

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5611

Thermische Ausdehnung von C₆₀-Einkristallen unter Druck

K. D. Grube

Institut für Technische Physik

Dezember 1995

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5611

Thermische Ausdehnung von C₆₀-Einkristallen unter Druck*

Kai Dieter Grube

Institut für Technische Physik

***Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte
Dissertation**

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1995

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0947-8620

Die thermische Ausdehnung von C₆₀-Einkristallen unter Druck

Zusammenfassung Die thermische Ausdehnung und Kompressibilität von C₆₀-Einkristallen wurde mit einem neu entwickelten kapazitiven Dilatometer untersucht. Dazu wurde ein Dilatometer in eine Hochdruckzelle integriert und mit Helium bzw. Argon als Druckmedium einem hydrostatischen Druck von maximal 0.85 GPa ausgesetzt. Die Auflösung, mit der die relative Längenänderung der C₆₀-Proben gemessen wurde, betrug $\Delta L/L \sim 10^{-9}$.

Die Kristalle bestehen aus schwach gebundenen C₆₀-Molekülen, die bei Raumtemperatur nahezu frei rotieren können. Das schrittweise Einfrieren der Rotationsbewegungen führt bei einer Temperatur von 260 K zu einem Phasenübergang 1. Ordnung und bei 90 K zu einem Glasübergang. Die Druckabhängigkeit dieser Übergänge konnte in einem Temperaturbereich von 50 K bis 325 K bis zu einem Druck von 0.85 GPa bestimmt werden. Der Phasenübergang bei 260 K weist eine positive Druckabhängigkeit von 174 K/GPa auf. Die Temperatur des Glasübergangs nimmt unter Druck zuerst mit 75 K/GPa zu, erhöht sich bei 0.15 GPa sprunghaft um 10 K und steigt dann mit 54 K/GPa weiter an. Die sprunghafte Erhöhung bei 0.15 GPa kann mit einer orientierungsabhängigen Wechselwirkung zwischen den C₆₀-Molekülen erklärt werden.

Thermal expansion of C₆₀ single crystals under pressure

Abstract The thermal expansion and compressibility of C₆₀ single crystals have been investigated by a newly developed capacitive dilatometer. The dilatometer was integrated in a high pressure cell and exposed to a hydrostatic pressure of maximal 0.85 GPa with He or Ar as pressure transmitting medium. The relative length change of the C₆₀-samples was measured with a resolution of $\Delta L/L \sim 10^{-9}$.

The crystals consist of weakly bonded C₆₀-molecules which can rotate nearly free at room temperature. The gradual freezing-in of the rotational motions leads to a first order phase transition at 260 K and a glass transition at 90 K. The pressure dependence of these transitions was determined in a temperature range from 50 K to 325 K up to a pressure of 0.85 GPa. The phase transition at 260 K shows a positive pressure dependence of 174 K/GPa. The glass transition temperature first increases with 75 K/GPa under pressure, then it jumps discontinuously by 10 K at 0.15 GPa followed by a further increase with a slope of 54 K/GPa. The jump in the glass transition temperature at 0.15 GPa can be explained with an orientation-dependent interaction between the C₆₀-molecules.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretischer Hintergrund	5
2.1	Die Zustandsfläche	5
2.2	Der thermische Ausdehnungskoeffizient	5
2.3	Die Kompressibilität K und der Kompressionsmodul B	6
3	Meßapparatur	8
3.1	Das kapazitive Dilatometer	8
3.1.1	Das Meßprinzip	8
3.1.2	Die Meßelektronik	9
3.2	Aufbau des Dilatometers für die Anwendung unter hohem Druck	9
3.2.1	Die Kondensatorplatten	11
3.2.2	Die Federführung	12
3.2.3	Die elektrische Durchführung	15
3.3	Die Druckzelle	17
3.4	Die Druckerzeugung	18
3.4.1	Die Druckbestimmung	20
3.4.2	Das Druckmedium	22
3.5	Längenmessung der Proben	24
3.6	Steuerung der Anlage	25
3.7	Kalibrierung des Dilatometers und Fehlerabschätzung	29
4	Messungen an C_{60}-Kristallen	31
4.1	Molekülstruktur von C_{60}	31
4.2	Die Struktur von C_{60} -Kristallen bei Normaldruck	32
4.3	Die Proben	33
4.4	Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Normaldruck	33
4.5	Untersuchung des Phasenübergangs fcc-sc unter Druck	35
4.5.1	Messungen mit Helium als Druckmedium	35
4.5.2	Diskussion	35
4.5.3	Die Einlagerung von Helium in den C_{60} -Kristall	37
4.5.4	Messungen mit Argon als Druckmedium	40
4.6	Kompressionsmodul bei 298 K	41

4.6.1	Messung	41
4.6.2	Diskussion	42
4.6.3	Einfluß von eingelagertem Helium auf den Phasenübergang . .	44
4.7	Der Glasübergang bei Normaldruck	45
4.8	Der Glasübergang unter Druck	53
4.8.1	Der Glasübergang unter Druck an heliumfreien C ₆₀ -Einkristallen	53
4.8.2	Der Glasübergang unter Druck an C ₆₀ -Einkristallen mit eingelagerten Heliumatomen	62
4.8.3	Diskussion	64
5	Zusammenfassung	69
A	Modell für den Relaxationsprozess eines Zweizustandssystems	71
B	Der Kompressionsmodul von C₆₀-Kristallen bei tiefen Tem- peraturen	72
C	Gebrauchsanweisung zum Dilatometer	77
C.1	Zusammenbau der Federmechanik	77
C.2	Verkleben eines Wegaufnehmers	79
C.3	Schleifen der Kondensatorplatten	80
C.4	Zusammenbau der elektrischen Durchführung	80
C.5	Vergolden der CuBe-Teile	82
D	Schaltpläne	83
	Literaturverzeichnis	85

Kapitel 1

EINLEITUNG

Die physikalischen Eigenschaften von Festkörpern werden in hohem Maße von den Atomabständen bestimmt. Die Untersuchung dieser Eigenschaften in Abhängigkeit der Gitterkonstanten ist daher ein wichtiges Hilfsmittel, um die vielfältigen Phänomene von Festkörpern besser verstehen zu können. Das am besten geeignete Werkzeug zur kontinuierlichen Änderung der Gitterkonstanten ist das Anlegen eines hydrostatischen Druckes. Für die Auswertung der Untersuchungsergebnisse muß dann allerdings die Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten und damit des Volumens bekannt sein.

Die Druckabhängigkeit des Volumens kann mit Hilfe von Röntgen- oder Neutronenstrukturanalysen unter Druck, durch die Längenmessung von Einkristallen unter Druck oder durch Ultraschallmessungen bestimmt werden. Bei der Strukturanalyse werden die Gitterparameter direkt über die Beugung von Röntgen- oder Neutronenstrahlen aus der Kristallstruktur ermittelt. Mit der Längenmessung von Einkristallen unter Druck kann man keine Informationen über die Kristallstruktur erhalten. Sie besitzt jedoch von den hier beschriebenen Meßverfahren die höchste Meßgenauigkeit, da im Gegensatz zur Strukturanalyse nicht die Gitterparameter, sondern die Längenänderung des gesamten Kristalls gemessen wird. Die Bestimmung der elastischen Konstanten mit Ultraschallmessungen ist ein Verfahren, mit dem bei Normaldruck die Druckabhängigkeit des Volumens gemessen werden kann. Die experimentellen Schwierigkeiten bei der Anwendung dieses Verfahrens unter Druck sind jedoch so groß, daß bei höheren Drücken äußerst wenige Ultraschallmessungen durchgeführt wurden.

Bisherige Untersuchungen der Druckabhängigkeit der Gitterkonstanten weisen bei Drücken bis zu 1.0 GPa oft eine Lücke auf, weil die angewandten Meßverfahren ein zu geringes Auflösungsvermögen besitzen. Um das geringe Auflösungsvermögen auszugleichen, wird deshalb entweder der Druck drastisch erhöht, zum Beispiel bei Messungen mit Diamantdruckzellen [1], oder die Probenabmessungen stark vergrößert. Zur genauen Bestimmung der Kompressibilität von NaCl benutzten beispielsweise R.C.Lincoln und A.L.Ruoff einen 1 m langen Einkristall [2]. Da so lange Einkristalle nur von wenigen Substanzen herstellbar sind, fehlen meist im unteren Druckbereich Informationen über die Druckabhängigkeit des Volumens. Die große Diskrepanz zwischen dem Kompressionsmodul von Hochtemperatursupraleitern bei Normaldruck und Drücken oberhalb von 1.0 GPa, die der Vergleich von Ultraschallmessungen mit Strukturanalysen unter Druck offenlegt, spricht für eine Druckabhängigkeit des Volumens, die gerade bei kleineren Drücken noch nicht

ausreichend verstanden ist und daher weiter erforscht werden muß.

Für die Untersuchungen der Gitterkonstanten bei kleinen Drücken bot sich als ideales Werkzeug ein hochauflösendes kapazitives Dilatometer an. Dieses im Jahre 1960 von G.K.White und A.M.Thomson [3] eingeführte Dilatometer revolutionierte die Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten. R.Pott und R.Schefzyk [4] sowie später C.Meingast [5] verbesserten diese Art von Dilatometer und konnten dadurch die temperaturabhängige Längenänderung von Einkristallen auf 10^{-2} Å genau messen. Bei einem 10 mm langen Kristall entspricht das einer relativen Längenänderung $\Delta L/L$ von 10^{-10} . Diese extrem hohe Auflösung lag dem Wunsch zugrunde, mit einem solchen Dilatometer auch die Druckabhängigkeit des Volumens zu untersuchen [6]. Neben der hohen Auflösung besteht der große Vorteil eines solchen Meßverfahrens in der gleichzeitigen Bestimmung der Kompressibilität und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit von Druck bzw. Temperatur.

Vor diesem Hintergrund entstand die vorliegende Arbeit. Ziel der Arbeit war die Entwicklung eines kapazitiven Dilatometers zur Bestimmung der Kompressibilität und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten in einem Temperaturbereich von 4 K bis 325 K bei Drücken bis zu 1.0 GPa. Nach dem Aufbau des Dilatometers wurden Messungen an C_{60} -Einkristallen durchgeführt.

C_{60} -Einkristalle eigneten sich wegen ihrer hohen Kompressibilität und dem interessanten Verlauf des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ideal, um die Funktionsfähigkeit der Anlage zu demonstrieren. Seit ihrer Entdeckung überraschen diese käfigartigen Kohlenstoffmoleküle durch immer neue exotische Eigenschaften, so daß sie sich in kurzer Zeit zu einem der begehrtesten Untersuchungsobjekte entwickelten. Der symmetrische Aufbau dieser Moleküle und ihre dadurch einfache theoretische Beschreibung ermöglichen ein besseres Verständnis vieler Phänomene, die in komplizierterer Form auch in anderen Bereichen der Festkörperphysik auftreten.

Kapitel 2

THEORETISCHER HINTERGRUND

2.1 Die Zustandsfläche

Die Zustandsfläche eines Festkörpers gibt die Abhängigkeit seines Volumens von Druck und Temperatur wieder. Je nach dem verwendeten thermodynamischen Potential wird sie in der freien Enthalpie durch die Zustandsgleichungen des Volumens $V = V(P, T)$ oder in der freien Energie durch die Zustandsgleichung des Druckes $P = P(V, T)$ beschrieben.

2.2 Der thermische Ausdehnungskoeffizient

Betrachtet man die Kurven mit konstantem Druck (Isobaren) auf der Zustandsfläche $V = V(P, T)$ und bildet die auf das Volumen normierte Ableitung nach der Temperatur, erhält man den thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\beta = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P.$$

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient ergibt sich aus der Probenlänge L

$$\alpha = \frac{1}{L} \left. \frac{\partial L}{\partial T} \right|_P.$$

Falls die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Gitterkonstanten bekannt sind, kann der thermische Ausdehnungskoeffizient des Volumens durch einfache Summation bestimmt werden. Für eine kubische Kristallstruktur erhält man $\beta = 3 \cdot \alpha$, wegen der Isotropie der elastischen Eigenschaften.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist meistens positiv, das heißt das Volumen wird mit zunehmender Temperatur größer, er kann aber in Einzelfällen über einen beschränkten Temperaturbereich auch negativ werden. Um die Temperaturabhängigkeit des Volumens am absoluten Nullpunkt $T \rightarrow 0$ zu untersuchen, drückt man vorzugsweise β mit Hilfe der Maxwell-Beziehung als Ableitung der Entropie nach dem Druck aus

$$\beta = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T.$$

Da nach dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik für $T \rightarrow 0$ die Entropie gegen Null streben muß, gehen α bzw. β für $T \rightarrow 0$ ebenfalls gegen Null.

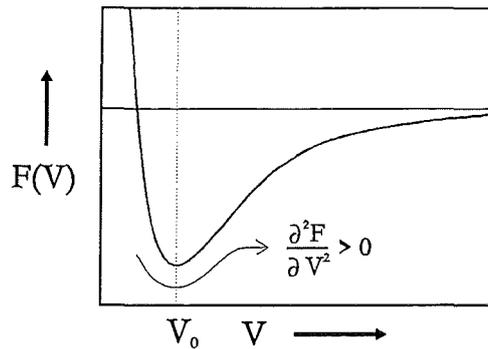


Abbildung 2.1 Die freie Energie F eines Festkörpers als Funktion des Volumens. V_0 ist das Volumen im thermischen Gleichgewicht.

2.3 Die Kompressibilität K und der Kompressionsmodul B

Die Kurven auf der Zustandsfläche $V = V(P, T)$ mit konstanter Temperatur (Isothermen) geben die Abhängigkeit des Volumens vom angelegten Druck wieder. Ihre normierte Ableitung ist die isotherme Kompressibilität

$$K_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T.$$

Ähnlich wie beim linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten kann die Kompressibilität auf eine Gitterkonstante bezogen werden. Die lineare Kompressibilität hat die Form

$$\kappa_T = -\frac{1}{L} \left. \frac{\partial L}{\partial P} \right|_T.$$

Für Kristalle mit kubischer Struktur sind die lineare Kompressibilität und die Kompressibilität des Volumens verknüpft durch $K = 3 \cdot \kappa$. Der Kehrwert der Kompressibilität ist der Kompressions- oder Bulkmodul B_T

$$B_T = -V \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T.$$

Der Kompressionsmodul ist ein Maß für die Härte einer Substanz. Er gibt an, wieviel Druck man für eine normierte Volumenänderung aufbringen muß. Ausgehend von einem Kristall, der sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, entspricht der Kompressionsmodul der Krümmung im Verlauf der freien Energie F als Funktion des Volumens V (siehe Abbildung 2.1). Da der Druck die negative Ableitung der freien Energie nach dem Volumen $p = -\partial F / \partial V|_T$ ist, kann der Kompressionsmodul auch direkt auf die freie Energie bezogen werden

$$B_T = V \left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_T.$$

Der Kompressionsmodul muß grundsätzlich positiv sein, da bei einer negativen Krümmung der Kristall kein stabiles Gleichgewicht erlangen kann. Mit sinkender

Temperatur wird der Kompressionsmodul größer, da die anharmonischen Beiträge der Phononen abnehmen. Für $T \rightarrow 0$ strebt er einen konstanten Wert an, weil die Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls gleich der negativen Druckabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist und der thermische Ausdehnungskoeffizient am absoluten Nullpunkt verschwindet. Mittels der Vertauschung der partiellen Ableitungen $\partial^2 V / \partial P \partial V = \partial^2 V / \partial V \partial P$ ergibt sich

$$\left. \frac{\partial \beta}{\partial P} \right|_T = -\frac{1}{V^2} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P + \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} \right|_{T,P} = -\left. \frac{\partial K_T}{\partial T} \right|_P.$$

In der Literatur wird statt der Kompressibilität bevorzugt der Kompressionsmodul verwendet, weil die Druckabhängigkeit dieser Größe näherungsweise mit der folgenden, einfachen Beziehung beschrieben werden kann

$$B(T, P) = B(T)_{P=0} + \left. \frac{\partial B}{\partial P} \right|_{T, P=0} \cdot P$$

Aus dieser Beziehung kann eine isotherme Zustandsgleichung, die sogenannte Murnaghan-Gleichung, hergeleitet werden.

$$P = \frac{1}{B_{P=0}} \cdot \left[\left(\frac{V}{V_{P=0}} \right)^{-B'_{P=0}} - 1 \right] \quad (2.1)$$

Die Druckabhängigkeit des Volumens einer Substanz wird normalerweise durch die Angabe von $B(T, P = 0)$ und $B'(T, P = 0)$ charakterisiert, da aus den meisten Experimenten aufgrund der mangelnden Auflösung der Kompressionsmodul bei kleinen Drücken lediglich über eine Extrapolation bestimmt werden kann.

Eine ausführlichere Beschreibung der Thermodynamik von Festkörpern und anderer Zustandsgleichungen finden sich in den Arbeiten von D.C.Wallace [7], G.Grimvall [8], L.D.Landau [9, 10] und J.Leliwa-Kopystýnski [11].

Kapitel 3 MESSAPPARATUR

3.1 Das kapazitive Dilatometer

3.1.1 Das Meßprinzip

Ein kapazitives Dilatometer übersetzt die Längenänderung einer Probe in eine Kapazitätsänderung. In der Abbildung 3.1a ist der prinzipielle Aufbau eines solchen Dilatometers dargestellt.

Alle Komponenten des Dilatometers sind innerhalb eines dünnwandigen Rohres, der Probenzelle, befestigt. Die Probenzelle wird am oberen Ende durch einen Stempel abgeschlossen. Zwischen dem Stempel und einem beweglichen, federgeführten Kolben wird die Probe mit möglichst kleiner Kraft eingeklemmt, um uniaxiale Druckanteile zu minimieren. Der federgeführte Kolben überträgt die Längenänderung der Probe auf den Abstand zweier Kondensatorplatten. Die eine Kondensatorplatte wird durch die Unterseite des Kolbens gebildet, während die

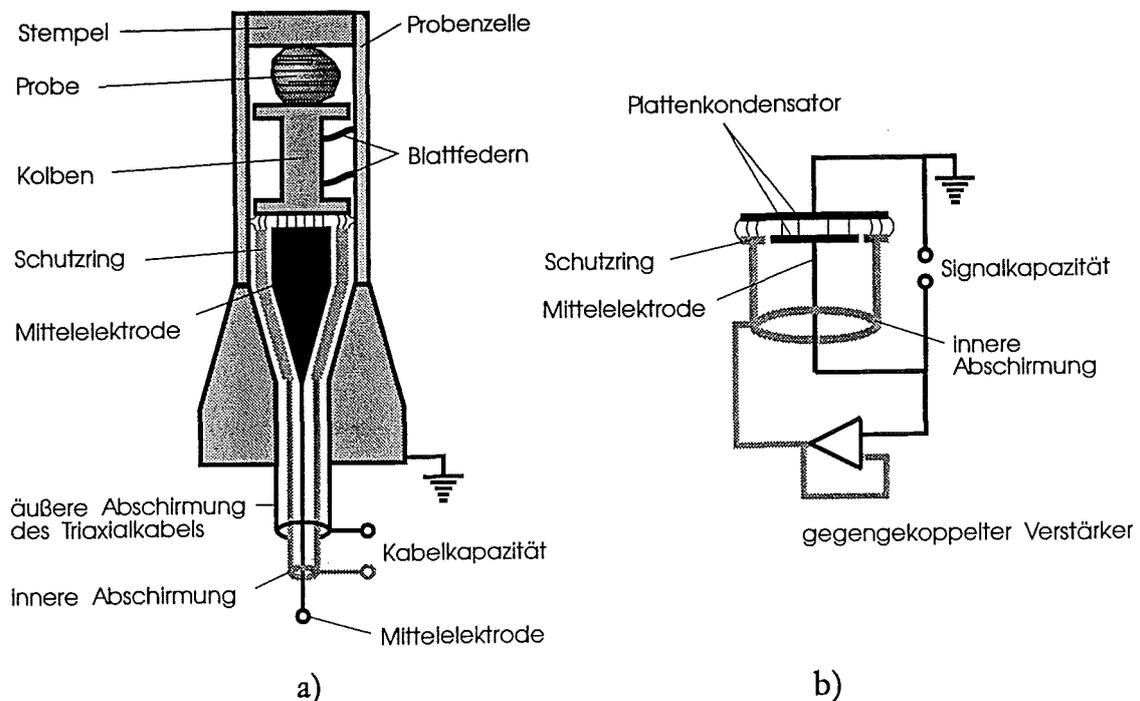


Abbildung 3.1 Schematischer Aufbau des kapazitiven Dilatometers.

andere Kondensatorplatte fest aber elektrisch isoliert mit der Probenzelle verbunden ist und diese nach unten hin abschließt. Die Federführung sorgt für eine nahezu reibungsfreie Übertragung der Längenänderung und gewährleistet, daß, unabhängig von der Probenform, die beiden Kondensatorplatten parallel zueinander geführt werden.

Von der festen Kondensatorplatte führen die elektrischen Zuleitungen zur Meßelektronik. Die gegenüberstehende, bewegliche Kondensatorplatte ist zusammen mit der Probenzelle über die äußere Abschirmung der elektrischen Zuleitungen mit der Erde verbunden.

3.1.2 Die Meßelektronik

Die Meßelektronik wurde von der Firma Eichhorn & Hausmann aus Karlsruhe entwickelt und hergestellt. Das Meßprinzip ist in Abbildung 3.1b dargestellt. Die Kapazität des Plattenkondensators wird über den Blindwiderstand χ_c gemessen. Dazu wird ein Wechselstrom mit konstanter Frequenz und Amplitude an den Plattenkondensator angelegt. Um eine hohe Meßgenauigkeit zu erreichen, muß die Kapazität des Plattenkondensators unabhängig von der Kapazität der Zuleitungen gemessen werden. Dazu wurde nach dem Prinzip des Schutzringkondensators die feste Kondensatorplatte und ihre elektrische Zuleitung mit einer zusätzlichen Abschirmung versehen. Diese Abschirmung wird über einen gegengekoppelten Verstärker (Impedanzwandler) genau auf dem Potential der Kondensatorplatte und ihrer Zuleitung gehalten. Da auf diese Weise der Raum zwischen der Abschirmung und der Kondensatorplatte mit ihrer Zuleitung feldfrei ist, läßt sich die Spannung, die am Plattenkondensator abfällt, unabhängig von der Kabelkapazität messen. Die Meßelektronik greift diesen Teil der Wechselspannung zwischen der abgeschirmten Kondensatorplatte und der Erde ab. Die Wechselspannung wird gleichgerichtet, durch einen Tiefpaß geglättet und von einem Multimeter ausgelesen. Durch die zusätzliche Abschirmung werden außer der Kabelkapazität auch die inhomogenen Randfelder des Kondensators vom Meßsignal abgetrennt (siehe Abbildung 3.1b). Die abgegriffene Wechselspannung U ist daher proportional zum Kehrwert der Kapazität C eines nahezu idealen Plattenkondensators (Plattenabstand d , Plattenfläche A , Frequenz ω und Dielektrizitätskonstante ϵ_r).

$$U \sim \chi_c = \frac{1}{i\omega C} \sim \frac{d}{\epsilon_0 \epsilon_r A}$$

3.2 Aufbau des Dilatometers für die Anwendung unter hohem Druck

Um mit diesem Dilatometer die Längenänderung einer Probe in Abhängigkeit des Drucks messen zu können, muß das gesamte Dilatometer in eine Druckzelle integriert werden.

Die Druckzelle ist im Prinzip ein dickwandiges Rohr, dessen oberes Ende mit der Druckerzeugungsanlage verbunden ist, und dessen unteres Ende mit einer Kegeldichtung verschlossen wird. Die elektrischen Zuleitungen zum Dilatometer werden über eine weitere Dichtung aus dem Hochdruck- in den Normaldruckbereich geführt.

