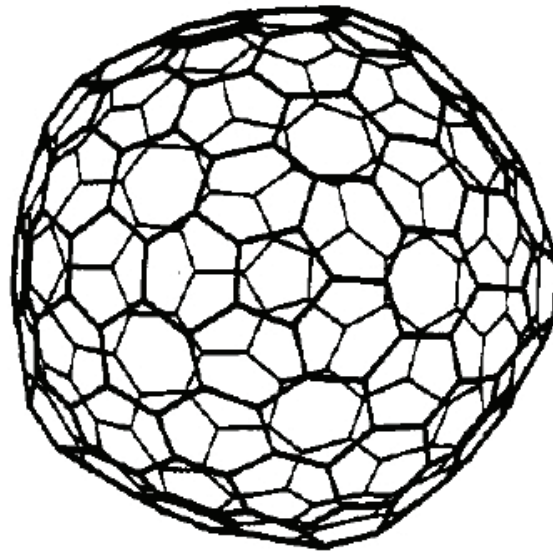
- Struktur der Fullerene von $n = 20$ bis $n = 70$

Kohlenstoffcluster – Fullerene

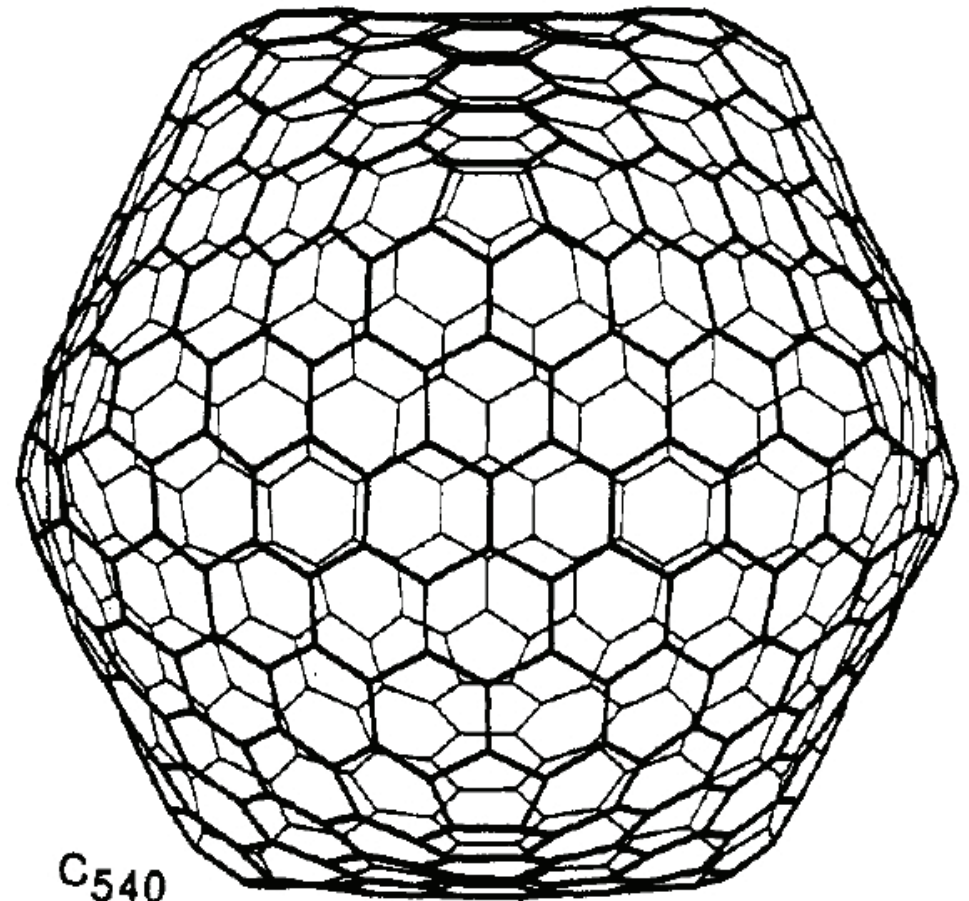
- Riesenfullerene



C₆₀



C₂₄₀



C₅₄₀

Kohlenstoffcluster – Fullerene

- Warum sind die Fullerene mit einer bestimmten Zahl von C Atomen so stabil und warum gibt es keine ungeraden Fullerene, z.B. C_{85} ?
- ungerade ?
 - Im Fall von ungeraden Fullerenen würde mindestens immer eine ungesättigte Bindung existieren
 - Sehr reaktiv und damit instabil

Kohlenstoffcluster – Fullerene

- In Fullerenen ist jedes C Atom mit drei anderen über eine σ -Bindung verknüpft
 - Anzahl der Atome $n =$ Zahl der Ecken e
 - Zahl der Bindungen ν : $2e = 3\nu$
 - Zahl f_N der N-Ecke auf der Oberfläche

$$2e = \sum_N N \cdot f_N$$

- Leonhard Euler (1707 - 1783): Theorem über konvexe Polyeder

$$\nu + \sum_N f_N = e + 2$$

- Wenn nur Fünf- und Sechsecke enthalten sind (diese haben die höchste π -Elektronen Stabilität) gilt

$$5f_5 + 6f_6 = 3 \left(\frac{1}{2}(5f_5 + 6f_6) + 2 - f_5 - f_6 \right)$$

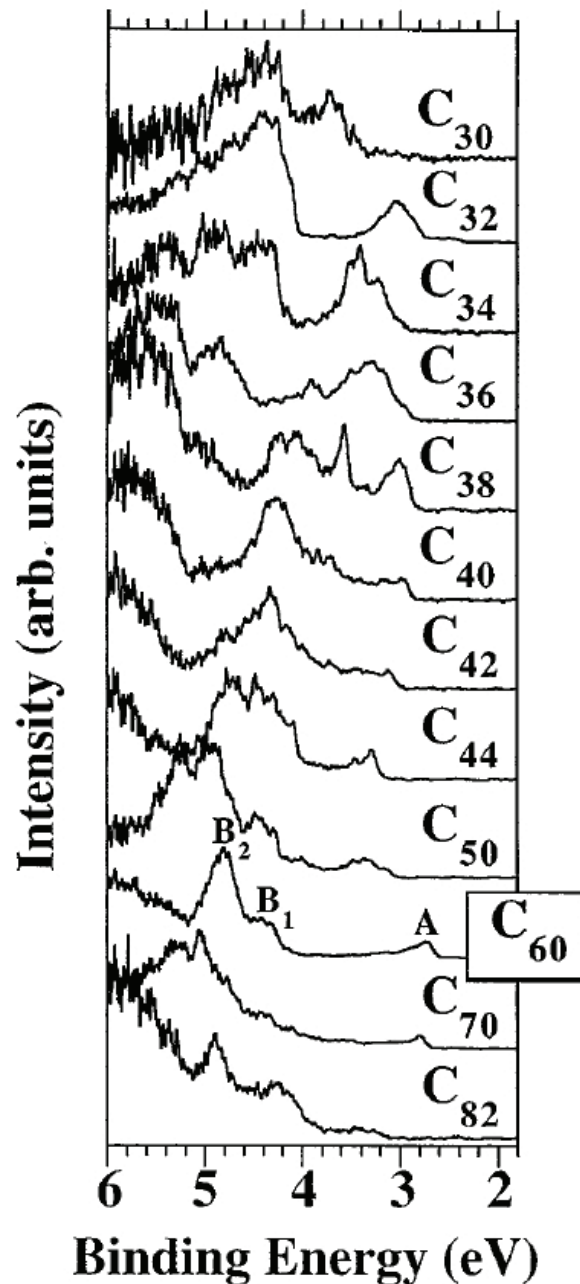
Kohlenstoffcluster – Fullerene

- $\Rightarrow f_5 = 12$
- D.h. Struktur aus Fünf- und Sechsecken besteht aus genau 12 Fünfecken
- Die Zahl der Sechsecke ergibt sich zu

$$f_6 = \frac{n - 20}{2}$$

- Eine besonders hohe Stabilität ergibt sich weiterhin dann, wenn die Oberflächenspannung klein ist
 - Die Fünfecke sollten über Sechsecke zwischen den Fünfecken verknüpft werden
 - Bei genau einem Sechseck zwischen den 12 Fünfecken ist dies genau C_{60}
 - Das nächste Fullerene, bei dem dies erfolgt, ist C_{70}

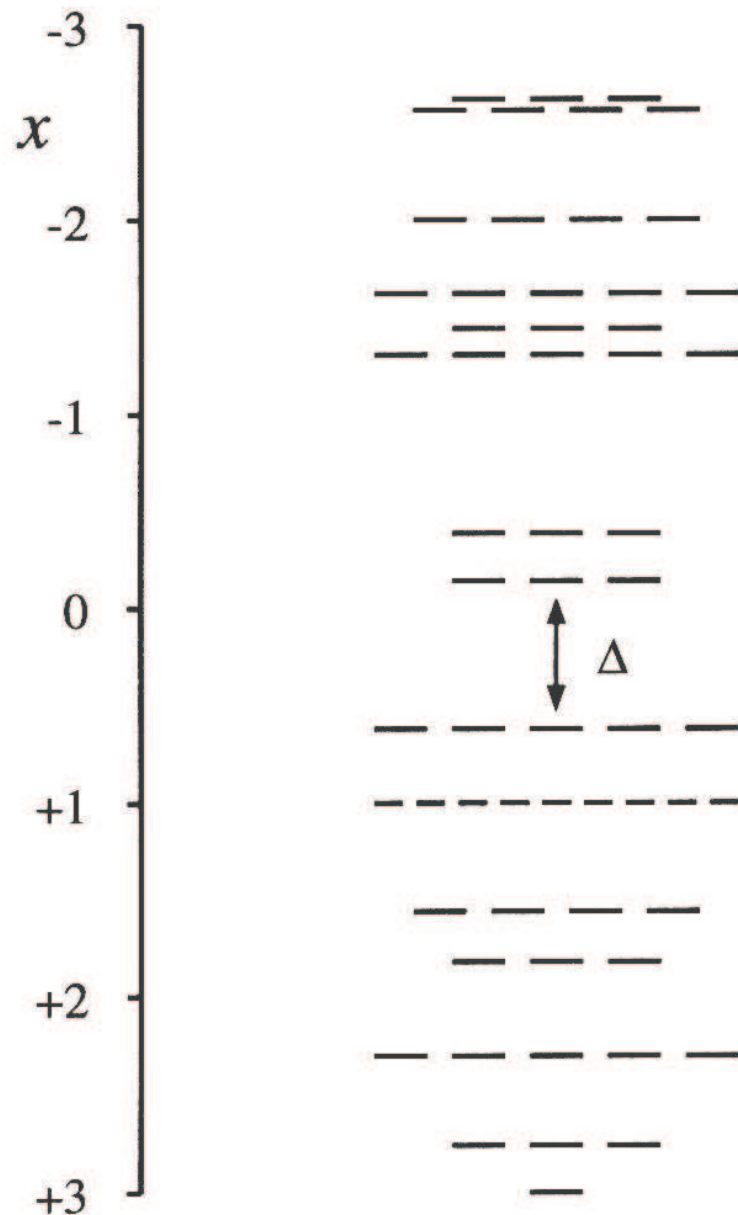
Fullerene – Elektronische Struktur



- Wie sieht die elektronische Struktur der Fullerene und hier wieder insbesondere von C_{60} aus ?
- Photoemission von negativen Fullerenionen, um die HOMO und LUMO Zustände der neutralen Cluster zubesimmen
- HOMO-LUMO Abstand von ≈ 1.9 eV
- Ähnlicher Gap-Abstand wie der eines Halbleiter

