

**Auswirkungen der dotierten Alkalimetalle
auf die Sprungtemperatur von A_3C_{60} Fullerenen**

Von der Fakultät Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie
der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.- Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Florian Andreas Hetfleisch
aus Giessen

Hauptberichter: Priv. Doz. Ralf Srama
Mitberichter: Prof. Dr. Felix Huber, Prof. Dr. Sabine Klinkner
Tag der mündlichen Prüfung: 01.12.2017

Institut für Raumfahrtssysteme
Universität Stuttgart
2018

Inhalt

1.	Kurzfassung	9
2.	Einleitung.....	13
2.1.	Hintergrund	13
2.2.	Problemstellung	14
2.3.	Zielsetzung der Arbeit	15
3.	Kohlenstoff C ₆₀ Moleküle.....	19
3.1.	Die Anfänge	19
3.2.	Praktischer Nachweis	19
3.3.	Weitere Fortschritte	21
3.4.	Durchbruch bei der Herstellung makroskopischer Mengen	22
3.5.	Bezeichnungen	23
4.	Kohlenstoffbasierte Materialien	25
4.1.	Allotrope Form Graphit	25
4.2.	Allotrope Form Diamant.....	26
4.3.	Allotrope Form Fullerene	27
4.4.	C ₆₀	29
4.4.1.	Symmetrieverhalten.....	29
4.4.2.	Elektronische Eigenschaften.....	30
4.4.3.	Kristalleigenschaften von C ₆₀ Festkörpern	31
5.	Supraleitung	33
5.1.	Eigenschaften und Definitionen	34
5.2.	BCS Theorie	36
5.3.	Supraleitende dotierte Fullerene	38
5.3.1.	Alkalimetall dotierte Fullerene.....	39
5.3.2.	Erdalkalimetall dotierte Fullerene.....	39
5.3.3.	Selten Erde Metall dotierte Fullerene	40
5.3.4.	Eignung der Gruppen zur weiteren Untersuchung	41
6.	Eigenschaften der A ₃ C ₆₀ Moleküle.....	43
6.1.	Einfluss des Gitterparameters auf die Sprungtemperatur von A ₃ C ₆₀ Fullerenen.....	44
6.1.1.	Berechnungsmethoden	45
6.1.2.	Experimenteller Nachweis.....	46
6.1.3.	Abweichungen.....	47
7.	Analyse der Gitterparameter - Sprungtemperatur Daten.....	51

7.1.	Einfluss chemischen Druckes.....	53
7.2.	Einfluss physischen Druckes	54
7.2.1.	Einfluss physischen Drucks auf Stoffe mit sc und fcc Strukturen.....	54
7.2.2.	Einfluss physischen Drucks auf Stoffe mit bcc Strukturen	55
7.3.	Gesamtüberblick aller Strukturarten unter physischem Druck.....	56
7.4.	Überblick aller Strukturarten unter chemischem und physischem Druck	57
7.5.	Detailliertes Verhalten unter physischem Druck von Fulleriden	58
7.5.1.	Fulleride mit sc und fcc Struktur	58
7.5.2.	Fulleride mit bcc Struktur	60
7.6.	Fazit zur linearen $a - T_c$ Korrelation	62
8.	Einführung in das Hubbard Modell	63
8.1.	Quantenmechanik	63
8.2.	Das Hubbard Modell.....	65
8.2.1.	Nicht interagierende Systeme, $H_{int} = 0$	67
8.2.2.	Nicht hüpfende Systeme, $H_{Hop} = 0$	69
8.2.3.	Eigenschaften des Hubbard Modells.....	70
8.2.4.	Das Hubbard Modell bei halbgefülltem Band	71
8.3.	Metall – Isolator – Übergänge.....	72
8.4.	Hubbard U	74
9.	Supraleitung von A_3C_{60} Fulleriden im Hubbard Modell.....	77
9.1.	Kritisches U/W Verhältnis für Fulleride	78
9.1.1.	Hubbard U eines freien C_{60} Moleküls	78
9.1.2.	Hubbard U eines C_{60} Festkörpers	79
9.1.3.	Hubbard U supraleitender A_3C_{60} Fulleride	80
9.1.4.	Bandbreite W von Fulleriden.....	80
9.1.5.	Abweichungen vom theoretischen kritischen Verhältnis	81
9.2.	Aktueller Stand zur Modell Beschreibung der Fulleride.....	82
9.3.	Zusammenfassung, weiteres Vorgehen	82
10.	Ionenbindung der Fulleride	85
10.1.	Ionisierungsenergie	85
10.2.	Elektronenaffinität	86
10.3.	Eigenschaften von Ionenbindungen.....	86
10.4.	Ionische Bindung zwischen Alkalimetall und C_{60}	88
10.4.1.	Berechnung des ionischen Bindungsanteils über das Dipolmoment	89
10.4.2.	Berechnung des ionischen Bindungsanteils, Elektronegativität nach Pauling	89

10.4.3.	Genauigkeit, Fehlerabschätzung, weitere Randbedingungen.....	92
10.5.	Theoretische / experimentelle Untersuchungen , kritische Punkte	93
10.6.	Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Untersuchungen	94
11.	Erweitertes Hubbard Modell.....	97
11.1.	Einfluss der Ionisierungsenergie auf das Hubbard U	97
11.2.	Erweiterung des Hubbard Modells.....	98
11.2.1.	Modellerweiterung des intramolekularen Hubbard U.....	99
11.2.2.	Modellerweiterung des intermolekularen Hubbard U.....	102
11.3.	Empirische Überprüfung des vorgestellten Modelles.....	106
11.4.	Prüfung von Hypothese 1, Daten mit ganzzahliger Stöchiometrie	107
11.5.	Prüfung von Hypothese 2, umfassende Datenbasis.....	110
11.6.	Einleitung zum Einfluss physischen Drucks auf das Hubbard Modell	113
11.7.	Prüfung von Hypothese 3, Abhängigkeit von U und W	115
11.7.1.	Druckdaten zu Stoffen mit sc Struktur	116
11.7.2.	Druckdaten zu Stoffen mit fcc Struktur.....	116
11.7.3.	Druckdaten zu Stoffen mit bcc Struktur	117
11.7.4.	Zusammenfassung.....	119
11.8.	Abschätzung des Alkalimetall abhängigen Hubbard U Terms.....	121
12.	Zusammenfassung, Modellverhalten, Ausblick.....	123
13.	Abbildungsverzeichnis.....	127
14.	Literaturverzeichnis.....	131
15.	Nomenklatur / Abkürzungen.....	145
16.	Anhang.....	151
16.1.	Messdaten Kapitel 7	151
16.1.1.	Messdaten physischer Druck sc, fcc und bcc	155
16.2.	Daten Kapitel 11	170

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung einer ganzen Reihe von Personen so nicht möglich gewesen.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Hans-Peter Röser für die Möglichkeit bedanken in so einem spannenden Themenfeld arbeiten zu dürfen. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Priv. Doz. Ralf Srama für seine uneingeschränkte Unterstützung und Mühe.

Daneben gilt Herrn Prof. Dr. Felix Huber und Frau Prof. Dr. Sabine Klinkner für ihre Arbeit als Zweitgutachter, sowie Herrn Prof. Dr. Stefanos Fasoulas für die organisatorische Hilfe mein Dank.

Ich bedanke mich ebenso bei Herrn Olle Gunnarsson für seinen Anregungen, sowie bei unserer ganzen Forschungsgruppe.

Der Friedrich und Elisabeth Boysen-Stiftung danke ich für Ihre finanzielle Unterstützung.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern und Freunden für ihre sehr wertvolle Unterstützung und ihre Motivation bedanken.

Stuttgart, den 01.12.2017

1. Kurzfassung

Buckminster Fullerene bilden vermutlich eine der faszinierendsten Stoffgruppen, die in der Natur entdeckt wurden. Obwohl einige frühe theoretische wissenschaftliche Arbeiten die Möglichkeit der Existenz von solch komplexen Molekülen vorausgesagt haben, dauerte es schließlich bis zum Ende des 20. Jahrhunderts und bedurfte einer ganzen Reihe an wissenschaftlichen Methoden und auch Zufällen bis erstmals Herstellung und Nachweis gelangen. Dies ist insofern beachtenswert, als dass im weiteren Verlauf der Forschung gezeigt werden konnte, dass Fullerene ebenso bei einer Reihe von einfachen natürlichen Verbrennungsprozessen entstehen können und kein exotisches Phänomen sind.

Die besonderen Molekülstrukturen und der hohe Grad an Symmetrien führen zu einer ganzen Reihe von physikalischen Eigenschaften deren Verständnis erst beginnt. Ein Teilbereich hiervon sind elektronische Eigenschaften der Kohlenstoffmoleküle unter dem Einfluss von dotierten bzw. interkalierten Fremdatomen. Einfachere Erklärungsmodelle im Rahmen der Bändertheorie führen hier nur zu ungenauen bzw. widersprüchlichen Aussagen.

Ein weiterer zunächst überraschend gefundener Aspekt ist das Vorkommen von Supraleitung in mit Alkali- oder Erdalkalimetall dotierten C_{60} Fullerenen mit Sprungtemperaturen von 2.5 K bis 38 K. Der Zustand der Supraleitung selber ist, obwohl schon über 100 Jahre bekannt und mit enormem Aufwand erforscht, bisher ein immer noch nicht im Detail verstandener quantenmechanischer Effekt.

In dieser Arbeit am Institut für Raumfahrtssysteme ergab sich die Möglichkeit zur Forschung im Schnittpunkt dieser physikalischen Bereiche an der Erklärung verschiedener Mechanismen von supraleitenden A_3C_{60} Fullerenen.

Alkalimetall dotierte Fullerene zeigen, als s-Wellen Supraleiter, sowohl konventionelles, als auch durch ihre starken Elektron-Elektron Wechselwirkungen unkonventionelles (Hochtemperatursupraleiter ähnliches) Verhalten. Sie sitzen damit in der Schnittstelle zwischen konventionellen und Hochtemperatursupraleitern. Aktuelle Forschungsansätze gehen von stark korrelierten Systemen aus, die im Rahmen des Hubbard Modells anhand eines Metall-Isolator-Überganges beschrieben werden können. Zurzeit werden die Auswirkungen verschiedener dotierter Alkalimetalle auf die Eigenschaften des Gesamtkristalles überwiegend auf einen geometrischen Anteil (über deren Ionengröße) reduziert.

Die wissenschaftliche Arbeit gliedert sich in zwei Bereiche. Im Zuge einer detaillierten Voruntersuchung wurden die geometrischen Einflüsse der dotierten Alkalimetalle auf die Sprungtemperatur der Stoffe untersucht. Die Supraleitung in dieser Stoffgruppe lässt sich auf zwei Arten, durch chemischen sowie durch physischen Druck, beeinflussen. In einer umfassenden Untersuchung im ersten Abschnitt dieser Arbeit werden beide Parameter isoliert und vergleichend betrachtet. Basis dazu ist eine Datensammlung von wissenschaftlich gewonnen und in der Regel Peer Review geprüften experimentellen Daten, angefangen von ersten Messungen in den frühen 1990er Jahren bis hin zu aktuellen aufwendigen druckbasierten Messreihen. Auf diese Weise wurden über 300 Messpunkte gesammelt, aus denen sich nach sorgfältiger Auswertung empirisch interessante Tendenzen ergeben. Es zeigen sich Hochtemperatursupraleiter ähnliche domförmige Kurven, aus

Sprungtemperaturen und Gitterparametern. Des Weiteren zeigt sich, dass die Art der Druckbeaufschlagung, chemischer oder physischer Druck, einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Sprungtemperatur der Stoffe hat.

Im Hauptteil dieser Arbeit, werden elektronische Einflüsse einer Dotierungsvariation auf eine Variation der Sprungtemperatur bzw. des Metall-Isolator-Überganges untersucht. Die Interpretation erfolgt im Rahmen von aktuellen quantenmechanischen Vielteilchen Ansätzen und dem Hubbard Modell, das zurzeit die Standard Methodik zur Klärung von Eigenschaften supraleitender Fulleride ist. Zusätzlich werden chemisch physikalische Grundlagen zu Molekülbindungen im Allgemeinen und zu den vorliegenden starken Ionenbindungen in Fulleriden im Speziellen, sowie die Ergebnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen mit einbezogen. Aus diesen konnten Hypothesen zum Funktionsmechanismus und den Auswirkungen unterschiedlicher Alkalimetalle auf die Sprungtemperatur gebildet und geprüft werden. Als Ergebnis zeigt sich, dass die Sprungtemperatur direkt mit der Ionisierungsenergie der beteiligten Alkalimetalle korreliert ist. Der Haupteinfluss beruht vermutlich auf einer unvollständigen Ionisierung mit dem Vorhandensein restlicher kovalenter Bindungsanteile der beteiligten Elektronen. Dieser Zusammenhang wird sowohl empirisch, experimentell, als auch durch eine erweiterte Modellbildung in dieser Arbeit im Rahmen des Hubbard Modells verdeutlicht. Als Ergebnis steht ein deutlicher, bisher nicht berücksichtigter, elektronischer Einfluss auf das Entstehen der Supraleitung.

Abstract

Buckminsterfullerenes maybe build one of the most fascinating material type groups found in nature. Although some earlier theoretical work predicted the possibility of the existence of such big complex molecules, it finally lasted till the end of the 20th century and took a wide variety of scientific methods and occurrences until a successful production and proof was achieved. This is remarkable, since it could be showed in further research, that fullerenes are already produced in simply combustion processes and not under exotic environments only.

The special molecular structure with its high degree of symmetry leads to a variety of physical effects, whose understanding is just in the beginning. A part of these are the electronic properties of carbon molecules under the influence of doped or intercalated atoms. Simple comprehensive models, like band theory, lead usually to imprecise or misunderstanding conclusions. Another, at first surprising, aspect is the occurrence of superconductivity in alkali- and earth-alkali metal doped C_{60} fullerenes with critical temperatures between 2.5 K to 38 K. Superconductivity itself is, although known for more than 100 years, still a not fully understood quantum mechanical effect.

In this work at the Institute of Space Systems at the University of Stuttgart, the opportunity arose to work in the link between these two physical areas at the development of explanation mechanisms for superconducting A_3C_{60} Fullerides.

Alkali-metal doped fullerenes show as s-wave like superconductors conventional and by their strong electron-electron Interaction unconventional (High temperature superconductor) like behavior. By this they are located in the gap between conventional and High temperature superconductors. Up to

date explanation models base on strongly correlated systems in the framework of the Hubbard model described by Metal-Isolator transitions. Currently the effects of doped alkali-metals on the properties of the whole crystal have been reduced to a geometric part (by ion size).

The scientific part of this work is divided basically in two subsections. In a detailed pre examination, the geometrical influence of the doped alkali-metals on the critical temperature of the materials was studied. Superconductivity in these material groups is influenced by two types of pressure, chemical and physical. The first section of this work isolates the effects of these parameters and compares them to each other. This is based on a collection of data points of scientifically and usually peer reviewed measurements starting from early measurements till late complex pressure induced rows. By this, over 300 data points were collected, which show empirically interesting tendencies. Besides the dome shaped high temperature superconductor like curves, it can be shown, that the type of pressure inducing, chemically or physically, significantly influences the critical temperature of the mixtures.

In the main part of this work, electronic influences of a doping variation to a variation of the critical temperature and the metal-insulator transitions are examined. The interpretation is done in the framework of current utilized quantum mechanical theories and the Hubbard model, which is standard method for explaining properties of superconducting fullerides. Additionally chemical, physical knowledge to molecular bonding in general and to the occurring strong ion bonding specially, as well as the results of the former examinations are taken into account. By these, hypotheses to the functional mechanism and effects of different alkali-metals on the critical temperature are built and proofed. As a result, it shows that the critical temperature is directly correlated to the ionization energy of the alkali-metals. The main influence is presumably by the incomplete ionization with the existence of a left covalent bonding of the participating electrons. This relation is shown empirically, experimental and by an extended model in the frame of the Hubbard model. The results show a significant effect by the electronic properties of the participating atoms on the rise of superconductivity, which has not been reported so far.

2. Einleitung

2.1. Hintergrund

Die besonderen Charakteristiken des Kohlenstoffes, denen mit der organischen Chemie ein eigenes Tätigkeitsgebiet eingeräumt wurde, führen zu einer großen Anzahl von außergewöhnlichen Materialien etwa Diamant, Graphit und vielen weiteren. Dazu kommt die Eigenschaft, nicht nur mit sich selbst, sondern auch mit einer Vielzahl von anderen Elementen unterschiedlichste Verbindungen eingehen zu können. Die dabei entstehende Molekülvielfalt reicht von einfachen Strukturen bis zu komplexen Gebilden, zu denen sich C_{60} Moleküle kategorisieren lassen. Wie häufig in der Wissenschaft, wurden diese zufällig bei der konzentrierten Suche nach eigentlich etwas anderem, im Jahr 1985, entdeckt.

In dieser Arbeit soll eine verhältnismäßig kleine, aber dafür umso interessantere Gruppe von Kohlenstoff Verbindungen, die Alkalimetall dotierten A_3C_{60} Moleküle, untersucht werden. Diese sind unter gewissen Voraussetzungen, in einem relativ weiten Temperaturbereich von 2,5 K bis etwa 38 K supraleitend. Es existiert eine Abhängigkeit der Sprungtemperatur zum Gitterparameter des Kristalls, der sowohl durch verschiedene Arten der Alkalimetall Dotierung auf chemische, als auch durch hydrostatischen Druck auf physische Weise beeinflusst werden kann.

Bereits kurz nach der Entdeckung der ersten supraleitenden Mischungen in dieser Stoffgruppe Anfang der 1990 er Jahre, wurden erste Erklärungsansätze im konventionellen Rahmen der BCS Theorie beschrieben. In dieser werden, durch sich ändernde Gitterparameter, die Zustandsdichten und damit die supraleitenden Eigenschaften verändert. Verschiedene Eigenschaften deuten dabei auf eine Elektron - Phonon Wechselwirkung als Kopplungsmechanismus hin. Weitere Stoffmischungen, die in den folgenden Jahren hergestellt wurde, zeigten aber bereits erste Anzeichen von Abweichungen im Ansatz über die BCS Theorie.

Die Entdeckung von Mischungen mit hohen bzw. reinen Cäsiumanteilen, Anfang der 2000er Jahre, deren Sprungtemperaturen mit bis zu 38 K zu den höchsten bisher gefundenen gehören, ließen letztlich keine Zweifel mehr aufkommen, dass starke Elektron-Elektron Wechselwirkungen vorliegen müssen und zur Erklärung andere, komplexere Modelle notwendig sind. Diese Stoffe erreichen erst unter relativ hohem physischem Druck von hunderten MPa die optimale Sprungtemperatur, unter Normaldruck sind sie Isolatoren. Dabei steigt die Zustandsdichte bei abnehmender Sprungtemperatur im Gegensatz zu Vorhersagen der BCS Theorie. Die direkte Beobachtung eines Metall-Isolator-Überganges, löste daraufhin eine Intensivierung der Theoriebildung im Bereich der stark korrelierten Vielteilchensysteme aus.

Anzumerken ist, dass es erste Überlegungen zu solchen Modellbeschreibungen bereits Jahre zuvor für die ersten supraleitenden Mischungen gegeben hat, diese aber in der wissenschaftlichen Gemeinschaft auf keine große Resonanz stießen.

Als sehr vielversprechende Ansätze haben sich Erklärungen im Rahmen des Hubbard Modells gezeigt. Diese sind qualitativ in der Lage eine Vielzahl von Eigenschaften zu beschreiben. Ein Schwerpunkt der Forschung ist dabei die Erklärung zum Einsetzen des zuvor angeführten Metall-Isolator-Übergangs,

der in unmittelbarer Nähe zur supraleitenden Phase liegt und eine Voraussetzung für diese zu sein scheint. Hier zeichnen sich starke Parallelen zu Hochtemperatursupraleitern (Kuprate) ab, die ebenfalls nicht im klassischen Rahmen der BCS Theorie beschrieben werden können und bei denen Metall-Isolator-Übergänge auch einen großen Einfluss zeigen.

2.2. Problemstellung

Die Supraleitung als physikalisches Phänomen ist, nicht zuletzt auf Grund der einzigartigen vorliegenden Eigenschaften, z. B. dem widerstandslosen Stromtransport, bisher mit immensem Aufwand untersucht worden. Zurzeit werden supraleitende Stoffe dennoch nur in technologischen Nischen eingesetzt, in denen Sie überwiegend die einzige Möglichkeit einer Umsetzung darstellen. Dies sind vornehmlich Anwendungen zur Erzeugung höchster Magnetfelder, sowie höchstpräzise Messungen von Magnetfeldern.

Eine breite Nutzung der Eigenschaften, etwa zum verlustfreien Stromtransport oder zur Energieeinsparung in elektrischen Geräten, konnte sich bisher, abgesehen von einigen Demonstrationsprojekten, wirtschaftlich nicht durchsetzen. Dies ist hauptsächlich auf den Grund zurückzuführen, dass Supraleiter auf sehr niedrige Temperaturen gekühlt werden müssen und damit der Faktor Kühlung und Isolierung stark in die Herstellungs- und Anwendungseigenschaften der angestrebten Produkte eingreift. Mit Entdeckung der sogenannten Hochtemperatursupraleiter, konnte der Aufwand durch den Ersatz des Kühlmediums (flüssiges Helium durch flüssigen Stickstoff) theoretisch bereits deutlich reduziert werden, praktisch ergaben sich aber in der Werkstoffhandhabung neue Probleme. So sind Hochtemperatursupraleiter auf Kupratbasis Keramiken, d.h. die Herstellung und Verarbeitung etwa zu Kabel bzw. Spulen ist komplex. Ebenso muss im Betrieb durch Temperaturbelastung oder Vibrationen ein Versagen des spröden Werkstoffes vermieden werden.

Obwohl die Supraleitung bereit im Jahr 1911 entdeckt wurde, existiert bis heute keine umfassende Erklärung über den physikalischen Hintergrund dieser Phase. Es gibt selbstverständlich eine Reihe von z. T. exzellenten Theorien und Ansätzen, die in ihrem Rahmen gewisse Eigenschaften sehr gut beschreiben können und die so viel zum Verständnis beigetragen haben, dennoch ist es bisher nicht möglich gezielt nach Materialien zu suchen, die vor allem in der technische Anwendung viele Schwierigkeiten lösen könnten¹.

Um die passenden Werkstoffe zu designen, ist es daher unumgänglich weniger auf eine Try and Error Methodik angewiesen zu sein, wie dies bisher der überwiegende Fall ist, sondern ein tieferes Verständnis der physikalischen Vorgänge zu entwickeln, um daraus die Effizienz bei der Suche nach neuen Materialien zu steigern. Diese Arbeit soll ihren Anteil dazu beitragen.

Supraleitende Alkalimetall dotierte C₆₀-Verbindungen weisen noch eine ganze Reihe von Lücken bei der Erklärung ihrer Eigenschaften auf. Aktuelle Modellansätze im Rahmen des Hubbard Modells beziehen zurzeit hauptsächlich eine Variation des Parameters der Bandbreite bei Änderung des chemischen oder physischen Druckes mit ein. Es existieren viele offene Fragen.

¹ Anzustreben wäre hier eine deutliche Erhöhung der Sprungtemperaturen, dies muss nicht zwangsweise die vielzitierte Raumtemperatur sein, heutige Kühlsysteme und Isolierungen können beispielsweise sehr kosteneffizient im Bereich von -20°C bis -40°C arbeiten. Zum anderen ist ein günstiger und vor allem gut zu verarbeitender Werkstoff wichtig.

Können sich auch andere Parameter im Hubbard Modell relevant bemerkbar machen? Wie könnte dies funktionieren? Für welche C_{60} -Dotierungen gilt dies? Kann daraus eine universelle Funktion des Mechanismus abgeleitet werden? Was spricht dafür, was dagegen? Lassen sich die Ergebnisse auf andere Supraleitergruppen übertragen?

2.3. Zielsetzung der Arbeit

Am Institut für Raumfahrtsysteme sind in den vergangenen Jahren sehr interessante Arbeiten zum Zusammenhang von Gitter Geometrien und kritischen Temperaturen von Supraleitern entstanden. Herrn Prof. Röser und Herrn Prof. Huber gelang es, aus dem beobachteten Verhalten von Schottky Dioden, eine Korrelation abzuleiten, die einen geometrischen Parameter innerhalb eines Supraleiters mit einer kritischen Temperatur verbindet [1, 2, 3]. Die Geometrien sind je nach Stoffgruppe charakteristische periodische Kristallmuster, etwa der Abstand zweier Atome oder der Abstand zweier Dotierstellen innerhalb einer supraleitenden Ebene. Für eine ganze Reihe von Stoffen konnte so durch unsere Forschungsgruppe ein sehr hoher Korrelationsgrad errechnet werden.

Dennoch war uns immer bewusst, dass es neben der Geometrie weitere wichtige elektronische Einflussgrößen geben musste. Die Supraleitung ist eine Funktion einer ganzen Reihe von Eigenschaften. Die Suche nach solchen war einer der Motivationspunkte zum Ansatz dieser Arbeit im Gebiet der supraleitenden Alkalimetall dotierten Fullerene. Die Auswahl gerade von dieser hat eine Reihe von Gründen.

- Innerhalb der Stoffgruppe sind die Materialien sehr ähnlich, es werden in verschiedenen Mischungen einzig Alkalimetalle durch andere Alkalimetalle ersetzt. Alkalimetalle unterscheiden sich elektronisch relativ gering. Daraus folgt, dass Vergleiche der Stoffe zueinander sehr gut möglich seien sollten.
- Historisch hat sich, auch durch die bereits etwas zurückliegende Erstentdeckung 1991, eine genügend große Datenbasis zusammengetragen.
- Die Stoffe kommen in drei (ähnlichen) kristallinen Raumgruppen vor. Dies kann dazu genutzt werden den Einfluss des Gitters von anderen Effekten abzugrenzen.
- Aus den Arbeiten von Herrn Prof. Röser und Herrn Prof. Huber ergibt sich eine ansteigende Sprungtemperatur mit kleiner werdendem Gitterparameter. Fulleride verhalten sich dem entgegengesetzt. Dies ist hier Indiz für einen möglichen dominierenden elektronischen, anstelle des geometrischen Einflusses.
- Fulleride werden aktuell durch ähnliche Modelle wie Hochtemperatursupraleiter erklärt. In diesen Kupraten oder auch auf Eisenarseniden basierenden Stoffen ändern sich aber neben den vorkommenden Dotierungselementen, auch Gitterstrukturen und -abstände, Ebenen Anzahlen und anderer elektronische Eigenschaften mit großem Einfluss auf die Supraleitung, so dass Ergebnisse aus Vergleichen zueinander keine eindeutige Identifizierung der Auswirkungen einzelner Änderungen mehr möglich machen. Diese Vielzahl an Parameteränderungen ist bei Fulleriden weniger drastisch ausgeprägt. D.h. relative

Vergleiche können sehr gute Ergebnisse zeigen. Anschließend besteht die Möglichkeit, diese parallel auf Hochtemperatursupraleiter übertragen zu können.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Einflüsse der Art des Alkalimetalls auf die kritische Temperatur der Supraleitung. Dazu werden zwei Ansätze verfolgt. Diese entstanden trivial aus der Fragestellung, was ist der hauptsächliche Unterschied bei Ersatz eines Alkalimetalls durch ein anderes?

Als Haupteinflussgrößen der Alkalimetalle wurden

1. **geometrische Eigenschaften** - (dies entspricht dem klassischen Ansatz aus der Anfangszeit der Fulleridforschung) und
2. **elektronische Eigenschaften** - (der aktuelle Stand der Forschung im Rahmen von stark korrelierten Vielteilchen Modellen)

definiert. Die Vorgehensweise zur Untersuchung beider Einflussgrößen erfolgt somit in zwei Schritten, sie ist in Abbildung 1 dargestellt. Der Schwerpunkt liegt selbstverständlich auf aktuellen Ansätzen im Rahmen stark korreliert Systeme, ab Kapitel 8. Zu berücksichtigen ist aber, dass zwar in vielen Arbeiten und auch hier geometrische und elektronische Eigenschaften getrennt bewertet und untersucht werden, diese aber letztlich physikalisch in gewissem Maße nicht trennbar miteinander verknüpft sind.

Zu Beginn dieser Arbeit werden in Kapitel 1 die Fullereine und deren Entdeckungsgeschichte allgemein eingeführt. In den Kapiteln 3-6 werden die Grundlagen zu den verschiedenen allotropen Formen des Kohlenstoffs, zur Supraleitung allgemein, sowie zu supraleitenden Fullerenen im spezielle und schließlich Eigenschaften der am umfangreichsten erforschten Gruppe der A_3C_{60} Fulleride vorgestellt.

Diese bilden die Basis für eine umfassende Untersuchung zum geometrischen Einfluss verschiedenartiger dotierter Alkalimetalle und dem Einfluss physischen Druckes auf die Variation der kritischen Temperatur in Kapitel 7. Wenn gleich dieser streng geometrische Ansatz inzwischen als teilweise überholt angesehen wird, ergeben sich aus ihm ein genaueres Verständnis des Verhaltens dieser Stoffgruppe, sowie interessante Parallelen zu Hochtemperatursupraleitern auf Kupferoxidbasis.

Der zweite Teil der Untersuchung zum Einfluss verschiedener Dotierelemente beginnt mit der Einführung allgemeiner Grundlagen zum Hubbard Modell, den speziellen Eigenschaften der A_3C_{60} Fulleride in dessen Rahme und zu den vorkommenden chemischen Bindungen, mit einer ersten Abschätzung der Gegebenheiten für Fulleride in den Kapiteln 8-10.

Von besonderem Interesse ist die Beeinflussung des Metall-Isolator-Überganges durch die elementare Art des dotierten Alkalimetalls. Mathematisch wird diese im Rahmen des Hubbard Modells durch die Coulomb-Wechselwirkung U und die kinetische Energie, bzw. Bandbreite W der beteiligten Orbitale bestimmt.

In bisher verwendeten Modellen bewirkt eine Änderung des Alkalimetalls auf Grund der sich ändernden Ionengröße überwiegend eine Variation der Bandbreite W . Begründet durch die chemischen Bindungen, wird in Kapitel 11 ein neuer theoretischer Ansatz über die Auswirkungen sich ändernder elektronischer Eigenschaften und eine anschließende Überprüfung von abgeleiteten Hypothesen erarbeitet. Zu diesem Zweck werden in dieser Analyse, die in den vorherigen Kapiteln erzielten Ergebnisse und eingeführten Grundlagen zu,

- Fullerenen unter chemischem und physischem Druck
- dem Hubbard Modell
- dem Metall-Isolator-Übergang
- ionischen Bindungen

kombiniert und erweitert.

Die Arbeit schließt mit einer kurzen Zusammenfassung und einem Ausblick auf zukünftige mögliche Forschungsschwerpunkte und wissenschaftliche Perspektiven.

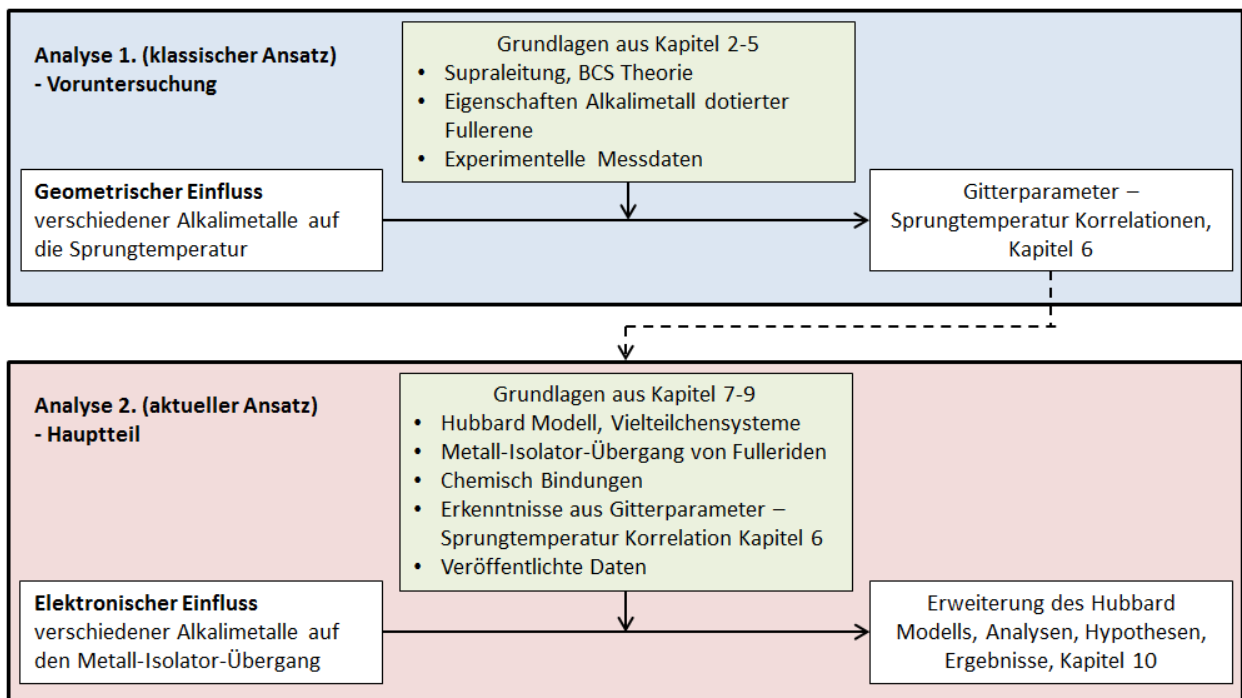


Abbildung 1, Überblick über die Vorgehensweise der Arbeit

3. Kohlenstoff C₆₀ Moleküle

3.1. Die Anfänge

Erste theoretische Vorschläge zur Existenz von komplexen ikosaedrischen Molekülen, reichen bis ins Jahr 1933 zurück [4]. Mögliche beteiligte Elemente waren jedoch wegen noch nicht entwickelter Berechnungsmöglichkeiten unbekannt. Im Jahr 1970 hat Osawa ein ikosaedrisches C₆₀ Molekül vorgestellt, dass nach seiner Rechnung chemisch stabil sein müsste [5]. Im ungefähr gleichen Zeitraum wurde anhand von Hückel Rechnungen russischer Wissenschaftler ein relativ großer Abstand zwischen dessen höchsten besetzten Molekülband und dem niedrigsten unbesetzten Molekülband vorhergesagt [6]. Dies war ebenso ein deutlicher Hinweis auf ein chemisch stabiles Molekül.

3.2. Praktischer Nachweis

Die relative unbeachtet gebliebenen Vorhersagen zu möglichen großen komplexen Molekülen konnten erst 1985 durch die erste gezielte experimentelle Herstellung von C₆₀ durch Kroto, Heath, O'Brien, Curl und Smalley bestätigt werden [7]. Ausgelöst wurde die experimentelle Forschung durch eine kosmologische Fragestellung.

Astrophysiker hatten in Kohlenstoffmolekülwolken, die aus roten Riesen ausgeworfen worden sind, ungewöhnliche Infrarot (IR) Emissionen entdeckt, die auf komplexere Strukturen hindeuteten [8]. Eine Forschungsgruppe um Kroto konnte bereits einige Jahre zuvor eine Anzahl von länger-kettigen, komplexeren Polyynylcyaniden wie etwa HC₇N oder HC₉N synthetisieren und deren Spektren in kalten, dunklen Wolken im interstellaren Raum nachweisen [9] [10].

Durch damals aktuellen Forschungsergebnisse von Smalley ermutigt, der über eine Laser Verdampfungsapparatur komplexere Silizium - Kohlenstoff Moleküle herstellen und vermessen konnte, entstand die Idee zur Erzeugung langkettiger Kohlenstoffmoleküle unter Laborbedingungen, um so deren IR Spektrum mit dem aus der stellaren Atmosphäre zu vergleichen [10].

Die experimentelle Herstellung erfolgt durch einer strahlgeführte Laser Verdampfungs-technik, bei der ein Nd YAG Laser mit einer Energie von etwa 30-40 mJ auf ein, in diesem Fall, Graphittarget gelenkt wird und dieses verdampft, siehe Abbildung 2. Der Laser arbeitet gepulst mit 5 ns. Das Target wird in zeitlicher Kombination zum Verdampfen von einem inerten Gasstrahl, in der Regel Helium, umströmt. Diese Rahmenbedingungen ermöglichen die Bildung von Molekülen im Plasma des Gasstrahls. Nach einer einstellbaren Zeit, in der durch die hohe Temperatur die Molekülbildung chemisch möglich ist, wird der Gasstrahl mit Überschallgeschwindigkeit ins Vakuum expandiert. Dies führt zu einer sofortigen Kühlung und so zum Anhalten der Bildungsreaktionen [7].

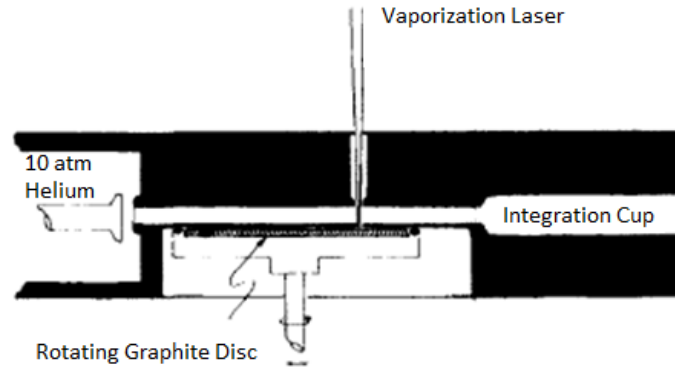


Abbildung 2, Versuchsaufbau Laserverdampfung schematisch nach Kroto und Smalley [7]

Um die Ergebnisse der Molekülbildung auszuwerten, erfolgte eine Analyse der Reaktionsprodukte mit einem Flugzeit-Massenspektrometer. Während der Untersuchung der ersten Proben 1985 wurde eine ganze Reihe von unterschiedlichen Kohlenstoffmolekülen erzeugt und gemessen, darunter auch erstmals C_{60} Moleküle, siehe Abbildung 3. Das Flugzeit-Massenspektrometer konnte jedoch nur verlässliche Aussagen zur Atommasse mit 720 amu, aber nicht zur Struktur des Moleküls machen.

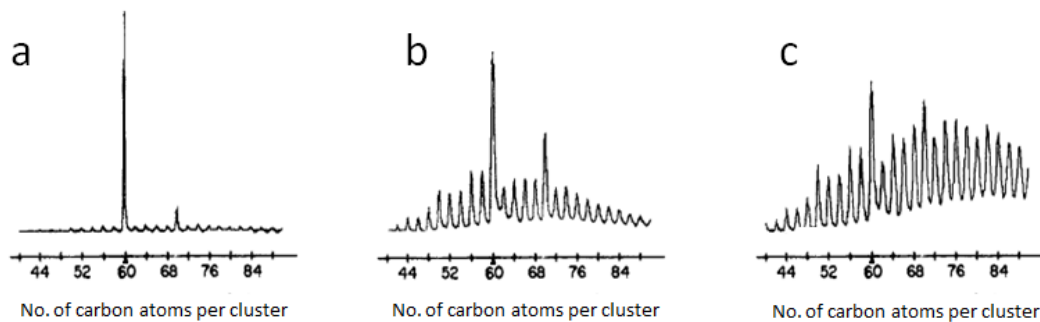


Abbildung 3, Flugzeit Massenspektrum, Ergebnisse nach Herstellung bei unterschiedlichen Heliumdrücken a-c, aus [7]

Durch Photolyse Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass das C_{60} Molekül chemisch stabil ist. Dies und das Wissen, dass geschlossene Strukturen in der Regel stabiler sind, führte bei Kroto und Smalley zu der Annahme, dass es sich um ein geschlossenes Molekül mit Käfigstruktur handeln musste². Nach einer Reihe von Überlegungen wurde schließlich die Struktur als wahrscheinlich ikosaedrisch vorhergesagt [11].

Neben C_{60} bildeten sich auch eine ganze Reihe anderer stabiler Kohlenstoffmoleküle. Die Stabilität von bestimmten C_n Molekülen konnte zusätzlich aus den Gleichungen des Hückel Modells abgeleitet werden, ein typisches Diagramm für C_{60} ist in Abbildung 4 dargestellt [11, 12].

² Chemisch stabil bedeutet, an den Kohlenstoff Plätzen ist keine leicht verfügbare Bindungsmöglichkeit.

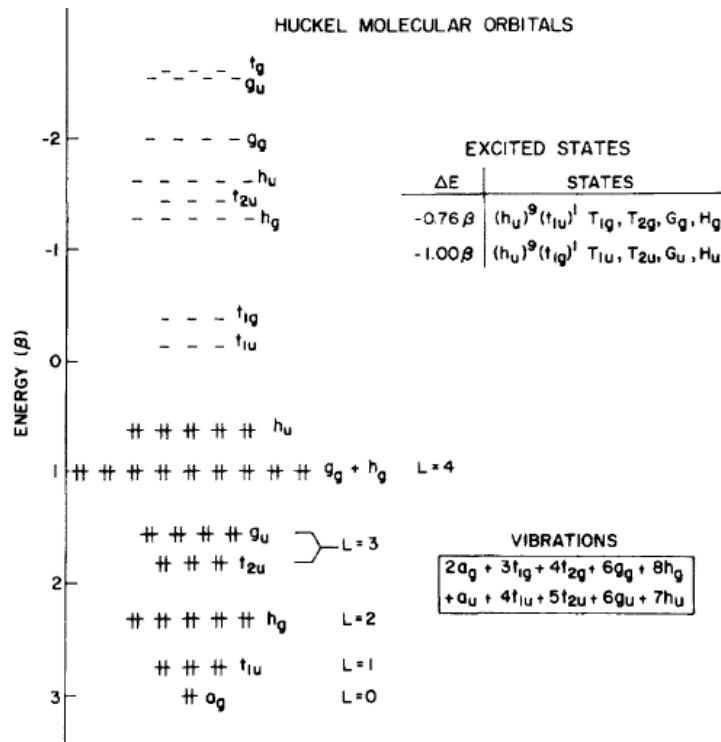


Abbildung 4, Hückel Diagramm aus [11], Besetzung der Orbitale von C_{60}

Die durch Laser Verdampfung gewonnen komplexen Kohlenstoff Moleküle liegen bei dieser Herstellungsart in gasförmiger Phase vor. Zudem ist die Anzahl der verfügbaren Moleküle relativ niedrig [10]. Dies begrenzte die aktive Anzahl an Forschungsgruppen und weitere Experimente deutlich. Ein Nachweis etwa der Kristallstruktur mittels Kernspinresonanz Untersuchungen (NMR), wurde erst später möglich nachdem größere Mengen chromatographisch hergestellt worden sind [13].

3.3. Weitere Fortschritte

Einen weiteren wichtigen Schritt zum Verständnis eröffneten die Arbeiten von Krätschmer, Huffman und seinen Mitarbeitern 1990 [14]. Ziel war, ähnlich wie bei Kroto und Smalley, ursprünglich die Untersuchung von ungewöhnlichen diffusen Linien im Absorptionsspektrum von interstellarem Staub [15]. Die Entdeckung dieser Spektren geschah bereits in den 1920er Jahren, jedoch ohne Nachweis der beteiligten Moleküle.

In einem ersten Anlauf untersuchten Krätschmer und Huffman verschiedene Herstellungsmethoden zur Erzeugung von Kohlenstoffmolekülen. Als erfolgreich erwies sich eine Widerstandserhitzung von Kohlenstoffstäben unter einer inerten Atmosphäre, bei der ausreichende Mengen von Rauch und aus diesem dann Ruß produziert werden konnten. Es gelang in den verschiedenen so gewonnenen Rußproben Absorptionsspektren, ähnlich denen des interstellaren Staubes, darunter auch die vermuteten von C_{60} , zu messen. Man fand mehrere Absorptionslinien im Infraroten Bereich (IR). Diese wurden zuvor aus Rechnungen für C_{60} vorhergesagt [14].

Ebenso konnte eine Verschiebung der Linien durch den Ersatz von ^{12}C mit ^{13}C beobachtet werden [14]. Dieser Effekt des Kohlenstoff Isotops wurde vorherberechnet. Der Nachweis der Spektren war

zunächst jedoch auf Grund des sehr geringen Anteils des Materials im Ruß und Störung durch Fremdverbindungen, schwierig³. Ruß, der nicht unter inerter Atmosphäre erzeugt wurde, zeigte diese Spektren nicht [10]. Ein Nachweis, dass es sich bei dem im Ruß gefundenen Stoff tatsächlich um C₆₀ handelte, gelang Meijer und Bethune erst später durch laserbasierte Massen Spektroskopie [16] [17].

3.4. Durchbruch bei der Herstellung makroskopischer Mengen

Nach der erfolgreichen Herstellung von C₆₀ in gasförmiger Phase und kleinsten Feststoffmengen im Ruß, wurde im weiteren Verlauf durch Krätschmer, Huffman und Lamb, ein Herstellungsverfahren für kleine Kristalle entwickelten [18]. Mit diesen Kristallen können z.B. NMR Analysen zum direkten Nachweis von Kristallstrukturen durchgeführt werden.

Dies gelang, indem mit Benzin die Moleküle aus dem Ruß gelöst und anschließend diese Lösung getrocknet wurde. Die dabei entstehenden Kristalle zeigten ein Massenspektrum mit einem überwiegenden Anteil an C₆₀ -, sowie wenigen C₇₀ - Molekülen und anderen Kohlenstoffverbindungen [18]. Durch weitere Verbesserung des Verfahrens konnten nun Mengen im Milligramm-Bereich, statt vorher Spuren, hergestellt werden [19] [20]. Diese lagen zudem als Festkörper und nicht wie noch bei Kroto 1985 in gasförmiger Phase vor.

In Röntgenbeugungsexperimenten, konnten nachfolgend Erkenntnisse zur Gitterstruktur gefunden werden. Das typische Muster schien in einer ersten Messung zunächst eine hexagonal dichtest gepackte (hcp) Anordnung von Kugeln zu bestätigen. Der Kugelabstand lag mit 10,02 Å in dem Bereich, in dem Moleküle mit Van-der-Waals Bindung aus C₆₀ erwartet wurden [18]. Spätere Messungen an reinen Einkristallen, ergaben jedoch die korrekte Struktur eines kubisch flächenzentrierten Gitters (fcc), für einen C₆₀ Festkörper [21].

Die Gruppen um Ajie und Taylor verfeinerten die Verfahren weiter, wodurch makroskopische Mengen gewonnen werden konnten [20, 22]. Zunächst wird, analog zu dem Verfahren von Krätschmer und Huffman, durch Widerstandserhitzung unter einer inerten Atmosphäre aus Helium bei 50 - 100 mbar bzw. 300 mbar, Ruß gewonnen. Nach Auflösung in Benzin werden durch ein chromatographisches Verfahren mit Aluminium oder Hexan C₆₀ und C₇₀ Moleküle aus der Rußlösung abgetrennt. Der Ruß enthält etwa 15 % C₆₀ und C₇₀ bezogen auf die Gesamtmasse. Das Verhältnis von C₆₀ zu C₇₀ wiederum liegt bei etwa 5:1 bis 6:1. Durch dieses Herstellungsverfahren lassen sich größere Mengen von Kristallen relativ großer Reinheit erzeugen. Aufgenommene NMR Spektren der untersuchten Moleküle (inklusive ¹³C Isotopen) zeigten eine scharfe Linie [20] [22]. Dies wurde theoretisch auf Grund der hoch symmetrischen Struktur des C₆₀ erwartet.

Neben den oben erwähnten Herstellungsverfahren wurden im Laufe der Zeit eine ganze Reihe verbesserter Möglichkeiten zur Erzeugung von Fullerenen und speziell von C₆₀ entwickelt. Prinzipiell wird dabei jeweils Graphit unter normalerweise inerter Umgebung verdampft [23] [24]⁴. Werden gewisse Rahmenbedingungen eingehalten, bilden sich komplexe Kohlenstoffmoleküle, darunter C₆₀, automatisch. Der entstandene Ruß wird in Lösung gebracht und ähnlich dem beschriebenen Verfahren chromatographisch getrennt.

³ Es konnte in Abhängigkeit der Messung eine starke Variabilität des Spektrums, bis hin zum Verschwinden der Linien auftreten.

⁴ Eine Entstehung von Fullerenen erfolgt bereits in einfachen Flammen, wenn auch nur in sehr geringen Spuren.

3.5. Bezeichnungen

Schon während der ersten Arbeiten von Kroto und Smalley 1985 [10], schlugen diese die Bezeichnung Buckminsterfulleren für die gefundene Art von käfigförmigen Molekülen vor. Dieses war von den geodätischen Kuppel-Bauwerken von Richard Buckminster Fuller abgeleitete, deren Form ähnlich der Form der gefundenen Moleküle aus Kohlenstoff vermutet wurde. C_{60} Moleküle werden demnach häufig auch als Fullerene bzw. kurz Buckyballs bezeichnet. Dotierte Fullerene werden Fulleride genannt.

Die Terme Dotierung und Interkalierung werden parallel verwendet (auch wenn chemisch eine etwas andere Definition zu Grunde liegt). In dieser Arbeit wird das Einbringen von Fremdatomen in einen Kohlenstoffkristall als dotieren bezeichnet.

4. Kohlenstoffbasierte Materialien

Kohlenstoff gehört zu den interessantesten und vielseitigsten vorkommenden chemischen Elementen. Es kann in einer Vielzahl von Verbindungen und Stoffen unterschiedlichster Formen vorliegen. In den folgenden Abschnitten werden zunächst kurz einige Eigenschaften der allotropen Formen Graphit und Diamant vorgestellt, um anschließend einen breiteren Überblick über die dritte allotrope Form, die Fullereene zu geben.

4.1. Allotrope Form Graphit

Graphit ist unter Normalbedingungen die am häufigsten vorkommende stabile Phase des Kohlenstoffes in fester Form. Der Kohlenstoff bildet dabei eine Bindung zu drei weiteren Atomen. Die so erzeugten Ebenen haben eine hexagonale Struktur. Kohlenstoffbindungen zu Nachbaratomen innerhalb einer Ebene sind relativ stark, Bindungen senkrecht zu diesen hexagonalen Ebenen schwach. Die Graphitphase ist dadurch hoch anisotrop.

Dies zeigt sich an einer Vielzahl von Eigenschaften, die ebenfalls deutlich richtungsabhängig sind. Die Leitfähigkeit in der Basisebene ab ist im halbmolekularen Bereich, die Leitfähigkeit senkrecht zur Basisebene in c-Achsen Richtung ist wesentlich geringer [23].

Die Raumgruppe von Graphit, ist $p6_3/mmc$ [25]. Eine idealer Kristall besteht aus übereinander angeordneten hexagonalen Kohlenstoffatomschichten in ab Richtung, siehe Abbildung 5. Atome der jeweiligen über- bzw. darunterliegenden Schicht sind zu den Zentren der Hexagone versetzt. Die kürzeste Atomdistanz a_{c-c} beträgt $1,421 \text{ \AA}$. Die Kristallparameter in der Ebene sind $a_0 = 2,462 \text{ \AA}$, sowie senkrecht zur Ebene $c_0 = 6,708 \text{ \AA}$. Der Abstand der Ebenen beträgt $c_0 / 2 = 3,3539 \text{ \AA}$. Eine Einheitszelle besteht aus vier Kohlenstoffatomen [23].

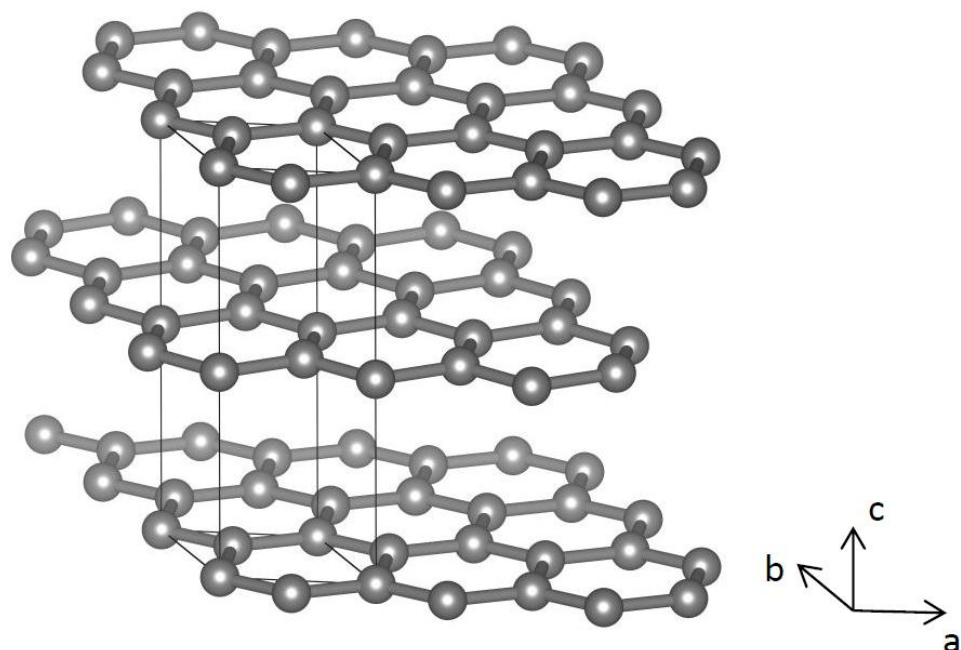


Abbildung 5, Kristallstruktur Graphit mit Einheitszelle

Graphit hat in der Basisebene, bedingt durch die starken Bindungen innerhalb der Ebene sowie dem kurzen Abstand der Atome, den höchsten E-Modul natürlicher Stoffe, von etwa 1060 GPa . Der E-

Modul zwischen den Ebenen in C-Richtung ist mit ca. 36,5 GPa wesentlich geringer. Durch Fremdatome, Störungen innerhalb der Korngrenzen und eine Reihe weiterer Einflussmöglichkeiten, existiert neben reinem idealem Graphit eine große Anzahl von graphitähnlichen Strukturen. Dies sind etwa schwarze Kohle, Karbide, Karbyne, Kohlefasern, etc. [23].

4.2. Allotrope Form Diamant

Unter hohem Druck und hohen Temperaturen, kann eine Transformation des Graphits zur zweiten allotropen Form von Kohlenstoff, der Diamant Struktur stattfinden. Durch katalytisch wirkende Stoffe wie Eisen oder Nickel, können Druck und Temperatur hierbei leicht reduziert werden. Diese Phase ist ebenfalls chemisch weitestgehend stabil. Sie wandelt sich erst unter Einfluss von Hitze oder Strahlung wieder zurück zur Graphitphase [23].

Das spezielle Diamant Kristallgitter ist für viele außergewöhnliche Eigenschaften des Materials verantwortlich. Bei der idealen Diamantstruktur ist jedes Kohlenstoffatom mit jeweils vier weiteren Kohlenstoffatomen verbunden, siehe Abbildung 6. Dies ergibt einen regulären Tetraeder mit einer Kantenlänge von $a_0 = 3,567 \text{ \AA}$ [25]. Die Struktur ist dadurch kubisch. Der Abstand zu den nächsten Nachbaratomen ist mit $a_{c-c} = 1,544 \text{ \AA}$, etwa 10 % größer als bei Graphit. Die Kristallstruktur besteht praktisch aus zwei Flächen zentrierten kubischen Strukturen, die ineinander geschoben sind ⁵ [23] [26].

Die atomare Dichte ist verglichen mit Graphit sehr hoch, $D = 1,77 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Der Grund liegt in der hohen Anisotropie des Graphits. Der Diamant Kristall ist hoch symmetrisch mit einer $Fd3m$ Struktur. Dies zeigt sich auch in der Richtungsunabhängigkeit vieler seiner Eigenschaften. Diamant gehört zu den härtesten natürlich vorkommenden Stoffen mit einer Mohs Härte von 10.

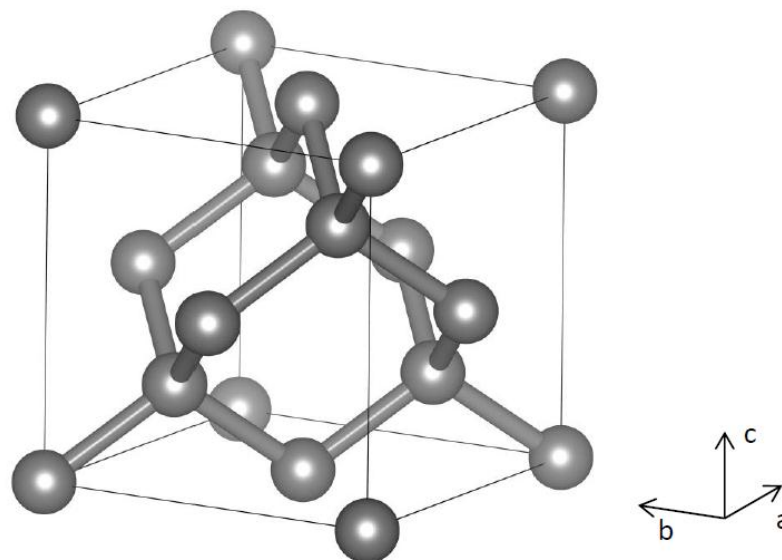


Abbildung 6, ideale Diamant Struktur, Einheitszelle

Diamant ist durch seine starke Bindungsstruktur ein elektrischer Isolator. Die Wärmeleitfähigkeit ist, wie innerhalb der ab-Ebenen bei Graphit, sehr hoch [23].

⁵ Neben der kubischen Kristallstruktur gibt es auch eine hexagonale Form, $p6_3/mmc$. Dabei ist eine der zwei Kohlenstofflagen lateral entlang der $\{111\}$ Ebene verschoben.

Durch Verunreinigungen, bzw. Dotierungen mit Fremdatomen, können elektrische und thermische Eigenschaften deutlich geändert werden. Als Dotier-Atome kommen nur einige wenige Stoffe, etwa Bor oder Stickstoff, in Betracht. Nur diese können aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften die Kohlenstoffatome an Ihren Plätzen ersetzen [23].

Bereits der Vergleich von Graphit und Diamant zeigt, dass die elektronischen und physischen Eigenschaften von Kohlenstoffverbunden in großem Maße von der Bindung bzw. Kristallstruktur abhängig sind. Deutlicher wird der Einfluss bei Kohlenstoff Nanoröhrchen, bei denen eine leichte Verschiebung der Chiralität die elektrischen Eigenschaften zwischen halb-metallisch und isolierend ändert. Vor diesem Hintergrund ist eine Betrachtung im Rahmen von Vielteilchen Modellen zur Erklärung notwendig.

4.3. Allotrope Form Fullerene

Kohlenstoff kann unter gewissen Bildungs-Bedingungen in sich geschlossene räumliche Moleküle formen. Diese werden allgemein als Fullerene bezeichnet und sind per Definition aus einer bestimmten Anzahl vieleckiger Flächen zusammengesetzt. Die Kohlenstoffatome bilden dabei die Eckpunkte dieser Flächen [7].

Das am häufigsten vorkommende Fulleren ist C_{60} . Es besteht aus zusammenhängenden penta- und hexagonalen Flächen. Der Abstand der nächstliegenden Kohlenstoffatome $a_{C-C} = 1,44 \text{ \AA}$ ist beinahe identisch mit dem atomaren Abstand in den hexagonalen Graphitebenen. Jedes Kohlenstoffatom im Fulleren ist an drei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden. Die Bindungen sind dabei vom sp^2 Typ durch die Krümmung leicht zu Anteilen einer sp^3 Konfiguration hybridisiert [11]. Im Idealfall (z.B. bei Graphit) stehen die Atome rechtwinklig zueinander. Die Krümmung der Struktur selber ist Folge des Einbringens pentagonaler Flächen [23].

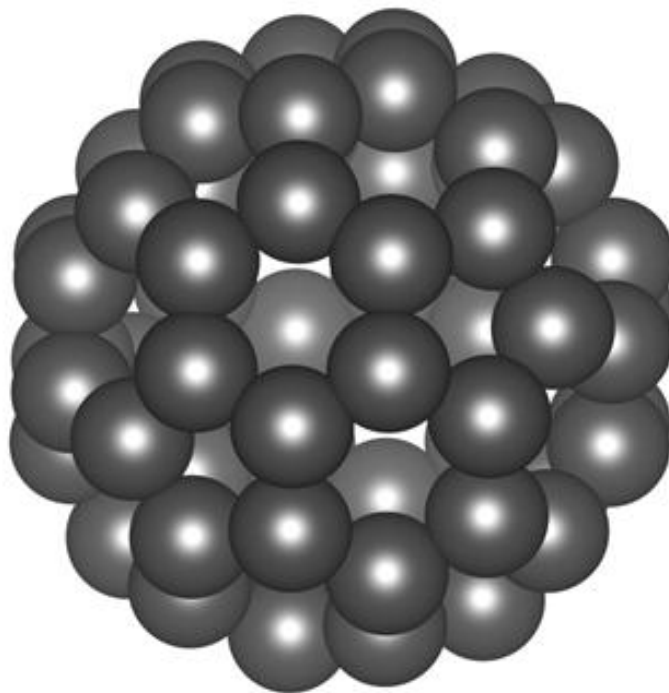


Abbildung 7, C_{60} Molekül, Kohlenstofforbitalradien

Für die Bildung vollständiger komplexer Moleküle existieren mathematische Regeln, die sogenannten Euler'schen Theoreme.

Nach Euler gilt für ein Polyeder

$$f + v = e + 2 \quad (1)$$

mit f = Anzahl an Flächen, v = Anzahl an Verbindungsknoten und e = Anzahl von Kanten. Wird der Polyeder aus h hexagonalen Flächen und p pentagonalen Flächen gebildet gilt

$$f = p + h \quad (2)$$

$$2 * e = 5 * p + 6 * h \quad (3)$$

$$3 * v = 5 * p + 6 * h \quad (4)$$

Setzt man diese in Gleichung ein, ergibt sich

$$6 * (f + v - e) = p = 12 \quad (5)$$

Daraus folgt, dass Fullerene, die ausschließlich aus pentagonalen und hexagonalen Flächen bestehen genau 12 pentagonale Flächen und eine beliebige Anzahl hexagonaler Flächen haben. Durch Hinzufügen von hexagonalen Flächen, erhöht sich die Anzahl der Kohlenstoffatome um jeweils 2.

Das kleinste, mögliche Fulleren C_{20} würde demzufolge aus 12 pentagonalen Flächen und keiner hexagonalen Fläche bestehen. Die starke Krümmung durch die zusammenhängenden pentagonalen Flächen erzeugt jedoch eine relativ hohe Spannung in den Atombindungen. Ebenso sind in pentagonalen Flächen nicht alle drei Bindungen des Kohlenstoffes genutzt. Dies ist energetisch so nachteilig, dass dieses Molekül bisher nicht gefunden wurde [23].

Aus dieser Beobachtung ergibt sich neben dem Euler'schen Theorem eine zweite Bildungsregel, die sogenannte isolierte Pentagon Regel. Sie besagt wie bereits angedeutet, dass Pentagone nicht ohne weiteres aneinander gefügt werden können. Das kleinste Fulleren, das beide Bildungsregeln erfüllt ist C_{60} . Alle Pentagone sind hier von Hexagonen umgeben.

Die Bildung reiner Moleküle mit weniger als 60 Kohlenstoffatomen ist sehr unwahrscheinlich. Bisher wurden diese im Ruß nicht entdeckt. Erst durch das Hinzufügen von Wasserstoff (an freie Bindungsarme des Kohlenstoffes etwa zu $C_{20}H_{20}$) können diese Moleküle stabil gebildet werden [27]. Nach C_{60} ist C_{70} das nächstgrößere Molekül, das das Euler'sche Theorem und die isolierte Pentagon

Regel erfüllt. Durch Hinzufügen weiterer hexagonaler Flächen können noch größere Moleküle gebildet werden. Die Anzahl der Kohlenstoffatome ist dabei wie oben beschrieben immer gerade.

