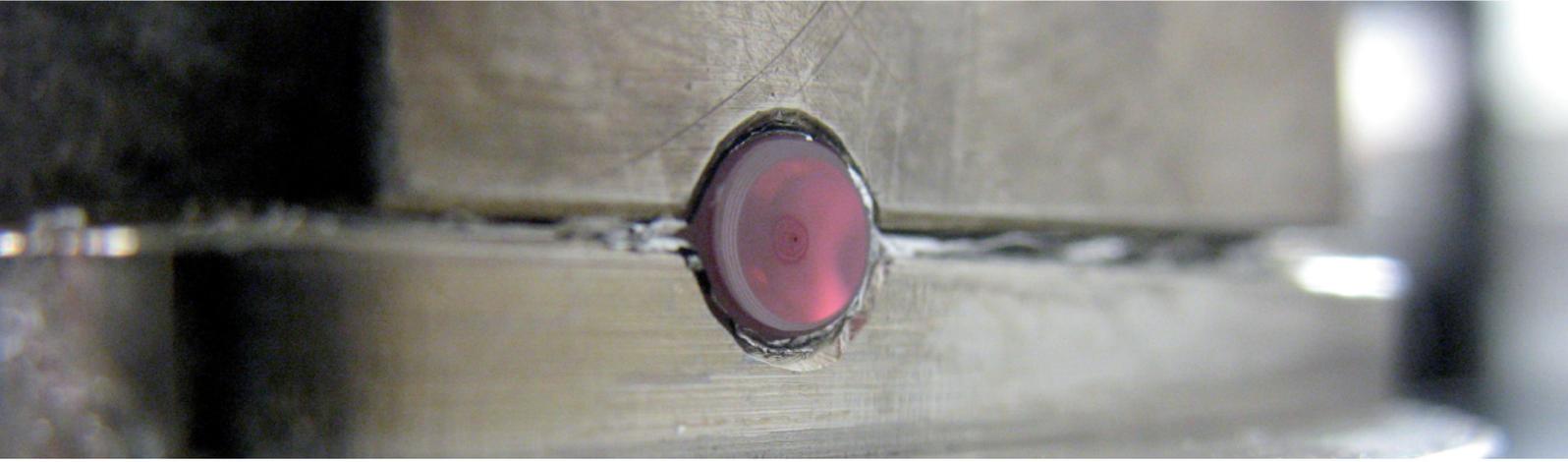


Helge Brands



**Ultrakurzzeitdynamik von
Fulleriden in Lösung und
suspendierten, längenselektierten
Kohlenstoffnanoröhren**



universitätsverlag karlsruhe

Helge Brands

**Ultrakurzzeitdynamik von Fulleriden in Lösung und
suspendierten, längenselektierten Kohlenstoffnanoröhren**

Ultrakurzzeitdynamik von Fulleriden in Lösung und suspendierten, längenselektierten Kohlenstoffnanoröhren

von
Helge Brands



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, 2007

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2008
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-211-5

Ultrakurzzeitdynamik von Fulleriden in
Lösung und suspendierten,
längenselektierten
Kohlenstoffnanoröhren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)
vorgelegte

DISSERTATION

von

Helge Brands

aus Münster

Dekan: Prof. Dr. H. Puchta

Referent: Prof. Dr. H. Hippler

Korreferent: Prof. Dr. M. Kappes

Tag der mündlichen Prüfung: 26.10.2007

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung und Aufgabenstellung	3
2.1	Fulleride und Nanoröhren	3
2.2	Absorptionsspektroskopie	4
2.3	Ziel der Arbeit	5
3	Grundlagen	9
3.1	Lasert und NOPA	9
3.1.1	Frequenzverdopplung	9
3.1.2	Dispersion	10
3.1.3	Selbstphasenmodulation	11
3.1.4	CPA 2001/2210	12
3.1.5	NOPA	13
3.2	Meßaufbau	17
3.2.1	Optischer Aufbau	17
3.2.2	Verzögerungseinheiten	20
3.2.3	Elektronische Synchronisierung	23
3.3	Datenaufnahme	25
3.3.1	Transiente Messungen	25
3.4	Funktionsweise des Meßprogramms	28
3.5	Auswertung der Daten	30
4	Fulleride	31
4.1	Grundlagen	31

4.1.1	Fullerene und Fulleride	31
4.1.2	Darstellung der Fulleride	33
4.2	Darstellung von C_{60}^- in TDAE	35
4.3	Darstellung von C_{60}^- / C_{60}^{2-} in THF	36
4.3.1	Darstellung von C_{60}^- in THF	36
4.3.2	Darstellung von C_{60}^{2-} in THF	36
4.3.3	Darstellung von C_{60}^{3-} in THF	37
4.4	C_{60}^- -Anion	38
4.4.1	Elektronische Struktur von C_{60}	38
4.4.2	Elektronische Zustände	39
4.4.3	Spektrale Eigenschaften	41
4.4.4	Transienten von C_{60}^- in o-DCB und THF	42
4.5	C_{60}^{2-} -Anion	46
4.5.1	Elektronischer Grundzustand	46
4.5.2	Stabilität	46
4.5.3	Transienten von C_{60}^{2-} in THF	48
4.6	Diskussion der Fulleriddynamik	49
4.6.1	C_{60}^-	49
4.6.2	C_{60}^{2-}	52
4.6.3	Anisotropie und Pseudorotation	53
4.6.4	Einfluß des Lösungsmittels und des Elektronendonors	54
4.6.5	Vergleich mit anderen Messungen	54
5	Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren	67
5.1	Grundlagen	67
5.1.1	Herstellungsverfahren	68
5.1.2	Zusammenhang zwischen SWNTs und Graphen	70
5.1.3	Bändermodell	71
5.1.4	Halbleitende Nanoröhren	73
5.1.5	Optische Zuordnung der Röhrentypen	75
5.1.6	Defekte	77
5.1.7	Bündelung	77
5.1.8	Excitonen	78

5.1.9	Schallgeschwindigkeit in Nanoröhren	83
5.2	Probenherstellung und -charakterisierung	84
5.2.1	Herstellung der Suspensionen	84
5.2.2	Längenselektion	85
5.2.3	Charakterisierung durch AFM-Messungen	85
5.3	Optische Eigenschaften und Messung der HiPco-SWNTs	88
5.4	Auswertung	90
5.4.1	Messungen auf ultrakurzer Zeitskala	90
5.4.2	Auswertung der Transienten	92
5.5	Diskussion der Meßdaten	93
5.5.1	Zuordnung der Zeitkonstanten	94
5.5.2	Mögliche Mechanismen	95
5.5.3	Haltbarkeit und Alterung der Proben	99
6	Ausblick	101
6.1	Fulleride	101
6.2	Nanoröhren	102
A	Abkürzungen	105
A.1	Techniken	105
A.2	Chemikalien	105
A.3	Optik	106
A.4	Physikalische Größen	107
A.5	Quantenmechanik	107
A.6	Nanoröhren	108
B	Abbildungen	109

Kapitel 1

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Relaxationsdynamik von Fullerid-Anionen und längenselektierten Kohlenstoff-Nanoröhren in Lösung mit Hilfe Femtosekundenspektroskopie durchgeführt. Hierbei wurde die Anregungs-Abfrage-Technik verwendet.

Fulleride

Für die Fullerid-Anionen C_{60}^- und C_{60}^{2-} wurden jeweils zwei Zeitkonstanten gefunden, welche der elektronischen (τ_{el}) und vibratorischen (τ_{vib}) Relaxation zugeordnet wurden. Im Falle des einfach negativ geladenen Fullerides waren die ermittelten Zeitkonstanten nahezu unabhängig von dem verwendeten Reduktions- und Lösungsmitteln: Für o-DCB/TDAE und THF/Na beträgt $\tau_{el} = 3$ ps, die Zeitkonstanten für die Schwingungsrelaxation sind mit 70 ps (o-DCB/TDAE) bzw. 60 ps (THF/Na) nahezu äquivalent. Vergleiche mit Molekularstrahluntersuchungen zeigen, daß die elektronische Relaxation in Lösung etwas langsamer verläuft ($\tau_{el,gas} = 2,2$ ps), da der elektronisch angeregte Zustand durch das Lösungsmittel stabilisiert wird.

Das Dianion C_{60}^{2-} wurde mit Kalium als Reduktionsmittel in THF dargestellt. Für dieses System wurden kürzere Zeitkonstanten als für C_{60}^- ermittelt ($\tau_{el} = 750$ fs und $\tau_{vib} = 40$ ps). Als mögliche Erklärung kann die

positive Elektronenaffinität gesehen werden, die für ein wesentlich instabileres Dianion verantwortlich ist.

Bei beiden Fullerenen konnte eine Anisotropie gemessen werden, die direkt nach der Anregung nahe bei null liegt. Das bedeutet, daß die Vorzugsrichtung, die durch den Pumpimpuls in die Probe induziert wurde, innerhalb der Zeitauflösung des Experimentes verschwindet. Die schnelle Einstellung dieser isotropen Verteilung kann an einem sehr schnellen Austausch der beteiligten Orbitale durch den Jahn-Teller-Effekt liegen.

Längenselektierte Nanoröhren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Femtosekunden-Untersuchungen an Suspensionen längenselektierten einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren durchgeführt. Schon früher wurde mit der Anregungs-Abfrage-Spektroskopie Zeitkonstanten für Suspensionen gefunden, wobei die schnelle Zeitkonstante Bündeln und Defekten zugeordnet wird. Die größere Zeitkonstante wurde der Relaxation des elektronisch angeregten Zustandes zugeordnet. In den gezeigten Messungen wurden Proben mit unterschiedlicher Längen- und annähernd gleicher Durchmesser-Verteilung untersucht. Hierbei ändert sich die erste Zeitkonstante innerhalb der experimentellen Fehler nicht. Die Zeitkonstante für die elektronische Relaxation zeigt eine deutliche Längenabhängigkeit, d. h. sie wächst mit ansteigender Länge der Nanoröhre. Es kann angenommen werden, daß Schwingungen des Gitters mit dem angeregten Zustand der Röhre durch die Elektronen-Phononen-Kopplung wechselwirken können. Die Relaxationsgeschwindigkeit korreliert sehr gut mit der Schallgeschwindigkeit für die Longitudinal- bzw. Torsionsmode der Nanoröhren.

Kapitel 2

Einleitung und Aufgabenstellung

2.1 Fulleride und Nanoröhren

In den letzten zehn Jahren sind Kohlenstoffstrukturen und -modifikationen wie Fullerene, Nanoröhren und Graphen mehr und mehr Gegenstand der aktuellen Forschung geworden. Hierbei wurde deutlich, daß neben der Vielfalt der Strukturen auch die Komplexität der elektronischen Eigenschaften eine immer größere Rolle spielt. Der mögliche Einsatz dieser neuen Modifikationen erstreckt sich von rein mechanischen Gebieten zur Stabilitätsverbesserung von Bauteilen über den Einsatz als Elektronenakzeptor in Solarzellen [1, 2] (Fulleride) bis hin zur Möglichkeit der Verwendung als elektro-optische Bauteile (z. B. Nanoröhren als Transistoren oder molekulare Drähte) [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Für ein grundlegendes Verständnis elektronischer Bauteile ist es unerlässlich, die elektronischen Eigenschaften sowie die Mechanismen, die für den Ladungstransport verantwortlich sind, zu untersuchen und identifizieren.

Substituierte Fullerene dienen in Solarzellen als Elektronenakzeptor zur Effizienzsteigerung, wobei sie in einem Polymer eingebettet sind [11]. Deshalb dürfen Untersuchungen an diesen Teilchen nicht nur das Molekül selbst beinhalten, sondern auch dessen Wechselwirkungen mit der Umgebung. Es ist daher notwendig, Messungen in kondensierter Phase durchzuführen.

Die Verwendung von Nanoröhren als aktive Komponente von optischen Schaltern oder FETs (von engl. *field effect transistors*) ist ein wichtiger Schritt hin zu molekularen elektronischen Strukturen und damit zur Miniaturisierung elektronischer Bauteile. Um diese molekularen Schalter und Drähte später einmal erfolgreich in elektronisch integrierte Schaltungen einzubauen, ist es unerlässlich, genaue Einblicke in ihre physikalisch-elektronischen Eigenschaften wie Leitfähigkeit, Art des Ladungstransportes und Schaltgeschwindigkeiten zu erhalten. Solche Untersuchungen sind jedoch nicht am Rohmaterial¹ von Nanoröhren durchführbar, da diese zur Bündelbildung neigen und damit die Wechselwirkungen der Röhren dominieren. Um möglichst nah an das Idealbild einer einzelnen, isolierten Nanoröhre heranzukommen wird versucht, entweder einzelne Röhren direkt zu untersuchen, oder es werden verdünnte Suspensionen als bestmögliche Annäherung an das ideale System verwendet.

2.2 Absorptionsspektroskopie

Die Methoden der Absorptionsspektroskopie werden schon sehr lange dazu eingesetzt, um elektronische Übergänge in Substanzen quantitativ zu untersuchen. In dieser Arbeit wurde die sogenannte Anregungs-Abfrage-Technik verwendet. Hierbei wird mit einem Laser bei einer bestimmten Wellenlänge, bei der die zu untersuchende Substanz absorbiert, die Probe angeregt und so eine Störung des Systems herbeigeführt.

Durch den Einsatz von Festkörperlasern kombiniert mit sättigbaren Absorbern konnte die Pulslänge auf wenige Pikosekunden reduziert werden [14]. Erst durch den Einsatz von Ti:Sa (Titan-Saphir) als aktivem Medium wurde es möglich, in einem Resonator mit Hilfe von Kerr-Linsen-Modenkoppeln, Pulse im Femtosekundenbereich zu erzeugen. Durch die Verwendung eines optischen Kompressors erhielt man Pulse von 60 fs Länge [15]. Durch weitere

¹Rohmaterial aus Nanoröhren, welches aus einem Film mit einer Dicke von 10 - 30 μm hergestellt wird als Buckypaper [12, 13] bezeichnet.

Dispersionskontrolle wurden die Systeme soweit verfeinert, daß die Pulslängen auf unter 10 fs [16] und anschließend unter 5 fs sinken konnten [17]. Parallel wurden Faserlasersysteme entwickelt, deren Oszillatoren eine wesentlich höhere Zuverlässigkeit besitzen, da sie selbsterregend sind und wesentlich stabiler betrieben werden können [18,19]. Der Grund für der Stabilität dieser Oszillatoren liegt vor allen Dingen in dem einfacheren mechanischen Aufbau wie auch in der Pumpquelle, die normalerweise eine Halbleiterlaserdiode ist. Neben der Entwicklung von Oszillatoren, die zwar kurze Pulse und eine hohe Repetitionsrate besitzen, benötigt man Systeme, die in der Lage sind, wesentlich höhere Spitzenintensitäten zur Verfügung zu stellen. Diese Verstärkersysteme können als regenerative Verstärker oder Multipass-Systeme realisiert werden. Damit ist man in der Lage, Frequenzkonversionssysteme zu betreiben, mit denen durchstimmbare Laserpulse erzeugt werden können, um chemische Reaktionen zu initiieren [20]. Abseits des sichtbaren Spektrums ist man in der Lage, zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie als auch Röntgen- und Elektronenbeugung mit Hilfe von Femtosekundenlasersystemen zu realisieren.

2.3 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe der Femtosekundenspektroskopie den ersten elektronisch angeregten Zustand von einfach und zweifach negativ geladenen Fulleriden sowie von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren in Lösung zu untersuchen.

Fulleride

Den Untersuchungen der Fulleride gingen Messungen von Ehrler et al. [21] voraus, in denen das C_{60}^- -Anion im Molekularstrahl mit Hilfe zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie untersucht wurde. Im Rahmen dieser Arbeit sollte der Lösungsmiteleinfluß auf das Relaxationsverhalten des ersten an-

geregten Zustandes des Anions untersucht werden und Zeitkonstanten für die elektronische Relaxation sowie für die Schwingungsrelaxation bestimmt werden. Zusätzlich sollte das C_{60}^{2-} -Anion studiert werden, das aufgrund seiner positiven Ionisierungsenergie bis heute in der Gasphase nur als kurzlebige Spezies bekannt ist [22, 23] und wegen seiner geringen Lebensdauer (ms) noch nicht weitergehend untersucht werden konnte. In Lösung erfolgt jedoch eine Stabilisation durch das Lösungsmittel, sodaß es möglich ist, die Dynamik dieses Dianions zu untersuchen.

Messungen auf der ultraschnellen Zeitskala zu C_{60} wurde von Chergui et al. durchgeführt [24, 25]. Diese Messungen zeigen eine vollständig andere Dynamik, die etwa eine Größenordnung langsamer ist als die von C_{60}^- . In der letzten Zeit wurden substituierte Fullerene mit Farbstoffen eingesetzt [11] bzw. diese direkt mit dem Fulleren über Seitenketten verbunden. In Untersuchungen von Guldi et al. wurde Porphyrin bzw. Zn-Porphyrin als Elektronendonator und C_{60} als Elektronenakzeptor verwendet [26]. Es konnte eine Bande des C_{60}^- bei 1000 nm beobachtet werden. Die Zeitkonstanten für die Lebensdauer wurde mit 398 ps (Zn-Porphyrin- C_{60}) und 1175 ps (Porphyrin- C_{60}) angegeben.

Längenselektierte Nanoröhren

Einwandige Kohlenstoffnanoröhren sind wegen ihrer Strukturvielfalt und ihrer damit verbundenen Komplexität ein interessantes Feld für spektroskopische Untersuchungen. Die elektrischen und optischen Eigenschaften machen Nanoröhren zu einem interessanten Ersatz für gängige Halbleiterstrukturen. Um sie aber als Ersatz für Halbleiter nutzen zu können, müssen die Randbedingungen wie Einfluß der Umgebung, Art des Ladungstransport, Relaxationsmechanismen und externe Felder untersucht und charakterisiert werden.

Bedingt durch die Herstellungsverfahren werden immer Gemische ver-

schiedener Röhren erhalten [27, 28]. Zur einfacheren Handhabung und um eine möglichst saubere Probe zu erhalten, wird das hergestellte Gemisch gereinigt und unter Zuhilfenahme von Detergentien in Wasser suspendiert. Durch dieses Vorgehen werden amorpher Kohlenstoff, Katalysatorreste und Bündel von Nanoröhren aus der Suspension entfernt. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, daß die Röhren räumlich getrennt in der Suspension vorliegen, sodaß es möglich ist, ein Ensemble einzelner Röhren spektroskopisch zu untersuchen.

Stationäre spektroskopische Untersuchungsmethoden zeigen eine deutliche Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften vom Chiralitätsvektor der Nanoröhren. Bisherige zeitaufgelöste Untersuchungen haben gezeigt, daß der erste elektronisch angeregte Zustand in einem eingeschränkten Durchmesserbereich der Röhren nur geringe Unterschiede in den Relaxationszeiten des elektronisch angeregten Zustands in Abhängigkeit vom Durchmesser zeigt. Dabei kann angenommen werden, daß das Elektron nach der Anregung als Exciton stabilisiert wird. Deshalb sollten längenselektierte Nanoröhren verwendet werden, um den Einfluß der Röhrenlänge auf die Lebensdauer excitonischen Zustandes zu untersuchen.

Kapitel 3

Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen des Meßaufbaus sowie zu den dabei verwendeten Geräten, d. h. des Lasers, der zwei NOPAs und den elektronischen Geräten, erläutert. Desweiteren wird die Aufnahme der Meßdaten beschrieben.

3.1 Laser und NOPA

Für optische Messungen auf der Femtosekunden-Zeitskala ist ein spezieller Meßaufbau notwendig. Einzelne Komponenten hierfür sind seit den letzten Jahren kommerziell erhältlich, müssen aber für die jeweiligen Meßbedingungen individuell zusammengestellt und in das System integriert werden. Einfache Aufbauten erlauben jedoch nur Experimente, bei denen als Anregungs- und Abfragewellenlänge die Fundamentale oder deren höhere Harmonische eingesetzt werden. Um diese Begrenzung aufzuheben, ist es notwendig Frequenz-Konversions-Verfahren einzusetzen. In den folgenden Abschnitten wird auf diese Komponenten und die zugrundeliegenden nichtlinear-optischen Prozesse näher eingegangen.

3.1.1 Frequenzverdopplung

Die Frequenzverdopplung ist in der Lasertechnik eine weitverbreitete Methode, Laserstrahlung mit kurzer Wellenlänge zu erzeugen. Hierzu werden

Kristalle (z. B. BBO, KDP oder LBO) eingesetzt, die bestimmte Eigenschaften aufweisen. Ihre Kristallstruktur darf kein Inversionszentrum besitzen. Zusätzlich müssen diese optisch aktiven Kristalle den hohen Intensitäten des Laserlichtes standhalten. Die Materialien zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Polarisation abhängig ist von der Feldstärke des eingestrahltten Lichts.

$$P(r, t) = \sum_{i=1}^n \epsilon_0 \chi^i E^i(r, t) \quad (3.1)$$

- r : Ausbreitungsrichtung
- t : Zeit
- P : Dipolmoment des Materials
- E : E-Feld der Welle
- χ^i : Tensor für die Antwort des Materials der i -ten Ordnung

Hier ist der Term mit χ^2 für die Erzeugung der zweiten Harmonischen verantwortlich. Zur Frequenzverdopplung $\omega_{SH} = 2 \cdot \omega_f$ werden im Rahmen dieser Arbeit BBO-Kristalle (β -Bariumborat) eingesetzt, die mit einem Winkel von $30,2^\circ$ zur optischen Achse geschnitten sind. Dies ist notwendig für die fundamentale Wellenlänge und die zweite Harmonische, um die Phasenanpassung zu gewährleisten [29].

3.1.2 Dispersion

Die Dispersion beschreibt eine relative Verschiebung der Phase einer Wellenlänge:

$$\frac{d\phi}{d\nu} = \phi'(\nu_0) + \phi''(\nu_0)\delta\nu + \frac{1}{2}\phi'''(\nu_0)\delta\nu^2 + \dots \quad (3.2)$$

In dieser Gleichung stellen $\phi'(\nu_0)$, $\phi''(\nu_0)$ und $\phi'''(\nu_0)$ die Ableitungen der Phase nach der Frequenz dar, wobei

- ϕ : die Phasenverzögerung
- ϕ' : die Gruppenverzögerung
- ϕ'' : die Dispersion 2. Ordnung (linearer Chirp)
- ϕ''' : die Dispersion 3. Ordnung (quadratischer Chirp)

darstellen. In Femtosekundenexperimenten wird versucht, die Dispersion zu minimieren oder in kontrollierter Weise auf einen Puls zu modulieren.

Eine Minimierung der Dispersion ist zum Erreichen möglichst kurzer Pulse notwendig. Die Pulslänge wird durch das Fourier-Limit vorgegeben, d. h. die minimale Pulslänge ist mit der spektralen Breite (τ_p [nm]) des Pulses vorgegeben. Um die maximal erreichbare Kompression zu errechnen, verwendet man folgende Gleichungen:

$$\tau_{Gauss} = \frac{\tau_p}{0,441} \quad (3.3a)$$

$$\tau_{sech^2} = \frac{\tau_p}{0,315} \quad (3.3b)$$

Hierbei ist c die Lichtgeschwindigkeit sowie τ_{Gauss} und τ_{sech^2} die Puls-Breite unter der Annahme, daß der Puls ein Intensitäts-Zeitprofil einer Gauß- oder $sech^2$ -Funktion hat [29].

3.1.3 Selbstphasenmodulation

Als Selbstphasenmodulation bezeichnet man den Effekt, daß ein Puls, welcher mit Materie wechselwirkt, spektral verbreitert wird. Diese Verbreiterung wird durch die Nichtlinearität des Brechungsindex bewirkt, welcher durch das E-Feld des Pulses induziert wird. Dabei kommt es zu einer zeitabhängigen Phasenverschiebung innerhalb des Wellenpakets und damit zur Verbreiterung des Spektrums [29]. Der Prozess der Selbstphasenmodulation tritt in Verstärkersystem auf und wird benötigt um das Weißlicht im NOPA zu erzeugen.

3.1.4 CPA 2001/2210

Der in den durchgeführten Experimenten verwendete Laser basiert auf einem kommerziell erhältlichen Lasersystem der Firma Clark-MXR. Dieser wurde während den Arbeiten von $0,8 \mu\text{J}$ (Modell 2001) auf eine Energie von 2 mJ (Modell 2210) aufgerüstet (s. Abbildung 3.1).

Das System arbeitet nach dem *chirped pulse amplification*-Prinzip (CPA) [30], und kann in die folgenden vier Hauptkomponenten unterteilt werden:

- Oszillator
- Strecker
- Verstärker
- Kompressor

Der verwendete Oszillator besitzt eine Er^{3+} -Faser, deren Emissionsmaximum bei 1550 nm liegt [18]. Er wird von einer Halbleiter-Laserdiode (980 nm) gepumpt. Die vom Faseroszillator erzeugten Pulse werden komprimiert und anschließend in einem KTP-Kristall (Kaliumtitanylphosphat) frequenzverdoppelt.

Der so erzeugte Pulszug mit einer zentralen Wellenlänge von 775 nm wird in einem Strecker mit Reflexionsgitter zeitlich verlängert und in den Verstärker eingekoppelt. Hier wird er in einem Ti:Sa-Kristall verstärkt. Als Pumplaser wird ein gütegeschalteter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser verwendet. Die Repetitionsrate liegt bei $1,074 \text{ kHz}$, die Pumpleistung beträgt $10,7 \text{ W}$.

Zur Einkopplung des Seedpulses in den Verstärker (s. Abbildung 3.1) kann man verschiedene optische Komponenten verwenden. Im CPA werden zur polarisationsabhängigen Reflexion Glan-Taylor-Prismen verwendet, welche nach dem folgenden Prinzip arbeiten: Das erste Prisma reflektiert den Seedpuls durch den Faraday-Rotator [31] in Richtung des Resonators des

CPAs und wird im Resonator über ein zweites Prisma eingekoppelt. Der Faraday-Rotator dreht die Polarisation des Lichtes in Abhängigkeit der Richtung, in der er durchlaufen wird. Hier wird mit Hilfe einer Pockels-Zelle [31] der Puls im Resonator gehalten und im Ti:Sa-Kristall verstärkt. Nach dem Verstärkungsprozeß wird die Polarisation des Lasers erneut gedreht, sodaß er wieder ausgekoppelt wird. Dabei nimmt der Laserstrahl den gleichen Weg über die beiden Glan-Taylor-Prismen. Der Faraday-Rotator sorgt nun dafür, daß die Polarisation um 90° gedreht zum Seedpuls ist und so nicht in den Oszillator zurück gelagen kann. Nach Auskopplung aus dem Verstärker und vor Eintritt in den Kompressor wird die Polarisation des Pulses nochmals um 90° durch eine $\lambda/2$ -Platte gedreht. Diese Drehung der Polarisation ist notwendig, um die optimale Reflektivität des Kompressors zu gewährleisten.

Der ausgekoppelte verstärkte Puls muß zeitlich komprimiert werden. Hierzu wird ein Transmissionsgitter mit 1800 L/mm (Kaiser Optical Systems) verwendet [32]. Der Puls tritt aus dem Verstärker das erste Mal durch das Gitter und wird spektral zerlegt. Dann wird er von zwei Spiegeln auf einer Verschiebebühne auf das Gitter zurückreflektiert. Der Puls erfährt einen Höhenversatz und nimmt den umgekehrten Weg durch die optischen Komponenten. Durch die Verschiebebühne ist es möglich, die Dispersion 2. Ordnung zu beeinflussen und den Puls in seiner zeitlichen Länge zu minimieren. Durch die optischen Komponenten im Strahlengang wird eine ebenfalls Dispersion 3. Ordnung auf den Puls moduliert, diese wird aber nicht optimiert.

3.1.5 NOPA

Zur Frequenzkonversion, ausgehend von der zentralen Wellenlänge von 775 nm, wurden zwei NOPAs verwendet. Die von der Firma Clark-MXR gelieferten Systeme basieren auf dem Design der Arbeitsgruppe Riedle [33]. Beide NOPAs wurden mit $300 \mu\text{J}$ gepumpt. Der NOPA besteht aus drei Einheiten. Die erste Einheit dient der Weißlichterzeugung. Hier wird ein Teil der Fundamentalen in einem Saphirplättchen fokussiert, in dem das Weißlicht entsteht. Danach folgt eine zweistufige Verstärkung, in der die

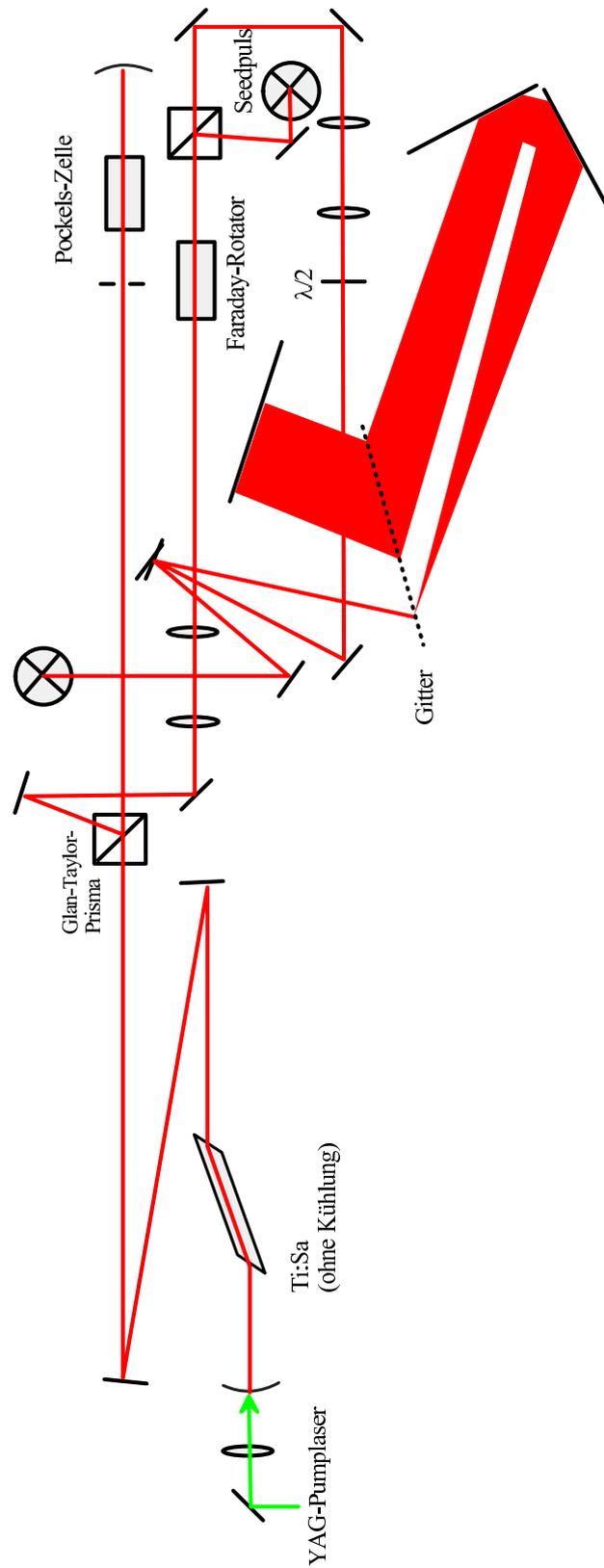


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Verstärkers und Kompressors im Femtosekundenlaser CPA 2210 der Firma Clark-MXR.

gewünschte Wellenlänge aus dem Weißlicht verstärkt wird. Die beiden Verstärkerstufen werden mit der zweiten Harmonischen (387,5 nm) gepumpt und einer Energie von 60 μJ .

Im optisch-parametrischen Verstärkungsprozeß wird die zweite Harmonische (k_P) benutzt, um eine Wellenlänge aus dem Weißlicht (k_1) selektiv zu verstärken. Das Medium, in dem dieser Prozeß stattfindet, ist β -Bariumborat (BBO):

- 1. Verstärkerstufe (1 mm BBO-Kristall)
- 2. Verstärkerstufe (2 mm BBO-Kristall)

Damit dieser Prozeß möglichst effektiv abläuft, muß gewährleistet werden, daß der Gruppenlaufzeitunterschied zwischen dem Pumpimpuls der zweiten Harmonischen und dem zu verstärken des Puls durch das doppelbrechende Material möglichst klein ist. Da die Impulserhaltung erfüllt sein muß, entsteht zusätzlich eine Wellenlänge mit dem Wellenvektor k_2 , die sich aus der Energiedifferenz zusammensetzt. Damit ergibt sich folgender Ausdruck für die Wellenvektoren k_1 , k_2 und k_P :

$$\Delta k = k_P - k_1 - k_2 = 0 \quad (3.4)$$

Als Bedingung muß sichergestellt sein, daß die Pulse im Kristall optimal überlappen, weshalb der nicht-kollineare Aufbau verwendet wird. Dieser gewährleistet, daß trotz unterschiedlicher Gruppengeschwindigkeit die Zeit, in der sich die Pulse im Kristall befinden, identisch sind. In Abbildung 3.2 ist schematisch gezeigt, wie zwei Pulse sich in einem Kristall verhalten, während sie sich durch ihn hindurchbewegen.

Nach dem Schema in Abbildung 3.3 kann man die Bedingungen für die parallele Polarisationsrichtungen 3.5a und senkrechte 3.5b aufstellen [20, 34].

$$\Delta k_{\parallel} = k_1 + k_2 \cos \Omega - k_P \cos \Psi \quad (3.5a)$$

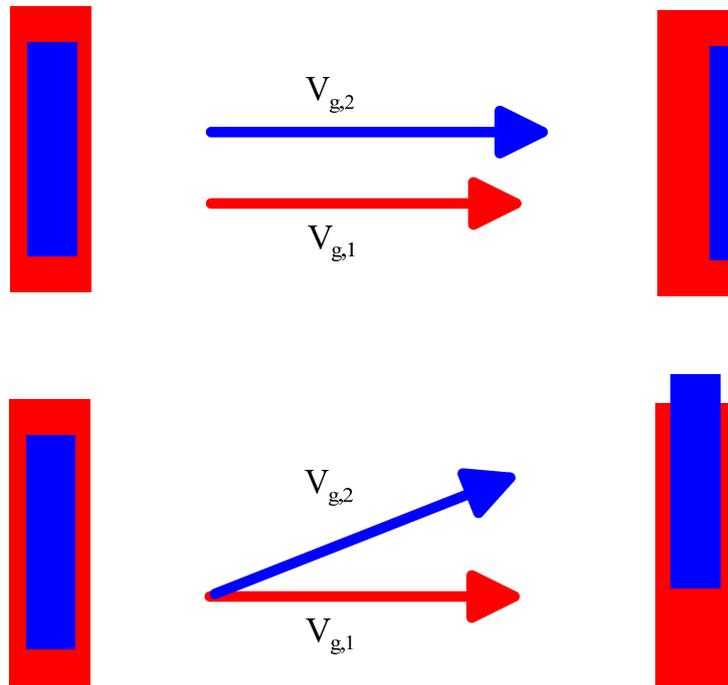


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Gruppengeschwindigkeit ($v_{g,1}$ und $v_{g,2}$) in einem Medium von Pulsen unterschiedlicher Wellenlänge. Die obere Darstellung beschreibt den Fall, daß beide Pulse im gleichen Winkel in das Medium eintreten. Die untere Darstellung zeigt den nicht-kollinearen Fall, bei dem der Winkel den Geschwindigkeitsunterschied der Wellenpakete ausgleicht.

$$\Delta k_{\perp} = k_2 \sin \Omega - k_P \sin \Psi \quad (3.5b)$$

Die in einem NOPA auftretende Dispersion ist auf das Weißlicht zurückzuführen. Cerullo et al. [35] haben dies für den Wellenlängenbereich von 500 bis 950 nm vermessen. Je nach Wellenlängenbereich ändern sich die Gruppenlaufzeitverzögerung (ϕ'') von -240 fs^2 für 500 nm bis 125 fs^2 bei 950 nm, basierend auf den verwendeten Komponenten [20]. Diese können mit einem Prismenpaarkompressor kompensiert werden. Für den genutzten Wellenlängenbereich von 850-1660 nm wurden SF10-Prismen¹ eingesetzt und für eine Wellenlänge (1200 nm) optimiert.

¹SF = Schwerflint-Glas

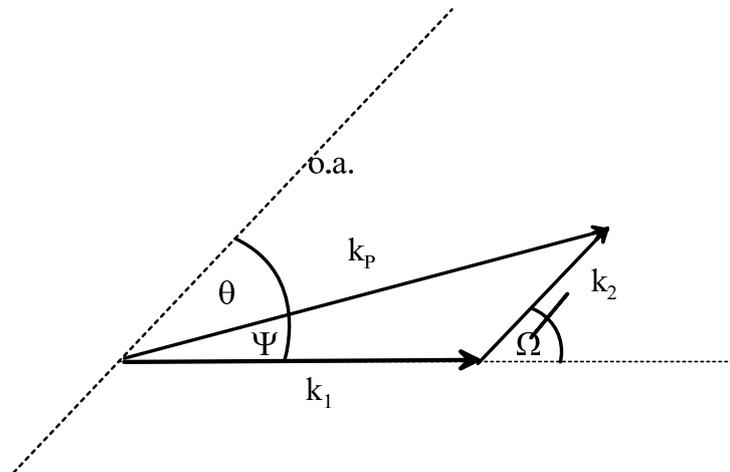


Abbildung 3.3: Darstellung der Wellenvektoren für den nicht-kollinearen Aufbau relativ zur optischen Achse (o.a.) des Kristalls.

