

4 Meßergebnisse und Datenanalyse

Wie im Abschnitt über den experimentellen Aufbau bereits ausgeführt wurde, betrug die Betriebstemperatur des C_{60} -Ofens während des Experimentes 500 °C , die des Natriumofens 460 °C . Bei der für den Natriumofen eingesetzten Düse ist davon auszugehen, daß der Natriumstrahl unter Bedingungen entsteht, die zwischen effusiv und einem Düsenstrahlregime liegen. Die mittlere Geschwindigkeit beträgt etwa 1200 ms^{-1} [FiH82].

Die Geschwindigkeitsverteilung im C_{60} -Strahl wurde experimentell bestimmt. Dazu wurde ein lineares Flugzeitmassenspektrometer aufgebaut (in der Anordnung von Wiley und McLaren [WiM55]). Das C_{60} wurde von einem vor dem ersten Netz fokussierten Excimerlaser mit einer Wellenlänge 308 nm ionisiert. Die Laserfluenz betrug $100 \pm 20\text{ mJ/cm}^2$. Der Laser wurde auf einen Fleck von etwa 1 mm^2 fokussiert, 12 mm vor der Öffnung des Ofenrohrs des C_{60} -Ofens. Da die Pulsdauer des Lasers etwa 20 ns beträgt, ist somit der Anfangsort und der Anfangszeitpunkt wohldefiniert. Das erste Netz des Flugzeitmassenspektrometers befand sich in einem Abstand von 50 mm vor der Öffnung des C_{60} -Ofens. Zum Ionennachweis dienten als Detektoren zwei MCPs in der Chevronanordnung. Der Aufbau ist in Abb. 4.1 skizziert.

Um die Geschwindigkeitsverteilung zu messen, wurde die Verzögerungszeit zwischen dem ionisierenden Laserpuls und dem elektrischen Abzugspuls des Massenspektrometers variiert. Für jede Verzögerungszeit wurde ein über 1000 Laserschüsse gemitteltes Spektrum aufgenommen. Da der eigentliche Laserschuß zeitlich verzögert gegen den Lasertriggerpuls erfolgt, wurde der Zeitpunkt des Laserschusses mit Hilfe einer schnellen Photodiode bestimmt.

In den erhaltenen Massenspektren wurde jeweils über den C_{60} -Peak integriert. Die so bestimmten integralen C_{60} -Intensitäten wurden anschließend jeweils mit dem Jacobifaktor gewichtet, also dem Faktor $1/v$. Die Geschwindigkeit wurde aus der Verzögerungszeit und der Strecke bis zur Mitte zwischen den beiden ersten Netzen der Wiley-McLaren-Anordnung bestimmt.

In Abb. 4.2 sieht man die gemessene Geschwindigkeitsverteilung. Die mittlere Geschwindigkeit beträgt 160 ms^{-1} . Man sieht, daß die Geschwindigkeitsverteilung von der Maxwell-Boltzmann-Verteilung deutlich abweicht. Es handelt sich also bei dem C_{60} -Strahl nicht um einen rein effusiven Strahl. Die Geschwindigkeitsverteilung wird von einer Düsenstrahlverteilung [Hab94] gut beschrieben. Sie hat die Form:

$$N(v) = N_0 \cdot v^3 \cdot \exp\left[-\frac{m \cdot (v - u)^2}{2 k T}\right]. \quad (4.1)$$

Dabei steht N für die Teilchenzahl, v ist die Geschwindigkeit der Teilchen, u die Flußgeschwindigkeit des Düsenstrahls, k die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und N_0 die Normierung. Eine gute Anpassung der experimentellen Verteilung konnte gefunden werden, wenn man für die Temperatur des C_{60} im Strahl die Ofentemperatur von 500 °C einsetzt und eine Flußgeschwindigkeit von $u = 25\text{ ms}^{-1}$ annimmt (siehe Abb. 4.2).

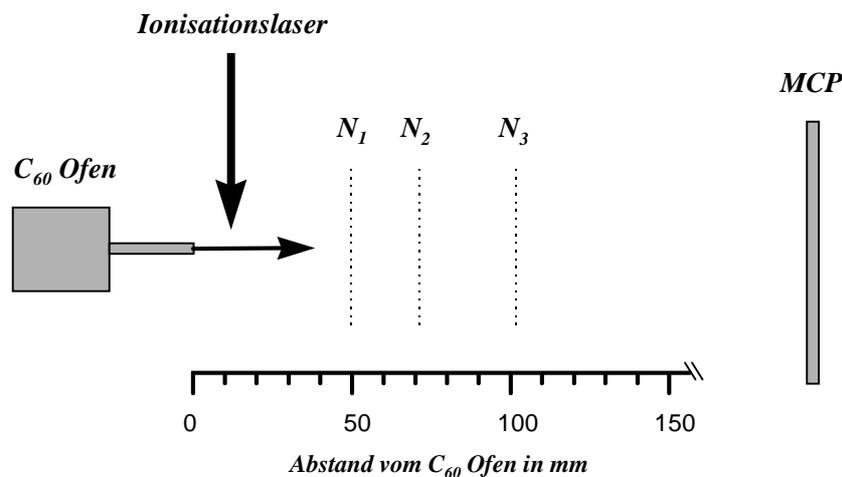


Abb. 4.1: Zur Messung der Geschwindigkeitsverteilung des C_{60} wurde das aus dem Ofen tretende C_{60} mit einem Excimerlaser ionisiert. Die Ionen treten zwischen die Netze N_1 und N_2 eines linearen Flugzeitmassenspektrometers und werden dort gepulst abgezogen. Die Abstände der Netze N_1 , N_2 und N_3 von der Ausgangsöffnung des C_{60} -Ofens sind maßstäblich gezeichnet, der Abstand des MCPs und die Dimensionen des Ofens und der Netze sind dagegen nicht maßstäblich.