Hexagonale Flächen bilden somit Ebenen und pentagonale Flächen führen zu geschlossenen, konvexen Oberflächen. Daneben ist es auch möglich heptagonale Flächen in das Molekül einzubauen, was zu nach außen gebogenen konkaven Flächen führt.

4.4. C₆₀

Die im Ruß der entsprechenden Herstellungsverfahren am häufigsten vorgefundene Form der Fullerene ist, wie bereits beschrieben, C₆₀, siehe Abbildung 8. Es besteht aus 32 Flächen, von denen 12 eine pentagonale und 20 eine hexagonale Form besitzen. Das Molekül hat 60 Eckpunkte mit 90 Atombindungen [23] [11]. Die Struktur, die sich daraus ergibt ist ein abgeplattetes Ikosaeder. Dessen mittlerer Durchmesser wurde mit NMR Messung auf $d_m = 7,10 \pm 0,07 \text{ \AA}$ bestimmt.

Jedes Atom verfügt über eine hybridisierte sp^2 Bindung zu drei Nachbaratomen. Es existieren zwei unabhängige Arten der Bindungen. 30 Bindungen a_6 liegen zwischen den hexagonalen Flächen, die weiteren 60 Bindungen bilden die Kanten der pentagonalen und hexagonalen Flächen a_5 , dargestellt in Abbildung 8. Die Atombindungslängen a_5 und a_6 sind mit ca. $1,46 \text{ \AA}$ und $1,4 \text{ \AA}$ nicht exakt gleich. Daraus folgt, dass die Struktur minimal von der eines regulären Ikosaeders abweicht.

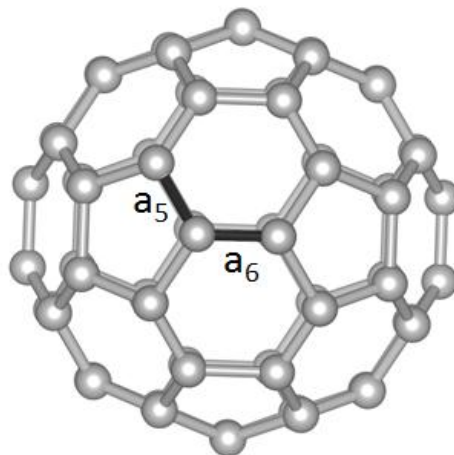


Abbildung 8, C₆₀ Molekül, Einfach- und Doppelbindungen, a_5 , a_6

Jedes Kohlenstoffatom hat zwei Einfach-Bindungen entlang der Seite des Pentagons und eine Doppel-Bindung zwischen zwei aneinander liegenden Hexagonen [11].

4.4.1. Symmetrieverhalten

Viele der speziellen Eigenschaften lassen sich direkt aus der hohen Symmetrie des Ikosaeders ableiten. Als abgeplattetes Ikosaeder gehört es zur ikosaedrischen Gruppe I_h . Die fünffache Achse geht dabei durch das Pentagon, die dreifache Achse durch die Mitte des Hexagons und die zweifache Achse durch die Mitte der Bindungen zwischen zwei nebeneinanderliegenden Hexagonen. Die Ebene bei der zwei nebeneinanderliegende Hexagone auf der gegenüberliegenden Seite liegen, ist eine Spiegelebene. Daraus ergibt sich eine Anzahl von 120 Symmetrieoperationen, die C₆₀ zu einem Molekül mit höchster Symmetrie machen [23]. Hieraus entstehen u.a. die folgenden Eigenschaften.

4.4.2. Elektronische Eigenschaften

Den sp^2 Bindungen des Kohlenstoffes können unterschiedliche Elektroneneigenschaften zugeordnet werden. Die atomaren Bindungen werden durch sogenannte σ -Elektronen gebildet. Diese sind, weit entfernt vom Fermi-Level, energetisch stark gebunden und tragen so überwiegend nicht zu den elektrischen und optischen Eigenschaften des Moleküls bei. Nahezu senkrecht zu den besetzten σ -Orbitalen liegt das π -Orbital, dessen Elektron zusammen mit den π -Elektronen der restlichen Atome nahe dem Fermi Level liegt. Die Elektronenschalen überlappen dabei. Es steht somit je Kohlenstoffatom ein Elektron, also 60 insgesamt, zur Füllung der äußeren Niveaus zur Verfügung [23].

Eine Bestimmung der Bänderfüllung und eine Übersicht über die elektronische Struktur können anschließend unter Berücksichtigung der orbitalen Spinquantenzahl erfolgen. Dafür wird zunächst eine Annahme für eine voll rotationssymmetrische Struktur getroffen, aus der anschließend die Aufspaltung der Orbitale unter Berücksichtigung der ikosaedrischen Struktur erfolgt. Dies ist in einem vereinfachten Hückel Diagramm dargestellt siehe Abbildung 4 [11].

Effekte durch Hybridisierung der Orbitale, minimale Unterschiede der Bindungslängen, Krümmungen, etc. sind in diesem zunächst vernachlässigt. Ebenso ist in einer so vereinfachten Darstellungsweise, der Wechselwirkungseffekt der Elektronen untereinander nicht berücksichtigt. Nach dem Hückel Diagramm sind durch die π -Elektronen die Orbitale bis zum h_u Orbital gefüllt. Dieses wird als Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) bezeichnet. Das folgende höher liegende nicht gefüllte Orbital für ein neutrales C_{60} Molekül ist das t_{1u} Orbital, auch teilweise F_{1u} genannt [23]. Dieses wird analog als Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) bezeichnet.

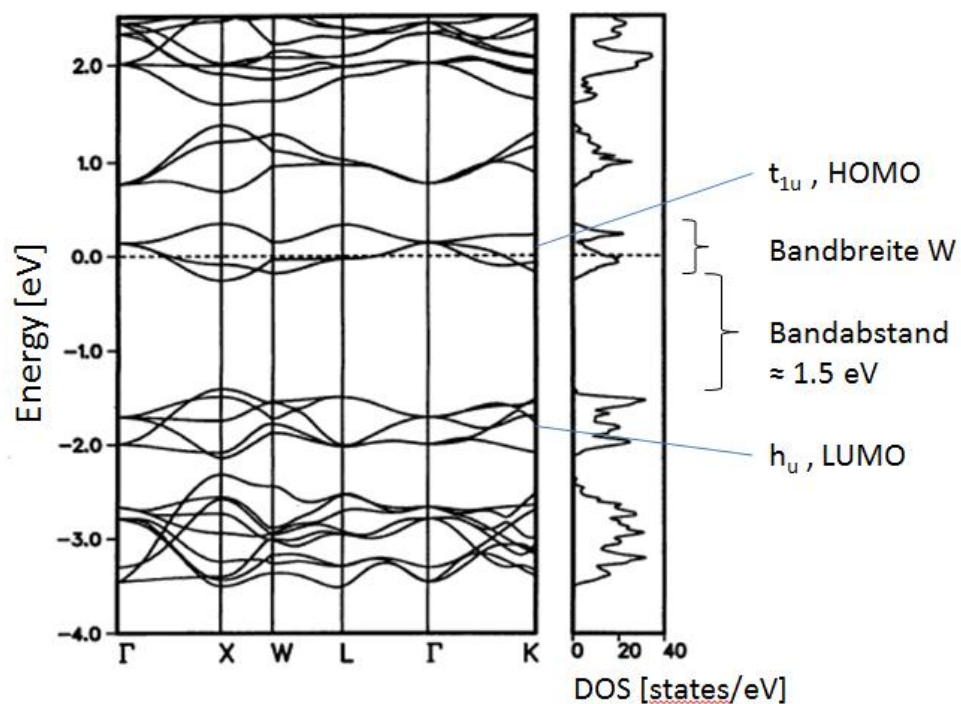


Abbildung 9, Bandstrukturberechnung für K_3C_{60} und Definitionen angelehnt an [28]

Die Orbitale h_u , t_{1u} sowie das darauf folgende t_{2u} gehören zur Quantenzahl $l = 5$. Die vollständige Füllung des h_u Orbitals zeigt, dass es sich um ein geschlossenes Schalen Molekül handelt [11]. Der

Abstand zwischen h_u und t_{1u} , HOMO – LUMO, beträgt etwa 1,5 eV, mit leichten Abweichungen, je nach Messung bzw. Rechnung, siehe Abbildung 9. Ein großer HOMO – LUMO Bandabstand ist Indiz für chemisch stabile Moleküle [12].

4.4.3. Kristalleigenschaften von C_{60} Festkörpern

Die einzigartigen Eigenschaften des C_{60} Moleküls, wirken sich deutlich auf einen C_{60} Kristall, also einen Festkörper aus. Für Moleküle mit chemisch geschlossenen Schalen wurde früh eine Van-der-Waals Bindung vorhergesagt. Eine ionische $C_{60} - C_{60}$ Bindung scheidet prinzipiell aufgrund der Homogenität und dem Abstand der Orbitale aus. Ebenso sind auch Graphitebenen, die dem C_{60} Molekül z.T. bezüglich der chemischen Eigenschaften sehr ähnlich sind, in z-Richtung durch Van-der-Waals Bindungen verbunden [23].

Erste praktische Hinweise auf diesen Bindungstyp ergaben sich aus Kompressibilitätsmessungen, in denen die Kompressibilität des Fullerenes mit der von Graphit zwischen den Schichten verglichen wurde. Diese ist volumenmäßig gesehen etwa dreimal so groß wie die von Graphit, was an der räumlichen Van-der-Waals Bindung, anstelle der 1 dimensionalen Bindung zwischen den Ebenen (in Graphit) liegt. Das Molekül selber ist beinahe inkompressibel [29, 30].

Die Kristallstruktur ist, wie zuvor beschrieben, ein flächenzentrierte kubisches Gitter (fcc), der Raumgruppe $f\bar{m}\bar{3}m$, mit einem Gitterparameter von $a = 14,17 - 14,198 \text{ \AA}$ [31], temperaturabhängig, und einem äußeren Kugel Durchmesser (inklusive der Kohlenstofforbitale, hard shell) der Fullerene von ca. $d_a = 10,04 \text{ \AA}$. Der kürzeste Abstand von Kohlenstoffatomen zweier benachbarter Moleküle im Kristall liegt bei etwa $2,9 \text{ \AA}$, für einen mittleren Fulleren Durchmesser (bezogen auf die Atomkerne) von $7,1 \text{ \AA}$ [23]. Dies konnte bereits kurz nach der Herstellung erster Proben durch Röntgenbeugungsexperimente bestimmt werden [32].

Die Orientierung der Moleküle innerhalb des Kristalls ist temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur, 296 K, wurde in Kernspin Resonanz Messungen (NMR) nur eine scharfe Linie gefunden. Dies bedeutet, dass ein Durchschnittswert für die Anisotropie durch chemische Verschiebungen, (large chemical shift anisotropies), bestimmt wurde. Daraus folgt, dass sich die Moleküle innerhalb des Gitters schnell und beinahe isotrop drehen [13].

Kühlt man den Kristall ab, lässt sich eine Verbreiterung der NMR Linien messen, d.h. die Drehung der Fullerene wird gestoppt, die Moleküle frieren ein und die Gitter Symmetrie verringert sich. Die Gitterstruktur ist dann einfach kubisch (sc), $Pa\bar{3}$. Dabei verlieren die Moleküle 2 ihrer 3 Freiheitsgrade der Rotation. Dies geschieht, je nach Qualität des Ausgangsmaterials bei etwa 261 K. Zwischen 261 K und etwa 90 K, können die Moleküle noch zwischen einigen Positionen springen, deren Bewegung untereinander korreliert ist. Unterhalb von 90 K sind diese fest [33, 34, 35].

Die Struktur unterhalb von 90 K, die durch Röntgenbeugungsexperimente bestimmt wurde, bleibt einfach kubisch (sc), Raumgruppe $Pa\bar{3}$ [23]. Die Lage bzw. der Winkel der eingefrorenen Moleküle zueinander wäre theoretisch mit etwa 60° ideal. Experimentell ist er mit 38° und 98° bestimmt worden [33]. Der Grund dieser Abweichung ergibt sich aus der Optimierung der elektrostatischen Interaktion der Fullerene. Dabei orientiert sich ein elektronenarmes Pentagon den elektronenreichen

Doppelbindungen gegenüber, was zu den entsprechenden Winkelabweichungen führt. Dies entspricht einer energetisch bevorzugten Absenkung der Gesamtenergie [33, 35].

Der Kristall bildet durch den Zusammenbau aus kugelförmigen Molekülen großvolumige freie Zwischenräume. Zusammen mit der hüllenförmigen Struktur der C_{60} Moleküle und dem relativ großen intermolekularen Abstand, ergibt sich so eine verhältnismäßig geringe Dichte von $1,7 \text{ g/mm}^3$. Die Dichte von Graphit zum Vergleich liegt bei $2,3 \text{ g/mm}^3$ [23]. Die Kristallzwischenräume nehmen dabei etwa 25 % des Kristallvolumens ein.

Diese großen Zwischenräume und die chemischen Eigenschaften des C_{60} haben einen starken Einfluss auf eine mögliche Dotierfähigkeit des Kristallgitters. Der Begriff Dotierung (bzw. Interkalierung) ist im Zusammenhang mit dem Einbau von Fremdatomen bei Fullerenen allgemein akzeptiert, obwohl es sich im ursprünglichen Sinne nicht um eine klassische Dotierung wie etwa bei der eines Halbleiters handelt.

Eine Einheitszelle besteht aus 4 C_{60} Molekülen, die 8 tetraedrische und 4 oktaedrische Zwischenplätze bilden, siehe Abbildung 10. Die tetraedrischen Lücken haben eine Größe von $R_{Tet} \approx 1,1 \text{ \AA}$, die oktaedrischen Lücken von $R_{Okt} \approx 2,1 \text{ \AA}$ [36].

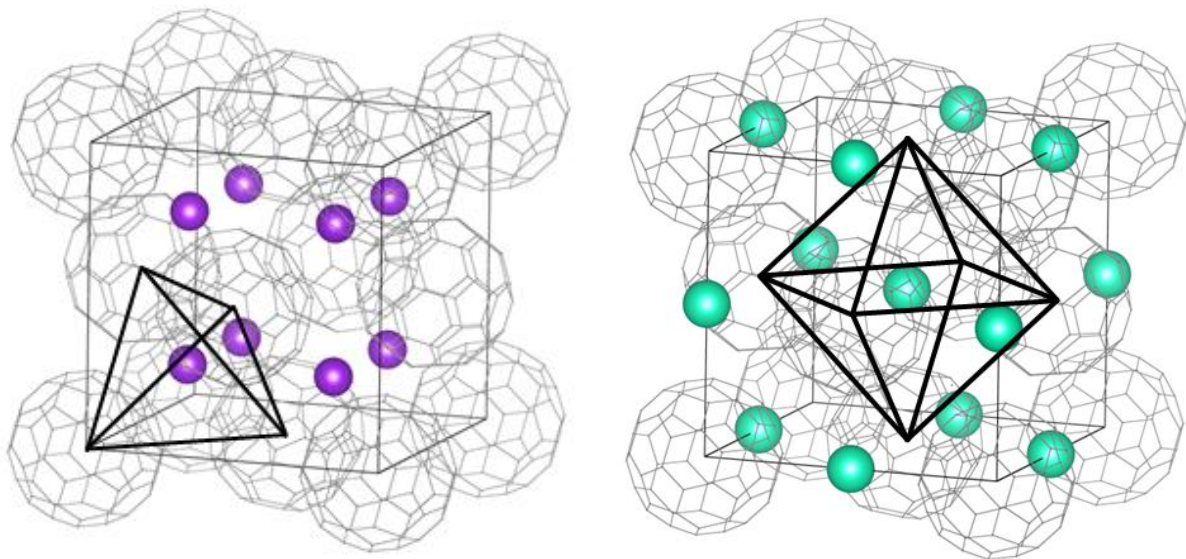


Abbildung 10, Tetraedrische und oktaedrische Zwischenräume

Wie in den anschließenden Kapiteln gezeigt werden wird, eignen sich diese Kristallzwischenräume hervorragend zur Dotierung mit Fremdatomen (auch andere Dotierstellen sind möglich, jedoch in der Regel nicht supraleitend)⁶ [23].

⁶ Es besteht neben dem Dotieren in den Zwischenräumen, zusätzlich die Möglichkeit einer Dotierung von Fremdatomen in den hohlen Kern des Moleküls, sowie durch Ersatz eines Kohlenstoffatoms mit einem anderen Element

5. Supraleitung

Bevor in einem separaten Kapitel die speziellen Eigenschaften supraleitender Fulleride eingeführt werden, wird zuvor ein kurzer allgemeiner Überblick auf das Phänomen Supraleitung und einige wichtige Theorien und Stoffeigenschaften gegeben.

Der Phasenzustand der Supraleitung gehört vielleicht zu den interessantesten bekannten physikalischen Phänomenen. Er wurde, per Zufall, bei der Untersuchung des Widerstandsverhaltens von Materialien nahe des absoluten Temperaturnullpunktes im Jahr 1911 von Heike Kamerlingh-Onnes an der Universität Leiden erstmals beobachtet. Kamerlingh-Onnes gelang es, durch das Verfahren der Heliumverflüssigung, erstmals Experimente in diesen Temperaturbereichen durchzuführen. Der Siedepunkt von Helium liegt bei 4,2 K. Dabei trat zunächst bei einer Quecksilberprobe ein plötzlicher Widerstandsabfall über mehrere Größenordnungen auf [37]. Später konnte dieses sonderbare Verhalten bei einer Vielzahl weiterer Stoffe beobachtet werden.

Neben den klassischen, konventionellen supraleitenden Elementen mit Sprungtemperaturen unterhalb 30 K, etwa Niob oder Vanadium, existiert eine Vielzahl weiterer interessanter Materialien und Mischungen, deren Eigenschaften von diesen deutlich abweichen.

Im Jahr 1986 wurde durch Bednorz und Müller der erste auf Kupferoxid basierende sogenannte Hochtemperatur Supraleiter $\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$ entdeckt [38]. In den folgenden Jahren wurden in diesem System die Stoffe mit den bisher höchsten Sprungtemperaturen unter Normaldruck, mit über 100 K gefunden [39], siehe Abbildung 11. Damit standen erstmals Stoffe für technische Anwendungen zur Verfügung, deren Kühlung durch flüssigen Stickstoff (bei 77 K) bereitgestellt werden konnte. Die erschwerte Herstellung und Verarbeitung dieser spröden, keramischen Hochtemperatursupraleiter, bremst bisher jedoch noch einen breiteren Einzug in technische Anwendungsgebiete.

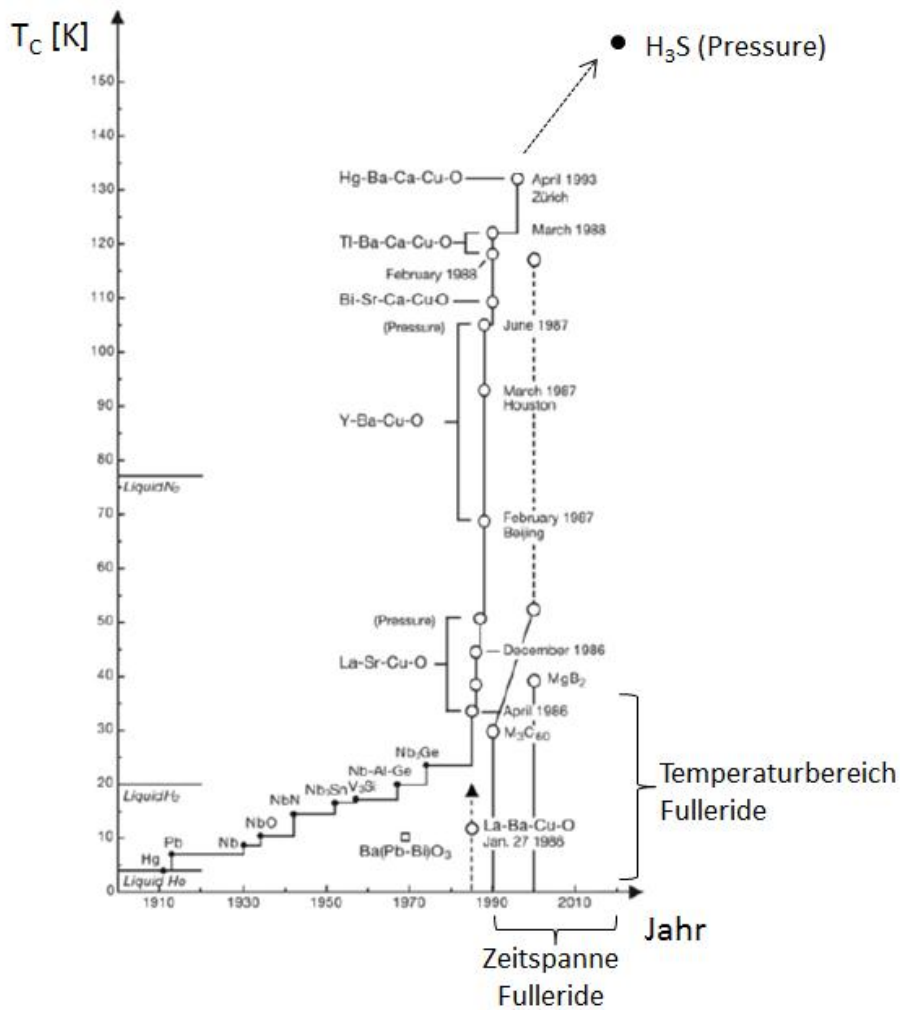


Abbildung 11, Sprungtemperaturen entdeckter Materialien, angelehnt an [40]

Parallel zum Versuch die kritische Temperatur weiter zu steigern, ist in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl weiterer interessanter Stoffgruppen entdeckt worden, von denen jede ihre eigenen häufig sehr speziellen Charakteristiken aufweist. Dies sind beispielsweise auf Eisen und Arsen aufbauende Pniktide, schwere Fermionen Supraleiter, Bismutite, Ruthenate, organische Supraleiter, Fulleride, etc [41]. Aktuell ergeben sich für H_3S mit einer Sprungtemperatur von 203 K unter Druck neue wissenschaftliche Herausforderungen [42].

5.1. Eigenschaften und Definitionen

Die Temperatur, bei der der Phasenübergang von Normalleitung zu Supraleitung stattfindet, wird als Sprungtemperatur oder kritische Temperatur T_c bezeichnet. Neben der Temperatur haben auch das Magnetfeld und die durch den Supraleiter fließende Stromstärke Einfluss auf diesen Phasenübergang. Prinzipiell gilt, je höher einer dieser drei Werte ist, desto später beginnt bei Absenkung der anderen Werte die Supraleitung. Auf diese Weise ergibt sich, ähnlich z. B. thermodynamischen Vorgängen, eine Art 3-dimensionales Phasendiagramm, Abbildung 12 [40].

Oberhalb einer jeweiligen kritischen Temperatur, eines kritischen Magnetfeldes und eines kritischen Stromes, die voneinander abhängen, wird die Supraleitung unterdrückt. Charakteristisch für die supraleitende Phase sind neben dem widerstandsfreien Stromtransport, die Änderung der magnetischen Eigenschaften, sowie ein Sprung der thermischen Kapazität [41].

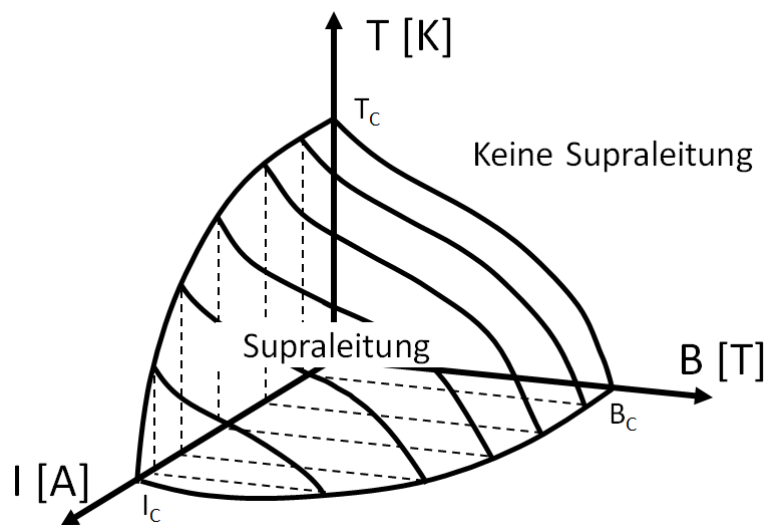


Abbildung 12, Typisches Phasendiagramm für kritische Temperatur, Magnetfeld und Stromstärke eines Typ 1 Supraleiters

Bei Einsetzen der Supraleitung können Supraleiter ein angelegtes Magnetfeld entweder bis auf eine dünne Außenschicht verdrängen oder dieses in Form von sogenannten Flussschläuchen in sich bündeln. Das Herausdrängen des Magnetfeldes wird als Meissner-Ochsenfeld Effekt bezeichnet und dient als eines der Standardverfahren zur Feststellung der supraleitenden Phase⁷ [43].

Anhand des magnetischen Verhaltens des Materials beim Phasenübergang, lassen sich grob zwei Arten von supraleitenden Stoffen charakterisieren.

1. Typ 1 Supraleiter oder auch Supraleiter erster Art

Diese Stoffe verdrängen das magnetische Feld vollständig aus ihrem Inneren. Erhöht man die magnetische Feldstärke, bricht ab einem bestimmten Material-, Temperatur-, und Stromabhängigen kritischen Feld B_c die Supraleitung zusammen [41].

2. Typ 2 Supraleiter oder auch Supraleiter zweiter Art

Diese Stoffe sind durch das Vorhandensein zweier kritischer Werte für das Magnetfeld gekennzeichnet. Erhöht man in der supraleitenden Phase von Null ausgehend die magnetische Feldstärke, so verhalten sich diese Materialien zunächst wie Typ 1 Supraleiter, indem Sie das Magnetfeld aus ihrem Inneren verdrängen. Bei Erreichen einer ersten kritischen Feldstärke B_{c1} wird aber die Supraleitung nicht beendet, sondern die magnetischen Felder können in das Material eindringen. Dies geschieht in Form sogenannter magnetischer Flussschläuche. Diese enthalten genau ein Flussquant. Bei weiterer Erhöhung der Feldstärke dringen immer mehr Flussschläuche in den Supraleiter ein, bis schließlich bei Erreichen der zweiten kritischen Feldstärke B_{c2} die Supraleitung aufhört. B_{c2} kann gerade bei Hochtemperatursupraleitern niedrige 3 stellige Tesla Werte erreichen. Der Bereich zwischen B_{c1} und B_{c2} wird Shubnikov Phase genannt [41].

⁷ Eine Widerstandsmessung ist teilweise erheblich schwieriger durchzuführen, da hier eine Reihe von Einflussfaktoren, wie Kontaktierung, chemische Vorgänge, etc., die Genauigkeit einer Messung deutlich erschweren können.

5.2. BCS Theorie

Eine weitere Möglichkeit der Einteilung von Supraleitern besteht in der Art ihrer Elektronen Cooper Paar Bildung.

Eine anerkannte Theorie zur Erklärung des supraleitenden Zustandes wurde 1957 von Bardeen, Cooper und Schrieffer in der nach Ihnen benannten BCS Theorie veröffentlicht [44]. Diese nimmt vereinfacht gesehen an, dass sich Elektronen in der supraleitenden Phase auf demselben niedrigen quantenmechanischen Grundzustand befinden müssen. Da Elektronen aber als Fermionen mit $\frac{1}{2}$ zahligem Spin, bedingt durch das Pauli Verbot nicht denselben Quantenzustand einnehmen dürfen, wird eine Paarbildung von Elektronen eingeführt. Dieses Elektronenpaar wird als Cooper Paar bezeichnet.

Ermöglicht man zwei Elektronen eine Kopplung, so können quantenmechanisch gesehen deren $\frac{1}{2}$ zahlige Spins addiert werden. Das nun ganzzahlige Cooper Paar hat die Eigenschaften eines Bosons und unterliegt somit nicht mehr dem Pauli Besetzungs-Verbot. Auf diese Weise können Cooper Paare denselben Grundzustand einnehmen.

In diesem Grundzustand geht man von einer phasengleichen, kohärenten Materiewelle aus, die keine Streuungseffekte zu Atomrümpfen oder anderen Elektronen aufweist. Dies entspricht den Voraussetzungen für einen widerstandsfreien Stromtransport.

Die eigentliche Bildung von Cooper Paaren ist nach der BCS Theorie durch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kristallgitter möglich. Dabei erzeugt die Bewegung eines negativen Elektrons durch das positive Gitter eine minimale Gitterdeformation und so eine Verdichtung der positiven Ladungen. Ein anderes, zeitlich später an der Stelle eintreffendes, Elektron kann diese Ladungsverdichtung spüren und ist so mit dem ersten Elektron verbunden. Der Kopplungsmechanismus erfolgt somit über die Gitterschwingungen, bzw. die Phononen. Anhand der Art der Cooper Paar Bildung oder der Art der Cooper Paar Wellenfunktionen kann eine weitere Charakterisierung unterschiedlicher Supraleiter erfolgen [40].

Die Einteilung in konventionelle und unkonventionelle Supraleiter ist nicht streng genormt. In der Regel wendet man dazu eines der zwei folgenden Kriterien an.

Konventionelle Supraleiter

Erfolgt die Cooper Paar Bildung über den klassischen BCS Mechanismus, also über Phononen, spricht man von konventionellen Supraleitern. Ebenso kann man von einem konventionellen Supraleiter sprechen, wenn Elektronen eines Cooper Paares einen Zustand bilden, bei dem der Betrag S des Gesamtspins, sowie der Betrag L des Gesamtdrehimpulses verschwinden. Dieser $L = 0$ Paarwellenzustand wird als s-Welle bezeichnet. Eine Eigenart dieser Welle ist eine angenäherte isotrope Wellenfunktion. D.h. die supraleitende Wellenfunktion hat in den Raumrichtungen die gleichen Eigenschaften [41].

Unkonventionelle Supraleiter

Neben der Paarbildung der Elektronen über eine Wechselwirkung durch Phononen, existieren weitere mögliche Varianten zur Kopplung. Diese werden unter den unkonventionellen Supraleitern

zusammengefasst. Neben dem $S = 0$ und $L = 0$ Zustand der Paarwellenfunktion, gibt es im $S = 0$ Zustand noch die Möglichkeit, dass L ein geradzahliges Vielfaches von h annehmen kann, also $L = 0, 2h, 4h$ [41].

Viele Supraleiter nehmen den energetisch vorteilhaften $L = 0$ Zustand an und sind damit konventionelle Supraleiter⁸. Einige Stoffe nehmen jedoch den $L = 2h$ Zustand an, unter Ihnen die Hochtemperatursupraleiter auf Kupferoxid Basis, Kuprate, deren Paarwellenzustand in der Regel einer d-Welle entspricht [40].

Für Kuprat-Hochtemperatursupraleiter ist speziell die $d_{x^2-d_{y^2}}$ -Wellensymmetrie von besonderer Bedeutung. Deren Wellenfunktion ist anisotrop. Der Stoff ist passend dazu aus dotierten supraleitenden CuO_2 -Ebenen und dazwischenliegenden Ebenen, die isolierend wirken und das Ladungsträgerreservoir bilden, schichtförmig aufgebaut, siehe Abbildung 13. Die Supraleitung findet 2-dimensional in den Kupferoxidebenen statt. Senkrecht zu den Ebenen zeigen sich deutlich verschlechterte (supraleitende) Eigenschaften [40].

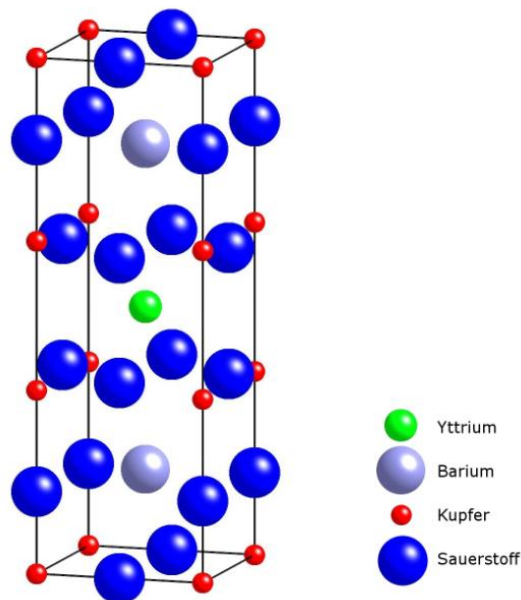


Abbildung 13, Einheitszelle eines Kuprat Hochtemperatursupraleiters, Y-123

Eine Löcher- bzw. Elektronendotierung von Cu^{2+} zu Cu^{1+} oder Cu^{3+} kann zum einen, über die Substitution von Elementen andere Elektronenwertigkeit und zum anderen über einen geringen Sauerstoffmangel, bzw. Sauerstoffüberschuss erfolgen. In Abbildung 14 ist eine typische glockenförmige Dotierungs- zu Sprungtemperatur Korrelation ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ / Y-123) dargestellt. Häufig ist eine Kombination beider Dotiermechanismen vorhanden. Das Ladungsträgerreservoir besteht in der Regel aus Selten Erde Elementen.

⁸ Dies ist aufgrund der nicht vorhandenen Rotationsenergie zunächst der energetisch günstigste Zustand.

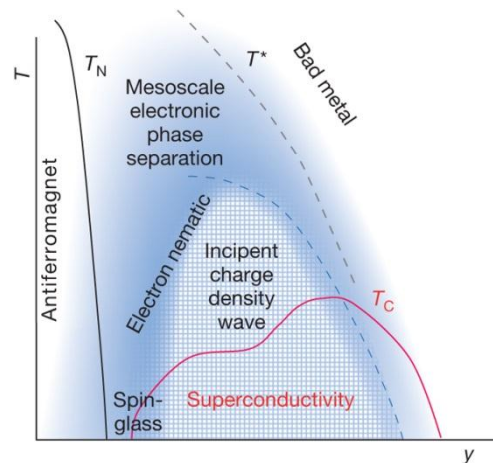


Abbildung 14, Dotierungs- zu Sprungtemperaturkurve eines Hochtemperatursupraleiters, Y-123

Die Erklärung des Verhaltens von Hochtemperatursupraleitern ist im Rahmen der BCS Theorie nur sehr begrenzt möglich. Es existieren daher, speziell für diese auch technisch interessanten Stoffe, eine Reihe eigenständiger, sowie ergänzender Erklärungsansätze. Einen guten Überblick zu diesem weiten Themengebiet liefert [40, 45].

5.3. Supraleitende dotierte Fullerene

Wie in den ersten Kapiteln angedeutet, lassen sich Fullerene verhältnismäßig leicht mit anderen Stoffen dotieren. Die hauptsächlichen Gründe dafür liegen zum einen in der besonderen Kristallstruktur, die tetraedrische und oktaedrische Zwischenräume zwischen den C_{60} Molekülen bildet. In diese können auch größere Fremdatome platziert werden, ohne die Raumgruppe grundlegend zu ändern. Ebenso sind die C_{60} Moleküle durch Van-der-Waals Bindungen verknüpft. Diese eher schwachen Bindungen, lassen eine Deformation des Kristalls bei Dotierung in geringem Maße zu.

Zum anderen begünstigen die elektronischen Eigenschaften eines C_{60} Kristall eine Dotierung. Die relativ hohe erste Ionisierungsenergie von C_{60} mit etwa $-7,6$ eV [46, 47], sowie die hohe erste Elektronenaffinität von ca. $2,65$ eV [48], führen dazu, dass in der Regel bei Dotierung die Kohlenstoffmoleküle als Elektronenempfänger dienen. Dabei füllt sich zunächst das t_{1u} , bei höherer Dotierung später das t_{1g} Band. Eine Dotierung verändert die Bänderfüllung und damit die daraus resultierenden elektronischen Eigenschaften deutlich. Diese Eigenschaften, darunter auch die Supraleitung, dotierter C_{60} Moleküle hängen somit grundlegend von der Art der Dotierungsatome, sowie deren Anzahl ab.

Nachdem durch die Methode von Krätschmer, die Herstellung größerer Mengen kristalliner C_{60} Stoffe ermöglicht wurde, konnten mit typischen Festkörper Synthese Techniken gezielt dotierte Proben hergestellt werden. Supraleitende Mischungen wurden bisher in drei Gruppen gefunden.

1. Alkalimetall dotierte Fullerene
2. Erdalkalimetall dotierte Fullerene
3. Selten Erde Metall dotierte Fullerene

Es folgt eine kurze Vorstellung dieser Stoffgruppen und einiger Eigenschaften, sowie eine kurze Begründung zur Fokussierung auf Alkalimetall dotierte Fullerene.

5.3.1. Alkalimetall dotierte Fullerene

Die ersten Entdeckungen zur Dotierfähigkeit von Fullerenen mit Alkalimetallen gelangen einer Forschungsgruppe an den AT&T Bell Laboratories bereits 1991. Dabei wurden C_{60} und C_{70} Filme mit unterschiedlichen Alkalimetallen dotiert. Die Stoffe wurden dadurch leitend, mit Leitfähigkeiten von 2 – 500 S/cm, abhängig von der Art des Fullerenes und der Dotierungselemente. Exakte Stöchiometrien wurden zunächst nicht ermittelt [49].

Die weitere Erforschung seit der Entdeckung zur Dotierbarkeit, zeigte die Möglichkeiten für eine ganze Reihe von Stöchiometrien A_xC_{60} auf (A steht für eine Alkalimetall und x für Anzahl der Dotieratome). Bisher wurden Verhältnisse von $x = 1 - 12$, mit beispielsweise Cs_1C_{60} bzw. $Li_{12}C_{60}$ gefunden [50].

Die ersten supraleitenden Fulleride wurden 1991 im System K_xC_{60} mit einer kritischen Temperatur von 18 K entdeckt [51]. Die Stöchiometrie wurde darauf folgend mit $x = 3$ bestimmt [52]. Mit wenigen Ausnahmen, etwa Li_3CsC_{60} , findet man supraleitende Fulleride, überwiegend in der Form A_3C_{60} [53]. Bereits kurze Zeit später konnten mit Rb_3C_{60} bei 29 K, Rb_2CsC_{60} bei 31 K [54, 55] und $RbCs_2C_{60}$ bei 33 K [56] weitere supraleitende Stoffe gefunden werden, deren Sprungtemperaturen ungewöhnlich hoch lagen. Viele weitere Mischungen der A_3C_{60} Gruppe sind Supraleiter. Die Sprungtemperatur unter Umgebungsdruck liegt zwischen 2,5 K bis 33 K, je nach Art des Dotierungsatoms [50]. Für Cäsium dotierte Fullerene Cs_3C_{60} wird (nur unter Druck) die bisher höchste Sprungtemperatur von bis zu 38 K gemessen [57].

Das Stöchiometrieverhältnis bestimmt, wie bei vielen anderen Stoffen auch, grundlegend die elektronischen Eigenschaften der Mischungen. Stoffe mit einem Alkalimetall Anteil von $x = 3$ sind in der Regel metallische Leiter. Dieses Verhalten wurde zu Beginn anhand des Hückel Diagrammes erklärt. Das Alkalimetall mit einer s^1 Konfiguration ist bestrebt ein Elektron abzugeben und so den Edelgaszustand zu erreichen [50]. Das ehemals leere t_{1u} Band des C_{60} wird halb aufgefüllt und der Stoff elektrisch leitend.

Diese stark vereinfachte Betrachtung des Hückel Diagramms basierend auf der Bändertheorie bildete vermeintlich für die Stöchiometrie $x = 3$, die realen Verhältnisse relativ gut ab. Mit den mit hohen Verhältnissen an Cäsium dotierten Stoffen, wurden später jedoch auch Materialien gefunden, die unter Normalbedingungen Isolatoren sind [57]. Dasselbe zeigt sich für A_2C_{60} und A_4C_{60} , trotz unvollständig gefüllter Bänder [58, 59]. Das elektrische Verhalten folgt hier offensichtlich komplexeren Modellen, die speziell für A_3C_{60} Stoffe in den folgenden Kapiteln aufgegriffen werden. Zudem verändern sich auch zum Teil die Kristallstrukturen in Abhängigkeit der Dotieranzahl.

5.3.2. Erdalkalimetall dotierte Fullerene

Neben reinen Alkalimetall dotierten Fullerenen, existieren auch Erdalkalimetall dotierte Fullerene, sowie Mischungen daraus, die supraleitende Eigenschaften aufweisen. Diese sind aus Sicht der Festkörperphysik jedoch noch relativ wenig erforscht. Dies ist zum Teil auf die niedrigen

Sprungtemperaturen und die komplexe Herstellung reiner Stoffe zurückzuführen, da hier die Dotierung durch Metalle mit geringem Verdampfungsdruck bei hohen Temperaturen stattfinden muss [60]. Die Wertigkeit der Dotierung liegt bei diesen Stoffen in der Regel wesentlich über der, der reinen Alkalimetall dotierten.

Zu einer interessanten Stoffgruppe, gehören beispielsweise $A_3Ba_3C_{60}$ Mischungen ($A = K, Rb, Cs$). Die Alkalimetall Atome sind dabei einfach ionisiert. Die Barium Atome als Erdalkalimetall sind zweifach ionisiert. Daraus ergibt sich für das C_{60} Molekül eine 9-fache Ionisierung. Dies entspricht einem gefüllten t_{1u} Band und einem halbgefüllten t_{1g} Band. Die Struktur von $K_3Ba_3C_{60}$, ist dabei kubisch raumzentriert (bcc). Die Sprungtemperatur liegt bei 5,4 K. Eine Verteilung der Besetzung der Zwischenräume durch Kalium- und Bariumionen ist durch deren annähernd identische Größe innerhalb des Kristalles zufällig. Der Stoff $Rb_3Ba_3C_{60}$ hat eine kritische Temperatur von 2,0 K. Die Cs dotierte Variante ist vermutlich nicht supraleitend oder erst bei sehr viel kleineren Temperaturen. Messungen oberhalb von 0,5 K fanden hier bisher keine Supraleitung [61, 62]. Im Gegensatz zu den Alkalimetall dotierten Stoffen, nimmt die Sprungtemperatur mit größer werdendem Einheitszellen Volumen ab.

Eine weitere Variante sind rein zweiwertige Erdalkalimetall dotierte Mischungen. Zu diesen gehören beispielsweise Ca_5C_{60} , Sr_4C_{60} sowie Ba_4C_{60} . Ca_5C_{60} hat eine einfach kubische (sc) Struktur mit einer Sprungtemperatur von 8,4 K [31]. Die Elektronen besetzten, ähnlich wie bei obigen Stoffen, das t_{1g} Band dabei teilweise. Unterhalb einer Stöchiometrie von 5 ist das Gitter kubisch flächenzentriert (fcc) ohne beobachtete Supraleitung. Die Festkörper - Stoffe Sr_6C_{60} und Ba_6C_{60} haben beide stark anisotrope orthorhombisch raumzentrierte (bco) Strukturen, mit Sprungtemperaturen von 4 K und 6,5 K [63, 64].

5.3.3. Selten Erde Metall dotierte Fullerene

Seit der Entdeckung der Dotierungsmöglichkeit bei Fullerenen, wurden auch verschiedene mit Seltenen Erden Elementen dotierte Mischungen gefunden. Die Herstellung selber ist dabei, ähnlich den Erdalkalimetall dotierten Fullerenen, relativ komplex. Dies liegt hier hauptsächlich an der hohen notwendigen Anlass Temperatur, bei der Selten Erdelemente dazu tendieren sich zu Carbiden zu wandeln [65]. Speziell einphasige reine Stoffe sind schwierig herzustellen.

Auch im System der Selten Erdelement dotierten Fullerene konnten supraleitende Mischungen entdeckt werden. Dies waren RE_xC_{60} ($RE = Ytterbium, Scandium$) Stoffe mit einem Selten Erde Anteil von $x = 2,75$. Für $Yb_{2,75}C_{60}$ beträgt die Sprungtemperatur 6 K [66]. Pulver Röntgen Beugungsmessungen zeigen dabei, dass die Ytterbium Atome in beiden, also den tetraedrischen und oktaedrischen, Zwischenstellen sitzen. Die Ladung wurde durch kantennahe Röntgen Absorptionmessungen mit Yb^{2+} bestimmt. Die Kristallstruktur ist orthorhombisch, Raumgruppe (Pcab). Bedingt durch die Stöchiometrie sind alle oktaedrischen Stellen besetzt und jede achte tetraedrische Stelle ist ausgelassen [67].

Später Messungen haben für höher Yb Anteile von bis zu $x = 4$ die maximale supraleitende diamagnetische Suszeptibilität und dieselben Sprungtemperaturen ergeben. Bei der ursprünglichen Dotierung von 2,75 waren nur Spuren von Supraleitung vorhanden. Eventuell ist hier also die eigentlich optimale Festkörper Supraleitungs-Strukturformel Yb_4C_{60} , ähnlich der von Erdalkalimetall

dotierten Fullerenen. Diese ist chemisch aber nicht sehr stabil, so dass sich bevorzugt die stabile $\text{Yb}_{2,75}\text{C}_{60}$ Mischung einstellt [68, 69].

Mit Sm dotierte Fulleride $\text{Sm}_{2,75}\text{C}_{60}$, zeigten in ersten Versuchen eine Sprungtemperatur von etwa 8 K [70]. Die kristallographischen Eigenschaften sind dabei grundsätzlich ähnlich zu denen der Stoffe mit Ytterbium. Spätere Messungen konnten das Vorkommen von Supraleitung jedoch nicht bestätigen [71, 72]. Der aktuelle Stand ist hierzu nicht abschließend geklärt.

5.3.4. Eignung der Gruppen zur weiteren Untersuchung

Die erste Gruppe 5.3.1 Alkalimetall dotierter A_3C_{60} Fullerene ist die mit Abstand am intensivsten untersuchte Mischungsgruppe, mit der umfassendsten Anzahl verfügbarer Messdaten und Veröffentlichungen. Ebenso sind aktuelle Veröffentlichungen hauptsächlich für diese Stoffe erschienen. Der Sprungtemperaturbereich liegt zwischen 2,5 K und 38 K und ist damit sehr viel umfassender als bei Erdalkalimetall und Selten Erdelement dotierten Fullerenen aus den Abschnitten 5.3.2 und 5.3.3, deren T_c nur im einstelligen Bereich liegt.

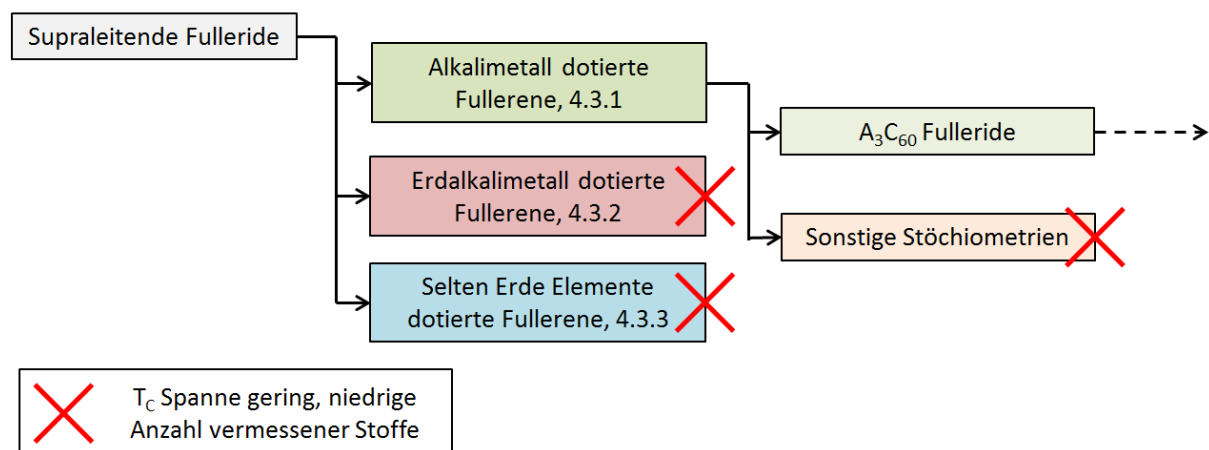


Abbildung 15, Zusammenfassung, Fokussierung der Auswahl auf A_3C_{60} Fulleride

Zusätzlich sind die für die folgende Voruntersuchung notwendigen druckabhängigen Messungen überwiegend an Alkalimetall dotierten Fullerenen durchgeführt worden. Erdalkalimetall und Selten-Erdelemente dotierte Fullerene werden aus diesen Gründen in den weiteren Kapiteln vernachlässigt, siehe Abbildung 15. Dennoch bieten gerade diese Stoffe zukünftig das Potential, das hier entwickelte Modellverhalten erweitern zu können. Dem Grundkristall C_{60} noch ähnlich können sich so beispielsweise die Auswirkungen sich ändernder Gitterstrukturen, oder die bei einem Wechsel des Bandes vom halbgefüllten t_{1u} zum gefüllten t_{1u} und höherliegenden halbgefüllten t_{1g} Band ableiten lassen.

6. Eigenschaften der A_3C_{60} Moleküle

In den vorherigen Kapiteln sind bereits einige kristallographische Grundlagen zu undotierten Fullerenen eingeführt worden. Die speziellen Eigenschaften der A_3C_{60} Moleküle ergeben sich aus den elektronischen Änderungen durch die Dotieratome am Basiskristall.

Die Alkalimetalle füllen dabei generell die tetraedrischen und oktaedrischen Zwischenräume nach Möglichkeit nach ihrer Größe auf, d.h. in die kleineren tetraedrischen Zwischenräume interkalieren die jeweils kleineren, in die größeren oktaedrischen Zwischenräume die größeren Alkalimetalle. Auf diese Weise ist jedes C_{60} Molekül von 12 Alkalimetallen, 8 auf den tetraedrischen Plätzen und 4 auf den oktaedrischen Plätzen umgeben, siehe Abbildung 16.

Beim Dotieren orientieren sich die C_{60} Moleküle so, dass deren hexagonale Flächen zum tetraedrisch platzierten Alkalimetall zeigen. Auf diese Weise wird ein großer, energetisch günstiger Abstand erreicht. Die Struktur ändert sich dadurch zur Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ / (fcc). Eine Ausnahme sind Stoffe mit größeren Anteilen an kleinen Natrium Atomen, für diese stellt sich eine einfach kubische Struktur (sc) ein. Für höhere Anteile des größten dotierbaren Atoms Cäsium, ergeben sich zwei mögliche Strukturen, dies sind fcc und A15 (bcc) Gitter⁹.

A_3C_{60} Fulleride sind s-Wellen Supraleiter [73]. Der Cooper Paarungsmechanismus ist Phononen basiert. Es wird angenommen, dass die dafür verantwortlichen Phononen die relativ straff gekoppelten intra-molekularen H_g Schwingungen des C_{60} Moleküls sind. Die t_{1u} Elektronen können durch deren Symmetriebedingungen nur an den zwei A_g und Acht H_g Moden koppeln [74] [75].

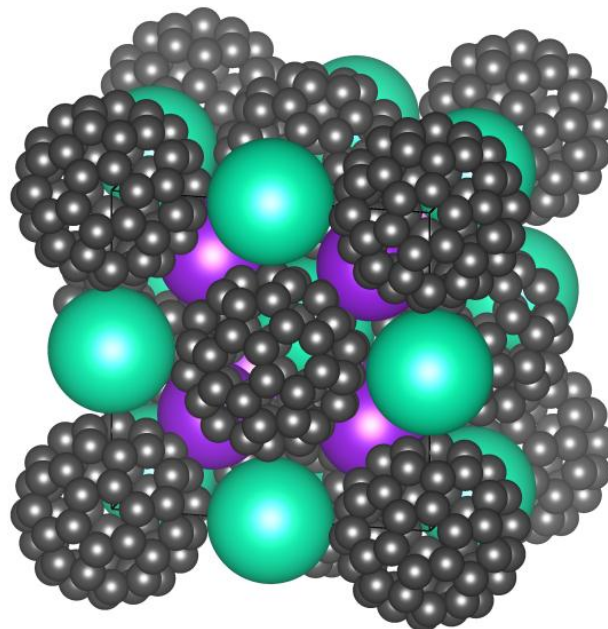


Abbildung 16, A_3C_{60} fcc Struktur, tetradrische Zwischenräume sind lila, oktaedrische Zwischenräume grün dargestellt, die Orientierung der C_{60} Moleküle ist auf eine Position vereinfacht

⁹ Das größte Alkalimetall ist grundsätzlich nicht Cäsium, sondern Frankium. Es sind jedoch keine Fulleren Dotierungen mit diesem bekannt.

Des Weiteren sind Sprünge der spezifischen Wärmekapazität linear mit der kritischen Temperatur korreliert [76, 77] [78]. Dies und eine nicht übermäßige hohe magnetische Suszeptibilität der Normalphase, sind deutliche Hinweise auf eine zumindest teilweise mögliche Beschreibung im Rahmen der BCS Theorie [79]. Untersuchungen des Isotopeneffekts bestätigen dies. Theoretisch gilt, bei Beteiligung von Phononen, $T_C \propto M^{-\alpha}$ mit der Ionenmasse M und $\alpha = 1/2$. Es müssen noch Korrekturen der Coulomb-Wechselwirkung und der Debye Wellenlänge berücksichtigt werden, diese verringern α . Messungen mit ^{13}C und eines 85-90 % bzw. 99 % Ersatzes durch das Isotop, führten zu Werten $\alpha = 0,37 \pm 0,05$ bzw. $\alpha = 0,30 \pm 0,06$ [80] [81]. Dies deutet auf ein phononenbasiertes intra-molekulares Cooper-Paarungsmodell hin.

Die Supraleitungs-Energielücke liegt mit $2\Delta/T_C \approx 3,0 - 4,2$ für K_3C_{60} und Rb_3C_{60} in der Nähe des Wertes der BCS Theorie von 3,53 [82] [76].

Bereits 1991 wurde eine Korrelation zwischen dem Volumen der Einheitszelle und der Sprungtemperatur verschiedener Fulleride beschrieben [54]. Die Grundannahme dieses empirisch erkannten Faktors ist dabei generell, dass das Dotieren von unterschiedlich großen Alkalimetall Atomen in die freien Gitterräume zu einer Änderung der intermolekularen Separation und damit Zustandsdichte, bzw. Sprungtemperatur führt. Der Einfluss verschiedener Alkalimetalle auf T_C wäre in diesem Falle durch den Ionenradius geometrischer Art [83]. Dieser wird in den folgenden Kapiteln detailliert eingeführt und diskutiert.

Neben diesen die BCS Theorie stützenden Argumenten, existiert jedoch auch eine Reihe konträrer Argumentationen, die deutliche Zweifel an einer generellen Anwendbarkeit aufkommen lassen [73]. Speziell für die relativ neu entdeckten Fulleride mit reinem Cäsium oder einem sehr hohem Cäsium Anteil, sowie für mit zusätzlichem Ammoniak expandierte Fulleride, treffen die Vorhersagen nicht zu. Hier sinkt die Sprungtemperatur bei Expansion, die Zustandsdichte der Elektronen steigt jedoch, was nach der BCS Theorie zu einer höheren Sprungtemperatur führen müsste [84]. Auch der beobachtbare Metall-Isolator-Übergang bei Cs_3C_{60} , deutet auf eine nicht vernachlässigbare Elektron – Elektron Wechselwirkung hin [85]. Aktuelle theoretische Ansätze werden dazu in späteren Kapiteln aufgegriffen.

6.1. Einfluss des Gitterparameters auf die Sprungtemperatur von A_3C_{60} Fulleriden

In diesem Kapitel wird zunächst theoretisch, später experimentell auf den (durch Ansätze des Hubbard Modells) inzwischen teilweise überholten (bzw. erweiterten), aber dennoch nicht uninteressanten Erklärungsansatz über Mechanismen der BCS Theorie zurückgeblickt. Ein Zusammenhang von Gitterparameter und Sprungtemperatur ist, obwohl nicht uneingeschränkt gültig, noch in verschiedenen Vorstellungen vorhanden¹⁰. Im nachfolgenden Kapitel 6, erfolgt die Analyse einer erstellten aktuellen Datenbasis zu diesem Verhalten.

Mit Herstellung der ersten supraleitenden Alkalimetall dotierten Fullerene 1991, ergab sich die Frage, welche Auswirkung die Art des dotierten Alkalimetalls auf die elektronischen Eigenschaften hat. Untersuchungen der Kristallstruktur mittels Röntgenbeugungsexperimenten konnten sehr schnell

¹⁰ Letztendlich wird auch ein Einfluss des Gitterparameters auf die Bandbreite W vermutet, was eine Grundlage in der aktuellen Beschreibung eines Metall-Isolator-Überganges innerhalb des Hubbard Modells sein kann.

einen Zusammenhang zwischen der Art des Alkalimetalls und dem Gitterparameter nachweisen. Dies war durch die Kristallstruktur des C_{60} , sowie die Lage und sich ändernde Größe des Alkalimetall Atoms in den Zwischenräumen innerhalb des Kristalls nicht weiter überraschend.

Die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der Supraleitung in der Gruppe der Fulleride wurden ursprünglich aus der BCS Theorie abgeleitet. Diese schien, in den Anfangsjahren nach der Entdeckung diverser supraleitender A_3C_{60} Stoffe, zur Beschreibung von verschiedenen beobachteten Eigenschaften gut geeignet [86]. Die vergleichsweise hohen Sprungtemperaturen sollten sich grundlegend aus zwei Faktoren ergeben,

- Der sehr hohen Zustandsdichte $N(e_F)$ auf dem Fermi Level
- Der starken Kopplung von Elektronen zu hochfrequenten Phononen

Der Einfluss der Dotierung auf die Zustandsdichte wurde folgendermaßen beschrieben. Das Alkalimetall füllt durch Abgabe seines Valenzelektrons das $C_{60} t_{1u}$ Band, zudem findet durch Variation der Größe der dotierten Alkalimetalle eine Änderung des Kristallvolumens statt. Durch die Volumenänderung verschieben sich die C_{60} Orbitale benachbarter Moleküle zueinander, mit der Folge einer Änderung der Orbital Überlappung. Die Zustandsdichte auf Fermi-Niveau als eine Funktion der Überlappung würde dann, basierend auf der BCS Theorie, unter anderem die kritische Temperatur des Stoffes bestimmen [54].

Die hochfrequenten Phononen resultieren aus den intramolekularen Moden der beteiligten C_{60} Moleküle. Diese werden von der Art des Dotierungsatoms relativ wenig beeinflusst [87].

6.1.1. Berechnungsmethoden

Aus der BCS Theorie folgte unter diesen Gesichtspunkten ein grober Ansatz zur Berechnung supraleitender Eigenschaften. In der einfachsten Form, ohne Berücksichtigung von Elektron-Elektron Coulomb-Wechselwirkungen kann T_c durch

$$k_B T_c = 1,13 \hbar \omega_{ph} \exp\left(\frac{-1}{\lambda_{ph}}\right) \quad (6)$$

errechnet werden. Die Debye Frequenz ist dabei mit ω_{ph} angegeben. Der Term λ_{ph} ist definiert als

$$\lambda_{ph} = N(\epsilon_F) V \quad (7)$$

Dies entspricht der Zustandsdichte auf dem Fermi Niveau $N(\epsilon_F)$ multipliziert mit dem Elektron-Phonon Kopplungsmatrix Element V [36]¹¹. Ist die Ladungsträgerdichte konstant, steigt die Zustandsdichte, und damit T_c , bei Verringerung der Bänderüberlappung, also bei steigendem Gitterparameter [88] [89].

Eine Berechnung, bei der auch Elektron-Elektron Effekte berücksichtigt werden, ist mit der McMillan Gleichung möglich [90]

$$k_B T_c = \frac{\hbar \omega_{ph}}{1,2} \exp \left[\frac{-1,04(1 + \lambda_{ph})}{\lambda_{ph} - \mu^*(1 + 0,62\lambda_{ph})} \right] \quad (8)$$

Hierbei wird durch μ^* die Elektron-Elektron Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt. Interessant ist, dass auch wenn μ^* nicht exakt dem U des Hubbard Modells entspricht, hier sowohl aus der BCS Theorie abgeleitete Formeln, als auch Modelle der Vielteilchen Prozesse die Wichtigkeit der Berücksichtigung von Elektron-Elektron Wechselwirkungen innerhalb der Fullerid-Gruppe gesondert hervorheben.

Eine Schlussfolgerung aus dieser Modellvorstellung, basierend auf reiner BCS Theorie war, dass die eigentliche Art des Alkalimetalls keinen relevanten Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften hat. Es wird „lediglich“ das Band gefüllt und der Molekülabstand durch die Größe geometrisch vorgegeben [83] [91].

6.1.2. Experimenteller Nachweis

Diese Betrachtungsweise schien sich in den ersten Jahren nach deren Entwicklung zu bestätigen. Bereits sehr kurz nach der Entdeckung supraleitender Fulleride, haben unterschiedliche Forschungsgruppen einen sehr starken vermeintlich monotonen universellen Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter a und der Sprungtemperatur T_c festgestellt [56] [92] [54] [93] [94]. Aus diesen Ansätzen wurde so die erste nahezu lineare a zu T_c Korrelation beschrieben.

Abgeleitet aus den zunächst klar erscheinenden Zusammenhängen, schienen weitere Veröffentlichungen zu bestätigen, dass die Zustandsdichte $N(E_f)$ und damit die Sprungtemperatur hauptsächlich eine Funktion des C_{60} Abstandes ist. In einer Untersuchung von Zhou wurde die isotherme Kompressibilität, sowie die dazugehörige Sprungtemperatur von Festkörper Fulleriden gemessen. Dabei wurde angedeutet, dass wenn der Gitterparameter a von Rb_3C_{60} durch Druck auf den Wert von K_3C_{60} verringert wird, sich für den mit Rubidium dotierten Stoff ungefähr die Sprungtemperatur des mit Kalium dotierten Stoffes einstellt. Die Schlussfolgerung die daraus entstand war, im Rahmen des Modells der BCS Theorie, dass T_c einzig von der Überlappung benachbarter C_{60} Moleküle und nicht von der Art der Dotierung abhängt [83]. Da sich hier aber bereits erste Ungenauigkeiten zeigten, wurde neben der $a - T_c$ Korrelation als hauptsächlichster erster

¹¹ Unter anderem durch die vernachlässigte Coulomb-Abstoßung ist Gleichung (6) prinzipiell nur im schwach gekoppelten Grenzbereich, weak-coupling limit, anwendbar [36].

Ordnungsparameter, bereits ein kleinerer zweiter Ordnungsparameter eingeführt. Dieser wird in der Veröffentlichung als metallspezifischer Effekt bezeichnet.

6.1.3. Abweichungen

Erst einige Jahre später kamen erneute Untersuchungen auf deutlich abweichende Druck / Volumen Faktoren und somit auch andere $a - T_c$ Zusammenhänge [82]. Mit hydrostatischem Druck beaufschlagte Rb_3C_{60} Proben wurden vermessen und die Ergebnisse daraus mit Werten von K_3C_{60} verglichen. Das prinzipielle Verhalten, dass mit zunehmendem Druck die Zustandsdichte und damit auch die kritische Temperatur abnimmt konnte so zwar beobachtet werden, allerdings gab es bei den spezifischen kritischen Temperaturwerten Abweichungen von etwa 20 % [95]. Eine klare Bestätigung für eine exakte universelle Funktion zwischen Gitterstruktur und Zustandsdichte, bzw. Sprungtemperatur wurde nicht gefunden.

Ähnliche Abweichungen fanden sich bei weiteren Messungen (zwischen Rb_2CsC_{60} und Rb_3C_{60} , sowie nochmals für Rb_3C_{60} und K_3C_{60}) [96] [97]. Hier wurde ebenfalls durch Druck der Gitterparameter der Stoffe angenähert und keine einheitliche Sprungtemperatur beobachtet. Auch ein Einfluss des Gittertyps, in den vorher genannten Veröffentlichungen sind dies hauptsächlich fcc Strukturen, wird ersichtlich.

