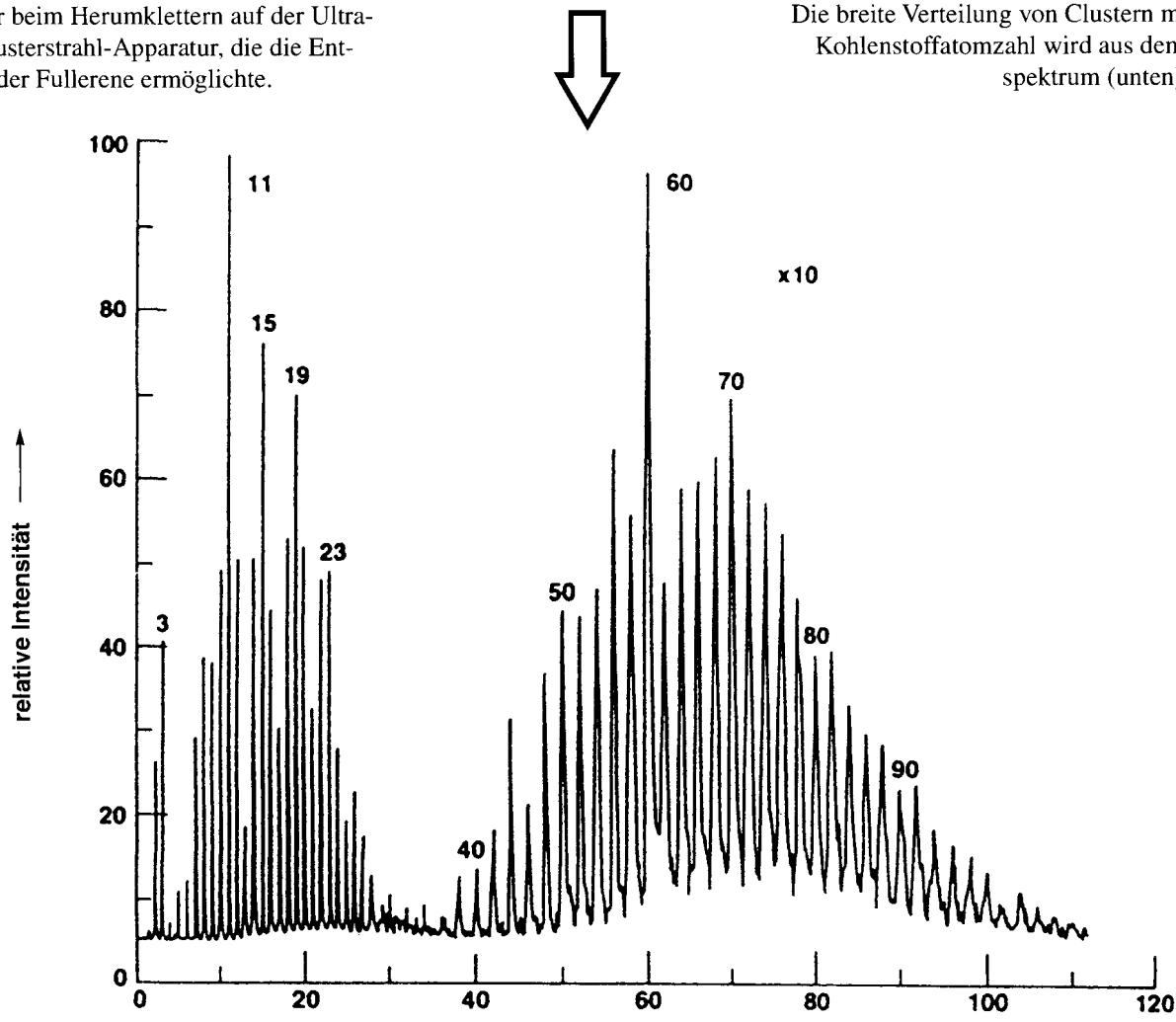


Der Autor beim Herumklettern auf der Ultraschall-Clusterstrahl-Apparatur, die die Entdeckung der Fullerene ermöglichte.

Die breite Verteilung von Clustern mit gerader Kohlenstoffatomzahl wird aus dem Massenspektrum (unten) deutlich.



Das Entdecken der Fullerene (Nobel-Vortrag)**

Richard E. Smalley*

Es ist eine große Freude für mich, heute hier zu sein, um als erster von drei Rednern die Wunder der Fullerene zu erörtern, einer großen, neuen Klasse von Kohlenstoffverbindungen. Meine Kollegen auf dieser berühmten Photographie (Abb. 1) sind ebenfalls begeistert, diese Woche hier in Stockholm zu sein, um zu sehen, wie „Bucky den Preis erhält“. Dieses Photo

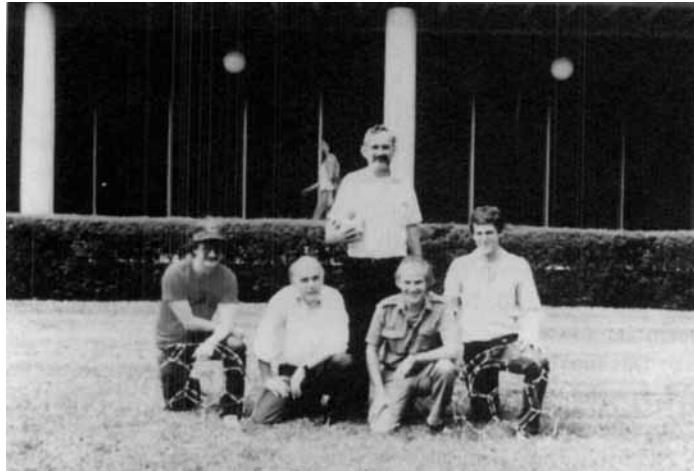


Abb. 1. Photo der Forschergruppe, die die Fullerene an der Rice University im September 1985 entdeckte. Stehend: Curl, davor (von links nach rechts): O'Brien, Smalley, Kroto und Heath. Richard E. Smalley wurde 1943 in Akron, Ohio (USA), geboren. Seinen B.Sc. erhielt er 1965 an der University of Michigan, seinen M.A. 1971. Er promovierte 1973 an der Princeton University (USA). Seit 1981 ist er Professor für Chemie an der Rice University, seit 1990 darüber hinaus Professor für Physik.

wurde am 11. September 1985 aufgenommen, einen Tag bevor wir das Manuskript über die Entdeckung von C_{60} an die Redaktion der Zeitschrift *Nature* schickten^[1] (und nur einige Tage nach der Entdeckung). Jede Person auf diesem Photo (mit Ausnahme der Frau im Hintergrund – wir wissen noch immer nicht, wer diese mysteriöse Frau war) hatte entscheidenden Anteil an der Entdeckung, so daß man verstehen kann, daß wir heute ein wenig nachdenklich gestimmt sind. Zwar wird der

Preis für Chemie in diesem Jahr für die Entdeckung der Fullerene verliehen, doch wird er Einzelpersonen überreicht, und diese persönliche Ehre kann nicht mehr als drei Personen zugesprochen werden. Das Nobel-Komitee hat diesbezüglich sein Möglichstes getan. Das verstehen wir. Aber das ungute Gefühl bleibt.

