

II. Massenspektrometrische Untersuchungen

5 Massenspektrometrische Analyse der Kohlenstoffcluster

In diesem Kapitel werden zunächst einige typische Kohlenstoffclusterspektren vorgestellt, an denen die sogenannten magischen Zahlen erläutert werden. Der Einfluß der unterschiedlichen Quellparameter wird an beispielhaften Spektren aufgezeigt. Es wird auf Besonderheiten der Quelle eingegangen werden. Aus den massenspektrometrischen Untersuchungen lassen sich bereits einige Schlüsse auf die Struktur der unterschiedlichen Kohlenstoffcluster ziehen, etwa aus den Untersuchungen mit reaktiven Trägergasen.

Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden in der Regel mit einem modifizierten experimentellen Aufbau vorgenommen. Dabei wurde ein MSP- oder MCP-Detektor direkt in den Strahlengang gebracht. Dies gilt insbesondere für die Untersuchungen mit reaktiven Gasen. Bei den reinen Kohlenstoffclustern wird auch ein Spektrum gezeigt, das mit dem 90°-Ablenker in der zuvor besprochenen Konfiguration aufgezeichnet wurde. Es bestehen keine grundsätzlichen Unterschiede in den Spektren, die mit oder ohne 90°-Ablenker erhalten werden. Die Signalintensität ist größer, wenn der Detektor direkt in den Strahlengang gebracht wird. Außerdem gibt es eine Massendiskriminierung beim Nachweis unter 90° in Abhängigkeit des Potentials am 90°-Ablenker.

Alle Spektren wurden mit dem Speicheroszilloskop aufgenommen. Jedes Spektrum wurde über 500 Laserschüsse gemittelt (soweit nicht anders angegeben). Die hier gezeigten Spektren wurden *nicht* auf die Nachweiseffizienz korrigiert.

Es hat sich in den Untersuchungen gezeigt, daß einige der Quellparameter nicht besonders kritisch sind. Die Verwendung eines verlängerten Expansionskanals hat etwa keinen deutlichen Unterschied gebracht. Es wurde deshalb für alle Messungen auf eine Verlängerung des Expansionskanals verzichtet (drei Spektren, die mit dem 30 mm Expansionskanal aufgenommen wurden, werden jedoch vorgestellt). Auch der Abstand von Skimmer zu Düse war überraschend unkritisch. Es wurde daher für die hier vorgestellten Messungen ein konstanter Abstand von etwa 30 mm gewählt. Ein ganz entscheidender Parameter ist dagegen die Laserfluenz.

Es muß betont werden, daß die entstehende Größenverteilung der Clusterquelle zwar gezielt beeinflußt werden kann, aber unter äußerlich gleichen Bedingungen (soweit man sie bestimmen kann) nach längerer Meßzeit sehr unterschiedliche Clusterverteilungen entstehen können. Dies gilt um so mehr für Clusterverteilungen, die an unterschiedlichen Meßtagen aufgenommen wurden. Die genaue Position des Ablationslasers auf dem Graphitstab ist ein Parameter, der sehr wichtig ist, aber nicht zu quantifizieren. Es darf deshalb nicht verwundern, wenn manche Spektren, die unter scheinbar gleichen Bedingungen aufgenommen wurden, dennoch sehr unterschiedlich aussehen.

5.1 Magische Zahlen

Unter magischen Zahlen werden in der Clusterphysik solche Clustergrößen verstanden, die sich durch eine besondere Stabilität gegenüber den benachbarten Clustern auszeichnen. Indikator ist dafür das Hervorstechen des entsprechenden Massenpeaks im Massenspektrum. Es ist hierbei zum einen zu unterscheiden zwischen Clustern, die nur aufgrund ihrer elektronischen Struktur magisch sind, für Kationen also aufgrund eines besonders geringen Ionisationspotentials, und Clustern, deren Ionisationspotential sich nur unwesentlich von dem seiner Nachbarn unterscheidet. Von den letztgenannten Clustern ist anzunehmen, daß sie in der neutralen Clusterverteilung auch magisch sind [HHP86], [KKS97]. Hinweis für ein solches Dominieren gibt der Vergleich der Massenspektren von Anionen und Kationen. Treten die gleichen magischen Zahlen auf, so ist davon auszugehen, daß die entsprechende Clustergröße tatsächlich bevorzugt gebildet wird. Treten unterschiedliche magische Zahlen für Kationen und Anionen auf, so ist dies ein Hinweis auf eine besonders stabile elektronische Konfiguration.

Bei schwach gebundenen Clustern, bei denen van-der-Waals Kräfte für den Zusammenhalt verantwortlich sind, etwa Edelgasclustern [Hab94] oder Clustern aus Fullerenen [MNS93], entstehen die dichtest gepackten Geometrien durch Ikosaeder, die um ein Zentralteilchen herum aufgebaut werden. Der erste Ikosaeder dieser Art wird für 13 Teilchen erreicht, was die besondere Stabilität eines van-der-Waals gebundenen Clusters dieser Größe erklärt [MKL89]. Weitere Schalenabschlüsse finden bei 55, 147, 309, 561 usw. statt [Hab94].

Kohlenstoff ist aufgrund seiner vier Valenzelektronen in der Lage, sehr unterschiedliche Bindungen einzugehen. Kohlenstoff bildet gerne Cluster, es ist eines der Elemente, das nicht als atomares Gas verdampft, sondern vornehmlich in Form von C_3 .

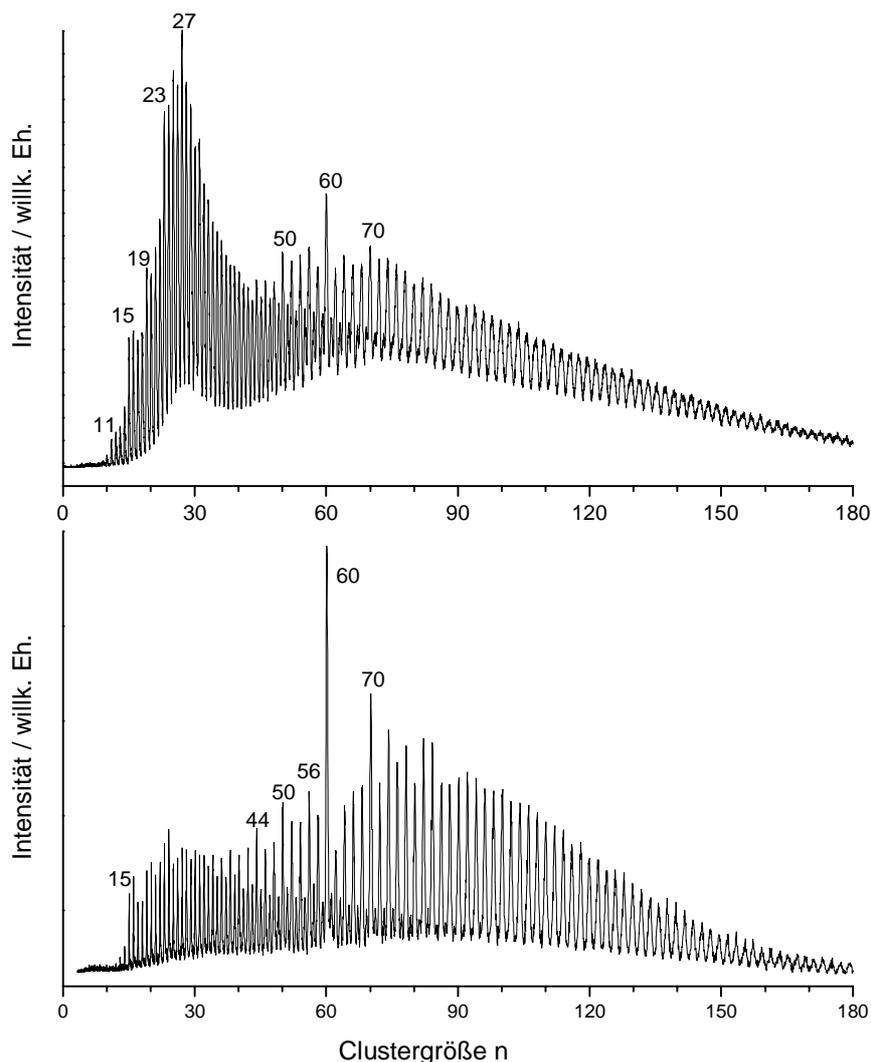


Abb. 5.1: Die Massenspektren von positiv geladenen Kohlenstoffclustern weisen in der Regel eine bimodale Struktur auf. Die beiden gezeigten Spektren wurden mit 1 bar Helium als Trägergas aufgenommen. Die Düsenöffnungszeit war im Fall des unteren Spektrums etwa 10% größer. Die Laserfluenz betrug in beiden Fällen etwa 1 J/cm^2 (532 nm). Deutlich sind die folgenden magischen Zahlen zu erkennen: 11, 15, 19, 23, 27 sowie (deutlicher im unteren Spektrum) 44, 50, 56, 60 und 70. Ungeradzahlige Cluster verschwinden bei höheren Clustergrößen. Das obere Spektrum wurde mit 90° -Ablenker aufgezeichnet, das untere in linearer Konfiguration (siehe Text). Die Verzögerungszeit zwischen Düsenpuls und Laser betrug in beiden Fällen $725 \mu\text{s}$, die Verzögerungszeit zwischen Laser und TOF $315 \mu\text{s}$ (oberes Spektrum) und $255 \mu\text{s}$ (unteres Spektrum). Diese Zeiten sind typisch und werden im folgenden nicht immer angegeben.

Bei der Untersuchung von kationischen Clusterspektren fällt eine bimodale Struktur auf (s. Abb 5.1). Für kleinere Cluster mit $n < 32$ erkennt man eine Viererstruktur, bei den größeren Clustern, insbesondere für $n \geq 44$, verschwinden die ungeradzahigen Cluster zunehmend oder fehlen vollkommen im Spektrum. Das obere Spektrum in Abb 5.1 weist alle typischen Merkmale auf. Das Spektrum beginnt bei C_{10}^+ , die genannte Viererstruktur ist deutlich in dem treppenartigen Ansteigen des Spektrums zu sehen. Die magischen Zahlen 11, 15, 19, 23 und 27 sind als Beginn einer jeweils neuen Treppenstufe zu erkennen. Der abfallenden Intensität zu größeren Clustern hin, die sich für ungeradzahige Cluster weiter fortsetzt, überlagert sich als zweite „Mode“ eine Verteilung geradzahiger Cluster, hier beginnend ab C_{44}^+ , den Fullerenen. Die magischen Zahlen 44, 50, 56, 60 und 70 sind zu erkennen, treten aber in dem unteren Spektrum in Abb 5.1 noch deutlicher zutage. In diesem Spektrum ist die bimodale Verteilung deutlich zu größeren Clustergrößen hin verschoben. C_{60}^+ stellt hier das absolute Maximum dar – von Kroto, Smalley und Curl wurde 1985 die besondere Stabilität durch die Fußballstruktur richtig gedeutet [KHB85]. Daß umgekehrt die jeweils nächstgrößeren Fullerene C_{62} und C_{72} besonders instabil sind, manifestiert sich in dem unteren Spektrum in Abb 5.1 in der deutlich kleineren Intensität von C_{62}^+ und C_{72}^+ [RHR90].

Vergleicht man mit dem Spektrum in Abb. 5.2 von negativen Kohlenstoffclustern, so zeigt sich, daß für die kleinen Clustergrößen andere magische Zahlen auftreten: Für die negativen Cluster sind dies 10, 12, 16, 18, 22 und 28.

Die unterschiedlichen magischen Zahlen deuten nach dem zuvor Gesagten darauf hin, daß eine besondere Stabilität der elektronischen Struktur für das Auftreten der magischen Zahlen im Bereich der kleinen Clustergrößen $n < 32$ verantwortlich ist. Für Clusterkationen bestätigen Messungen der Ionisationspotentiale, daß das Ionisationspotential der Cluster mit 7, 11, 15, 19, 23 und 27 Atomen um 0,5 eV niedriger ist als das der benachbarten Clustergrößen [ZEB91]. Dies erklärt sich darin, daß diese Cluster ringförmige Geometrie haben und nach der Hückelschen Regel genau $4k+2$ Elektronen eine geschlossene Schale bilden (k ist eine natürliche Zahl). Diese magischen Zahlen wurden von vielen Autoren beobachtet, siehe z. B. [WeZ89], [BGF85] und auch in kinetischen Wachstumsmodellen erhalten [BeP86a], [BeP86b], [Cre90].

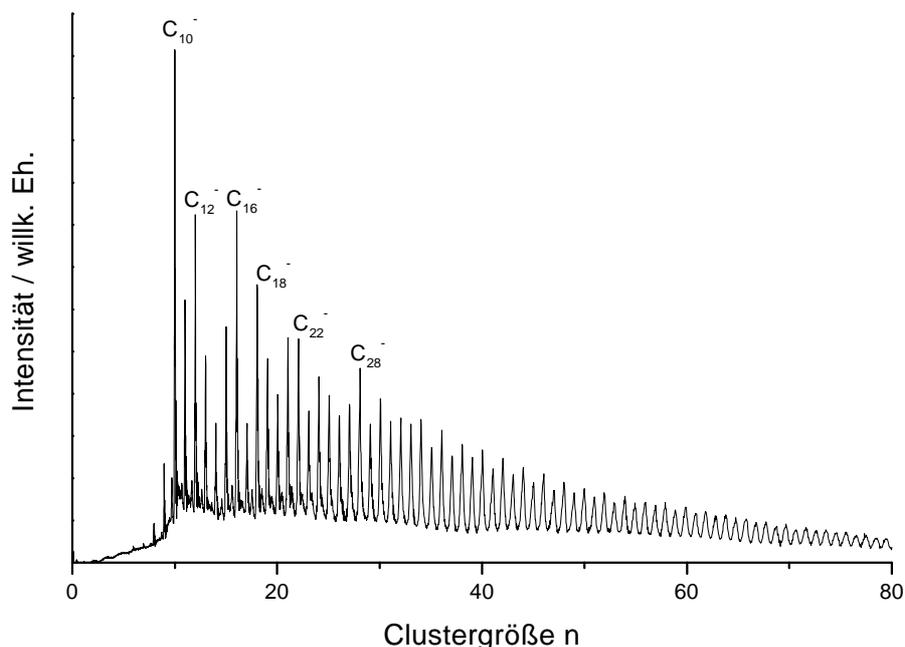


Abb. 5.2: Dieses Spektrum zeigt die für negative Kohlenstoffcluster typischen magischen Zahlen von 10, 12, 16, 22 und 28. Die experimentellen Bedingungen entsprechen ansonsten denen der zuvor gezeigten Spektren in Abb 5.1. Es wurde – wie auch bei allen im folgenden gezeigten Spektren – in linearer Konfiguration gemessen.