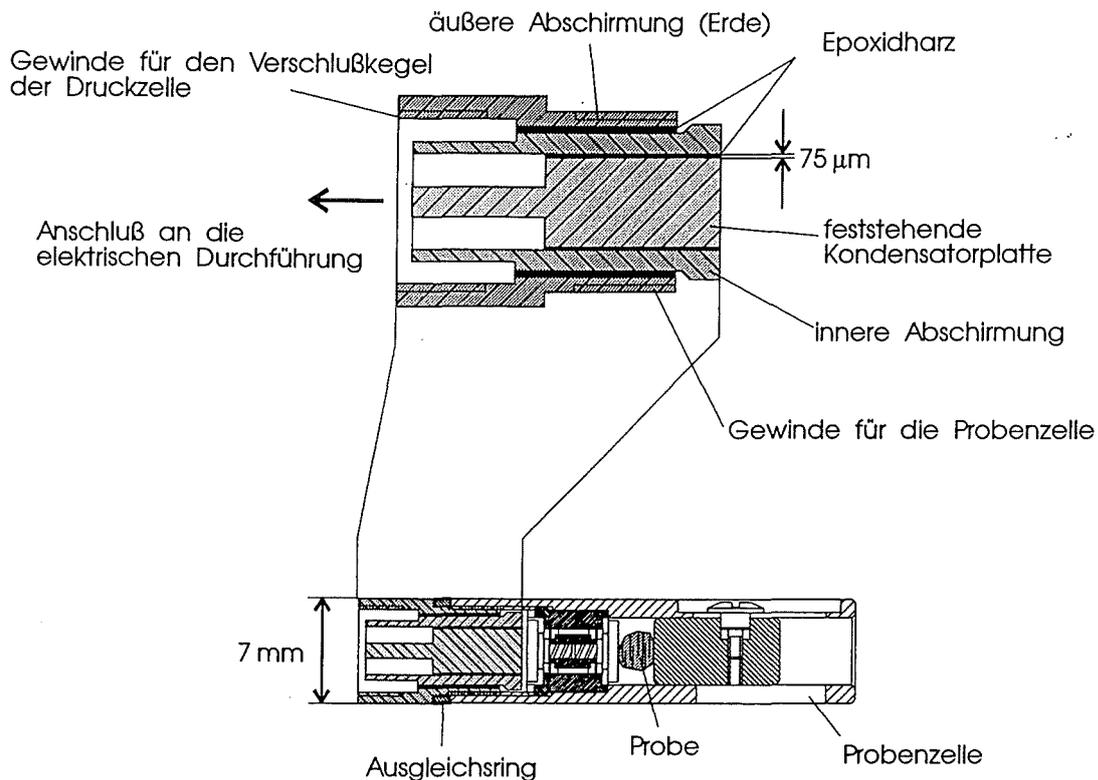


Abbildung 3.2 Schnitt durch die feststehende Kondensatorplatte mit den beiden Abschirmungen. Im unteren Bildteil ist die Kondensatorplatte im eingebauten Zustand dargestellt.

Das Dilatometer soll zusammen mit der Probe einem hydrostatischen Druck von maximal 1.0 GPa ausgesetzt werden. Das dazu verwendete Druckmedium muß während der Messung gasförmig oder flüssig sein, weil nur die freie Beweglichkeit des Kolbens eine korrekte Übertragung der Längenänderung garantieren kann. Unter hohem Druck stehende Gase speichern jedoch wegen ihrer großen Kompressibilität viel Energie und stellen somit ein hohes Gefahrenpotential dar. Das unter Druck stehende Volumen sollte deshalb möglichst klein sein.

Man versucht, insbesondere die Querschnittsfläche des Volumens klein zu halten, weil die Kraft des Druckmediums auf die Dichtung, die das Volumen nach außen abschließt, proportional zu dieser Querschnittsfläche ist. Um dem Druck standhalten zu können, muß zudem der Außendurchmesser der Druckzelle mindestens viermal größer als der Innendurchmesser sein: Folglich führen große Innendurchmesser zu unhandlichen Druckzellen, die wegen ihrer großen Wärmekapazität nur mit einem erheblichen Kühlmittelverbrauch auf tiefe Temperaturen abgekühlt werden können.

Aus den geschilderten Gründen beträgt der Innendurchmesser der Druckzelle lediglich 8 mm. Durch den angelegten Druck wird die Druckzelle elastisch verformt. Damit diese Verformung keinen Einfluß auf die Messung hat, darf das Dilatometer die Innenwand der Druckzelle nicht berühren. Das in dieser Arbeit aufgebaute Dilatometer hat deshalb einen Außendurchmesser von 7 mm, der erheblich kleiner

als der Durchmesser herkömmlicher kapazitiver Dilatometer mit mehr als 30 mm ist.

Die Verringerung der äußeren Abmessungen steht im Widerspruch zu der Forderung nach hoher Meßgenauigkeit, die mit der Größe der gemessenen Kapazität und damit dem Durchmesser der Kondensatorplatten steigt. Der geringe Außendurchmesser des Dilatometers führt zu einer Verkürzung der Blattfedern und damit zu einer größeren Federkonstanten. Durch diese vergrößerte Federkonstante wirken bereits bei kleinen Kolbenauslenkungen große uniaxiale Druckanteile auf die Probe, so daß die Forderung nach möglichst hydrostatischen Druckbedingungen nicht erfüllt werden kann.

Besonders problematisch ist die zusätzliche Abschirmung, die die innere Zuleitung auch beim Übergang vom Hochdruck- zum Normaldruckbereich umschließen muß, um eine Verringerung des Auflösungsvermögens durch Streukapazitäten zu vermeiden. In die Druckzelle muß folglich eine Triaxialleitung mit einem Isolationswiderstand von über $1.0 \text{ G}\Omega$ druckdicht geführt werden.

Die folgenden Abschnitte beschreiben im einzelnen die zur jeweiligen Problemstellung gefundene Lösung und den genauen Aufbau des Dilatometers.

3.2.1 Die Kondensatorplatten

Die feststehende Kondensatorplatte besteht aus einem CuBe-Zylinder, der konzentrisch von zwei CuBe-Röhrchen umgeben ist, die als Abschirmung dienen. Diese drei Bauteile sind elektrisch isoliert mit Epoxidharz vergossen (siehe Abbildung 3.2 oben). Die äußere Abschirmung ist mit zwei Gewinden versehen, über die die Platte sowohl mit der Probenzelle als auch mit dem Verschlußkegel der Druckzelle verbunden werden kann (siehe Abbildung 3.2 unten).

Die Kondensatorfläche der feststehenden Kondensatorplatte wurde soweit wie möglich vergrößert, indem die innere Abschirmung nach außen gezogen und die isolierende Verklebung soweit verringert wurde, daß der Spalt zwischen Platte und Abschirmung nur noch $75 \mu\text{m}$ beträgt. Die Kondensatorfläche hat einen Durchmesser von 3.9 mm. Das Verhältnis dieses Durchmessers zum Außendurchmesser des Dilatometers ist damit um 50 % größer als bei üblichen kapazitiven Dilatometern.

Die gegenüberliegende, bewegliche Kondensatorfläche wird in ihrer Größe durch die Federbefestigung und die Probenzelle beschränkt. Ihr Außendurchmesser beträgt 4.5 mm.

Um die Kapazität weiter zu erhöhen, wurden die Messungen mit einem möglichst kleinen Plattenabstand durchgeführt. Der Grundabstand kann über den verschiebbaren Stempel eingestellt werden und beträgt ungefähr $5 \mu\text{m}$. Um einen so geringen Abstand der Kondensatorplatten einstellen zu können, mußten die Platten entsprechend sorgfältig geschliffen und poliert werden.

Wegen der geringen Abmessungen des Dilatometers konnten die einzelnen Teile trotz aller Sorgfalt nicht mit der erforderlichen extrem hohen Genauigkeit hergestellt werden. Typischerweise zeigen die Platten nach dem Zusammenbau eine leichte Verkipfung von $\sim 0.1^\circ$. Aus diesem Grund kann die Stellung der Platten nachträglich mit Hilfe eines einseitig angeschliffenen Ausgleichsrings korrigiert werden. Dazu wird der Ausgleichsring zwischen der äußeren Abschirmung und der Probenzelle so eingefügt und ausgerichtet, daß durch seine unterschiedliche Breite die Verkipfung der Platten gerade aufgehoben wird.

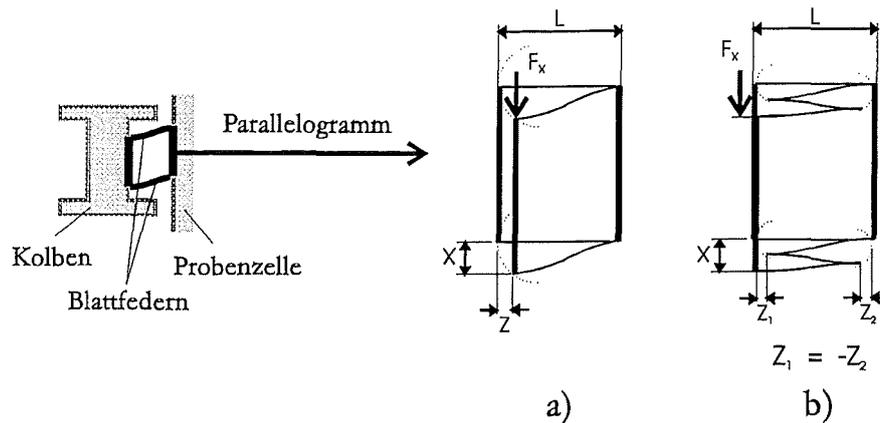


Abbildung 3.3 Prinzipschaubild der Federführung, a) mit einfachen und b) mit gefalteten Blattfedern

Damit sich auf den Platten keine Oxidschicht bilden konnte, wurden die Platten zusammen mit den Abschirmungen vergoldet (eine genauere Beschreibung hiervon findet sich im Anhang).

3.2.2 Die Federführung

Damit möglichst keine uniaxiale Kräfte auf die Probe wirken, muß die Federkonstante der verwendeten Feder möglichst gering sein. Gleichzeitig muß eine Parallelführung des Kolbens gewährleistet sein, da man nicht immer davon ausgehen kann, daß die Probe den Kolben zentrisch berührt. Das Prinzip der dafür verwendeten Parallelfederführung ist in Bild 3.3a dargestellt. Die beiden Blattfedern bilden zusammen mit dem Kolben und der Federbefestigung ein Parallelogramm. Bei einer Auslenkung des Kolbens werden im wesentlichen nur die Winkel des Parallelogramms geändert, so daß der Kolben immer parallel zu seiner ursprünglichen Position versetzt wird. Der Kolben bewegt sich dabei auf einer angenäherten Kreisbahn. Die daraus resultierende Querversetzung z beeinträchtigt das Auflösungsvermögen, weil bei jeder Längenänderung der Probe die Kolbenoberfläche gegen die Probenoberfläche verschoben wird. Das heißt, bei jeder Längenänderung wird auch die Oberflächenrauigkeit der Probe vom Kolben abgetastet.

Somit mußte eine Lösung gefunden werden, bei der, trotz der geringen Abmessungen, gleichzeitig die Federkonstante und die Querabweichung minimiert werden kann. Hierzu muß man den funktionalen Zusammenhang zwischen der Federkonstante, der Querabweichung und den Abmessungen der Feder betrachten. Bei vorgegebenem Federmaterial hängt die Federkonstante D hauptsächlich von der Länge l und Dicke h der Federn ab [12]

$$D = \frac{F_x}{x} = \frac{2Ebh^3}{l^3}.$$

Hierbei ist F_x die Kraft in x-Richtung, x die Auslenkung, b die Federbreite und E der Elastizitätsmodul. Die Federdicke kann nicht beliebig verringert werden, ohne die mechanischen Stabilität der Führung zu gefährden. Folglich können die Federn ausschließlich durch eine Vergrößerung der Federlänge weicher gemacht werden. Da

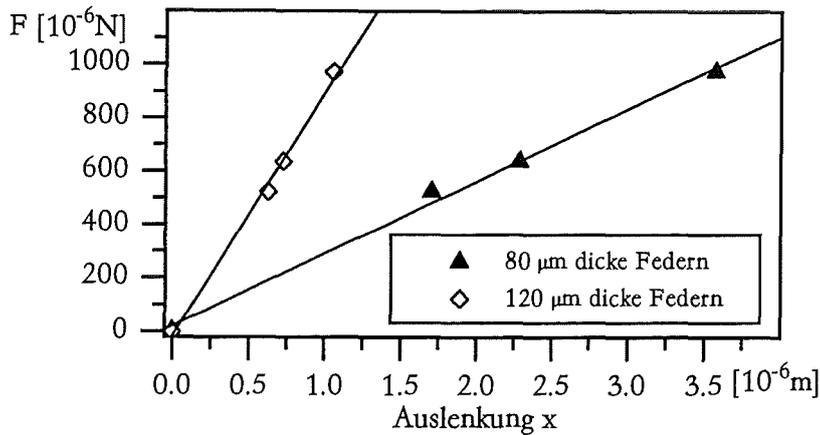


Abbildung 3.4 Die Kraft auf die Parallelfederführung F_x in Abhängigkeit von der Auslenkung x für zwei unterschiedlich dicke Federn. Die resultierenden Federkonstanten betragen für die 80 μm dicke Feder $0.27 \pm 0.01 \text{ N/mm}$ und für die 120 μm dicke Feder $0.91 \pm 0.01 \text{ N/mm}$.

die Bewegungsbahn des Kolbens von der Federlänge abhängt, wird auf diese Weise auch die Querabweichung z des Kolbens reduziert [12]

$$z = \frac{3 x^2}{5 l}.$$

Für eine möglichst große Federlänge wurden die Federbefestigungen in die Randbereiche geschoben und die Federn so hin und her gefaltet, daß die effektive Federlänge größer als der Außendurchmesser der Blattfedern ist (siehe Abbildung 3.3b). Durch diesen Trick finden die Querabweichungen der einzelnen Teilstücke in entgegengesetzte Richtungen statt und heben sich damit weitgehend auf (siehe Abbildung 3.3b). Die Federkonstante beträgt $0.91 \pm 0.01 \text{ N/mm}$ für eine Federführung mit 120 μm dicken Federn und $0.27 \pm 0.01 \text{ N/mm}$ bei 80 μm dicken Federn (siehe Abbildung 3.4). Bei einer Probenfläche von 0.5 mm^2 mit einer maximalen Federauslenkung von 200 μm ergibt sich somit ein uniaxialer Druck auf die Probe von weniger als 0.1 MPa. Falls im ungünstigsten Fall die Probe den Kolben am Rand statt in der Mitte berührt, führt das zu einer Verkippung der beiden Kondensatorplatten von lediglich 0.01° .

Grundvoraussetzung für diese ausgezeichneten Werte ist die Verwendung identischer Federn. Aus diesem Grund wurden in einem Arbeitsgang immer mehrere Federn aus übereinander liegenden Blechen mit Funkenerosion geschnitten. Die Federn wurden aus einer CuBe-Legierung (BERYLCO25*) hergestellt. Wegen ihrer hohen kritischen Elastizitätsgrenze wird die Ausgangsstellung des Kolbens auch nach mehrmaliger Auslenkung sehr gut reproduziert.

Die Befestigung der Federn beeinflusst wesentlich die Bewegungsbahn des Kolbens. Geringste Unterschiede zwischen den Befestigungen der beiden Federn führen zu einer Verkippung der Kondensatorplatten. Wegen der kleinen Abmessungen können die Bauteile der Federführung nicht mit einer hohen Genauigkeit zusammengesetzt werden. Die notwendige Präzision muß deshalb durch die Form der

* von Deutsche Beryllium GmbH, Oberursel/Ts, Deutschland

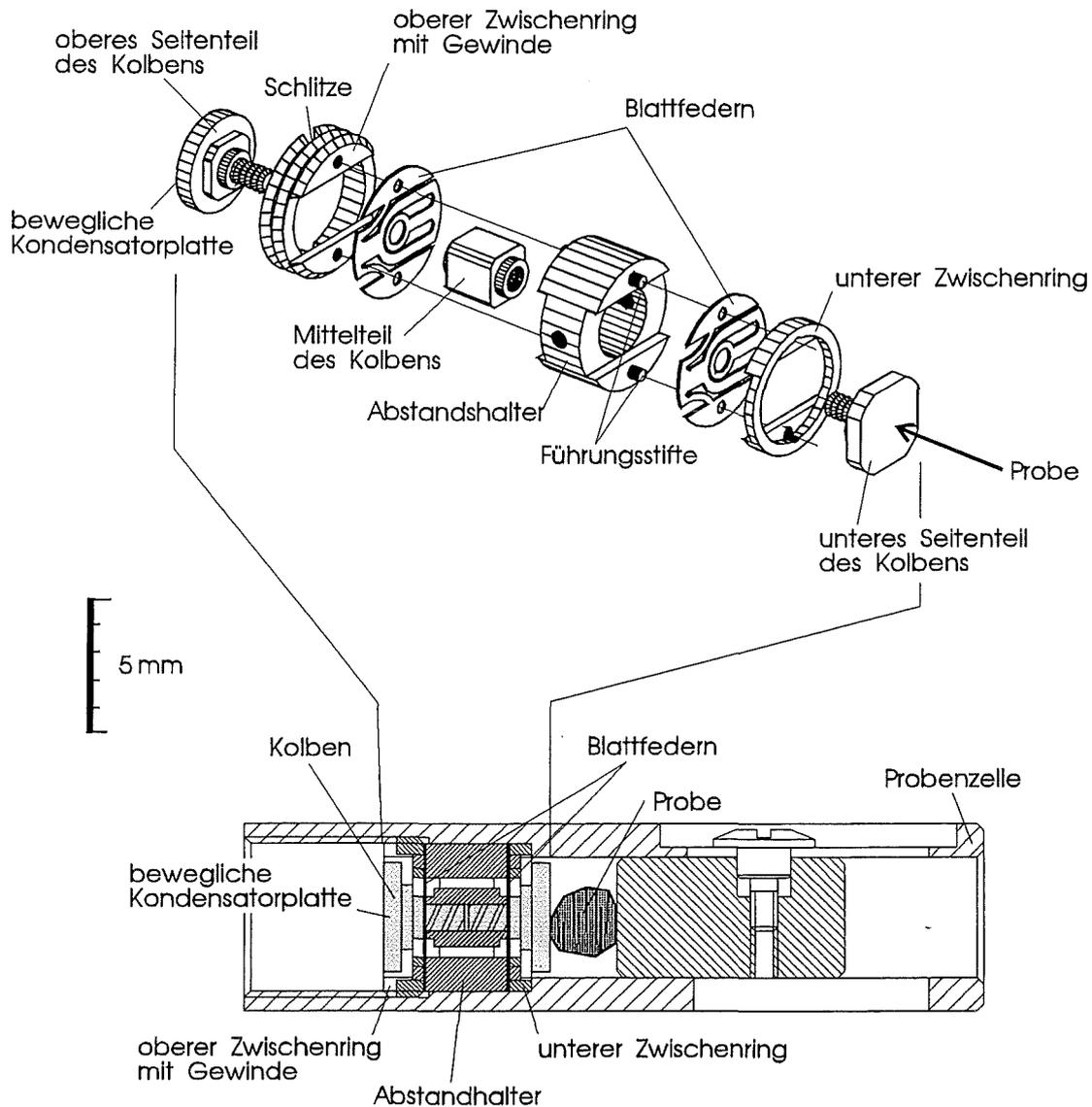


Abbildung 3.5 Oben: Explosionsdarstellung der Federmechanik. unten: die in die Probenzelle eingesetzte Federmechanik im Schnitt.

Bauteile gegeben sein. Aus diesem Grund wurden die Federn an den Kolben und die Probenzelle weder geklebt noch gelötet, sondern mit Schrauben und Führungsstiften befestigt.

Wie Bild 3.5 oben zeigt, ist der Kolben aus den beiden Seitenteilen und dem Mittelteil zusammengesetzt. Die Federn werden mit den schraubenförmigen Seitenteilen am Mittelteil des Kolbens eingespannt. Die genaue Orientierung der Federn übernimmt ein Abstandshalter, der für diesen Zweck mit zwei Führungsstiften versehen wurde. Die Stifte bilden zusammen mit den entsprechenden Bohrungen der Federn eine enge Spielpassung. Ober- und unterhalb des Abstandshalters werden zwei Zwischenringe eingefügt, die ebenfalls mit Bohrungen für die Führungsstifte versehen wurden. Auf den oberen Zwischenring wurde ein Gewinde geschnitten und

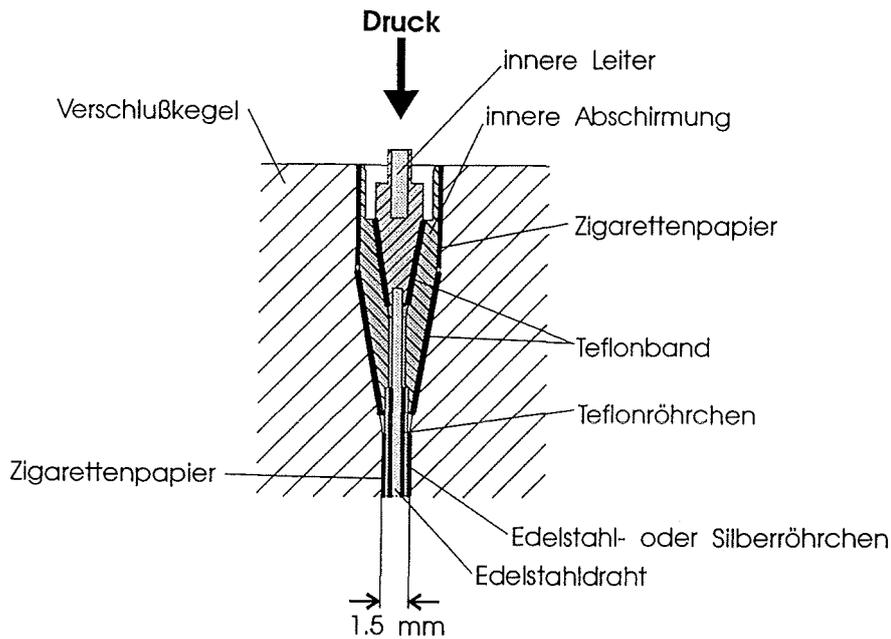


Abbildung 3.6 Schematische Darstellung der elektrischen Durchführung.

zwei Schlitze für einen speziellen Schraubendreher angebracht. Die Federmechanik wird lose außerhalb der Probenzelle montiert und dann in die Probenzelle geschraubt (siehe Bild 3.5 unten). Am Ende des Gewindes der Probenzelle befindet sich eine Stufe, gegen die die gesamte Federmechanik gepreßt wird. Auf diese Weise werden die Federn fest zwischen dem Abstandshalter und den Zwischenringen geklemmt. Wegen der beschränkten Raumverhältnisse kann die Federmechanik nicht mit den üblichen Werkzeugen zusammengesetzt werden. Die Handhabung der dafür entwickelten Spezialwerkzeugen wird im Anhang beschrieben.

3.2.3 Die elektrische Durchführung

Die elektrischen Zuleitungen des Dilatometers müssen isoliert und druckdicht aus dem Hochdruck- in den Normaldruckbereich geführt werden. Solche elektrischen Durchführungen sind die Schwachstelle der meisten Hochdruckexperimente, weil sie durch die unterschiedlichen thermischen und elastischen Eigenschaften der benutzten Werkstoffe mit der Zeit undicht werden. Die Durchführungen werden daher bevorzugt auf Zimmertemperatur gehalten und an leicht zugänglichen Stellen untergebracht.

Im vorliegenden Fall befindet sich die Druckzelle in einem He-Durchfluß-Kryostaten. Zu einer Durchführung außerhalb des Kryostaten bei Zimmertemperatur können die Zuleitungen nur über ein Hochdruckrohr gelangen. Der Innendurchmesser von Hochdruckrohren für einen Druck von 1.0 GPa liegt typischerweise bei 0.5 mm. Die Meßelektronik ist über ein Triaxialkabel mit dem Dilatometer verbunden. Die äußere Abschirmung liegt auf Erde. Wenn das Hochdruckrohr die Funktion dieser Abschirmung übernimmt, muß isoliert durch das Hochdruckrohr eine Koaxialleitung gelegt werden. Wegen der daraus resultierenden hohen Leitungswiderstände und der großen Kabelkapazität kann mit dieser Anordnung nicht die gewünschte Meßgenauigkeit erreicht werden. Folglich müssen die Zuleitungen den Hochdruckbereich bereits an der Druckzelle verlassen.