Mit der Begrenzung auf drei Personen sind aber auch positive Aspekte verbunden. So habe ich gefragt, was in den Jahren geschieht, in denen nur eine Person eine Auszeichnung für Physik oder Chemie erhält. Man sagte mir, daß nur ein Vortrag gehalten würde. Nun verstehe ich, was es bedeutet, am gleichen Tag im gleichen Raum von jedem der drei diesjährigen Gewinner auf beiden Gebieten, der Physik und der Chemie, einen langen Vortrag zu hören, und sehe ein, daß man irgendwo Grenzen setzen muß.

Die Entdeckung der Fullerene war für jeden aus unserem ursprünglichen Fünferteam eine der bewegendsten Erfahrungen. Die wichtigste Botschaft meiner heutigen Rede ist, daß dieser Prozeß der Entdeckung dessen, was uns die Natur bezüglich Kohlenstoff noch bereithält, längst nicht abgeschlossen ist. So lautet der Titel meiner Rede nicht „Die Entdeckung der Fullerene“, sondern „Das Entdecken der Fullerene“. Noch immer sind weltweit Fullerene-Forscher am Entdeckungsprozeß beteiligt.

Auf welche Weise wir immer noch in diesen Prozeß verwickelt sind, hat etwas mit der entscheidenden Bedeutung der Fullerene-Entdeckung von 1985 zu tun. Letztlich waren die fünf fröhlichen Personen auf diesem Photo (Abb. 1) – hochbegabt, wie sie alle sind – nicht die, die sich das abgestumpfte Ikosaeder zuerst vorgestellt haben. Dies geschah schon vor ein paar tausend Jahren. Das Verdienst kommt Archimedes zu, obwohl man vernünftigerweise annehmen kann, daß Ikosaeder lange vor Archimedes abgestumpft waren. Auch waren wir nicht die ersten, die mutmaßten, daß man ein interessantes chemisches Objekt erhalten würde, wenn man die Ecken des Ikosaeders durch Kohlenstoffatome ersetzt und alles andere dem Kohlenstoff überläßt. Diese Ehre gebührt E. G. Osawa,^[2, 3] dem physikalisch-organisch arbeitenden Chemiker japanischer Herkunft, der mehr als ein Jahrzehnt vor unserer Entdeckung erkannt hatte, daß diese Kohlenstoffverbindung aromatisch und daher wahrscheinlich stabil ist. Ein Großteil der Ehre ist auch David Jones^[4] zuzusprechen, der schon zuvor in einer sehr einfallsreichen Arbeit seine Vorstellungen von geschlossenen kugelförmigen Käfigen aus gebogenen Graphenschichten beschrieben hat. Wenig später erkannte Jones, daß sich Fünfecke ausgezeichnet eignen würden, um in einem ansonsten hexagonalen Gitter eine Krümmung hervorzurufen.^[5] Bochvar, Gal'pern^[6] und Stankevich^[7]

[*] Prof. R. E. Smalley
Center of Nanoscale Science and Technology
Rice Quantum Institute, Departments of Chemistry and Physics
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.

stellten fest, daß C_{60} ein Molekül mit abgeschlossenen Elektronenschalen und einem sehr großen HOMO-LUMO-Abstand ist, einem wohlbekannten Merkmal chemischer Stabilität, und führten die entsprechenden Hückel-Rechnungen in Rußland durch, mehr als ein Jahrzehnt bevor wir ins Spiel kamen.

Tatsächlich wird diese Woche nicht die Erkenntnis gewürdigt, daß Kohlenstoff in Form eines abgestumpften Ikosaeders stabil ist. Wenn dem so wäre, dann hätten Archimedes, Osawa, Jones und/oder einer oder mehrere der einfallsreichen sowjetischen Wissenschaftler den Preis bekommen. Durch den Nobel-Preis wird vielmehr die Erkenntnis gewürdigt, daß Kohlenstoff dieses abgestumpfte ikosaedrische Molekül sowie größere geodätische Käfige von selbst bildet. Kohlenstoff hatte seit jeher das Potential zum spontanen Aufbau von Fullerenen. Wir wissen heute, daß man nur einen Dampf aus Kohlenstoffatomen herstellen und diesen in Helium kondensieren lassen muß, um Millionen und Abermillionen dieser hochsymmetrischen Objekte zu erhalten. Die Konsequenzen, die sich aus den Eigenschaften der Kohlenstoffatome ergeben, sind Gegenstand des fortwährenden Entdeckungsprozesses. Die Kohlenstoffatome haben nicht nur das Talent, Bälle zu formen. Sie können auch Röhren bilden, wie den in Abbildung 2 dargestellten kurzen Abschnitt.

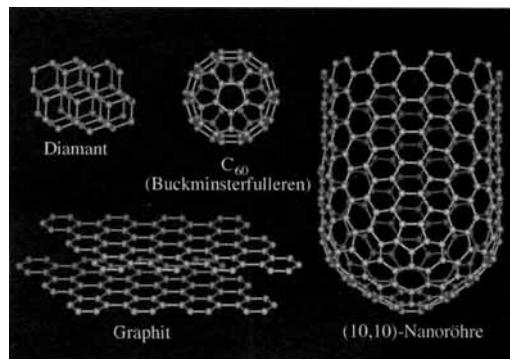


Abb. 2. Vier perfekte kristalline Formen von Kohlenstoff: Diamant, Graphit, C_{60} und ein kurzer Abschnitt einer (10,10)-Fulleren-Nanoröhre mit abschließender Se-mi- C_{240} -Kappe.

Nahezu jeder von uns ist seit langem mit den schon früher bekannten Formen von reinem Kohlenstoff vertraut: Diamant und Graphit. Diamant ist bei all seiner Schönheit nicht so interessant wie die hexagonale Schicht von Graphit. Er ist nicht annähernd so interessant, da wir in einem dreidimensionalen Raum leben und jedes Atom im Diamant nach allen drei Raumrichtungen koordiniert. Daher wird ein Atom im Innern des Diamantgitters nur schwer mit irgend etwas anderem in dieser dreidimensionalen Welt in Kontakt treten, da alle Richtungen besetzt sind. Bei den Kohlenstoffatomen einer einzelnen hexagonalen Graphitschicht (einer „Graphenschicht“) tritt dagegen nach oben und unten keine Koordination auf. In einer dreidimensionalen Welt ist das nicht einfach. Ich glaube nicht, daß wir jemals genug darüber nachgedacht haben, wie außergewöhnlich dies ist. Man hat hier ein Element des Periodensystems, das mit nur drei nächsten Nachbaratomen in zwei Richtungen so abgesättigt werden kann, daß es keine weiteren Bindungen eingeht. Auch wenn zur Bindung ein weiteres Atom oberhalb der Schicht zur Verfügung steht – sogar wenn es sich um ein einzelnes

„nacktes“ Kohlenstoffatom handelt – tritt nur eine schwache Chemisorption auf, die durch geringe Wärmezufuhr leicht rückgängig gemacht werden kann, so daß die Graphenschicht intakt bleibt. Kohlenstoff hat damit die Fähigkeit, in einer dreidimensionalen Welt eine chemisch stabile zweidimensionale Membran von atomarer Dicke zu bilden. Und das wird meiner Ansicht nach für die Zukunft der Chemie und der Technologie im allgemeinen von großer Bedeutung sein.