Die Geschwindigkeitsverteilung von C_{60} , das aus Öfen mit unterschiedlichen Düsenkanälen trat, ist bereits von [Gab93] untersucht worden. Für Düsenkanäle wie dem hier verwendeten mit $1,5\text{ mm}$ Innendurchmesser und 13 mm Länge wurde ebenfalls eine deutlich von der Maxwell-Boltzmann-Verteilung abweichende Verteilung gefunden. Die Abweichung der experimentellen Verteilung bei sehr kleinen Geschwindigkeiten zu geringeren Intensitäten hin ist von [Gab93] auch beobachtet worden. Ursache für dieses Verhalten könnte eine unterschiedliche Winkelverteilung sein, so daß das effektive Ionisationsvolumen kleiner wird.

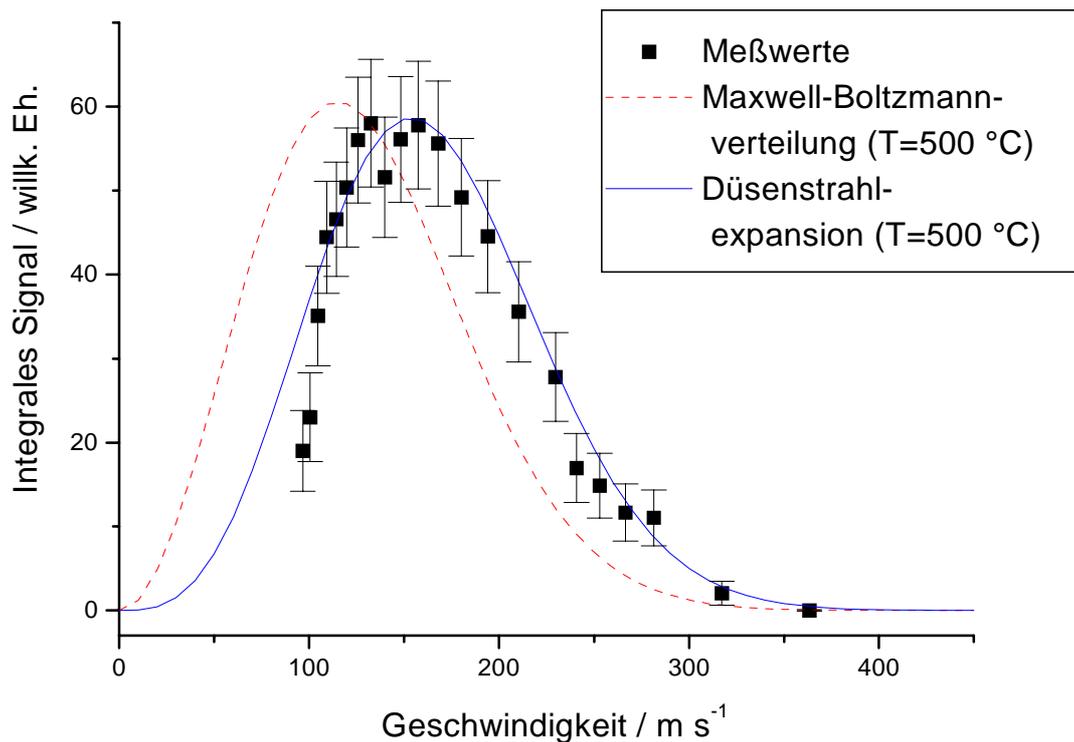


Abb. 4.2: Gemessene Geschwindigkeitsverteilung des C_{60} -Strahls. Die Verteilung weicht von der thermischen Maxwell-Boltzmann-Verteilung ab und wird gut durch eine Düsenstrahl-expansionsverteilung beschrieben.

Aus den mittleren Geschwindigkeiten ergibt sich die Lage des relativen Geschwindigkeitsvektors. Aufgrund der sehr viel kleineren Masse ist das Natrium, das unter ähnlichen Bedingungen ins Vakuum expandiert wie das C_{60} , sehr viel schneller. Die Lage des relativen Geschwindigkeitsvektors, die Abb. 4.3 entnommen werden kann, weicht also nur um 7° von der Richtung des Natriumstrahls ab. Auch der Betrag der relativen Geschwindigkeit kann in guter Näherung der mittleren Geschwindigkeit des Natriums gleichgesetzt werden.

Da die Photodiode zur Messung der Fluoreszenz auch unter einem Winkel von 7° gegen den Natriumstrahl angebracht wurde (vgl. Abb. 2.9), fällt der relative Geschwindigkeitsvektor in der hier vorliegenden Geometrie in die Detektionsebene des Fluoreszenzlichtes.

