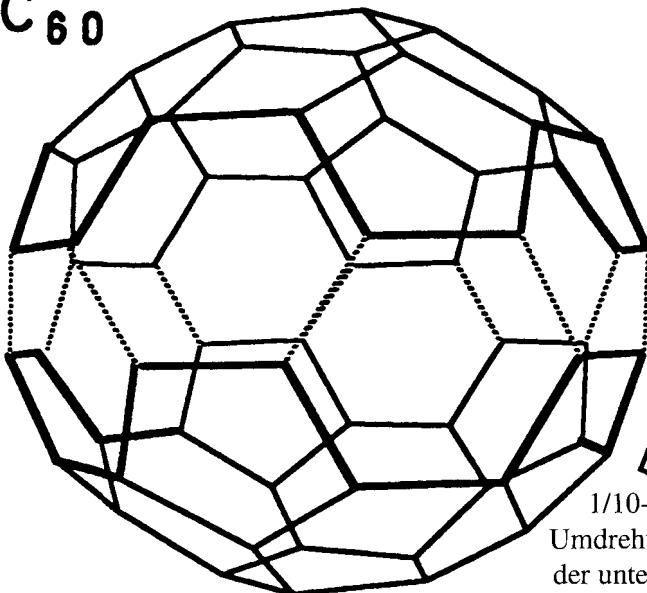
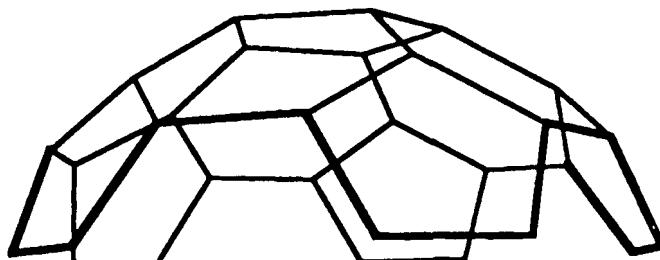


C₆₀

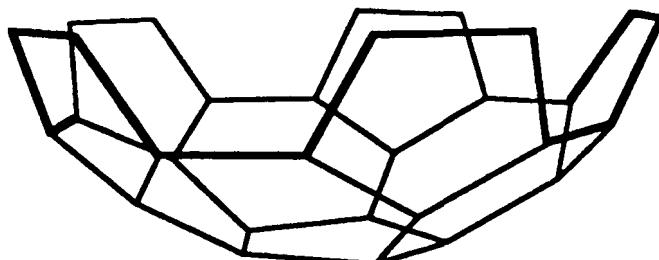


1/10-
Umdrehung
der unteren
Hemisphäre

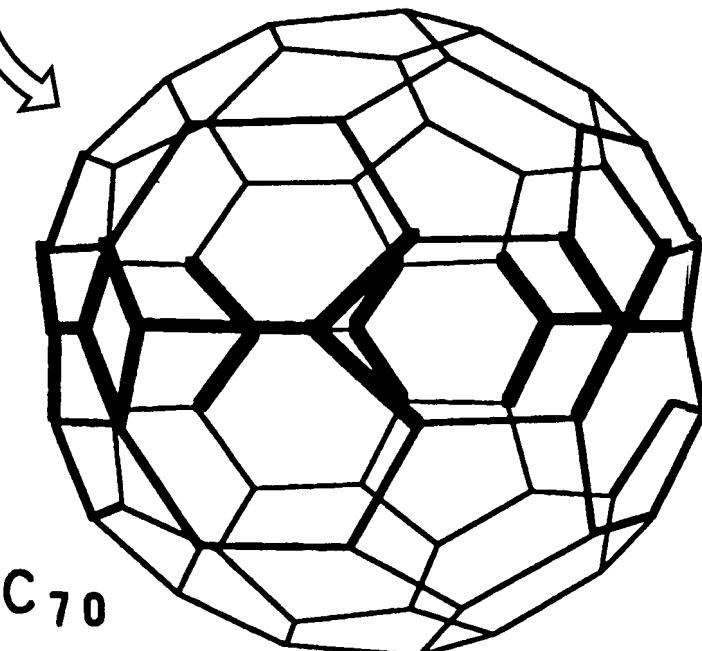
Beziehung zwischen den für C₆₀ und C₇₀ vorgeschlagenen Strukturen: C₆₀ wird so orientiert, da sich am Nord- und am Südpol Fünfecke befinden



Danach werden die C-C-Bindungen zwischen der nördlichen und der südlichen Hemisphäre gelöst und die Hemisphären gegeneinander verdreht.



+ 10 Kohlenstoffatome



Fügt man nun zehn Kohlenstoffatome am Äquator ein, so erhält man C₇₀.

Anbruch der Fullerentchemie: Hypothese und Experiment (Nobel-Vortrag)**

Robert F. Curl*

Annahme

Einige Wissenschaftler aus unterschiedlichen Teilen der Erde hatten die Klasse der heute als Fullerene bezeichneten Kohlenstoffkäfigverbindungen, insbesondere C_{60} , vorhergesehen, lange bevor wir mit unserer Arbeit begannen. Die erste Publikation auf diesem Gebiet scheint der etwas seltsame Vorschlag von Jones^[1] zu sein, daß riesige Kohlenstoffkäfigmoleküle, die Riesenfullerene, synthetisiert werden könnten, indem man in eine Graphitschicht Fehler einbaut, so daß sich diese krümmt und in sich schließt. Er vermutete, daß solche Moleküle einzigartige Eigenschaften, z. B. sehr niedrige Dichten, aufweisen sollten, und erkannte wenig später, daß es sich bei den erforderlichen Fehlern um Fünfecke handeln würde.^[2]

Osawa war offensichtlich der erste,^[3, 4] der sich das wie ein abgestumpftes Ikosaeder gesetzte Isomer von C_{60} (Abb. 1) vorstellen konnte. Während er über die Struktur von Corannulen ($C_{20}H_{10}$) nachdachte, die ein von fünf Sechsecken umgebenes zentrales Fünfeck aus Kohlenstoffatomen aufweist, fiel sein Blick auf den Fußball seines Sohnes, und er erkannte das Mu-

ster wieder. Kurz danach wurde in der Sowjetunion eine Hückel-Rechnung bezüglich des π -Elektronensystems durchgeführt,^[5] die einige Jahre später unabhängig davon in den USA wiederholt und als Teil eines längeren Artikels publiziert^[6] sowie später von Haymet^[7] bei seiner Betrachtung zu Stabilität des Moleküls erneut durchgeführt wurde.

In den frühen 80er Jahren nahm Orville Chapman die Herausforderung der C_{60} -Synthese an, erhielt zu diesem Zweck finanzielle Unterstützung von der National Science Foundation und begann, gemeinsam mit Doktoranden an der Totalsynthese zu arbeiten.^[8] Tatsächlich stellt dieses Vorhaben ungeheuere Anforderungen an die herkömmlichen Methoden der organischen Synthese, und bis heute wurde keine Totalsynthese von C_{60} beendet.

Diese C_{60} betreffenden Annahmen beruhten auf einer guten chemischen Intuition, die von näherungsweisen quantenchemischen Rechnungen gestützt wurde. Anhand dieser Annahmen wurde geschlossen, daß das abgestumpfte Ikosaeder C_{60} eine chemisch stabile Verbindung ist, die – einmal hergestellt – genauso handhabbar sein würde wie irgendeine gewöhnliche Substanz.

Experiment

Als wir Ende August 1985 mit unseren Experimenten an Kohlenstoffclustern begannen, wußten wir nichts von diesen Annahmen. Ziel unseres Kohlenstoffclusterprojekts war es zum einen festzustellen, ob die Kohlenstoffkettenverbindungen wie HC_7N , die durch Radioastronomie im interstellaren Raum nachgewiesen worden waren,^[9, 10] durch Mischen von Kohlenstoffdampf mit einem geeigneten Reagens wie Ammoniak synthetisiert werden konnten. Zum anderen wollten wir die Bedingungen ermitteln, unter denen sich die elektronischen Tieftemperaturspektren der Kohlenstoffkettenverbindungen durch resonanzverstärkte Zweiphotonenionisierung untersuchen ließen. Die spektroskopische Arbeit an Kohlenstoffketten wurde angeregt durch den Vorschlag von Douglas,^[11] daß die diffusen interstellaren Banden (DIBs) auf die elektronischen Absorptionen langer Kohlenstoffkettenmoleküle C_n ($n = 5–15$) zurückzuführen seien.^[12] Zwar wurde die Arbeit über die Bildung von Kohlenstoffkettenverbindungen schließlich veröffentlicht,^[13, 14] die spektroskopischen Untersuchungen wurden allerdings nie ernsthaft begonnen.

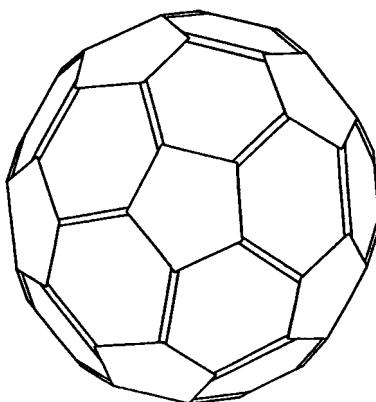


Abb. 1. Abgestumpftes Ikosaeder C_{60} mit dominierender Kekulé-Struktur.

[*] Prof. Dr. R. F. Curl
Chemistry Department and Rice Quantum Institute
Rice University
Houston, TX 77005 (USA)
Telefax: Int. + 713/285-5155

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1997. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags.

Über die Experimente, die wir im August und September 1985 durchführten und die unserem Vorschlag zugrunde liegen,^[15] daß sich das abgestumpfte Ikosaeder C₆₀ (Buckminsterfulleren) spontan in kondensierendem Kohlenstoffdampf bildet, wird hier nicht ausführlich berichtet. Diese Versuche wurden bereits von zwei der fünf daran Beteiligten^[16, 17] sowie in zwei Büchern über die Entdeckung der Fullerene^[8, 18] beschrieben. Die Autoren dieser Bücher zogen uns alle fünf zu Rate und gaben sich meiner Ansicht nach die größtmögliche Mühe, die Ereignisse anhand der Erinnerungen der Beteiligten zu rekonstruieren.