Wir haben einen Weg zu kugelförmigen Fullerenen entdeckt, bei dem man einen Dampf aus Kohlenstoffatomen herstellt, diesen langsam kondensieren läßt und die Temperatur dabei hoch genug einstellt, daß die Zwischenstufen gemäß ihrer Natur wachsen können. Darüber hinaus ist es möglich, nicht nur C_{60} , dieses symmetrischste aller möglichen Moleküle, und andere Fullerene herzustellen, sondern auch Röhren, indem andere Elemente (Nickel und Cobalt) zu einigen Prozent zugesetzt werden. Unter allen möglichen Röhren ist eine etwas Besonderes:^[8] Es handelt sich um die in Abbildung 2 dargestellte (10,10)-Nanoröhre. Wir beginnen zu verstehen, daß das, wodurch diese Röhre gegenüber allen anderen bevorzugt wird, auf die Eigenschaften der Kohlenstoffatome zurückzuführen ist. Daß C_{60} das Endprodukt bei 30–40 % aller Reaktionswege ist, kann ebenso der Bindungsneigung zugeschrieben werden wie die Bildung der (10,10)-Nanoröhre. Diese Abweichung vom Weg, der anderenfalls zu kugelförmigen Fullerenen führt, tritt dann ein, wenn die Fähigkeit zur Krümmung und zur Kugelbildung auf irgendeine Weise (mit Cobalt- oder Nickelatomen) unterdrückt wird. Die Metallatome verhindern durch lokales Tempern die Anlagerung des siebten, achten, neunten Fünfecks und bewirken bei vernünftiger Wahl von Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit, daß die wachsende Nanoröhre ihre energetisch günstigste Form einnimmt.

Das in Abbildung 3 dargestellte Objekt veranschaulicht eine der faszinierenden neuen Möglichkeiten in der Zukunft der Fullerenen. Es handelt sich um einen kurzen Abschnitt der (10,10)-Nanoröhre mit chemisch derivatisierten Enden. Ein Ende ist mit einer Semifulleren-Kuppel verschlossen (einer Hälfte eines sehr speziellen Fulleren, des ikosaedrischen C_{240}). Das andere Ende wurde absichtlich offen gelassen. Da das geschlossene Ende Fünfringe enthält und dementsprechend reaktiver ist als die glatte, hexagonale Seitenwand der Nanoröhren, können die geschlossenen Enden z. B. durch Kochen in Salpetersäure^[9] ent-

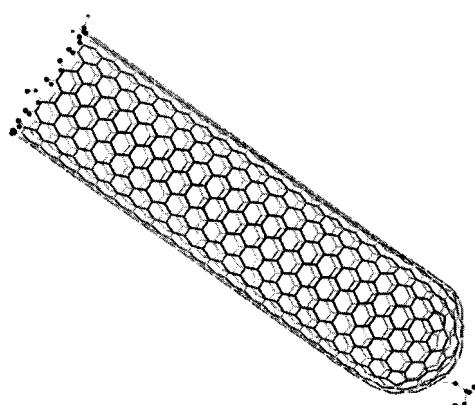


Abb. 3. Derivatisierter Abschnitt einer (10,10)-Fulleren-Nanoröhre mit einem offenen Ende.

fernt werden. Eine solche Röhre schließt sich spontan, wenn sie in einem Ofen auf 1200 °C erhitzt wird. An diesen Enden, unabhängig davon, ob sie geschlossen oder offen sind, können kovalente C-O-, C-N- oder C-C-Bindungen^[10] geknüpft werden, so daß nahezu alle Moleküle, Enzyme, Membranen oder Oberflächen am Ende der Röhre befestigt werden können. Man könnte ein oder mehrere solcher Objekte (nennen wir sie A) am oberen Ende und andere (B) am unteren befestigen. Das Großartige an diesem Molekül (im Unterschied zu allen anderen Molekülen in der Chemie) ist, daß diese Objekte A und B durch Elektronen-transport entlang der Röhre miteinander in Verbindung stehen. Die (10,10)-Nanoröhre ist ein Quantenwellenleiter für Elektronen.

Die Bandstruktur von Graphen, der einzelnen flachen Graphitschicht, ist die eines Halbleiters mit einer Bandlücke von Null. Valenz- und Leitungsband treffen sich an einem Punkt am Ende der Brillouin-Zone. Da die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie einen Knoten hat, ist Graphen kein guter Leiter. Als ich in meiner Jugend zum ersten Mal hörte, daß Graphit ein schlechter Leiter ist (ähnlich wie Blei und schlechter als Gold), nahm ich an, daß das Problem einer negativen Eigenschaft des Kohlenstoffatoms zuzuschreiben ist. Die Valenzelektronen von Kohlenstoff neigen dazu, lokalisiert aufzutreten und können sich nicht frei von einem Kohlenstoffatom zum anderen durch eine ausgedehnte Schicht bewegen. Tatsächlich ist dies nicht das Problem. Die π -Elektronen sind in der Graphenschicht ebenso frei beweglich wie im aromatischen Ring von Benzol. In der Tat ist die besondere chemische Stabilität der aromatischen Moleküle auf die freie Beweglichkeit der Elektronen im Ring zurückzuführen. Wie sich bei der Berechnung der Bandstruktur der hexagonalen Graphenschicht ergibt, liegt das Problem der elektrischen Leitfähigkeit darin, daß bei der Fermi-Energie aus Symmetriegründen ein Knoten in der Zustandsdichte vorliegt. Selbst wenn man auf irgendeine Weise jedes Kohlenstoffatom im hexagonalen Gitter durch ein Goldatom ersetzen könnte, sähe die Bandstruktur ähnlich aus. Das Problem ist somit auf die Symmetrie des hexagonalen Gitters zurückzuführen, nicht auf die Beweglichkeit der π -Elektronen von Kohlenstoff.

Wir erkennen nun, daß es eine (und nur eine) Lösung für das Problem gibt, aus reinem Kohlenstoff ein Metall zu machen. Schneidet man aus der Graphenschicht einen dünnen Streifen heraus, rollt diesen längs zu einem Zylinder zusammen und verknüpft die freien Valenzen unter Bildung der (10,10)-Nanoröhre (Abb. 2), stellt sich die Symmetrie, die das metallische Verhalten des flachen Gitters verhinderte, als vorteilhaft heraus. Die Symmetrie dieses röhrenförmigen hexagonalen Gitters macht das Auftreten von zwei Bändern erforderlich, die sich bei der Fermi-Energie etwa nach zwei Dritteln der Länge der Brillouin-Zone schneiden (Abb. 4). Darüber hinaus hindert die Starrheit des σ -Bindungsgerüsts der Graphenschicht die Metall- π -Elektronen daran, eine Peierls-Verzerrung hervorzurufen, die gewöhnlich ein Nachteil aller eindimensionalen Leiter ist.^[11] Die (10,10)-Fullerenröhre und allgemein alle (n,n) -Nanoröhren sollten molekulare Drähte, gute metallische Leiter und zugleich nützliche Moleküle sein, die ihre Struktur und Leitfähigkeit auch an Luft und im Wasser beibehalten.