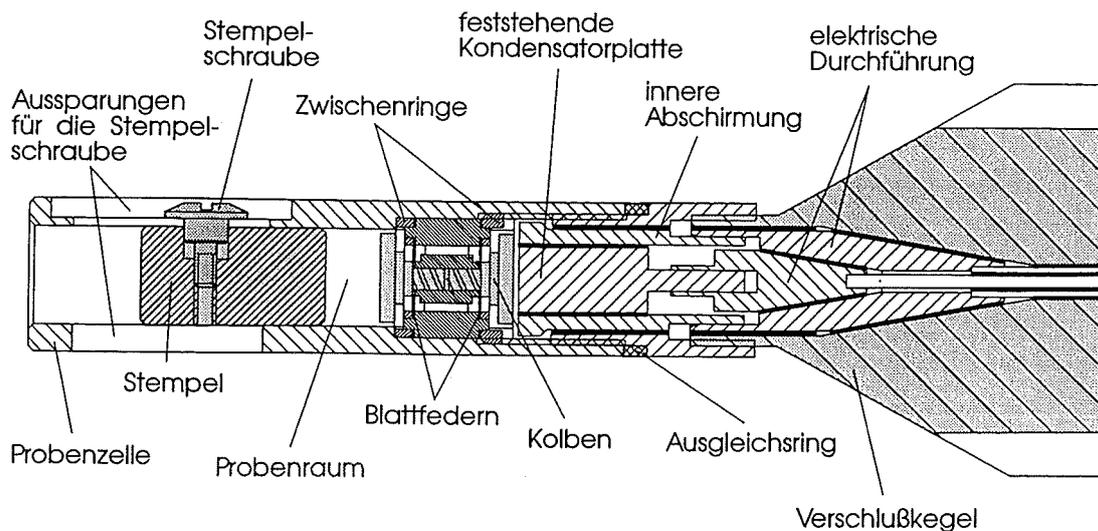


Abbildung 3.7 Schnitt durch das gesamte kapazitive Dilatometer.

Bei vielen Druckexperimenten werden die Zuleitungen durch enge Bohrungen aus dem Hochdruckbereich geführt [13]. Um eine druckdichte Durchführung zu erhalten, werden diese Bohrungen mit Epoxidharz vergossen. Die Abdichtung dieser Durchführung hängt vom Durchmesser der Verklebung ab. Die Kraft des Druckmediums auf die Durchführung ist proportional zu ihrer Querschnittsfläche. Bei einer zu großen Querschnittsfläche reicht die Haftung der Verklebung nicht mehr aus, um die Durchführung sicher in der Bohrung zu halten. Im Gegensatz zu den normalerweise benutzten Kupferlackdrähten haben Koaxialleitungen einen weitaus größeren Durchmesser und können demzufolge nicht auf diese Weise verklebt werden.

Eine alternative Vorgehensweise hat P.W.Bridgman entwickelt [13]. Seine Durchführung besteht aus einem Metallkegel, der beidseitig mit der Zuleitung verlötet ist. Der Kegel wird durch den angelegten Druck in eine konusförmige Bohrung gepreßt. Zwischen dem Kegel und der Bohrung befindet sich eine dünne Isolationsschicht, die durch ihre plastische Verformung die Durchführung abdichtet. Damit die Isolation gleichmäßig zusammengedrückt wird, müssen die Öffnungswinkel des Kegels und der Bohrung exakt gleich groß sein. Über die Größe des Öffnungswinkel kann der Anpreßdruck auf die Isolationsschicht eingestellt werden. Der Anpreßdruck muß groß genug sein, um die Isolationsschicht in der Dichtung festzuhalten. Er darf aber die Schichtdicke der Isolation nicht soweit reduzieren, daß ein Kurzschluß entstehen kann. Durch die Einstellmöglichkeit des Anpreßdrucks ist diese Durchführung in idealer Weise auch für große Querschnittsflächen geeignet.

Um eine Triaxialleitung aus dem Hochdruckbereich zu führen, mußte diese Durchführung verdoppelt werden. Hierzu wurden mehrere Kegel ineinander gesetzt, wie in Abbildung 3.6 zu sehen ist. Als Isolationsschicht zwischen diesen Kegeln wurde Teflon gewählt. Teflon besitzt einen hohen Widerstand und ist selbst bei tiefen Temperaturen plastisch verformbar. Da Teflon mit den Dichtkegeln keine chemische Reaktion eingeht, muß bei einer Reparatur nur die Teflonschicht ersetzt werden. Beim Zusammenbau der Durchführung werden die Kegel mit zwei Schichten 0.1 mm dicken

Teflonband umwickelt. Unter Druck nimmt die Schichtdicke auf etwa 0.05 mm ab.

Damit die Unterschiede in den thermischen und elastischen Eigenschaften zwischen der Druckzelle und der Durchführung klein sind, wurden alle Bauteile aus dem gleichen Werkstoff (BERYLCO25) hergestellt. Die Durchführung befindet sich in dem Verschußkegel der Druckzelle. Mit der feststehenden Kondensatorplatte, der Abschirmung und dem Triaxialkabel ist sie über Steckkontakte verbunden.

Bisher hat diese Triaxialdurchführung alle angelegten Drücke abdichten können. Bei Temperaturen unter 150 K und Drücken von mehr als 100 MPa bilden sich allerdings in der Teflonschicht Risse aus, die bei einer plötzlichen Druckerhöhung zu einem Kurzschluß führen können. Die Teflonschicht muß deshalb vor jedem Druckanlegen erneuert werden.

Die Übersicht in Abbildung 3.7 zeigt das zusammengesetzte Dilatometer.

3.3 Die Druckzelle

Die in Bild 3.8 schematisch abgebildete Druckzelle besteht aus einer CuBe-Legierung (BERYLCO 25). Diese Legierung hat sich trotz ihrer Toxizität im Bereich der Hochdrucktechnik durchgesetzt. In ungehärtetem Zustand läßt sie sich leicht bearbeiten. Nach einem zweistündigen Aushärten bei 325 °C hat sie eine mit Stahl vergleichbare Zugfestigkeit und eine sehr hohe kritische Elastizitätsgrenze. Ihre hohe Wärmeleitfähigkeit sorgt für eine homogene Temperaturverteilung innerhalb der Druckzelle.

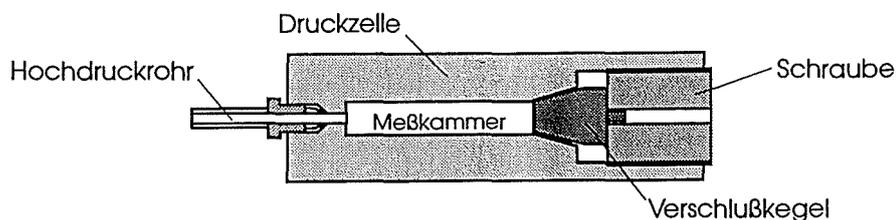


Abbildung 3.8 Schematische Darstellung der Druckzelle.

Die Druckzelle wird unten durch einen Verschußkegel abgeschlossen. Über diese Dichtung kann das Dilatometer für einen Probenwechsel aus- und eingebaut werden. Im Gegensatz zu der elektrischen Durchführung von P.W.Bridgman paßt sich diese Dichtung nicht dem Innendruck automatisch an. Der notwendige Anpreßdruck muß von außen mit Hilfe einer Schraube aufgebracht werden. Der Winkel des Verschußkegels beträgt 58°, der Winkel der konusförmigen Bohrung in der Druckzelle 59°. Durch den geringen Unterschied der beiden Winkel ergibt sich eine äußerst kleine Anpreßfläche, so daß die mit der Verschußschraube erreichbare Kraft einen sehr hohen Anpreßdruck erzeugt. Um die Druckzelle dicht abzuschließen, muß dieser Anpreßdruck größer als der Druck in der Zelle sein. Bei der hier vorliegenden Geometrie der Dichtung muß die Verschußschraube mit einem Drehmoment von 200 Nm angezogen werden, um einem Innendruck von maximal 1.0 GPa standzuhalten. Hierbei darf die Dichtfläche keinerlei Kratzer aufweisen. Die

Oberfläche des Verschußkegels und der konusförmigen Bohrung müssen vor jedem Meßzyklus mit Diamantine (Körnung $0.25\ \mu\text{m}$) poliert werden.

An der Druckzelle wurden an zwei Stellen Temperaturfühler befestigt. Neben dem Druckeinlaß befindet sich ein kalibrierter Pt100-Widerstand und neben dem Dichtkegel eine kalibrierte Si-Diode von Lake Shore (siehe Übersicht in Abbildung 3.9). Um die Druckzelle wurde eine Heizung aus Manganindraht gewickelt, um eine schnelle Temperaturregelung zu ermöglichen.

An der oberen Seite der Druckzelle befindet sich der Anschluß des Druckerzeugers. Die Verbindung mit dem Hochdruckrohr beruht auf genau dem gleichen Prinzip wie die oben beschriebene Kegeldichtung der Druckzelle.

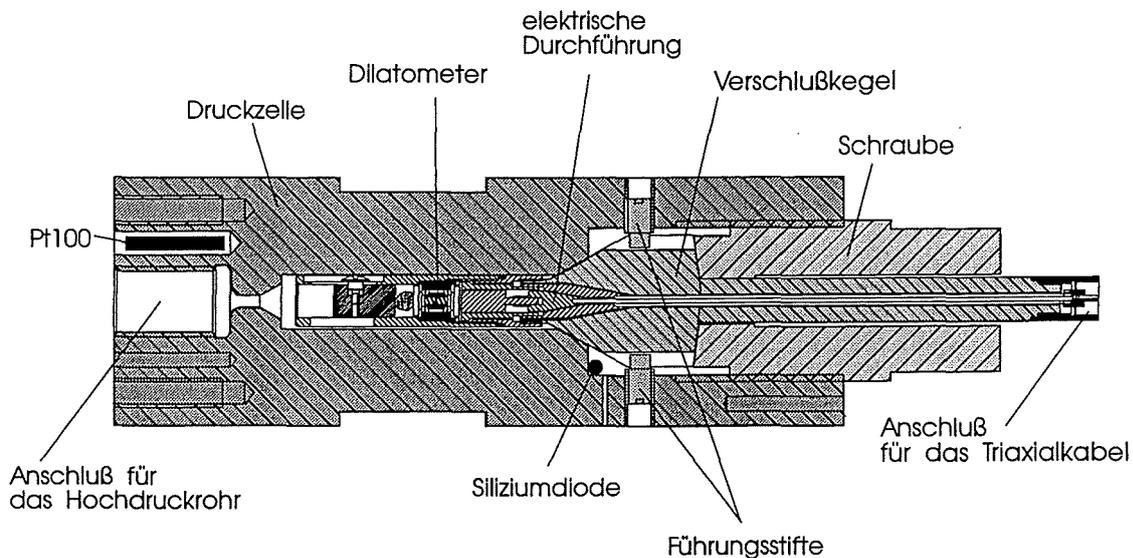


Abbildung 3.9 Schnitt durch die Druckzelle mit dem eingebauten Dilatometer. Die Druckzelle hat einen Durchmesser von 30 mm und eine Länge von 100 mm.

3.4 Die Druckerzeugung

ber den Aufbau von Hochdruckanlagen gibt es eine Vielzahl ausföhrlicher Beschreibungen [13], deshalb soll in diesem Abschnitt die Funktionsweise der Anlage nur kurz wiedergegeben werden.

Der schematische Aufbau des Druckerzeugers ist in Bild 3.10 dargestellt. Als Druckmedium wird ein Edelgas verwendet, das mit einem Druck von 20 MPa einer Gasflasche entnommen wird. Ausgehend von diesem Vordruck kann ein Druck von maximal 1.0 GPa in zwei Schritten erreicht werden.

Zuerst wird die gesamte Anlage mit dem Druckmedium geflutet. Um die restliche Luft aus der Anlage zu entfernen, wird der Druck auf 0.5 MPa abgelassen und die Anlage erneut gefllt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Vorgangs ist das Verhältnis der verbliebenen Luft zum Druckmedium vergleichbar mit dem Anteil an Verunreinigungen im verwendeten Gas. Der Druck wird dann in der Anlage mit Hilfe eines Membrankompressors auf 100 MPa erhöht. Nachdem der

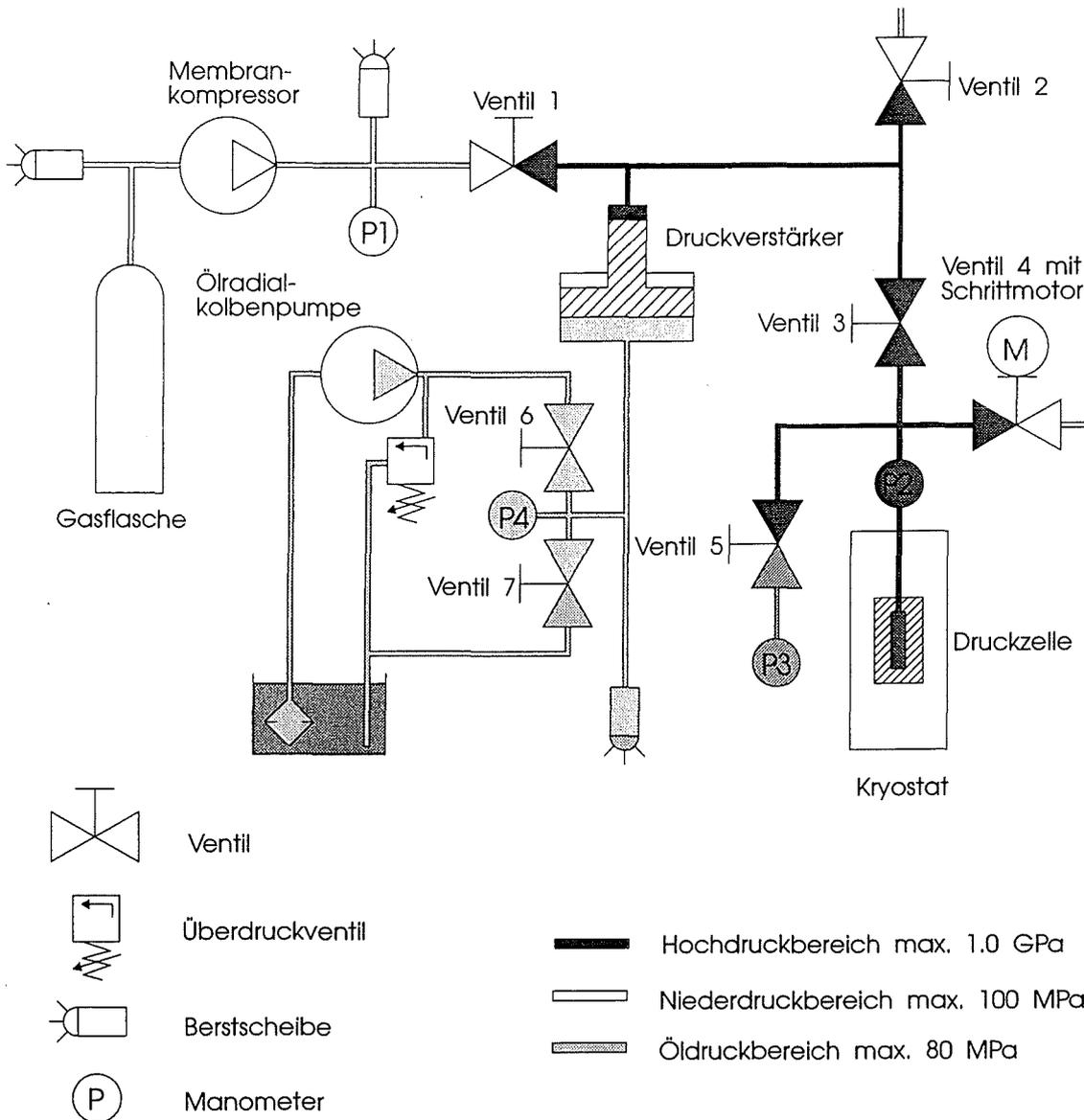


Abbildung 3.10 Schematischer Aufbau der Druckerzeugungsanlage.

Niederdruckteil mit dem Ventil 1 abgetrennt wurde, kann das restliche Volumen mit Hilfe eines Druckverstärkers auf maximal 1.0 GPa verdichtet werden. Der Druckverstärker arbeitet wie eine große Luftpumpe. Sein beweglicher Kolben hat ein Übersetzungsverhältnis von 1:16. Der Kolben wird mit einer Ölhydraulik gegen das Gasvolumen gedrückt. Den dazu notwendigen Öldruck von bis zu 80 MPa liefert eine Radialkolbenpumpe. Die Position des Kolbens wird über einen Schiebewiderstand gemessen. Durch den Vergleich von Kolbenstand und erreichtem Druck kann die Dichtigkeit der Anlage ständig überprüft werden.

Wenn der gewünschte Druck erreicht ist, wird durch Schließen von Ventil 3 die Druckzelle mit den Drucksensoren vom Rest der Anlage abgekoppelt. Nach dem Ausschalten der Radialkolbenpumpe wird dann durch vorsichtiges Öffnen von Ventil 7 der Kolben des Druckverstärkers langsam in die Ausgangsstellung zurückgefahren.

Anschließend wird die Anlage über Ventil 2 entlastet.

Um Erdschleifen über die Zuleitungen der Pumpen zu vermeiden, wird vor jeder Messung die Verbindung der Druckrohre vor dem Ventil 3 gelöst. Über Ventil 4 kann während der Messung der Druck mit Hilfe eines Schrittmotors kontrolliert abgelassen werden.

Wegen des hohen Gefahrenpotentials des komprimierten Gasvolumens wurde die Steuerung des Druckerzeugers und der Meßapparatur, getrennt von der unter Druck stehenden Anlage, in einem benachbarten Raum aufgebaut. Für jeden Druckbereich ist ein Manometer vorgesehen, damit auftretende Fehlfunktionen rechtzeitig erkannt werden können. Die einzelnen Druckbereiche werden zusätzlich durch Berstscheiben vor einem Überdruck geschützt.

Die Dichtungen eines solchen Druckerzeugers haben wegen der hohen Beanspruchung nur eine kurze Lebensdauer. Alle Rohrverbindungen müssen in regelmäßigen Zeitabständen nachgezogen werden. Die beweglichen Dichtungen im Druckverstärker und in den Ventilen nutzen sich sehr schnell ab. Sie können in der Regel nicht repariert werden, sondern müssen durch neue Dichtungen ersetzt werden.

Der Druck in der Druckzelle kann mit verschiedenen Manometern gemessen werden. Die Manometer unterscheiden sich in ihrer Genauigkeit und dem maximal zulässigen Druck, bei dem sie betrieben werden dürfen. Um Manometer mit einem kleinen Druckbereich vor einer Überlastung zu schützen, können sie über Ventil 5 von der Anlage abgetrennt werden.

3.4.1 Die Druckbestimmung

Der Druck kann mit einem Manganindraht-Manometer (P2) oder von zwei Absolutdruckaufnehmern (P3) mit Dehnungsmeßstreifen gemessen werden. Das Manganindraht-Manometer bestimmt den Druck durch die Widerstandsänderung einer Manganindrahtspule. Da der Druckkoeffizient des Widerstands nur $2.3 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$ beträgt, muß die Widerstandsänderung mit einer speziellen Meßelektronik erfaßt werden [13, 14, 15]. Damit die Temperatur nicht in die Messung eingeht, wird über eine Brückenschaltung die Spannungsdifferenz zwischen zwei identischen Manganindrahtspulen gemessen. Beide Spulen sind so miteinander gekoppelt, daß ihre Temperatur ungefähr gleich groß ist, aber nur eine der beiden Spulen wird dem angelegten Druck ausgesetzt. Der Meßbereich des Manometers reicht bis zu einem Druck von 1.4 GPa. Die relative Auflösung beträgt maximal $\pm 0.1 \text{ MPa}$. Wegen der mangelhaften Langzeitstabilität ist der Fehler des Absolutwertes allerdings $\pm 2 \text{ MPa}$. Manganindraht-Manometer sind die am häufigsten benutzten Druckmesser für hydrostatische Drücke bis zu 2.5 GPa. Für die Druckabhängigkeit des Widerstands gibt W.F.Sherman folgende Standardformel an [13]

$$P = 41.761 \cdot (\Delta R/R_0) + 33.82 \cdot (\Delta R/R_0)^2 \text{ [GPa]}. \quad (3.1)$$

Das hier benutzte Manganindraht-Manometer wurde von der Firma Harwood hergestellt und kalibriert. Die Drücke, die über die Standardformel berechnet werden, stimmen mit den Herstellerangaben auf ein Prozent überein.

Die Absolutdruckaufnehmer bestimmen den Druck über die elastische Verformung eines Rohrstücks. Die Verformung wird mit Hilfe der Widerstandsänderung

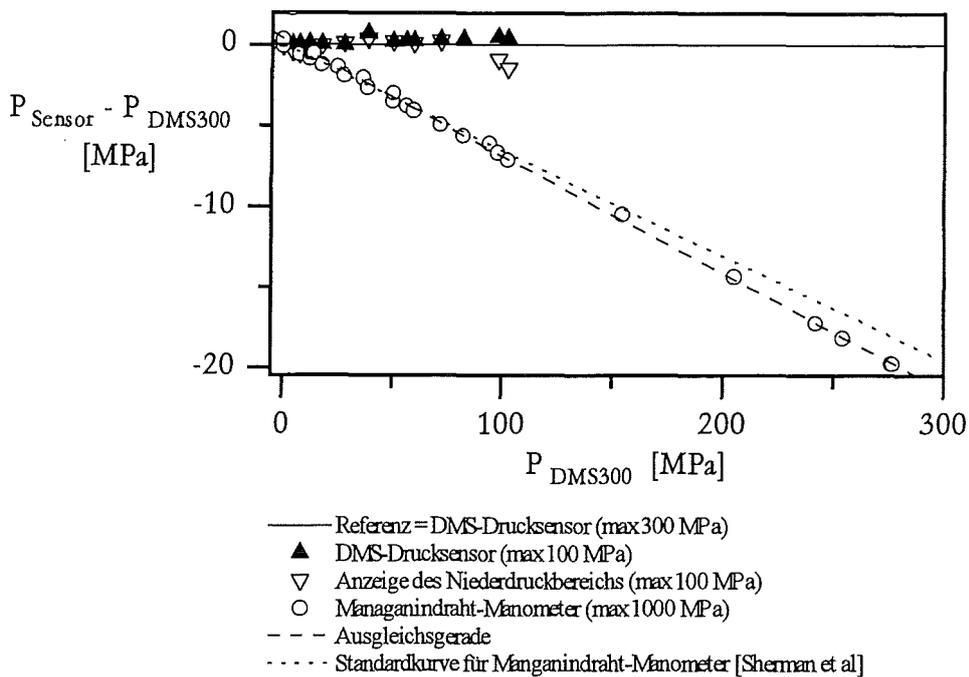


Abbildung 3.11 Vergleich der verwendeten Drucksensoren.

mehrerer Dehnungsmeßstreifen detektiert. Die Dehnungsmeßstreifen sind wie die Manganindrahtspulen zu einer Wheatstone-Brücke zusammengeschaltet. Im Gegensatz zu dem Manganindraht-Manometer besitzen diese Druckmesser eine größere Langzeitstabilität und abhängig vom zulässigen Druckbereich eine höhere Meßgenauigkeit. Um die Langzeitstabilität noch weiter zu verbessern, wurde eine elektrische Heizung integriert, die die Konstantspannungsquelle der Brücke auf einer Temperatur von $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$ hält. Die Schaltung ist im Anhang D abgebildet.

Der maximal zulässige Druckbereich hängt von den Abmessungen des Rohrstücks und seiner kritischen Elastizitätsgrenze ab. Je größer der meßbare Druckbereich ist, um so unempfindlicher ist der Druckaufnehmer. Für eine höhere Meßgenauigkeit stehen daher zwei verschiedene Druckaufnehmer mit einem maximal zulässigen Druck von 100 MPa bzw. 300 MPa zur Verfügung. Durch den Einsatz eines besonders rauscharmen Instrumentenverstärkers konnte die Meßgenauigkeit erhöht werden. Die relative Auflösung beträgt ± 0.01 MPa bzw. ± 0.05 MPa. Der Fehler des Absolutwertes ist etwa 5 mal größer. Die kalibrierten Absolutdruckaufnehmer wurden von der Firma Hottinger Baldwin Messtechnik bezogen.