Zum Verständnis unserer Experimente ist es notwendig, etwas über die von Richard Smalley entwickelte Apparatur^[19–21] zu wissen, mit der Spezies und Cluster aus hochschmelzenden Elementen erforscht wurden. Er und seine Studenten verwendeten sie, um die hochauflösten elektronischen Spektren von einigen Metalldimeren,^[20–23] einem Kupfertrimer^[24] und von SiC₂^[25] zu untersuchen. 1984 begannen Frank Tittel, Richard Smalley und ich gemeinsam mit unseren Studenten, mit dieser Apparatur Halbleitercluster zu erforschen.

Das Kernstück des Experiments ist die Ultraschall-Molekularstrahl-Quelle mit Laserverdampfung. Der Aufbau der Quelle wurde mehrfach verändert, vor allem um ihn an die physikalische Form des verfügbaren zu verdampfenden Probenmaterials anzupassen. Bei unseren Experimenten wurde eine scheibenförmige Verdampfungsquelle verwendet, da die zu untersuchenden Halbleiterproben leichter in Blattform erhältlich waren. In Abbildung 2 ist ein Querschnitt dieser gepulst betriebenen

und nachfolgendes Erhitzen des gebildeten Plasmas wurde die bei einem Einzelschuß verdampfte Kohlenstoffmenge begrenzt und gewährleistet, daß anfänglich Atome oder sehr kleine Moleküle wie C₂ oder C₃ im Strahl vorlagen.

Der verdampfte Kohlenstoff gelangte in den Helium-Gasstrom, wurde mit diesem gemischt und durch diesen gekühlt. Der sich abkühlende Dampf begann anschließend, zu Clustern zu kondensieren. Das Ausmaß der Clusterbildung konnte gesteuert werden durch Änderung des Vorvakuumdrucks sowie der Zeitspanne zwischen Verdampfungslaserpuls und der Mitte der Gaspulsdauer und darüber hinaus durch Variation von Länge und Geometrie des an die Verdampfungsquelle angeschlossenen Kanals. Im Aufbau in Abbildung 2 war ein Temperrohr am Ende des Gaskanals befestigt, so daß die Clusterbildung und die Reaktion vor der Ultraschall-Expansion über einen längeren Zeitraum stattfinden konnten.

Nach der Clusterbildung expandierte der Gaspuls unter Ultraschalleinwirkung durch eine Düse in eine große Vakuumkammer (Abb. 3). Da es sich hierbei im wesentlichen um eine

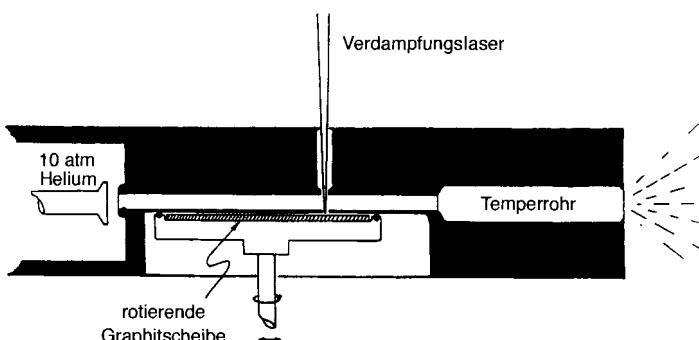


Abb. 2. Laserverdampfungsquelle zur Herstellung von Cluster-Molekularstrahlen aus hochschmelzenden Materialien. Das Temperrohr kann entfernt werden. Bei den Experimenten mit Kohlenstoff ist das Target eine Graphitscheibe, die langsam rotiert, so daß stets eine frische Verdampfungsoberfläche vorliegt. Der Laser (5-ns-Puls bei 532 nm, etwa 30–40 mJ) wird auf die Graphitoberfläche fokussiert. Aus der gepulst betriebenen Düse wird Helium über diese Verdampfungszone geblasen.

Molekularstrahl-Quelle dargestellt. Im Betrieb wurde das gepulst arbeitende Magnetventil so betätigt, daß durch die 1 mm große Öffnung ein Helium-Gaspuls von etwas weniger als 1 ms Dauer über die Probe geschickt wurde. Der Vorvakuumdruck betrug bis zu 10 atm. Zu einem bestimmten Zeitpunkt während des Gaspulses, gewöhnlich nach der Hälfte seiner Dauer, wurde der gütemodulierte, frequenzverdoppelte Verdampfungslaser abgefeuert, der einen 5 ns langen Puls grünes Licht (532 nm) mit einer Energie von etwa 30–40 mJ lieferte. Dieser Laserstrahl wurde auf die Graphitscheibe fokussiert, die eine Rotations-/Translationsbewegung ausführte, so daß eine Lochbildung bei der Probe vermieden wurde; auf diese Weise wurde Kohlenstoff in den Gasstrom verdampft. Durch Mehrphotonenionisierung

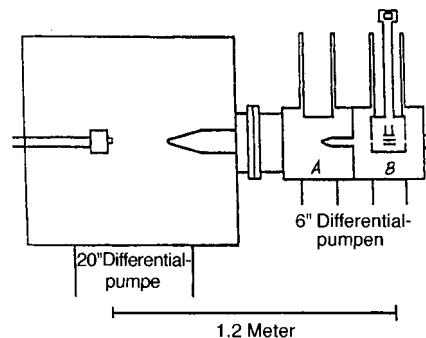


Abb. 3. Molekularstrahl-Photoionisierungs-TOF-Massenspektrometer.

reversible adiabatische Reaktion handelt, sinkt die Temperatur der Spezies im Gas von etwas über Raumtemperatur auf wenige Kelvin. Nach einer Strecke von einigen Dutzend Expansionsdüsendurchmessern hören die Stöße zwischen den Teilchen im Expansionsstrahl auf, und es wird ein Gasstrom mit einer schmalen, stark gerichteten Geschwindigkeitsverteilung erhalten. Dieser Strahl aus kalten Clustern kann mit Blenden zu einem Molekularstrahl geformt und massenspektrometrisch untersucht werden. Die Charakterisierung der Spezies anhand ihrer Masse ist bei der Untersuchung von solchen Clustern von besonderer Bedeutung, bei denen stets eine breite Verteilung von Clustergrößen auftritt. Darüber hinaus ist die Massenspektrometrie eine hochempfindliche Detektionsmethode, die eine weitgehende Kontrolle der Clusterionenbahnen ermöglicht. Infolgedessen wurden viele Methoden zur Handhabung und Untersuchung der Clusterionen entwickelt und von uns verwendet. Hier wird nur die einfachste Ausführung der Massenspektrometrie beschrieben.

Für die massenspektrometrische Detektion wird aus dem direkt von der Düse kommenden Teil des Strahls durch die Blende am Ende der großen Kammer ein Molekularstrahl geformt. Dieser Strahl wird durch eine Differentialpumpenkammer, eine weitere Blende und danach zwischen den Platten des Ionenfeldes zur Molekularstrahlauflaufspaltung hindurchgeleitet.

In den einfachsten Experimenten handelt es sich um ein Gleichstromfeld, und die Ionen werden durch einen gepulst betriebenen Ionisierungslaser gebildet (üblicherweise ein 193-nm-ArF-Excimerlaser, 6.4 eV, Pulslänge etwa 10 ns). Die so erhaltenen Ionen werden durch das Gleichstromfeld beschleunigt und in das Flugrohr eines Flugzeitmassenspektrometers (TOF-MS) geleitet. Da alle einfach geladenen Ionen dieselbe Energie aufnehmen, erreichen die Ionen mit höherer Masse eine geringere Endgeschwindigkeit als die mit niedrigerer Masse. Demnach kann die Masse des Ions im Beschleunigungsbereich anhand seiner Ankunftszeit am Ionendetektor ermittelt werden. Durch Auftragung des Ionendetektorsignals gegen die Ankunftszeit wird ein Massenspektrum der Clusterverteilung erhalten. Oft sind diese Clusterverteilungen durch „magische Zahlen“ gekennzeichnet; das sind m/z -Werte, deren zugehörige Peaks die benachbarten um vielleicht das Doppelte überragen. In Abbildung 4 ist eine Kohlenstoffclusterverteilung dargestellt, die in

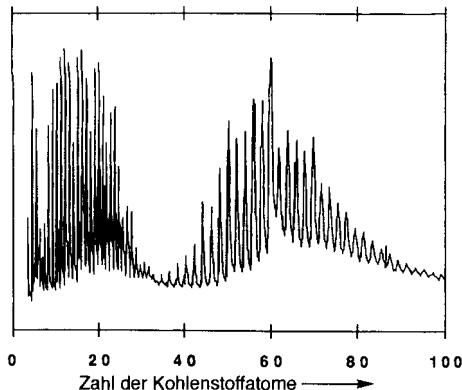


Abb. 4. Kohlenstoffclusterverteilung; genehmigter Nachdruck von Lit. [26].

ähnlicher Weise zuvor von Röhlfsing, Cox und Kaldor^[26] mit einer nahezu gleichen Apparatur erhalten worden war. Bei deren Verteilung können C_{11}^+ , C_{15}^+ , C_{19}^+ und C_{60}^+ als Ionen mit magischen Zahlen betrachtet werden. Die Entdeckung der Fullerene begann, als wir erkannten, daß C_{60}^+ unter geeigneten Bedingungen weit häufiger als seine Nachbarionen auftrat und seine Kohlenstoffatomzahl zu einer überragenden magischen Zahl wurde.

Als wir uns im September 1985 dem Kohlenstoffsystem wandten, stellten wir unterschiedlich hohe Intensitäten beim C_{60} -Peak fest und untersuchten daher diesen Massenbereich unter einer Vielzahl von Clusterbildungsbedingungen. Es stellte sich heraus, daß die relative Höhe des C_{60} -Massenpeaks zwischen der doppelten und der 50fachen Intensität seiner nächsten Nachbarionen-Massenpeaks variieren konnte. Wir schlugen daher vor,^[15] daß der sehr intensive, von uns nachgewiesene C_{60} -Cluster eine geschlossene, hochsymmetrische Kohlenstoffkäfigstruktur mit der Form eines abgestumpften Ikosaeders aufweist. Da uns die geodätischen Kuppeln von R. Buckminster Fuller dazu inspiriert hatten, nach einer kugelförmigen Käfigstruktur zu suchen, taufsten wir dieses Molekül Buckminsterfulleren.