Es ist ohne weiteres möglich, auch ausschließlich Fullerene zu produzieren. Bei ansonsten konstanten Quellbedingungen ist es meist ausreichend, die Trägergaskonzentration zu erhöhen oder die Laserfluenz etwas zu erniedrigen und den Ablationspunkt geeignet einzustellen. Das Spektrum in Abb. 5.3 ist ein Musterbeispiel dafür. C_{60}^+ nimmt eine dominante Stellung ein, die Cluster zwischen C_{60}^+ und C_{70}^+ werden kaum gebildet, dafür aber die Cluster ab C_{74}^+ . Das Spektrum beginnt bei C_{30}^+ , ungeradzahlige Cluster kommen praktisch überhaupt nicht vor. Die bereits erwähnten magischen Zahlen 44, 50, 56, 60 und 70 sind deutlich zu sehen, aber auch die größeren Fullerene besonderer Stabilität sind zu erkennen.

Um die magischen Zahlen deutlicher hervorzuheben, wird das Massenspektrum in Anlehnung an [MNS93] auf folgende Weise behandelt: Das Spektrum wird über 500 Kanäle von je 10 ns Länge gemittelt (im relevanten Bereich entspricht dies einem $\Delta n \geq 20$). Anschließend wird das gemittelte Spektrum von dem ursprünglichen Spektrum abgezogen. Auf diese Weise erhält man das in Abb. 5.4 gezeigte Spektrum, in dem die Intensitätsvariationen des Massenspektrums deutlicher zu sehen sind.

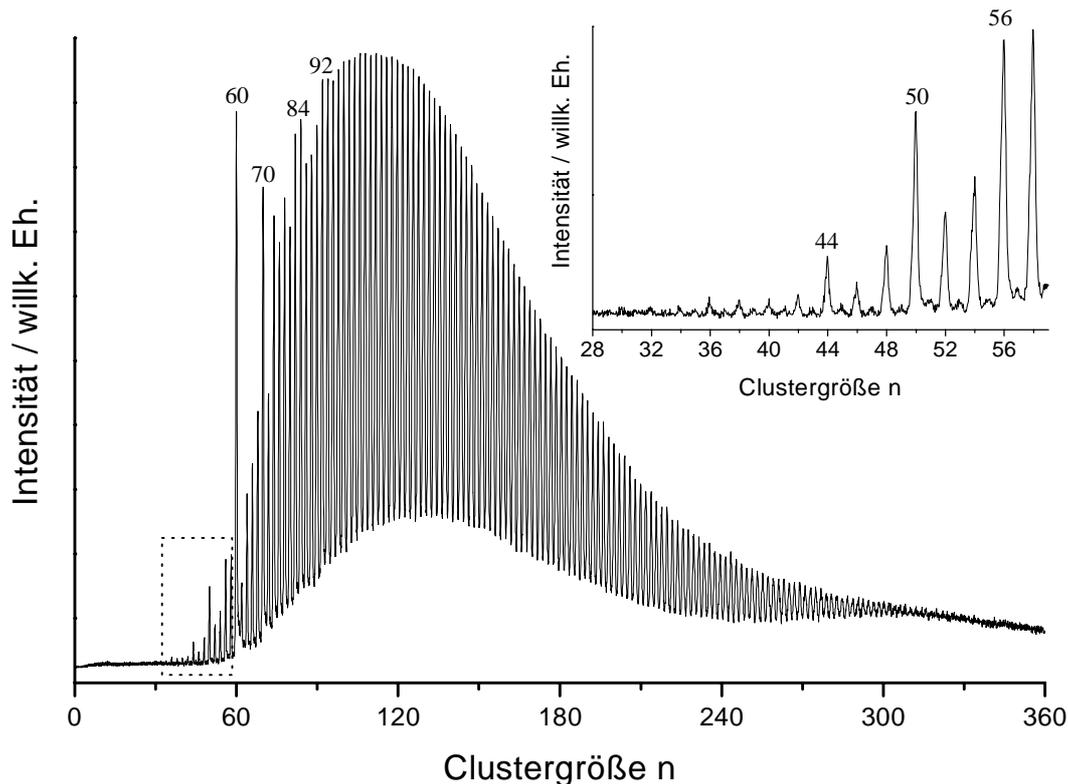


Abb. 5.3: Verringert man die Laserfluenz, so werden bei im übrigen gleichen Bedingungen wie in Abb 5.1 nahezu ausschließlich Fullerene gebildet. Die Laserfluenz betrug für das hier gezeigte Spektrum etwa 300 mJ/cm^2 . Es werden – wie auch im folgenden ohne Ausnahme – positive Cluster betrachtet.

Die beobachteten magischen Zahlen stehen fast ausnahmslos in Einklang mit den von anderen Gruppen beobachteten oder postulierten magischen Zahlen. Für Fullerene wurden die folgenden magischen Zahlen postuliert: 20, 24, 28, 32, 36, 50, 56, 60, 70, 76, 78, 82, 84, 90, 96, 180, 240, 330 sowie weitere, noch größere Fullerene [Fow86], [Kro87], [Det94]. Fullerene kleiner als C_{30} sind experimentell noch nicht nachgewiesen worden [HHK91], [HHG93a], [HHG93b] auch wenn es Massenspektren gibt, die durch Einphotonenionisation neutraler Kohlenstoffcluster erzielt wurden, die als deutlicher Hinweis für das Vorhandensein von Fullerenen ab C_{24} gelten [CRK88], [Kro97] und C_{28}^- bei der Laserdesorption von C_{60} beobachtet wird [MSA96]. Soweit beobachtbar, stimmen die postulierten magischen Zahlen sehr gut mit den experimentell beobachteten überein. Lediglich 44, 74 und 92 werden in dieser Reihe nicht vorausgesagt, experimentell aber beobachtet, vgl. auch [LoP97], [KKS97]. Umgekehrt ist 90 im Experiment ganz klar keine magische Zahl. Experimentell kann man dieselben magischen

Zahlen auch in einem Spektrum in [CUH90] erkennen, wo sie jedoch nicht diskutiert werden. Beim Krätschmer-Huffman-Verfahren werden neben den magischen Zahlen 60 und 70 auch 78 und 84 gefunden [Par91].

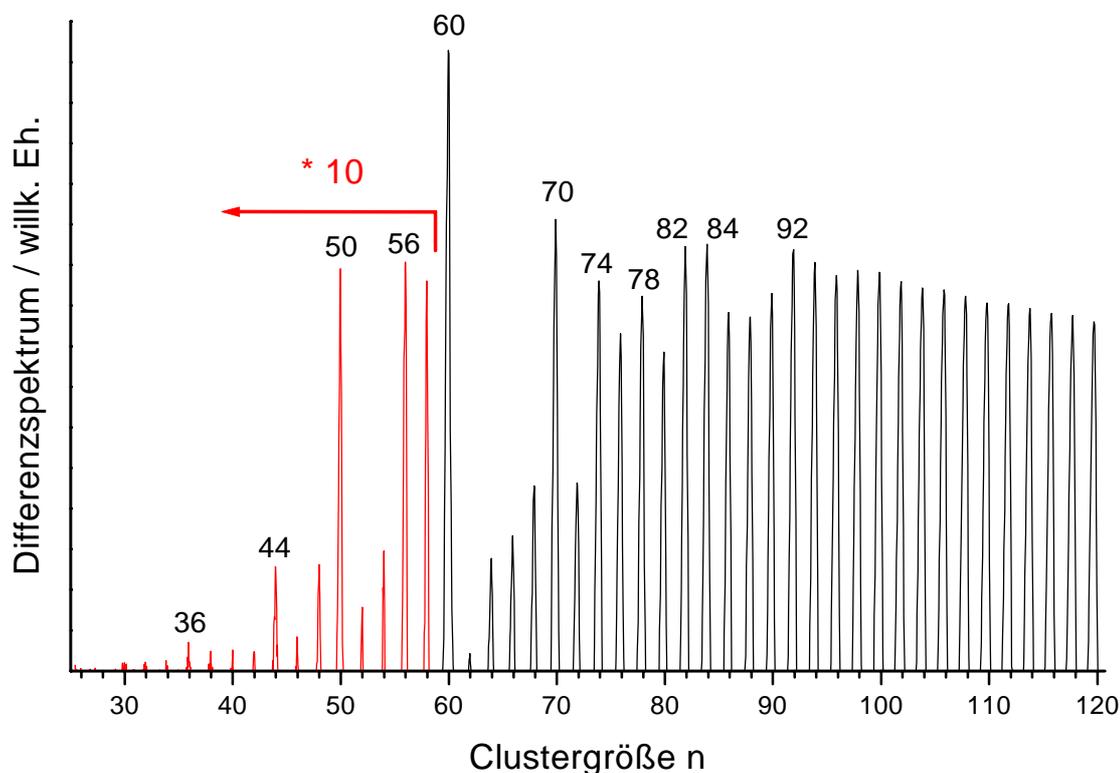


Abb. 5.4: In dem hier gezeigten Differenzspektrum (siehe Text), das aus dem in Abb. 5.3 gezeigten Massenspektrum gewonnen wurde, sind die magischen Zahlen deutlich zu erkennen. Sie sind jeweils bezeichnet. Im Bereich $n > 120$ (vgl. Abb. 5.3) können keine magischen Zahlen erkannt werden. Die hier gezeigten magischen Zahlen treten für die Fullerene in den meisten Massenspektren deutlich auf.

Wie von [BeP86b] zutreffend bemerkt wurde, sind die Bedingungen, unter denen die Kohlenstoffcluster mit $n < 10$ gebildet werden, sehr spezifisch von der Quelle abhängig. So ist es erst nach überraschend langer Zeit gelungen, geeignete Bedingungen für die hier eingesetzte Quelle zu finden. In Abb. 5.5 wird gezeigt, daß im wesentlichen kleine Cluster gebildet werden, wenn ein größerer Heliumgasdruck von 2 bar bei hoher Laserfluenz (1 J/cm^2) eingesetzt wird. Die magischen Zahlen 7, 11 und 15 treten deutlich hervor, auch atomarer Kohlenstoff kann nachgewiesen werden.

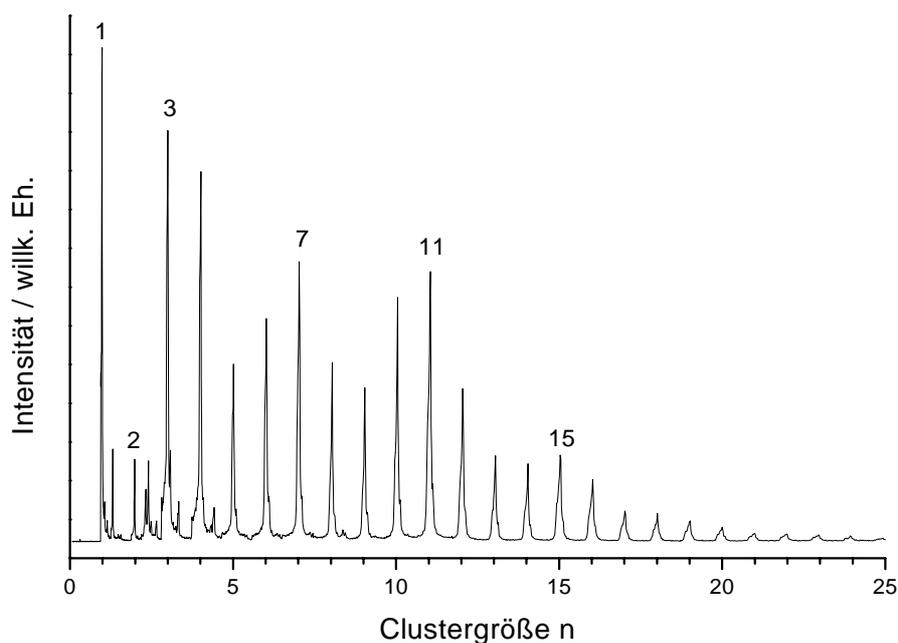


Abb. 5.5: Kleine Kohlenstoffclusterkationen bis hin zu atomarem Kohlenstoff werden für kleinere Verzögerungszeiten zwischen Laserpuls und dem Schalten der Abzugsspannungen am TOF nachgewiesen (hier $175 \mu\text{s}$, sonst typisch um $250\text{-}300 \mu\text{s}$) sowie einem höheren Heliumdruck von 2 bar. Die Laserfluenz betrug 1 J/cm^2 . Die magischen Zahlen 7, 11 und 15 treten deutlich zutage. Im kleinen Massenbereich treten auch Restgasionen auf.

5.2 Korrelationen zwischen Kohlenstoffclustern

Nur wenige Autoren haben erkannt, daß die Spektren von Kohlenstoffclusterkationen nicht nur bimodal, sondern trimodal sind [MKO97]. In Abb. 5.6 wird deutlich, daß neben dem Maximum bei ungefähr $n = 110$ ein weiteres Maximum der Verteilung um $n = 210$ erreicht wird. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß alle hier gezeigten Spektren nicht auf die Nachweiseffizienz korrigiert wurden. Die wahren Werte können also höher liegen. Im Gegensatz zu der hier beobachteten gut aufgelösten „dritte Mode“ taucht bei [MKO97] nur eine „dritte Mode“ bei $n = 300$ auf, in der aber keine einzelnen Massen aufgelöst werden konnten. Die hier zu sehende, massenaufgelöste „dritte Mode“ wurde bislang noch nicht beobachtet.