Meiner Ansicht nach wird zukünftig wahrscheinlich eine große neue Gruppe metallischer Fullerene, wie das in Abbildung 3 dargestellte, von Chemikalienlieferanten fertig zu bezie-

hen sein. Man stelle sich vor, welche Auswirkungen das haben könnte. Tatsächlich könnte jede nur erdenkliche Technologie, bei der sich Elektronen von einem Ort zum anderen bewegen, durch die molekularen Drähte aus Kohlenstoff revolutioniert werden. Organiker werden beginnen, entsprechende Vorrichtungen herzustellen. Die molekulare Elektronik könnte Wirklichkeit werden. In diese Richtung scheint sich die Fullereneforschung im Augenblick zu entwickeln. Man hat nicht das Gefühl, daß der Entdeckungsprozeß bereits beendet ist. Dieses kleine Kohlenstoffatom könnte noch viele weitere wunderbare Eigenschaften aufweisen, die wir bislang noch nicht erkannt haben.

Dennoch gab es eine besondere Entdeckung, die wir diese Woche feiern. Im September 1985 war etwas geschehen. Was war das? Wie hatte es sich zugetragen? Seit dieser ursprünglichen Entdeckung sind wir ein wenig mit dem beschäftigt, was ich gern die Archäologie des „Buckyballs“ nennen möchte: Während wir auf die geschriebene und mündlich überlieferte Geschichte zurückzuschauen, versuchen wir zu entscheiden, welches die Wurzeln der Fullerene-Entdeckung waren. Diese Entdeckung betrifft hauptsächlich die Kondensation von Kohlenstoff und seine Fähigkeit zur Clusterbildung.

Es ist seit langem bekannt, daß Kohlenstoff in der Gasphase bei hohen Temperaturen Cluster bilden kann. Anders als bei jedem anderen hochschmelzenden Element im Periodensystem liegen im Kohlenstoffdampf, der sich bei Temperaturen von 3000–4000 K im Gleichgewicht mit dem Feststoff befindet, vorzugsweise Cluster C_n mit einem sehr hohen Anteil an Verbindungen um C_{15} vor. Der erste Hinweis darauf geht zurück auf die frühe Forschung an Kernspaltungsprodukten von Hahn und Strassmann in Deutschland.^[12] Sie stellten fest, daß Kohlenstoffclusterionen bis C_{15}^+ in einem Hochfrequenzlichtbogen mit Graphitelektrode erhältlich sind, wobei der Lichtbogen für die Elementaranalyse durch Massenspektrometrie verwendet wurde.^[13] Ähnliche Ergebnisse wurden etwa zur selben Zeit in den USA erhalten, wobei die Forschungsvorhaben mit dem Manhattan Project während des zweiten Weltkriegs verknüpft waren.^[14] In den frühen 50er Jahren war bekannt, daß im Gleichgewicht im Dampf eine so große Zahl kleiner Kohlenstoffcluster vorliegt, daß diese einen starken Einfluß auf die Messungen^[15, 16] der Bildungswärme von $C(\text{Gas})$ haben, einer der wichtigsten Konstanten der chemischen Thermodynamik. 1959 führten Pitzer und Clementi^[17, 18] die ersten wichtigen quantenmechanischen Rechnungen bei Verbindungen mit bis zu 20 Atomen durch, auf die dieses Verhalten im Dampf zurückzuführen war. Danach bildeten die Substanzen von C_2 bis etwa C_{10} lineare Ketten, größere dagegen Monocyclen – kleine „Hula-Hoop-Ringe“ aus reinem Kohlenstoff.

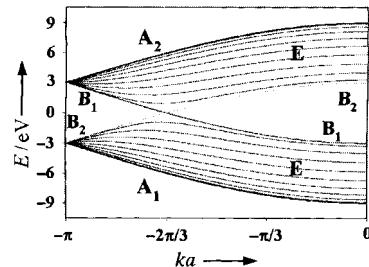


Abb. 4. Elektronische Bandstruktur einer (10,10)-Fulleren-Nanoröhre, berechnet in der Tight-Binding-Näherung mit Zonenfaltung ausgehend von der Bandstruktur einer unendlichen zweidimensionalen Graphenschicht[59]. Die zwei Bänder, die die Fermi-Energie bei $ka = 2\pi/3$ schneiden, haben unterschiedliche Symmetrie und bewirken, daß die Röhre ein metallischer Leiter ist; k = Kristall-Drehimpuls, a = Länge der Elementarzelle.

Dies wurde zwar damals nicht kommentiert, allerdings ist es ein ganz bemerkenswertes Ergebnis. Kohlenstoff vermag so stabile Cluster zu bilden, daß diese in der Gasphase sogar bei einer Temperatur von 3000–4000 K bevorzugt und wesentlich häufiger als C_1 vorkommen, obwohl die Koordinationszahl nur zwei beträgt! Alle anderen hochschmelzenden Elemente wie Platin, Wolfram oder Tantal erreichen ihre hohe Bindungsenergie durch eine dichte Kugelpackung innerhalb des Festkörpers oder der Flüssigkeit bei einer Koordinationszahl von 8 bis 12. Zwar weisen die Cluster dieser Metalle in der Gasphase ebenfalls kompakte Strukturen auf,^[19] wobei sich so viele Atome wie möglich in drei Dimensionen umeinander anordnen, doch reicht ihre Bindungsenergie nicht dafür aus, daß sie im Gleichgewicht im Dampf häufiger auftreten. Statt dessen liegen im Dampf dieser Metalle fast nur einzelne Atome vor. Oberhalb von 1000 K treten im Dampf, der mit der reinen kondensierten Phase im Gleichgewicht steht, bei jedem Element im Periodensystem – außer bei Kohlenstoff – überwiegend einzelne Atome oder zweiatomige Moleküle auf. Kohlenstoff dagegen bildet so viele dieser großen Cluster, daß die Bildungswärme ignoriert und in einer chemischen Chuzpe nur zwei der drei Dimensionen für eine Bindung verwendet werden.

Beim Ansehen der bis Mitte 1984 publizierten Daten über Gasphasencluster aus reinem Kohlenstoff wird deutlich, daß die Experimente keine Hinweise darauf lieferten, daß es etwas Interessanteres als diese eindimensionalen Cluster geben könnte.^[20, 21] Alle Daten schienen mit dem Modell der linearen Ketten und monocyclischen Ringe in Einklang zu sein, und da die Häufigkeit bei Clustern ab etwa 25 Atomen rapide abnimmt, stellte niemand Vermutungen an, was bei zunehmender Clustergröße geschehen würde. Angesichts dessen, was wir heute über Fullerene wissen, wäre dies eine sehr vielversprechende Denkrichtung gewesen. Die Cluster sollten an irgendeinem Punkt des Wachstums anfangen, zwei- oder dreidimensionale Strukturen zu bilden. Wie würden diese aussehen? Eine Betrachtung der Energien der freien Valenzen hätte vernünftigerweise zu der Annahme führen können, daß sich Graphenschichten bilden, die sich zu geschlossenen Käfigen zusammenrollen.