Der Buckminsterfulleren-Vorschlag beruhte einzig und allein auf der experimentellen Feststellung, daß Bedingungen für die Kondensation von Kohlenstoffdampf ermittelt werden konnten, unter denen der Massenpeak für C_{60} im Kohlenstoff-

cluster strahl ein Vielfaches intensiver war als die nächstbenachbarten (Abb. 5a). War dieser Vorschlag ein Zufallsstreffer oder reichte diese Feststellung als Beweis dafür aus, daß der im Massenspektrum von Abbildung 5 dominierende C_{60} -Peak vom ikosaedrischen Isomer (Abb. 1) stammt? Wir sind immer der Ansicht gewesen, daß es sich eher um einen Beweis als um eine Annahme handelte.

Die relative Häufigkeit von C_{60} hängt von den Clusterbildungsbedingungen ab (Abb. 5). Der C_{60} -Peak wird intensiver, wenn für Stöße zwischen den Kohlenstoffclustern bei hoher Temperatur (Raumtemperatur und darüber) mehr Zeit zur Verfügung steht. Dies ist ein unmittelbarer Hinweis darauf, daß unabhängig davon, welche(s) Isomer(e) von C_{60} für dessen Dominanz verantwortlich ist (sind), es sich um „überlebende“ Isomere handelt, die relativ inert gegen einen chemischen Angriff sind.

Es gibt wahrscheinlich Millionen plausibler C_{60} -Isomere mit unterschiedlicher chemischer Bindungsstruktur. Die meisten dieser Isomere sind wegen ihrer freien Kohlenstoffvalenzen offensichtlich chemisch reaktiv und folglich nicht in der Lage, einen chemischen Angriff zu überleben. Die Rolle der chemischen Angriffe wird dadurch deutlich, daß bei den drei Massenverteilungen in Abbildung 5 nur Cluster mit gerader Kohlenstoffatomzahl vorkommen, während bei Messungen im Bereich unterhalb von 25 Kohlenstoffatomen (Abb. 4) Cluster mit gerader und ungerader Atomzahl mit ähnlichen Intensitäten auftreten. Darüber hinaus wurden Clusterbildungsbedingungen ermittelt, unter denen im Bereich um C_{60} sowohl Cluster mit gerader als auch solche mit ungerader Kohlenstoffatomzahl ähnlich intensiv auftreten; unter diesen Bedingungen stand für die chemische Reaktion weniger Zeit zur Verfügung als bei einem der in Abbildung 5 dargestellten Massenspektren (für eine solche Verteilung siehe Abb. 6). Somit ist die Tatsache, daß in Abbildung 5c ausschließlich Cluster mit gerader Kohlenstoffatomzahl auftreten, ein Hinweis darauf, daß alle Cluster in diesem Bereich besondere Strukturen aufweisen, so daß sie unempfindlicher für einen chemischen Angriff sind als ein typisches Isomer mit freien Valenzen. Wie die folgende Diskussion zeigt, ist aus heutiger Sicht die offensichtlichste Erklärung hierfür, daß diese Cluster geschlossene Kohlenstoffkäfige (Fullerene) sind. Im September 1985 erkannten wir – ohne von den Fullererenen

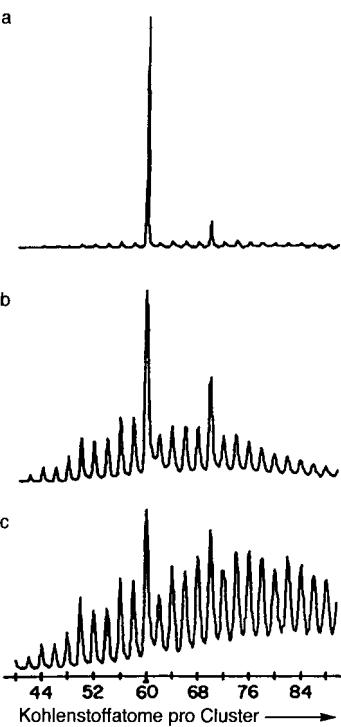


Abb. 5. Massenspektrum des C_{60} -Massenbereichs mit zunehmender Intensität des C_{60} -Peaks. Spektrum c: bei geringem Heliumdruck, ohne Temperrohr, Spektrum b: bei vollem Helium-Vorvakuumdruck, ohne Temperrohr; die Verdampfung erfolgte nach der Hälfte der Helium-Gaspuls-Dauer; Spektrum a: bei vollem Helium-Vorvakuumdruck, mit Temperrohr.

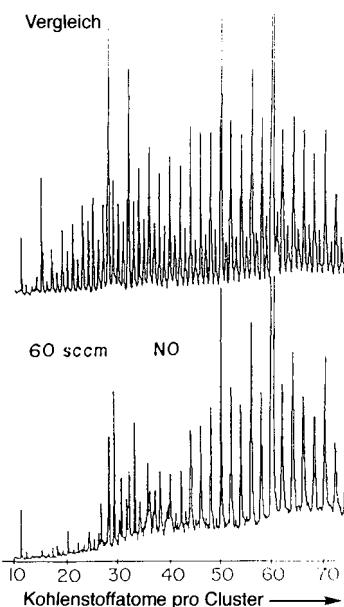


Abb. 6. Reaktion von Kohlenstoffclustern mit NO. Das Vergleichsmassenspektrum (oben) wurde ohne NO-Zugabe erhalten. Für die Aufnahme des unteren Spektrums wurde dem Gasstrom im Hochgeschwindigkeits-Reaktionsrohr NO (etwa 1 Torr) zugefügt. Die Cluster mit ungerader Kohlenstoffatomzahl reagieren mit NO. Die Ionen der Reaktionsprodukte sind nicht aufgelöst, sondern tragen zu der erhöhten Baselinie bei.

zu wissen –, daß die Cluster mit gerader Atomzahl wahrscheinlich auf Isomere zurückzuführen sind, die weniger reaktiv sind als die Cluster mit ungerader Atomzahl.

Wir nahmen daher an, daß das deutliche Hervortreten des C_{60} -Peaks (Abb. 5a) darauf zurückzuführen war, daß nur ein C_{60} -Isomer bemerkenswert inert gegen chemische Angriffe ist. Eine einleuchtende alternative Erklärung wäre, daß sich ein C_{60} -Isomer durch den ArF-Ionisierungslaser mit einer Energie von 6.4 eV viel leichter photoionisieren läßt als seine benachbarten Verbindungen. Es wird allerdings nicht berücksichtigt, daß die Intensität des C_{60} -Signals deutlich zunimmt, wenn für die chemische Reaktion mehr Zeit zur Verfügung steht. Bei dieser Erklärung für das verstärkte Auftreten von C_{60} , die auf dessen leichter Photoionisierbarkeit basiert, wird nicht in Betracht gezogen, daß C_{60} offensichtlich eine geringere chemische Reaktivität aufweist als die benachbarten Verbindungen. In späteren Experimenten wurde ein weiterer Hinweis erhalten, der gegen diese Erklärung spricht;^[27] so trat C_{60}^+ bei der Photoionisierung durch einen 7.9-eV-F₂-Excimerlaser ähnlich intensiv auf.

Das abgestumpfte Ikosaeder von C_{60} ist offenbar eine besondere Struktur, die chemisch sehr stabil sein sollte. Es liegen keine freien Valenzen vor, die Valenzen jedes Atoms sind abgesättigt. Das in Abbildung 1 dargestellte Doppel- und Einfachbindungs-muster entspricht nur einer von 12 500 möglichen Kekulé-Struk-turen^[28] (es ist allerdings das vorherrschende). Unter dem Ge-sichtspunkt der Symmetrie sind alle Atome gleichwertig, so daß es keinen besonderen Punkt für einen chemischen Angriff gibt. Beim Biegen des eigentlich planaren Doppelbindungssystems zu einer Kugel tritt im System eine Spannung auf, die symmetrisch und gleichmäßig über das Molekül verteilt ist, wodurch ein Angriffspunkt vermieden wird. Es gibt offensichtlich keine an-dere Struktur mit diesem hohen Grad an Symmetrie und wenig Grund anzunehmen, daß eine andere Struktur nachgewiesen

werden könnte, die diese einzigartige Kombination von Vor-teilen aufweist. Demzufolge und obwohl es der intuitiven Vor-stellung zu widersprechen scheint, daß sich dieses hochsymme-trische Molekül geringen Entropieinhalts aus dem Chaos des bei hohen Temperaturen kondensierenden Kohlenstoff-dampfs bildet, haben wir die Zuordnung des intensiven Peaks von C_{60} zur Buckminsterfullerenstruktur nie als Vermutung aufgefaßt.

In der Wissenschaft wird immer nach weiteren Beweisen verlangt. Spätere Experimente^[27, 29] ergaben, daß die besondere Dominanz von C_{60} nicht das Ergebnis einer besonderen Bevor-zugung von C_{60}^+ bei der Photofragmentierung war und daß C_{60} sowohl bei den Restkationen als auch bei den Restanionen be-sonders häufig auftreten kann (wobei ein Rest-Ion ein Ion ist, das im Verdampfungsplasma gebildet wird und den Expansions-prozeß überlebt).

Annahme – die Fullerene-Hypothese

Schon bald erfuhren wir aus Haymets Veröffentlichung^[7] von der Eulerschen Regel,^[30] nach der ein dreidimensionaler Körper mit einer geraden Zahl n von 24 oder mehr Ecken aus 12 Fünf-ecken und $(n - 20)/2$ Sechsecken aufgebaut werden kann. Dies lieferte eine Erklärung dafür, daß Cluster mit einer geraden Kohlenstoffatomzahl über 30 im Massenspektrum aufraten, da diese Moleküle keine freien Valenzen aufweisen und somit relativ inert sein würden. Diesen kugelförmigen Kohlenstoffkäfig-molekülen, die nur aus Fünf- und Sechsecken aufgebaut sind, wurde die Klassenbezeichnung Fullerene gegeben.

Anders als die Ikosaeder-Erklärung für den herausragenden C_{60} -Peak schien mir diese Schlußfolgerung eher eine Vermutung zu sein, wenn auch eine plausible. Die darauffolgenden Jahre unseres Lebens widmeten wir uns der experimentellen Überprü-fung dieser Fullerene-Hypothese und stellten fest, daß sie jeder Überprüfung standhielt.