3.2 Meßaufbau

3.2.1 Optischer Aufbau

Der verwendete Meßaufbau ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt und wird im folgenden näher erläutert:

- Halterungen
Die im optischen Aufbau verwendeten Spiegelhalterungen sind kommerziell erhältliche Standardkomponenten der Firmen Newport, New-Focus sowie RadientDyes. Alle Halterungen wurden auf Befestigungselementen der Firma Newport befestigt.
- Spiegel
In dem Aufbau wurden dielektrische Spiegel für die Wellenlänge 775 nm und 387,5 nm verwendet. Für den durchstimmbaren Wellenlängenbereich von 400-1600 nm kamen Silberspiegel zum Einsatz.
- Fokussierspiegel
Die vor der Probe verwendeten Fokussierspiegel wurden so gewählt, daß der Durchmesser des Anregungspulses größer war als der des Abfragepulses (Verhältnis von 3:1). Hier wurde besonders darauf geachtet, daß

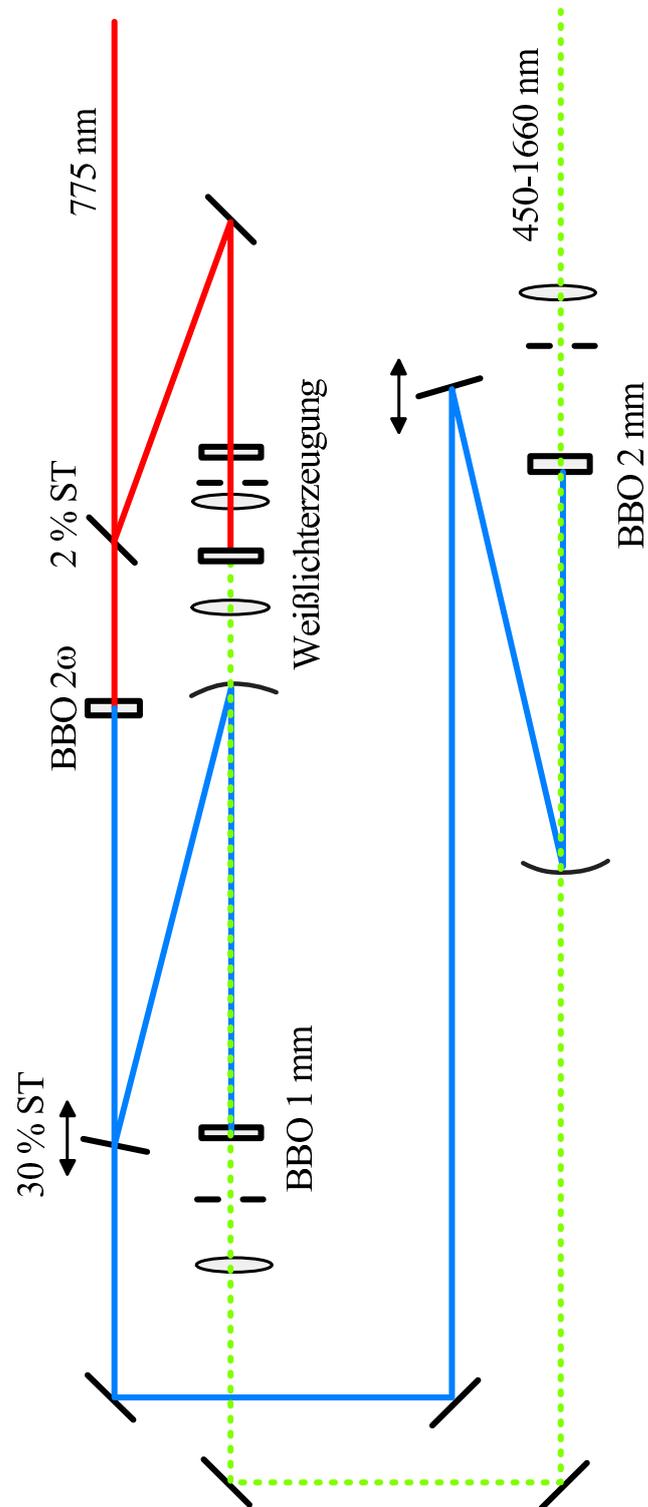


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau eines nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärkers. Die Strahlteiler sind mit ST bezeichnet.

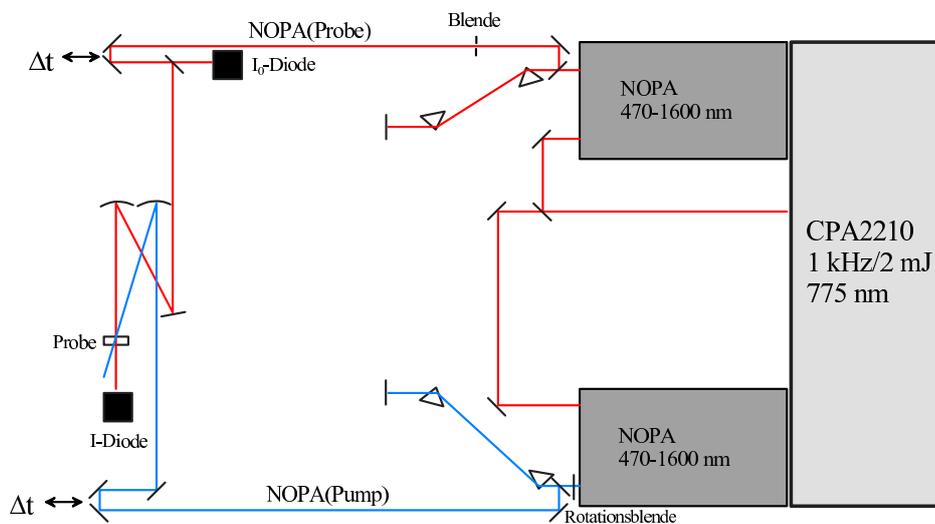


Abbildung 3.5: Femtosekundenmeßaufbau mit 2 NOPAs und Strahlführung zum Experiment.

die Brennpunkte beider Laserstrahlen hinter der Probe lagen, um zu hohe Spitzen-Intensitäten und damit nicht-lineare Effekte in der Probe bzw. im Küvettenmaterial zu vermeiden.

- Probenbühne

Die verwendete Probenhalterung besteht aus einer selbstgebauten XYZ-Einheit (s. Abbildung 3.6), wobei die Verschiebebühnen für die jeweiligen Achsen aus Komponenten der Firma Newport gebaut wurden.

- Probenhalterung

Zur eigentlichen Probenhalterung wurden verschiedene Adapter verwendet (s. Abbildung 3.7), die den entsprechenden Küvettentyp aufnehmen können. Die in Abbildung 3.6 gezeigte Bühne ermöglicht eine genaue Justierung der Probe im Strahlengang. Sie gewährleistet auch, daß bei einem Probenwechsel keine Nachjustierung erforderlich ist. Um dies für alle Küvettentypen zu ermöglichen, wurden die Halterungen so entworfen, daß sowohl die verwendeten Küvetten (Firma Hellma 110-QS 1 mm/2 mm mit PTFE -Stopfen) als auch die evakuierbare und kühlbare Quarzküvette (Firma Hellma 165.210-QS 1 mm; siehe Abbil-

dung 3.8), eingesetzt werden konnte. Zur Justierung der in Abbildung 3.7 gezeigten Halterung wurde eine Vertiefung integriert, die eine Lochblende mit einem Durchmesser von $400\ \mu\text{m}$ aufnehmen konnte.

3.2.2 Verzögerungseinheiten

In den Experimenten wurden zwei verschiedene Typen von Verzögerungseinheiten der Firmen Melles Griot sowie Physik Instrumente benutzt. Bei beiden Systemen kamen zur Verzögerung des Anregungspulses gegenüber dem Abfragepuls elektronisch gesteuerte Verzögerungsbühnen zum Einsatz. Auf der Verschiebebühne sind zwei Spiegel so angeordnet, daß der Puls um 180° umgelenkt wird. Beide Verzögerungseinheiten werden im folgenden näher erläutert.

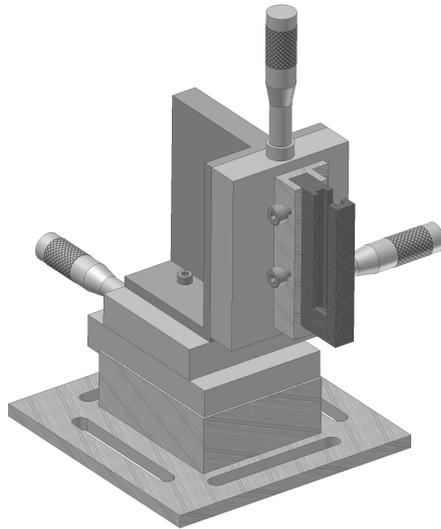
Verzögerungseinheit von Melles Griot

In einem Teil der Experimente kam eine Verschiebebühne Nanomover II der Firma Melles Griot zum Einsatz. Diese Bühne verwendet als Antrieb einen Schrittmotor, bei dem durch seine bauartbedingte feste Schrittweite ($50\ \text{nm} \cong 0,33\ \text{fs}$ bei einfacher Faltung) keine zusätzliche Kontrolle notwendig ist. Die maximale Verzögerungszeit dieser Bühne bei einfacher Faltung des Laserstrahls beträgt $160\ \text{ps}$ ($25\ \text{mm}$).

Verzögerungseinheit von Physik Instrumente

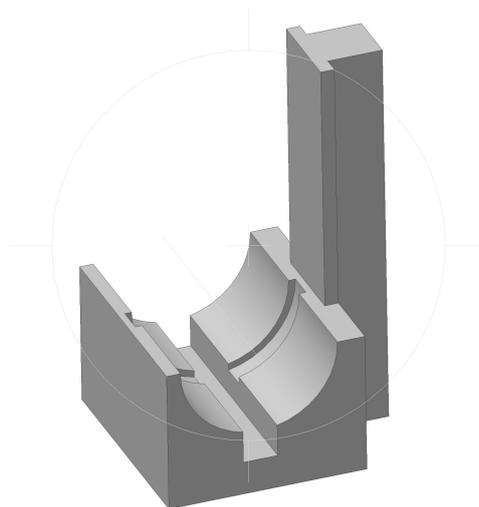
Um größere Verzögerungen zwischen Anregungs- und Abfragepuls zu ermöglichen, wurde eine Bühne der Firma Physik Instrumente in das Experiment integriert. Hier sind Verzögerungen von bis zu $2\ \text{ns}$ ($300\ \text{mm}$) bei einfacher Faltung möglich. Im Unterschied zu der Verschiebebühne von Melles Griot wird hier als aktives Element ein Servomotor verwendet. Dabei findet eine Kontrolle der Position durch einen Referenzsensor statt, welcher eine Auflösung von $0,1\ \mu\text{m} \cong 0,667\ \text{fs}$, bei einfacher Faltung, aufweist.

Zum Ausgleich von mechanischen Schwingungen und Verzögerungen durch die Regelschleife wurde nach jeder Positionierung eine Verzögerung



↕

Abbildung 3.6: XYZ-Bühne mit Küvettenhalterung.



↕

Abbildung 3.7: Küvettenhalterung für Quarzglas-Küvette.



Abbildung 3.8: Duranglas-Kolben mit angelegter Quarzglas-Küvette zur Messung von C_{60}^- / C_{60}^{2-} in THF.

von 500 ms eingefügt, bevor neue Daten aufgezeichnet wurden.

3.2.3 Elektronische Synchronisierung

Zur Synchronisierung des Experiments wurden verschiedene elektronische Komponenten verwendet. Den Grundtakt des Experiments gibt der oben beschriebene Er^{3+} -Faser-Oszillator durch seine Grundfrequenz von 34 MHz vor. Diese wurde durch einen Frequenzteiler auf eine Frequenz von 1,074 kHz reduziert. Mit diesem Takt wird der Verzögerungsgenerator der Firma Stanford Research Systems (DG535) extern synchronisiert. Von diesem Verzögerungsgenerator gehen die verzögerten Signale zu folgenden Komponenten:

- Rotationsblende
- integrierende Photodioden
- Oszilloskop
- Beleuchtung des Raums
- Datenerfassung

Rotationsblende

Für Anregungs-Abfrage-Experimente ist es notwendig, den Anregungsstrahl regelmäßig zu unterbrechen. Hierfür wurde in den Experimenten eine Rotationsblende verwendet, die mit der halben Frequenz des Lasers synchronisiert wurde. Zu diesem Zweck wird zwischen dem Verzögerungsgenerator und der Kontrolleinheit ein Frequenzteiler geschaltet. Der Triggerpuls ($10 \mu\text{s}$) der Verzögerungseinheit wurde so zu einem ca. $500 \mu\text{s}$ langem TTL-Puls². Die Elektronik der Rotationsblende konnte sich damit auf diese Signal synchronisieren.

²Als TTL bezeichnet man einen standardisierten Spannungsbereich, in dem Pegel einem exakten Zustand zugeordnet werden. Die Definition des High-Pegels liegt eingangsseitig bei +1,5 V bis 5 V und ausgangsseitig bei +3,3 V bis 5 V. Der Low-Pegel ist auf 0 bis +0,8 V und 0 bis +0,35 V definiert

Integrierende Photodioden

In den Experimenten wurden zwei verschiedene Diodyentypen verwendet. Für den Wellenlängenbereich von 400-900 nm wurde eine Siliziumphotodiode (Typ S1336-BQ Hamamatsu) verwendet. Für den Wellenlängenbereich von 900-1650 nm kam eine InGaAs-Photodiode (Typ G8371-03 Hamamatsu) zum Einsatz.

Die im Aufbau verwendeten Photodioden wurden möglichst großflächig gewählt, um den Puls vollständig auf der Photodiode abzubilden. Der Nachteil dieser Photodiodyentypen ist, daß damit die Anstiegszeit stark vergrößert wird. Da es in der Femtosekundenspektroskopie nicht möglich ist, den Puls elektronisch zeitaufgelöst darzustellen, behilft man sich mit der einfacheren Messung der Lichtintensität. Die verwendete Schaltung ist eine Standard-schaltung aus der Elektrotechnik, die um eine Resetschaltung erweitert wurde (s. Abbildung B.2). Hier wird die Ladung, die im Kondensator C2 akkumuliert, der mit Hilfe eines elektronischen Schalters (IC2) geerdet werden kann. Das resultierende Signal, das man von der Schaltung erhält, ist ein Rechteckpuls, welcher sich im Spannungswert ändern kann. Die Breite des Signals beträgt $500 \mu\text{s}$, danach folgt eine genauso lange Resetphase, um zu gewährleisten, daß der Kondensator vor der nächsten Messung vollständig in seinen Ausgangszustand zurückversetzt wurde.

Die hier gezeigte Schaltung (s. Abbildung B.2) hat zusätzlich noch weitere Funktionen, um den Betrieb zu gewährleisten. Die Bauteile IC1a/b haben die Aufgabe, den richtigen „Offset“ in der Resetphase einzustellen. Die Widerstände R12 und R13 bilden einen Spannungsteiler, der die Photodiode mit der richtigen Vorspannung zu versorgen hat. Dies ist notwendig, da die gleiche Schaltung sowohl für die Si- als auch die InGaAs-Photodioden verwendbar ist.

Oszilloskop

Zur Kontrolle und Optimierung des Signals auf den Photodioden wurde ein Oszilloskop der Firma LeCroy (Waverunner 950) eingesetzt.

Beleuchtung des Raums

Die Beleuchtung des Raumes wurde an die experimentellen Bedingungen angepaßt. Hierzu wurden Leuchtdioden mit genügender Helligkeit eingesetzt, sodaß eine Justage ohne Beeinflussung der Experimente. Die Leuchtdioden wurden getaktet betrieben, sodaß während der Integration der Photodioden der Raum nicht beleuchtet wurde. Dies ermöglichte eine Reduzierung des Rauschens besonders bei einer Messung kleiner ΔOD -Werte.

3.3 Datenaufnahme

3.3.1 Transiente Messungen

Zur Aufzeichnung der Daten wurde eine AD-Wandlerkarte des Typs PCI-6034E von National Instruments verwendet. Hier wurden über die verschiedenen Kanäle die Signale für

- I_{Pump} (Kanal 0)
- I_0 (Kanal 1)
- I_{Signal} (Kanal 2)
- I_{Signal} (Kanal 3) [für Anisotropiemessungen]

aufgezeichnet. Die so gemessenen Daten werden direkt in die Gleichung 3.6b eingesetzt.

$$OD = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cd \quad (3.6a)$$

$$\Delta OD = \log \left(\frac{I_0}{I_{probe}} \right)_{auf} - \log \left(\frac{I_0}{I_{probe}} \right)_{zu} \quad (3.6b)$$

ϵ : molarer Extinktionskoeffizient [$\frac{d}{mol \cdot cm}$]

c : Konzentration [mol/l]

d : Schichtdicke [cm]

Das Ergebnis, die Änderung der optischen Dichte, die aus der Gleichung 3.6b erhalten wird, läßt sowohl positive wie auch negative Vorzeichen zu. Diese Vorzeichen kann auf verschiedene Weise verstehen:

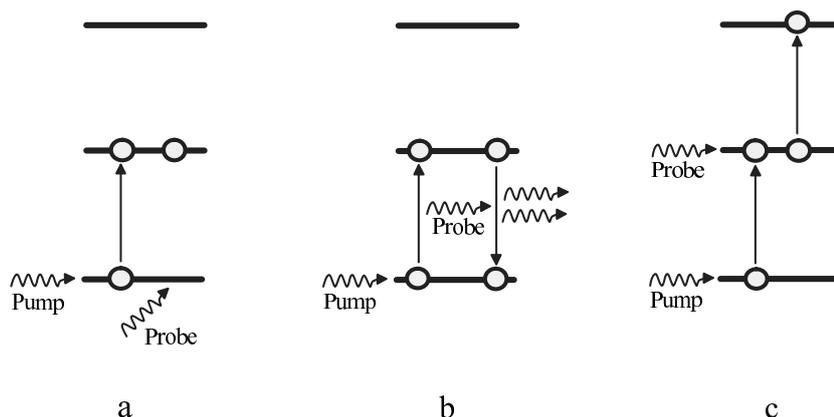


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der möglichen beobachtbaren Vorgänge (a: Ausbleichen, b: stimulierte Emission und c: Absorption) die mit der Anregungs-Abfragespektroskopie detektiert werden können.

- Ausbleichen (Abbildung 3.9 a)
Der Anregungspuls entvölkert den elektronischen Grundzustand. Der Abfragepuls, der diesen Zustand abfragt, erfährt hierbei eine geringere Absorption, d. h. ΔOD wird negativ.
- stimulierte Emission (Abbildung 3.9 b)
Der Anregungspuls populierte ein elektronisch angeregtes Niveau. Durch

den Abfragepuls wird dieses angeregte Niveau wieder entvölkert (Emission), was zu einer höheren Intensität auf der Photodiode und damit zu einem negativen ΔOD -Wert führt.

- Absorption (Abbildung 3.9 c)
Der Anregungspuls populierte ein elektronisch angeregtes Niveau. Durch den Abfragepuls wird das System in einen energetisch höheren Zustand überführt. Dies bewirkt eine Reduzierung der Intensität auf der Photodiode, somit ist in diesem Fall $\Delta OD > 0$.

Messung der Anisotropie

Die Anisotropie in einem Femtosekunden-Anregungs-Abfrage-Experiment ist das Verhältnis der gemessenen optischen Dichte parallel und senkrecht zum Anregungspuls. Zur Berechnung der Anisotropie werden die Meßwerte der Änderung der optischen Dichte für die Komponenten parallel ($\Delta OD_{\parallel}(t)$) und senkrecht ($\Delta OD_{\perp}(t)$) zum Anregungspuls in die Gleichung 3.7 eingesetzt.

$$r(t) = \frac{\Delta OD_{\parallel}(t) - \Delta OD_{\perp}(t)}{\Delta OD_{\parallel}(t) + 2\Delta OD_{\perp}(t)} \quad (3.7)$$

Zur Überprüfung der Güte des experimentellen Aufbaus müssen Testmessungen an bekannten Systemen durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurden die vorgestellten Experimente zu C_{60}^- und C_{60}^{2-} mit den Farbstoff-Standards DTTCI und Sulforhodamin B (Lambda Physik) überprüft [36]. Für Moleküle, die keine entarteten Zustände besitzen, kann die Anisotropie wie folgt geschrieben werden [37, 38]:

$$r(t) = \frac{1}{5} [3 \langle \cos \beta(0) \cos \beta(t) \rangle - 1] \quad (3.8)$$

Der in der Gleichung 3.8 angegebene Winkel β beschreibt den Winkel zwischen den Übergangsdipolmomenten μ_1 (bei der Anregung) und μ_2 (bei der Abfrage) der Probe. Stehen die beiden Vektoren senkrecht aufeinander, so ergibt sich eine Anisotropie für ($t=0$) von 0,4. Durch Rotation [37, 39] kann sich die Anisotropie mit der Zeit abklingen. Dabei ist ein Spezialfall zu

betrachten, wenn $r(t) = 0$ ist. Dieser Fall tritt ein, wenn der Winkel zwischen den Vektoren $54,7^\circ$ beträgt.

3.4 Funktionsweise des Meßprogramms

Die zur Aufzeichnung verwendete Software wurde vollständig in Labview [40] entwickelt. Diese datenbasierte graphische Programmiersprache ermöglicht den Zugriff auf die Hardware über vordefinierte Bibliotheken und erlaubt die aufgezeichneten Meßwerte zu verarbeiten und das Ergebnis graphisch darzustellen. Die entwickelte Software hat mehrere Aufgaben innerhalb des Experimentes.

- Initialisierung
 - Verschiebebühne und deren Schnittstelle
 - AD-Wandler

- Betrieb
 - Spannungsanzeige der Photodioden
 - Steuerung der Verschiebebühnen
 - Steuerung der Messung nach dem Meßprogramm
 - Verwalten der Betriebsparameter der Hardware
 - * Schrittweises Anfahren der zu messenden Zeiten (Stepscan)
 - * Kontinuierliches Meßverfahren (Rapidscan)
 - Speicherung der Meßdaten in einer ASCII-Datei

- Herunterfahren
 - Verschiebebühne und deren Schnittstelle
 - AD-Wandler

Die Initialisierung übernimmt das Zurücksetzen der Hardware und das Transferieren der Betriebsparameter in die jeweilige Hardware. Dieser Vorgang ist wichtig, da typischerweise die Parametrisierung der Geräte nicht

bekannt ist. Die Steuerung der Verschiebebühnen wurde mittels einer Zwischenebene in der Software realisiert, in welcher verschiedene Eigenschaften und Besonderheiten der Hardware behandelt werden, sodaß es von Benutzerseite keinen Unterschied macht, welche Hardware aktuell verwendet wird. Die Steuerung der AD-Wandler-Schnittstelle wird über ein in Labview integriertes Standardinterface realisiert.

Das Meßprogramm regelt die für die schrittweise Messung notwendigen Parameter und erzeugt die relativen Schritte und die Abbruchbedingungen der Messung. Das Meßprogramm für die kontinuierliche Messung ist systembedingt auf die Angabe des Start- und Endpunktes der Messung beschränkt, da hier während der Messung nur die Position abgefragt wird. Durch Variation der Motorgeschwindigkeit kann aber neben dem Meßvorgang auch die Meßart verändert werden. Technisch wäre diese Ansteuerung mit einer aufwendigeren Programmierung zwar möglich, wurde aber wegen der unterschiedlichen Hardware nicht in das Programm implementiert.

Zur Aufzeichnung der Daten wird die Hardware so konfiguriert, daß sie für einen den Mittelungen entsprechenden Zeitraum die Kanäle der Photodioden einliest. Nach der softwareseitigen Initialisierung wartet die Hardware auf den ersten externen Trigger. Die Daten werden mit einer Rate von 50 kS/s und einer Auflösung von 16 Bit zwischen +10 und -10V in den Rechnerspeicher geschrieben und danach an die Software übergeben. Um die Daten für die Gleichung (3.6b) aufzubereiten, werden die Daten weiter analysiert. Zur Unterscheidung der Zustände **auf** und **zu** wird der Kanal 0 auf Überschreitung eines durch den Benutzer festgelegten Spannungswertes untersucht. Ist dies der Fall, wird nach einem Zeitintervall Δt in den beiden Kanälen zum gleichen Zeitpunkt der Meßwert für I_0 und I_{Signal} aus dem Datenstrom entnommen. Aus den so ermittelten Meßwerten werden dann die weiteren Daten gemäß Gleichung 3.6b errechnet. Die restlichen Meßwerte werden verworfen. Der Vorteil dieses Meßverfahrens ist die Gewährleistung einer echten Puls-zu-Puls-Messung und damit eine deutlichen Verbesserung des Signal:Rausch-Verhältnisses.

Die Daten und die errechneten Werte werden in einem Buffer zwischengespeichert, um sie am Ende der Messung in eine formatierte ASCII-Datei zu schreiben.

3.5 Auswertung der Daten

Die in der Arbeit aufgezeichneten Daten liegen in Textdateien vor. Sie wurden mit Hilfe des Auswerteprogramms Origin [41] eingelesen und verarbeitet. Zur Auswertung wurde eine vereinfachte Gleichung 3.9 verwendet [42].

$$\Delta OD = \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\sqrt{2 \ln 2} \cdot (t - t_0)}{\tau_{ex}} \right) \right) \sum_{i=1}^N \left(A_i \exp \left\{ -\frac{t - t_0}{\tau_i} \right\} \right) \quad (3.9)$$

- τ_{ex} : experimentelle Zeitauflösung
- N : Anzahl der Exponentialfunktionen (typisch $N=2$)
- τ_i : Zeitkonstanten der Exponentialfunktionen
- A_i : Amplituden der Exponentialfunktionen
- t : Zeit
- t_0 : Zeitnullpunkt

Mit Hilfe der Levenberg-Marquart-Methode [43] wurden die Parameter an die Daten angepaßt. Gleichung 3.9 setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen:

- Pulsantwort

Dieser Ansatz leitet sich von der Annahme ab, daß ein Femtosekundenimpuls als zeitliche Einhüllende eine Gauß-Funktion besitzt. Die Fehlerfunktion entspricht einem Integral über eine Gauß-Funktion. Mit Hilfe dieses Ausdrucks kann eine Anpassung an die Meßwerte und die so experimentelle Zeitauflösung abgeschätzt werden.
- Exponentialfunktionen

Mit den beiden Exponentialfunktionen wird versucht, die durch den Anregungspuls induzierten Veränderungen zu beschreiben.

Kapitel 4

Fulleride

4.1 Grundlagen

4.1.1 Fullerene und Fulleride

Fullerene wurden 1985 entdeckt [44]. Der bekannteste Vertreter dieser neuen Kohlenstoffmodifikation ist sicherlich das Molekül C_{60} , wobei aber auch andere Fullerene, beispielsweise C_{70} , C_{76} und C_{84} (s. Abbildung 4.1), bekannt sind, für diese Entdeckung sind Curl, Kroto und Smalley im Jahre 1996 mit dem Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet worden.

Fünf Jahre nach ihrer Entdeckung begann durch die Herstellung makroskopischer Mengen von C_{60} die Erforschung der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Kohlenstoffmodifikation. Um die elektronische Struktur des C_{60} -Moleküls zu untersuchen, wurden beispielsweise zeitaufgelöste Experimente von C_{60} in Lösung und an Filmen aus C_{60} durchgeführt, wobei sich die Zeitauflösung dieser Untersuchungen im Piko- wie auch im Femtosekundenbereich bewegten [47, 48, 49].

Verwendung von Fullerenen und Fulleriden

Fullerene sind Gegenstand vielfältiger Forschungsinteressen: Sie reichen von Supraleitfähigkeit des K_3C_{60} [50] über die Verwendung in Solarzellen als Elek-

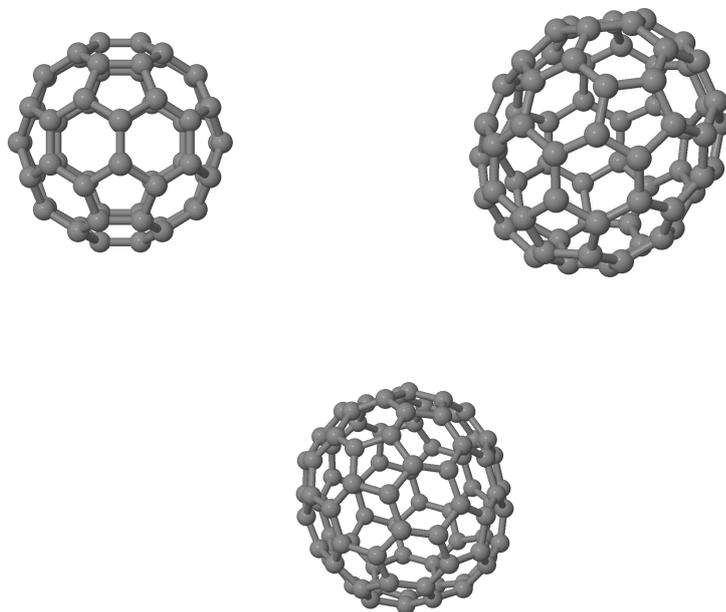


Abbildung 4.1: Strukturen der wichtigsten Fullerene C₆₀(I_h) [45], C₇₀(D_{5h}) [46] und C₈₄(D₂) [46].

tronenakzeptor [11] bis zu Einschlußverbindungen (sog. endohedrale Fulleride). Fullerene können auch als Liganden an niedrig-valente Übergangsmetalle binden [51]. Desweiteren wurden Fulleride auch schon erfolgreich in der Katalyse eingesetzt, beispielsweise bei der Reduktion von vicinalen Dihalogeniden zu Olefinen [52], bei der sowohl C₆₀²⁻ als auch C₆₀³⁻ zum Einsatz kommen können.

Herstellung von Fullerenen

Das Ausgangsmaterial zur Herstellung von Fullerenen ist das Graphit. Dieses wird unter Sauerstoffausschluß in einem Lichtbogen auf 3000 °C erhitzt. Um die Fullerene aus der Reaktionszone zu transportieren, wird ein schwacher Heliumstrom durch den Lichtbogen geleitet. Das Fulleren-Ruß-Gemisch scheidet sich am Ofen ab [44]. Zur Trennung des Gemisches aus Fullerenen verwendet man organische Lösungsmittel (z.B. Toluol), in denen die Rußpar-

tikel nicht löslich sind. Da bei der Synthese ein Gemisch aus C_{60} , C_{70} und C_{84} entsteht, müssen sie anschließend noch mit Hilfe von HPLC aufgetrennt werden.

4.1.2 Darstellung der Fulleride

In der Literatur werden verschiedene Methoden zur Darstellung von Fulleriden beschrieben, wobei zwischen den folgenden beiden Kategorien unterschieden wird:

Elektrochemische Herstellung

Eine Möglichkeit stellt die weitverbreitete Methode der gezielten Elektrolyse von Fullerenen in speziellen Lösungsmitteln dar. Hierbei können zahlreiche Lösungsmittel verwendet werden, z. B. Toluol/Dichlormethan-Mischungen [53], Dichlormethan, Pyridin, Benzonitril, THF [54, 55, 56, 57, 58] sowie Wasser/ γ -Cyclodextrin [59]. Ein Problem dieses Verfahrens ist, daß es nur dann funktioniert, wenn die Produkte aufgrund schlechter Löslichkeit schnell auskristallisieren und rasch von der Elektrode abfallen [60].

Diese Methode ist zwar die aufwendigste, hat aber den Vorteil, daß hierbei die einzelnen Reduktionspotentiale gezielt erreicht werden können. So konnte beispielsweise im Jahr 1991 von Wudl durch elektrochemische Synthese das Doppelsalz $[(C_6H_5)_4P]_2[C_{60}]Cl$ erhalten und charakterisiert werden [61].

Chemische Reduktion

Da die einzelnen Reduktionsschritte des C_{60} jeweils um etwa 0,5 V auseinanderliegen, ist es ziemlich einfach, das passende Reduktionsmittel zu wählen, um ein bestimmtes Fullerid zu erhalten. Folgende Reduktionsmittel werden im allgemeinen verwendet:

1. Metalle

Die Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs) sind starke Reduktionsmittel, die die bemerkenswerte Eigenschaft besitzen, über die Gasphase in feste

Fullerene zu interkalieren [62]. Sie wurden auch erfolgreich zur Reduktion in Lösung eingesetzt, meist in etherischen Lösungsmitteln (z. B. THF oder Dimethoxyethan) [63,64,65,66,67] oder in flüssigem Ammoniak [67,68]. Mit diesem Verfahren gelang die Herstellung von C_{60}^{n-} -Anionen bis $n = 5$. Um das Fullerid C_{60}^{6-} zu erhalten, muß mit einem Überschuß an Lithium in Verbindung mit Ultraschall gearbeitet werden. Eine Schwierigkeit bei der Verwendung von Metallen als Reduktionsmittel besteht in der Kontrolle der Stöchiometrie, sodaß der Reaktionsverlauf i.a. spektroskopisch verfolgt werden muß [69].

2. Organische Reduktionsmittel

Amine, Thiole, p-Benzochinon, Aldehyde sowie die Ionen Hydrosulfit $[HSO_3]^-$ und Tetraphenylborat $[B(C_6H_5)_4]^-$ wurden bereits erfolgreich als selektive Reduktionsmittel für Fullerene in Lösung eingesetzt [60]. Die interessanteste Anwendung von Aminen als Reduktionsmittel ist die Verwendung von TDAE (Tetrakis-(dimethylamino)-ethylen), welches mit C_{60} zu der Verbindung $[TDAE]^+[C_{60}]^-$ führt [22]. Diese einfache Redoxreaktion von TDAE (und auch ein paar anderen Aminen) mit Fullerenen [70] steht im Kontrast zur Tatsache, daß mit den meisten Aminen nach dem Elektronentransfer kovalente Additionsverbindungen gebildet werden [71,72,73].

Eine weitere Möglichkeit, um C_{60} zu reduzieren, bietet Propanthiol in einem basischen Lösungsmittel [74]. Je nach Reaktionsbedingungen kann die Reaktion selektiv zum Mono- bzw. zum Dianion führen. p-Benzochinon sowie sterisch gehinderte „aktivierte Amine“ wurden analog eingesetzt [75,76]. Alkalimetallsalze des Tetraphenylborates sind ein mildes Reduktionsmittel, mit welchem aus C_{60} in THF selektiv C_{60}^- dargestellt werden kann [77,78].

3. Koordinierende bzw. organometallische Reduktionsmittel

Metallorganische Verbindungen haben oftmals exakt definierte Redox-Potentiale und sind deshalb sehr gut zur selektiven Reduktion von Fullerenen geeignet [79]. Ein Beispiel hierfür ist das Cobaltocen $Co(cp)_2$, dessen Reduktionspotential sehr nahe an dem des zweiten Redukti-

onspotentials von C_{60} liegt. Daher ist diese Verbindung, sofern sie nicht im Überschuß eingesetzt wird, geeignet, um das einwertige Salz $[Co(cp)_2][C_{60}]$ darzustellen [51, 80, 81]. Wird das permethylierte Cobaltocen $Co(cp^*)_2$ verwendet, welches ein stärkeres Reduktionsmittel ist, sind durch Kontrolle der Stöchiometrie die C_{60}^{n-} -Salze mit $n = 1-3$ zugänglich [82].

4.2 Darstellung von C_{60}^- in TDAE

In 15 ml o-DCB (ortho-Dichlorbenzol) wurde eine Spatelspitze (ca. 0,1 mg) C_{60} gegeben, wobei eine rosa gefärbte Lösung entsteht, welche sich nach der Zugabe von ca. 2 μ l TDAE sofort gelbbraun verfärbt. Das Verhältnis $c(C_{60}):c(TDAE)$ wurde UV-spektrometrisch zu 1:1000 bestimmt (s. Abbildung 4.2). Die Reaktionslösung ist sofort gebrauchsfertig und bei Zimmertemperatur etwa 3-4 Tage haltbar (s. Abbildung 4.2). Bei der Zersetzung entstehen gelbe, nadelförmige Kristalle.

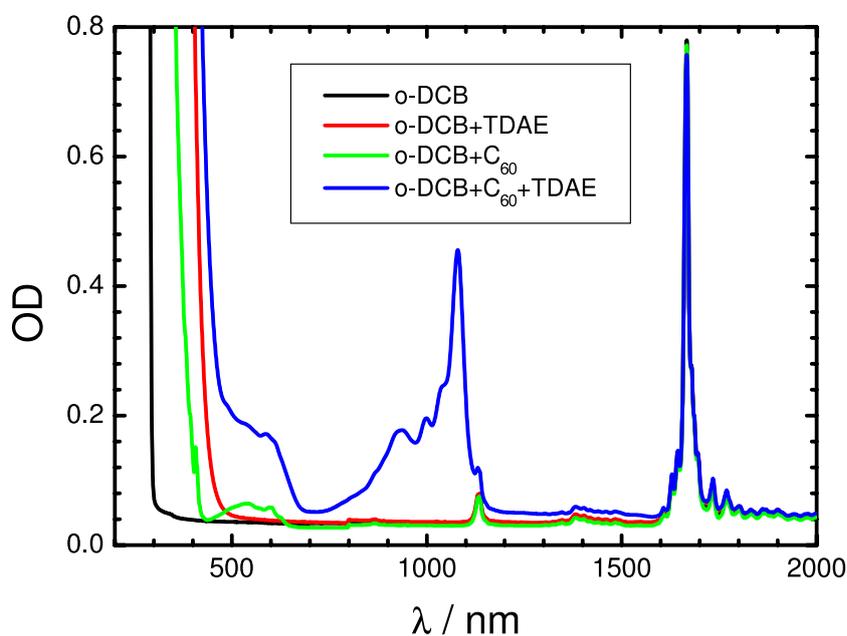


Abbildung 4.2: UV-Vis-Spektrum einer C_{60}^- /TDAE-Probe im Vergleich zum Lösungsmittel mit dem Elektronendonator TDAE.

4.3 Darstellung von C_{60}^- / C_{60}^{2-} in THF

Alle Arbeiten wurden in fettfreien Apparaturen mit Schlenk- oder Handschuhbox-Techniken in trockenem Argon ($c(O_2)$ und $c(H_2O) < 1$ ppm) oder unter dem Eigendampfdruck von THF durchgeführt. Alle Kolben waren mit Hähnen der Fa. J. Young versehen (s. Abbildung 3.8) und wurden vor jeder Verwendung für ca. 3-4 Stunden mit Heißdampf gereinigt und im Hochvakuum ($< 10^{-4}$ mbar) ausgeheizt. Das verwendete THF wurde getrocknet, umkondensiert, entgast und unter Eigendampfdruck über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. Die Zugabe des Lösungsmittels erfolgte mit Hilfe von Kondensationstechniken.

4.3.1 Darstellung von C_{60}^- in THF

In den gereinigten und ausgeheizten Kolben wurde eine Spatelspitze (ca. 0,1 mg) C_{60} gegeben. Ein etwa linsengroßes Stück Na (ca. 50 mg) wurde an der Innenseite des Kolbenhalses befestigt und anschließend im Hochvakuum auf das C_{60} aufkondensiert. Nach der Zugabe von ca. 10 mL THF wurde die Reaktionsmischung über Nacht unter dem Eigendampfdruck des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur gelagert, wobei sie sich braun-gelb verfärbte. Der Verlauf der Reaktion wurde mittels UV-Vis-Spektrometrie kontrolliert. Nachdem zu Beginn neben dem gewünschten Produkt auch etwas C_{60}^{2-} vorhanden war (Banden bei 950 nm), ging dessen Konzentration nach 1-2 Tagen auf minimale Mengen zurück (s. Abbildung 4.3). Die Reaktionsmischung ist bei Zimmertemperatur etwa 10 Tage stabil.