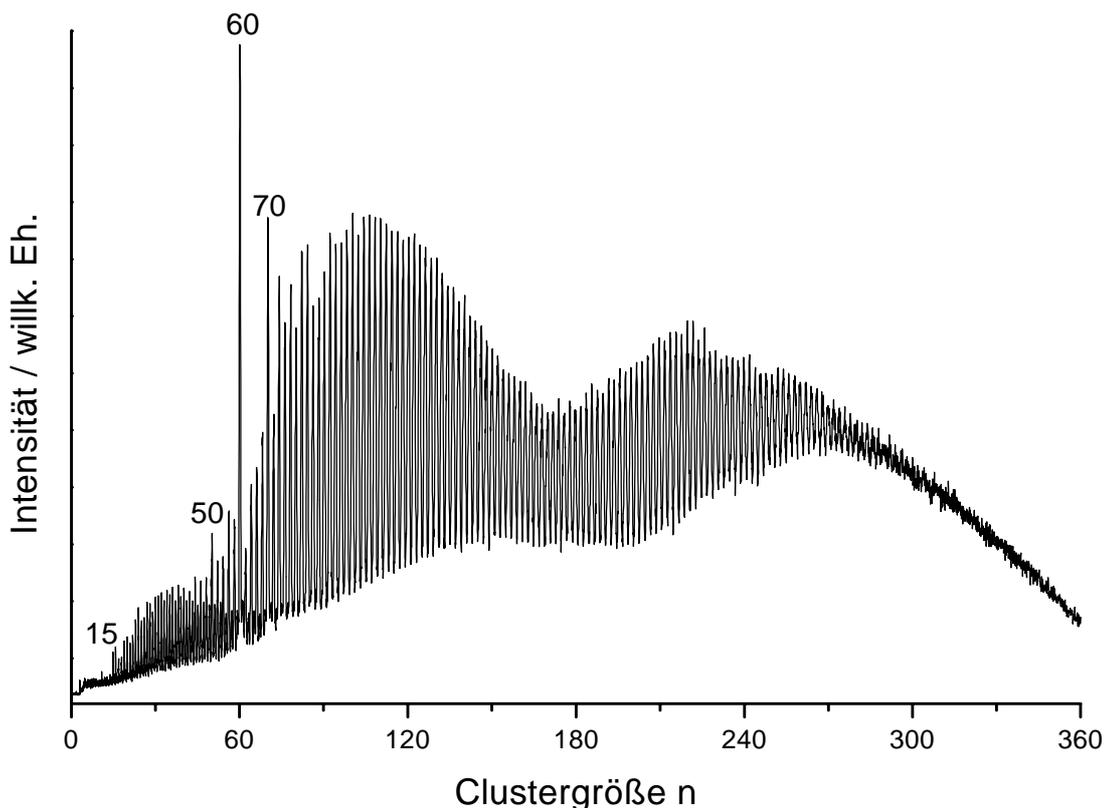


Abb. 5.6: Die Verteilung der positiven Kohlenstoffcluster ist nicht nur bimodal, sondern sogar trimodal. Neben den kleinen Clustern und den Fullerenen mit einem Maximum in der Verteilung um $n = 110$ treten auch noch größere Fullerene auf. Das Maximum dieser „dritte Mode“ liegt etwa bei 210 (es wurde keine Korrektur auf die Nachweiseffizienz durchgeführt, so daß das wahre Maximum wohl noch höher liegt). Das Spektrum wurde bei einem He-Druck von 1 bar und einer Laserfluenz von etwa 500 mJ/cm^2 aufgenommen.

Beobachtet man unter Bedingungen, unter denen etwa Abb. 5.6 aufgenommen wurde, das Ionensignal direkt am Oszilloskop, so sieht man, daß die Clusterverteilung von Laserschuß zu Laserschuß stark schwankt. Zwei völlig unterschiedliche Verteilungen lassen sich beobachten: entweder werden vornehmlich Cluster kleiner als etwa C_{100}^+ gebildet, oder aber vornehmlich Cluster, die größer als C_{100}^+ sind. Um die Korrelationen zwischen dem Auftreten unterschiedlicher Cluster zu bestimmen, werden n Einzelschußspektren aufgenommen. Anschließend wird die sogenannte Kovarianz berechnet, die wie folgt definiert wird [MKO97], [MBR97]. Die Signalintensität zu einer bestimmten Flugzeit t_i für den k -ten Laserschuß sei $I_k(t_i)$. Dann ist die Kovarianz für zwei Flugzeiten t_i und t_j

$$C(t_i, t_j) = \langle I(t_i) \cdot I(t_j) \rangle - \langle I(t_i) \rangle \cdot \langle I(t_j) \rangle$$

$$= \frac{1}{n} \sum_k \{ I_k(t_i) \cdot I_k(t_j) \} - \left\{ \frac{1}{n} \sum_k I_k(t_i) \right\} \cdot \left\{ \frac{1}{n} \sum_k I_k(t_j) \right\}.$$

Die eckigen Klammern stehen für das Mitteln über alle Laserschüsse. Die Spalte $\langle I(t_i) \rangle$ für $i = 1, 2, \dots$ steht also für das gemittelte Spektrum. Die Kovarianz kann positiv, negativ oder null sein. Wenn $I(t_i)$ und $I(t_j)$ positiv korreliert sind, ist die Kovarianz positiv und umgekehrt. Wenn es zwischen beiden keine Korrelation gibt, ist die Kovarianz null.

Wenn eine positive Korrelation zwischen zwei Kohlenstoffclustern vorliegt, bedeutet dies nun, daß der eine Cluster auftritt, wenn auch der andere beobachtet wird. Liegt umgekehrt eine negative Korrelation vor, so konkurrieren die beiden Cluster miteinander. In dem Fall negativer Korrelation ist davon auszugehen, daß die entsprechenden Cluster unterschiedlichen Ursprungs sind.

Es wurden Einzelschußspektren mit dem Speicheroszillogoskop und guter Zeitauflösung (10 ns) aufgenommen ($n = 30$) sowie mit dem Vielkanalzähler bei schlechterer Zeitauflösung (125 ns und $n = 500$). Das gefundene Korrelationsverhalten zwischen Clustern unterschiedlicher Größe unterscheidet sich nicht für die kleine und die größere Statistik. In Abb. 5.7 werden daher die besser zeitaufgelösten Spektren gezeigt. In Abb. 5.7 ist oben zunächst einmal das gemittelte Spektrum zu sehen. Darunter wird die Kovarianz von C_{28}^+ und C_{210}^+ gezeigt. Das Verhalten ist genau komplementär. Wie die Untersuchung der Kovarianz für unterschiedliche Clustergrößen zeigt, sind die gezeigten Kovarianzspektren repräsentativ für die kleineren Cluster einerseits und die größeren andererseits. Es scheint – unter den gegebenen experimentellen Bedingungen – zwei unterschiedliche Familien von Clustern zu geben. Zu der einen gehören die kleinen Cluster sowie auch die Fullerene bis etwa C_{100}^+ . Zu der anderen Familie gehören die sehr großen Fullerene (größer als etwa C_{100}^+). Es soll an dieser Stelle noch einmal betont werden, daß die äußeren experimentellen Bedingungen konstant gehalten wurden.

Die Stabilität der Quelle hängt wesentlich davon ab, daß der Graphitstab von Laserschuß zu Laserschuß gedreht wird. Wird der Graphitstab angehalten und mit dem Laser immer auf dieselbe Stelle geschossen, so nimmt die Signalintensität rasch ab. Werden bei sich drehendem Graphitstab große Cluster gebildet, so verändert sich außerdem die Größenverteilung der Cluster schlagartig, wenn der Graphitstab angehalten wird. Dies ist in Abb. 5.8 zu sehen. Oben in Abb. 5.8 ist zu sehen, daß die Bedingungen so gewählt sind, daß ausschließlich Fullerene größer als C_{50}^+ gebildet werden. Die „dritte Mode“ der trimodalen Verteilung ist hier noch einmal

besonders deutlich zu sehen. Ganz unten in Abb. 5.8 ist der Effekt zu sehen, den ein Anhalten des Graphitstabs bei im übrigen konstanten Bedingungen bewirkt. Die „dritte Mode“ verschwindet vollkommen, es werden nur noch Cluster aus der Familie kleiner als C_{100}^+ gebildet. Die mittlere Clustergröße ist viel kleiner. Außerdem werden jetzt auch ungeradzahlige Cluster gebildet, die vorher nicht auftraten. Wird der Graphitstab wieder gedreht, so erhält man sofort wieder das ursprüngliche Spektrum.

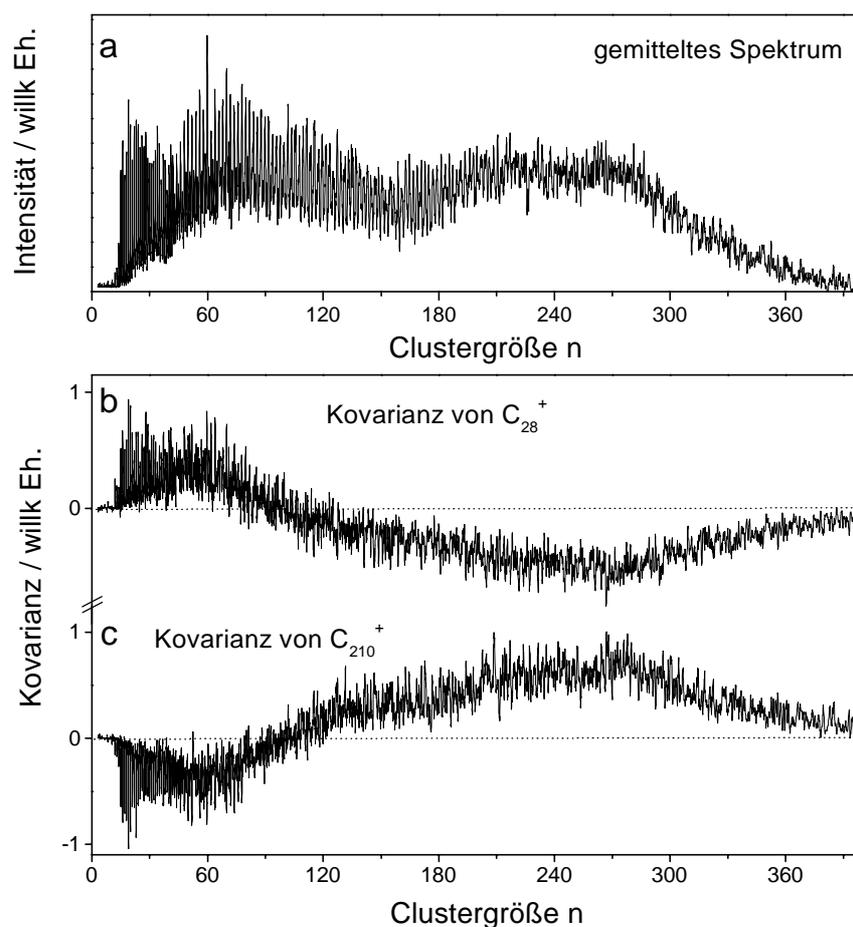


Abb. 5.7: Oben (Bild a) ist das gemittelte Massenspektrum zu sehen, anhand dessen die Korrelationen zwischen unterschiedlichen Clustern untersucht wurden. Der Heliumdruck betrug 1 bar, die Laserfluenz etwa 500 mJ/cm^2 . Unten (b und c) werden stellvertretend die Kovarianzen von C_{28}^+ und C_{210}^+ gezeigt. Aufgrund der Autokovarianz ist im Fall b C_{28}^+ groß, in c C_{210}^+ . Die kleinen Kohlenstoffcluster sind mit kleinen positiv korreliert, mit den großen aber negativ. Für große Cluster gilt das Umgekehrte.

Diese Beobachtung sowie die negative Korrelation der großen Cluster (größer als etwa C_{100}^+) mit den kleinen Clustern legt den Schluß nahe, daß diese Cluster nicht durch die direkte Laserablation des Graphits in der Düsenstrahlexpansionsquelle gebildet werden, sondern aus bereits ablatiertem Material, das von dem sich drehenden Graphitstab mitgeführt wird, aber bereits nach wenigen Laserschüssen verbraucht ist, wenn der Stab angehalten wird [MKO97], [KKS97], [CRK88].

Wenn man annimmt, daß die (größeren) Fullerene sich durch die Fragmentation von größeren Mikropartikeln bilden, läßt sich auch verstehen, warum die Fullerene vornehmlich oder ausschließlich gebildet werden, wenn kleine Laserfluenzen eingesetzt werden, wie dies schon mehrfach erwähnt wurde. Bei kleinen Laserfluenzen können die auf dem Graphitstab haftenden Mikropartikel desorbiert und fragmentiert werden [MKO97].

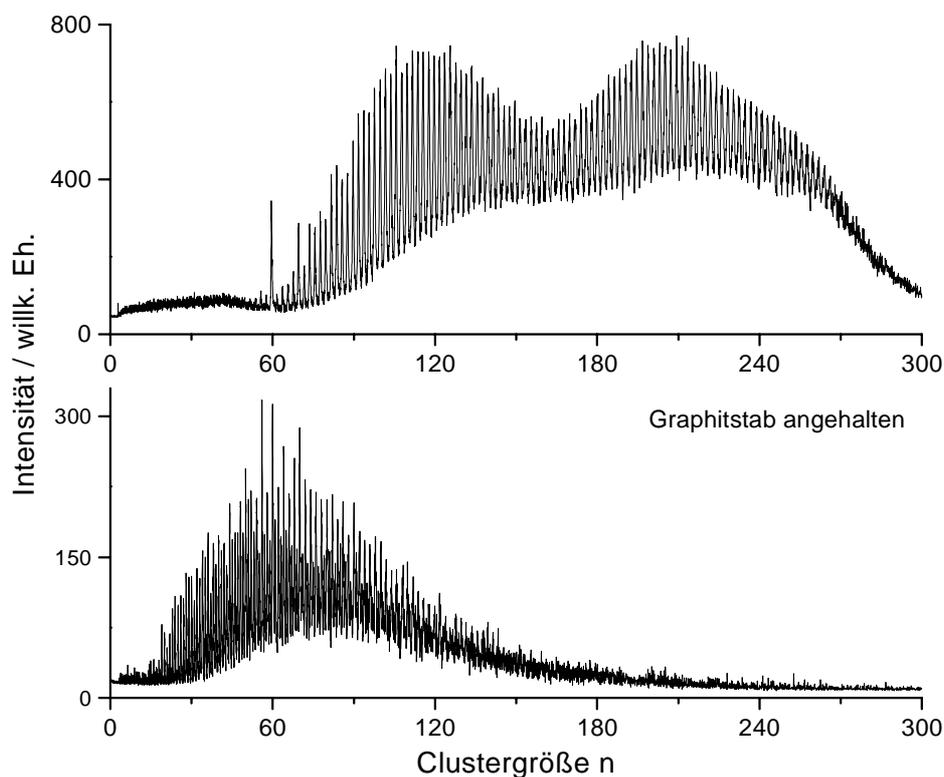


Abb. 5.8: Wird der Graphitstab nicht gedreht, so nimmt die Signalintensität rasch ab. In dem oberen Spektrum sind die Bedingungen so optimiert, daß große Fullerene entstehen (insbesondere auch der „dritten Mode“). Die Bedingungen entsprechen denen in Abb. 5.6. Wird der Graphitstab unter diesen Bedingungen angehalten, so ergibt sich das unten zu sehende Spektrum. Die „dritte Mode“ verschwindet vollkommen, es werden nur noch kleinere Cluster gebildet. Die vorher fehlenden ungeradzahligen Cluster tauchen nun auf.