Experiment – Reaktivität und Photofragmentierung

Gase chemischer Reagentien können in den Clusterstrahl vor der Expansion eingeleitet und die Ionen des Reaktionsprodukts im Massenspektrum nachgewiesen werden.^[31, 32] Am Ende der Clusterquelle wurde eine Reaktionsröhre befestigt, und Reagen-tien wie NO, SO₂, NH₃, H₂, CO und O₂ wurden in den Gas-strom injiziert.^[33] Ohne Zusatz an Reagens wurde eine Massen-verteilung erhalten, die Peaks sowohl mit ungerader als auch mit gerader Kohlenstoffatomzahl aufwies, wobei die Peaks mit ungerader Kohlenstoffatomzahl etwa halb so intensiv waren wie die mit gerader. Bei Zugabe eines Reagens wie NO oder SO₂ verschwanden die Peaks mit ungerader Kohlenstoffatomzahl, die mit gerader (40 oder mehr Atome) blieben allerdings unverändert, wie man es für Fullerene ohne freie Valenzen erwarten würde. Die bei diesem Experiment auftretenden Intensitätsver-teilungen sind in Abbildung 6 dargestellt: Die Cluster mit unge-rader Atomzahl, die vermutlich freie chemische Valenzen auf-weisen, sind viel reaktiver als die mit gerader.

Eine Reihe von Photofragmentierungsexperimenten wurde mit einem Tandem-TOF-Massenspektrometer an Kohlenstoff-

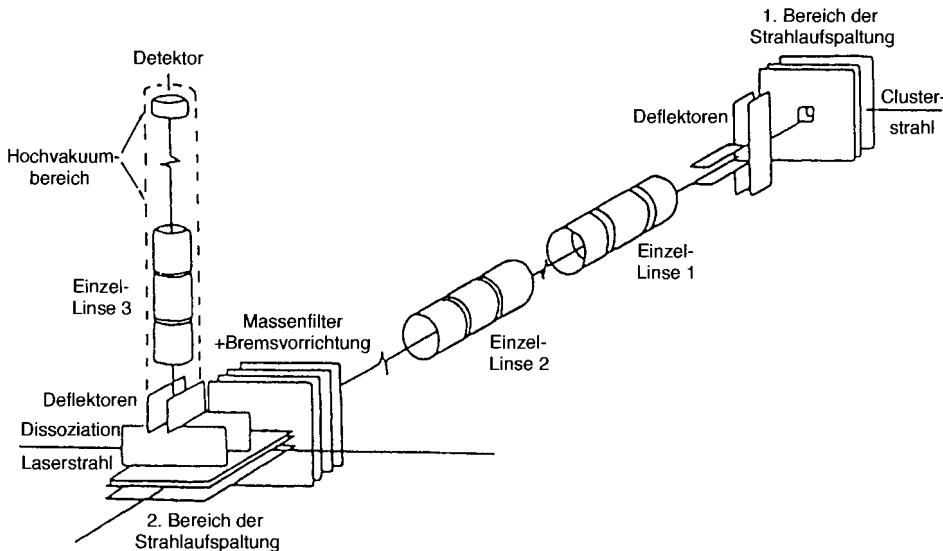


Abb. 7. Tandem-TOF-Massenspektrometer. Der Molekularstrahl, der Rest-Ionen vom Verdampfungsplasma enthält, tritt in den Bereich des ersten Massenspektrometers ein, in dem eine Aufspaltung erfolgt, für die zwischen den Gittern ein 2000-V-Puls angelegt ist. Die Defektoren reduzieren die Geschwindigkeit des Molekularstrahls. Die Einzel-Linsen fokussieren den Ionenstrahl. Ionen werden durch das Massenfilter selektiert, anschließend durch den Laser fragmentiert und mit dem zweiten TOF-Massenspektrometer analysiert.

cluster-Ionen durchgeführt, von denen angenommen wurde, sie seien Fullerene.^[34] Die Apparatur ist in Abbildung 7 dargestellt. Bei diesen Experimenten wurde ein einzelnes Kohlenstoff-cluster-Ion massenselektiert und dann mit einem Photofragmentierungslaser untersucht (für die Detailansicht der Apparatur siehe Abb. 8).

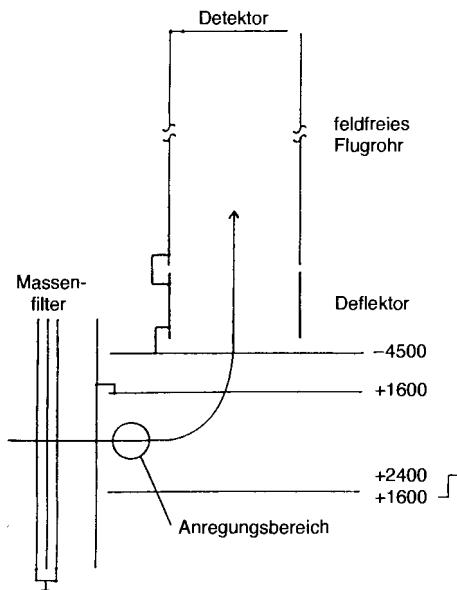


Abb. 8. Detailansicht des Photofragmentierungsbereichs der Tandem-TOF-Apparatur mit Massenfilter, Laseranregungsbereich, Optik zur Molekularstrahlaufspaltung und Flugrohr.

Anschließend wurde das Ion beschleunigt und die Masse seiner ionischen Fragmente in einem zweiten TOF-Massenspektrometer ermittelt. Das Photofragmentierungsmuster von C_{60}^+ ist in Abbildung 9 dargestellt. Gemäß diesem Fragmentierungsmuster wird bis C_{32}^+ eine gerade Zahl von Kohlenstoffatomen abgespalten. Danach werden Ionen mit etwa 20 Atomen gebildet. Wir vermuten, daß C_{60}^+ in einem mehrstufigen Prozeß Kohlenstoff-Fragmente mit gerader Atomzahl verliert, wobei sich

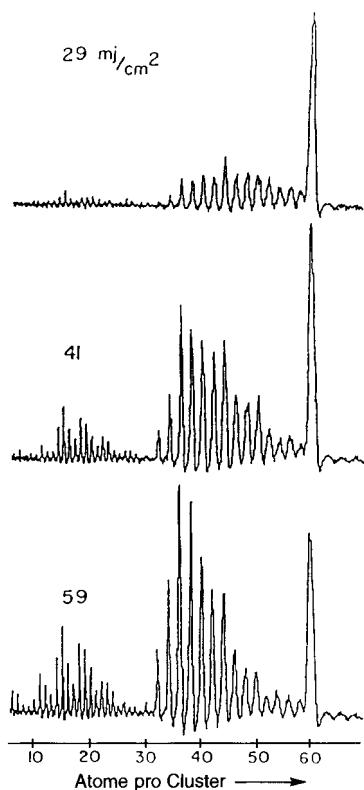


Abb. 9. Photofragmentierungsmuster von C_{60}^+ , das die sukzessive Abspaltung von Fragmenten mit gerader Kohlenstoffatomzahl und den Abbruch dieses Prozesses bei C_{32}^+ belegt.

der Fullerenkäfig des Ions nach Abspaltung des neutralen Fragments wieder schließt. Die plötzliche Änderung des Musters bei C_{32}^+ ist darauf zurückzuführen, daß sich die gespannten kleinen Fullerene bei weiterer Kohlenstoffabspaltung nicht mehr schließen können und statt dessen ein großes neutrales Fragment entsteht, sobald die Spannungsenergie beim Öffnen des Käfigs plötzlich freigesetzt wird.

Die Energien vieler Fullerene wurden auf dem STO-3G/SCF-Niveau von Scuseria et al.^[35] berechnet (Abb. 10). Bemerkens-

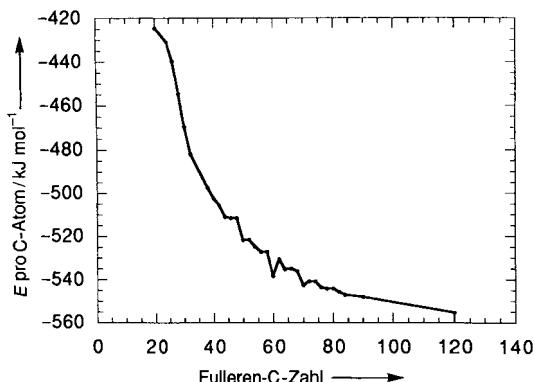


Abb. 10. Energie pro Kohlenstoffatom relativ zu atomarem Kohlenstoff, berechnet auf STO-3G/SCF-Niveau für die MM3-optimierte Geometrie der jeweils energieärmsten Fullerensstruktur. Das Diagramm basiert auf Rechnungen von R. L. Murry, D. L. Strout und G. E. Scuseria. Genehmigter Nachdruck von Lit.[35].

wert ist, daß es bei Fullerenen ab C_{28} für eine gegebene Kohlenstoffatomzahl mehr als eine Fullerensstruktur gibt.^[36] So treten^[37, 38] allein für C_{60} 1812 Fullerenisomere auf (d. h. Käfige aus 12 Fünfsecken und 20 Sechsecken). Bei den in Abbildung 10 aufgetragenen Energien handelt es sich um die der energieärmsten Fullerenisomere. Das abgestumpfte Ikosaeder C_{60} und das D_{5h} -symmetrische C_{70} , die die energieärmsten Fullerenisomere mit 60 bzw. 70 Kohlenstoffatomen sind, bilden lokale Minima in der Energiekurve, wie dieses Energiediagramm eindrucksvoll belegt. Das Buckminsterfullerenisomer von C_{60} kennzeichnen wir mit C_{60}^{BF} .

Kombiniert man diese Energien mit der Bindungsdissoziationsenergie für C_2 ^[39] von 6.21 eV, kann die Änderung der Gesamtenergie bei der Fragmentierung berechnet werden. Die Änderung der Gesamtenergie beträgt für Gleichung (1) $\Delta E = 0.7$ eV, für die Abspaltung aus C_{60}^{BF} [Gl. (2)] gilt $\Delta E = 11.2$ eV.