4.3.2 Darstellung von C_{60}^{2-} in THF

In den gereinigten und ausgeheizten Kolben wurde eine Spatelspitze (ca. 0,1 mg) C_{60} gegeben. Ein etwa linsengroßes Stück K (ca. 50 mg) wurde an der Innenseite des Kolbenhalses befestigt und anschließend im Hochvakuum auf das C_{60} aufkondensiert. Nach der Zugabe von ca. 10 mL THF wurde die Reaktionsmischung über Nacht unter dem Eigendampfdruck des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur gelagert, wobei sie sich braunrot verfärbt. Der Ver-

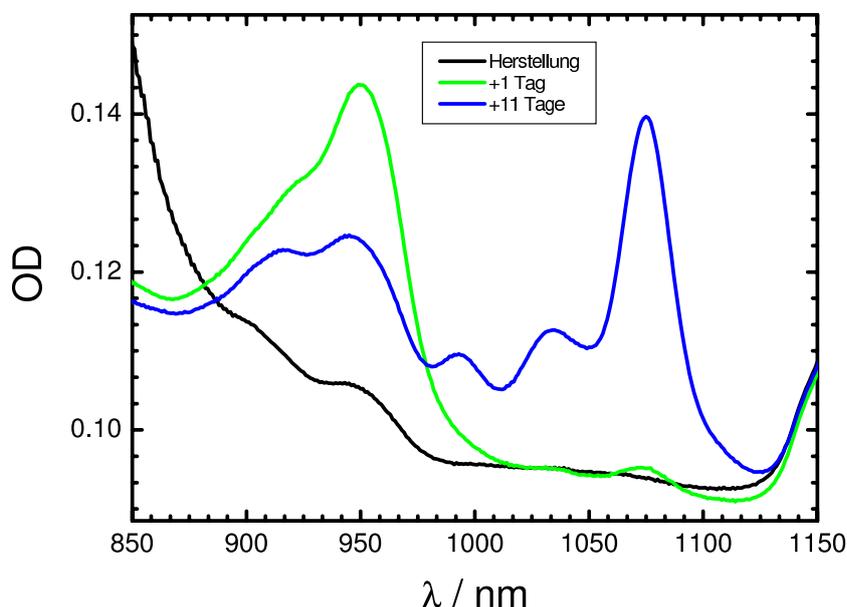


Abbildung 4.3: UV-Vis-Spektrum von einer C_{60}^- / Na -Probe in THF in den verschiedenen Reaktionsstadien.

lauf der Reaktion wurde mittels UV-Vis-Spektrometrie kontrolliert. Bereits nach etwa 8 Stunden ist die Reaktion vollständig abgelaufen. Die Reaktionsmischung ist bei Zimmertemperatur mindestens einen Monat stabil.

4.3.3 Darstellung von C_{60}^{3-} in THF

Die Herstellungsmethode aus Abschnitt 4.3.2 wurde ebenfalls für die Herstellung von C_{60}^{3-} benutzt. Dabei wurde eine größere Menge an K (ca. 100 mg) eingesetzt. Das Kalium wurde vorher, ohne Lösungsmittel, auf das C_{60} gedampft, um einen besseren Kontakt zwischen den Reaktanden herzustellen. Im Spektrum ist zu erkennen, daß sich - neben viel C_{60}^{2-} (Banden bei 950 nm) - auch etwas C_{60}^{3-} (Banden bei 1336 - 1341 nm) gebildet hat (s. Abbildung 4.4). Allerdings ist nach einigen Stunden kein C_{60}^{3-} mehr nachweisbar, sodaß diese Proben nicht für die zeitaufgelöste Spektroskopie verwendet werden konnten. Dies kann mit der hohen Ionisierungsenergie von C_{60}^{3-} zusammenhängen, sodaß THF nicht das ideale Lösungsmittel ist, um das Trianion genügend zu stabilisieren.

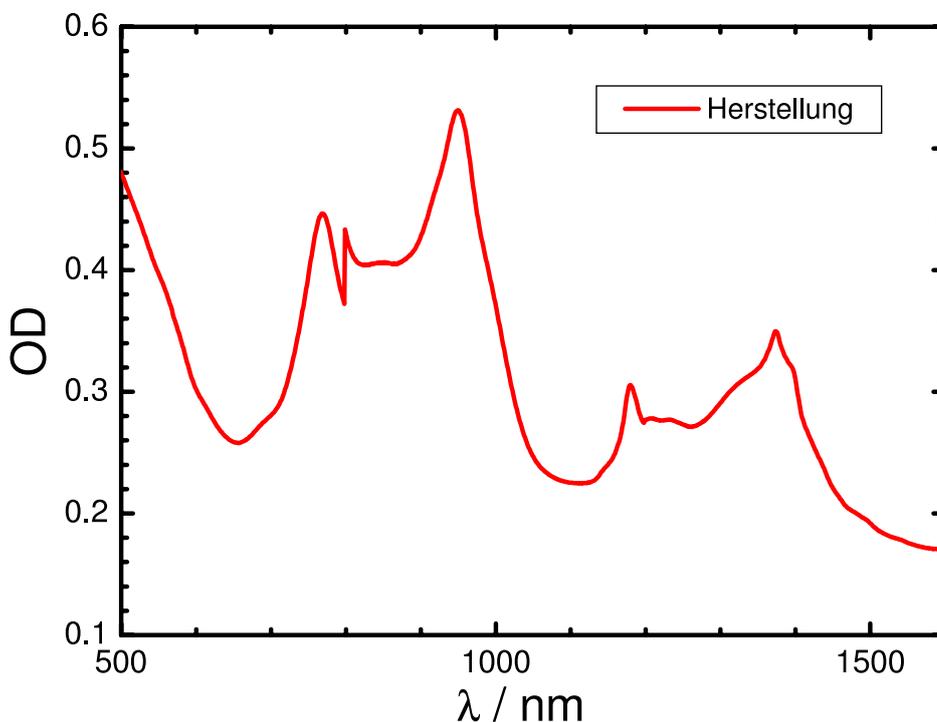


Abbildung 4.4: UV-Vis-Spektrum der Reaktionsmischung zur Darstellung von C_{60}^{3-} mit K in THF mit 768 nm für den zweiten elektronischen Übergang und eine kleine Schulter bei 1340 nm für den ersten elektronischen Übergang. Deutlich ist die hohe Konzentration an C_{60}^{2-} (950 nm). Der Sprung bei 800 nm ist auf den Detektorwechsel zurückzuführen. Die Bande bei 1179 nm stammt vom Lösungsmittel.

4.4 C_{60}^- -Anion

4.4.1 Elektronische Struktur von C_{60}

Die elektronische Struktur des C_{60} -Moleküls ist in Abbildung 4.5 gezeigt.

Im neutralen Zustand ist das C_{60} ikosaedrisch (I_h -Symmetrie). In Abbildung 4.5 ist das MO-Schema für ein C_{60} -Molekül gezeigt. Das HOMO (h_u -Symmetrie) ist fünffach entartet und vollständig besetzt, das LUMO (t_{1u} -Symmetrie) ist dreifach entartet. Erste MO-Berechnungen von Fullerenen sagten voraus, daß das LUMO, welches t_{1u} -Symmetrie aufweist, energetisch etwa 2 eV über dem h_u -symmetrischen HOMO des Moleküls liegt [83, 84, 85, 86]. Durch experimentelle Ergebnisse in der Gasphase konnte die Elektronenaffi-

nität von C_{60} zu 2,69 eV bestimmt werden [87,88,89]. Ähnliche Werte wurden auch für C_{60} in Lösung erhalten [90]. In einer elektrochemischen Studie gelang es, die schrittweise reversible Reduktion bis hin zum Hexaanion C_{60}^{6-} zu beobachten. Dennoch ist der beste experimentelle Beweis für die Elektronegativität des C_{60} -Moleküls sicherlich die Tatsache, daß im Festkörper elektropositive Metalle in das C_{60} interkalieren, was zur Bildung der Fullerid-Salze der allgemeinen Formel M_xC_{60} führt [91,92].

4.4.2 Elektronische Zustände

Wie in Tabelle 4.2 zu sehen ist, hängt die Lage des ersten elektronischen Übergangs des C_{60}^- -Anions in Lösung vom Lösungsmittel ab, das Absorptionsmaximum des erlaubten Übergangs $t_{1u} \rightarrow t_{1g}$ liegt bei 1075 nm (1,15 eV). Diese Energie wurde mit verschiedenen quantenmechanischen Modellen verifiziert (s. Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung der experimentellen und berechneten Elektronenaffinität von C_{60}^- .

Methoden	Elektronenaffinität [eV]	Referenz
MP2/DZVP	2,88	[21]
B3-LYP/cc-pVTZ	2,683±0,008	[22]
Experiment	2,666	[87]

Für das C_{60}^- -Anion wird das t_{1u} -Orbital mit einem Elektron besetzt. Dies führt nach dem Jahn-Teller-Prinzip zur einer Erniedrigung der Symmetrie und damit zu einer Aufspaltung der Energieniveaus, wobei das neu-besetzte MO energetisch abgesenkt wird. Die Symmetrie kann bei dieser Jahn-Teller-Verzerrung entweder auf D_{2h} , D_{5d} oder D_{3d} erniedrigt werden. Bisher wurden hauptsächlich Untersuchungen und Berechnungen in der Gasphase [21, 93] sowie im Festkörper [94, 95] durchgeführt. In der Gasphase konnte mit Hilfe von zeitaufgelösten UV-Vis-Messungen die D_{2h} -Symmetrie

ausgeschlossen werden [21, 93], somit bleiben die beiden Möglichkeiten D_{5d} und D_{3d} übrig (s. Abbildung 4.6). Die D_{2h} -Symmetrie scheint jedoch im Festkörper nach Simulationsberechnungen von Kawamoto et al. [94] bevorzugt zu sein, was durch ^{13}C -Festkörper-NMR-Messungen bestätigt wurde: In Tieftemperatur-NMR-Messungen von $\text{C}_{60}/\text{TDAE}$ konnte gezeigt werden, daß bei einer Sprungtemperatur von 10 K eine sogenannte kooperative Ordnung der C_{60}^- -Anionen im Magnetfeld zu beobachten ist [96]. Ab diesem Punkt unterschreitet die Pseudorotation die Zeitauflösung der NMR-Messung. Es wurden Austauschzeiten von etwa 10^{-7} s^{-1} bei 20 K und 10^{-6} s^{-1} bei 4 K gefunden [95]. Tieftemperatur-Röntgenstrukturbestimmungen (7-11 K) von $[\text{TDAE}]^+[\text{C}_{60}]^-$ von Narymbetov et al. [97] ergaben C_i -symmetrische C_{60}^- -Anionen, wobei der Unterschied zu den Diederisymmetrien äußerst minimal und wohl auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen ist.

Jahn-Teller-Verzerrung

Aufgrund der elektronischen Konfiguration des Fullerenes C_{60} (vollbesetztes h_u -symmetrisches HOMO) und seiner hohen Symmetrie (I_h) haben die Anionen, durch Symmetrierniedrigung, die Möglichkeit die Energie des HOMOs zu reduzieren. Dieser Effekt wird als Jahn-Teller-Verzerrung bezeichnet.

Beim C_{60}^- Anion konnten Lawson et al. die Notwendigkeit der Aufspaltung des $^2T_{1u}$ -Zustands in einen $^2A_{1u}$ - und einen $^2E_{1u}$ -Zustand zeigen [57]. Somit ist ein zweiter elektronischer Übergang bei 925 nm zwar nach den Auswahlregeln elektronisch erlaubt, Emissionsmessungen konnten jedoch zeigen, daß nur ein einziger Übergang stattfindet [98]. Die Reduzierung der I_h -Symmetrie ergibt drei mögliche Darstellungen, von denen Shida et al. in Tieftemperaturmessungen die D_{2h} -Symmetrie für polare Lösungsmittel und D_{5d} oder D_{3d} für unpolare Lösungsmittel gefunden hat [99].

Eine ähnliche Situation findet sich im C_{60}^{2-} -Anion, dessen elektronische Struktur kontrovers diskutiert wurde [60]. Die möglichen elektronischen Strukturen hier gehören entweder zu einer Singulett- (+1,29 V) oder Triplett-

Spezies (+1,28 V) [22].

Im Fall des Trianions C_{60}^{3-} würde die dreifache Entartung des t_{1u} -symmetrischen LUMOs zu einem Quartett-Grundzustand führen (+4,29 V), damit wäre eine Symmetrierniedrigung nicht notwendig, da alle Orbitale die gleiche Symmetrie besitzen. Der Dublett-Grundzustand (+4,32 V) [22] wird aber trotzdem in ESR beobachtet, womit wieder eine Verzerrung auftreten energetisch stabiler ist [60].

4.4.3 Spektrale Eigenschaften

In Abbildung 4.7 ist das Vis-NIR-Spektrum einer C_{60} -TDAE-Probe, sowie als Referenz die in der Literatur (siehe auch Tabelle 4.2) publizierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren gezeigt [98]. Man erkennt deutlich die sehr gute Übereinstimmung des eigenen Absorptionsspektrums mit dem aus der Literatur sowie die Spiegelsymmetrie der Absorptionsspektren zum Fluoreszenzspektrum.

Die beobachtete Absorptionsbande bei 1079 nm kann somit dem ersten angeregten elektronischen Zustand von C_{60}^- zugeordnet werden. In der D_{5d} -Symmetrie entspricht dies dem $a_{2u} \rightarrow e_{1g}$ -Übergang (Absorption). Wie in Tabelle 4.2 zu sehen ist, ist dieser Übergang vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. Bolskar et al. konnten für diesen Übergang eine Bandbreite von 112 cm^{-1} bestimmen [100]. Für ausgewählte Lösungsmittel wurde folgende Reihenfolge gefunden: Nitrobenzol \ll Benzonitril $<$ 1,2-Dichlorbenzol $<$ Pyridin $<$ Dimethylacetamid, Dimethylformamid $<$ Tetrahydrofuran $<$ Aceton.

Die auf das Maximum des elektronischen Übergangs folgenden Absorptionsbanden bei Wellenlängen von 1000 nm und 950 nm kann man durch Kopplung der elektronischen Anregung mit Schwingungsniveaus zu erklären, welche mit Hilfe von Raman-Messungen zugeordnet werden [58,53,101,56,57].

Der zweite elektronische Übergang im C_{60}^- -Anion ist bei 530 nm zu be-

obachten.

4.4.4 Transienten von C_{60}^- in o-DCB und THF

Mit den zeitaufgelösten Untersuchungen wurden die dynamischen Eigenschaften des C_{60}^- -Anions auf der fs- bis ps-Zeitskala bestimmt. Alle in diesem Kapitel gezeigten transienten Profile (Abbildungen 4.8 bis 4.11) sind sowohl in einer Übersicht als auch in einer Vergrößerung um den zeitlichen Nullpunkt dargestellt. Die einzelnen Meßpunkte sind als offene Punkte dargestellt; die durchgezogene Linie entspricht der Anpassung gemäß Gleichung 3.9 mit den beiden Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 .

Die aus den Messungen erhaltenen Transienten zeigen verschiedene Antworten der Probe auf den Anregungspuls. Zu negativen Zeiten gibt es keinen Einfluß des Anregungspulses auf die Änderung der optischen Dichte (d. h. für $t < 0$ gilt $\Delta OD = 0$). Erst bei der zeitlichen Überlappung von Anregungs- und Abfragepuls können die verschiedenen durch den Anregungspuls hervorgerufenen Effekte detektiert werden und so zu einer ΔOD -Änderung führen. Hierzu zählen in erster Linie zwei Effekte: Ausbleichen und stimulierte Emission oder induzierte Absorption.

Transienten von C_{60}^- in o-DCB

Die in Abbildung 4.8 dargestellte Messung im Maximum des ersten elektronisch angeregten Zustandes im stationären Absorptionsspektrums (bei 1070/1070 nm) zeigt wie erwartet ein Ausbleichen des Grundzustandes.

Abbildung 4.9 zeigt eine Transiente, bei der die Wellenlänge des Abfragepulses auf die rote Flanke des Absorptionsspektrums (1100 nm) verschoben wurde. Die experimentelle Zeitauflösung kann mit (60 ± 10) fs angegeben werden. Hier sind wie bei der Messung bei 1070/1070 nm ebenfalls ein schneller und ein langsamer Prozeß und damit zwei Zeitkonstanten τ_1 (3 ps) und τ_2 (70 ps [TDAE], 60 ps [THF]) sichtbar. Im Unterschied zur vorherigen Messung, bei der das ΔOD zu allen gemessenen Zeiten negativ ist, erhält

Tabelle 4.2: Lage des ersten elektronischen Übergangs im C_{60}^- in Abhängigkeit des Lösungsmittels und des Reduktionsverfahrens [60].

λ_{max} (nm)	Red.-Verfahren/Mittel	Lösungsmittel	Absorptionskoeffizient [$M^{-1}cm^{-1}$]	Referenz
1079	TDAE	o-DCB		eigene Arbeit
1075	Na	THF		eigene Arbeit
1076	λ -Anregung	MeTHF, 77 K	30000 ± 10000	[58]
927				
1064	elektrochemisch	$CH_2Cl_2/PhMe$	12000	[53]
995			5100	
917			4600	
1073	elektrochemisch	CH_2Cl_2	15500	[101]
930				
1078	elektrochemisch	PhCN	12000	[57]
1075	elektrochemisch	CH_2Cl_2 , 213 K	12000	[56]
932			3560	
1075	K oder Ca	THF	20000	[64]
1072	K Spiegel	THF		[65]
1036				
992				
934				
1087-1074	[CoCp ₂][C60]	9 verschiedene		[100]
1055-1043		Lösungsmittel		
1035-1029				
1006-992				
970-891				

Tabelle 4.2: Fortsetzung Tabelle 4.2

λ_{max} (nm)	Red.-Verfahren/Mittel	Lösungsmittel	Absorptionskoeffizient [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Referenz
1087-1074	[Na(crown)][C60]	9 verschiedene		[100]
1056-1042		Lösungsmittel		
1041-1026				
1005-995				
968-888				
1075	elektrochemisch	PhMe/MeCN		[102]
1095	[Ph ₄ P] ₂ Cl[C60]	Festkörper		[103]
1059				
1016				
965				
1101	[Ph ₄ P] ₂ [C60]	KBr-Matrix		[104]
1050				
1015				
953				
1075	elektrochemisch	PhMe/THF	18000	[66]

man hier jedoch für Verzögerungszeiten ab etwa 5 ps einen positiven ΔOD -Wert. Auf der langen Zeitskala dominiert bei dieser Abfragewellenlänge also nicht das Ausbleichen der Probe, sondern transiente Absorption.

Die Abbildungen 4.10 und 4.11 zeigen Abfragewellenlängen von 1250 nm und 1300 nm bei einer Anregungswellenlänge von 1070 nm. Bei diesen beiden Abfragewellenlängen zeigt die Probe im statischen Absorptionsspektrum keine Absorbanz. Allerdings ist in diesem Bereich die Fluoreszenz des C_{60}^- -Anions zu beobachten (s. Abbildung 4.7), weswegen ein Ausbleichungsprozeß zu beobachten sein sollte. Auch an diese Profile wurden die Parameter der Gleichung 3.9 angepaßt. Unter der Annahme, daß es sich hierbei um die gleichen Prozesse innerhalb des Anions handelt, wurde im Unterschied zu den Messungen bei der Probewellenlänge 1070 nm (Abbildung 4.8) und 1100 nm (Abbildung 4.9) die beiden Parameter τ_1 und τ_2 nicht als Variable verwendet, sondern es wurden die bekannten Zeitkonstanten übernommen. Wie in den Abbildungen 4.10 und 4.11 zu sehen ist, ist die Anpassung der experimentellen Daten mit diesen Parametern möglich. Zusätzlich wurde C_{60}^- bei 935 nm angeregt und bei 6 verschiedenen Abfragewellenlängen gemessen (s. Abbildung 4.12). Hier konnten die Daten mit den selben Zeitkonstanten wieder angepaßt werden. Dies bestätigt die Annahme, daß bei allen Messungen der gleiche Prozeß beobachtet wird.

Transienten von C_{60}^- in THF

Die Daten der C_{60}^- -Lösung in THF wurden auf die gleiche Weise ausgewertet wie die entsprechenden Messungen in o-DCB. Allerdings wurden - wie bereits erwähnt - diese Proben unter Inertbedingungen hergestellt und somit in einer anderen Küvette (s. Abbildung 3.8) gemessen. Auch bei diesen Proben zeigen sich die gleichen Effekte wie bei den o-DCB-Lösungen: Bei einer Abfragewellenlänge von 1070 nm beobachtet man nur das Ausbleichen (s. Abbildung 4.13), bei 1100 nm hingegen Ausbleichen und transiente Absorption (s. Abbildung 4.14).

4.5 C_{60}^{2-} -Anion

4.5.1 Elektronischer Grundzustand

In Tabelle 4.3 sind die Absorptionsmaxima des C_{60}^{2-} -Anions aufgelistet. In der Literatur werden zwei Hauptmaxima bei 830 nm und 950 nm beschrieben [60]. Über die Zuordnung dieser Übergänge sowie ESR-Messungen war es möglich herauszufinden, daß das Anion einen Singulett-Grundzustand besitzt. Aufgrund der geringen Energiedifferenz zum Triplett-Zustand ist es jedoch möglich, diesen ebenfalls zu besetzen [82]. In früheren Publikationen wurde diese Energiedifferenz nicht beobachtet, da nur Absorptionsmessungen durchgeführt wurden [56, 57]. Zudem spielen bei der Stabilisierung der Zustände die Lösungsmittel eine entscheidende Rolle [65, 66, 67, 82, 56, 57, 98, 105, 106] (s. Tabelle 4.3). Es konnte mit Hilfe der ESR-Spektroskopie gezeigt werden, daß sich in verschiedenen Umgebungen die Kopplungskonstanten des Triplett-Zustandes verändern [63], was bedeutet, daß sich die vom Lösungsmittel ausgehende Stabilisierung direkt auf die elektronische Struktur des Anions auswirkt.

Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Absorptionsmaxima des C_{60}^{2-} -Anions sind in Tabelle 4.3 zusammen mit den Literaturwerten aufgelistet.

4.5.2 Stabilität

Das C_{60}^{2-} -Anion ist in Lösung leicht herstellbar und wurde in der Literatur schon häufig untersucht [67, 107, 82, 108]. Von der Verbindung $[PPN]_2[C_{60}]$ (PPN = Bis-(triphenylphosphin)iminium) konnte die Kristallstruktur bestimmt werden [109]. In diesen Rechnungen konnte gezeigt werden, daß die Elektronenaffinität positiv ist und somit das Gleichgewicht auf der Seite des freien Elektrons liegt ($C_{60}^- + e^-$) [22]. Dies wird unterstützt von Messungen zur Lebensdauer des C_{60}^{2-} -Anions ohne stabilisierende Umgebung. Tomita et al. [93] haben gezeigt, daß das Anion in der Gasphase auf einer Millisekundenzeitskala zerfällt. Damit liegt es außerhalb der Zeitskala massenselektiver Untersuchungsmethoden für die Gasphase. Für die Interpretation der Daten

Tabelle 4.3: Lage des ersten elektronischen Übergangs im C_{60}^{2-} in Abhängigkeit des Lösungsmittels und des Reduktionsverfahrens [60].

$\lambda_{max}(nm)$	Reduktionsverfahren	Lösungsmittel	Absorptionskoeffizient [$M^{-1} cm^{-1}$]	Referenz
950	Na	THF		eigene Arbeit
952	elektrochemisch	PhCN	16000	[57]
830			7000	
952	elektrochemisch	CH_2Cl_2 (213 K)	10500	[56]
840			11900	
950	elektrochemisch	CH_2Cl_2	20900	[60]
840				
943	Rb	NH_3 (233 K)	5600	[67]
813			2500	
1305	K	THF		[65]
947				
829				
957	$[PPN]_2[C_{60}]$	MeCN		[82]
810				
950	elektrochemisch	PhMe/MeCN	18500	[105, 102]
840				
947	elektrochemisch	PhMe/THF	15000	[66]
840				

aus Experimenten zur Lebensdauer des C_{60}^{2-} -Anions in der Gasphase im Speicherring war es notwendig, die innere Energie der Anionen mit der durch die Geräte emittierte Schwarzkörperstrahlung zu kombinieren. Erst dann war es möglich, den Zerfall mit den quantenchemischen Daten zu vergleichen.

4.5.3 Transienten von C_{60}^{2-} in THF

Die transienten Daten der C_{60}^{2-} -Anionen wurden in äquivalenter Weise aufgezeichnet und analysiert wie die Daten zu den C_{60}^- -Anionen (s. Kapitel 4.4.4). Abbildung 4.15 zeigt eine Messung bei einer Anregung-Abfrage-Wellenlängen-Kombination von 950/950 nm. Diese Kombination von Anregungs- und Abfragepuls befindet sich im Maximum der elektronischen Absorption des Dianions (s. Tabelle 4.3). Hierbei zeigt die Probe ein deutliches Ausbleichen sowohl auf der kurzen als auch auf der langen Zeitskala. Das Ausbleichen läßt sich durch die Entvölkerung des Grundzustandes durch den Anregungspuls erklären.

Bei der in Abbildung 4.16 gezeigten Messung, bei der die Abfragewellenlänge 980 nm beträgt, wurde ein ähnliches Verhalten der Probe beobachtet wie bei dem einfach geladenen Fullerid bei 1100 nm. Die Zeitkonstanten ($\tau_1 = 750$ fs und $\tau_2 = 40$ ps), die bei der Analyse gefunden wurden, entsprechen den Werten mit der Wellenlängenkombination 950/950 nm. Zur Überprüfung dieser Ergebnisse wurde die Pumpwellenlänge auf 840 nm verändert, um neben dem elektronischen Übergang auch die Banden anzuregen, die durch die Kopplung der Schwingungsmoden mit dem elektronischen Übergang entstehen. Dabei zeigte sich keine Veränderung der Zeitkonstanten (s. Abbildung 4.18).

Die Messung bei der Wellenlängenkombination von 950/1000 nm (s. Abbildung 4.17) weist ebenfalls ein gutes Signal:Rausch-Verhältnis auf. Allerdings absorbieren in diesem Wellenlängenbereich nicht nur die C_{60}^{2-} -Anionen, sondern auch die ebenfalls in der Lösung vorliegenden C_{60}^- -Anionen.

$$OD = cd(\epsilon_{C_{60}^-} + \epsilon_{C_{60}^{2-}}) \quad (4.1a)$$

$$OD(t) = cd(\epsilon_{C_{60}^-}(t) + \epsilon_{C_{60}^{2-}}(t)) \quad (4.1b)$$

In der statischen Absorptionsspektroskopie setzt sich das Signal nach der Gleichung 4.1a zusammen. In zeitaufgelösten Messungen muß diese Gleichung um Absorptionskoeffizienten der transienten Zustände erweitert werden. Da die zeitabhängigen Koeffizienten $\epsilon_{C_{60}^-}(t)$ und $\epsilon_{C_{60}^{2-}}(t)$ nicht bekannt sind, ist es nicht möglich, den jeweiligen Anteil der beiden Anionen zu separieren; eine gezielte quantitative Aussage über die Zeitkonstanten kann deshalb für diesen Wellenlängenbereich nicht gemacht werden.

4.6 Diskussion der Fulleriddynamik

Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Zeitkonstanten der Anionen C_{60}^- und C_{60}^{2-} sind in Tabelle 4.4 zusammengefaßt. Für das C_{60}^- -Anion sind die Relaxationszeiten in Abbildung 4.19 graphisch im Energieniveauschema dargestellt.

Tabelle 4.4: Gemessene Relaxationszeiten der Fullerid-Anionen C_{60}^- und C_{60}^{2-} .

Anion	$\tau_{el}(C_{60}^-)$	$\tau_{vib}(C_{60}^-)$	$\tau_{el}(C_{60}^{2-})$	$\tau_{vib}(C_{60}^{2-})$
o-DCB/TDAE	3 ps	70 ps	-	-
THF / Na	3 ps	60 ps	750 fs	40 ps

4.6.1 C_{60}^-

In der Messung mit der Wellenlängenkombination 1070/1070 nm (Abbildung 4.8) ist deutlich das Ausbleichen des Grundzustandes zu beobachten. Die Auswertung mit Gleichung 3.9 ergab, daß die Meßdaten mit zwei Zeitkonstanten angepaßt werden können.

Weitere Messungen wurden bei der Wellenlänge 1100 nm, also bezüglich des ersten elektronischen Übergangs des C_{60}^- -Anions rot-verschoben, durchgeführt. Die Messungen zeigen in der Auswertung ebenfalls die beiden schon erwähnten Zeitkonstanten von $\tau_2 = 60$ ps für THF und $\tau_2 = 70$ ps für o-DCB. Diese Messung zeigt auf der langen Zeitskala als Antwort eine transiente Absorption.

Aus den transienten Antworten bei den Anregungswellenlängen 935 und 1000 nm konnte allein durch die Anpassung der Amplituden die Gleichung 3.9 an die experimentellen Werte angepaßt werden. Auch der Vorzeichenwechsel um 1100 nm konnte durch die Änderung der Amplituden beschrieben werden. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, daß im untersuchten spektralen Bereich des C_{60}^- -Anions der gleiche Zustand für die Signale verantwortlich sein muß.

Die aus den Transienten erhaltenen Ergebnisse zeigen einen Zustand des Systems, der mit der Zeitkonstante τ_2 zerfällt und kein elektronisch angeregter Zustand des C_{60}^- -Anions ist. Diese Annahme kann gemacht werden, weil mit der Messung trotz Änderung der Probewellenlänge immer die gleiche Kombination an Zeitkonstanten gefunden wird. Der Grund hierfür liegt in dem geringen Änderung der inneren Energie im Anion (s.u.).

Weitere Messungen bei Abfragewellenlängen von 1250 und 1300 nm zeigen nur ein Ausbleichen. Auch an diese Transienten konnten die zuvor erwähnten Parametrisierungen ohne Probleme angepaßt werden. Bei diesen beiden Wellenlängen war es nicht notwendig, die zweite Zeitkonstante (τ_2) mit für die Anpassung zu benutzen, da die Auslenkung der Amplitude der Funktion innerhalb des Rauschens der Meßwerte lagen.

Farztdinov et al. [48] konnten in C_{60} Filmen eine elektronische Relaxation von etwa 1 ps und einer Schwingungsrelaxation von etwa 30 ps messen. Diese Zeiten liegen in der gleichen Größenordnung wie die der C_{60}^- -Anionen. Eine Möglichkeit ist, daß das Anion durch interne Konversion in den schwin-

gungsangeregten elektronischen Grundzustand gelangt, unter der Annahme, daß sich die vibronische Energie homogen auf die 174 Freiheitsgrade über das gesamte Molekül verteilt [110]. Mit Hilfe der statistischer Thermodynamik (s. Gleichungen 4.2a und 4.2b) kann abgeschätzt werden, wie groß die Temperaturerhöhung des Anions ist. Hierbei wird näherungsweise angenommen, daß es sich um einen strahlungslosen Übergang handelt. Es gilt:

$$U(T) = \sum_{i=1}^{174} \frac{Rhc \frac{\nu_i}{k_B}}{\exp \frac{hc\nu_i}{k_B T} - 1} \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (4.2a)$$

$$E(\nu) = \frac{10^7 \cdot 96485}{\nu \cdot 8066} \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (4.2b)$$

Mit dieser Annahme kann die Rotverschiebung des Absorptionsspektrums erklärt werden. Dieser schwingungsheiße Zustand ist aber nur solange existent, bis die Energie, die durch den Anregungspuls in das System induziert wurde, an die Umgebung abgegeben wurde. Das Experiment detektiert also einen Zustand des C_{60}^- -Anions der nach der elektronischen Relaxation entsteht. Aus diesem Grund kann die zweite Zeitkonstante τ_2 der Relaxation des schwingungsheißen Grundzustandes des C_{60}^- -Anions zugeordnet werden (s. Abbildung 4.19).

Für die transienten Antworten bei 1200 und 1300 nm ist die elektronische Relaxation verantwortlich. Das in den Messungen beobachtete Ausbleichen der Probe kann durch die entstehende Fluoreszenz aus dem elektronisch angeregten Zustand erklärt werden (s. Abbildung 4.7).

In Tabelle 4.5 ist zu sehen, daß bei einer Anregung im Wellenlängenbereich des ersten elektronischen Übergangs des C_{60}^- -Anions, die innere Energie des Anions um 100 K steigt. Dieser Temperaturanstieg bewirkt eine Änderung des elektronischen Übergangs, der dann in den Transienten als Absorption gemessen werden kann. Die Zeitkonstante τ_2 hängt normalerweise von der Energie ab, die durch das Photon in das Molekül induziert wurde. Wie man sieht, beträgt die Temperaturdifferenz nur etwa 100 K und ist damit innerhalb der experimentellen Schwankungsbreite.

Tabelle 4.5: Innere Energie U_{vib} als Funktion einer Wellenlänge C_{60} -Moleküls nach Anregung mit der Energie eines Photons der Wellenlänge λ .

λ [nm]	T [K]	U_{vib} [J mol ⁻¹]
900	431	$1,329 \cdot 10^5$
950	422	$1,259 \cdot 10^5$
1000	414	$1,196 \cdot 10^5$
1050	406	$1,139 \cdot 10^5$
1100	400	$1,087 \cdot 10^5$

4.6.2 C_{60}^{2-}

Die Analyse der Daten ergab, daß die Gleichung 3.9 die experimentellen Daten beschreiben kann. Die ermittelten Zeitkonstanten für C_{60}^{2-} unterscheiden sich mit $\tau_1 = 750$ fs und $\tau_2 = 40$ ps zu den von C_{60}^- . Unter der Annahme, daß die Prozesse des einfach geladenen Fullerids äquivalent zu denen des zweifach geladenen Fullerids sind, können die Zeitkonstanten mit der elektronischen Relaxation (τ_1) und Schwingungsrelaxation (τ_2) verknüpft werden. Für diese Vorgehensweise spricht, daß durch die zusätzliche Ladung die beobachteten Vorgänge beschleunigen. Wie auch beim C_{60}^- -Anion wurden Untersuchungen bei weiteren Anregungswellenlängen durchgeführt (s. Abbildung 4.18). Die Ergebnisse konnten - äquivalent zu den Messungen bei 950/950 nm - mit den oben genannten Zeitkonstanten angepaßt werden. Damit kann davon ausgegangen werden, daß es sich hier ebenfalls um einen elektronischen Übergang handelt, der mit den Gerüstschwingungsmoden des Anions koppelt.

Um die relativ schnelle elektronische Relaxation plausibel zu erklären, können die Experimente mit denen in der Gasphase verglichen werden. Hampe et al. [111] konnten in ihren Untersuchungen zur Erzeugung und Stabilität von isolierten zweifach negativ geladenen Fulleriden keine C_{60}^{2-} -Anionen in einem mit einer ESI-Quelle ausgestatteten FTICR-Massenspektrometer nachweisen. In den Untersuchungen wurde die Elektronenaffinität verschiedener Kohlenstoffdianionen untersucht. Dabei konnte durch Extrapolation

der Ergebnisse dem C_{60}^{2-} -Anion eine positive Elektronenaffinität zugeordnet werden und damit eine energetisch begünstigte Dissoziation von C_{60}^{2-} in $C_{60}^- + e^-$. Messungen von Tomita et al., die C_{60}^{2-} in einer Na-Dampfzelle aus C_{60}^- hergestellt haben, konnten in einem Speicherring eine Lebensdauer von wenigen Millisekunden im isolierten Zustand bestimmen [112]. Diese Beobachtungen bestätigen quantenmechanische Rechnungen von Green et al. [22], in denen die Elektronenaffinität für die verschiedenen Anionen berechnet wurde. Somit ist für die Stabilisierung des Anions hauptsächlich das Lösungsmittel verantwortlich.

4.6.3 Anisotropie und Pseudorotation

Angesichts der äquivalenten Zeitkonstanten für die elektronische Relaxation im C_{60}^- -Anion und der sehr schnellen Relaxation des C_{60}^{2-} -Anions wurden neben den einfachen transienten Messungen auch polarisations-abhängige Messungen (Anisotropie-Messungen) durchgeführt [113, 114, 115]. Bei diesen Experimenten wird nach der selektiven Anregung durch den polarisierten Anregungspuls die Lage bzw. Ausrichtung des Übergangsdipolmoments des Teilchens bestimmt. Die Messungen der Anisotropie zeigten direkt nach der Anregung einen Wert, der annähernd bei Null liegt. Innerhalb der Zeitauflösung des Experimentes konnte keine Änderung festgestellt werden (s. Abbildungen 4.20, 4.21 und 4.22). Diese Beobachtungen zeigen, daß sich die Gleichverteilung der Dipolmomente sehr schnell einstellt. Dies kann die Folge des dynamischen Jahn-Teller-Effektes und der hohen Symmetrie des C_{60} und seiner Anionen sein. Durch die Kopplung des elektronischen Systems mit der Molekülschwingung und der damit verbundenen Änderung des Übergangsdipolmoments reichte die Zeitauflösung der durchgeführten Experimente nicht aus. Diese Beobachtung wird gestützt von der Annahme, daß die Pseudorotation innerhalb weniger Femtosekunden ablaufen könnte [116].

4.6.4 Einfluß des Lösungsmittels und des Elektronendonors

Bei beiden C_{60}^- -Systemen (o-DCB/TDAE und THF/Na) sind die Zeitkonstanten für die elektronische Relaxation gleich (s. Tabelle 4.4), was den Schluß nahelegt, daß der Elektronendonator keinen Einfluß auf die Lebensdauer des elektronischen Zustands hat.

Der in den Messungen beobachtete Unterschied von 10 ps in der Relaxation des schwingungsheißen Grundzustandes kann durch das geänderte Lösungsmittel erklärt werden. Allerdings ist der Einfluß des TDAE auf die Schwingungskopplung innerhalb des C_{60}^- -Anions nicht quantifizierbar. In ESR-Messungen an C_{60} /TDAE in o-DCB von Ito et al. [117] konnte gezeigt werden, daß in Lösung eine Kopplung des $TDAE^+$ mit dem C_{60}^- vorhanden ist und die Verbindung am besten als Kontaktionenpaar beschrieben werden kann. Im Fall des Natriums kann zwar auch ein Kontakt zwischen den Ionen in Lösung vorliegen, allerdings kann das Na^+ -Kation keinen nennenswerten Beitrag zur Schwingungsrelaxation leisten. Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Relaxation des schwingungsheißen Moleküls kann keine quantitative Aussage getroffen werden. Hierzu wären systematische Meßreihen mit den unterschiedlichen Kombinationen an Lösungsmitteln und Donoren nötig gewesen. Hinzu kommt, daß manche Elektronendonoren nicht mit allen Lösungsmitteln kompatibel sind (z. B. Na mit o-DCB). Da die in Tabelle 4.4 gefundenen Lebensdauern für die Schwingungsanregung annähernd gleich sind, ist jedoch anzunehmen, daß das Lösungsmittel zwar einen stabilisierenden Einfluß auf die Anionen besitzt, aber aufgrund der vielen Freiheitsgrade im C_{60} die Überschußenergie zu gering ist, um einen wesentlichen Einfluß auf die Lebensdauer der angeregten Zustände auszuüben.

4.6.5 Vergleich mit anderen Messungen

Aussagen über die Entartung des elektronischen Grundzustandes von C_{60}^{2-} können anhand der Zeitkonstanten nicht getroffen werden. Boyd et al. [82] konnten zeigen, daß in verschiedenen Lösungsmitteln die Umgebung des

Anions unterschiedlich ist und damit auch der Anteil des thermisch populierbaren Gleichgewichts zwischen Singulett- und Triplett-Grundzustand.

Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren des C_{60}^- -Anions in der Gasphase von Kappes et al. [21] zeigen, daß die strahlungslose elektronische Relaxation mit einer Zeitkonstante von 2,2 ps abläuft. Die Lebensdauer des ersten angeregten elektronischen Zustandes ist innerhalb der experimentellen Unsicherheit vergleichbar. Die in der Gasphase gefundene Lebensdauer von 2,2 ps gegenüber der von 3 ps in der Lösung könnte sich durch Stabilisierung des angeregten Zustandes durch das Lösungsmittel bzw. das Gegenion erklären. Dieser stabilisierende Effekt fehlt in der Gasphase, was die Relaxation beschleunigt [22].