Bei einem Vergleich der verwendeten Drucksensoren zeigte das Manganindraht-Manometer deutlich kleinere Drücke an als die anderen Drucksensoren. Die Abweichung von etwa 10 % lag außerhalb der vom Hersteller genannten Fehlergrenze. Für die weiteren Untersuchungen wurde der Absolutdruckaufnehmer mit Dehnungsmeßstreifen mit einem maximal zulässigen Druck von 300 MPa als Referenz genommen. Der Drucksensor wird im folgenden als DMS300 bezeichnet. In Bild 3.11 ist die Druckdifferenz der verschiedenen Drucksensoren zu dieser Referenz über den Druckwerten des Referenzsensors

aufgetragen. Neben den oben beschriebenen Drucksensoren wurde auch das Anzeigergerät des Niederdruckbereiches (siehe Bild 3.10 P1) in den Vergleich mit aufgenommen. Bis auf das Manganindraht-Manometer stimmen die Drucksensoren sehr gut miteinander überein. Wegen den unterschiedlichen Druckbereichen der einzelnen Sensoren endet der Vergleich bei einem Druck von 300 MPa. Um auch bei höheren Drücken die Druckmessung des Manganindraht-Manometers beurteilen zu können, wurde die Schmelztemperatur von Helium in Abhängigkeit des Drucks mit diesem Manometer untersucht und mit Messungen von Mills et al. verglichen [16]. Mills et al. hat die Schmelztemperatur von Helium bis zu einem Druck von 2.0 GPa bestimmt und die Meßwerte mit einer Funktion nach dem Simon-Typ angepaßt

$$P_m^{He} = -0.08112 + 0.1691 \cdot T_m^{1.555} \text{ [GPa]}.$$

Mit der Formel von Mills wurde aus den Übergangstemperaturen der Druck in der Druckzelle berechnet und als Referenz für hohe Drücke herangezogen. Auch bei hohen Drücken weicht das Manganindrahtmanometer deutlich von den erwarteten Werten ab.

Da alle Drucksensoren bis auf das Manganindraht-Manometer mit dem DMS300 übereinstimmen und auch die Messung der Schmelztemperatur von Helium auf eine Fehleichung des Manganindraht-Manometer hinweist, wurden die mit dem Manganindraht-Manometer bestimmten Drücke an das DMS300 angepaßt. Extrapoliert man die in Bild 3.11 sichtbare Abweichung linear, ergibt sich ein Korrekturfaktor von 1.072.

3.4.2 Das Druckmedium

Um die Längenänderung der Probe richtig zu erfassen, darf das Druckmedium während der Messung nicht fest werden. In Bild 3.12 sind die Schmelztemperaturen verschiedener Gase über dem Druck aufgetragen. Von allen Gasen ist Helium im größten Druck- und Temperaturbereich gasförmig oder flüssig und eignet sich folglich am besten für Messungen bei tiefen Temperaturen.

Da das Druckmedium den Plattenkondensator vollständig umgibt, geht in die gemessene Kapazität die Dielektrizitätskonstante des verwendeten Gases ein. Die Dielektrizitätskonstante hängt von der Polarisierbarkeit und der Dichte des Gases ab. Trotz der geringen Polarisierbarkeit der Heliumatome hat das unter Druck stehende Gas wegen seiner hohen Dichte eine deutlich erhöhte Dielektrizitätskonstante. Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Dichte ρ und Polarisierung α kann mit der Clausius-Mosotti-Gleichung angenähert beschrieben werden

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3} \rho \alpha.$$

Die Dichte von Helium als Funktion der Temperatur und des Drucks kann mit den Zustandsgleichungen von R.L.Mills et al. [16]. und V.V.Sychev et al. [17] ermittelt werden. Die Zustandsgleichung von Mills gilt für Temperaturen von 75 K bis 300 K und für Drücke von 0.2 GPa bis 2.0 GPa. Die Dichte wurde mit Hilfe von Ultraschallmessungen bestimmt. Die Zustandsgleichung von Sychev beruht auf einer Zusammenfassung verschiedener Arbeiten aus den Jahren 1915 bis 1982. Sie

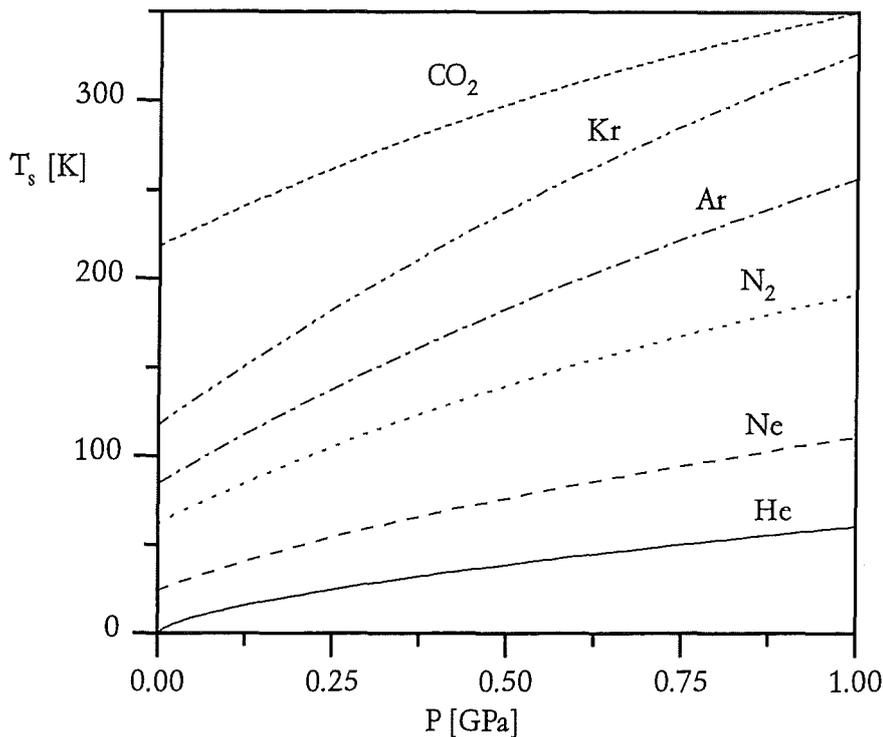


Abbildung 3.12 Die Liquidus-Solidus-Kurven verschiedener Gase.

erstreckt sich über einen Temperaturbereich von 20 K bis 1500 K und bis zu einem Druck von 0.1 GPa. Um einen differenzierbaren Übergang zwischen den beiden Funktionen zu erhalten, wurde an beide Funktionen über den gesamten Druck- und Temperaturbereich eine zweidimensionale Splinefunktion angepaßt.

Bei den hier verwendeten hohen Drücken muß der Einfluß der Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen auf ihre Polarisierbarkeit berücksichtigt werden. M.Lallemand und D.Vidal haben die statische Dielektrizitätskonstante von Helium mit einem Plattenkondensator bei 298 K bis zu einem Druck von 1.2 GPa gemessen. Die Autoren geben ihre Ergebnisse in Form von einer Virialentwicklung der Polarisierbarkeit an [18].

$$\alpha = 3 \cdot [(0.518 \pm 0.001) - (0.08 \pm 0.01)\rho + (0.5 \pm 0.2)\rho^2] [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Zu leicht abweichenden Ergebnissen kamen R. Le Toullec et al. [19]. Sie haben Reflektionsmessungen an einer mit Helium gefüllten Diamantdruckzelle bei Zimmertemperatur bis zu einem Druck von 16 GPa durchgeführt. Der gemessene Brechungsindex konnte im untersuchten Spektralbereich mit zwei Lorentzoszillatoren angepaßt werden. Die Extrapolation auf die statische Dielektrizitätskonstante führte insbesondere bei hohen Drücken zu größeren Werten und einem deutlich flacheren Verlauf der Polarisierbarkeit. Allerdings weichen die durch diese beiden Arbeiten vorgegebenen Werte bis zu einem Druck von 0.8 GPa nur um 2 % voneinander ab. Die Dielektrizitätskonstante von Helium wurde in dieser Arbeit mit der Virialentwicklung von M.Lallemand et al. berechnet. In Abbildung 3.13 sind für einige ausgewählte Temperaturen die so berechneten Dielektrizitätskonstanten in Abhängigkeit vom

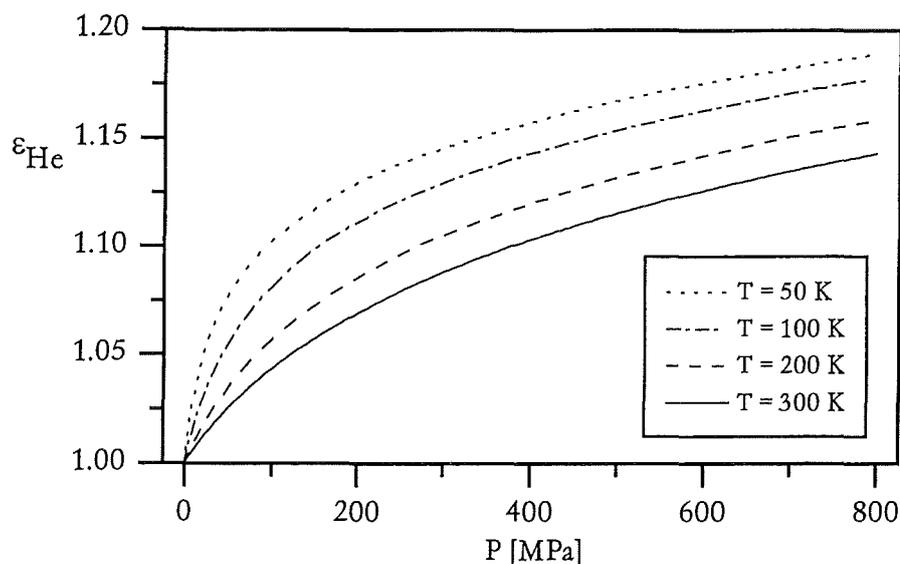


Abbildung 3.13 Die Dielektrizitätskonstante von Helium als Funktion des Druckes bei verschiedenen Temperaturen.

Druck dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß Helium wegen seines geringen Atomdurchmessers leicht in Proben mit großen Zwischengitterplätzen eindringen kann und damit die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Probenvolumens ändert. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit neben Helium auch Argon als Druckmedium verwendet. Da für Argon die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante nicht genau bekannt ist, können die Längenmessungen mit Argon als Druckmedium nicht in absolute Werte umgerechnet werden.

3.5 Längenmessung der Proben

Da mit dem Dilatometer nur Längenänderungen gemessen werden können, müssen die genauen Abmessungen der jeweiligen Probe mit einem anderen Verfahren bestimmt werden. Üblicherweise wird dazu ein Auflichtmikroskop benutzt. Seine beschränkte Tiefenschärfe führt bei großen Proben zu einem großen Meßfehler. Wenn die Probe zudem eine unregelmäßige Form besitzt, ist es äußerst schwierig, die genaue Lage der Probe im Dilatometer vorauszusagen, und damit nahezu unmöglich, die für die Messung relevante Länge zu bestimmen.

Zur Lösung dieses Problems wurde ein Meßverfahren entwickelt, mit dem die Probenlänge während des Einbaus in das Dilatometer gemessen werden kann. Dazu wird das Dilatometer an der in Bild 3.14 abgebildeten Führungsschiene befestigt. Mit einer Mikrometerschraube, die von einem Schrittmotor gedreht wird, kann der Stempel in der Probenzelle verschoben werden. Der Schrittmotor ermöglicht aufgrund der konstanten Schrittweite eine genau definierte Verschiebung des Stempels von $0.625 \mu\text{m}$.

Zur Bestimmung einer Probelänge stellt man zunächst ohne Probe einen willkürlich gewählten Grundabstand der beiden Kondensatorplatten ein. Dann wird

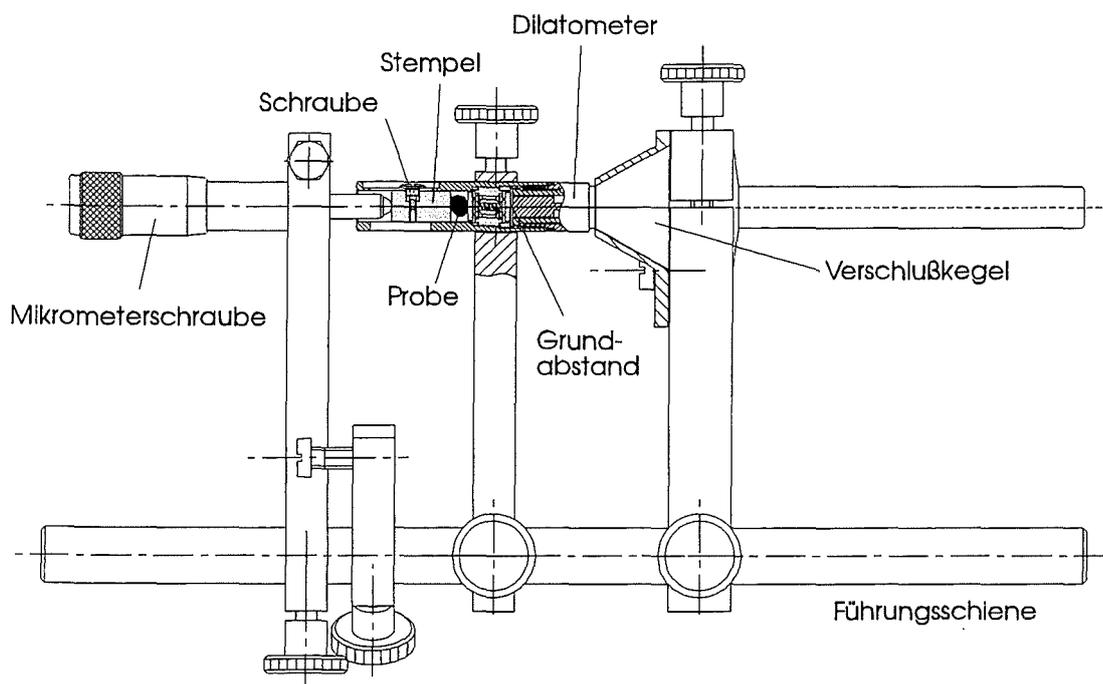


Abbildung 3.14 Schaubild des Aufbaus zur Bestimmung der absoluten Probenlänge. Die Mikrometerschraube links kann von einem Schrittmotor angesteuert werden.

der Stempel mit dem Schrittmotor soweit zurückgefahren, daß die Probe zwischen Kolben und Stempel paßt. Nach dem Einführen der Probe wird der ursprüngliche Grundabstand wieder eingestellt. Die Länge der Probe ergibt sich aus der Differenz der Anfangs- und Endstellung der Mikrometerschraube.

Die Meßgenauigkeit beträgt ungefähr $\pm 5 \mu\text{m}$, weil beim Einsetzen der Probe in das Dilatometer die Position des Stempels durch eine leichte Verkippung verändert wird.

Nachdem die Probenlänge bestimmt wurde, wird der Grundabstand für die Messung eingestellt und der Stempel mit einer Schraube arretiert. Das Dilatometer kann nun in die Druckzelle eingebaut werden.

3.6 Steuerung der Anlage

Die Länge der Probe hängt empfindlich von der Temperatur und dem angelegten Druck ab. Wegen der hohen Auflösung müssen Druck und Temperatur des Dilatometers sehr genau kontrolliert werden. Der Meßvorgang wird von einem PC gesteuert. Der schematische Aufbau der Anlage ist in Bild 3.15 wiedergegeben.

Die Temperatur kann mit Hilfe des in Bild 3.16 abgebildeten He-Durchflußkryostaten zwischen 4 K und 325 K kontinuierlich variiert werden. Im Kryostaten befindet sich die Druckzelle in einem Kupferbecher, auf dem eine Heliumleitung spiralförmig angelötet ist. Um das Dilatometer heizen zu können, wurde der Becher und die Druckzelle mit Manganindraht umwickelt. Die Ankopplung an das Kühl- und Heizsystem des Kryostaten erfolgt über He-Austauschgas bei einem Druck von 0.01 MPa. Die Temperatur des Bechers kann mit einem Pt100-Widerstand

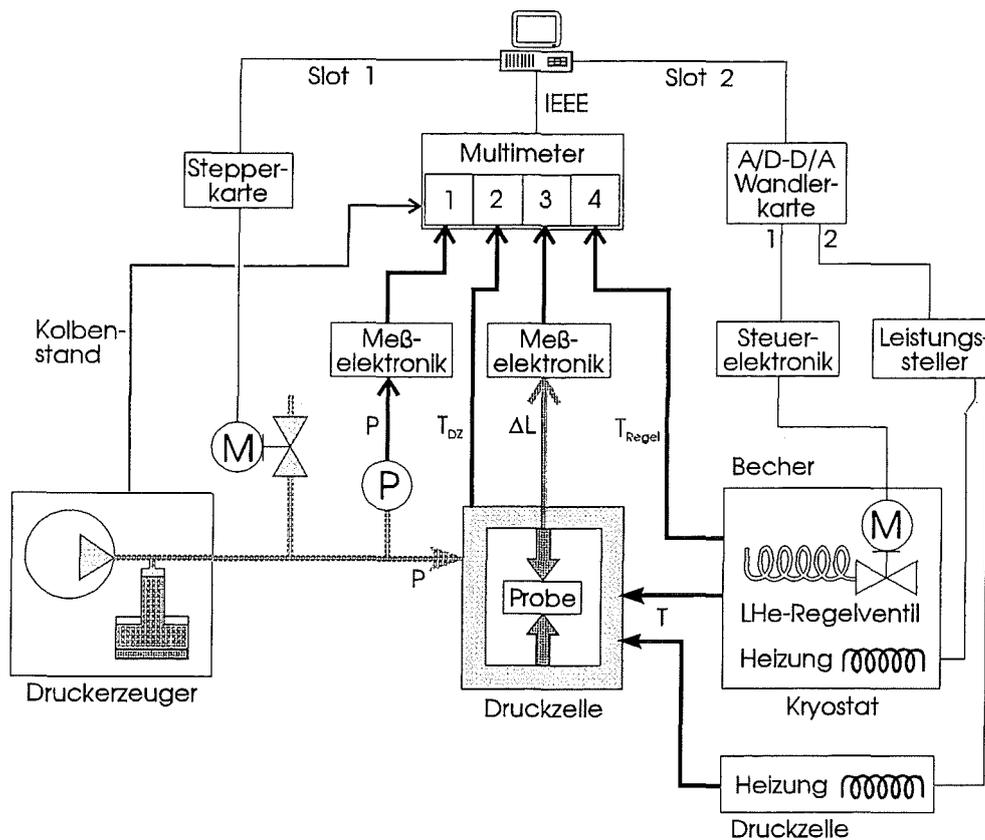


Abbildung 3.15 Blockschaubild der Steuerung und Datenerfassung.

gemessen werden.

Der He-Durchfluß durch die Kühlwendel wird mit einem Ventil der Firma Cryovac geregelt. Die Steuerelektronik des Ventils stellt die Ventilöffnung proportional zur Ausgangsspannung einer D/A-Wandlerkarte ein. Über diese D/A-Wandlerkarte kann der Meßrechner maximal zwei verschiedene Spannungen ausgeben. Die zweite Spannung steuert über einen Leistungssteller eine Stromquelle, an die wahlweise die Heizung des Bechers oder der Druckzelle angeschlossen werden kann. Das Schaltbild des Leistungsstellers befindet sich im Anhang D. Mit der Heizung an der Druckzelle kann das System schneller auf äußere Störungen reagieren, wohingegen mit der Heizung am Becher, wegen des Austauschgases, ein gleichmäßigerer Temperaturverlauf und damit eine bessere Auflösung erzielt wird.

Die Temperaturen der Druckzelle und des Bechers werden von einem Multimeter gemessen und über eine IEEE488-Schnittstelle an den Meßrechner weitergegeben. Mit den ermittelten Temperaturwerten steuert das Meßprogramm über einen PID-Regler die Heizleistung. Da das Kühlsystem sehr viel langsamer als die Heizung reagiert, muß die Regelung in erster Linie über die Heizung erfolgen. Aus diesem Grund wird der He-Durchfluß von einem ID-Regler so eingestellt, daß die Heizleistung immer größer als 0.25 W ist. Die Regelparameter der beiden Regler wurden mit den üblichen Einstellkriterien nach Nichols und Ziegler [20] sowie nach Takahashi [21] für verschiedene Temperaturen bestimmt. Mit dieser

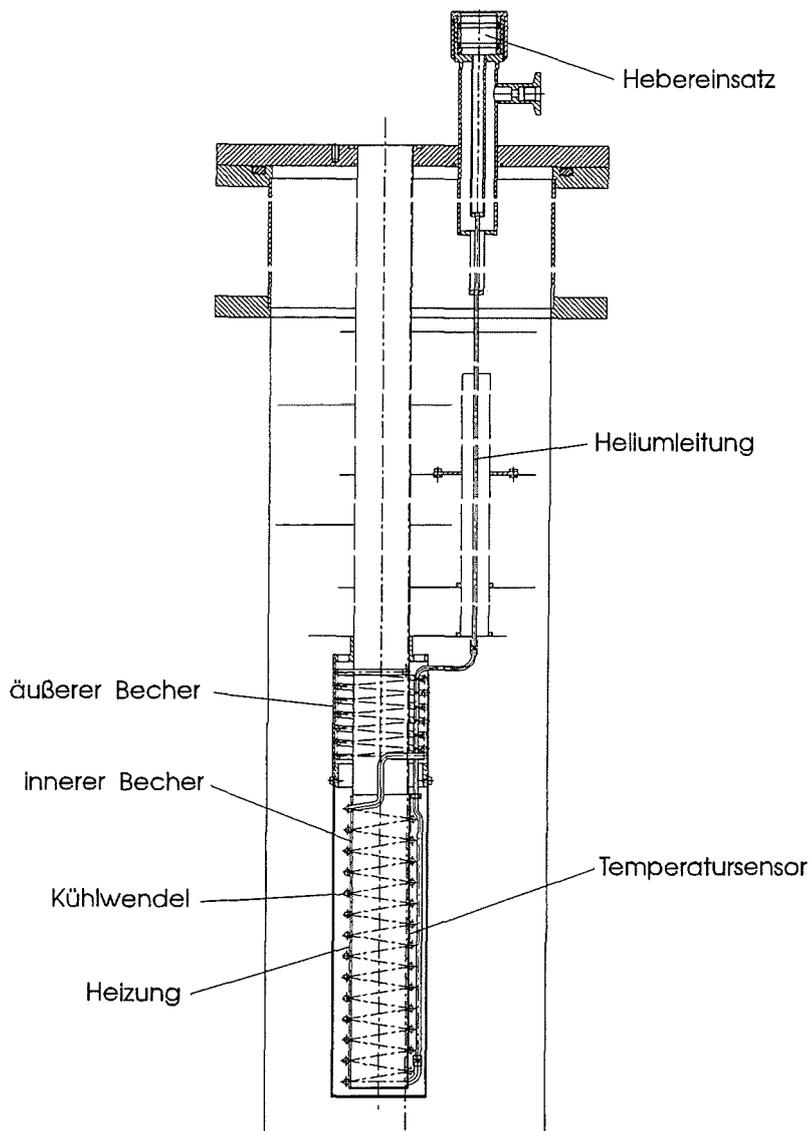


Abbildung 3.16 Schnittbild des Helium-Durchfluß-Kryostaten.

Temperatursteuerung kann die Temperatur der Druckzelle auf ungefähr ± 1 mK genau geregelt werden (siehe Bild 3.17).

