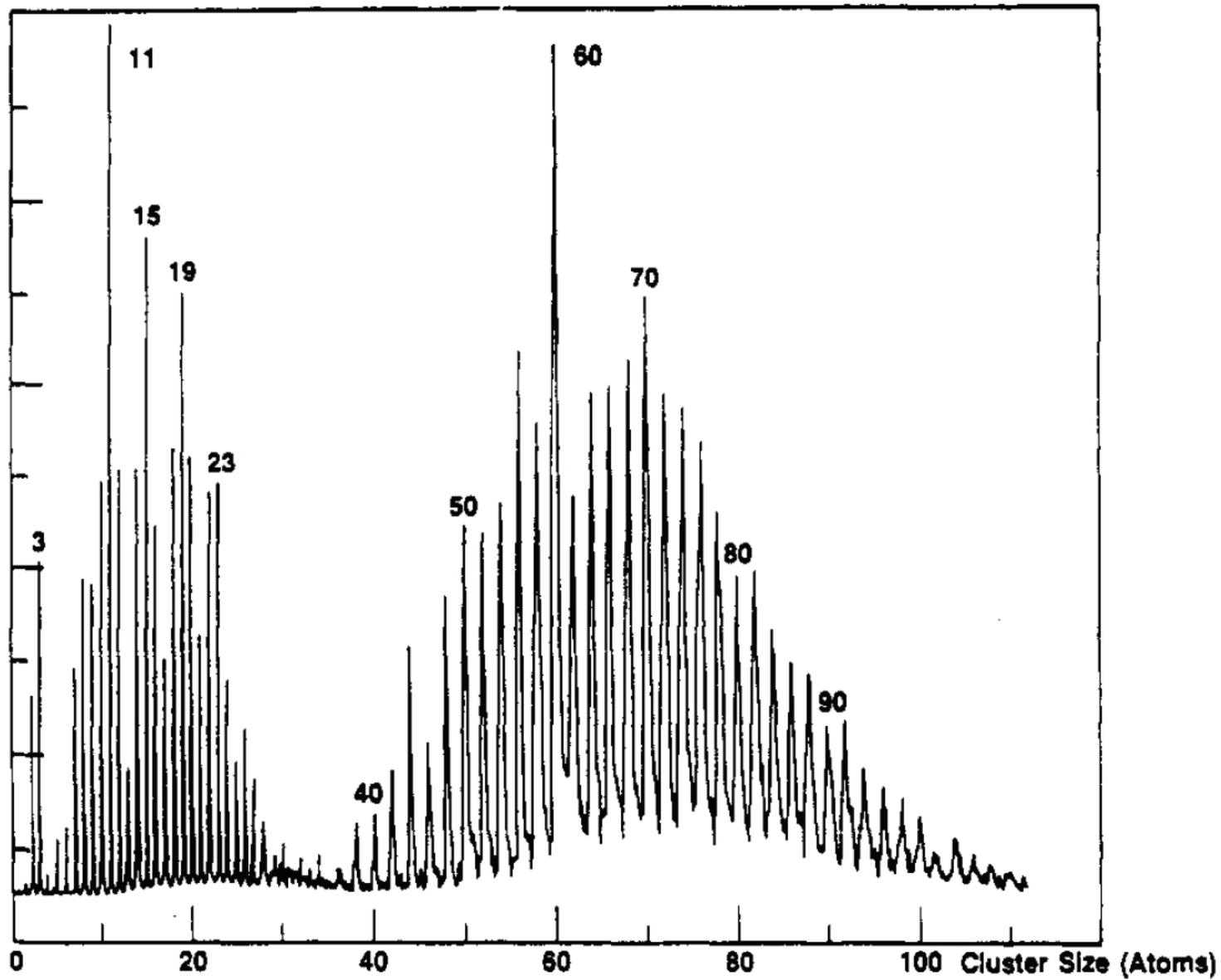


# Kohlenstoffcluster

# Kohlenstoffcluster

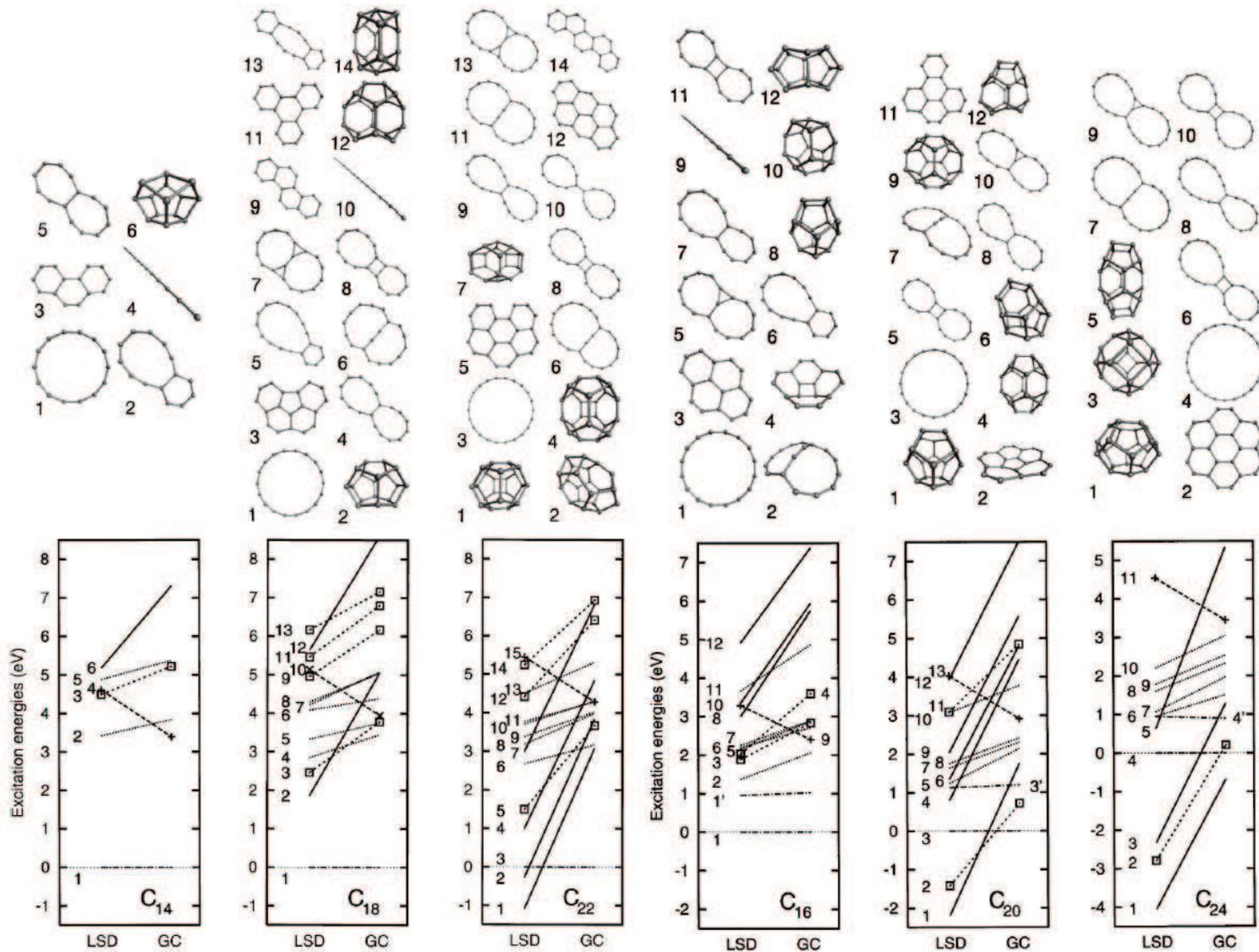
- Die Bindung der Cluster erfolgte bis hierher durch die
  - Van der Waals Bindung oder
  - eine metallische Bindung
- Im Fall von Kohlenstoffcluster ist die kovalente Bindung wichtig
- Kohlenstoff tritt in der Natur in drei verschiedenen Formen auf
  - Diamand
  - Graphit
  - Fullerene
  - Graphen



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

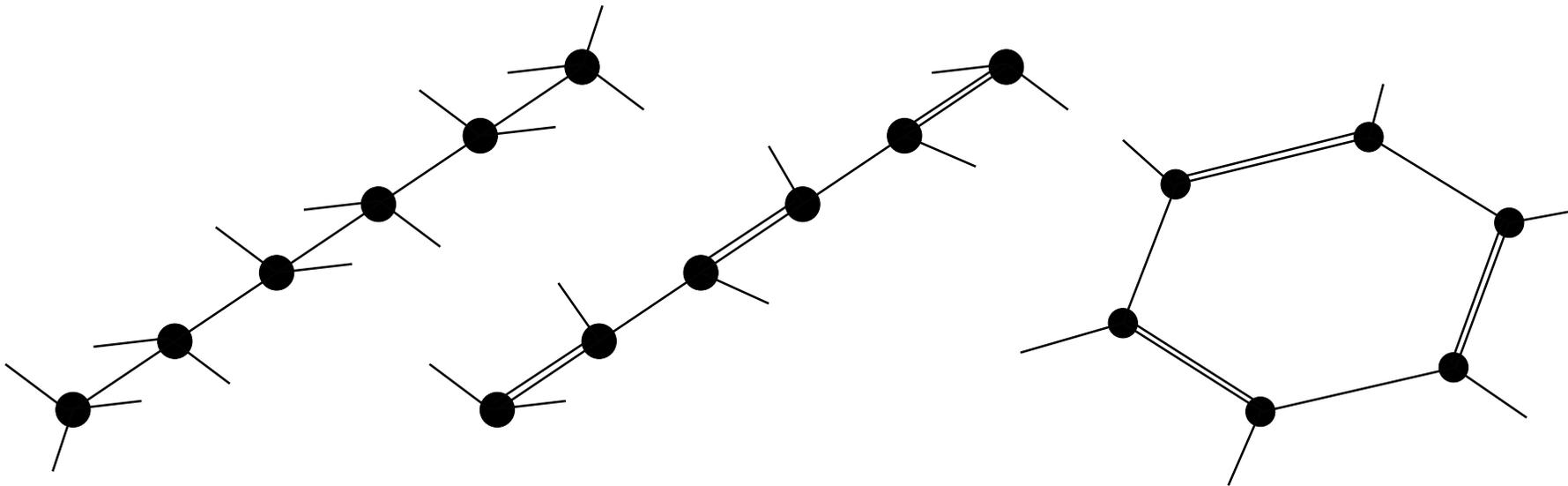
- Die Massenspektren zeigen zwei *stabile* Größenbereiche
- kleine Kohlenstoffcluster  $C_n$  mit  $n \leq 30$ 
  - Alle Größen werden beobachtet
  - 11, 15, 19 und 23 scheinen besonders stabil zu sein  $\Rightarrow$  magische Zahlen
  - Ketten, Ringe, ...
  - Viele isomere Strukturen
- Bereich zwischen 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)

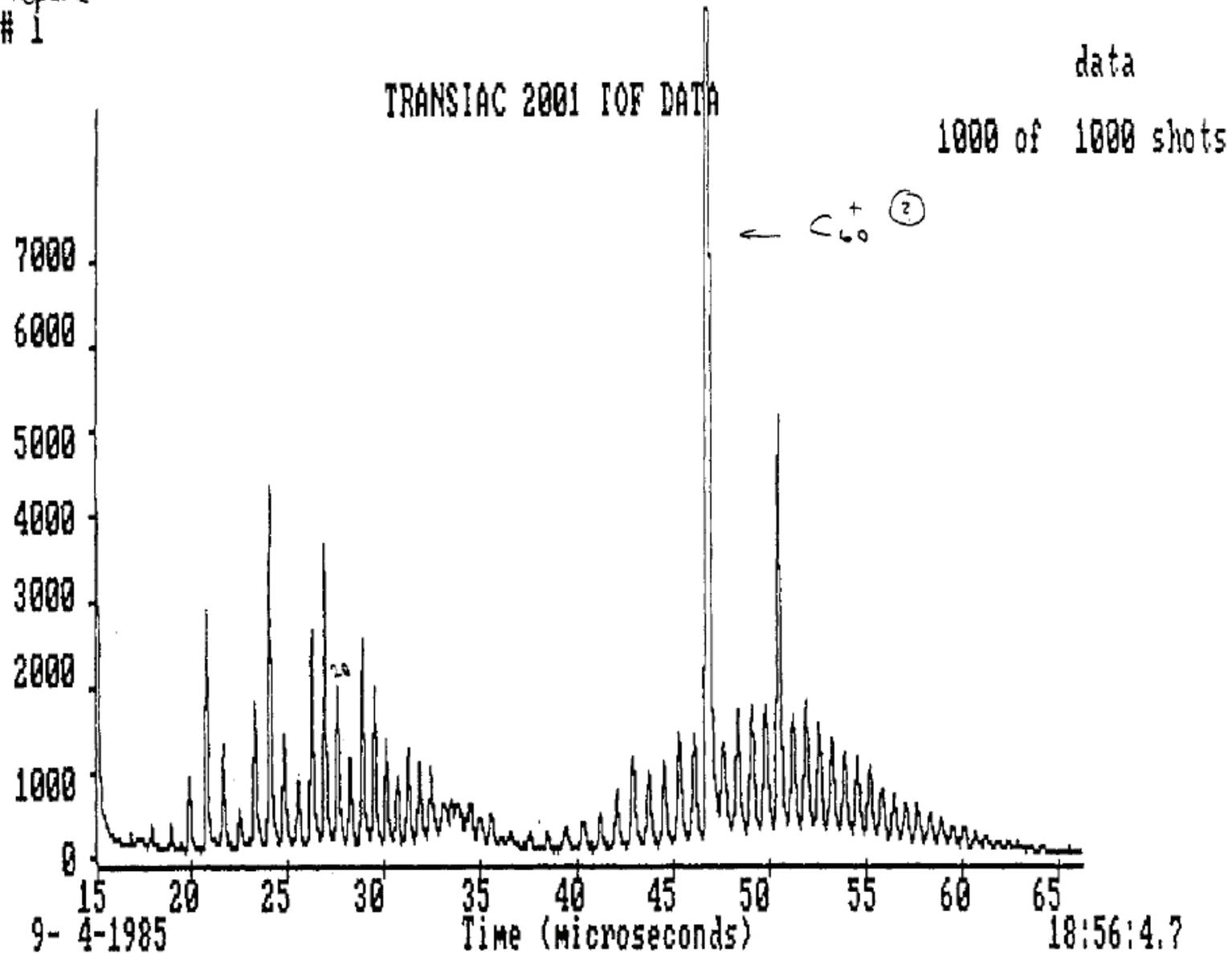
- Ergebnisse der Theorie zeigen, daß ab  $n = 10$  Ringstrukturen die stabilste Konfiguration darstellen
- Abstand zwischen den magischen Zahlen ist  $\Delta n = 4$
- Unterhalb von  $n = 10$  gibt es eine gerade-ungerade Oszillation  $\rightarrow$  Übergang von Ketten zu Ringen
- Elektronische Konfiguration 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

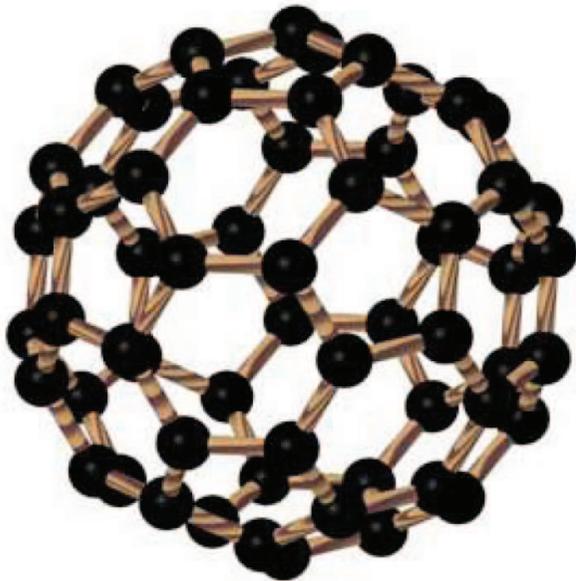


- Durch Bildung von Doppelbindungen kann die Zahl der “dangling bonds” reduziert werden
- Bei einem Ring fallen die “dangling bonds” am Ende weg
- Ringe sind aber erst ab einer bestimmten Größe energetisch günstig, da vor die Spannung des Rings zu groß ist
- Stabiler Ring, wenn  $n = 4k + 2$ ; magische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

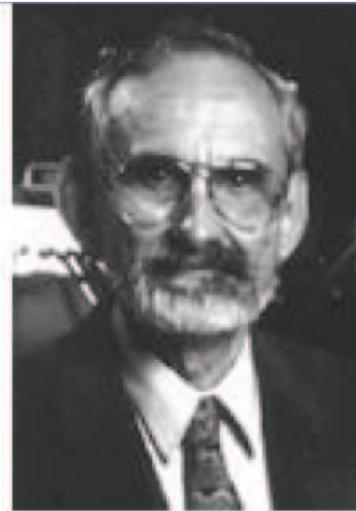
# Fullerene

- 1) used 4ke
- 2) He/Cu repeat # 1
- 3) C<sub>60</sub> huge
- 4) C<sub>70</sub> also