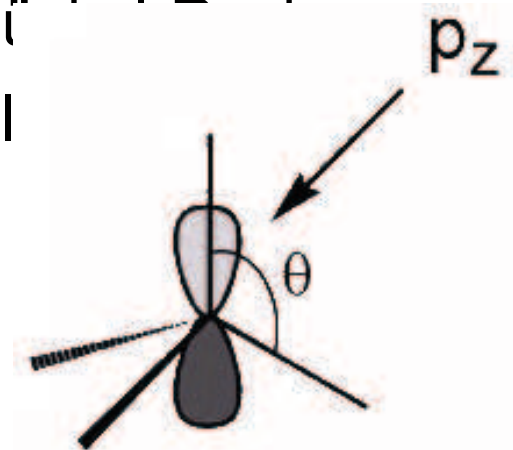
Lietzmann et al., PRL **81**, 5378 (1998)

Fullerene – Elektronische Struktur



- Elektronische Struktur ist das Ergebnis einer Hybridisierung

- Kohlenstofforbital



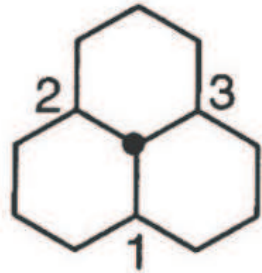
- Graphit: sp^2 Hybridisierung (Winkel $109^\circ 29'$)

- Diamand: sp^3 Hybridisierung (Winkel 90°)

- C_{60} : 8% Beimischung der s-Orbitale zu den π -Orbitalen
p-Beimischung 2.34 zu den σ Orbitalen

$sp^{2.34}$ Hybridisierung

Fullerene – Elektronische Struktur



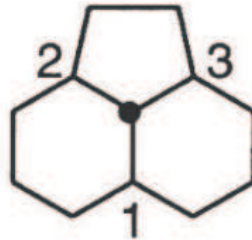
0

$$\sigma_1 = s \ 0.333 \ p \ 0.667$$

$$\sigma_2 = s \ 0.333 \ p \ 0.667$$

$$\sigma_3 = s \ 0.333 \ p \ 0.667$$

$$\pi = s \ 0.000 \ p \ 1.000$$



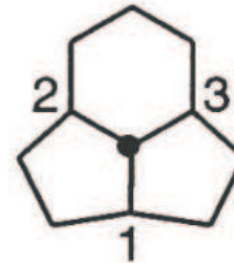
1

$$\sigma_1 = s \ 0.447 \ p \ 0.553$$

$$\sigma_2 = s \ 0.236 \ p \ 0.764$$

$$\sigma_3 = s \ 0.236 \ p \ 0.764$$

$$\pi = s \ 0.081 \ p \ 0.919$$



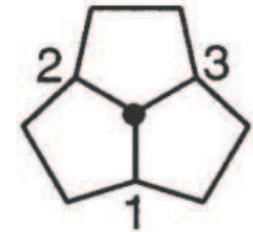
2

$$\sigma_1 = s \ 0.160 \ p \ 0.840$$

$$\sigma_2 = s \ 0.333 \ p \ 0.667$$

$$\sigma_3 = s \ 0.333 \ p \ 0.667$$

$$\pi = s \ 0.173 \ p \ 0.827$$



3

$$\sigma_1 = s \ 0.236 \ p \ 0.764$$

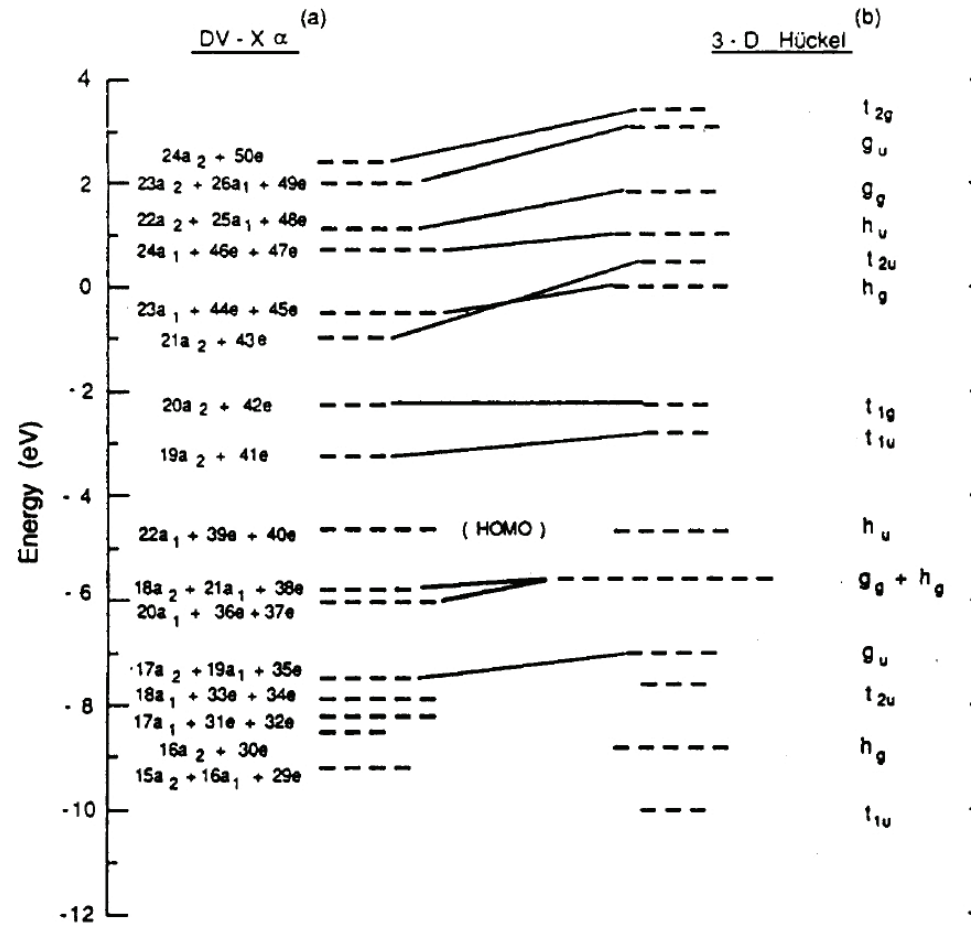
$$\sigma_2 = s \ 0.236 \ p \ 0.764$$

$$\sigma_3 = s \ 0.236 \ p \ 0.764$$

$$\pi = s \ 0.292 \ p \ 0.708$$

- Anteile der s- und p-Orbitale an den verschiedenen σ - und π -Bindungen

Fullerene – Elektronische Struktur

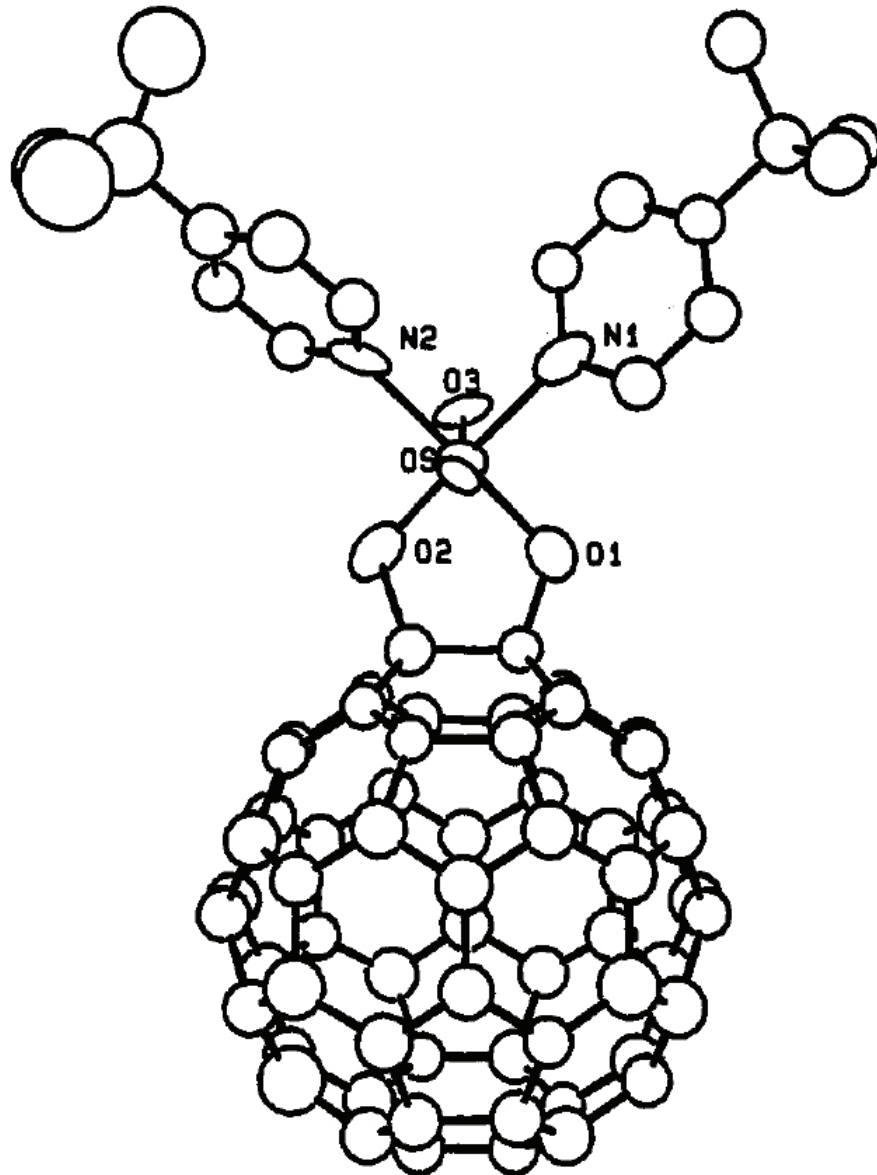


- Vergleich einer “einfachen” Hückel-Rechnung und einer aufwendigen DV-X α Rechnung