5.3 Zum Ursprung der trimodalen Verteilung

Betrachtet man die Abb. 5.6 oder Abb. 5.8, so stellt man fest, daß das Minimum zwischen der zweiten und der dritten Mode immer im Bereich der Clustergröße n zwischen 160 und 170 liegt. Dies wird in Abb. 5.9 gezeigt.

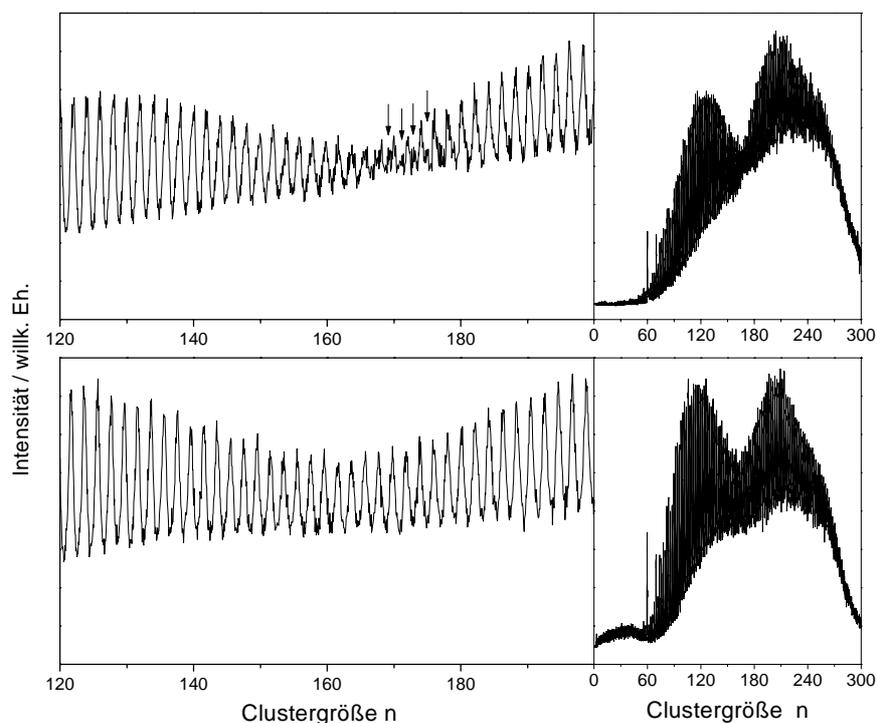


Abb. 5.9: Für zwei unterschiedliche Spektren wird der Bereich des „Halses“ zwischen der zweiten und der dritten Mode gezeigt. Der Hals liegt immer im Bereich zwischen $n = 160-170$. In dem oberen Spektrum ist zu sehen, daß im Bereich des Halses auch ungeradzahlige Cluster auftreten (durch die Pfeile markiert). Dies ist jedoch nur in dem einen hier gezeigten Spektrum beobachtet worden. Beide Spektren wurden unter gleichen Bedingungen aufgenommen (Helium bei 1 bar Druck, Laserfluenz von etwa 500 mJ/cm^2).

Nicht immer bildet sich ein so klares Minimum zwischen der zweiten und der dritten Mode aus. Unter Bedingungen, die sich in den äußeren Parametern nicht von denjenigen unterscheiden, unter denen die Spektren in Abb. 5.9 gewonnen wurden, ist auch eine Verteilung, wie sie in Abb. 5.10 gezeigt wird, möglich. Es ist jedoch davon auszugehen, daß es sich auch in diesem Fall um zwei sich überlagernde Moden handelt. Dies läßt die Struktur des Spektrums vermuten, in der in diesem Fall die dritte Mode sehr viel stärker ist.

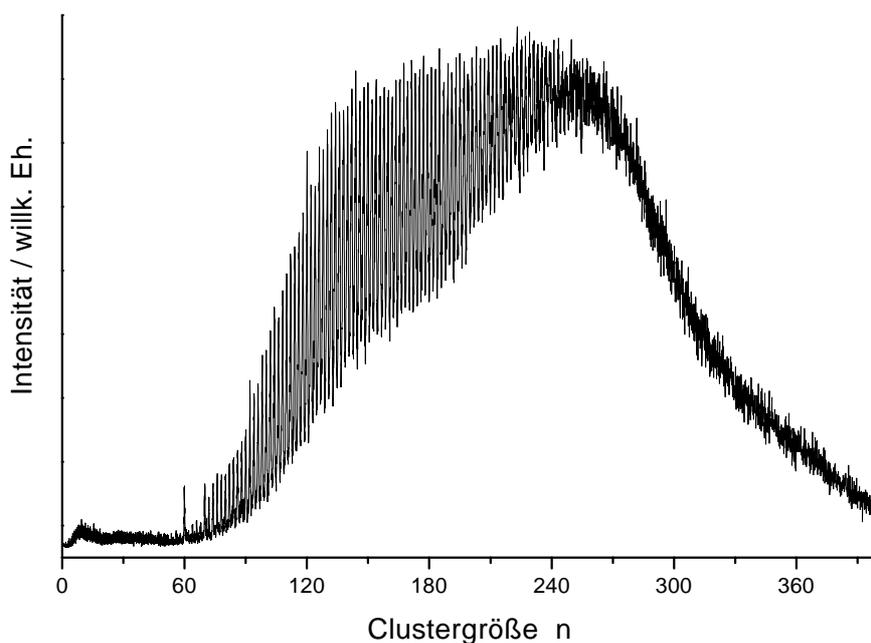


Abb. 5.10: Unter Bedingungen, die sich in den äußeren Parametern nicht von denjenigen unterscheiden, unter denen die in Abb. 5.9 gezeigten Spektren aufgenommen wurden, kann auch eine Clusterverteilung beobachtet werden, in der die zweite und die dritte Mode nicht getrennt auftreten, sondern ineinander übergehen.

Folgende zwei Hypothesen lassen sich zur Erklärung des Auftretens der dritten Mode aufstellen:

1. Es bilden sich Hyperfullerene („Zwiebeln“).
2. Es bilden sich Cluster von Fullerenen.

Beide Hypothesen sollen im folgenden auf ihre Stichhaltigkeit untersucht werden. Es sei vorab bemerkt, daß (bis auf den einen oben vorgestellten Fall) immer nur geradzahlige Kohlenstoffcluster aufgetreten sind. Es ist daher anzunehmen, daß nur Fullerene eine Rolle spielen, nicht aber Kohlenstoffcluster anderer Geometrie.

• Hyperfullerene

Unter Hyperfullerenen werden Zwiebelstrukturen von Fullerenen verstanden, also Strukturen, bei denen Fullerene von weiteren Fullerenen umgeben werden. Die Bildung solcher Zwiebeln wurde bisher noch nicht in der Gasphase beobachtet. Bislang wurden Zwiebelstrukturen nur nach der Bestrahlung von Ruß z. B. mit Elektronen beobachtet [Uga92], [Iij80]. Die Stabilität

von potentiellen Hyperfullerenen haben [YoO93] berechnet. In ihren Berechnungen stellen sie fest, daß Hyperfullerene dann energetisch günstiger sind als zwei isoliert vorliegende Fullere, wenn der Abstand der beiden Fullerschalen voneinander etwa $3,4 \text{ \AA}$ beträgt, also etwa so groß ist wie der Abstand zwischen zwei Graphitschichten. Allerdings wurden nur die Energien von Fullerenen mit ikosaedrischer Symmetrie berechnet, insbesondere für den Fall, daß C_{60} das eingeschlossene Fulleren ist. In diesem Fall ergaben die Rechnungen, daß $C_{60}@C_{240}$ energetisch günstiger ist als die separaten Fullere C_{60} und C_{240} .

Der Radius eines Fulleren läßt sich in guter Näherung zu

$$R \approx \frac{\sqrt{n}}{2,185} \quad (5.1)$$

annähern (vgl. [YoO93]). Dabei ist n die Clustergröße, R der Radius in \AA . Unter Verwendung dieser Näherungsformel läßt sich unter der Annahme, daß der Abstand zwischen zwei Schalen eines Hyperfullerens $3,4 \text{ \AA}$ beträgt, berechnen, wie groß die einzelnen Fullere eines Hyperfullerens $C_x@C_y$ bei gegebener Gesamtgröße $n = x+y$ sind. Die entsprechenden Größen der eingeschlossenen und der umhüllenden Fullere sind in Abb. 5.11 gegen die Größe des Hyperfullerens aufgetragen.

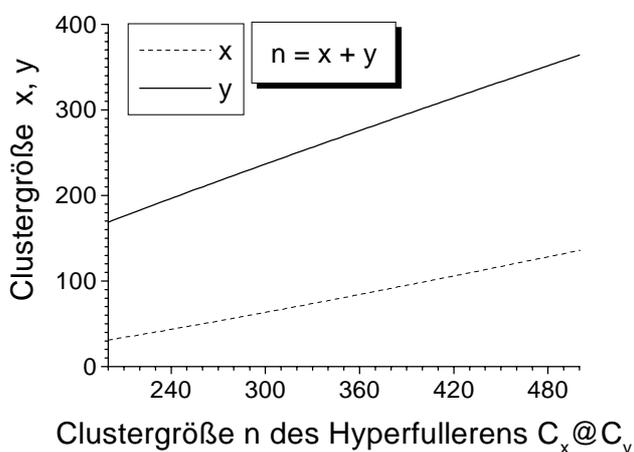


Abb. 5.11: Unter der Annahme, daß der Radius eines Fulleren durch die Näherungsformel $R \approx \sqrt{n} / 2,185$ gut beschrieben wird und daß der Abstand zwischen zwei Schalen eines Hyperfullerens $C_x@C_y$ $3,4 \text{ \AA}$ beträgt, läßt sich für gegebene Größe $n = x+y$ berechnen, wie groß die Fullere C_x und C_y sind. Die Größen x und y sind hier gegen die Summe $x+y = n$ aufgetragen.

Unter den gemachten Annahmen zeigt sich, daß das kleinste Hyperfulleren $C_{32}@C_{172}$ wäre. Hierbei wird davon ausgegangen, daß das kleinste Fulleren C_{32} ist. Dies bedeutet, daß Hyperfullerene erst ab $n = 204$ eine Rolle spielen. Wenn die gemachten Annahmen zutreffen, läßt sich der beobachtete Hals in der Kohlenstoffclusterverteilung nicht durch die Bildung von Hyperfullerenen erklären.

• Cluster von Fullerenen

Es ist bekannt, daß auch Fullerene selbst wieder Cluster bilden können [MNS93]. Allerdings handelt es sich dabei um relativ schwach gebundene van-der-Waals-Cluster. Außerdem werden bei der Laserdesorption von Fullerenen Koaleszenzreaktionen beobachtet, also die Bildung von chemisch stabil gebundenen Clustern aus Fullerenen [YHD92], [HFB94], [MWK96], [BWB94]. Für C_{120}^+ konnte gezeigt werden, daß es sich dabei teilweise um große Fullerene und teilweise um kovalent gebundene „Dimere“ handelt [HFB94]. In dieser Untersuchung wurden jedoch keine derartigen „Dimere“ bei C_{120}^+ Clustern, die bei der Laserverdampfung von Graphit entstanden, gefunden.

Es ist zu vermuten, daß die hier beobachtete dritte Mode von zusammengewachsenen kleineren Fullerenen herrührt, also Clustern der Form $(C_x C_y)^+$. Dabei sind sowohl x als auch y gerade Zahlen, da es sich jeweils um Fullerene handelt. Ist die Hypothese zutreffend, so ist davon auszugehen, daß die Clusterverteilung in der zweiten Mode diejenige der dritten Mode bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich zwei Cluster der zweiten Mode treffen und einen größeren Cluster bilden, sollte dann proportional zu der Häufigkeit sein, mit der die Cluster der entsprechenden Größen x und y gebildet werden. Geht man von der Annahme aus, daß die kationische Clusterverteilung repräsentativ ist für die Verteilung der neutralen Cluster, was im Bereich der Fullerene sicherlich eine gute Näherung ist, so läßt sich die Struktur der dritten Mode aus der Häufigkeit $p(C_x)$, mit der Cluster der zweiten Mode gebildet werden, wie folgt berechnen (es wird im folgenden angenommen, daß die zuvor geäußerte Vermutung zutrifft, und nicht unterschieden zwischen $p(C_x)$ und $p(C_x^+)$):

$$p(C_n) = \sum_{60 \leq x, y \leq 160} p(C_x) \cdot p(C_y) \cdot (2 - \delta_{xy}), \quad (5.2)$$

wobei $n = x + y$ und sich die Summation über alle x, y erstreckt, die der zweiten Mode angehören. Betrachten wir das Spektrum in Abb. 5.12, so ist dies der Bereich $60 \leq x, y \leq 160$.

Die Clusterverteilung der zweiten Mode überlagert sich dabei mit derjenigen der dritten Mode. Um nun die Häufigkeiten der Cluster in der zweiten Mode zu bestimmen, wird die Verteilung der dritten Mode zu kleineren Clustergrößen hin extrapoliert, wie es durch die Gerade in Abb. 5.12 zu sehen ist. Zieht man die Gerade von der Verteilung ab, so erhält man ein Spektrum, das im wesentlichen die zweite Mode widerspiegelt. Die Häufigkeiten im Bereich $60 \leq x, y \leq 160$ wurden nun durch Integration bestimmt. Geht man davon aus, daß $p(C_x)$ bzw. $p(C_y)$ proportional zu dem entsprechenden Integral ist, so läßt sich nach obiger Formel direkt bestimmen, wie die Clusterverteilung der „Dimere“ $(C_x C_y)^+$ aussehen müßte. Das Ergebnis für

das betrachtete Beispielspektrum ist in Abb. 5.13 zu sehen. Die erhaltene Verteilung wurde dabei normiert. Die sich ergebende Verteilung der $(C_xC_y)^+$ gibt das Verhalten der dritten Mode gut wieder. Es ist davon auszugehen, daß die beobachtete dritte Mode ihren Ursprung in der Aggregation von kleineren Fullerenen hat. Es handelt sich dabei vermutlich um kovalent gebundene Strukturen, entweder große Fullerene mit geschlossenem Käfig oder um dimerartige Strukturen mit ein oder zwei kovalenten Bindungen.