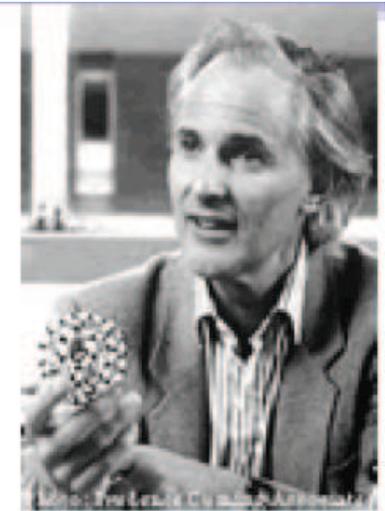




Richard Smalley



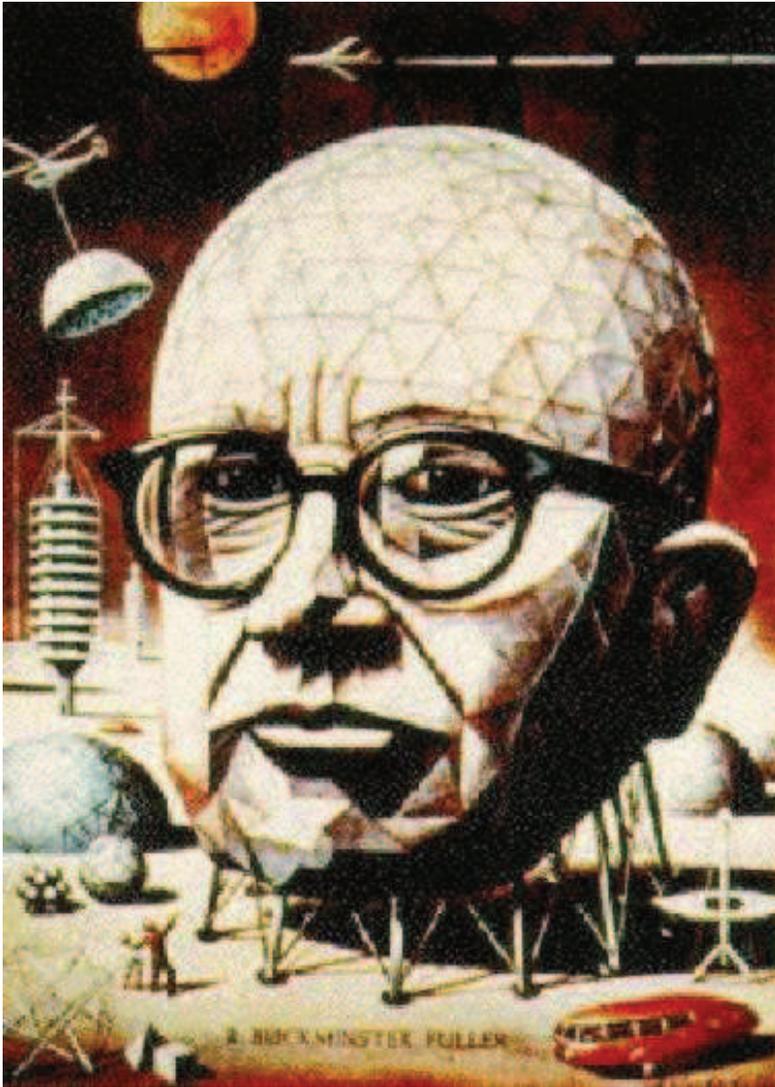
Robert Curl



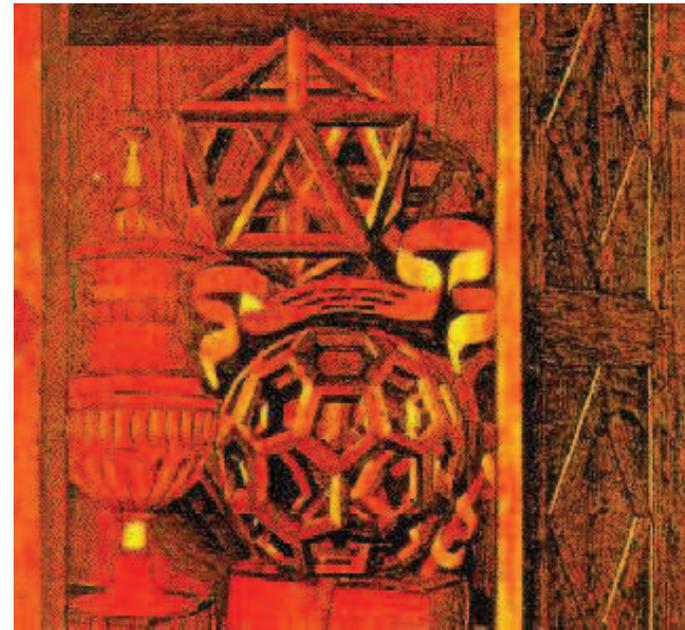
Harald Kroto

- 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  $7.6 \pm 0.1$  eV
  - C-C-Abstände: Intrapentagon 1.432Å , Interpentagon 1.388Å
  - Symmetrie  $I_h$

- 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

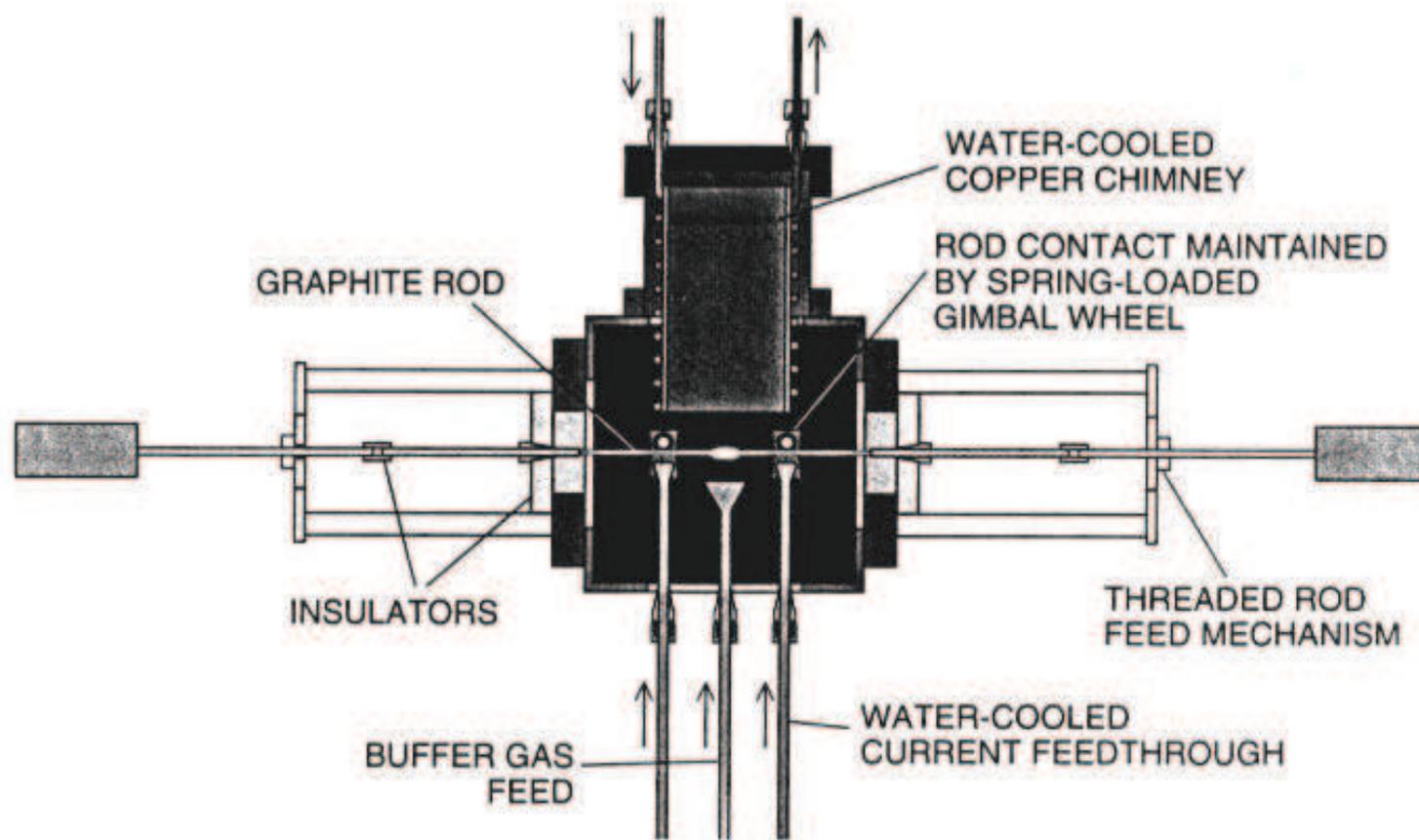


Leonardo da Vinci



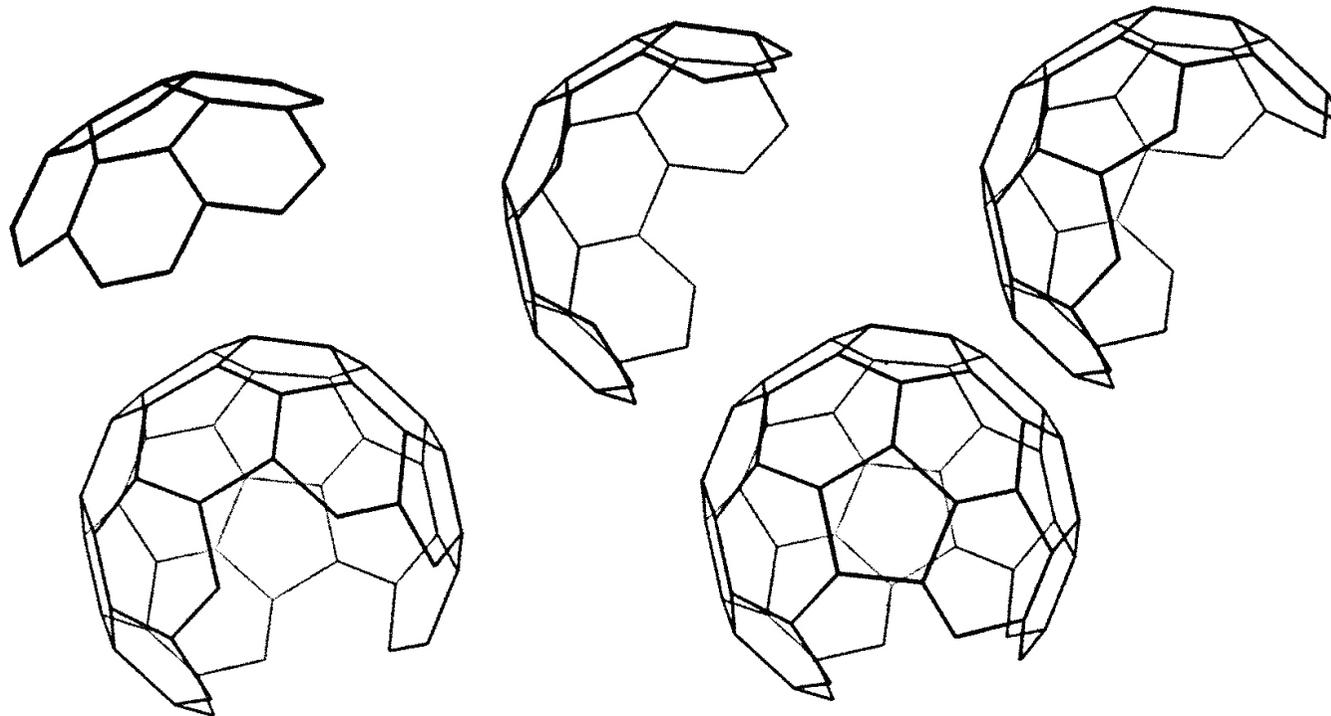
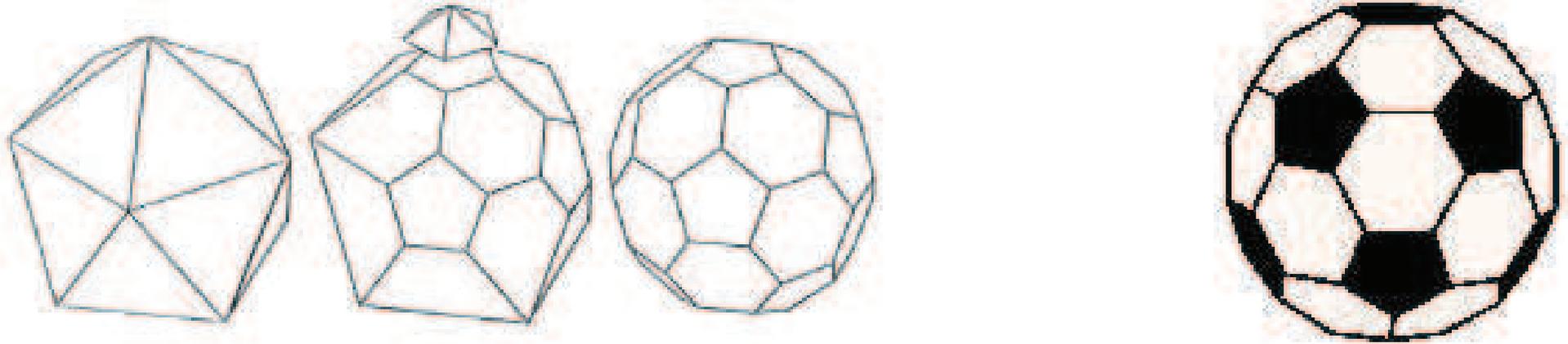
- Ingenieur Richard Buckminster Fuller (1895-1983)
- Professor in Carbondale (Illinois, USA) – *Nomen est omen*

# Herstellung

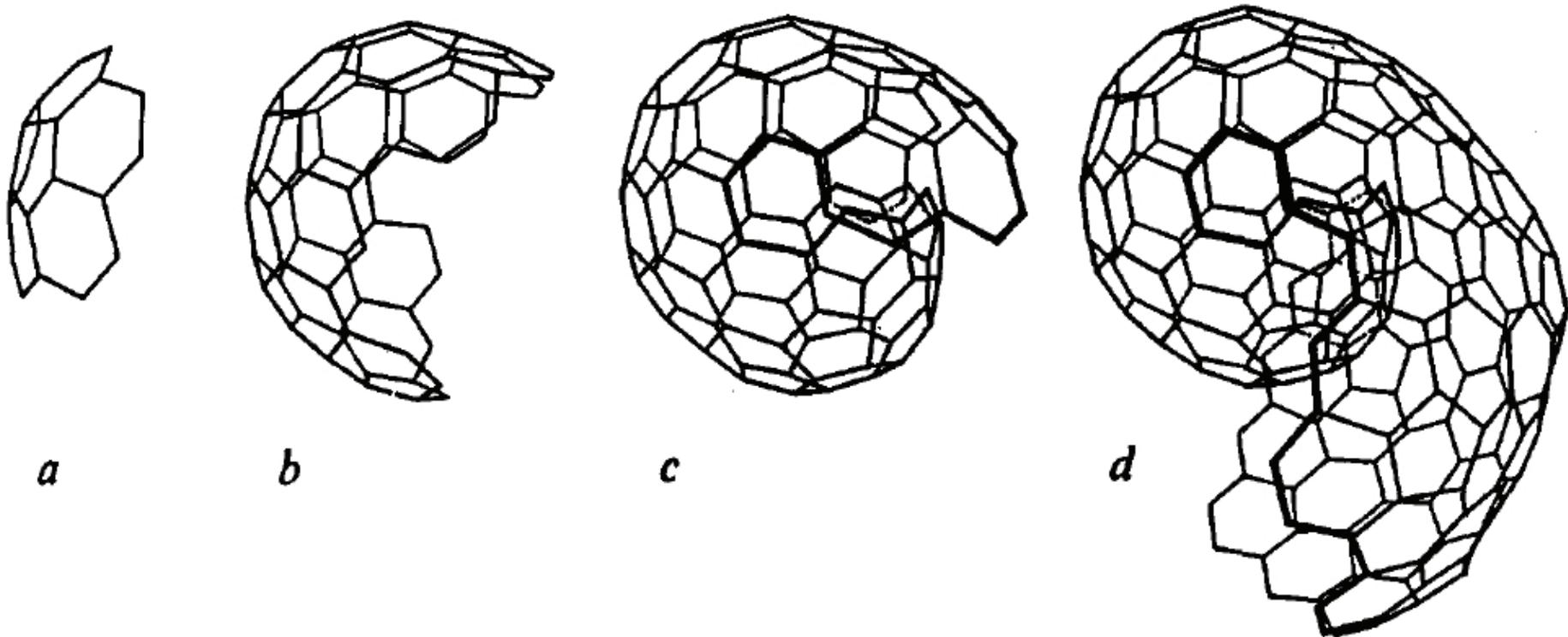


- 1990 gelang es Krätschmer und Huffman erstmal Fullerene in makroskopischen Mengen herzustellen (Nature **348**, 354 (1990))
- Dies löste einen “Boom” in der C<sub>60</sub> Forschung aus