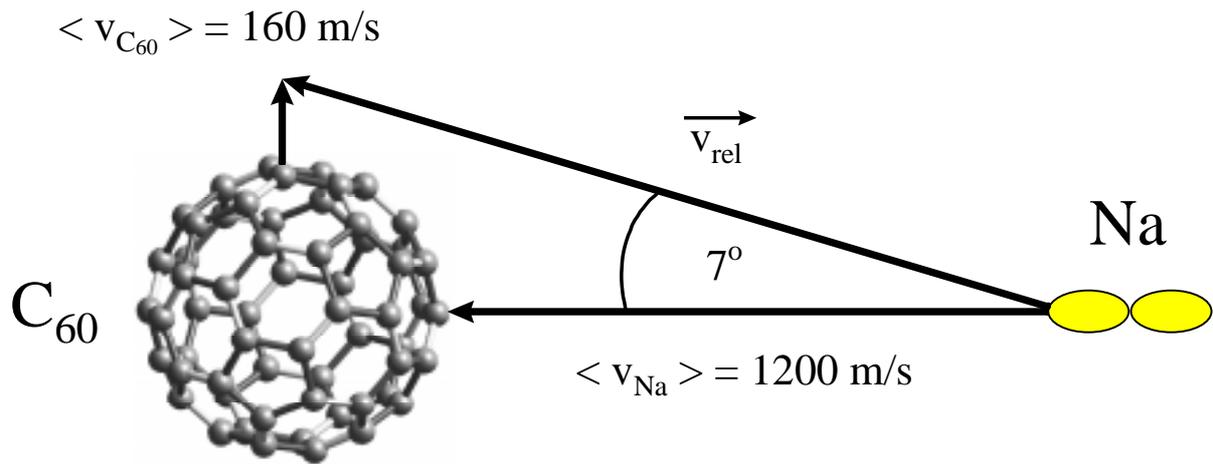


Abb. 4.3: Der relative Geschwindigkeitsvektor v_{rel} fällt aufgrund der kleinen Geschwindigkeit des C_{60} nahezu mit der Richtung des Natriumstrahls zusammen. Der Winkel beträgt 7° .

4.1 Nachweis des Ladungstransfers

Nur wenn das Natrium mit Hilfe des Zweimodenlasers angeregt wurde, konnte Ladungstransfer beobachtet werden. In Abb. 4.4 sieht man mit dem Quadrupol aufgenommene Massenspektren von negativen Ionen. Die gestrichelte Kurve stellt dabei C_{60}^- -Anionen dar, die durch Elektronenanlagerung erzeugt wurden. Dazu wurde der sich vor dem Quadrupol befindliche Ionisator, der durch Elektronenstoßionisation in der Regel positive Ionen erzeugt, bei einer geringen Elektronenenergie betrieben. Der optimale Einfangsquerschnitt von Elektronen liegt für C_{60} bei einer Energie von ca. 7 eV [JIL94]. Diese Elektronenenergie wurde zur Erzeugung des C_{60}^- verwendet. Deutlich sieht man die typische Isotopenstruktur des C_{60} . Bei einem natürlichen ^{13}C -Gehalt von 1,1% beträgt das Verhältnis von $^{12}\text{C}_{59}^{13}\text{C}_1$ zu $^{12}\text{C}_{60}$ 67%, das von $^{12}\text{C}_{58}^{13}\text{C}_2$ zu $^{12}\text{C}_{60}$ 22% und das von $^{12}\text{C}_{57}^{13}\text{C}_3$ zu $^{12}\text{C}_{60}$ 5%, wie sich aus der Binomialverteilung ergibt.

Die durchgezogene Kurve stellt das beobachtete Ladungstransfersignal dar. Die Isotopenstruktur des C_{60} ist klar zu erkennen, allerdings sind die Peaks breiter und schlechter aufgelöst. Dies ist vermutlich auf die unterschiedliche Energie zurückzuführen, mit der die C_{60}^- Ionen in das Quadrupol eintreten. Die näher am Quadrupol entstehenden Ionen nehmen in dem konstanten elektrischen Feld weniger Energie auf als die näher am C_{60} -Ofen entstehenden Ionen. Bei einem Fokus des anregenden Lasers von 1 mm und einem Feld von 0,14 kV/cm ergibt sich demnach eine maximale Energiedifferenz von 14 eV.

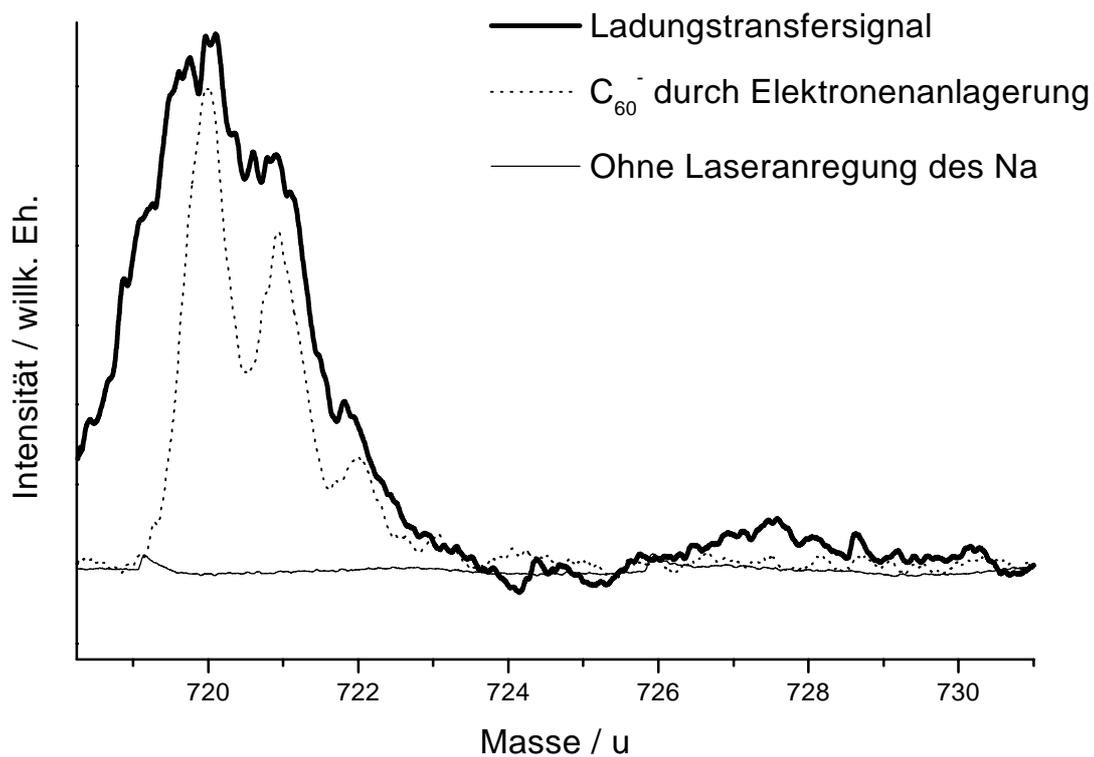


Abb. 4.4: Gezeigt wird die beobachtete C_{60}^- -Intensität der Ladungstransferreaktion $C_{60} + Na(3p) \rightarrow C_{60}^- + Na^+$ im Vergleich zu einem Elektronenanlagerungsspektrum. Da die Signalintensität beim Ladungstransfer mehr als zwei Größenordnungen kleiner ist, wurde das Elektronenanlagerungsspektrum entsprechend skaliert.