Verbindungen von Fullerenen

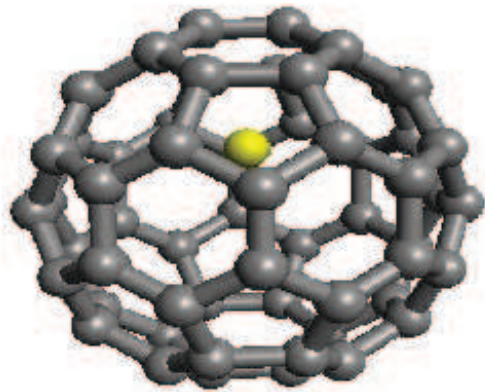
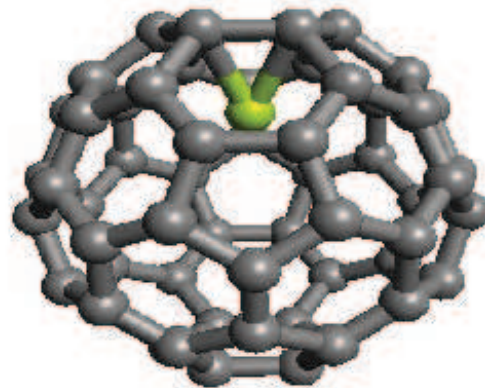
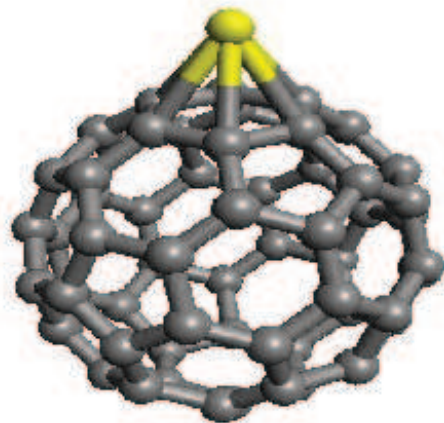
- Mit Fullerenen lassen sich auch Verbindungen herstellen
- Diese können einerseits durch Liganden an den Fullerenen erzeugt werden
- Von großen Interesse sind aber insbesondere die sogenannten Endohedralen-Fullerene, bei denen sich ein anderes Atom oder auch Molekül im Inneren des Fullerens befindet

Verbindungen von Fullerene



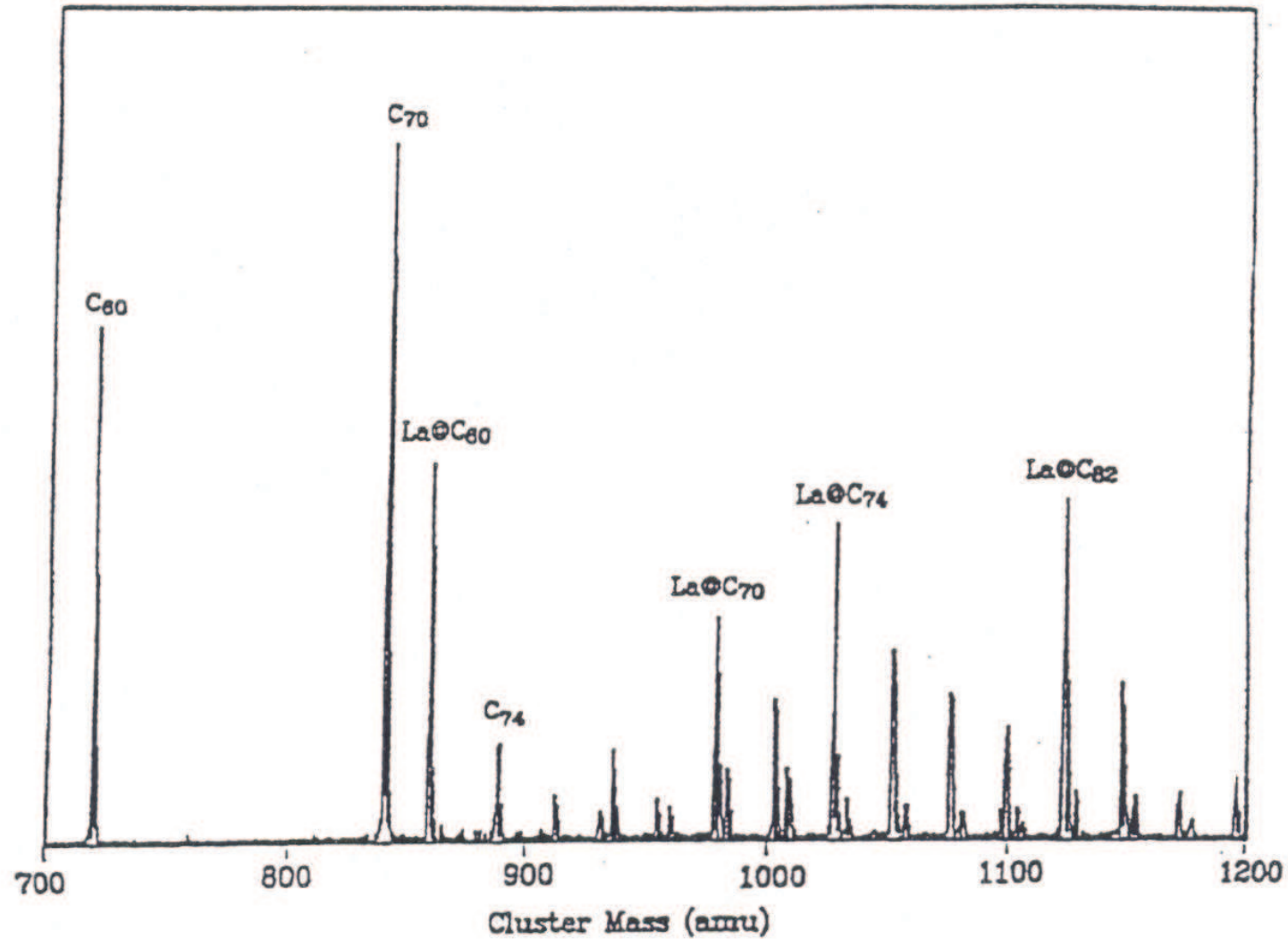
- Zwei C-Sechsringe, die an ein C₆₀ gebunden sind
- Damit soll erreicht werden, daß man den C₆₀ Cluster öffnet, um andere Atome/Moleküle einzuschleusen

Kohlenstoffcluster – Fullerene

Li@C₆₀Be@C₆₀B@C₆₀C₆₀Li (*exohedral*)C₆₀Be (*exohedral*)C₆₀B (*exohedral*)

- Beispiel für Endohedrale Fullerene

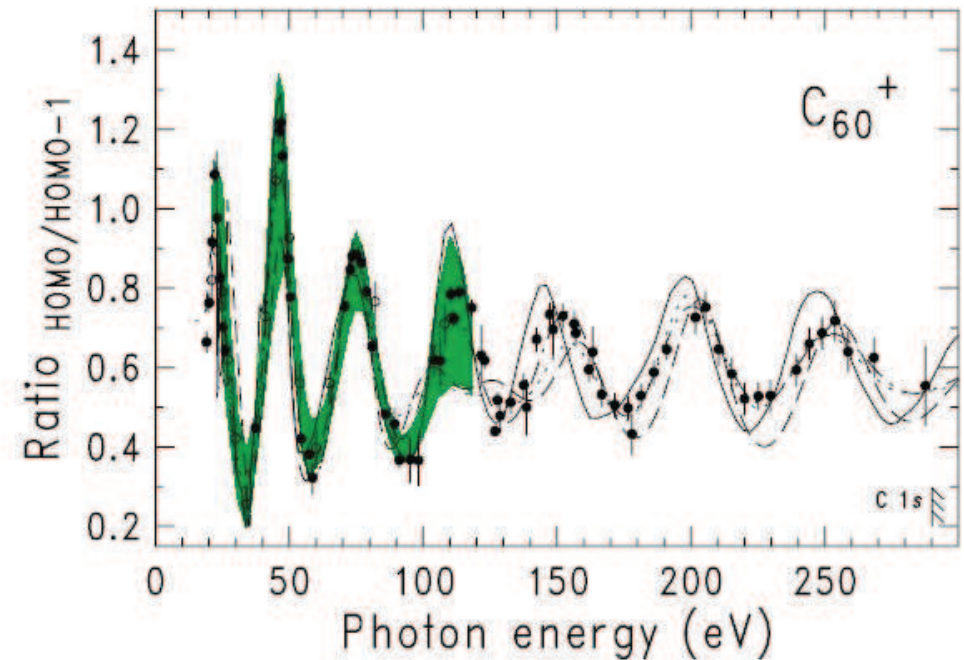
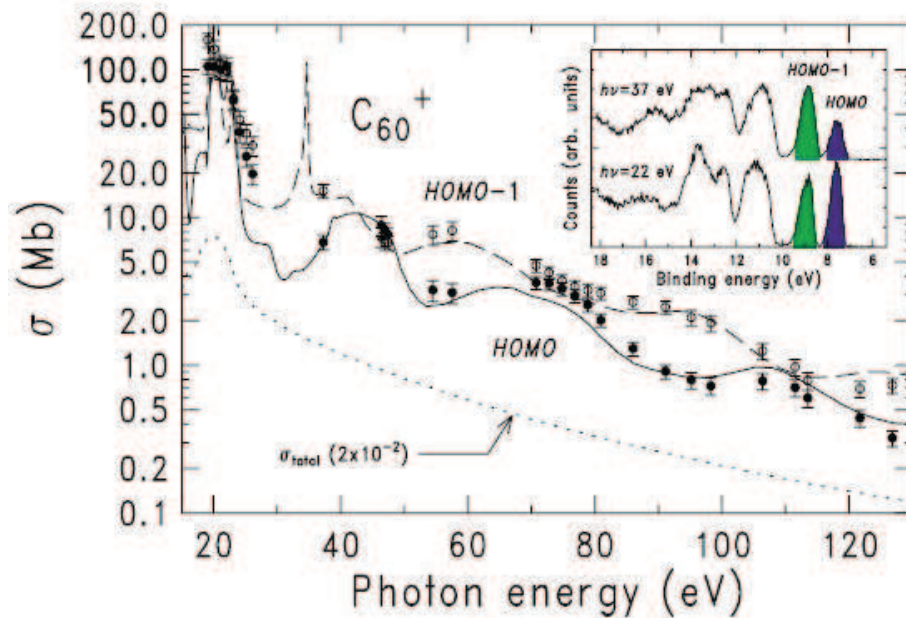
Kohlenstoffcluster – Fullerene