Im Gegensatz zur Temperatur läßt sich der Gasdruck in der Druckzelle nicht beliebig variieren. Beim Anlegen des Druckes bestimmt allein der Druckerzeuger die Geschwindigkeit, mit der der Druck ansteigt, während beim Ablassen des Druckes eine Feinabstimmung mit Hilfe des Ventils⁴ erfolgen kann (siehe Bild 3.10). Das Ventil ist über ein Getriebe mit einem Schrittmotor verbunden. Durch die hohe Übersetzung des Getriebes von 1:50 wird das notwendige Drehmoment bereitgestellt und die Schrittweite soweit reduziert, daß eine äußerst feine Steuerung des Ventils möglich ist. Der Schrittmotor wird über eine Stepper-Karte vom Meßrechner aus angesprochen. Mit einem einfachen Proportionalregler kann der Druck auf einen vorgegebenen Wert

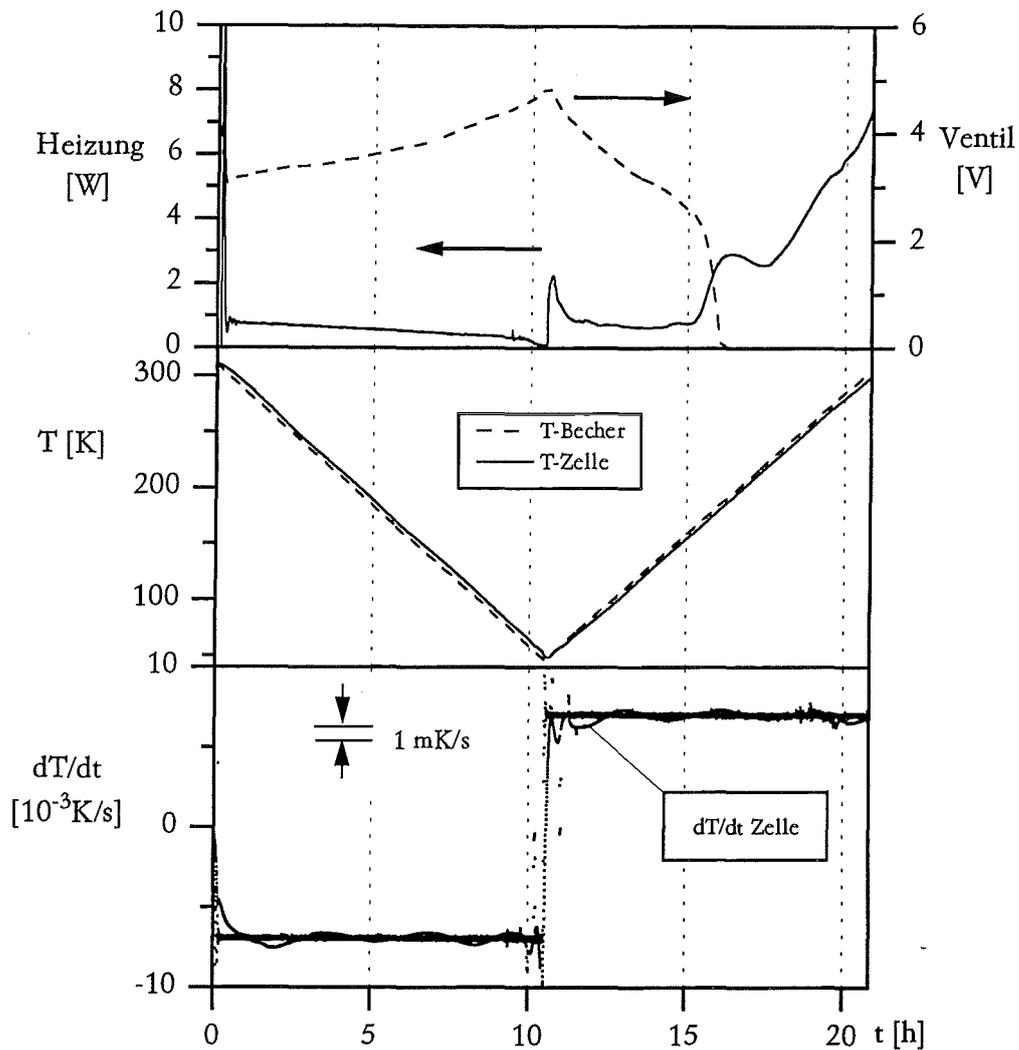


Abbildung 3.17 Temperaturregelung während eines Meßlaufs. Im obersten Teilbild ist die Heizleistung und die Öffnung des Regelventils, in der Mitte die Temperatur des inneren Bechers und der Druckzelle und unten die Ableitung der Temperaturen nach der Zeit in Abhängigkeit der Zeit dargestellt.

mit einer Genauigkeit von ± 0.1 MPa abgelassen werden. Die kleinste einstellbare Rate des Druckabfalls beträgt 0.01 MPa/s.

Neben der Temperatur werden während der Messung der Druck und die Längenänderung der Probe von verschiedenen Multimetern gemessen und im Rechner abgespeichert.

Eine Messung kann entweder bei konstanter Temperatur und langsam fallendem Druck oder bei fest vorgegebenem Anfangsdruck und variabler Temperatur durchgeführt werden. Das erste Verfahren eignet sich besonders für die Bestimmung der Druckabhängigkeit des Volumens. Da während der Meßrechnung das Druckventil verstellt die Temperaturregelung nicht aktiv sein kann, ist dieses Verfahren störanfällig gegenüber plötzlichen Temperaturänderungen. Für eine gute

Temperaturregelung muß das Heiz- und Kühlsystem spätestens nach 0.5 s den neuen Gegebenheiten angepaßt werden. Für eine ausreichend schnelle Regelung wird deshalb die Temperatur mit der Heizung an der Druckzelle geregelt und die Ansteuerung des Druckventils in kurze Schrittfolgen aufgeteilt.

Beim zweiten Verfahren wird der Druck vor der Messung auf den gewünschten Wert abgelassen und während der Messung nur die Temperatur variiert. Da das unter Druck stehende Volumen abgeschlossen ist, fällt der Druck mit abnehmender Temperatur. Mit Helium als Druckmedium beträgt die Druckabnahme bei einem Temperaturunterschied von 250 K etwa 10%. Das Auflösungsvermögen ist mit diesem Verfahren größer, aber um den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu erhalten, muß der Kompressionsmodul oder die Kompressibilität der Probe bekannt sein. Um diese Werte bestimmen zu können, wiederholt man die Messung mit verschiedenen Anfangsdrücken. Durch Interpolation und Anpassung einer Zustandsgleichung kann aus den Messungen die Druckabhängigkeit des Volumens berechnet werden.

3.7 Kalibrierung des Dilatometers und Fehlerabschätzung

Da das gesamte Dilatometer dem Druck ausgesetzt wird, geht in die gemessene Kapazität auch die Druckabhängigkeit des Dilatometers ein. Genaugenommen wird die Differenz zwischen der Längenänderung der Probe und der Längenänderung des Dilatometers gemessen. Um die Auswertung und Kalibrierung der Apparatur zu vereinfachen, wurden deshalb alle Bauteile aus dem gleichen Werkstoff (BERYLCO25) hergestellt. Leider ist der temperatur- und druckabhängige Kompressionsmodul dieser Legierung nicht bekannt. Da jedoch die Legierung hauptsächlich aus Kupfer mit einer Beimischung von lediglich 2 % Beryllium besteht und sich von Kupfer in erster Linie durch einen erhöhten Schermodul unterscheidet, wurde für eine erste Abschätzung der Kompressionsmodul von Kupfer verwendet [22]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Legierung bei Normaldruck wurde einer Arbeit von Beenakker und Swenson entnommen [23].

Trotz der Verwendung eines Schutzringkondensators muß eine leichte Krümmung der Feldlinien am Rande der Kondensatorplatte berücksichtigt werden. Die genaue Formel [3] für den hier verwendeten Schutzringkondensator lautet

$$C = \varepsilon_o \varepsilon_r \frac{\pi r^2}{d} + \varepsilon_o \varepsilon_r \frac{\pi r w}{d + 0.22w} \left(1 + \frac{w}{2r}\right). \quad (3.2)$$

Dabei ist r der Radius der Kondensatorplatten, w die Breite des isolierenden Spaltes zwischen der feststehenden Kondensatorplatte und der Abschirmung, ε_r die Dielektrizitätskonstante des Druckmediums und d der Abstand zwischen den Platten. Alle Größen dieser Gleichung sind Funktionen des angelegten Druckes und der Temperatur. Mit einer eingebauten Probe der Länge L_{Probe} erhält man für den Plattenabstand

$$d(P, T) = d_o(P, T) + L_{\text{Probenzelle}}(P, T) - L_{\text{Probe}}(P, T).$$

Die Meßelektronik gibt proportional zum Kehrwert der Kapazität eine Spannung U aus

$$U = a_0 + \frac{a_1}{C}.$$

In dieser Gleichung ist a_0 die Grundspannung, die zu Beginn der Messung vorgegeben wird, um in einen günstigeren Meßbereich des Multimeters zu gelangen. Die Proportionalitätskonstante a_1 ist die Verstärkung der Meßelektronik.

Bei Normaldruck kann das Dilatometer über die in Abschnitt 3.5 beschriebene Anordnung zur Längenmessung der Proben grob kalibriert werden. Dazu wird das Dilatometer ohne Probe an der Führungsschiene festgeklemmt und der Plattenabstand mit Hilfe der schrittmotorbetriebenen Mikrometerschraube verstellt. Aus der Steigung der resultierenden Kapazitätsänderung kann die Proportionalitätskonstante a_1 näherungsweise bestimmt werden. Um eine höhere Genauigkeit zu erreichen, wurde die Konstante nochmals mit Hilfe einer Messung an einem NaCl-Einkristall ermittelt. Für die Messungen stehen zwei verschiedene Vorverstärker zur Verfügung. Ihre Verstärkung bezogen auf die Abstandsänderung beträgt $1.923 \cdot 10^{-2}$ bzw. $1.0526 \cdot 10^{-1} \text{ V}/\mu\text{m}$. Mit einem Grundabstand der Kondensatorplatten von $5 \mu\text{m}$ hat die Kapazität einen Wert von etwa 22 pF. Die Meßelektronik kann eine Kapazitätsänderung von 10^{-5} pF auflösen. Daraus ergibt sich eine maximale relative Auflösung von $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$.

Zur Zeit ist die Druckabhängigkeit der CuBe-Legierung für eine genaue Meßauswertung noch nicht ausreichend bekannt. Solange aber Proben wie zum Beispiel NaCl oder C_{60} -Einkristalle untersucht werden, deren Kompressionsmodul von ca. 23 GPa und ca. 8.5 GPa deutlich kleiner als der Kompressionsmodul von Kupfer mit etwa 135 GPa ist, kann der hierdurch entstehende Fehler vernachlässigt werden. Sehr viel größere Fehler entstehen bei der Druckbestimmung und der Messung der gesamten Probenlänge. Insgesamt kann der Kompressionsmodul und der thermische Ausdehnungskoeffizient von Substanzen, deren Kompressionsmodul kleiner als 30 GPa ist, mit einer absoluten Genauigkeit von 10 % bestimmt werden.

Kapitel 4

MESSUNGEN AN C₆₀-KRISTALLEN

4.1 Molekülstruktur von C₆₀

Das Molekül C₆₀ gehört zur Gruppe der Fullerene. Die Fullerene sind ebenso wie Graphit und Diamant eine Erscheinungsform des Kohlenstoffs, die aber erst 1985 von Kroto, Smalley und ihren Mitarbeitern entdeckt wurde. Die Struktur ähnelt wegen der aneinander gereihten Sechsecke der Struktur von Graphit mit dem Unterschied, daß durch den zusätzlichen Einbau von Fünfecken die Kohlenstoffebenen gekrümmt sind und so in sich geschlossene, käfigartige Moleküle bilden. Aus mathematischer Sicht können eine beliebige Anzahl von Sechsecken stets zu einem geschlossenem Sphäroid zusammengefügt werden, wenn die Sechsecke über 12 Fünfecke miteinander verbunden sind. Dieses Prinzip hat der Architekt R. Buckminster Fuller zur Konstruktion seiner freischwebenden, geodätischen Kuppeln benutzt. Die Ähnlichkeit der Struktur der neuen Kohlenstoffmodifikation mit der Bauweise dieser Kuppeln führte schließlich zum Namen Fulleren.

Das stabilste Molekül der Fullerene ist das C₆₀-Molekül. Es besteht aus 60 in einem abgeflachten Ikosaeder (= Fußball) angeordneten Kohlenstoffatomen (siehe Bild 4.1). Die Bindungen zwischen den Atomen bilden 20 Sechsecke und 12 Fünfecke. Entsprechend den Kohlenstoffatomen in den Graphitebenen sind die Valenzelektronen im C₆₀-Molekül sp²-hybridisiert*. Ein Kohlenstoffatom besitzt drei σ -Bindungen mit den nächsten Nachbarn, während sein π -Orbital senkrecht zur Bindungsebene steht. Die π -Orbitale koppeln stark mit den π -Orbitalen der Nachbaratome. Da die Symmetrie der Moleküloberfläche durch den Einbau der Fünfecke erniedrigt wird, sind im Gegensatz zum Graphit die Valenzelektronen *nicht* gleichmäßig auf die Bindungen verteilt. Die Coulombabstoßung zwischen den delokalisierten Elektronen des π -Orbitalsystems führt im zeitlichen Mittel zu einer Verstärkung von jeweils einer der drei σ -Bindungen. Mit Neutronenstrukturanalysen [24, 25] konnten zwei verschiedene Bindungslängen von 1.391 Å und 1.455 Å bestimmt werden. Der Vergleich mit Einfach- (1.334 Å) und Doppelbindungen (1.504 Å) von Kohlenstoff zeigt, daß die Kanten, die zwei Sechsecke verbinden, eher den Charakter einer Doppelbindung haben, während die Kanten von Fünfecken Einfachbindungen entsprechen [26]. Die mittlere Ladungsdichte eines Fünfecks, das heißt der Pentagonfläche, ist daher immer kleiner als die mittlere Ladungsdichte einer Hexagonfläche.

Nachdem den Arbeitsgruppen von W. Krätschmer und D.R. Huffman die

*Durch die Krümmung der Moleküloberfläche erhalten die Bindungen auch einen sehr geringen sp³-Charakter.

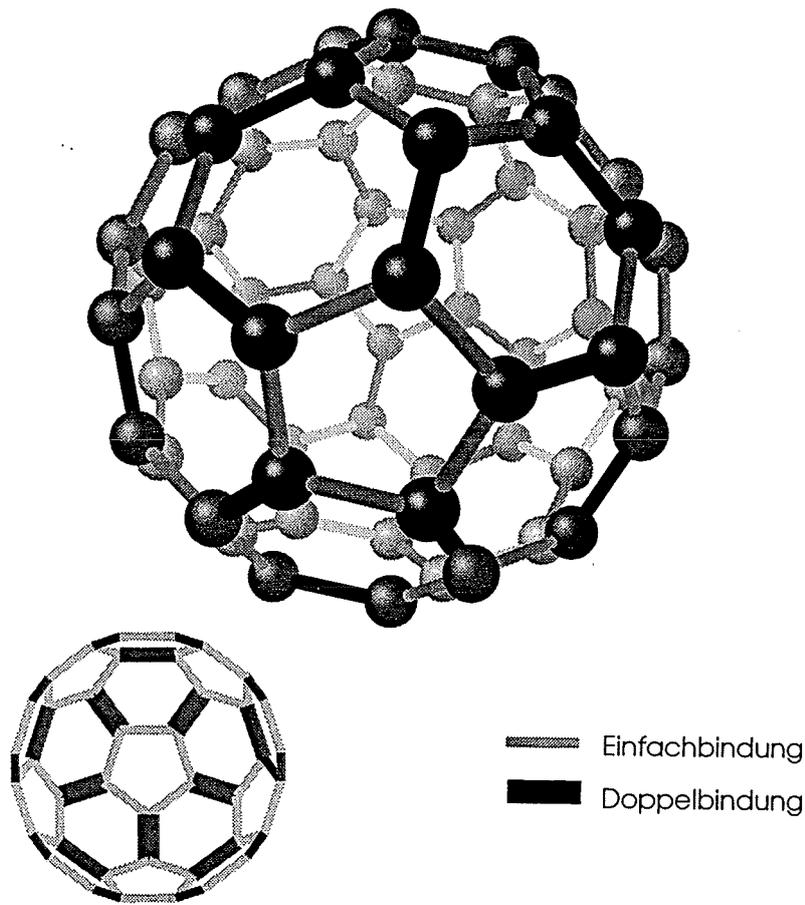


Abbildung 4.1 Die Struktur eines C_{60} -Moleküls. Im unteren Teilbild sind die unterschiedlichen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen hervorgehoben.

Herstellung makroskopischer Mengen von C_{60} und höherer Fullerene gelungen war, konnten Einkristalle gezogen und deren Festkörpereigenschaften untersucht werden [27].

4.2 Die Struktur von C_{60} -Kristallen bei Normaldruck

Bei Zimmertemperatur und Normaldruck ordnen sich die C_{60} -Moleküle in einer kubisch flächenzentrierten Struktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) an (siehe Bild 4.2). Dabei werden die Moleküle hauptsächlich durch schwache van-der-Waals-Bindungen im Kristallverband zusammengehalten. In dieser Kristallstruktur rotieren die Moleküle bei Zimmertemperatur nahezu frei um beliebige Achsen mit der höchsten Rotationsgeschwindigkeit, die bisher in Festkörpern beobachtet wurde. Wegen dieser hohen Rotationsfrequenz von 10 GHz [25] erscheinen die Moleküle im zeitlichen Mittel als ununterscheidbare, homogene Kugeln [28].

Mit sinkender Temperatur nimmt die Gitterkonstante ab und die Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu. Die Moleküle spüren zunehmend die inhomogene Ladungsverteilung ihrer Nachbarn. Bei ungefähr 260 K ist die Wechselwirkung so groß, daß die Rotationsbewegung der Moleküle behindert wird. Es findet ein Phasenübergang erster Ordnung zu einer einfach kubischen Struktur

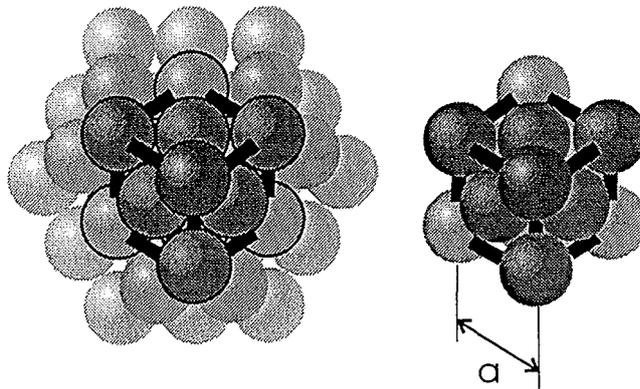


Abbildung 4.2 Die C_{60} -Moleküle in der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur.

(Raumgruppe $Pa\bar{3}$) statt. Die Moleküle nehmen nun verschiedene Orientierungen ein, weshalb im Gegensatz zur kubisch flächenzentrierten Struktur die Basis der Einheitszelle aus vier *unterscheidbaren* Molekülen besteht [25] und damit die Kristallstruktur aus vier ineinander geschachtelten einfach kubischen Einheitszellen aufgebaut ist.

Nach heutiger Sicht springen die Moleküle in der einfach kubischen Struktur zwischen zwei energetisch fast gleichwertigen Orientierungen hin und her. In der einen Orientierung stehen Pentagonflächen gegenüber Doppelbindungen benachbarter Moleküle, in der anderen Orientierung Hexagonflächen gegenüber Doppelbindungen. Wegen der geringeren Ladungsdichte an der Pentagonfläche ist die Orientierung Pentagon gegenüber Doppelbindung die energetisch günstigere. Die C_{60} -Moleküle führen in den Potentialminima, die durch die beiden Orientierungen gebildet werden, Drehschwingungen aus, die Libronen genannt werden. Die Potentialbarriere zwischen den Potentialminima führt bei ca. 90 K zu einem Einfrieren der vorliegenden Orientierung und damit zu einem Glasübergang. Der genaue Mechanismus und die Untersuchung dieses Glasübergangs werden im Kapitel 4.7 besprochen.

4.3 Die Proben

Die Einkristalle wurden von G.Burkhart mit der von H.Kuzmany entwickelten Sublimationstechnik hergestellt [29]. Ihre Abmessungen betragen ungefähr $1.0 \times 1.0 \times 1.0 \text{ mm}^3$. Die glänzenden Oberflächen wiesen auf eine hohe Qualität der Kristalle hin, die sich auch in der guten Reproduzierbarkeit der Messungen an verschiedenen Kristallen widerspiegelte. In den meisten Fällen haben die Kristalle die durchgeführten Druckexperimente unbeschadet überstanden und zeigten auch nach wiederholten Druckänderungen unter gleichen Versuchsbedingungen die gleichen Meßergebnisse.

4.4 Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Normaldruck

Zuerst wurde eine Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei Normaldruck durchgeführt. Da der C_{60} -Kristall eine kubische Symmetrie besitzt,

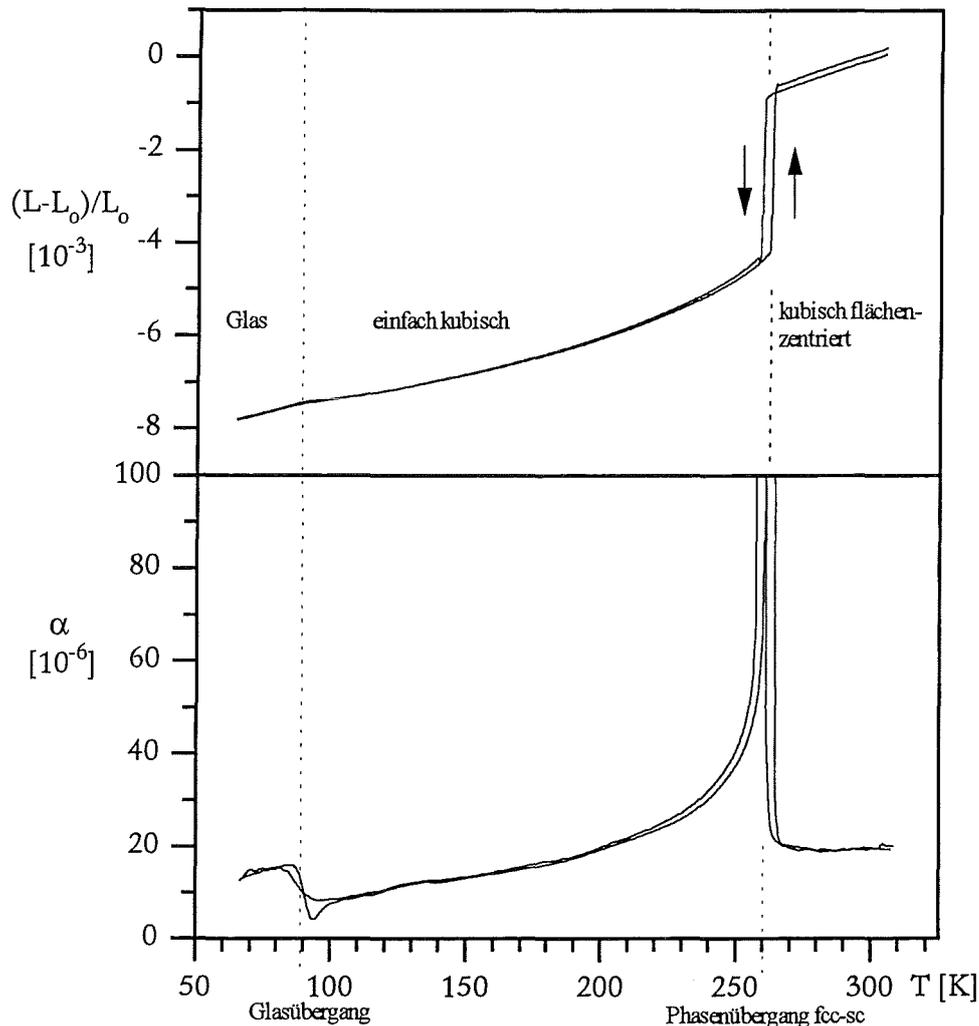


Abbildung 4.3 Im oberen Bildteil ist die Längenänderung bei Normaldruck über der Temperatur aufgetragen. Die Aufheiz- bzw. Abkühlkurven sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Im unteren Bildteil ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei 260 K erreicht er einen Wert von $2 \cdot 10^{-3}$.

ist er bezüglich seiner thermischen und elastischen Eigenschaften isotrop. Es genügt daher, die Längenänderung in einer Richtung zu messen. Die relative Längenänderung wird in dieser Arbeit immer auf die Länge bei Zimmertemperatur und Normaldruck bezogen.