Unseres Wissens wurde eine solche Vermutung nie geäußert. Während Jones^[4] Mitte der 60er Jahre vorschlug, Graphenschichten könnten sich zu „hohlen Molekülen“ aufrollen, hatte Osawa^[22] Anfang 1970 die Vorstellung, Kohlenstoff könnte die Struktur eines Fußballs einnehmen, und Gal'pern^[6] beendete 1973 die erste von vielen Hückel-Rechnungen. Danach handelte es sich um ein Molekül mit abgeschlossener Elektronenschale und einem großen HOMO-LUMO-Abstand. Allerdings machte niemand den Vorschlag, diese Objekte könnten sich spontan in einem kondensierenden Kohlenstoffdampf bilden. Das Geheimnis des Buckyballs bestand weniger darin, daß er – einmal hergestellt – ein stabiles Molekül bildet, denn dies verletzt nicht die Regeln der Organischen Chemie. Das zu lüftende Geheimnis beinhaltete eher die Fähigkeit von Kohlenstoff, eine chemisch passive zweidimensionale Oberfläche zu bilden und Fullerene, insbesondere C_{60} , in sehr hoher Ausbeute aus dem Chaos eines Kohlenstoffdampfs heraus bei Tausenden von Graden selbst aufzubauen.

Um diesen Erkenntnisprozeß auszulösen, waren neue Daten notwendig – Daten darüber, was bei der Übersättigung von Kohlenstoffdampf, der beginnenden Kondensation und beim

Wachstum der kleinen Cluster geschieht, die sich mit dem Feststoff im Gleichgewicht befinden. Diese Daten konnten erst nach der Entwicklung einer neuen Technik erhalten werden, mit der die Eigenschaften wachsender Kohlenstoffcluster aus 40 bis 100 Atomen eingehend untersucht werden konnten, bei denen die Bindigkeit von 1 auf 2 zunimmt. Erst die Laserverdampfungs-Clusterstrahl-Methoden der 80er Jahre ermöglichten diese Erkenntnisse.

Die Ultraschall-Clusterstrahl-Technik mit Laserverdampfung wurde 1980–1981 an der Rice University entwickelt, ursprünglich für die Untersuchung von Clustern aus beliebigen Elementen des Periodensystems, einschließlich hochschmelzenden Metallen^[22–26] und Halbleitern wie Silicium^[27] und Galliumarsenid.^[28] Ziel dieser Forschungsrichtung war es, das Verhalten von Materie mit einer Größe zwischen Atomen und Kristallen zu untersuchen. Erst nach der Jahrzehntelangen Entwicklung von Atom- und Molekularstrahlen, insbesondere der keimbildenden Ultraschall-Molekularstrahlen, konnten Rotations- und Schwingungsanregungen, die eine detaillierte Untersuchung mehratomiger Moleküle verhindern, „eingefroren“ werden.^[29–32] Dadurch wurde nicht nur die Untersuchung üblicher, chemisch stabiler vielatomiger Moleküle ermöglicht, sondern es konnten darüber hinaus auch superkalte van-der-Waals-Cluster dieser Moleküle hergestellt werden, die diese untereinander, mit anderen Verbindungen und – bei extrem tiefen Temperaturen – auch mit Helium^[33] bilden. Durch intensive gepulste Laserbestrahlung innerhalb der Ultraschalldüse war es möglich, hochreaktive Molekülfragmente (freie Radikale) zu untersuchen.^[34] Die Ausdehnung der Ultraschallstrahl-Technik auf keimbildende Strahlen aus Atomen hochschmelzender Elemente und Clustern war eine direkte Folge dieser frühen Arbeiten an freien Radikalen.

Durch die Strahlen aus Clustern mit hochschmelzenden Elementen wurde ein riesiges neues Forschungsgebiet eröffnet, denn jeder Cluster kann als kristallines Nanoteilchen betrachtet werden, das hauptsächlich aus Oberfläche besteht. Ultraschall-Metallclusterstrahlen ebneten dadurch den Weg zu einer neuen Art von Oberflächenchemie.^[35] Meine Forschungsgruppe an der Rice University war intensiv an der Entwicklung dieser neuen Wissenschaft beteiligt. Um die elektronische Struktur der Cluster zu untersuchen, entwickelten und nutzten wir neue Methoden wie die Ein- und Zwei-Photonen-Laserphotoionisierung mit Flugzeitmassenspektrometrischer Detektion,^[25, 36, 37] die Photodissoziation, die photoinduzierte Grundzustandsentleerung^[38–40] und die Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie.^[41] Um die Oberflächen der nanometergroßen Cluster zu untersuchen, entwickelten wir Techniken, bei denen die Ultraschalldüse in einen Hochgeschwindigkeits-Durchflußreaktor mündete.^[42–44] Wir erarbeiteten eine Vielzahl von Methoden, die z. B. darauf beruhten, daß geladene Clusterionen in einem magnetischen Feld in der Schwebefeld-Spektroskopie^[45–47] untersucht wurden. Die frühen 80er Jahre waren für die Arbeitsgruppe an der Rice University eine sehr arbeitsreiche, fruchtbare Zeit, und wir haben viel gelernt.

Die Ultraschallstrahl-Quelle mit Laserverdampfung und die damit verbundenen Analysentechniken, die wir zur Untersuchung von Metall- und Halbleiterclustern aus 2–200 Atomen entwickelten, waren tatsächlich eine Art „Mikroskop“, mit dem

nanometergroße Atomaggregate auf eine völlig neue und sehr eindrucksvolle Weise „gesehen“ werden konnten. Alle Meßergebnisse, die mit dem Ultraschallstrahl erhalten wurden, verdeutlichen die wahren Eigenschaften dieses sich im feldfreien Raum bewegenden Clusters. Wir entwickelten diese Technik, um eine Art intellektuelle Spannung in der Oberflächenchemie hervorzurufen: Die Messungen sollten so grundlegend sein, daß Theoretiker nachts wach blieben und versuchten, sie zu verstehen. Obwohl wir es in den frühen 80er Jahren nicht ahnten, bauten wir die Apparatur und verfolgten die Forschungsrichtung, die zur Entdeckung der Fullerene führen würden. Man mußte nur Kohlenstoff in dieses neue „Mikroskop“ einführen und ein wenig scharf stellen, um die Fullerene zum ersten Mal klar und deutlich zu „sehen“.

Tatsächlich waren wir an der Rice University nicht die ersten, die Kohlenstoff „unter das neue Mikroskop legten“. 1984 verwendete eine von Andrew Kaldor geleitete Gruppe bei Exxon eine solche Apparatur (die an der Rice University entworfen und aufgebaut worden war) zur Untersuchung von Kohlenstoffclustern, um die Koksbildung an Reformierungskatalysatoren zu erforschen. In dem berühmten Massenspektrum in Abbildung 5 traten Signale von Kohlenstoffclustern mit über 100 Atomen auf;^[48] es wurde sofort deutlich, daß eine völlig neue Welt interessanter Kohlenstoffcluster existieren könnte, die noch vollkommen unbekannt war.