Kohlenstoffcluster – Fullerene

- Für Endohedrale Fullerene hat sich die Bezeichnung $\text{La}@C_{60}$ durchgesetzt (hier für ein La Atom)
- Wie kann man nachweisen, daß das “Gastatom” wirklich im Inneren ist und nicht einfach nur exohedral angekoppelt ist ?
- Herstellung durch Laserverdampfung eines Gemisches von LaCl_3 und Graphit
- Beobachtung der Photofragmentation von z.B. $\text{La}@C_n$
- La Atome auf der Oberfläche habe eine Bindungsenergie E_{La} , die deutlich unter der von C Atomen im C_{60} liegt
- Jedoch selbst bei Photonenenergie größer als E_{La} liess sich weiterhin $\text{La}@C_{60}$ beobachten
- Damit muß das La Atom im Inneren des Fullerenes sein
- Das Molekül im Inneren eines Fullerenes kann selbst wieder ein Fullerene sein \Rightarrow Zwiebelstruktur

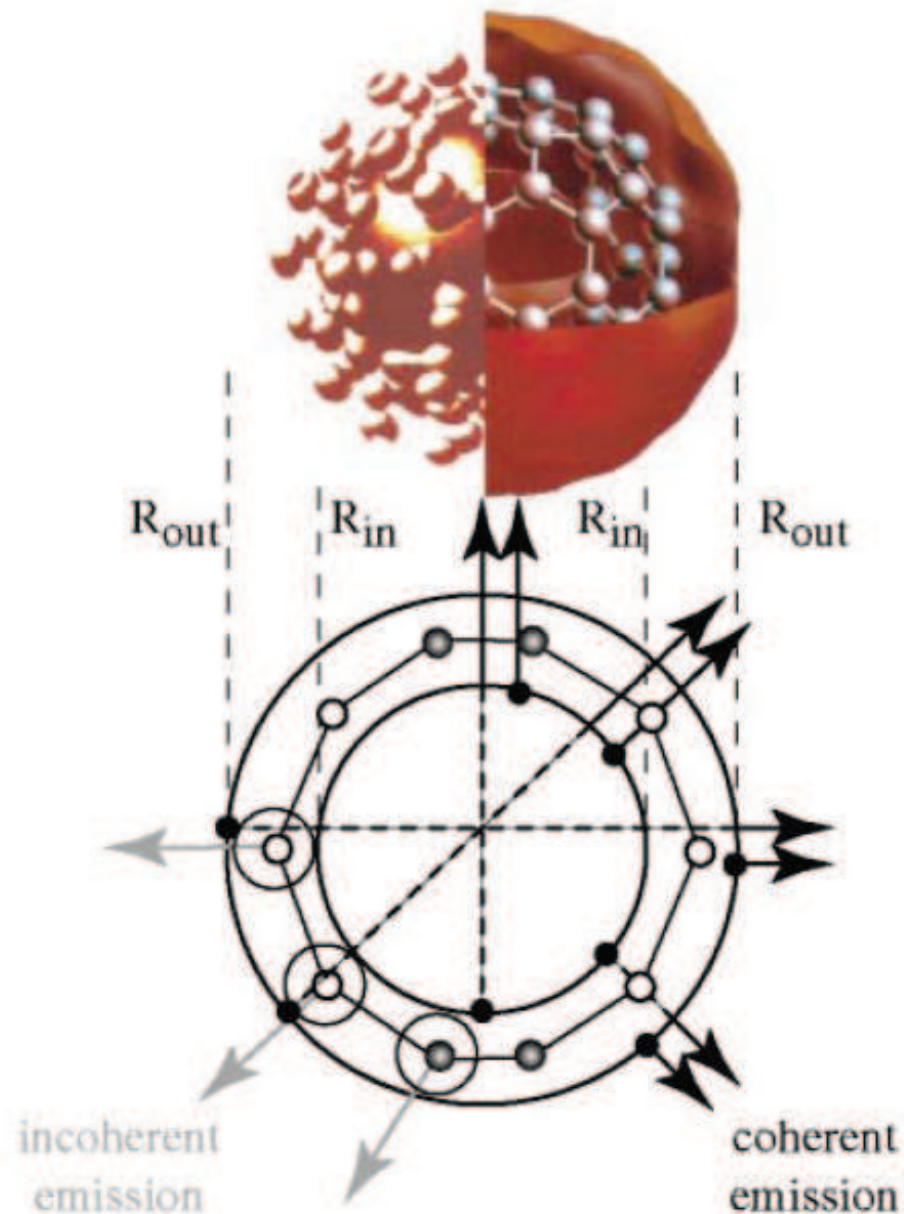
Photoemission von C_{60}



- Oszillation der HOMO und der HOMO-1 Intensität im Photoionisationswirkungsquerschnitt

Rüdel et al. PRL **89**, 125503 (2002)

Photoemission von C_{60}

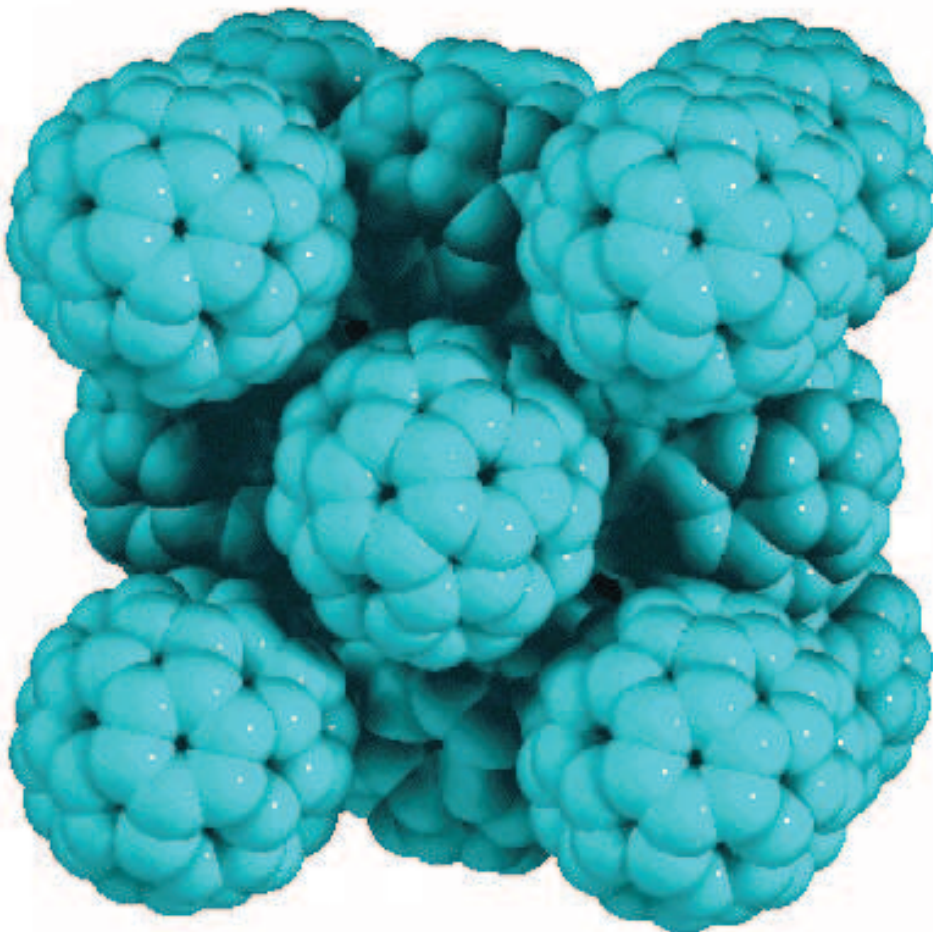


Ursache

- Interferenz zwischen der Emission aus der "inneren" und der "äußeren" delokalisierten π -Elektronenwolke
- Ausbildung von stehenden Wellen in der π -Elektronenwolke

Festkörper aus Fullerenen

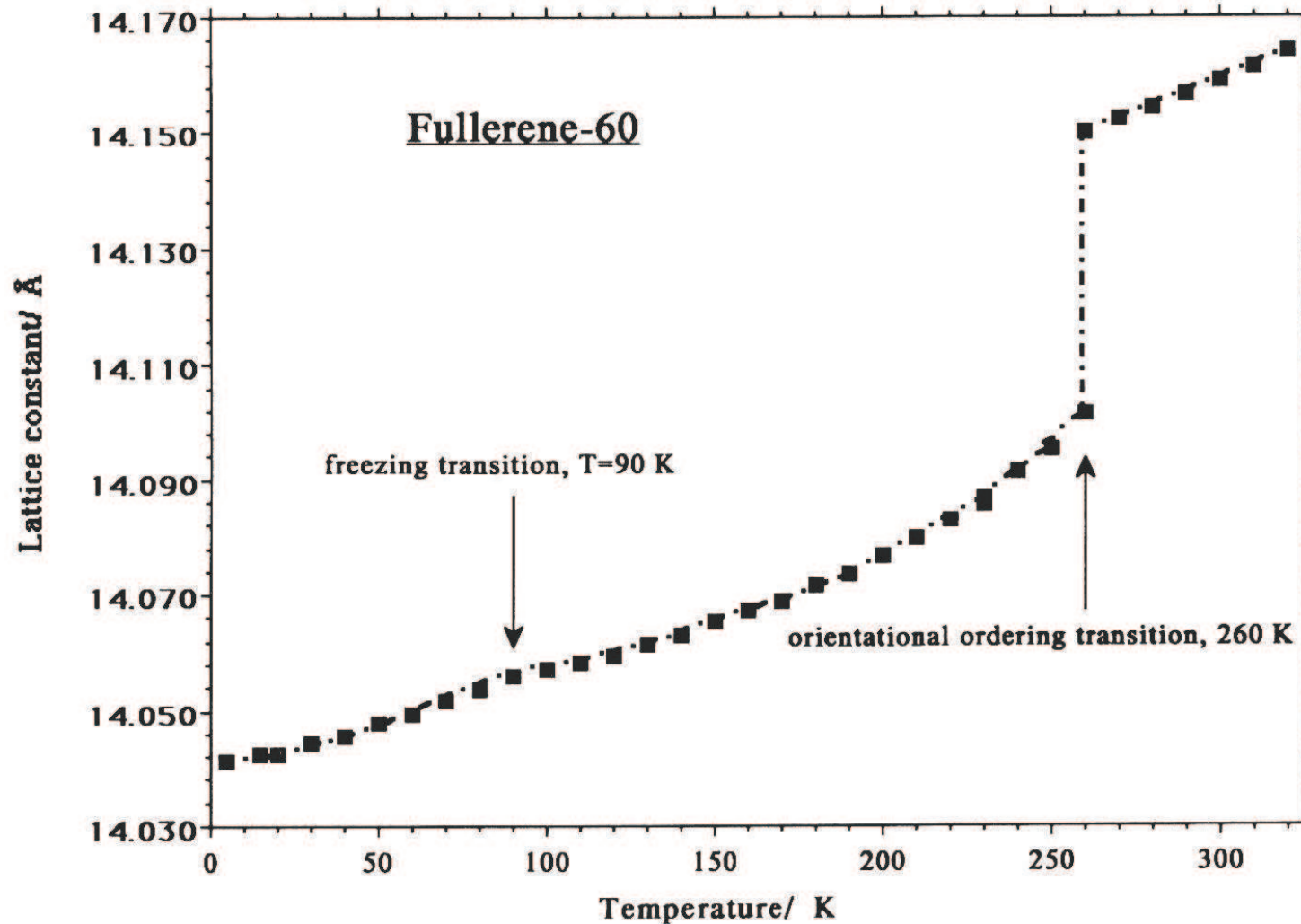
- Fullerene können in der kondensierten Phase als sogenannte Fullerite vorliegen
- Diese besitzen eine fcc Struktur mit den folgenden Parametern