Noch deutlichere Abweichungen des Stoffverhaltens konnten später bei Untersuchungen der kritischen Temperatur, des Gitterparameters und der Zustandsdichte von expandierten fcc Fulleriden gezeigt werden. Durch Variation der Dotierungen mit Cäsium und Kalium bzw. Rubidium, hat sich in den Stoffgruppen $Cs_{3-x}K_xC_{60}$ und $Cs_{3-x}Rb_xC_{60}$ gezeigt, dass deren Sprungtemperaturen verglichen zu Cs_2RbC_{60} niedriger waren, obwohl der Gitterparameter vergrößert wurde. Die Zustandsdichte auf dem Fermi Level wurde parallel durch NMR Untersuchungen ermittelt. Diese folgte dem erwarteten Verhalten der Stoffe und wurde ebenfalls größer, jedoch sank die Sprungtemperatur abweichend zu den bisherigen Theorien [84]. Dasselbe abweichende Verhalten aus Zustandsdichte (DOS) und T_c kann ebenfalls für das später beschriebene Cs_3C_{60} beobachtet werden [91].

Die Ergebnisse daraus zeigen, dass das Verhalten einer großen Zahl von Fulleriden nicht ohne weiteres durch den anfänglichen BCS McMillan Ansatz zu erklären ist.

Eine erweiterte Übersicht dazu ist in Abbildung 17 dargestellt. Neben den Abweichungen der gemessenen Werte zueinander, ist auch die Abweichung von der BCS McMillan Kurve dargestellt.

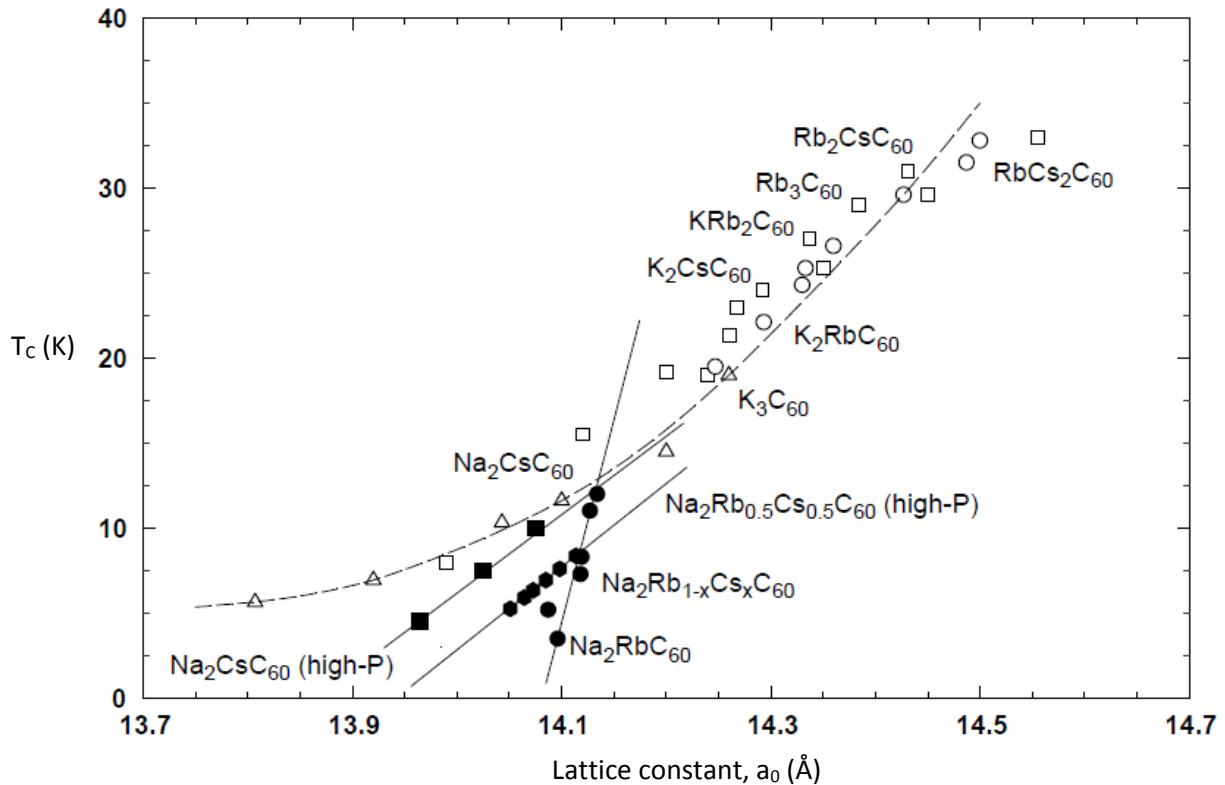


Abbildung 17, Sprungtemperaturen und Gitterkonstanten einiger ausgewählter Fulleride aus [50]. Die gestrichelte Linie entspricht der Vorhersage aus dem BCS McMillan Ansatz.

Ähnliche Abweichung zu einer linearen $a - T_c$ Korrelation ergeben sich ebenfalls für Fulleride mit von einer fcc Struktur abweichenden Kristallgittern.

In der Regel unterhalb von 12 K, und damit niedriger als die Sprungtemperaturen von fcc Fulleriden angesiedelt, existiert eine sehr interessante Gruppe von Alkalimetall dotierten Fulleriden mit einer einfach kubischen (sc), Pa3 Struktur. Bereits 1994 wurde durch Yildirim eine Abweichung der $a - T_c$ Kurven von sc zu fcc Stoffen beschrieben [97]. Der angepasste Geradenverlauf einfach kubischer Stoffe weist eine deutlich größere Steigung zu dem der kubisch flächenzentrierten auf, siehe Abbildung 18.

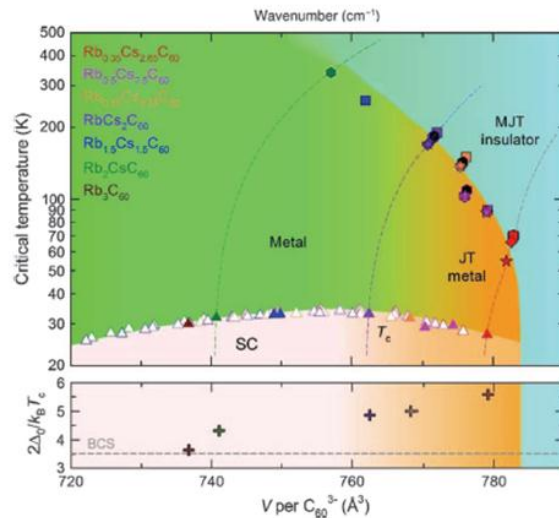
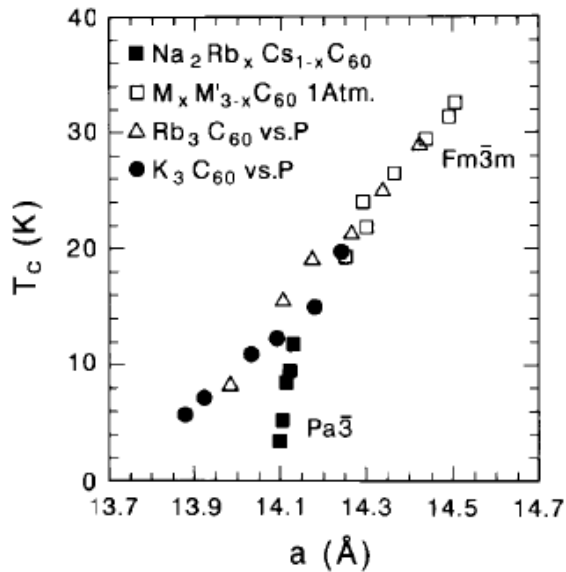


Abbildung 18, Vergleich einiger sc und fcc Fulleride (links), die gefüllten Vierecke sind Materialien mit sc Gitter (Pa3), verglichen zu Materialien mit fcc Gitter (Fm3m), nach [97], rechts zum Vergleich eine aktuellere Gittervolumen zu T_c Abbildung mit glockenförmigem Verlauf [98].

Der kubisch raumzentrierte Stoff (bcc) Cs_3C_{60} kann ebenso nicht präzise auf klassischem Weg durch die $a - T_c$ Korrelation beschrieben werden. Dieses Material zeigt zu konventionellen Fulleriden drastisch abweichende Eigenschaften. Die Sprungtemperatur ist mit etwa 38 K, wie in den vorherigen Kapiteln bereits erwähnt, die höchste bisher bei Fulleriden gemessene. Diese wird ausschließlich unter hohem Druck von etwa 0,7 GPa erreicht. Bei Normaldruck ist Cs_3C_{60} ein Isolator [57], Abbildung 18 (rechts) zeigt die daraus resultierende Änderung zu einer glockenkurvigen Form.

Ein zusätzlicher Unterschied liegt in dem polymorphen Vorkommen mehrerer möglicher Raumgruppen innerhalb einer Messprobe, mit leicht unterschiedlichen kritischen Temperaturen. Dabei kann (unter optimalem Druck) Cs_3C_{60} mit einer bcc Struktur einen T_c Wert von 38 K, und mit einer fcc Struktur einen Wert von 35 K aufweisen. Ähnliches gilt für einige Mischungen mit einem kleinen Rubidium Anteil anstelle des Cäsiums [87].

7. Analyse der Gitterparameter - Sprungtemperatur Daten

In diesem Kapitel wird der klassische $a - T_c$ Zusammenhang mit einer aktuellen und stark verbreiteten Datenbasis geprüft. Ziel ist eine Abschätzung geometrischer Auswirkungen verschiedener Dotierungen und Drücke bei Fullerenen. Zusätzlich soll das Verhalten über den gesamten bekannten Sprungtemperaturbereich, sowie verschiedene Gitterstrukturen im Vergleich untersucht werden.

Es existiert, soweit zum Stand dieser Arbeit bekannt, keine aktuelle und umfassende Übersicht publizierter Daten in Bezug auf Gitterparameter und Sprungtemperatur. Die in Abbildung 17 bzw. Abbildung 18 dargestellten Übersichten, erscheinen trotz ihrer relativ frühen Herausgabezeitpunkte in neuesten Arbeiten und Büchern häufig als vermeintlich aktueller Stand [89]. Eine mögliche Ursache dafür könnte der Umstand sein, dass nachdem neue Modelle zur Abhängigkeit der Supraleitung vom Metall-Isolator-Übergang U/W eingeführt worden sind, neuere Daten nicht mehr speziell einem als unvollständig angesehenen $a - T_c$ Zusammenhang zugeordnet worden sind.

Die aufgestellte Datenbasis bezüglich Gitterparameter und Sprungtemperatur soll folgende Kernanforderungen erfüllen

1. Abbildung des aktuellen Standes der Forschung
2. Vollständigkeit, soweit möglich
3. Sowohl Unterschiede durch chemischen Druck als auch physischen Druck umfassen¹²
4. Alle verfügbaren Gittertypen, sc, fcc und bcc Strukturen, beinhalten

Die Erfüllung dieser Kernanforderungen wurde mit einer sehr umfangreichen Literaturrecherche gewährleistet. Die Daten stammen überwiegend aus anerkannten, gutachterlich bewerteten Veröffentlichungen in Fachzeitschriften, sowie aus Dissertationen in diesem Bereich.

1. Aktueller Stand der Forschung

Der Zeitraum der berücksichtigten Veröffentlichungen umfasst die ersten Berichte zu supraleitenden Alkalimetall dotierten Fullerenen von 1991 bis hin zu speziellen Untersuchungen der Druckabhängigkeit von fcc Strukturen 2015. Die Messdaten aus dem Jahr 2015 sind hierbei die aktuellsten bezüglich Gitterparameter und Sprungtemperatur [98].

2. Vollständigkeit

Insgesamt wurden in den folgenden Untersuchungen als Ergebnis die Gitterparameter- und T_c Daten aus etwa 22 Veröffentlichungen und Dissertationen zusammengefasst. Die Anzahl der gesammelten Messdatenpunkte mit Gitterparameter- und Sprungtemperaturdaten beträgt ca. 300.

Die in [50] bzw. in [57] dargestellten Messwertesammlungen, sind die zurzeit umfangreichsten verfügbaren Datensammlungen mit etwa 42 respektive 65 Messpunkten.

¹² Chemischer Druck entsteht im Kristall durch das Einfügen (unterschiedlich) großer Dotieratome, physischer Druck wird hydrostatisch auf den Kristall ausgeübt.

Trotz Recherche, mit einer beinahe Versechsfachung der Datenbasis gegenüber dem bisherigen Stand, kann eine Vollständigkeit nicht zu 100 % gewährleistet werden. Dies liegt hauptsächlich an dem Fehlen einer wissenschaftlichen Einrichtung, die gezielt Daten sammelt und verwaltet, bzw. einer Veröffentlichung die diese aufwendige Sammlung bereits zuvor gemacht hat. Daher ist man bisher auf die mühsame Abfrage von Fachzeitschriften und veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten angewiesen. Dabei genutzte Suchbegriffe sind ebenfalls nicht einheitlich, was den Aufwand enorm steigert. Als ungünstiger Nebeneffekt entsteht dadurch eine gewisse Unsicherheit bezüglich eines vollständigen Suchergebnisses.

3. Chemischer und physischer Druck

Die gesammelten Daten enthalten alle zurzeit verfügbaren supraleitenden Alkalimetall Fullerid Zusammensetzungen. Speziell bei Stoffen mit Lithium Anteilen und mit reinem Natrium dotierten Stoffen gibt es aktuell keine Hinweise auf Supraleitung. Die Gründe dafür werden in den jeweiligen Abschnitten genauer erläutert. Da hier keine Sprungtemperatur Daten vorliegen, sind diese Stoffe nicht aufgeführt.

Es sind etwa 60 Fulleride mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen gesammelt. Die Stoffmischungen decken damit den möglichen Bereich von Stoffen bei unterschiedlichem chemischem Druck weitestgehend vollständig ab. Es sind sämtliche rechnerisch möglichen supraleitenden Mischungen mit ganzzahligen Stöchiometrie Verhältnissen enthalten, sowie eine große Anzahl von fraktalen Mischungen.

Zur Überprüfung verschiedener Supraleitungstheorien innerhalb der Fullerid Gruppe und speziell durch die Entdeckung der höchsten Sprungtemperatur von 38 K bei unter Druck stehendem Cs_3C_{60} , sind sehr umfangreiche Untersuchungen bezüglich der Eigenschaften unter physischem Druck durchgeführt worden. Dazu werden die Proben in der Regel einem hydrostatischem Druck von mehreren hundert MPa ausgesetzt und gleichzeitig vermessen. Insgesamt wurden so etwa 245 unterschiedliche druckbezogenen Messwerte gesammelt. Eine Probenreihe besteht überwiegend aus einem Ausgangswert unter Normaldruck und den jeweiligen folgenden Messungen von druckbeaufschlagten Werten.

4. Verfügbare Gitterstrukturen

Die Strukturen der hier untersuchten Fulleride umfassen alle bekannten supraleitenden Raumordnungen. Angefangen mit

- einfach kubischen Strukturen (sc) am unteren Rand der Temperaturskala,
- über die stark untersuchten kubisch flächenzentrierten Strukturen (fcc) im mittleren Sprungtemperaturbereich,
- bis hin zu kubisch raumzentrierten Strukturen (bcc), die hauptsächlich im oberen Temperaturbereich und mit Beaufschlagung von Druck supraleitend werden.

Es wurden etwa 26 sc, 208 fcc und 65 bcc Stoffdatenpunkte aufgenommen. Dadurch können in allen drei Strukturgruppen durch eine relativ breite verfügbare Datenbasis Vergleiche getroffen werden.

Fehlerabschätzung

Eine exakte Fehlerabschätzung der erfassten Daten ist durch den großen umspannten Zeitraum und eine Uneinheitlichkeit der Messverfahren relativ schwierig. Eine ganze Reihe an Veröffentlichungen gibt keine expliziten Fehlerbalken an. Vorteilhaft für die weiteren Auswertungen zeigt sich, dass bei Reihen mit Fehlerbalken, dieser sehr klein ist. Der Supraleitungsphasenübergang der Fulleride ist verglichen mit anderen Supraleitern relativ scharf, bei K_3C_{60} beispielsweise etwa 200 mK. Etwas größere Fehlerbalken ergeben sich z. T. aus älteren druckbasierten Messungen, hier können Fehler im Bereich $\pm 0,5$ K auftreten [99]. Falls angegeben würden Fehlerbalken in den folgenden Darstellungen in etwa im Bereich der Punktgröße liegen. Aus diesem Grund wird hier auf eine detailliertere Darstellung einer Fehlerabschätzung verzichtet.

Ergebnisübersicht

Die Auswertung der Datenbasis wird unter drei unterschiedlichen Aspekten durchgeführt.

1. Auswertung des Einflusses von chemischem Druck (Alkalimetall Variationen)
2. Auswertung des Einflusses von physischem Druck (hydrostatischer Druck)
3. Gesamtübersicht aller verfügbaren Daten

7.1. Einfluss chemischen Druckes

In der Analyse der Einflüsse durch chemischen Druck, sind die Gitterparameter und Sprungtemperaturen aller verfügbaren Fulleriden aufgetragen. Dies umfasst Gitterstrukturmäßig gesehen sc und fcc Stoffe. Da die Messwerte ohne hydrostatischen Druck gelistet sind, entfallen hier bcc Strukturen. Diese werden erst unter höherem physischem Druck supraleitend.

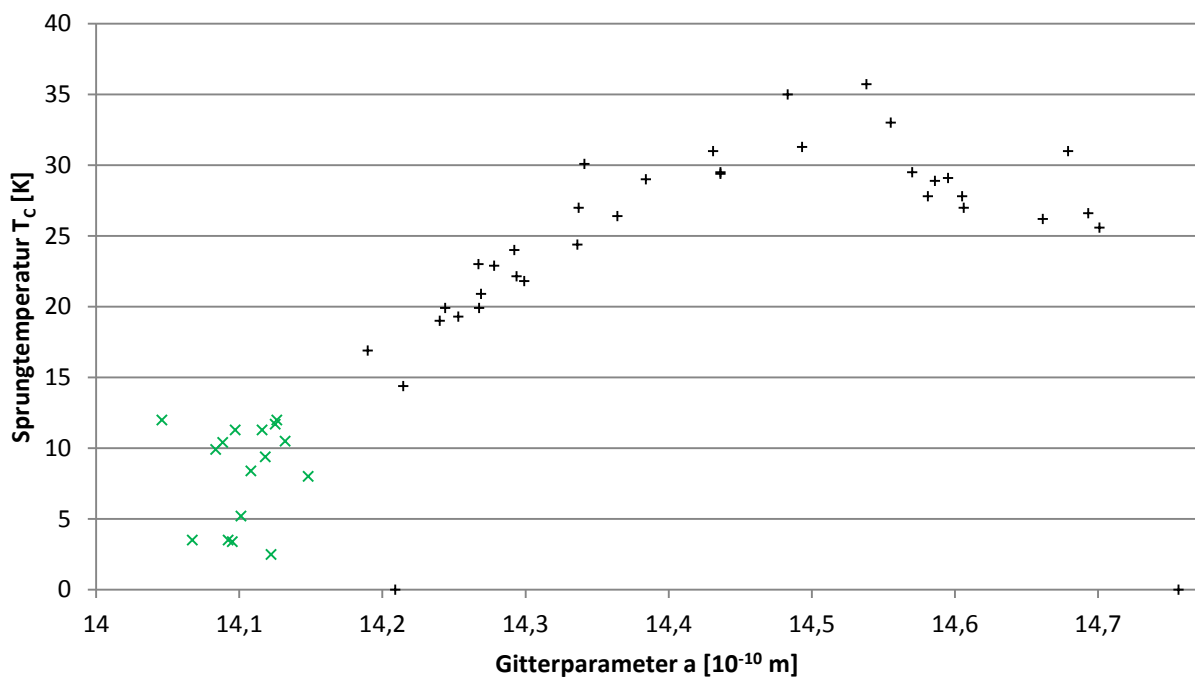


Abbildung 19, Sprungtemperatur und Gitterparameter unterschiedlich dotierter Fullerene unter Normaldruck, grüne Kreuze sind sc, schwarzen Kreuze fcc Stoffe.

Die in Abbildung 19 dargestellten Daten umfassen im Bereich unter etwa 12 K überwiegend sc und darüber liegend fcc Strukturen. Allgemein lässt sich bis etwa 32 K eine Tendenz erkennen, dass größere Gitterparameter zu höheren Sprungtemperaturen führen. Oberhalb von 32 K ändert sich das Bild hin zu einer glockenförmigen Verteilung.

Es gibt in allen Temperaturbereichen der Darstellung Punkte mit ähnlichen Gitterparametern und relativ deutlichen Temperaturunterschieden. Dies dürfte so streng genommen nicht der Fall sein, wenn ein weiterer Einfluss der Art des Alkalimetalls, abgesehen von der Änderung des Gitterparameters, vernachlässigbar wäre.

Verglichen mit in der Literatur verfügbaren Daten, etwa in Abbildung 18, ist eine Beschreibung über Geraden unterschiedlicher Steigung von sc und fcc Stoffen eine sehr unpräzise Vereinfachung. Dies gilt auch für den Fall, dass der bogenförmige Verlauf der Daten oberhalb von etwa $14,5 \times 10^{-10}$ m also etwa 32 K zunächst ohne Begründung vernachlässigt wird.

7.2. Einfluss physischen Druckes

Die Analyse von Fulleriden unter physischem Druck enthält alle drei möglichen Gitterstrukturen. Der Druckbereich umfasst Drücke zwischen 0 und 1,7 GPa. Zwischenwerte sind, falls vorhanden, ebenfalls aufgeführt.

In der Regel werden die Proben der Messreihe ausgehend von Normaldruck hydrostatisch unter Druck gesetzt. Bei verschiedenen Zwischenpunkten werden dann die entsprechenden Messungen bezüglich Sprungtemperatur und Druck durchgeführt. Ein Kompressibilitätskoeffizient, der die Änderung des Gitterparameters mit der Druckänderung verbindet, wird separat ermittelt und anschließend zur Berechnung des zum Druck gehörigen Gitterparameters verwendet.

Um jeweils vollständige Messreihen zu analysieren, ist in den folgenden Abbildungen der Anfangsmesswerte einer Reihe, unter Normaldruck, immer mit aufgeführt.

Zur einfachen Vergleichbarkeit der Stoffeigenschaften, sind Messreihen verschiedener Stöchiometrie gemeinsam aufgetragen. Diese unterscheiden sich natürlich in ihrer Zusammensetzung, was letztlich einem veränderten chemischen Druck entspricht. Auf eine einzelne Darstellung der jeweiligen Messreihen wird hier bewusst verzichtet. Zum einen sind sich die Stoffe vielfach chemisch relativ ähnlich, die Stöchiometrie wird größtenteils nur leicht verändert. Zum anderen überwiegt die Anzahl von Messpunkten durch eine physische Druckänderung zu denen einer chemischen Druckänderung sehr deutlich. Die so entstandenen Abbildungen zeigen durch diese Randbedingungen eine sehr gute Vergleichbarkeit, ohne großen Genauigkeitsverlust durch Einfluss einer sich ändernden chemischen Zusammensetzung.

7.2.1. Einfluss physischen Drucks auf Stoffe mit sc und fcc Strukturen

In dieser Analyse werden sc und fcc Strukturen unter Druck anhand ihrer Gitterparameter und Temperaturwerte aufgetragen. Die einfach kubische Struktur ist hier hauptsächlich eine stöchiometrische Mischungen aus zwei Natrium Atomen mit Cäsium. Der Temperaturbereich reicht bis etwa 12 K. Die weiteren Daten sind Fulleride mit einer fcc Gitterstruktur. Der Abschnitt rechts des

Maximums enthält überwiegend Mischungen mit relativ hohen Cäsium Anteilen. Die Messdaten zu diesen Stoffen gehören dabei zu den aktuellsten

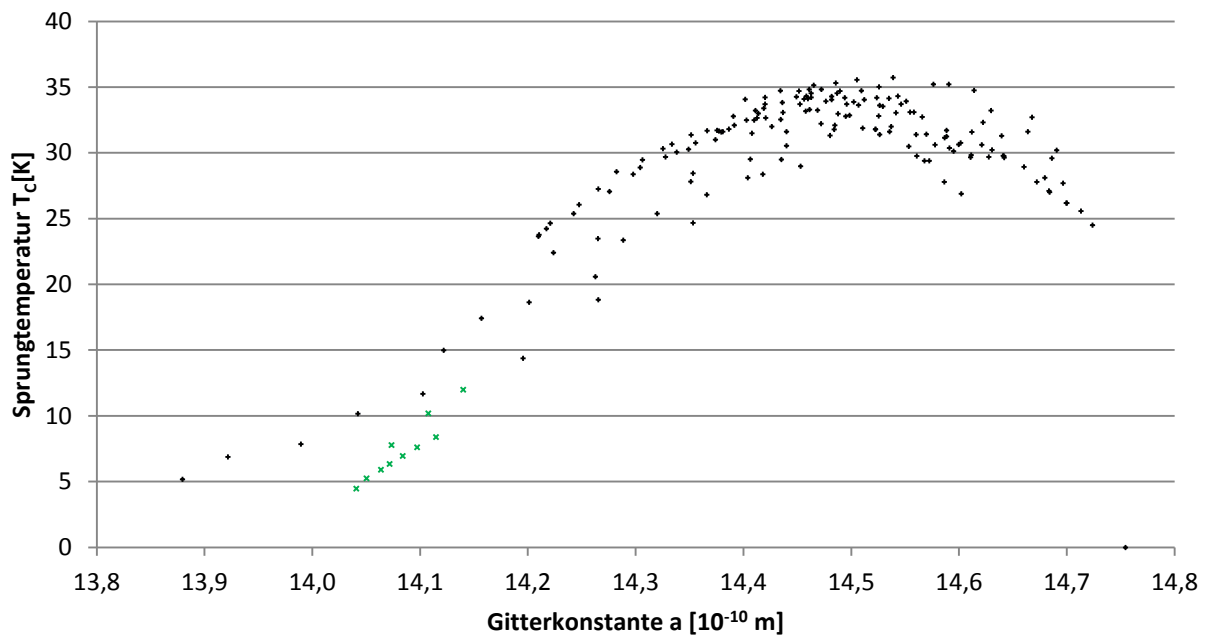


Abbildung 20, Gitterkonstante zu Sprungtemperatur für sc (grün) und fcc (schwarz) Fulleride unter physischem Druck

In Abbildung 20 sind 179 Messwerte aufgetragen. Tendenziell zeigt sich ein Zusammenhang zwischen Gitterkonstante und Sprungtemperatur. Die so entstandene Kurve ähnelt einer glockenförmigen Verteilung, analog der von Hochtemperatursupraleitern.

Bis etwa $14,4 \times 10^{-10}$ m kann man den klassischen, zu Beginn der Entdeckung der Fulleride beschriebenen, linearen Zusammenhang erkennen. Eine Unterscheidung der Steigungen für sc und fcc Stoffe, wie sie in Abbildung 18 vermutet wurde, ist hier nicht so eindeutig möglich.

Die Streuung der Sprungtemperaturen, für Stoffe mit identischem oder sehr ähnlichem Gitterparameter ist relativ groß. Ebenso ist Sie prinzipiell über die gesamte Gitterparameterbreite oberhalb von etwa $14,0 \times 10^{-10}$ m vorhanden. Darunter existieren zu wenige Messwerte um eine Aussage zu treffen.

7.2.2. Einfluss physischen Drucks auf Stoffe mit bcc Strukturen

Neben den oben eingeführten sc und fcc Fulleriden sind viele neue Erkenntnisse anhand von Beobachtungen der bcc Struktur Fulleride entstanden. In dieser Analyse zu Gitterparameter und Sprungtemperatur sind 65 Fulleride erfasst. Charakteristisch ist der hohe Anteil an enthaltenem Cäsium. Dadurch sind diese im Bereich der oberen Temperaturskala zu finden. Dies korreliert in der Regel mit einer relativ großen Gitterkonstante, bedingt durch die Größe der Cäsium Atome.

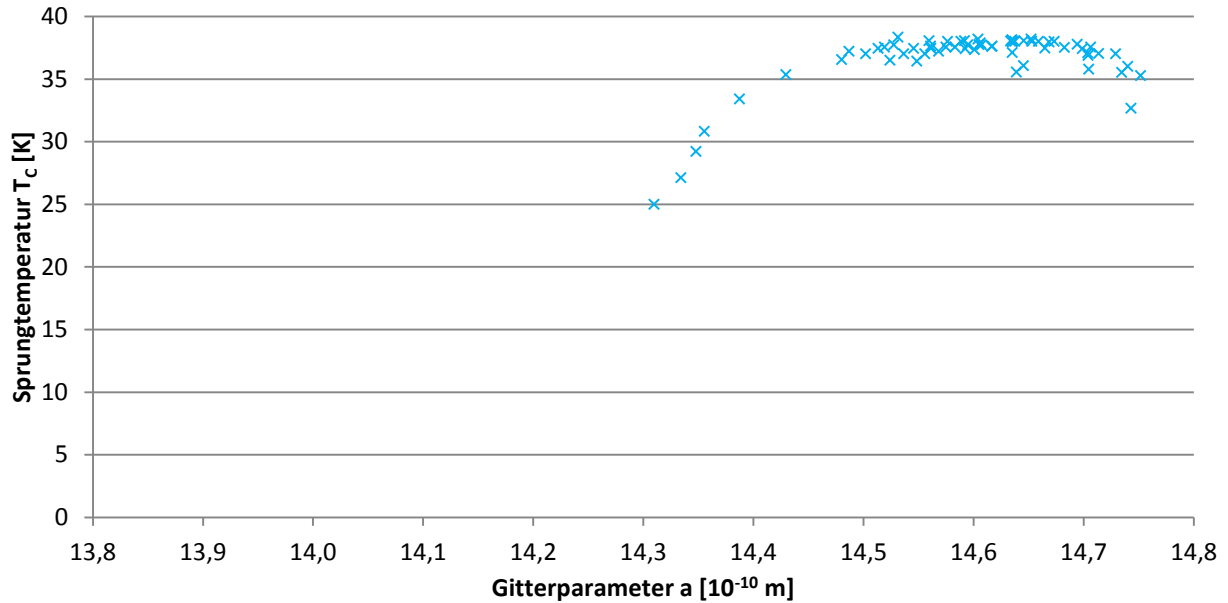


Abbildung 21, Gitterparameter und Sprungtemperatur von Fulleriden mit bcc Struktur unter physischem Druck, (Gitterparameterachsen Skalierung analog vorherigen Abbildungen)

Eine Auswertung der Messwerte in Abbildung 21 zeigt eine glockenförmige Kurve, mit einem breiten ausgeprägten Maximum. Die Streuung bei identischem oder sehr ähnlichem Gitterparameter ist hier, wie in den vorherigen Diagrammen, sichtbar. Oberhalb von etwa $14,55 \times 10^{-10} \text{ m}$ ist diese ausgeprägt. Hier liegen Daten aus mehreren unterschiedlichen Messreihen vor. Unterhalb dieses Wertes ist nur eine Messreihe vorhanden, so dass hier auch keine unterscheidbaren Punkteverteilungen auftreten können.

7.3. Gesamtüberblick aller Strukturarten unter physischem Druck

In diesem Abschnitt werden alle Strukturen zusammengefasst dargestellt. Dieser Vergleich wurde so in der Literatur abgesehen von etwa der Darstellung in Abbildung 17 noch nicht beschrieben. Bisher verfügbare Diagramme enthalten nur einen geringen Anteil der vorhandenen Datenbasis.

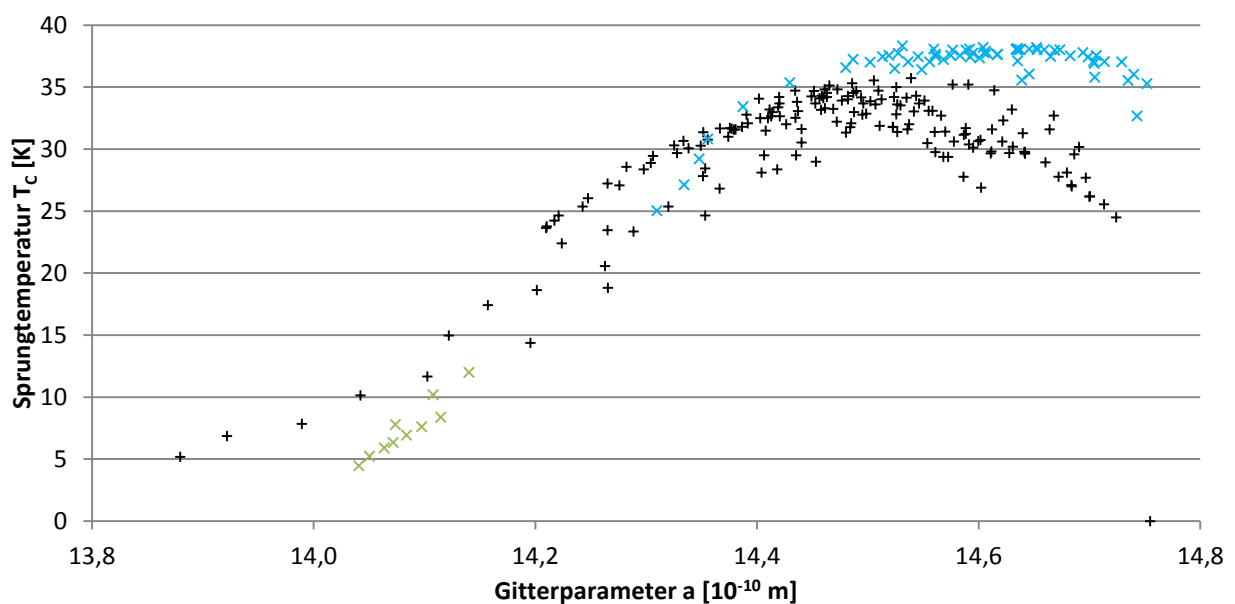


Abbildung 22, Übersicht über sämtliche Fullerid Gittertypen, sc (grün), fcc (schwarz) und bcc (blau), unter physischem Druck

Der Vergleich der Messwerte bei ähnlichen Gitterparametern in Abbildung 22, also der vertikale Abstand der Punkte zueinander, zeigt Unterschiede in den dazugehörigen Sprungtemperaturen. Dies war so bereits in den vorherigen Abbildungen ersichtlich.

Der Einfluss einer Änderung des Kristallgitters verstärkt diesen Effekt deutlich. Dies gilt für Messpunkte oberhalb von etwa $14,55 \times 10^{-10}$ mit fcc und bcc Strukturen. Im unteren Bereich der sc und fcc Strukturen ergibt sich durch die niedrige Anzahl an sc Messwerten keine so hohe Aussagekraft, eine Tendenz ist vorhanden.

7.4. Überblick aller Strukturarten unter chemischem und physischem Druck

Für einen Gesamtüberblick über den Zusammenhang von Gitterparameter und Sprungtemperatur von Fulleriden sowohl unter chemischem, also auch physischem Druck, werden die vorherigen Daten von den etwa 300 Messungen hier dargestellt.

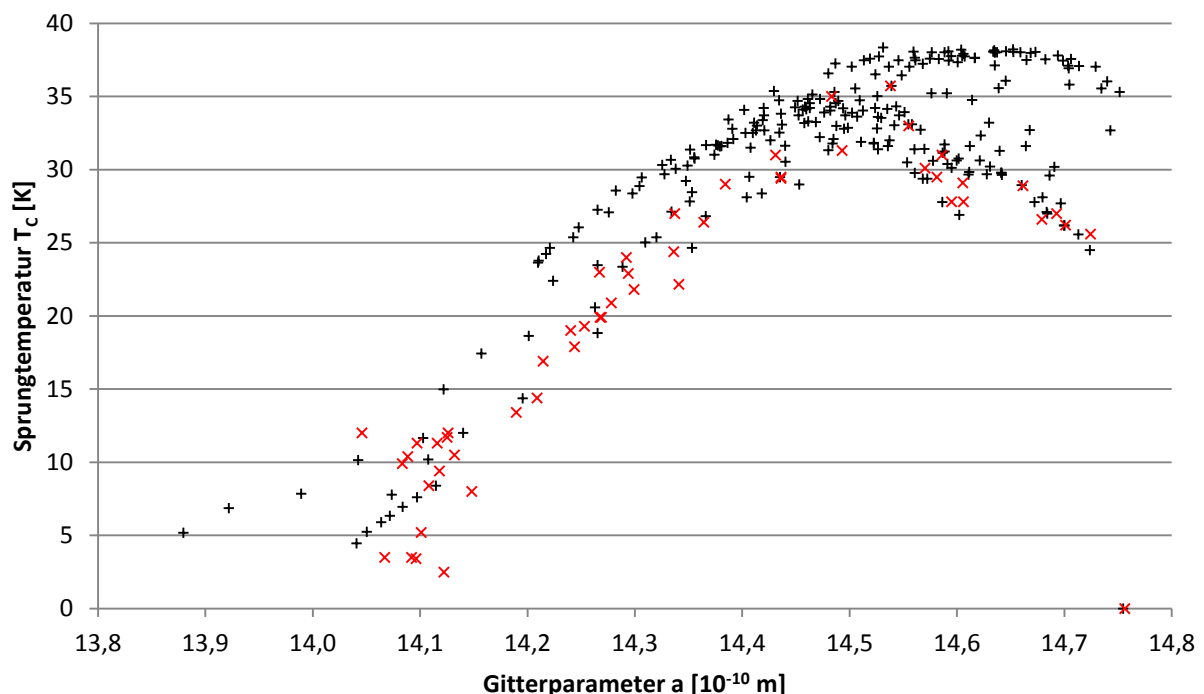


Abbildung 23, Überblick über alle Fullerid Datenpunkte, Stoffe unter physischem Druck sind mit schwarzen Punkten, unter chemischem Druck mit roten Punkten dargestellt.

Eine Überlagerung der Graphen aus den separaten Analysen zu einer Gesamtanalyse ist in Abbildung 23 dargestellt. Ein Zusammenhang zwischen Gitterparameter und Temperatur ist erkennbar. Dieser besitzt, ähnlich etwa den Dotierungsanteil zu Sprungtemperatur Kurven von Hochtemperatur Supraleitern, eine glockenförmige Form.

Die Temperaturunterschiede bei gleichen oder sehr ähnlichen Gitterparametern, sind zwischen den verschiedenen Messwerten vergleichsweise stark. Sie nehmen in beinahe allen Temperaturbereich Werte von mehreren Kelvin an.

Bei einer überwiegenden Beeinflussung der Sprungtemperatur durch den Gitterparameter, sollten die Unterschiede nicht in dieser Größenordnung liegen. Daraus folgt, dass die Sprungtemperatur

nicht ausschließlich eine Funktion des Gitterparameters ist. Es müssen weitere Faktoren eine deutliche Rolle spielen.

Vergleicht man Werte unter chemischem Druck mit ähnlichen Werten unter physischem Druck, so liegen die Stoffe unter chemischem Druck eher im unteren Bereich der glockenförmigen Kurve. D.h., dass Stoffe deren Gitterparameter hauptsächlich durch die Art der dotierten Alkalimetalle bestimmt werden, bei ansonsten gleicher Gitterkonstante eine etwas niedrigere Sprungtemperatur aufweisen, als Stoffe, deren Gitterparameter durch hydrostatischen Druck verkleinert wurden. Auch wenn die Unterschiede verhältnismäßig gering sind, folgt daraus, dass chemischer und physischer Druck eine andere Auswirkung auf das Einsetzen des supraleitenden Zustandes haben.

Dieses Verhalten könnte ein Indiz für einen unterschiedlichen Einfluss chemischen und physischen Druckes auf Parameter innerhalb des (später eingeführten) Hubbard Modells sein.

7.5. Detailliertes Verhalten unter physischem Druck von Fulleriden

In den vorherigen Abschnitten sind grundlegende Eigenschaften von Stoffen unter Druck, sowohl chemisch als auch physisch, dargestellt worden. Vergleichsbasis war dabei der Gitterparameter und die kritische Temperatur. In diesem Kapitel wird dies um eine detailliertere Darstellung über die Druck (physisch) zu T_c Verläufe verschiedener Fulleride ergänzt. Die Druckskala ist in allen Vergleichen zur besseren Vergleichbarkeit identisch.

7.5.1. Fulleride mit sc und fcc Struktur

Hierbei werden die Parameter Druck und Sprungtemperatur vorliegender Messreihen verglichen. Es können prinzipiell zwei Gruppen anhand des unterschiedlichen Verhaltens bei Druckänderung unterschieden werden.

1. Stoffgruppe mit hohem Cäsium Anteil, fcc, Cs > 2

Für diese sogenannten überexpandierten Fulleride, in Abbildung 24 dargestellt, zeigen sich typische glockenkurvenförmige Verläufe beim Durchlauf verschiedener Druckparameter [73]. Von einer bei Umgebungsdruck niedrigen Sprungtemperatur, bzw. keiner Supraleitung bei Cs_3C_{60} , steigert sich diese bis zum Erreichen eines bestimmten Wertes T_c Optimum. Ein weiter ansteigender Druck führt wieder zu sinkendem T_c . Die daraus resultierenden Kurvenverläufe ähneln denen von Hochtemperatursupraleitern, die sich bei diesen durch eine Dotierungsänderung ergeben.

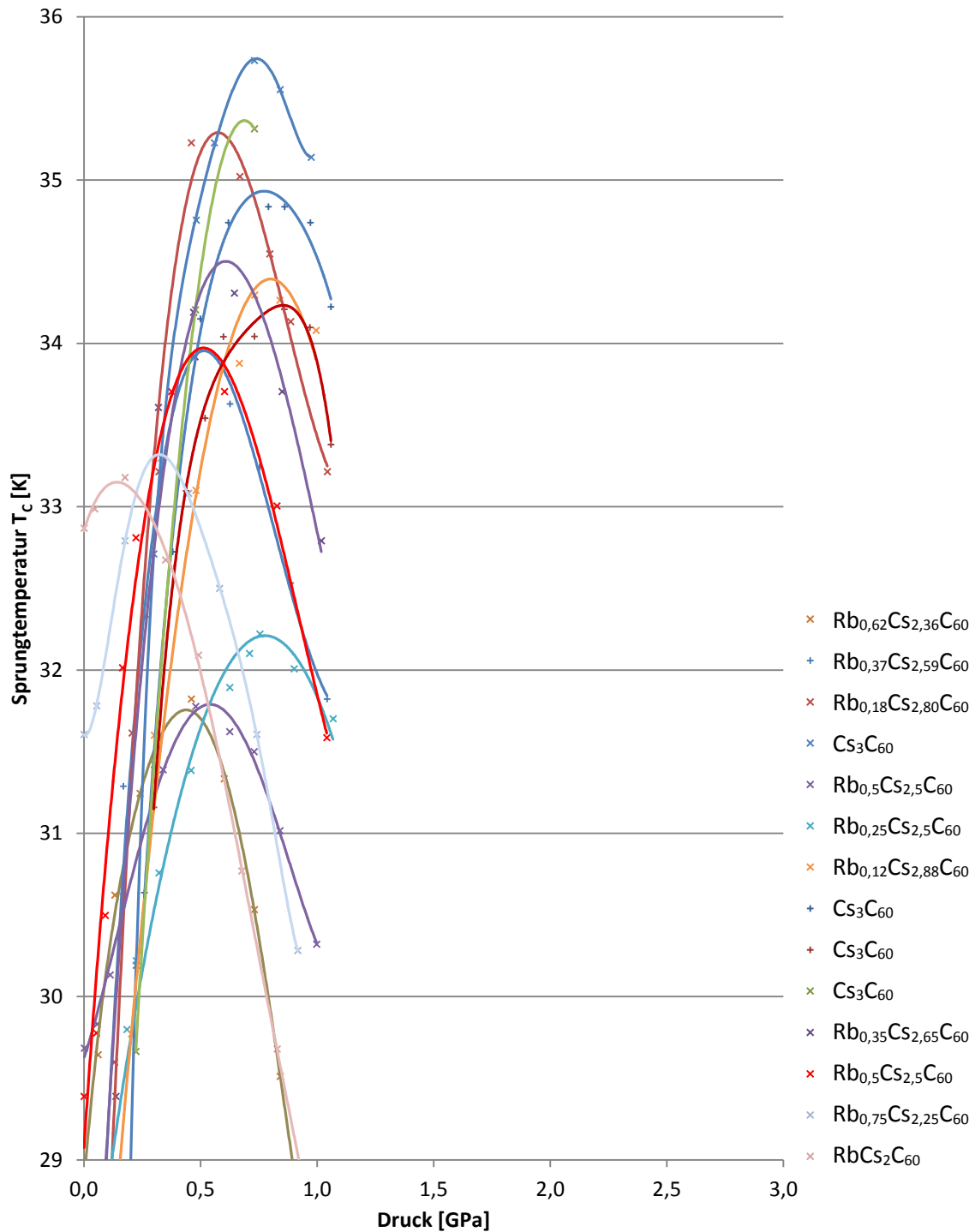


Abbildung 24, Druck zu T_c Eigenschaften von fcc Stoffen mit hohem Cs Anteilen

2. Konventionelle Fulleride, sc und fcc

Deutlich davon abweichendes Verhalten zeigen die Druck zu T_c Verläufe der weiteren analysierten Fulleride. Deren T_c ist unter Normaldruck bereits maximal, bzw. das T_c Optimum, um bei ansteigendem Druck monoton abzufallen, dargestellt in Abbildung 25.

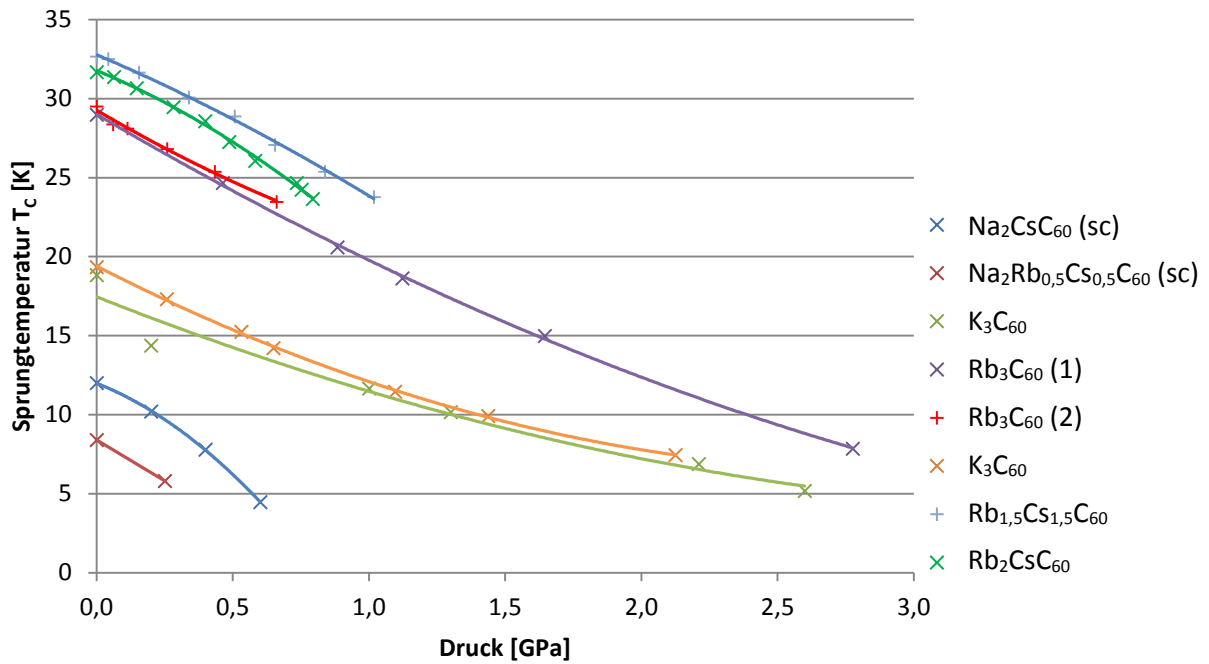


Abbildung 25, Druck zu T_c Eigenschaften konventioneller analysierter sc und fcc Fulleride

Die Gründe für das unterschiedliche Verhalten (speziell der Anstieg vor T_c Optimum der überexpandierten Fulleride) der zwei Gruppen sind nicht im Detail bekannt. Beim Vergleich des Verlaufes von Gruppe eins Stoffen nach T_c Optimum bei weiter ansteigendem Druck, könnten die Kurven als ebenfalls annähernd monoton abfallend interpretiert werden, was dann prinzipiell dem Verhalten der zweiten Gruppe entsprechen würde. Allerdings mit steilerer Steigung verglichen mit Gruppe zwei.

7.5.2. Fulleride mit bcc Struktur

Mischungen mit bcc Struktur weisen bei Normaldruck Isolatoreigenschaften auf und werden erst durch eine deutliche Erhöhung des physischen Druckes in den niedrigen GPa Bereich supraleitend. Die Stoffe haben in der Regel einen sehr hohen Cäsium Anteil größer 2.

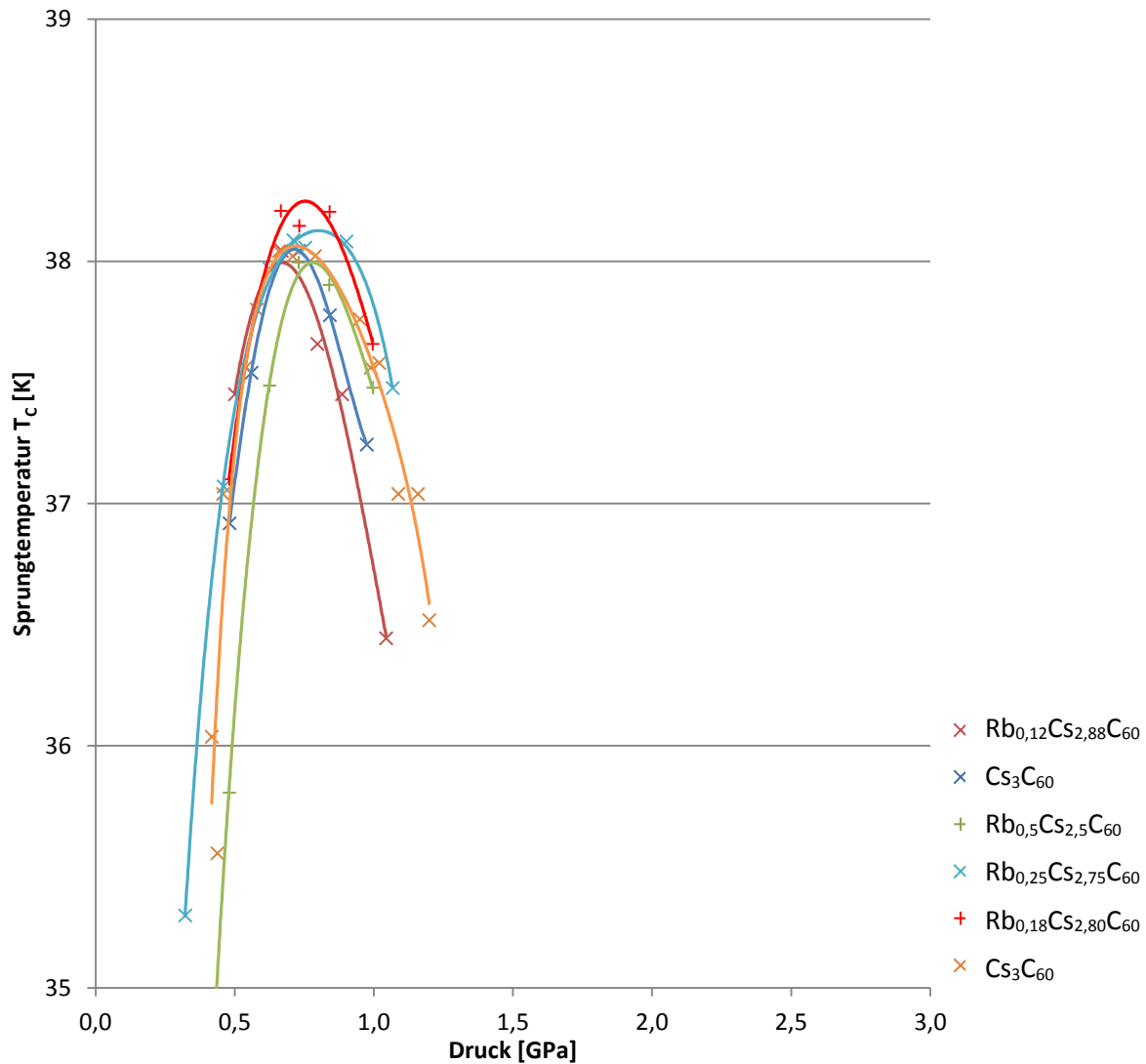


Abbildung 26, Sprungtemperatur über Druck, Stoffe mit bcc Gitterstruktur

In Abbildung 26 dargestellt, ergeben sich wieder typische glockenkurven Verläufe überexpandierter Fulleride, ähnlich den fcc Stoffen mit hohen Cäsium Anteilen.

Beide Gitterstrukturen, fcc und bcc, kommen polymorph vor. Dies wurde bei gleicher Stöchiometrie etwa in den Arbeiten von McDonald oder Ganin innerhalb des Kristalls nachgewiesen [57] [87]. Durch sehr sensitive Messungen können die bei fcc und bcc Struktur unterschiedlichen Sprungtemperaturen unterschieden werden. Bcc Stoffe liegen hier um etwa 3 – 5 K höher, bei identischer Stöchiometrie, als fcc Stoffe.

Daraus zeigt sich der Einfluss der Gitterstruktur auf die Sprungtemperatur. Dies konnte so bereits, wenn auch in nicht so klarer Form, bei der Unterscheidung der Werte von sc und fcc Gittern gesehen werden.

7.6. Fazit zur linearen $a - T_c$ Korrelation

Eine ursprüngliche in den ersten Jahren nach Entdeckung supraleitender Fulleride getroffene Annahme, dass hauptsächlich eine Änderung des Gitterparameters ohne Berücksichtigung weiterer Faktoren, zu einer Variation der Sprungtemperatur führt, kann mit den obigen Analysen widerlegt werden.

Prinzipiell ist der Gitterparameter relativ stark mit der Sprungtemperatur korreliert, aber nicht linear und monoton wie in den ersten Veröffentlichungen angenommen wurde. Im mittleren Temperaturbereich mit überwiegender fcc Struktur, ist eine Abweichung zum linearen Verhalten noch vergleichsweise gering. Diese wird jedoch in den unteren bzw. oberen Sprungtemperaturbereichen, so deutlich, dass die klassische BCS McMillan Theorie so nicht ohne weiteres anwendbar ist [84]. In dieser ist eine, die Sprungtemperatur bestimmende, Zustandsdichte einem Gitterabstand zugeordnet.

Ebenso kann anhand der Abbildungen gezeigt werden, dass ein Unterschied in der Art, wie der Gitterparameter eingestellt wurde, besteht. Die Sprungtemperatur von Stoffen bei denen sich der Gitterparameter ausschließlich durch die Art der dotierten Alkalimetalle ergibt, also durch chemischen Druck, liegt im Regelfall leicht unterhalb der Sprungtemperaturen von Stoffe, deren Gitterparameter durch physischen Druck auf denselben Wert eingestellt wurde. Dies wurde in der Form so bisher noch nicht beschrieben.

- Auswirkungen chemischen und physischen Druckes auf T_c sind *nicht* identisch.

Speziell im Fall der überexpandierten Fulleride, versagt ein alleiniger Erklärungsansatz der BCS Theorie. Hier wurde über Knight Shift NMR Messungen eine monoton steigende Zustandsdichte gemessen [100]. Nach den Prinzipien der BCS Theorie sollten sich aus dieser eine steigende Sprungtemperatur ergeben, im Experiment fällt diese jedoch nach durchlaufen eines Maximums ab.

Der Mechanismus einer Elektron-Phonon Wechselwirkung, wie er sich aus den ersten Ansätzen mittels der BCS Theorie zunächst ergeben hat (der eine Zustandsdichte in Abhängigkeit zur Sprungtemperatur setzt) kann die Supraleitung nicht vollständig erklären [100]. Der Zusammenhang ist deutlich komplexer und erfordert nach aktuellem Stand der Forschung eine Einbindung in Vielteilchen Modelle. Als sehr erfolgsversprechend haben sich Theorien im Rahmen des Standard Hubbard Modells gezeigt, die in der folgenden Hauptuntersuchung behandelt werden.

8. Einführung in das Hubbard Modell

Mit dem Hückel Diagramm ist in den vorherigen Kapiteln schon eine stark vereinfachte Darstellung elektronischer Eigenschaften für A_3C_{60} Fulleride gezeigt worden. Bei näherer Betrachtung ist eine physikalische Erklärung der Mechanismen zur Leitfähigkeit, bzw. dem Materialverhalten jedoch wesentlich komplexer.

Dotierte Fullereene sind auf Grund der großen Anzahl an wechselwirkenden Teilchen nur mit Hilfe von Vielteilchensystemen (Many Particles Model Systems) zu verstehen. Dies betrifft sowohl die Eigenschaften im normalen, als auch im supraleitenden Zustand. In den folgenden Abschnitten sollen die dazu notwendigen Grundlagen und Definitionen eingeführt werden.

8.1. Quantenmechanik

In den ersten Jahrzehnten des 20. Jahrhunderts, wurden durch bedeutende Persönlichkeiten die Grundlagen der Quantenmechanik gelegt. Zunächst eher aus der Notwendigkeit heraus entwickelt, Vorgänge beschreiben zu können, die mittels der klassischen Physik, bzw. Mechanik nicht erklärbar waren, entwickelte sich ein unglaublich spannendes, z.T. auch ein zunächst absurdes, physikalisches Bild, dessen Auswirkungen bis heute enorm sind. Beispielsweise ist eine exakte Beschreibung des Atomaufbaues mit den dazugehörigen Quantenzahlen oder verschiedener Eigenschaften, etwa der photoelektrische Effekt oder der Compton Effekt, erst mittels der Methodik der quantenmechanischen Betrachtung möglich.

Zu den wichtigsten theoretischen Modellen, neben der Einführung der Quantisierung durch Planck, den Arbeiten Paulis, de Broglies und Heisenberg oder den Gleichungen Maxwells, gehört die fundamentale Gleichung von Schrödinger zur Definition von Systemen auf atomarer Ebene.

Wichtige theoretische Grundlagen zur modernen Quantentheorie wurden 1925 durch Heisenberg, Born und Jordan mit der Formulierung der Matrizenmechanik gelegt. Schon einige Monate später, im Jahr 1926, wurde durch Schrödinger eine neue Form der Beschreibung der Wellenmechanik entwickelt, die nach ihm benannte Schrödinger-Gleichung. Diese enthält als Analogon zur klassischen mechanischen Bewegungsgleichung die Beschreibung, wie sich ein isoliertes System zeitlich verhält. Das heißt durch Lösen dieser Differentialgleichung, lässt sich die Wellenfunktion berechnen¹³ [101].

Die Schrödinger-Gleichung für ein Elektron / ein Teilchen in einem Potential $V(x)$ lautet

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(x, t) = H\varphi(x, t) \quad (9)$$

Dabei gilt für den Hamiltonoperator H

¹³ Die Wellenfunktion beschreibt den Zustand eines Systems. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen zu einer Zeit t am Ort x zu finden.

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \quad (10)$$

Später konnte gezeigt werden, dass die Schrödinger-Gleichung in die zuvor eingeführte Matrizenmechanik überführt werden kann [102].

Der Hamilton Operator beschreibt also in der Wellenfunktion neben den anderen Größen, deren zeitlichen Verlauf. Bestimmt man diesen und die restlichen Bedingungen, ist das System mathematische vollständig beschreibbar.

Eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung ist zum jetzigen Zeitpunkt bisher nur für isolierte Wasserstoff Systeme errechnet worden. Ungünstiger Weise wird durch die immense Zahl an Teilchen, deren Wechselwirkung untereinander und die nahezu unbegrenzte Anzahl an möglichen Zuständen die exakte Lösung in komplexeren Strukturen, etwa Kristallen nahezu unmöglich. Um dennoch physikalische Aussagen über ein System treffen zu können, behilft man sich mit Näherungsmodellen. Bei diesen ist eine genaue quantitative Aussage nicht mehr möglich, das qualitative Verhalten der Wellenfunktionen und damit der Eigenschaften wird jedoch bei entsprechender Model- und Parameterauswahl bestimmbar. Eine gewisse Ungenauigkeit ist bei einer Vereinfachung natürlich nicht vermeidbar, zum Verständnis des Systemverhaltens ist eine exakte Lösung aber nicht unbedingt notwendig.

In der Regel wird das Verhalten, also die Wellenfunktionen der jeweiligen Teilchen in Kristallen, Molekülen oder anderen komplexen Strukturen über Ansätze der Vielteilchen-Theorie (Many-Body Theory) betrachtet [103]. Es handelt sich dabei um nichtrelativistische Systeme, die aus sehr vielen identischen Teilchen bestehen. Die Teilchen selber lassen sich in Bosonen und Fermionen einteilen. Bosonen besitzen einen ganzzahligen Spin und vollkommen symmetrische Zustände, Fermionen einen halbzahligen Spin und vollkommen antisymmetrische Zustände [104].

Teilchen an sich können in unterscheidbare oder identische Teilchen eingeteilt werden. Unterscheidbare Teilchen sind definiert als Teilchen, die sich aufgrund irgendeiner Eigenschaft, z.B. Spin, Masse, etc., durch eine Messung einzeln betrachten lassen. Dem gegenüber sind identische Teilchen durch eine Messung nicht voneinander trennbar, da sie in ihren Teilcheneigenschaften gleich sind¹⁴ [105].

¹⁴ Wie schon in den vorherigen Kapiteln beschrieben, ist die Formation von Cooper Paaren, bei Entstehung des supraleitenden Zustandes, eine notwendige Voraussetzung zur Bildung einer kollektiven Besetzungsmöglichkeit im oder nahe des Grundzustandes der Elektronen, die Fermionen sind. Das Pauli Verbot, verhindert zunächst die Besetzung des niedrigsten Grundzustandes durch mehr als ein Elektron. Erst die Verbindung zweier Elektronen, die so den Charakter eines Bosons annehmen, erlaubt mehreren Elektronen denselben Zustand einzunehmen. Elektronen als Fermionen sind identische Teilchen. Mathematisch kann für identische Teilchen das Pauli Verbot als eine direkte Folge der Ununterscheidbarkeit hergeleitet werden [105]. Ein Besetzungsverbot gibt es für Bosonen nicht.

8.2. Das Hubbard Modell

Um die Eigenschaften komplexer Festkörper und Vielteilchensysteme, wie etwa von Hochtemperatursupraleitern oder Fullerenen besser verstehen zu können, nutzt man häufig stark vereinfachte Annahmen zur Beschreibung verschiedener elektronischer Zustände. Eines der am weitesten verbreiteten Modelle zur Beschreibung elektronischer Systeme in Festkörpern ist die Bändertheorie. Hierbei reduziert man Vielteilchensysteme zu Einteilchensystemen und kann deren Eigenschaften teilweise so sehr gut beschreiben.

Bei einigen sehr interessanten Stoffen, wie etwa Mott Isolatoren, liefert die Bändertheorie jedoch falsche Aussagen, die hier die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander einen großen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben. Zur Beschreibung auch solcher Systeme wurden in den letzten Jahrzehnten einige sehr aufschlussreiche Modelle zur Betrachtung von interagierenden Vielteilchensystemen entwickelt [106].

Ein in seiner Komplexität relativ einfaches, aber, gemessen an den erhältlichen Aussagen, sehr erfolgreiches Modell ist das nach seinem Entwickler John Hubbard benannte Hubbard Modell. Das ursprüngliche Hubbard Modell wurde für die Beschreibung von Elektronen, also Fermionen entwickelt¹⁵.