Die Reaktion $C_{60} + Na(3s) \rightarrow C_{60}^- + Na^+$ findet nicht statt (dünn gezeichnete Kurve „ohne Laseranregung des Na“). Die Statistik ist in diesem Fall etwa eine Größenordnung kleiner als für den Ladungstransfer, die Skalierung dieselbe.

Wird das Natrium nicht angeregt, so ist kein Ladungstransfer zu beobachten. Dies zeigt die dritte Kurve in Abb. 4.4. In diesem Fall wurde nur der Laser ausgeblendet. Beobachtet man das C_{60}^- -Signal auf dem Oszilloskop, so sieht man, daß das C_{60}^- -Signal sofort verschwindet, sobald man den Laser ausblendet. Ein entsprechendes Bild ergibt sich, wenn der Natriumstrahl durch eine von außen verschiebbare Blende daran gehindert wird, in den Wechselwirkungsbereich zu gelangen.

Es bleibt festzuhalten, daß das Ladungstransfersignal so gut wie untergrundfrei aufgenommen werden kann.

Zum Wirkungsquerschnitt der Ladungstransferreaktion kann aus dem Experiment keine quantitative Aussage gemacht werden. Folgende Beobachtung weist jedoch darauf hin, daß die Reaktion sehr effizient zu sein scheint. Auf dem Plexiglasflansch bildete sich nach einigen Stunden Experimentierbetrieb eine Ablagerung von Natrium. Aus deren Form konnte direkt auf die Größe des Targets im Wechselwirkungsbereich geschlossen werden. Diese betrug demzufolge 5 mm in der Breite und 2 mm in der Höhe. Überraschend war, daß in der Ablagerung des Natriums ein den laserangeregten Natriumatomen entsprechender senkrechter Streifen fehlte, wenn die Ladungstransferreaktion stattfand. Aufgrund des elektrischen Feldes konnten sich nur Natriumatome, die nicht an der Reaktion teilnahmen und somit neutral blieben, an der Plexiglasscheibe niederschlagen. Aus der Breite des Streifens, in dem keine Natriumablagerung stattfand, konnte auf die Fokussierung des Laserstrahls im Target geschlossen werden. Diese betrug demzufolge 1 mm.

Um die Beobachtung zu erhärten, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Das Natrium wurde angeregt, aber der C₆₀-Ofen nicht geheizt. In diesem Fall bildete sich eine geschlossene Ablagerung von Natrium. Die Schlußfolgerung ist also, daß bei der Ladungstransferreaktion die meisten angeregten Natriumatome reagieren. Dies stellt keinen Widerspruch zu der Aussage dar, daß nur etwa 30-40% der Natriumatome im Strahl angeregt werden, weil diese Zahl nur die zu einem bestimmten Zeitpunkt angeregten Atome beschreibt. Wie zuvor bereits erwähnt, durchläuft ein Natriumatom abhängig von seiner Geschwindigkeit etwa 50 bis 100 Pumpzyklen, so daß die integrale Reaktionswahrscheinlichkeit viel größer als 30% sein kann. Sie hängt von den Dichten im Strahl und der daraus resultierenden Stoßwahrscheinlichkeit sowie von dem Wirkungsquerschnitt der Reaktion ab.

4.2 Die Ladungstransferreaktion $C_{70} + Na(3p) \rightarrow C_{70}^- + Na^+$

Die Elektronenaffinität von C₇₀ ist annähernd so groß wie die von C₆₀. Sie beträgt 2,72 eV [BSB93], für C₆₀ 2,65 eV. Es wäre also zumindest energetisch zu erwarten, daß die entsprechende Ladungstransferreaktion zu beobachten sein sollte:



Das für das Experiment eingesetzte Gemisch von C₆₀ und C₇₀ enthält etwa 10% C₇₀. Es ist ohne Probleme gelungen, unter gleichen Bedingungen ein Elektronenanlagerungsspektrum von C₇₀-Anionen zu beobachten. Ein Ladungstransfersignal konnte jedoch nicht beobachtet werden. Der Dampfdruck von C₇₀ ist bei der im Experiment verwendeten Ofentemperatur von

500 °C etwa halb so groß wie der von C_{60} [AOB92]. Es ist deshalb davon auszugehen, daß in dem Fullerenstrahl C_{70} etwa 5% ausmacht. Aus dem Vergleich der mit dem Quadrupol beobachteten Ionenintensitäten der Elektronenanlagerungsspektren und der beobachteten Intensität des C_{60}^- Ladungstransfersignals läßt sich abschätzen, daß der Wirkungsquerschnitt für die C_{70}^- Ladungstransferreaktion mindestens eine Größenordnung kleiner sein muß als für C_{60}^- . Bei der Vergleichsmessung wurde das Ladungstransfersignal für C_{60}^- und C_{70}^- zur gleichen Zeit in einem Spektrum aufgenommen, so daß gewährleistet war, daß identische Bedingungen vorlagen. Eine genauere Untersuchung steht jedoch noch aus.