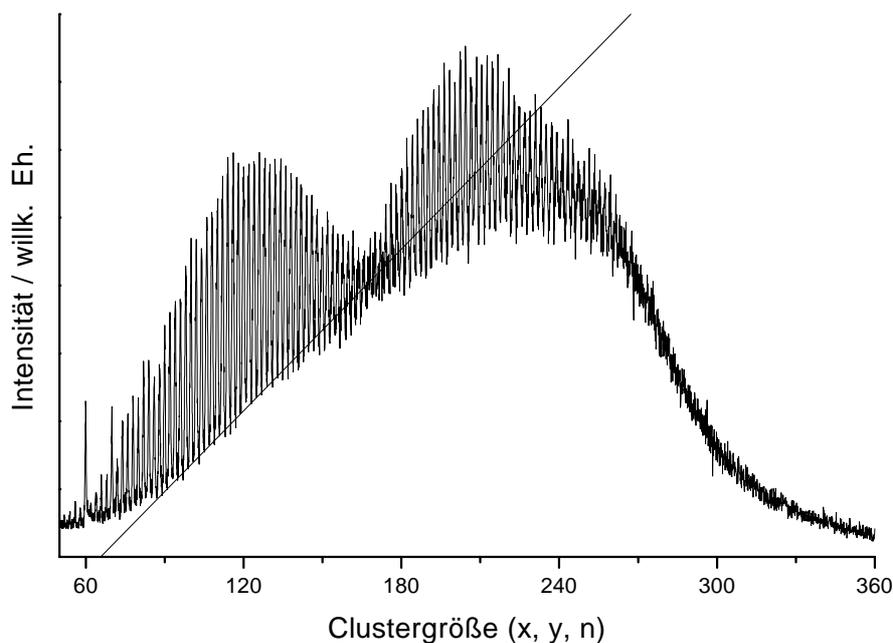


Abb. 5.12: Die Clusterverteilung der zweiten Mode, die sich mit der dritten Mode überlagert, wird angenähert, indem die gezeigte Gerade, die die dritte Mode zu kleineren Clustergrößen hin extrapoliert, von dem Spektrum abgezogen wird.

[HFB94] haben nicht nur geradzahlige, sondern auch ungeradzahlige Clustergrößen bei der Koaleszenz von C_{60} beobachtet (wenn auch mit sehr viel kleinerer Intensität) und konnten zeigen, daß es sich bei C_{119}^+ ausschließlich um eine dimerartige Struktur handelt. Das zuvor erwähnte Auftreten ungeradzahliger Clustergrößen im Bereich des Halses kann also ein weiteres Indiz dafür gesehen werden, daß die dritte Mode tatsächlich auf der Koaleszenz kleinerer Fullere ne beruht.

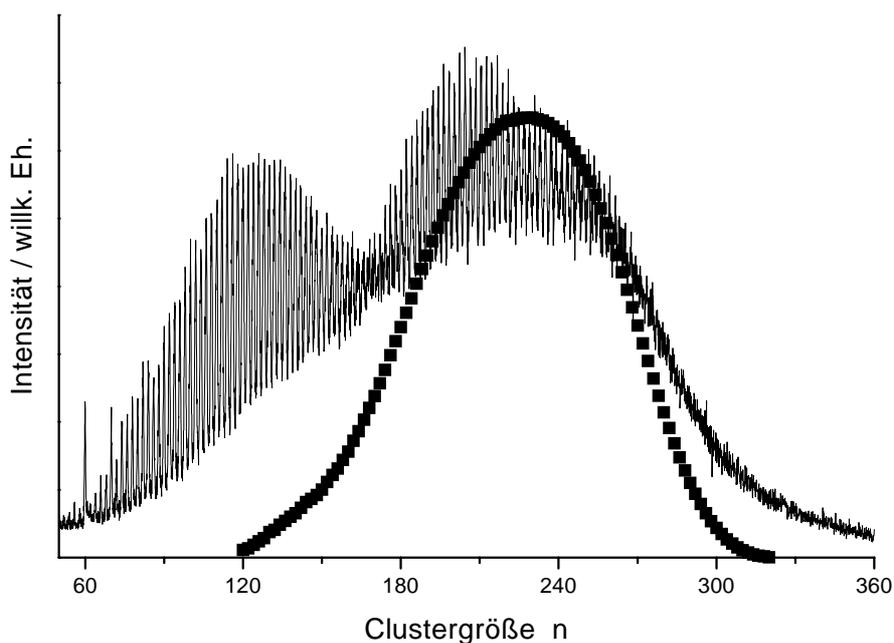


Abb. 5.13: Die Verteilung der „Dimere“ $(C_xC_y)^+$, die sich aus den relativen Häufigkeiten der Cluster der zweiten Mode ergibt, gibt das Aussehen der dritten Mode gut wieder. Es ist zu vermuten, daß die dritte Mode durch die Koaleszenz kleinerer Fullerene entsteht. Das gefundene Spektrum wurde normiert.

5.4 Einfluß des Trägergases

Erhöht man den Trägergasdruck oder verlängert die Öffnungszeit der Düse bei ansonsten gleichen Quellbedingungen, so finden im Mittel mehr Stöße zwischen den Clustern und den Trägergasteilchen statt. Dies führt zu einer vermehrten Kühlung und dadurch zu einer stärkeren Clusterbildung. Dies hat erheblichen Einfluß. In Abb. 5.14 ist zu sehen, daß sich die Clusterverteilung, in der zunächst Cluster kleiner als C_{60}^+ überwiegen, bei Verlängerung der Düsenöffnungszeit zu größeren Clustern hin verschiebt. Eine weitere Verlängerung führt zu einer immer ausschließlicheren Bildung der Fullerene, mit dem bereits bekannten Maximum der Verteilung um $n = 110$. Wird die Düse noch länger geöffnet, führt dies zu keinem grundsätzlich neuen Bild; die Verteilung nimmt dann ein Aussehen wie in Abb. 5.3 ein.

C_{60}^+ verdient hier besondere Aufmerksamkeit. Während bei einer geringen Trägergaskonzentration C_{60}^+ ein Cluster wie alle umgebenden ist und auch ungeradzahlige Cluster gebildet werden, so nimmt die Intensität der ungeradzahligen Cluster mit zunehmender Düsenöff-

nungszeit um C_{60}^+ herum rasch ab, C_{60}^+ nimmt eine immer herausragendere Stellung ein. Die absolute Intensität des C_{60}^+ -Signals bleibt jedoch in etwa konstant.

Durch ähnliche Variationen der Quellbedingungen ist es Kroto et al. 1985 gelungen, ein Spektrum aufzuzeichnen, in dem beinahe ausschließlich C_{60}^+ und C_{70}^+ zu sehen waren [KHB85]. In ihren Experimenten wurden aber im Gegensatz zu hier die neutralen Kohlenstoffcluster photoionisiert.

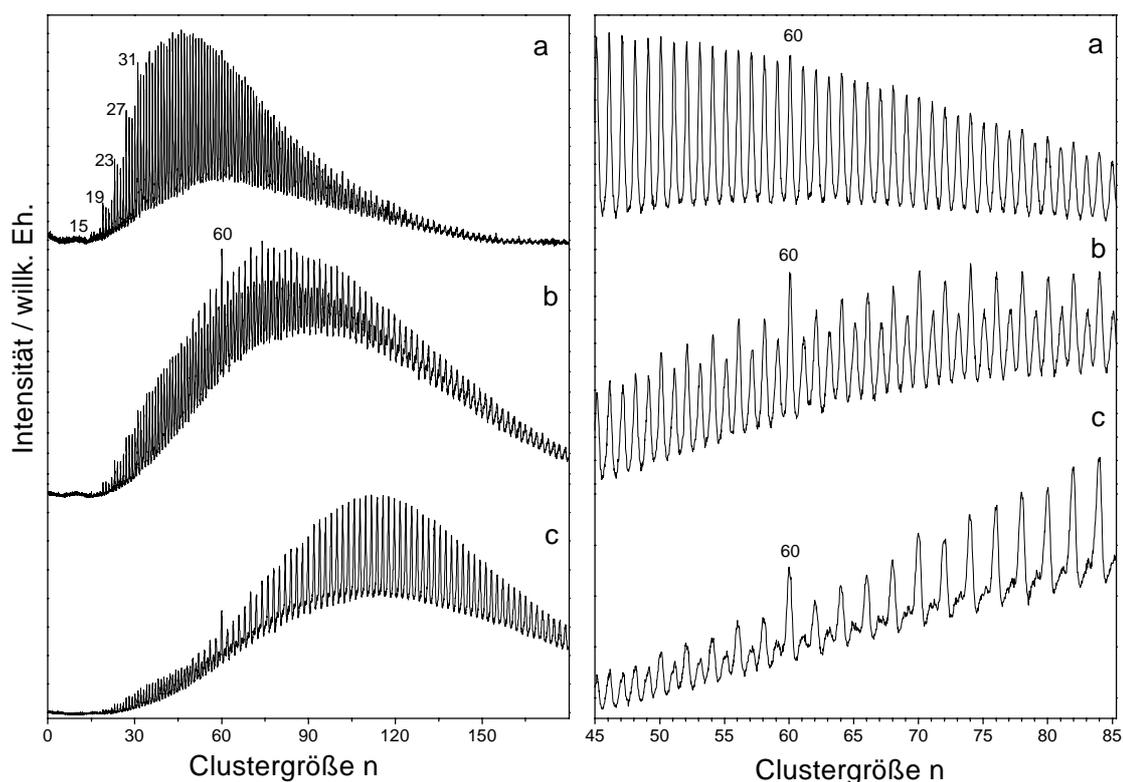


Abb. 5.14: Wird die Konzentration des Trägergases bei ansonsten gleichen Bedingungen gesteigert, so findet ein Wachstum zu größeren Clustern statt. In dem obersten Spektrum a sind die magischen Zahlen 15, 19, 23, 27 und sogar 31 besonders deutlich zu sehen. Die Ausschnittsvergrößerung auf der rechten Seite zeigt, daß C_{60}^+ genauso stark gebildet wird wie die ungeradzahigen Cluster auch. Mit Vergrößerung der Düsenöffnungszeit verschiebt sich die mittlere Clustergröße bis etwa $n = 110$. C_{60}^+ nimmt eine immer herausragendere Stellung ein, die ungeradzahigen Cluster verschwinden für $n > 60$ zunehmend. Diese Spektren wurden mit einem um 30 mm verlängerten Expansionskanal bei einer Laserfluenz von 200 mJ/cm^2 aufgenommen. Der He-Trägergasdruck betrug 1,5 bar.

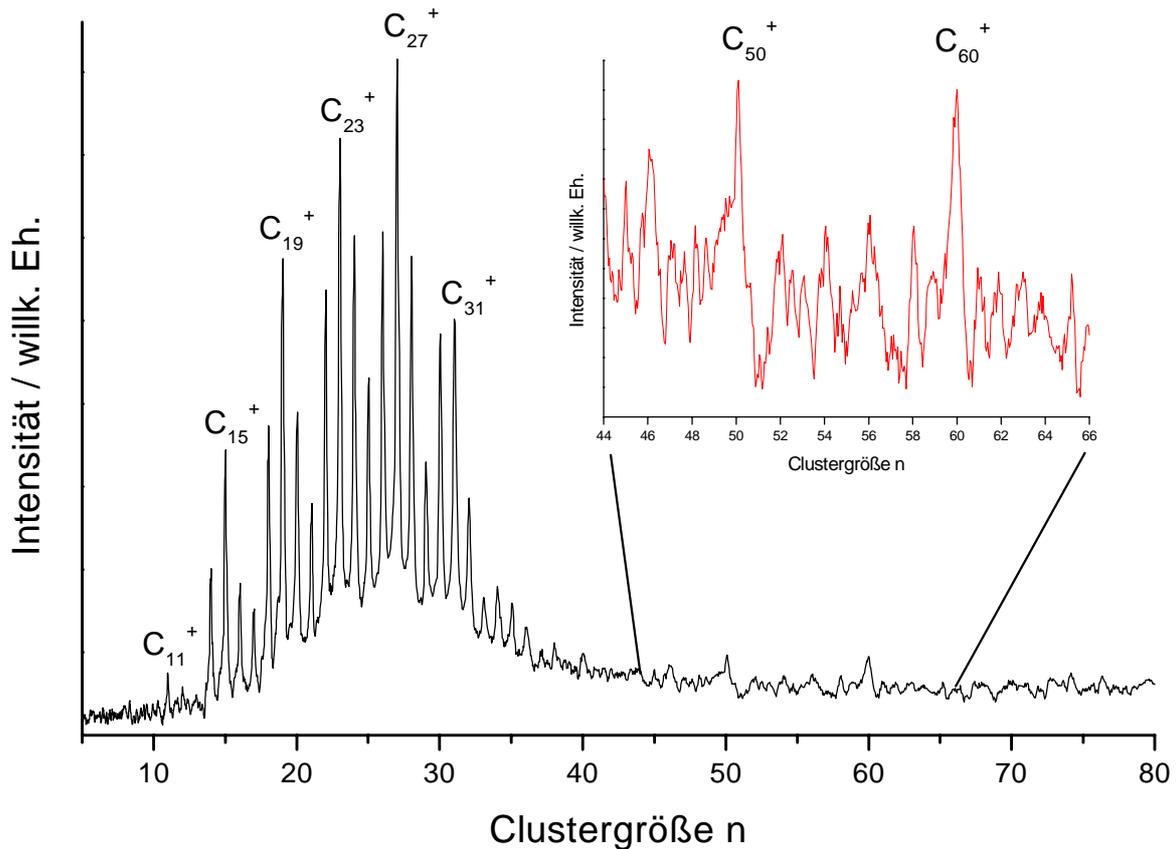


Abb. 5.15: Obwohl der Clusterstrahl unter 90° zum ablatierenden Laser abgezogen wird, ist es auch möglich, die bei der Verdampfung direkt entstehenden Cluster nachzuweisen, also ohne den Einsatz eines Trägergases. Die magischen Zahlen treten hier besonders prägnant hervor, selbst C_{50}^+ und C_{60}^+ werden gebildet (siehe auch Ausschnittsvergrößerung). Die Laserfluenz betrug etwa 1 J/cm^2 , die Verzögerungszeit zwischen Laser und Abzug des TOFs muß deutlich kleiner gewählt werden ($200 \mu\text{s}$ statt $300 \mu\text{s}$). Es wurde über 5000 Laserschüsse gemittelt.