Die Grundidee des Hubbard Modells ist, dass jeder Gitterpunkt innerhalb eines Kristalls von einem Atom gebildet wird. Das Standard Hubbard Modell trifft daraufhin die Annahme, dass jedem Atom ein Elektronenorbit zugeordnet und dieser nicht-entartet ist (Single-Band Hubbard Model). Die anderen Orbitale bzw. Elektronen sind zwar physikalisch vorhanden, werden aber in dem Modell vernachlässigt, da die Anteile der restlichen, energetisch niedriger liegenden, Elektronen zu den Eigenschaften verhältnismäßig klein sind [107].

Das Hubbard Modell ist also eine sehr starke Vereinfachung der realen Zustände der Wellenfunktionen des äußeren Bands [108]. Es wird zum Verständnis vieler Eigenschaften jedoch sehr umfangreich eingesetzt, da es bereits die folgenden Parameter und deren Zusammenhang beinhaltet:

1. Kinetische Energie der Elektronen
2. Coulomb-Wechselwirkung
3. Pauli-Verbot
4. Gitterstruktur

Eine exakte Lösung eines 2- oder 3-dimensionalen Hubbard Modells, ist bisher nicht möglich, da dessen Komplexität auf Grund der enormen Anzahl der beteiligten Teilchen und deren Wechselwirkungen untereinander zu groß ist. Zur Lösung ist man daher auf Näherungsmethoden angewiesen.

¹⁵ Eine Betrachtung von bosonischen Systemen ist mit einem ähnlichen Ansatz über das sogenannte Bose-Hubbard Modell möglich.

Im Hubbard Modell ist der Hamilton-Operator im wesentlichen durch zwei Terme bestimmt

$$H = - \underbrace{\sum_{\langle x,y \rangle, \sigma} t_{x,y} (c_{x\sigma}^\dagger c_{y\sigma} + c_{y\sigma}^\dagger c_{x\sigma})}_{\text{Kinetische Energie}} + U \underbrace{\sum_x n_{x\uparrow} n_{x\downarrow}}_{\text{Coulomb-Wechselwirkung}} \quad (11)$$

- Der erste Term beschreibt den kinetischen Energiebeitrag der Elektronen zum Hamilton Operator. Beim Hüpfen, auch Hopping genannt, gewinnen bzw. verlieren die Elektronen den Energiebetrag $t_{x,y}$ wenn Sie von einer Stelle x zu einer Stelle y springen. Der Wert $t_{x,y}$ wird als reale Zahl gesehen und ist im Prinzip die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron von der Stelle x nach y hüpf, oder anders herum.

Die Stellen x, y sind dabei als direkte Nachbarstellen definiert, somit ist mit $\langle x, y \rangle$ das direkt benachbarte Paar beschrieben. Die Terme $t_{x,y}$ werden in einer so genannten Hopping Matrix T aufgestellt, mit der Bedingung, dass für nicht benachbarte Gitteratome $t_{x,y} = 0$ gilt. Die Terme der Hopping Matrix T können, um z.B. den Einfluss magnetischer Felder zu berücksichtigen auch komplex sein [109]. Dabei ist T jedoch immer zu sich selbst adjungiert, es gilt also $t_{x,y} = t_{y,x}^*$. Der Operator $c_{x\sigma}^\dagger$ erzeugt an der Stelle x ein Elektron mit dem Spin σ , der Operator $c_{x\sigma}$ vernichtet dementsprechend ein Elektron an der Stelle x mit dem Spin σ ¹⁶.

- Der zweite Term des Hamilton-Operators aus Gleichung (11) berücksichtigt die lokale Coulomb-Beeinflussung zweier Elektronen n an derselben Stelle x . Dieser beinhaltet die Änderung der Energie U durch die Wechselwirkung der jeweiligen lokalen Elektronen mit den Spins \uparrow, \downarrow bzw. $\sigma, -\sigma$, was physikalisch der Änderung der potentiellen Energie entspricht [109]. Der Term U , wird auch dem Modell nach als Hubbard U bezeichnet. Der Hamilton-Operator beschreibt eine nicht-lineare Interaktion, die die Energie um den Betrag U anhebt, wenn zwei Elektronen einen Single-Orbital Zustand besetzen. Die Coulomb-Kraft ist grundsätzlich weitreichend, da diese aber mit der zweiten Potenz zum Abstand abfällt, beschränkt man die Interaktion auf die nächsten Nachbar-Atome. Physikalisch könnte man dies ebenso mit einer Abschirmung durch die nächsten Elektronen interpretieren [107]. Bei zwei sehr nahen Elektronen, z.B. im selben Orbital, ist die Elektronen-Spin unabhängige Coulomb-Kraft ein dominierender Faktor.

Im Single-Orbital Hubbard Modell werden somit zum einen das Hopping, bzw. Hüpfen von Elektronen zu anderen Gitterplätzen, sowie die Coulomb-Wechselwirkung bzw. Interaktion, siehe Abbildung 27 zur Erklärung verschiedener System-Eigenschaften genutzt.

¹⁶ Das Erzeugen, bzw. Vernichten von Teilchen, hier Elektronen, durch Operatoren ist ein Prinzip der zweiten Quantisierung, der nicht relativistischen Quantenmechanik [177]. Soll zum Beispiel ein Teilchen von der Stelle x nach y bewegt werden, entspricht dies, in der Methode der zweiten Quantisierung, einer Vernichtung des Teilchens an der Stelle x und dem Erzeugen des Teilchens an der Stelle y . Dies geschieht mathematisch über die jeweiligen Operatoren, in obigem Hubbard Modell ist dies c . Der Vorteil des Formalismus der zweiten Quantisierung ist, dass ein sehr aufwendiges Aufstellen von symmetrischen und antisymmetrischen Produkten von Ein-Teilchen-Zuständen nicht notwendig ist [177].

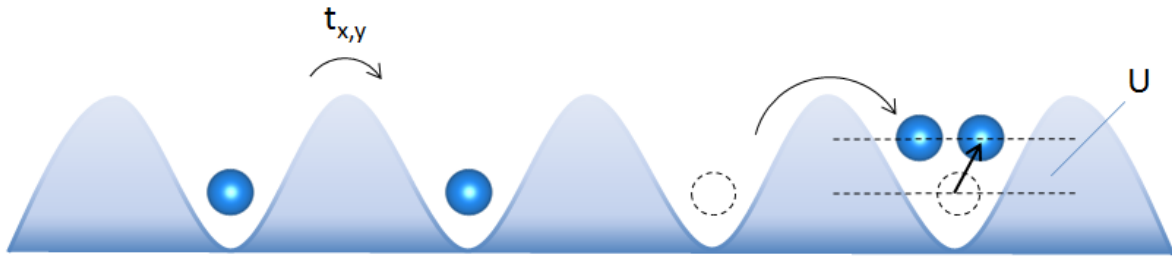


Abbildung 27, Mechanismus des Hubbard Modells, Elektron im Potential, links hopping Energieaufwand, rechts Coulomb-Wechselwirkung

Demnach kann der Hamilton-Operator auch allgemeiner beschrieben werden als:

$$H = H_{Hop} + H_{Int} \quad (12)$$

Mit den oben schon eingeführte Termen H_{Hop} als Hamilton-Operator für das Hopping der Elektronen und H_{Int} für die lokale Coulomb-Interaktion. Die physikalische Bedeutung der Terme wird im folgenden Kapitel, anhand einer isolierten Betrachtung erläutert.

8.2.1. Nicht interagierende Systeme, $H_{Int} = 0$

Wird an jeder Gitterstelle x, y der Parameter U mit 0 definiert, entfällt der Interaktionsterm H_{Int} und der Hamilton-Operator aus Gleichung (12) reduziert sich zu

$$H = H_{Hop} \quad (13)$$

Die Schrödinger-Gleichung für ein Einzel Elektron mit dem Hamilton-Operator H_{Hop} wird damit zu

$$\sum_{y \in \Lambda} t_{x,y} \varphi_y = \epsilon \varphi_x \quad (14)$$

Das Gitter Λ besteht aus den Stellen x, y , die durch die jeweiligen Atome gebildet bzw. besetzt sind¹⁷. Jeder Gitterplatz entspricht also einem atomaren Platz. Nach dem tight-binding Ansatz, können sich Elektronen nur auf einem Gitterplatz aufhalten [110]. Die Wellenfunktion eines Einzel-Elektrons ist $\varphi = (\varphi_x)_{x \in \Lambda}$, ϵ ist deren Energie Eigenwert¹⁸.

Nun lassen sich nach den Eigenzuständen $\varphi^{(j)} = (\varphi_x^{(j)})_{x \in \Lambda}$ Fermionen Operatoren

¹⁷ Für ein eindimensionales Gitter ist $\Lambda = \{1, 2, \dots, N\}$.

¹⁸ Bezogen auf die Gitterposition kann diese als $\varphi^{(j)} = (\varphi_x^{(j)})_{x \in \Lambda}$ und ϵ_j mit $j = 1, 2, \dots, |\Lambda|$ definiert werden.

$$a_{j,\sigma}^\dagger = \sum_{x \in \Lambda} \varphi_x^{(j)} c_{x,\sigma}^\dagger \quad (15)$$

definieren. Die Eigenzustände sind orthonormal bzw. können orthonormal umgeformt werden. Daraus kann Gleichung (15) invers transformiert werden

$$c_{x,\sigma} = \sum_{j=1}^{|\Lambda|} \varphi_x^{(j)} a_{j,\sigma} \quad (16)$$

Durch einsetzen von Gleichung (16) in den Hopping Term von Gleichung (11) und mit Gleichung (14) kann gezeigt werden, dass H_{Hop} diagonalisiert werden kann, Herleitung nach [107].

$$H_{Hop} = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{|\Lambda|} \varepsilon_j a_{j,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{j=1}^{|\Lambda|} \varepsilon_j \tilde{n}_{j,\sigma} \quad (17)$$

Dabei wird

$$\tilde{n}_{x,\sigma} = a_{x,\sigma}^\dagger a_{x,\sigma} \quad (18)$$

als Elektronen Nummern Operator interpretiert.

Ebenso kann die Besetzung der Grundzustände durch das Hubbard Modell beschrieben werden. Durch Multiplizieren des Nummern-Operators (18) mit sich selber und weiterem Umformen erhält man

$$n_{x,\sigma}(1 - n_{x,\sigma}) = 0 \quad (19)$$

Daraus folgt, dass $n_{x,\sigma}$ nur die Eigenwerte 0 und 1 annehmen kann [110]. Der Nummern Operator für die Gitterstelle x ist dabei definiert mit

$$n_x = n_{x,\uparrow} + n_{x,\downarrow} \quad (20)$$

Diese Grundzustände oder Orbitale können also mit keinem Elektron, einem Spin up oder Spin down Elektron, bzw. maximal mit einem Spin up und einem Spin down Elektron besetzt werden, ausgehend

von dem jeweils niedrigsten möglichen Energielevel. Dies entspricht dem Pauli Besetzungsverbot, sowie dem Aufbau des vereinfachten Bandmodells¹⁹.

Die mögliche Diagonalisierung des Hamilton-Operators $H = H_{Hop}$ nach Gleichung (17) impliziert, dass sich Elektronen im Hopping Term des nicht interagierenden Hubbard Modells wie Wellen verhalten [107] [110].

Das Hubbard Modell ohne den Term H_{int} entspricht dem tight binding Modell Ansatz der Quantenmechanik. Der Zustandsraum wird dabei durch die sogenannte Bloch Basis gebildet. Die Elektronen in Bloch Zuständen sind delokalisiert, haben aber definierte Momente [106].

8.2.2. Nicht hüpfende Systeme, $H_{Hop} = 0$

Nimmt man die Elemente der Hopping Matrix $t_{x,y}$ mit 0 an, so wird der Hamilton-Operator Term H_{Hop} ebenfalls zu Null. Ein Hüpfen der Elektronen ist unterdrückt, sie sind lokalisiert und Gleichung (11) enthält nur den Coulomb-Interaktions Term.

$$H = +U \sum_x n_{x\uparrow} n_{x\downarrow} \quad (21)$$

In dem non-hopping Modell ist der Hamilton-Operator im k-Raum bereits diagonal, Gleichung (21) [111] [110].

Die Elektronen verhalten sich wie Teilchen [107]. Die Beschreibung im klassischen Teilchen Bild, ist unter Berücksichtigung der Auswirkungen der Coulomb-Kraft, die die Abstoßung von Teilchen beschreibt, nicht überraschend.

Gleichung (21) gilt zunächst für identische Parameter $U = U_x$ an den jeweiligen Gitterstellen. Für die Annahme unterschiedlicher Hubbard U_x Parameter, d.h. U_x als Funktion von x , muss die ursprüngliche Form

$$H = +U_x \sum_i \left(n_{i\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(n_{i\downarrow} - \frac{1}{2} \right) \quad (22)$$

¹⁹ Das Verhalten beim Füllen der jeweiligen Orbitale ist ebenfalls mathematisch enthalten. Dabei werden die Eigenzustände der Elektronen in die mit Spin up A und Spin down B aufgeteilt und die Energie Eigenwerte der Zustände multipliziert,

$$\theta_{A,B} = \left(\prod_{j \in A} a_{j,\uparrow}^\dagger \right) \left(\prod_{j \in B} a_{j,\downarrow}^\dagger \right) \theta_{vac}$$

(θ_{vac} ist der fiktive Zustand eines Gitters ohne Elektronen)

Der Energieeigenwert ist dementsprechend: $E_{A,B} = \sum_{j \in A} \varepsilon_j + \sum_{j \in B} \varepsilon_j$

Die bevorzugten Zustände ergeben sich nun, indem man die Untergruppen A und B so wählt, dass der Energieeigenwert minimiert wird.

verwendet werden. Dies ist beispielsweise bei der Betrachtung von Systemen mit Löcher-Teilchen Symmetrien der Fall, für die $U_x \neq \text{konstant}$ ist [109].

Die meisten theoretischen Modelle gehen von der vereinfachten Variante mit von x unabhängigem U aus. Generell beschreibt man durch $U_x \geq 0$ sich abstoßende und $U_x \leq 0$ sich anziehende Interaktionen [112].

Der Zustand für Systeme ohne den Hopping Hamilton-Operator, also $t_{i,j} \rightarrow 0$, wird auch atomare Grenze (atomic limit) genannt. Die Eigenzustände beschreiben streng lokalisierte Elektronen auf den jeweiligen Gitterplätzen. Der Zustandsraum wird von Wannier Zuständen gebildet [106].

8.2.3. Eigenschaften des Hubbard Modells

Durch die zuvor beschriebenen Terme des Hubbard Modells ergeben sich nur noch zwei explizite Parameter (die Variablen $t_{x,y}$ der Hopping Matrix als Maß für die kinetische Energie, sowie die Coulomb-Interaktion U_x) zur Bestimmung der Systemeigenschaften. Zu diesen wirkt als implizite Variable noch die Gittergeometrie [106]. Die elektronischen Eigenschaften des Gesamtsystems bilden sich dann durch den Einfluss der jeweiligen Größe der Variablen auf den Hamilton Operator aus.

Betrachtungen der Hamilton-Operatoren des Hopping- sowie des Interaktionsterms und deren Vergleich bieten häufig sehr interessante Einblicke in die Physik eines Mehrkörpersystems, siehe Tabelle 1. Eine Verstärkung bzw. Abschwächung eines Terms gegenüber dem anderen kann die Eigenschaften eines Systems in Richtung Wellen- bzw. Teilchen-Charakter oder auch lokalisierter bzw. delokalierter Elektronen verschieben. In diesem Zusammenhang wird auch von einer Konkurrenz der Variablen gesprochen, die je nach Stärke die elektronischen Eigenschaften eines Systems in die eine oder die andere Richtung beeinflussen können.

Für eine genaue Vorhersage bestimmter Zustände, sowie exakter Grenzwerte ist das Hubbard Modell aufgrund seiner Einfachheit nicht geeignet. Mathematisch ist es zurzeit nicht möglich, auch wenn beide Hamilton-Operatoren diagonalisiert werden können, den exakten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften durch deren Summe zu finden [110].

Nicht interagierendes System $U_x = 0, H_{\text{int}} = 0$	Nicht hüpfendes System $t_{j,i} = 0, H_{\text{Hop}} = 0$
$H = H_{\text{Hop}}$	$H = H_{\text{Int}}$
Delokalisierte Elektronen	Lokalisierte Elektronen
Wellencharakter	Teilchencharakter
Linear	Nicht –Linear

Tabelle 1, Grenzwerte der Hubbard Modell Terme

8.2.4. Das Hubbard Modell bei halbgefülltem Band

Von besonderem Interesse im Hubbard Modell sind Modellzustände und Stoffe bei denen ein halbgefülltes Spin polarisiertes Band auftritt. Viele Eigenschaften deuten darauf hin, dass die A_3C_{60} Fulleride zu diesen gehören. Von halbgefüllten Systemen spricht man, wenn die Anzahl der Elektronen N_e der Anzahl der Plätze $|A|$ der Atome bzw. Moleküle entspricht²⁰. Dies gilt für das Ein-Atomorbital Modell. Zusätzlich sind halbgefüllte Systeme dadurch definiert, dass das Spin Down Band leer und das Spin Up Band voll besetzt ist [106]. Die Elektronen des besetzten Bandes sind in der Regel π -Elektronen.

Um den Zustand eines halbgefüllten Bandes mit Elektronen gleichen Spins zu erhalten sind Ordnungsprozesse auf Elektronenebene notwendig. Ein wichtiger Prozess, der aus der zweiten Ordnungs-Störungstheorie abgeleitet ist, beschreibt die Möglichkeit benachbarter Elektronen ihren Spin auszutauschen, bzw. einen virtuellen Platzwechsel durchzuführen²¹. Diese Sprungprozesse führen zu einer Energieminimierung im Gesamtkristall [108]. Durch das Pauli Prinzip ist ein Spin-Tausch nicht ohne weiteres möglich, falls die Elektronen an den Stellen x und y bereits einen gleichen Spin haben, was beispielsweise bei einem Ferromagneten der Fall ist. Als ein Resultat daraus ergeben sich bevorzugt (halbgefüllte) Bänder mit Elektronen gleichen Spins [107].

Die gleichförmige, energetisch vorteilhafte, Ausrichtung der Spins bzw. der Elektronen wird allgemein auch durch die Hund'schen Regeln beschrieben. Diese sind empirisch aufgestellt und verknüpfen die Hauptquantenzahlen mit charakteristischen Zuständen. Es existieren grundsätzlich 3 Hund'sche Regeln [101]. Unter Beachtung des Pauli Verbots, werden die Zustände so besetzt, dass

1. Der Spin S maximal ist
2. Der gesamte Bahndrehimpuls L maximal ist
3. Für nicht mehr als halbgefüllte Schalen $^{2S+1}L_{J=|L-S|}$, für mehr als halbgefüllte Schalen $^{2S+1}L_{J=L+S}$ gilt

Der Zustand des Systems mit halbgefüllten Bändern wird aufgrund seiner speziellen Eigenschaften, häufig zur Interpretation und Kontrolle von Berechnungsansätzen innerhalb des Hubbard Modells verwendet [112] [109]. Hier zeigen sich deutlich die Stärken bei der Vorhersage von Systemeigenschaften gegenüber anderen Modellen.

Ebenso kann anhand des Modelles mit halbgefülltem Band im Grundzustand gezeigt werden, dass bei Vernachlässigung von Elektronenwechselwirkungen, wenn also $U = 0$ gesetzt wird, sich ein einfaches Cosinus förmiges Band mit metallischen Eigenschaften bildet [106]. Der tatsächliche Zustand einiger Materialien mit halbgefüllten Bändern entspricht jedoch dem eines Isolators. Das

²⁰ Die maximale Elektronenanzahl N_e wäre demnach $2|A|$.

²¹ Im Ausgangszustand betrachtet man beispielsweise ein Elektron mit Spin Up Zustand an der Gitterstelle x und ein Elektron mit Spin Down Zustand an der Gitterstelle y. Nun kann das Elektron unter Aufbringung der Energie $t_{x,y}$ und U von der Stelle x nach y hüpfen und dort ein Elektronenpaar bilden. Anschließend kann eines der beiden Elektronen wieder zurück nach x hüpfen. Da nicht festgelegt ist, welches der Elektronen von x nach y hüpfte, kann dies auch das Spin Down Elektron sein. Die Spins an den Stellen x und y können so getauscht werden [107].

heißt, dass in diesem Fall der Isolatorzustand innerhalb des Hubbard Modells durch Elektron-Elektron Wechselwirkungen, $U \neq 0$, hervorgerufen werden muss [106]. Das Prinzip eines Wechsels zwischen isolierenden oder metallischen Eigenschaften wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

8.3. Metall – Isolator – Übergänge

Das Hubbard Modell kann sehr gut zur Beschreibung elektrischer bzw. magnetischer Eigenschaften genutzt werden. Einer grundlegenden Fragestellung trat auf, als Stoffe gefunden wurden, die offensichtlich nicht voll besetzte Schalen besaßen, jedoch trotzdem Isolatoren waren. Nach Ansätzen der Bändertheorie ist bei teilgefüllten Schalen ein vergleichsweise einfaches Bewegen der Elektronen, also das Verhalten eines metallischen Leiters, zu erwarten. Dies ist bei vielen Materialien nicht der Fall. Einen Ansatz zur Erklärung liefert das Hubbard Modell.

Physikalisch wird dieses durch die gegenseitige Wechselwirkung von kinetischer Energie, also Überlappung der Bänder, und Coulomb-Kraft beschrieben. Für $t_{i,j} \gg U_x$ sind die Elektronen durch ihre Energie delokalisiert, Coulomb-Wechselwirkungen können vernachlässigt werden, die Energieniveaus formen Bänder, das System ist metallisch, außer für komplett gefüllte Bänder. Im anderen Fall, also $t_{i,j} \ll U_x$, dominiert der Coulomb-Wechselwirkungsterm, halbgefüllte Systeme versuchen ihre Elektronen über den gesamten Kristall so gleichmäßig und entfernt voneinander anzuordnen wie möglich, um die Coulomb-Energie zu minimieren. Ein nicht entartetes, halbgefülltes System hätte an jedem Gitterplatz ein Elektron platziert. Ein Hüpfen auf einen Nachbarplatz würde durch den dafür notwendigen Energieaufwand U_x unterdrückt, die Elektronen sind lokalisiert und trotz halbgefülltem Band ist der Stoff ein Isolator.

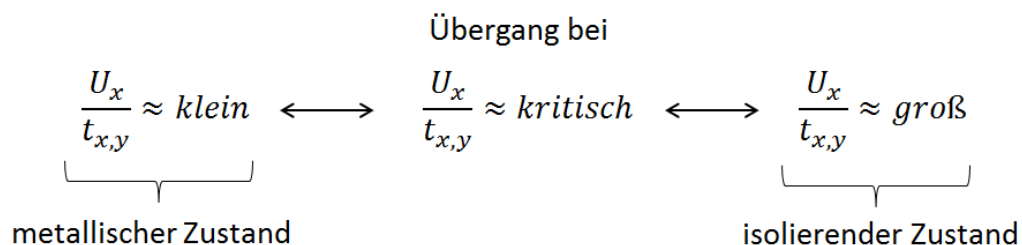


Abbildung 28, Metall – Isolator – Übergang

Daraus folgt, dass zwischen diesen beiden Grenzfällen ein bestimmtes kritisches Verhältnis aus kinetischer Energie und Coulomb-Wechselwirkung existiert, bei der sich die elektronischen Eigenschaften des Systems ändern, siehe Abbildung 28.

Ein Unterschied der Bänder-Überlappung und der Coulomb-Wechselwirkung, führt zu einer Energiedifferenz. Diese Energielücke wird als Hubbard-Gap bezeichnet. Die Hubbard-Lücke ΔE ist definiert als

$$\Delta E = U - y(I_1 + I_2) \tag{23}$$

Dabei ist y die Koordinationszahl, die Terme I_1, I_2 sind die Energieintegrale der Bandüberlappung. I_1 steht für das Energieintegral eines Elektrons im Valenzband und I_2 für das eines entsprechenden Loches [113].

Die Integrale der Bänderüberlappung hängen natürlich sehr stark vom Abstand zwischen den Atomen ab. Mit kleiner werdendem Atomabstand, werden die Überlappungen der Bänder und damit I_1 und I_2 größer. Dadurch nimmt nach Gleichung (23) ΔE ab, die Hubbard-Lücke wird kleiner. Theoretisch findet, wenn ΔE verschwindet, ein Metall-Isolator-Übergang statt [113]. Es gilt

$$U = y(I_1 + I_2) \quad (24)$$

Unter der Annahme, dass komplexere Korrelationen vernachlässigt werden entspricht der Term $y(I_1 + I_2)$ den Elementen der Hopping Matrix t . Diese sind mit der Bandbreite W korreliert. Es gilt dabei für einfache Strukturen

$$W = 2zt \quad (25)$$

Mit z als der Anzahl der umgebenden Atome [114]. Somit gilt für die theoretische Grenze eines Metall-Isolator-Übergangs demnach

$$\frac{U}{W} = 1 \quad (26)$$

Unter Berücksichtigung des Hopping- und Interaktions-Terms des Hubbard Modells kann aus dem Verhältnis U/W die Größe der Hubbard Energielücke bestimmt werden. Das Verhältnis von Hopping Hamilton-Operator und Interaktions Hamilton-Operator H_{Hop}/H_{Int} lässt sich analog auf das Verhältnis U/t zurückführen.

Diese Vereinfachung gilt zunächst nur für Elektronen in einem engen Band, deren Orbitale durch die tight-binding Methode beschrieben werden können, das Hubbard Modell enthält diese Beschreibung. Das heißt, die Orbitale können aus den atomaren Wellenfunktionen gebildet werden. Ebenso werden excitonische Effekte durch Bildung von Elektronen und Löcher Paaren vernachlässigt.

Theoretisch liegt, wie in Gleichung (26) gezeigt, der kritische Wert für einen Metall-Isolator-Übergang bei $U/W = 1$. Mit relativ geringen Abweichungen gilt dieses auch für eine ganze Reihe von Stoffen. Es gibt jedoch ebenso eine ganze Anzahl von Ausnahmen mit höheren oder niedrigeren kritischen U/W Verhältnissen, die ebenso einen Metall-Isolator-Übergang zeigen. Bei solchen sollte berücksichtigt werden, dass das Hubbard Modell, bzw. das daraus abgeleitete Verhältnis U/W , eine drastische Vereinfachung der physikalischen Eigenschaften von häufig sehr komplexen Vielteilchensystemen ist. Abweichungen vom theoretischen Übergangsverhältnis sind daher nicht

überraschend. Die Ursachen für diese Variationen können sehr vielfältig sein und müssen falls erforderlich entsprechend gesondert betrachtet werden. Dennoch können, unabhängig davon, aus den Größen und dem Verhalten der Terme des Hubbard Modells interessante Rückschlüsse gezogen werden.

Der Übergang von einem isolierenden in einen leitenden Zustand (oder umgekehrt) wird auch Mott Isolator-, Metall-Isolator- oder Mott-Übergang genannt. Materialien, die dieses spezifische Verhalten aufzeigen nennt man analog Mott-Hubbard Isolatoren.

8.4. Hubbard U

Um das Verhalten von supraleitenden Fullerenen im Rahmen des Hubbard Modell Ansatzes zu verstehen, wird in diesem Unterkapitel auf die Definition des Terms U, dem sogenannten Hubbard U eingegangen. Nach Mott ist grundsätzlich die intra-atomare Hubbard Energie definiert als

$$U = \left\langle \frac{e^2}{r_{12}} \right\rangle \quad (27)$$

Mit der Elementarladung e und dem intra-atomaren Abstand r_{12} . Dies entspricht der potentiellen Energie $\frac{e^2}{r_{12}}$ der Elektronenwechselwirkung, also der Energie durch die Coulomb-Abstoßung eines Elektronenpaares, das einen Abstand von r_{12} zueinander hat [113]. Die Klammer $\langle \rangle$ beschreibt einen Durchschnitt des einzelnen Gitterplatzes. Ausgeschrieben ergibt sich mit $\varphi(r)$ als Wellenfunktion eines Elektrons an einer Stelle [113]

$$U = \iint \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) |\varphi(r_1)|^2 |\varphi(r_2)|^2 d^3x_1 d^3x_2 \quad (28)$$

Verallgemeinert man dies auf Viel-Elektronensysteme ist die Energie U als die Energie definiert, die man benötigt um ein Elektron von einem Atom zu einem anderen zu bewegen [113]²²

$$U = (\text{Ionisierungsenergie}) - (\text{Elektronen Affinität}) \quad (29)$$

Sind die beteiligten Elektronenbänder mehrfach besetzt, was zum Beispiel bei den Übergangsmetallen aber auch bei den Fullerenen der Fall ist, wird die Kopplung der Elektronen untereinander, sowie die zum Kern für eine energetisch günstige Verteilung sorgen. Die Elektronen in

²² Dies gilt in der einfachsten Form, ohne Berücksichtigung von beispielsweise Änderungen der Elektronenenergie durch atomare Momente.

den Bändern werden sich, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, dabei nach Möglichkeit mit parallelen Spins zueinander ausrichten²³.

Zustände im Kristall

Die Frage, ob das Hubbard U für eine komplexe Struktur wie Fulleride exakt berechnet werden kann, kann zurzeit verneint werden. In Gleichung (29) ist eine grobe Basis zur Berechnung zu sehen. Der tatsächlich einen Metall-Isolator-Übergang auslösende Wert weicht jedoch von dieser Vereinfachung durch weitere Einflüsse ab. Eine Änderung des Hubbard U beispielsweise durch Abschirmeffekte oder eine Polarisierung der Umgebung ist innerhalb des Kristalls wahrscheinlich.

So beobachtet man für den Metall-Isolator-Übergang bei Übergangsmetallen ein zum theoretischen Wert deutlich verringertes U , das mit U_{scr} (U Screened) bezeichnet wird. Dieses ist definiert als die Energie, die benötigt wird, um eine Ladung von einem örtlich gebundenen Wannier Orbital zu einem weiter entfernten Orbital, im Sinne von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, zu bringen [113]. Dabei entstehen zwei Ladungszentren. Diese Zentren führen zu einer Polarisierung ihrer Umgebung und gewinnen dadurch einen großen Teil ihrer zur Bewegung eingesetzten Energie wieder. Daraus folgt, dass $U_{scr} \ll U$ ist. Der Metall-Isolator-Übergang würde in diesem Fall vereinfacht bei

$$U_{scr} \cong W \quad (30)$$

stattfinden.

Aus diesem einfachen Beispiel ist ersichtlich, dass ein für den Metall-Isolator-Übergang verantwortliches U momentan auf keiner starren Berechnungs-Methodik basiert, vielmehr können äußere und innere Einflussmöglichkeiten für eine signifikante Änderung sorgen, die dann für den jeweiligen spezifischen Fall berücksichtigt werden sollte. In Kapitel 11 folgt eine Erweiterung des Hubbard U Ansatzes für A_3C_{60} Fulleride auf Grundlage des kristallinen Einflusses.

²³ Beim Übergang eines Elektrons von Atom zu Atom, ist über eine Wechselwirkung mit dem atomaren Moment eine Änderung des Spins möglich. Soll beispielsweise ein Elektron mit Spin Up ein Orbital füllen, das bereits mit einem Spin Up Elektron besetzt ist, so ist dies erlaubt, wenn der Spin des Elektrons geändert wird, da nach dem Pauli Verbot keine gleichen, parallelen Spins innerhalb eines Orbitals auftreten können. Zur Änderung des Spins ist Energie notwendig. Der zusätzliche Energieterm dazu wird mit J_H bezeichnet und fließt dann ebenso in die Berechnung des Hubbard U ein. Beispielsweise muss ein Elektron eines Magnesium Ions Mn^{2+} mit dem äußeren Band $3d^5$ beim Bewegen von Atom zu Atom in einen Zustand mit vertauschtem, antiparallelem Spin gebracht werden und benötigt dazu zusätzlich die Energie J_H [113]. Daraus folgt für das Hubbard $U = U_0 + 4J_H$ (Der Vorfaktor 4 kann aus der Anzahl möglicher Zustände abgeleitet werden).

9. Supraleitung von A_3C_{60} Fulleriden im Hubbard Modell

Bereits kurz nach der Entdeckung der ersten supraleitenden Fulleride, wurden Vermutungen über wirksame Elektron – Elektron Wechselwirkungen vorgeschlagen [115] [116] [117]. Diese Theorien waren geeignet, innerhalb des Hubbard Modells eine Reihe von Eigenschaften zu erklären. In den ersten Jahren schien jedoch der parallele Erklärungsansatz aus der BCS Theorie, vor allem durch seinen Zusammenhang aus Gitterparameter bzw. Ladungsträgerdichte und Sprungtemperatur, plausibel zu sein.

Als sich später durch umfangreichere Daten abzeichnete, dass ein alleiniger Phononen getriebener Supraleitungszustand nach der BCS Theorie, so nicht mehr beschreibbar war, intensivierten sich die Bemühungen über Erklärungsansätze im Rahmen von Vielteilchen Theorien wieder deutlich.

Experimentelle Indizien kommen aus einer Reihe von Mischungen. Für Cs_3C_{60} kann ein Metall-Isolator-Phasenübergang mit dem Auftreten von Supraleitung direkt beobachtet werden. Unter Normaldruck ist Cs_3C_{60} ein Isolator ohne supraleitende Eigenschaften [57]. Der Stoff sollte nach der Bändertheorie, mit halbgefüllten Bändern, metallischen Charakter aufweisen. Dies ist nicht der Fall und verweist auf eine Erklärung in komplexeren Modellsystemen. Bei erhöhtem Druck setzt ab einer gewissen Grenze ein metallischer Zustand und Supraleitung ein, die Kristallgeometrie ändert sich dabei nicht [85]. Mit zunehmendem Druck steigt die Sprungtemperatur bis auf einen optimalen Wert bei etwa 35 K (fcc), bzw. 38 K (bcc), um danach abzufallen [87]²⁴ [100] [73]. Ähnliches gilt für Stöchiometrien mit hohem Cäsium und geringen Rubidium Anteilen [87].

Ein früherer Hinweis auf Elektron – Elektron Wechselwirkungen innerhalb der Fullerid Gruppe ergab sich durch künstlich expandierte Fulleride. In den oktaedrischen Zwischenraum eines K_3C_{60} Gitters wird dabei ein chemisch neutrales Ammoniak Molekül eingefügt. Der Stoff $(NH_3)K_3C_{60}$ weist einen ähnlichen Gitterparameter wie Rb_2CsC_{60} auf, ist aber nicht supraleitend. Myon Spin Resonanz Messungen (μSR), Elektron Spin Resonanz Messungen (ESR), und Kernspin Resonanz Messungen (NMR), deuten stattdessen auf einen ausgeprägten antiferromagnetischen Zustand hin [86] [118] [119] [120] [121] [122].

Eine generelle Beschreibung supraleitenden Verhaltens durch Phasenübergänge innerhalb des Hubbard Modells ist dabei nicht grundlegend neu. Bei Theoriebetrachtungen im Bereich der Kupferoxid Hochtemperatursupraleiter, deren unteres Temperaturniveau in etwa in dem Bereich der Fulleride liegt, findet dieses bereits seine Anwendung [123]. Auch hier ist die Sprungtemperatur die Funktion einer Volumen- oder einer Dotierungsänderung [73]. Ebenso ergeben sich abhängig davon ähnlich glockenförmige Kurven aus Dotierungsgröße und T_c [57].

Neben den praktischen Stoffverhaltensmustern, weisen auch theoretische Eigenschaften des Hubbard Modells auf eine Nutzbarkeit innerhalb der Fulleride hin.

²⁴ Elektronenzustandsdichtedaten aus Knight Shift NMR Messungen weisen für den gesamten Expansionsvorgang, also auch für den Verlauf mit wieder sinkendem T_c , auf eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte hin verglichen Abschnitt 6. Nach Ansätzen der BCS Theorie entspräche dies einem monotonen T_c Anstieg. Tatsächlich fällt T_c nach durchschreiten des optimalen Punktes wieder

- Zum einen wird ein halbgefülltes t_{1u} Band angenommen
- Zum anderen kann für einige Fulleride ein Phasenübergang von einem Isolator zu einem metallischen Zustand sehr nahe an der Phasengrenze der Supraleitung beobachtet werden
- Dazu kommt, dass die lokale Coulomb-Abstoßung U der Fulleride größer als die Bandbreite W ist, was charakteristisch für stark korrelierte Elektronensysteme ist

Die Leistungsfähigkeit bei qualitativen Aussagen zu stark korrelierten Vielteilchensystemen, gerade mit halbgefüllten Bändern, durch das Hubbard Modell konnte schon, wie zuvor beschrieben, in anderen Materialgruppen gezeigt werden. Dies umfasst im speziellen Metall-Isolator-Übergänge.

9.1. Kritisches U/W Verhältnis für Fulleride

Dem aktuellen Stand der Forschung entsprechend, hat sich eine Beschreibung des Phasenüberganges innerhalb der Fullerid Gruppe durch das Verhältnis aus Coulomb-Wechselwirkung, dem Hubbard U und der Bandbreite W etabliert. Bei einem spezifischen kritischen Verhältnis von U/W , findet ein Metall-Isolator-Phasenübergang statt. Ein metallischer Zustand mit delokalisierten Elektronen erfüllt so vermutlich die Voraussetzungen zur Supraleitung. Der supraleitende Phasenübergang und der Metall-Isolator-Übergang müssen theoretisch nicht zwangsläufig exakt gleichzeitig stattfinden. In einer ganzen Reihe von Materialsystemen zeigt sich jedoch, dass die Übergänge zumindest sehr dicht beieinander liegen [123] [57].

Bisher nimmt man an, dass überwiegend eine Änderung des Parameters W , etwa über eine Verkleinerung oder Vergrößerung des Gitterparameters durch chemischen oder physischen Druck, zur Verschiebung des U/W Verhältnisses über oder unter den kritischen Wert und damit zum Metall-Isolator-Übergang des Materials führt [87] [124].

In den folgenden Abschnitten werden theoretische und experimentelle Werte des Hubbard U für freie C_{60} Moleküle, für C_{60} Festkörper und zuletzt für Alkalimetall dotierte Fullerene eingeführt. Ebenso werden Werte zur Bandbreite W , sowie einige Ansätze zur Erklärung der Differenz zwischen theoretischem und tatsächlichem kritischem Quotienten gegeben.

9.1.1. Hubbard U eines freien C_{60} Moleküls

Für ein einfaches freies Molekül existieren verschiedene Möglichkeiten das Hubbard U zu berechnen. Im einfachsten Fall, verteilt sich die Ladung eines Elektrons gleichmäßig mit dem Radius r kreisförmig auf einer Ebene. Der Fullerid Radius ergibt sich aus Messungen zu $r \approx 3,55 \text{ \AA}$. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen ist dann, mit $\epsilon = 1$

$$\frac{e^2}{\epsilon r} = 4,1 \text{ eV} \quad (31)$$

Mit $\epsilon = 4$ ergibt sich $\approx 1 \text{ eV}$ [75]. In dieser Betrachtung werden einige Effekte, etwa die Änderungen der Ladungsverteilungen beim Hinzufügen eines zweiten Elektrons, vernachlässigt [82].

Genauere Berechnungen mit Ansätzen der lokalen Ladungsdichteverteilung (LDA) wurden durch eine Reihe von Gruppen unternommen. Diese ergaben Werte von ca. $2,7 \text{ eV}$ [125], $2,92 \text{ eV}$ [126], 3 eV [127], bzw. $3,1 \text{ eV}$ [128].

Ebenso kann über experimentell gemessene Energien eine grobe Abschätzung des Hubbard U erfolgen. Die folgende Formel entspricht der Wechselwirkung eines Loches im HOMO mit einem Elektron im LUMO.

$$U = I(C_{60}) - A(C_{60}) - E_g = 3,3 \text{ eV} \quad (32)$$

Die erste Ionisierungsenergie ist mit $I(C_{60}) = 7,6 \text{ eV}$ [47], die Elektronenaffinität mit $A(C_{60}) = 2,7 \text{ eV}$ [129] und die Bandlücke $E_g = 1,6 \text{ eV}$ [130] gemessen worden. Die Bandlücke ist dabei definiert zwischen dem HOMO und LUMO. Innerhalb desselben Bandes wird E_g zu 0 und man erhält wieder die ursprüngliche Definition von U [131].

Betrachtet man die Wechselwirkung zweier Elektronen die einem C_{60} Molekül hinzugefügt werden, ergibt sich

$$U = I(C_{60}^-) - A(C_{60}^-) \sim 2,7 \text{ eV} \quad (33)$$

mit den gemessenen Werten $I(C_{60}^-) = 2,7 \text{ eV}$ und $A(C_{60}^-)$ minimal positiv [82] (die zweite Elektronenaffinität wird dabei mit $0,02 - 0,1 \text{ eV}$ abgeschätzt [126]).

Der Unterschied in den Ergebnissen zeigt, dass die Definition der jeweiligen Elektronenkonfiguration einen deutlichen Einfluss auf die Ermittlung des Hubbard U hat.

9.1.2. Hubbard U eines C_{60} Festkörpers

In der Einführung zum Hubbard Modell in den vorherigen Kapiteln, wurde bereits kurz beschrieben, dass das Hubbard U durch den Einfluss der umgebenden Atome verändert werden kann. Diese abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung ist, etwa durch Polarisierungseffekte, nochmals verringert. Werte für einen Festkörper wurden mit $U = 0,8 - 1,3 \text{ eV}$ [125], bzw. $U = 1,27 \text{ eV}$ [82] errechnet.

Polarisationseffekte durch eine Festkörperumgebung, führen somit zu einem verringerten $I(C_{60})$ und zu einem vergrößertem $A(C_{60})$. Die Änderung der Energie durch Polarisierungseffekte beider Werte lässt sich vereinfacht mit

$$E_p = \frac{ze^2 a}{2R^4} \quad (34)$$

berechnen. Dabei ist z die Koordinationszahl, für fcc C_{60} 12, a ist die Polarisierungsfähigkeit des C_{60} Moleküls und R ist der Abstand zwischen den Molekülen [131]. Für den Festkörper errechnet sich U so zu $1,6 \text{ eV}$. Generell zeigt sich eine Hubbard U Verringerung des Festkörpers im Vergleich zum freien Molekül des vorherigen Abschnittes.

Neben, stark vereinfachten, theoretischen Berechnungen, kann die Coulomb-Wechselwirkung U mit einer gewissen Toleranz auch mittels Auger Spektroskopie gemessen werden. Aus einem Vergleich dieser Messungen mit dem Spektrum der Photoemissionen ist eine grobe Abschätzung von U möglich. So gemessene Hubbard U Werte ergeben sich etwa mit $U = 1,4 \pm 0,2 \text{ eV}$ [132] bis $U = 1,6 \pm 0,2 \text{ eV}$ [131]. Das aus einer Auger Spektroskopie ermittelte Hubbard U liegt durch Oberflächeneffekte vermutlich leicht oberhalb des tatsächlichen Stoffwertes [125]. Es existieren im Ergebnis auch geringe Unterschiede, je nachdem, welches Orbital, also HOMO bzw. LUMO, als Basis genutzt wird [131].

Bereits diese frühen Veröffentlichungen zu U und das Wissen, dass Fulleride Stoffe mit schmalen Bändern sind, weisen deutlich darauf hin, dass C_{60} Stoffe Mott Hubbard Isolatoren sein könnten.

9.1.3. Hubbard U supraleitender A_3C_{60} Fulleride

In einer Vielzahl von Veröffentlichungen, werden die jeweilige Hubbard U Werte nicht explizit nach der Art der Dotierung unterschieden. Häufig werden auch vereinfachend die Werte des C_{60} Festkörpers zur Beschreibung angeführt.

Theoretische Berechnungen führen in einer Arbeit von Antropov zu einem Hubbard U von $0,8 - 1,3 \text{ eV}$ [125]. Andere Berechnungen ergeben für K_3C_{60} , Rb_3C_{60} und Cs_3C_{60} (fcc), $0,82 \text{ eV}$ / $0,4 \text{ eV}$, $0,92 \text{ eV}$ und $0,94 \text{ eV}$ [133] [134].

Daneben ist der ungefähre Hubbard U Wert für K_3C_{60} experimentell durch Vergleich von Auger Spektroskopie und Photoemissionsspektroskopie mit $U = 0,6 \pm 0,3 \text{ eV}$ bzw. $0,7 \text{ eV}$ gemessen worden [132] [134]. Dieser Wert liegt knapp über der Bandbreite, der Stoff ist ebenso unter Normaldruck metallisch und supraleitend. Anzumerken ist, dass das Oberflächen Hubbard U aus den Messungen, vermutlich vom tatsächlichen Hubbard U leicht zu höheren Werten hin abweicht.

Die oben beschriebenen Werte gelten jeweils für das intra-molekulare Hubbard U . Das inter-molekulare Hubbard U ist bisher beispielsweise für K_3C_{60} , Rb_3C_{60} und Cs_3C_{60} im Bereich von etwa $0,24 \text{ eV} - 0,3 \text{ eV}$ bestimmt worden [133].

9.1.4. Bandbreite W von Fulleriden

Die Bandbreite des t_{1u} Bandes von C_{60} Molekülen wurde bisher überwiegend durch ab initio Rechnungen bestimmt. Experimentelle Ansätze, wie etwa die winkelauflösende Photoemissions Spektroskopie kamen vor allem durch meroedrische Unordnung und andere Effekte auf keine aussagekräftigen Werte [135]. Das Ergebnis einer typischen Bandberechnung für K_3C_{60} ist in Abbildung 9 S. 21 dargestellt.

Für den undotierten C_{60} Festkörper wurde W durch LDA Methoden mit etwa 0,5 eV bestimmt²⁵. Einige weitere so und mit Dichte Funktional Theorie (DFT) Methoden errechnete Bandbreiten W für dotierte Fullerene sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Material	Bandbreite W [eV]	Referenz
K_3C_{60}	0,44 – 0,65	[133] [136] [137] [28] [138] [139] [140]
RbK_2C_{60}	0,43	[139]
Rb_2KC_{60}	0,38	[139]
Rb_3C_{60}	0,36 - 0,45	[138] [139] [133]
Rb_2CsC_{60}	0,35	[139]
$Cs_{2,7}Rb_{0,3}C_{60}$	0,36	[84]
Cs_3C_{60} (fcc)	0,27 - 0,43	[57] [133] [140] [138] [139]
Cs_3C_{60} (bcc)	0,49 - 0,66	[57] [140] [138]

Tabelle 2, Bandbreiten W einiger Fulleride

Aktuelle Berechnungen mit DFT Methoden bestätigen einen linearen zu größeren Gitterparametern abfallenden Verlauf der Bandbreite W von etwa 0,5 eV bis 0,38 eV (fcc Stoffe) [133]. Eine Expansion des Gitters führt grundsätzlich zu einer Verkleinerung der Bandbreite W [57].

9.1.5. Abweichungen vom theoretischen kritischen Verhältnis

Im Gegensatz zum theoretisch idealen Verhältnis für einen Metall-Isolator-Übergang von

$$U \sim W \quad (35)$$

also $U/W = 1$, liegt dieser Quotient bei den Fulleriden, deren Bänder sehr eng sind, höher. Die Werte aus den vorherigen Abschnitten ergeben Verhältnisse z. T. deutlich größer als 1. Die physikalischen Gründe, warum für die meisten Fulleride zunächst keine Lokalisierung der Elektronen bei $U > W$ stattfindet und damit ein Isolatorzustand vorliegt, sind hierbei noch nicht vollständig geklärt. Es wird vermutet, dass das kritische Verhältnis auf Werte von 2,3 – 2,6 für fcc basierte Stoffe und 1,25 - 1,3 für bcc basierte Stoffe durch die 3-fache Entartung des t_{1u} Orbitals erhöht wird [87] [84]. Ähnliche Werte zum kritischen Quotient aus lokaler Coulomb-Abstoßung und Bandbreite von $1,5 \leq U/W \leq 3$ für einen Metall-Isolator-Übergang kommen von Manini [141].

Ein theoretischer Ansatz über die Wirkung einer Entartung wurde beispielsweise von Gunnarsson entwickelt. Es lässt sich zeigen, dass eine Änderung der Anzahl möglicher Hopping Kanäle, über eine Entartung der Orbitale, die Hubbard Lücke beeinflussen kann. Eine Verknüpfen der Entartung N mit dem Verhältnis U/W [135] wird wie folgt beschrieben

$$U \sim \sqrt{NW} \quad (36)$$

²⁵ Werden in etwaigen Näherungsverfahren zudem noch Vielkörper System Effekte berücksichtigt, kann man nochmals von einer etwa 30 % höheren Bandbreite ausgehen [84] [160].

Dadurch erhöht sich theoretisch das kritische Verhältnis U/W bei entsprechender Entartung über den Wert 1.

Zudem hat die Art des Kristallgitters einen Einfluss auf das kritische U/W . Dies konnte empirisch bereits aus Abbildung 22 abgeleitet werden.

9.2. Aktueller Stand zur Modell Beschreibung der Fulleride

Die Mechanismen der zurzeit aktuellen Modelle sind in der Regel ähnlich. Das Hubbard U wird, mit wenigen Ausnahmen, als eine C_{60} bezogene molekulare, weitestgehend dotierungsunabhängige, Stoffgröße angenommen [73]. Minimale Änderungen folgen durch Polarisierung und Abschirmung als Konsequenz eines veränderten intermolekularen Abstandes [123]. Dies ist der Abstand der Kohlenstoffmoleküle innerhalb des Kristalls.

Unter dem Einfluss von chemischem oder physischem Druck verstärkt sich, durch Verkleinerung bzw. Vergrößerung der Gitterkonstante, die Orbital Überschneidung benachbarter C_{60} Moleküle und verändert dadurch den Parameter W [123] [73]. Ganin beschreibt in seiner Veröffentlichung ebenfalls eine Kontrolle der Sprungtemperatur über eine druckinduzierte Änderung der Bandbreite W [85]. Die möglichen Veränderungen des Parameters U bleiben dabei unberücksichtigt. Fulleride die unter Normaldruck supraleitend sind, haben einen metallischen Zustand bereits erreicht, während Stoffe wie etwa Cs_3C_{60} erst durch höheren Druck das kritische U/W unterschreiten [123] [142].

Nachfolgend sind zur Übersicht und als Referenz auf den Stand der Forschung, ohne weitere Bewertung, einige aktuelle Arbeiten zur möglichen Funktionsweise des Hubbard Modells innerhalb der Fulleridgruppe aufgeführt.

In einer Arbeit von Capone, werden einige expandierte Fulleride, also Stoffe, deren $C_{60} - C_{60}$ Abstand durch größere Ionen oder andere chemische und physische Mechanismen vergrößert ist, mittels des Hubbard Modell Ansatzes und Dynamical Mean Field Methoden (DMFT) berechnet. Mit einem intramolekularen Wechselwirkungsparameter U können grundsätzlich ähnlich domförmige Kurvenverläufe unter Berücksichtigung eines Ordnungsprozesses eines Metall-Isolator-Überganges abgebildet werden [73]. Eine frühere Berechnung, deutete bereits auf stark korrelierte Elektronensysteme hin, in denen die Bildung eines Quasiteilchens zu einer drastischen Änderung der Bandbreite W nahe des Metall-Isolator-Übergangs führt [143]. Andere Ansätze vermuten das Einsetzen der Supraleitung aus einer Kombination eines Metall-Isolator-Überganges und einer Paarbildung über Phononen [133], bzw. dem Wirken eines dynamischen molekularen Jahn-Teller Effektes der zu einer Quetschung der t_{1u} Orbital Entartung und somit zu einem metallischen, bzw. supraleitenden Zustand führt [98].

9.3. Zusammenfassung, weiteres Vorgehen

In der frühen Phase der Entdeckung supraleitender Fulleride schienen die Mechanismen zur theoretischen Erklärung konventioneller Art zu sein. Die Bändertheorie sagte vollständigen Elektronentransfer mit einem daraus resultierenden halbgefüllten t_{1u} Band des C_{60} Moleküls und metallisches Verhalten voraus. Die Entdeckung starker Abweichungen von vorhergesagten

Eigenschaften verschiedener Stoffe in den darauf folgenden Jahren, führte jedoch zu Beschreibungen im Rahmen von Vielteilchen Theorien. Hier sorgt eine Konkurrenz der Coulomb-Wechselwirkung, beschrieben durch das Hubbard U , und der kinetischen Energie, durch die Bandbreite W definiert, für die Stoffeigenschaften. Das Hubbard U nimmt ungefähre Werte von 2,7 – 3,3 eV für eine freies C_{60} Molekül, 0,8 – 1,6 eV für einen C_{60} Festkörper und nochmals etwas niedrigere Wert für A_3C_{60} Fulleride an. Es existiert somit eine deutliche Abhängigkeit dieses Parameters von der Kristallumgebung. Die Bandbreite W wird zu etwa 0,27 – 0,65 eV, je nach Gitterabstand, berechnet. Des Weiteren existieren einige Ansätze zur Beschreibung der vorliegenden Abweichung des Quotienten U/W vom theoretischen Idealverhältnis. Zuletzt sind zur Übersicht einige aktuelle Forschungsansätze von aus dem Hubbard Modell abgeleiteten Theorien zur Supraleitung der Fulleride beschrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit sind exakte Werte des kritischen Quotienten U/W , ebenso wie der Grund warum diese von einem idealen, theoretischen Wert abweichen, weniger relevant und werden im folgendem vernachlässigt. Dies wäre zum einen eine theoretische Arbeit in einem deutlich unterschiedlichem physikalischen Gebiet im Bereich numerischer Simulation, etwa mit Dynamical Mean Field Theorie Ansätzen, zum anderen ist das Hubbard Modell durch seine sehr starken Vereinfachungen zur Auswertung quantitativ exakter Ergebnisse nur bedingt geeignet. Wichtiger zum Verständnis ist die Art und Weise, wie beide Parameter des Quotienten, durch die vorliegenden Gegebenheiten beeinflusst werden.

Welche Auswirkung ergibt sich durch eine Dotierungsvariation oder physische Druckänderung auf die Größen U und W ?

Hubbard Modell unabhängige chemische Grundlagen, sowie die aktuellsten Fullerid bezogenen Theorien hinterfragen Einflüsse einer Alkalimetall Änderung nur oberflächlich. Der Mechanismus bei Änderung eines Dotieratoms wird bisher überwiegend mit einer Variation der Bandbreite W durch Beeinflussung der Orbital Überlappung, also einer quasi rein geometrischen Funktionsweise, in Verbindung gebracht.

Ziel der nächsten Kapitel ist es, vor dem Hintergrund der im Kristall vorkommenden Bindungen, das Hubbard Modell qualitativ dahingehend zu erweitern, diese physikalischen Zustände exakter zu erfassen, um so ein tieferes Verständnis der Vorgängen innerhalb des Hubbard Modells der Fulleride zu gewinnen.

10. Ionenbindung der Fulleride

Eine entscheidende Rolle bei der Entstehung von ionischen Bindungen, dazu zählen die Bindungen der Alkalimetalle zu den C_{60} Molekülen der Fulleride, spielen die dabei wirkenden Energien.

Bei einer ionischen Bindung sind die dominierenden Energien zum einen die Ionisierungsenergie des Kations, sowie die Elektronenaffinität des Anions. Diese werden daher in den nächsten Abschnitten allgemein eingeführt und anschließend um die spezielle Situation der Fulleride ergänzt.

Eine Motivation zur detaillierten Analyse der vorliegenden Bindungen ist die Vermutung, dass dieser elektronische Faktor deutlich unterschätzt wird. Bei Substitution eines Alkalimetalls durch ein elementar unterschiedliches, ändern sich offensichtlich Energien im Kristall. Dieses hat zum einen über eine veränderte Ionengröße, einen geometrischen Einfluss auf das Modell. Deutlich zeigte dies die Auswertungen der Gitterparameter zu Sprungtemperatur Korrelationen in Kapitel 7. Zum anderen ergeben sich durch die Füllung des $C_{60} t_{1u}$ Bandes mit gerade den Elektronen des Alkalimetalls aber auch elektronische Auswirkungen auf Grund der Ionenbindung.

In den bisherigen Modellen zur Beschreibung des supraleitenden Verhaltens spielen besondere Eigenschaften der Bindungsart keine explizite Rolle. Die Hubbard Modellansätze gehen von vollständiger ionischer Bindung aus. Diese starke Vereinfachung soll später korrigiert werden. Nach Abschätzung der ionischen und kovalenten Anteile, werden die Ergebnisse in Kapitel 11 zur Erweiterung des Hubbard Modells verwendet.

10.1. Ionisierungsenergie

Die Ionisierungsenergie ist definiert, als die Energie die benötigt wird, um ein sich in der Gasphase befindendes Atom oder Molekül zu ionisieren. Dabei wird das äußerste Elektron der Schale durch Zufuhr von Energie aus dieser entfernt (erste Ionisierung). Dies entspricht analog dem Platzieren eines Elektrons auf einen unendlich weiten Abstand vom Kern. Anders ausgedrückt, ist die Ionisierungsenergie der Abstand zwischen dem $n = 1$ und $n = \infty$ Energieniveau [144]. Schematisch zeigt dies folgender Prozess



Ein zuvor neutrales Atom bzw. Molekül ist somit positiv geladen und wird als Kation bezeichnet. Die eigentliche Ionisierungsenergie lässt sich theoretisch aus der Coulomb-Formel bzw. Coulomb-Kraft F berechnen.

$$F = K_c * Z * e * \frac{e}{r^2} \quad (38)$$

Dabei ist Z die Kernladungszahl, also die Anzahl der Protonen des Kerns, die auf die Elektronen der Schale wirken, e die Elementarladung, r ist der Ionenradius, K_c entspricht der Coulomb-Konstanten

$$K_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (39)$$

mit der elektrischen Konstante ϵ_0 . Da r prinzipiell eine theoretische Größe ist und die Ionisierungsenergie relativ leicht messbar ist, wird aus ihr häufig r berechnet.

Besitzt ein Atom keine exakte Kugelform, was durch den Aufbau und die Form der Schalen, sowie Wechselwirkungen mit den umgebenden Atomen, der Regelfall ist, gibt es natürlich keinen exakten, eindeutig zum Atom bzw. Ion gehörenden Radius. Bei einer Vielzahl von Modellen zur Erklärung unterschiedlichster Eigenschaften wird diese Ungenauigkeit zum Ionenradius ohne größeren Verlust an Aussagekraft akzeptiert.

Die Ionisierungsenergie nimmt mit steigender Kernladungszahl zu, bis zu dem Punkt an dem eine neue Schale besetzt wird. Die Zunahme ist nicht linear. Bei Besetzung höherer Schalen, schirmen bereits vorhandene Elektronen einen Teil der anziehenden Kraft des Kerns ab, so dass auch die notwendige Energie zum Auslösen eines Elektrons aus dem Orbital geringer ist.

Alkalimetalle haben durch die Besetzung der äußersten Schale mit nur einem s-Elektron und der Abschirmung der darunterliegenden vollen Schale niedrige Ionisierungsenergien. Die Energie um ein Elektron eines Edelgases aus einer voll besetzten Schale zu lösen ist demgegenüber am größten.

10.2. Elektronenaffinität

Die Elektronenaffinität ist im Gegensatz zur Ionisierungsenergie, die Energie die benötigt wird, um ein Elektron ohne kinetische Energie in ein Orbital eines isolierten Atoms zu bringen [145]. Es findet schematisch der Prozess



statt.

Eine kinetische Energie von Null, bezogen auf das Atomorbital, entspricht einem Energieniveau $n = \infty$ eines Elektrons. Eine positive Elektronenaffinität bedeutet Energiegewinn. Dem Gegenüber existiert auch eine ganze Reihe von Atomen, beispielsweise Edelgase, bei denen die Elektronenaffinität auch negativ sein kann, d.h. das negative Ion ist nicht stabil.

10.3. Eigenschaften von Ionenbindungen

Neben der metallischen und der kovalenten Bindung gehört die ionische Bindung zu den elementaren Bindungsarten der Moleküle. Charakteristisch für ionische Bindungen ist die regelmäßige Anordnung von positiv und negativ geladenen Ionen in einem Kristallgitter. Die Kationen und Anionen werden dabei überwiegend durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten.

Eine Ionenbindung zweier Atome wird häufig bei Elementen vorgefunden, bei denen ein Atom elektropositiv und das andere relativ stark elektronegativ ist. Das heißt, eine Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen zum Erreichen des Edelgaszustandes ist verhältnismäßig leicht auslösbar. Die Bildung von Ionen durch Übergang eines Elektrons von einem Atom zu einem anderen kostet diese Stoffe somit sehr viel weniger Energie, als durch die elektrostatische Anziehung der jeweiligen Atome aufgrund ihrer Ionisierung wieder zurück gewonnen wird [144]. Dadurch nimmt die Gesamtenergie des Moleküls den niedrigsten möglichen Zustand an. Die, im Vergleich mit anderen Bindungsarten, verhältnismäßig große elektrostatische Anziehungskraft sorgt für eine starke, regelmäßige Bindung der beteiligten Ionen aneinander. Typische Beispiele solcher Stoffen sind Salze oder Halogenide, etwa NaCl, HCl, etc.. Elemente mit niedrigen Ionisierungsenergien, dazu gehören die Alkalimetalle, neigen verstärkt zu dieser Bindungsart [145].

Nähert man zwei gegensätzlich geladene Ionen einander weiter an, erfahren diese ab einer bestimmten Überlappung ihrer Orbitale, eine Abstoßungskraft bedingt durch das Pauli Verbot.

Der Abstand zweier Ionen in einer Ionenbindung ergibt sich damit vereinfacht durch ein Kräftegleichgewicht, durch die elektrostatische Anziehung, sowie die Abstoßung durch das Pauli Besetzungsverbot [146]. Die daraus resultierende Bindungslänge der Atome entspricht dem Gleichgewichtsabstand. Eine idealisierte Darstellung einer Ionenbindung ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Ionen werden dabei durch die elektrostatische Anziehung der blauen Kerne aneinander gebunden.

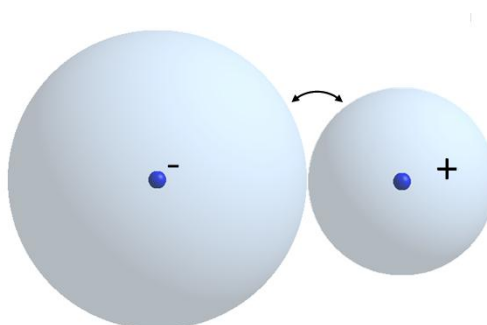


Abbildung 29: Ideale Ionenbindung, der Abstand der dunkelblauen Kerne entspricht der Bindungslänge, die Elektronenschalen sind hellblau dargestellt, der Pfeil deutet eine elektrostatische Anziehung an, es findet keine Orbitalüberlappung statt

Eine charakteristische Eigenschaft ionischer Bindungen, die häufig vernachlässigt wird, ist ein unvollständiger Elektronenübergang. Das heißt, es kann zu keiner vollständigen Ionisierung der Atome durch die chemische Bindung kommen [144].

Eine Annäherung von Anion und Kation durch elektrostatische Kräfte beeinflusst deren Elektronenorbitale und führt so zu einer Polarisierung. Die Elektronen des Anions erfahren eine Anziehungskraft durch den Kern des Kations und umgekehrt. Diese Kraft führt zu einer Verschiebung der jeweiligen Elektronendichten auf die Verbindungsachse zwischen Anion und Kation. Eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte auf der Verbindungsachse entspricht per Definition einer kovalenten Bindung [144].

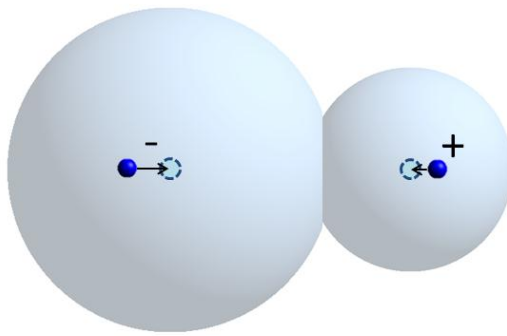


Abbildung 30: Ionen Bindung, die Verschiebungen der gestrichelten Zentren der hellblauen Orbitale zu den blauen Kernen, sowie deren Orbitalüberlappung entsprechen einem kovalenten Bindungsanteil, schematisch

Abbildung 30 zeigt schematisch den Einfluss einer (atomaren) Polarisierung auf die Ionen, bzw. deren Orbitale. Es entsteht eine gewisse Überlappung der Orbitale. Zusätzlich sind diese aus ihren Ruhezentren in Richtung der jeweiligen Ladungskerne ausgelenkt. Dies entspricht schematisch dem kovalenten Anteil der Ionenbindung.