Berechnungen der Elektronenstruktur haben ergeben, daß das LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) in C_{60} dreifach entartet ist, während das LUMO in C_{70} nur einfach entartet ist [DDE96]. Es ist daher zu vermuten, daß eine geringere Zustandsdichte im LUMO des C_{70} Ursache für das beobachtete Verhalten sein könnte. Auch in anderen Experimenten wurde ein unterschiedliches Verhalten von C_{60}^- und C_{70}^- Anionen festgestellt. Während es leicht ist, C_{60}^- Anionen in Lösung darzustellen, ist dies bei C_{70}^- wesentlich schwerer [AKW91], [DKF91], [XPE92], [HCC90]. Die Polymerisation von C_{60} wird dadurch erklärt, daß sich zunächst C_{60}^- Anionen bilden [StF97]. Die Polymerisation von C_{70} findet in wesentlich geringerem Maße statt als die Polymerisation von C_{60} [RZW93], [RMW94]. Auch Verbindungen mit Alkalimetallen zeigen unterschiedliche Eigenschaften. Für die Verbindung K_3C_{60} ist Supraleitung beobachtet worden [HRH91], [HHR92], ebenso für viele andere M_3C_{60} -Verbindungen, bei denen M für (auch unterschiedliche) Alkaliatome steht [TKF93], [THE92], [THE93]. K_3C_{70} und M_3C_{70} bildet sich sehr viel schwerer, Supraleitung konnte nicht beobachtet werden [DDE96].

4.3 Alignmenteffekte

Da in dem durchgeführten Experiment alle entstehenden C_{60}^- Anionen durch das elektrische Feld in der Wechselwirkungszone abgezogen werden, wird keine Analyse des Geschwindigkeitsvektors \mathbf{v}'_{rel} durchgeführt. Es handelt sich also um ein Experiment mit zylindrischer Symmetrie, in dem nur integrale Alignmenteffekte untersucht werden können. Eine Orientierung der Natriumatome kann keinen Einfluß auf die beobachtete Signalintensität haben, da in einem Experiment mit zylindrischer Symmetrie alle Azimuthwinkel gleich repräsentiert werden. Der Effekt positiver oder negativer Helizität des anregenden Laserlichts wird damit ausgelöscht.

Es wird demzufolge linear polarisiertes Laserlicht des Zweimodenlasers eingesetzt, mit dem ein Alignment eingestellt werden kann. Um die Abhängigkeit des Ladungstransfers von dem präparierten Alignment zu untersuchen, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Die Polarisationsrichtung des Lasers wurde mit Hilfe eines Polarisationsdrehers kontinuierlich gedreht. Dazu diente ein Schrittmotor, der computergesteuert betrieben wurde. Die Drehgeschwindigkeit betrug $24^\circ/\text{s}$. Das Quadrupolmassenspektrometer wurde im Betriebsmodus „Einzelionen“ eingesetzt, so daß nur Ionen mit einem Masse-Ladungs-Verhältnis von $m/q = 720$ u das Quadrupol passieren konnten und nachgewiesen wurden. Das Fluoreszenzlicht des Natriums wurde simultan mit dem Ionensignal von dem Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Als Triggersignal dienten TTL-Pulse, die von dem Computer generiert wurden, der die Drehung des Polarisationsdrehers steuerte. So konnte die Polarisationswinkelabhängigkeit des Ladungstransfersignals direkt aufgenommen werden.

Wie in der theoretischen Einführung bereits erläutert, ist es Voraussetzung, um das Alignment des Ladungstransfers zu bestimmen, das optisch präparierte Alignment der Natriumatome zu messen. Die verwendete Konfiguration, bei der das gesamte Fluoreszenzlicht des Natriums von der Photodiode nachgewiesen wird, entspricht der Nachweisgeometrie c) in [FiH82] mit einem Winkel $\vartheta = 90^\circ$, wie bereits ausgeführt wurde.

Abb. 4.5 zeigt die Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals vom Polarisationswinkel β , bezogen auf die Detektionsebene des Fluoreszenzlichts. Das über 10.000 Kanäle aufgenommene gemittelte Signal wurde in der Analyse auf je 10° breite Kanäle aufintegriert. Wie in der theoretischen Einleitung ausgeführt wurde, ist es praktisch, die Werte auf die Intensität bei 45° zu normieren. Den so normierten Datenpunkten wurde eine Kurve der Form $1 + P_L \cos(2\beta)$ angefügt (vgl. Formel (3.16) und (3.17) des vorangegangenen Kapitels). Aus der Fluoreszenzabhängigkeit läßt sich der Grad der linearen Polarisation P_L bestimmen, der als

$$P_L = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (4.3)$$

definiert war (Formel (3.15) in der theoretischen Einleitung).

Es ergibt sich ein Wert von $P_L = -0,13 \pm 0,01$. Mit diesem Wert läßt sich für die gegebene Geometrie mit $\vartheta = 90^\circ$ nach Formel (3.22) sofort das optisch präparierte Multipolmoment S_{20} berechnen. Es ergibt sich ein Wert von $S_{20} = -0,33 \pm 0,03$. Der theoretisch maximal erreichbare Wert für stationäre Pumpbedingungen beträgt $S_{20} = -0,67$ [FiH82]. Die deutliche Abweichung zeigt, daß die Depolarisation in dem vorliegenden Experiment größer war als die normale Depolarisation aufgrund der Fein- und Hyperfeinstrukturkopplung. Das elektrische

Feld, das im Wechselwirkungsbereich 0,14 kV/cm betrug, ist nach den im vorigen Kapitel angestellten Berechnungen zu klein, um das optisch präparierte Alignment stark zu beeinflussen. Das Erdmagnetfeld konnte durch die Verwendung der μ -Metallkiste auf 5 mGauß reduziert werden, so daß die Depolarisation aufgrund des magnetischen Feldes vernachlässigbar ist. Vermutlich sind Laserfluktuationen für das beobachtete kleinere S_{20} verantwortlich.