In Bild 4.3 oben ist die relative Längenänderung über der Temperatur aufgetragen. Der Kristall wird mit abnehmender Temperatur kleiner. Deutlich ist bei 260 K der Phasenübergang zur einfach kubischen Struktur zu erkennen. Die Hysterese zwischen der Abkühl- und der Aufheizkurve deutet auf einen Phasenübergang erster Ordnung hin. Der Versatz der beiden Kurven beträgt bei der hier gezeigten Messung 0,5 K. Da das Volumen der C₆₀-Kristalle von der Besetzung der beiden Orientierungen abhängt, kann das Einfrieren der jeweiligen Besetzung am Glasübergang als Knick in

der relativen Längenänderung bei etwa 90 K beobachtet werden.

Sehr viel besser können die Übergänge in der Ableitung der Längenänderung nach der Temperatur, das heißt im linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, beobachtet werden (siehe Bild 4.3 unten). Insbesondere am Glasübergang wird der für solche Übergänge typische Unterschied zwischen der Abkühl- und Aufheizkurve sichtbar.

Unterhalb von 260 K bestimmen neben den anharmonischen Beiträgen der Phononen auch die Libronen die Temperaturabhängigkeit des Volumens. Wegen des großen Gitterabstandes sowie der zeitlichen und räumlichen Mittelung können die anharmonischen Beiträge der Schwingungen der Moleküloberflächen, die sogenannten Vibronen, weitgehend vernachlässigt werden.

Sowohl zum Phasenübergang bei 260 K als auch zum Glasübergang liegen zahlreiche Untersuchungen bei Normaldruck vor [25, 30]. Beispielsweise haben F. Gugenberger und C. Meingast ebenfalls mit einem kapazitiven Dilatometer den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten eines C₆₀-Einkristalls gemessen [31]. Die Messungen stimmen mit den hier vorgestellten Ergebnissen sehr gut überein.

In den folgenden Kapiteln wird zuerst die Druckabhängigkeit des Phasenübergangs bei 260 K und dann die Druckabhängigkeit des Glasübergangs beschrieben. Anschließend werden die Meßergebnisse in einem Phasendiagramm zusammengefaßt.

4.5 Untersuchung des Phasenübergangs fcc-sc unter Druck

4.5.1 Messungen mit Helium als Druckmedium

Der Phasenübergang fcc-sc wurde bis zu einem Druck von 500 MPa bei fest eingestelltem Anfangsdruck und variabler Temperatur untersucht. Im Teilbild von Abbildung 4.4 ist die Längenänderung bei verschiedenen Anfangsdrücken über der Temperatur aufgetragen. Die oberste Kurve wurde bei Normaldruck aufgenommen, bei jeder weiteren Meßkurve ist der Druck um 100 MPa erhöht worden. Wie erwartet nimmt die Länge des Kristalls mit zunehmendem Druck ab. Gleichzeitig wird der Volumensprung beim Phasenübergang kleiner und zu höheren Temperaturen verschoben. Die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur ist in Bild 4.4 dargestellt.

Die Übergangstemperatur steigt proportional zum angelegten Druck mit einer Steigung von 119.5 K/GPa. Die Messung konnte mit einem zweiten C₆₀-Einkristall sehr gut reproduziert werden. Der Unterschied zwischen den Messungen an den beiden Kristallen ist kleiner als 0.5 K/GPa.

4.5.2 Diskussion

Die Messungen zeigen deutlich, daß der Phasenübergang empfindlich vom angelegten Druck abhängt. Mit zunehmendem Druck nimmt der Gitterabstand ab, so daß die Wechselwirkung zwischen den Molekülen schon bei höheren Temperaturen die Rotation der Moleküle hemmt und zu einem Phasenübergang führt, der zu höheren Temperaturen verschoben ist. Die große Verschiebung der Übergangstemperatur unter Druck spiegelt die schwachen van-der-Waals-Bindungen der Moleküle und die damit verbundene hohe Kompressibilität des C₆₀-Kristalls wider.

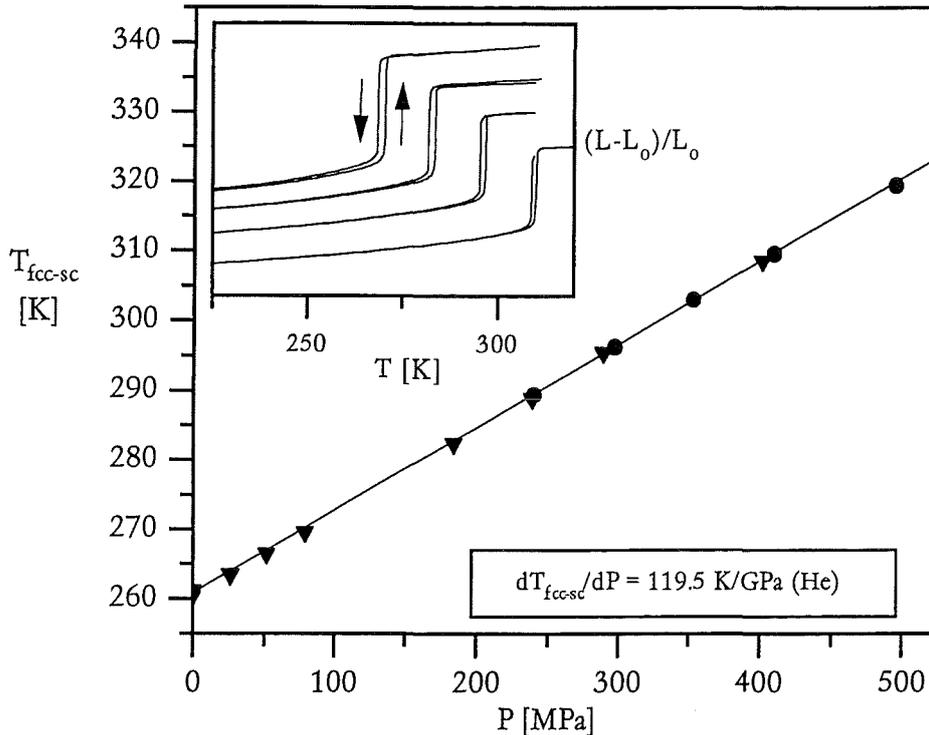


Abbildung 4.4 Die Druckabhängigkeit des Phasenübergangs fcc-sc von C₆₀-Einkristallen mit Helium als Druckmedium in Abhängigkeit der Temperatur. Im Teilbild ist die relative Längenänderung für verschiedene Drücke über der Temperatur aufgetragen. Die oberste Kurve wurde bei Normaldruck aufgenommen, bei jeder weiteren ist der Druck um ungefähr 100 MPa erhöht worden.

Die Druckabhängigkeit des Phasenübergangs wurde ebenfalls von G.A.Samara et al. [32] und G.Kriza et al. [33] mit einer differentiellen thermischen Analyse (DTA) untersucht. Mit Helium als Druckmedium erhielten sie eine Steigung von 105 ± 4 K/GPa und 117 K/GPa, was ausgezeichnet mit dem hier bestimmten Wert von 119.5 K/GPa übereinstimmt.

Eine andere Möglichkeit die Druckabhängigkeit des Phasenübergangs zu bestimmen, besteht in der Anwendung der Formel von Clausius-Clapeyron [9]

$$\frac{dT_{fcc \leftrightarrow sc}}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{T \cdot \Delta V}{q}$$

Der Sprung im Volumen V kann den Messungen bei Normaldruck entnommen werden. Der Sprung in der Entropie S wird aus der Übergangswärme q mit Hilfe von Messungen der spezifischen Wärme ermittelt. Der Sprung im Volumen beträgt $\sim 0.35\%$ und die Übergangswärme 9.1 J/g [34]. Eingesetzt in die oben angegebene Formel ergibt das eine wesentlich höhere Steigung der Übergangstemperatur unter Druck von 177 K/GPa.

Samara et al. [35] haben ähnliche Unterschiede bei der Verwendung verschiedener Druckmedien beobachtet. Mit Stickstoff und einer Isopentan-Mischung als Druckmedium erhielten sie Steigungen von 164 ± 2 K/GPa bzw. 159 ± 3 K/GPa. Auch P.Auban-Senzier et al. [36] haben die Druckabhängigkeit des

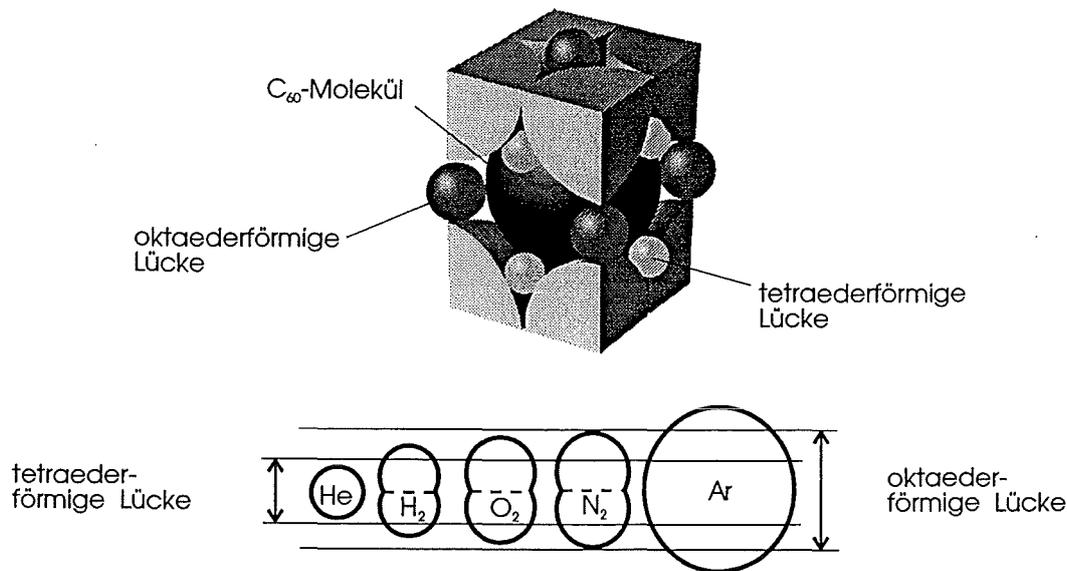


Abbildung 4.5 Die Zwischengitterplätze eines C_{60} -Kristalls im Kristallverband. Zum Größenvergleich sind darunter verschiedene Gasmoleküle und Atome dargestellt. Die oktaederförmige bzw. tetraederförmige Lücke hat einen Durchmesser von 4.15 \AA bzw. 2.26 \AA . Die Durchmesser der Gasmoleküle betragen für He: 1.98 \AA , H_2 : $2.4 \times 3.1 \text{ \AA}$, O_2 : $2.8 \times 4.0 \text{ \AA}$, N_2 : $3.0 \times 4.1 \text{ \AA}$ und Ar: 5.7 \AA [26].

Phasenübergangs mit Isopentan als Druckmedium untersucht und ermittelten aus Kernspinresonanzmessungen eine Steigung von 160 K/GPa .

Samara nahm an, daß die Druckabhängigkeit des Phasenübergangs durch das Eindringen des Druckmediums verringert wird. Dies ist möglich, weil der Kristallverband aufgrund des großen Durchmessers der C_{60} -Moleküle große Lücken aufweist. Diese Lücken erlauben die Einlagerung von hinreichend kleinen Gasmolekülen. Auf jedes C_{60} -Molekül kommen zwei tetraederförmige und eine oktaederförmige Lücke mit einem Durchmesser von 2.26 \AA und 4.15 \AA . Vergleicht man die van-der-Waals-Radien verschiedener Gasmoleküle mit den Zwischengitterplätzen (Bild 4.5), erkennt man, daß Helium mit einem Atomdurchmesser von 1.9 \AA beide Lücken besetzen kann. Da das eingedrungene Druckmedium durch den resultierenden Innendruck den Kristall aufweitet, muß ein höherer Druck auf den Kristall ausgeübt werden, um den Gitterabstand soweit zu reduzieren, daß die Wechselwirkung zwischen den Molekülen für den Phasenübergang ausreicht.

4.5.3 Die Einlagerung von Helium in den C_{60} -Kristall

Um das Eindringen von Helium in den Kristall zu untersuchen, wurde ein C_{60} -Einkristall bei Zimmertemperatur einem Heliumdruck von 100 MPa ausgesetzt. Die resultierende Längenänderung ist in Bild 4.6 über der Zeit aufgetragen. Nach der Druckerhöhung bei $t = 0$ nahm die Länge des Kristalls wie erwartet ab. Obgleich der Druck nunmehr auf $\pm 0.1 \text{ MPa}$ konstant gehalten wurde, wuchs die Länge des Kristalls mit fortschreitender Zeit wieder an und erreichte schließlich nach $\sim 50 \text{ min}$ einen neuen Gleichgewichtszustand. Die relative Längenabnahme durch die Druckerhöhung betrug $\sim 3.1 \cdot 10^{-3}$, der Zuwachs danach etwa $\sim 0.39 \cdot 10^{-3}$. Nachdem der

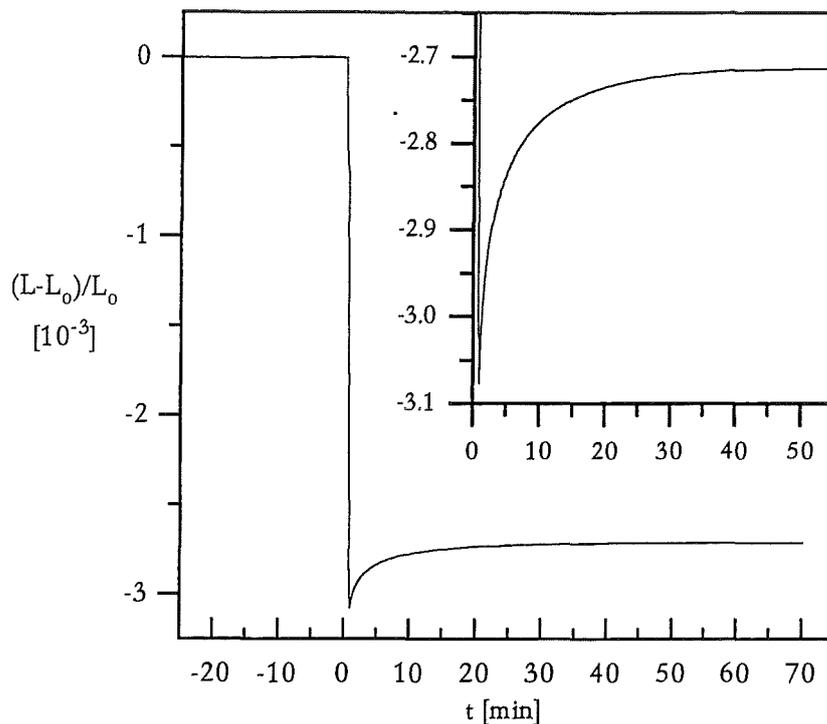


Abbildung 4.6 Die relative Längenänderung eines C₆₀-Kristalls bei einer plötzlichen Druckänderung von 100 MPa zum Zeitpunkt $t=0$. Im Teilbild ist der Zeitabschnitt von 0 bis 55 min vergrößert dargestellt.

Druck abgelaassen wurde, nahm der Kristall nach einer etwas längeren Relaxationszeit seine ursprüngliche Größe wieder an.

Eine einfache Erklärung für Längenänderungen nach dem Anlegen eines konstanten Druckes sind Temperaturerhöhungen, die nach der schnellen Kompression auftreten können. Das Regelsystem der Meßapparatur versucht zwar während einer Messung die Temperatur konstant zu halten, kann aber die Temperaturänderung bei einer plötzlichen Druckerhöhung nicht vollständig ausgleichen. In diesem Experiment stieg die Temperatur der Druckzelle in wenigen Sekunden um 0.2 K an und fiel innerhalb von 15 min wieder auf ihren ursprünglichen Wert zurück. Somit wäre aufgrund der Temperaturänderung kurz nach dem Anlegen des Druckes eine Längenzuwachs zu erwarten, der sich in den nächsten 15 min zurückbilden müßte. Statt einer Abnahme der Kristalllänge zeigt das Experiment in der 15 minütigen Wartezeit eine Zunahme der Kristalllänge, die zudem 1000 mal größer ist als die Längenänderung, die durch die Temperaturzunahme von 0.2 K zu erwarten wäre.

Wir müssen also davon ausgehen, daß Helium tatsächlich in den Kristall eindringen kann und unter Druck den Gitterabstand vergrößert. Betrachtet man den Größenunterschied zwischen den Zwischengitterplätzen und dem Durchmesser der Heliumatome wird deutlich, daß die oktaederförmigen Lücken von mehreren Heliumatomen besetzt werden können, ähnlich wie bei der Dotierung von C₆₀-Kristallen mit Na⁺-Ionen [37]. Die Aufweitung des Kristallgitters wird durch die thermische Bewegung der Heliumatome und den daraus resultierenden Stößen mit

den C_{60} -Molekülen verursacht. Die Heliumatome können die Zwischengitterplätze nur über Verbindungskanäle erreichen, die im zeitlichen Mittel bei Zimmertemperatur einen minimalen Durchmesser von ungefähr 1.56 \AA haben [38]. Da die Öffnung dieser Kanäle von der Stellung der umgebenden C_{60} -Moleküle abhängt, ist zu erwarten, daß die Diffusion von Helium in den Kristall von den Gitterschwingungen beeinflusst wird.

In einem weiteren Experiment wurde die Temperaturabhängigkeit der Diffusion von Helium in einen C_{60} -Einkristall untersucht. Der Einkristall wurde zuerst auf bestimmte Temperaturen abgekühlt und dann einem Heliumdruck von 550 MPa ausgesetzt. Anschließend wurde die Längenänderung gemessen, um die der Kristall in einem Zeitraum von 1.0 h gewachsen ist. Leider ist während der Messung der Kristall zerbrochen, so daß seine absolute Länge nicht bestimmt werden konnte. Die in Abbildung 4.7 dargestellten Meßergebnisse geben daher die Temperaturabhängigkeit nur qualitativ wieder. Offensichtlich dringt mit abnehmender Temperatur immer weniger Helium in den Kristall ein. Unterhalb von 180 K konnte kein Längenzuwachs festgestellt werden.

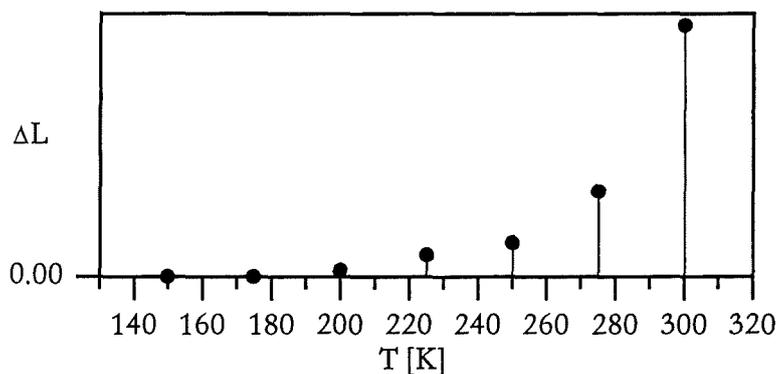


Abbildung 4.7 Die relative Längenänderung eines C_{60} -Kristalls durch die Einlagerung von Heliumatomen während 1.0 h. Der Druck wurde nach dem Abkühlen angelegt und betrug 550 MPa.

Dieser Sachverhalt deckt sich mit Messungen von Assink et al. [38], Matsuishi et al. [39] und Jaime et al. [40]. Diese Arbeitsgruppen haben die Diffusion von Sauerstoff in C_{60} -Filmen und Polykristallen untersucht. Übereinstimmend berichten die Autoren von einer stark abnehmenden Diffusionsgeschwindigkeit, wenn die Temperatur unter die Temperatur des Phasenübergangs sinkt. Das legt die Vermutung nahe, daß durch die Reduktion der Gitterkonstanten am Phasenübergang die Diffusion eingeschränkt wird. Mit weiter sinkender Temperatur nimmt die Anzahl der angeregten Gitterschwingungen ab, so daß immer weniger Helium in den Kristall eindringen kann und ab 180 K Helium nur noch an der Kristalloberfläche adsorbiert wird [41].

Folglich kann das Eindringen des Druckmediums auf zweierlei Weise verhindert werden: entweder besteht das verwendete Druckmedium aus Atomen bzw. Molekülen, die deutlich größer als die Zwischengitterplätze sind, oder die Messung wird bei Temperaturen unter 180 K durchgeführt und der Druck erst nach dem Abkühlen der Probe angelegt.

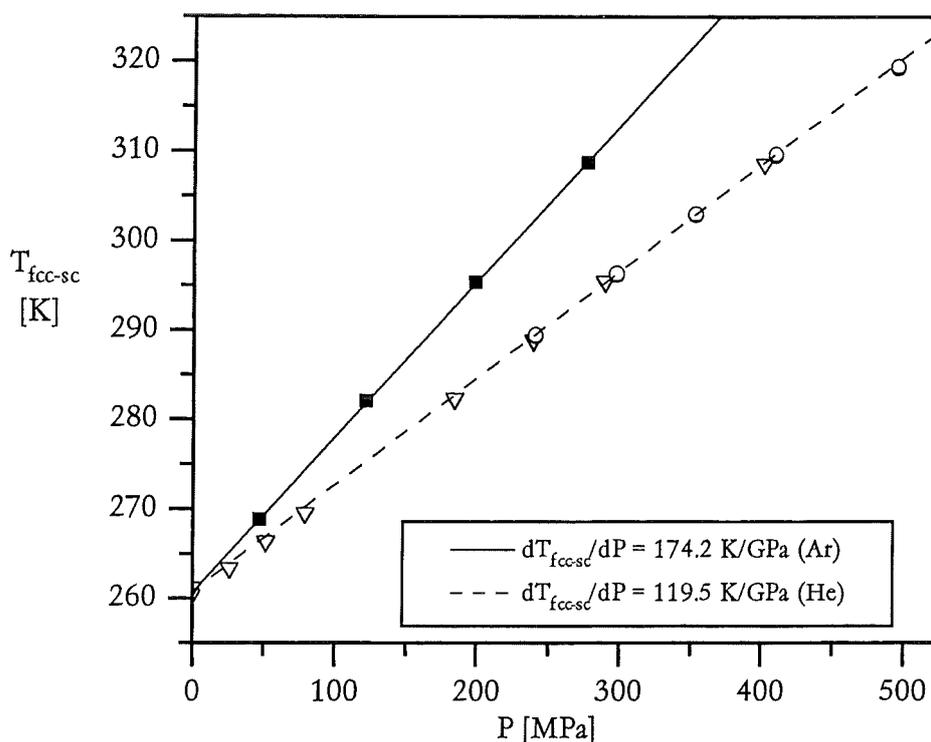


Abbildung 4.8 Die Druckabhängigkeit des Phasenübergangs fcc-sc von C_{60} -Einkristallen mit Argon als Druckmedium. Zum Vergleich wurden die Daten aus der Messung mit Helium als Druckmedium in die Abbildung aufgenommen.

Bei Zimmertemperatur sollten somit Helium und Wasserstoff wegen der geringen Molekülgröße als Druckmedien nicht verwendet werden. Auch Stickstoff und Sauerstoff sind als Druckmedium nicht geeignet. Sauerstoff besetzt bereits bei Normaldruck und Zimmertemperatur bis zu 1% der oktaederförmigen Zwischengitterplätze [38, 35]. Das heißt, alle C_{60} -Kristalle, die für die Messungen in dieser Arbeit verwendet wurden, haben zu einem geringen Teil Sauerstoffmoleküle eingelagert, weil beim Einbau in das Dilatometer die Proben der Luft ausgesetzt waren. Auch Stickstoff dringt in den Kristall ein, aber die hohe Druckabhängigkeit des Phasenübergangs mit Stickstoff als Druckmedium [35] spricht für eine äußerst geringe Besetzung der oktaederförmigen Lücken. Argon kann hingegen aufgrund seines Atomdurchmessers von 5.72 Å keine Zwischengitterplätze besetzen und wurde deshalb als Druckmedium für eine weitere Untersuchung des Phasenübergangs verwendet.