Die in Festkörperexperimenten (NMR und X-Ray) [95, 118] gefundenen Sprungtemperaturen sowie Austauschzeiten legen nahe, daß die im Rahmen dieser Arbeit in Lösung gemachten Experimente mit denen im Festkörper durchgeführten Messungen nur bedingt vergleichbar sind. Dies liegt zum einen an der Fernordnung, wie sie im Kristallgitter vorhanden ist, welche die Ausbildung eines kooperativen Jahn-Teller-Effekts erlaubt; zum anderen wird die mangelnde Vergleichbarkeit auch durch den Temperaturunterschied (bis etwa 300 K) zwischen den verschiedenen Experimenten hervorgerufen.

Aufgrund der gefundenen Zeitkonstante kann über die Symmetrie des einfach geladenen Fullerides C_{60}^- keine Aussage gemacht werden. Dies ist auch im Einklang mit Festkörper-NMR-Messungen von Arcon et al. [96,95], da hier selbst bei tiefen Temperaturen hohe Austauschgeschwindigkeiten bestimmt wurden (Jahn-Teller-Korrelationszeiten: 10^{-7} s bei 20 K und 10^{-6} s unterhalb von 10 K). Zu den gleichen Resultaten führte auch die Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse von Kambe et al. (110 - 200 K) [118].

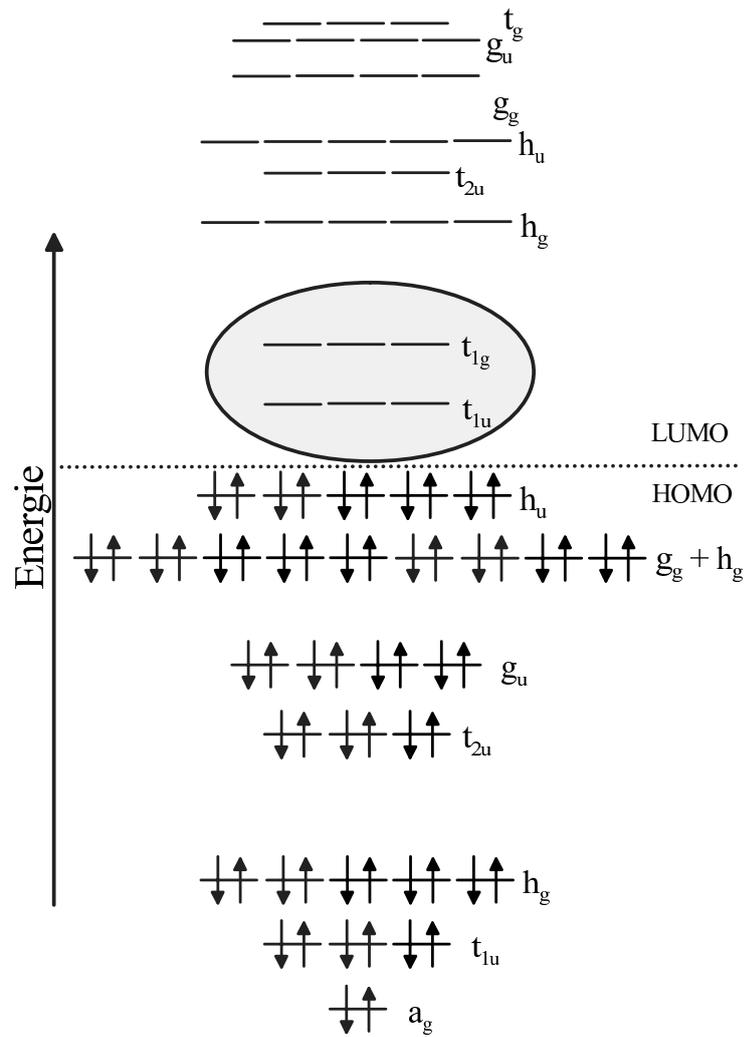


Abbildung 4.5: Energieniveauschema des C_{60} -Moleküls [60] (Symmetrie I_h).

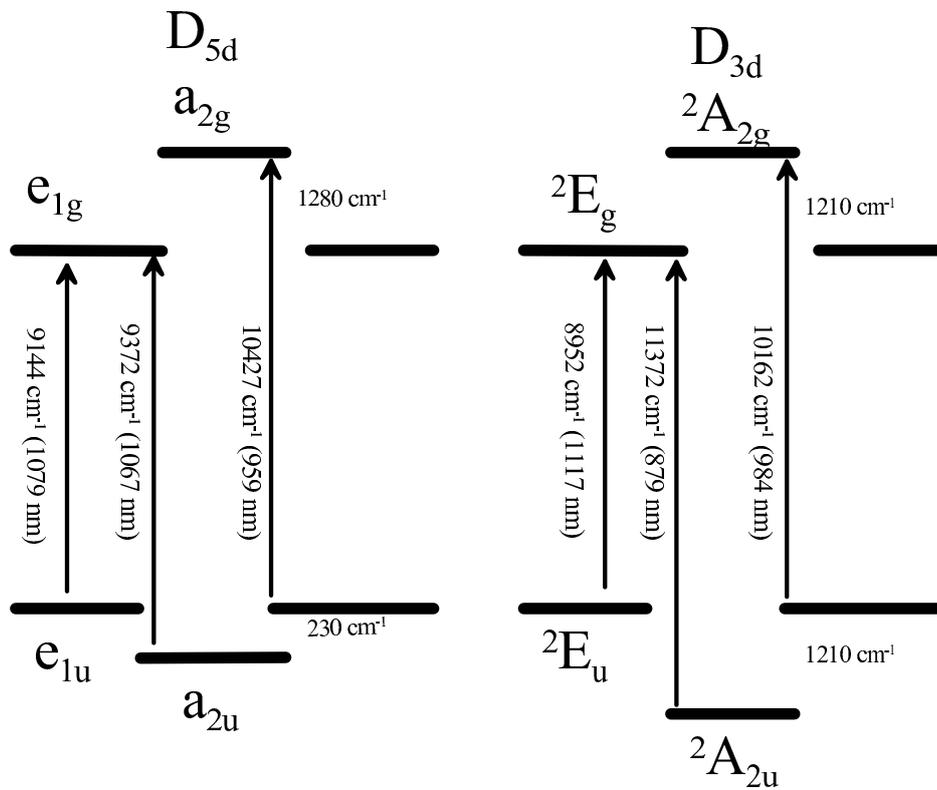


Abbildung 4.6: Energieniveauschema Jahn-Teller-verzerrter C_{60}^- -Anionen in den D_{5d} - und D_{3d} -Symmetrien in der Gasphase [98, 21].

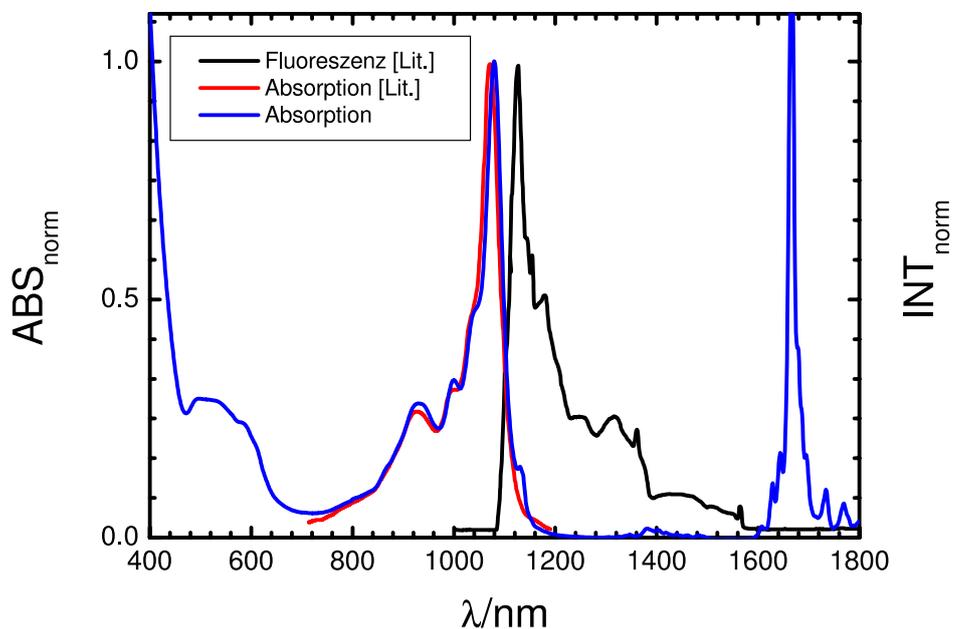


Abbildung 4.7: Vis-NIR-Spektrum von einer C_{60}^- /TDAE-Probe im Vergleich zu Absorptions(ABS_{norm})-/Fluoreszenzmessungen(INT_{norm}) aus Ref. [98]. Die Spektren zeigen eine Spiegelebene die über alle Banden des C_{60}^- . Damit kann erklärt werden, daß es sich um einen elektronischen Übergang handelt.

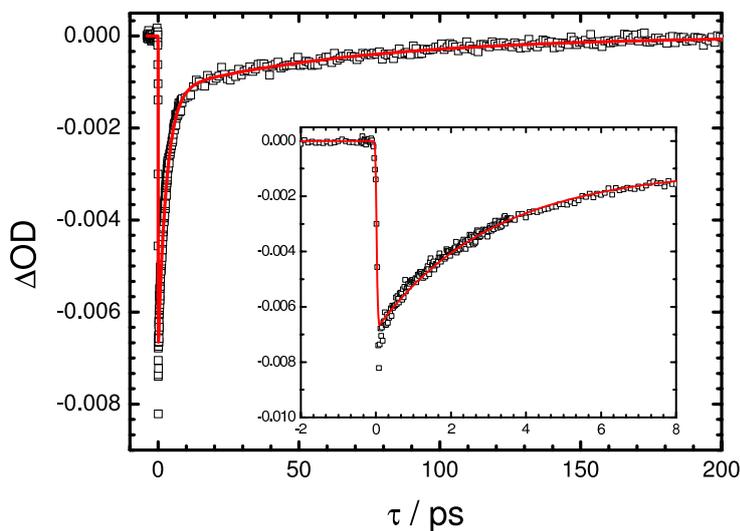


Abbildung 4.8: Transiente Antwort einer C_{60} /TDAE-Probe in o-DCB mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1070 nm.

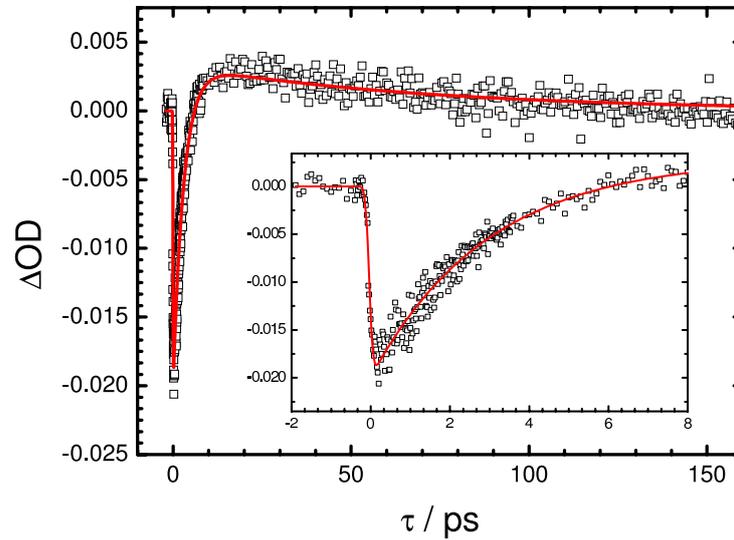


Abbildung 4.9: Transiente Antwort einer C_{60} /TDAE-Probe in o-DCB mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1100 nm.

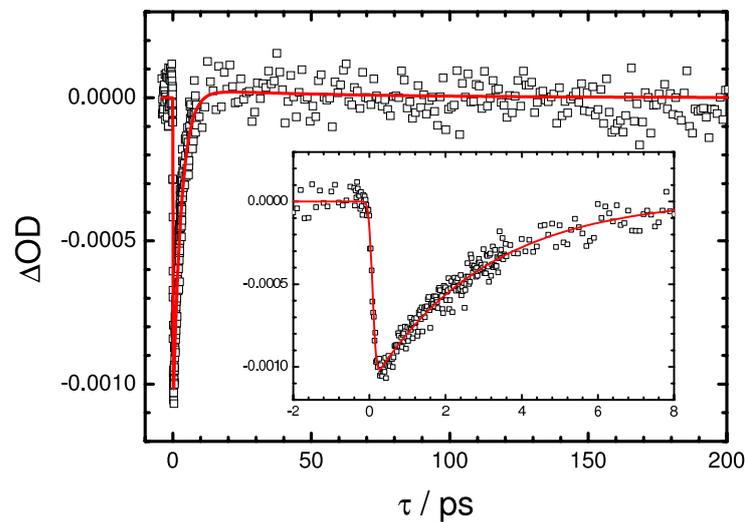


Abbildung 4.10: Transiente Antwort einer C_{60} /Na-Probe in TDAE mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1250 nm.

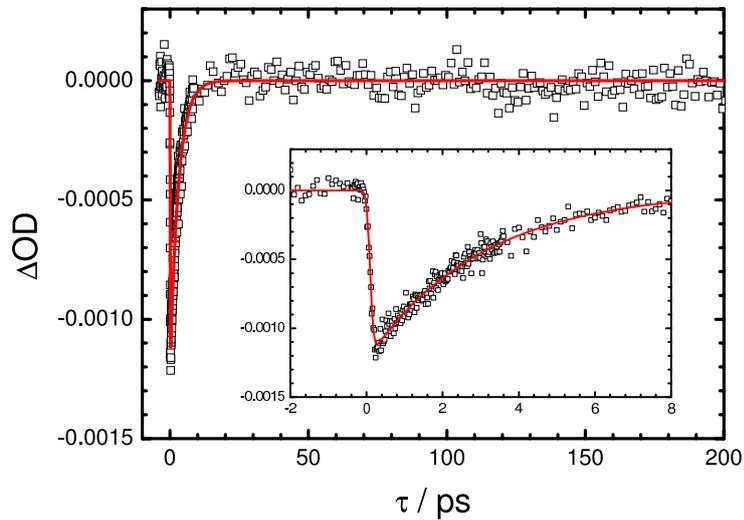


Abbildung 4.11: Transiente Antwort einer C_{60}/Na -Probe in TDAE mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1300 nm.

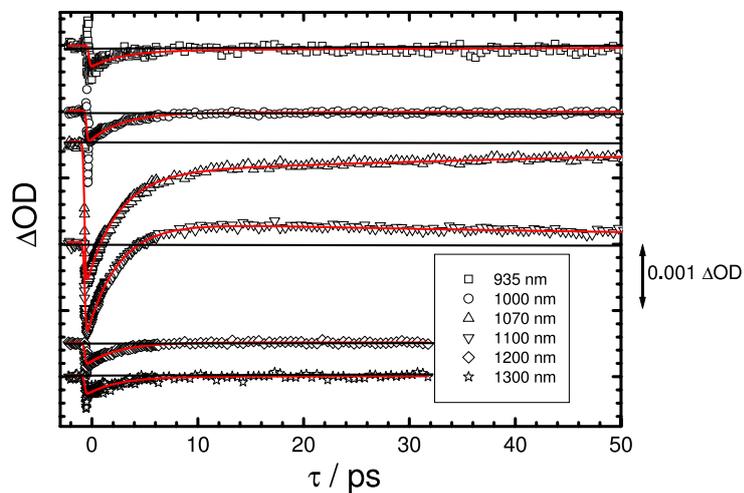


Abbildung 4.12: Transiente Antwort einer $C_{60}/TDAE$ -Probe in o-DCB bei einer Anregungswellenlänge von 935 nm. Die Abfragewellenlängen wurden auf 935 nm, 1000 nm, 1100 nm, 1200 nm und 1300 nm gesetzt. Die Signale wurden zur besseren Übersicht entlang der Ordinate verschoben.

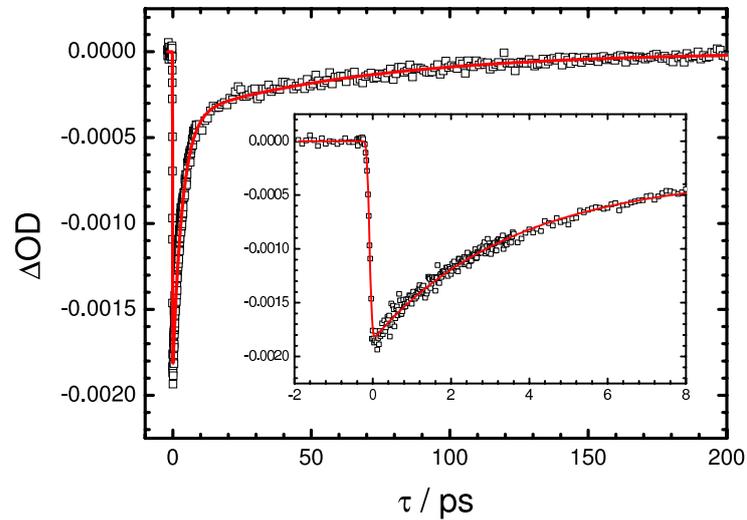


Abbildung 4.13: Transiente Antwort einer C_{60}/Na -Probe in THF mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1070 nm.

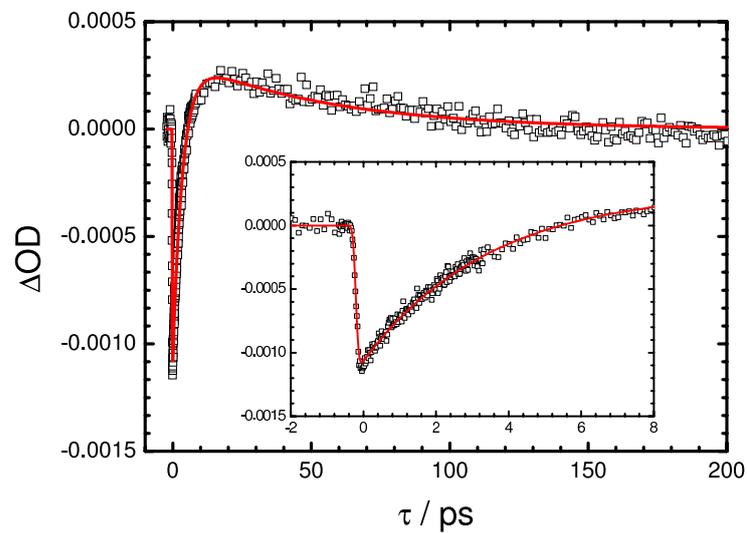


Abbildung 4.14: Transiente Antwort einer C_{60}/Na -Probe in THF mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1100 nm.

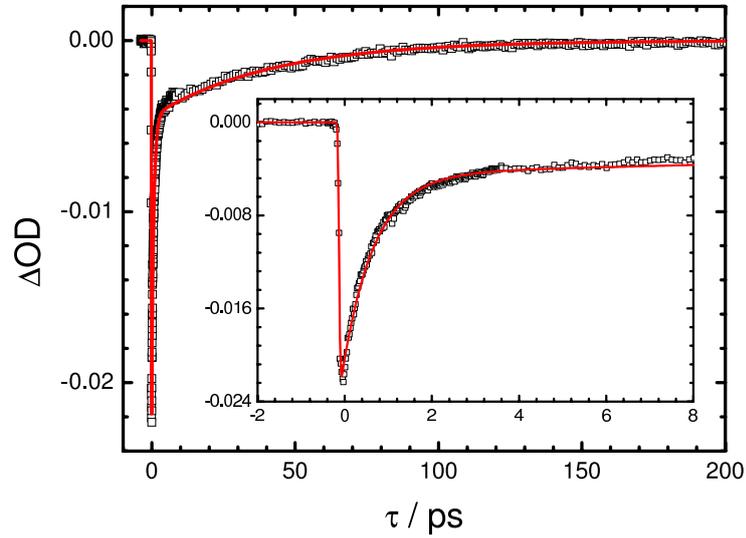


Abbildung 4.15: Transiente Antwort einer C_{60}/Na -Probe in THF mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 950/950 nm.

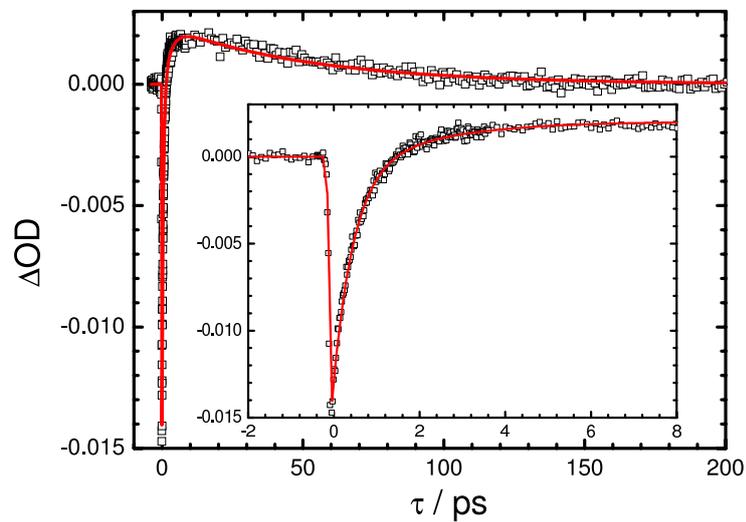


Abbildung 4.16: Transiente Antwort einer C_{60}/Na -Probe in THF mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 950/980 nm.

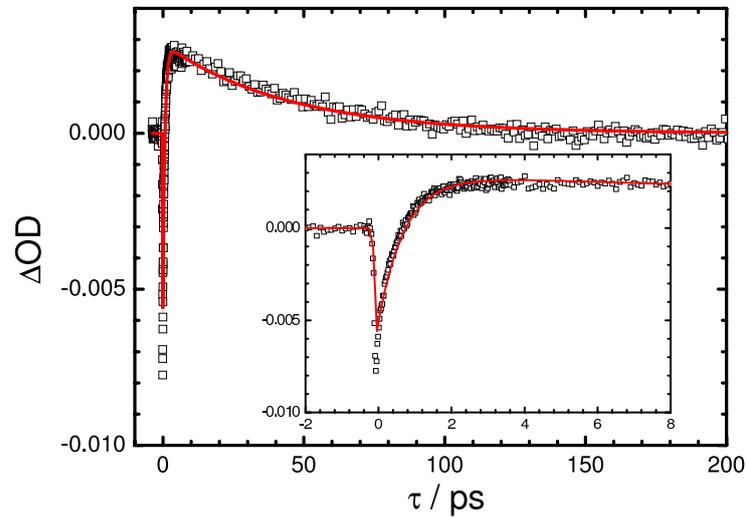


Abbildung 4.17: Transiente Antwort einer C_{60}/Na -Probe in THF mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 950/1000 nm.

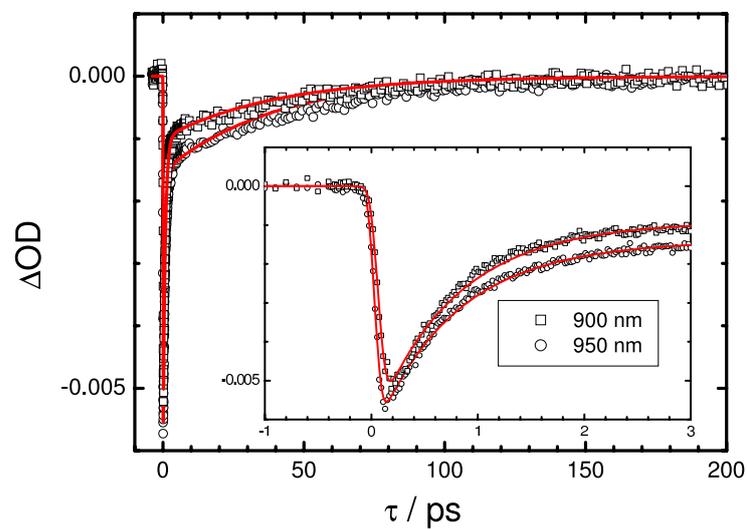


Abbildung 4.18: Transiente Antwort einer C_{60}/Na -Probe in THF mit der Anregungswellenlänge 840 nm. Als Probewellenlänge wurden 900 und 950 nm ausgewählt.

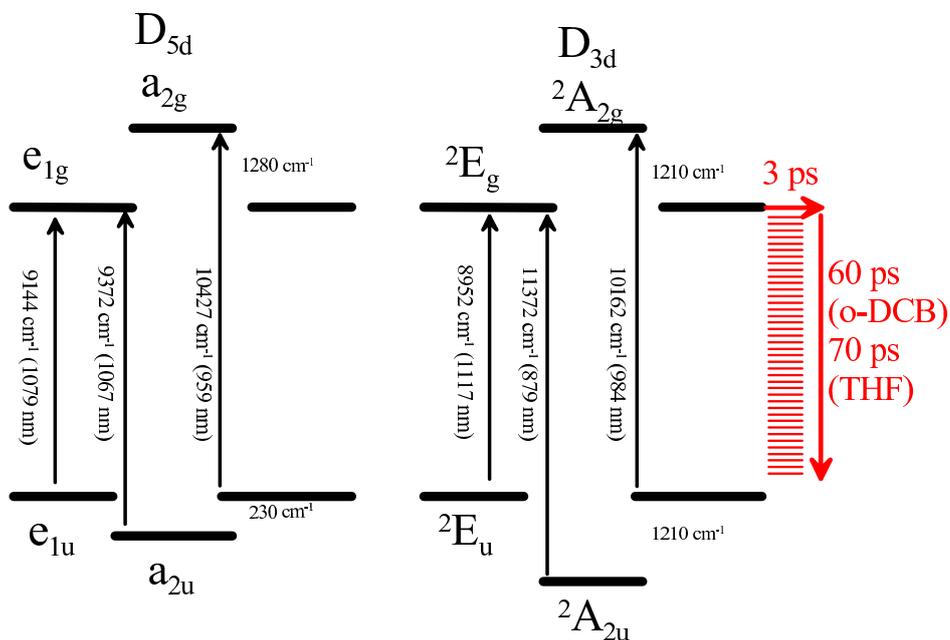


Abbildung 4.19: Energieniveauschema Jahn-Teller-verzerrter C_{60}^- -Anionen in den angenommenen Symmetrien in der Gasphase (D_{5d} und D_{3d}) [98, 21] und gemessene Relaxationszeiten.

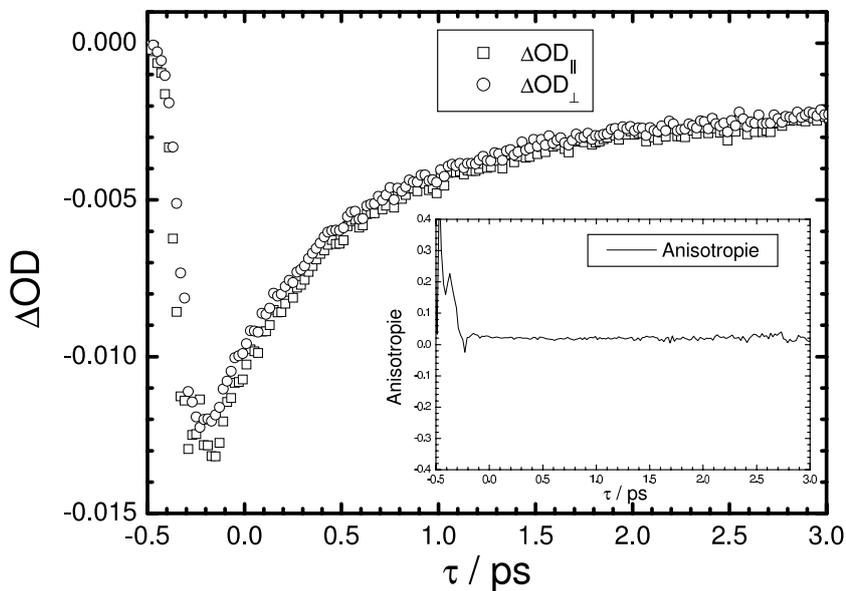


Abbildung 4.20: Transiente Antwort einer C_{60}/Na -Probe in THF mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 950/950 nm. In der kleinen Graphik ist die aus den ΔOD_p und ΔOD_s errechnete Anisotropie zu sehen.

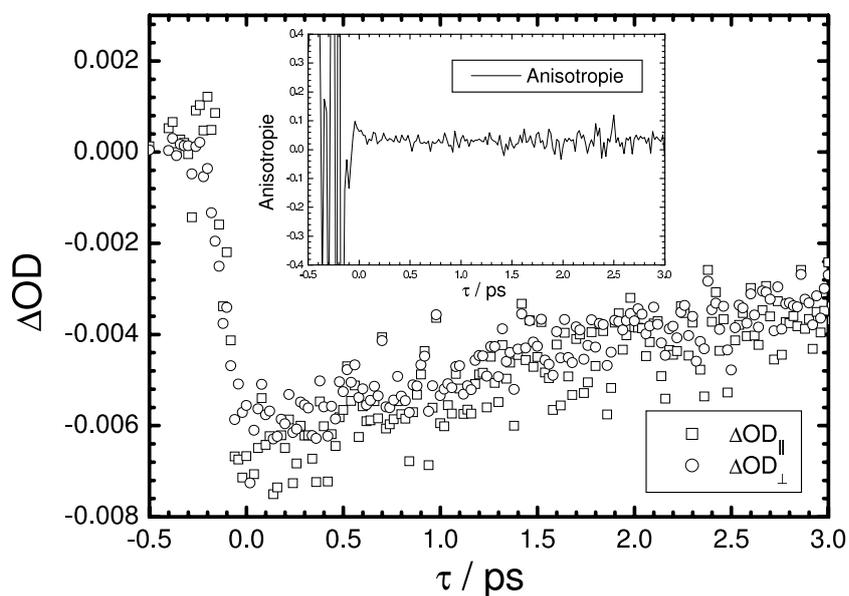


Abbildung 4.21: Transiente Antwort einer C_{60}/Na -Probe in THF mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1070 nm. In der kleinen Graphik ist die aus den ΔOD_p und ΔOD_s errechnete Anisotropie zu sehen.

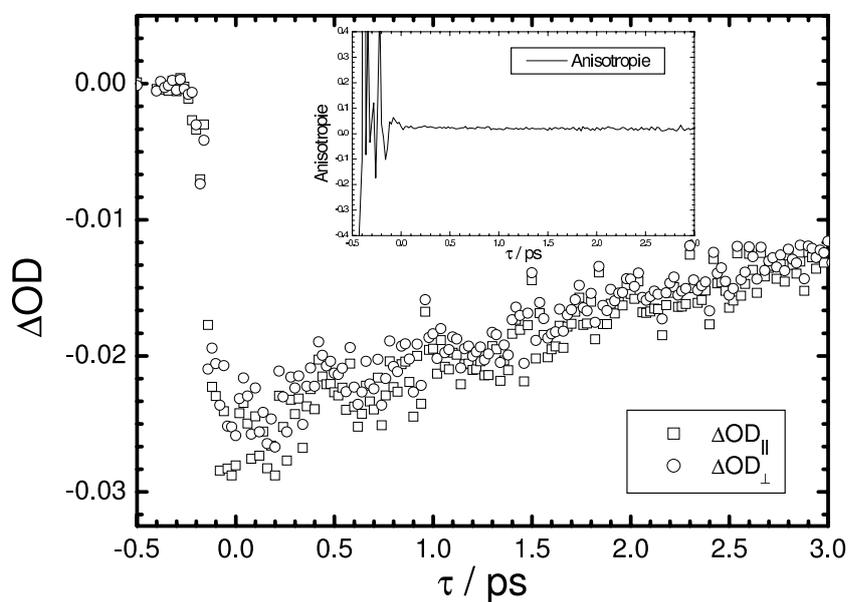


Abbildung 4.22: Transiente Antwort einer $C_{60}/TDAE$ -Probe in o-DCB mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1070 nm. In der kleinen Graphik ist die aus den ΔOD_p und ΔOD_s errechnete Anisotropie zu sehen.

Kapitel 5

Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren

In diesem Teil der Arbeit wird auf die fs-Messung des ersten angeregten Zustandes längenselektierter Nanoröhren eingegangen.

5.1 Grundlagen

Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT, von engl. carbon nanotube) sind eine Modifikation des Kohlenstoffs. Ihre zylindrischen Strukturen bestehen wie Graphen (s. Abbildung 5.1) aus Kohlenstoff-Sechsringen. Der Durchmesser der Röhren liegt i. a. zwischen 0.6 - 50 nm, ihre Länge kann bis zu mehreren Millimetern betragen [119].

Als der Entdecker der CNTs gilt Sumio Iijima (1991) [120], allerdings wurden schon im Jahr 1976 von Endo et al. hohle Kohlenstoff-Fasern mit einem Durchmesser im nm-Bereich beschrieben [121]. Man kann zwischen den folgenden Grundtypen von Kohlenstoff-Nanoröhren unterscheiden:

- Einwandige Nanoröhren (SWNT, von engl. single-walled carbon nano-tube) bestehen aus einer einzigen Lage von Kohlenstoff-Sechsringen. Sie wurden 1993 entdeckt [122, 123].
- Mehrwandige Nanoröhren (MWNT, von engl. multi-walled carbon nanotube) bestehen aus mehreren konzentrischen Lagen von

Kohlenstoff-Sechsringen oder aus einer spiralförmigen Anordnung einer einzigen Lage („aufgerolltes Papier“). Sie wurden 1991 entdeckt [120].

Eine weitere Einteilung betrifft die Enden der CNTs:

- offene Nanoröhren
am oberen und unteren Ende geöffnet
- geschlossene Nanoröhren
am oberen und unteren Ende überkappt mit einer fullerenartigen Halbkugel.

5.1.1 Herstellungsverfahren

Da CNTs ein vielversprechendes Material in der Nanotechnologie sind, wurden verschiedene Methoden entwickelt, um größere Mengen davon herzustellen. Je nach Herstellungsverfahren haben die CNTs unterschiedliche Eigenschaften. Im folgenden werden die wichtigsten Methoden zur CNT-Herstellung beschrieben.

Lichtbogen-Entladung

1992 gelang erstmals die Herstellung makroskopischer Mengen von CNTs [124]. Hierbei wurde die gleiche Methode (Lichtbogenentladung zwischen zwei Kohlenstoff-Elektroden) verwendet, mit der auch Iijima im Jahr zuvor [120] die ersten CNTs hergestellt hatte. Bei diesem weit verbreiteten Verfahren sublimiert der Kohlenstoff der negativen Elektrode, da während der Entladung an dieser Elektrode Temperaturen > 3000 K herrschen [121, 124, 27]. Man erhält auf diese Weise Ausbeuten von bis zu 30 Gewichts-%. Das erhaltene Material besteht aus einem Gemisch aus SWNTs und MWNTs mit einer Länge von bis zu $50 \mu\text{m}$.

Laser-Ablation (PLV)

Bei der Laser-Ablation verdampft ein gepulster Laser ein Graphit-Target unter Schutzgas-Strom in einem Hochtemperatur-Reaktor (PLV, von engl.

pulsed laser vaporisation). Die CNTs bilden sich beim Kondensieren des Kohlenstoffs an den kühleren Oberflächen des Reaktors. Diese Methode wurde von Smalley et al. entwickelt [125] und später durch Zugabe eines Katalysators (Kobalt und/oder Nickel) zum Graphit soweit verbessert [126], daß sich gezielt SWNTs bilden. Die Ausbeute bei diesem Verfahren beträgt bis zu 70 - 90 % des eingesetzten Kohlenstoffes [127], und je nach Reaktionstemperatur läßt sich der Durchmesser der SWNTs einstellen [128, 129].

Chemical Vapor Decomposition (CVD)

Eine weitere, sehr effektive Methode zur Darstellung größerer Mengen SWNTs sind CVD-Prozesse (von engl. chemical vapor decomposition), bei denen ein kohlenstoffhaltiger Vorläufer (z. B. CO [130], C₂H₄ [131] oder CH₄ [132]) bei hohen Temperaturen katalytisch zersetzt wird. Charakteristisch für dieses Verfahren ist, daß auch der Katalysator - meist Fe-Cluster - *in situ* generiert wird. In Tabelle 5.1 sind verschiedene CVD-Methoden zur SWNT-Darstellung zusammengefaßt.

Tabelle 5.1: Verschiedene CVD-Methoden zur Darstellung von SWNTs.

Katalysator-Vorläufer	Kohlenstoff-Vorläufer	Arbeitsgruppe	Referenz
Ferrocen	Kohlenwasserstoffe	Endo	[133]
Fe(CO) ₅	Methan oder Hexan	Tibbets	[134]
Ferrocen	Methan oder Hexan	Tibbets	[135]
Fe(CO) ₅	Kohlenwasserstoffe	Rao	[136]
Ferrocen	Benzol	Dresselhaus	[137]
Fe(CO) ₅	CO	Smalley	[130]

2001 wurde von Smalley et al. der sogenannte HiPco-Prozess (von engl. high pressure CO) vorgestellt, bei dem als Kohlenstoffquelle CO verwendet wird [130]. Hierbei bilden sich bei 30 - 50 atm und 900 °C - 1100 °C in Anwesenheit von *in situ* gebildeten Fe(CO)₅, an Fe-Clustern SWNTs nach folgender Reaktionsgleichung:



Mit diesem Verfahren lassen sich SWNTs in hoher Ausbeute (ca. 10 g / Tag) und in relativ guter Reinheit (bis 97 %) erhalten [130]. Die auf diese Weise gewonnenen SWNTs weisen typischerweise Durchmesser von etwa 1 nm auf. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden HiPco-Proben verwendet.

5.1.2 Zusammenhang zwischen SWNTs und Graphen

SWNTs können als eine aufgerollte Schicht aus Graphen (d.h. einer Graphit-Monolage) beschrieben werden. Aus dieser Monolage kann man in unterschiedlicher Art und Weise eine Nanoröhre bilden, je nach Art der Aufrollung. Daher kann man den Durchmesser und die Helizität durch den sog. Aufrollvektor (C_h) zu bestimmen. Diese eindeutige Beschreibung basiert auf einer 2-dimensionalen Graphen-Schicht. Der Aufrollvektor (C_h) setzt sich aus den Gittervektoren (a_1, a_2) der Graphen-Schicht sowie zweier ganzzahliger Vektoren (n, m) zusammen.