Bei einer reinen kovalenten Bindung ist die Elektronendichte zwischen den Atomen erhöht. Es findet kein Austausch von Ladungen statt. In Abbildung 31 ist eine kovalente Bindung vereinfacht mit einer Überlappung idealisierter s-Orbitale dargestellt. Die Atomorbitale teilen sich gewissermaßen die jeweiligen Elektronen um so einen Edelgaszustand anzustreben. Im Unterschied zur Ionenbindung, können kovalente Bindungen in reiner Form vorkommen.

Empirisch zeigt sich häufig eine Mischung von Bindungsarten, je nach chemischen Gegebenheiten.

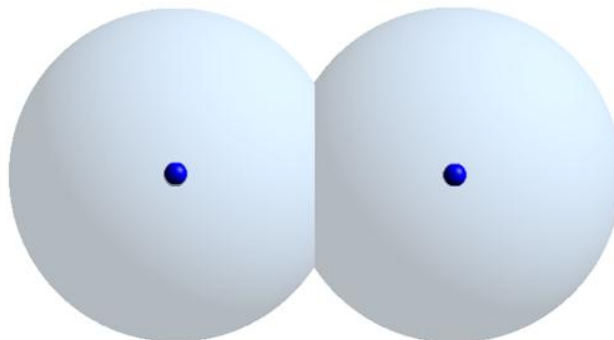


Abbildung 31: Kovalente Bindung schematisch, Bindung durch Überlappung von s-Orbitalen (hellblau)

10.4. Ionische Bindung zwischen Alkalimetall und C₆₀

In diesem Abschnitt soll die Stärke bzw. der Anteil der ionischen Bindung zwischen einem Alkalimetall A und einem C₆₀ Molekül innerhalb der A₃C₆₀ Gruppe abgeschätzt werden. Als Basis sind dazu bereits in den Abschnitten zuvor allgemein die theoretischen, sowie praktischen Eigenschaften chemischer Bindungen eingeführt worden. Aus diesen geht hervor, dass im Gegensatz zu kovalenten Bindungen,

ionische Bindungen nicht in idealer vollständiger Form vorliegen können. Sie besitzen je nach Art der beteiligten Stoffe immer einen mehr oder weniger großen kovalenten Anteil.

Für Fulleride ergibt sich daraus folgendes:

Die bisherige Sichtweise eines abgeschlossenen Ladungstransfers zwischen den dotierten Alkalimetall Atomen $3A^+$ und dem C_{60}^{3-} Fulleren, würde nur für eine vollständige, ideal ionische Bindung gelten. Eine Reihe von Veröffentlichungen, berücksichtigt die tatsächlichen Bindungseigenschaften nur vereinfacht und bezeichnet den Ladungsträgeraustausch als komplett bzw. beinahe komplett (dann jedoch ohne Angabe der Abweichung vom ideal Zustand) [147] [148] [149] [150] [151] [28] [152] [136] [153]. Dieses sollen nachfolgend untersucht und korrigiert werden.

Um den Anteil einer ionischen Bindung, bzw. den verbleibenden kovalenten Anteil an der Gesamtbindung zu berechnen, existieren abgeleitet aus der theoretischen Chemie folgende Berechnungsmethoden:

- Berechnung über das Dipolmoment
- Berechnung über die Elektronegativität

10.4.1. Berechnung des ionischen Bindungsanteils über das Dipolmoment

Diese relativ exakte Berechnungsmethode vergleicht die Dipolmomente der beteiligten Bindungspartner. Hauptsächlich aufgrund der hohen Symmetrie der hier beteiligten C_{60} Moleküle, liegen trotz umfangreicher Recherche nach aktuellem Stand keine Daten zu Dipolmomenten vor. Es konnte somit keine Datenbasis gebildet und aus diesem Grunde diese Berechnungsmethode hier nicht verwendet werden. Allgemein gilt

$$\text{ionischer Anteil} = \frac{\mu_{\text{beobachtet}}}{\mu_{\text{berechnet}}} * 100 \quad (41)$$

mit den Dipolmomenten μ .

10.4.2. Berechnung des ionischen Bindungsanteils, Elektronegativität nach Pauling

Die enorme Anzahl von Stoffen und chemischen Verbindungen und die Vielzahl von Eigenschaften, ließen schon früh den Wunsch nach einfachen Ordnungsmechanismen in der Chemie aufkommen. Bereits im 19. Jahrhundert, wurde so von Berzelius ein Modell eingeführt, das Stoffe anhand ihrer elektronegativen und elektropositiven Eigenschaften charakterisiert [154]. Zwischen den Werten von Kalium als elektronegatives Extrem und Sauerstoff als elektropositives Extrem, können nach Berzelius andere elementare Stoffe eingeteilt werden. Auf diesen Annahmen basierend ist das grundlegende Ordnungsprinzip der Elektronegativität eingeführt worden.

Durch eine deutlich verbesserte Definition ist 1932 das Prinzip der Elektronegativität durch Pauling entscheidend weiterentwickelt worden. Nach ihm wird die Elektronegativität definiert als die Kraft eines Atoms in einem Molekül, die Elektronen zu sich zu ziehen [155].

Abgeleitet aus diesen Gedanken wurde so eine atomare Elektronegativitätsskala eingeführt [156]. Diese Skala beruht auf der Annahme, dass die Dissoziationsenergie D_{AB} einer einfachen Bindung durch die mittleren kovalenten Dissoziationsenergien D_{AA} und D_{BB} , sowie eine ionische Resonanzenergie Δ_{AB} errechnet werden kann.

$$D_{AB} = \frac{(D_{AA} + D_{BB})}{2} + \Delta_{AB} \quad (42)$$

Die Resonanzenergie ist eine zusätzliche additive Größe von Eigenschaften.

$$\sqrt{\Delta_{AB}} = \sqrt{\Delta_{AI}} + \sqrt{\Delta_{IB}} \quad (43)$$

D.h. Δ_{AB} entspricht dem Quadrat des Unterschieds der atomaren Eigenschaften, hier den atomaren Elektronegativitäten X .

$$\Delta_{AB} \sim (X_A - X_B)^2 \quad (44)$$

Aus diesen Gleichungen konnte nun mit verfügbaren thermochemischen Daten eine relative Elektronegativitätsskala erstellt werden. Die Basis für diese Skala bildet Wasserstoff mit $X_H = 2,1$.

Eine so gebildete Elektronegativitätsskala ist durch ihren relativ einfachen Aufbau nicht in allen Stoffgruppen vollständig korrekt. Z.B. ist die ionische Resonanzenergie für Alkalihydride negativ, daneben existieren unzählige Erweiterungen und Verbesserungen zu speziellen Molekülen²⁶. Dennoch ist die Nutzung der Elektronegativität nach Pauling, aufgrund der guten Aussagen zu einer Vielzahl von Eigenschaften verschiedenster chemischer Verbindungen, ein weit verbreitetes Prinzip der Chemie [154].

Die Bildung des relativen Elektronegativitätsunterschiedes, der an der Bindung beteiligten Atome, ermöglicht die ungefähre Bestimmung des ionischen Anteils einer Bindung dieser Elemente. Es gilt

$$\text{ionischer Anteil} = 1 - e^{\left[\frac{-(X_A - X_B)^2}{4} \right]} \quad (45)$$

²⁶ Neben der Bestimmung der relativen Elektronegativitäten durch Pauling wurden auch andere Elektronegativitätsskalen aufgestellt, die hier nur nebenbei erwähnt werden. In dem Konzept beispielsweise von Mulliken, wurde eine absolute Elektronegativitätsskala ausgehend von einer Mischung der Bindungszustände gebildet.

mit den Elektronegativitäten $X_{A,B}$ der chemischen Bindungspartner. Die Formel ist durch Pauling empirisch ermittelt worden. Der kovalente Bindungsanteil entspricht dem restlichen, zu eins, ergänzenden Teil.

$$\text{ionischer Anteil} + \text{kovalenter Anteil} = 1 \quad (46)$$

Rechnung 1

Die erste Berechnung wird mit der Kombination der Elektronegativitäten eines Alkalimetalls und reinem Kohlenstoff durchgeführt. Aus den jeweiligen elementaren Werten ergeben sich so für die Fulleride die Anteile der ionischen Bindung in der dritten Spalte von Tabelle 3.

Element	Elektronegativität nach Pauling, X_B	Anteil der ionischen Bindung mit C (<i>Rechnung 1</i>)	Anteil der ionischen Bindung maximal (<i>Rechnung 2</i>)
Lithium	0,91	45%	91%
Natrium	0,86	47%	91%
Kalium	0,73	52%	93%
Rubidium	0,71	53%	93%
Cäsium	0,80	49%	92%
Kohlenstoff, X_A	2,45		
Maximale Negativität, X_A	4,00		

Tabelle 3, Bindungsanteile aus den Elektronegativitäten nach Pauling

Es zeigen sich, nach Art des Alkalimetalls in der chemischen Bindung, in der ersten Rechnung ionische Anteile von etwa 45 % - 53 %. Die Bindung wäre demnach nur halb ionisch, ansonsten kovalent.

Vergleicht man diese Anteile mit Abschätzungen aus diversen Veröffentlichungen, ist der berechnete ionische Anteil deutlich zu niedrig. Dies resultiert aus dem Unterschied der Elektronegativität reinen Kohlenstoffes und der von C_{60} Kohlenstoff Molekülen. Exakte Literaturdaten zu C_{60} liegen nicht vor.

Rechnung 2

Fullerene sind bedingt durch ihre hohe Elektronenaffinität starke Akzeptoren. Um in einer Näherung in den Bereich realistischer Bindungsanteile von A_3C_{60} zu gelangen, wird hier in einer zweiten Rechnung die Elektronegativität von C_{60} im Bereich einer theoretisch maximalen Elektronegativität von 4 angenommen.

Daraus ergeben sich nach Spalte 4 in Tabelle 3 ionische Anteile von 91 - 93 %. Diese Anteile decken sich größenordnungsmäßig mit aus der Literatur abgeschätzten Daten. Die kovalenten Bindungsanteile betragen damit etwa 7 - 9 %.

10.4.3. Genauigkeit, Fehlerabschätzung, weitere Randbedingungen

Die Methode der Bestimmung des ionischen und kovalenten Anteils einer chemischen Bindung über die Elektronegativität nach Pauling, hat keinen Anspruch auf Exaktheit. In der Chemie wird dieses Verfahren in der Regel als, häufig erstaunlich präzises, Abschätzungsinstrument für zu analysierende chemische Bindungen genutzt.

Dies wird umso anschaulicher, wenn man berücksichtigt, dass hier Elektronegativitäten von Atomen zur Bestimmung der Bindungen von Molekülen genutzt wurden. Der Einfluss des Moleküls auf die Bindung selber ist, wie sich oben gezeigt hat, so zunächst nicht enthalten. Ebenso ergeben sich Abweichungen, wenn einfach Bindungen durch mehrfach Bindungen ersetzt werden [154].

Für die nachfolgenden Untersuchungen des Einflusses der Ionisierungsenergie auf das Hubbard Modell, sind nicht so sehr die stoffspezifischen exakten, sondern vielmehr die relativen Werteunterschiede zueinander bei Änderung der Art des Alkalimetalls interessant. Sind diese gering, folgt daraus, dass sich etwaige Einflüsse auf verschiedene Fulleride durch die Art des Alkalimetalls sehr ähnlich auswirken sollten, die Stoffe sind dann gut miteinander vergleichbar.

Für den geschätzten maximalen Elektronegativitätsanteil ergibt sich eine Differenz von nur etwa 2 % zwischen der höchsten anteiligen ionischen Bindung und der niedrigsten anteiligen Bindung.

Für geringere C_{60} Negativitäten würde dieser relative Abstand leicht steigen. Dies ergibt sich aus dem Kurvenabschnitt, abgeleitet aus Gleichung (45), in Abbildung 32. Ein maximaler relativer Abstand läge im Bereich der größten Steigung. Dies entspricht etwa den Werten der ersten Rechnung mit reinem Kohlenstoff als Basis. Hier beträgt die Differenz zwischen minimal und maximal Wert 8 %.

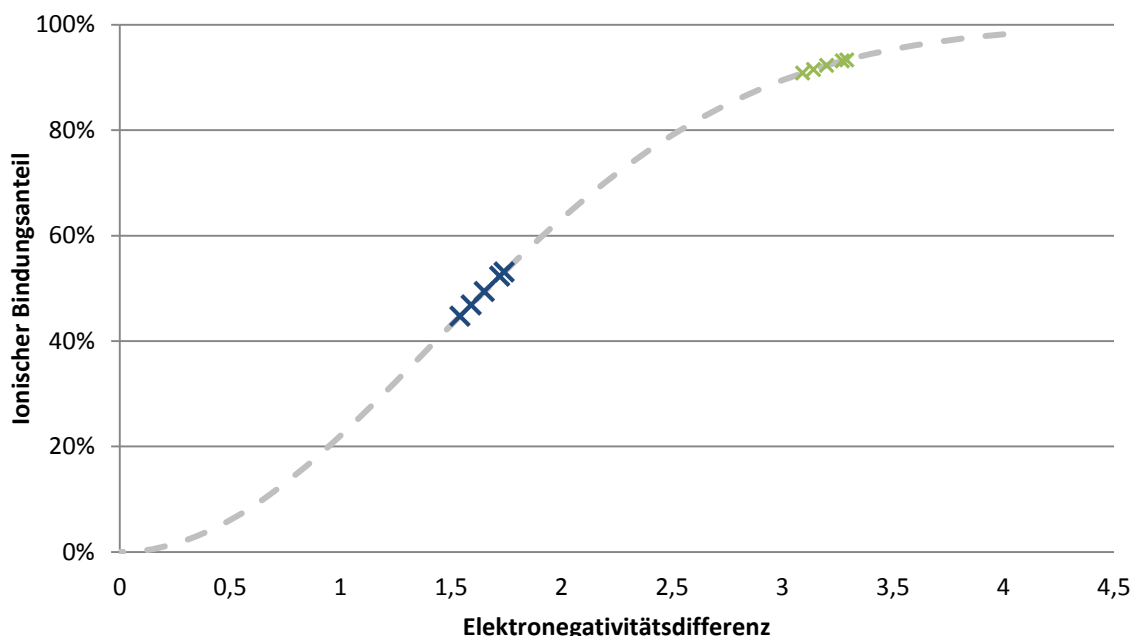


Abbildung 32, Ionischer Bindungsanteil in Abhängigkeit der Elektronegativitätsdifferenz nach Pauling, blaue Datenpunkte sind Bindungen reinen Kohlenstoffes mit Alkalimetallen, grüne Datenpunkte Bindungen von Alkalimetallen mit einem Stoff höchster Elektronegativität (geschätzt für C_{60})

Eine weitere Ungenauigkeit entsteht durch die bei dieser einfachen Rechnung unberücksichtigte spezifische Kristallstruktur. Fulleride können in den drei beschriebenen Raumgruppen vorkommen. Gleiche Stöchiometrien bei unterschiedlichen Gittertypen haben leicht unterschiedliche Sprungtemperaturen und damit vermutlich auch elektronische Eigenschaften.

Bereits die minimale Änderung von Abständen innerhalb eines Kristallgitters, hat einen Einfluss auf die Bindung. Da keine exakteren Daten hierzu vorliegen, wird zunächst die Annahme getroffen, dass der relative Unterschied der ionischen Anteile zwischen verschiedenen Alkalimetall C_{60} Paarungen unabhängig von der Gittergeometrie ist. D.h. eine Korrektur von sc, fcc und bcc Gittern untereinander wird nicht durchgeführt.

Zum anderen sind in A_3C_{60} Fulleriden die Plätze zwischen den C_{60} Molekülen nicht exakt identisch. Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, existieren tetraedrische und oktaedrische Zwischenräume, mit unterschiedlichen Eigenschaften, die sich bereits aus deren unterschiedlichen Größen ergeben müssen. Dieses wird ebenfalls bei der stark vereinfachten Berechnung über die Elektronegativitäten nicht berücksichtigt.

10.5. Theoretische / experimentelle Untersuchungen , kritische Punkte

Neben der oben eingeführten Berechnung des ionischen Anteils durch die Elektronegativitäten sind in der Vergangenheit eine Vielzahl von komplexeren Vorhersagen zur Elektronenkonfiguration von Fulleriden gemacht worden. Bereits kurz nach Entdeckung der ersten supraleitenden Fulleride Anfang der 1990 Jahre, wurde eine ganze Reihe von Berechnungen anhand der lokalen Dichtefunktionaltheorie (LDFT) gemacht. Die Berechnungsmethoden zeigten z.T. deutliche Unterschiede im jeweiligen numerischen Ansatz zueinander, kamen aber trotzdem zu der Aussage einer vollständigen Ionenbindung, bzw. basierten darauf.

Aus diesen Ergebnissen etablierte sich daher recht schnell die Meinung, dass der Ladungsträgeraustausch komplett bzw. nahezu komplett sei. Diese Ansicht hält sich bis heute, mit wenigen Ausnahmen, innerhalb der Forschung, obwohl in den weiteren Jahren auch einige kritische Punkte an dieser Interpretation (nachfolgend aufgeführt) aufkamen.

In einer Veröffentlichung von Schulte [157], werden Schwachpunkte der Berechnung über DFT Methoden, sowie eine verbesserte Berechnungsmethodik beschrieben. Generell entspricht demnach eine Ladungsverteilung durch Berechnungen über DFT Methoden, die zu dem Ergebnis einer beinahe vollständigen Ionischen Bindung kamen z.B. [152], nicht den exakten physikalischen Gegebenheiten. Kritisch zu sehen ist, dass in den Ansätzen örtlichen Ladungen der Platz innerhalb einer atomaren Schale zugewiesen wurde. Praktisch zeigt sich jedoch, dass üblicherweise nur etwas mehr als die Hälfte der Elektronen in diesem atomnahen Zentrum platziert sind. Hohe Elektronendichten befinden sich auch in den zwischenatomaren Räumen [157].

Ebenso sollten sich im Falle eines vollständigen Ladungstransfers, keine deutlichen Unterschiede zwischen Atomen in tetraedrischen und oktaedrischen Positionen ergeben. Eine komplette Ionisierung der Alkalimetall Atome, würde nur Wechselwirkungen über den elektrostatischen Coulomb-Anteil zulassen. Die Bindungsenergien müssten daher unabhängig von der Position konstant sein [157]. Dies ist nicht der Fall.

Photoemissionsuntersuchungen zeigten leichte Unterschiede in den Bindungsenergien von z.B. K_3C_{60} mit 293,66 eV für tetraedrische und 294,83 eV für oktaedrische Positionen [151] [157]. Die der Messung zugrundeliegende numerische Rechnung hatte jedoch bereits Vereinfachungen durch die Nutzung einer zuvor veröffentlichten Madelung-Konstante integriert. Diese wurde unter der Annahme von vollständiger Ionisierung und kugelförmiger Ladungsverteilung berechnet [158]. Die Position des Alkalimetalls ergibt demnach einen Einfluss auf die elektronischen Bindungseigenschaften.

Eine unterschiedliche Ionisierung, in Abhängigkeit der tetraedrischen oder oktaedrischen Alkalimetall Positionen, ist ebenfalls bei früheren Berechnungen über Potenzial Methoden aufgefallen [152], obwohl hier auf Grund der Randbedingungen generell der Anteil einer Ionisierung deutlich zu hoch ausfällt [157]. In den Berechnungen zeigt sich, dass die Ionisierung des Alkalimetalls auf den oktaedrischen Gitterpositionen stärker ist, als auf den tetraedrischen Positionen. Die Elektronendichten für z.B. K_3C_{60} werden mit 0,01 für die oktaedrische und 0,20 für die tetraedrische Position angegeben. Die Radien der oktaedrischen und tetraedrischen Positionen sind wie in Kapitel 4 beschrieben $R_{\text{okt}} = 2,1 \text{ \AA}$ und $R_{\text{tet}} = 1,1 \text{ \AA}$. Daraus folgt, dass die Ionisierung an der Gitterstelle mit dem größeren freien Volumen stärker ist.

Ein experimenteller Nachweis des Einflusses des Ladungstransfers durch ESR Messungen wurde durch Tanigaki et al. durchgeführt [159]. In diesen Messungen werden Moleküle durch kontinuierliche, sowie gepulste Mikrowellenstrahlung angeregt und anschließend deren Relaxationszeiten gemessen. Bei den untersuchten Stoffen K_3C_{60} , K_2RbC_{60} , KRb_2C_{60} und Rb_3C_{60} , konnten deutliche Unterschiede in den Linienbreiten und Relaxationszeiten festgestellt werden²⁷. Obwohl der verbleibende Anteil der s-Elektronen auf den Alkalimetallen auf wenige Prozent geschätzt wird, was einer leicht unvollständigen Ionisierung entspricht, ist der Einfluss auf die Spin Relaxationszeiten des Gesamtmoleküls sehr stark.

Dies spricht zudem gegen die ursprünglich getroffenen Vermutungen, dass neben einer halben Füllung des $C_{60} t_{1u}$ Bandes und dem Einstellen des Gitterparameters, den Alkalimetallen keine weitere entscheidende Funktion zukommt. Stattdessen ändern sich die Eigenschaften des t_{1u} Bandes deutlich, in Abhängigkeit des dotierten Alkalimetalls. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass bei Fullerenen eine Substitution verschiedener Alkalimetalle, deutlich messbare Effekte auf die Eigenschaften des Gesamtkristalles erzeugen sollte.

10.6. Zusammenfassung der theoretischen und experimentellen Untersuchungen

Der ionische Anteil der Bindung zwischen einem Alkalimetall und C_{60} ist über die Methode der Elektronegativitäten nach Pauling auf Werte von etwa 91 – 93 % abgeschätzt worden. Einige Veröffentlichungen, die ebenfalls (jedoch über andere Methoden) den Anteil der ionischen Bindung berechnet haben, kommen auf ähnliche Werte. Danach verbleibt ein niedriger einstelliger prozentualer kovalente Bindungsanteil zwischen den Bindungspartnern im Fullerenid.

²⁷ Die Linienbreiten $\Delta H_{1/2}$ (halbe Breite der Lorentz Linienform) ergeben sich wie folgt: K_3C_{60} 25,5 G, K_2RbC_{60} 98 G, KRb_2C_{60} 363 G und Rb_3C_{60} 744 G

Verschiedene theoretische Analysen, sowie experimentelle Untersuchungen widersprechen prinzipiell der Sichtweise einer vollständigen Ionisierung der dotierten Alkalimetalle. Dabei fällt ein unterschiedlicher Einfluss an den tetraedrischen und oktaedrischen Gitterpositionen auf. Der Grad der Ionisierung ist an den, volumenmäßig gesehenen, größeren oktaedrischen Positionen, höher. Die Auswirkungen einer unvollständigen Ionisierung auf die elektronischen Eigenschaften des Gesamtmoleküls sind messbar. Speziell auf den tetraedrischen Positionen ergibt sich ein nicht vernachlässigbarer Anteil einer kovalenten Bindung, bzw. einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von s-Elektronen am Alkalimetall.

Eine Interpretation über die Bändertheorie, die von einem vollständigen Ladungstransfer, also einem mit 3 Elektronen halbgefüllten $C_{60} t_{1u}$ Band ausgeht, entspricht nicht exakt den physikalischen Gegebenheiten. Bisherige theoretische Ansätze des Hubbard Modells berücksichtigen dies so nicht. Zudem wird in älteren Publikationen vielfach nicht auf einen möglichen Unterschied von Modellen bezüglich Bändertheorie und Vielteilchensystemen, etwa dem Hubbard Modell, eingegangen. Dies ist plausibel, da zu dem damaligen Zeitpunkt die Interpretation im Rahmen der BCS Theorie dominierend war, nicht die über das Hubbard Modell.

Trotz ihrer vorhandenen Stärken, ist es möglich, dass eine Betrachtung physikalischer Eigenschaften im Modell der Bändertheorie falsche Eigenschaften voraussagt. Ein offensichtliches Beispiel sind existierende Fullerid Systeme wie etwa A_2C_{60} oder A_4C_{60} , in denen trotz nicht vollständig gefüllter Bänder ein Isolatorzustand vorliegt [160]. A_3C_{60} Fulleride sind zwar überwiegend, wie vorhergesagt, metallisch, jedoch aufgrund von Elektron - Elektron Wechselwirkungen. Diese Eigenschaften lassen sich nur anhand von Vielteilchen Systemen, etwa dem Hubbard Modell erklären [123].

Eine Folgerung daraus ist, dass die Modell-Auswahl auf das Ergebnis einen entscheidenden Einfluss hat. Geht man diesen einfachen Ansatz konsequent weiter, so dürfen Randbedingungen verschiedener Modelle ohne Plausibilitätsprüfung nicht einfach ineinander überführt werden. Dies war einer der Gründe kritisch zu hinterfragen, inwieweit die Vereinfachung eines idealen vollständigen Ladungstrfers innerhalb des Bändermodells, Auswirkungen auf Parameter eines Hubbard Modells haben könnten, für das solch eine Vereinfachung unter Umständen nicht gilt. Eine im Bändermodell korrekte Aussage, ist nicht zwangsläufig auch in andere Modellvorstellungen widerspruchsfrei übertragbar.

Ziel des folgenden Kapitels ist die Ergänzung des Hubbard Modells um den Einfluss, speziell des Verhältnisses von ionischer zu kovalenter Bindung, des Alkalimetalls. Dazu wird qualitativ der physikalische Hintergrund bzw. der Mechanismus im Modell und quantitativ die Stärke des ionischen Bindungsteils und deren Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften untersucht.

11. Erweitertes Hubbard Modell

Die Variablen U und W des Hubbard Modells bestimmen entscheidend das supraleitende Verhalten der A_3C_{60} Fulleride. Durch Variation des Alkalimetalls ergeben sich veränderte supraleitende Eigenschaften. Daraus folgt, dass zum exakteren Verständnis die Einflussparameter einer Dotierungsänderung auf U und W identifiziert werden sollten. Bisherige Ansätze dazu sind aus meiner Sicht unvollständig und eindimensional auf eine geometrisch verursachte Änderung der Bandbreite W fokussiert. Dies ist die Motivation einen möglichen Einfluss, von theoretischer als auch von experimenteller bzw. empirischer Seite, auf die Coulomb-Wechselwirkung U zu untersuchen.

Dies wird in zwei Abschnitten erarbeitet.

Im ersten Abschnitt, wird ein theoretisches Modell zur Auswirkung der Ionisierungsenergie auf das Hubbard U aufgestellt. Diese Energie bei wechselnden Alkalimetallen ist die dominierende Änderung der elektronischen Randbedingungen. Es werden intra- und intermolekulare Szenarien erfasst.

Anschließend wird in Abschnitt zwei, eine empirische Überprüfung von drei aus dem Modell abgeleiteten Hypothesen vorgenommen. Diese umfasst zunächst Datenpunkte optimaler Sprungtemperaturen, sowie darauf basierend Auswirkungen aus den in Kapitel 7 gewonnenen druckinduzierten Werten.

Darauf folgt eine Abschätzung der realen Größe des erweiterten Hubbard U Terms.

11.1. Einfluss der Ionisierungsenergie auf das Hubbard U

Die Gruppe der Fulleride ist zur Studie der Auswirkung des Einflusses unterschiedlicher Dotieratome hervorragend geeignet, da zum einen das Kristallgitter bei Änderung der Dotieratome weitestgehend identisch bleibt, und zum anderen sich die Dotieratome, hier Alkalimetalle, elektronisch sehr ähnlich sind. Ein hauptsächliches elektronisches Unterscheidungsmerkmal der Alkalimetalle untereinander sind deren Ionisierungsenergien, die gleichzeitig auf Art und Stärke der chemischen Bindung großen Einfluss haben. Unterhalb des chemisch aktiven äußeren s-Elektrons befinden sich abgeschlossene, stabile Schalen, deren Auswirkungen auf die Eigenschaften des Moleküls weitgehend vernachlässigbar sind.

Warum sollten Hubbard U und die Ionisierungsenergie des Alkalimetalls korreliert sein?

Die in das t_{1u} Band des C_{60} Moleküls eingesetzten Elektronen bestimmen maßgeblich das elektronische und damit auch das supraleitende Verhalten des Gesamtmoleküls. Diese drei Elektronen je chemischer Einheit haben ihren Ursprung in der Ionenbindung der Alkalimetalle zu den C_{60} Molekülen. Im Gegensatz zu etwa metallischen Bindungen mit einer relativ mobilen, ortsunabhängigen Elektronenwolke, sind die vorliegenden Ionenbindungen durch Polarisierung örtlich an Kation und Anion gebunden. Ebenso sind die Bindungen nicht vollständig, sondern besitzen einen restlichen kovalenten Anteil.

Das Hubbard U ist ein Maß für den Energieaufwand zum Bewegen eines Elektrons innerhalb des Kristallgitters. Bei vollständiger Ionenbindung würden Bewegungen des Elektrons innerhalb der

Energien der Orbitale des C_{60} , ähnlich wie bei metallischen Bindungen, stattfinden können. Wenn dieses Elektron des t_{1u} Bandes jedoch noch einen restlichen kovalenten Bindungsanteil zum Alkalimetall besitzt, so muss für eine Bewegung diese Bindung ebenfalls gelöst werden. Als Folge daraus sollte sich ein Zusammenhang der Ionisierungsenergien, bzw. eines restlichen Anteils davon, und den Sprungtemperaturen (über den Mechanismus des Metall-Isolator-Überganges im Hubbard Modell) bei einer Reihe von Fulleriden zeigen lassen.

11.2. Erweiterung des Hubbard Modells

Nach dem bisherigen Forschungsstand wird das Hubbard U in Abhängigkeit der dotierten Alkalimetalle nicht oder nur gering differenziert. An dieser Stelle entspricht die Nutzung bzw. die gemachte Definition des Hubbard U nicht den physikalischen Gegebenheiten. Ziel dieses Abschnittes ist eine Erweiterung des Hubbard Modells, speziell des Hubbard U Parameters, um die tatsächlichen Auswirkungen verschiedener Dotieratome. Es sollen hierzu folgende Annahmen bzw. Randbedingungen gelten:

- Angenommen wird hier, dass ein Metall-Isolator-Übergang durch Wechselwirkungen, die im Hubbard Modell beschrieben werden, ausgelöst wird. Dieser Metall-Isolator-Übergang bildet die Voraussetzung für eine supraleitende Phase.
- Eine weitere Annahme ist, dass Stoffe die bereits unter Normaldruck supraleitend sind, direkt an (oder nahe) der kritischen Grenze U/W auf der metallischen Seite liegen.
- Stoffe die zunächst Isolatoren sind, passieren das kritische U/W nahe der Sprungtemperatur T_c
- Ein exakter Hubbard U Wert soll hier zunächst nicht ermittelt werden (er wird zuletzt abgeschätzt). Durch die Berechnungen in Kapitel 10 ergeben sich für verschiedene Alkalimetalle nur geringe Unterschiede der Bindungsstärken. Damit können, ohne größere Fehler, relative Einflüsse zwischen verschiedenen A_3C_{60} Fulleriden verglichen werden.

Allgemein ist das Hubbard U, wie in den einführenden Kapiteln gezeigt, definiert als die Energie die notwendig ist, um ein Elektron von einer Position zu entfernen und dieses auf eine andere Position zu setzen. Dies gilt zunächst einmal unabhängig, ob es sich um intramolekulare oder intermolekulare Prozesse handelt. Die Elektronenpositionen vor und nach dem Transferprozess sind im Regelfall Atome, es kann aber ebenfalls die Bewegung von Molekül zu Molekül durch das Hubbard Modell beschrieben werden.

Das Entfernen eines Elektrons aus einem Potential entspricht energetisch dem Aufwenden der Ionisierungsenergie, das Hinzufügen eines Elektrons analog der Elektronenaffinität [113]. Daraus ergibt sich allgemein das Hubbard U mit

$$\text{Hubbard } U = \text{Ionisierungsenergie } I - \text{Elektronen Affinität } EA \quad (47)$$

Bei Anwendung der Formel auf Fulleride wurde U bisher in der Regel mit Werten des Festkörper C₆₀ Moleküls gebildet.

$$\text{Hubbard } U_{A_3C_{60}} = I_{C_{60}^{3-}} - EA_{C_{60}^{3-}} \quad (48)$$

Bisherige Modelle sehen für A₃C₆₀ Fulleride vorwiegend zwischenatomare Prozesse für den Metall-Isolator-Übergang verantwortlich, es sind jedoch ebenso zwischenmolekulare Bewegungen möglich [133]. Für einen Ladungsträgertransport wären beide Möglichkeiten ähnlich plausibel. Mikroskopisch gesehen, bewegen sich Elektronen auf einem C₆₀ Molekül, makroskopisch betrachtet, müssen aber natürlich auch Molekül zu Molekül Transferprozesse stattfinden können. Welcher dieser Prozesse dominiert, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht beantwortet werden. Die folgenden Abschnitte teilen sich daher in eine Modellbildung für

1. ein intramolekulares Hubbard U (von Kohlenstoffatom zu Kohlenstoffatom im C₆₀ Molekül)
2. und ein intermolekulares Hubbard U (von C₆₀ Molekül zu C₆₀ Molekül)

auf. Beide Abschnitte beginnen zunächst mit einem Modell ohne direkten Alkalimetall Einfluss. Auf diesem aufbauend folgen die Erweiterungen.

11.2.1. Modellerweiterung des intramolekularen Hubbard U

Ein weitgehend vom Einfluss der Dotierungsatome unabhängiger Transferprozess ist in Abbildung 33 für ein fiktives (Alkalimetall unabhängiges) vereinfachtes C₆₀³⁻ Molekül dargestellt. Die äußeren drei t_{1u} Elektronen sind im Prinzip als frei beweglich angenommen und beliebig auf der Oberfläche des Moleküls verteilt. Das Hubbard U ist so zunächst einmal ausschließlich C₆₀ bzw. Kohlenstoff bezogen und ergibt sich mit der Ionisierungsenergie, durch Entfernen eines Elektrons, addiert mit der Elektronenaffinität, durch Hinzufügen eines Elektrons an anderer, im einfachen Hubbard Modell, benachbarter Stelle.

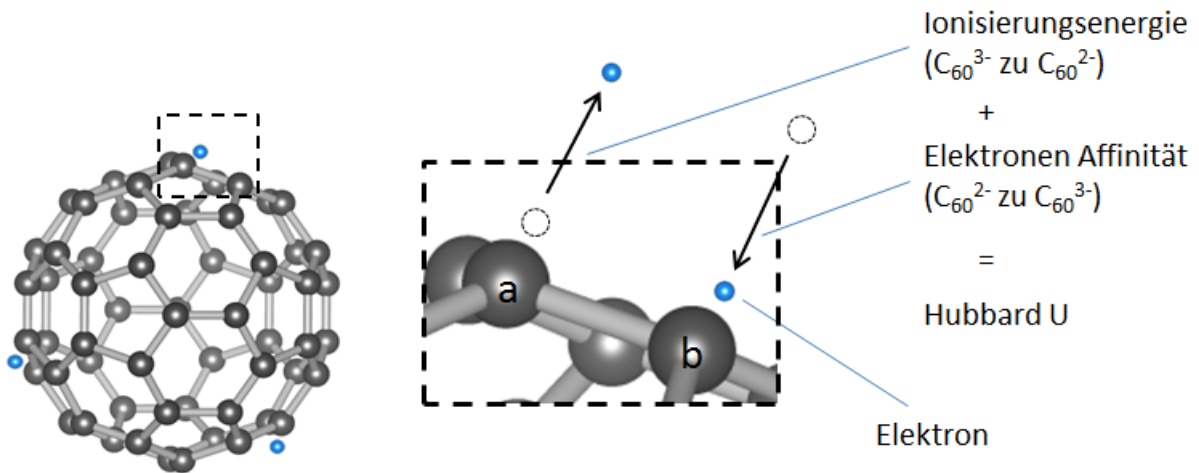


Abbildung 33, Hubbard U für einen intramolekularen Elektronenübergang eines fiktiven C_{60}^{3-} Moleküls von Kohlenstoffatom a zu b, die Pfeile entsprechen der Vernichtung, bzw. Erzeugung des Elektrons

Erweitert man dieses Modell um den Aspekt der dotierten Alkalimetalle, ergeben sich für den Elektronentransport zwei zusätzliche Effekte.

1. Die Polarisierungseffekte der Kationen verschieben die Elektronen zu Alkalimetall nahen Plätzen, sie sind damit nicht mehr beliebig auf dem C_{60} Molekül verteilt.
2. Beim Entfernen, bzw. der Vernichtung des Elektrons, muss zusätzlich die restliche kovalente Bindung zum Alkalimetall energetisch aufgebracht werden.

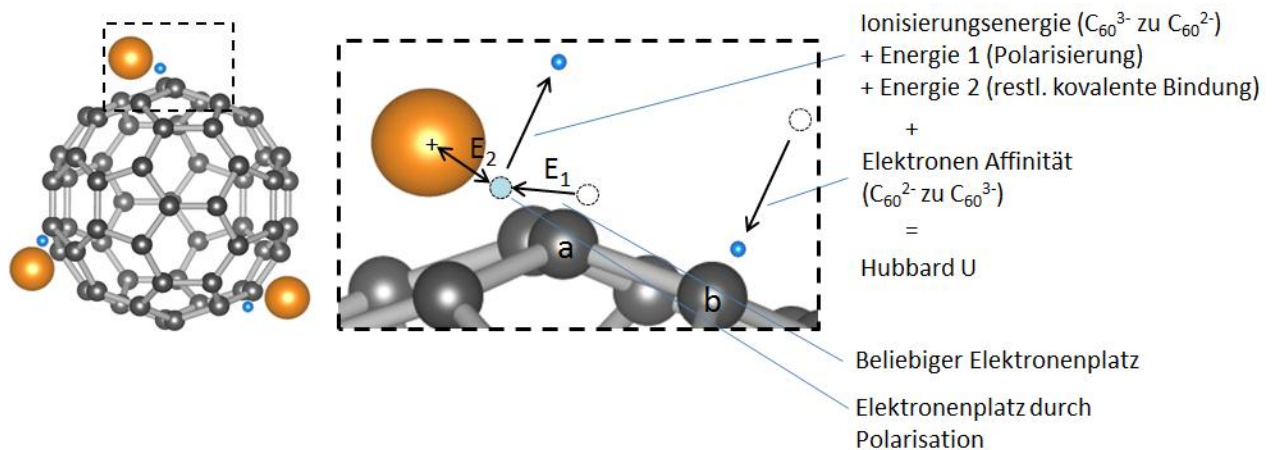


Abbildung 34, Alkalimetall Einfluss, erweitertes Hubbard U Modell, das Elektron erfährt zusätzlich die Energie 1 durch Polarisierung und 2 durch Auflösen des restlichen kovalenten Bindungsanteils zum Alkalimetall, die Abbildung vereinfacht die Alkalimetall (goldene Kugeln) Positionen vgl. zum realen Gitter

Diese beiden Bedingungen erhöhen den Energieaufwand beim Entfernen des Elektrons von einer Gitterstelle, bzw. bei der Vernichtungsoperation des Elektrons. Dieses muss in die Berechnung des Hubbard U einfließen. In Abbildung 34 ist dieser Prozess schematisch für eine Bewegung eines Elektrons von der Stelle a zur Stelle b abgebildet. Der Vernichtungs- und Erzeugungsvorgang

entspricht prinzipiell dem des fiktiven C_{60}^{3-} Moleküls aus Abbildung 33 mit einer Erweiterung um den zusätzlichen Energieaufwand E_1 und E_2 . Mathematisch ergibt sich das Hubbard U mit

$$Hubbard\ U_{A_3C_{60}} = \underbrace{\left(I_{C_{60}^{3-}} + E_1 + E_2 \right)}_{\text{Elektronen - Vernichtungsprozess}} - \underbrace{EA_{C_{60}^{3-}}}_{\text{Elektronen - Erzeugungsprozess}} \quad (49)$$

Energieaufwand durch Polarisierung E_1

Der Term E_1 , entspricht einer zusätzlichen Energie, bedingt dadurch, dass der Aufenthaltsort des Elektrons innerhalb des Kristallgitters durch eine Polarisierung der Ionen beeinflusst wird. Vergleicht man diesen mit einem beliebigen energetisch vorteilhafterem Aufenthaltsort in einem fiktiven C_{60}^{3-} Kristall, können dadurch Zustände entstehen, bei denen ein Elektron zur Bewegung im Rahmen des Hubbard Modells zusätzlich Energie benötigt.

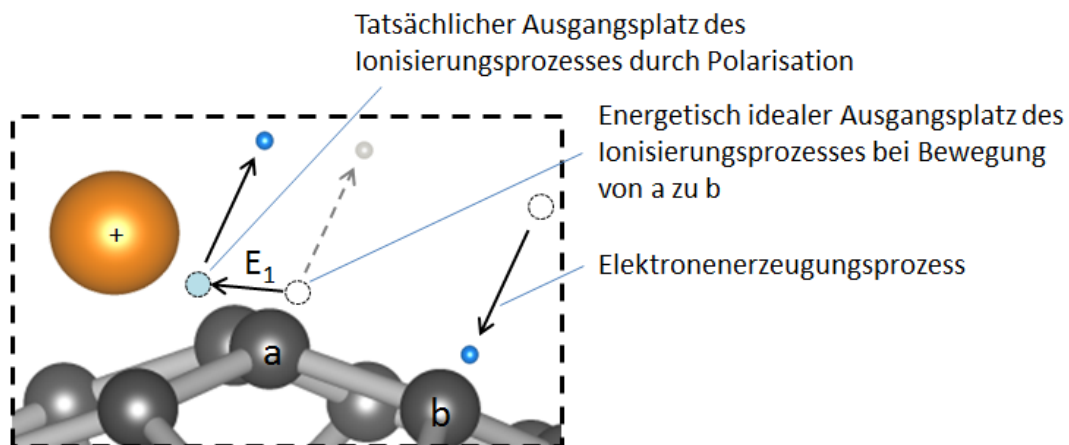


Abbildung 35, Vereinfachte Darstellung eines zusätzlichen Energieaufwandes E_1 durch Polarisierungseffekte

In Abbildung 35, ist dieser Prozess schematisch dargestellt. Geometrisch und quantenmechanisch gesehen nicht ganz korrekt, könnte man vereinfacht die zusätzliche Wegstrecke durch die Polarisierung als zusätzlichen Energieaufwand E_1 ansehen. Die Höhe dieser Energie ist stark vom Aufenthaltsort des Elektrons, bzw. der Entfernung zu den Polarisationsstellen im Gitter abhängig. Sie kann auch vernachlässigbar werden, falls die tatsächliche Elektronenposition mit der für einen Übergang im Hubbard Modell energetisch günstigsten identisch ist.

Eine Vermutung ist, dass in der Nähe der Ionen dieser Polarisierungseffekt deutlich größer ist, als an Gitterstellen, die einige Kohlenstoffbindungsängen entfernt dazu sind. Die hier gezeigten Abbildungen entsprechen einer chemischen Formel. Im realen Kristall, ist jedes C_{60} Molekül von 12 Alkalimetallen, auf den jeweiligen tetraedrischen und oktaedrischen Zwischenräumen umgeben. D.h.

die Anzahl von Polarisationszentren ist höher und deren Verteilung räumlich. Ein Einfluss der Polarisation wird durch einen vergrößerten Abstand, sowie Abschirmeffekte der restlichen Teilchen deutlich verringert. Daraus folgt, dass bereits die unterschiedliche Größe tetraedrischer und oktaedrischer Volumen, einen Einfluss auf relevante Elektronen haben.

Energieaufwand durch die chemische Bindung des Alkalimetalls E_2

Die im Kristall vorliegende chemische Bindung des Alkalimetalls zum C_{60} Molekül ist überwiegend ionischer Art. Parallel dazu existiert real ein restlicher kovalenter Anteil, der durch den Energieterm E_2 in das Hubbard Modell einfließt.

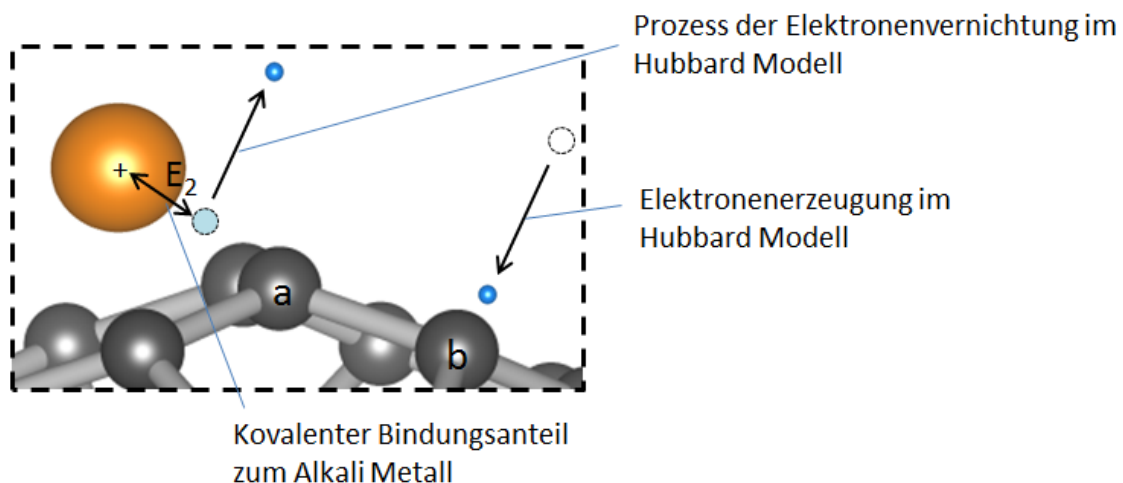


Abbildung 36, Schematische Abbildung des kovalenten Bindungsanteils eines Alkalimetall Ions zu C_{60} , der Term E_2 entspricht dabei der restlichen kovalenten Bindungsenergie

Zum Entfernen eines Elektrons nahe der Gitterstelle a, muss dieses vom C_{60} Molekül und von der restlichen Bindung zum Alkali Metall gelöst werden. In Abbildung 36 ist dieser Prozess dargestellt. Der Term E_2 ist eine Funktion des dotierten Alkali Metalls und der prozentualen Stärke der kovalenten Bindung. Die Größe des kovalente Anteils liegt etwa im einstelligen Prozentbereich verglichen zur Gesamtionisierungsenergie.

11.2.2. Modellerweiterung des intermolekularen Hubbard U

Dieselben Effekte, bzw. zusätzlichen Energien E_1 und E_2 ergeben sich auch für einen Modellansatz eines intramolekularen Hubbard U, also für den Elektronentransport zwischen zwei C_{60} Molekülen. Der Bewegungsvorgang eines Elektronentransfers von Molekül a zu Molekül b innerhalb des Coulomb-Wechselwirkungsterms H_{Int} ist zunächst ohne Alkali Metall Einfluss für solch ein hypothetisches C_{60}^{3-} Molekül in Abbildung 37 dargestellt.

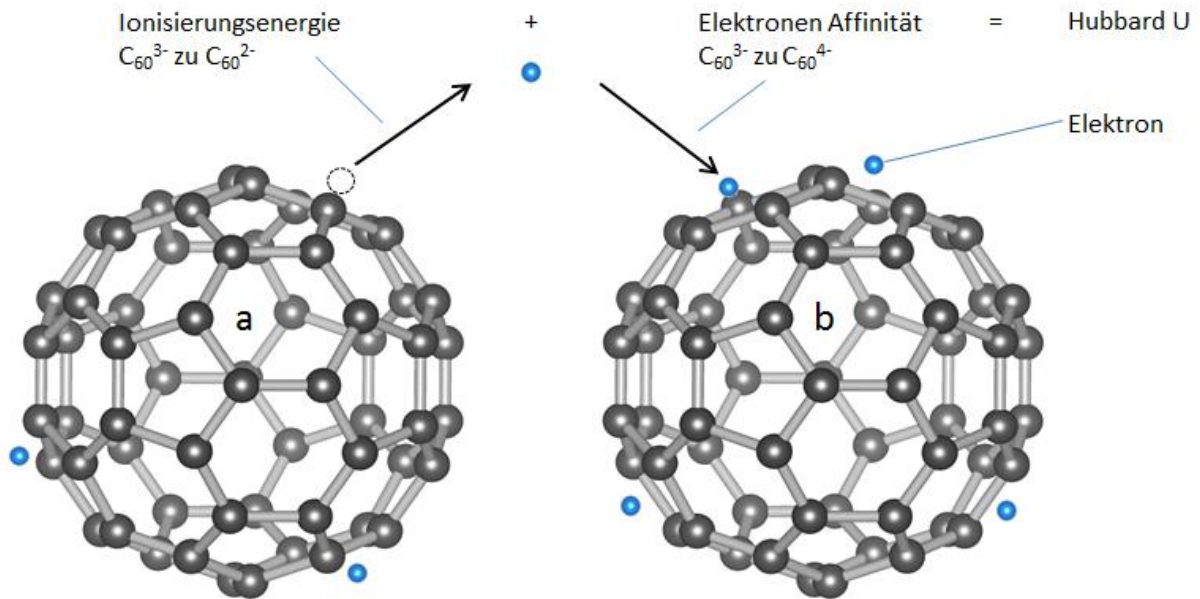


Abbildung 37, Zusammensetzung des Hubbard U für einen fiktiven Stoff C_{60}^{3-} , die Elektronen sind schematisch dargestellt und auf der C_{60} Oberfläche gleichmäßig verteilt

Das C_{60}^{3-} Molekül, verhält sich damit wie ein fiktives Fullerid weitgehend ohne Alkalimetall Einfluss, abgesehen von der zur Verfügungsstellung der 3 Elektronen und der Änderung des Gitterparameters.

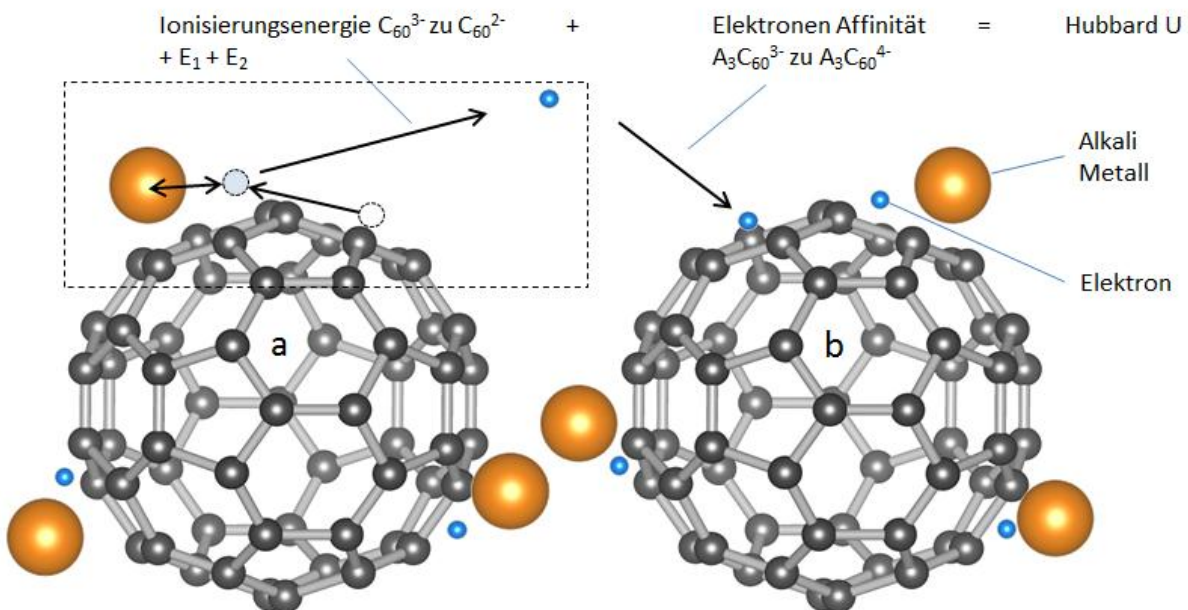


Abbildung 38, schematische Darstellung eines intermolekularen Elektronentransfers von Molekül a zu Molekül b im Hubbard Modell für ein A_3C_{60} Material, die Elektronen sind durch den kovalenten Bindungsanteil zu den Alkalimetallen hin orientiert

In der Realität sollten die positiv geladenen Ionen an sich, sowie deren unvollständige Ionenbindungen zum C_{60} mindestens zu einer deutlichen Polarisierung und Verformung der Fermi Oberfläche führen. Die Energien innerhalb dieser Fermi Fläche unterscheiden sich so von denen eines hypothetischen C_{60}^{3-} Moleküls. Dadurch entspricht die Ionisierungsenergie von $A_3C_{60}^{3-}$ zu $A_3C_{60}^{2-}$ nicht

mehr der Energie von C_{60}^{3-} zu C_{60}^{2-} . Damit ändern sich auch Randbedingungen für die Erstellung des Hubbard Modell Ansatzes bzw. die des Metall-Isolator-Überganges.

In Abbildung 38 ist ein intermolekulares Modell für einen A_3C_{60} Stoff dargestellt. Wie bei dem intramolekularen Modell im vorherigen Abschnitt ergeben sich wieder die zusätzlichen Energien E_1 und E_2 .

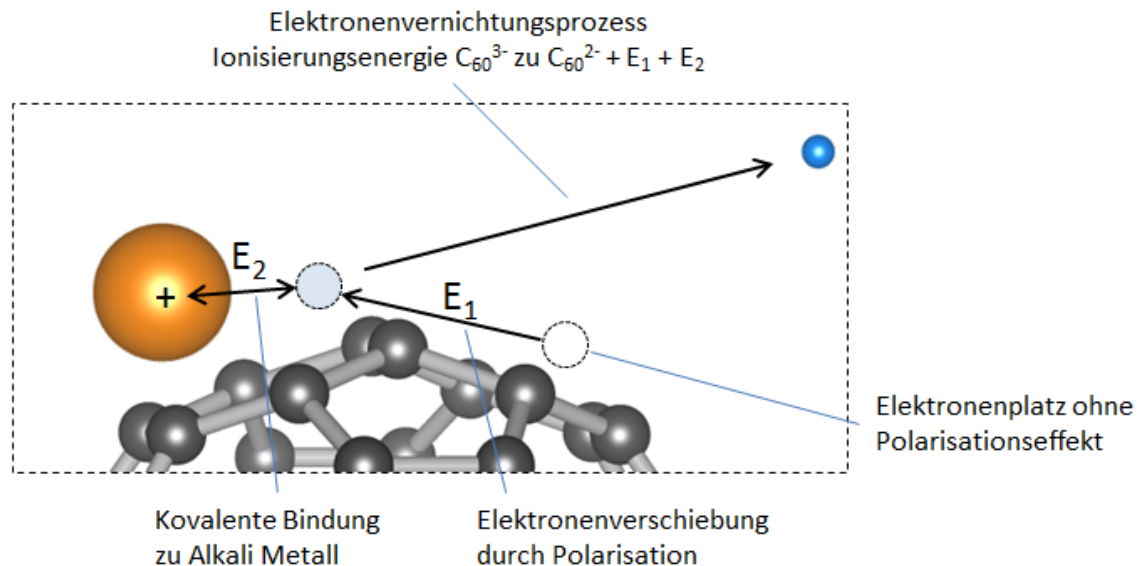


Abbildung 39, Einfluss des Alkalimetalls

Der gesamte Vernichtungsprozess umfasst damit eine Alkalimetall unabhängige Ionisierungsenergie, und die Alkalimetall abhängigen zusätzlichen Energien E_1 und E_2 . Detailliert ist dieser in Abbildung 39, für einen intermolekularen Vorgang abgebildet.

Die beiden zusätzlichen Energieterme 1 und 2 sind unabhängig vom System definiert, speziell E_1 kann aber bei einem Wechsel von einer intramolekularen Modellvorstellung auf ein intermolekulares Modell unterschiedliche absolute Werte annehmen. Ein hauptsächlicher Grund dafür sind sich ändernde Längen und dadurch verändernde Effekte, wie etwa Abschirmungen. Zudem sind die Vernichtungs- und Erzeugungspositionen andere. So muss bei einem Transfer innerhalb eines Moleküls der Kohlenstoff – Kohlenstoff Abstand entlang einer Bindung, berücksichtigt werden, bei einem Transfer von Molekül zu Molekül sind wiederum die molekularen Abstände relevant.

Terme des Elektronenvernichtungsprozesses

Nach Gleichung (49), besteht die Energie des Vernichtungsprozesses zur Bestimmung des Hubbard U aus drei Termen

$$I_{C_{60}^{3-}} + E_1 + E_2 \quad (50)$$

1. Der Term $I_{C_{60}^{3-}}$ wird hier als ein weitgehend Alkalimetall unabhängiger Wert angesehen. Er geht mit nahezu identischer Energie, unabhängig von der Art des dotierten Alkalimetalls in die Berechnung mit ein.
2. Der Energieaufwand E_1 durch Polarisierungseffekte, ist eine Funktion der Ionisierung des Alkalimetalls und diverser Abstände und Abschirmeffekte innerhalb des Kristalls. Er sollte eine deutliche Ortsabhängigkeit haben und kann für, oben beschriebene, ideale Verteilungsverhältnisse auch vernachlässigbar sein. Eine Abschätzung fällt daher schwer, so dass diese Energie in den weiteren Untersuchungen nicht mehr explizit betrachtet wird.
3. Als für das Hubbard U relevante energetische Größe zum Einfluss eines Alkalimetalls wird hier der Term E_2 identifiziert. Die restliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des s-Elektrons auf der Alkalimetall Fermi Oberfläche muss durch den Vernichtungsoperator aufgelöst werden. Mit dem Wissen zu chemischen Bindungen aus Kapitel 10, ist deutlich, dass die Lösung bzw. Ionisierung eines Elektrons vom Alkalimetall nicht vollständig ist. Es gilt

$$\text{Chemische Bindung } A \text{ zu } C_{60} = \underbrace{x * \text{ionische Bindung}}_{\text{Ionischer Teil}} + \underbrace{(1 - x) * \text{kovalente Bindung}}_{\text{Kovalenter restlicher Teil}} \quad (51)$$

Eine vollständige Ionisierung liegt für $x = 1$ vor. Für diese muss die komplette erste Ionisierungsenergie des Alkalimetalls aufgebracht werden.

$$x = 1 \approx \text{vollständige erste Ionisierungsenergie des Alkali Metalls} \quad (52)$$

Der zu lösende kovalente Bindungsanteil ist also die Differenz aus vollständiger Ionisierung und dem ionischen Anteil der Bindung.

$$\text{kovalenter Bindungsanteil} = (1 - x) * \text{Ionisierungsenergie des Alkali Metalls} \quad (53)$$

Zur Lösung des restlichen kovalenten Anteils ist demnach die Energie

$$E_2 = (1 - x) * c * \text{Ionisierungsenergie des Alkali Metalls} \quad (54)$$

notwendig. c ist dabei zunächst eine formale Korrekturkonstante, die hier mit dem Wert 1 als identisch zwischen allen Mischungen angenommen wird. Durch Sie können zukünftig beispielsweise Struktur- oder sonstige Einflüsse erfasst werden.

11.3. Empirische Überprüfung des vorgestellten Modelles

Die Folge einer Berücksichtigung der realistischen Bindungsbedingungen ist eine Erhöhung des Energieaufwandes im Hubbard U Term, um ein Elektron intramolekular oder von Molekül zu Molekül zu bewegen. Diese zusätzliche Energie ist von der Ionisierungsenergie des Alkalimetalls, sowie dem Anteil ionischer Bindung zu kovalenter Bindung abhängig.

Die grobe Abschätzung in Kapitel 10 und einige Veröffentlichungen, die zu Ergebnissen in derselben Größenordnung kommen, führen zu ähnlichen kovalenten Anteilen für unterschiedliche Alkalimetalle. Im folgendem wird aus diesem Grund unabhängig von der Art des Alkalimetalls ein identischer Bindungsanteil ($x = \text{konstant}$) angenommen.

Randbedingungen und Herleitung des Modell Ansatzes

Wenn der Metall-Isolator-Übergang mit dem Einsetzen der supraleitenden Phase korreliert ist und das Verhältnis aus Hubbard U zu Bandbreite W diesen Übergang definiert, dann bestimmen U und W den Beginn der Supraleitung.

$$T_c \left(\frac{U}{W} \right) \quad (55)$$

Im folgendem wird zunächst der Einfluss von W durch physischen Druck vernachlässigt. Theoretische und experimentelle Daten ergeben geringe Änderungen für W bei verschiedenen Alkalimetallen. W wird in dieser ersten Betrachtung als konstant angenommen wird. Für $W \approx \text{konstant}$ folgt

$$T_c(U) \quad (56)$$

Wenn die obige Modellvorstellung richtig ist, sollte das Hubbard U mit der Sprungtemperatur korreliert sein. Das Hubbard U besteht aus einem Alkalimetall unabhängigen Term $I_{C_{60}^{3-}}$ und den Alkalimetall abhängigen Termen E_1 und E_2 , die eine Funktion der räumlichen Verteilung und der Dotierung sind (beide abhängigen Terme sind Funktionen der Ionisierungsenergie).

$$\text{Hubbard } U_{A_3C_{60}} = \left(I_{C_{60}^{3-}} + E_1(I_A) + E_2(I_A) \right) - EA_{C_{60}^{3-}} \quad (57)$$

E_1 ist wie zuvor beschrieben theoretisch schwer abschätzbar und kann auch den Wert Null annehmen. Diese Energie wird im weiterem vernachlässigt. Zusätzlich wird angenommen, dass der Alkalimetall unabhängige Term $I_{C_{60}^{3-}}$ bei Dotierungsvariation konstant ist. Für $I_{C_{60}^{3-}} \approx \text{konstant}$ folgt

$$T_c(E_2(I_A)) \quad (58)$$

Es muss dann gelten, dass die Sprungtemperatur eine Funktion der Ionisierungsenergie ist. Daraus folgt

Hypothese 1:

Die Sprungtemperatur ist mit der Ionisierungsenergie der dotierten Alkalimetalle korreliert

11.4. Prüfung von Hypothese 1, Daten mit ganzzahliger Stöchiometrie

Die folgende Analyse zur Prüfung von Hypothese 1 berücksichtigt Daten aller gemessenen Stoffkombinationen ganzzahliger Stöchiometrie mit sc und fcc Gitterstruktur. Dies umfasst ein-elementare, binäre und tertiäre Dotierungen. Unterschiedliche tetraedrische und oktaedrische Gitterpositionen werden gleichwertig berücksichtigt und nicht unterschieden. Zusätzlich wird die gesamte erste Ionisierungsenergie der Alkalimetalle genutzt. D.h. die Ionisierungsenergie aller Alkalimetalle eines A_3C_{60} Fullerides wird ohne Gewichtung vorhandener leichter Unterschiede des kovalenten Anteils addiert. Dies ist solange man die Stoffe relativ zueinander vergleicht unproblematisch. Es ergibt sich formal

$$E_2 = \sum I_A = I_{1. \text{ Alkali Metall}} + I_{2. \text{ Alkali Metall}} + I_{3. \text{ Alkali Metall}} \quad (59)$$

mit $I_{\text{Alkali Metall}}$ gleich der ersten Ionisierungsenergie des dotierten Alkalimetalls.

In Abbildung 40 sind die errechneten Summen der Ionisierungsenergie in Abhängigkeit zur Sprungtemperatur aller supraleitenden ganzzahligen Mischungen aufgetragen.