# Wachstumsprozeß

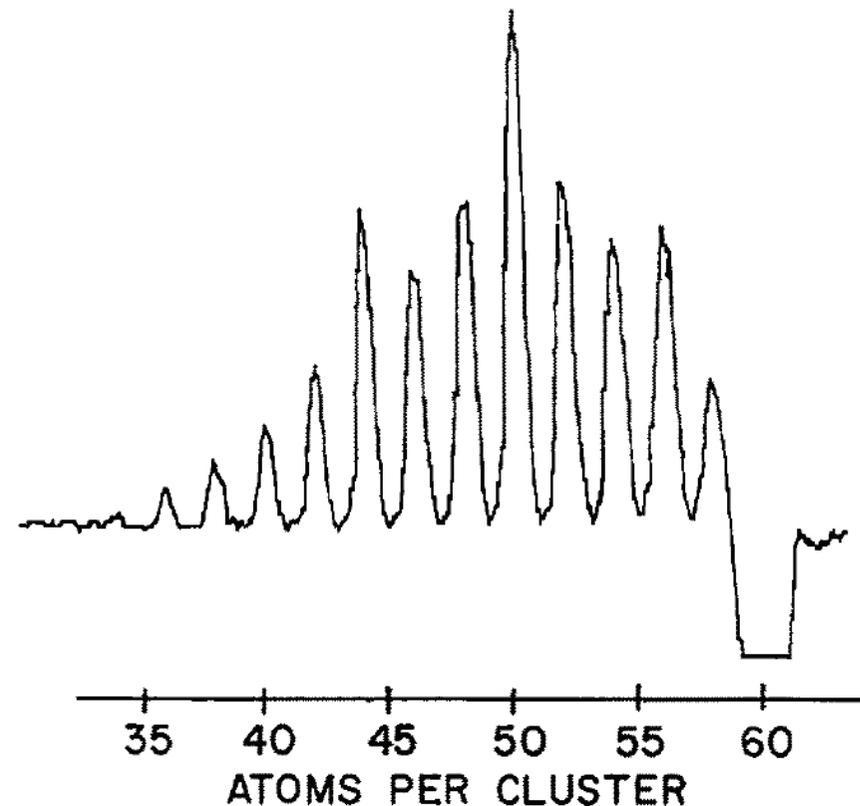


- Wachstumsprozeß von Fullerenen → Ruß



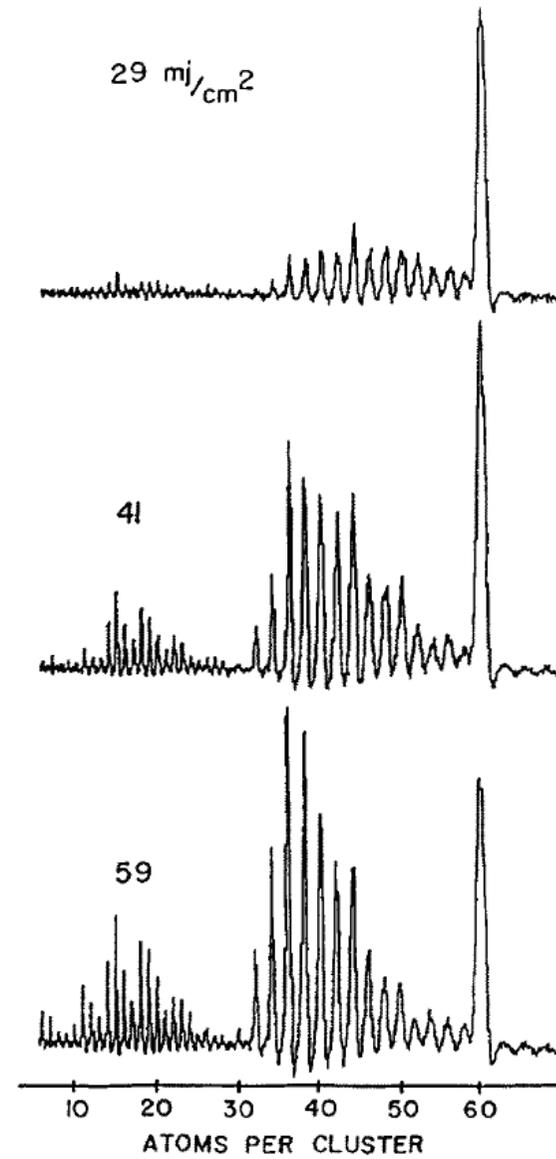
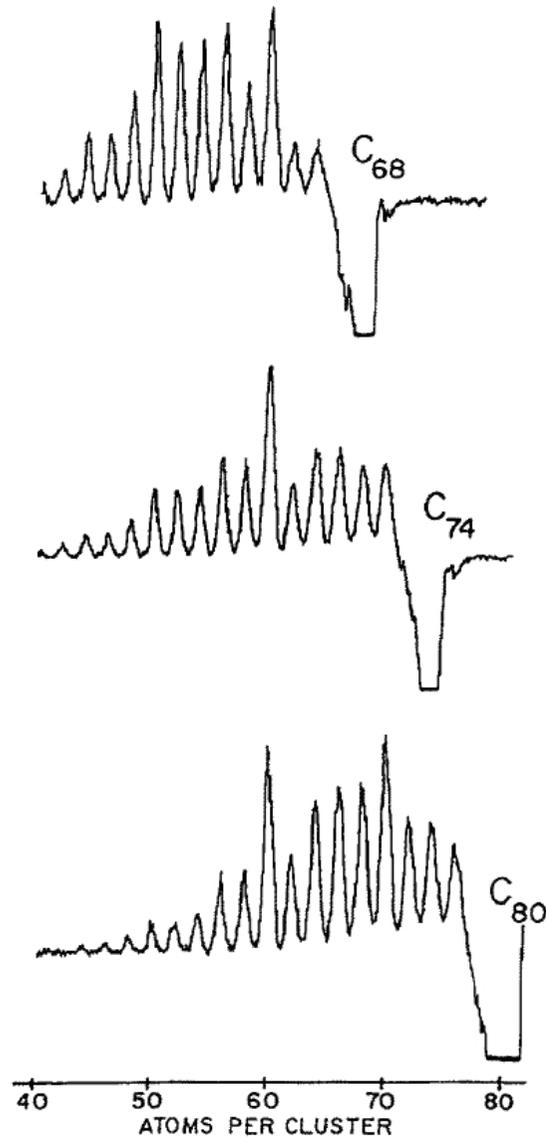
# Fragmentation

- 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/cm<sup>2</sup>)
- Fragmentmassenspektrum von C<sub>60</sub>



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

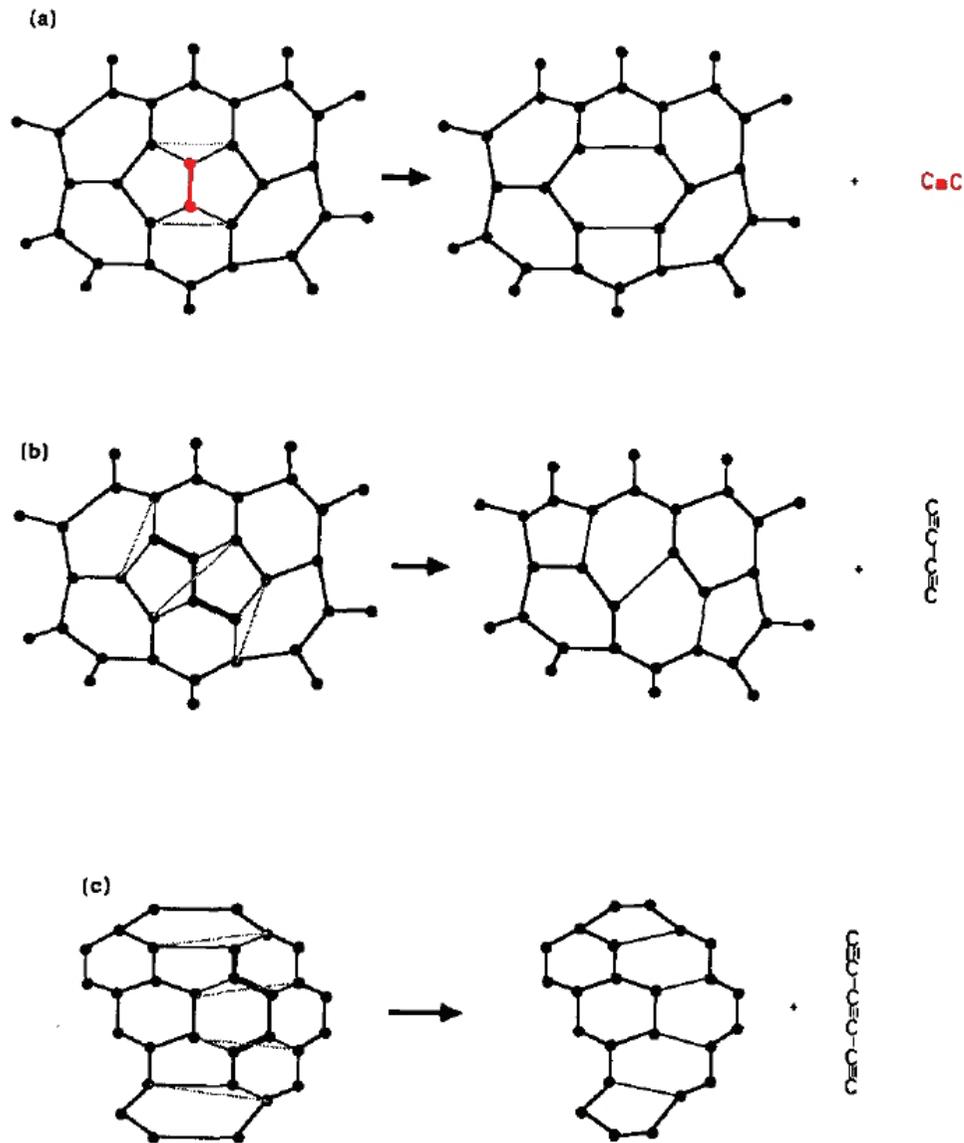
# Fragmentationspektren



$C_{60}$  bei verschiedenen Laserleistungen

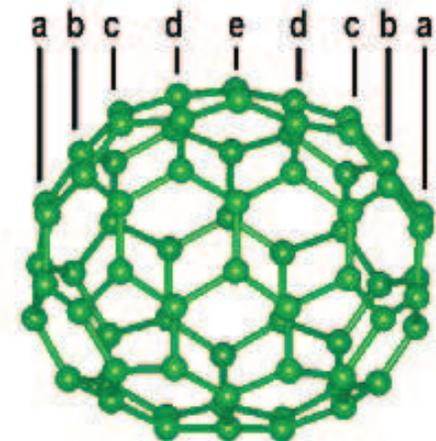
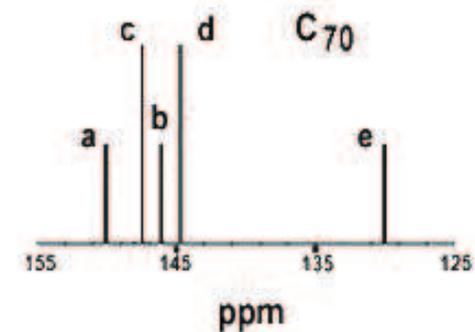
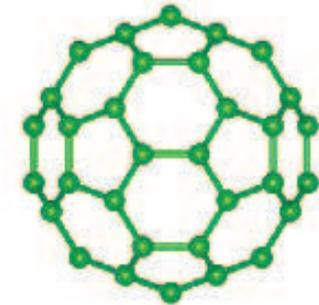
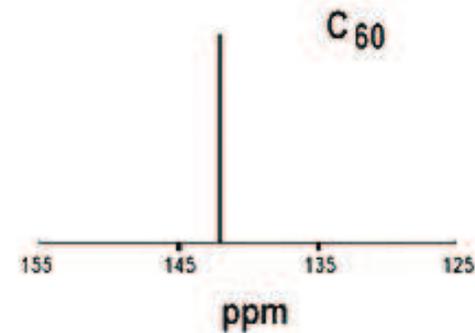
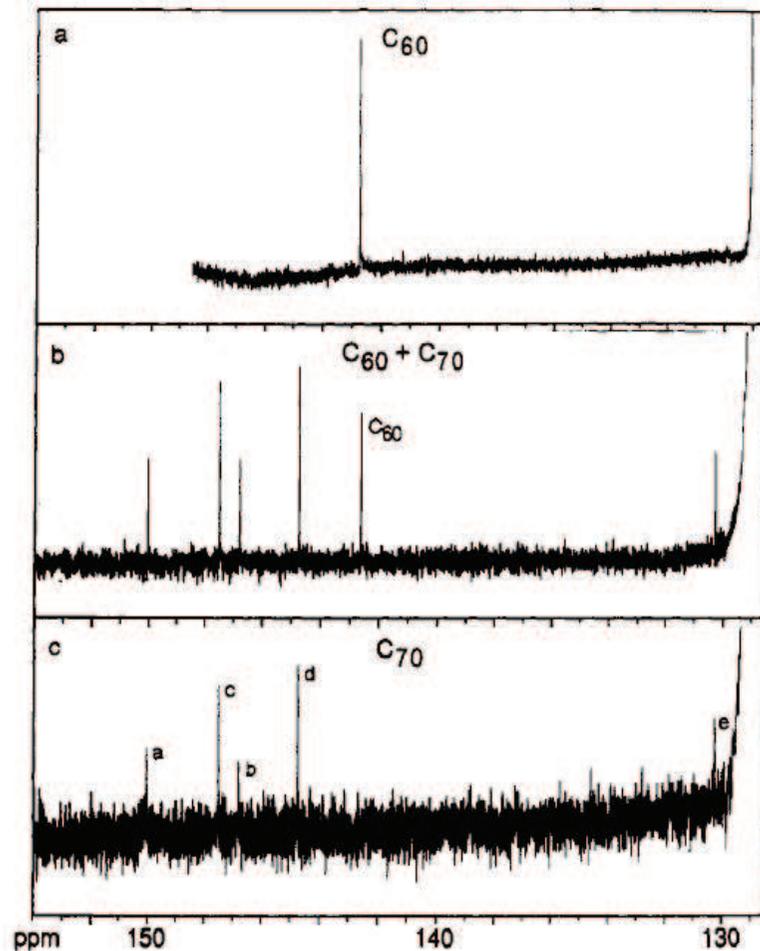
## Mechanismus der Fragmentation

- Aufgrund der hohen Stabilität entstehen ausschließlich Fragmente mit einer geraden Anzahl von C Atomen
- Bevorzugt werden  $C_2$  Fragmente erzeugt, die sequentiell abdampfen



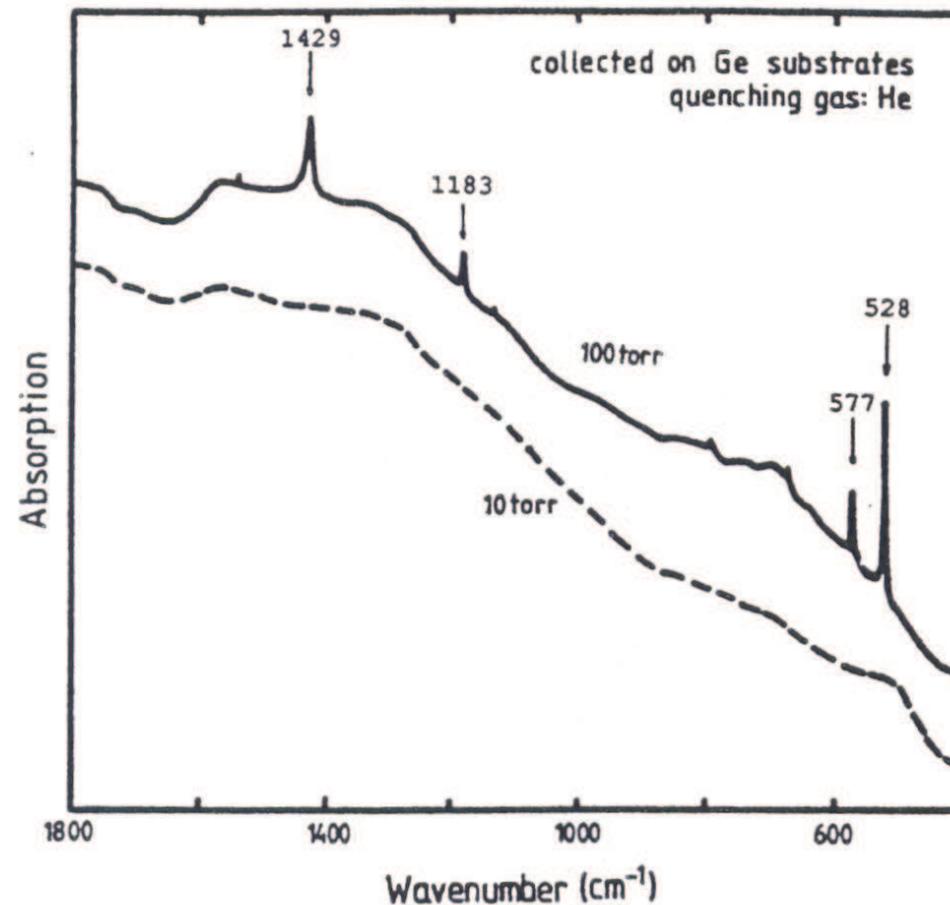
# Experimentelle Überprüfung der Fullerene-Struktur