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (5.1)$$

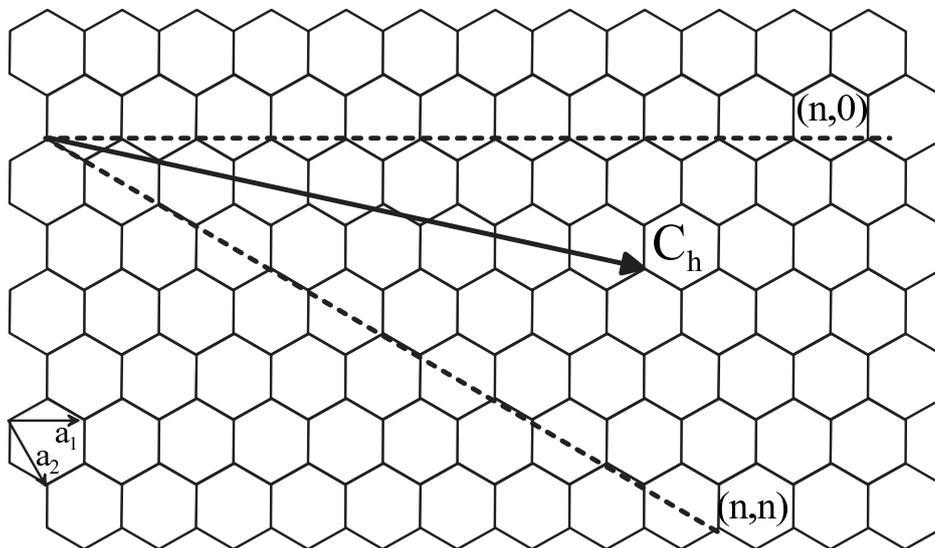


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung einer Graphenschicht mit dem Aufrollvektor C_h und den Grenzfällen Zickzack $(n,0)$ und Sessel (n,n) .

Die auftretenden Grenzfälle sind $(n,0)$ [zickzack] und (n,n) [Sessel], wel-

che in Abbildung 5.1 gezeigt werden. In Tabelle 5.2 sind die verschiedenen möglichen Aufrollvektoren und die daraus resultierenden Bezeichnungen für SWNTs zusammengestellt. Mit Hilfe eines zweiten Vektors, der die gleiche Länge wie C_h hat, aber orthogonal zu diesem steht, kann man nun die Elementarzelle der Nanoröhre, basierend auf einer Schicht Graphen, mit den Vektoren (n,m) aufbauen [138].

Tabelle 5.2: Zuordnung der Röhrentypen in Abhängigkeit des Aufrollvektors C_h [119].

Typ	θ	C_h	Konfiguration	Symmetrie
Sessel	30°	(n,n)	cis	$D_n \otimes C_i$
zickzack	0°	$(n,0)$	trans	$D_n \otimes C_i$
chiral	$0^\circ < \theta < 30^\circ$	(n,m)	cis + trans	$C_d \otimes C_{N/d}$

5.1.3 Bändermodell

Auch die Vorhersage der Bandstruktur von SWNTs wird, genauso wie die geometrische Struktur, auf Graphen zurückgeführt. Die Kohlenstoffatome bilden ein Netz aus Waben. Die Bindung eines Kohlenstoffatoms in diesem Netz kann durch drei σ -Bindungen und eine delokalisierte π -Bindung beschrieben werden. σ - π -Übergänge sind nicht möglich, da zum einen die σ -artigen Orbitale (parallel zur Ebene der Waben) elektronisch zu tief liegen und zum anderen ein Übergang in höhergelegene π -Orbitale symmetrieverboten ist. Die π -artigen Orbitale ragen senkrecht aus der z -Ebene heraus und bilden durch Wechselwirkung mit benachbarten ein über die ganze Gitter des Graphens delokalisiertes π -Band. Diese Bandstruktur kann auf eine hexagonale Elementarzelle im reziproken Raum beschränkt werden, da sich aufgrund der Delokalisierung der Elektronen diese Struktureinheit wiederholt. Sowohl im realen wie auch im reziproken Raum besteht das Gitter aus regelmäßigen Sechsecken [119].

Um das π -Band beschreiben zu können, kann ein Tight-Binding-Ansatz

gewählt werden. Die Austauschmatrix für das p_z -Orbital wird durch die drei nächsten Nachbarn im Gitternetz des Graphens bestimmt:

$$C_N|\kappa, n\rangle = e^{-2\pi n l/N}|\kappa, l\rangle \text{ mit } n = 0, \dots, N-1 \quad (5.2)$$

$$S(h, \phi)|\kappa, n\rangle = e^{i\kappa}|\kappa, l\rangle \text{ mit } -\pi \leq \kappa \leq \pi \quad (5.3)$$

C_N : Rotation in ganzzahligen Schritten je nach Röhrendurchmesser

$S(h, \phi)$: Translation h entlang der Schraubenachse (ϕ) der Röhre

Die helikale und rotationssymmetrische Struktur [139] einer Nanoröhre erlaubt durch Diagonalisierung der Matrix eine Vereinfachung, sodaß die Berechnung nicht aufwendiger wird als bei der Berechnung des Graphens. Hierzu geht man von der Elementarzelle des Graphens aus und verschiebt (Symmetrieoperation (l)) bzw. rotiert (Symmetrieoperation (C_n)) entlang eines Zylinders und bildet so die Röhre. Der Vorteil dieser Betrachtungsweise ist, daß das Gitter mit nur 2 Atomen und nicht mehr mit $2N$ Atomen beschrieben werden kann. Jedes $|m, l\rangle$ enthält $2j$ Basisfunktionen, welche auf dem Zylinder als (m, l) adressiert werden.

$$|\kappa, n\rangle = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2NM}} \sum_{m=-M}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} e^{-i\kappa m} e^{-2\pi n l/N} |m, l\rangle \quad (5.4a)$$

$$\langle \kappa', n' | H | \kappa, n \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\kappa\kappa'} \sum_{m=-M}^{\infty} \sum_{l=0}^{N-1} e^{-i\kappa m} e^{-2\pi n l/N} \langle 0, 0 | H | m, l \rangle \quad (5.4b)$$

Durch die Beschreibung der Elektronen als Bloch-Summen (Gleichung 5.4) ist die Delokalisierung im zweidimensionalen Gitter gegeben. Dieses π -Band kann durch einen einfachen Hamilton-Operator, der durch einen Slater-Koster-Parameter charakterisiert wird ($V_{pp\pi} = -2.7$ bis -3eV), beschrieben werden [140]. Die Austauschmatrix besteht aus den $|p_z\rangle$ -Elementen der benachbarten Kohlenstoffatome. Durch Verwendung der Bloch-Funktion reduziert sich der Hamilton-Operator auf eine 2×2 -Matrix, die vollständig dia-

gonalisiert ist, und man erhält das Eielektronen-Wechselwirkungspotential $\epsilon_{\pm}(k)$ innerhalb der oben genannten Randbedingungen.

$$\epsilon_{\pm}(\vec{k}) = \epsilon_F \pm |V_{pp\pi}| \sqrt{3 + \cos \vec{k} \cdot a_1 + \cos \vec{k} \cdot a_2 \cos \vec{k} \cdot (a_1 - a_2)} \quad (5.5)$$

Interessant sind die K-Punkte an den sechs Ecken des Hexagons. Hier überlappen die besetzten und die unbesetzten Bänder. Diese Entartung ist auf die einfache Beschreibung des Tight-Binding-Modells und die Näherung der Translationssymmetrie zurückzuführen [141].

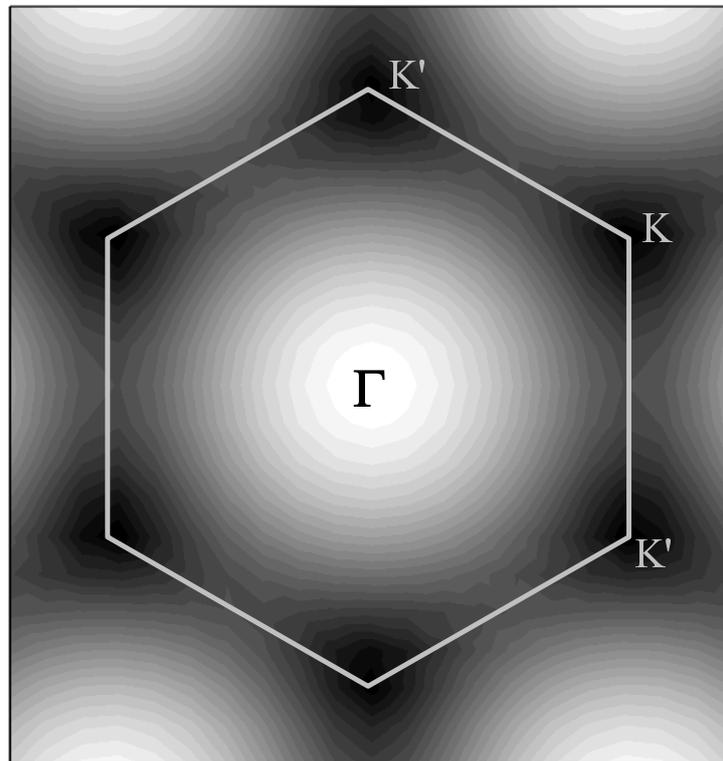


Abbildung 5.2: Fermi-Fläche einer Elementarzelle von Graphen [119].

5.1.4 Halbleitende Nanoröhren

Die Symmetrieoperationen werden ebenfalls benutzt, um die elektronische Struktur von SWNTs äquivalent zu den Graphenschichten zu berechnen.

Hierzu werden die periodischen Randbedingungen und der Aufrollvektor C_h benötigt. Dieser Vektor wird direkt mit dem Wellenvektor verknüpft, der die Elektronen beschreibt. Für die Länge der Röhre führt man nun noch den Translationsvektor T ein. Er beschreibt die Richtung einer unendlich langen Röhre. Daher bestehen die Bänder aus einem Satz eindimensionaler Energieverteilungsfunktionen, die dem Querschnitt der Bänder im Graphen (d. h. im zweidimensionalen Graphit) entsprechen. Wenn nun diese Energieverteilung des zweidimensionalen Graphits um ein Segment WW' in Richtung μK_1 mit $(\mu = 0, \dots, N - 1)$ gefaltet wird, sodaß der Wellenvektor parallel mit K_2 übereinstimmt (s. Abbildung 5.3), erhält man N Paare von Energieverteilungsfunktionen ($E_\mu(k)$):

$$E_\mu(k) = E_{g2D} \left(k \frac{K_2}{|K_2|} + \mu K_1 \right) \quad (\mu = 0, \dots, N - 1 \text{ und } -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}) \quad (5.6)$$

Mit diesen Rechnungen kann man abschätzen, daß es sowohl metallische als auch halbleitende SWNTs gibt. Diese Eigenschaft basiert auf der Entartung der Fermi-Fläche an den sechs K-Punkten in der ersten Brillouin-Zone.

Es wurde gezeigt, daß alle Röhren, die die Bedingung

- $(n-m) \bmod 3=1$

oder

- $(n-m) \bmod 3=2$

erfüllen, zu den halbleitenden Röhren zählen. Hinzu kommt, daß die Bandlücke umgekehrt proportional zum Durchmesser der entsprechenden Röhre ist. Diese Eigenschaft kann qualitativ durch die Energiedifferenz zwischen π - und π^* -Bändern an den K-Punkten beschrieben werden. Die Energiedifferenz wird über das Überlappungsintegral zwischen den π - und σ - bzw. π^* - und σ^* -Orbitalen bestimmt [119, 138].

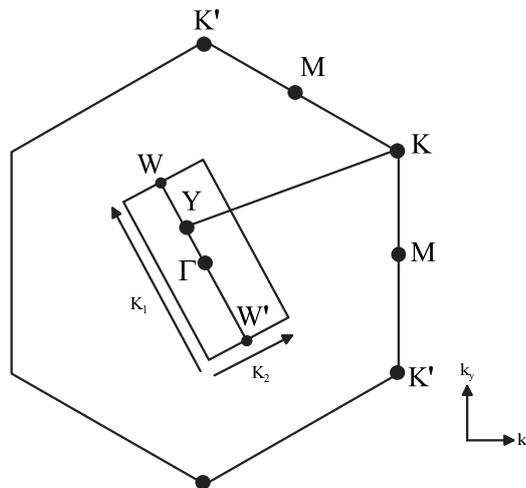


Abbildung 5.3: Bedingungen für halbleitende/metallische Nanoröhren: Wenn das Verhältnis von \vec{YK} zu K_1 ganzzahlig ist, erhält man Energiebänder ohne Bandlücke und damit Nanoröhren mit metallischem Charakter [119]. Es sind hierbei K, K', Γ, M : Symmetriepunkte der Brillouin-Zone; K_1 : reziproker Gittervektor K_1 parallel zu C_h ; K_2 : reziproker Gittervektor K_2 senkrecht zu C_h ; k_x, k_y : reziproke Gittervektoren.

5.1.5 Optische Zuordnung der Röhrentypen

Unter Zuhilfenahme der Tight-Binding-Theorie (s. oben) kann vorausgesagt werden, daß ein quasi-eindimensionales π -Elektronensystem Singularitäten in der Zustandsdichte sowohl im Valenz- als auch im Leitungsband besitzt (van-Hove-Singularitäten¹). Die optischen Auswahlregeln erlauben aber nur den Übergang zwischen äquivalenten sub-Bändern. Hierzu muss das absorbierte Licht entlang der Röhrenachse polarisiert sein. Deshalb beobachtet man bei der optischen Spektroskopie die Übergänge zwischen diesen van-Hove-Singularitäten (s. Abbildung 5.4). In diesem Zusammenhang werden die Übergänge und deren Energien als E_{11} , E_{22} und E_{33} bezeichnet. Um eine Röhre mit einem vorgegebenem (n,m) -Vektor zuordnen zu können, müssen die Energien bestimmt werden, die zu diesem Röhrentyp gehören. Hierzu verwendet man die Tight-Binding-Theorie und die experimentellen Fluoreszenz-/Emissionsspektren und bildet das Verhältnis aus den Übergängen $E_{22} : E_{11}$. Trägt man

¹Eine van-Hove-Singularität ist eine Singularität in der elektronischen Zustandsdichte eines eindimensionalen Festkörpers.

dieses Verhältnis gegen die Anregungswellenlänge auf, erhält man einen direkten Zusammenhang zwischen dem Emissionspeak im Spektrum und dem (n,m) -Vektor.

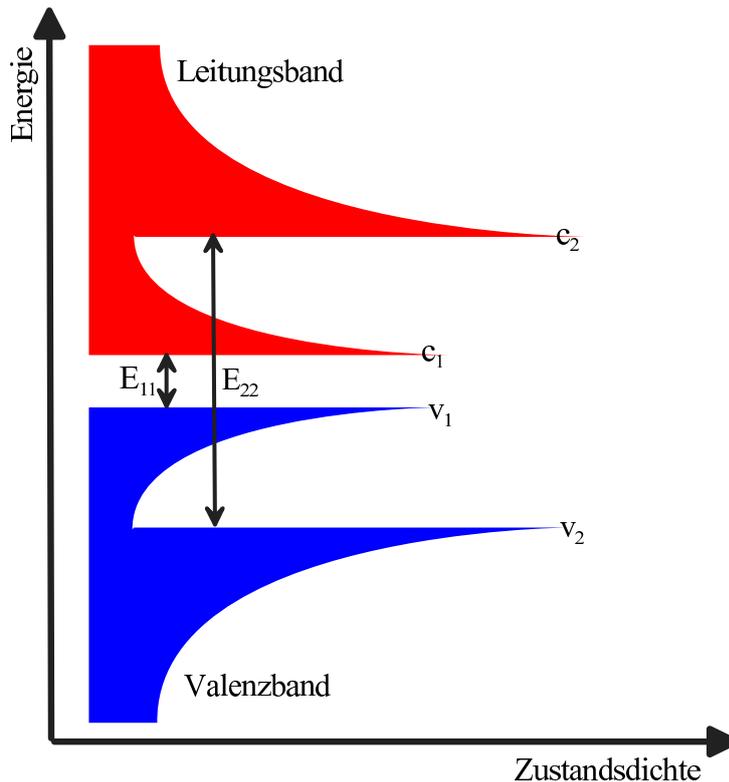


Abbildung 5.4: Zustandsdichte und van-Hove-Singularität einer einzelnen Nanoröhre. Eingezeichnet sind die möglichen optischen Übergänge E_{11} und E_{22} zwischen den Valenz- (v_i) und Leitungsbandern (c_i).

In der Praxis enthalten beispielsweise suspendierte Proben ein Gemisch aus SWNTs mit einer Vielzahl verschiedener Kombinationen von Aufrollvektoren (n,m) , Länge, Durchmesser etc. Hieraus resultiert, daß die spektrale Antwort einer solchen Probe eine Superposition der verschiedenen Übergänge (E_{ii}) ist. In den Absorptionsspektren sind somit nicht direkt einzelne Röhren und deren spezifische Übergänge zu sehen, sondern breite Absorptionsmaxima, die zu einer Gruppe von Röhren gehören [28, 142, 143].

5.1.6 Defekte

Die derzeitigen Herstellungsverfahren erlauben es noch nicht, selektiv einen bestimmten Röhrentyp herzustellen. Das bedeutet, daß man je nach Verfahren nicht nur eine Verteilung von verschiedenen Röhren unterschiedlichen Durchmessers erhält, sondern auch eine Längenverteilung. Dies liegt daran, daß beim Wachstumsprozeß der Röhren diverse Defekte eingebaut werden, die unter anderem zu einem Abbruch des Röhrenwachstums führen können. Ebenso können durch den Reinigungsprozeß Defekte entstehen. Man unterscheidet hier folgende Fälle:

- Strukturelle Defekte
 - offene und geschlossene Röhren
 - Verjüngung
 - Abwinkelung
 - Vereinigung

- Chemische Defekte (typischerweise Sauerstoff und Wasserstoff)
 - Einbau von Heteroatomen
 - Oxidation
 - Reduktion

Alle diese Defekte ändern die physikalischen Eigenschaften der Röhren [144, 145].

5.1.7 Bündelung

In Absorptions-, Raman- und Photolumineszenzmessungen, die zur Charakterisierung benutzt werden, findet man in den Untersuchungen Verschiebungen in den Bandenlagen von bis zu 100 meV. Dieser Effekt wird nicht nur durch die Wechselwirkung der Röhre mit den Suspensionsvermittlern, dem Lösungsmittel oder dem Substrat, auf dem die Röhre aufgebracht ist, hervorgerufen, sondern er ist auch auf die Bündelung der Röhren untereinander

zurückzuführen. Photolumineszenzmessungen, die anfangs an Suspensionen durchgeführt wurden, zeigten andere Ergebnisse als Raman-Messungen an isolierten Röhren auf einem Si/SiO₂-Träger [146]. Huang et al. konnten zeigen, wie sich in den Suspensionen die Lage der Spektren in Abhängigkeit der Bündelung ändert [147].

5.1.8 Excitonen

Excitonen sind über Coulomb-Wechselwirkung gebundene Elektronen-Loch-Paare, die durch Lichtabsorption in einem Halbleiter entstehen. Sie stellen die fundamentale Anregungsart nach Lichtabsorption dar und sind in der Lage, sich quasi-frei in einer Nanoröhre auszubreiten.

In gewöhnlichen dreidimensionalen Halbleitern (z. B. Si, Ge, oder III/V-Halbleitern) ähnelt diese Situation einem Wasserstoffatom. Diese sogenannten Wannier-Excitonen lassen sich durch einen quantenmechanischen Ansatz analog eines Wasserstoffatoms berechnen [148]. Näherungsweise gilt [149]:

$$E_{ex} = \frac{1}{2} \frac{\mu^* \cdot e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \epsilon_r^2 \hbar^2} + \frac{\hbar^2 p_{ex}^2}{2(m_{el}^* + m_{ehl}^*)} \quad (5.7a)$$

$$E_{ex} = \frac{\mu^*}{\mu_H} \frac{1}{\epsilon_r^2} \cdot 13,6 eV + E_{kin} \quad (5.7b)$$

Hierbei bedeuten:

- E_{ex} : Gesamtenergie des Excitons
- E_g : Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband
- μ^* : reduzierte Masse des Excitons
- e : Elementarladung
- ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums
- ϵ_r : Dielektrizitätskonstante des Mediums
- p_{ex}^2 : Impuls des Excitons
- m^* : effektive Masse des Elektrons bzw. der Fehlstelle
- E_{kin} : kinetische Energie des Excitons

Das gebundene Elektronen-Loch-Paar hat eine etwas geringere Energie als der ungebundene Zustand. Allerdings ist die Bindungsenergie in der Regel viel kleiner und die räumliche Ausdehnung viel größer als beim Wasserstoffatom, da die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch teilweise abgeschirmt ist. Man erhält bei Halbleitern typischerweise Bindungsenergien in der Größenordnung von 10 meV, was dazu führt, daß solche Absorptionsprozesse nur bei tiefen Temperaturen beobachtet werden können. Bei SWNTs können jedoch - aufgrund ihrer eindimensionalen Struktur - Bindungsenergien bis hin zu 1 eV auftreten, sodaß solche Excitonen auch bei Raumtemperatur beobachtbar sind. Daher sind gebundene Excitonen sehr wichtig zur Erklärung optischer Prozesse in SWNTs [148].

Der Excitonen-Wellenvektor

In einem Halbleiter kann ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband angeregt werden und dabei weniger Energie benötigen, als der Unterschied zwischen den beiden Bändern beträgt. Die Energiedifferenz E_{ii} für einen optischen Übergang zwischen dem i -ten Valenzband und dem i -ten Leitungsband steht in direktem Zusammenhang mit der Anregungsenergie.

Wenn die Wellenfunktionen des Elektrons und des Lochs miteinander wechselwirken können, d. h. wenn sich Elektron und Loch in der selben Region befinden, treten sowohl attraktive als auch repulsive Coulomb-Wechselwirkungen auf. Diese faßt man zur Excitonenbindungsenergie zusammen. Die attraktive Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch vergrößert die Bindungsenergie, diese Energiedifferenz wird nach der Bildung des Excitons als kinetische Energie des Excitons beobachtet (s. Gleichung 5.7b). Aufgrund der Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung durch die Leitungselektronen sind Excitonen in Metallen vernachlässigbar. Die repulsive Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen führt dazu, daß der Wellenvektor k für das angeregte Elektron keine gute Quantenzahl ist. Da die Excitonen-Wellenfunktion im realen Raum lokalisiert ist, ist die Excitonen-Wellenfunktion im k -Raum eine Linearkombination von Bloch-Funktionen

verschiedener k -Zustände. Deshalb kann die Definition von k_c (Loch im Leitungsband) und k_v (Elektron im Valenzband) problematisch werden.

Die erlaubten - und damit optisch beobachtbaren - Übergänge von Excitonen können mit Hilfe von senkrechten Übergängen beschrieben werden (s. Abbildung 5.5). Bei solch einem vertikalen Übergang ist $k_c = k_v$. Der Wellenvektor des Massezentrums des Excitons ist definiert als $K = (k_c - k_v)/2$. Die relative Koordinaten sind als $k = k_c + k_v$ definiert, wobei der Vektor der Fehlstelle das umgekehrte Vorzeichen des angeregten Elektrons aufweist [148].

Dieser Ansatz berücksichtigt auch die Tatsache, daß nur Excitonen mit $K = 0$ unter Lichtemission rekombinieren können und daß durch die Bewegung eines Excitons innerhalb der Röhre eine Relaxation unter Abgabe eines Photons nicht möglich ist („dark exciton“) [148, 150] (s. 5.5). Diese dunklen Zustände können über die Excitonen-Phononen-Wechselwirkung relaxieren [151], was auch als indirekte Transmission bezeichnet wird.

Excitonen-Spin

Bei der Diskussion der Wechselwirkung zwischen einem Elektron und der dazugehörenden Loch unterscheidet sich die Definition des Gesamtspins von der Betrachtungsweise von zwei Elektronen in einem Molekül (oder auch in einem Kristall). Ein Loch ist eine andere Art von Teilchen als ein Elektron, nichtsdestotrotz existiert eine Austausch-Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Loch, ähnlich der der beiden Elektronen im H_2 -Molekül.

In Abbildung 5.6 ist gezeigt, daß ein Elektron mit Spinzustand „up“, das ein Photon absorbiert, in einen angeregten Zustand angehoben wird und ein Loch hinterläßt, das energetisch auf dem Niveau liegt, welches das Elektron vor seiner Anregung hatte. Dieses Loch hat nicht nur einen Wellenvektor $-k$, sondern besitzt per Definition auch einen „down“-Spinzustand. Das so entstandene Exciton wird als Spin-Singulett bezeichnet ($S = 0$). Ein

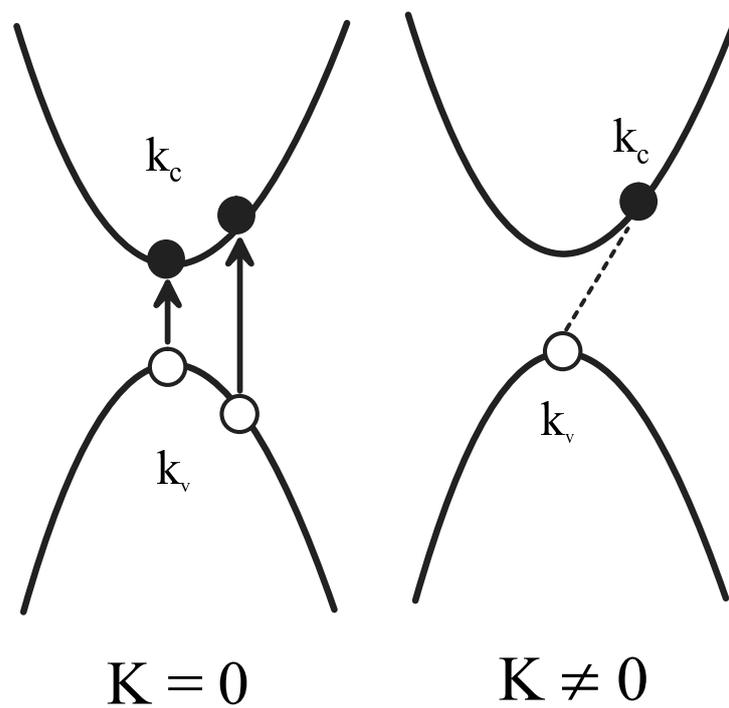


Abbildung 5.5: Bildung eines Excitons.

Triplet-Exciton (mit $S = 1$) kann aus zwei Elektronen gleichen Spins (eines im Grundzustand, das andere im angeregten Zustand) und einem Loch bestehen (s. Abbildung 5.6 rechts). Hierbei hat das Loch ebenfalls den gleichen Spinzustand wie die beiden Elektronen. Dieses Triplet-Exciton kann jedoch aufgrund des Pauli-Prinzips nicht unter Abgabe eines Photons rekombinieren und wird deshalb als „dark exciton“ bezeichnet - im Unterschied zu den Singulett-Excitonen, deren Rekombination optisch beobachtet werden kann und die deshalb „bright excitons“ genannt werden [148].

Besonderheiten der Excitonen in Graphen und SWNTs

Die elektronische Struktur von SWNTs und Graphen ist insofern einzigartig, als daß sie zwei energetisch unterschiedliche Bänder an zwei Ecken des Sechsecks der Brillouin-Zone besitzen (K und K'). Deshalb muß man die beiden Ecken K und K' voneinander unterscheiden; sie werden als die bei-

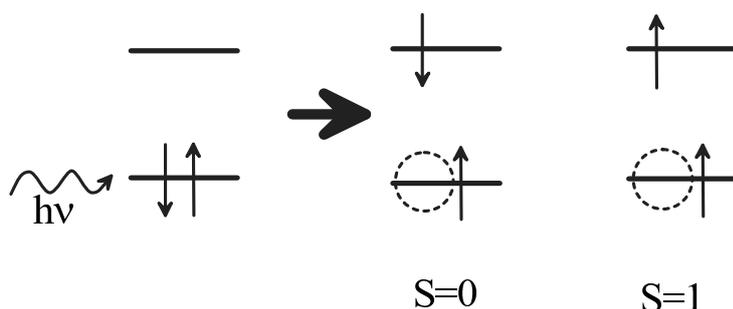


Abbildung 5.6: Bildung eines Excitons unter Berücksichtigung des Spins.

den „Energie-Täler“ der SWNTs bzw. des Graphens bezeichnet. Obwohl ein optischer Übergang im k -Raum vertikal verläuft, kann man zwei Fälle unterscheiden:

- das Elektron und das Loch eines Excitons befinden sich im selben Tal
- das Elektron und das Loch eines Excitons befinden sich in verschiedenen Tälern

Im letzteren Fall ist die Rekombination unter Lichtemission nicht möglich („dark exciton“). Um die optischen Eigenschaften von SWNTs verstehen zu können, muß man das Auftreten verschiedener Arten von Excitonen - nicht nur die normalen „bright excitons“ - berücksichtigen.

In Resonanz-Raman- und Photoionisations-Spektren sowie durch Rayleigh-Streuung ist es möglich, Signale auch von einzelnen SWNT-Molekülen zu erhalten. In einem Ein-Teilchenbild eines optischen Übergangs kann eine signifikante Verstärkung der optischen Intensitäten mit Hilfe der eindimensionalen van-Hove-Singularitäten in der gemeinsamen Zustandsdichte von Valenz- und Leitungsband verstanden werden. Im Excitonenbild hat ein Exciton eine Energieverteilung, die vom Wellenvektor des Schwerpunkts abhängt, und man erwartet eindimensionale van-Hove-Singularitäten in der Zustandsdichte des Grundzustands der Excitonen, bei denen ein optischer Übergang mit hoher Intensität beobachtet wird [148].

Biexcitonen

Das Biexcitonenbild ist eine Erweiterung des oben beschriebenen Excitonbildes in einer Nanoröhre. Zwei aus einem Elektron und aus einem Loch im Valenzband bestehenden Excitonen wechselwirken miteinander und stabilisieren sich gegenseitig. Rechnungen von Pedersen et al. konnten zeigen, daß eine solche Wechselwirkung zu einer Stabilisierung von 20 - 60 meV führt [152].

Exciton-Phonon-Kopplung

Die Exciton-Phonon-Kopplung beschreibt die Wechselwirkung des Excitons mit den Gitterschwingungen einer Nanoröhre. Es ist bekannt, daß ein Teil der Energie, der für einen optischen Übergang benötigt wurde, in Phononenseitenbänder umverteilt wird. Dies ist nur möglich, da die Exciton-Phononen-Bindungsenergie im Bereich von 60 - 100 meV liegt. Diese großflächige Gitterverzerrung kann sich weit von dem Exciton in der Röhre entfernen [153]. Für eine weitere Quantifizierung ist die Dielektrizitätskonstante des Mediums entscheidend, welches die Nanoröhre umgibt. Von diesem Parameter ist auch die Zeitkonstante für die Kopplung zwischen Excitonen und Phononen abhängig. Für $\epsilon = 2$ liegt die Kopplungskonstante bei $\tau_{ph} = 90$ fs, für $\epsilon = 4$ reduziert sich die Zeitkonstante auf $\tau_{ph} = 33$ fs [151].

Doorn et al. konnten Kopplungskonstanten für die Exciton-Phonon-Wechselwirkung bestimmen [154]. Es wurde hierbei eine Verschiebung der Ober-tonbande der radialen Atmungsmode gegenüber den theoretischen Werten für verschiedene SWNTs gemessen.

5.1.9 Schallgeschwindigkeit in Nanoröhren

Wie viele andere physikalisch-chemischen Eigenschaften weist auch die Schallgeschwindigkeit in Nanoröhren, bedingt durch ihre geometrische Struktur, eine starke Richtungsabhängigkeit auf. Lawler et al. [155] gelang die Berechnung der Schallgeschwindigkeiten in 93 verschiedenen SWNTs entlang

der longitudinalen und der Torsionsmode. Bei diesen Berechnungen, bei denen das Tight-Binding-Modell (s. oben) mit einem Dichtefunktionalansatz kombiniert wurde, zeigte sich, daß beide Schallgeschwindigkeiten (v_{long} und v_{tors}) nahezu unabhängig vom Durchmesser der Röhren sind und in etwa denen im Graphit entsprechen. Auch stimmen die erhaltenen Werte mit denen überein, die mit Hilfe der Theorie des zylindrischen Kontinuums vorhergesagt wurden [156]. Für die SWNTs des Sessel-Typs und des Zickzack-Typs wurden Schallgeschwindigkeiten berechnet (s. Tabelle 5.2).

Tabelle 5.3: Berechnete Schallgeschwindigkeiten (v_{long} und v_{tors}) in einwandigen Kohlenstoffnanoröhren [155].

Mode	Modentyp	Röhrentyp	Geschwindigkeit [km/s]
v_{long}	longitudinal	zickzack	21.5
v_{long}	longitudinal	Sessel	21.7
v_{tors}	Torsion	zickzack	14.0
v_{tors}	Torsion	Sessel	13.6

5.2 Probenherstellung und -charakterisierung

Die Herstellung und die Charakterisierung (Längenbestimmung) der Proben wurden durch Dr. Frank Hennrich am Institut für Nanotechnologie (INT) des Forschungszentrums Karlsruhe in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Manfred Kappes durchgeführt.

5.2.1 Herstellung der Suspensionen

Zur Herstellung der Proben wurden HiPco-SWNTs (high-pressure carbon monoxide) verwendet. Es wurden 15 mg Rohmaterial eingewogen und in 30 ml D₂O, das 1 Gewichts-% Na-Cholat (Sigma Aldrich) enthält, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde zur Herstellung einer Suspension mit einem Ultraschallfänger (Bandelin 200W, 20 Khz) 1h lang bei 10 % Leistung behandelt.

Während der Beschallung wurde das Reaktionsgemisch in einem Eisbad gekühlt. Zur Entfernung größerer Zusammenballungen von Röhren wurde das Gemisch abschließend in einer Zentrifuge bei 20000 G getrennt, sodaß die Suspension vom Bodensatz dekantiert werden konnte.

5.2.2 Längenselektion

Die Auftrennung der SWNTs nach ihrer Länge wurde mittels HPLC auf einer Säule aus Sephacryl(S-500)-Gel (Amersham Biosciences) durchgeführt. Das Gel wurde in eine Glassäule (120 cm) mit einem Innendurchmesser von 1 cm gegeben und auf 100 cm komprimiert. 4 ml der Suspension wurden direkt auf die Säule gegeben und mit Überdruck durch das Gel gepreßt. Als Laufmittel wurde D₂O mit 1 Gewichts% Na-Cholat verwendet. Bei einer Durchflußrate von 1 ml/min wurde alle 2 ml eine neue Fraktion gestartet.

5.2.3 Charakterisierung durch AFM-Messungen

Die Charakterisierung der Länge der in der Suspension enthaltenen Röhren wurde mit einem AFM-Mikroskop durchgeführt. Die Lösung wurde auf einem Siliziumwafer gspincoated² und anschließend mit Aceton und Wasser gespült. Die AFM-Bilder wurden im Puls-Kontakt-Modus von einem Digital Instruments SPM mit einem NSC15 Silizium-Hebelarm (Cantilever) der Firma MikroMasch aufgezeichnet. Die Auswertung der Bilder nach Länge und Höhe über der Siliziumoberfläche erfolgte durch die Software SIMAGIS [157]. Die hierbei exemplarisch für drei verschiedene Fraktionen eines HPLC-Trennungslaufes erhaltenen Bilder sind in den Abbildungen B.3, B.4 und B.5 im Anhang gezeigt.

²spincoating: Verfahren, bei dem eine flüssige Probe bzw. Suspension auf eine sich schnell drehende Oberfläche aufgetragen wird.

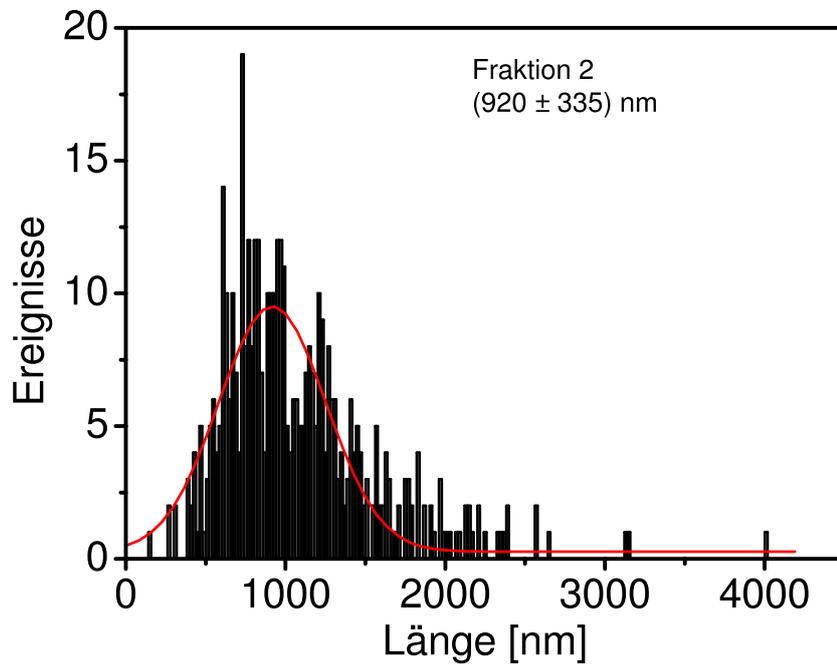


Abbildung 5.7: Längenbestimmung von HiPco-SWNTs aus einer AFM-Messung der Fraktion 2 der Probe 3 (Abbildung B.3) [158].

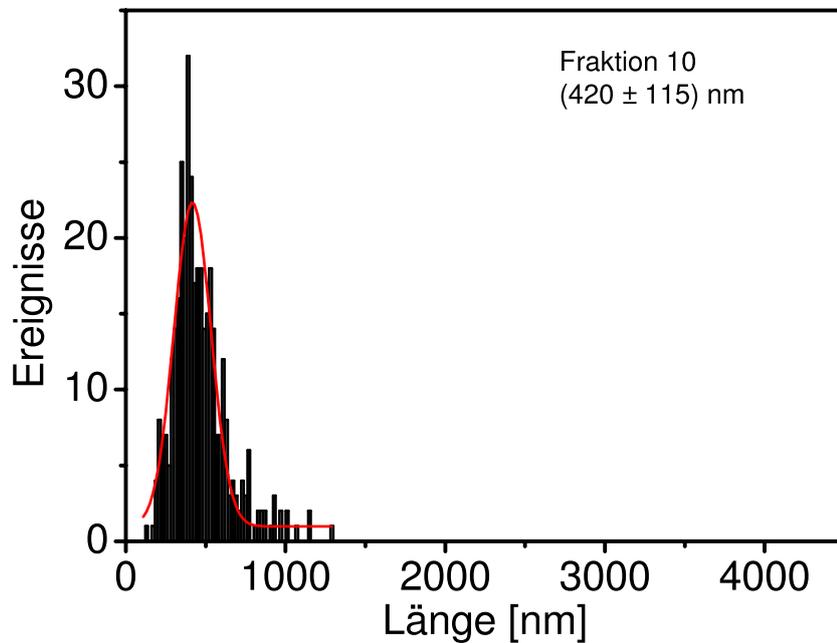


Abbildung 5.8: Längenbestimmung von HiPco-SWNTs aus einer AFM-Messung der Fraktion 10 der Probe 3 (Abbildung B.4) [158].