- bei Raumtemperatur
- fcc Gitterkonstante 14.15\AA
- $\rho = 1.67\text{g/cm}^3$
- Nächster-Nachbar-Abstand 10\AA
- C_{60} Cluster rotieren frei

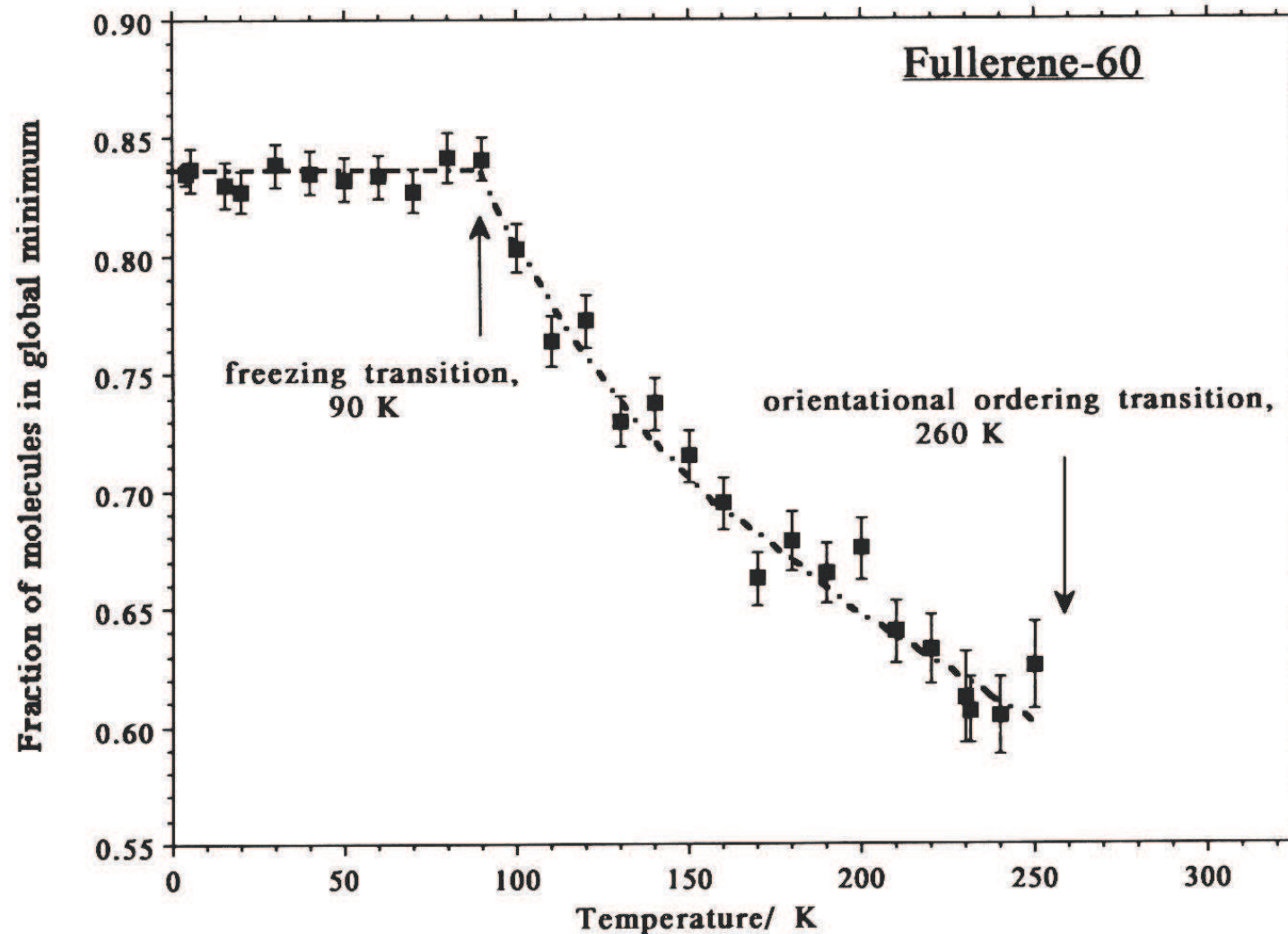
Festkörper aus Fullerenen

- Phasenübergang bei 260 K in ein sc (simple cubic) Gitter



Festkörper aus Fullerenen

- Rotation der C_{60} Cluster friert bei ca 90 K ein



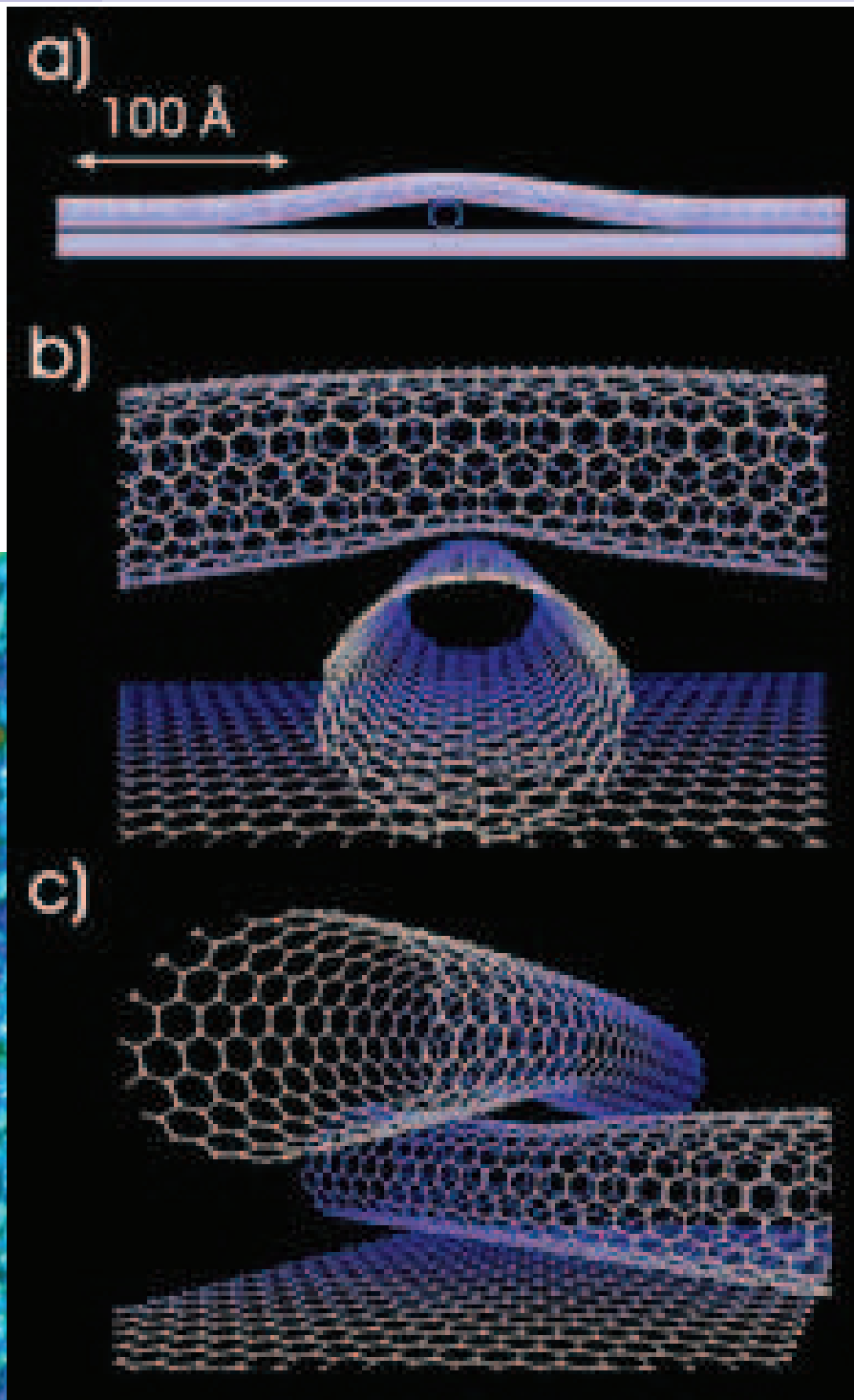
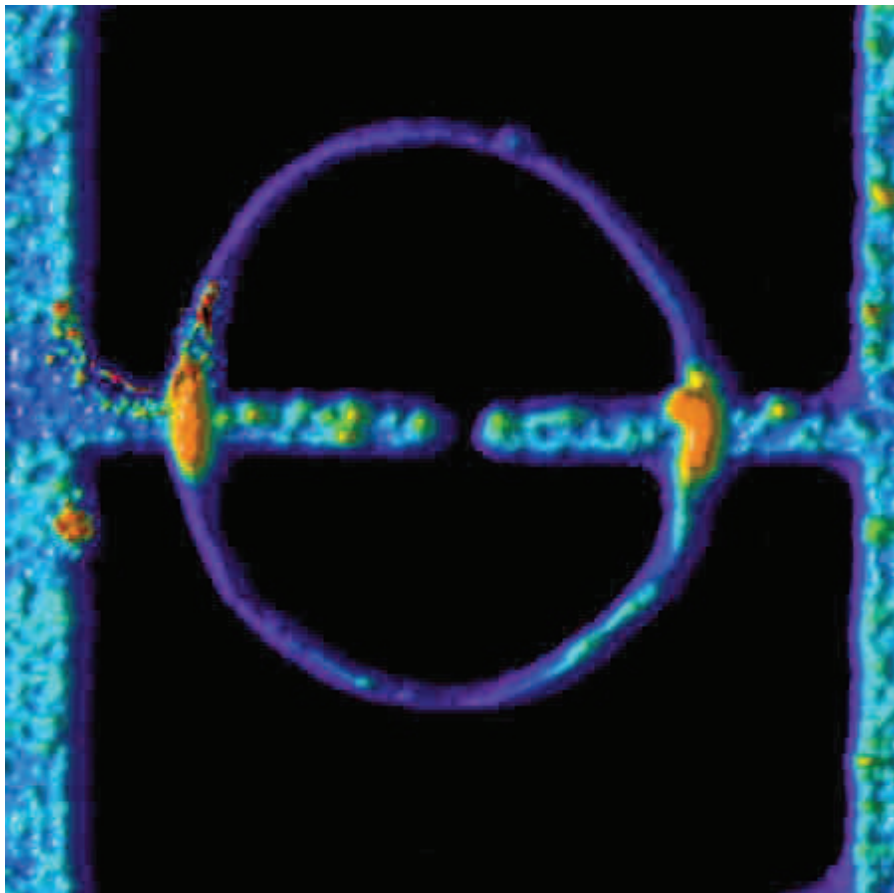
Festkörper aus Fullerenen