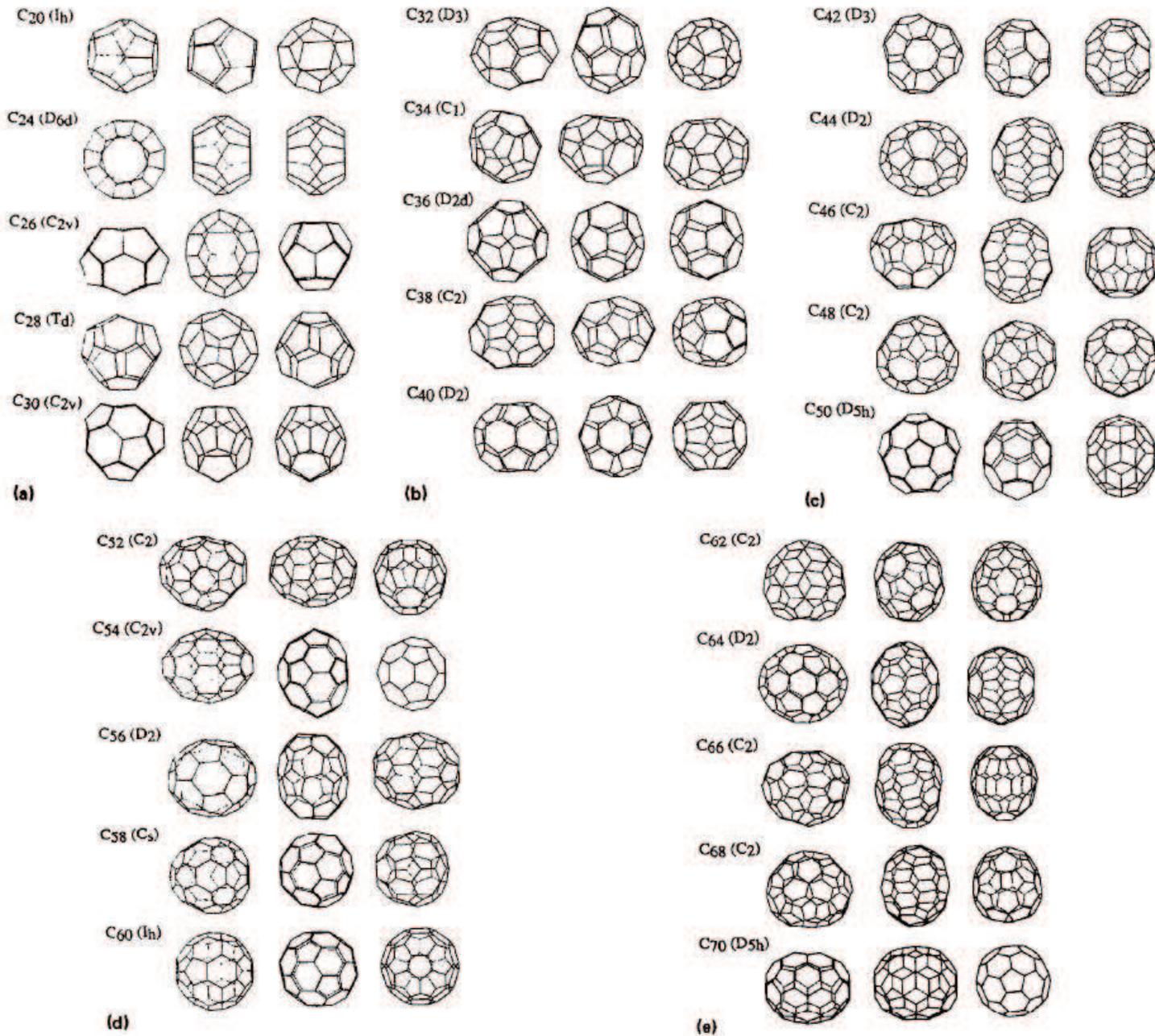
- Elektronenbeugung (hatten wir schon)
- Infrarotspektroskopie (IR) – Vibrationsmoden
- NMR (Nuclear Magnetic Resonance) (an  $^{13}\text{C}$  Clustern)



# IR-Spektroskopie

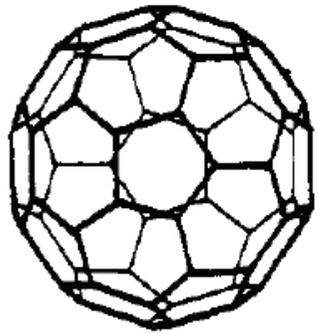
- Erste Bestätigung der Fullerene-Struktur durch Messung der Schwingungsmoden von  $C_{60}$  Molekülen



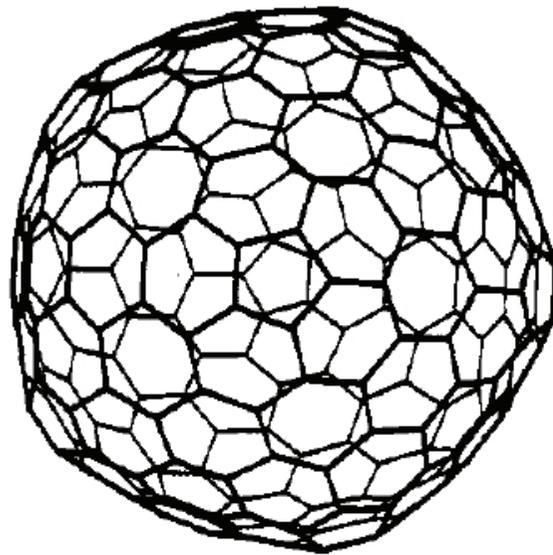


- Struktur der Fullerene von  $n = 20$  bis  $n = 70$

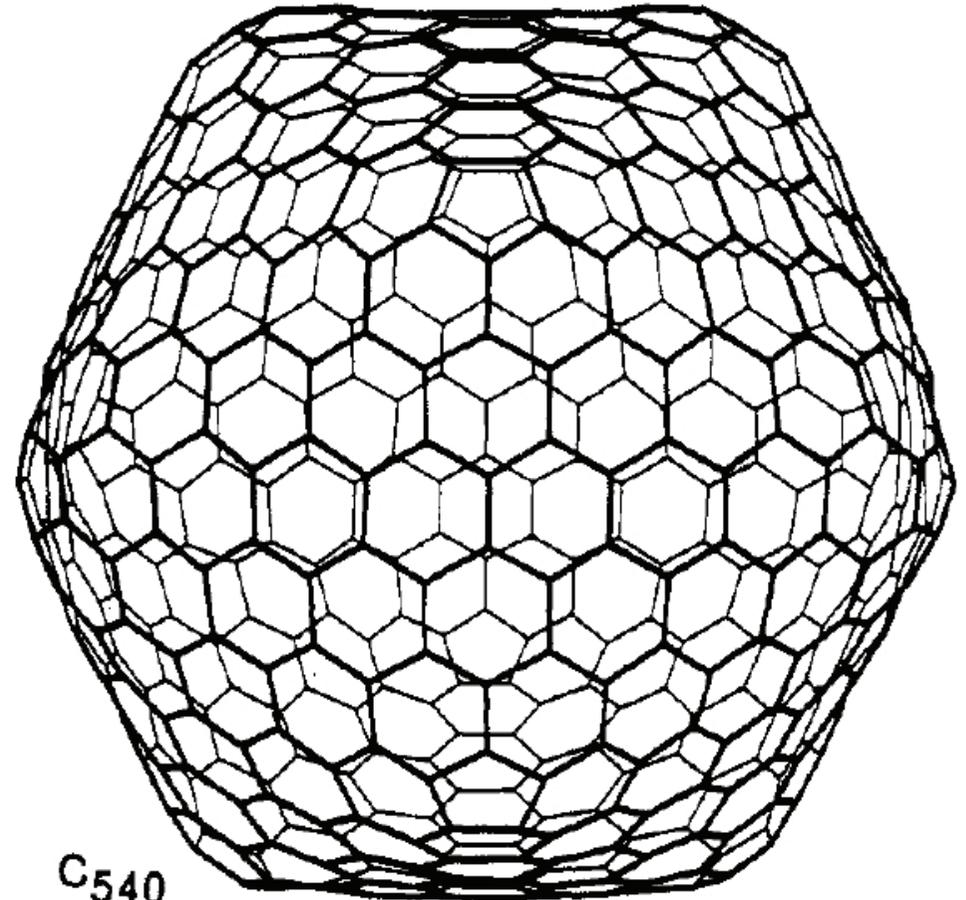
# Riesenfullerene



C<sub>60</sub>



C<sub>240</sub>



C<sub>540</sub>

- 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

- In Fullerenen ist jedes C Atom mit drei anderen über eine  $\sigma$ -Bindung verknüpft
  - Anzahl der Atome  $n =$  Zahl der Ecken  $e$
  - Zahl der Bindungen  $\nu$ :  $2e = 3\nu$
  - 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  $\pi$ -Elektronen Stabilität) gilt

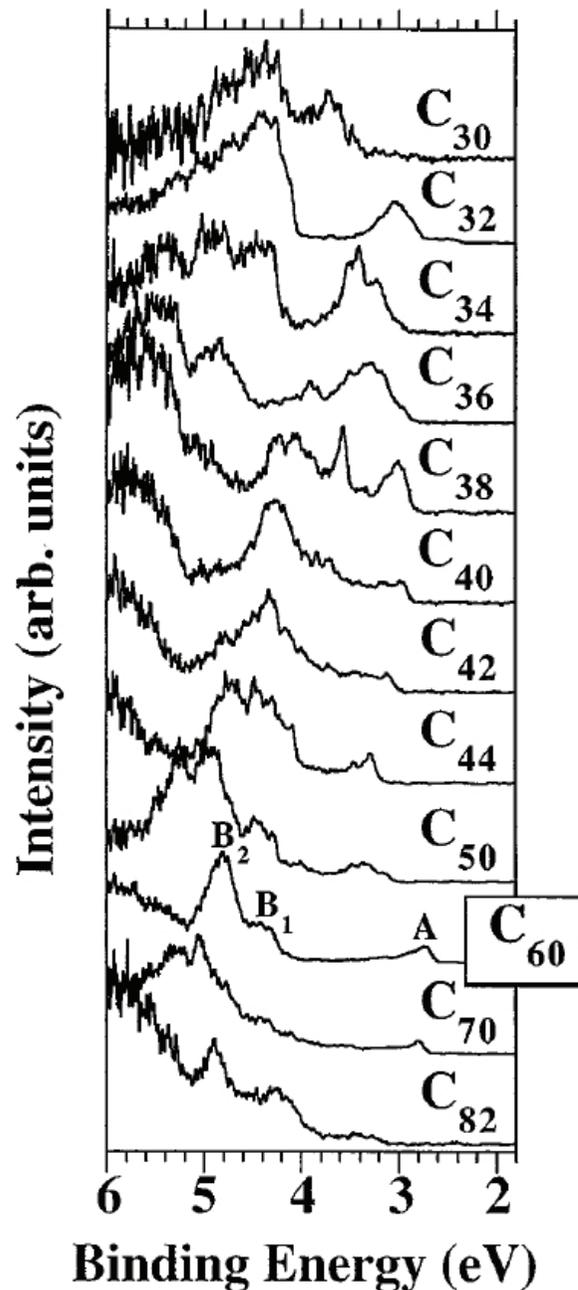
$$5f_5 + 6f_6 = 3 \left( \frac{1}{2}(5f_5 + 6f_6) + 2 - f_5 - f_6 \right)$$

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

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

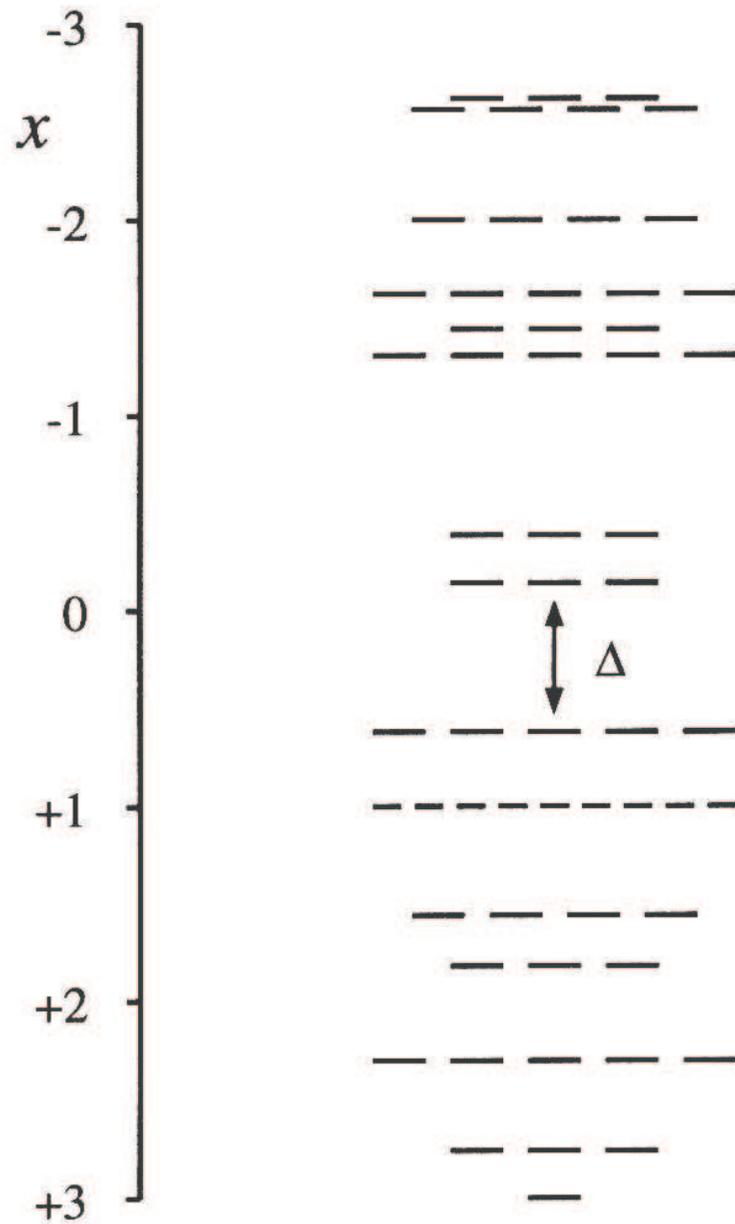
- Eine besonders hohe Stabilität ergibt sich weiterhin dann, wenn die Oberflächenspannung klein ist
  - Die Fünfecke sollten über Sechsecke zwischen den Fünfecken verknüpft werden
  - Bei genau einem Sechseck zwischen den 12 Fünfecken ist dies genau  $C_{60}$
  - Das nächste Fullerene, bei dem dies erfolgt,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

# Elektronische Struktur

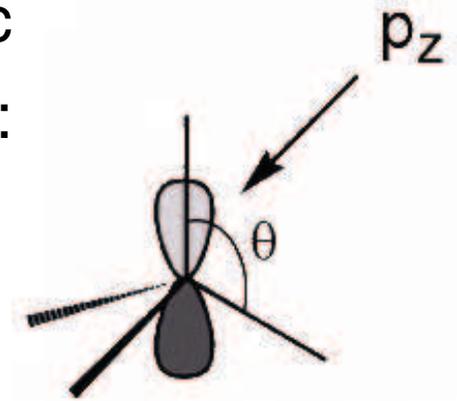


- Wie sieht die elektronische Struktur der Fullerene und hier wieder insbesondere von  $C_{60}$  aus ?
- Photoemission von negativen Fullerenionen, um die HOMO und LUMO Zustände der neutralen Cluster zubesimmen
- HOMO-LUMO Abstand von  $\approx 1.9$  eV
- Ähnlicher Gap-Abstand wie der eines Halbleiter

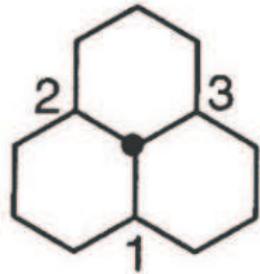
Lietzmann et al., PRL **81**, 5378 (1998)



- Elektronische Struktur ist das Ergebnis einer Hybridisierung
- Kohlenstofforbitale:



- Graphit:  $sp^2$  Hybridisierung (Winkel  $120^\circ$ )
- Diamand:  $sp^3$  Hybridisierung (Winkel  $109^\circ 29'$ )
- C<sub>60</sub>: 8% Beimischung der s-Orbitale zu den  $\pi$ -Orbitalen  
p-Beimischung 2.34 zu den  $\sigma$  Orbitalen  
 $sp^{2.34}$  Hybridisierung