Verwendet man statt des Heliums ein schwereres Edelgas wie Argon, so wird bei einem Stoß mehr Energie übertragen, es kommt auch zu einer verstärkten Clusterbildung. Dieser Effekt ist aber nicht besonders groß, wie sich im Experiment gezeigt hat.

Das Trägergas ist kein notwendiger Faktor zur Erzeugung von Kohlenstoffclustern. Verschiedene Gruppen haben die direkte Clusterbildung bei der Ablation von Graphit untersucht [ORB86], [RBK88], [PML89], [YXJ91]. Sogar die Bildung von Fullerenen ist unter solchen Umständen möglich, eine nennenswerte Intensität wird aber erst beobachtet, wenn durch den Ablationslaser bereits ein Loch in die Graphitprobe gebohrt wurde, so daß das entstehende

Plasma in dem Graphitkanal expandiert. Auch alternative Methoden, wie die Laserablation von Polyimid, sind möglich und erlauben die Herstellung von Fullerenen [CUH90].

Es ist erstaunlich, daß auch mit der in diesem Experiment eingesetzten Quelle Cluster bis C_{60}^+ ohne den Einsatz von Trägergas nachgewiesen werden konnten. Die Geometrie – die Cluster müssen unter einem Winkel von 90° zur Richtung des Ablationslasers Düsenkanal und Skimmer passieren – hätte dies nicht erwarten lassen. Das Spektrum in Abb. 5.15 zeigt, daß C_{50}^+ und C_{60}^+ deutlich zu sehen sind, die magischen Zahlen 11, 15, 19, 23, 27 und in Erweiterung dieser Reihe sogar 31 treten hier besonders deutlich hervor.

Wasserstoff als Trägergas

Aufschlußreiche Ergebnisse liefern Experimente, bei denen reaktive Gase als Trägergas eingesetzt wurden. Stickstoff und Wasserstoff wurden dazu verwendet. Die Reinheit betrug bei Stickstoff 99,996%, bei Wasserstoff 99,999%.

Verschiedene Autoren haben bereits Untersuchungen der Reaktivität von Kohlenstoffclustern mit Wasserstoff oder Stickstoff durchgeführt [HZO87], [DLS91], [HMB95], [WLM95]. Im Gegensatz zu den hier beschriebenen Experimenten wurden die Cluster von den genannten Gruppen mit einem ArF Laser (193 nm) nachionisiert. Nur [BGP92] haben auch Untersuchungen zur Reaktivität von Kohlenstoffclustern mit Wasserstoff ohne Nachionisation durchgeführt.

Wird als Trägergas reiner Wasserstoff eingesetzt, so ist davon auszugehen, daß bei der Laserablation in dem heißen Plasma ein erheblicher Anteil der Moleküle gespalten wird. Diese freien Radikale reagieren mit den entstehenden Kohlenstoffclustern. Es ist zu vermuten, daß die Reaktionen recht schnell ablaufen und es anschließend noch eine Phase des Clusterwachstums im Düsenkanal und bei der Expansion gibt, an der nur noch wenige Radikale beteiligt sind.

Vergleicht man die Spektren in Abb. 5.16, so ist es überraschend, wie gering der Einfluß der reaktiven Wasserstoffradikale auf die Clusterbildung ist. Erst bei genauerem Hinsehen ist zu erkennen, daß die Massenpeaks der einzelnen Cluster breiter sind und eine deutliche Hydrierung aufweisen. Doch selbst die Bildung von Fullerenen ist in der Wasserstoffatmosphäre möglich, wenn auch bei weitem nicht so effektiv wie beim Einsatz von Edelgasen. Dies ist in Abb. 5.17 zu sehen.

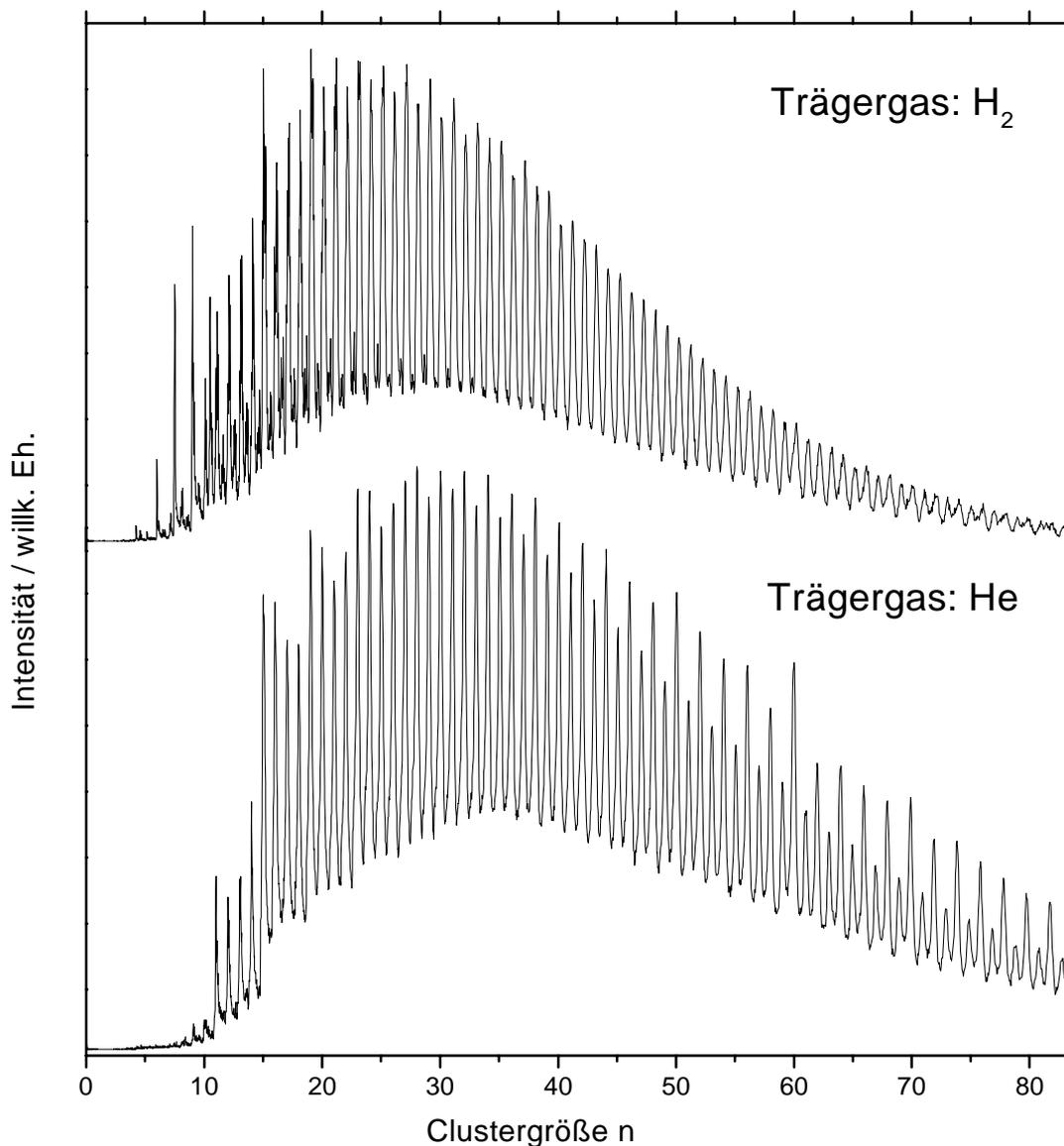


Abb. 5.16: Das Erscheinungsbild des Massenspektrums ändert sich beim Einsatz von Wasserstoff als Trägergas wenig, speziell in dem Bereich größerer Cluster ($n > 30$). Die Bedingungen sind für beide Spektren ansonsten ähnlich (Laserfluenz: 1 J/cm^2 , Trägergasdruck: 1 bar). Aufgrund der größeren Beschleunigung bei der Düsenexpansion durch den leichteren Wasserstoff muß eine kleinere Verzögerungszeit zwischen Laser und Abzug des TOFs gewählt werden (hier für Wasserstoff $160 \mu\text{s}$, für Helium $275 \mu\text{s}$).

Die drei hervorstechenden Peaks um $n = 10$ herum, die in diesem Spektrum auftreten, sind auf eine Verunreinigung des Trägergases mit Wasser zurückzuführen. Es handelt sich dabei um Wassercluster, wie im Ausschnitt gezeigt wird. Bei Verwendung von Stickstoff als Trägergas zeigten sich dieselben Peaks, die durch geeignete Wahl der Verzögerungszeit zwischen dem Laserschuß und dem Abzugstrigger des TOFs beinahe frei von Kohlenstoffclustern aufgenommen werden konnten. Daß es sich tatsächlich um Wassercluster handelt, zeigen folgende Beobachtungen: die Massen der beobachteten Peaks sind genau Vielfache von 18 u. Außerdem sind die Peaks sehr schmal; höhere Isotope existieren praktisch nicht. Es gibt auch kein Element mit einer Massenzahl von 18 u, was als Verunreinigung in Frage käme (zu Wasserclustern vgl. auch [Mar86]).

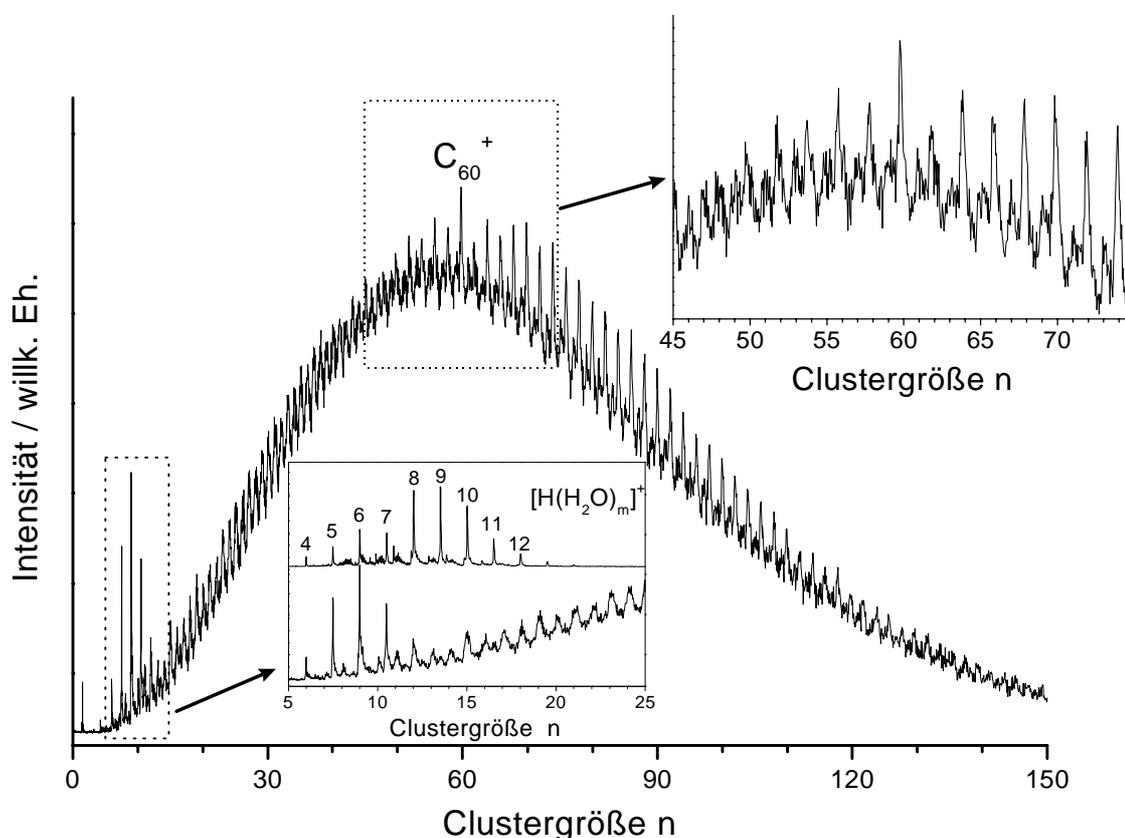


Abb. 5.17: Auch C_{60}^+ wird in einer Wasserstoffatmosphäre gebildet. Es wurde ein höherer Wasserstoffdruck von 1,5 bar gewählt, bei einer Laserfluenz von 1 J/cm^2 . Die Massenpeaks bei kleinen Clustergrößen stammen von der Bildung von Wasserclustern. In der Ausschnittsvergrößerung ist im oberen Teil ein Vergleichsspektrum zu sehen, in dem beinahe ausschließlich Wassercluster gebildet werden (mit Stickstoff als Trägergas). Die in dieser Ausschnittsvergrößerung angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Größe der Wassercluster, also m .

Treten die Wassercluster auf, so verwirren sie insofern, als jeder zweite Wassercluster genau dieselbe Masse wie ein Kohlenstoffcluster hat (allerdings ein höheres Isotop mit genau einem ^{13}C -Atom). Die nicht mit Kohlenstoffclustern zusammenfallenden Peaks erlauben jedoch, die Wassercluster eindeutig als solche zu erkennen. Es sollte an dieser Stelle betont werden, daß Wassercluster nur bei den Untersuchungen mit Wasserstoff und Stickstoff als Trägergasen aufgetreten sind.