4.5.4 Messungen mit Argon als Druckmedium

Unter Verwendung von Argon als Druckmedium wurde die Längenänderung eines C_{60} -Einkristalls bis zu einem Druck von 300 MPa bestimmt. In Abbildung 4.8 ist die Übergangstemperatur des Phasenübergangs über dem angelegten Argondruck aufgetragen. Die ermittelte Druckabhängigkeit von 174.2 K/GPa entspricht sehr genau dem aus der Clausius-Clapeyron-Formel berechneten Wert von 177 K/GPa und bestätigt damit nochmals, daß Argon offensichtlich nicht in den Kristall eindringen kann.

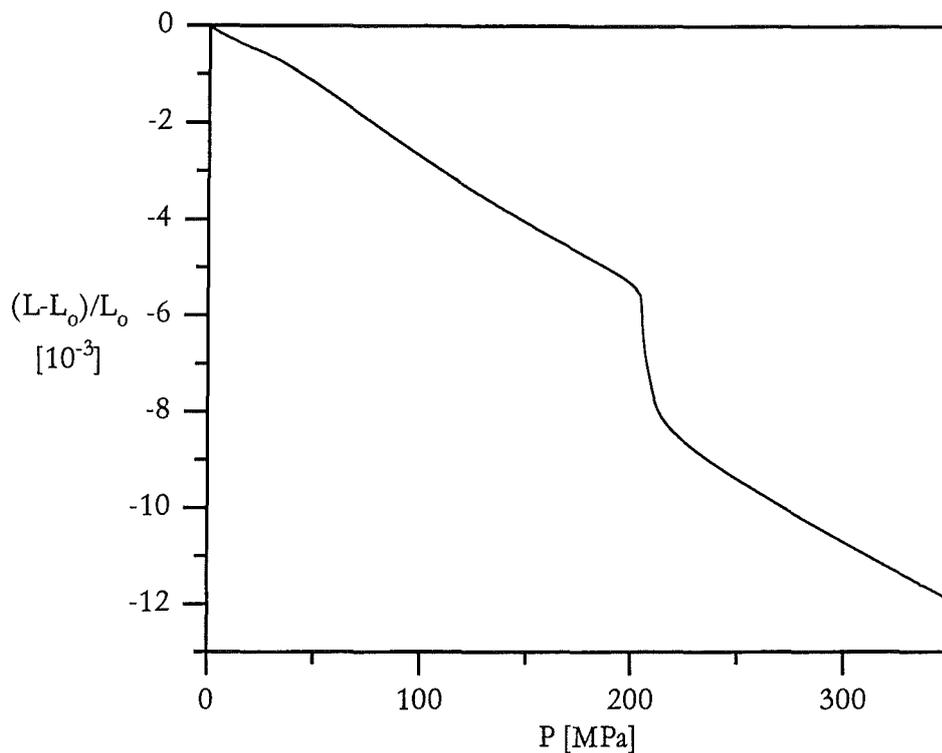


Abbildung 4.9 Die relative Längenänderung eines C_{60} -Kristalls bei 298 K bis zu einem Druck von 350 MPa mit Argon als Druckmedium.

4.6 Kompressionsmodul bei 298 K

4.6.1 Messung

Zur Bestimmung des Kompressionsmoduls von C_{60} -Kristallen bei Zimmertemperatur wurde eine Messung bei konstanter Temperatur und abfallendem Druck durchgeführt. Da nicht genügend Daten für die Dielektrizitätskonstante von Argon vorhanden sind, wurde das Dilatometer zuvor durch eine Messung an einem NaCl-Einkristall unter Argondruck kalibriert.

In Bild 4.9 ist die relative Längenänderung des C_{60} -Einkristalls in Abhängigkeit des Druckes dargestellt. Im Vergleich mit Helium steigt die Dielektrizitätskonstante von Argon sehr viel schneller mit dem Druck an. Dieser schnelle Anstieg konnte durch die Eichmessung mit NaCl unterhalb von 50 MPa nicht richtig erfaßt werden und hat zu der leichten Anomalie unterhalb von 50 MPa geführt.

Aus den in Bild 4.9 gezeigten Daten kann für Drücke oberhalb von 50 MPa der Kompressionsmodul von C_{60} -Kristallen mit $B = -(L/3) \cdot (\partial P / \partial L)|_T$ berechnet werden. Die berechneten Werte sind in Bild 4.10 als Funktion des Druckes dargestellt. Aus einer Extrapolation auf Normaldruck ergibt sich ein Kompressionsmodul von $B_0 = 8.5$ GPa bei Zimmertemperatur und Normaldruck. Unter Druck nimmt der Kompressionsmodul mit einer Steigung von $B'_0 = 32$ zu, was bedeutet, daß der Kristall mit wachsendem Druck sehr rasch härter wird.

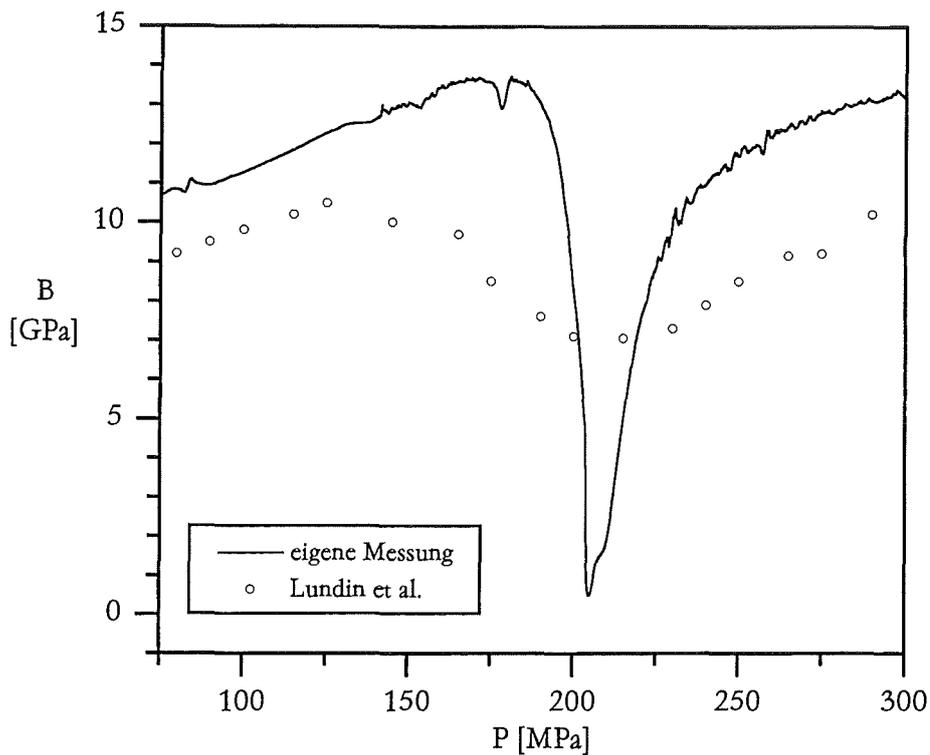


Abbildung 4.10 Der Kompressionsmodul eines C_{60} -Kristalls im Druckbereich des Phasenübergangs bei 298 K mit Argon als Druckmedium. Zum Vergleich sind die Daten von Lundin et al. [42] mit abgebildet.

4.6.2 Diskussion

Der Kompressionsmodul von C_{60} -Kristallen konnte in diesem Druckbereich erstmals mit einer relativen Auflösung von ca. 0.2 GPa gemessen werden. Zum Vergleich sind in Bild 4.10 die Messungen von Lundin et al. [42] zusammen mit den Messungen der vorliegenden Arbeit dargestellt. Lundin et al. haben die Messungen an einem wesentlich größeren Probenvolumen mit einer Stempel-Zylinder-Apparatur vorgenommen. Ihre Probe bestand aus einem hochverdichteten C_{60} -Pulver. Der gemessene Kompressionsmodul bei Normaldruck von 6.8 GPa stimmt mit meinem extrapolierten Wert von 8.5 GPa einigermaßen gut überein. Vermutlich konnte aufgrund des pulverförmigen Aufbaus der Probe von Lundin et al. der Volumensprung beim Phasenübergang nur als leichte Einbuchtung beobachtet werden. Auch diese Messung gibt eine äußerst hohe Druckabhängigkeit des Kompressionsmoduls mit einer Steigung von 30 wieder. Bei höheren Drücken hat H.A.Ludwig die Druckabhängigkeit des Volumens mit einer Diamantdruckzelle untersucht [43] (siehe Abbildung 4.11). Um den Kompressionsmodul bei Normaldruck zu bestimmen, mußte er die Daten mit einer Zustandsgleichung anpassen. Dabei zeigte sich, daß der Volumen-Druck-Zusammenhang $V(P)$ nicht durch eine gewöhnliche Zustandsgleichung beschrieben werden kann, da im Gegensatz zu der hohen Kompressibilität des Gitters die einzelnen Moleküle nahezu inkompressibel sind. Theoretische Berechnungen ergeben einen Kompressionsmodul des C_{60} -Moleküls von mehr als 668 GPa [44], das erheblich größer als der Kompressionsmodul von Diamant mit 441 GPa ist. Folglich wird unter Druck

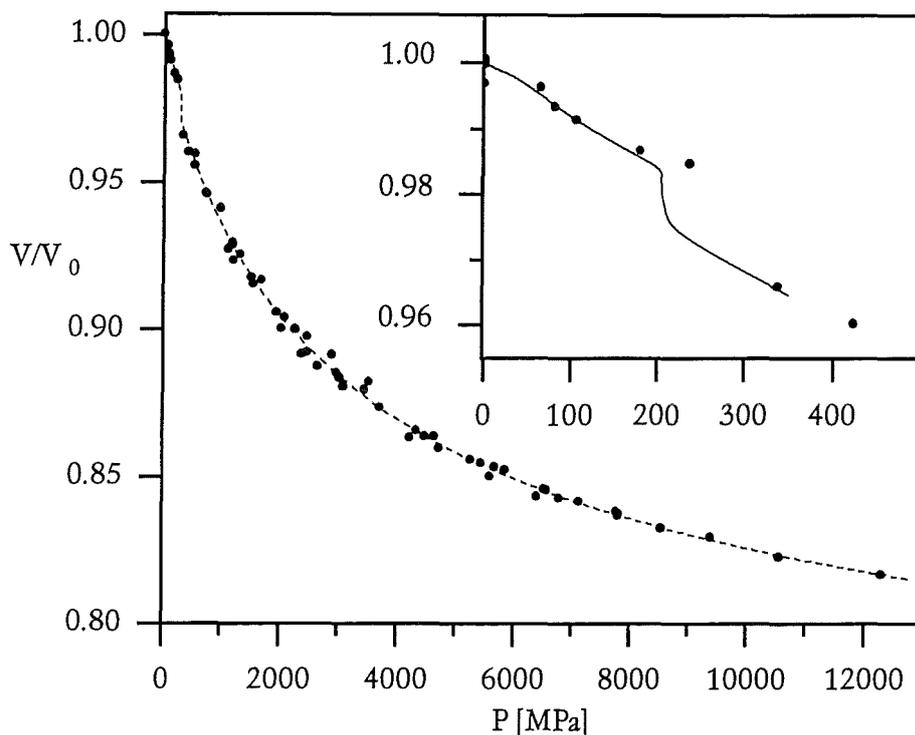


Abbildung 4.11 Die relative Volumenänderung von C_{60} -Kristallen als Funktion des Druckes nach den Messungen von Ludwig et al. [43]. Die gestrichelte Linie gibt die Modellrechnung mit der modifizierten Zustandsgleichung wieder. Zum Vergleich sind im Teilbild die Daten von Ludwig et al. (\bullet) zusammen mit den Ergebnissen ($-$) der vorliegenden Arbeit abgebildet (siehe Bild 4.9).

nahezu ausschließlich der Raum zwischen den Molekülen komprimiert. Mittels der Anpassung einer entsprechend modifizierten Zustandsgleichung erhielt H.A.Ludwig einen Kompressionsmodul von 13.5 GPa bei Normaldruck.

Berechnet man aus den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen die lineare Kompressibilität eines C_{60} -Kristalls, erhält man für Zimmertemperatur einen Wert von $3.92 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. Dieser Wert entspricht ungefähr der uniaxialen Kompressibilität von Graphit senkrecht zu den Kohlenstoffebenen. In dieser Richtung wirken zwischen den Kohlenstoffebenen schwache van-der-Waals-Bindungen, die zu einem vergleichsweise großen Abstand der Ebenen von 3.5 \AA führen. Da der minimale Bindungsabstand zwischen den C_{60} -Molekülen ebenfalls 3.5 \AA beträgt und die uniaxialen Kompressibilitäten nahezu gleich groß sind, liegt es nahe anzunehmen, daß der C_{60} -Kristall hauptsächlich durch van-der-Waals-Bindungen zusammengehalten wird.

Gegenüber der Polarisierbarkeit der einzelnen Kohlenstoffatome ist die Polarisierbarkeit der C_{60} -Moleküle leicht erhöht, weil die Elektronen des π -Orbitalsystem ebenso wie im Graphit delokalisiert sind. Neben den van-der-Waals-Bindungen wird die Energie der C_{60} -Moleküle auch durch die Coulombabstoßung zwischen den verschiedenen Bindungstypen bestimmt. Das zeigen Modellrechnungen, bei denen neben der van-der-Waals-Wechselwirkung die

inhomogene Ladungsverteilung berücksichtigt werden muß, um die Orientierung der C₆₀-Moleküle und ihre Drehschwingungen in der einfach kubischen Kristallstruktur konsistent beschreiben zu können [45].

4.6.3 Einfluß von eingelagertem Helium auf den Phasenübergang

Im vorhergehenden Abschnitt wurde der Kompressionsmodul eines C₆₀-Kristalls mit Argon als Druckmedium bestimmt. Aus der in Abbildung 4.6 dargestellten Messung, die mit Helium als Druckmedium durchgeführt wurde, kann das Kompressionsmodul für einen C₆₀-Kristall mit eingelagertem Helium abgeschätzt werden. Es ergibt sich ein deutlich höherer Wert von 12.5 GPa. Hierbei stellt sich die Frage, ob das in den C₆₀-Kristall eingedrungene Helium die Temperatur des Phasenübergangs lediglich über eine Variation der Gitterkonstante ändert, oder ob ein direkter Einfluß der Heliumatome auf die Temperatur dieses Phasenübergangs vorliegt. Möglicherweise behindern die eingedrungenen Heliumatome die Rotationsbewegungen der C₆₀-Moleküle. Um diese Frage zu klären, wurde mit Hilfe der ermittelten Kompressionsmoduli die Volumenabhängigkeit der Temperatur $T_{fcc \leftrightarrow sc}$ des Phasenübergangs berechnet

$$\frac{dT_{fcc \leftrightarrow sc}}{dV} = \frac{dT_{fcc \leftrightarrow sc}}{dP} \cdot \frac{dP}{dV} = \frac{B_T}{V} \frac{dT_{fcc \leftrightarrow sc}}{dP}.$$

Hieraus ergibt sich die Volumenabhängigkeit der Übergangstemperatur mit Helium als Druckmedium zu $dT_{fcc \leftrightarrow sc}/dV = -0.533 \text{ K}/\text{\AA}^3$. Die gute Übereinstimmung mit der tatsächlichen Volumenabhängigkeit der Übergangstemperatur $dT_{fcc \leftrightarrow sc}/dV = -0.528 \text{ K}/\text{\AA}^3$, die mit Argon als Druckmedium bestimmt wurde, legt den Schluß nahe, daß die Heliumatome lediglich die Kristallstruktur aufweiten, ohne dabei die Beweglichkeit der C₆₀-Moleküle wesentlich zu behindern.

4.7 Der Glasübergang bei Normaldruck

Unterhalb des Phasenübergangs bei 260 K in der einfach kubischen Kristallstruktur können die C_{60} -Moleküle nicht mehr frei rotieren. Bestimmte Orientierungen der Moleküle sind wegen der fehlenden Rotationssymmetrie der Molekülstruktur und der inhomogenen Ladungsverteilung energetisch bevorzugt. Diese Orientierungen sind durch hohe Potentialbarrieren voneinander getrennt. Da die C_{60} -Moleküle aufgrund ihres großen Trägheitsmoments nicht in der Lage sind, die Potentialbarrieren zu durchtunneln, können die Moleküle lediglich thermisch aktiviert ihre Orientierung durch kurze Rotationsbewegungen ändern. Aufgrund der hohen Potentialbarrieren gelangen die C_{60} -Moleküle erst nach einer langen Relaxationszeit in das thermodynamische Gleichgewicht. Mit abnehmender Temperatur wächst diese Relaxationszeit so stark an, daß je nach der zur Verfügung stehenden Meßzeit eine bestimmte Besetzung der Orientierungszustände eingefroren wird. Dieser Glasübergang findet im Gegensatz zu den meisten Gläsern in der thermodynamisch stabilen Kristallstruktur statt und muß daher nicht durch Abschrecken einer metastabilen Phase erzeugt werden.

Zahlreiche Untersuchungen des Glasübergangs in C_{60} -Kristallen bei Normaldruck [30] weisen auf einen nahezu exponentiell verlaufenden Relaxationsprozeß hin. Die Relaxationszeit τ folgt über 15 Größenordnungen einem Arrhenius-Gesetz

$$\tau = \frac{1}{\nu} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (4.1)$$

Dabei entspricht die Aktivierungsenergie E_a der mittleren Höhe einer Energiebarriere zwischen den beiden möglichen Orientierungen und die Abtastfrequenz ν der Frequenz, mit der die Moleküle um die jeweilige Orientierung Drehschwingungen (Libronen) ausführen.

Ursprünglich hatte man den C_{60} -Molekülen mehr als zwei verschiedene Orientierungsmöglichkeiten zugeschrieben und somit eine Verteilung von Aktivierungsenergien erwartet. Der zeitliche Verlauf des Relaxationsprozesses hätte in diesem Fall mit der für Gläser typischen Kohlrausch-William-Watts-Beziehung $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ beschrieben werden müssen [46]. Die Tatsache, daß der Exponent β für C_{60} -Kristalle einen Wert von ungefähr 1 hat, spricht deutlich für das Auftreten einer einzigen Energiebarriere, die für alle C_{60} -Moleküle gleich groß und nahezu unabhängig von der Stellung der Nachbarmoleküle ist. Das bedeutet, daß es lediglich eine einzige Art von Orientierungswechsel gibt, die ein C_{60} -Molekül ausführen kann. Die beiden Orientierungen, zwischen denen der Wechsel stattfindet, konnten W.I.F. David et al. mit Hilfe einer hochauflösenden Neutronenstrukturanalyse identifizieren [24]. Wie bereits in Abschnitt 4.2 erwähnt wurde, stehen in der einen Orientierung Doppelbindungen gegenüber Pentagonflächen benachbarter Moleküle, während in der anderen Orientierung Doppelbindungen gegen Hexagonflächen orientiert sind (siehe Abbildung 4.15). Wegen der geringeren Ladungsdichte der Einfachbindungen, die den Kanten der Fünfecke entsprechen, ist die Orientierung Doppelbindung gegenüber Pentagonfläche der energetisch günstigere Zustand.

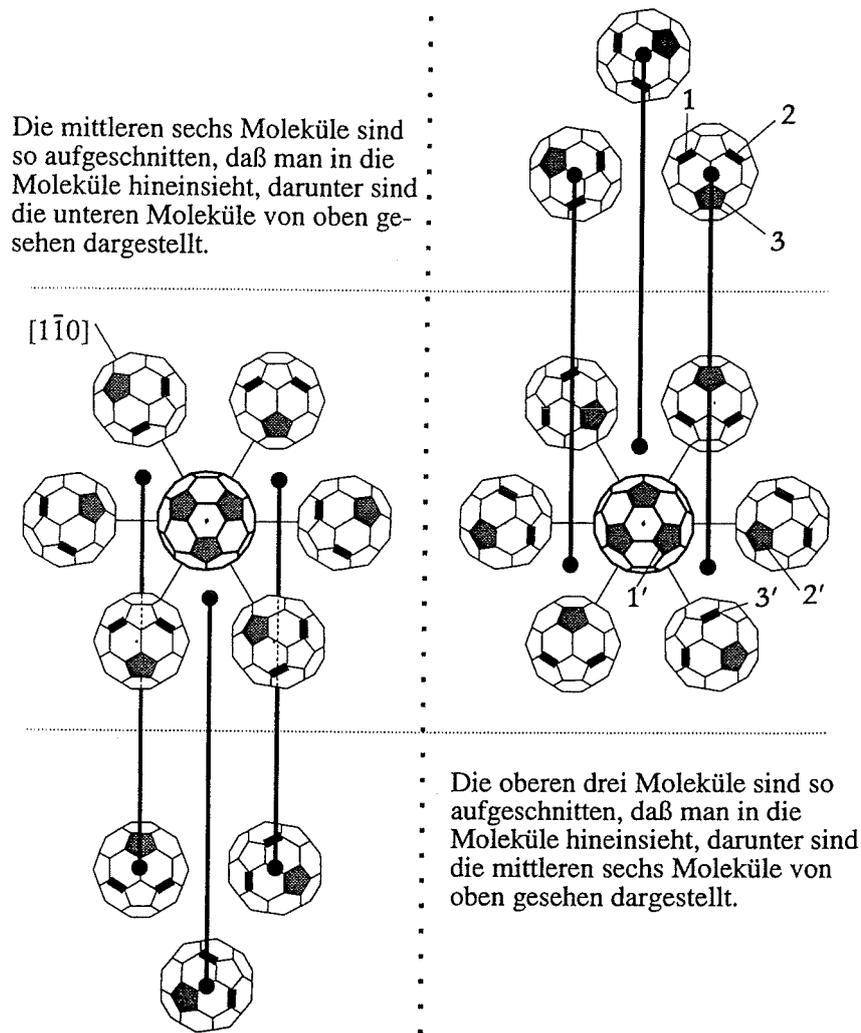


Abbildung 4.12 Die Anordnung eines C₆₀-Moleküls mit seinen nächsten Nachbarn in der einfach kubischen Kristallstruktur mit der Orientierung Pentagon gegenüber Doppelbindung. Die Zeichenebene ist die [111]-Ebene des zentralen C₆₀-Moleküls. Die durchgezogenen Linien in der Ebene sind die [1 $\bar{1}$ 0]-Achsen.

Obwohl die Struktur des C₆₀-Moleküls maximal dreizählige Symmetrieachsen aufweist, kann jedes Molekül eine der beiden Orientierungen gleichzeitig zu allen 12 Nachbarmolekülen einnehmen, falls sich die Nachbarmoleküle in der gleichen Orientierung wie dieses C₆₀-Molekül befinden. Um ein anschauliches Bild von der Stellung der Moleküle zu geben, ist in Abbildung 4.12 ein C₆₀-Molekül in der Orientierung Pentagon gegenüber Doppelbindung bezüglich seiner Nachbarmoleküle dargestellt. Die Zeichenebene ist hierbei die [111]-Ebene der einfach kubischen Kristallstruktur. Um eine übersichtlichere Darstellung zu erhalten, wurden die Moleküle über und unter dem zentralen C₆₀-Molekül auf der linken Bildseite nach unten bzw. auf der rechten Seite nach oben verschoben, und lediglich die sich gegenüberliegenden Moleküloberflächen gezeichnet. Die Pentagonflächen und

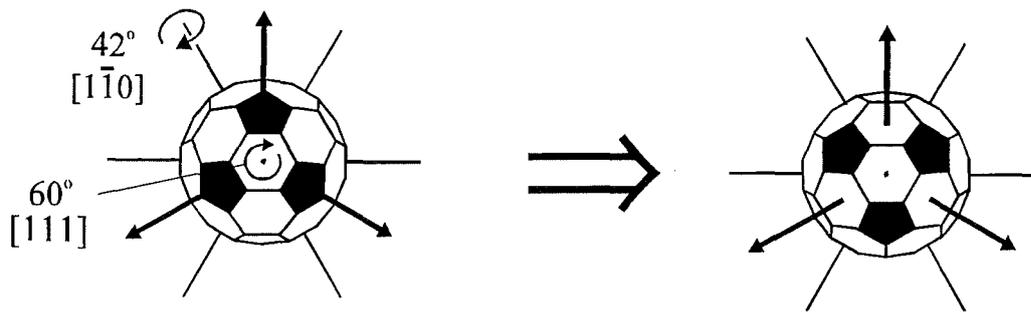


Abbildung 4.13 Schematische Darstellung der beiden energetisch bevorzugten Orientierungen eines C_{60} -Moleküls im Kristallverband. Die dicken Pfeile weisen gegen die Doppelbindungen der oberen Molekülschicht, die dünnen Linien gegen die Pentagon- oder Hexagonflächen der Nachbarmoleküle in der $[111]$ -Ebene. Bei einer Drehung um die $[111]$ oder $[1\bar{1}0]$ -Achsen werden die Pentagonflächen durch Hexagonflächen ersetzt.