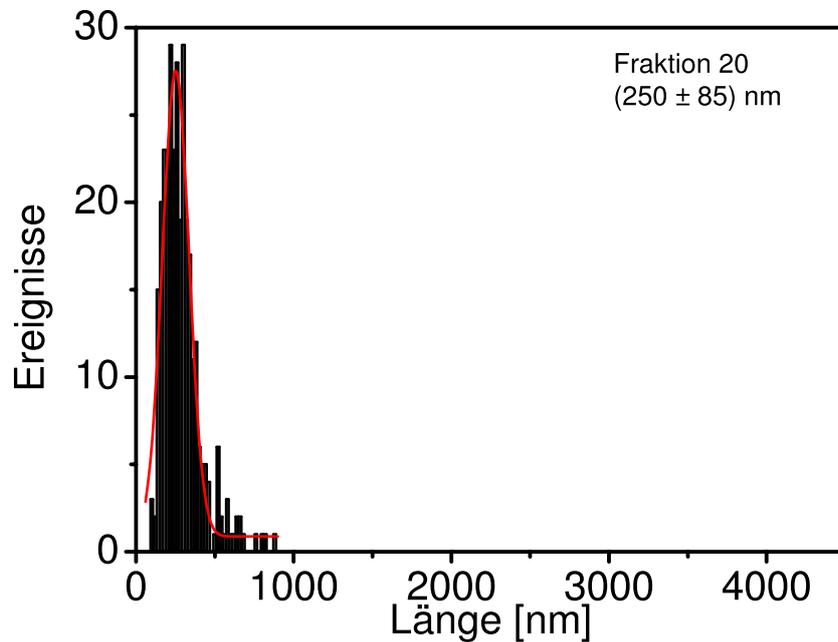


Abbildung 5.9: Längenbestimmung von HiPco-SWNTs aus einer AFM-Messung der Fraktion 20 der Probe 3 (Abbildung B.5) [158].

In den Abbildungen 5.7, 5.8 und 5.9 sind die Auswertung der Längen der auf der Oberfläche befindlichen Nanoröhren einer Fraktionen aufgetragen. Zur Bestimmung der mittleren Längenverteilung wurde die Verteilung mit einer Gauß-Funktion angepaßt. Das so ermittelte Maximum sowie die Halbwertsbreite wurde in den folgenden Messungen der jeweiligen Fraktion zugeordnet. Für die beiden anderen Proben wurden die Längenverteilungen der Fraktionen analog bestimmt. Die erhaltenen Längen sind in Tabelle 5.4 zusammengestellt. Im folgenden bezieht sich die Bezeichnung „Probe“ auf einen HPLC- Trennungslauf. Aus jedem der drei HPLC-Läufe wurden unterschiedliche Fraktionen untersucht. Wichtig zu beachten ist, daß die Verteilung zu kürzeren Längen schmaler wird.

Tabelle 5.4: Längenverteilung der verwendeten HiPco-SWNT-Proben. Die Längen der Fraktionen in eckigen Klammern wurden geschätzt.

Probenbezeichnung	Länge der SWNTs [nm]
Probe 1	710, [500], 330, 180
Probe 2	420, 280, 180, [100]
Probe 3	920, 420, 250

5.3 Optische Eigenschaften und Messung der HiPco-SWNTs

Vor Beginn der zeitaufgelösten Messungen an den einzelnen SWNT-Fraktionen wurden jeweils statische UV-Vis-Spektren aufgenommen. Für die Fraktionen mit 710, 500, 330 und 180 nm aus Probe 1 sind die Spektrum in Abbildung 5.10 gezeigt. Die gefundenen Absorptionsmaxima stimmen

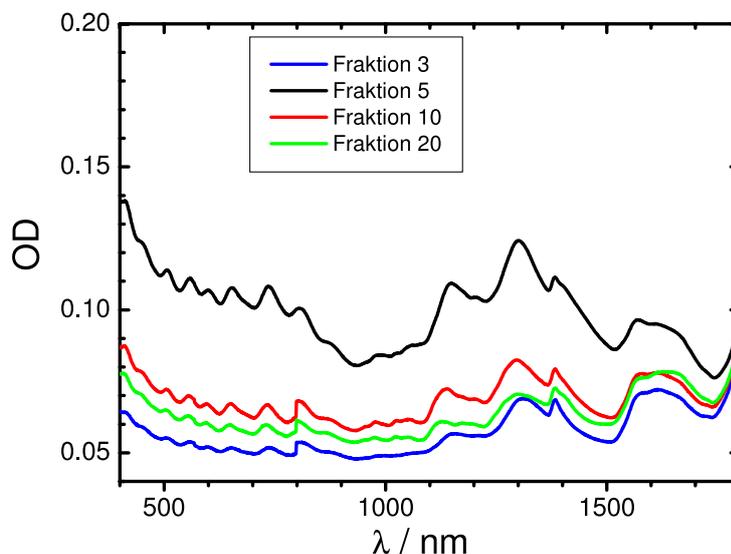


Abbildung 5.10: VIS-NIR Spektrum der Probe 1 der Fraktionen 3, 5, 10 und 20.

sehr gut mit den Literaturwerten [28] überein. Allerdings fällt auf, daß die optische Dichte sehr gering ($< 0,1$) und damit ihre Konzentration niedrig ist. Dies führt dazu, daß die Signale in den zeitaufgelösten Messungen eine sehr geringe Intensität (ΔOD) aufweisen. Für Femtosekunden-Messungen

5.3. OPTISCHE EIGENSCHAFTEN UND MESSUNG DER HIPCO-SWNTS89

sind hochverdünnte Proben nicht gut geeignet, da diese ein ungünstigeres Signal:Rausch-Verhältnis haben als Proben mit höherer optischer Dichte. Im allgemeinen benötigt man bei einem Standard-Meßaufbau etwa ein ΔOD -Wert von 1:100, um Signale gut beobachten zu können.

Aufgrund des Herstellungsverfahrens und der anschließenden HPLC-Säulentrennung [157] können jedoch keine höheren Konzentrationen in den Meßlösungen erreicht werden. Theoretisch wäre es zwar möglich, die Lösungen durch teilweises Verdampfen des Lösungsmittels aufzukonzentrieren, doch riskiert man dadurch Veränderungen der Meßlösungen, beispielsweise durch Bündelung der einzelnen Nanoröhren. Eine weitere Möglichkeit, die optische Dichte einer Meßlösung zu erhöhen, besteht darin, die Schichtdicke, d. h. in diesem Fall die optische Weglänge der Küvette, zu vergrößern; eine Schichtdicke von über 2 mm ist aus meßtechnischen Gründen aber nicht sinnvoll, da dann die vollständige Überlappung von Pump- und Abfragepuls in der Probe nicht mehr gewährleistet ist. Außerdem führen hohe Schichtdicken zu stärkeren Dispersionseffekten durch die Meßlösung, was wiederum die Zeitauflösung der Experimente verschlechtert.

Um Proben unter diesen Rahmenbedingungen dennoch zeitaufgelöst gut messen zu können, mußte die Meßtechnik grundlegend verbessert werden. Hierfür wurden die im Abschnitt 3.2.3 beschriebenen integrierenden Photodioden als Detektoren verwendet, die sowohl eine Abbildung des ganzen Laserpulses als auch eine quantitative Lichtmengenmessung ermöglichen. In Kombination mit der für diesen Meßaufbau entwickelten Beleuchtung (s. Abschnitt 3.2.3) und des speziell optimierten Computerprogramms (s. Abschnitt 3.4) ist es möglich, auch Proben mit ΔOD s von etwa 1:1000 mit einem sehr guten Signal:Rausch-Verhältnis zu messen. Dies bedeutet eine Verbesserung um eine Größenordnung verglichen mit den bisher verwendeten Meßmethoden.

5.4 Auswertung

5.4.1 Messungen auf ultrakurzer Zeitskala

Wie bereits erwähnt, wurden die Untersuchungen der Nanoröhren auf der Femtosekundenzeitskala an insgesamt zehn Fraktionen aus drei HPLC- Trennungsläufen (Proben) durchgeführt.

Die Messungen an Probe 1 wurden mit 1000 Mittelungen pro Meßpunkt bei einer Schichtdicke von 1 mm aufgenommen. Zur Verbesserung des Signal: Rausch-Verhältnisses wurde die Schichtdicke bei den Messungen der Fraktionen der Proben 2 und 3 auf 2 mm vergrößert und die Anzahl der Mittelungen auf 5 x 1000 erhöht (Meßdauer je Probe ca. 2,5 Stunden). Die hierbei erhaltenen Transienten sind in den Abbildungen 5.12 und 5.13 gezeigt. Die Auswahl

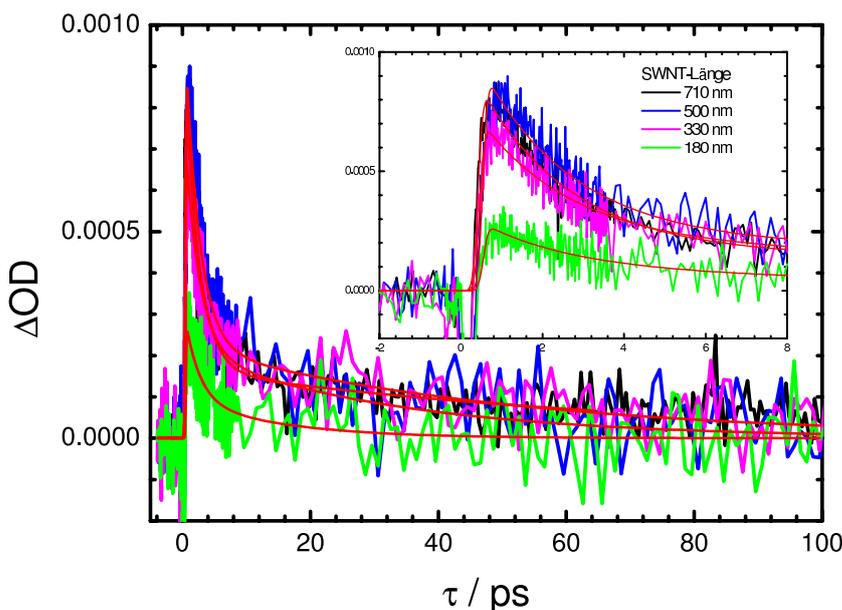


Abbildung 5.11: Transiente Antworten der Probe 1 (SWNT-Längen: 710, 500, 330 und 180 nm) mit einer Anregungs-Abfragewellenlänge von 1130/1610 nm.

der Wellenlängenkombination 1130/1610 nm basierte auf den Absorptionsspektren der Proben und den Anregungs-Fluoreszenz-Spektren [28, 157]. Exemplarisch ist hier das Vis-NIR-Spektrum der Fraktionen 2, 10 und 20 aus Probe 3 abgebildet (s. Abbildung 5.14), die Spektren der restlichen

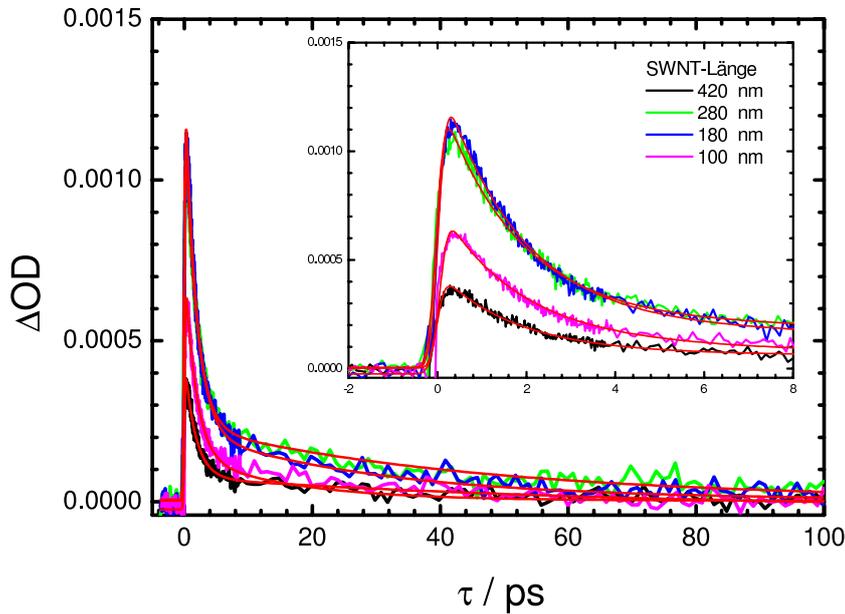


Abbildung 5.12: Transiente Antworten der Probe 2 (SWNT-Längen: 420, 280, 180 und 100 nm) mit einer Anregungs-Abfragewellenlänge von 1130/1610 nm.

Fraktionen befinden sich im Anhang. Der Wellenlängenbereich um 1130 nm zeigt in allen Proben die größte Absorption und dient als Vergleich zu den Literaturwerten in Referenz [159,160]. Aus den Kataura-Auftragungen³ kann man dieser Wellenlängenregion unter Berücksichtigung der spektralen Breite des Anregungspulses drei verschiedene Typen von Röhren zuordnen: (7,6), (8,4) und (9,2).

Es konnte von O’Connell et al. [162] mit Hilfe von Anregungs-Fluoreszenz-Spektren gezeigt werden, daß die erste van-Hove-Singularität von HipCo-Suspensionen zwischen 800 und 1600 nm liegt [159]. Dies zeigt sich auch im Absorptionsspektrum der HipCo/D₂O-Suspension, weswegen als Abfragewellenlänge 1610 nm gewählt wurde.

³Eine Kataura-Auftragung ist die Auftragung des Röhrendurchmessers gegen die Energie der Übergänge E_{ii} die man aus dem Tight-Binding-Ansatz erhält [161,162].

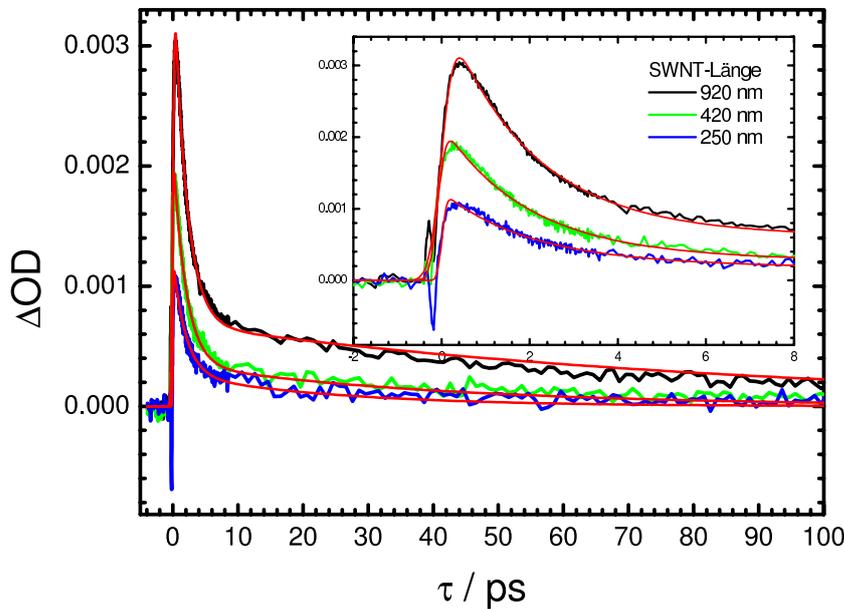


Abbildung 5.13: Transiente Antworten der Probe 3 (SWNT-Längen: 920, 420 und 250 nm) mit einer Anregungs-Abfragewellenlänge von 1130/1610 nm.

5.4.2 Auswertung der Transienten

Zur Auswertung der Transienten in den Abbildungen 5.11, 5.12 und 5.13 wurde der Levenberg-Marquardt-Algorithmus zur Anpassung der Daten an Gleichung 3.9 verwendet. Dabei wurden allerdings nicht alle Parameter einzeln optimiert, sondern der Fehler der Zeitkonstante $\chi^2(\tau_1)$ wurde für alle Fraktionen gleichzeitig minimiert. Die Zeitkonstanten τ_{2i} wurden zusätzlich über die lineare Abhängigkeit der Form

$$\frac{\tau_{2a}}{l_a} = \frac{\tau_{2b}}{l_b} = \frac{\tau_{2c}}{l_c} \dots$$

miteinander sowie mit den Längen der Nanoröhren verknüpft. Die Index i entspricht einer Fraktion (τ_a , b , c oder d). Die so vorgegebene Einschränkung der Variation des Anpassungsalgorithmus, entspricht der Längen der Fraktionen. Die Werte für die verwendeten Längen l_i wurden die ermittelten Längen aus AFM-Messungen verwendet.

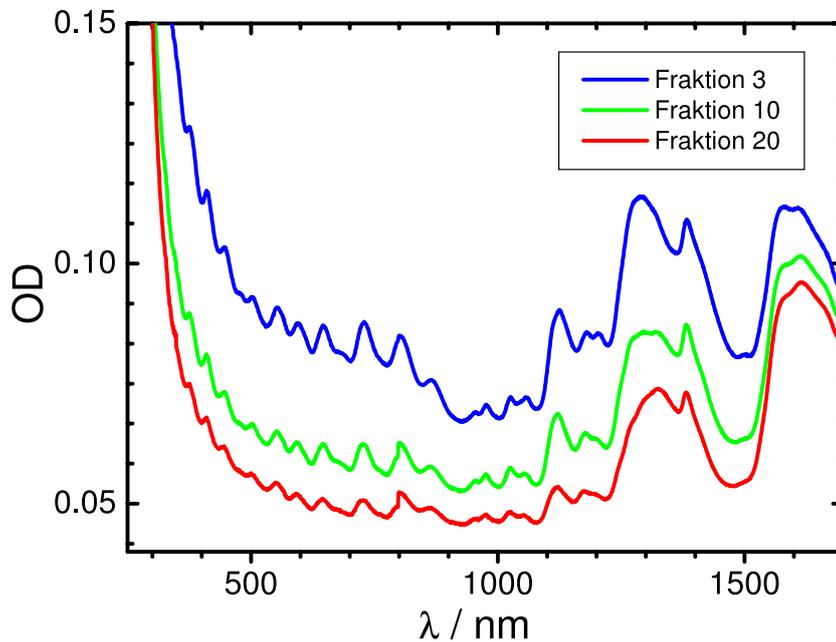


Abbildung 5.14: Vis-NIR-Spektren der Fraktionen 2, 10 und 20 der Probe 3.

5.5 Diskussion der Meßdaten

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse sind die ersten Femtosekunden-Messungen zur elektronischen Relaxation längenselektierter Nanoröhren. Dieser Arbeit gingen Untersuchungen von Yang et al. voraus, in denen gezeigt wurde, daß Nanoröhren verschiedener Herstellungsverfahren verschiedene Lebensdauern des angeregten Zustandes zeigen [159,160]. Die dort gemessenen Proben besaßen eine Längenverteilung, die durch den Herstellungsprozeß vorgegeben, aber nicht quantifiziert wurde.

Die in den Experimenten verwendeten Nanoröhren, die nach dem HiPco-Verfahren hergestellt wurden, haben einen mittleren Durchmesser von 0,93 nm. Die aus diesen Nanröhren hergestellten Suspensionen besitzen im Absorptionsspektrum abhängig von ihrem Bündelungsgrad scharfe Absorptionsbanden, die den Röhrentyp mit einem bestimmten (n,m)-Verhältnis zugeordnet werden können. So werden bei einer Pumpwellenlänge von 1130 ± 20 nm nur SWNTs mit einem (n,m)-Verhältnis von (7,6), (8,4) und (9,2) angeregt.

Wie in Tabelle 5.5 gezeigt ist, sollte nach dem Bild der van-Hove-Singularitäten und den damit definierten Übergängen keine Absorption des elektronisch angeregten Zustands zu sehen sein. Damit kann angenommen werden, daß sich im Bereich um 1600 nm ein spektral zugänglicher Bereich zur Beobachtung des angeregten Zustandes befindet [160]. Außerdem konnten Untersuchungen von Bachilo et al. an HiPco-Suspensionen zeigen, daß in den Anregungs-Emissionsspektren keine Nanoröhre eine Emission 1600 nm aufweist [28].

Tabelle 5.5: Elektronische Übergänge von HiPco-SWNTs bei einer Anregungswellenlänge von 1130 ± 20 nm.

SWNT-Typ	E_{22} [nm]	E_{11} [nm]	$E_{22} - E_{11}$ [nm]	Durchmesser [nm]
(7,6)	647	1120	1536	0,89
(8,4)	589	1111	1252	0,84
(9,2)	551	1138	1067	0,81

5.5.1 Zuordnung der Zeitkonstanten

Die Analyse der Daten ergab zwei Zeitkonstanten, wobei der Ursprung für die Zeitkonstante τ_1 noch nicht geklärt werden konnte. Eine Vermutung ist, daß sie auf Grund von strahlungslosen Übergängen und/oder Bündelungseffekten entsteht [160].

Die Zeitkonstante τ_2 wurde schon früher bei verschiedenen Pumpwellenlängen und damit an verschiedenen Typen von Nanoröhren gemessen. Dabei wurde festgestellt, daß diese Zeitkonstante nur von dem Herstellungsverfahren und damit vom Durchmesser des Röhrentyps abhängig ist, der angeregt wurde [160]. Die Zeitkonstante, die in diesen Experimenten gefunden wurde, lag für HiPco-Nanoröhren, die nicht nach der Länge getrennt wurden, sondern nur den Suspensionsprozeß durchlaufen haben, bei (35 ± 10) ps [159]. Die mittlere Längenverteilung dieser Proben kann so abgeschätzt werden, da

es keine Längenselektion gegeben hat. Damit stellte sich eine Verteilung der Längen ein, die durch den Herstellungsprozeß bestimmt wurde. Die beobachtete Zeitkonstante τ_2 würde einer Verteilung von 490 nm (14 km/s), 735 nm (21km/s) und 277 nm (7,9km/s; eigene Arbeit s. Tabelle 5.6) entsprechen.

Tabelle 5.6: Gemessene Relaxationszeiten τ_2 der SWNT-Proben.

Nr.	Länge der SWNT l_a [nm]	τ_2 [ps]	l_a/τ_{2a} [km/s]
Probe 1	710	78	9,0
	500	52	9,6
	330	74	4,4
	180	18	9,7
Probe 2	420	40	10,5
	280	60	4,7
	180	35	5,1
	100	29	3,4
Probe 3	920	89	10,3
	420	41	10,2
	250	24	10,4

5.5.2 Mögliche Mechanismen

Die in den Experimenten gemachte Beobachtung zur Relaxation des ersten angeregten Zustands in Suspensionen längenselektierter SWNTs ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Die in den Experimenten verwendete Wellenlängenkombination von 1130/1610 nm sollte - nach dem Bild der diskreten Übergänge - keine Antwort der Probe auf den Abfragepuls zeigen. Die transiente Absorption, die detektiert wird, gehört also zu einem angeregten Zustand, welcher innerhalb der Fehlergrenzen des Experimentes nicht von der (n,m)-Kombination und damit von den spektralen Eigenschaften der Nanoröhre abhängt. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, daß sich durch Anregung des ersten elektronischen Zustandes Excitonen bilden. Diese Excitonen, die aus einem angeregten Elektron im Leitungsband und dem korrespondierenden Loch im Valenzband bestehen, können sich

nun über die Länge der Nanoröhre bewegen. Dabei ist der genaue Prozeß der Leitfähigkeit in einer Nanoröhre eng verbunden mit der Kopplung der Elektronen an die Phononen. Die in der Literatur theoretisch behandelte metallische Nanoröhre (10,10) besitzt sechs Γ -Punkt-Moden und 6 K-Punkt-Moden. Diese koppeln auf unterschiedlich Weise mit den Elektronen in den Bändern [163]. Im Zusammenhang mit Excitonen in Nanoröhren wird in der Literatur häufig über die Kopplung mit der Gitterstruktur diskutiert [164, 165, 151, 166]. Diese Exciton-Phonon-Kopplung und ihre Auswirkung auf optische Eigenschaften ist sehr stark von den dielektrischen Eigenschaften der Umgebung abhängig, in der sich die Nanoröhre befindet [151]. Als Näherung kann die Dynamik der Veränderung des Gitters auch als Schallgeschwindigkeit betrachtet werden. Diese Geschwindigkeiten in der Struktur einwandiger Kohlenstoffnanoröhren (v_{long} und v_{tors}) wurde von Lawler et al. [155] für verschiedenen Röhrendurchmesser berechnet. Die so gefundenen Longitudinal-Moden und Torsions-Moden bewegen sich mit nahezu strukturunabhängiger Geschwindigkeit durch die verschiedenen Röhrentypen (s. Abschnitt 5.1.9 s. Tabelle 5.3) [155]. Damit liegt die Lebensdauer des angeregten Zustandes in der gleichen Größenordnung wie die errechnete Schallgeschwindigkeit in der Nanoröhre.

In Abbildung 5.15 sind die gemessenen Werte der Relaxationszeiten und die einzelnen Moden aufgetragen. Hier ist zum Vergleich die Rückrechnung zu sehen, welche als weiße Kreise für die 14 km/s-Mode (Torsionsmode) bzw. weiße Quadrate für die 21 km/s-Mode (longitudinale Mode) dargestellt ist. In dieser Auftragung ist deutlich zu sehen, daß die Längenverteilung innerhalb der Proben für die Schwankungsbreite der Ergebnisse mitverantwortlich ist. Zu der Unsicherheit, die sich durch die Längenverteilung ergeben, ist das Signal:Rausch-Verhältniss ein weiterer limitierender Faktor, da sich dieser auf die Anpassung der biexponentiellen Funktion auswirkt. Beim Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Meßwerte mit den Werten der Geschwindigkeit der Moden muß allerdings auch beachtet werden, daß die Daten aus theoretischen Rechnungen idealer Systeme im Vakuum gemacht wurden und nicht in einer Suspension, wo eine Dämpfung durch Wechsel-

wirkung mit dem Detergents nicht vermieden werden kann. Somit ist dies sicher auch ein weiterer Grund für die Abweichungen um einen Faktor 2.

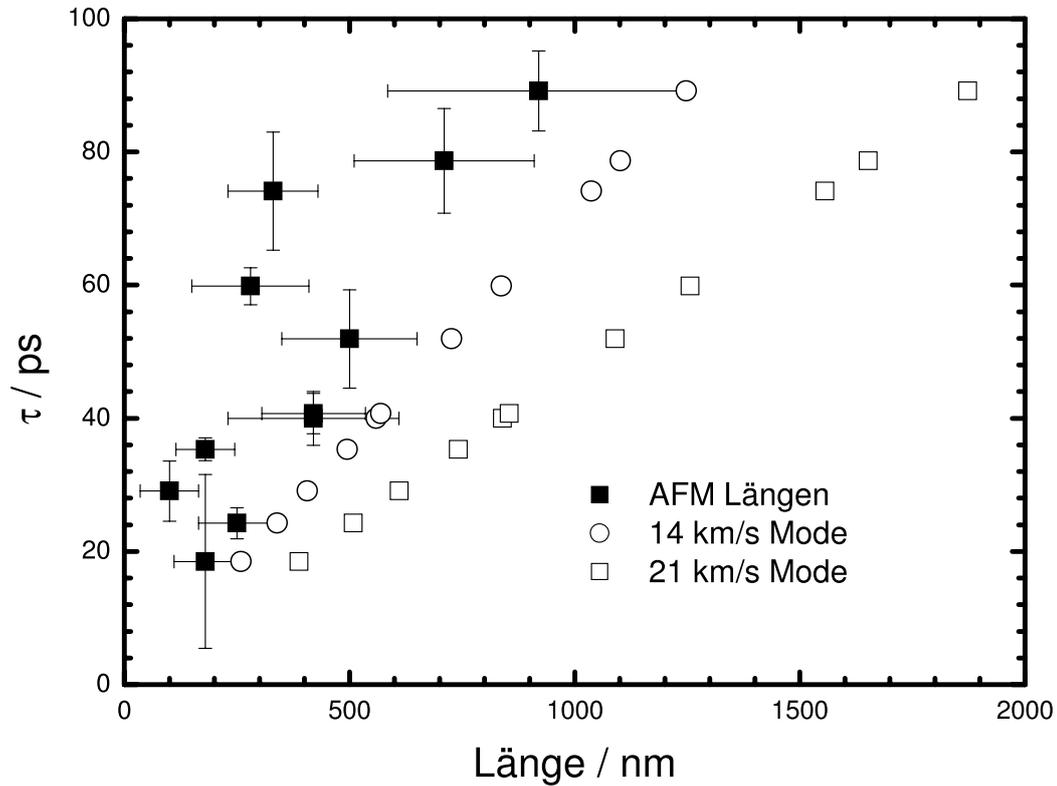


Abbildung 5.15: Auftragung der elektronischen Relaxationszeit τ_2 nach der Länge der Nanoröhren in der Probe.

Um eine bessere Vergleichsmöglichkeit zu bekommen, wurde in Tabelle 5.7 die theoretische Länge der SWNT in Suspension anhand der gemessenen Relaxationszeiten berechnet. Innerhalb der Verteilung der Längen in der Probe, die durch die AFM-Messungen bestimmt wurden, ist die Übereinstimmung deutlich zu sehen.

Der oben beschriebene Mechanismus der Relaxation ist jedoch nicht der einzig mögliche: So können als möglicher Relaxationskanal auch Solitonen angenommen werden, die in einigen theoretischen Arbeiten berechnet wurden [167, 168, 169]. Diese Form der Wellenausbreitung wäre aufgrund ihrer

Tabelle 5.7: Vergleich der Längen, die in den Suspensionen durch AFM-Messungen gefunden wurden und den durch die Messungen gemachte Beobachtung für zwei Schallmoden und die daraus resultierende mittlere Länge innerhalb der Probe. Zusätzlich ist noch die ermittelte Halbwertsbreite der Längenverteilung mit angegeben. Die Längen in den eckigen Klammern sind geschätzte Werte, die auf der Fraktion beruhen.

Nr.	AFM-Länge l_a [nm]	Länge (14km/s)	Länge (21km/s)
Probe 1	(710 \pm 200)	1101	1651
	[500]	726	1090
	(330 \pm 100)	1037	1556
	(180 \pm 70)	258	388
Probe 2	(420 \pm 190)	559	839
	(280 \pm 130)	837	1256
	(180 \pm 65)	494	742
	[100]	406	610
Probe 3	(920 \pm 335)	1246	1869
	(420 \pm 115)	574	861
	(250 \pm 85)	336	504

physikalischen Eigenschaften als Wellenpaket und der damit verbunden starken Verzerrung des Gitters der Röhre ein möglicher Weg für die Relaxation. Astakhova et al. [170] konnten zeigen, daß longitudinale Solitonen sich unverändert mit der Schallgeschwindigkeit über die Röhre ausbreiten. Kiowski et al. [171] diskutierten eine Diffusion von Excitonen zu Gebieten der Röhre, die sich in einer anderen dielektrischen Umgebung befinden und dort relaxieren können. Bratek et al. [172] untersuchten numerisch sich selbst stabilisierende Elektronen in zylindrischen hexagonalen Schichten. Dabei wurden Polaronen gefunden, die sich in der Gitterstruktur stabilisieren können. Hierbei wirkt das Soliton als Transportmedium, in dem sich ein Elektron stabilisieren kann. Alle hier beschriebenen Kanäle sind eng mit der Gitterstruktur und damit mit der Schallgeschwindigkeit verknüpft, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen steht und die Interpretation der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen qualitativ stützt.

5.5.3 Haltbarkeit und Alterung der Proben

Die verwendeten Proben sind nicht unbegrenzt haltbar, da sich die in der Suspension vorhandenen Nanoröhren mit der Zeit zu Bündeln zusammenlagern. Dies konnte durch Absorptionsmessungen gezeigt werden, die an gealterten Proben durchgeführt wurden (s. Abbildung B.1 und 5.10). Hier ist deutlich zu beobachten, daß die optische Dichte abgenommen hat und die Unterscheidbarkeit der Übergänge nicht mehr so deutlich im statischen Absorptionsspektrum sichtbar sind. Dies kann als Hinweis auf Aggregation von einzelnen Röhren zu Bündeln angesehen werden [173]. Zusätzlich wurde in zeitaufgelösten Messungen der signifikante Unterschied zwischen den Proben deutlich kleiner in den Zeitkonstanten. Diese Beobachtung spricht für einen Aggregationsprozeß der Röhren in der Suspension. Der Zeitraum, in dem zeitaufgelöste Messung möglich, war betrug ca. einen Monat.

Kapitel 6

Ausblick

6.1 Fulleride

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Dynamik der Relaxation des ersten elektronischen Übergangs in den beiden Fulleriden C_{60}^- und C_{60}^{2-} in Lösung mit Hilfe der Femtosekundenspektroskopie untersucht. Die dabei gefundenen Zeitkonstanten konnten mit zwei Prozessen, der elektronischen Relaxation und der Schwingungsrelaxation verknüpft werden. Dabei war zu beobachten, daß der Einfluß der Schwingungsrelaxation seitens des Lösungsmittels geringer ausfiel als die Erhöhung der Ladung auf das Molekül.

Fulleride und substituierte Fulleride werden in der Solarzellentechnik gerne als Elektronenakzeptor eingesetzt [1, 2]. Dabei werden diese Fulleride in Polymermatrizen eingebettet, in denen sie das Elektron aufnehmen und sie dann an eine elektrisch leitfähige Unterlage abgeben sollen. Hierbei werden je nach Kombination von Polymer und substituiertem Fullerid Effektivitätssteigerungen von bis zu 20 % erreicht [11]. Um diese Mechanismen zu verstehen, müssen die elektronischen Eigenschaften des Fullerides noch besser bekannt und verstanden sein.

Die ermittelten Zeitkonstanten beschreiben das System des reinen Fullerid-Anions und geben einen Einblick in die Dynamik der Anionen

in Lösung. Hierbei spielt der Einfluß des Lösungsmittels und des Elektronendonors eine entscheidende Rolle. Durch die hohe Dynamik des Jahn-Teller-Effektes kommt es zu einer Dephasierung des Übergangsdipolmomentes und damit zu einer homogenen Verteilung der Energie der Anregung auf das gesamte Molekül. Eine Möglichkeit zur Beobachtung von Polarisierungseffekten ist die Optimierung des Experimentes hinsichtlich kurzer Pulse (< 30 fs) für Anisotropiemessungen. Dies könnte die Beobachtung der Pseudorotation der Fulleridanionen ermöglichen. Um den Einfluß des Lösemittels und vor allem des Reduktionsmittels (z. B. hinsichtlich Ionenpaar-Bildung) auf die Dynamik der Fulleride noch genauer zu untersuchen, müssen systematische Meßreihen mit verschiedenen Kombinationen durchgeführt werden. Allerdings ist hierbei zu beachten, daß nicht alle möglichen dieser Kombinationen chemisch miteinander kompatibel sind.

Zu systematischen Untersuchungen der Dynamik höher geladener Fullerid-Anionen in Lösung ist der Aufbau einer elektrochemischen Versuchsanordnung von Vorteil, da hier die einzelnen Reduktionsstufen separat erreicht werden können. Mit diesem Ansatz könnte die Dynamik dieser Systeme im Bezug zum Supraleiter A_3C_{60} untersucht werden, da die Femtosekundenspektroskopie einen direkten Zugang zu den elektronischen Eigenschaften ermöglicht. Bei solchen Messungen müssen jedoch die eingesetzten Materialien sorgfältig ausgewählt werden, um eine optisch-spektroskopische Untersuchung zuzulassen.

6.2 Nanoröhren

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die elektronische Relaxation von halbleitenden Nanoröhren in Suspension von der Länge abhängt. Diese Geschwindigkeit korreliert sehr gut mit der Schallgeschwindigkeit für die longitudinale Mode bzw. der Torsionsmode.

Ein Hauptanwendungspunkt für Nanoröhren ist die Verwendung in der Halbleitertechnik als schneller Schalter. Um solche Schalter bauen und op-

timieren zu können, ist die Charakterisierung von Eigenschaften wie der Leitfähigkeit und der Schaltgeschwindigkeit ein zentrales Kriterium. Diese Eigenschaften werden zum Bau von Feld-Effekt-Transistoren (FET) benötigt, um die Eigenschaften wie die Schaltgeschwindigkeit optimieren zu können [8, 4].

In den beschriebenen Experimenten konnte der Mechanismus der Relaxation nicht abschließend geklärt werden. Die reziproke Längenabhängigkeit der Zeitkonstanten ist jedoch ein guter Hinweis auf die den Teilchencharakter und damit auf ein Exciton, welches nach der optischen Anregung bildet. Für solch ein durch die optische Anregung erzeugtes Exciton existieren verschiedene Möglichkeiten der Relaxation. Die Wechselwirkung der Excitonen mit den Phononen der Nanoröhre ist bekannt (sog. Excitonen-Phononen-Kopplung), sodaß ein Zusammenhang mit der Schallgeschwindigkeit als wahrscheinlich angenommen werden kann. Es kann aufgrund der Meßergebnisse jedoch nicht gesagt werden, ob der Mechanismus über die Diffusion der Excitonen und/oder über die direkte Kopplung der Excitonen an die Phononen der Nanoröhre relaxieren. Hier können Messungen an einzelnen Röhren Aufschluß über den Weg der Relaxation geben.

Zur weiteren Klärung sind mehrere experimentell zugängliche Wege möglich: Die Spektroskopie einzelner isolierter Nanoröhren mit Hilfe eines konfokalen Mikroskops und die damit verbundene Selektion einzelner Röhren ist technisch durchführbar. Eine weitere Möglichkeit zum besseren Verständnis der Kopplung der elektronischen Zustände innerhalb der Nanoröhre ist die Aufnahme transienter Spektren. Bei dieser Detektionstechnik verwendet man keinen NOPA-Puls, sondern ein Weißlichtkontinuum als Abfragepuls. Neben den Zwei-Puls-Experimenten sind Drei-Puls-Experimente ein technisch möglicher Weg, direkt elektronische Zustände ohne eine inhomogene Verbreiterung durch die Elektronen-Phononen-Kopplung zu untersuchen zu untersuchen [174].

Anhang A

Abkürzungen

A.1 Techniken

CPA	chirped pulse amplification
ESI	Elektrospray-Ionisierung
ESR	Elektronenspin-Resonanz
FET	Field-Effekt-Transistor
TTL	Transistor-Transistor-Logik
FTICR	Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
NMR	Kernspin-Resonanz
NOPA	Nicht-kollinearer optisch-parametrischer Verstärker
X-Ray	Röntgendiffraktometrie

A.2 Chemikalien

cp	Cyclopentadienyl, C ₅ H ₅
-----------	---

cp*	Pentamethyl-cyclopentadienyl, $C_5(CH_3)_5$
DTTCI	3,3'-Diethylthiatricarbocyanin Jodid
K	Kalium
Na	Natrium
o-DCB	ortho-Dichlorbenzol
PPN	Bis-(triphenylphosphin)iminium
TDAE	Tetrakis-(dimethylamino)-ethylen
THF	Tetrahydrofuran

A.3 Optik

AKF	Autokorrelationsfunktion
BBO	β -Bariumborat
Er	Erbium
KTP	Kaliumtitanylphosphat
LBO	Lithium-Niobat
NIR	Nah-Infrarot
Ti:Sa	Titan-Saphir
UV	Ultraviolett
Vis	Sichtbarer Bereich des Lichts
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

A.4 Physikalische Größen

\AA	Angström
cm^{-1}	Wellenzahl
eV	Elektronenvolt
fs	Femtosekunde
kHz	Kilohertz
kS	Kilosamples
meV	Millielektronenvolt
min	Minute
μJ	Mikrojoule
ml	Milliliter
μm	Mikrometer
ms	Millisekunde
μs	Mikrosekunde
nm	Nanometer
ps	Pikosekunde

A.5 Quantenmechanik

DFT	Dichtefunktionaltheorie
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

A.6 Nanoröhren

CNT	carbon nanotube
CVD	chemical vapor decomposition
HiPco	high-pressure carbon monoxide
MWNT	multi-walled carbon nanotubes
PLV	pulsed laser vaporization
SWNT	single-walled carbon nanotubes

Anhang B

Abbildungen

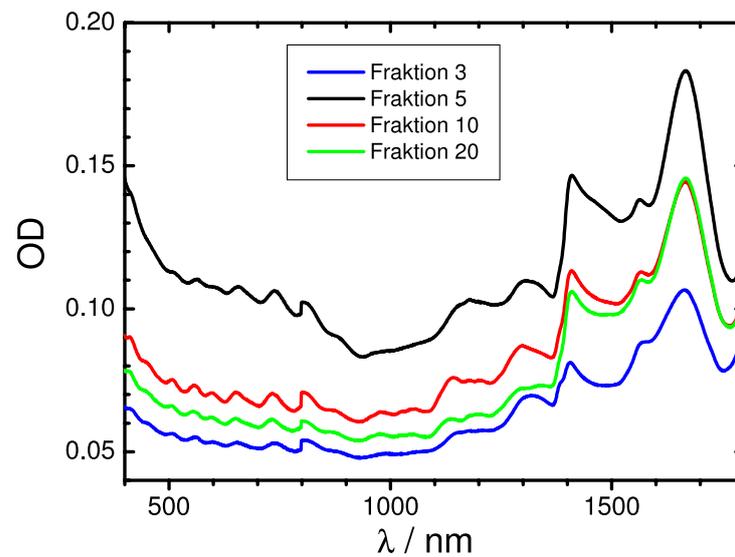


Abbildung B.1: VIS-NIR Spektrum der Probe 1 der Fraktionen 3, 5, 10 und 20 nach 2 Monaten.