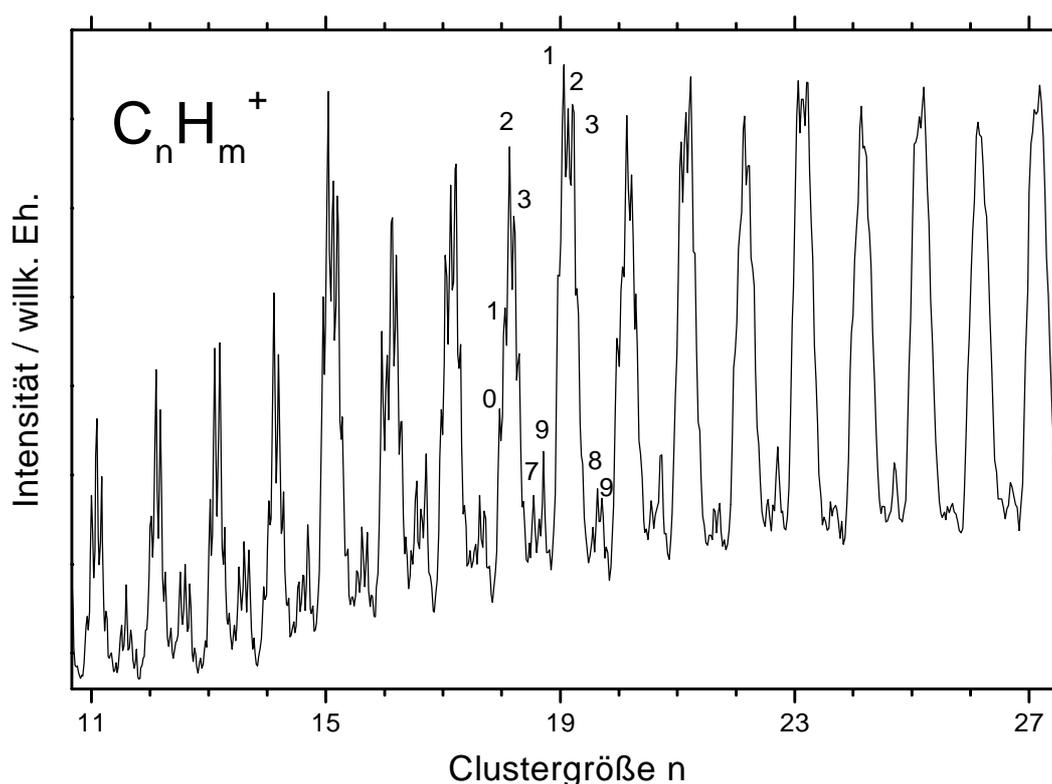


Abb. 5.18: Eine genauere Betrachtung des bereits in Abb. 5.16 gezeigten Spektrums zeigt, daß eine Hydrierung der Kohlenstoffcluster stattfindet. Die Zahlen bezeichnen die Anzahl m der H -Atome. Die Auflösung wird zu den größeren Clustern hin schlechter. Für eine detaillierte Diskussion siehe Text.

Betrachtet man nun die Hydrierungseffekte im Detail wie in Abb. 5.18, so fällt zunächst auf, daß alle Cluster sowohl zwei- als auch dreimal hydriert vorkommen. Die einfach hydrierten Cluster – gekennzeichnet durch eine 1 – treten jedoch bei den ungeradzahligen Clustern stärker auf als bei den geradzahligen Clustern. Auch die nackten Kohlenstoffcluster werden gebildet – was auf eine chemisch gegenüber Wasserstoff stabile Konfiguration schließen läßt,

nämlich monozyklische Ringe. Höhere Isotope der reinen Kohlenstoffcluster spielen in diesem Bereich zwar eine Rolle, ihr Anteil liegt aber (aufgrund des 1,1%igen ^{13}C -Gehalts in natürlichem Kohlenstoff) bei ungefähr $n\%$ für den um 1 u verschobenen $^{13}\text{C}_1^{12}\text{C}_{n-1}$ -Peak im Vergleich zum isotopenreinen Hauptpeak. Die beobachteten Peaks, die um 1 u gegen den Hauptpeak verschoben sind, sind aber wesentlich größer, so daß sie vornehmlich auf hydrierten Clustern beruhen. Für größere Verschiebungen wird der Anteil an reinen Kohlenstoffclustern höherer Isotope noch kleiner.

Außerdem beobachtet man (vgl. Abb. 5.18) das Auftreten von kleinen Zwischenpeaks zwischen je zwei Clustern. Auch hier sind deutliche Unterschiede zwischen geraden und ungeraden Clustern zu erkennen: bei geraden Clustern werden bevorzugt sieben oder neun H-Atome angelagert, bei ungeraden dagegen acht oder neun. Dies wird – so weit es die Auflösung des linearen TOFs erlaubt – im Bereich von C_9 und C_{28} beobachtet.

Das Auftreten von ein- bis dreifach hydrierten Kohlenwasserstoffclustern läßt eine lineare Geometrie vermuten, bei der die ungesättigten Kohlenstoffatome an den Kettenenden abgesättigt werden (mit einem oder zwei H-Atomen). Im Gegensatz dazu bilden die reinen Kohlenstoffcluster in diesem Bereich (mit Ausnahme von C_9 und C_{10}) ausschließlich ringförmige Isomere [HHG93a], [HGP94].

Stickstoff als Trägergas

Es lassen sich zwei sehr unterschiedliche Einstellungen der Quelle finden, wenn Stickstoff als Trägergas zum Einsatz kommt. In dem einen Fall (bei höherer Laserfluenz von etwa 1 J/cm^2) treten neben den reinen Kohlenstoffclustern Mischcluster $(\text{C}_{n-x}\text{N}_x)^+$ (x ist die Zahl der Stickstoffatome) mit einem oder mehreren Stickstoffatomen auf. Überraschend war es allerdings festzustellen, daß die Produktion von reinen Fullerenen in einer Stickstoffatmosphäre möglich ist. Dazu müssen geringere Laserfluenzen von etwa 500 mJ/cm^2 gewählt werden. Daß es sich tatsächlich um Fullerene handelt, wird aus dem Vergleich des in Abb. 5.19 gezeigten Spektrums mit dem in Abb. 5.3 gezeigten Spektrum mit Helium als Trägergas deutlich. Die Peakbreite der einzelnen Clusterpeaks entsprechen sich im Rahmen der Statistik vollkommen. Das in Abb. 5.19 gezeigte Spektrum zeugt außerdem davon, daß die mittlere Größe der gebildeten Fullerene größer ist als im Falle von Helium als Trägergas unter ähnlichen Bedingungen (vgl. Abb. 5.3). Aufgrund der größeren Masse der Stickstoffmoleküle ist dies zu erwarten. Ansonsten sind in diesem Spektrum keine Anzeichen von Mischclustern $(\text{C}_{n-x}\text{N}_x)^+$ zu sehen.

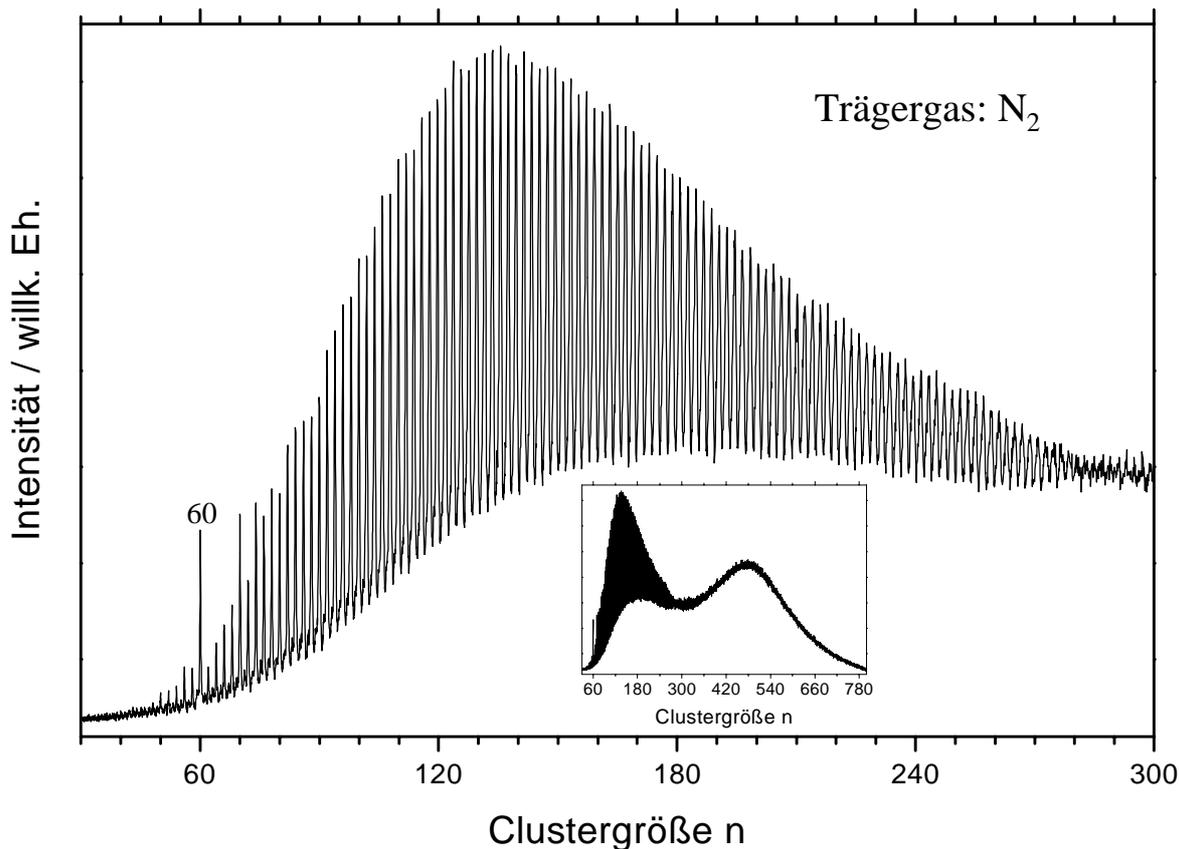


Abb. 5.19: Es ist überraschend, daß die Bildung von reinen Fullerenen in einer Stickstoffatmosphäre mit ebenso großer Effizienz stattfindet wie in der Umgebung eines nichtreaktiven Gases. Es kommt auch zu der Bildung von besonders großen Clustern (mit einem Maximum um $n = 500$), die im Massenspektrum allerdings nicht aufgelöst sind (siehe das kleine Bild im Ausschnitt). Die Laserfluenz betrug etwa 500 mJ/cm^2 , der Stickstoffdruck 1 bar.

Auch ein Regime zwischen den beiden genannten Fällen, in denen entweder nur reine Fullerene oder nur Mischcluster $(\text{C}_{n-x}\text{N}_x)^+$ gebildet werden, läßt sich einstellen. In diesem Fall werden sowohl Mischcluster $(\text{C}_{n-x}\text{N}_x)^+$ als auch Fullerene gebildet. Dies wird in Abb. 5.20 a illustriert. Auf den ersten Blick weisen die beiden Spektren, von denen das obere mit Stickstoff, das untere mit Helium als Trägergas gewonnen wurde, eine sehr ähnliche Charakteristik auf. Insbesondere das verstärkte Auftreten der Fullerene ab C_{50}^+ in der abfallenden Flanke gleicht sich aufs Detail. Eine genauere Betrachtung (siehe die Ausschnittsvergrößerung im Teil b der Abbildung) zeigt, daß bereits die Fullerene ab C_{40}^+ mit Stickstoff gebildet werden. Die entsprechenden Peaks sind in dem Spektrum durch Pfeile gekennzeichnet. Neben den reinen Kohlenstoffclustern treten weitere Peaks auf, die um jeweils sechs Masseneinheiten gegenüber den Kohlenstoffclustern verschoben sind, also drei Stickstoffatome enthalten. Bis hin zu

C_{50}^+ ist dieser $(C_{n-3}N_3)^+$ -Cluster wesentlich intensiver. Ab C_{50}^+ tritt dieser Mischcluster praktisch nicht mehr auf ($(C_{48}N_3)^+$ ist noch deutlich zu erkennen, $(C_{50}N_3)^+$ deutet sich nur noch in der Schulter des C_{54}^+ -Peaks an). Auch die ungeradzahligen $(C_{n-3}N_3)^+$ -Cluster verschwinden bei C_{50}^+ . Es werden praktisch ausschließlich reine Fullerene gebildet.

Als Element der 5. Hauptgruppe ist Stickstoff dem Kohlenstoff chemisch in gewissem Maße ähnlich. Es ist denkbar, daß einzelne Stickstoffatome anstelle von Kohlenstoffatomen in Fullerenen eingebaut werden könnten. Im Rahmen der Auflösung des verwendeten linearen TOFs ist eine solche Verschiebung um zwei Masseneinheiten bei Einbau eines Stickstoffatoms durchaus zu sehen. Es ergeben sich bei C_{60}^+ eindeutige Hinweise darauf, daß eine solche Substitution stattfindet. Der Peak ist deutlich breiter als der des reinen C_{60}^+ aus dem Spektrum mit Helium als Trägergas, in dem die höheren Isotope nicht aufgelöst sind. Dies ist in Abb. 5.20 c zu sehen. Die Substitution eines Kohlenstoffatoms durch Stickstoff wurde auch von [YHC96], [RHD98] gefunden. Eine Substitution von Kohlenstoffatomen in Fullerenen durch andere Elemente wurde auch für Niob beobachtet [CHS94] und durch gasionen-chromatographische Experimente bewiesen. Für andere Metalle wie Eisen, Kobalt, Nickel und Rhodium wird eine Substitution aufgrund der massenspektrometrischen Untersuchungen vermutet [BMB98, vgl. auch HGM94]. Auch kleinere, fullerenartige Strukturen wurden für Metall-Kohlenstoff-Mischcluster gefunden [LGH95].

Die genauere Untersuchung der sich bildenden Mischcluster $(C_{n-x}N_x)^+$ zeugt davon, daß es mit zunehmender Clustergröße günstig ist, mehr und mehr Stickstoffatome einzubauen. In Abb. 5.21 ist ein typisches Massenspektrum zu sehen, in dem vornehmlich Mischcluster $(C_{n-x}N_x)^+$ gebildet werden. Die genauere Betrachtung in Abb. 5.22 zeigt, daß das Maximum an Intensität für eine gegebene Clustergröße (von C- und N-Atomen) bei zunehmend größerer Anzahl von N-Atomen erreicht wird. Die in der Abbildung angegebenen Zahlenwerte sind die jeweiligen Verschiebungen des Massenpeaks gegenüber dem reinen Kohlenstoffcluster in u (der durch eine 0 gekennzeichnet ist). In dem unteren Bereich des Spektrums sieht man auch wieder einige Wassercluster, die in diesem Fall für die genaue Masseneichung genutzt wurden.