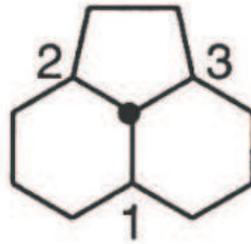
0

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

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

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

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



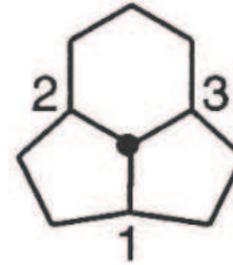
1

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

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

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

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



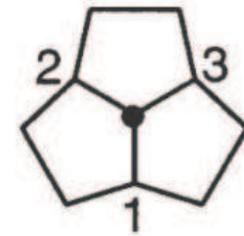
2

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

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

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

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



3

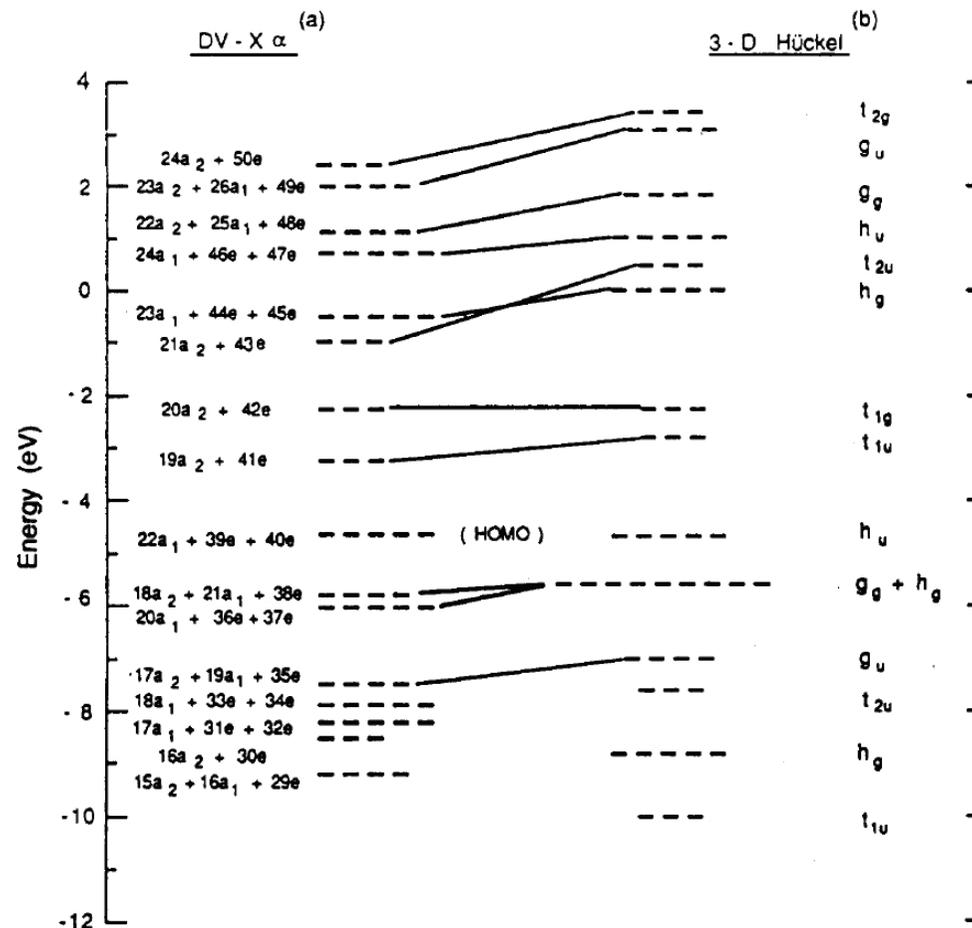
$$\sigma_1 = s \ 0.236 \ p \ 0.764$$

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

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

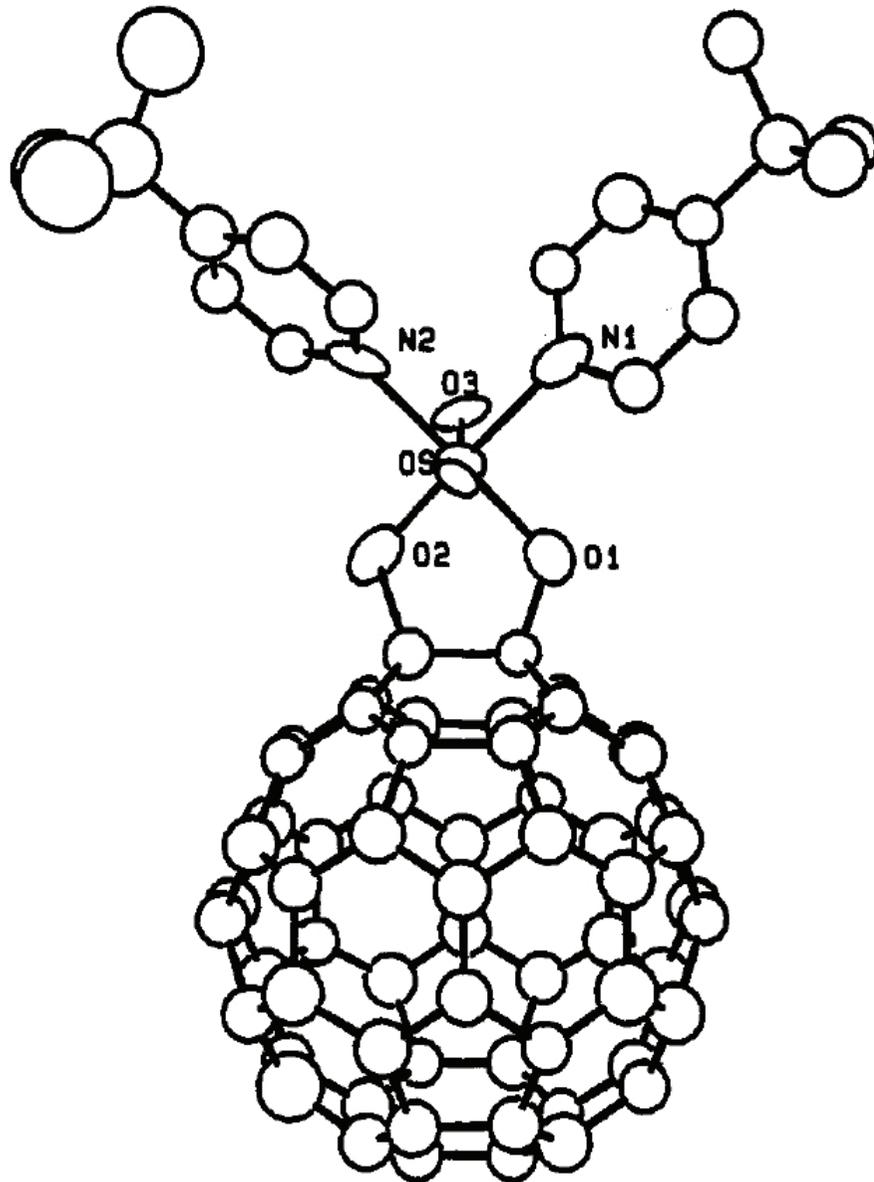
$$\pi = s \ 0.292 \ p \ 0.708$$

- Anteile der s- und p-Orbitale an den verschiedenen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen



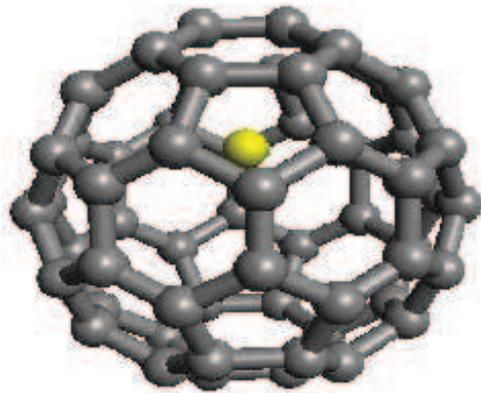
- Vergleich einer “einfachen” Hückel-Rechnung und einer aufwendigen DV-X $\alpha$  Rechnung

- 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 Fullerenens befindet

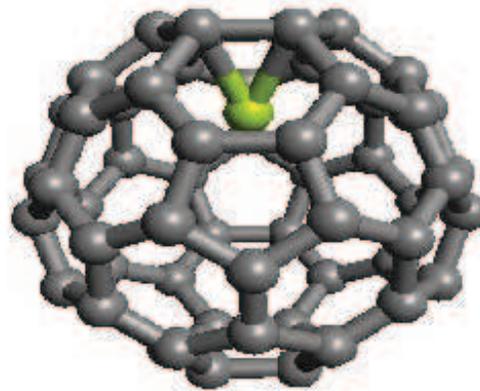


- Zwei C-Sechsringe, die an ein  $C_{60}$  gebunden sind
- Damit soll erreicht werden, daß man den  $C_{60}$  Cluster öffnet, um andere Atome/Moleküle einzuschleusen

# Endohedrale Fullerene



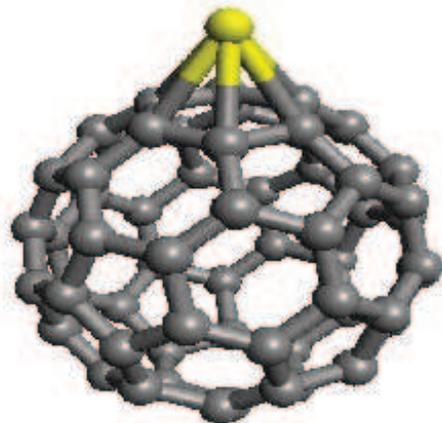
Li@C<sub>60</sub>



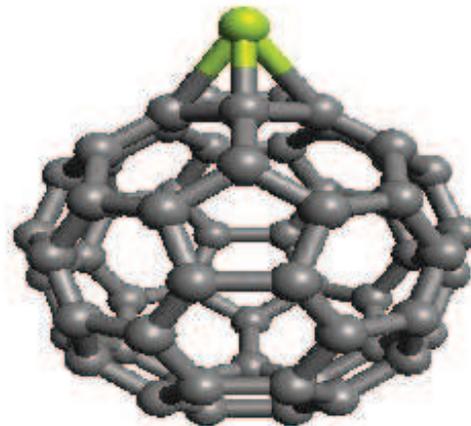
Be@C<sub>60</sub>



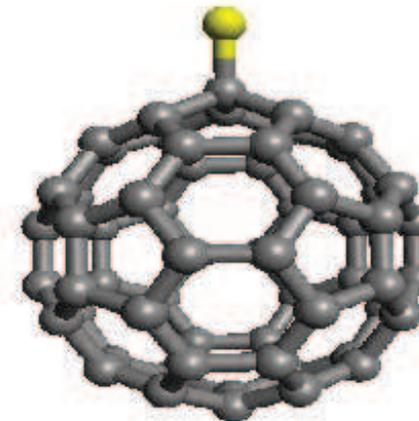
B@C<sub>60</sub>



C<sub>60</sub>Li (*exohedral*)

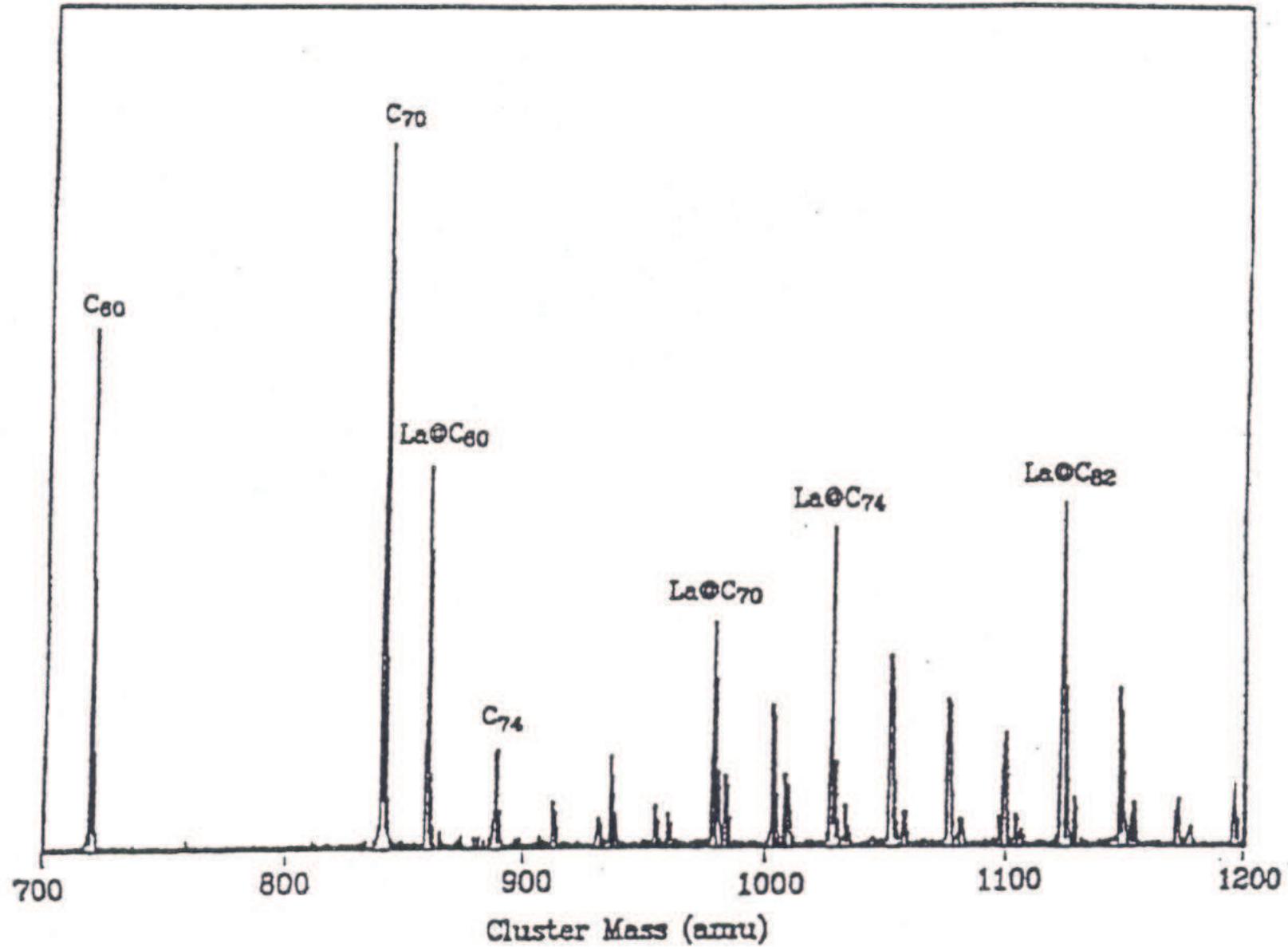


C<sub>60</sub>Be (*exohedral*)



C<sub>60</sub>B (*exohedral*)

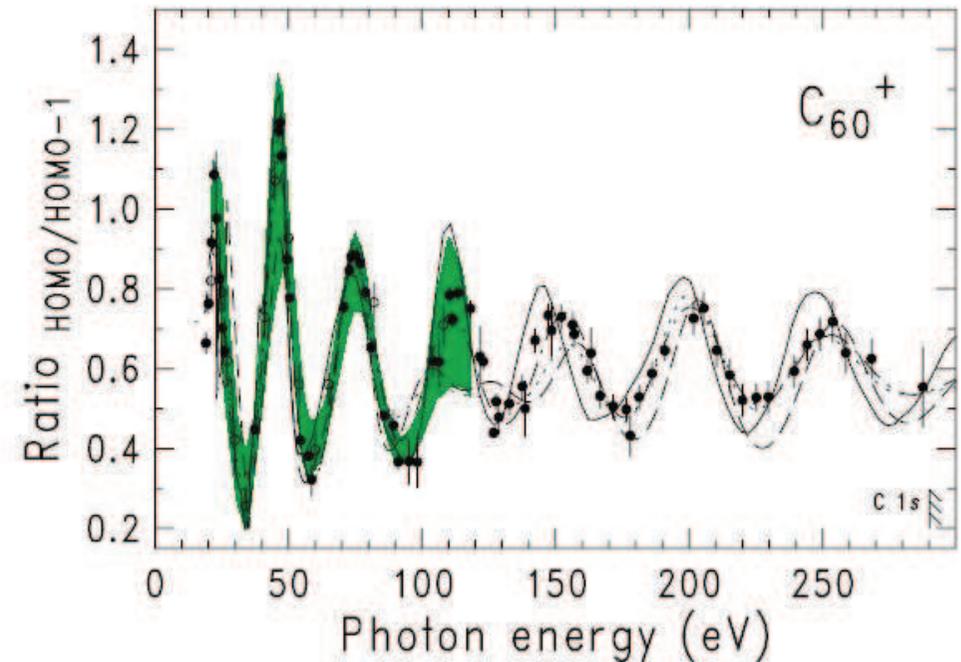
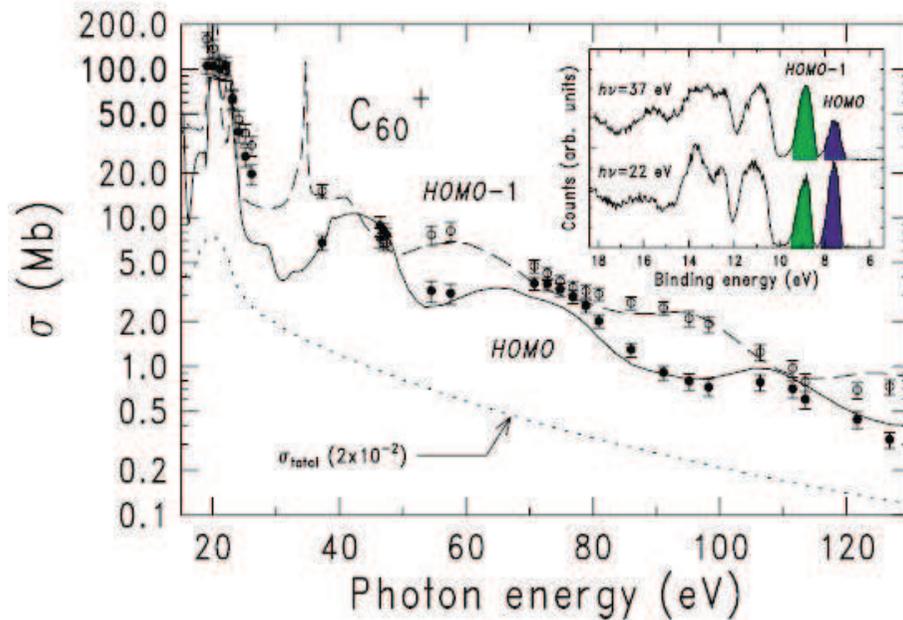
- Beispiel für Endohedrale Fullerene