Die Aktivierungsbarriere für die Fragmentierung von C_{60} kann nicht kleiner sein als die Fragmentierungsenergie von 11.2 eV. Um in den wenigen μ s, die bei dem Experiment (Abb. 9) zur Verfügung stehen, eine wesentliche Fragmentierung von C_{60}^{BF} zu erreichen, müßten dem C_{60}^{BF} -Ion meiner Schätzung nach etwa 100 eV zugeführt werden.

Wenn die Aktivierungsbarrieren für die Fragmentierung dem Verlauf der potentiellen Energie folgen, würde man erwarten, daß die besondere Stabilität von C_{60} im Fragmentierungsmuster deutlich wird. In Abbildung 11 ist die Fragmentierung einiger größerer Cluster dargestellt, wobei die Probe direkt vor dem Beschleunigungsbereich des zweiten TOF-Massenspektrometers bestrahlt wird (siehe Abb. 8). Zwischen Bestrahlung einerseits sowie Beschleunigung und Analyse andererseits stehen für die Fragmentierung nur einige μ s zur Verfügung, und die Fragmente von C_{60} und C_{70} heben sich nur wenig hervor. Wenn die Bestrahlung aber im ersten TOF-Bereich direkt vor der Molekularstrahlaufspaltung durchgeführt wird und man Ionen mit einer solchen Flugzeit durch das Massenfilter treten läßt, daß sie Edukte in der Reaktion der Abbildung 12 sein können, liegt ein

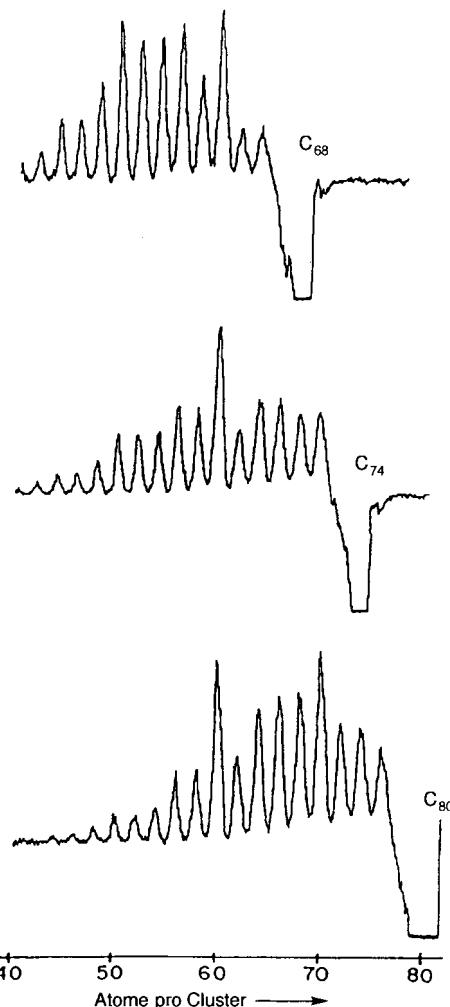


Abb. 11. Mit einem ArF-Laser (15 mJ cm^{-2}) fragmentierte große Cluster mit geringer Kohlenstoffatomzahl. Die Fragmentierungsmuster dieser großen Cluster unterscheiden sich nicht. C_{60} und C_{70} sind in geringem Maß bevorzugt.

anderes Muster vor. Das große Ion wird vor der Fragmentierung bestrahlt und beschleunigt; auf seinem Weg zum zweiten Bereich der Molekularstrahlaufspaltung kann es fragmentieren und hat dabei etwa 120 μ s zur Verfügung.

Gemäß Abbildung 12 ist der C_{60}^+ -Peak in den Massenspektren relativ intensiv. Das Ausgangs-Ion ist weniger energiereich als bei der Kurzzeitfragmentierung, und folglich ist das Fragmentierungsmuster viel stärker von der Fragmentierungsenergie abhängig. Die Unterschiede zwischen den für Langzeitfragmentierungen erhaltenen Massenverteilungsdiagrammen (Abb. 12), bei denen der C_{60}^+ -Peak sehr intensiv ist, und denen für Kurzzeitfragmentierungen (Abb. 11), bei denen der C_{60}^+ -Peak weniger hervortritt, können mit der Annahme erklärt werden, daß die Aktivierungsbarrieren für Ringumlagerungen auf der Oberfläche der Fullerensstrukturen viel geringer sind als die Aktivierungsbarriere für die Fragmentierung eines typischen Fullerensions.

Angenommen, es findet eine Fragmentierung zu einem C_{60}^+ -Fulleren statt. Dann ist es unwahrscheinlich, daß dieses C_{60}^+ -Ion die Buckminsterfullerenstruktur aufweist. Wahrscheinlich muß sich dieses Ion mehrfach umlagern, bevor es die besonders stabile C_{60}^{BF} -Struktur einnimmt. Bei der Langzeitfragmentierung ist vor der Fragmentierung genügend Zeit für einige Ringumlage-

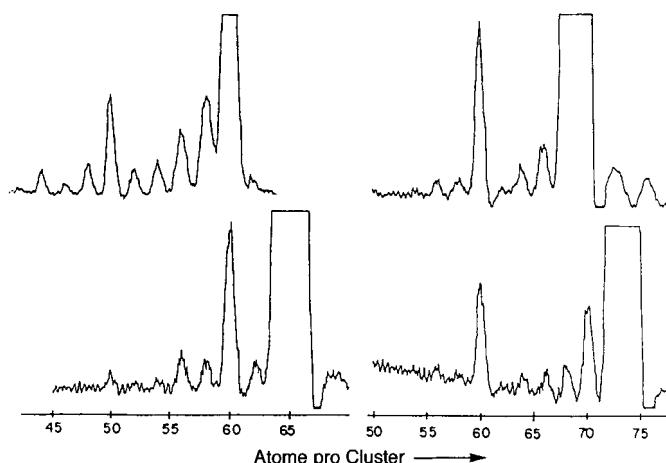


Abb. 12. Metastabile Ionen von Clustern mit 60, 66, 70 und 74 Atomen (TOF-Massenspektren). Die Cluster wurden 1 μ s vor dem ersten Puls mit dem ArF-Laser (15 mJ cm^{-2}) bestrahlt. Die Ionen wurden, sobald die beschriebenen Primärclusterionen aufraten, über das Massensfilter selektiert und im zweiten TOF-Massenspektrometer analysiert. Die Flugzeit zum zweiten Massenspektrometer betrug etwa 120 μ s. Insbesondere C_{60} und C_{70} traten verstärkt auf.

rungsprozesse mit niedriger Aktivierungsenergie, da die dem Ausgangs-Ion zugeführte Energie relativ klein ist gegenüber der Kurzzeitfragmentierungsenergie. Durch diese Ringumlagerungen wird die Buckminsterfullerenstruktur mit geringem Energieinhalt gebildet, die nur sehr schwer fragmentiert. Bei der Kurzzeitfragmentierung wird dem Ausgangs-Ion weit mehr Energie zugeführt, und die Fragmentierung erfolgt, bevor die Buckminsterfullerenstruktur niedrigen Energieinhalts auftritt.

Die Abbildungen 9, 11 und 12 liefern den schlagenden Beweis dafür, daß die untersuchten Kationen untereinander und mit C_{60}^{BF} strukturverwandt sind. Es scheint, daß die Fragmentierung unter Erhaltung der Käfigstruktur stattfindet, bis bei C_{32} der Endpunkt dieses Vorgangs erreicht ist.

Annahme – die Existenz endohedraaler Komplexe

Die Fullerene sind hohl. Buckminsterfulleren weist einen Hohlraum von beinahe 4 Å Durchmesser auf, in dem jedes Atom des Periodensystems Platz findet. Es schien uns daher möglich, ein Fremdatom in den zentralen Hohlraum einzuführen und so ein endohedrales Addukt zu erhalten. Handhabbare Mengen solcher Verbindungen sollten, so man sie herstellen können würde, viele ungewöhnliche und möglicherweise nützliche Eigenschaften aufweisen. Ein wichtiger Aspekt ist, daß ein solches endohedrales Atom schwer zu verdrängen sein sollte.

Experiment – endohedrale Metallfullerene und „Blisterverpackungs-Technik“

Die Herstellung von Addukten mit einem einzelnen Lanthanatom war nahezu sofort erfolgreich.^[40] Bei diesen Experimenten wurde eine Graphitscheibe geringer Dichte mit wäßriger LaCl_3 -Lösung getränkt, getrocknet und als Target bei der Laserverdampfung verwendet. Das Massenspektrum bei niedriger Fluenz des Ionisierungslasers wies viele Peaks auf, die von reinem Kohlenstoff und von Kohlenstoff-Lanthan-Addukten

stammten. Wenn man dagegen die Leistung des Ionisierungslasers erhöhte, so daß die am wenigsten stabilen Spezies photofragmentierten, verschwanden die Peaks der leeren Cluster (außer die von C_{60} und C_{70}), und die von Clustern mit gerader Kohlenstoffatomzahl und einem Lanthanatom blieben erhalten. Es traten keine Cluster mit mehr als einem Lanthanatom auf. Folglich wurde bei Laser-Fluenzen, die zur Zerstörung der weniger stabilen Kohlenstoffcluster ausreichten, nur ein Lanthanatom eingebaut. Dies ist ein wichtiger Hinweis darauf, daß sich das Lanthanatom im Käfiginnern befindet.

Endohedrale Metallofullerene, die die Alkalimetallatome K oder Cs enthielten, konnten leicht hergestellt werden. So wurde der einzigartige Weg beschritten, die Fullerene-Hypothese mit der „Blisterverpackungs-Technik“ zu überprüfen. Eine Reihe von Photofragmentierungsexperimenten wurde an $C_{60}\text{K}^+$ und $C_{60}\text{Cs}^+$ in einer Fouriertransform-Ionencyclotronresonanz-Zelle durchgeführt.^[41] Ein Ultraschallstrahl aus Clusterionen wird wie beschrieben hergestellt und in die Ionencyclotronresonanz-Zelle geleitet, in der die Ionen einige Minuten festgehalten werden können. Dadurch daß man die Zelle mit Radioswellen bestrahlt, nehmen alle Ionen – außer das gewünschte $C_{60}\text{K}^+$ (oder $C_{60}\text{Cs}^+$) – solche Umlaufbahnen ein, daß sie die Zelle verlassen. Anschließend können mit den zurückgebliebenen Ionen Photofragmentierungsexperimente durchgeführt werden.