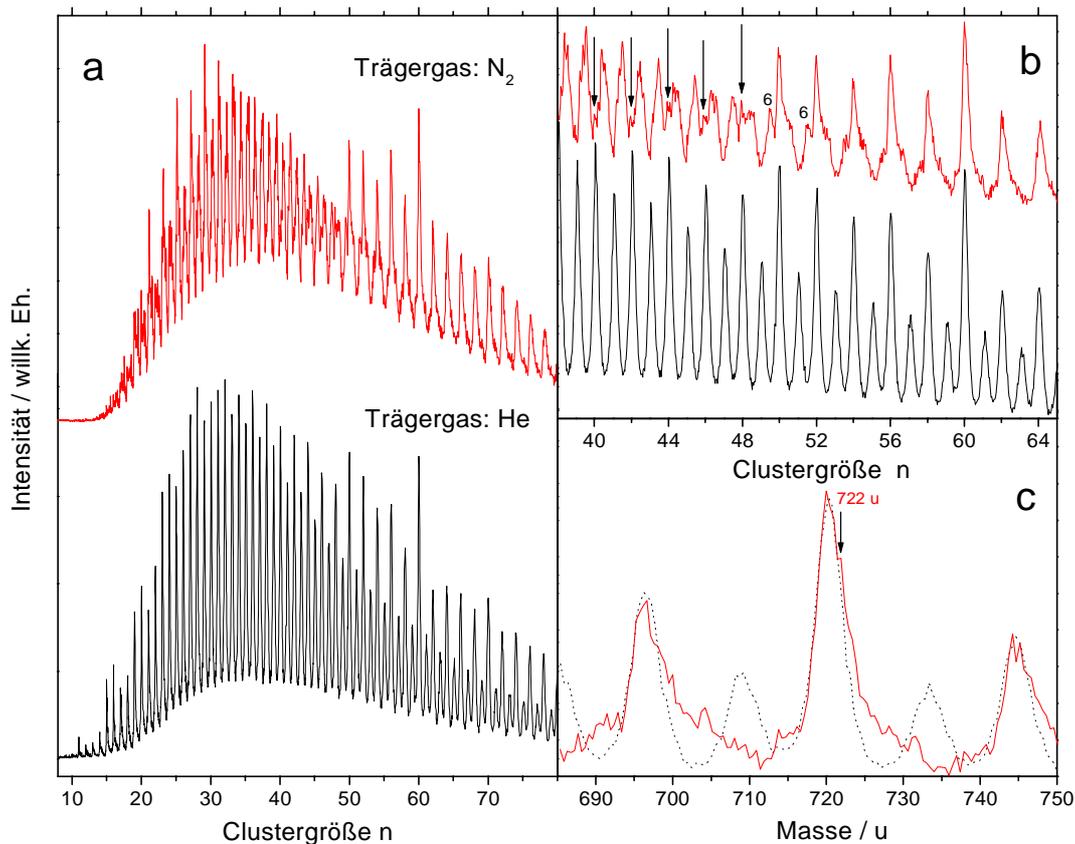


Abb. 5.20: (a): Die beiden Spektren – oben mit Stickstoff, unten mit Helium als Trärgas – ähneln sich besonders im Bereich $n > 50$. Im kleineren Massenbereich kommt es zu der Bildung von Mischclustern $C_{n-x}N_x^+$.

(b): Es zeigt sich, daß bereits die Fullerene ab C_{40}^+ gebildet werden (gekennzeichnet durch Pfeile). Die Mischcluster liegen 6 u neben der Masse des reinen Kohlenstoffclusters (bezeichnet durch die Zahl 6).

(c): Die Massenpeaks des Spektrums mit Stickstoff als Trärgas haben deutliche Schultern zu höheren Massen. Dies spricht für den Einbau von Stickstoffatomen in die Fullerenkäfige. Insbesondere bei C_{60}^+ gibt es deutliche Hinweise auf die Substitution eines Kohlenstoffatoms durch Stickstoff. Gestrichelt gezeichnet ist das Spektrum mit Helium als Trärgas. Für Stickstoff betrug der Druck 1,5 bar, für Helium 1 bar. Die Laserfluenz lag bei 1 J/cm^2 .

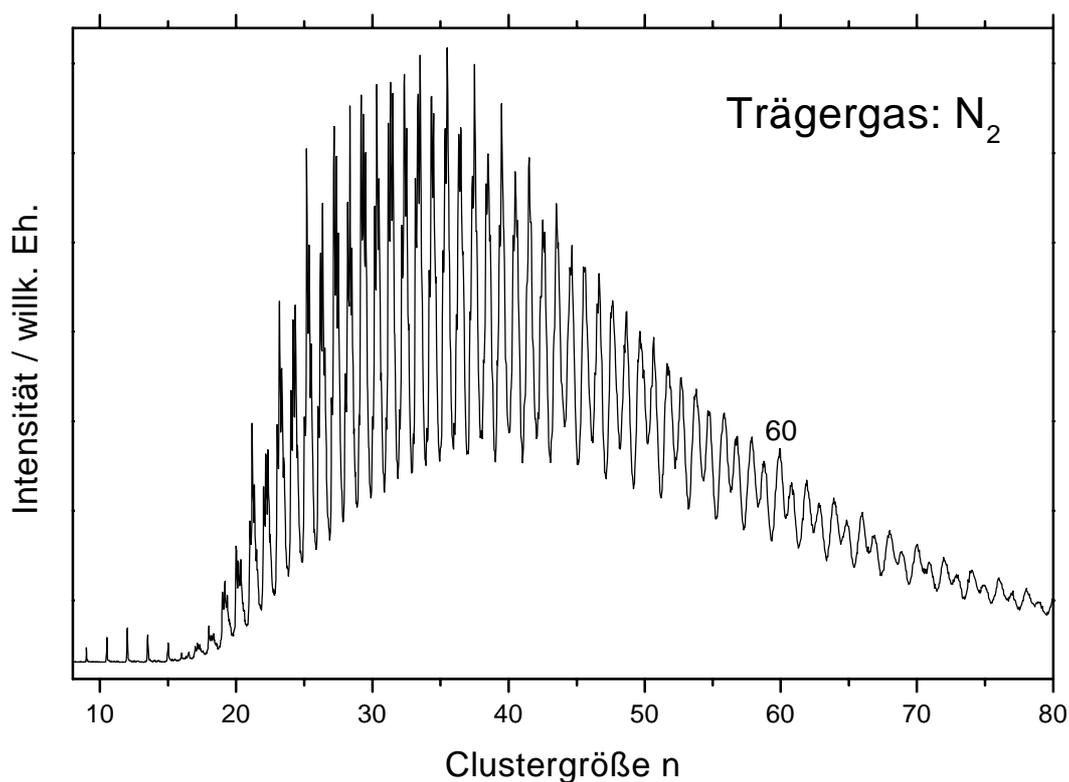


Abb. 5.21: Bei den kleineren Clustern beobachtet man, daß mit zunehmender Clustergröße mehr Stickstoffatome eingebaut werden. Die in diesem Spektrum um $n = 10$ auftauchenden Wassercluster erlauben eine exakte Masseneichung. Details siehe Abb. 5.22. Das Spektrum wurde bei einem Druck von 1,5 bar Stickstoff und einer Laserfluenz von 1 J/cm^2 aufgenommen. Es wurde jedoch über 5000 Laserschüß gemittelt, was sich in einem größeren Signal-zu-Rausch-Verhältnis manifestiert.

Für kleine Kohlenstoffcluster mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen ist es besonders günstig, ein oder zwei Stickstoffatome anzulagern. Dies führt zu der beobachteten charakteristischen 2 – 4 Folge der maximalen Peaks für die jeweilige Clustergröße (der Summe von C- und N-Atomen). Mit anderen Worten: Das Auftreten des maximalen Peaks für einen ungeraden Kohlenstoffcluster, z. B. für C_{27}^+ , bei einer Verschiebung von 2 u heißt, daß es günstiger ist, nur ein Stickstoffatom an den geradzahligen Cluster C_{26}^+ anzulagern als zwei an das ungeradzahlige C_{25}^+ .

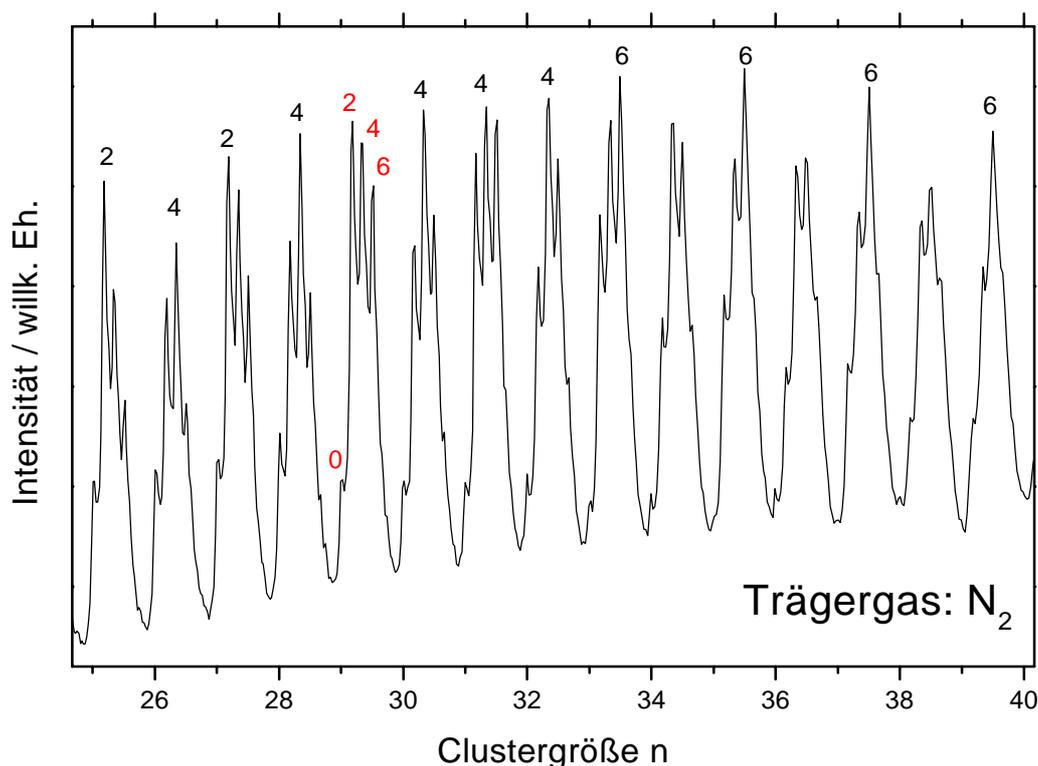


Abb. 5.22: Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus Abb. 5.21. Die Zahlen stehen für die Abweichung der jeweiligen Massenpeaks von der Masse des reinen Kohlenstoffclusters in u . Für C_{29}^+ sind alle Peaks bezeichnet, ansonsten wurde nur der maximale Peak bezeichnet. Bei C_{30}^+ findet ein Übergang statt: für kleinere Cluster ist es am günstigsten, ein oder zwei Stickstoffatome einzubauen, für größere Cluster dagegen zwei oder drei.

Bei C_{29}^+ und C_{30}^+ ändert sich das Verhalten. Für C_{29}^+ ist die Anlagerung von zwei Stickstoffatomen günstiger als die Bildung von $(C_{28}N)^+$, im Gegensatz zu dem Verhalten bei kleineren Clustern. Dasselbe gilt für alle größeren ungeradzahigen Cluster. Für C_{30}^+ beobachtet man, daß die Einbeziehung von drei Stickstoffatomen nun besonders günstig wird, also die Bildung von $(C_{30}N_3)^+$. Ab C_{40}^+ findet eine weitere Verschiebung des Maximums zu Mischclustern $(C_{n-x}N_x)^+$ mit vier Stickstoffatomen statt, bei C_{48}^+ zu solchen mit fünf. Die Masse 720 u tritt deutlich auf und muß wohl als das Auftreten des reinen Kohlenstoffclusters C_{60}^+ interpretiert werden.

Die beschriebene Verschiebung wird auch deutlich, wenn man die Anzahl der Peaks unterschiedlicher Clustergröße (der Summe von C- und N-Atomen) betrachtet. Zwischen C_{20}^+ und C_{60}^+ liegt genau ein Peak weniger als bei reinen Kohlenstoffclustern!

Stickstoff ist ebenso wie Wasserstoff in der Lage, ungesättigte Bindungen etwa am Ende einer linearen Kohlenstoffkette abzusättigen. Die beobachtete bevorzugte Anlagerung von zwei Stickstoffatomen spricht dafür, daß es sich bei den Clustern bis $(C_{30}N_2)^+$ um lineare Ketten handelt. Danach scheinen andere Geometrien bevorzugt zu sein. Das Auftreten linearer Ketten bis $(C_{24}N_2)^+$ wurden bereits von [HZO87] aufgrund massenspektrometrischer Untersuchungen postuliert.

Wie eingangs erwähnt wurde, zeigen sich zwei unterschiedliche Regime. In dem einen Fall werden reine Fullerene gebildet (und auch Fullerene nur unter Einbeziehung einer geringen Zahl von Stickstoffatomen). In dem anderen Fall bilden sich Mischcluster, bei denen mit zunehmender Größe die Zahl an N-Atomen größer wird. Die Geometrie der größeren Mischcluster ist unklar.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden massenspektrometrische Untersuchungen von Kohlenstoffclustern vorgestellt. Die magischen Zahlen und ihre Bedeutung wurden diskutiert. Es wurde gezeigt, daß mit der Clusterquelle ein breiter Größenbereich an Kohlenstoffclustern produziert werden kann, insbesondere für Kationen (auf die sich die meisten Untersuchungen beschränkt haben). Die vorgestellte dritte Mode im kationischen Kohlenstoffclusterspektrum ist bislang noch nicht beobachtet worden.

Auch die Untersuchungen mit den reaktiven Trägergasen Wasserstoff und Stickstoff haben einige neue Aspekte gezeigt. So ist die Bildung von C_{60}^+ in einer Wasserstoffatmosphäre bislang noch nicht berichtet worden. Die Untersuchungen mit Stickstoff sind insofern neu, als in den bisherigen Arbeiten nur die neutrale Clusterverteilung durch Photoionisation untersucht wurde. Der Bereich zwischen $n = 25$ und $n = 50$ für Kohlenstoff-Stickstoff-Mischcluster $(C_{n-x}N_x)^+$ ist bislang noch nicht untersucht worden.