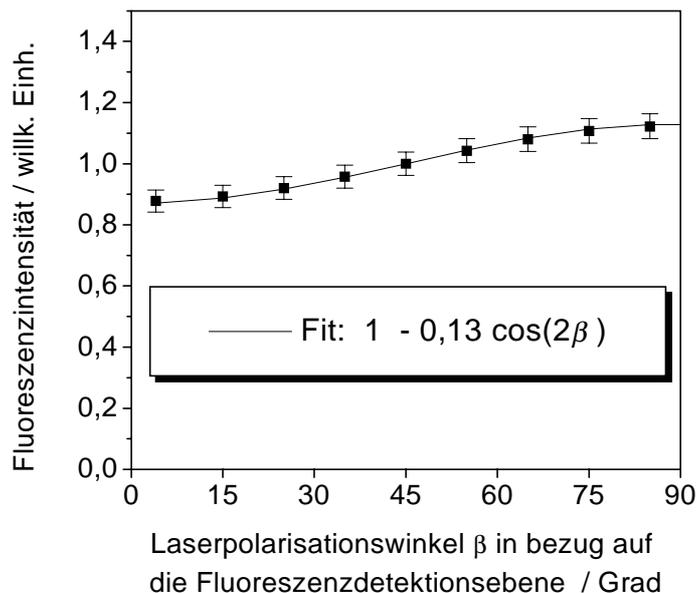


Abb. 4.5: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität der angeregten Na(3p)-Atome vom Laserpolarisationswinkel β in bezug auf die Fluoreszenzdetektionsebene. Die durchgezogene Linie ist ein Fit an die Datenpunkte.

Die Abhängigkeit des simultan aufgenommenen Ionensignals von der Polarisationsrichtung in bezug auf den relativen Geschwindigkeitsvektor, der in diesem Experiment mit der Detektionsebene des Fluoreszenzlichtes zusammenfällt, weil – wie bereits erwähnt – sowohl der relative Geschwindigkeitsvektor als auch die Photodiode einen Winkel von 7° zum Natriumstrahl einnehmen, ist in Abb. 4.6 zu sehen. Es ist deutlich, daß das Maximum der Ionenintensität genau mit dem Minimum der detektierten Fluoreszenzintensität zusammenfällt. Aus den an die Datenpunkte angefitzten Kurve läßt sich der Asymmetrieparameter des Ionensignals P_{Ion} bestimmen (Formel (3.12) in der theoretischen Einführung). Es ergibt sich $P_{Ion} = 0,17 \pm 0,05$.

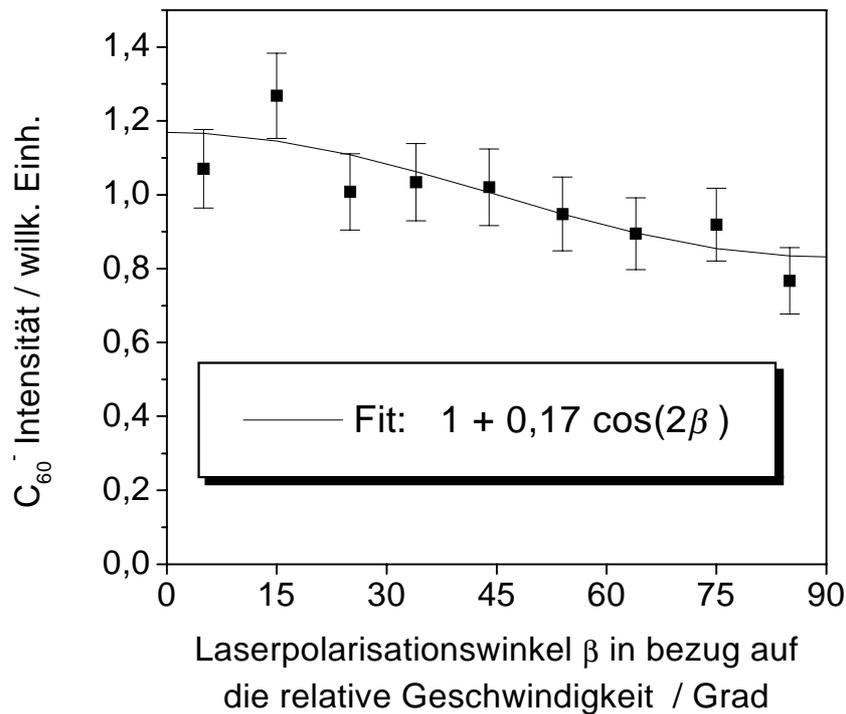


Abb. 4.6: Abhängigkeit des C_{60}^- -Signals in thermischen $C_{60} + Na(3p)$ -Stößen vom Polarisationswinkel β in bezug auf den relativen Geschwindigkeitsvektor. In der speziellen Geometrie dieses Experimentes fällt dieser Polarisationswinkel mit demjenigen in bezug auf die Fluoreszenzdetektionsebene zusammen, so daß β als einheitliche Bezeichnung gewählt wurde. Die durchgezogene Linie ist ein Fit an die Datenpunkte.

Mit dem für das optisch präparierte Multipolmoment S_{20} bestimmten Wert läßt sich damit nach Formel (3.14) der integrale Alignmentparameter $\langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle$ berechnen. Der sich ergebende Wert von $\langle \rho_{\sigma\sigma} \rangle = 0,8 \pm 0,2$ ist überraschend groß und zeugt von einem deutlichen Alignmenteffekt des Ladungstransfers. Unter der Annahme, daß π^+ und π^- Zustände gleich zum Ladungstransfer beitragen, ergibt sich nach Formel (3.11) für das Verhältnis von $\sigma_{\sigma}/\sigma_{\pi}$ ein Wert von acht. Das bedeutet, daß der Ladungstransfer achtmal wahrscheinlicher ist, wenn ein asymptotischer σ -Zustand des Natriumatoms präpariert wird, als wenn ein asymptotischer π -Zustand eingestellt wird.