- Diese Festkörper können dotiert werden
- Damit können die Eigenschaften über einen weiten Bereich bis hin zu einer supraleitenden Phase “designed” werden
 - Reines C_{60} ist ein Isolator mit einem Widerstand von $10^{14} \Omega/\text{cm}$
 - Beim Dotieren mit Alkalimetallen werden die Filme zunächst leitend und später wieder isolierend
 - Filme aus K_3C_{60} werden unterhalb von 18 K supraleitend
 - Für die Verbindung $Rb_{2.7}Tl_{2.2}C_{60}$ wird sogar eine Sprungtemperatur von 42.5 K beobachtet
- Bis jetzt gibt es jedoch für Fullerene keine wirkliche Anwendung
- Dies sieht anders aus für die sogenannten Nanotubes

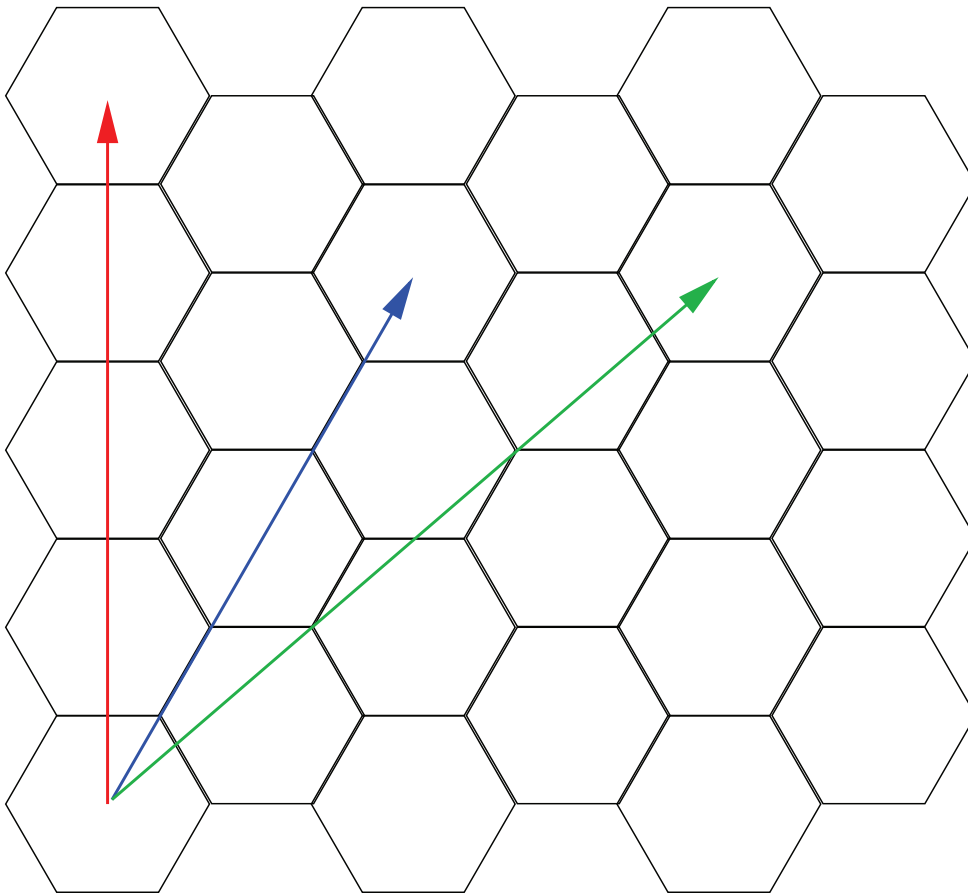
Nanotubes



- Sehr interessante Systeme erhält man, wenn die Fullerene eine sehr längliche Form annehmen. Man gelangt dann zu den sogenannten Nanotubes

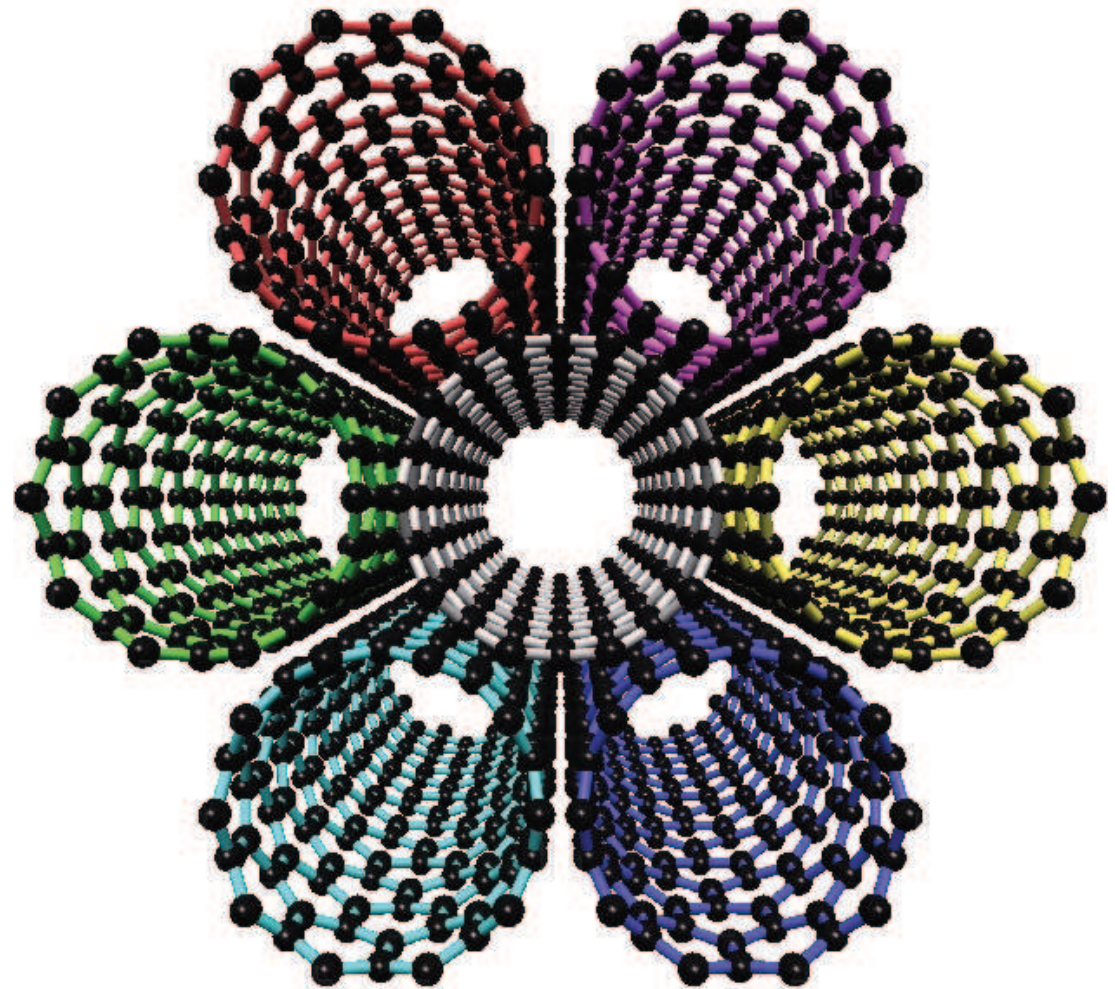
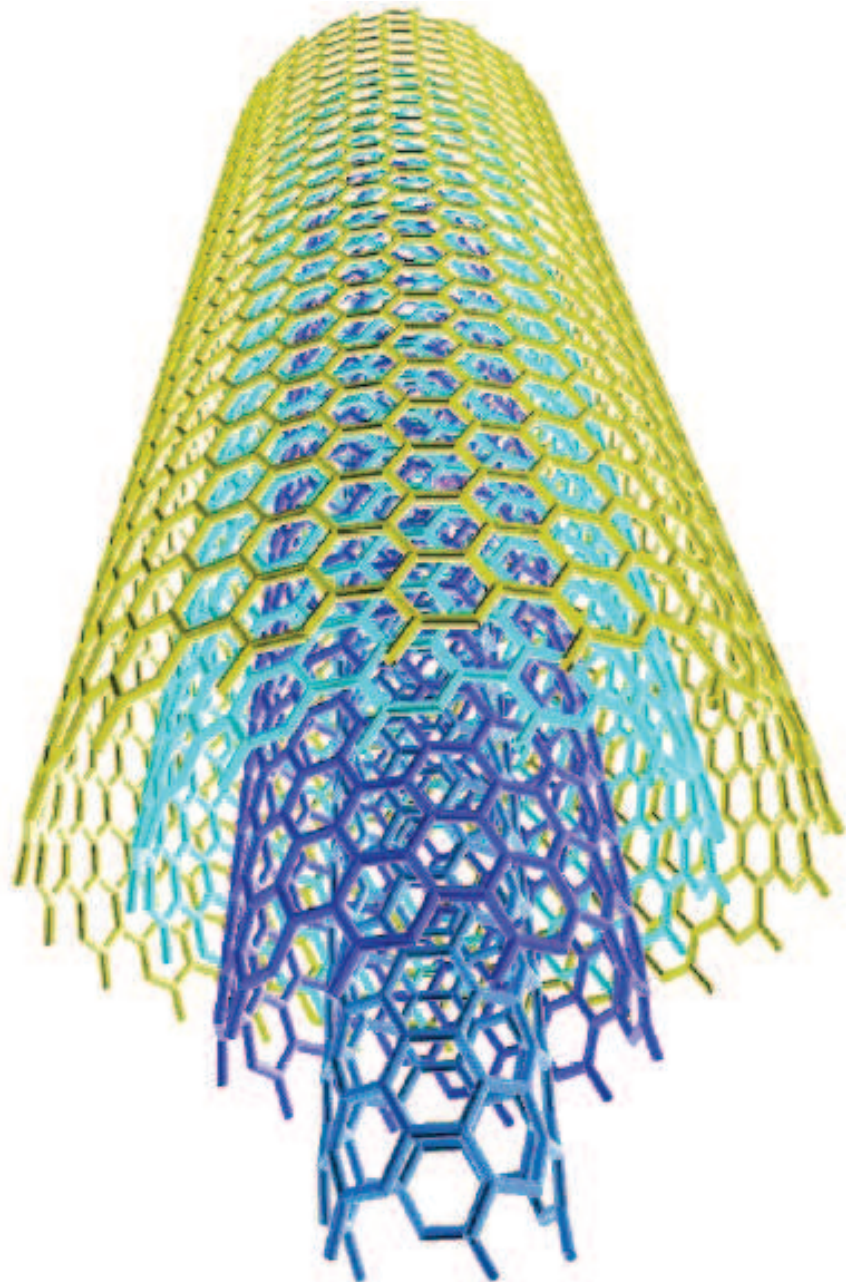