# Kohlenstoffcluster – Fullerene

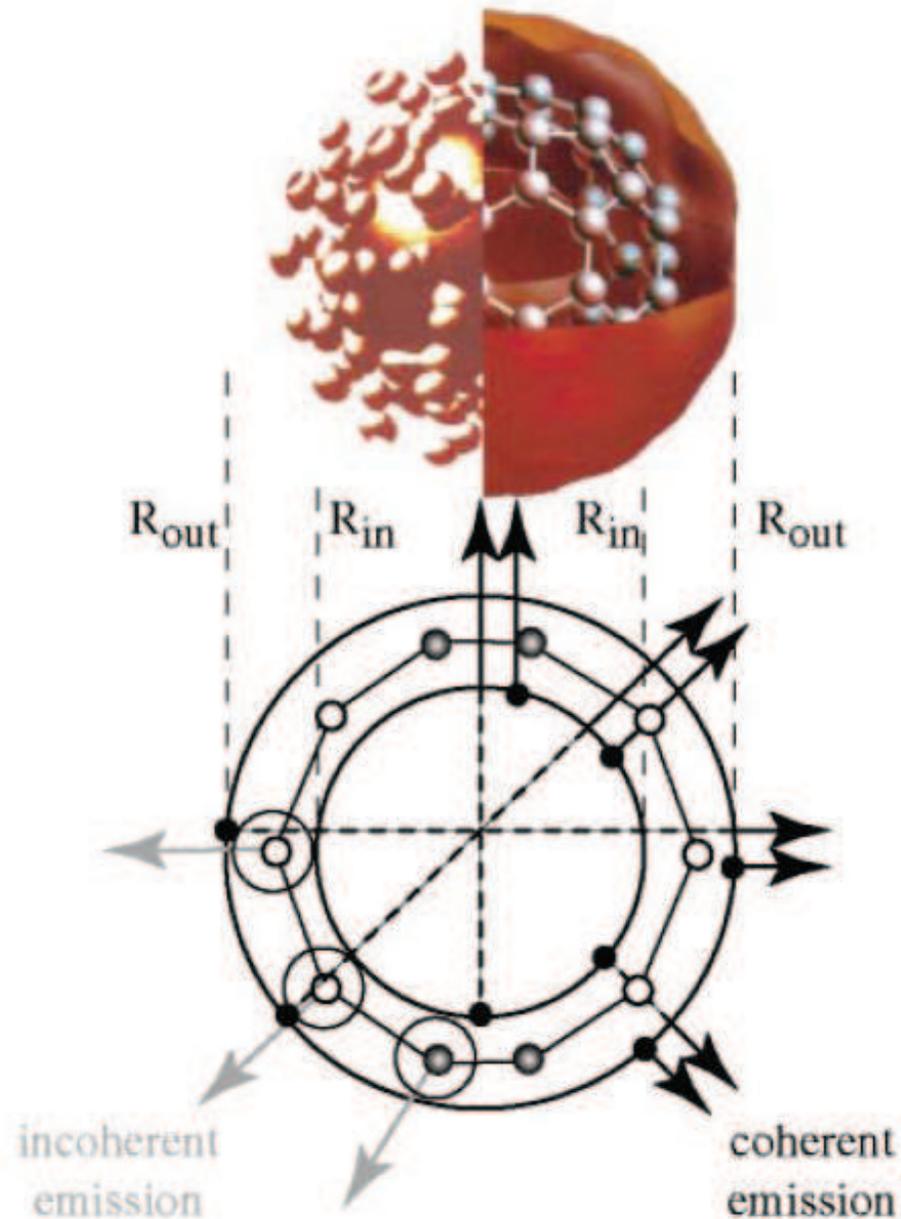
- Für Endohedrale Fullerene hat sich die Bezeichnung  $\text{La}@C_{60}$  durchgesetzt (hier für ein La Atom)
- Wie kann man nachweisen, daß das “Gastatom” wirklich im Inneren ist und nicht einfach nur exohedral angekoppelt ist ?
- Herstellung durch Laserverdampfung eines Gemisches von  $\text{LaCl}_3$  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)

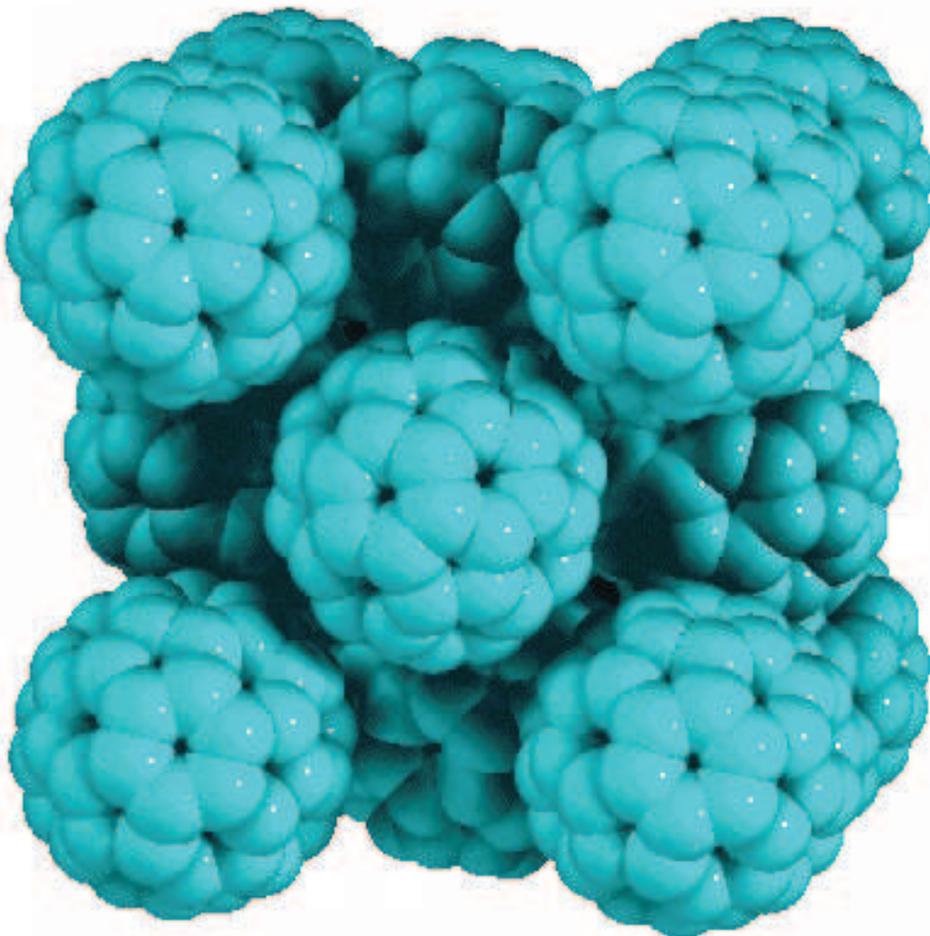


## Ursache

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

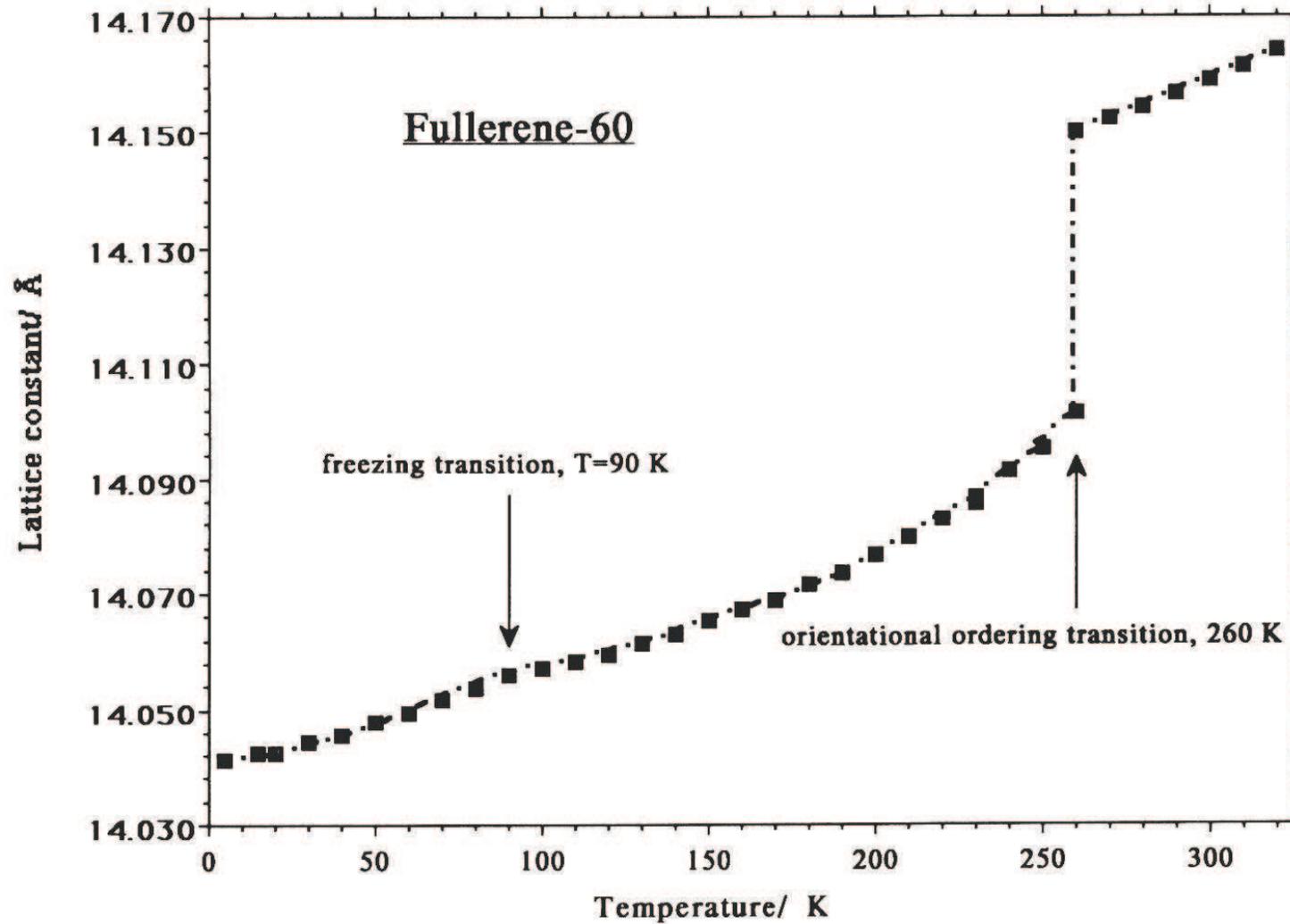
# Festkörper aus Fullerenen

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

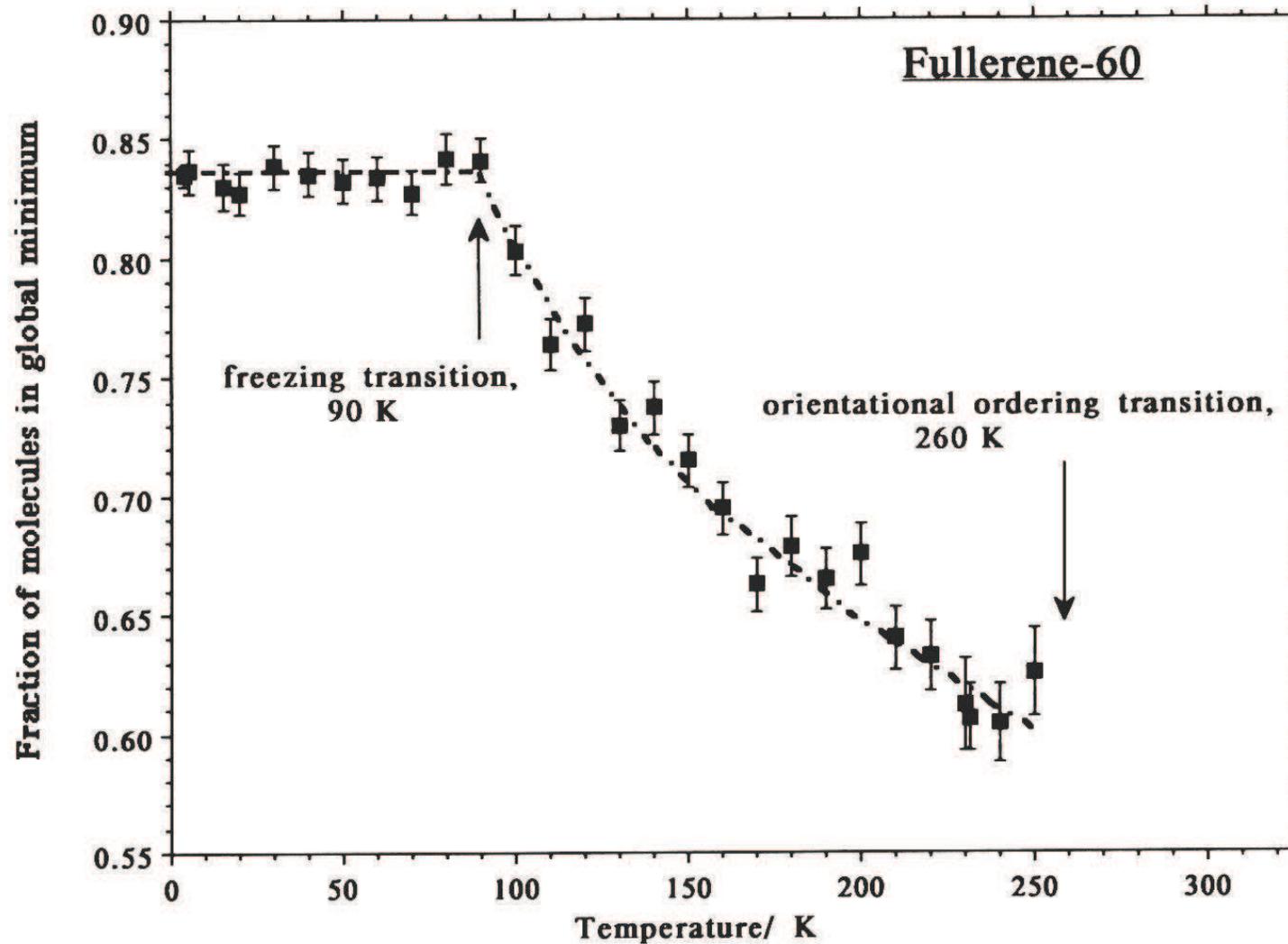


- bei Raumtemperatur
- fcc Gitterkonstante  $14.15\text{\AA}$
- $\rho = 1.67\text{g/cm}^3$
- Nächster-Nachbar-Abstand  $10\text{\AA}$
- $\text{C}_{60}$  Cluster rotieren frei