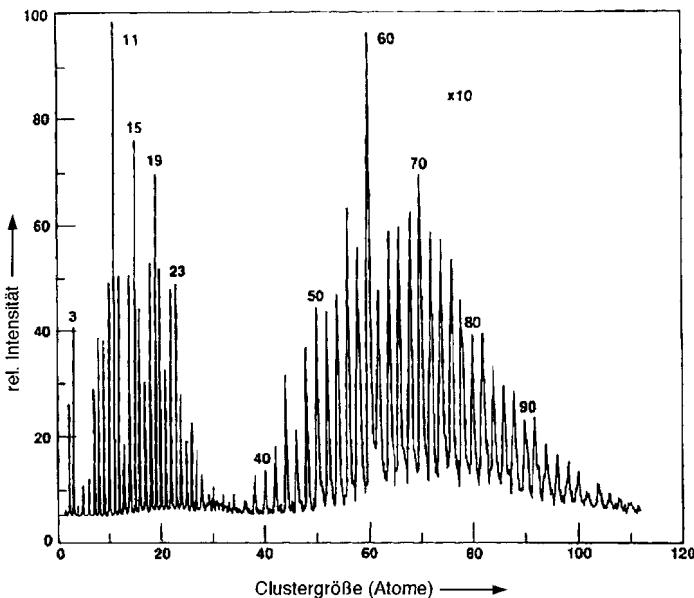


Abb. 5. Massenspektrum von Kohlenstoffclustern in einem Ultraschallstrahl, der durch Laserverdampfung eines Kohlenstoff-Targets in einer gepulsten Ultraschalldüse mit Helium als Trägergas erhalten wurde. Die breite Verteilung von Clustern mit gerader Kohlenstoffatomzahl, die ungefähr bei C_{40} beginnt und über C_{100} hinausreicht, ist auf die Fullerene zurückzuführen. Dies war zwar das erste veröffentlichte Experiment, das die Fullereneclusterverteilung verdeutlichte, doch wurde das zur damaligen Zeit nicht erkannt; wiedergegeben mit Erlaubnis der Autoren.[48].

Drei Bereiche waren für das Massenspektrum charakteristisch: 1. ein Bereich mit kleinen Clustern, die weniger als 25 Atome enthielten und die wohlbekannten Ketten und monocyclischen Ringe bildeten;^[49] 2. ein neuer Bereich, in dem bei einer Clustergröße von etwa 25–35 Atomen nur wenige Verbindungen aufraten und den wir später als „verbotene Zone“ bezeich-

neten, sowie 3. ein Bereich, in dem Cluster mit gerader Kohlenstoffatomzahl und 36 bis über 150 Atomen aufraten. Anfang 1984 hatte man mit der Ultraschall-Clusterstrahl-Technik mit Laserverdampfung Cluster aus Elementen untersucht, die aus allen Teilen des Periodensystems stammten. Dabei waren viele Clusterverteilungen mit „magischen Zahlen“ festgestellt worden,^[35] aber für kein Element hatte man eine Verteilung nachgewiesen, die der geradzahligen von Kohlenstoff auch nur entfernt ähnelte. Dies ist noch heute gültig: Kohlenstoff ist einzigartig.

Die geradzahlige Verteilung, die die Exxon-Gruppe feststellte, war auf Fullerene zurückzuführen. Ich vermute, daß es die Mitglieder der Exxon-Gruppe noch heute bedauern, nicht gründlicher darüber nachgedacht zu haben, weshalb der Peak von C_{60} etwa 20 % intensiver als seine Nachbarn war. Aber um ehrlich zu sein, wir taten es damals auch nicht. Im Sommer 1984 war dieses Ergebnis der Exxon-Gruppe in der Welt der aufkommenden Metall- und Halbleiter-Clusterforschung gut bekannt. Ich sah das Ergebnis bei einer Tagung und diskutierte es ausführlich mit Andy Kaldor. Bob Curl sah es. Harry Kroto sah es. Wolfgang Krätschmer und Donald Huffman sahen es. Keiner von uns hielt inne und dachte darüber nach, weshalb der C_{60} -Peak etwas intensiver war als die Peaks der anderen Cluster mit gerader Kohlenstoffatomzahl. Er ragte nicht stark genug über seine Nachbarn hinaus, um die Aufmerksamkeit auf sich zu lenken. Wie sich herausstellte, hatte die Exxon-Gruppe das neue Clusterstrahl-Mikroskop nicht ausreichend „scharfgestellt“.

Fast zur gleichen Zeit hatte eine andere Arbeitsgruppe, der Michael Geusic angehörte, einer meiner ehemaligen Doktoranden, ebenfalls eine Ultraschall-Clusterstrahl-Apparatur aufgebaut und erste Experimente mit massenselektierten Halbleiter-Clusterionen durchgeführt.^[50] Da die Wissenschaftler von der Exxon-Arbeit gehört hatten, führten sie Versuche mit Kohlenstoff durch und stellten ebenfalls die mysteriöse Verteilung großer Cluster mit gerader Kohlenstoffatomzahl fest. Sie wählten C_{60}^+ sogar für ein Photofragmentierungsexperiment aus. Aber auch sie versäumten es, die Bedingungen in der Düse genügend zu variieren, um die herausragende Bedeutung von C_{60} richtig einschätzen zu können.

Die notwendige „Scharfstellung“ des neuen Ultraschall-Clusterstrahl-Mikroskops wurde in meinem Laboratorium an der Rice University im September 1985 vorgenommen.^[11, 51] Nun wurde die vorherrschende Rolle von C_{60} deutlich. Wir erkannten, daß C_{60} die Form eines geschlossenen kugelförmigen Käfigs haben mußte. Keine andere Erklärung war mit den Fakten in Einklang. Daß diese Verteilung der Cluster mit gerader Kohlenstoffatomzahl auf Kohlenstoff in Form hohler geodätischer Kuppeln – Fullerene – zurückzuführen war, wurde innerhalb eines Monats erkannt. Dies war das Ergebnis von Reaktivitätsuntersuchungen^[52] mit dem Hochgeschwindigkeits-Durchflußreaktor am Ende der Ultraschalldüse. Der Fußball C_{60} entwickelte sich schnell zu einer Art Stein von Rosette und führte zur Entdeckung einer neuen Welt geodätischer Nanoverbindungen aus reinem Kohlenstoff.

Da über die Episode der Entdeckung mittlerweile so ausführlich in Artikeln,^[53, 54] Monographien^[55, 56] und Fernsehdokumentationen berichtet wurde, besteht wenig Anlaß, hier auf die Einzelheiten einzugehen. Wir waren da erfolgreich, wo zwei andere Gruppen aus mindestens zwei Gründen versagt hatten.