Nanotubes

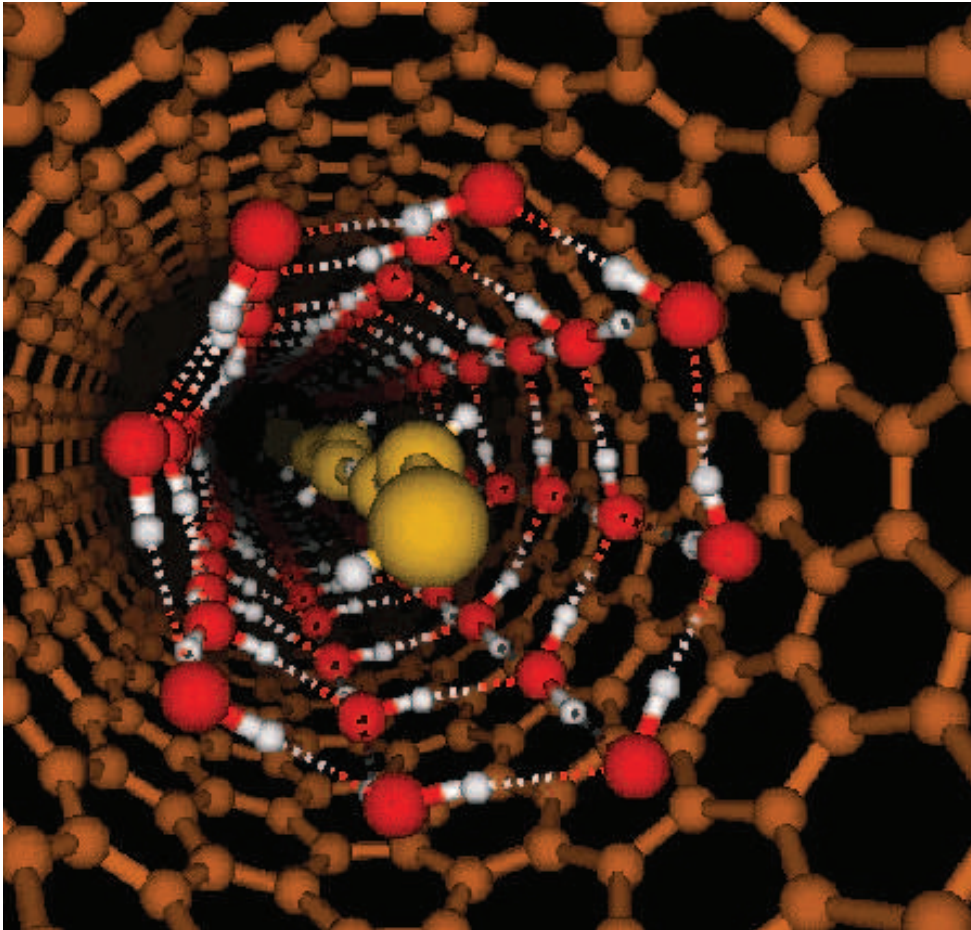


- Nanotubes können in einer Vielzahl von Geometrien erzeugt werden
 - Variation des Durchmessers und
 - der Helizität
- Elektrische und mechanische Eigenschaften können damit gezielt modifiziert werden

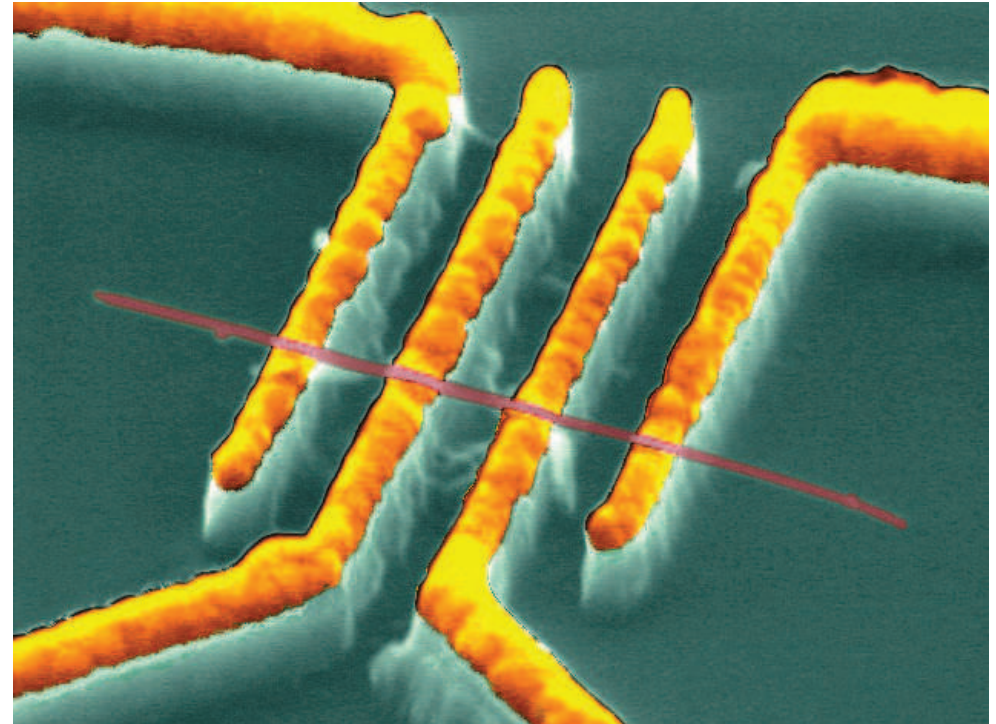
Nanotubes



Nanotubes



Wasser in einer Nanotube



Nanotube auf Goldkontakten –
Einsatz in molekularer Elektronik ?

Nanotubes

VS Nanotube™ Power

Power thanks to a larger sweetspot.

WOOFER DUAL

- Carbon Nanotube™ Stabilizers increases torque (+50%) and flex (+20%) resistance.
- Dual Woofer, 5 times more shock absorbing than conventional grommet.

PASSION COMPETITION RECREATION

Power Control

HeadSize	750 cm ² / 116 sq.in
Weight	245 gr / 8.6 oz
Composition	Carbon Nanotube™/ High modulus graphite
Grip	Air Touch Grip



- Kohlenstoff-Nanotubes haben eine sehr hohe Bruchfestigkeit
- Herstellung von sehr leichten und sehr harten Werkstoffen
- “Lift ins Weltall”

Wasserstoffspeicherung

- Wasserstoff H_2 ist ein möglicher Energieträger für die *Nach-Öl-Zeit*
- H_2 hat eine sehr hohe Energiedichte, **aber**
- Probleme von H_2
Physikalisch:
 - H_2 hat ein sehr geringes Gewicht
 - H_2 ist ein Gas
 - Speicherung bei tiefen Temperaturen und/oder hohem Druck
 - Hohes Gewicht des Speichers
 - Effizienz von H_2 wird sehr schlecht

Chemisch:

- Bindung an ein Material
- Bindungsenergie muß so hoch sein, daß H_2 bei Raumtemperatur gebunden ist
- Bindungsenergie muß so klein sein, daß es leicht desorbiert werden kann

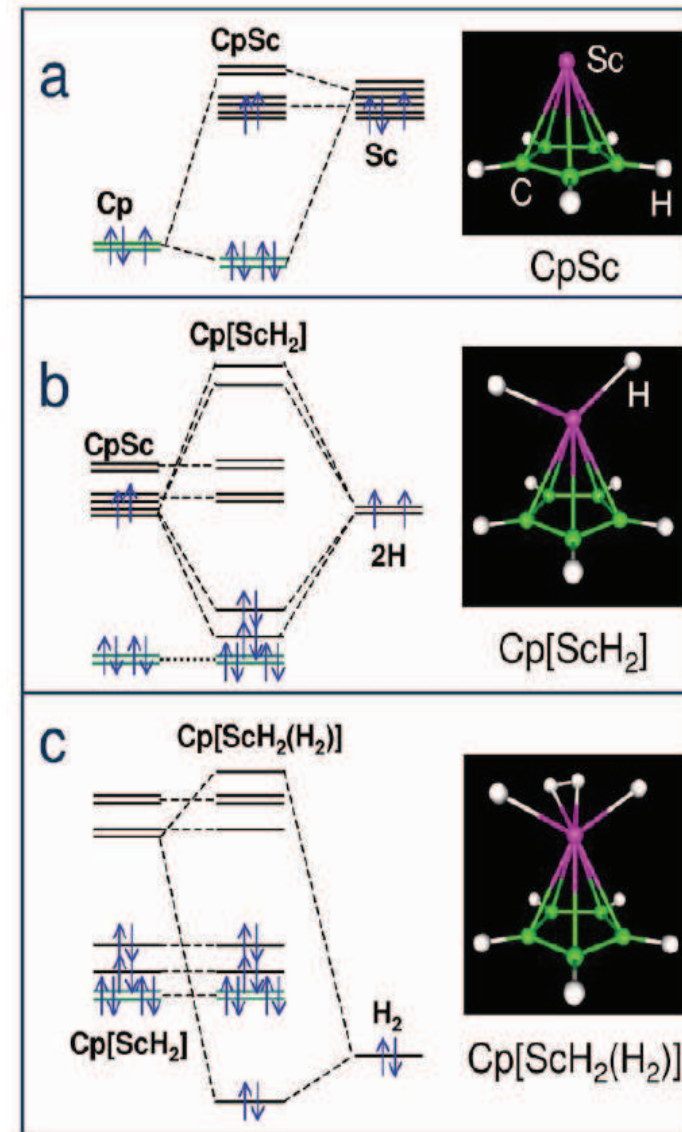
d.h. z.B. keine Kohlenwasserstoffe (CH_4 , . . .)