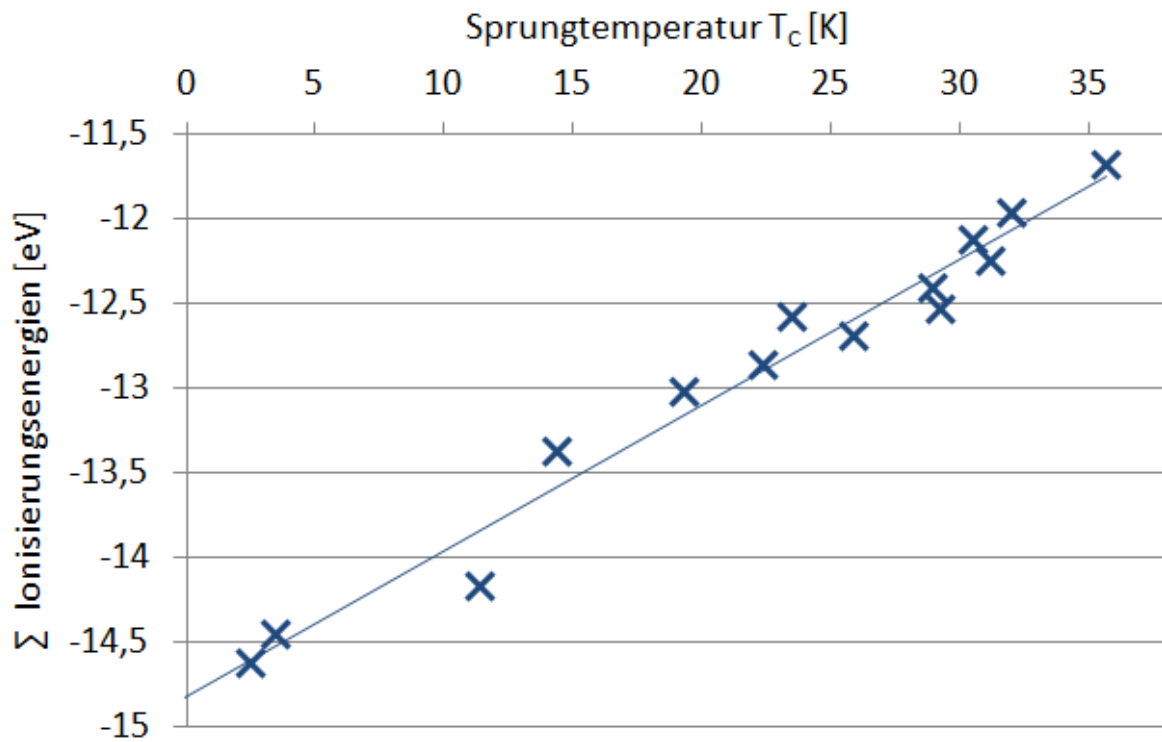


Abbildung 40, Summe der Ionisierungsenergie zu T_c , Stoffe mit ganzzahliger Stöchiometrie, sc und fcc Gitterstruktur

Aus dieser zeigt sich eine überraschend umfassende Korrelation der Ionisierungsenergien zur Sprungtemperatur. Zu Abbildung 40 gehörende Werte sind separat in Tabelle 4 abgebildet. Die zweifach Natrium dotierten Stoffen weisen sc Strukturen, alle restlichen Stoffe fcc Strukturen auf.

Material	T _c [K]	Summe der Ionisierungsenergie der Alkali Metalle [eV]	Gitterstruktur
Na ₂ KC ₆₀	2,5	-14,619	sc
Na ₂ RbC ₆₀	3,5	-14,455	sc
Na ₂ CsC ₆₀	11,4	-14,172	sc
NaKC _s C ₆₀	14,4	-13,374	fcc
K ₃ C ₆₀	19,3	-13,023	fcc
K ₂ RbC ₆₀	22,4	-12,859	fcc
KRb ₂ C ₆₀	25,9	-12,695	fcc
K ₂ CsC ₆₀	23,5	-12,576	fcc
Rb ₃ C ₆₀	29,3	-12,531	fcc
KRbCs	29,0	-12,412	fcc
Rb ₂ CsC ₆₀	31,2	-12,248	fcc
KCs ₂ C ₆₀	30,5	-12,129	fcc
Cs ₂ RbC ₆₀	32,0	-11,965	fcc
Cs ₃ C ₆₀	35,7	-11,682	fcc

Tabelle 4, Daten zu bekannten sc und fcc Fulleriden mit ganzzahliger Stöchiometrie,

Auswertung, Besonderheiten

Die Ergebnisse in Abbildung 40 zeigen eine deutliche Korrelation der Summe der Ionisierungsenergien zu den jeweiligen Sprungtemperaturen. Die Steigung der eingezeichneten Korrelationsgerade liegt bei ca. $-0,086 \text{ eV / K}$, mit einem Y-Achsenabschnitt bei ca. $-14,815 \text{ eV}^{28}$. Die absoluten Werte sollten dabei, durch die Berechnung mit der vollständigen Ionisierungsenergie nicht überbewertet werden. Vielmehr ist der relative Zusammenhang bei Variation der Materialmischungen entscheidend.

Neben einer deutlichen Korrelation über die gesamte Temperaturspanne der Stoffe, ergeben sich weitere Besonderheiten anhand von Abbildung 40. Am unteren Rand entsteht ein Y-Achsenabschnitt bei etwa $-14,815 \text{ eV}$ absolut. Mischungen deren Ionisierungsenergien unterhalb dieses Grenzwertes liegen sind bisher nicht als supraleitend entdeckt worden. Dies gilt für verschiedene Mischungen mit höheren Anteilen an Lithium, angefangen mit Li₃C₆₀ mit $-16,173 \text{ eV}$, sowie für die reine Natrium Stöchiometrie Na₃C₆₀ mit $-15,417 \text{ eV}$.

Stoffe mit Lithium Anteil gelten als chemisch nicht stabil und sind bisher nicht herstellbar. Der in der Literatur teilweise immer wieder erscheinende Stoff Li₂CsC₆₀ mit einer Sprungtemperatur von $10,5 \text{ K}$ ist häufig fehlerhaft angeführt. Die tatsächliche Stöchiometrie dieses Stoffes ist Li₃CsC₆₀, wobei an einer freien Gitterstelle vermutlich 2 Lithium Atome sitzen [53] [161]. Ein bisher nicht hergestellter Stoff mit der Stöchiometrie Li₂CsC₆₀ würde mit $-14,676 \text{ eV}$ sehr nahe des Grenzwertes auf der supraleitenden Seite liegen. Die Sprungtemperatur sollte dann im Bereich von etwa $1,6 \text{ K}$ liegen.

²⁸ Diese und alle folgenden Korrelationsgeraden / Ausgleichsgeraden sind linear mit der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt worden.

Die Mischung Na_3C_{60} ist ebenfalls bisher nicht als supraleitend nachgewiesen. Dies wird bisher darauf zurückgeführt, dass bei Abkühlung unter 250 K von Na_3C_{60} eine Aufspaltung der Phasen in Na_2C_{60} und Na_6C_{60} vorzuliegen scheint [162]. Würde es in Zukunft gelingen, eine stabile Na_3C_{60} Phase herzustellen, würde man nach der obigen Korrelation keine Supraleitung erwarten können²⁹.

Am oberen Ende der Trendlinie befindet sich Cs_3C_{60} mit einer Sprungtemperatur von etwa 35 K für dessen fcc Phase. Dieser Stoff ist unter Normaldruck nicht supraleitend. Bei Druckerhöhung setzt zunächst bei niedrigen Temperaturen die Supraleitung ein, um nach Erreichen eines optimalen Wertes, der hier verwendet wurde, bei weiter ansteigendem Druck wieder abzufallen³⁰, vgl. auch Abschnitt 7.5. Der optimale Druck liegt dabei bei etwa 0,7 GPa. Die sehr gute Deckung dieses Stoffes mit der Korrelationsgeraden ist ein Indiz, dass die jeweils optimalen T_c Werte abgebildet werden, unabhängig ob diese unter Normal- oder erhöhtem Druck entstanden sind. Der Stoff Cs_3C_{60} kann, neben der hier genutzten fcc Struktur mit einer Temperatur von etwa 35,7 K, auch in bcc Struktur vorkommen. Bei gleicher Stöchiometrie, erhöht sich durch die geänderte Gitterstruktur die Sprungtemperatur auf ca. 38 K. Aus diesem Verhalten leitet sich Hypothese 2 ab.

Hypothese 2:

Eine Änderung der Gitterstruktur hat eine Auswirkung auf die Korrelation aus der Summe der Ionisierungsenergien und der Sprungtemperatur

11.5. Prüfung von Hypothese 2, umfassende Datenbasis

In einem nächsten Schritt wird zur Überprüfung der Hypothese 2 die Analyse auf sämtliche verfügbare Stöchiometrie Daten der A_3C_{60} Fulleride ausgeweitet. Dies umfasst alle optimalen T_c Werte von Stoffen mit sc, fcc und bcc Struktur.

Analog zum vorherigen Abschnitt werden die Summen der Ionisierungsenergien gebildet. Für fraktale Anteile werden die entsprechenden fraktalen Werte verwendet.

²⁹ Die Gitterparameter zu Sprungtemperatur Korrelation aus Kapitel 7 sagt eine Temperatur von etwa 16 K voraus.

³⁰ Dieses Verhalten ist ähnlich den Dotierungs- zu Sprungtemperaturkurven von Hochtemperatursupraleitern und war einer der Gründe, Ansätze der Vielteilchentheorien zur Erklärung zu verwenden

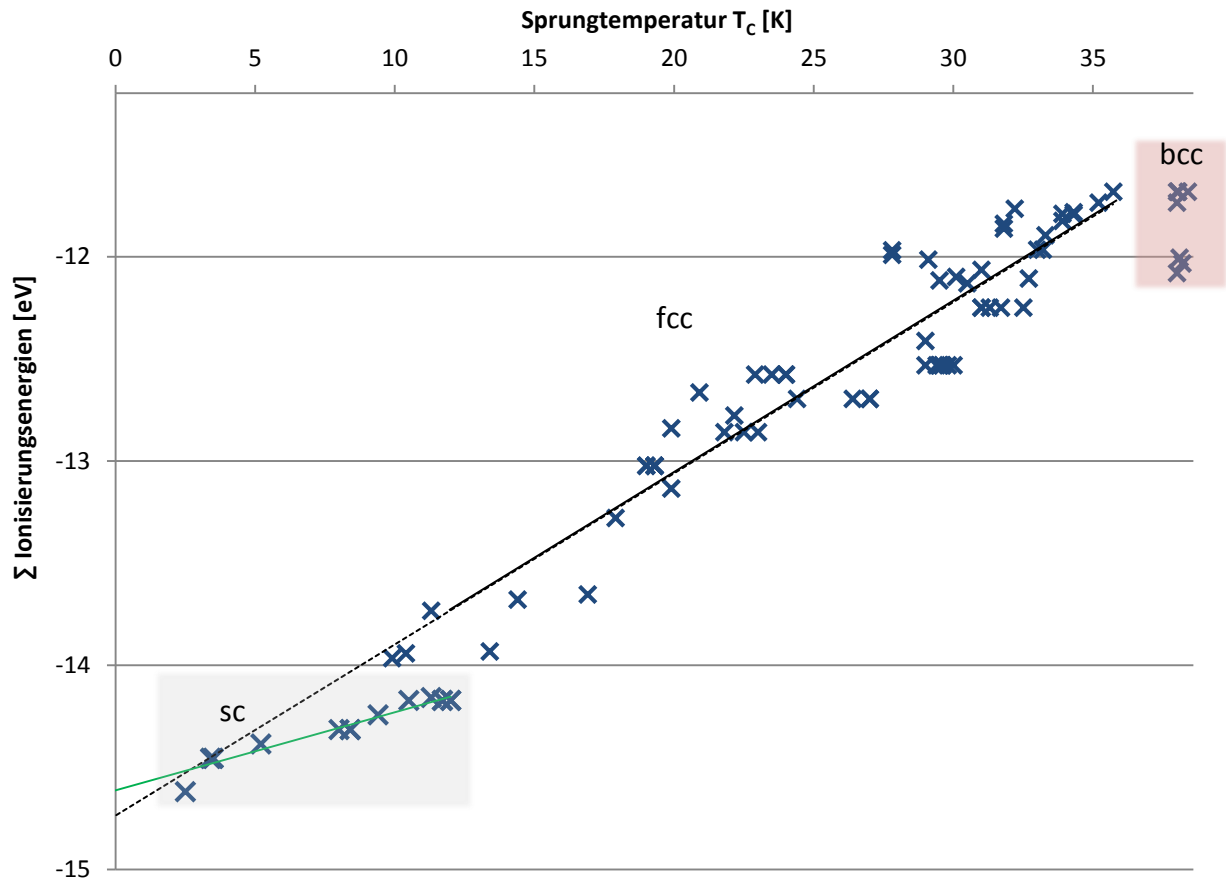


Abbildung 41, Übersicht über sc, fcc und bcc Fulleride, Datenpunkte mit ganzzahliger und fraktale Stöchiometrie, die grüne Korrelationslinie umfasst sc -, die schwarze Linie fcc -Stoffe

Eine Übersicht über die Daten bisher gemessener Fulleride ist in Abbildung 41 dargestellt. Es zeigt sich eine deutliche Korrelation der Sprungtemperatur zur Summe der Ionisierungsenergien, wenn gleich die Punktestreuung zur Trendlinie in einigen Bereichen im Vergleich zu Abbildung 40 erhöht ist.

Für jede Kristallgeometrie ergibt sich eine spezifische Korrelationsgerade, um die die Messwerte angeordnet sind. Die Steigung dieser Geraden erhöht sich dabei von sc über fcc zum maximal Wert bei bcc Strukturen. Die Y-Achsenabschnitte von sc und fcc Stoffen sind relativ ähnlich, die Steigungen ihrer Korrelationsgeraden weichen um den Faktor 2 ab. Die wenigen ganzzahligen sc Messreihen im unteren Temperaturbereich führten zunächst in der ersten Übersicht in Abbildung 40 dazu, dass sc und fcc Stoffe über eine gemeinsame Linie korreliert gewesen zu sein schienen, erst durch eine Verbreiterung der Datenbasis zeigen sich hier die Unterschiede.

Stoffe mit bcc Struktur zeigen sowohl von ihrem physikalischen Verhalten, als auch von den Werten der Korrelationsgerade deutlichere Abweichungen zu sc und fcc Stoffen. Die Steigung ist größer, mit einem wesentlich niedrigen Y-Achsenabschnitt. Die Datenbasis ist jedoch geringer als die von Stoffen mit sc und fcc Struktur, sowohl von der reinen Anzahl der gemessenen Stöchiometrie Mischungen, als auch von der Breite des Sprungtemperaturbereiches. Der Bereich ist zur besseren Übersicht nochmals separat in Abbildung 42 dargestellt.

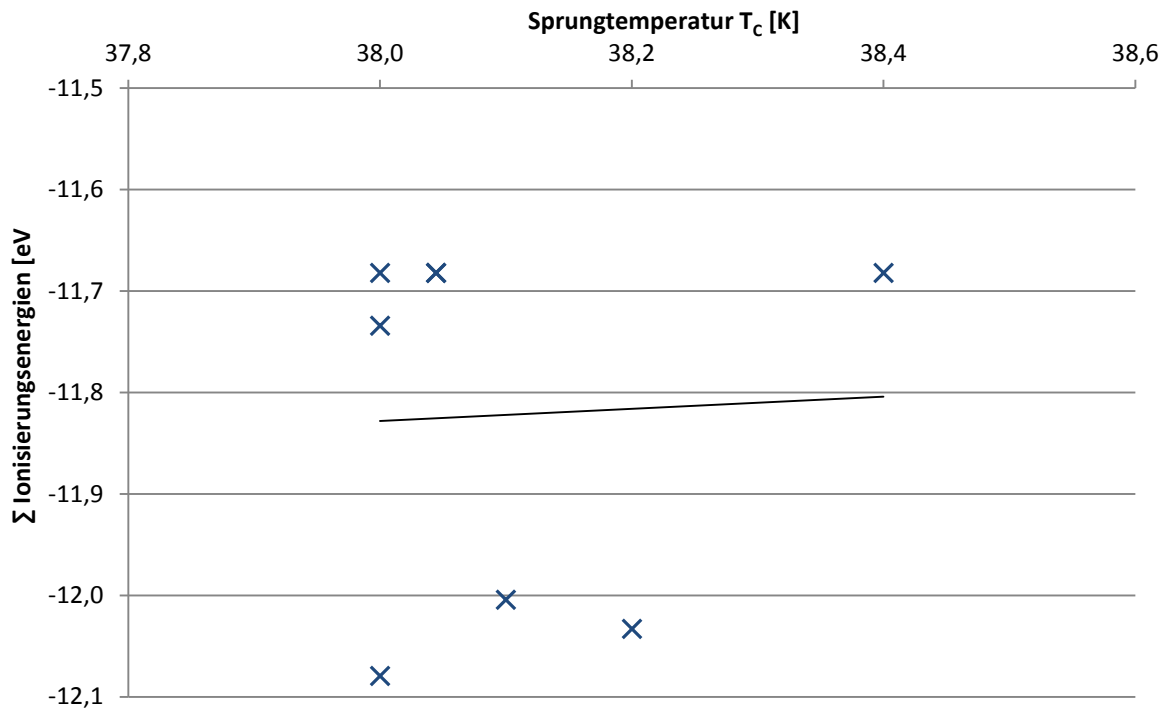


Abbildung 42, Detaillierter Ausschnitt zur Summe der Ionisierungsenergien zu optimaler Sprungtemperatur für Stoffe mit bcc Struktur, deutlich sichtbar ist eine undefinierte Verteilung, eine Korrelationsgerade der Messpunkte ist angedeutet

Durch die geringe Messpunktanzahl für bcc Stoffe haben einzelne Ausreißer einen relativ großen Einfluss auf eine Korrelationsgerade. In Abbildung 42 zeigt sich zudem der enge Temperaturbereich, in dem die Punkte vermessen wurden. Die parallele Angabe einer Korrelationsgeraden zu den sc und fcc Stoffen ist hier nur unter Vorbehalt möglich.

Die Stöchiometrie des Punktes $\text{Rb}_{0,18}\text{Cs}_{2,80}\text{C}_{60}$ weicht mit 2,88 leicht von der in der Regel vorkommenden Anzahl 3 der übrigen Alkalimetalle ab. Die Summe der Ionisierungsenergien dieser Mischung wurde daher, um eine vergleichbare Basis zu erhalten auf 3 normiert.

Hypothese 2 kann anschaulich anhand von Abbildung 41, überprüft werden. Die exakten Parameter der Korrelationsgeraden sind zusätzlich in Tabelle 5 dargestellt.

Gitterstruktur	sc	fcc	bcc
Steigung der Korrelations-geraden [eV/K]	0,0382	0,0838	0,0607
Y-Achsenabschnitt [eV]	-14,612	-14,736	-14,133

Tabelle 5, Parameter der Korrelationsgeraden aus Abbildung 41

Es zeigt sich eine umfassende strukturbasierte Abhängigkeit der Korrelation aus der Summe der Ionisierungsenergien und der Sprungtemperatur. Hypothese 2 wird dadurch bestätigt.

11.6. Einleitung zum Einfluss physischen Drucks auf das Hubbard Modell

Durch hydrostatischen Druck können die Eigenschaften von Fullerenen auf interessante Weise beeinflusst werden. Ziel dieses Kapitels ist, das Verhalten unter physischem Druck von Stoffen verschiedener Struktur zunächst grundsätzlich zu analysieren, um darauf aufbauend zu prüfen, ob in der Korrelationsgeraden, aus der Summe der Ionisierungsenergien zu Sprungtemperaturen, auch Auswirkungen einer Änderung der Bandbreite W sichtbar werden, also ob die Korrelationsgerade neben U auch den Parameter W berücksichtigt. In diesem Falle wäre dies ein direkter Hinweis, dass die Korrelationsgerade gleichzeitig eine Funktion von U und W , evtl. sogar das kritische U/W ist.

Aus diversen stoffspezifischen Veröffentlichungen zu Fullerenen und allgemeinem physikalischem Grundlagenwissen wird die Annahme übernommen, dass eine Steigerung des physischen Druckes ausschließlich bzw. überwiegend eine Auswirkung auf die Bandbreite W hat. Innerhalb einer Mischung ändert sich das Hubbard U damit nicht, bzw. vernachlässigbar, es bleibt u.a. eine Funktion der Summe der Ionisierungsenergien. Ein Phasenübergang bei Durchschreiten des kritischen Verhältnisses U/W wird dann bei Druckbeaufschlagung vor allem durch die Änderung des Parameters W ausgelöst.

Hypothese 3:

Die Auswirkung physischen Druckes hat Änderungen der Steigung der Korrelationsgeraden zur Folge, d.h. der Parameter W ist Teil der Korrelationsgeraden.

Dazu wird in diesem Kapitel in Schritt 1 zuerst eine umfassende Übersicht der sich relativ ähnlich verhaltenden sc und fcc Stoffe aufgestellt. Aus dieser können 2 verschiedene Gruppen anhand ihres druckbasierten Verhaltens identifiziert werden, vgl. Abschnitt 7.5. Im folgendem Abschnitt 11.7 werden in Schritt 2 die Strukturtypen sc, fcc, sowie bcc getrennt im Detail analysiert.

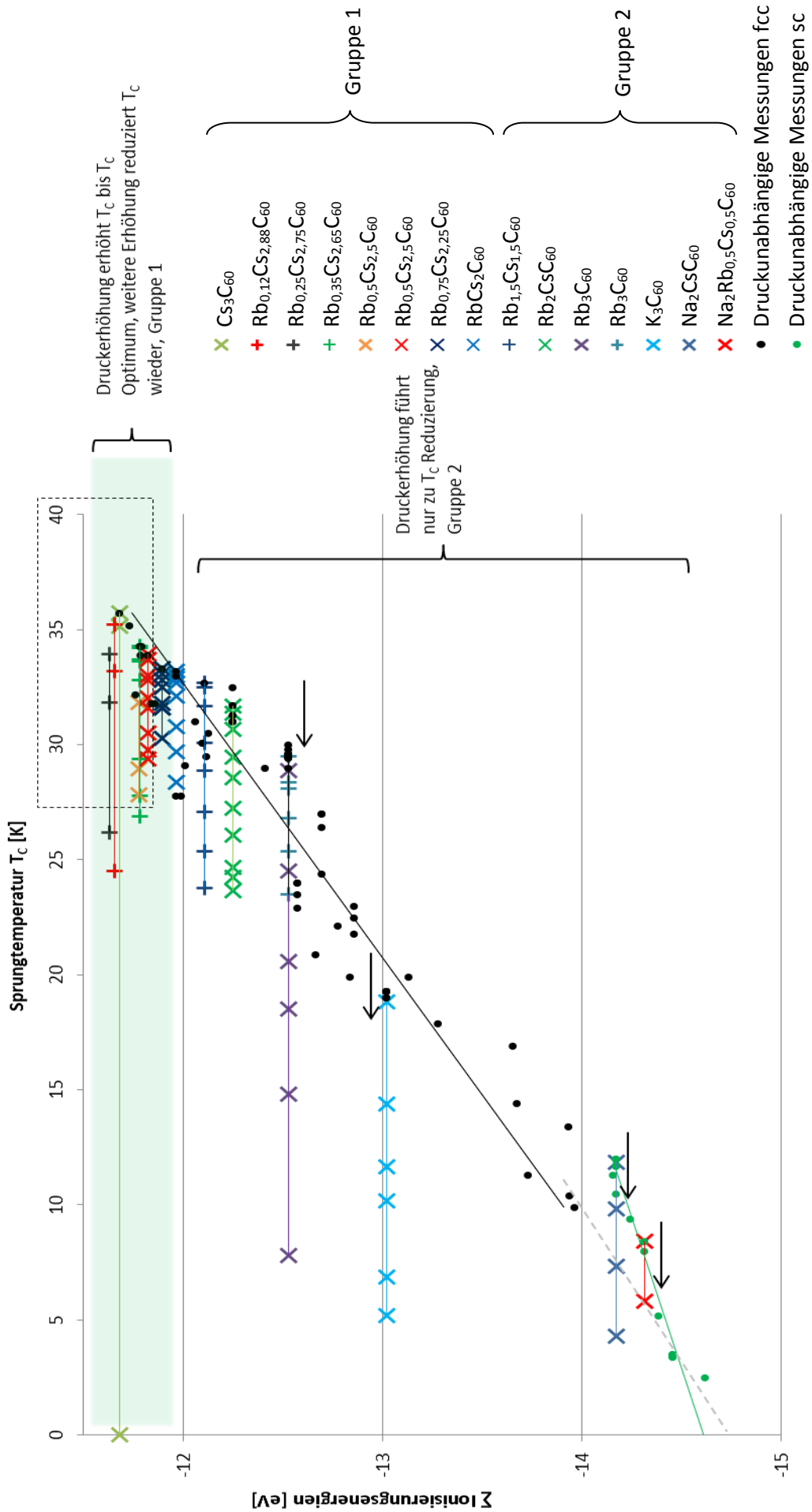


Abbildung 43, Übersicht zum druckinduzierten Verhalten für sc und fcc Stoffe

In Abbildung 43 sind Sprungtemperaturen und die dazugehörigen Summen der Ionisierungsenergien für sc und fcc Fulleride unter hydrostatischem Druck aufgetragen. Eine Beaufschlagung mit Druck hat keinen Einfluss auf die Summe der Ionisierungsenergien, d.h. diese bleibt innerhalb einer gemessenen Fulleridmischung konstant. Die Sprungtemperatur ändert sich jedoch deutlich. Dies führt zu waagerechten Linien des Druckverhaltens. Zum Vergleich sind die vorherigen Werte aus Abbildung 41 als schwarze, bzw. grüne Punkte eingezeichnet.

Wie in Kapitel 7 beschrieben, können durch ihr unterschiedliches Verhalten unter hydrostatischem Druck zwei Gruppen unterschieden werden.

1. Gruppe

In Gruppe 1, den überexpandierten Fulleriden, folgt die Sprungtemperatur mit steigendem Druck einem speziellen Muster. Diese Gruppe ist in der oberen Hälfte des Diagramms Abbildung 43 dargestellt. Die Stoffe enthalten alle hohe Cäsium Anteile > 2 . Das Druckverhalten entlang der Verbindungslinie ist in Abbildung 44 detailliert aufgeführt. Ausgehend von einem Startwert in der Regel bei Einsetzen der Supraleitung oder unter Normaldruck, steigert sich T_C bis zum Erreichen des Punktes mit der optimalen Sprungtemperatur, rechts. Bei weiter steigendem Druck fällt T_C wieder bis die Messung abgebrochen wird. Besonders deutlich wird dieses Verhalten an Cs_3C_{60} , das unter Normaldruck nicht supraleitend ist, um dann unter hohem Druck das höchste T_C der Fulleride zu zeigen. Abbildung 43 umfasst 4 Werte der Gruppe 1 Stoffe.

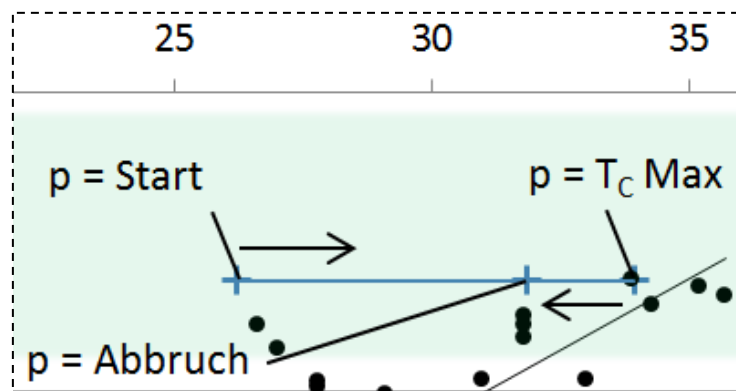


Abbildung 44, Ausschnitt aus Abbildung 43 zum Druckverhalten eines Gruppe 1 Stoffes, hier $Rb_{0,25}Cs_{2,75}C_{60}$, Startwert (Einsetzen der Supraleitung oder 0 GPa, je nach Messung), Wert T_C Optimum, Endwert der Messung

2. Gruppe

Stoffe der Gruppe 2 zeigen unter dem Einfluss von zunehmendem hydrostatischem Druck nur eine sinkende Sprungtemperatur. Diese Drucksteigerung ist in der unteren Hälfte des Diagrammes Abbildung 43 durch Pfeile angedeutet. Der Punkt mit T_C Optimum, auf der waagerechten Linie rechts, liegt in dieser Gruppe bereits unter Normaldruck vor. Neben Start- und Endwert, sind auch eine Reihe von Zwischenwerten abgebildet.

11.7. Prüfung von Hypothese 3, Abhängigkeit von U und W

Ein optimales T_C wird in Gruppe 1 unter erhöhtem Druck und in Gruppe 2 unter Normaldruck erreicht. Um das Verhalten unter Druckeinfluss im Rahmen eines Metall-Isolator-Übergangs vergleichbar zu machen, werden für die vorliegenden Stoffe die optimalen T_C Punkte nun als Basis gewählt von der aus der Druck gesteigert wird.

In der nächsten Analyse werden so ausgehend vom Druck für den optimalen T_C Wert, die Werte bei einer Druckerhöhung um 0,25 GPa und 0,5 GPa dargestellt. Durch die drei mischungsbezogenen Punkte $p(T_{C \text{ Optimum}})$, $p(T_{C \text{ Optimum}}) + 0,25 \text{ GPa}$ und $p(T_{C \text{ Optimum}}) + 0,5 \text{ GPa}$, sowie die druckunabhängigen Messpunkte werden anschließend Korrelationsgeraden gelegt und miteinander verglichen.

Im Falle, dass der gemessene Druck der entsprechenden Mischung einer Messreihe nicht exakt auf $p(T_{C \text{ Optimum}}) + 0,25 \text{ GPa}$ bzw. $p(T_{C \text{ Optimum}}) + 0,5 \text{ GPa}$ fällt, wurden die Werte linear interpoliert. Ebenso wurden für zwei Reihen der sc bzw. fcc Gruppe, $\text{Na}_2\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{C}_{60}$ und Cs_3C_{60} , die Werte für $p(T_{C \text{ Optimum}}) + 0,5 \text{ GPa}$ extrapoliert, da deren Druckmessung diesen Bereich nicht ermittelte.

Die Datenbasis für bcc Stoffe ist deutlich ungünstiger. Auf diese wird separat im bcc Abschnitt eingegangen.

11.7.1. Druckdaten zu Stoffen mit sc Struktur

Die Datenbasis für einfach kubische Stoffe ist relativ klein. Es existieren etwa 14 druckunabhängige Messungen, deren Punkte sich zum Teil auch direkt überdecken und zwei Messreihen mit druckbezogenen Werten.

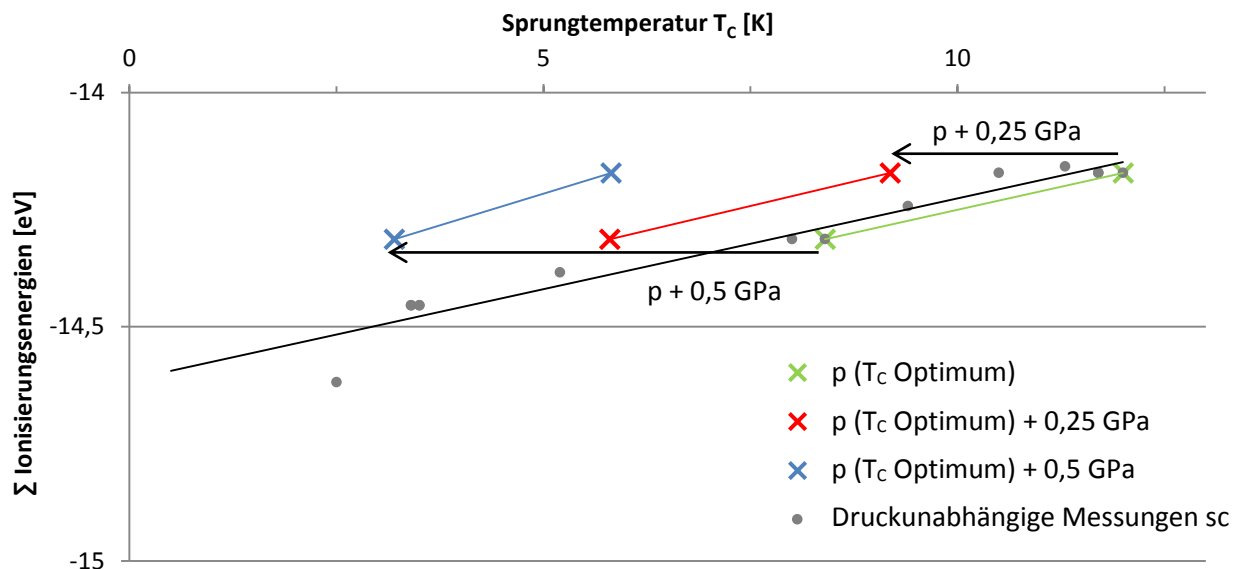


Abbildung 45, Druckmessdaten sc Stoffe,

In Abbildung 45, sind die Datenpunkte dargestellt. Daraus folgt, dass eine Druckerhöhung, also eine Vergrößerung von W , eine annähernd parallele Verschiebung der Korrelationsgeraden zur Folge hat. Die Steigungen der Geraden ändern sich dabei nur minimal.

11.7.2. Druckdaten zu Stoffen mit fcc Struktur

Bei der analogen Betrachtung des Druckverhaltens für fcc Stoffe, ist die Datenbasis deutlich größer. Diese umfasst etwa 43 druckunabhängige Datenpunkte, sowie 7 druckbezogene Messreihen, von denen wiederum 4 zur Gruppe 1 und 3 zur Gruppe 2 gehören.

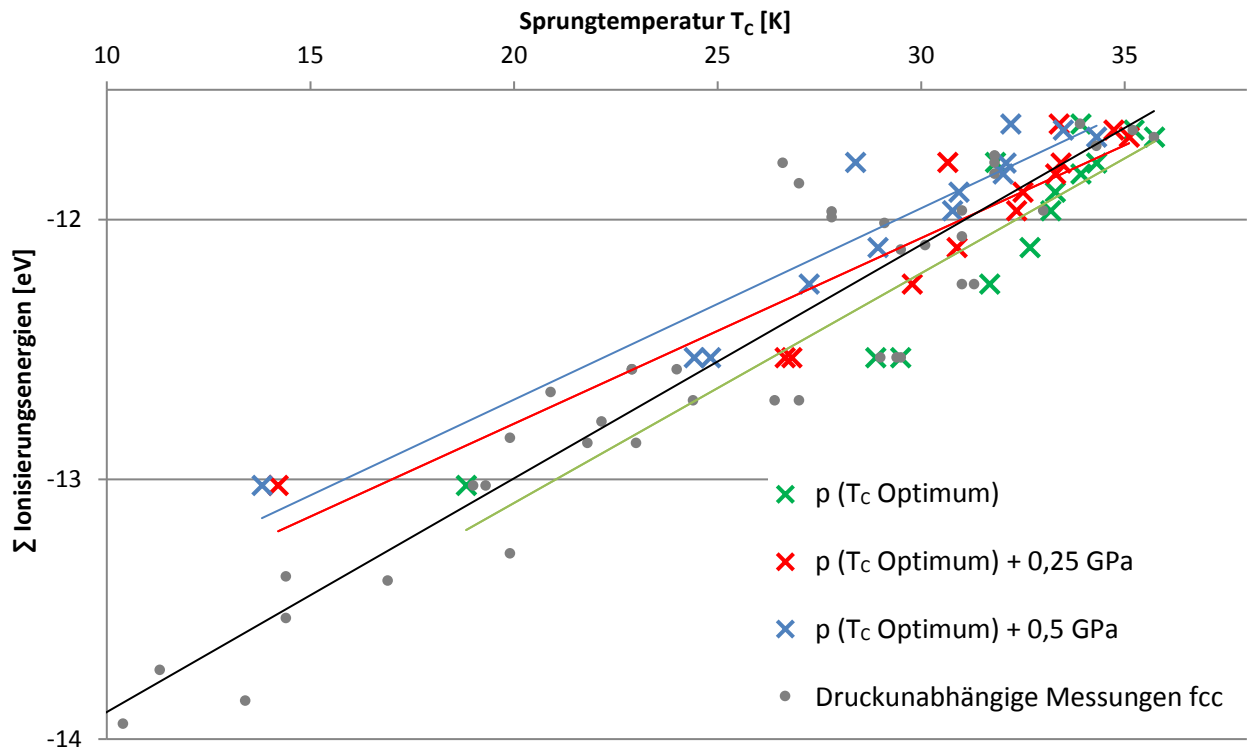


Abbildung 46, Druckmessdaten für fcc Stoffe,

In Abbildung 46 sind die Werte, auf gleicher druckbezogene Ausgangsbasis $T_{C \text{ Optimum}}$, dargestellt. Zu den Messungen bei $p(T_{C \text{ Optimum}})$, $p(T_{C \text{ Optimum}}) + 0,25 \text{ GPa}$, $p(T_{C \text{ Optimum}}) + 0,5 \text{ GPa}$ und für die herkömmlichen druckunabhängigen Messungen wurden entsprechende Korrelationslinien in die Abbildung gefittet. Eine Erhöhung des Druckes führt zu annähernd parallel verschobenen Geraden, mit geringen Änderungen der Steigung n .

Die unterste druckbezogene Messreihe zeigt für den Messpunkt $p(T_{C \text{ Optimum}}) + 0,25 \text{ GPa}$, also den roten Datenpunkt, eine deutliche Abweichung mit zu niedriger Temperatur. Dies kann physikalisch nicht nachvollzogen werden und deutet auf eine Ungenauigkeit in der Messung hin. Oberhalb und unterhalb liegende Reihen zeigen diesen untypischen Verlauf nicht. Dieser Punkt verzerrt dadurch die rote Korrelationsgeradensteigung sichtbar.

11.7.3. Druckdaten zu Stoffen mit bcc Struktur

Analog zum Verhalten der sc und fcc Stoffe unter physischem Druck folgt in diesem Abschnitt eine Untersuchung der Stoffe mit bcc Struktur.

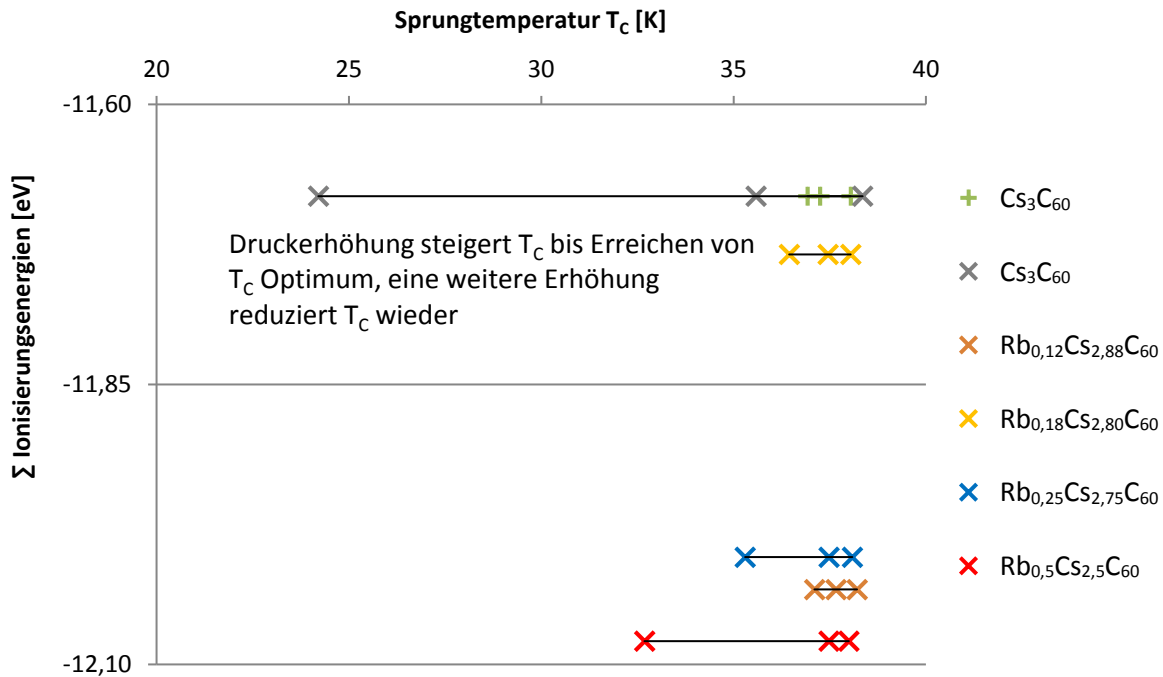


Abbildung 47, Ionisierungsenergie zu Sprungtemperatur für Stoffe mit bcc Struktur, dargestellt sind Startwert der Messung links, Wert für T_c Optimum rechts, Abbruchwert der Messung

Sämtliche Mischungen mit bcc Struktur sind unter Normaldruck nicht supraleitend. Sie sind überexpandierte Fulleride und gehören zu den Gruppe 1 Stoffen. Die Supraleitung setzt bei einem stoffspezifischen physischen Druck ein. Der weitere Verlauf ist stark druckabhängig, siehe Abbildung 47.

Die Stöchiometrie von fünf der sechs Datenreihen ist identisch mit der der vorher behandelten Stoffe aus Gruppe 1, die eine fcc Struktur zeigen. Die Messreihen basieren auf demselben jeweiligen polymorphen Ausgangsstoff, der parallel beide Strukturen enthält. Eine Unterscheidung der unterschiedlichen Sprungtemperaturen bei Einsetzen der Supraleitung erfolgt durch sehr präzise Messungen [87].

Es wurde ebenfalls versucht eine Auswertung bezüglich der Druck zu Temperaturmessdaten von $p(T_{c \text{ Optimum}})$, $p(T_{c \text{ Optimum}}) + 0,25 \text{ GPa}$, $p(T_{c \text{ Optimum}}) + 0,5 \text{ GPa}$ durchzuführen. Die Datenbasis ist jedoch sehr gering, es gibt 5 verfügbare Messreihen, von denen nur 3 einen interpolierbaren Wert bei $p(T_{c \text{ Optimum}}) + 0,25 \text{ GPa}$ zeigen. Sämtliche anderen Werte der $p(T_{c \text{ Optimum}}) + 0,25 \text{ GPa}$ und $p(T_{c \text{ Optimum}}) + 0,5 \text{ GPa}$ Reihe in Abbildung 48 mussten linear extrapoliert werden. Die Messung stoppte jeweils vor Erreichen dieser Drücke. Dazu reagiert die Auswertung dieser bcc Messreihen bereits auf niedrige Nachkommastellenänderungen der Sprungtemperatur sehr sensibel. Ungenauigkeiten in der Messung haben so einen deutlichen Einfluss.

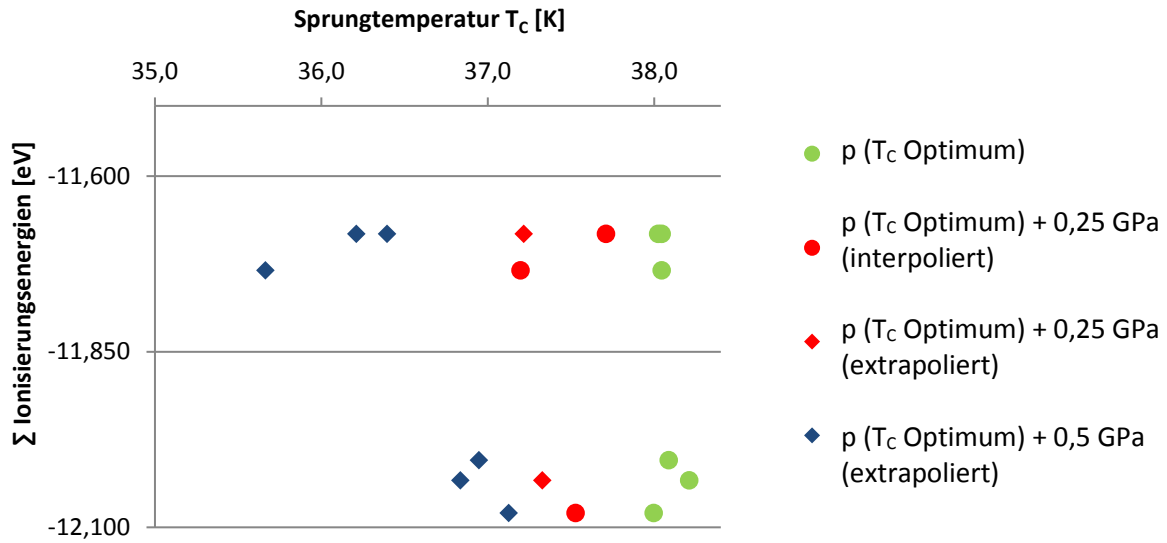


Abbildung 48, Druckbezogene Messreihen von Stoffen mit bcc Struktur

Als Ergebnis ergaben sich keine sinnvollen Korrelationsgeraden durch die Reihen $p(T_{c \text{ Optimum}}) + 0,25 \text{ GPa}$ und $p(T_{c \text{ Optimum}}) + 0,5 \text{ GPa}$.

Zukünftige präzisere Messungen könnten exaktere Aussagen zu Unterschieden in beispielsweise der Steigung der Korrelationsgeraden, zwischen fcc und bcc Stoffen erlauben. Ein Einfluss der Gittergeometrie auf eine Betrachtung innerhalb des Hubbard Modells lässt sich jedoch bereits mit dieser Datenbasis erkennen.

11.7.4. Zusammenfassung

Aus den verfügbaren vorliegenden Messreihen, lassen sich für sc und fcc strukturbasierte Stoffe vergleichsweise plausible Verläufe aufstellen. Die Datenbasis ist für sc Stoffe mit nur 2 Messreihen jedoch bereits grenzwertig. Es ergeben sich dennoch gut ersichtliche Korrelationsgeraden. Nachfolgend sind für beide Gitterstrukturen die Ergebnisse zur Übersicht in Abbildung 49 zusammengefasst.

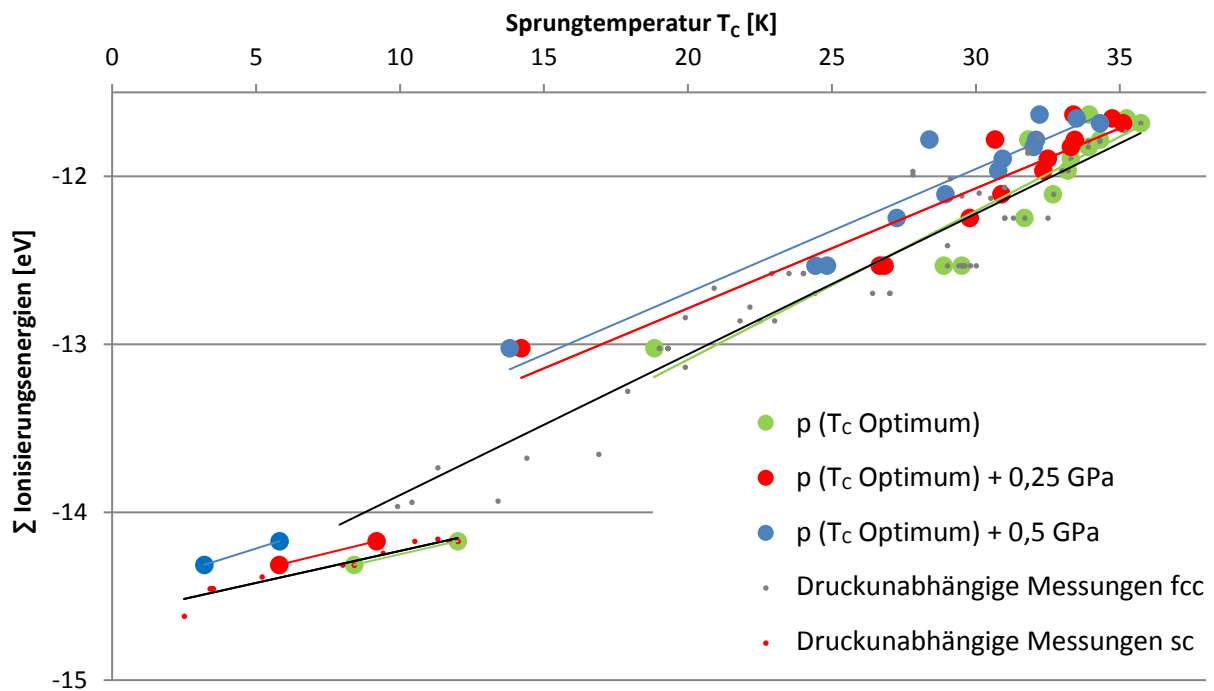


Abbildung 49, Übersicht zum Druckverhalten von sc und fcc Stoffen

Vergleicht man die aus den druckbasierten Messreihen der sc und fcc Stoffe gewonnen Korrelationsgeraden miteinander, sowie mit den vorher errechneten druckunabhängigen Geraden, ergeben sich nur annähernd parallele Verschiebungen in x-Richtung zueinander. Die Steigungen variieren sichtbar. In Tabelle 6 sind die exakten Steigungen und Y-Achsenabschnitte der Korrelationsgeraden aufgetragen.

Parameter Korrelationsgerade	Steigung der Trendlinie * x [eV/K]			Y-Achsenabschnitt der Trendlinie [eV]		
	sc	fcc	bcc	sc	fcc	bcc
Gitterstruktur						
Messwerte						
Druckunabhängig	0,038	0,084	n.A.	-14,612	-14,763	n.A.
p (T _c Optimum)	0,039	0,089	n.A.	-14,644	-14,861	n.A.
p (T _c Optimum) + 0,25 Gpa	0,042	0,072	n.A.	-14,556	-14,215	n.A.
p (T _c Optimum) + 0,5 Gpa	0,054	0,074	n.A.	-14,487	-14,167	n.A.

Tabelle 6, Steigungen und Y-Achsenabschnitte der druckbasierten Korrelationsgeraden

Die maximale Differenz der Steigungen zwischen der p(T_c Optimum) und p(T_c Optimum) + 0,5 GPa Linie beträgt für sc Stoffe ca. 38 % und für fcc Stoffe ca. 17 %. Die vor allem bei den sc Stoffen starke Abweichung vom parallelen Verhalten, also gleichen Steigungen, könnte aus der geringen Anzahl von Messreihen resultieren. Dennoch zeigen auch fcc Stoffe mit einer größeren Spanne noch Abweichungen zur Parallelität von 17 %. Die Steigung der druckunabhängigen und der p(T_c Optimum) Korrelationsgeraden ist für sc Stoffe annähernd identisch.

Das Verhalten der sc und fcc Stoffe könnte man als Indiz werten, dass neben einer parallelen Verschiebung, auch eine geringe, aber sichtbare Änderung der Steigung stattfindet. Dies ist ein Hinweis, dass die Korrelationsgerade eine Funktion des Hubbard U, aus der Summe der Ionisierungsenergien, und der Bandbreite W ist. Hypothese 3 vermutet, dass dieses der Fall wäre. Die Untersuchung bestätigt dies tendenziell. Eine umfassende mathematische Beschreibung, der in der Korrelationsgleichung enthaltenen Parameter könnte eine Aufgabe für zukünftige Arbeiten sein.

Berücksichtigt man den physikalischen Hintergrund, also die Entstehung bzw. Definition des Hubbard U und der Bandbreite W im Kristallverbund, wäre eine vollständige Unabhängigkeit der Parameter zudem sehr überraschend. Vereinfacht gesehen, handelt es sich bei beiden Eigenschaften um ein Energiegleichgewicht der Atome bzw. der entsprechenden Elektronen im Kristall. Die Auswirkungen von Energieänderungen sind in der Regel nie einseitig. Von diesem Punkt rückblickend aus betrachtet, ist eine zumindest leichte Abhängigkeit von U und W, nach der obigen Analyse, nicht erstaunlich.

11.8. Abschätzung des Alkalimetall abhängigen Hubbard U Terms

In den Analysen wurden die Eigenschaften der Stoffe relativ zueinander, mit der Summe kompletter Ionisierungsenergien der beteiligten Alkalimetalle, ausgewertet. Für einen Vergleich untereinander ist dies so nutzbar. In diesem Abschnitt soll abschließend die ungefähre Größe des erweiterten Hubbard U Terms für Alkalimetall dotierte Fullerene abgeschätzt werden. Zusätzlich wird kurz die sich daraus ergebende Frage zur Plausibilität einer gemittelten Energie erörtert.

Wie In diesem Kapitel beschrieben, besteht das erweiterte Hubbard U aus einem Alkalimetall unabhängigen Term $U_{C_{60}}$ und einem Alkalimetall abhängigen Term U_{A_3} .

$$\text{Hubbard } U_{A_3C_{60}} = U_{C_{60}} + U_{A_3} \quad (60)$$

$$U_{C_{60}} + U_{A_3} = (I_{C_{60}^{3-}} + E_1 + |E_2|) \quad (61)$$

Das in Simulationen und Messungen verschiedener Forschungsgruppen verwendete $U_{C_{60}}$ liegt bisher überwiegend im Bereich von etwa 0,8 – 1,3 eV und wird in den Simulationen häufig als annähernd konstant angesehen. Daraus kann folgen, dass der Alkalimetall unabhängige Term $U_{C_{60}}$ in etwa diese Größenordnung haben sollte.

In Kapitel 10 wurden der ionische und der verbleibende kovalente Anteil der Bindung des Alkalimetalls zu dem C_{60} Molekül durch Berechnungen und Daten aus bisherigen Veröffentlichungen grob bestimmt. Es ergibt sich ein ungefährender Anteil an kovalenter Bindung im mittleren einstelligen Prozentbereich. Die Summen der vollständigen Alkalimetall Ionisierungsenergien liegen zwischen etwa -14,5 eV und -11,6 eV, vgl. Abbildung 40. Ein restlicher kovalenter Bindungsanteil von ca. 5 % ergibt so eine vorläufig errechnete Energie E_2 von -0,72 eV und -0,59 eV.

Dies ist, durch die Summe, die Energien zum Lösen der kovalenten Anteile aller drei Alkalimetall Bindungen. Das Hubbard Modell bezieht sich in der Regel auf ein einzelnes Elektron. Somit muss die Summe der Energien noch durch die Anzahl der summierten Elemente, bei A_3 also 3 geteilt werden. Damit ergibt sich grob geschätzt die Größenordnung der Energien $E_2 \sim U_{A_3}$ mit $|-0,24|$ eV bis $|-0,19|$ eV³¹. Der erweiterte Term der Bindung entspricht damit etwa 1/6 der Energie des reinen $U_{C_{60}}$ Terms.

Gleichzeitig zeigt dies, dass es sich um einen über die verschiedenen Alkalimetalle gemittelten Energie Wert handelt. Wäre dies nicht der Fall wäre der Erweiterungsterm U_{A_3} überwiegend vom niedrigsten Energiewert eines der drei Alkalimetalle abhängig. Beim Vergleich von z.B. Rb_2CsC_{60} und $RbCs_2C_{60}$ würde in diesem Falle jeweils nur der niedrigste Energie Term, also der eines Cäsium Ions berücksichtigt. Man könnte dann auch identische supraleitende Eigenschaften erwarten.

Die Frage, weshalb hier offensichtlich ein über alle drei Alkalimetalle gemittelter Wert in das Modell einfließt, wird Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Ein möglicher Grund zur Nutzung eines gemittelten Energieterms, könnten in der stark korrelierten gegenseitigen Wechselwirkung der Elektronen des t_{1u} C_{60} Bandes liegen. Die Elektronen innerhalb dieses Bandes spüren sich dabei gegenseitig und bilden so eine Gesamtenergie ab. Über das gemeinsame Orbital sind sie untereinander verbunden, so dass letztlich ihre Energien voneinander abhängig werden. Das gegenseitige „Spüren“ ist dabei implizit im Hubbard Modell Ansatz enthalten. Dieser bezieht sich in der einfachsten hier genutzten Form auf ein beteiligtes Band. Beim Entfernen eines Elektrons aus diesem Band müsste somit nicht nur der für dieses Elektron notwendige Energiebetrag aufgebracht werden, sondern auch dessen Wechselwirkungs-Anteil am Gesamtenergiebetrag, also der zu den restlichen Elektronen.

Ebenso ist der tatsächliche Gitterplatz bisher nicht berücksichtigt. Es existieren je nach tetraedrischer oder oktaedrischer Lage des Alkalimetalls theoretisch verschiedene starke Anteile der ionischen Bindung. Diese werden mit obigem Ansatz und der Wechselwirkung der Elektronen untereinander ebenso gemittelt.

³¹ Die Ionisierungsenergie ist per Definition negativ, bei ihrer Berücksichtigung im Hubbard U muss daher der Betrag der Ionisierungsenergie zum Alkalimetall unabhängigen Term addiert werden.

12. Zusammenfassung, Modellverhalten, Ausblick

Ein gewisser Korrelationsgrad von Gitterparameter zu Sprungtemperatur begleitet die supraleitenden A_3C_{60} Fulleride seit ihrer Entdeckung. Zu Beginn lagen die Erwartungen noch in einem linearen, mit der BCS Theorie einfach vereinbaren Modell beider Werte. Erst einige Jahre später, fielen durch weitere Messreihen erste Ungenauigkeiten auf, die schließlich in einer Verwerfung der ursprünglichen Theorien durch die Entdeckung von Cs_3C_{60} führten. Seit diesen Erkenntnissen sind die Sammlung und der Vergleich des Einflusses geometrischer Parameter auf die Sprungtemperatur nur sporadisch und lückenhaft erfolgt.

Im ersten Teil dieser Arbeit ist eine Voruntersuchung durchgeführt worden, die einen Überblick über das grundsätzliche Stoffverhalten, bzgl. eines rein geometrischen Einflusses, mit einer so weit möglich vollständigen und aktuellen Datenbasis verschaffen soll. Aus dieser lassen sich beispielsweise Parallelen zum Verhalten von Hochtemperatursupraleitern, bei sich ändernder Dotierung, erkennen. Gegenüber bestehenden Veröffentlichungen von Sammlungen mit Messpunkten konnte etwa die 6 fache Anzahl an Datenpunkten zusammengetragen werden.

Die geometrische Gitterkonstante kann zum einen über chemischen Druck, also durch die Art der dotierten Elemente, und zum anderen durch physischen Druck, im hohen MPa Bereich, beeinflusst werden. Beide Auswirkungen wurden zunächst getrennt analysiert und das sich zeigenden Verhalten darauf folgend miteinander verglichen. Im Ergebnis zeigt sich, dass chemischer Druck und physischer Druck einen leichten, aber sichtbaren Unterschied im supraleitenden Verhalten bewirken. Dies ist bereits ein erster Hinweis, dass dieser auch im Folgenden aktuelle Modellansatz berücksichtigt werden sollte. Ebenso lassen sich die Einflüsse der drei möglichen Kristallgitter sc, fcc und bcc abgrenzen.

Nachdem die Ergebnisse zum geometrischen Einfluss der Alkalimetalle im Rahmen dieses, inzwischen weitgehend überholten, klassischen Ansatzes über die Zustandsdichte vorgestellt wurden, folgt in Teil 2, dem Hauptteil dieser Arbeit, die Untersuchung des elektronischen Einflusses der Alkalimetalle auf die supraleitenden Eigenschaften. Dazu werden aktuelle Vielteilchen Theorien zu stark korrelierter Systemen im Hubbard Modell genutzt.

Wie auch bei Hochtemperatursupraleitern spielen hier Metall-Isolator-Übergänge, ausgelöst durch Elektron - Elektron Wechselwirkungen eine signifikante Rolle. Diese sind eine Funktion zweier Parameter, des Hubbard U und der Bandbreite W. Im Laufe der Analyse der Fulleride Gruppe, zeigte sich, das bisherige, z. T. noch aus der Bändertheorie stammende, genutzte Vereinfachungen zu Elektronenabhängigkeiten und den chemischen Bindungen nicht den vorliegenden realen Gegebenheiten entsprechen. Beispielsweise wird die physikalisch bzw. chemisch bedingte Unvollständigkeit ionischer Bindungen vernachlässigt, obwohl gerade deren Elektronen im eigenschaftsbestimmenden Valenzband liegen.

Der bisherigen Hubbard Modell Ansatz wurde aus diesen Überlegungen heraus um eine Theorie zu den elektronischen Einflüsse der Alkalimetalle auf den Gesamtkristall erweitert.

Praktisch umfasst dies schließlich die Nutzung der Ionisierungsenergie, bzw. für A_3C_{60} Materialien die Bestimmung der Summe der Ionisierungsenergien der Alkalimetalle zur Berechnung eines bisher unberücksichtigten Energieanteils des Hubbard U Parameters im Rahmen eines Metall-Isolator-Überganges. Zur Prüfung der Gedanken, wurden aus diesen Grundlagen 3 Hypothesen zum Grad der Korrelation und zu weiteren Einflussgrößen aufgestellt und überwiegend durch die vorliegenden Daten empirisch bestätigt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Summe der Ionisierungsenergien mit der Sprungtemperatur eng korreliert. Ebenso konnte der vermutete Einfluss verschiedener Strukturtypen bestätigt werden. Aus dem y-Achsenabschnitt ergibt sich ein Grenzwert einer maximalen Summe der Ionisierungsenergien. Stoffe die rechnerisch unterhalb dieses Wertes liegen, etwa mit Lithium- oder hohen Natriumanteilen dotierte Mischungen sind bisher in Übereinstimmung nicht als supraleitend gefunden worden. Zuletzt wurde schließlich der Einfluss des Parameters W durch Berücksichtigung physischen Druckes auf die Korrelationsgerade untersucht, um ein erstes Indiz zu erhalten, welchen Ursprung diese hat. Beide Parameter zeigen demnach einen Einfluss auf die Korrelationsgerade. Evtl. drückt diese die kritische U/W Phasengrenze direkt aus.

Die Analysen weisen auf einen in bisherigen Theorien nicht vorkommenden Einfluss der Stärke der chemischen Bindung (bzw. hauptsächlich des restlichen kovalenten Anteils) auf das Einsetzen der Supraleitung hin.

Das gesamt Hubbard $U_{A_3C_{60}}$ ergibt sich demnach aus einem Alkalimetall unabhängigen C_{60} Term und einem Alkalimetall abhängigen Term.

$$\text{Hubbard } U_{A_3C_{60}} = U_{C_{60}} + U_{A_3}$$

Da die Erweiterung dieses Parameters zuvor ausschließlich zum relativen Vergleich der unterschiedlichen Mischungen zueinander genutzt wurde, schließt das Kapitel mit einer Abschätzung zum absoluten Wert U_{A_3} , bzw. $U_{A_3C_{60}}$, der in weiteren Untersuchungen und bei der zukünftigen Nutzung von Simulationen einen Einfluss haben sollte.

Quo vadis? Wie so häufig entsteht in der Physik aus der Beantwortung einer Frage, eine ganze Reihe von neuen. Das ist hier, vor allem auch durch die relativ eindeutige gefundene Korrelation nicht anders. Das Potential des Hubbard Modell Ansatzes ist im Bereich der Fulleride und Hochtemperatursupraleiter bei weitem nicht ausgeschöpft. So ergeben sich aus dieser Arbeit neuartige Fragestellungen.

Wie können die Ergebnisse zum Einfluss der Ionisierungsenergie auf die technisch attraktiven Kuprat Hochtemperatursupraleiter, deren Eigenschaften zum Teil schon deutlich vor den Fulleriden mit Metall-Isolator-Übergängen beschrieben worden sind, übertragen werden? Auch in diesen Materialien kommen exakt an den Stellen, die für die Supraleitung verantwortlich gemacht werden, nämlich den CuO_2 Ebenen, Ionenbindungen sowie Dotierungen von Cu^{2-} zu Cu^{1-} bzw. Cu^{3-} vor.

Unter welchen Gesichtspunkten lassen sich die in dieser Arbeit gemachten Erweiterungen zum Hubbard U experimentell, oder zumindest in Simulationen nachweisen? Was begrenzt die

Supraleitung? Interessant für Anwendungen ist hier der Bereich zu höheren Temperaturen. Wie lassen sich diese Grenzen erweitern?