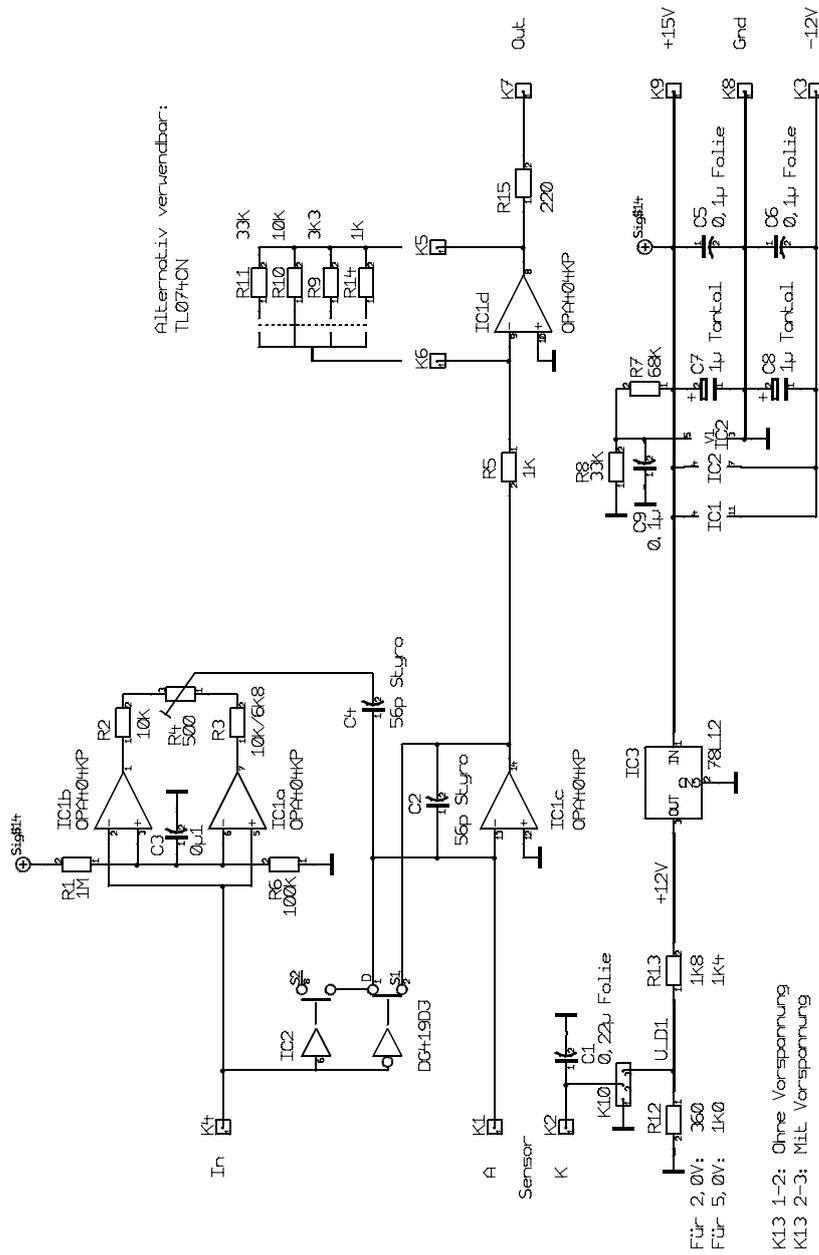


Abbildung B.2: Schaltplan einer integrierenden Photodiode mit Bestückung.

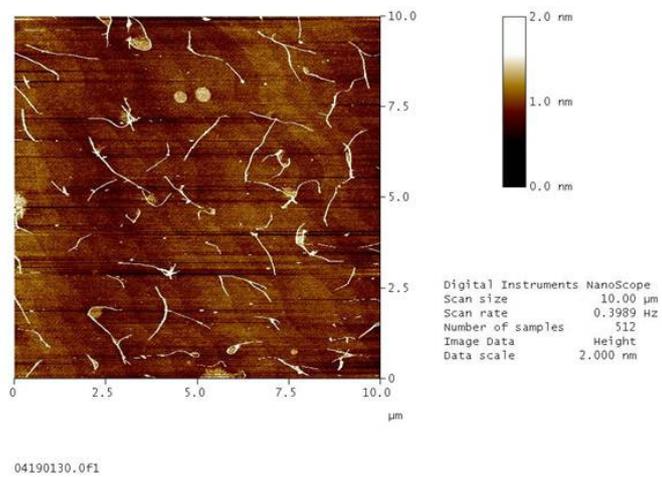


Abbildung B.3: AFM-Bild der HiPco-SWNTs der Fraktion 2 aus Probe 3 auf einer Silicium-Oberfläche [158].

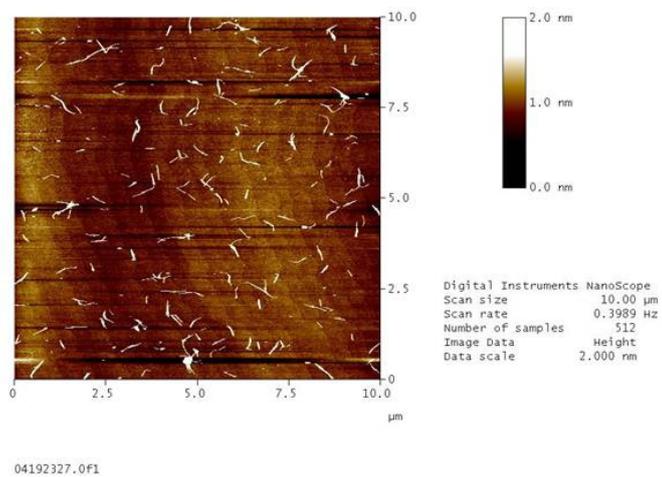


Abbildung B.4: AFM-Bild der HiPco-SWNTs der Fraktion 10 aus Probe 3 auf einer Silicium-Oberfläche [158].

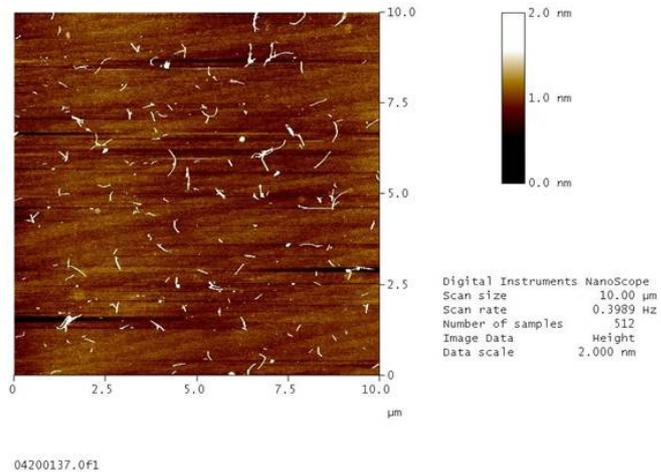


Abbildung B.5: AFM-Bild der HiPco-SWNTs der Fraktion 20 aus Probe 3 auf einer Silicium-Oberfläche [158].

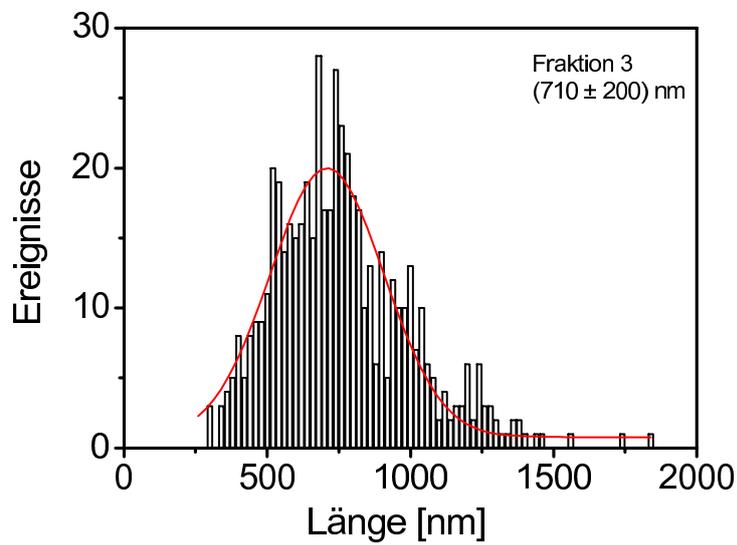


Abbildung B.6: Auswertung der AFM-Daten nach der Länge der SWNTs für die Probe 1 Fraktion 3 [158].

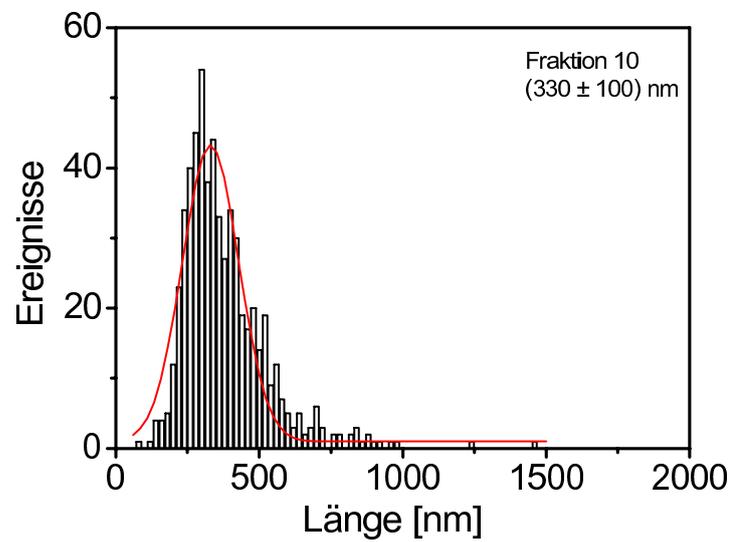


Abbildung B.7: Auswertung der AFM-Daten nach der Länge der SWNTs für die Probe 1 Fraktion 10 [158].

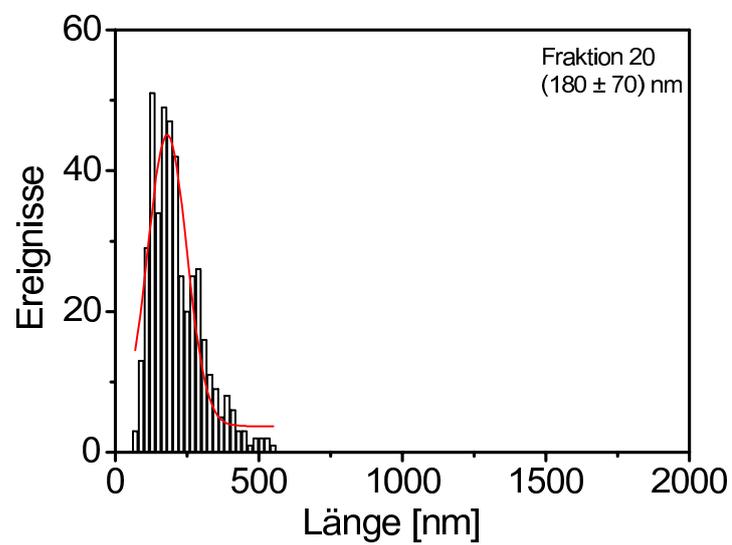


Abbildung B.8: Auswertung der AFM-Daten nach der Länge der SWNTs für die Probe 1 Fraktion 20 [158].

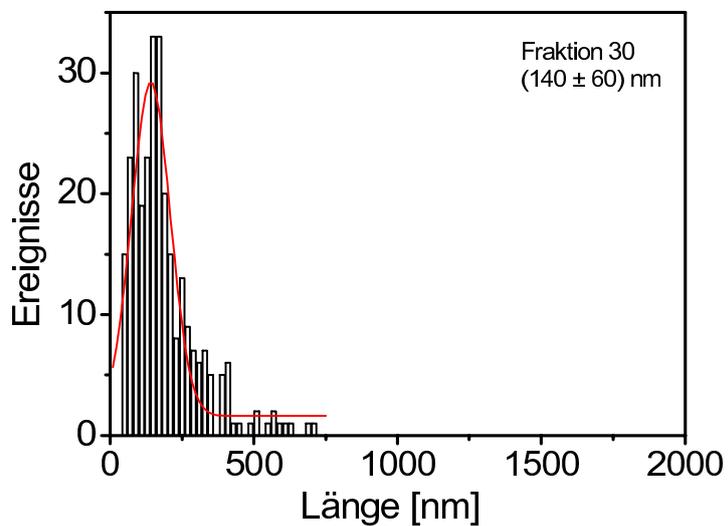


Abbildung B.9: Auswertung des AFM-Daten nach der Länge der SWNTs für die Probe 1 Fraktion 30 [158].

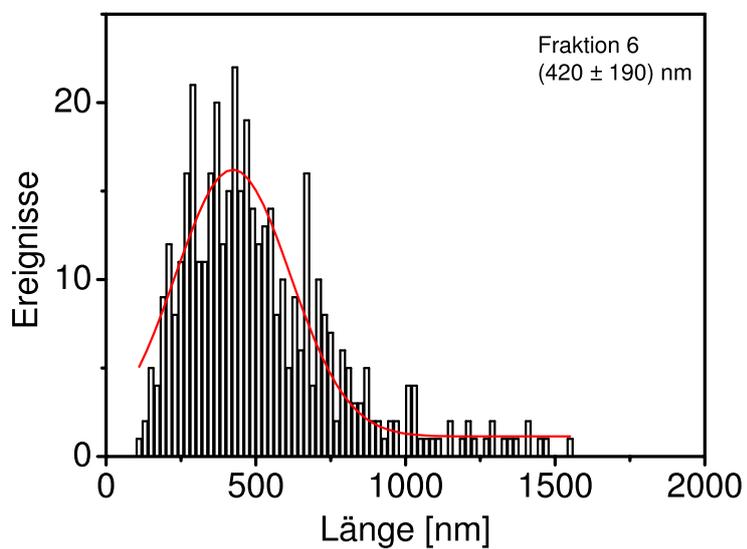


Abbildung B.10: Auswertung der AFM-Daten nach der Länge der SWNTs für die Probe 2 Fraktion 6 [158].

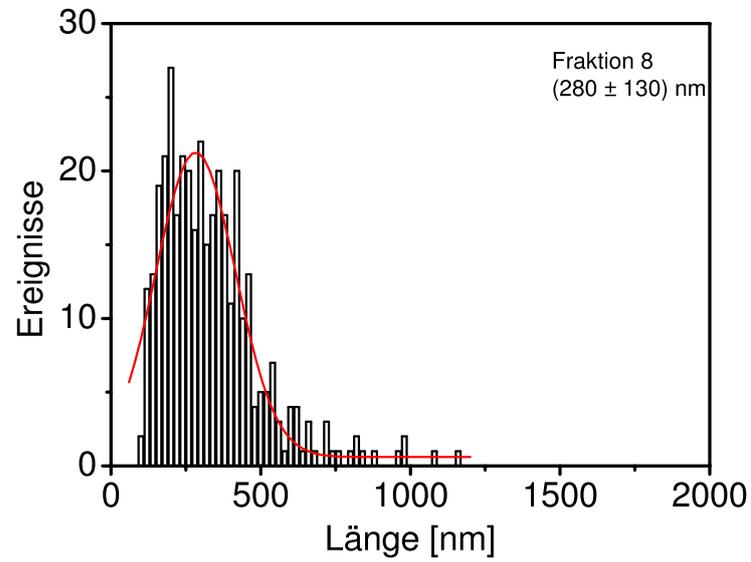


Abbildung B.11: Auswertung der AFM-Daten nach der Länge der SWNTs für die Probe 2 Fraktion 8 [158].

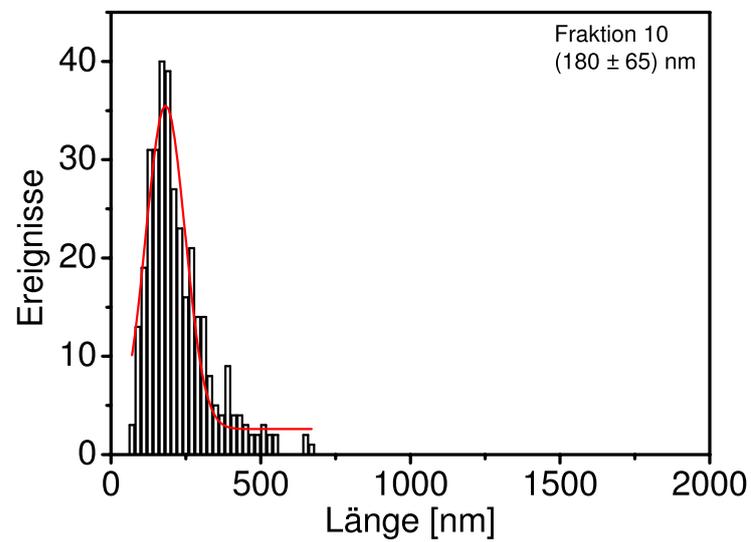


Abbildung B.12: Auswertung der AFM-Daten nach der Länge der SWNTs für die Probe 2 Fraktion 10 [158].

Abbildungsverzeichnis

3.1	Schematische Darstellung des Verstärkers und Kompressors im Femtosekundenlaser CPA 2210 der Firma Clark-MXR	14
3.2	Schematische Darstellung der Gruppengeschwindigkeit ($v_{g,1}$ und $v_{g,2}$) in einem Medium von Pulsen unterschiedlicher Wellenlänge. Die obere Darstellung beschreibt den Fall, daß beide Pulse im gleichen Winkel in das Medium eintreten. Die untere Darstellung zeigt den nicht-kollinearen Fall, bei dem der Winkel den Geschwindigkeitsunterschied der Wellenpakete ausgleicht.	16
3.3	Darstellung der Wellenvektoren für den nicht-kollinearen Aufbau relativ zur optischen Achse (o.a.) des Kristalls.	17
3.4	Schematischer Aufbau eines nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärkers. Die Strahlteiler sind mit ST bezeichnet.	18
3.5	Femtosekundenmeßaufbau mit 2 NOPAs und Strahlführung zum Experiment.	19
3.6	XYZ-Bühne mit Küvettenhalterung.	21
3.7	Küvettenhalterung für Quarzglas-Küvette.	21
3.8	Duranglas-Kolben mit angesetzter Quarzglas-Küvette zur Messung von C_{60}^- / C_{60}^{2-} in THF.	22
3.9	Schematische Darstellung der möglichen beobachtbaren Vorgänge (a: Ausbleichen, b: stimulierte Emission und c: Absorption) die mit der Anregungs-Abfragespektroskopie detektiert werden können.	26

4.1	Strukturen der wichtigsten Fullerene $C_{60}(I_h)$ [45], $C_{70}(D_{5h})$ [46] und $C_{84}(D_2)$ [46].	32
4.2	UV-Vis-Spektrum einer C_{60}^- /TDAE-Probe im Vergleich zum Lösungsmittel mit dem Elektronendonator TDAE.	35
4.3	UV-Vis-Spektrum von einer C_{60}^- /Na-Probe in THF in den verschiedenen Reaktionsstadien.	37
4.4	UV-Vis-Spektrum der Reaktionsmischung zur Darstellung von C_{60}^{3-} mit K in THF mit 768 nm für den zweiten elektronischen Übergang und eine kleine Schulter bei 1340 nm für den ersten elektronischen Übergang. Deutlich ist die hohe Konzentration an C_{60}^{2-} (950 nm). Der Sprung bei 800 nm ist auf den Detektorwechsel zurückzuführen. Die Bande bei 1179 nm stammt vom Lösungsmittel.	38
4.5	Energieniveauschema des C_{60} -Moleküls [60] (Symmetrie I_h).	56
4.6	Energieniveauschema Jahn-Teller-verzerrter C_{60}^- -Anionen in den D_{5d} - und D_{3d} -Symmetrien in der Gasphase [98, 21].	57
4.7	Vis-NIR-Spektrum von einer C_{60}^- /TDAE-Probe im Vergleich zu Absorptions(ABS_{norm})/Fluoreszenzmessungen(INT_{norm}) aus Ref. [98]. Die Spektren zeigen eine Spiegelebene die über alle Banden des C_{60}^- . Damit kann erklärt werden, daß es sich um einen elektronischen Übergang handelt.	58
4.8	Transiente Antwort einer C_{60} /TDAE-Probe in o-DCB mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1070 nm.	58
4.9	Transiente Antwort einer C_{60} /TDAE-Probe in o-DCB mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1100 nm.	59
4.10	Transiente Antwort einer C_{60} /Na-Probe in TDAE mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1250 nm.	59
4.11	Transiente Antwort einer C_{60} /Na-Probe in TDAE mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1300 nm.	60

4.12	Transiente Antwort einer C_{60} /TDAE-Probe in o-DCB bei einer Anregungswellenlänge von 935 nm. Die Abfragewellenlängen wurden auf 935 nm, 1000 nm, 1100nm, 1200 nm und 1300 nm gesetzt. Die Signale wurden zur besseren Übersicht entlang der Ordinate verschoben.	60
4.13	Transiente Antwort einer C_{60} /Na-Probe in THF mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1070 nm.	61
4.14	Transiente Antwort einer C_{60} /Na-Probe in THF mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1100 nm.	61
4.15	Transiente Antwort einer C_{60} /Na-Probe in THF mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 950/950 nm.	62
4.16	Transiente Antwort einer C_{60} /Na-Probe in THF mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 950/980 nm.	62
4.17	Transiente Antwort einer C_{60} /Na-Probe in THF mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 950/1000 nm.	63
4.18	Transiente Antwort einer C_{60} /Na-Probe in THF mit der Anregungswellenlänge 840 nm. Als Probewellenlänge wurden 900 und 950 nm ausgewählt.	63
4.19	Energieniveauschema Jahn-Teller-verzerrter C_{60}^- -Anionen in den angenommenen Symmetrien in der Gasphase (D_{5d} und D_{3d}) [98, 21] und gemessene Relaxationszeiten.	64
4.20	Transiente Antwort einer C_{60} /Na-Probe in THF mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 950/950 nm. In der kleinen Graphik ist die aus den ΔOD_p und ΔOD_s errechnete Anisotropie zu sehen.	64
4.21	Transiente Antwort einer C_{60} /Na-Probe in THF mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1070 nm. In der kleinen Graphik ist die aus den ΔOD_p und ΔOD_s errechnete Anisotropie zu sehen.	65
4.22	Transiente Antwort einer C_{60} /TDAE-Probe in o-DCB mit den Anregungs-/Abfragewellenlängen 1070/1070 nm. In der kleinen Graphik ist die aus den ΔOD_p und ΔOD_s errechnete Anisotropie zu sehen.	65

5.1	Schematische Darstellung einer Graphenschicht mit dem Aufrollvektor C_h und den Grenzfällen Zickzack (n,0) und Sessel (n,n).	70
5.2	Fermi-Fläche einer Elementarzelle von Graphen [119].	73
5.3	Bedingungen für halbleitende/metallische Nanoröhren: Wenn das Verhältnis von \vec{YK} zu K_1 ganzzahlig ist, erhält man Energiebänder ohne Bandlücke und damit Nanoröhren mit metallischem Charakter [119]. Es sind hierbei K,K', Γ ,M: Symmetriepunkte der Brillouin-Zone; K_1 : reziproker Gittervektor K_1 parallel zu C_h ; K_2 : reziproker Gittervektor K_2 senkrecht zu C_h ; k_x, k_y : reziproke Gittervektoren.	75
5.4	Zustandsdichte und van-Hove-Singularität einer einzelnen Nanoröhre. Eingezeichnet sind die möglichen optischen Übergänge E_{11} und E_{22} zwischen den Valenz- (v_i) und Leitungsbändern (c_i).	76
5.5	Bildung eines Excitons.	81
5.6	Bildung eines Excitons unter Berücksichtigung des Spins.	82
5.7	Längenbestimmung von HiPco-SWNTs aus einer AFM-Messung der Fraktion 2 der Probe 3 (Abbildung B.3) [158].	86
5.8	Längenbestimmung von HiPco-SWNTs aus einer AFM-Messung der Fraktion 10 der Probe 3 (Abbildung B.4) [158].	86
5.9	Längenbestimmung von HiPco-SWNTs aus einer AFM-Messung der Fraktion 20 der Probe 3 (Abbildung B.5) [158].	87
5.10	VIS-NIR Spektrum der Probe 1 der Fraktionen 3, 5, 10 und 20.	88
5.11	Transiente Antworten der Probe 1 (SWNT-Längen: 710, 500, 330 und 180 nm) mit einer Anregungs-Abfragewellenlänge von 1130/1610 nm.	90
5.12	Transiente Antworten der Probe 2 (SWNT-Längen: 420, 280, 180 und 100 nm) mit einer Anregungs-Abfragewellenlänge von 1130/1610 nm.	91
5.13	Transiente Antworten der Probe 3 (SWNT-Längen: 920, 420 und 250 nm) mit einer Anregungs-Abfragewellenlänge von 1130/1610 nm.	92

5.14	Vis-NIR-Spektren der Fraktionen 2, 10 und 20 der Probe 3. . .	93
5.15	Auftragung der elektronischen Relaxationszeit τ_2 nach der Länge der Nanoröhren in der Probe.	97
B.1	VIS-NIR Spektrum der Probe 1 der Fraktionen 3, 5, 10 und 20 nach 2 Monaten.	109
B.2	Schaltplan einer integrierenden Photodiode mit Bestückung. .	110
B.3	AFM-Bild der HiPco-SWNTs der Fraktion 2 aus Probe 3 auf einer Silicium-Oberfläche [158].	111
B.4	AFM-Bild der HiPco-SWNTs der Fraktion 10 aus Probe 3 auf einer Silicium-Oberfläche [158].	111
B.5	AFM-Bild der HiPco-SWNTs der Fraktion 20 aus Probe 3 auf einer Silicium-Oberfläche [158].	112
B.6	Auswertung der AFM-Daten nach der Länge der SWNTs für die Probe 1 Fraktion 3 [158].	112
B.7	Auswertung der AFM-Daten nach der Länge der SWNTs für die Probe 1 Fraktion 10 [158].	113
B.8	Auswertung der AFM-Daten nach der Länge der SWNTs für die Probe 1 Fraktion 20 [158].	113
B.9	Auswertung des AFM-Daten nach der Länge der SWNTs für die Probe 1 Fraktion 30 [158].	114
B.10	Auswertung der AFM-Daten nach der Länge der SWNTs für die Probe 2 Fraktion 6 [158].	114
B.11	Auswertung der AFM-Daten nach der Länge der SWNTs für die Probe 2 Fraktion 8 [158].	115
B.12	Auswertung der AFM-Daten nach der Länge der SWNTs für die Probe 2 Fraktion 10 [158].	115

Literaturverzeichnis

- [1] BLOM, PAUL W. M., VALENTIN D. MIHAILETCHI, L. JAN ANTON KOSTER und DENIS E. MARKOV: *Device physics of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells*. Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), 19:1551–1566, 2007.
- [2] DYAKONOV, VLADIMIR.: *Electrical aspects of operation of polymer-fullerene solar cells*. Thin Solid Films, 451-452:493–497, 2004.
- [3] BERDINSKY, A. S., D. FINK, JI BEOM YOO, L. T. CHADDERTON, HUI GON CHUN und JAE HEE. HAN: *The N-P-N structure based on C₆₀/p-Si heterojunctions*. Radiat. Eff. Defects Solids, 159:233–240, 2004.
- [4] BETHOUX, J.-M., H. HAPPY, G. DAMBRINE, V. DERYCKE, M. GOFFMAN und J.-P. BOURGOIN: *An 8-GHz ft carbon nanotube field-effect transistor for gigahertz range applications*. IEEE Electr. Device. L., 27:681–683, 2006.
- [5] CHEN, YUNG-FU und M. S.. FUHRER: *Electric-Field-Dependent Charge-Carrier Velocity in Semiconducting Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., 95:236803/1–236803/4, 2005.
- [6] LASTELLA, SARAH, GOVIND MALICK, RAYMOND WOO, SHASHI P. KARNA, DAVID A. RIDER, IAN MANNERS, YUNG JOON JUNG, CHANG Y. RYU und PULICKEL M. AJAYAN: *Parallel arrays of individually addressable single-walled carbon nanotube field-effect transistors*. J. Appl. Phys., 99:024302/1–024302/4, 2006.

- [7] OUYANG, MIN, JIN-LIN HUANG und CHARLES M. LIEBER: *Fundamental Electronic Properties and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Acc. Chem. Res., 35:1018–1025, 2002.
- [8] DERYCKE, V., R. MARTEL, J. APPENZELLER und PH. AVOURIS: *Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates*. Nano Lett., 9:453, 2001.
- [9] WIND, S J, J APPENZELLER und PH AVOURIS: *Lateral scaling in carbon-nanotube field-effect transistors*. Phys. Rev. Lett., 91:058301., 2003.
- [10] YANG, M. H., K. B. TEO, W. I. MILNE und D. G. HASKO: *Carbon nanotube Schottky diode and directionally dependent field-effect transistor using asymmetrical contacts*. Appl. Phys. Lett., 87:253116/1–253116/3, 2005.
- [11] MULLER, J. G., J. M. LUPTON, J. FELDMANN, U. LEMMER, M. C. SCHARBER, N. S. SARICIFTCI, C. J. BRABEC und U. SCHERF: *Ultrafast dynamics of charge carrier photogeneration and geminate recombination in conjugated polymer: fullerene solar cells*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 72:195208/1–195208/10, 2005.
- [12] EISEBITT, S., A. KARL, W. EBERHARDT, J. E. FISCHER, C. SATHE, A. AGUI und J. NORDGREN: *Electronic structure of single-wall carbon nanotubes studied by resonant inelastic x-ray scattering*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 67:89–93, 1998.
- [13] RINZLER, A. G., J. LIU, H. DAI, P. NIKOLAEV, C. B. HUFFMAN, F. J. RODRIGUEZ-MACIAS, P. J. BOUL, A. H. LU, D. HEYMAN, D. T. COLBERT, R. S. LEE, J. E. FISCHER, A. M. RAO, P. C. EKLUND und R. E. SMALLEY: *Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes. Process, product, and characterization*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 67:29–37, 1998.

- [14] BRADLEY, DANIEL J., ARTHUR J. F. DURRANT, F. O'NEILL und BILL. SUTHERLAND: *Picosecond pulses from mode-locked dye lasers*. Phys. Lett. A, 30:535–6, 1969.
- [15] SPENCE, D. E., P. N. KEAN und W.. SIBBETT: *60-Femtosecond pulse generation from a self-mode-locked titanium-doped sapphire laser*. Opt. Lett., 16:42–4, 1991.
- [16] XU, L., G. TEMPEA, A. POPPE, M. LENZNER, C. SPIELMANN, F. KRAUSZ, A. STINGL und K. FERENCZ: *High-power sub-10-fs Ti:sapphire oscillators*. Appl. Phys. B: Lasers Opt., 65:151–159, 1997.
- [17] SPIELMANN, CHRISTIAN, SASA SARTANIA, FERENC KRAUSZ, KARPAT FERENCZ, MAURO NISOLI, SANDRO DE SILVESTRI und ORAZIO. SVELTO: *Ti:sapphire laser produces intense sub-5-fs pulses*. Laser Focus World, 33:127–130, 134–135, 1997.
- [18] H.A.HAUS, J.G.FUJIMOTO und E.P.IPPEN: *Analytic Theory of Additive Pulse and Kerr Lens Mode Locking*. IEEE J. Quantum Electron., 28(10):2086, 1992.
- [19] H.A.HAUS, E.P.IPPEN und K. TAMURA: *Additive-Pulse Modelocking in Fiber Lasers*. IEEE J. Quantum Electron., 30(1):200, 1994.
- [20] RIEDLE, E., M. BEUTTER, S. LOCHBRUNNER, J. PIEL, S. SCHENKL, S. SPORLEIN und W. ZINTH: *Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR*. Appl. Phys. B: Lasers Opt., 71:457–465, 2000.
- [21] EHRLER, OLIVIER T., JI PING YANG, CHRISTOF HATTIG, ANDREAS-N. UNTERREINER, HORST HIPPLER und MANFRED M. KAPPES: *Femtosecond pump/probe photoelectron spectroscopy of isolated C₆₀ negative ions*. J. Chem. Phys., 125:074312/1–074312/5, 2006.
- [22] GREEN, WILLIAM H. JR., SERGIU M. GORUN, GEORGE FITZGERALD, PATRICK W. FOWLER, ARNOUT CEULEMANS und BRUNO C.

- TITECA: *Electronic Structures and Geometries of C₆₀ Anions via Density Functional Calculations*. J. Phys. Chem., 100:14892–14898, 1996.
- [23] LIU, BO, PREBEN HVELPLUND, STEEN BRONSTED NIELSEN und SHIGEO. TOMITA: *Formation of C₆₀²⁻ dianions in collisions between C₆₀⁻ and Na atoms*. Phys. Rev. Lett., 92:168301/1–168301/4, 2004.
- [24] SASSARA, A., G. ZERZA, M. CHERGUI, V. CIULIN, J.-D. GANIERE und B. DEVEAUD: *Picosecond studies of the intramolecular relaxation processes in isolated C₆₀ and C₇₀ molecules*. J. Chem. Phys., 111:689–697, 1999.
- [25] STEPANOV, A. G., M. T. PORTELLA-OBERLI, A. SASSARA und M. CHERGUI: *Ultrafast intramolecular relaxation of C₆₀*. Chem. Phys. Lett., 358:516–522, 2002.
- [26] LEMBO, ANGELO, PIETRO TAGLIATESTA und DIRK M. GULDI: *Synthesis and Photophysical Investigation of New Porphyrin Derivatives with b-Pyrrole Ethynyl Linkage and Corresponding Dyad with [60]Fullerene*. J. Phys. Chem. A, 110:11424–11434, 2006.
- [27] EBBESEN, T. W., H. HIURA, J. FUJITA, Y. OCHIAI, S. MATSUI und K. TANIGAKI: *Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes*. Chem. Phys. Lett., 209:83–90, 1993.
- [28] BACHILO, SERGEI M, MICHAEL S STRANO, CARTER KITTRELL, ROBERT H HAUGE, RICHARD E SMALLEY und R. BRUCE WEISMAN: *Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes*. Science, 298(5602):2361–2366, Dec 2002.
- [29] DIELS, JEAN-CLAUDE und WOLFGANG RUDOLPH: *Ultrashort laser pulse phenomena*. Academic Press, 2. ed. Auflage, 2006.
- [30] D.STRICKLAND und G.MOUROU: *Compression of amplified chirped optical pulses*. Optical Communications, 55:447, 1985.
- [31] MENZEL, RALF: *Photonics linear and nonlinear interactions of laser light and matter*. Springer, Berlin [u.a.], 2001.

- [32] FISCHER, ROBERT E.: *Current developments in optical design and optical engineering VIII 19 - 21 July 1999, Denver, Colorado*. SPIE, Bellingham, Wash., 1999.
- [33] T.WILHELM, J.PIEL und E.RIEDLE: *20-50fs pulses tunable across the near infrared from blue-pumped noncollinear parametric amplifier*. Opt. Lett., 25:180, 2000.
- [34] CERULLO, GIULIO und SANDRO. DE SILVESTRI: *Ultrafast optical parametric amplifiers*. Rev. Sci. Instrum., 74:1–18, 2003.
- [35] CERULLO, GIULIO, MAURO NISOLI und SANDRO. DE SILVESTRI: *Generation of 11 fs pulses tunable across the visible by optical parametric amplification*. Appl. Phys. Lett., 71:3616–3618, 1997.
- [36] FERRER, MARIA L. und FRANCISCO. DEL MONTE: *Study of the Adsorption Process of Sulforhodamine B on the Internal Surface of Porous Sol-Gel Silica Glasses through Fluorescence Means*. Langmuir, 19:650–653, 2003.
- [37] FLEMING, G. R.: *Chemical Application of Ultrafast Spectroscopy*. Oxford University Press, 1986.
- [38] KAWSKI, ALFONS.: *Fluorescence anisotropy: theory and applications of rotational depolarization*. Crit. Rev. Anal. Chem., 23:459–529, 1993.
- [39] WYNNE, KLAAS und R. M.. HOCHSTRASSER: *Coherence effects in the anisotropy of optical experiments*. Chem. Phys., 171:179–88, 1993.
- [40] NATIONAL, INSTRUMENTS: *Labview Version 6.1*.
- [41] MICROCAL: *Origin Version 6.0*.
- [42] SCHWARZER, D., P. KUTNE, C. SCHROEDER und J. TROE: *Intramolecular vibrational energy redistribution in bridged azulene-anthracene compounds: Ballistic energy transport through molecular chains*. Journal of Chemical Physics, 121:1754–1764, 2004.