Nach unseren vorangegangenen Versuchen mit der Photofragmentierung und zu $C_{60}\text{La}^+$ erwarteten wir, daß die Ionen bei niedrigen Laser-Fluenzen C_2 , C_4 , C_6 abspalten und das Metall zurückhalten würden. Wenn sich das Metall wie vorgeschnitten im Käfig befindet, wird dieser nach Abspaltung neutraler Kohlenstoff-Fragmente zunehmend gespannt sein, da er bis auf den Metallkern zusammenschrumpft. An einem bestimmten Punkt wird der Käfig aufbrechen und das Metall freigesetzt werden. Dieser Punkt sollte von der Größe des Metallions abhängen und deshalb bei $C_{60}\text{Cs}^+$ bei größeren Clustern erreicht werden als bei $C_{60}\text{K}^+$. Darüber hinaus kann der Punkt des Käfigzusammenbruchs aus den van-der-Waals-Radien des Alkalimetallions und der Kohlenstoffatome grob abgeschätzt werden. In Abbildung 13 sind die Ergebnisse der Photofragmentierung dargestellt. Die Abspaltung von Fragmenten mit gerader Kohlenstoffatomzahl hört für $C_{60}\text{K}^+$ bei $C_{44}\text{K}^+$ und für $C_{60}\text{Cs}^+$ bei $C_{48}\text{Cs}^+$ auf, was in Einklang ist mit den Voraussagen, die anhand der van-der-Waals-Radien gemacht wurden. Wir können uns für diese Feststellungen keine andere Erklärung denken, als daß wir es mit der Fragmentierung endohedraaler Fullerenekomplexe zu tun haben.

Annahme – C_{70} ist D_{5h} -symmetrisch

In nahezu allen Massenverteilungsdiagrammen von Kohlenstoffclustern, in denen C_{60}^+ (oder C_{60}^-) dominiert, ist C_{70}^+ (oder C_{70}^-) im Massenbereich von $C_{40}-C_{90}$ gewöhnlich das zweithäufigste Ion. Daher sollte es eine besondere Struktur aufweisen. Eine plausible Annahme schien zu sein,^[40] daß die Struktur von C_{70} aus der von C_{60} durch Einfügen eines Bandes aus fünf Sechsecken um dessen Äquator hervorgeht. Um eine solche Struktur (Abb. 14) zu bilden, orientiert man C_{60} so, daß sich am Nord- und am Südpol Fünfecke befinden; dann werden die C-C-Bindungen gespalten, die die nördliche und südliche Hemisphären verbinden.

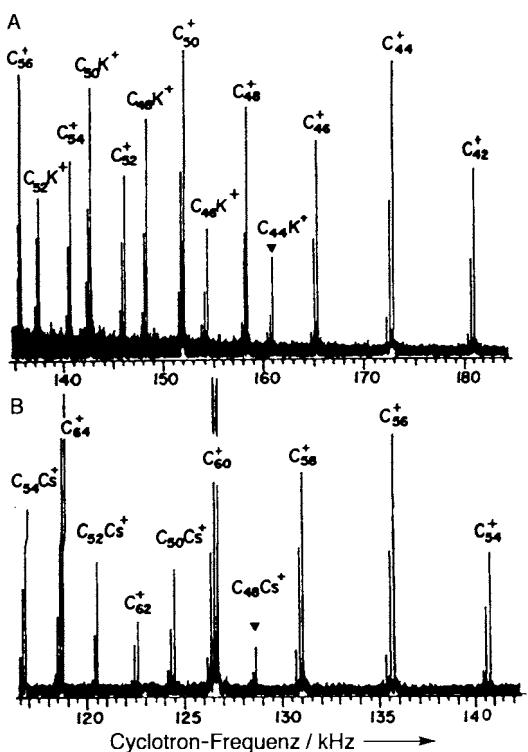


Abb. 13. Bereich von Fragment-Ionen niedriger Masse, die durch intensive Laserbestrahlung von $C_{60}K^+$ (A) und $C_{60}Cs^+$ (B) in der Fouriertransform-Ionencyclotronresonanz(FT-ICR)-Falle gebildet wurden. Die in diesen Spektren auftretenden, nur Kohlenstoff enthaltenden Cluster entstanden durch Fragmentierung leerer Fullerionen, die sich zur gleichen Zeit wie die metallhaltigen Verbindungen in der Falle befanden.

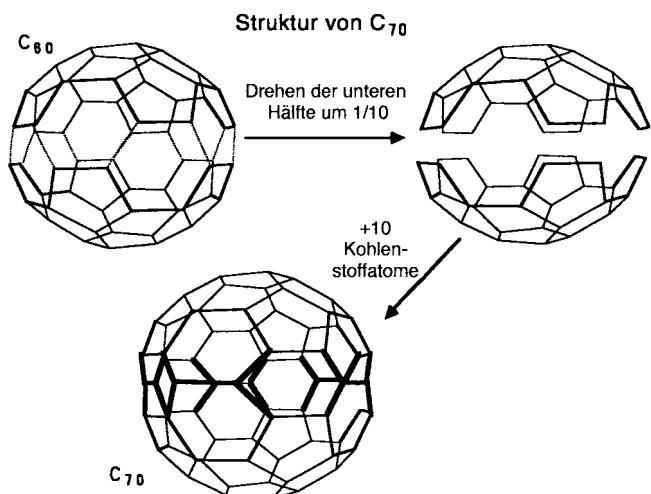


Abb. 14. Beziehung zwischen der für C_{70} vorgeschlagenen Struktur und der Struktur von C_{60} (Buckminsterfulleren).

sphäre verknüpfen, diese voneinander getrennt, um eine 1/10-Umdrehung gegeneinander verdreht und eine Kette aus zehn Kohlenstoffatomen am Äquator eingefügt, um die beiden Halbkugeln wieder zu verbinden.

Sowohl in der Struktur von Buckminsterfullerenen C_{60} als auch in der von D_{5h} - C_{70} liegen keine aneinandergrenzenden Fünfecke vor. Nach einem Vorschlag von Haymet^[17] wirken derart verknüpfte Ringe destabilisierend. Kurz danach wiesen Schmalz et al.^[42] darauf hin, daß derart aneinandergrenzende Fünfecke

notwendigerweise destabilisierende, antiaromatisch konjugierte π -Elektronen unter Einbeziehung von acht Atomen aufweisen, so daß Strukturen mit aneinandergrenzenden Fünfecken weniger stabil sind. Sowohl Kroto^[43] als auch Schmalz et al.^[44] schlugen vor, daß D_{5h} - C_{70} nach C_{60}^{BF} die kleinste Käfigstruktur ohne aneinanderstoßende Fünfecke ist. Die Autoren berichteten, daß sie eine sorgfältige, wenn auch nicht erschöpfende Suche nach Käfigstrukturen zwischen C_{60} und C_{70} durchgeführt hätten, die isolierte Fünfecke aufweisen. Später konnten Liu et al. diese Annahme beweisen.^[45] Kroto^[43] stellte fest, daß die Peaks für Ionen mit magischen Zahlen und weniger als 60 Kohlenstoffatomen auf Strukturen mit minimaler Zahl aneinandergrenzender Fünfecke zurückzuführen sind. Diese Überlegungen wurden zur „Regel der isolierten Fünfecke“, nach der die Fünfecke in stabilen Fullerenen isoliert vorliegen.

Zwar wurde die Annahme, daß die C_{70} -Struktur D_{5h} -symmetrisch ist, durch diese theoretischen Überlegungen gestützt, doch konnte sie nicht durch Molekularstrahl-Massenspektrometrie experimentell bestätigt werden. Der Beweis für diese Struktur wurde erst erbracht, als durch die Herstellung makroskopischer Mengen von C_{60}/C_{70} -Gemischen die Trennung von C_{60} und C_{70} und die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums von C_{70} möglich wurde.^[47]

Annahme – C_{60} könnte der Verursacher der diffusen interstellaren Banden (DIBs) sein

Nicht alle Annahmen stellen sich als richtig heraus. Als wir unsere erste Veröffentlichung^[15] über C_{60} schrieben, waren wir von wilden Phantasien über die mögliche Bedeutung beflügelt, die die spontane Bildung dieses bemerkenswerten Moleküls auf allen Gebieten der Chemie und der Astrophysik haben könnte. Da wir Kohlenstoffkettenmoleküle als mögliche Ursache der DIBs ansahen,^[11] war es selbstverständlich anzunehmen, daß C_{60} eine mögliche Erklärung für die DIBs liefert, und wir schlugen dies als Möglichkeit vor.