Die Beantwortung dieser und vieler weiterer Fragen führt letztlich zum Ziel, ein Verständnis zu erhalten, wie ein Material beschaffen sein muss um die gewünschten Eigenschaften zu erreichen.

13. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1, Überblick über die Vorgehensweise der Arbeit	17
Abbildung 2, Versuchsaufbau Laserverdampfung schematisch nach Kroto und Smalley [7]	20
Abbildung 3, Flugzeit Massenspektrum, Ergebnisse nach Herstellung bei unterschiedlichen Heliumdrücken a-c, aus [7]	20
Abbildung 4, Hückel Diagramm aus [11], Besetzung der Orbitale von C_{60}	21
Abbildung 5, Kristallstruktur Graphit mit Einheitszelle	25
Abbildung 6, ideale Diamant Struktur, Einheitszelle.....	26
Abbildung 7, C_{60} Molekül, Kohlenstofforbitalradien	27
Abbildung 8, C_{60} Molekül, Einfach- und Doppelbindungen, a_5 , a_6	29
Abbildung 9, Bandstrukturberechnung für K_3C_{60} und Definitionen angelehnt an [28].....	30
Abbildung 10, Tetraedrische und oktaedrische Zwischenräume	32
Abbildung 11, Sprungtemperaturen entdeckter Materialien, angelehnt an [40].....	34
Abbildung 12, Typisches Phasendiagramm für kritische Temperatur, Magnetfeld und Stromstärke eines Typ 1 Supraleiters.....	35
Abbildung 13, Einheitszelle eines Kuprat Hochtemperatursupraleiters, Y-123.....	37
Abbildung 14, Dotierungs- zu Sprungtemperaturkurve eines Hochtemperatursupraleiters, Y-123	38
Abbildung 15, Zusammenfassung, Fokussierung der Auswahl auf A_3C_{60} Fulleride	41
Abbildung 16, A_3C_{60} fcc Struktur, tetradrische Zwischenräume sind lila, oktaedrische Zwischenräume grün dargestellt, die Orientierung der C_{60} Moleküle ist auf eine Position vereinfacht .	43
Abbildung 17, Sprungtemperaturen und Gitterkonstanten einiger ausgewählter Fulleride aus [50]. Die gestrichelte Linie entspricht der Vorhersage aus dem BCS McMillan Ansatz.	48
Abbildung 18, Vergleich einiger sc und fcc Fulleride (links), die gefüllten Vierecke sind Materialien mit sc Gitter (Pa3), verglichen zu Materialien mit fcc Gitter (Fm3m), nach [97], rechts zum Vergleich eine aktuellere Gittervolumen zu T_c Abbildung mit glockenförmigem Verlauf [98].....	49
Abbildung 19, Sprungtemperatur und Gitterparameter unterschiedlich dotierter Fullerene unter Normaldruck, grüne Kreuze sind sc, schwarzen Kreuze fcc Stoffe.	53
Abbildung 20, Gitterkonstante zu Sprungtemperatur für sc (grün) und fcc (schwarz) Fulleride unter physischem Druck.....	55

Abbildung 21, Gitterparameter und Sprungtemperatur von Fulleriden mit bcc Struktur unter physischem Druck, (Gitterparameterachsen Skalierung analog vorherigen Abbildungen)	56
Abbildung 22, Übersicht über sämtliche Fullerid Gittertypen, sc (grün), fcc (schwarz) und bcc (blau), unter physischem Druck	56
Abbildung 23, Überblick über alle Fullerid Datenpunkte, Stoffe unter physischem Druck sind mit schwarzen Punkten, unter chemischem Druck mit roten Punkten dargestellt.....	57
Abbildung 24, Druck zu T_c Eigenschaften von fcc Stoffen mit hohem Cs Anteilen	59
Abbildung 25, Druck zu T_c Eigenschaften konventioneller analysierter sc und fcc Fulleride	60
Abbildung 26, Sprungtemperatur über Druck, Stoffe mit bcc Gitterstruktur	61
Abbildung 27, Mechanismus des Hubbard Modells, Elektron im Potential, links hopping Energieaufwand, rechts Coulomb-Wechselwirkung	67
Abbildung 28, Metall – Isolator – Übergang	72
Abbildung 29: Ideale Ionenbindung, der Abstand der dunkelblauen Kerne entspricht der Bindungslänge, die Elektronenschalen sind hellblau dargestellt, der Pfeil deutet eine elektrostatische Anziehung an, es findet keine Orbitalüberlappung statt.....	87
Abbildung 30: Ionen Bindung, die Verschiebungen der gestrichelten Zentren der hellblauen Orbitale zu den blauen Kernen, sowie deren Orbitalüberlappung entsprechen einem kovalenten Bindungsanteil, schematisch	88
Abbildung 31: Kovalente Bindung schematisch, Bindung durch Überlappung von s-Orbitalen (hellblau)	88
Abbildung 32, Ionischer Bindungsanteil in Abhängigkeit der Elektronegativitätsdifferenz nach Pauling, blaue Datenpunkte sind Bindungen reinen Kohlenstoffes mit Alkalimetallen, grüne Datenpunkte Bindungen von Alkalimetallen mit einem Stoff höchster Elektronegativität (geschätzt für C_{60}).....	92
Abbildung 33, Hubbard U für einen intramolekularen Elektronenübergang eines fiktiven C603 – Moleküls von Kohlenstoffatom a zu b, die Pfeile entsprechen der Vernichtung, bzw. Erzeugung des Elektrons.....	100
Abbildung 34, Alkalimetall Einfluss, erweitertes Hubbard U Modell, das Elektron erfährt zusätzlich die Energie 1 durch Polarisierung und 2 durch Auflösen des restlichen kovalenten Bindungsanteils zum Alkalimetall, die Abbildung vereinfacht die Alkalimetall (goldene Kugeln) Positionen vgl. zum realen Gitter	100
Abbildung 35, Vereinfachte Darstellung eines zusätzlichen Energieaufwandes E_1 durch Polarisierungseffekte	101

Abbildung 36, Schematische Abbildung des kovalenten Bindungsanteils eines Alkalimetall Ions zu C_{60} , der Term E_2 entspricht dabei der restlichen kovalenten Bindungsenergie.....	102
Abbildung 37, Zusammensetzung des Hubbard U für einen fiktiven Stoff C_{60}^{3-} , die Elektronen sind schematisch dargestellt und auf der C_{60} Oberfläche gleichmäßig verteilt	103
Abbildung 38, schematische Darstellung eines intermolekularen Elektronentransfers von Molekül a zu Molekül b im Hubbard Modell für ein A_3C_{60} Material, die Elektronen sind durch den kovalenten Bindungsanteil zu den Alkalimetallen hin orientiert	103
Abbildung 39, Einfluss des Alkalimetalls	104
Abbildung 40, Summe der Ionisierungsenergie zu T_c , Stoffe mit ganzzahliger Stöchiometrie, sc und fcc Gitterstruktur	108
Abbildung 41, Übersicht über sc, fcc und bcc Fulleride, Datenpunkte mit ganzzahliger und fraktale Stöchiometrie, die grüne Korrelationslinie umfasst sc -, die schwarze Linie fcc -Stoffe	111
Abbildung 42, Detaillierter Ausschnitt zur Summe der Ionisierungsenergien zu optimaler Sprungtemperatur für Stoffe mit bcc Struktur, deutlich sichtbar ist eine undefinierte Verteilung, eine Korrelationsgerade der Messpunkte ist angedeutet	112
Abbildung 43, Übersicht zum druckinduzierten Verhalten für sc und fcc Stoffe.....	114
Abbildung 44, Ausschnitt aus Abbildung 43 zum Druckverhalten eines Gruppe 1 Stoffes, hier $Rb_{0,25}Cs_{2,75}C_{60}$, Startwert (Einsetzen der Supraleitung oder 0 GPa, je nach Messung), Wert T_c Optimum, Endwert der Messung	115
Abbildung 45, Druckmessdaten sc Stoffe,.....	116
Abbildung 46, Druckmessdaten für fcc Stoffe,.....	117
Abbildung 47, Ionisierungsenergie zu Sprungtemperatur für Stoffe mit bcc Struktur, dargestellt sind Startwert der Messung links, Wert für T_c Optimum rechts, Abbruchwert der Messung	118
Abbildung 48, Druckbezogene Messreihen von Stoffen mit bcc Struktur	119
Abbildung 49, Übersicht zum Druckverhalten von sc und fcc Stoffen	120
Abbildung 50, Ganzzahlige und fraktale Stöchiometrien bei Normaldruck.....	153
Abbildung 51, Fehlerangabe nach [99]	155
Abbildung 52, $Na_2Rb_{0,5}Cs_{0,5}C_{60}$, Sprungtemperatur zu Druck, aus Fig. 3 [164].....	156
Abbildung 53, $Na_2Rb_{0,5}Cs_{0,5}C_{60}$, Sprungtemperatur zu Gitterparameter, relevant sind die gefüllten Hexagone Fig. 5 aus [164].....	156

Abbildung 54, $Rb_{0,5}Cs_{2,5}C_{60}$ (1) MTM158_4, $Rb_{0,25}Cs_{2,75}C_{60}$ (2) MTM_159_3, $Rb_{0,12}Cs_{2,88}C_{60}$ (3) MTM160_3, Cs_3C_{60} (4) MTM161_3, Sprungtemperatur zu Druck Verhalten, rote Punkte entsprechen Messungen bei zunehmendem Druck, blaue bei abnehmendem Druck, Kreise bilden die fcc Phase, Dreiecke die bcc Phase ab, Fig. 3.21 – 3.24 e [87].	158
Abbildung 55, Sprungtemperatur – Volumen, für fcc optimierte Stoffe, x = 0,5 pink (MTM158_4), x = 0,25 blau (MTM159_3), x = 0,12 grün (MTM160_3) und x = 0 rot (MTM161_3) aus (Fig. 3.27) [87].....	159
Abbildung 56, $Rb_{0,5}Cs_{2,5}C_{60}$ (5) MTM001_2, $Rb_{0,25}Cs_{2,75}C_{60}$ (6) MTM005_1, $Rb_{0,12}Cs_{2,88}C_{60}$ (7) MTM011_3, Darstellung der fcc Phasenmesswerte als Punkte und bcc Werten als Dreiecke. Farbkodierung analog der vorherigen Abbildung, lila Punkte sind Neel Temperatur Messungen, Abbildungen (4.30 – 4.32 e) aus [87].	159
Abbildung 57, Sprungtemperatur – Volumen, $Rb_xCs_{3-x}C_{60}$, x = 0,5 grün, x = 0,25 blau und x = 0,12 rot. Kreise entsprechen der fcc, Dreiecke der bcc Struktur, Vierecke entspringen Neel Temperatur Messungen, aus (Fig. 4.35)	160
Abbildung 58, Cs_3C_{60} Sprungtemperatur – Druck Verhalten, fcc Struktur, aus (Fig. 3) [57]	161
Abbildung 59, Messreihen für Cs_3C_{60} ,rote, blaue und grüne Punkte sind fcc Struktur, lila Vierecke bcc Struktur, nicht gefüllte Symbole zeigen nur geringe Anzeichen von Supraleitung und sind hier nicht übernommen, aus (Fig. 4) [57].	161
Abbildung 60, Messwerte Cs_3C_{60} nach [140].....	162
Abbildung 61, Messdaten unter physischem Druck, sc und fcc Struktur.....	167
Abbildung 62, Messdaten unter physischem Druck für Stoffe mit bcc Struktur.....	168
Abbildung 63, Messdaten für Stoffe unter physischem Druck, bcc Struktur, ohne Druckangabe.....	169
Abbildung 64, Rietveld Refinement Daten zu $Na_{2-x}K_xCsC_{60}$ aus [87]	171
Abbildung 65, Rietveld Refinement Daten $Rb_xCs_{3-x}C_{60}$ nach [87]	171
Abbildung 66, Rietveld Refinement Daten nach [84].....	172
Abbildung 67, Summe der Ionisierungsenergie zu optimaler Sprungtemperatur, sc, fcc und bcc Stoffe	175

14. Literaturverzeichnis

- [1] H. P. Roeser, F. Hetfleisch, F. M. Huber, M. F. v. Schoenermark, M. Stepper und A. Nikogoshyan, „A link between critical transition temperature and the structure of superconducting YBa₂Cu₃O_{7-d},“ *Acta Astronautica*, pp. 733-736, 2008.
- [2] H. P. Roeser, D. T. Haslam, F. Hetfleisch, J. S. Lopez, M. F. v. Schoenermark, M. Stepper, F. M. Huber und A. S. Nikogoshyan, „Electron transport in nanostructures: A key to high temperature superconductivity?,“ *Acta Astronautica*, pp. 546-552, 2010.
- [3] F. Huber, H. P. Roeser und M. F. v. Schoenermark, „A Correlation Between T_c of Fe-based HT Superconductors and the Crystal Super Lattice Constants of the Doping Element Positions,“ *J. Phys. Soc. Jpn.*, Bd. C, pp. 142-144, 2008.
- [4] L. Tisza, „Zur Deutung der Spektren mehratomiger Moleküle,“ *Zeitschrift für Physik*, pp. 48-72, 1933.
- [5] E. Osawa, „(in Japanese),“ *Kagaku (Kyoto)*, Nr. 25, pp. 854-863, 1970.
- [6] D. A. Bochvar und E. G. Gal'pern, „Electronic Structure of the molecules C₂₀ and C₆₀,“ *Proc. Acad. Sci.*, pp. 239-241, 1973.
- [7] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl und R. Smalley, „C₆₀: Buckminsterfullerene,“ *Nature*, Bd. 6042, pp. 162-163, 14 November 1985.
- [8] G. Herbig, „The diffuse interstellar bands. IV - The region 4400-6850 Å,“ *Astrophys J.*, pp. 129-160, 1975.
- [9] H. Kroto, C. Kirby, D. R. M. Walton, L. W. Avery, N. W. Broten, J. M. MacLeod und T. Oka, „The detection of cyanohexatriyne, H(C-C)₃CN, in Heiles's cloud 2,“ *Astrophys J.*, pp. L133-L137, 1978.
- [10] H. Kroto, *Angewandte Chemie*, Bd. 2, pp. 111-246, February 1992.
- [11] R. Haddon, L. E. Brus und K. Raghavachari, „Electronic Structure and Bonding in Icosahedral C₆₀,“ *Chemical Physics Letters*, Bde. 1 von 25,6, pp. 459-464, 1986.
- [12] D. E. Manolopoulos, J. C. May und S. E. Down, „Theoretical Studies of the fullerenes: C₃₄ to C₇₀,“ *Chemical Physics Letters*, Bd. 2 3, pp. 105-111, 1991.
- [13] R. Tycko, R. C. Haddon, G. Dabbagh, S. H. Glarum, D. C. Douglass und A. M. Muzsca, „Solid-State Magnetic Resonance Spectroscopy of Fullerenes,“ *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 2, pp. 518-520, 1991.
- [14] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos und D. R. Huffman, „The infrared and ultraviolet absorption

- spectra of laboratory-produced carbon dust:evidence for the presence of the C60 molecule," *Chemical Physics Letters*, Bde. 1 von 2,3, pp. 167-170, July 1990.
- [15] D. R. Huffman, „Interstellar grains. The interaction of light with a small-particle system.,“ *Adv. Phys.*, Bd. 2, pp. 129-230, 1977.
- [16] G. Meijer und D. S. Bethune, „Mass Spectrometric Confirmation of the Presence of c60 in Laboratory-Produced Carbon Dust,“,“ *Chem. Phys. Lett.*, pp. 1-2, 1990.
- [17] G. Meijer und D. S. Bethune, „Laser Depositions of Carbon Clusters on Surfaces: A New Approach to the Study of Fullerenes,“ *J. Chem. Phys.*, pp. 7800-7802, 1990.
- [18] W. Krätschmer, L. D. Lamb und K. Fostiropoulos, „Solid C60 : a new form of carbon,“ *Nature*, Bd. 6271, pp. 354-358, September 1990.
- [19] D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang und H. J. Rosen, „The vibrational Raman spectra of purified solid films of C6* and C70,“ *Chemical Physics Letters*, Bd. 173, Nr. 3,4, pp. 219-222, November 1990.
- [20] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada und H. W. Kroto, „Isolation, Separation and Characterisation of the Fullerenes C60 and C70: The Third Form of Carbon,“ *J. Chem.*, pp. 1423-1425, 1990.
- [21] R. M. Fleming und et al., „Diffraction Symmetry in Crystalline, Close-Packed C60,“ *Clusters and Cluster-Assembled Materials*, pp. 691-695, 1991.
- [22] H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma und R. Whetten, „Characterization of the Soluble All-Carbon Molecules C60 and C70,“ *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 24, pp. 8630-8633, 1990.
- [23] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus und P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, San Diego Boston New York London Sydney Tokyo Toronto: ACADEMIC PRESS, 1996.
- [24] J. Howard, A. L. Lafleur, Y. Makarovsky, S. Mitra, C. J. Pope und T. K. Yaday, *Carbon*, p. 1183, 1992.
- [25] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Bd. 2., New York London Sydney: Interscience Publishers, 1964.
- [26] F. P. Bundy und J. S. Kasper, „Hexagonal diamond, a new form of carbon,“ *J. Chem. Phys.*, Bd. 9, pp. 3437-3446, 1967.
- [27] G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, *Cage Hydrocarbons*, New York: J. Wiley & Sons, 1990.
- [28] S. C. Erwin und W. E. Pickett, „Theoretical Fermi-Surface Properties and Superconducting

- Parameters for K3C60," *Science*, pp. 842-845, 1991.
- [29] S. R. Ruoff und A. L. Ruoff, „The bulk modulus of c60 molecules and crystals: A molecular mechanics approach," *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 13, pp. 1553-1555, 1991.
- [30] J. E. Fischer, P. A. Heiney, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley und A. B. Smithe III, „Compressibility of Solid C60," *Science*, pp. 1288-1290, 1991.
- [31] A. R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E. M. Gyorgy, A. P. Ramirez, M. Fleming, F. A. Thiel und R. C. Haddon, „Superconductivity at 8.4 K in Calcium-doped C60," *Nature*, pp. 529-532, 1992.
- [32] R. M. Fleming, „Diffraction Symmetry in Crystalline, Close-Packed C60," *Mat. Res. Soc. Symp.*, pp. 691-695, 1991.
- [33] W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis, J. P. Hare und K. Prassides, „Structural Phase Transitions in the Fullerene C60," *Europhysics Letters*, Bd. 3, pp. 219-225, February 1992.
- [34] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley Jr. und A. B. Smith III, „Orientational Ordering Transition in Solid C60," *Physical Review Letters*, Bd. 22, pp. 2911-2914, June 1991.
- [35] J. P. Lu, X.-P. Li und R. M. Martin, „Ground State and Phase Transitions in Solid C60," *Physical Review Letters*, Bd. 10, pp. 1551-1554, March 1992.
- [36] C. H. Pennington und V. A. Stenger, „Nuclear magnetic resonance of C60 and fulleride superconductors," *Reviews of Modern Physics*, Bd. 3, pp. 855-910, July 1996.
- [37] H. Kammerlingh-Onnes, „The superconductivity of mercury," *Comm. Leiden*, p. 1274, 1911.
- [38] J. Bednorz und K. A. Müller, „Possible High TC Superconductivity in the Ba - La - Cu - O System," *Z. Physik*, pp. 189-193, 1986.
- [39] J. R. Kirtley und C. C. Tsuei, „Ein Quantenmodell der Hochtemperatur-Supraleitung," *Spektrum der Wissenschaften*, p. 58, 1996.
- [40] K. H. Bennemann und J. B. Ketterson, *Superconductivity, Conventional and Unconventional Superconductors*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [41] W. Buckel und R. Kleiner, *Supraleitung, Grundlagen und Anwendungen*, 7. Auflage Hrsg., Weinheim: Wiley VCH, 2013.
- [42] A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov und S. I. Shylin, „Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system," *Nature*, pp. 73-76, 2015.
- [43] W. Meissner und R. Ochsenfeld, „Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit," *Naturwiss.*, Bd. 44, pp. 787-788, 1933.

- [44] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer, „Theory of Superconductivity,“ *Phys. Rev.*, Bd. 5, pp. 1175-1204, 1957.
- [45] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, New York: McGraw-Hill Book Company, 1996.
- [46] P. Wurz, K. R. Lykke, M. J. Pellin und D. M. Gruen, „Velocity distributions and photodissociation of neutral C60 and C70 clusters,“ *J. Appl. Phys.*, pp. 6647-6652, 1991.
- [47] J. d. Vries, H. Steger, B. Kamke, C. Menzel, B. Weisser, W. Kamke und I. V. Hertel, „Single-photon ionization of C60- and C70 fullerene with synchrotron radiation: determination of the ionization potential of C60,“ *Chem. Phys. Lett.*, pp. 159-162, 1992.
- [48] D. L. Lichtenberger, K. W. Nebesny, C. D. Ray, D. R. Huffman und L. D. Lamb, „Valence and core photoelectron spectroscopy of C60 buckminsterfullere,“ *Chem. Phys. Lett.*, Bd. 2, pp. 203-208, 1991.
- [49] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilla, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh und F. A. Thiel, „Conducting films of C60 and C70 by alkali-metal doping,“ *Nature*, Bd. 6316, pp. 320-322, March 1991.
- [50] S. Margadonna und K. Prassides, „Recent Advances in Fullerene Superconductivity,“ *Journal of Solid State Chemistry*, pp. 639-652, May 2002.
- [51] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez und A. R. Kortan, „Superconductivity at 18 K in potassium-doped C60,“ *Nature*, pp. 600-601, April 1991.
- [52] K. Holczer, O. Klein, S.-M. Huang, R. B. Kaner, K.-J. Fu, R. L. Whetten und F. Diederich, „Alkali-Fulleride Superconductors: Synthesis, Composition, and Diamagnetic Shielding,“ *Science*, pp. 1154-1157, May 1991.
- [53] M. Kosaka, K. Tanigaki, K. Prassides, S. Margadonna, A. Lappas, C. M. Brown und A. N. Fitch, „Superconductivity in LixCsC_{60} fullerides,“ *PHYSICAL REVIEW B*, pp. 6628-6630, March 1999.
- [54] R. M. Fleming, A. P. Ramirez, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. C. Haddon, S. M. Zahurak und A. V. Makhija, „Relation of structure and superconducting transition temperatures in A_3C_{60} ,“ *Nature*, pp. 787-788, August 1991.
- [55] M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, D. W. Murphy, R. C. Haddon, A. F. Hebard, T. T. M. Palstra, A. R. Kortan, S. M. Zahurak und A. V. Makhija, „Superconductivity at 28 K in RbxC_{60} ,“ *Physical Review Letters*, Bd. 21, pp. 2830-2832, May 1991.
- [56] K. Tanigaki, „Superconductivity at 33 K in CsxRbyC_{60} ,“ *Nature*, pp. 222-223, 1991.
- [57] A. Y. Ganin, Y. Takabayshi, P. Jeglic, D. Arcon, A. Potocnik, P. J. Baker, Y. Ohishi, M. T. McDonald, M. D. Tzirakis, A. McLennan, G. R. Darling, M. Takata, M. J. Rosseinsky und K.

- Prassides, „Polymorphism control of superconductivity and magnetism in Cs₃C₆₀ close to the Mott transition,“ *Nature*, pp. 221-227, July 2010.
- [58] R. F. Kiefl, T. L. Duty, J. W. Schneider, A. MacFarlane, K. Chow, J. W. Elzey, P. Mendels, G. D. Morris, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, C. Niedermayer, D. R. Noakes, C. E. Stronach, B. Hitti und J. E. Fischer, „Evidence for endohedral muonium in K_x C₆₀ and consequences for electronic structure,“ *Phys. Rev. Lett.*, pp. 2005-2008, 1992.
- [59] D. W. Murphy, „Synthesis and Characterization of Alkali Metal Fullerides: A_xC₆₀,“ *J. Phys. Chem. Solids*, pp. 1321-1332, 1992.
- [60] T. Yildirim, L. Barbedette, K. Kniaz, J. E. Fischer, C. L. Lin, N. Bykovetz, P. W. Stephens, P. E. Sulewski und S. C. Erwin, „FULLERENE SUPERCONDUCTORS: EFFECTS OF MOLECULAR ORIENTATION AND VALENCE,“ *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, pp. 273-284, 1995.
- [61] Y. Iwasa, M. Kawaguchi, H. Iwasaki, T. Mitani, T. Wada und T. Hasegawa, „Superconductivity and normal-state properties of nonavalent fullerides,“ *Phys. Rev. B*, pp. 13395-13398, 1998.
- [62] Y. Iwasa, H. Hayashi, T. Furudate und T. Mitani, „Superconductivity in K₃Ba₃C₆₀,“ *Phys. Rev. B*, pp. 14960-14962, 1996.
- [63] A. R. Kortan, N. Kopylov, E. Özdas, A. P. Ramirez, R. Fleming und R. C. Haddon, „Strontium doped fullerite compounds,“ *Chem. Phys. Lett.*, pp. 501-505, 1994.
- [64] A. R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E. M. Gyorgy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, O. Zhou, F. A. Thiel, P. L. Trevor und R. C. Haddon, „Superconductivity in barium fulleride,“ *Nature*, pp. 566-568, 1992.
- [65] S. Margadonna, Y. Iwasa, T. Takenubo und K. Prassides, „Fullerene-Based Materials: Structures and Properties,“ *Structure and Bonding*, p. 127, 2004.
- [66] E. Özdas, A. R. Kortan, N. Kopylov, A. P. Ramirez, T. Siegrist, K. M. Rabe, H. E. Bair, S. Schuppler und P. H. Citrin, „Superconductivity and cation-vacancy in the rare-earth fulleride Yb_{2.75}C₆₀,“ *Nature*, pp. 126-129, 1995.
- [67] Z. Sun, X. H. Chen, T. Takenobu und Y. Iwasa, „Structure and Raman behaviour of Sm_{2.75}C₆₀,“ *J. Phys. Condens. Matter.*, pp. 8919-8926, 2000.
- [68] J. Takeuchi, K. Tanigaki und B. Gogia, *Nanonetwork Materials, AIP Conference Proceedings*, p. 361, 2001.
- [69] M. Akada, T. Hirai, J. Takeuchi, R. Kumashiro und K. Tanigaki, „Superconducting phase sequence in R_xC₆₀ fullerides (R=Sm and Yb),“ *Phys. Rev. B*, p. 094509, 2006.
- [70] X. H. Chen und G. Roth, „Superconductivity at 8 K in samarium-doped C₆₀,“ *Phys. Rev. B*, pp. 15534-15536, 1995.

- [71] J. Arvanatidis, K. Papagelis, S. Margadonna, K. Prassides und A. N. Fitch, „Temperature-induced valence transition and associated lattice collapse in samarium fulleride,“ *Nature*, pp. 599-620, 2003.
- [72] K. Prassides, Y. Takabayashi und T. Nakagawa, „Mixed valency in rare-earth fullerenes,“ *Phil. Trans. R. Soc. A*, pp. 151-161, 2008.
- [73] M. Capone, M. Fabrizio, C. Castellani und E. Tosatti, „Colloquium: Modeling the unconventional superconducting properties of expanded A₃C₆₀ fullerenes,“ *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, pp. 943-958, 2009.
- [74] M. Schluter, M. Lannoo, M. Needles und G. A. Baraff, „Electron-Phonon Coupling and Superconductivity in Alkali-Intercalated c₆₀ Solid,“ *Physical Review Letters*, Bd. 4, pp. 526-529, January 1992.
- [75] C. M. Varma, K. Zaanen und K. Raghavachari, „Superconductivity in the fullerenes,“ *Science*, pp. 989-992, 1991.
- [76] A. P. Ramirez, *Superconductivity Review, C₆₀ and its superconductivity*, 1 Hrsg., Gordon and Breach Science Publishers, 1994, pp. 1-101.
- [77] G. J. Burkhardt und C. Meingast, „High-resolution thermal expansion of superconducting fullerenes A₃C₆₀ (A=K, Rb),“ *Phys. Rev. B*, pp. R6865-R6868, 1996.
- [78] A. R. Kortan, M. J. Rosseinsky, S. J. Duclos, A. M. Muzsca, R. C. Haddon, D. W. Murphy, A. V. Makhija, S. M. Zahurak und K. B. Lyons, „Isotope effect in superconducting Rb₃C₆₀,“ *Phys. Rev. Lett.*, pp. 1058-1060, 1992.
- [79] J. Robert, P. Petit, T. Yildirim und J. E. Fischer, „Experimental lattice dependence of the density of states in alkali fullerenes,“ *Phys. Rev. B*, pp. 1226-1230, 1998.
- [80] A. P. Ramirez, A. R. Kortan, M. J. Rosseinsky, S. J. Duclos, A. M. Muzsca, R. C. Haddon, D. W. Murphy, A. V. Makhija, S. M. Zahurak und K. B. Lyons, „Isotope effect in superconducting Rb₃C₆₀,“ *Phys.*, pp. 1058-1060, 1992.
- [81] C.-C. Chen und C. M. Lieber, „Synthesis of pure ¹³C₆₀ and determination of the isotope effect for fullerene superconductors,“ *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 3141-3142, 1992.
- [82] O. Gunnarsson, „Superconductivity in Fullerenes,“ *cond-mat.supr-con*, November 1996.
- [83] O. Zhou, G. B. M. Vaughan, Q. Zhu, J. E. Fischer, P. A. Heiney, N. Coustel, J. P. McCauley Jr. und A. B. Smith, „Compressibility of M₃C₆₀ Fullerene Superconductors: Relation Between T_C and Lattice Parameter,“ *Science*, pp. 833-835, February 1992.
- [84] P. Dahlke, M. S. Denning, P. F. Henry und M. J. Rosseinsky, „Superconductivity in Expanded fcc C₆₀- Fullerenes,“ *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 12352-12361, August 2000.

- [85] A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky und K. Prassides, „Bulk superconductivity at 38 K in a molecular system,“ *Nature Mater.*, pp. 367-371, 2008.
- [86] Y. Iwasa und T. Takenobu, „Superconductivity, Mott–Hubbard states, and molecular orbital order in intercalated fullerenes,“ *J. Phys.: Condens. Matter*, pp. R495-R519, 2003.
- [87] M. T. McDonald, Structural and electronic properties of fullerene superconductors, Durham University: Durham theses, 2010.
- [88] R. C. Haddon, „Electronic Structure, Conductivity, and Superconductivity of Alkali Metal Doped C₆₀,“ *Acc. Chem. Res.*, pp. 127-133, 1992.
- [89] A. P. Ramirez, „Superconductivity in alkali-doped C₆₀,“ *Physica C*, pp. 166-172, 2015.
- [90] W. L. McMillan, „Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors,“ *Phys. Rev.*, pp. 331-344, 1968.
- [91] T. T. M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. E. Sulewski, R. M. Fleming und B. R. Zegarski, „Superconductivity at 40 K in cesium doped C-60,“ *Solid State Commun.*, pp. 327-330, 1995.
- [92] K. Tanigaki, I. Hirose, T. W. Ebbesen, J. Mizuki, Y. Shimakawa, Y. Kubo, J. .. Tsai und S. Kuroshima, „Superconductivity in sodium- and lithium-containing alkali-metal fullerenes,“ *Nature*, pp. 419-421, 1992.
- [93] G. Sparrn, „Pressure Dependence of Superconductivity in Single-Phase K₃C₆₀,“ *Science*, pp. 1829-1831, 1991.
- [94] C. C. Chen, S. P. Kelty und C. M. Lieber, „(Rb_xK_{1-x})₃C₆₀ Superconductors: Formation of a Continuous Series of Solid Solutions,“ *Science*, pp. 886-888, 1991.
- [95] J. Diederichs, J. S. Schilling, K. W. Herwig und W. B. Yelon, „DEPENDENCE OF THE SUPERCONDUCTING TRANSITION TEMPERATURE AND LATTICE PARAMETER ON HYDROSTATIC PRESSURE FOR Rb₃C₆₀,“ *J. Phys. Chem Solids*, Bd. 1, pp. 123-132, 1996.
- [96] J. E. Schirber, D. L. Overmyer, W. R. Bayless, M. J. Roseinsky, D. W. Murphy, Q. Zhu, O. Zhou, K. Kniaz und J. E. Fischer, „Fullerene superconductors: Phase stability and anomalously low T_C's in some ternary compounds,“ *J. Phys. Chem. Solids*, pp. 1427-1431, 1993.
- [97] T. Yildirim, J. E. Fischer, R. Dinnebier, P. W. Stephens und C. L. Lin, „Fullerenes superconductors and orientational order: T_C vs lattice constant in Na₂Rb_xCs_{1-x}C₆₀,“ *Solid State Comm.*, Bd. 4, pp. 269-274, 1995.
- [98] R. Zadik, Y. Takabayashi, G. Klupp, R. H. Colman, A. Y. Ganin, A. Potocnik, P. Jeglic, D. Arcon, P. Matus, K. Kamaras, Y. Kasahara, Y. Iwasa, A. N. Fitch, Garbarino G., G. Garbarino, K. Kato, M. J. Rosseinsky und K. Prassides, „Optimized unconventional superconductivity in a molecular Jahn-Teller metal,“ *Sci. Adv.*, pp. 1-9, 2015.

- [99] J. Mizuki, M. Takai, H. Takahashi, N. Mori, K. Tanigaki, I. Hirose and K. Prassides, „Pressure dependence of superconductivity in simple-cubic Na₂CsC₆₀,“ *Physical Review B*, Bd. 5, pp. 3466-3469, August 1994.
- [100] Y. Maniwa, D. Sugiura, K. Kume, K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Achiba, I. Hirose, K. Tanigaki, H. Shimoda und Y. Iwasa, „Determination of ¹³C NMR isotropic Knight shift and deviation from BCS relation in A₃C₆₀ superconductors,“ *Physical Review B*, Bd. 10, pp. R6861-R6864, 1996.
- [101] F. Schwabl, Quantenmechanik (QM I), Bd. 7. Auflage, Berlin Heidelberg New York: Springer, 2007.
- [102] N. Straumann, Quantenmechanik, Bd. 2. Auflage, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- [103] F. Bechstedt, Many-Body Approach to Electronic Excitations, Heidelberg New York: Springer, 2015.
- [104] W. Nolting, Fundamentals of Many-body Physics, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
- [105] W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik 5/1 Quantenmechanik – Grundlagen, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- [106] F. L. Essler, H. Frahm, F. Göhmann, A. Klümper und V. E. Korepin, The One-Dimensional Hubbard Modell, Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [107] H. Tasaki, „The Hubbard model—an introduction and selected rigorous results,“ *J. Phys.: Condens. Matter*, pp. 4353-4378, 1998.
- [108] W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik 7 Viel-Teilchen-Theorie, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2015.
- [109] H. Lieb, „The Hubbard Modell: Some Rigorous Results and Open Problems,“ in *Proceedings Advances in dynamical systems and quantum physics*, 1993.
- [110] H. Tasaki, „From Nagaoka’s ferromagnetism to flat-band ferromagnetism and beyond — An introduction to ferromagnetism in the Hubbard model,“ *Prog. Theor. Phys.*, Bde. %1 von %2 Archived as cond-mat/9712219., pp. 1-72, 1998.
- [111] T. C. Lang, Quantum Monte Carlo methods and strongly correlated electrons on honeycomb structures, Würzburg: Dissertation, 2010.
- [112] D. Baeriswyl, D. K. Camobell, M. P. Carmelo, F. Guinea und E. Louis, The Hubbard Model Its Physics and Mathematical Physics, New York: Plenum Press, 1993.
- [113] N. F. Mott, Metal Insulator Transitions.
- [114] F. Gebhard, The Mott Metal-Insulator Transition, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2000.

- [115] S. Chakravarty, M. P. Gelfand und S. Kivelson, „Electronic Correlation Effects and Superconductivity in Doped Fullerenes,“ *Science*, pp. 970-974, 1991.
- [116] G. Baskaran und E. Tosatti, „A theory of the normal and superconducting states of doped solid C₆₀,“ *Current Science*, pp. 33-29, 1991.
- [117] R. Friedberg, T. D. Lee und H. C. Ren, „Parity doublets and the pairing mechanism in C₆₀,“ *Phys. Rev. B*, pp. 14150-14173, 1992.
- [118] Y. Iwasa, H. Shimoda, T. T. M. Palstra, Y. Maniwa, O. Zhou und T. Mitani, „Metal-insulator transition in ammoniated K₃C₆₀,“ *Phys. Rev. B*, pp. R8836-R8839, 1996.
- [119] K. M. Allen, S. J. Heyes und M. J. Rosseinsky, „Metal-insulator transition and molecular dynamics in (NH₃)K₃C₆₀,“ *J. Mater. Chem.*, pp. 1445-1447, 1996.
- [120] K. Prassides, S. Margadonna, D. Arcon, A. Lappas, H. Shimoda und Y. Iwasa, „Magnetic Ordering in the Ammoniated Fulleride (ND₃)K₃C₆₀,“ *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 48, pp. 11227-11228, 1999.
- [121] F. Simon, A. Janossy, F. Muranyi, T. Feher, H. Shimoda, Y. Iwasa und L. Forro, „Magnetic resonance in the antiferromagnetic and normal state of NH₃K₃C₆₀,“ *Phys. Rev. B*, pp. R3826-R3829, 2000.
- [122] H. Tou, Y. Maniwa, Y. Iwasa, H. Shimoda und T. Mitani, „NMR evidence for Mott-Hubbard localization in (NH₃)K₃C₆₀,“ *Phys. Rev. B*, pp. R775-R778, 2000.
- [123] P. Durand, G. R. Darling, Y. Dubitsky, A. Zaopo und M. J. Rosseinsky, „The Mott–Hubbard insulating state and orbital degeneracy in the superconducting C₆₀- fulleride family,“ *Nature Materials*, pp. 605-610, 2003.
- [124] S. Sarker, „Metal-semimetal transitions in the extended Hubbard model on the fcc lattice: Implications for superconducting fullerenes,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 5, pp. 3031-3037, 1995.
- [125] V. P. Antropov, O. Gunnarsson und O. Jepsen, „Coulomb integrals and model Hamiltonians for C₆₀,“ *Phys. Rev. B*, pp. 13647-13650, 1992.
- [126] M. R. Pederson und A. A. Quong, „Polarizabilities, charge states, and vibrational modes of isolated fullerene molecules,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 20, pp. 13584-19592, 1992.
- [127] V. de Coulon, J. L. Martins und F. Reuse, „Electronic structure of neutral and charged C₆₀ clusters,“ *Phys. Rev. B*, pp. 13671-13675, 1992.
- [128] R. L. Martin und J. P. Ritchie, „Coulomb and exchange interactions in C₆₀ⁿ⁻,“ *Phys. Rev. B*, pp. 4845-4849, 1993.
- [129] R. L. Hettich, R. N. Compton und R. H. Ritchie, „Doubly charged negative ions of carbon-C₆₀,“ *Phys. Rev. Lett.*, pp. 1242-1245, 1991.

- [130] G. Gensterblum, J. J. Pireaux, P. A. Thiry, R. Caudano, J. P. Vigneron, P. Lambin, A. A. Lucas und W. Krätschmer, „High-resolution electron-energy-loss spectroscopy of thin films of C₆₀ on Si(100),“ *Phys Rev. Lett.*, pp. 2171-2174, 1991.
- [131] R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman und G. A. Sawatzky, „Band Gap, Excitons, and Coulomb Interaction in Solid C₆₀,“ *Phys. Rev. Lett.*, pp. 3924-3927, 1992.
- [132] P. A. Brühwiler, A. J. Maxwell, A. Nilsson und N. Martensson, „Auger and photoelectron study of the Hubbard U in C₆₀, K₃C₆₀ and K₆C₆₀,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 24, pp. 18296-18299, 1993.
- [133] Y. Nomura, S. Sakai, M. Capone und R. Arita, „Exotic s-wave superconductivity in alkali-doped fullerides,“ *arXiv:1512.05755v1 [cond-mat.supr-con]*, pp. 1-19.
- [134] R. Macovez, M. R. C. Hunt, A. Goldoni, M. Pedio und P. Rudolf, „Surface Hubbard U of alkali fullerides,“ *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, pp. 94-100, 2011.
- [135] O. Gunnarsson, Alkali Doped Fullerides, Narrow-Band Solids with Unusual Properties, New Jersey, London, Singapore, Beijing, Shnaghai, Hong Kong, Taipei, Chennai: World Scientific, 2004.
- [136] S. Satpathy, V. P. Antropov, O. K. Andersen, O. Jepsen, O. Gunnarsson und A. I. Liechtenstein, „Conduction-band structure of alkali-metal-doped C₆₀,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 3, pp. 1773-1793, 1992.
- [137] N. Manini, G. E. Santoro, A. Dal Corso und E. Tosatti, „Sensitivity of the mott transition to noncubic splitting of the orbital degeneracy: Application to NH₃K₃C₆₀,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 115, p. 107 prüfen, 2002.
- [138] Y. Nomura, K. Nakamara und R. Arita, „Ab initio derivation of electronic lowenergy models for C₆₀ and aromatic compounds,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 15, p. 155452, 2012.
- [139] M.-Z. Huang, Y.-N. Xu und W. Y. Ching, „Electronic structures of K₃C₆₀, Rb₂K₂C₆₀, Rb₂KC₆₀, Rb₃C₆₀, Rb₂CsC₆₀, and Cs₃C₆₀ crystals,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 10, pp. 6572-6577, 1992.
- [140] G. R. Darling, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Takabayashi und K. Prassides, „Intermolecular Overlap Geometry Gives Two Classes of Fulleride Superconductor: Electronic Structure of 38 K Tc Cs₃C₆₀,“ *Phys. Rev. Lett.*, pp. 136404-1-136404-4, 2008.
- [141] N. Manini und E. Tosatti, „Theoretical aspects of highly correlated fullerides: metal-insulator transition,“ *arXiv:cond-mat/0602134v2 [cond-mat.str-el]*, pp. 1-51, 2006.
- [142] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth und M. J. Rozenberg, „Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions,“ *Rev.Mod. Phys.*, pp. 13-125, 1996.
- [143] M. Capone, M. Fabrizio, C. Castellani und E. Tosatti, „Strongly Correlated Superconductivity,“ *Science*, pp. 2364-2366, 2002.

- [144] M. J. Winter, *Chemical Bonding*, New York: Oxford University Press, 1994.
- [145] J. N. Murrell, S. F. Kettle und J. M. Tedder, *The Chemical Bond*, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 1985.
- [146] T. Shida, *The Chemical Bond*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2004.
- [147] K. Prassides, „Fullerenes,“ *Solid State & Materials Science*, pp. 433-439, 1997.
- [148] P. J. Benning, D. M. Poirier, T. R. Ohno, Y. Chen, M. B. Jost, F. Stepniak, G. H. Kroll und J. H. Weaver, „C60 and C70 fullerenes and potassium fullerides,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 12, pp. 6899-6913, 1992.
- [149] C. Gu, F. Stepniak, D. M. Poirier, M. B. Jost, P. J. Benning, Y. Chen, T. R. Ohno, J. L. Martins, J. H. Weaver, J. Fure und R. E. Smalley, „Metallic and insulating phases of Li_xC_{60} , Na_xC_{60} , and Rb_xC_{60} ,“ *Phys. Rev. B*, pp. 6348-6351, 1992.
- [150] P. J. Benning, J. L. Martins, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante und R. E. Smalley, „Electronic States of K_xC_{60} : Insulating, Metallic, and Superconducting Character,“ *Science*, pp. 1417-1419, 1991.
- [151] D. M. Poirier, T. R. Ohno, G. H. Kroll, P. J. Benning, F. Stepniak und J. H. Weaver, „X-ray photoemission investigations of binary and ternary C60 fullerides of Na, K, Rb, and Cs,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 15, pp. 9870-9777, 1993.
- [152] D. L. Novikov, V. A. Gubanov und A. J. Freeman, „Electronic structure, electron-phonon interaction and superconductivity in K_3C_{60} , Rb_3C_{60} and Cs_3C_{60} ,“ *Physica C*, pp. 399-408, 1992.
- [153] C. M. Lieber und Z. Zhang, „Physical Properties of Metal-Doped Fullerene Superconductors,“ *Solid State Physics*, pp. 349-384, 1994.
- [154] Z. B. Maksic und W. J. Orville-Thomas, *Pauling's Legacy Modern Modelling of the Chemical Bond*, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo: Elsevier, 1999.
- [155] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, New York: Cornell University Press, 1939.
- [156] L. Pauling, „The nature of the chemical bond. IV. The energie of single bonds and the relative electronegativity of atoms,“ *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 3570-3582, 1932.
- [157] J. Schulte und M. C. Böhm, „CHARGE DISTRIBUTION IN K_3C_{60} REVISITED: INCOMPLETE ALKALI-TO-C60 ELECTRON TRANSFER,“ *Solid State Communications*, Bd. 3, pp. 249-253, 1995.
- [158] W. Zhang, H. Zheng und K. H. Bennemann, „MADELUNG ENERGIES, FORCE CONSTANTS, AND LOW ENERGY PHONON DENSITY OF STATES FOR K_3C_{60} ,“ *Solid State Communications*, Bd. 9, pp. 679-683, 1992.
- [159] K. Tanigaki, M. Kosaka, T. Manako, Y. Kubo, I. Hirose, K. Uchida und K. Prassides, „Alkali effects on the electronic states of K_3C_{60} and Rb_3C_{60} ,“ *Chemical Physics Letters*, pp. 627-632,

1995.

- [160] O. Gunnarsson, E. Koch und R. M. Martin, „Mott transition in degenerate Hubbard models: Application to doped fullerenes,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 16, pp. R11026-R11029, 1996.
- [161] S. Margadonna, K. Prassides, A. N. Fitch, M. Kosaka und K. Tanigaki, „Excess Lithium Intercalation in the Fulleride Superconductor Li₃CsC₆₀,“ *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 6318-6319, 1999.
- [162] M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. M. Fleming, R. Tycko, A. P. Ramirez, T. Siegrist, G. Dabbagh und S. E. Barrett, „Structural and electronic properties of sodium-intercalated C₆₀,“ *Nature*, pp. 416-418, 1992.
- [163] K. Prassides, C. Christides, I. M. Thomas, J. Mizuki, K. Tanigaki, I. Hirose und T. W. Ebbesen, „Crystal Structure, Bonding, and Phase Transition of the Superconducting Na₂CsC₆₀ Fulleride,“ *Science*, pp. 950-954, 1994.
- [164] C. M. Brown, T. Takenobu, K. Kordatos, K. Prassides, Y. Iwasa und K. Tanigaki, „Pressure dependence of superconductivity in the Na₂Rb_{0.5}Cs_{0.5}C₆₀ fulleride,“ *Physical Review B*, Bd. 6, pp. 4439-4444, 1999.
- [165] K. Tanigaki und O. Zhou, „Conductivity and Superconductivity in C₆₀ Fullerides,“ *J. Phys. I France*, Bd. 6, pp. 2159-2173, 1996.
- [166] P. Matus, H. Alloul, K. György, V. Brouet, P. M. Singer, S. Garaj und L. Forro, „Influence of local fullerene orientation on the electronic properties of Na₂AC₆₀ (A=Cs, Rb, K) compounds,“ *Physical Review B*, Bd. 74, pp. 214509-1 - 214509-11, 2006.
- [167] K. Kniaz, J. E. Fischer und Z. Qing, „C₆₀ ORIENTATIONAL ORDERING IN SUPERCONDUCTING Na₂RbC₆₀,“ *Solid State Communications*, Bd. 88, Nr. 1, pp. 47-50, 1993.
- [168] I. Hirose, J. Mizuki, K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, J. S. Tsai und S. Kuroshima, „ORIENTATIONAL DISORDERING OF C₆₀ IN Na₂RbC₆₀ SUPERCONDUCTOR,“ *Solid State Communications*, Bd. 87, Nr. 10, pp. 945-949, 1993.
- [169] T. Takenobu, H. Shimoda, Y. Iwasa, T. Mitani, M. Kosaka, K. Tanigaki, C. M. Brown und K. Prassides, „Anomalous High Pressure Properties in Fullerene Superconductors,“ *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, Bd. 340, pp. 599-604, 2000.
- [170] G. Sparr, J. D. Thompson, R. L. Whetten, S.-M. Huang, R. B. Kaner, F. Diederich, G. Grüner und K. Holczer, „Pressure and Field Dependence of Superconductivity in Rb₃C₆₀,“ *Physical Review Letters*, Bd. 68, Nr. 8, pp. 1228-1231, 1992.
- [171] J. Lu und L. Zhang, „LATTICE CONSTANT DEPENDENCE OF THE ELECTRONIC STATES OF THE SIMPLE-CUBIC Na₂MC₆₀ (M=Cs, Rb),“ *Solid State Communications*, Bd. 105, Nr. 2, pp. 99-104, 1998.

- [172] J. P. McCauley, Q. Zhu, N. Coustel, O. Zhou, G. Vaughan, S. Idziak, J. E. Fischer, S. W. Tozer, D. M. Groski, N. Bykovetz, C. L. Lin, A. R. McGhie, B. Allen, A. R. Romanow, A. M. Denenstein und A. B. Smith III, „Synthesis, Structure, and Superconducting Properties of Single-Phase Rb₃C₆₀. A New Convenient Method for the Preparation of M₃C₆₀ Superconductors,“ *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 113, pp. 8537-8538, 1991.
- [173] Y. Maniwa, K. Kikuchi, T. Higono, A. Ohi, K. Kume, I. Ikemoto, S. Suzuki und Y. Achiba, „Superconductivity and Site-Selective Intercalation in KRbCsC₆₀,“ *Journal of the Physical Society of Japan*, Bd. 62, Nr. 11, pp. 3822-3824, 1993.
- [174] Y. Iwasa, H. Shimoda, Y. Miyamoto, T. Mitani, Y. Maniwa, O. Zhou und T. Palstra, „STRUCTURE AND SUPERCONDUCTIVITY IN ALKALI-AMMONIA COMPLEX FULLERIDES,“ *J. Phys. Chem. Solids*, Bd. 58, Nr. 11, pp. 1697-1705, 1997.
- [175] M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner und R. Schlögl, „Superconductivity of Rb₂CsC₆₀ : ac response and upper critical field,“ *Solid State Communications*, Bd. 5, pp. 337-340, 1994.
- [176] M. Baenitz, M. Heinze, K. Lüders, H. Werner und R. Schlögl, „Comparative study of superconducting K₂CsC₆₀, Rb₃C₆₀ and Rb₂CsC₆₀,“ *Physica c*, pp. 2503-2504, 1994.
- [177] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5/2 Quantenmechanik – Methoden und Anwendungen*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2015.

15. Nomenklatur / Abkürzungen

Lateinische Buchstaben

a	Distanz, Gitterparameter	[Å]
a	Polarisierungsfähigkeit eines C ₆₀ Moleküls	[-]
a, b	Gitterplatz	[-]
A, B	Elektronengitter Spin up, Spin Down	[-]
A, EA	Elektronenaffinität	[eV]
a ₅	Bindungslänge zwischen hexagonaler und pentagonaler Fläche	[Å]
a ₆	Bindungslänge zwischen zwei hexagonalen Flächen	[Å]
A _g	Schwingungsmodus	[-]
B	Magnetfeldstärke	[T]
c	Distanz in c-Richtung	[Å]
c [†]	Erzeugungsoperator	[-]
c	Vernichtungsoperator	[-]
D	Dissoziationsenergie	[kJ·mol ⁻¹]
d _m	mittlerer Durchmesser	[Å]
d _a	äußerer Durchmesser	[Å]
d _{x²-d_{y²}}	Wellensymmetrie	[-]
Δ	Energielückenfaktor	[-]
Δ	Resonanzenergie	[kJ·mol ⁻¹]
E	Energie	[eV]
E	Energieeigenwerte	[-]
e	Anzahl von Kanten	[-]
e ⁻	Elektron	[-]
f	Anzahl der Flächen	[-]
F	Coulomb-Kraft	[N]
H	Hamilton Operator	[-]
h	Anzahl hexagonaler Flächen	[-]
H _g	Schwingungsmodus	[-]
h _u	Elektronenorbital C ₆₀	[-]
I	Stromstärke	[A]
I	Ionisierungsenergie	[eV]

l_h	Ikosaedrische Raumgruppe	[-]
I	Energieintegrale der Bandüberlappung	[eV, J]
j	Eigenschaft bezogen auf Gitterposition	[-]
J_H	Energie zur Spin Änderung	[eV, J]
L	Gesamtdrehimpuls	[-]
M	Ionenmasse	[kg]
m	Teilchenmasse	[kg]
∇^2	tbd	[-]
N	Entartung	[-]
n	Elektron	[-]
n	Energieniveau	[-]
\tilde{n}	Elektron Nummern Operator	[-]
N_e	Elektronenanzahl	[-]
$N(e_F)$	Zustandsdichte auf dem Fermi Level	[(eV·cm ³) ⁻¹]
p	Anzahl pentagonaler Flächen	[-]
P	Druck	[Pa]
r	Fulleren Radius, Ionenradius	[Å]
r	Intra-atomaren Abstand	[Å]
R	Abstand zwischen den Molekülen	[Å]
R_{Tet}	Radius des tetraedrischen Zwischengitterplatzes	[Å]
R_{Okt}	Radius des oktaedrischen Zwischengitterplatzes	[Å]
S	Betrag des Gesamtspins	[-]
sp^2	Atomorbital	[-]
sp^3	Atomorbital	[-]
T	Temperatur	[K]
t	Hopping Matrix Element	[eV]
t_{1u}, t_{1g}	Elektronenorbitale C ₆₀	[-]
U	Hubbard U	[eV]
v	Anzahl der Verbindungsknoten	[-]
V	Elektron-Phonon Kopplungsmatrix Element	[-]
$V(x)$	Potential	[-]
W	Bandbreite	[eV]
x	Alkalimetall Anteil	[-]

x	ionischer Bindungsanteil	[-]
y	Sauerstoffdotierung	[-]
y	Koordinationszahl	[-]
z	Anzahl der umgebenden Atome	[-]
Z	Kernladungszahl	[-]

Indizes

$\downarrow, -\sigma$	Spin Down	[-]
\uparrow, σ	Spin Up	[-]
0	Einheitszellenkante	[-]
A	chemischer Bindungspartner	[-]
B	chemischer Bindungspartner	[-]
c-c	Kohlenstoff zu Kohlenstoff	[-]
m	Mittelwert	[-]
c	kritisch	[-]
g	Lücke	[-]
scr	Abgeschirmt	[-]
T_c	Kritische Temperatur	[K]
x	Gitterplatz	[-]
y	Gitterplatz	[-]

Griechische Buchstaben

α	Isotopeneffektkoeffizient	
$\varphi(x, t)$	Wellenfunktion	$[(\text{\AA})^{-dN/2}]$
ε	Energie Eigenwert	[J]
Λ	Gitterplätze	[-]
θ	Eigenzustände	[-]
θ_{VAC}	fiktiver Eigenzustand eines Gitters ohne Elektronen	[-]
λ_{ph}	Debye Wellenlänge	[Å]
μ	Dipolmoment	[A·m·s]
μ^*	Elektron-Elektron Coulomb-Wechselwirkung	[-]
ω_{ph}	Debye Frequenz	[Hz]

Konstanten

X	Elektronegativität	[eV]
e	Elementarladung	[C]
ϵ_0	Dielektrische Konstante	[F·m ⁻¹]
h	Planck'sches Wirkungsquantum	[J·s]
\hbar	Planck'sches Wirkungsquantum / 2π	[J·s]
K_c	Coulomb-Konstante	[V·m·(A·s) ⁻¹]
k_B	Boltzmann-Konstante	[J·K ⁻¹]

Abkürzungen

bcc	Raumzentrierte Orthorhombische Struktur	(Body Centered Orthorhombic)
BCS Theorie	Theorie nach Bardeen, Cooper und Schrieffer	
DFT	Dichte Funktional Theorie	(Density Functional Theory)
DOS	Zustandsdichte	(Density of states)
ESR	Elektron Spin Resonanz	
fcc	Kubisch flächenzentriert	(Face Centered Cubic)
Hcp	Hexagonal dichtest gepackt	(Hexagonal Closed Packed)
HOMO	Höchstes besetztes Molekül Orbital	(Highest Occupied Molecular Orbital)
I_c	Kritische Stromstärke	
IR	Infrarot	(Infrared)
LDA	Lokale Ladungsdichte Verteilung Näherung	(Local Density Approximation)
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekül Orbital	(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
Nd YAG Laser	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser	
NMR	Kernspin Resonanz	(Nuclear magnetic resonanz)
sc	Einfach kubisch	(Simple Cubic)
T_c	Kritische Temperatur, Sprungtemperatur	(Critical Temperature)
μ SR	Myon Spin Resonanz	

DMFT	Dynamische Molekularfeldtheorie	(Dynamical Mean Field Theory)
IDFT	Lokale Dichte Funktional Theorie	(Local Density Functional Theory)
RE	Seltene Erdenelemente	(Rare Earth Elements)

16. Anhang

Der Anhang umfasst Messdaten und berechnete Werte der Abbildungen aus den Kapiteln 7 und 11. Analog dazu erfolgt die Aufteilung.

16.1. Messdaten Kapitel 7

Zur Bestimmung der Gitterparameter zu Sprungtemperatur Korrelation sind Daten aus gutachterlich geprüften Veröffentlichungen, sowie Dissertationen genutzt worden. Es existiert kein einheitlicher Standard in der jeweiligen Bestimmung von Messdaten. Dieser ist notwendig, wenn Messdaten zueinander verglichen werden sollen. Daher wurden einige Randbedingungen definiert.

1. Die Messung des Gitterparameters soll den Raumtemperaturwert abbilden, hier liegt der größte Teil der Daten vor. Um die Werte von abweichenden Messreihen mit aufnehmen zu können, werden diese gesondert beschrieben und nach Möglichkeit plausibel begründet.

Material	Gitter konstante [10 ⁻¹⁰ m]	Volumen / C ₆₀ [10 ⁻¹⁰ m ³]	Gittertyp	T _c	Referenz	Hinweis	
Na ₂ KC ₆₀	14,122	704,091	sc	2,5	59, 165, 166		
Na ₂ RbC ₆₀	14,092	699,613	sc	3,5	59, 165, 166, 167		
	14,067	695,896	sc	3,5	168		
Na ₂ CsC ₆₀	14,046	692,755	sc	12,0	163, 166	a	
	14,126	704,689	sc	12,0	165, 166		
	14,132	705,588	sc	10,5	59		
K ₃ C ₆₀	14,240	721,888	fcc	19,0	165		
	14,253	723,867	fcc	19,3	54, 59		
K ₂ RbC ₆₀	14,299	730,898	fcc	21,8	54, 59		
	14,267	726,002	fcc	23,0	165		
KRb ₂ C ₆₀	14,336	736,587	fcc	24,4	54, 59		
	14,364	740,911	fcc	26,4	54, 59		
	14,337	736,741	fcc	27,0	165		
K ₂ CsC ₆₀	14,292	729,825	fcc	24,0	165		
Rb ₃ C ₆₀	14,384	744,010	fcc	29,0	165		
	14,436	752,109	fcc	29,4	54, 59		
	14,436	752,109	fcc	29,5	95	d	
Rb ₂ CsC ₆₀	14,431	751,328	fcc	31,0	165		
	14,493	761,053	fcc	31,3	54, 59		
RbCs ₂ C ₆₀	14,555	770,862	fcc	33,0	165		
Cs ₃ C ₆₀	14,756	803,253	fcc	0,0	87	e	
	14,538	768,164	fcc	35,7	87	e	
	14,483	759,600	fcc	35,0	57		
Cs ₃ C ₆₀	11,723	402,769	bcc	38,0	87		
Na₂Rb_{1-x}Cs_xC₆₀							
x = 0,5	Na ₂ Rb _{0,5} Cs _{0,5} C ₆₀	14,148	707,987	sc	8,0	59	
x = 0	Na ₂ RbC ₆₀	14,096	700,209	sc	3,4	97	
x = 0,25	Na ₂ Rb _{0,75} Cs _{0,25} C ₆₀	14,101	700,954	sc	5,2	97	
x = 0,5	Na ₂ Rb _{0,5} Cs _{0,5} C ₆₀	14,108	701,999	sc	8,4	97	
x = 0,75	Na ₂ Rb _{0,25} Cs _{0,75} C ₆₀	14,118	703,493	sc	9,4	97	
x = 1	Na ₂ CsC ₆₀	14,125	704,540	sc	11,7	97	

Na _{2-x} K _x CsC ₆₀							
x = 0	Na ₂ CsC ₆₀	14,116	703,179	sc	11,3	87	b
x = 0,1	Na _{1,9} K _{0,1} CsC ₆₀	14,083	710,256	sc	9,9	87	b
x = 0,3	Na _{1,7} K _{0,3} CsC ₆₀	14,088	710,888	sc	10,4	87	b
x = 0,5	Na _{1,5} K _{0,5} CsC ₆₀	14,097	711,997	sc	11,3	87	b
x = 0,65	Na _{1,35} K _{0,65} CsC ₆₀	14,190	714,235	fcc	13,4	87	b
x = 0,85	Na _{1,15} K _{0,85} CsC ₆₀	14,215	718,017	fcc	16,9	87	b
x = 1	NaKCsC ₆₀	14,209	717,169	fcc	14,4	87	b
x = 1,2	Na _{0,8} K _{1,2} CsC ₆₀	14,244	722,466	fcc	17,9	87	b
x = 1,35	Na _{0,65} K _{1,35} CsC ₆₀	14,268	726,079	fcc	19,9	87	b
x = 1,5	Na _{0,5} K _{1,5} CsC ₆₀	14,269	726,274	fcc	19,9	87	b
x = 1,7	Na _{0,3} K _{1,7} CsC ₆₀	14,278	727,668	fcc	20,9	87	b
x = 2	K ₂ CsC ₆₀	14,294	730,086	fcc	22,9	87	b
K _x Rb _{3-x} C ₆₀							
x = 1,5	K _{1,5} Rb _{1,5} C ₆₀	14,341	737,358	fcc	22,2	54	
K _x Cs _{3-x} C ₆₀							
x = 0,74	K _{0,74} Cs _{2,26} C ₆₀	14,570	773,248	fcc	30,1	84	
x = 0,62	K _{0,62} Cs _{2,38} C ₆₀	14,581	775,000	fcc	29,5	84	
x = 0,62	K _{0,62} Cs _{2,38} C ₆₀	14,595	777,235	fcc	27,8	84	
x = 0,67	K _{0,67} Cs _{2,33} C ₆₀	14,605	778,882	fcc	29,1	84	
x = 0,3	K _{0,3} Cs _{2,7} C ₆₀	14,606	778,994	fcc	27,8	84	
Rb _x Cs _{3-x} C ₆₀							
x = 0,32	Rb _{0,32} Cs _{2,68} C ₆₀	14,693	792,916	fcc	27,0	84	
x = 0,34	Rb _{0,34} Cs _{2,66} C ₆₀	14,679	790,732	fcc	26,6	84	
x = 1	RbCs ₂ C ₆₀	14,586	775,798	fcc	31,0	84	
x = 0,5	Rb _{0,5} Cs _{2,5} C ₆₀	14,661	787,875	fcc	28,9	87	c
x = 0,25	Rb _{0,25} Cs _{2,75} C ₆₀	14,701	794,277	fcc	26,2	87	c
x = 0,12	Rb _{0,12} Cs _{2,88} C ₆₀	14,724	798,076	fcc	25,6	87	c

Abbildung 50, Ganzzahlige und fraktale Stöchiometrien bei Normaldruck

Hinweise

a)

Der Stoff liegt unter 425 K mit einer fcc Struktur vor, $a = 14,18196 \text{ \AA}$. Beim Abkühlen erfolgt ein Wechsel zur supraleitenden sc Struktur mit $a = 14,0458 \text{ \AA}$ bei 1,6 K [163](Prassides, 1994). Ebenso wurde der Gitterparameter bei 20 K (nicht supraleitend) mit einer sc Struktur und $a = 14,0464 \text{ \AA}$ bestimmt.

b)

Diese Reihe umfasst sehr ausführliche Messungen verschiedener Stöchiometrien. Es wird darin zwischen langsam abgekühlten (slow cooled) und schockabgekühlten (quenched) Proben unterschieden [87]. In dieser Aufstellung, zum Vergleich mit anderen Stoffen in Kapitel 7, wurden die Werte der langsam abgekühlten Proben übernommen. Ein quenching der Proben kann zu unerwarteten Effekten, wie Gitterverspannungen etc. führen. In Tabelle 7, sind zusätzlich die exakten Bezeichnungen der Messreihen enthalten.