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



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

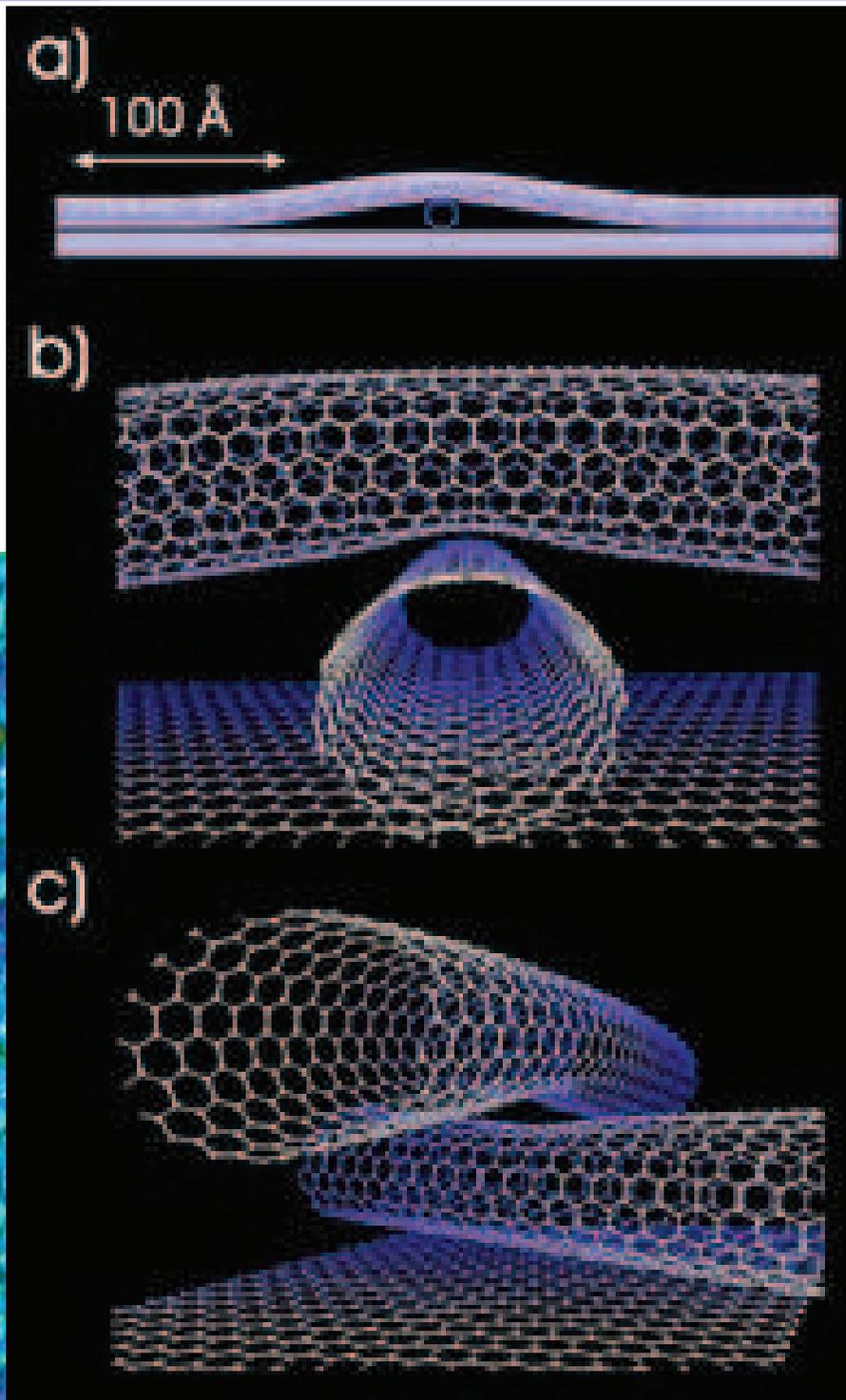
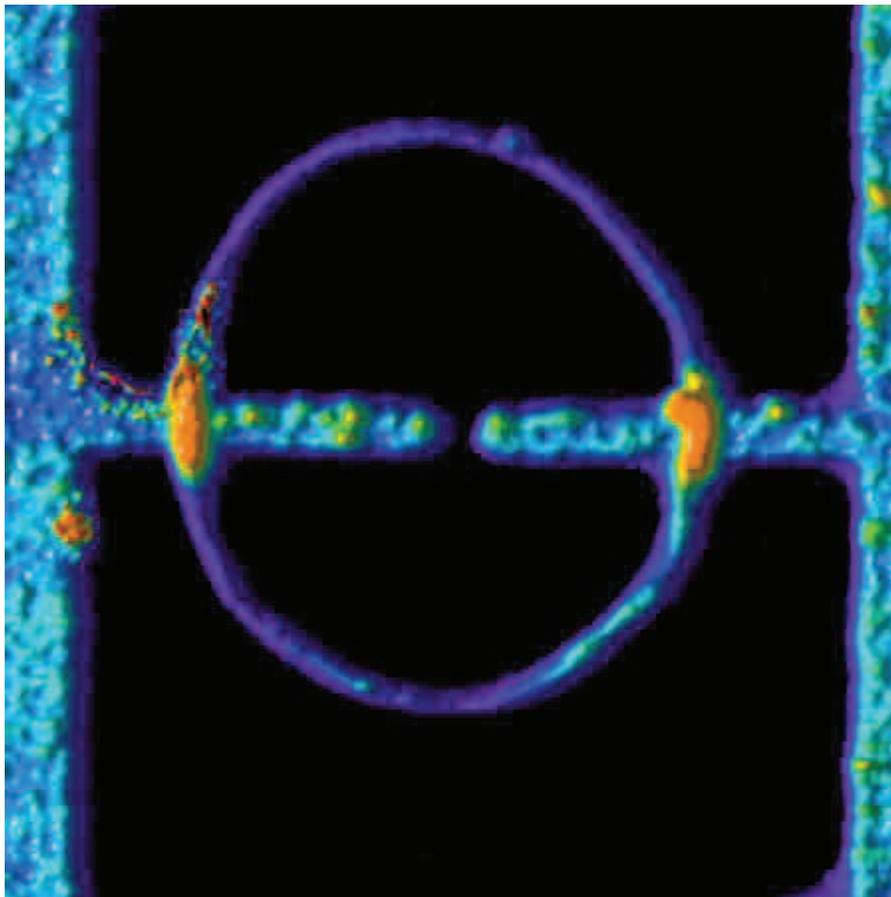


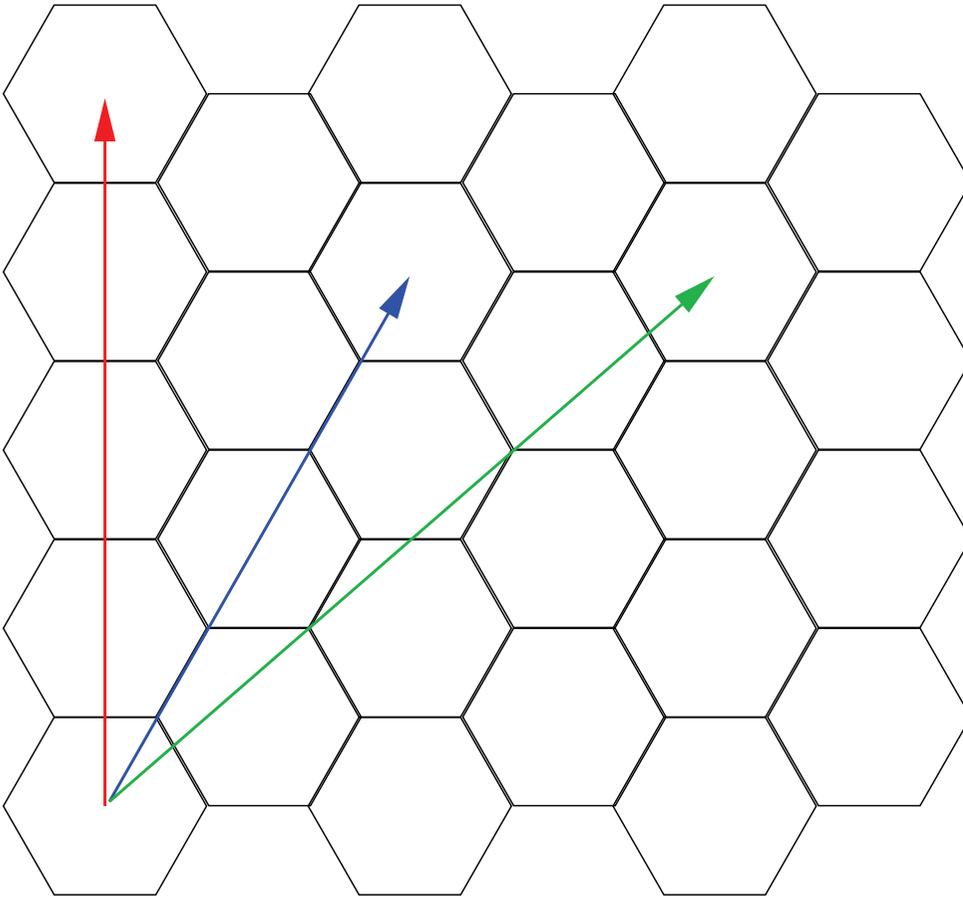
- Diese Festkörper können dotiert werden
- Damit können die Eigenschaften über einen weiten Bereich bis hin zu einer supraleitenden Phase “designed” werden
  - Reines  $C_{60}$  ist ein Isolator mit einem Widerstand von  $10^{14} \Omega/\text{cm}$
  - Beim Dotieren mit Alkalimetallen werden die Filme 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

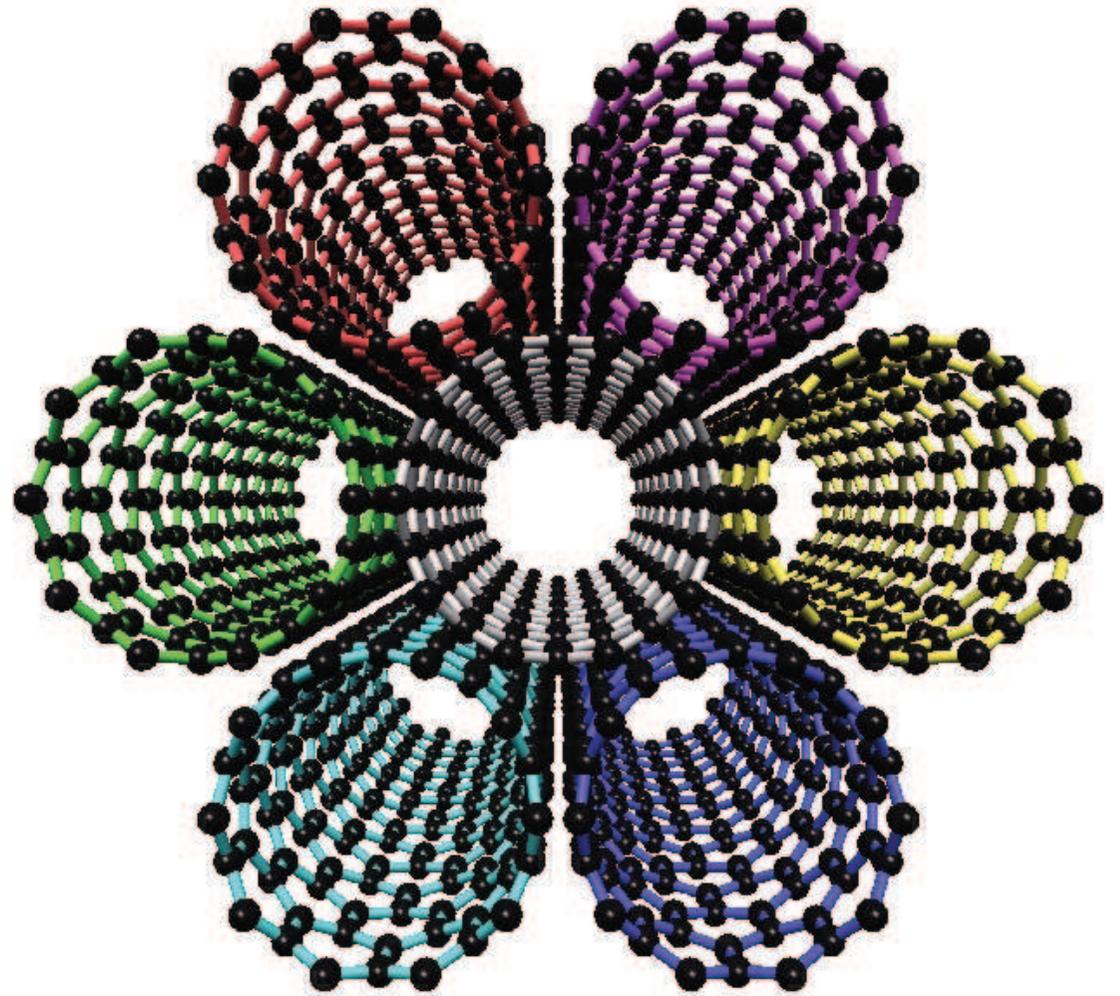
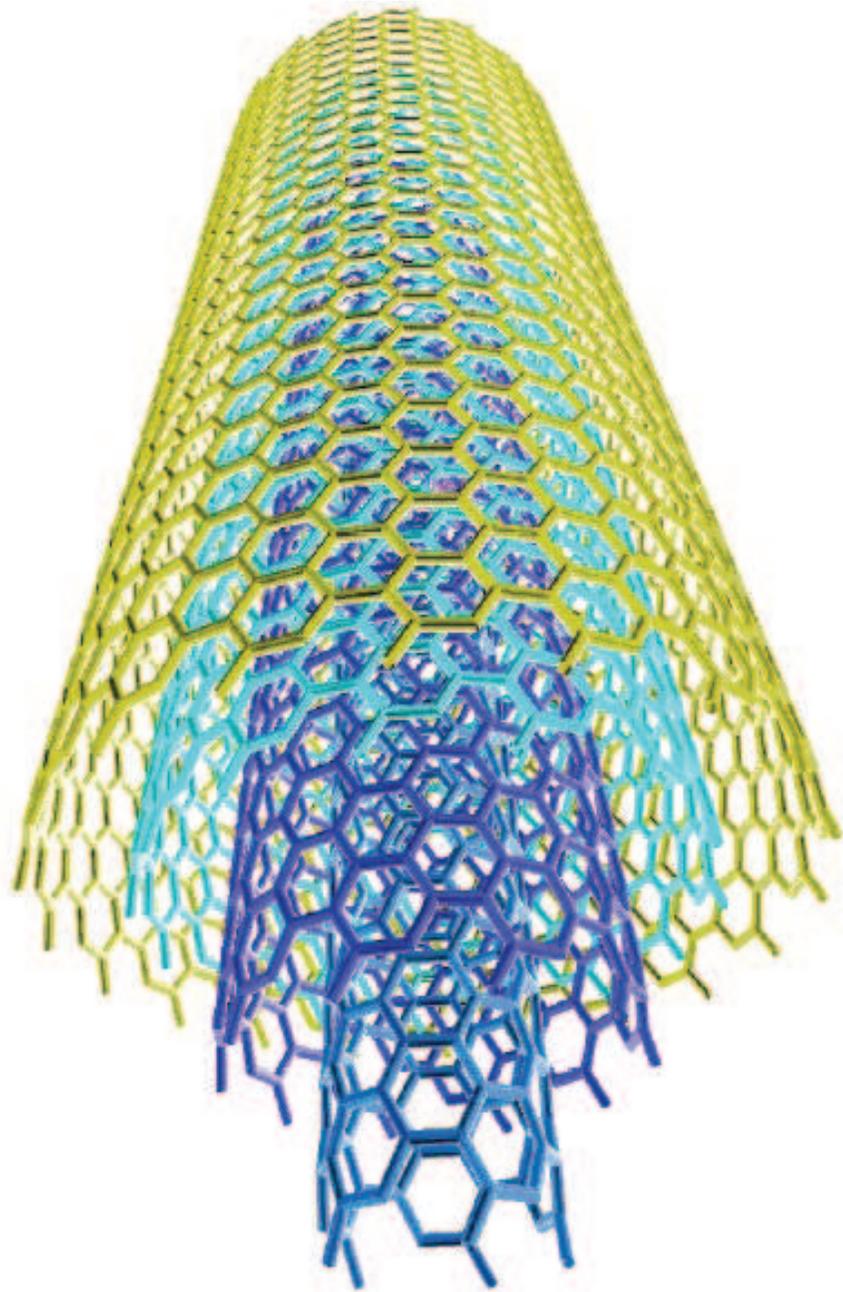