Bei den im Experiment vorliegenden thermischen Energien wird der Stoßprozeß am besten im adiabatischen oder quasimolekularen Bild beschrieben. Das besagt auch das Massey-Kriterium (vgl. theoretische Einführung). Für viele Ladungstransferreaktionen hat sich ergeben,

daß ein Wechselwirkungsabstand von 7 \AA die beobachteten Maxima im Wirkungsquerschnitt gut beschreibt [Has72]. Im Falle des C_{60} ist davon auszugehen, daß zu diesem Wechselwirkungsabstand der Radius des C_{60} , der etwa $3,5 \text{ \AA}$ beträgt, hinzuaddiert werden muß. Der Wechselwirkungsabstand kann also mit $10,5 \text{ \AA}$ abgeschätzt werden. Setzt man für die Energiedifferenz ΔE die Differenz des Ionisierungspotentials des Na(3p) und der Elektronenaffinität des C_{60} , also $\Delta E = 0,35 \text{ eV}$, so ergibt sich für die elektronische Übergangszeit des Ladungstransfers $\hbar/\Delta E$ ein Wert von $1 \cdot 10^{-14} \text{ s}$. Setzt man für die Geschwindigkeit v den Wert von 1200 ms^{-1} ein, den die mittlere relative Geschwindigkeit besitzt, so ergibt sich für die Wechselwirkungszeit a/v der Wert $9 \cdot 10^{-13} \text{ s}$. Die Wechselwirkungszeit ist also groß im Vergleich zu der Zeit für den Ladungstransfer. Unter diesen Umständen kann man adiabatisches Verhalten erwarten.

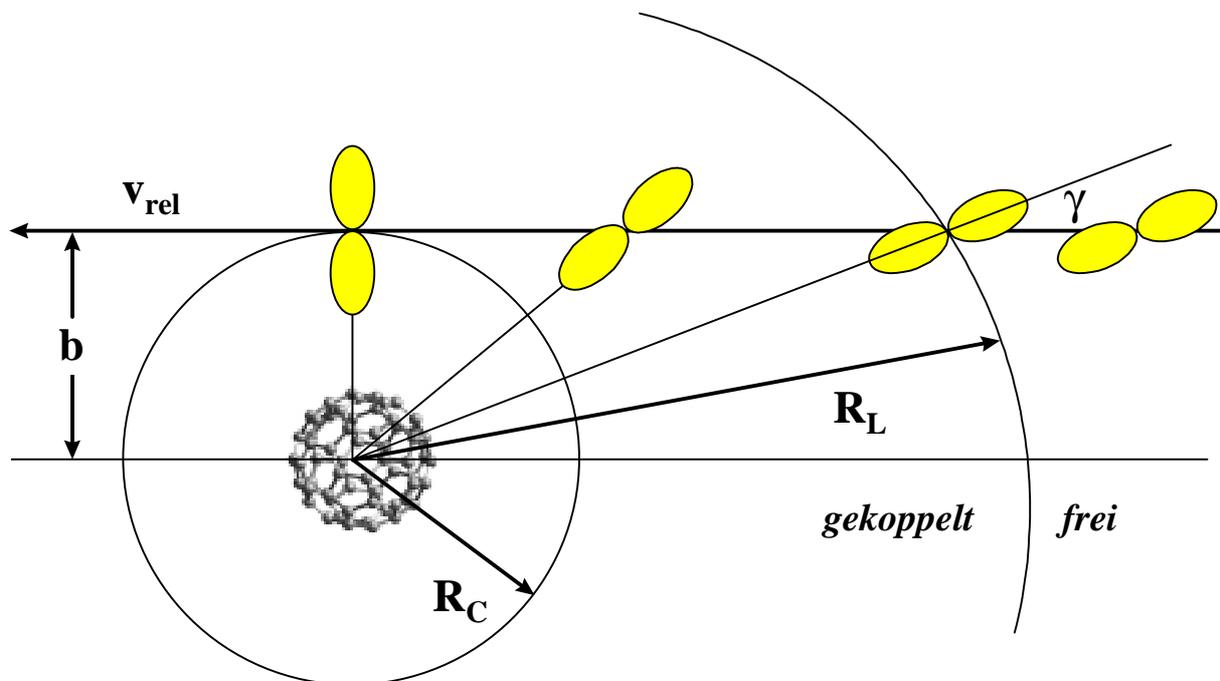


Abb. 4.7: Ein asymptotisch präparierter σ -Zustand koppelt bei einem Abstand R_L an die internukleare Achse („gekoppelt“). Bei der weiteren Annäherung bleibt der Charakter des Zustandes bezüglich der internuklearen Achse erhalten („orbital following“). Der Ladungstransfer findet ungefähr bei Erreichen des kleinsten Abstandes R_C statt.

Wie in der theoretischen Einführung bereits erläutert, ist in der adiabatischen Näherung zu erwarten, daß das Modell des „orbital following“ ein intuitives Bild dessen vermitteln kann, wie der Ladungstransfer vonstatten geht. In Abb. 4.7 ist zu sehen, wie sich ein Natriumatom in diesem Bild verhält, wenn es sich einem Fullerene nähert. Für einen Stoßparameter $b > 0$ ist

hier ein asymptotisch präparierter σ -Zustand zu sehen, der sich von rechts dem C_{60} annähert. Wie bereits erläutert wurde, bewirkt das „orbital following“, daß die Ladungswolke während des Stosses ihren Charakter bezüglich der internuklearen Achse nicht verändert. Im räumlich festen Bezugssystem dreht sich also die Ladungswolke. Diese Drehung findet vornehmlich auf kleinen Distanzen statt, in denen die radiale Kopplung wirkt. In großer Entfernung bleibt die Ladungswolke räumlich fest. Die einfachste Beschreibung dieses Verhaltens bietet die Annahme eines Kopplungsradius R_L . Für Entfernungen größer als R_L bleibt die Ladungswolke räumlich fest, sie ist „frei“, für kleinere Entfernungen der beiden Reaktanden aber ist die Ladungswolke „gekoppelt“ und bleibt bezüglich der internuklearen Achse fest. Für das betrachtete Natriumatom in Abb. 4.7 bedeutet dies, daß der σ -Charakter erhalten bleibt. Das beschriebene Verhalten ist skizziert. Es ist klar, daß dies ein stark vereinfachtes Bild der Wirklichkeit darstellt, das aber zum Verständnis des experimentellen Ergebnisses beiträgt.