C_{60} schien aus mehreren Gründen ein attraktiver Kandidat zu sein. Erstens mußte ein Molekül, das die DIBs hervorrief, groß genug sein, daß es nicht durch Absorption von Photonen mit Energien bis zu 13.6 eV dissozierte. Wenn ein großes Molekül wie C_{60} ein Photon absorbiert, nimmt das Molekül nach innerer Konversion schnell wieder den elektronischen Grundzustand ein. Wenn das Photon mehr Energie aufweist als zur unimolekularen Dissoziation notwendig ist, konkurriert die Dissoziation mit der Abstrahlung der überschüssigen Energie im Infrarotbereich in Form von Schwingungen. Bei einer Dissoziationschwelle von 11 eV und sehr vielen Schwingungsmoden ist der unimolekulare Zerfall selbst bei einer Anregung mit 13.6 eV ein sehr langsamer Prozeß und anders als die Abstrahlung im Infrarotbereich nicht von Bedeutung. Zweitens sind nicht viele DIBs bekannt; folglich darf das vorgeschlagene Molekül nur wenige Banden liefern und sollte nicht zu einer großen Klasse ähnlich attraktiver Kandidaten gehören. Wegen der hohen Symmetrie von C_{60} treten nur wenige Banden auf, und obwohl es eine Fullerenfamilie gibt, ist C_{60} oft einzigartig dominierend. Das DIBs hervorrufende Molekül sollte aus den im Weltall häufiger vorkommenden Elementen bestehen. Die diffuse Natur der Banden könnte durch ein Mischen des spektrosko-

pisch aktiven elektronischen Anregungszustands mit Zuständen niedrigerer Energie oder dem Grundzustand zustandekommen. Nachdem wir unseren ursprünglichen Vorschlag gemacht hatten, stellte sich heraus, daß C_{60}^+ wahrscheinlich photoionisiert werden oder mit Wasserstoffatomen reagieren würde, so daß C_{60}^+ und geringfügig hydrierte C_{60} -Derivate attraktivere Kandidaten wären.^[48–50]

Experiment

Darüber hinaus war es möglich,^[51] mit der Zweiphotonenresonanzionisierung einen Teil der sichtbaren elektronischen Spektren von C_{60} und C_{70} zu erhalten. Diese Spektren belegten auf überzeugende Weise, daß weder das neutrale C_{60} noch das neutrale C_{70} Absorptionen aufweisen, die den bekannten diffusen interstellaren Banden im selben Bereich entsprechen. Nach diesen Ergebnissen allein können C_{60}^+ oder vielleicht protonierte C_{60} -Derivate als DIBs hervorrufende Spezies nicht ausgeschlossen werden; gemäß dem Matrixisolationspektrum von C_{60}^+ scheint dieses allerdings nicht als Verursacher der DIBs in Frage zu kommen.^[52, 67]

Annahme – Ruß wird aus spiralförmigen, ikosaedrischen Kohlenstoffschalen gebildet

Die Steuerung der Rußbildung ist von enormem praktischem Wert; folglich wurden die Natur von Ruß und die an dessen Bildung beteiligten Prozesse umfassend untersucht, und dies ist nach wie vor ein lebendiges Forschungsgebiet. Da Ruß im wesentlichen aus Kohlenstoff besteht, dachten wir selbstverständlich darüber nach, ob die Chemie der Fullerenebildung auf die Rußbildung übertragbar sein könnte. Die Bedingungen bei Verbrennungsvorgängen und bei kondensierendem Kohlenstoffdampf unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, daß bei der Verbrennung große Mengen an Wasserstoff zugegen sind. Tatsächlich treten im Verbrennungsruß nahezu ebensoviele Wasserstoff- wie Kohlenstoffatome auf. Man nimmt an, daß Verbrennungsruß aus Bereichen parallel angeordneter Schichten ausgedehnter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) und nichtorganisierten Bereichen besteht.^[53]

Die Fullerene schienen sich durch Anlagerung kleiner Kohlenstoffcluster wie C_2 und C_3 an eine wachsende, sich krümmende Schicht aus Fünf- und Sechsringen zu bilden. Die Krümmung und der Schluß zu Fullerenen wurden durch eine Art Ringumlagerung verursacht, so daß der Kohlenstoffcluster seine Formen niedrigster Energie und geringster Reaktivität einnahm. Das Wachstum der PAKs während der Rußbildung sollte auf folgende Weise stattfinden: Durch Wasserstoffatom-Abstraktion aus einer peripheren CH-Bindung wird ein reaktives Kohlenstoffatom am Rand erhalten; an dieses reaktive Zentrum wird Acetylen addiert und anschließend der Ring unter Eliminierung eines Wasserstoffatoms geschlossen. Die Ähnlichkeit zwischen dem Prozeß, den wir uns für die Fullerenebildung vorstellten, und dem des PAK-Wachstums bei der Bildung von Verbrennungsruß schien auffällig zu sein. Der Hauptunterschied war anscheinend, daß Wasserstoff an den Rändern die Schließprozesse zu den Fullerenen störte, so daß unvollständige

Käfige erhalten wurden. Vielleicht war ein Rußteilchen das Ergebnis eines solchen unvollkommenen Wachstums und ähnelte einer spiralförmigen, fullerenartigen Schale. Deshalb schlugen wir vor, daß die Struktur von Rußpartikeln auf einer spiralförmigen, ikosaedrischen Schale ähnlich der in Abbildung 15 dargestellten Struktur basiert.

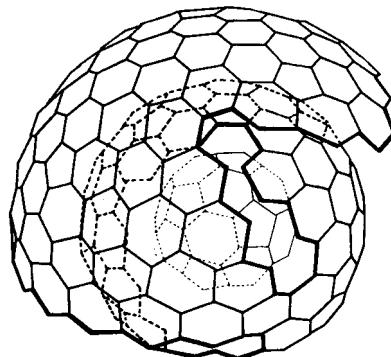


Abb. 15. Modell der spiralförmigen, ikosaedrischen Schale eines wachsenden Rußpartikels, dessen zweite Schale beinahe vollendet ist.

Experiment

Dieser Vorschlag wurde von einigen Ruß-Chemikern mißbilligt,^[54–56] veranlaßte allerdings einige führende Wissenschaftler auf dem Gebiet von Verbrennung und Ruß, nach Fullerenen in Flammen zu suchen. So wies Homann^[57] nach, daß C_{50}^+ , C_{60}^+ und C_{70}^+ besonders stark in Kohlenwasserstoff-Flammen auftreten. Er schlug vor,^[58] daß Rußpartikel das Fulleren-Wachstum unterstützen könnten. Kürzlich stellte er weitere ausführlichere Modelle für die Fullerenbildung^[59] und deren Beziehung zu Ruß vor.^[60] Nachdem C_{60} und C_{70} in größeren Mengen zur Verfügung standen, begannen Ruß-Wissenschaftler, in Verbrennungsrußen mit Erfolg nach diesen Verbindungen zu suchen.^[61, 62] Unter optimalen Bedingungen betrug die Ausbeute an C_{60} und C_{70} bis zu 20 % des Rußes und bis zu 0.5 % der Kohlenstoffzufuhr,^[63] so daß Fullerenen in Flammen auf einfache Weise herstellbar sind. Vor kurzem wurde durch die elektronenmikroskopische Untersuchung^[64] von Nanostrukturen in Verbrennungsrußen die große Vielfalt fullerenartiger Strukturen deutlich: Fullerenen, Nanoröhren und die ähnlich russischen Puppen ineinander geschachtelten Fullerenen. Diese Feststellungen liefern einen deutlichen Hinweis darauf, daß Kohlenstoff in hohem Maße dazu neigt, diese Strukturen in ganz unterschiedlichen chemischen Umgebungen zu bilden, sobald überhaupt Formen elementaren Kohlenstoffs entstehen.

Somit scheint die Fullerenebildung keine besondere Chemie zu erfordern. Howard schlug ein detailliertes kinetisches Modell für die Bildung von C_{60} und C_{70} in Flammen vor,^[65] das den Standardmechanismen für die Bildung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe ähnelt, die als Ruß-Vorläufer angesehen werden. Dennoch sind Fulleren- und Rußbildung für ihn deutlich unterschiedliche Prozesse.

Die Ruß-Wissenschaftler sind nach wie vor der Ansicht, daß Ruß zwar in geringem Ausmaß Fulleren bildet, die Ruß- und Fullerenbildung aber unterschiedliche Prozesse sind, und daß Ruß in erster Linie aus PAKs besteht sowie kein Beweis für spiralförmige, ikosaedrische Schalen existiert. Bekanntlich^[66]

weisen mehr als die Hälfte der löslichen PAK-Produkte aus Flammen Fünfringe und folglich eine Krümmung auf. Ob die Krümmung, die durch solche Fünfringe entsteht, bei der Bildung von Rußpartikeln eine Rolle spielt, bleibt eine interessante offene Frage.

Schlußbemerkungen

In der Wissenschaft werden sowohl Experiment als auch Theorie durch die Annahme vorangetrieben, da wir nur durch Annahmen (Hypothesen) unseren Experimenten und Theorien eine Richtung geben können. Wenn dieses und jenes wahr ist, dann sollte ich dieses Experiment durchführen und nach diesem speziellen Ergebnis suchen können, oder ich sollte diese theoretische Formulierung entwickeln können. Umgekehrt treiben Experiment und Theorie die Annahme voran. Man macht eine überraschende Feststellung oder hat plötzlich einen Geistesblitz und fängt an, über dessen Bedeutung und Folgen zu spekulieren und über mögliche Schlußfolgerungen (Annahmen) nachzudenken.

Allerdings sind nicht alle Annahmen gleich wertvoll oder nützlich. So war und bleibt die Annahme, daß C_{60} etwas mit den DIBs zu tun haben könnte, eine reine Vermutung. Dies war eine meiner bevorzugten Spekulationen,^[50] da viele Dinge dafür sprechen: Kohlenstoff wird dem Medium zugesetzt, und C_{60} bildet sich unter geeigneten Bedingungen spontan im kondensierenden Kohlenstoff; C_{60} ist einzigartig; die Zahl seiner Verbindungen ist begrenzt, und nur einige von diesen sollten an den DIBs beteiligt sein; C_{60}^+ könnte die UV-Bestrahlung im interstellaren Raum überstehen; die diffuse Struktur der Banden könnte vom Mischen des spektroskopisch aktiven elektronischen Anregungszustands mit Zuständen niedrigerer Energie oder mit dem Grundzustand herrühren. Allerdings sollten Annahmen nach den gesammelten Hinweisen beurteilt werden, die sie stützen oder widerlegen. Bis jetzt gibt es Indizien in Hülle und Fülle, die gegen einen Zusammenhang zwischen C_{60} und den DIBs sprechen, aber noch keines, das dafür spricht. In erster Linie hat diese Annahme den fatalen Fehler, daß die Wissenschaft nur wenig stimuliert wurde.

Die Vermutung, daß Ruß aus spiralförmigen, kugelartigen Schalen aus Kohlenstoff bestehen könnte, gehört zu einer etwas anderen Kategorie. Sie beruhte auf einer zur damaligen Zeit etwas vagen Hypothese über die Bildungsweise der Fullerene. Daher war sie insofern keine reine Vermutung, als es einige Hinweise gab, die sie stützten. Meiner Ansicht nach ist die Annahme vermutlich falsch, daß Ruß aus spiralförmigen, kugelartigen Schalen besteht. Hingegen halte ich es für wahrscheinlich, daß zwischen der durch die Fünfringe verursachten Krümmung und der Rußbildung ein Zusammenhang besteht. Ungeachtet ihrer Gültigkeit war diese Annahme extrem wertvoll, da sie die Ruß-Chemiker dazu bewegt hat, (wenn auch in einigen Fällen etwas widerstrebend) über die Bildung von Fullererenen und anderen Kohlenstoffmorphologien in Flammen nachzudenken. Als Folge davon wurden Fullerene in Flammen und Ruß nachgewiesen. Anscheinend^[64] können alle neuen Kohlenstoffmorphologien in Flammen erhalten werden.