Der erste Grund war, daß wir eine bessere Version des „Mikroskops“ aufgebaut hatten. Wir hatten die Ultraschall-Clusterstrahl-Technik als erste entwickelt und waren beim anschließenden Ausbau und bei der Weiterentwicklung ihrer Möglichkeiten weiterhin führend. Die Originalapparatur, die von den Studenten liebevoll „AP2“ genannt wurde (Abb. 6), konnte

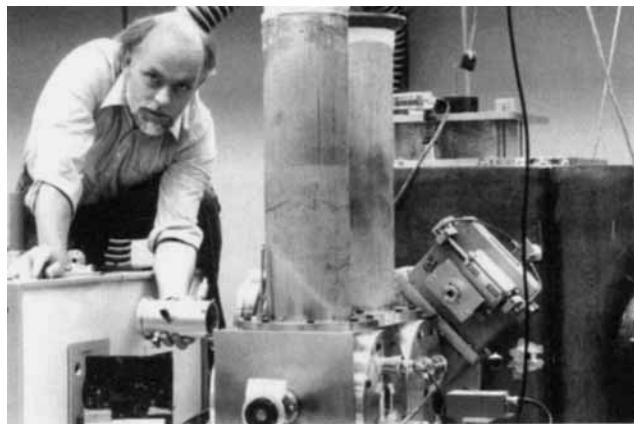


Abb. 6. Der Autor beim Herumklettern auf einem Teil von AP2, der Ultraschall-Clusterstrahl-Apparatur mit Laserverdampfung, die im Herbst 1985 die Entdeckung von C_{60} und anderen Fullerene ermöglichte.

viel größere Gasströme bewältigen und hatte eine weiter entwickelte Ultraschalldüse als die Geräte der beiden anderen Gruppen. Besonders wichtig war die Entwicklung der rotierenden Scheibe für die Clusterstrahl-Quelle, die wir erst kurz zuvor für unsere Halbleitercluster-Arbeiten mit Silicium, Germanium^[27] und Galliumarsenid^[28] fertiggestellt hatten. Hier war es notwendig, die Halbleitercluster möglichst lange in der Ultraschalldüsen-Quelle zu tempern. Um die Interpretation zu vereinfachen, waren Bedingungen notwendig, unter denen die energetisch stabilste geometrische Form in der Clusterverteilung dominiert. Daher wurde die Düse mit einer Vielzahl stromabwärts gelegener Drosselventile versehen, und wir erhielten das Temperrohr (Abb. 7).

Nach der Erfahrung mit dem durch diese Vorrichtung erreichten zusätzlichen Temperiern erkannten wir, daß sich C_{60} von den anderen Verbindungen bezüglich der Clusterchemie unter-

schied. Das weitgehende Ausbleiben weiterer Clusteraufbau-Reaktionen hat zur Folge, daß der C_{60} -Peak über 50mal intensiver als jeder andere ist. Denkt man darüber nach, wie 60 Kohlenstoffatome so angeordnet werden können, daß reaktive Kanten vermieden werden, kommt man zu dem Schluß, daß C_{60} ein abgestumpftes Ikosaeder ist.

Ich glaube, der zweite Grund für unseren Erfolg war, mit einem Wort, Karma. Zusammen mit Bob Curl erarbeiteten wir während unserer gemeinsamen Arbeit an Halbleiterclustern einen der intellektuell anspruchsvollsten und scharfsinnigsten Forschungsstile, den ich jemals in einer Arbeitsgruppe erlebt habe. Sean O'Brien hatte genau den richtigen Aufbau der Clusterdüse entwickelt, um die Schwierigkeiten beim Umgang mit Halbleiterscheiben zu bewältigen, und Jim Heath hatte ein erstaunliches Talent dafür entwickelt, an der Apparatur „Wissenschaft stattfinden“ zu lassen. Der wissenschaftliche Hintergrund und die Begeisterung des später dazustößenden Harry Kroto fügten sich perfekt ein. Bei seiner meist am späten Nachmittag und nachts stattfindenden Arbeit mit den Studenten sowie in täglichen Marathon-Diskussionen mit mir gelang es ihm, unsere Gedanken auf die Ergebnisse zu konzentrieren, die mit AP2 unter den geschickten Händen von Heath und O'Brien erhalten wurden. Auf die eine oder andere Art hatte jedes Teammitglied im Laufe der Jahre seinen erforderlichen Beitrag geleistet, um verdientermaßen bei der Entdeckung der Fullerene während jener schönen Zeit im September 1985 dabei zu sein.

Entgegen den meisten schriftlichen Darstellungen glaube ich nicht, daß die Entdeckung der Fullerene viel mit astrophysikalischen Fragen wie dem Mechanismus der Bildung interstellarer Kohlenstoffmoleküle zu tun hatte. Sicherlich kam Kroto zur Klärung dieser Fragen nach Texas, und zweifellos haben wir wegen seines anstehenden Besuchs zum ersten Mal Kohlenstoff in der AP2-Apparatur verwendet; dennoch ergab sich die Entdeckung der Fullerene zufällig, nicht zwangsläufig aus dieser Forschungsrichtung.^[57, 58] C_{60} und die Fullerene wären mit AP2 oder einem anderen Gerät ohnehin innerhalb von ein oder zwei Jahren entdeckt worden. Zwei andere Gruppen hatten bereits aus ganz anderen Gründen Kohlenstoff in einer Ultraschall-Clusterstrahl-Apparatur eingesetzt. Das Hauptinteresse bei Exxon war es, die Koksbildung an Katalysatoren zu verstehen, während bei AT & T Bell Laboratories ein langfristiges Interesse an Halbleitern und Nanoverbindungen bestand.

Die Vorstellung, daß sich die Entdeckung der Fullerene aus der Forschung an bestimmten Molekülen im Weltraum ergab, ist für Wissenschaftler sehr reizvoll. Man kann sich kaum eine andere Forschungsrichtung vorstellen, deren praktischer Einfluß auf der Erde weniger wahrscheinlich ist als der der interstellaren Chemie. Sollten die Fullerene zukünftig zu technischen Wundern führen, wie es einige Leute (wie ich) glauben, kann man möglicherweise schlüffoltern, daß jedes Forschungsprojekt erfolgreich verlaufen könnte, gleichgültig wie unwichtig es zur Zeit in bezug auf weltliche Probleme scheinen mag. So habe ich in der Vergangenheit argumentiert, und ich glaube immer noch, daß die Argumentation sinnvoll ist, wenn auch nur zu einem gewissen Grad. Tatsächlich war die Entdeckung der Fullerene die Folge Jahrzehntelanger Erforschung und Entwicklung von Methoden, um zuerst Atome, dann mehratomige Moleküle und schließlich nanometergroße Aggregate untersuchen zu kön-

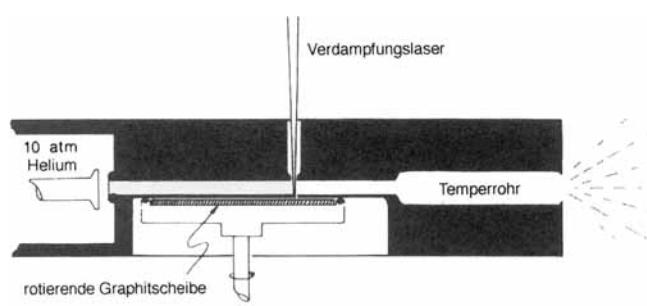


Abb. 7. Schematische Darstellung des Querschnitts der Ultraschall-Düsen-Quelle, die bei der Entdeckung der Fullerene verwendet wurde. Clusterwachstumsreaktionen im Temperrohr waren die Ursache dafür, daß der Peak von C_{60} mehr als 50mal intensiver wurde als jeder andere Peak eines Clusters ähnlicher Größe. Diese Wachstumsreaktionen von Clustern mit kurzen Kohlenstoffketten und -ringen gingen nahezu alle Cluster mit Ausnahme von C_{60} ein, das wegen seiner perfekten Symmetrie nicht umgesetzt wurde.

nen. Diese finanziell gut gestellte Forschung wurde zu fast jedem Zeitpunkt durch ihre merkliche Bedeutung für reale technische Probleme gerechtfertigt. Zum großen Teil haben sich die Wetten bezahlt gemacht, die in der Vergangenheit auf die tatsächliche Bedeutung der Grundlagenforschung abgeschlossen wurden.