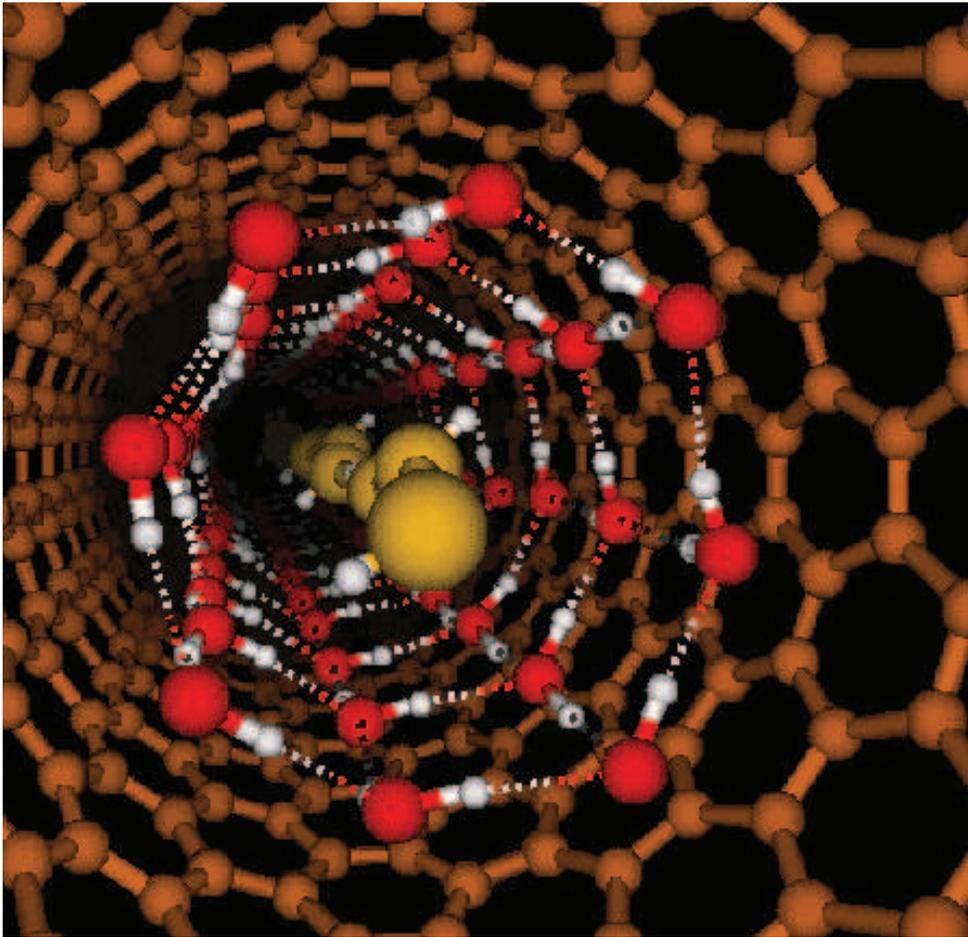
- Sehr interessante Systeme erhält man, wenn die Fullerene eine sehr längliche Form annehmen. Man gelangt dann zu den sogenannten Nanotubes



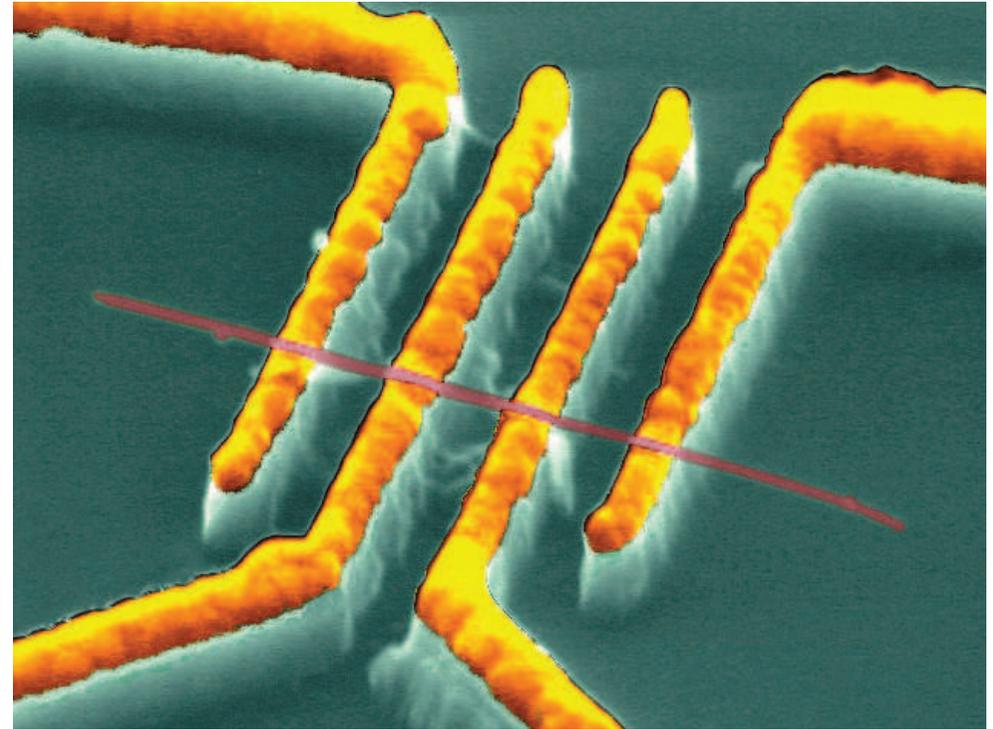


- Nanotubes können in einer Vielzahl von Geometrien erzeugt werden
  - Variation des Durchmessers und
  - der Helizität
- Elektrische und mechanische Eigenschaften können damit gezielt modifiziert werden





Wasser in einer Nanotube



Nanotube auf Goldkontakten –  
Einsatz in molekularer Elektronik ?

VS Nanotube™ Power

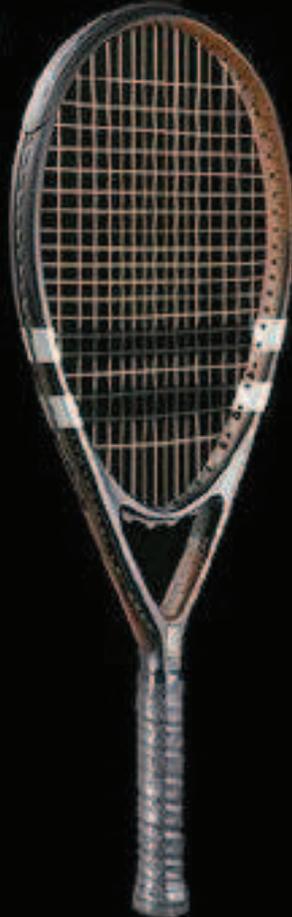
Power thanks to a larger sweetspot.

**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 <sup>2</sup> / 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:

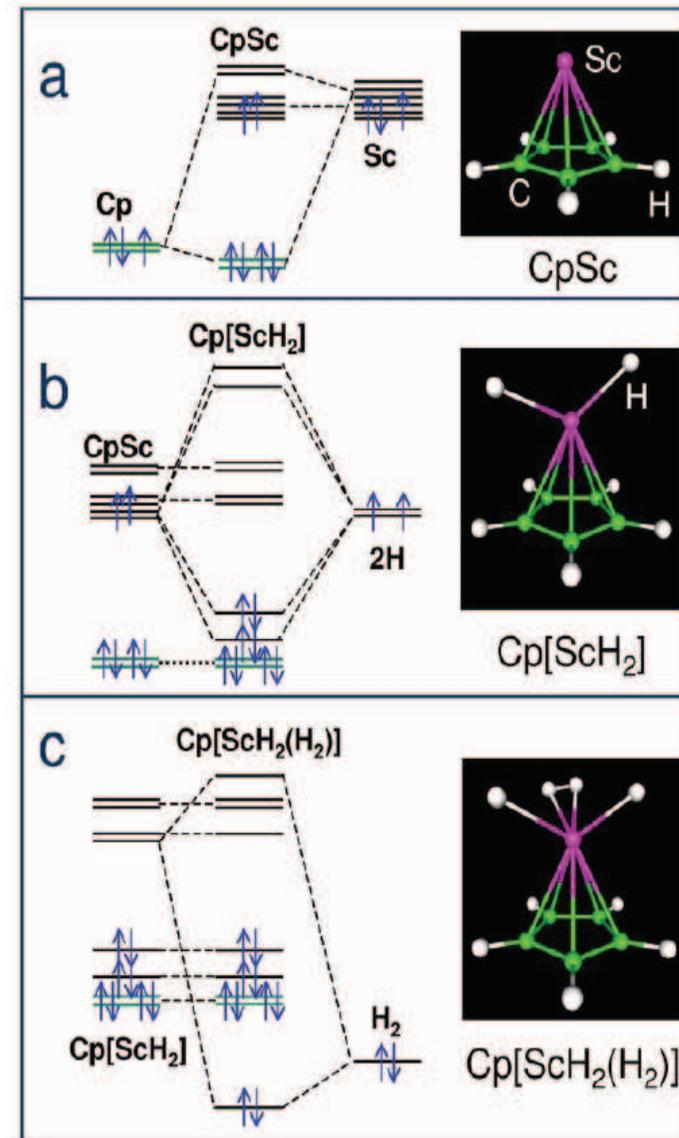
- Bindung an ein Material
- Bindungsenergie muß so hoch sein, daß  $H_2$  bei Raumtemperatur gebunden ist
- Bindungsenergie muß so klein sein, daß es leicht desorbiert werden kann

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

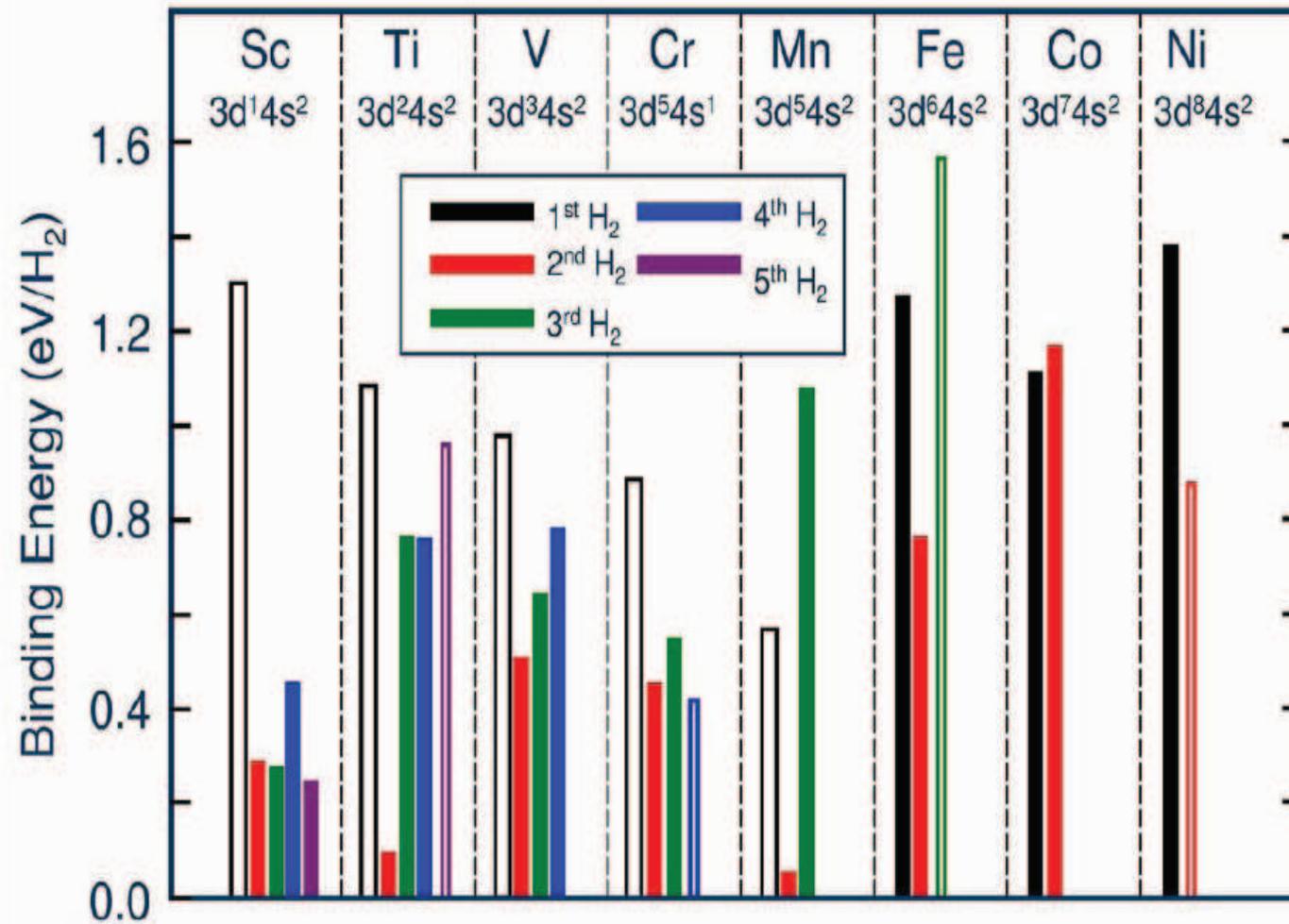
- Gewünschte Bindungsenergie: 0.3-0.4 eV / H<sub>2</sub> Molekül  
Speicherdichte 9 wt% (Gewichtsprozent)
- Wie kann man diese Bedingungen erreichen ?
  - **Bindungsenergie:**  
Design eines neuen Materials, da es keine bekannten Materialien gibt, die diese Eigenschaft haben
  - **Speicherdichte:**  
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**:  $\text{H}_2$  kann nicht leicht entfernt werden
- Direkte  $\text{H}_2$  Bindung an Fullerene  
**nicht geeignet**: Bindungsenergie ist zu klein
- Verbindungen der Fullerene:  
Beispiel 3d Übergangsmetalle ,  
Zhao et al. PRL **94**, 155504  
(2005)

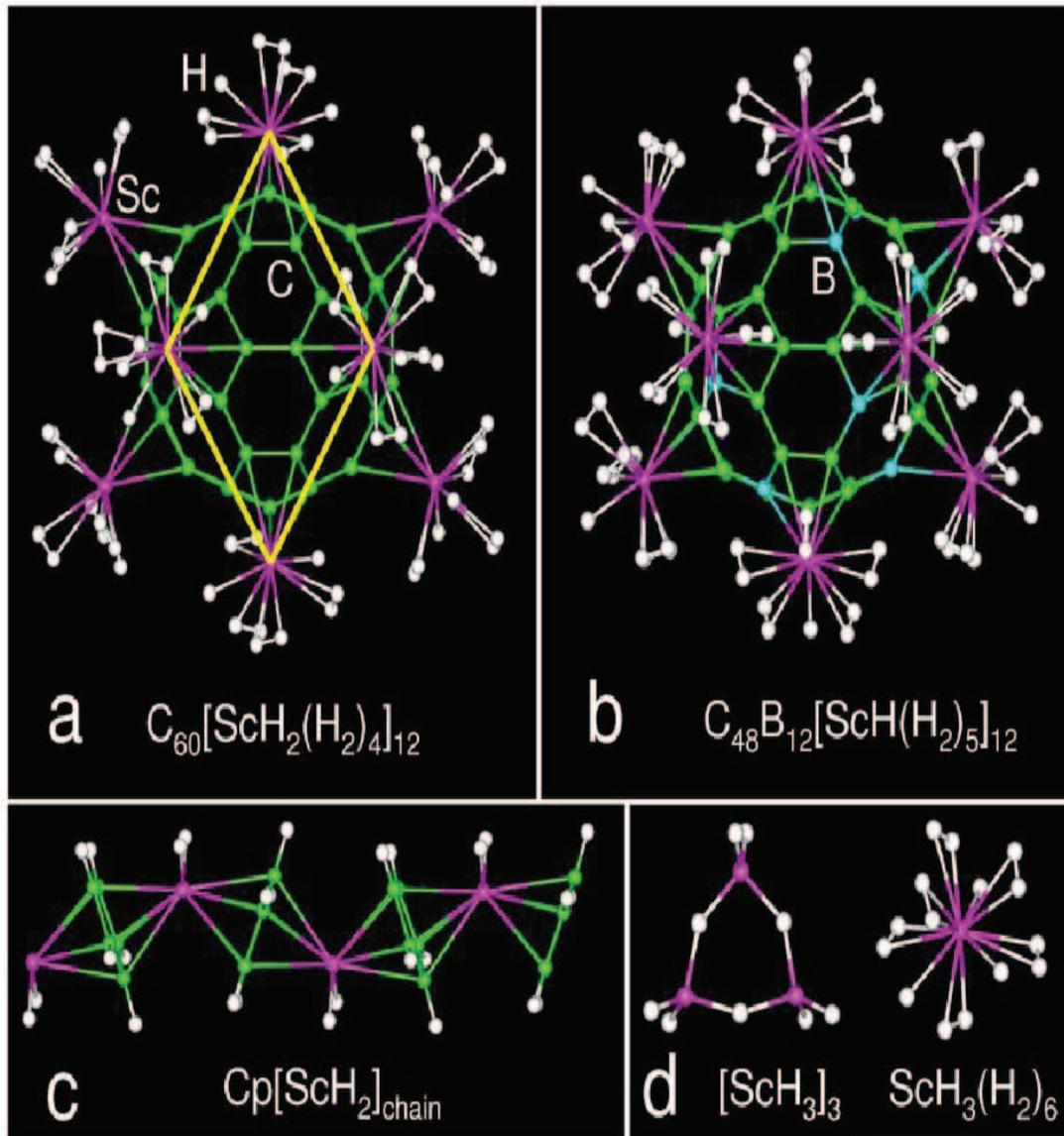


# 3d TM Fullerene



- Bindungsenergien von H<sub>2</sub> an Sc – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>
- H<sub>2</sub> – Sc – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> 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