Um auf das Hauptthema zurück zu kommen: Die Vermutung von Jones,^[1, 2] Kohlenstoffkäfigverbindungen könnten interes-

sante Eigenschaften haben, und die von Osawa^[3] und einigen anderen, C_{60} wäre ein stabiles, chemisch interessantes Molekül, sind Beispiele für Annahmen, die richtig und wertvoll sind, die aber für sich allein genommen nicht nutzbringend umgesetzt werden können. Es gab keine Möglichkeit – oder keine „einfache“ Möglichkeit (man erinnere sich an Chapman) – weiterführende Arbeiten basierend auf dieser Annahme einzuleiten.

Dagegen hatte die Annahme, daß sich Fullerene, eine neue Klasse von Kohlenstoffkäfigverbindungen, spontan in kondensierendem Kohlenstoffdampf bilden, weitreichende Folgen. Diese Hypothese schien zur damaligen Zeit die einzige logische Erklärung für die Verteilungen in den Kohlenstoff-Massenspektren, aber sie war nicht selbstverständlich. Wir prüften diese Annahme durch eine Vielzahl von Experimenten, deren Ergebnisse stets die Annahme stützten. Dieses Muster der wiederholten Bestätigung erwarteter Folgen ist das, was von einer richtigen Hypothese erwartet wird. Langfristig stellte sich die Fullerene-Hypothese auf spektakuläre Weise als richtig heraus, und sie hat die Grundlage für einen ganz neuen Zweig der Organischen Chemie geliefert.

Meiner Ansicht nach kann die Annahme, die alles in Gang gesetzt hat, nämlich daß sich das abgestumpfte Ikosaeder C_{60} in kondensierendem Kohlenstoff spontan bildet, kaum als Vermutung angesehen werden. Wenn die drei Massenspektren in Abbildung 5 im Zusammenhang mit den Bedingungen betrachtet werden, unter denen sie erhalten wurden, dann folgt, daß die Verbindung, die den intensiven C_{60} -Peak liefert, auf einzigartige Weise verschieden und relativ inert sein muß. Der menschliche Verstand kann kein anderes C_{60} -Isomer ersinnen, das diesen Anforderungen eher gerecht wird.

Biographisches

Robert F. Curl, Jr., wurde 1933 in Alice, Texas (USA), geboren. Im Jahre 1957 promovierte er in Chemie an der University of California, Berkeley (USA). Von 1957 bis 1958 verbrachte er einen Forschungsaufenthalt an der Harvard University. Seit 1958 arbeitet er an der Rice University und wurde dort 1967 zum Professor ernannt.

Richard Smalley und Harold Kroto haben ebenso wie ich den Nobel-Preis erhalten. Ich weise darauf hin, daß wir diese Entdeckung weder für uns allein beanspruchen noch beanspruchen können. James Heath und Sean O'Brien haben das gleiche Anrecht auf diese Entdeckung. Darüber hinaus gab es noch andere, die im frühen Stadium einen wesentlichen Anteil an dieser Forschung hatten: Yuang Liu, Qing-Ling Zhang und Frank Tittel. Auch die Arbeiten von F. D. Weiss und J. L. Elkind über die Blisterverpackungstechnik sind zu würdigen.

Eingegangen am 11. Februar 1997 [A211]
Übersetzt von Dr. Manuela Reichert, Tübingen

Stichworte: Fullerene · Kohlenstoffallotrope · Nanostrukturen · Nobel-Vortrag

- [1] D. E. H. Jones, *New Sci.* **1966**, 32, 245.
- [2] D. E. H. Jones, *The Inventions of Daedalus*, Freeman, Oxford, 1982, S. 118–119.
- [3] E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)* **1970**, 25, 854.
- [4] Z. Yoshida, E. Osawa in *Aromaticity* (Kagakudojin, Kyoto), **1971**, S. 174–178.

- [5] D. A. Bochvar, E. G. Gal'pern, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1973**, 209, 610.
- [6] R. A. Davidson, *Theor. Chim. Acta* **1981**, 58, 193.
- [7] A. D. J. Haymet, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 319.
- [8] J. Baggott, *Perfect Symmetry: The Accidental Discovery of Buckminsterfullerene*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [9] H. W. Kroto, C. Kirby, D. R. M. Walton, L. W. Avery, N. W. Brotin, J. M. MacLeod, T. Oka, *Astrophys. J.* **1978**, 219, L133.
- [10] L. W. Avery in *Interstellar Molecules* (Hrsg.: B. H. Andrew), Reidel, Hingham, MA, **1979**, S. 47–55.
- [11] A. E. Douglas, *Nature* **1977**, 269, 130.
- [12] E. Herbig, *Astrophys. J.* **1975**, 196, 129.
- [13] J. R. Heath, Q. Zhang, S. C. O'Brien, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 359.
- [14] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Astrophys. J.* **1987**, 314, 352.
- [15] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [16] R. E. Smalley, *The Sciences* **1991**, 31, 22.
- [17] H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, 31, 111; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 113.
- [18] H. Aldersey-Williams, *The Most Beautiful Molecule: An Adventure in Chemistry*, Aurum, London, **1995**.
- [19] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 6511.
- [20] D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, A. C. Puju, J. B. Hopkins, T. G. Dietz, M. A. Duncan, P. R. R. Langridge-Smith, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 2556.
- [21] J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, M. D. Morse, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 1627.
- [22] D. L. Michalopoulos, M. E. Geusic, S. G. Hansen, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 3914.
- [23] P. R. R. Langridge-Smith, M. D. Morse, R. E. Smalley, A. J. Merer, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 593.
- [24] M. D. Morse, J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 5316.
- [25] D. L. Michalopoulos, M. E. Geusic, P. R. R. Langridge-Smith, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3556.
- [26] E. A. Rohlffing, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3322.
- [27] Y. Liu, S. C. O'Brien, Q. Zhang, J. R. Heath, F. K. Tittel, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 126, 215.
- [28] D. J. Klein, T. G. Schmalz, T. G. Hite, W. A. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1301.
- [29] S. C. O'Brien, J. R. Heath, H. W. Kroto, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 132, 99.
- [30] L. Euler, *Novi corumentarii academie Petropolitanae* 4, 1752/3, 109, 1758.
- [31] M. E. Geusic, M. D. Morse, S. C. O'Brien, R. E. Smalley, *Rev. Sci. Inst.* **1985**, 56, 2123.
- [32] M. D. Morse, M. E. Geusic, J. R. Heath, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 2293.
- [33] Q. L. Zhang, S. C. O'Brien, J. R. Heath, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 525.
- [34] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 220.
- [35] R. L. Murry, D. L. Strout, G. E. Scuseria, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, 138, 113.
- [36] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon, Oxford, **1995**.
- [37] D. E. Manolopoulos, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 192, 330.
- [38] X. Liu, T. G. Schmalz, D. J. Klein, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 192, 331.
- [39] K.-P. Huber, G. H. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, van Nostrand, New York, **1979**.
- [40] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7779.
- [41] F. D. Weiss, J. L. Elkind, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4464.
- [42] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 130, 203.
- [43] H. W. Kroto, *Nature* **1987**, 329, 529.
- [44] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1113.
- [45] X. Liu, D. J. Klein, T. G. Schmalz, W. A. Seitz, *J. Comput. Chem.* **1991**, 12, 1252.
- [46] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- [47] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 20, 1423.
- [48] A. Léger, L. d'Hendecourt, L. Verstraete, W. Schmidt, *Astron. Astrophys.* **1988**, 203, 145.
- [49] A. Léger, L. d'Hendecourt, L. Verstraete, W. Schmidt in *Quasicrystals, Networks, Molecules of Fivefold Symmetry* (Hrsg.: I. Hargatta), VCH, New York, **1990**, S. 247–255.
- [50] R. F. Curl in *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, New York, **1993**, S. 1–20.
- [51] R. E. Haufner, Y. Chai, L. P. F. Chibante, M. R. Fraelich, R. B. Weisman, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 2197.
- [52] J. Fulara, M. Jakobi, J. P. Maier, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 211, 227.
- [53] M. Frenklach, D. W. Clary, J. W. C. Gardiner, S. E. Stein in *Twentyith Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, **1984**, S. 887–901.
- [54] M. Frenklach, L. B. Ebert, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 561.
- [55] L. B. Ebert, *Science* **1990**, 247, 1468.
- [56] R. M. Baum, *Chem. Eng. News* **1990** (5. Februar), 30.
- [57] P. Gerhardt, S. Löffler, K. H. Homann, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 137, 306.
- [58] P. Gerhardt, S. Löffler, K. H. Homann in *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, **1989**, S. 395.
- [59] T. Baum, S. Löffler, P. Weilmünster, K. H. Homann in *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.*, Vol. 36, **1991**, S. 1533.
- [60] T. Baum, S. Löffler, P. Löffler, P. Weilmünster, K. H. Homann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 841.
- [61] J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovskiy, A. Lafleur, M. E. Johnson, *Nature* **1991**, 352, 139.
- [62] J. T. McKinnon, W. L. Bell, R. B. Barkley, *Combust. Flame* **1992**, 88, 102.
- [63] J. B. Howard, A. L. Lafleur, Y. Makarovskiy, S. Mitra, C. J. Pope, T. K. Yadav, *Carbon* **1992**, 30, 1183.
- [64] K. D. Chowdhury, J. B. Howard, J. B. VanderSande, *J. Mater. Res.* **1996**, 11, 341.
- [65] C. J. Pope, J. A. Marr, J. B. Howard, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11001.
- [66] F. W. Lam, J. P. Longwell, J. B. Howard in *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, **1991**, S. 1477.
- [67] Anmerkung bei der Korrektur (14. Juli 1997): Foing und Ehrenfreund haben angemerkt, daß die beiden beobachteten Matrixlinien gut mit den DIBs bei 9577 und 9632 Å übereinstimmen: B. H. Foing, P. Ehrenfreund, *Astron. Astrophys.* **1997**, 317, L59.