Obwohl der Zufall in dieser Geschichte eine wesentliche Rolle gespielt hat, sollte man sich die Unvermeidlichkeit der Entdeckung vor Augen führen. Einzig herausragend in dieser Geschichte ist der Kohlenstoff. Fullerene werden erhalten, wo immer Kohlenstoff kondensiert. Wir brauchten nur eine Weile, um das herauszufinden.

Eingegangen am 7. April 1997 [A 220]
Übersetzt von Dr. Manuela Reichert, Tübingen

Stichworte: Fullerene · Kohlenstoffallotrope · Nanostrukturen · Nobel-Vortrag

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [2] E. Osawa, *Kagaku* **1970**, *25*, 854.
- [3] E. Osawa, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1993**, *343*, 1.
- [4] D. E. H. Jones, *New Sci.* **1966**, *32*, 245.
- [5] D. E. H. Jones, *The Inventions of Daedalus*, Freeman, Oxford, **1982**.
- [6] D. A. Bochvar, E. G. Gal'pern, *Proc. Acad. Sci. USSR* **1973**, *209*, 610.
- [7] I. V. Stankevich, M. V. Nikerov, D. A. Bochvar, *Russ. Chem. Rev.* **1984**, *53*, 640.
- [8] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **1996**, *273*, 483.
- [9] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, *Nature* **1994**, *372*, 159.
- [10] A. Hirsch, *Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, New York, **1995**.
- [11] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 631.
- [12] O. Hahn, F. Strassmann, J. Mattauch, H. Ewald, *Naturwissenschaften* **1942**, *30*, 541.
- [13] J. Mattauch, H. Ewald, O. Hahn, F. Strassmann, *Z. Phys.* **1943**, *120*, 598.
- [14] L. Brewer, P. W. Gilles, F. A. Jenkins, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 797.
- [15] W. A. Chupka, M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1313.
- [16] W. A. Chupka, M. G. Inghram, *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 100.
- [17] K. S. Pitzer, E. Clemente, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4477.
- [18] S. J. Strickler, K. S. Pitzer in *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology* (Hrsg.: P. O. Lowdin, B. Pullman), Academic Press, New York, **1964**, S. 281.
- [19] M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11.
- [20] E. Dornenburg, H. Hinterberger, *Z. Naturforsch. A* **1959**, *14*, 765.
- [21] E. Dornenburg, H. Hinterberger, J. Franzen, *Z. Naturforsch. A* **1961**, *16*, 532.
- [22] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6511.
- [23] D. L. Michalopoulos, M. E. Geusic, S. G. Hansen, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 3914.
- [24] D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, A. C. Puiu, J. B. Hopkins, T. G. Dietz, M. A. Duncan, P. R. R. Langridge-Smith, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2556.
- [25] D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, D. L. Michalopoulos, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 2866.
- [26] J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, M. D. Morse, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 1627.
- [27] J. R. Heath, Y. Liu, S. C. O'Brien, Q.-L. Zhang, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 5520.
- [28] S. C. O'Brien, Y. Liu, Q. Zhang, J. R. Heath, F. K. Tittel, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4074.
- [29] R. E. Smalley, B. L. Ramakrishna, D. H. Levy, L. Wharton, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 4363.
- [30] R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4977.
- [31] R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy in *Chemical and Biochemical Applications of Lasers* (Hrsg.: C. B. Moore), Academic Press, **1977**, S. 1-43.
- [32] R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 139.
- [33] R. E. Smalley, D. H. Levy, L. Wharton, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 3266.
- [34] D. E. Powers, J. B. Hopkins, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2711.
- [35] R. E. Smalley in *Comparison of Ab Initio Quantum Chemistry with Experiment for Small Molecules* (Hrsg.: R. J. Bartlett), Reidel, Boston, **1985**, S. 53-65.
- [36] T. G. Dietz, M. A. Duncan, M. G. Liverman, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4816.
- [37] D. L. Michalopoulos, M. E. Geusic, P. R. R. Langridge-Smith, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3556.
- [38] M. D. Morse, J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5316.
- [39] P. J. Brucat, L.-S. Zheng, C. L. Pettiette, S. Yang, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 3078.
- [40] P. J. Brucat, C. L. Pettiette, S. Yang, L.-S. Zheng, M. L. Craycraft, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 4747.
- [41] O. Cheshnovsky, P. J. Brucat, C. L. Pettiette, S. Yang, M. J. Craycraft, R. E. Smalley in *Photoelectron Spectroscopy of Metal Cluster Ion Beams* (Hrsg.: P. Jena, S. Kanna, B. Rao) (International Symposium on the Physics and Chemistry of Small Clusters), Plenum, New York, **1987**, S. 1-13.
- [42] M. D. Morse, M. E. Geusic, J. R. Heath, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 2293.
- [43] M. E. Geusic, M. D. Morse, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 590.
- [44] M. E. Geusic, M. D. Morse, S. C. O'Brien, R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **1985**, *56*, 2133.
- [45] J. M. Alford, P. E. Williams, D. J. Trevor, R. E. Smalley, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, *72*, 33.
- [46] J. M. Alford, F. D. Weiss, R. T. Laaksonen, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4480.
- [47] J. L. Eikind, F. D. Weiss, J. M. Alford, R. T. Laaksonen, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 5215.
- [48] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3322.
- [49] S. Yang, K. J. Taylor, M. J. Craycraft, J. Conceicao, C. L. Pettiette, O. Cheshnovsky, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *144*, 431.
- [50] L. A. Bloomfield, M. E. Geusic, R. R. Freeman, W. L. Brown, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *121*, 33.
- [51] R. F. Curl, R. E. Smalley, *Science* **1988**, *242*, 1017.
- [52] 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.
- [53] *The Chemical Intelligencer*, Vol. 1 (Hrsg.: I. Hargittai), Springer, New York, **1995**, S. 6-54.
- [54] R. E. Smalley, *Sciences* **1991**, 22.
- [55] J. Baggott, *Perfect Symmetry, The Accidental Discovery of Buckminsterfullerene*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [56] H. Aldersey-Williams, *The Most Beautiful Molecule, The Discovery of the Buckball*, Wiley, New York, **1995**.
- [57] J. R. Heath, Q.-L. Zhang, S. C. O'Brien, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 359.
- [58] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Astrophys. J.* **1987**, *314*, 352.
- [59] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, **1996**.