Die Arbeit enthält die Bestimmung der Gitterparameter bei Raumtemperatur und z. T. bei 20 K. Ebenso werden ungeordnete (disordered) und meroedrische (merohedral) Phasen unterschieden. Die Auswahl des Gitterparameters, falls beide Gitter Phasen innerhalb eines Stoffes (disorder / merohedral) vorliegen, erfolgt nach dem höheren prozentualen Anteil³². Die sc Stoffe liegen bei Raumtemperatur in fcc Struktur vor und durchlaufen bei Abkühlung einer Gitterstrukturumwandlung. Für die Messreihen MTM131_3 und MTM119_3 liegen die entsprechenden Gitterparameter bei 20 K vor.

Der sc Wert der Probe MTM123_3 lag nicht in einer Messung vor und wurde zwischen den Werten von MTM131_3 und MTM119_4 interpoliert.

Für MTM129_3 wird der Raumtemperatur Wert verwendet, da keine Messung bei 20 K gemacht wurde. Der Fehler dadurch liegt, unter Berücksichtigung der drei zuvor benannten Messreihen, die ein ähnliches Verhalten aufweisen, bei geschätzten 0,08 Å.

Na _{2-x} K _x CsC ₆₀		Messreihe, Nummer	Gitterparameter Raumtemperatur Disordered [10 ⁻¹⁰ m]	Gitterparameter Raumtemperatur Merohedral [10 ⁻¹⁰ m]	Verhältnis Disordered / Merohedral	Gitterstruktur 20 K	Gitterparameter 20 K [10 ⁻¹⁰ m]
x = 0	Na ₂ CsC ₆₀	MTM129_3	14,1159	-	-	sc	-
x = 0,1	Na _{1,9} K _{0,1} CsC ₆₀	MTM131_3	(14,1631)	-	-	sc	14,0833
x = 0,3	Na _{1,7} K _{0,3} CsC ₆₀	MTM123_3	(14,1673)	-	-	sc	14,0883
x = 0,5	Na _{1,5} K _{0,5} CsC ₆₀	MTM119_4	(14,1750)	-	-	sc	14,0971
x = 0,65	Na _{1,35} K _{0,65} CsC ₆₀	MTM149_3	14,1895	(14,1944)	75,7 / 24,3	fcc	
x = 0,85	Na _{1,15} K _{0,85} CsC ₆₀	MTM136_4	14,2145	(14,2378)	63,8 / 36,2	fcc	
x = 1	NaKCsC ₆₀	MTM132_3	14,2089	(14,2129)	65,0 / 35,0	fcc	
x = 1,2	Na _{0,8} K _{1,2} CsC ₆₀	MTM145_3	14,2438	-	-	fcc	
x = 1,35	Na _{0,65} K _{1,35} CsC ₆₀	MTM147_3	(14,2609)	14,2675	39,6 / 60,4	fcc	
x = 1,5	Na _{0,5} K _{1,5} CsC ₆₀	MTM142_4_3	-	14,2688	68,0 / 32,0	fcc	
x = 1,7	Na _{0,3} K _{1,7} CsC ₆₀	MTM154_3	-	14,2779	71,8 / 28,2	fcc	
x = 2	K ₂ CsC ₆₀	MTM143_3	-	14,2937	84,0 / 16,0	fcc	

Tabelle 7, Messreihen nach [87], detaillierte Auflistung, Werte ohne Klammern fließen in die Auswertung ein

c)

Stoffe dieser Messreihen liegen bereits mehrphasig in bcc, bco und fcc Struktur vor. Eine Übersicht über die jeweiligen Anteile ist in Tabelle 8 abgebildet.

³² Die Gitterparameter beider Phasen unterscheiden sich unabhängig davon nur im hundertstel Å Bereich.

$Rb_xCs_{3-x}C_{60}$		Gitterparameter Raumtemperatur [10^{-10} m]	Messreihe, Nummer	Anteile bcc / bcc / fcc
x = 0,5	$Rb_{0,5}Cs_{2,5}C_{60}$	14,661	MTM158_4	0 / 19,5 / 80,5
x = 0,25	$Rb_{0,25}Cs_{2,75}C_{60}$	14,701	MTM159_3	2,9 / 32,0 / 65,1
x = 0,12	$Rb_{0,12}Cs_{2,88}C_{60}$	14,724	MTM160_3	5,8 / 30,1 / 64,1

Tabelle 8, Polymorphe Strukturen nach [87]

Der prozentuale Anteil der fcc Strukturen überwiegt. Diese fließen in die Auswertungen ein.

d)

Die Veröffentlichung enthält Gitterparameterwerte bei 295 K und 14 K mit $a = 14,436 \pm 0,003 \text{ \AA}$, bzw. $14,343 \pm 0,010 \text{ \AA}$. Ein temperaturbedingter Unterschied in a liegt bei etwa $0,093 \text{ \AA}$. Für die Auswertung wurde der 295 K Wert übernommen.

e)

Der Stoff liegt polymorph vor, die prozentualen Anteile bcc, bcc, fcc betragen 18,1, 33,7, 48,2. Die fcc Phase dominiert und wird hier übernommen (Probennummer MTM161_3). Der Gitterparameter des nicht supraleitenden Zustandes ist bei Raumtemperatur ohne zusätzlichen Druck ermittelt. Für eine Messung bei 12 K ergibt sich ein Gitterparameter von $14,67638 \text{ \AA}$ [87]. Der Wert des Parameters a bei optimaler Sprungtemperatur wurde aus dem Diagramm 3.27 abgelesen und mit etwa $14,538 \text{ \AA}$ bestimmt.

Eine weitere Cs_3C_{60} Probe (MTM012_3) zeigt Gitterparameter Werte $a = 14,7862 \text{ \AA}$ (Raumtemperatur) und $a = 14,7086 \text{ \AA}$ (12K), liegt jedoch eher in Pulver Form anstelle der Probe 161_3 in kristalliner Form vor und wird hier deshalb vernachlässigt.

16.1.1. Messdaten physischer Druck sc, fcc und bcc

Hinweise

a)

Die Daten wurden aus Fig. 3 [99] abgelesen. Für die Werte von Na_2CsC_{60} unter Druck sind Fehlerbalken angegeben. Es ergeben sich die Werte nach Abbildung 51. Die Datenbasis enthält die Mittelwerte.

Na_2CsC_{60}			
Druck [GPa]	Mittelwert Messung [K]	Fehler Positiv [K]	Fehler Negativ [K]
0	12,01	-	-
0,2	10,02	10,20	9,79
0,4	7,50	7,97	7,00
0,6	4,47	4,97	3,98

Abbildung 51, Fehlerangabe nach [99]

b)

Die Daten entspringen einer Messreihen von Brown an $\text{Na}_2\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{C}_{60}$ mit sc Struktur unter Druck [164]. Sie sind aus den abgebildeten Diagrammen abgelesen, siehe Abbildung 52 für Druck zu Sprungtemperatur Werte, bzw. für Gitterparameter Werte Abbildung 53.

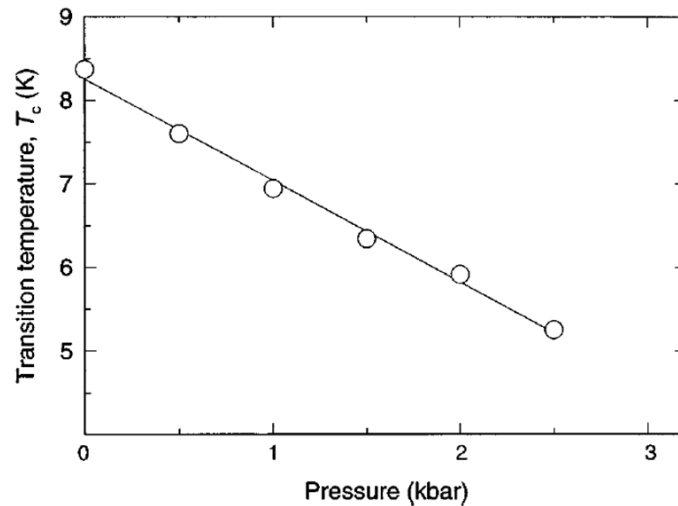


Abbildung 52, $\text{Na}_2\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{C}_{60}$, Sprungtemperatur zu Druck, aus Fig. 3 [164]

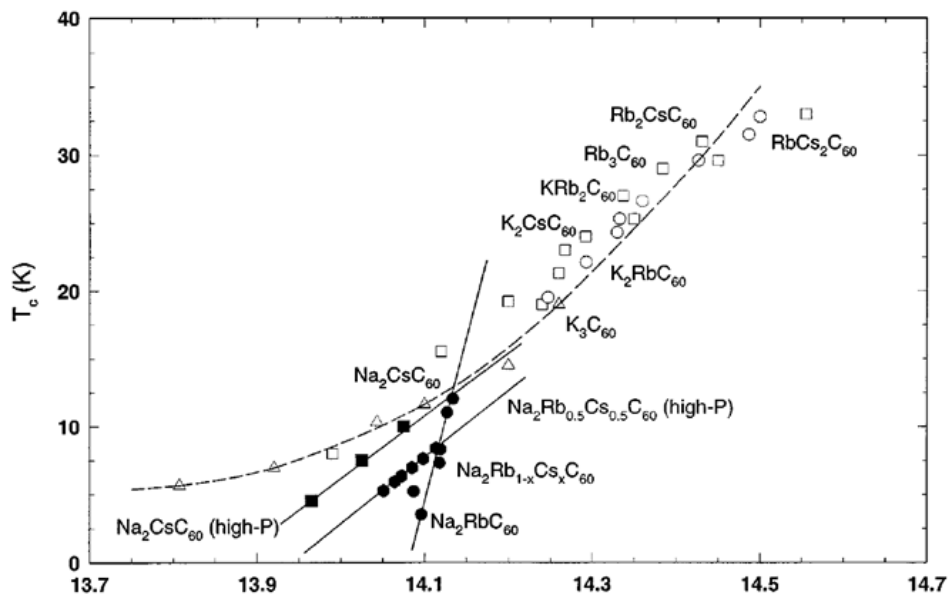


Abbildung 53, $\text{Na}_2\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{C}_{60}$, Sprungtemperatur zu Gitterparameter, relevant sind die gefüllten Hexagone Fig. 5 aus [164]

c)

Die Daten für K_3C_{60} und Rb_3C_{60} sind aus den Diagrammen Fig. 1 und Fig. 2 aus [83] abgelesen. Durch das Ablesen ergeben sich gewisse Ungenauigkeiten. Die Punktbreiten des Druckes betragen etwa 0,08 GPa, für den Gitterparameter 0,015 Å und für die Sprungtemperatur 0,8 K. Die Ungenauigkeiten der Messung werden mit $\pm 0,5$ K % angeben. Die Gitterparameterwerte sind bei 300 K gemessen.

d)

Die Gitterparameter wurden bei 295 K gemessen [95]. Zusätzlich werden Gitterparameter für 14 K angegeben, diese sind zum Vergleich in Tabelle 9 dargestellt.

Rb ₃ C ₆₀		
Gitterparameter bei 295 K [10 ⁻¹⁰ m]	Gitterparameter bei 14 K [10 ⁻¹⁰ m]	Druck [GPa]
14,435	14,344	0
14,418	14,329	0,06
14,404	14,316	0,113
14,366	14,281	0,258
14,320	14,239	0,434
14,265	14,188	0,661

Tabelle 9, Gitterparameter für 295 K und 14 K nach [95]

e)

Die Messreihen entstammen aus einer aktuellen (2010) Arbeit von McDonald [87]. Die Auswertung erfolgte in verschiedenen Graphen. Aus diesen wurden die Werte manuell abgelesen und übernommen, es ergibt sich eine geringe Ungenauigkeit. Es wurden zwei Arten von Stoffen bei gleicher Stöchiometrie hergestellt,

fcc Anteil optimierte Proben und
bcc Anteil optimierte Proben

Eine Unterscheidung, sowie deren relative Anteile sind in Tabelle 10 gegeben.

Material	Nummer	Messreihe	Anteil fcc [%]	Anteil bcc [%]	
Rb _{0,5} Cs _{2,5} C ₆₀	(1)	MTM158_4	80	-	fcc Anteil optimiert
Rb _{0,25} Cs _{2,75} C ₆₀	(2)	MTM159_3	65	3	
Rb _{0,12} Cs _{2,88} C ₆₀	(3)	MTM160_3	64	6	
Cs ₃ C ₆₀	(4)	MTM161_3	47	19	
Rb _{0,5} Cs _{2,5} C ₆₀	(5)	MTM001_2	52	29	bcc Anteil optimiert
Rb _{0,25} Cs _{2,75} C ₆₀	(6)	MTM005_1	39	42	
Rb _{0,12} Cs _{2,88} C ₆₀	(7)	MTM011_3	8	70	

Tabelle 10, Aufteilung der Proben in [87]

- **fcc Anteil optimierte Proben**, das Sprungtemperatur - Druckverhalten ist in Abbildung 54 dargestellt. Es ist reversibel ohne Hysterese reproduzierbar.

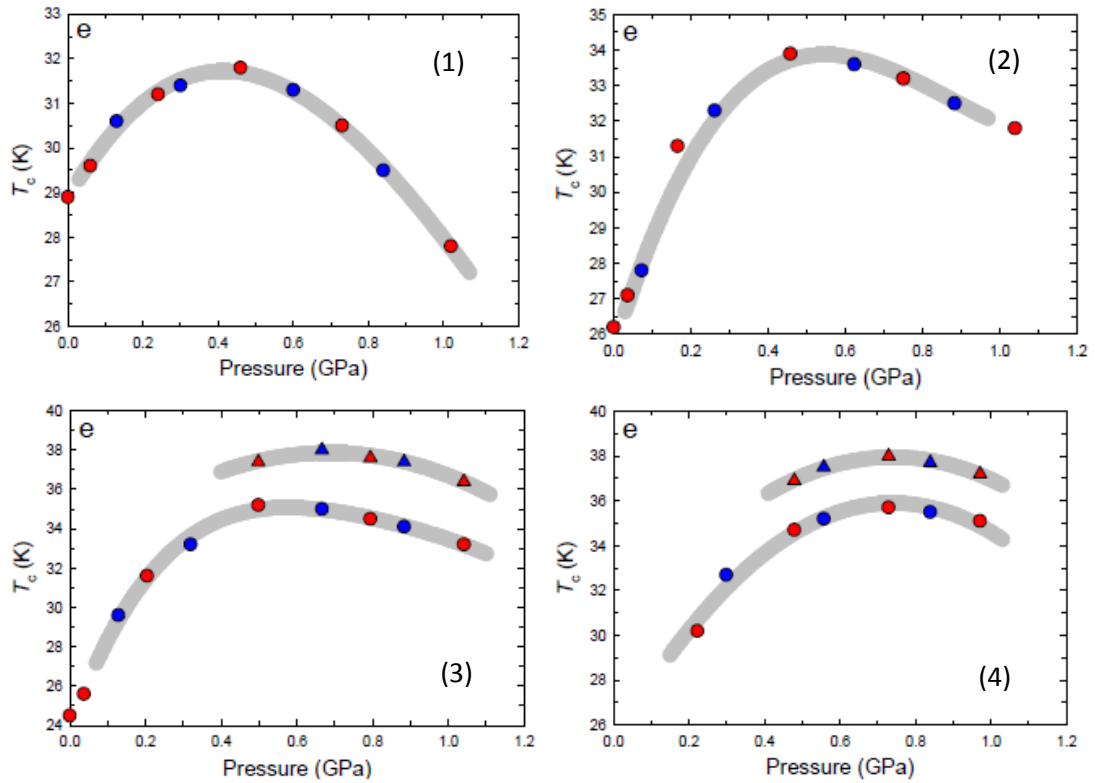


Abbildung 54, $\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{2,5}\text{C}_{60}$ (1) MTM158_4, $\text{Rb}_{0,25}\text{Cs}_{2,75}\text{C}_{60}$ (2) MTM_159_3, $\text{Rb}_{0,12}\text{Cs}_{2,88}\text{C}_{60}$ (3) MTM160_3, Cs_3C_{60} (4) MTM161_3, Sprungtemperatur zu Druck Verhalten, rote Punkte entsprechen Messungen bei zunehmendem Druck, blaue bei abnehmendem Druck, Kreise bilden die fcc Phase, Dreiecke die bcc Phase ab, Fig. 3.21 – 3.24 e [87].

Zusätzlich zu den Sprungtemperatur – Druck Werten, sind die Sprungtemperatur - Volumen Werte graphisch dargestellt, siehe Abbildung 55

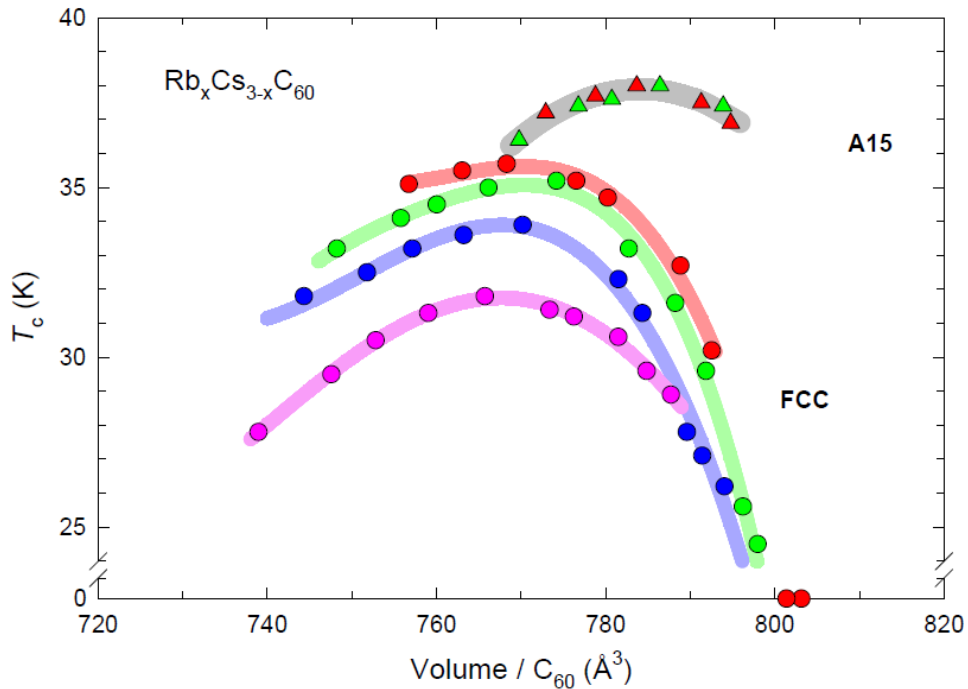


Abbildung 55, Sprungtemperatur – Volumen, für fcc optimierte Stoffe, $x = 0,5$ pink (MTM158_4), $x = 0,25$ blau (MTM159_3), $x = 0,12$ grün (MTM160_3) und $x = 0$ rot (MTM161_3) aus (Fig. 3.27) [87].

- **bcc Anteil optimierte Proben**, das Sprungtemperatur - Druckverhalten ist in Abbildung 56 dargestellt.

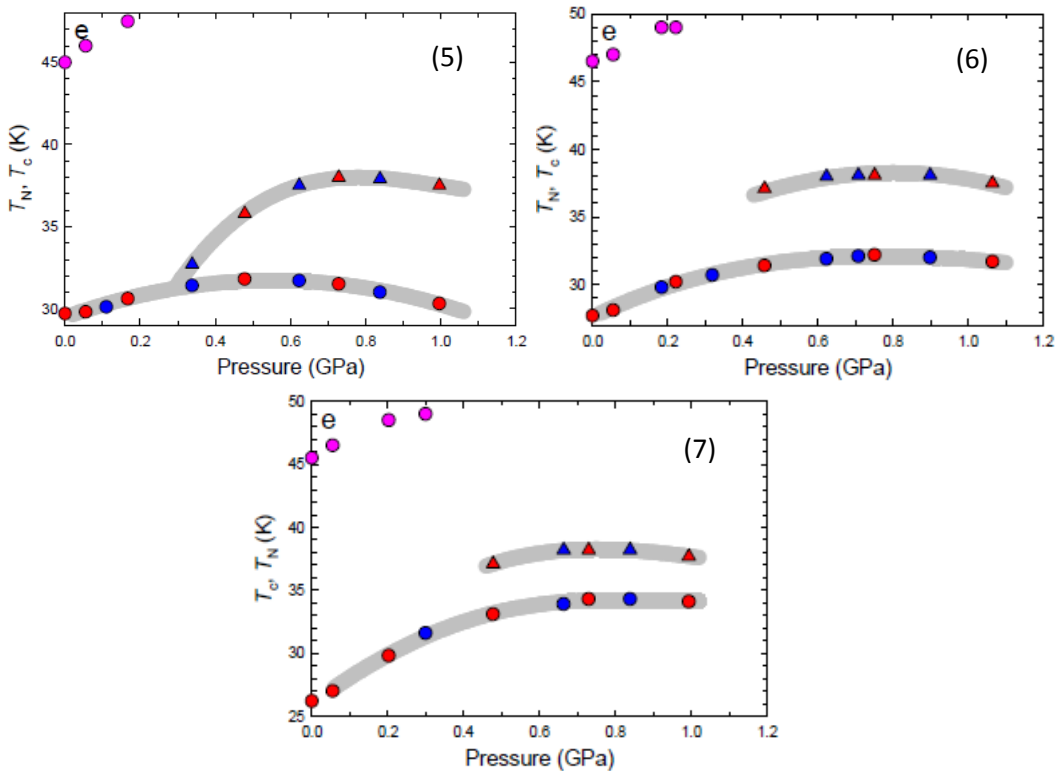


Abbildung 56, $Rb_{0,5}Cs_{2,5}C_{60}$ (5) MTM001_2, $Rb_{0,25}Cs_{2,75}C_{60}$ (6) MTM005_1, $Rb_{0,12}Cs_{2,88}C_{60}$ (7) MTM011_3, Darstellung der fcc Phasenmesswerte als Punkte und bcc Werten als Dreiecke. Farbkodierung analog der vorherigen Abbildung, lila Punkte sind Neel Temperatur Messungen, Abbildungen (4.30 – 4.32 e) aus [87].

Die entsprechenden Sprungtemperatur – Volumen Kurven der bcc optimierten Stoffe sind in Abbildung 57 dargestellt.

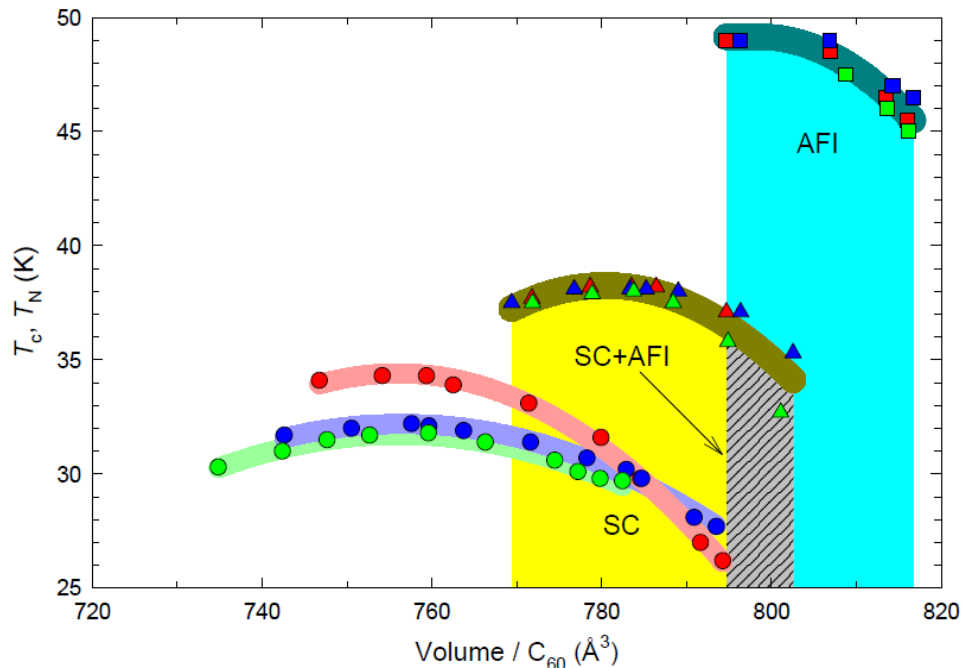


Abbildung 57, Sprungtemperatur – Volumen, $Rb_xCs_{3-x}C_{60}$, $x = 0,5$ grün, $x = 0,25$ blau und $x = 0,12$ rot. Kreise entsprechen der fcc, Dreiecke der bcc Struktur, Vierecke entspringen Neel Temperatur Messungen, aus (Fig. 4.35) .

Neben den fcc Reihen sind 5 bcc Reihen vermessen worden (Dreiecke in Abbildung 54, bzw. in Abbildung 56), MTM160_3, MTM 161_3, MTM001_2, MTM005_1, MTM011_3, diese fließen in die bcc Auswertung ein.

f)

Die Werte des Sprungtemperatur zu Druck Verhaltens für Cs_3C_{60} in fcc Struktur wurden aus einer Graphik von Ganin entnommen [57]. Es existieren drei Messreihen, siehe Abbildung 58 und Abbildung 59.

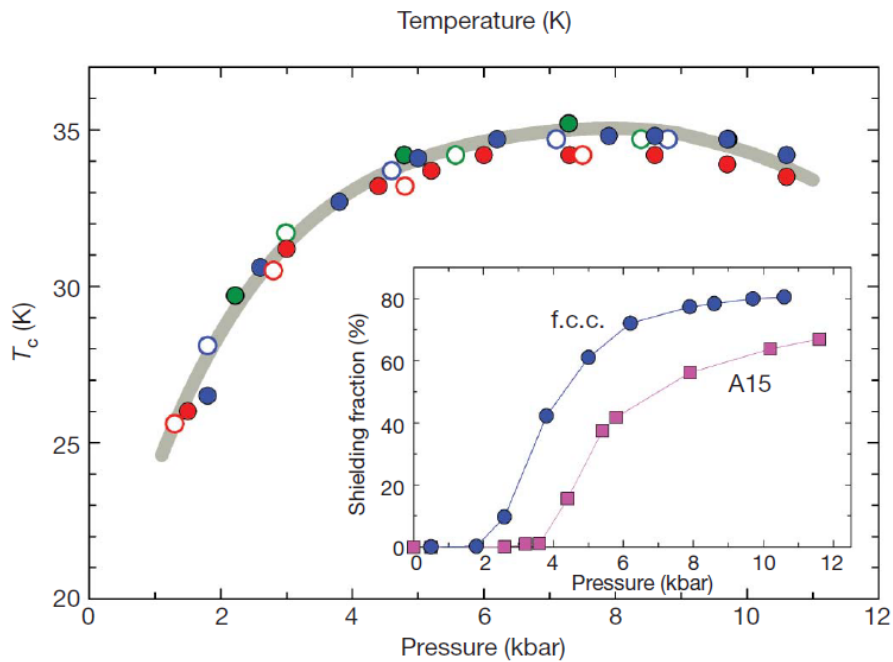


Abbildung 58, Cs_3C_{60} Sprungtemperatur – Druck Verhalten, fcc Struktur, aus (Fig. 3) [57]

Zusätzlich sind die Temperatur – Volumen Daten abgebildet, diese beinhalten neben den 3 fcc Messreihen auch bcc Messwerte, siehe Abbildung 59. Zu den bcc Messwerten existieren keine entsprechenden Druckwerte.

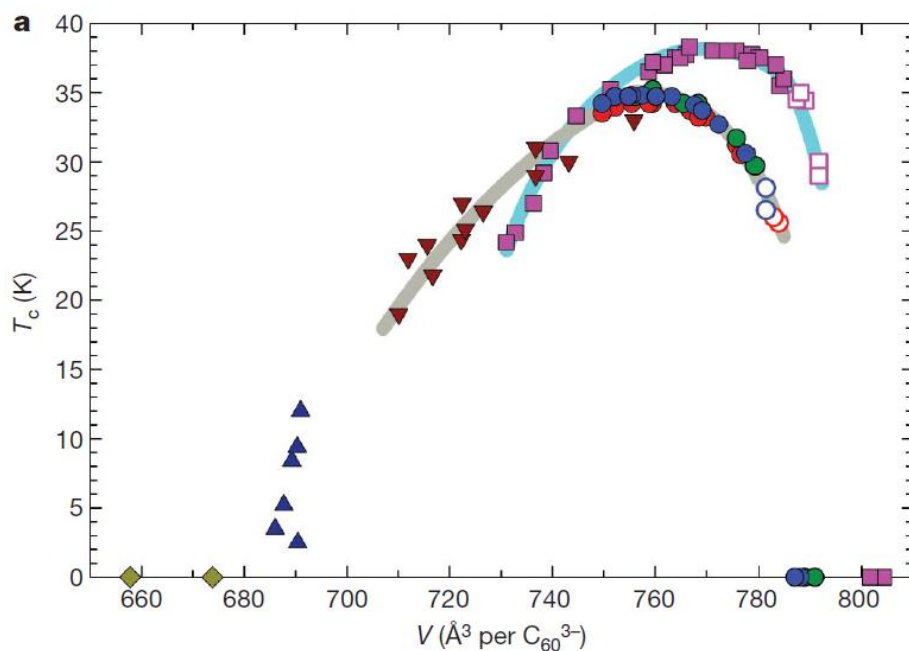


Abbildung 59, Messreihen für Cs_3C_{60} , rote, blaue und grüne Punkte sind fcc Struktur, lila Vierecke bcc Struktur, nicht gefüllte Symbole zeigen nur geringe Anzeichen von Supraleitung und sind hier nicht übernommen, aus (Fig. 4) [57].

g)

Die Werte dieser Messreihe sind einer Graphik aus Figure 1 [140], siehe Abbildung 60, entnommen. Sie stammen ursprünglich aus Messungen von Ganin [85].

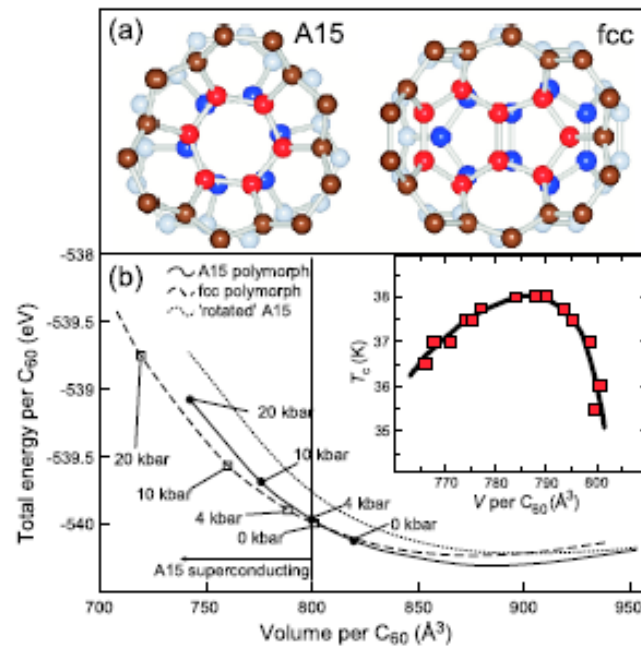


Abbildung 60, Messwerte Cs₃C₆₀ nach [140]

Material	Gitterparameter [10 ⁻¹⁰ m]	Volumen / C ₆₀ [10 ⁻¹⁰ m ³]	Gitterstruktur	Druck [Gpa]	T _c [K]	Referenz	Hinweis
Na ₂ CsC ₆₀	14,140	706,788	sc	0,00	12,0	99	a
	14,108	701,924	sc	0,20	10,2	99	a
	14,073	696,848	sc	0,40	7,8	99	a
	14,041	691,987	sc	0,60	4,5	99	a
Na ₂ Rb _{0,5} Cs _{0,5} C ₆₀	14,115	702,981	sc	0,00	8,4	164	b
	14,097	700,376	sc	0,05	7,6	164	b
	14,084	698,375	sc	0,10	6,9	164	b
	14,072	696,578	sc	0,15	6,3	164	b
	14,064	695,382	sc	0,20	5,9	164	b
	14,050	693,391	sc	0,25	5,3	164	b
Rb ₃ C ₆₀	14,353	739,217	fcc	0,00	28,5	99	a
	14,288	729,283	fcc	-	23,4	99	a
	14,224	719,400	fcc	-	22,4	99	a
	14,157	709,321	fcc	-	17,4	99	a
K ₃ C ₆₀	14,265	725,724	fcc	0,00	18,8	83	c
	14,195	715,126	fcc	0,59	14,4	83	c
	14,103	701,182	fcc	1,01	11,7	83	c
	14,042	692,224	fcc	1,31	10,2	83	c
	13,922	674,538	fcc	2,23	6,9	83	c
	13,879	668,424	fcc	2,70	5,2	83	c
Rb ₃ C ₆₀	14,453	754,771	fcc	0,00	29,0	83	c
	14,353	739,212	fcc	0,46	24,7	83	c
	14,263	725,337	fcc	0,88	20,6	83	c
	14,201	715,997	fcc	1,12	18,6	83	c
	14,122	704,037	fcc	1,65	15,0	83	c
	13,989	684,413	fcc	2,78	7,9	83	c
Rb ₃ C ₆₀	14,435	751,952	fcc	0,00	29,5	95	d
	14,418	749,299	fcc	0,06	28,4	95	d
	14,404	747,118	fcc	0,11	28,1	95	d
	14,366	741,221	fcc	0,26	26,8	95	d
	14,320	734,123	fcc	0,43	25,4	95	d
	14,265	725,697	fcc	0,66	23,5	95	d

Rb _{0,5} Cs _{2,5} C ₆₀	14,660	787,685	fcc	0,00	28,9	87	e
	14,642	784,718	fcc	0,06	29,6	87	e
	14,621	781,403	fcc	0,13	30,6	87	e
	14,588	776,163	fcc	0,24	31,2	87	e
	14,570	773,192	fcc	0,30	31,4	87	e
	14,522	765,678	fcc	0,46	31,8	87	e
	14,480	759,031	fcc	0,60	31,3	87	e
	14,440	752,731	fcc	0,73	30,5	87	e
	14,406	747,480	fcc	0,84	29,5	87	e
	14,351	738,901	fcc	1,02	27,8	87	e
Rb _{0,25} Cs _{2,75} C ₆₀	14,700	794,061	fcc	0,00	26,2	87	e
	14,683	791,441	fcc	0,04	27,1	87	e
	14,672	789,607	fcc	0,07	27,8	87	e
	14,640	784,367	fcc	0,17	31,3	87	e
	14,622	781,572	fcc	0,26	32,3	87	e
	14,551	770,218	fcc	0,46	33,9	87	e
	14,507	763,231	fcc	0,63	33,6	87	e
	14,469	757,205	fcc	0,75	33,2	87	e
	14,435	751,878	fcc	0,89	32,5	87	e
	14,386	744,367	fcc	1,04	31,8	87	e
Rb _{0,12} Cs _{2,88} C ₆₀	14,724	797,991	fcc	0,00	24,5	87	e
	14,713	796,245	fcc	0,04	25,6	87	e
	14,686	791,878	fcc	0,13	29,6	87	e
	14,664	788,297	fcc	0,21	31,6	87	e
	14,630	782,795	fcc	0,32	33,2	87	e
	14,576	774,236	fcc	0,46	35,2	87	e
	14,526	766,201	fcc	0,67	35,0	87	e
	14,487	760,087	fcc	0,80	34,5	87	e
	14,460	755,808	fcc	0,89	34,1	87	e
	14,411	748,210	fcc	1,04	33,2	87	e
Cs ₃ C ₆₀	14,755	803,000	fcc	0,00	0,0	87	e
	14,690	792,576	fcc	0,22	30,2	87	e
	14,668	788,908	fcc	0,30	32,7	87	e
	14,614	780,262	fcc	0,48	34,8	87	e
	14,590	776,507	fcc	0,56	35,2	87	e
	14,539	768,297	fcc	0,73	35,7	87	e
	14,505	762,969	fcc	0,84	35,6	87	e
	14,465	756,681	fcc	0,97	35,1	87	e

Rb _{0,5} Cs _{2,5} C ₆₀	14,628	782,448	fcc	0,00	29,7	87	e
	14,611	779,821	fcc	0,06	29,8	87	e
	14,595	777,194	fcc	0,11	30,1	87	e
	14,578	774,448	fcc	0,17	30,6	87	e
	14,526	766,328	fcc	0,34	31,4	87	e
	14,484	759,642	fcc	0,48	31,8	87	e
	14,440	752,716	fcc	0,62	31,6	87	e
	14,408	747,701	fcc	0,73	31,5	87	e
	14,374	742,448	fcc	0,84	31,0	87	e
	14,325	734,925	fcc	1,00	30,3	87	e
Rb _{0,25} Cs _{2,75} C ₆₀	14,696	793,552	fcc	0,00	27,7	87	e
	14,679	790,806	fcc	0,06	28,1	87	e
	14,641	784,597	fcc	0,18	29,8	87	e
	14,631	782,925	fcc	0,22	30,2	87	e
	14,601	778,269	fcc	0,32	30,8	87	e
	14,560	771,701	fcc	0,46	31,4	87	e
	14,511	763,821	fcc	0,62	31,9	87	e
	14,485	759,761	fcc	0,71	32,1	87	e
	14,472	757,731	fcc	0,75	32,2	87	e
	14,426	750,567	fcc	0,90	32,0	87	e
	14,375	742,687	fcc	1,07	31,7	87	e
Rb _{0,12} Cs _{2,88} C ₆₀	14,700	794,149	fcc	0,00	26,2	87	e
	14,684	791,522	fcc	0,06	27,0	87	e
	14,641	784,685	fcc	0,20	29,8	87	e
	14,612	779,940	fcc	0,30	31,6	87	e
	14,558	771,343	fcc	0,48	33,1	87	e
	14,502	762,507	fcc	0,67	33,9	87	e
	14,482	759,284	fcc	0,73	34,3	87	e
	14,449	754,149	fcc	0,84	34,3	87	e
	14,402	746,746	fcc	1,00	34,1	87	e
Cs ₃ C ₆₀	14,600	777,958	fcc	0,26	30,6	57	f
	14,566	772,585	fcc	0,38	32,7	57	f
	14,535	767,658	fcc	0,50	34,2	57	f
	14,509	763,626	fcc	0,62	34,7	57	f
	14,472	757,800	fcc	0,79	34,8	57	f
	14,461	756,008	fcc	0,86	34,8	57	f
	14,434	751,824	fcc	0,97	34,7	57	f
	14,420	749,582	fcc	1,06	34,2	57	f
	14,546	769,450	fcc	n.A.	33,7	57	f
	14,489	760,489	fcc	n.A.	34,7	57	f
	14,451	754,513	fcc	n.A.	34,7	57	f

Cs_3C_{60}	14,586	775,868	fcc	0,30	31,2	57	f
	14,555	770,793	fcc	0,44	33,1	57	f
	14,529	766,761	fcc	0,52	33,5	57	f
	14,512	764,073	fcc	0,60	34,0	57	f
	14,482	759,292	fcc	0,73	34,0	57	f
	14,463	756,305	fcc	0,86	34,2	57	f
	14,456	755,259	fcc	0,97	34,1	57	f
	14,419	749,431	fcc	1,06	33,4	57	f
	14,591	776,613	fcc	n.A.	30,4	57	f
	14,541	768,701	fcc	n.A.	33,0	57	f
	14,436	752,121	fcc	n.A.	33,8	57	f
Cs_3C_{60}	14,611	779,748	fcc	0,22	29,7	57	f
	14,523	765,866	fcc	0,48	34,2	57	f
	14,486	759,893	fcc	0,73	35,3	57	f
	14,588	776,168	fcc	n.A.	31,7	57	f
	14,543	769,003	fcc	n.A.	34,3	57	f
	14,463	756,306	fcc	n.A.	34,5	57	f
$Rb_{0,35}Cs_{2,65}C_{60}$	14,602	778,352	fcc	0,00	26,9	98	
	14,586	775,824	fcc	0,06	27,8	98	
	14,568	772,912	fcc	0,14	29,4	98	
	14,526	766,322	fcc	0,32	33,6	98	
	14,494	761,188	fcc	0,47	34,2	98	
	14,458	755,594	fcc	0,65	34,3	98	
	14,420	749,617	fcc	0,85	33,7	98	
	14,390	745,019	fcc	1,02	32,8	98	
$Rb_{0,5}Cs_{2,5}C_{60}$	14,572	773,602	fcc	0,00	29,4	98	
	14,561	771,762	fcc	0,05	29,8	98	
	14,553	770,613	fcc	0,09	30,5	98	
	14,537	768,008	fcc	0,16	32,0	98	
	14,525	766,169	fcc	0,22	32,8	98	
	14,496	761,494	fcc	0,38	33,7	98	
	14,476	758,429	fcc	0,48	33,9	98	
	14,452	754,674	fcc	0,60	33,7	98	
	14,414	748,621	fcc	0,83	33,0	98	
	14,379	743,257	fcc	1,04	31,6	98	

Rb _{0,75} Cs _{2,25} C ₆₀	14,536	767,778	fcc	0,00	31,6	98	
	14,522	765,709	fcc	0,05	31,8	98	
	14,495	761,341	fcc	0,18	32,8	98	
	14,461	756,054	fcc	0,33	33,3	98	
	14,437	752,222	fcc	0,45	33,1	98	
	14,410	748,008	fcc	0,58	32,5	98	
	14,381	743,487	fcc	0,74	31,6	98	
	14,349	738,582	fcc	0,92	30,3	98	
RbCs ₂ C ₆₀	14,498	761,877	fcc	0,00	32,9	98	
	14,488	760,192	fcc	0,05	33,0	98	
	14,458	755,517	fcc	0,18	33,2	98	
	14,421	749,693	fcc	0,35	32,7	98	
	14,391	745,172	fcc	0,49	32,1	98	
	14,355	739,579	fcc	0,68	30,8	98	
	14,328	735,287	fcc	0,83	29,7	98	
	14,298	730,690	fcc	1,00	28,4	98	
Rb _{1,5} Cs _{1,5} C ₆₀	14,413	748,467	fcc	0,00	32,7	98	
	14,403	746,935	fcc	0,04	32,5	98	
	14,377	742,950	fcc	0,16	31,7	98	
	14,338	736,897	fcc	0,34	30,1	98	
	14,304	731,686	fcc	0,51	28,9	98	
	14,276	727,318	fcc	0,66	27,1	98	
	14,242	722,261	fcc	0,84	25,4	98	
	14,210	717,356	fcc	1,02	23,8	98	
Rb ₂ CsC ₆₀	14,366	741,264	fcc	0,00	31,7	98	
	14,351	738,966	fcc	0,06	31,4	98	
	14,334	736,207	fcc	0,15	30,7	98	
	14,306	731,992	fcc	0,28	29,5	98	
	14,282	728,314	fcc	0,40	28,6	98	
	14,265	725,709	fcc	0,49	27,3	98	
	14,247	723,027	fcc	0,58	26,1	98	
	14,221	718,966	fcc	0,73	24,7	98	
	14,217	718,429	fcc	0,75	24,2	98	
	14,210	717,280	fcc	0,79	23,7	98	

Abbildung 61, Messdaten unter physischem Druck, sc und fcc Struktur

Rb _{0,12} Cs _{2,88} C ₆₀	14,698	793,886	bcc	0,50	37,5	87	e
	14,653	786,463	bcc	0,67	38,0	87	e
	14,617	780,699	bcc	0,80	37,7	87	e
	14,592	776,769	bcc	0,89	37,5	87	e
	14,548	769,782	bcc	1,04	36,4	87	e
Cs ₃ C ₆₀	14,704	794,760	bcc	0,48	36,9	87	e
	14,682	791,266	bcc	0,56	37,5	87	e
	14,635	783,668	bcc	0,73	38,0	87	e
	14,605	778,777	bcc	0,84	37,8	87	e
	14,568	772,926	bcc	0,97	37,2	87	e
Rb _{0,5} Cs _{2,5} C ₆₀	14,743	801,075	bcc	0,34	32,7	87	e
	14,705	794,866	bcc	0,48	35,8	87	e
	14,665	788,418	bcc	0,62	37,5	87	e
	14,635	783,642	bcc	0,73	38,0	87	e
	14,606	778,985	bcc	0,84	37,9	87	e
	14,561	771,821	bcc	1,00	37,5	87	e
Rb _{0,25} Cs _{2,75} C ₆₀	14,752	802,507	bcc	0,32	35,3	87	e
	14,713	796,299	bcc	0,46	37,1	87	e
	14,668	789,015	bcc	0,63	38,0	87	e
	14,645	785,313	bcc	0,71	38,1	87	e
	14,634	783,403	bcc	0,75	38,1	87	e
	14,592	776,716	bcc	0,90	38,1	87	e
	14,545	769,313	bcc	1,07	37,5	87	e
Rb _{0,12} Cs _{2,88} C ₆₀	14,703	794,687	bcc	0,48	37,1	87	e
	14,652	786,388	bcc	0,66	38,2	87	e
	14,635	783,582	bcc	0,73	38,1	87	e
	14,604	778,627	bcc	0,84	38,2	87	e
	14,561	771,761	bcc	1,00	37,7	87	e
Cs ₃ C ₆₀	14,734	799,734	bcc	0,44	35,6	140	g
	14,740	800,596	bcc	0,42	36,0	140	g
	14,729	798,832	bcc	0,46	37,0	140	g
	14,706	795,119	bcc	0,54	37,6	140	g
	14,694	793,154	bcc	0,58	37,8	140	g
	14,673	789,772	bcc	0,66	38,0	140	g
	14,659	787,485	bcc	0,71	38,0	140	g
	14,637	783,999	bcc	0,79	38,0	140	g
	14,594	777,141	bcc	0,95	37,8	140	g
	14,583	775,294	bcc	0,99	37,6	140	g
	14,575	773,986	bcc	1,02	37,6	140	g
	14,556	770,946	bcc	1,09	37,0	140	g
	14,536	767,896	bcc	1,16	37,0	140	g
	14,524	765,945	bcc	1,20	36,5	140	g
Cs ₃ C ₆₀	11,723	402,769	bcc	0,73	38,0	87	

Abbildung 62, Messdaten unter physischem Druck für Stoffe mit bcc Struktur

Cs ₃ C ₆₀	14,299	730,898	bcc	n.A.	24,2	57	f
	14,310	732,528	bcc	n.A.	25,0	57	f
	14,334	736,268	bcc	n.A.	27,1	57	f
	14,348	738,365	bcc	n.A.	29,2	57	f
	14,355	739,564	bcc	n.A.	30,8	57	f
	14,387	744,501	bcc	n.A.	33,4	57	f
	14,429	751,079	bcc	n.A.	35,4	57	f
	14,480	759,000	bcc	n.A.	36,6	57	f
	14,487	760,047	bcc	n.A.	37,3	57	f
	14,502	762,437	bcc	n.A.	37,0	57	f
	14,513	764,231	bcc	n.A.	37,5	57	f
	14,519	765,127	bcc	n.A.	37,6	57	f
	14,527	766,472	bcc	n.A.	37,7	57	f
	14,531	767,071	bcc	n.A.	38,4	57	f
	14,559	771,553	bcc	n.A.	38,1	57	f
	14,576	774,242	bcc	n.A.	38,0	57	f
	14,588	776,184	bcc	n.A.	38,0	57	f
	14,601	778,124	bcc	n.A.	37,4	57	f
	14,607	779,171	bcc	n.A.	37,7	57	f
	14,616	780,664	bcc	n.A.	37,6	57	f
	14,635	783,651	bcc	n.A.	37,1	57	f
	14,639	784,245	bcc	n.A.	35,6	57	f
	14,645	785,292	bcc	n.A.	36,1	57	f

Abbildung 63, Messdaten für Stoffe unter physischem Druck, bcc Struktur, ohne Druckangabe

16.2. Daten Kapitel 11

In diesem Kapitel werden die Ionisierungsenergien der dotierten Alkalimetalle, in Bezug zu den Sprungtemperaturen der jeweiligen Stoffe gesetzt. Die Stoffmischungen und deren Sprungtemperaturen können aus den obigen Tabellen entnommen werden. Die Ionisierungsenergien isolierter Alkalimetalle in gasförmiger Phase sind in Tabelle 11 abgebildet.

Alkali Metall	Ionisierungsenergie [eV]
Lithium	5,391
Natrium	5,139
Kalium	4,341
Rubidium	4,177
Cäsium	3,894

Tabelle 11, Ionisierungsenergie(erste) der Alkalimetalle

Hinweise

a)

Die Genauigkeiten der Stöchiometrie in dieser Messung werden in [97] mit $x = \pm 0,1$, die der Temperaturwerte T_c im Bereich von $\pm 0,4$ K angegeben.

b)

Die hier berücksichtigten Proben wurden durch langsames abkühlen, slow cooled, hergestellt. Schockartig abgekühlte Mischungen (quenched) weisen leicht andere Gitterstrukturen bzw. Unordnungen, hervorgerufen z.T. durch die auftretenden Spannungen und leicht unterschiedliche Sprungtemperaturen bei identischer Stöchiometrie auf. Diese Effekte erschweren einen Vergleich zu anderen Mischungen, daher werden gequenchte Probe hier nicht berücksichtigt.



Zur Probenreihe $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{CsC}_{60}$ liegen durch Rietveld Refinement (bei Raumtemperatur) korrigierte Stöchiometriedaten vor. Diese fließen in die Auswertung ein. Für die Proben MTM149_3, MTM132_3, MTM136_4 und MTM147_3 sind ungeordnete und meroedrische (Disordered/Meroedrisch) Stöchiometrien angegeben. Zur weiteren Auswertung werden die Daten der ungeordneten Struktur (Disordered Structure) verwendet, Stöchiometrien aus dem Berechnungsmodell mit meroedrischer Struktur weisen z.T. deutliche Abweichungen vom nominalen Stöchiometrie Wert auf. Die restlichen Messreihen weisen jeweils nur einen durch Refinement errechneten Wert auf. Die Probe MTM145_3 wird im slow cooled Protokoll nicht durch ein Refinement erfasst, so dass hier die nominalen Stöchiometrie Werte in die Auswertung übernommen werden. Einen Überblick zu dieser Probenreihe zeigt Abbildung 64.

Material	Refined Stöchiometrie			Proben- bezeichnung	Bemerkungen
	Na	K	Cs		
Na _{1,9} K _{0,1} CsC ₆₀	1,74	0,26	1	MTM131_3	
Na _{1,7} K _{0,3} CsC ₆₀	1,71	0,29	1	MTM123_3	
Na ₂ CsC ₆₀	1,79	-	0,91	MTM129_3	
Na _{1,5} K _{0,5} CsC ₆₀	1,45	0,55	1	MTM119_4	
Na _{1,35} K _{0,65} CsC ₆₀	1,7	0,3	1	MTM149_3	Disordered Structure
NaKC ₆₀	1,38	0,62	1	MTM132_3	Disordered Structure
Na _{1,15} K _{0,85} CsC ₆₀	1,35	0,65	1	MTM136_4	Disordered Structure
Na _{0,8} K _{1,2} CsC ₆₀	0,8	1,2	1	MTM145_3	Keine refined Daten
Na _{0,5} K _{1,5} CsC ₆₀	0,33	1,67	1	MTM142_4_3	
Na _{0,65} K _{1,35} CsC ₆₀	0,7	1,3	1	MTM147_3	Disordered Structure
Na _{0,3} K _{1,7} CsC ₆₀	0,11	1,89	1	MTM154_3	
K ₂ CsC ₆₀	2	1	1	MTM143_3	

Abbildung 64, Rietveld Refinement Daten zu Na_{2-x}K_xCsC₆₀ aus [87]

Rb_xCs_{3-x}C₆₀

Diese überexpandierte Probenreihe liegt bei gleicher bzw. ähnlicher Stöchiometrie in fcc reicher, sowie bcc reicher Phase vor. Beide konnten in der Messung unterschieden werden und werden in dieser Analyse verwendet. Die Proben sind dadurch gekennzeichnet, dass der Cäsiumanteil hoch ist und die optimale Sprungtemperatur erst unter Druck erreicht wird. Es wurden zwei Rietveld Refinement Modelle bei Raumtemperatur sowie niedriger Temperatur erstellt. Zur Analyse wurde hier das Model mit der geringsten Abweichung zum nominal Wert verwendet. Die entsprechenden Stöchiometrie Werte sind in Abbildung 65 dargestellt.

Materialmischung nominal	Refined Stöchiometrie		Proben- bezeichnung	Bemerkungen
	Rb	Cs		
Rb _{0,5} Cs _{2,5} C ₆₀	0,62	2,32	MTM158_4 (p)	fcc rich
Rb _{0,5} Cs _{2,5} C ₆₀	0,55	2,45	MTM001_2 (p)	bcc rich, Model 2
Rb _{0,25} Cs _{2,75} C ₆₀	0,29	2,71	MTM005_1 (p)	bcc rich, Model 2
Rb _{0,25} Cs _{2,75} C ₆₀	0,37	2,54	MTM159_3 (p)	fcc rich
Rb _{0,12} Cs _{2,88} C ₆₀	0,39	2,61	MTM011_3 (p)	bcc rich, Model 2
Rb _{0,12} Cs _{2,88} C ₆₀	0,18	2,76	MTM160_3 (p)	fcc rich
Cs ₃ C ₆₀	-	2,94	MTM161_3 (p)	fcc rich
Cs ₃ C ₆₀	-	3	MTM012_3 (p)	Keine Rietveld Daten

Abbildung 65, Rietveld Refinement Daten Rb_xCs_{3-x}C₆₀ nach [87]

c)

Die Ergebnisse der Untersuchungen zu den Proben dieser Messreihe unterscheiden intragrain und intergrain Eigenschaften. Die intragrain Sprungtemperaturen liegen, vermutlich durch den Wegfall von Beeinflussungen durch Korngrenzen, etwa 2 K höher und wurden daher für die Analyse verwendet. Ebenso wurden die Werte der Stöchiometrie nach dem Rietveld Refinement für die weiteren Berechnungen genutzt, siehe Abbildung 66.

Die Proben mit hohen Cäsium Anteilen, $\text{Rb}_{0,34}\text{Cs}_{2,66}\text{C}_{60}$ und $\text{Rb}_{0,32}\text{Cs}_{2,68}\text{C}_{60}$, erreichen ihre höchste Sprungtemperatur erst unter Druck [87], liegen hier jedoch unter Normaldruck vor. Aus diesem Grund werden diese nicht weiterverwendet.

Materialmischung nominal	Refined Stöchiometrie			Bemerkungen
	K	Cs	Rb	
$\text{K}_{0,62}\text{Cs}_{2,38}\text{C}_{60}$	0,64	2,36	-	
$\text{K}_{0,3}\text{Cs}_{2,7}\text{C}_{60}$	0,69	2,32	-	
$\text{K}_{0,67}\text{Cs}_{2,33}\text{C}_{60}$	0,74	2,26	-	
$\text{K}_{0,62}\text{Cs}_{2,38}\text{C}_{60}$	0,97	2,03	-	
$\text{K}_{0,74}\text{Cs}_{2,26}\text{C}_{60}$	0,93	2,07	-	
$\text{Rb}_2\text{CsC}_{60}$	-	1,65	1,35	
$\text{Rb}_{0,34}\text{Cs}_{2,66}\text{C}_{60}$	-	2,37	0,63	Ohne physischen Druck kein T_c Optimum
$\text{Rb}_{0,32}\text{Cs}_{2,68}\text{C}_{60}$	-	0,35	2,65	Ohne physischen Druck kein T_c Optimum

Abbildung 66, Rietveld Refinement Daten nach [84]

Material	Σ Ionisierungsenergie [eV]	T_c [K]	Gitterstruktur	Referenz	Hinweis
$\text{Na}_2\text{KC}_{60}$	-14,619	2,5	sc	59, 165, 166	
$\text{Na}_2\text{RbC}_{60}$	-14,455	3,4	sc	97	a
$\text{Na}_2\text{RbC}_{60}$	-14,455	3,4	sc	171	
$\text{Na}_2\text{RbC}_{60}$	-14,455	3,5	sc	59, 165, 166, 167	
$\text{Na}_2\text{RbC}_{60}$	-14,455	3,5	sc	168	
$\text{Na}_2\text{Rb}_{0,75}\text{Cs}_{0,25}\text{C}_{60}$	-14,384	5,2	sc	97	a
$\text{Na}_2\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{C}_{60}$	-14,314	8,0	sc	59	
$\text{Na}_2\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{C}_{60}$	-14,314	8,4	sc	97	a
$\text{Na}_2\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{C}_{60}$	-14,314	8,4	sc	169	
$\text{Na}_2\text{Rb}_{0,25}\text{Cs}_{0,75}\text{C}_{60}$	-14,243	9,4	sc	97	a
$\text{Na}_{1,9}\text{K}_{0,1}\text{CsC}_{60}$	-13,965	9,9	fcc	87	b
$\text{Na}_{1,7}\text{K}_{0,3}\text{CsC}_{60}$	-13,941	10,4	fcc	87	b
$\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$	-14,172	10,5	sc	59	
$\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$	-14,158	11,3	sc	87	b
$\text{Na}_{1,5}\text{K}_{0,5}\text{CsC}_{60}$	-13,733	11,3	fcc	87	b
$\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$	-14,172	11,7	sc	97	a
$\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$	-14,172	11,7	sc	171	
$\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$	-14,172	12,0	sc	99	
$\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$	-14,172	12,0	sc	163, 165, 166	
$\text{Na}_{1,35}\text{K}_{0,65}\text{CsC}_{60}$	-13,933	13,4	fcc	87	b
NaKC_{60}	-13,677	14,4	fcc	87	b
$\text{Na}_{1,15}\text{K}_{0,85}\text{CsC}_{60}$	-13,653	16,9	fcc	87	b
$\text{Na}_{0,8}\text{K}_{1,2}\text{CsC}_{60}$	-13,278	17,9	fcc	87	b
K_3C_{60}	-13,023	19,0	fcc	165	
K_3C_{60}	-13,023	19,0	fcc	83	
K_3C_{60}	-13,023	19,3	fcc	59, 54	
K_3C_{60}	-13,023	19,3	fcc	93	
K_3C_{60}	-13,023	19,3	fcc	170	
K_3C_{60}	-13,023	19,3	fcc	172	
$\text{Na}_{0,5}\text{K}_{1,5}\text{CsC}_{60}$	-12,839	19,9	fcc	87	b
$\text{Na}_{0,65}\text{K}_{1,35}\text{CsC}_{60}$	-13,135	19,9	fcc	87	b
$\text{Na}_{0,3}\text{K}_{1,7}\text{CsC}_{60}$	-12,664	20,9	fcc	87	b
$\text{K}_2\text{RbC}_{60}$	-12,859	21,8	fcc	54	
$\text{K}_{1,5}\text{Rb}_{1,5}\text{C}_{60}$	-12,777	22,2	fcc	54	
$\text{K}_2\text{RbC}_{60}$	-12,859	22,5	fcc	173	

K_2CsC_{60}	-12,576	22,9	fcc	87	b
K_2CsC_{60}	-12,576	24,0	fcc	176	
K_2RbC_{60}	-12,859	23,0	fcc	165	
K_2CsC_{60}	-12,576	23,5	fcc	173	
K_2CsC_{60}	-12,576	24,0	fcc	165	
KRb_2C_{60}	-12,695	24,4	fcc	54	
KRb_2C_{60}	-12,695	26,4	fcc	54	
KRb_2C_{60}	-12,695	27,0	fcc	165	
KRb_2C_{60}	-12,695	27,0	fcc	173	
$K_{0,62}Cs_{2,38}C_{60}$	-11,968	27,8	fcc	84	c
$K_{0,3}Cs_{2,7}C_{60}$	-11,989	27,8	fcc	84	c
Rb_3C_{60}	-12,531	29,0	fcc	165	
$KRbCsC_{60}$	-12,412	29,0	fcc	173	
$K_{0,67}Cs_{2,33}C_{60}$	-12,013	29,1	fcc	84	c
Rb_3C_{60}	-12,531	29,4	fcc	54, 59	
Rb_3C_{60}	-12,531	29,5	fcc	95	
Rb_3C_{60}	-12,531	29,5	fcc	99	
$K_{0,62}Cs_{2,38}C_{60}$	-12,116	29,5	fcc	84	c
Rb_3C_{60}	-12,531	29,6	fcc	83	
Rb_3C_{60}	-12,531	29,6	fcc	170	
Rb_3C_{60}	-12,531	29,8	fcc	172	
Rb_3C_{60}	-12,531	30,0	fcc	173	
$K_{0,74}Cs_{2,26}C_{60}$	-12,098	30,1	fcc	84	c
KCs_2C_{60}	-12,129	30,5	fcc	173	
Rb_2CsC_{60}	-12,248	31,0	fcc	165	
Rb_2CsC_{60}	-12,064	31,0	fcc	84	c
Rb_2CsC_{60}	-12,248	31,0	fcc	174	
Rb_2CsC_{60}	-12,248	31,3	fcc	54	
Rb_2CsC_{60}	-12,248	31,7	fcc	98	d
$Rb_{0,5}Cs_{2,5}C_{60}$	-11,861	31,8	fcc	87	b
$Rb_{0,5}Cs_{2,5}C_{60}$	-11,838	31,8	fcc	87	b
$Rb_{0,25}Cs_{2,75}C_{60}$	-11,764	32,2	fcc	87	b
Rb_2CsC_{60}	-12,248	32,5	fcc	175	
$Rb_{1,5}Cs_{1,5}C_{60}$	-12,107	32,7	fcc	98	d
$RbCs_2C_{60}$	-11,965	33,0	fcc	56	
$RbCs_2C_{60}$	-11,965	33,2	fcc	98	d

$\text{Rb}_{0,75}\text{Cs}_{2,25}\text{C}_{60}$	-11,894	33,3	fcc	98	d
$\text{Rb}_{0,25}\text{Cs}_{2,75}\text{C}_{60}$	-11,790	33,9	fcc	87	b
$\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{2,5}\text{C}_{60}$	-11,824	33,9	fcc	98	d
$\text{Rb}_{0,35}\text{Cs}_{2,65}\text{C}_{60}$	-11,781	34,3	fcc	98	d
$\text{Rb}_{0,12}\text{Cs}_{2,88}\text{C}_{60}$	-11,792	34,3	fcc	87	b
$\text{Rb}_{0,12}\text{Cs}_{2,88}\text{C}_{60}$	-11,734	35,2	fcc	87	b
Cs_3C_{60}	-11,682	35,7	fcc	87	b

$\text{Rb}_{0,5}\text{Cs}_{2,5}\text{C}_{60}$	-12,079	38,0	bcc	87	b
$\text{Rb}_{0,12}\text{Cs}_{2,88}\text{C}_{60}$	-11,734	38,0	bcc	87	b
Cs_3C_{60}	-11,682	38,0	bcc	87	b
Cs_3C_{60}	-11,682	38,0	bcc	140	
Cs_3C_{60}	-11,682	38,4	bcc	57	
Cs_3C_{60}	-11,682	38,0	bcc	87	b
$\text{Rb}_{0,25}\text{Cs}_{2,75}\text{C}_{60}$	-12,004	38,1	bcc	87	b
$\text{Rb}_{0,12}\text{Cs}_{2,88}\text{C}_{60}$	-12,033	38,2	bcc	87	b

Abbildung 67, Summe der Ionisierungsenergie zu optimaler Sprungtemperatur, sc, fcc und bcc Stoffe