- [43] PRESS, WILLIAM H.: *Numerical recipes in C++*. Cambridge Univ. Press, 2. ed., C++ ed., repr. with corr. Auflage, 2003.
- [44] W.KRAETSCHMER, L.D.LAMB, K.FOSTIROPOULOS und D.R.HUFFMAN: *Solid C₆₀: a new form of carbon*. Nature, 347:354, 1990.
- [45] HASER, MARCO, JAN ALMLOF und GUSTAVO E. SCUSERIA: *The equilibrium geometry of the carbon sixty-atom molecule as predicted by second-order (MP2) perturbation theory*. Chem. Phys. Lett., 181:497–500, 1991.
- [46] EHRLER, OLIVER T.: *Strukturen von C₇₀ und C₈₄ aus DFT-Rechnungen*.
- [47] R.A.CHEVILLE und N. HALAS: *Time-resolved carrier relaxation in solid fullerene (C₆₀) thin films*. Physical Review B, 17(19):1343, 1992.
- [48] FARZTDINOV, V. M., Y. E. LOZOVIK, Y. A. MATVEETS, A. G. STEPANOV und V. S. LETOKHOV: *Femtosecond Dynamics of Photoinduced Darkening in C₆₀ Films*. J. Phys. Chem., 98:3290–4, 1994.
- [49] S.L.DEXHEIMER, W.A.VAREKA, D.MITTLEMAN, A.ZETTL und C.V.SHANK: *Nonexponential relaxation in solid C₆₀ via time-dependent singlet exciton annihilation*. Chem. Phys. Lett., 253(5,6):552, 1995.
- [50] HOLCZER, KAROLY, OLIVIER KLEIN, SHIOU MEI HUANG, RICHARD B. KANER, KE JIAN FU, ROBERT L. WHETTEN und FRANCOIS. DIEDERICH: *Alkali-fulleride superconductors: synthesis, composition, and diamagnetic shielding*. Science (Washington, DC, U. S.), 252:1154–7, 1991.
- [51] BALCH, ALAN L. und MARILYN M. OLMSTEAD: *Reactions of Transition Metal Complexes with Fullerenes (C₆₀, C₇₀, etc.) and Related Materials*. Chem. Rev. (Washington, D. C.), 98:2123–2165, 1998.

- [52] FUCHIGAMI, TOSHIO, MINORU KASUGA und AKINORI. KONNO: *Electro-organic chemistry of fullerenes. Part 1. Indirect cathodic reduction of vic-dihalides and perfluoroalkyl halides using C₆₀ as mediator. Cyclic voltammetric study and preparative-scale electrolysis.* J. Electroanal. Chem., 411:115–119, 1996.
- [53] GREANEY, MARK A. und SERGIU M.. GORUN: *Production, spectroscopy and electronic structure of soluble fullerene ions.* J. Phys. Chem., 95:7142–4, 1991.
- [54] DUBOIS, DOMINIQUE, KARL M. KADISH, SCOTT FLANAGAN, R. E. HAUFLER, L. P. F. CHIBANTE und LON J. WILSON: *Spectroelectrochemical study of the C₆₀ and C₇₀ fullerenes and their mono-, di-, tri- and tetraanions.* J. Am. Chem. Soc., 113:4364–6, 1991.
- [55] DUBOIS, DOMINIQUE, M. THOMAS JONES und KARL M. KADISH: *Electroreduction of buckminsterfullerene, C₆₀, in aprotic solvents: electron spin resonance characterization of singly, doubly, and triply reduced C₆₀ in frozen solutions.* J. Am. Chem. Soc., 114:6446–51, 1992.
- [56] HEATH, GRAHAM A., JOHN E. MCGRADY und RAYMOND L. MARTIN: *Characterization of the UV, visible and near-IR spectra of the fulleride anions C₆₀¹⁻, C₆₀²⁻ and C₆₀³⁻, and theoretical analysis of the spectra of C₆₀¹⁺, C₆₀, C₆₀¹⁻, C₆₀²⁻ and C₆₀³⁻ by self consistent field-Xa-scattered-wave (SCF-Xa-SW) calculations.* J. Chem. Soc. Chem. Comm., Seiten 1272–4, 1992.
- [57] LAWSON, DEL R., DANIEL L. FELDHEIM, COLBY A. FOSS, PETER K. DORHOUT, C. MICHAEL ELLIOTT, CHARLES R. MARTIN und BRUCE. PARKINSON: *Near-IR absorption spectra for the buckminsterfullerene anions: an experimental and theoretical study.* J. Electrochem. Soc., 139:L68–L71, 1992.
- [58] KATO, TATSUHISA, TAKESHI KODAMA, TADAMASA SHIDA, TAKASHI NAKAGAWA, YOKO MATSUI, SHINZO SUZUKI, HARUO SHIROMARU,

- KOTARO YAMAUCHI und YOHJI. ACHIBA: *Electronic absorption spectra of the radical anions and cations of fullerenes: the carbon sixty-atom and seventy-atom molecules*. Chem. Phys. Lett., 180:446–50, 1991.
- [59] BOULAS, PIERRE, WLODZIMIERZ KUTNER, M. THOMAS JONES und KARL M. KADISH: *Bucky(basket)ball: Stabilization of Electrogenerated C₆₀ Radical Monoanion in Water by Means of Cyclodextrin Inclusion Chemistry*. J. Phys. Chem., 98:1282–7, 1994.
- [60] REED, CHRISTOPHER A. und ROBERT D. BOLSKAR: *Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations*. Chem. Rev. (Washington, D. C.), 100:1075–1119, 2000.
- [61] ALLEMAND, P. M., G. SRDANOV, A. KOCH, K. KHEMANI, F. WUDL, Y. RUBIN, F. DIEDERICH, M. M. ALVAREZ, S. J. ANZ und R. L. WHETTEN: *The unusual electron spin resonance of fullerene C₆₀ anion radical*. J. Am. Chem. Soc., 113:2780–1, 1991.
- [62] HADDON, R. C., A. F. HEBARD, M. J. ROSSEINSKY, D. W. MURPHY, S. J. DUCLOS, K. B. LYONS, B. MILLER, J. M. ROSAMILIA, R. M. FLEMING und ET AL.: *Conducting films of C₆₀ and C₇₀ by alkali-metal doping*. Nature (London, U. K.), 350:320–2, 1991.
- [63] KUKOLICH, STEPHEN G. und DONALD R. HUFFMAN: *EPR spectra of buckminsterfullerene anion and cation radicals*. Chem. Phys. Lett., 182:263–5, 1991.
- [64] SCHELL-SOROKIN, A. J., F. MEHRAN, G. R. EATON, S. S. EATON, A. VIEHBECK, T. R. O'TOOLE und C. A. BROWN: *Electron spin relaxation times of fullerene ion (C₆₀⁻) in solution*. Chem. Phys. Lett., 195:225–32, 1992.
- [65] BAUMGARTEN, MARTIN, ANDREAS GUEGEL und LILETA. GHERGHEL: *EPR and optical absorption spectra of reduced buckminsterfullerene*. Adv. Mater. (Weinheim, Ger.), 5:458–61, 1993.

- [66] BAUMGARTEN, MARTIN und L. GHERGHEL: *Electronic properties of charged fullerenes characterized by EPR and Vis-NIR spectroscopy*. Applied Magnetic Resonance, 11:171–182, 1996.
- [67] FULLAGAR, WILFRED K., IAN R. GENTLE, GRAHAM A. HEATH und JOHN W. WHITE: *Reversible alkali-metal reduction of C_{60} in liquid ammonia; first observation of near-infrared spectrum of C_{60}^{5-}* . J. Chem. Soc. Chem. Comm., Seiten 525–7, 1993.
- [68] BUFFINGER, D. R., R. P. ZIEBARTH, V. A. STENGER, C. RECCHIA und C. H. PENNINGTON: *Rapid and efficient synthesis of alkali metal- C_{60} compounds in liquid ammonia*. J. Am. Chem. Soc., 115:9267–70, 1993.
- [69] BAUSCH, JOSEPH W., G. K. SURYA PRAKASH, GEORGE A. OLAH, DORIS S. TSE, DONALD C. LORENTS, YOUNG K. BAE und RIPUDAMAN. MALHOTRA: *Considered novel aromatic systems. 11. Diamagnetic polyanions of the C_{60} and C_{70} fullerenes: preparation, ^{13}C and 7Li NMR spectroscopic observation, and alkylation with methyl iodide to polymethylated fullerenes*. J. Am. Chem. Soc., 113:3205–6, 1991.
- [70] SKIEBE, ANDREAS, ANDREAS HIRSCH, HOLGER KLOS und BERND. GOTSCHY: *[DBU] C_{60} . Spin pairing in a fullerene salt*. Chem. Phys. Lett., 220:138–40, 1994.
- [71] HIRSCH, ANDREAS, QIAOYING LI und FRED. WUDL: *Hydrogen migration on the surface of the fullerene $C_{60}H_6(N(CH_2CH_2)_2O)_6$* . Angew. Chem., 103:1339–41 (See also Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1991, (30)10, 1309–10), 1991.
- [72] WUDL, F., A. HIRSCH, K. C. KHEMANI, T. SUZUKI, P. M. ALLEMAND, A. KOCH, H. ECKERT, G. SRDANOV und H. M. WEBB: *Survey of chemical reactivity of C_{60} , electrophile and dieno-polarophile par excellence*. ACS Symp. Ser., 481:161–75, 1992.

- [73] KLOS, H., I. RYSTAU, W. SCHUETZ, B. GOTSCHY, A. SKIEBE und A.. HIRSCH: *Doping of C₆₀ with tertiary amines: TDAE, DBU, DBN. A comparative study.* Chem. Phys. Lett., 224:333–7, 1994.
- [74] SUBRAMANIAN, RAMAKRISHNAN, PIERRE BOULAS, M. N. VIJAYASHREE, FRANCIS D'SOUZA, M. THOMAS JONES und KARL M. KADISH: *A facile and selective method for the solution-phase generation of C₆₀⁻ and C₆₀²⁻.* J. Chem. Soc. Chem. Comm., Seiten 1847–8, 1994.
- [75] SUBRAMANIAN, RAMAKRISHNAN, KARL M. KADISH, MADAKASIRA N. VIJAYASHREE, XIANG GAO, M. THOMAS JONES, MITCHELL D. MILLER, KURT L. KRAUSE, TOMOYOSHI SUENOBU und SHUNICHI. FUKUZUMI: *Chemical Generation of C₆₀²⁻ and Electron Transfer Mechanism for the Reactions with Alkyl Bromides.* J. Phys. Chem., 100:16327–16335, 1996.
- [76] FUKUZUMI, SHUNICHI, IKUO NAKANISHI, JUNICHI MARUTA, TOMOYOSHI SUENOBU, RYUICHI ARAKAWA und KARL M. KADISH: *Formation of C₆₀ radical anion in the reaction of C₆₀ with alkoxide anions.* Proc. - Electrochem. Soc., 97-42:20–32, 1997.
- [77] MORIYAMA, HIROSHI, HAYAO KOBAYASHI, AKIKO KOBAYASHI und TOKUKO. WATANABE: *ESR spectra on single crystals of alkali metal fulleride complexes by means of wet-chemical synthesis.* Chem. Phys. Lett., 238:116–21, 1995.
- [78] MORIYAMA, HIROSHI, MOTONOBU ABE, HIDEYUKI MOTOKI, TOKUKO WATANABE, SHIGENOBU HAYASHI und HAYAO. KOBAYASHI: *Synthesis and physical properties of new metallic compound Li_xC₆₀(THF)_y.* Synth. Met., 94:167–171, 1998.
- [79] CONNELLY, NEIL G. und WILLIAM E.. GEIGER: *Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry.* Chem. Rev. (Washington, D. C.), 96:877–910, 1996.

- [80] J. STINCHCOMBE, A. PENICAUD, P. BHYRAPPA, P. D. W. BOYD und C. A. REED: *Buckminsterfulleride(1-) Salts: Synthesis, EPR, and the Jahn-Teller Distortion of C_{60}^-* . J. Am. Chem. Soc., 115:5212, 1993.
- [81] STINCHCOMBE, JOHN, ALAIN PENICAUD, P. BHYRAPPA, PETER D. W. BOYD und CHRISTOPHER A. REED: *Buckminsterfulleride(1-) salts: synthesis, EPR, and the Jahn-Teller distortion of C_{60}^-* . [Erratum to document cited in CA119:116920]. J. Am. Chem. Soc., 116:6484, 1994.
- [82] BOYD, P. D. W., P. BHYRAPPA, P. PAUL, J. STINCHCOMBE, R. D. BOLSKAR, Y. SUN und C. A. REED: *The C_{60}^{2-} Fulleride Ion*. J. Am. Chem. Soc., 117:2907, 1995.
- [83] BOCHVAR, D. A. und E. G. GAL'PERN: *Carbododecahedron, s-icosahedron, and carbo-s-icosahedron hypothetical systems*. Doklady Akademii Nauk SSSR, 209:610–12 [Chem], 1973.
- [84] MARSHALL, C., B. B. LAIRD und A. D. J. HAYMET: *Freezing of the Lennard-Jones liquid*. Chem. Phys. Lett., 122:320–3, 1985.
- [85] HADDON, R. C., L. E. BRUS und KRISHNAN. RAGHAVACHARI: *Electronic structure and bonding in icosahedral carbon cluster (C_{60})*. Chem. Phys. Lett., 125:459–64, 1986.
- [86] DISCH, RAYMOND L. und JEROME M. SCHULMAN: *On symmetrical clusters of carbon atoms: C_{60}* . Chem. Phys. Lett., 125:465–6, 1986.
- [87] YANG, S. H., C. L. PETTIETTE, J. CONCEICAO, O. CHESHNOVSKY und R. E. SMALLEY: *UPS of Buckminsterfullerene and other large clusters of carbon*. Chem. Phys. Lett., 139:233–8, 1987.
- [88] WANG, LAI SHENG, J. CONCEICAO, CHANGMING JIN und R. E. SMALLEY: *Threshold photodetachment of cold carbon sixty-atom mononegative ion*. Chem. Phys. Lett., 182:5–11, 1991.

- [89] WANG, XUE-BIN, CHUAN-FAN DING und LAI-SHENG. WANG: *High resolution photoelectron spectroscopy of C_{60}^-* . J. Chem. Phys., 110:8217–8220, 1999.
- [90] HAUFLER, R. E., J. CONCEICAO, L. P. F. CHIBANTE, Y. CHAI, N. E. BYRNE, S. FLANAGAN, M. M. HALEY, S. C. O'BRIEN, C. PAN und ET AL.: *Efficient production of C_{60} (buckminsterfullerene), $C_{60}H_{36}$, and the solvated buckide ion*. J. Phys. Chem., 94:8634–6, 1990.
- [91] XIE, QINGSHAN, EDUARDO PEREZ-CORDERO und LUIS. ECHEGOYEN: *Electrochemical detection of C_{60}^{6-} and C_{70}^{6-} : Enhanced stability of fullerenes in solution*. J. Am. Chem. Soc., 114:3978–80, 1992.
- [92] OHSAWA, YASUHIKO und TETSUO. SAJI: *Electrochemical detection of C_{60}^{6-} at low temperature*. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 10:781–2, 1992.
- [93] TOMITA, S., J. U. ANDERSEN, E. BONDERUP, P. HVELPLUND, B. LIU, S. BRONSTED NIELSEN, U. V. PEDERSEN, J. RANGAMA, K. HANSEN und O. ECHT: *Dynamic Jahn-Teller Effects in Isolated C_{60}^- Studied by Near-Infrared Spectroscopy in a Storage Ring*. Phys. Rev. Lett., 94:053002/1–053002/4, 2005.
- [94] KAWAMOTO, T.: *A theoretical model for ferromagnetism of TDAE- C_{60}* . Solid State Commun., 101:231–235, 1996.
- [95] R.BLINC, P.JEGLI, T.APIH, A.OMERZU und D.ARCON: *Time-scale for Jahn-Teller pseudo-rotations in the organic ferromagnet TDAE- C_{60}* . XVII Int'l. Winterschool/Euroconference on Electronic Properties of Novel Materials, Seite 29, 2003.
- [96] P.JEGLIC, R.BLINC, T.APIH, A.OMERZU und D. ARCON: *Jahn-Teller dynamics of the organic ferromagnet-tetrakis.dimethylamine. ethylene- C_{60}* . Physical Review B, 68:184422, 2003.
- [97] NARYMBETOV, BAKHYT, HAYAO KOBAYASHI, MADOKA TOKUMOTO, ALES OMERZU und DRAGAN. MIHAJLOVIC: *Low temperature*

- structural analysis of a C₆₀TDAE crystal*. Chemical Communications (Cambridge), Seiten 1511–1512, 1999.
- [98] KATO, TATSUHISA, TAKESHI KODAMA und TADAMASA. SHIDA: *Spectroscopic studies of the radical anion of C₆₀. Detection of the fluorescence and reinvestigation of the ESR spectrum*. Chem. Phys. Lett., 205:405–9, 1993.
- [99] SHIDA, T., T. MOMOSE und H.. KONDO: *C₆₀⁻ in nonpolar matrixes prefers a D_{5d} or D_{3d} conformation and a D_{2h} in polar media*. Frontiers Science Series, 16:529–533, 1996.
- [100] R.D.BOLSKAR, S.H.GALLAGHER, R.S. ARMSTRONG, P.A.LAY und C.A.REED: *Analysis of the near-infrared spectra of C₆₀⁻*. Chem. Phys. Lett., 247:57, 1995.
- [101] KATO, TATSUHISA, TAKESHI KODAMA, MUNETAKA OYAMA, SATOSHI OKAZAKI, TADAMASA SHIDA, TAKASHI NAKAGAWA, YOKO MATSUI, SHINZO SUZUKI, HARUO SHIROMARU und ET AL.: *ESR and optical studies of the carbon sixty-atom radical anion*. Chem. Phys. Lett., 186:35–9, 1991.
- [102] KHALED, MAZEN M., RICHARD T. CARLIN, PAUL C. TRULOVE, GARETH R. EATON und SANDRA S.. EATON: *Electrochemical Generation and Electron Paramagnetic Resonance Studies of C₆₀⁻, C₆₀²⁻, and C₆₀³⁻*. J. Am. Chem. Soc., 116:3465–74, 1994.
- [103] BILOW, UTA und MARTIN. JANSEN: *Electrocrystallization of fullerenes*. Z. Anorg. Allg. Chem., 621:982–6, 1995.
- [104] SEMKIN, V. N., N. G. SPITSINA, S. KROL und A. GRAJA: *Spectral manifestation of the vibronic shift and occurrence of the C₆₀⁻ anion in stable single crystals of (Ph₄P)₂C₆₀Y, Y = Cl, Br or I, and (Ph₄As)₂C₆₀Cl*. Chem. Phys. Lett., 256:616–622, 1996.
- [105] TRULOVE, PAUL C., RICHARD T. CARLIN, GARETH R. EATON und SANDRA S. EATON: *Determination of the singlet-triplet energy separation*

- ration for C_{60}^{2-} in DMSO by electron paramagnetic resonance. *J. Am. Chem. Soc.*, 117:6265–72, 1995.
- [106] WINKLER, KRZYSZTOF, DAVID A. COSTA, ALAN L. BALCH und W. RONALD. FAWCETT: *A Study of Fullerene Epoxide Electroreduction and Electropolymerization Processes*. *J. Phys. Chem.*, 99:17431–6, 1995.
- [107] BHYRAPPA, P., P. PAUL, J. STINCHCOMBE, P.D.W. BOYD und C.A. REED: *Synthesis and Electronic Characterization of Discrete Buckminsterfulleride Salts: C_{60}^{2-} and C_{60}^{3-}* . *J. Am. Chem. Soc.*, 115:11004, 1993.
- [108] FULLAGAR, W. K., P. A. REYNOLDS und J. W. WHITE: *Lithium and sodium fullerides prepared in liquid ammonia*. *Solid State Commun.*, 104:23–27, 1997.
- [109] PAUL, PARIMAL, ZUOWEI XIE, ROBERT BAU, PETER D. W. BOYD und CHRISTOPHER A. REED: *Ordered Structure of a Distorted C_{60}^{2-} Fulleride Ion*. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:4145–6, 1994.
- [110] XUE-BIN, WANG, WOO HIN-KOON und WANG LAI-SHENG: *Vibrational cooling in a cold ion trap: vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of cold C_{60}^- anions*. *J. Chem. Phys.*, 123:051106., 2005.
- [111] HAMPE, OLIVER, MARCO NEUMAIER, MARTINE N. BLOM und MANFRED M. KAPPES: *On the generation and stability of isolated doubly negatively charged fullerenes*. *Chem. Phys. Lett.*, 354:303–309, 2002.
- [112] TOMITA, S., J. U. ANDERSEN, H. CEDERQUIST, B. CONCINA, O. ECHT, J. S. FORSTER, K. HANSEN, B. A. HUBER, P. HVELPLUND, J. JENSEN, B. LIU, B. MANIL, L. MAUNOURY, S. BROENDSTED NIELSEN, J. RANGAMA, H. T. SCHMIDT und H. ZETTERGREN: *Lifetimes of C_{60}^{2-} and C_{70}^{2-} dianions in a storage ring*. *J. Chem. Phys.*, 124:024310/1–024310/9, 2006.

- [113] KNOX, ROBERT S. und ROBERT C. GILMORE: *Perrin's model revisited: a simplified approach to time-dependent optical polarization*. J. Lumin., 63:163–75, 1995.
- [114] RAZI NAQVI, K. und R. E. DALE: *Ultrafast decay of anisotropy due to electronic decoherence in systems with twofold or threefold degeneracy*. Chem. Phys. Lett., 357:147–152, 2002.
- [115] KNOX, ROBERT S., DEMET GULEN und KATIE E. LOTTERHOS: *Effect of inhomogeneous broadening on the fluorescence anisotropy of a square-symmetric molecule*. Chem. Phys. Lett., 361:285–290, 2002.
- [116] DUNN, JANETTE L., IAN D. HANDS und COLIN A. BATES: *Pseudorotation in fullerene anions*. J. Mol. Struct., 838:60–65, 2007.
- [117] FUJITSUKA, MAMORU, CHUPING LUO und OSAMU. ITO: *Electron-Transfer Reactions between Fullerenes (C_{60} and C_{70}) and Tetra-kis(dimethylamino)ethylene in the Ground and Excited States*. J. Phys. Chem. B, 103:445–449, 1999.
- [118] FUJIWARA, MOTOYASU, TAKASHI KAMBE und KOKICHI. OSHIMA: *Structural differences in two polymorphs of tetra-kis-(dimethylamino)-ethylene- C_{60} : An X-ray diffraction study*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 71:174424/1–174424/7, 2005.
- [119] SAITO, R., G. DRESSELHAUS und M. S. DRESSELHAUS: *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, 2003.
- [120] IIJIMA, SUMIO.: *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature (London, U. K.), 354:56–8, 1991.
- [121] OBERLIN, A., G. TERRIERE, J. L. BOULMIER und B. DURAND: *Electron microscopy studies of natural and artificial carbonaceous materials*. Pap. - London 4th Int. Conf. Carbon Graphite, .:502, 1976.
- [122] IIJIMA, SUMIO und TOSHINARI. ICHIHASHI: *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature (London, U. K.), 363:603–5, 1993.

- [123] BETHUNE, D. S., C. H. KIANG, M. S. DE VRIES, G. GORMAN, R. SAVOY, J. VAZQUEZ und R. BEYERS: *Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*. Nature (London, U. K.), 363:605–7, 1993.
- [124] EBBESEN, T. W. und P. M.. AJAYAN: *Large-scale synthesis of carbon nanotubes*. Nature (London, U. K.), 358:220–2, 1992.
- [125] GUO, TING, PAVEL NIKOLAEV, ANDREW G. RINZLER, DAVID TOMANEK, DANIEL T. COLBERT und RICHARD E.. SMALLEY: *Self-Assembly of Tubular Fullerenes*. J. Phys. Chem., 99:10694–7, 1995.
- [126] GUO, T., P. NIKOLAEV, A. THESS, D. T. COLBERT und R. E.. SMALLEY: *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization*. Chem. Phys. Lett., 243:49–54, 1995.
- [127] THESS, ANDREAS, ROLAND LEE, PAVEL NIKOLAEV, HONGJIE DAI, PIERRE PETIT, JEROME ROBERT, CHUNHUI XU, YOUNG HEE LEE, SEONG GON KIM und ET AL.: *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*. Science (Washington, D. C.), 273:483–487, 1996.
- [128] HENNRICH, FRANK, RALF WELLMANN, SHARALI MALIK, SERGEI LEBEDKIN und MANFRED M. KAPPES: *Reversible modification of the absorption properties of single-walled carbon nanotube thin films via nitric acid exposure*. Phys. Chem. Chem. Phys., 5:178–183, 2003.
- [129] LEBEDKIN, SERGEI, PETER SCHWEISS, BURKHARD RENKER, SHARALI MALIK, FRANK HENNRICH, MARCO NEUMAIER, CARSTEN STOERMER und MANFRED M. KAPPES: *Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization*. Carbon, 40:417–423, 2002.
- [130] BRONIKOWSKI, MICHAEL J., PETER A. WILLIS, DANIEL T. COLBERT, K. A. SMITH und RICHARD E.. SMALLEY: *Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study*. Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films, 19:1800–1805, 2001.

- [131] HAFNER, JASON H., MICHAEL J. BRONIKOWSKI, BOBAK R. AZ-AMIAN, PAVEL NIKOLAEV, ANDREW G. RINZLER, DANIEL T. COLBERT, KEN A. SMITH und RICHARD E. SMALLEY: *Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles*. Chem. Phys. Lett., 296:195–202, 1998.
- [132] CASSELL, ALAN M., JEFFREY A. RAYMAKERS, JING KONG und HONGJIE. DAI: *Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. B, 103:6484–6492, 1999.
- [133] ENDO, M: *Preparation of carbon black-metal composite powder*. Patent, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 1988.
- [134] TIBBETTS, GARY G., CARLOS A. BERNARDO, DANIEL W. GORKIEWICZ und ROBERT L. ALIG: *Role of sulfur in the production of carbon fibers in the vapor phase*. Carbon, 32:569–76, 1994.
- [135] TIBBETTS, GARY G., GARY L. DOLL, DANIEL W. GORKIEWICZ, JEROME J. MOLESKI, THOMAS A. PERRY, CAMERON J. DASCH und MICHAEL J. BALOGH: *Physical properties of vapor-grown carbon fibers*. Carbon, 31:1039–47, 1993.
- [136] SATISHKUMAR, B. C., A. GOVINDARAJ, RAHUL SEN und C. N. R. RAO: *Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures*. Chem. Phys. Lett., 293:47–52, 1998.
- [137] CHENG, H. M., F. LI, X. SUN, S. D. M. BROWN, M. A. PIMENTA, A. MARUCCI, G. DRESSELHAUS und M. S. DRESSELHAUS: *Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons*. Chem. Phys. Lett., 289:602–610, 1998.
- [138] ODOM, TERI WANG, JIN-LIN HUANG, PHILIP KIM und CHARLES M. LIEBER: *Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. B, 104:2794–2809, 2000.

- [139] WHITE, C. T., D. H. ROBERTSON und J. W. MINTMIRE: *Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 47:5485–8, 1993.
- [140] SLATER, J. C. und G. F.. KOSTER: *Simplified LCAO method for the periodic potential problem*. Physical Review, 94:1498–1524, 1954.
- [141] WHITE, CARTER T und JOHN W MINTMIRE: *Fundamental properties of single-wall carbon nanotubes*. J. Phys. Chem. B, 109(1):52–65, Jan 2005.
- [142] WEISMAN, R. BRUCE und SERGEI M. BACHILO: *Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: An Empirical Kataura Plot*. Nano Lett., 3:1235–1238, 2003.
- [143] WEISMAN, R. B., S. M. BACHILO und D. TSYBOULSKI: *Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 78:1111–1116, 2004.
- [144] YAKOBSON, B. I., C. J. BRABEC und J. BERNHOLC: *Structural mechanics of carbon nanotubes: from continuum elasticity to atomistic fracture*. J. Comput.-Aided Mater., 3:173–182, 1996.
- [145] CHARLIER, J.-C.: *Defects in Carbon Nanotubes*. Acc. Chem. Res., 35:1063–1069, 2002.
- [146] DRESSELHAUS, M.S., G. DRESSELHAUS, R. SAITO und A. JORIO: *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Physics Reports, 409(2):47–99, März 2005.
- [147] HUANG, HOJIN, HISASHI KAJIURA, RYUICHIRO MARUYAMA, KOJI KADONO und KAZUHIRO. NODA: *Relative Optical Absorption of Metallic and Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. B, 110:4686–4690, 2006.

- [148] M.S.DRESSELHAUS, G.DRESSELHAUS, R.SAITO und A.JORIO: *Exciton Photophysics of Carbon Nanotubes*. Annu. Rev. Phys. Chem., 58:719, 2007.
- [149] ASHCROFT, NEIL W. und N. DAVID MERMIN: *Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2001.
- [150] BARROS, EDUARDO B., ADO JORIO, GEORGII G. SAMSONIDZE, RODRIGO B. CAPAZ, ANTONIO G. SOUZA FILHO, JOSUE MENDES FILHO, GENE DRESSELHAUS und MILDRED S. DRESSELHAUS: *Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes*. Physics Reports, 431:261–302, 2006.
- [151] PEREBEINOS, V, J. TERSOFF und P. AVOURIS: *Exciton-phonon effects in carbon nanotube optical absorption*. Phys. Rev. Lett., 94(2):27402, 2007.
- [152] PEDERSEN, THOMAS G., KJELD PEDERSEN, HORIA D. CORNEAN und PIERRE. DUCLOS: *Stability and signatures of biexcitons in carbon nanotubes*. Nano Lett., 5:291–294, 2005.
- [153] PEREBEINOS, V., J. TERSOFF und P. AVOURIS: *Scaling of Excitons in Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., 92(25):257402, 2004.
- [154] SHREVE, ANDREW P., ERIK H. HAROZ, SERGEI M. BACHILO, R. BRUCE WEISMAN, SERGEI TRETIAK, SVETLANA KILINA und STEPHEN K. DOORN: *Determination of Exciton-Phonon Coupling Elements in Single-Walled Carbon Nanotubes by Raman Overtone Analysis*. Phys. Rev. Lett., 98:037405/1–037405/4, 2007.
- [155] LAWLER, H. M., J. W. MINTMIRE und C. T.. WHITE: *Helical strain in carbon nanotubes: Speed of sound and Poisson ratio from first principles*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 74:125415/1–125415/5, 2006.

- [156] MAHAN, G. D.: *Oscillations of a thin hollow cylinder: Carbon nanotubes*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 65:235402/1–235402/7, 2002.
- [157] HENNRICH, FRANK, RALPH KRUPKE, KATHARINA ARNOLD, JAN A. ROJAS STUETZ, SERGEI LEBEDKIN, THOMAS KOCH, THOMAS SCHIMMEL und MANFRED M. KAPPES: *The Mechanism of Cavitation-Induced Scission of Single-Walled Carbon Nanotubes*. J. Phys. Chem. B, 111:1932–1937, 2007.
- [158] HENNRICH, FRANK und MANFRED KAPPES: *Probenherstellung und Charakterisierung von Suspensionen längenselektierter Röhren*. Forschungszentrum Karlsruhe INT / Universität Karlsruhe, 2007.
- [159] YANG, J.-P., M. M. KAPPES, H. HIPPLER und A.-N. UNTERREINER: *Femtosecond transient absorption spectroscopy of single-walled carbon nanotubes in aqueous surfactant suspensions: determination of the lifetime of the lowest excited state*. Phys. Chem. Chem. Phys., 7:512–517, 2005.
- [160] YANG, J.-P., M. M. KAPPES, H. HIPPLER und A.-N. UNTERREINER: *Femtosecond transient absorption spectroscopy of single-walled carbon nanotubes and their ultrafast optical switching behavior*. Solid State Phenom., 121-123:905–908, 2007.
- [161] KATAURA, H., Y. KUMAZAWA, Y. MANIWA, I. UMEZU, S. SUZUKI, Y. OHTSUKA und Y. ACHIBA: *Optical properties of single-wall carbon nanotubes*. Synth. Met., 103:2555–2558, 1999.
- [162] O’CONNELL, MICHAEL J, SERGEI M BACHILO, CHAD B HUFFMAN, VALERIE C MOORE, MICHAEL S STRANO, ERIK H HAROZ, KRISTY L RIALON, PETER J BOUL, WILLIAM H NOON, CARTER KITRELL, JIANPENG MA, ROBERT H HAUGE, R. BRUCE WEISMAN und RICHARD E SMALLEY: *Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes*. Science, 297(5581):593–596, Jul 2002.

- [163] ROCHE, STEPHAN, JIE JIANG, LUIS E. F. FOA TORRES und RII-CHIRO. SAITO: *Charge transport in carbon nanotubes: quantum effects of electron-phonon coupling*. J. Phys.: Condens. Matter, 19:183203/1–183203/21, 2007.
- [164] BANTIGNIES, J.-L., J.-L. SAUVAJOL, A. RAHMANI und E. FLAHAUT: *Infrared-active phonons in carbon nanotubes*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 74:195425/1–195425/5, 2006.
- [165] PEREBEINOS, V, J TERSOFF und P AVOURIS: *Electron-Phonon Interaction and Transport in Semiconducting Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., 94:86802, 2005.
- [166] VALKUNAS, LEONAS, YING-ZHONG MA und GRAHAM R. FLEMING: *Exciton-exciton annihilation in single-walled carbon nanotubes*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 73:115432/1–115432/12, 2006.
- [167] CHAMON, CLAUDIO.: *Solitons in carbon nanotubes*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 62:2806–2812, 2000.
- [168] HARTMANN, BETTI und WOJTEK J. ZAKRZEWSKI: *Electrons on hexagonal lattices and applications to nanotubes*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 68:184302/1–184302/9, 2003.
- [169] LEVITOV, L. S. und A. M. TSVELIK: *Narrow-Gap Luttinger Liquid in Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett., 90:016401/1–016401/4, 2003.
- [170] ASTAKHOVA, T. YU., O. D. GURIN, M. MENON und G. A. VINOGRADOV: *Longitudinal solitons in carbon nanotubes*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 64:035418/1–035418/8, 2001.
- [171] KIOWSKI, OLIVER, SERGEI LEBEDKIN, FRANK HENNRICH, SHARALI MALIK, HARALD ROSNER, KATHARINA ARNOLD, CHRISTOPH SURGERS und MANFRED M. KAPPES: *Photoluminescence microscopy of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition: Influence of external dielectric screening on optical transition energies*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 75:075421/1–075421/7, 2007.

- [172] BRATEK, L., L. BRIZHIK, A. EREMKO, B. PIETTE, M. WATSON und W. ZAKRZEWSKI: *Self-trapped electron states in nanotubes*. Physica D: Nonlinear Phenomena (Amsterdam, Netherlands), 228:130–139, 2007.
- [173] RUBTSOV, I. V., R. M. RUSSO, T. ALBERS, P. DERIA, D. E. LUZZI und M. J. THERIEN: *Visible and near-infrared excited-state dynamics of single-walled carbon nanotubes*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 79:1747–1751, 2004.
- [174] PIRYATINSKI, A., S. TRETIAK, P. W. FENIMORE, A. SAXENA, R. L. MARTIN und A. R. BISHOP: *Three-pulse photon-echo spectroscopy as a probe of the photoexcited electronic state manifold in coupled electron-phonon systems*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 70:161404/1–161404/4, 2004.

Publikationsliste

Veröffentlichungen

- New reagents to introduce weakly coordinating anions of type $\text{Al}(\text{ORF})_4^-$: synthesis, structure and characterization of Cs and trityl salts. Krossing, Ingo; Brands, Helge; Feuerhake, Robert; Koenig, Sven. *J. Fluorine Chem.* (2001), 112(1), 83-90
- Ultrafast dynamics of excess electrons in molten salts: part II. Femtosecond investigations of Na-NaBr and Na-NaI melts. Brands, H.; Chandrasekhar, N.; Hippler, H.; Unterreiner, A.-N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2005), 7(23), 3963-3969
- Ultrafast Dynamics of Room Temperature Ionic Liquids after Ultraviolet Femtosecond Excitation. Brands, H.; Chandrasekhar, N.; Unterreiner, A.-N. *J. Phys. Chem. B* (2007), 111(18), 4830-4836
- Near-infrared excitation of the Q-band in free base and zinc tetratolylporphyrins. Schalk O.; Brands H.; Balaban T. S.; Unterreiner A.-N.; J. *Phys. Chem. B* (submitted)

Konferenzbeiträge

- Localized electrons in polar liquids and molten alkali metal-alkali halides: A femtosecond study. Unterreiner, Andreas N.; Brands, Helge; Dogel, Stanislav; Freyland, Werner; Hippler, Horst; Lindner, Joerg; Nattland, Detlef; Nese, Chandrasekhar; Voehringer, Peter. Abstracts of Papers, 226th ACS National Meeting, New York, NY, United States, September 7-11, 2003
- Femtosekunden-Spektroskopie des einfach negativ geladenen C_{60} -Anions in Lösung. Brands Helge; Wang Jiwei; Hippler Horst; Kappes Manfred und Unterreiner Andreas N.; Bunsentagung (2006)
- Untersuchungen zur Lebensdauer des ersten elektronisch angeregten Zustands in Abhängigkeit der Röhrenlänge. Unterreiner Andreas N.;

Brands Helge; Hennrich Frank; Hippler Horst und Manfred Kappes;
Bunsentagung Graz (2007)

- Ultrakurzzeitdynamik negativ geladener Fullerenanionen in Lösung.
Brands Helge; Unterreiner Andreas N.; Hippler Horst und Manfred
Kappes; Bunsentagung Graz (2007)

Lebenslauf

Name: Helge Brands

Geburtstag: 09.01.1975

Geburtsort: Münster

Ausbildungsgang

1981-1985 Grundschule am Oemberg Mülheim a. d. Ruhr

1985-1990 Städtische Realschule Broich Mülheim a. d. Ruhr

1990-1996 Karl-Zieglerschule Gymnasium Mülheim a. d. Ruhr

1996-1997 Zivildienst im Ev. Krankenhaus Mülheim a. d. Ruhr

1997-2000 Grundstudium Fachrichtung Chemie
an der Universität Karlsruhe(TH) (Vordiplom)

2000-2003 Hauptstudium Fachrichtung Chemie
an der Universität Karlsruhe(TH) (Diplom)

seit Okt. 2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Institut für Physikalische Chemie
im Arbeitskreis Prof. Dr. H. Hippler

Danksagung

Hiermit möchte ich Herrn Prof. Dr. Horst Hippler und Herrn Priv.-Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner für die interessante und vielseitige Aufgabenstellung sowie ihre Ruhe und Geduld bei unseren vielen Diskussionen danken.

Herrn Dr. Chandrasekhar Nese und Dr. Oliver Schalk gilt mein besonderer Dank für ihre unerschütterliche Geduld sowie die freundschaftliche und humorvolle Atmosphäre.

Herrn Dr. Frank Hennrich danke ich für das Herstellen der Proben für die Untersuchungen der Kohlenstoffnanoröhren.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises:

T. Bentz, A. Busch, M. Delbe, S. Dürrstein, N. Gonzales-Garcia, P. Hibomvischi, C. Kappler, D. Kelly, M. Klinger, T. Kraft, N. Krasteva, A. Müller, M. Olzmann, D. Rohmert-Hugh, U. Schindewolf, J. Sommerer, F. Stiebel, O. Welz, D. Zink danke ich für die gute Stimmung, Verständnis bei Serverproblemen und leckeren Kuchen.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern der Elektronik-Werkstatt: C. Heck, K. Jacob, K. Stree, G. Zerrath und der feinmechanischen Werkstätten: P. Buchenberger, P. Fischer, G. Rotter, F. Siegel, R. Stucky, D. Waltz, G. Zeh, die immer ein offenes Ohr für meine Probleme hatten und ohne die eine Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Schließlich möchte ich auch meinen Eltern und Ines danken, die mich immer wieder ermuntert haben, weiterzumachen.

ISBN: 978-3-86644-211-5

www.uvka.de