Wasserstoffspeicherung

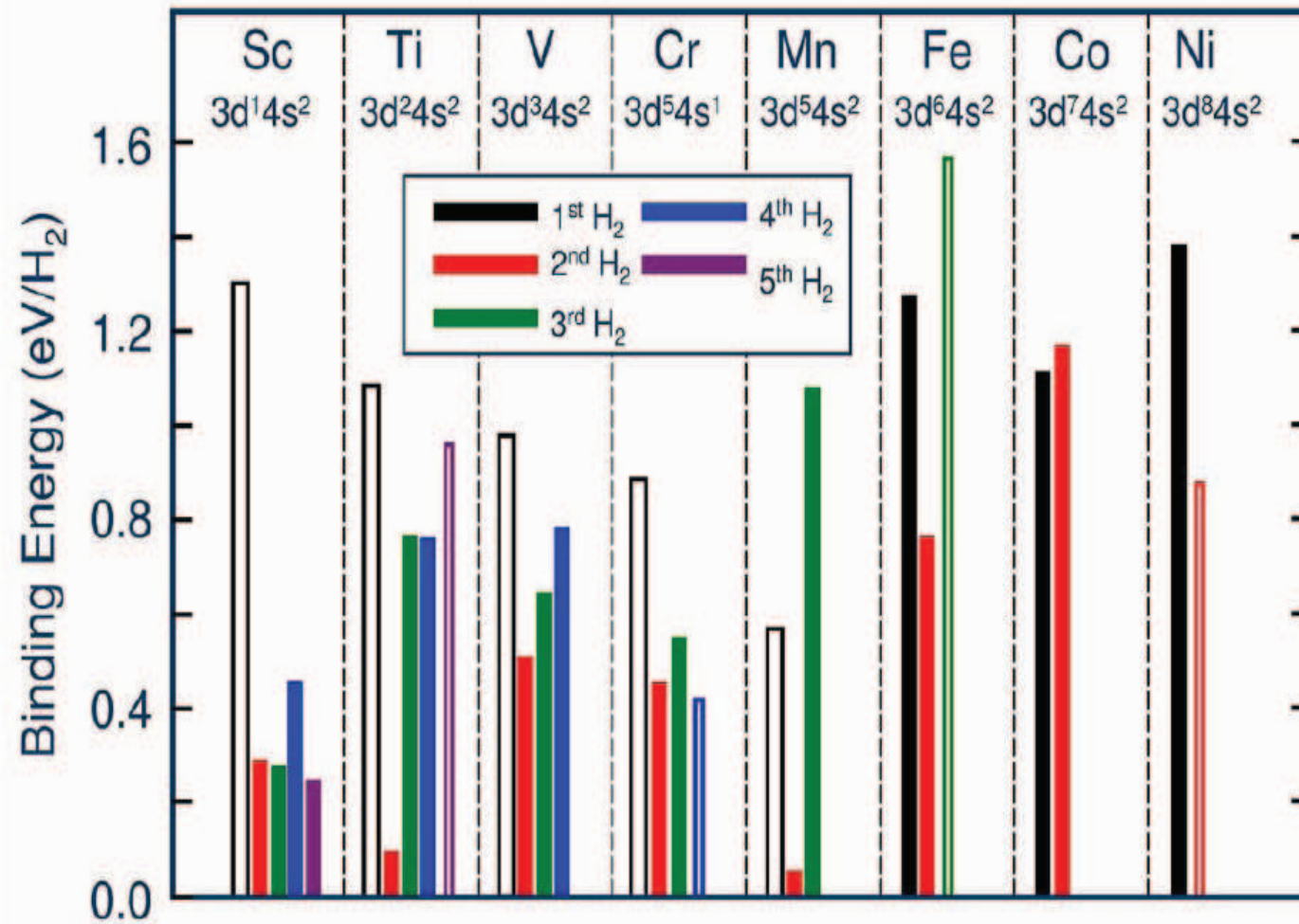
- Gewünschte Bindungsenergie: 0.3-0.4 eV / H₂ Molekül
Speicherichte 9 wt% (Gewichtsprozent)
- Wie kann man diese Bedingungen erreichen ?
 - **Bindungsenergie:**
Design eines neuen Materials, da es keine bekannten Materialien gibt, die diese Eigenschaft haben
 - **Speicherichte:**
Speicher muß aus leichten Atomen bestehen, da sonst der Speicher zu schwer wird
- Mögliche Lösung: Cluster und hier im besonderen Fullerene, da C ein leichtes Atom ist

Fullerene

- Speicherung im Inneren
ungeeignet: H_2 kann nicht leicht entfernt werden
- Direkte H_2 Bindung an Fullerene
nicht geeignet: Bindungsenergie ist zu klein
- Verbindungen der Fullerene:
Beispiel 3d Übergangsmetalle ,
Zhao et al. PRL **94**, 155504
(2005)

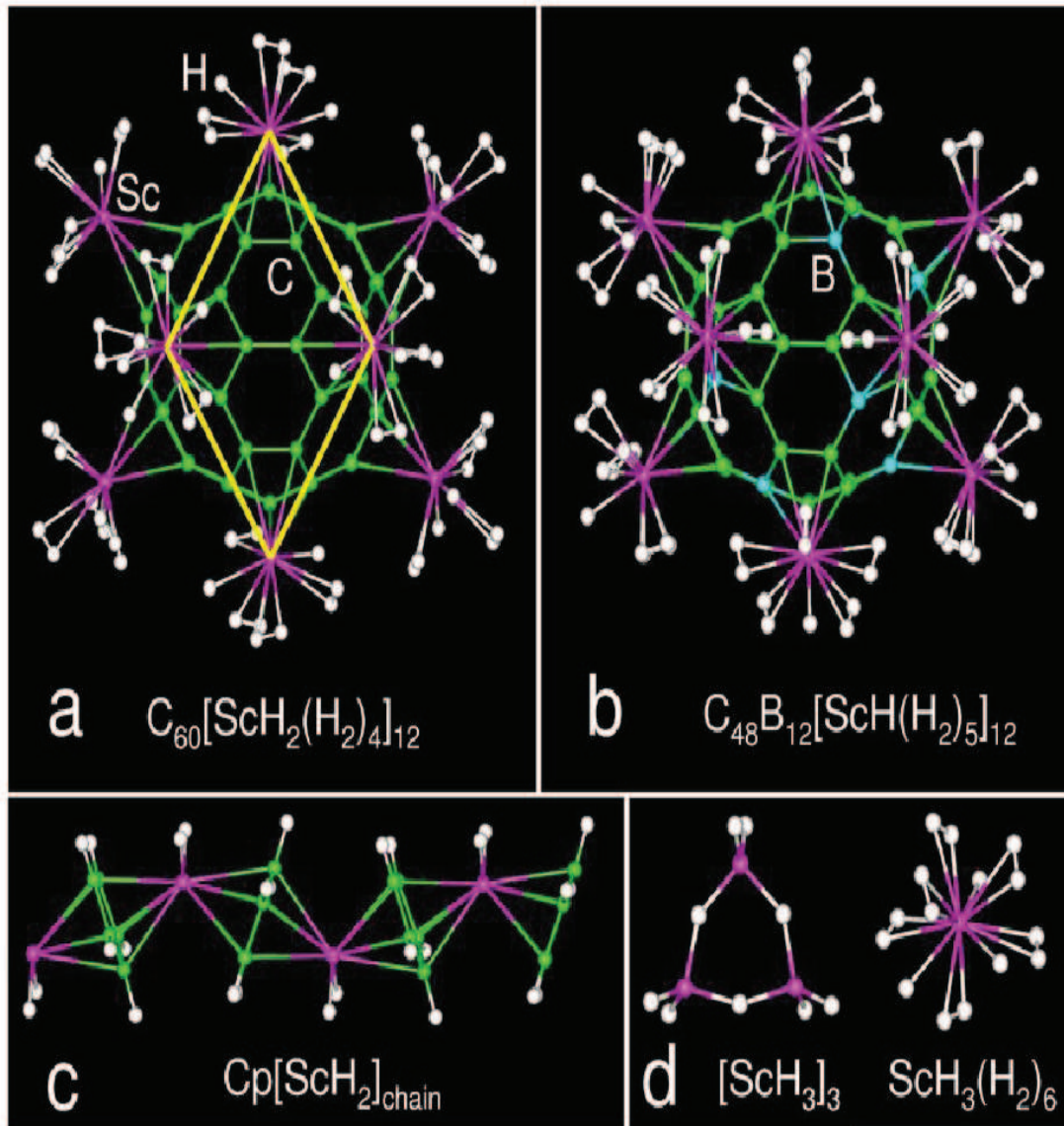


3d TM Fullerene



- Bindungsenergien von H₂ an Sc – C₅H₅
- H₂ – Sc – C₅H₅ hätte die passende Energie

3d TM Fullerene



- Mögliche Struktur von “Speicherfullerenen”
- Material aus $C_{48}B_{12}$ könnte mehr als $43 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$ speichern, was etwa 9 wt% entspricht