Der in Abb. 4.7 bezeichnete Winkel γ ist der sogenannte Alignmentwinkel. Der optimale Alignmentwinkel, bei dem der Ladungstransfer den größten Wirkungsquerschnitt hat, wird von dem Kopplungsradius R_L abhängen.

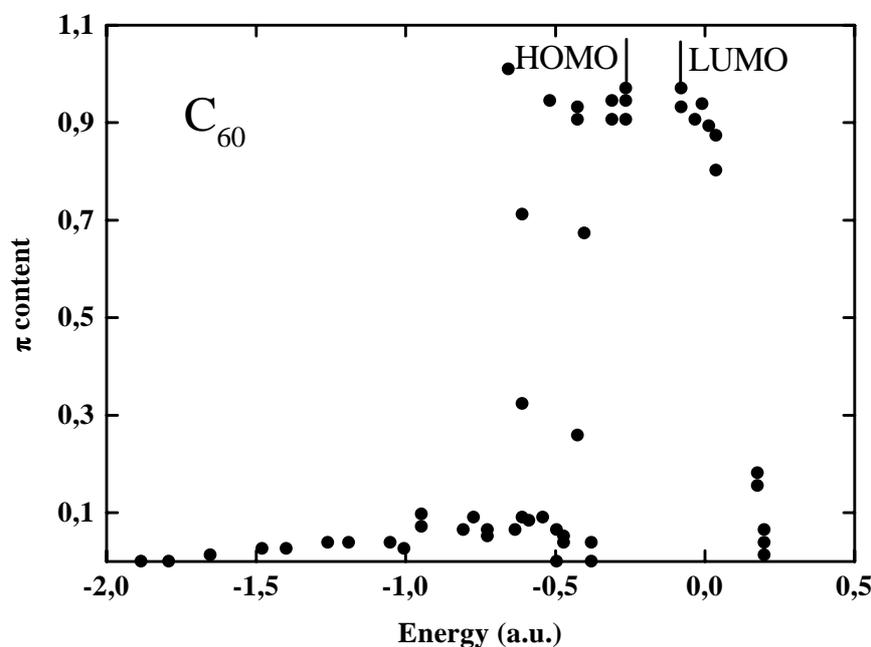


Abb. 4.8: Theoretische Rechnungen [Udv97] zeigen, daß der π -Charakter der Molekülorbitale, die energetisch in dem Bereich der HOMO-LUMO Lücke liegen, sehr groß ist. Die Abbildung ist [Udv97] entnommen.

Der Ladungstransfer wird in das tiefste unbesetzte Molekülorbital des C_{60} stattfinden, das als LUMO bezeichnet wird (LUMO = *lowest unoccupied molecular orbital*). Hückelrechnungen zeigen, daß das LUMO dreifach entartet ist und t_{1u} Symmetrie hat. Es ist nicht offensichtlich, wie groß der π -Charakter, den die untersuchte Ladungstransferreaktion probt, theoretisch ist, denn C_{60} ist kein planares Molekül. Daher können die Molekülorbitale des C_{60} nicht als σ oder π Orbitale klassifiziert werden. In guter Näherung kann man jedoch dem Graphit ähnliche sp^2 -hybridisierte Orbitale konstruieren. Jedes C-Atom in C_{60} hat drei solcher graphitähnlichen Bindungen in der (gekrümmten) Ebene, die π -Orbitale, die das jeweils vierte Valenzelektron aufnehmen, stehen senkrecht zu dieser Ebene. Dies deutet auf einen starken π -Charakter dieser Orbitale hin.

Ein starker π -Charakter der Molekülorbitale, die energetisch im Bereich der HOMO-LUMO Lücke liegen, wurde auch in Rechnungen von Udvardi gefunden [Udv97]. HOMO (*highest occupied molecular orbital*) steht dabei für das höchste besetzte Molekülorbital. Die Ergebnisse der semiempirischen CNDO/S Rechnungen für C_{60} sind in Abb. 4.8 dargestellt.

Wie zuvor bereits festgestellt, zeigt das experimentelle Ergebnis, daß der Ladungstransfer etwa achtmal wahrscheinlicher ist für einen asymptotisch präparierten σ -Zustand im Vergleich mit einem π -Zustand. Aus der vorangegangenen Diskussion wurde klar, daß ein asymptotisch präparierter σ -Zustand seinen Charakter beibehält. Die nächste Annäherung an das C_{60} erfolgt bei einem Abstand R_C (siehe Abb. 4.7). Etwa hier wird der Ladungstransfer stattfinden. Für den Abstand R_C sieht man in Abb. 4.7 sofort, daß der betrachtete asymptotisch präparierte σ -Zustand somit den besten Überlapp mit einem LUMO des C_{60} hat, das einen starken π -Charakter besitzt. Die vorgestellten Überlegungen und Berechnungen sprechen für einen solchen π -Charakter des LUMO, so daß das experimentelle Ergebnis verständlich wird.

Es bleibt festzuhalten, daß der beobachtete Effekt außergewöhnlich groß ist für solch ein komplexes Stoßsystem.