Doppelbindungen, die gegeneinander orientiert sind, sind etwas dunkler schattiert. Zur Veranschaulichung der Anordnung der Moleküle wurden im rechten Teil von Bild 4.12 bei einem der verschobenen C_{60} -Moleküle die beiden Doppelbindungen und das markierte Fünfeck mit 1, 2 und 3 gekennzeichnet. In der tatsächlichen Stellung dieses Moleküls stehen die so gekennzeichneten Elemente den beiden Fünfecken und der Doppelbindung in der $[111]$ -Ebene des zentralen Moleküls gegenüber, die mit 1', 2' und 3' gekennzeichnet sind. Die Pentagonflächen und Doppelbindungen, die in der $[111]$ -Ebene dem zentralen C_{60} -Molekül gegenüberstehen, sind mit dünnen Linien markiert worden.

Das zentrale C_{60} -Molekül besitzt ober- und unterhalb der $[111]$ -Ebene jeweils drei Pentagonflächen (also insgesamt sechs), die gegen Doppelbindungen benachbarter Moleküle orientiert sind. Eine Umorientierung dieser Nachbarmoleküle hat also keine Auswirkung auf die potentielle Energie des C_{60} -Moleküls, da nach der Umorientierung wiederum Doppelbindungen gegen die Pentagonflächen weisen. Entsprechend zeigen die sechs Doppelbindungen in der $[111]$ -Ebene des betrachteten C_{60} -Moleküls gegen die Pentagonflächen der benachbarten Moleküle. Eine Hexagon-Orientierung eines oder mehrerer dieser Nachbarmoleküle führt deshalb zu einer leichten Erhöhung der potentiellen Energie des Zentralmoleküls.

Die zweite, energetisch angeregte Orientierung kann das betrachtete C_{60} -Molekül durch eine Rotation um seine $[111]$ -Achse oder durch eine Rotation um eine $[1\bar{1}0]$ -Achse erreichen, die senkrecht zur $[111]$ -Achse steht. Die $[1\bar{1}0]$ -Achsen entsprechen den dünnen Verbindungslinien zu den Nachbarmolekülen in Abbildung 4.13. In der $[111]$ -Ebene werden durch diese Umorientierung lediglich Doppelbindungen durch andere Doppelbindungen des zentralen C_{60} -Moleküls ersetzt. In Richtung der Moleküle über und unter des zentralen Moleküls werden seine sechs Pentagon- durch sechs Hexagonflächen ersetzt, die den Doppelbindungen dieser Nachbarmoleküle gegenüber stehen. Aus letzterem folgt eine Erhöhung der potentiellen Energie des C_{60} -Moleküls. Die beiden Orientierungen, die ein C_{60} -Molekül bezüglich der Nachbarmoleküle ober- und unterhalb seiner $[111]$ -Ebene einnehmen kann, werden im folgenden Pentagon- und Hexagon-Orientierung genannt.

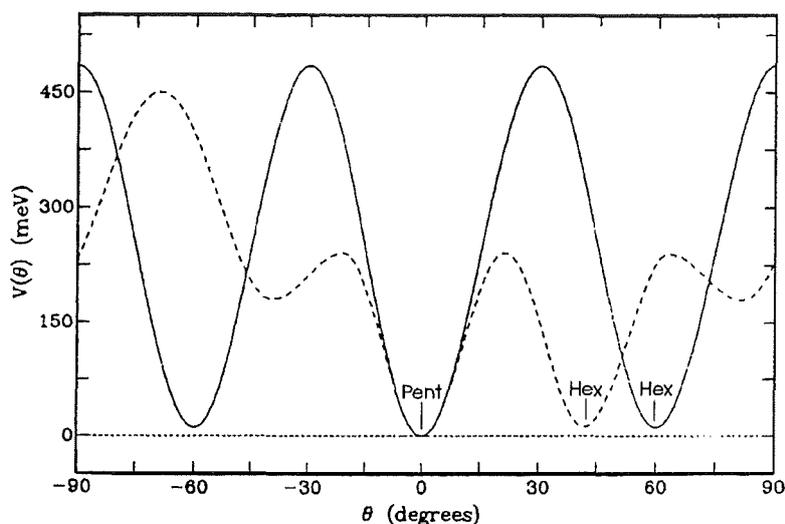


Abbildung 4.14 Das Rotationspotential eines C_{60} -Moleküls mit festgehaltenen Nachbarmolekülen in der Orientierung Pentagonfläche gegenüber Doppelbindung bei Normaldruck. Die gestrichelte Linie gibt den Verlauf der potentiellen Energie bei einer Drehung um die $[1\bar{1}0]$ -Achse, die durchgezogene Linie bei einer Drehung um die $[111]$ -Achse wieder [47].

Während der Drehung des C_{60} -Moleküls stehen sich Einfach- und Doppelbindungen benachbarter Moleküle für kurze Zeit direkt gegenüber. Durch die daraus resultierende erhöhte Coulombabstoßung entsteht die hohe Potentialbarriere zwischen den beiden Orientierungszuständen.

Die Potentialbarriere bei einer Drehung um die $[1\bar{1}0]$ -Achse ist kleiner als bei einer Drehung um die $[111]$ -Achse, weil die $[1\bar{1}0]$ -Achsen immer durch zwei der sechs Nachbarmoleküle in der $[111]$ -Ebene verlaufen und folglich die Orientierung zu diesen Molekülen während einer Drehung erhalten bleibt. Aufgrund der somit verringerten Coulombabstoßung erfolgen alle tatsächlich vorkommenden Orientierungswechsel durch Drehungen um die $[1\bar{1}0]$ -Achsen. Außer von der Orientierung hängt die Coulombabstoßung auch vom Abstand der C_{60} -Moleküle ab. Da jedoch dieser Abstand zwischen 4 K und 260 K um weniger als 1% zunimmt, können die Potentialbarrieren bei einem Orientierungswechsel unter Normaldruck als konstant betrachtet werden.

In Abbildung 4.14 ist der qualitative Verlauf der potentiellen Energie bei einer Drehung des betrachteten C_{60} -Moleküls mit festgehaltenen Nachbarmolekülen über dem Rotationswinkel aufgetragen. Diese Abbildung ist einer Arbeit von D.A. Neumann entnommen und beruht sowohl auf experimentellen als auch auf theoretischen Untersuchungen verschiedener Autoren [47]. In der Ausgangsstellung bei 0° befinden sich alle Moleküle in der energetisch bevorzugten Grundorientierung Pentagon gegenüber Doppelbindung. Die energetisch höher liegende Hexagon-Orientierung liegt bei einer Drehung des C_{60} -Moleküls um die $[111]$ -Achse von 60° oder um die $[1\bar{1}0]$ -Achse von $\sim 42^\circ$. Die Potentialbarriere bei einer Drehung um die $[1\bar{1}0]$ ist mit ~ 250 meV etwa halb so hoch wie bei einer Drehung um die $[111]$ -Achse. Der Energieunterschied zwischen beiden Orientierungszuständen

beträgt lediglich ~ 12 meV. Die Libronenfrequenzen wurden an C_{60} -Einkristallen unter anderem von L. Pintschovius mit inelastischer Neutronenstreuung bestimmt [48]. Das gemessene Spektrum weist mehrere scharfe Maxima zwischen 2 meV und 5 meV auf, woraus sich eine mittlere Frequenz von $6 \cdot 10^{11}$ Hz ergibt. Die schmale Halbwertsbreite dieser Maxima bleibt von 100 K bis zum Phasenübergang bei 260 K erhalten, obwohl sich in diesem Temperaturbereich die thermisch aktivierte Besetzung der beiden Orientierungszustände erheblich ändert. Die Libronenfrequenzen müssen deshalb für beide Orientierungen nahezu gleich sein, das heißt die Potentialminima weisen bei beiden Orientierungen die gleiche Krümmung auf. Hieraus folgt, daß man das Rotationspotential eines C_{60} -Moleküls in erster Näherung als Doppelmuldenpotential beschreiben kann, dessen Form weder von der Temperatur noch von der Besetzung der Orientierung abhängig ist. Der leichte Unterschied in der potentiellen Energie, der durch Hexagon-Orientierungen von Nachbarmolekülen in der [111]-Ebene hervorgerufen wird, kann in diesem einfachen Bild gegenüber der mittleren Aktivierungsenergie E_a von 250 meV vernachlässigt werden (siehe Abbildung 4.15).

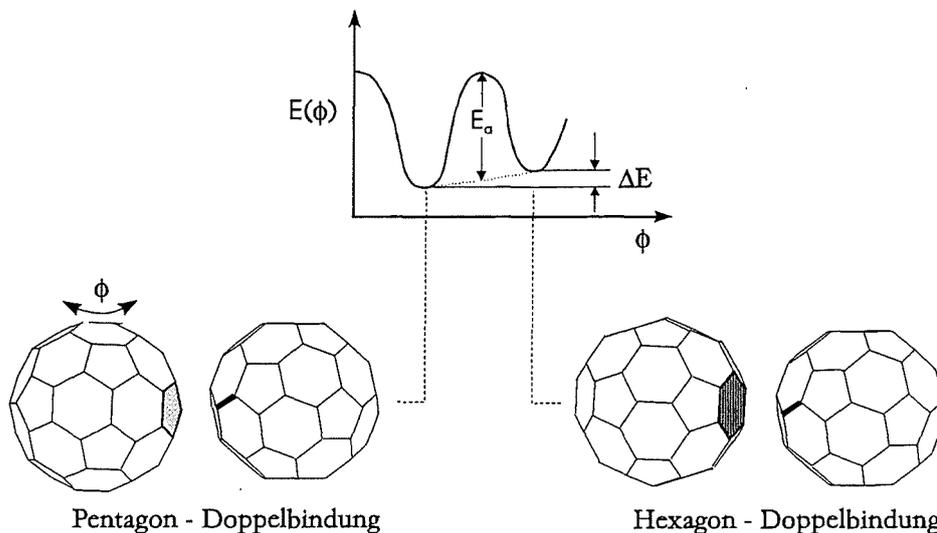


Abbildung 4.15 Das Doppelmuldenpotential für die Rotationsenergie eines C_{60} -Moleküls im Kristallverband. Bei Normaldruck ist die Orientierung Pentagon gegenüber Doppelbindung (links) der Grundzustand.

Aufgrund der Struktur der C_{60} -Moleküle ist das Kristallvolumen von der Orientierung der Moleküle abhängig (siehe Bild 4.16). Die Hexagonfläche ist größer als die Pentagonfläche und liegt deshalb tiefer in einer das C_{60} -Molekül umgebenden Kugel. Folglich ist das Lot vom Molekülmittelpunkt auf eine Hexagonfläche kürzer als auf eine Pentagonfläche und die Nachbarmoleküle können bei der Orientierung Hexagon gegenüber Doppelbindung näher an das Molekül heranrücken. Aus diesem Grund hat die energetisch günstigere Orientierung Pentagon gegenüber Doppelbindung ein größeres Volumen als die Orientierung Hexagon gegenüber Doppelbindung [31]. Der Orientierungswechsel der Moleküle kann daher über eine Volumenänderung mit Hilfe eines hochauflösenden Dilatometers gemessen werden.

Zum besseren Verständnis des Glasübergangs von C_{60} -Kristallen soll im

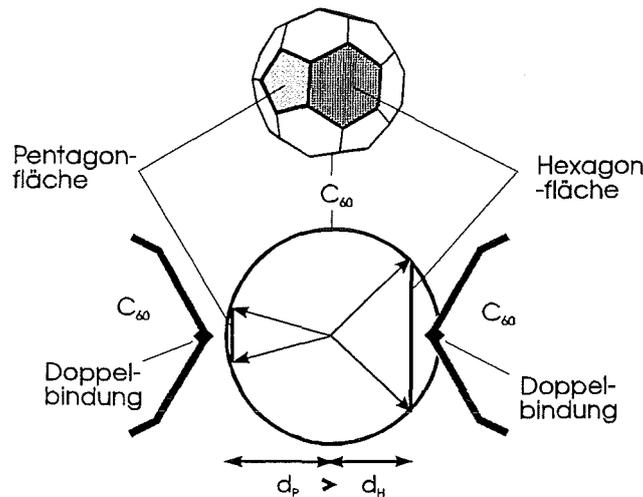


Abbildung 4.16 Der Abstand zwischen den C₆₀-Molekülen in Abhängigkeit von ihrer Orientierung.

folgenden die zeit- und temperaturabhängige Besetzung der Orientierungszustände und damit die Änderung des Kristallvolumens während einer Messung näher betrachtet werden. Hierzu werden Modellrechnungen durchgeführt, anhand derer die zu erwartende Längenänderung eines C₆₀-Kristalls beim Abkühlen bzw. Aufwärmen über den Glasübergang gezeigt werden kann.

Betrachten wir zunächst den Teil des Volumens $\Delta V_{Pent \leftrightarrow Hex}$, der durch die Besetzung der beiden Orientierungen beeinflusst wird. Dazu führen wir den Volumenunterschied δV zwischen einem C₆₀-Kristall mit vollständiger Besetzung der Hexagon-Orientierung gegenüber einem Kristall mit vollständiger Pentagon-Orientierung ein. Bei einer teilweisen Besetzung der Pentagon-Orientierung ergibt sich mit der Besetzungswahrscheinlichkeit n_{Pent}

$$\Delta V_{Pent \leftrightarrow Hex}(T) = \delta V \cdot n_{Pent}(T)$$

Da die Gitter- und Molekülschwingungen in beiden Orientierungen nahezu gleich sind und vom Glasübergang nicht beeinflusst werden, wird der Volumenunterschied δV hauptsächlich durch die Struktur der einzelnen Moleküle bestimmt. Wegen der enorm hohen Stabilität der C₆₀-Moleküle[†], kann die Temperaturabhängigkeit ihrer Struktur und folglich des Volumenunterschieds in dem hier betrachteten Temperaturbereich vernachlässigt werden.

Für das in Abbildung 4.15 vorgestellte Zweizustandssystem mit einem Energieunterschied der Zustände von ΔE erhält man im thermodynamischen Gleichgewicht

$$\Delta V_{Pent \leftrightarrow Hex}(T) = \delta V \cdot n_{Pent} = \frac{\delta V}{1 + \exp(-\Delta E/k_B T)}. \quad (4.2)$$

Um die Zeitabhängigkeit dieser Besetzung zu berücksichtigen, muß man noch die

[†]siehe Abschnitt 4.6

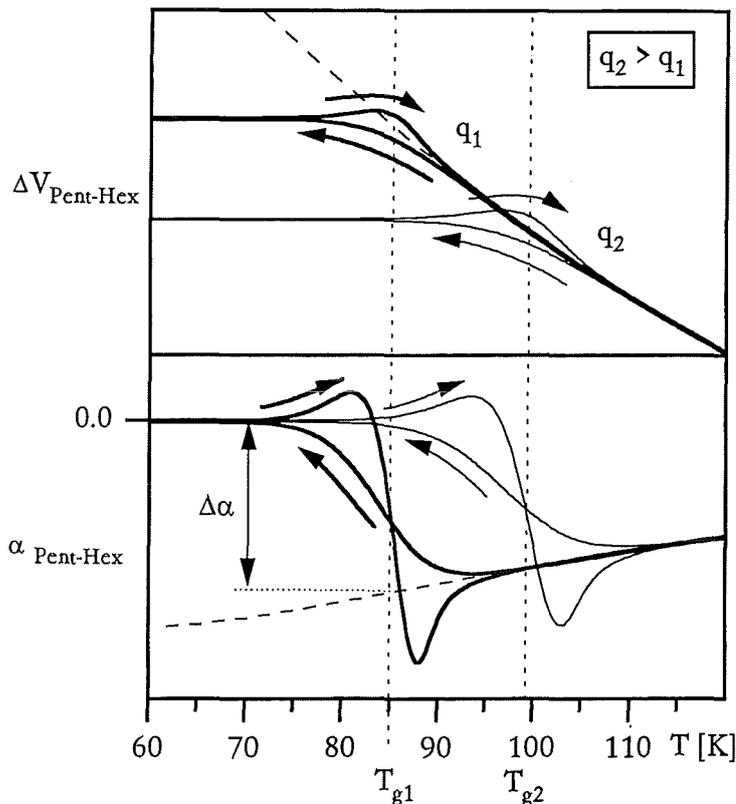


Abbildung 4.17 Modellrechnung der relativen Volumenänderung (oben) und des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (unten) für den Glasübergang. Die Kurven mit der dünneren Linienstärke sind mit einer höheren Temperaturänderungsrate aufgenommen worden. Die Pfeile markieren die Abkühl- und Aufheizkurven. Im unteren Teilbild ist die hier verwendete Definition von $\Delta\alpha(T_g)$ veranschaulicht.

oben erwähnte Relaxationszeit τ einführen

$$\tau = \nu^{-1} \exp(E_a/k_B T)$$

Mit diesen Vorgaben kann die Volumenänderung durch die Umbesetzung der Zustände während einer kontinuierlichen Temperaturänderung berechnet werden. Nähere Einzelheiten zu diesen Rechnungen werden im Anhang beschrieben.

In Abbildung 4.17 oben ist die Volumenänderung über der Temperatur aufgetragen, die sich mit den Modellannahmen ergibt. Die Rechnung simuliert hierbei eine Messung, bei der die Probe mit zwei verschiedenen konstanten Temperaturänderungsraten von 160 K auf 50 K abgekühlt und dann mit der jeweils gleichen Rate auf 160 K erwärmt wurde. Die Kurven mit der dickeren Linienstärke wurden mit einer Temperaturänderungsrate von $q_1 = 7 \text{ mK/s}$ und die dünneren Linien mit einer Rate von $q_2 = 14 \text{ mK/s}$ aufgenommen. Die gestrichelte Kurve gibt die Volumenänderung wieder, die im thermodynamischen Gleichgewicht zu erwarten wäre.

Mit abnehmender Temperatur ordnen sich immer mehr Moleküle in der energetisch bevorzugten Pentagon-Orientierung an. Da das Kristallvolumen in

dieser Orientierung größer ist, wächst der Volumenbeitrag $\Delta V_{Pent \leftrightarrow Hex}$ durch die steigende Besetzung des Grundzustands an. Gleichzeitig vergrößert sich mit sinkender Temperatur auch die Relaxationszeit, so daß ab einer bestimmten Temperatur die Moleküle nicht mehr in der Lage sind der vorgegebenen Besetzungsänderung zu folgen. Die Orientierung der Moleküle wird eingefroren und der Volumenbeitrag $\Delta V_{Pent \leftrightarrow Hex}$ bleibt unterhalb dieser Temperatur unverändert erhalten. In dem in Abbildung 4.17 oben dargestellten Verlauf des Volumenbeitrags wird dieser Glasübergang durch eine Steigungsänderung bei ca. 85 K erkennbar.

Wenn der Kristall anschließend aufgewärmt wird, nimmt die Relaxationszeit mit steigender Temperatur wieder ab und das Kristallvolumen relaxiert langsam in Richtung seines jeweiligen Gleichgewichtswerts. Da im Bereich des Glasübergangs das Gleichgewichtsvolumen größer als das beim Abkühlen eingefrorene Kristallvolumen ist, dehnt sich der Kristall bei der Annäherung an den Glasübergang zunächst aus, bevor er im thermodynamischen Gleichgewicht der Volumenabnahme mit steigender Temperatur folgen kann. Dieser Effekt führt im Bereich des Glasübergangs zu einem Überschwinger in $\Delta V_{Pent \leftrightarrow Hex}$.

Abbildung 4.17 unten zeigt den berechneten thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{Pent \leftrightarrow Hex}$ im Temperaturbereich des Glasübergangs ohne die anharmonischen Beiträge der Phononen und Libronen. Deutlich ist die für einen Glasübergang charakteristische Kurvenform zu erkennen. Während die Abkühlkurve mit sinkender Temperatur im Bereich des Glasübergangs ansteigt, zeigt die Aufheizkurve einen Über- und Unterschwinger. Diese Form bleibt auch im thermischen Ausdehnungskoeffizienten des gesamten Kristallvolumens erhalten, da die anderen Volumenbeiträge vom Glasübergang nicht beeinflusst werden und zudem im betrachteten Temperaturbereich eine fast lineare Temperaturabhängigkeit aufweisen (siehe Abbildung 4.3). Die negative Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten am Glasübergang $\Delta\alpha = \alpha_{Flüssigkeit} - \alpha_{Glas}$ ist eine Besonderheit der C₆₀-Kristalle (zur genauen Definition von $\Delta\alpha(T_g)$ siehe Abbildung 4.17). Bis auf wenige Ausnahmen ist diese Differenz bei den meisten Gläsern positiv. Sie wird bei C₆₀-Kristallen, wie bereits erwähnt, durch das größere Volumen des Grundzustands hervorgerufen.

Der Glasübergang erstreckt sich über einen größeren Temperaturbereich (in diesem Fall 30 K). Um den Temperaturbereich bei dem der Glasübergang stattfindet quantitativ zu erfassen, muß eine mittlere Übergangstemperatur definiert werden. Normalerweise wird zu diesem Zweck die sogenannte fiktive Temperatur T_f aus dem Schnittpunkt zweier Geraden bestimmt, die ober- und unterhalb des Übergangs an die temperaturabhängige Volumenänderung angepaßt werden (siehe Abbildung 4.18 oben) [46, 50]. Die fiktive Temperatur gibt näherungsweise die Temperatur wieder, bei der die Gleichgewichtsbesetzung mit der eingefrorenen Besetzung übereinstimmt. Falls eine differentielle Größe wie zum Beispiel der thermische Ausdehnungskoeffizient zur Verfügung steht, der mit ausreichender Auflösung gemessen wurde, kann alternativ der Schnittpunkt zwischen der Abkühl- und Heizkurve als Temperatur T_g des Glasübergangs gewählt werden (siehe Abbildung 4.18 unten).

Die Temperatur T_g bzw. T_f , in deren Bereich der Glasübergang stattfindet, hängt von der Zeit Δt ab, die der Relaxation vom Experiment zur Verfügung gestellt

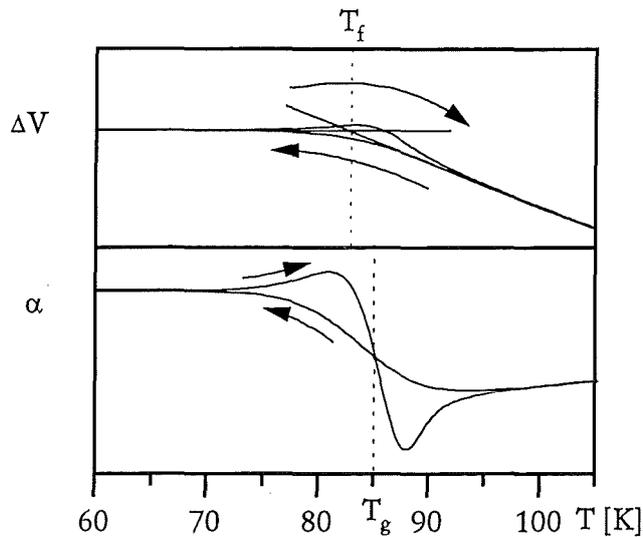


Abbildung 4.18 Bestimmung der Temperatur T_f bzw. T_g des Glasübergangs.

wird. Diese Zeit wird dem Kristall durch die Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeit q , mit der die Messung durchgeführt wird, vorgegeben: $q^{-1} \sim \Delta t$. Mit einer größeren Abkühlrate q wird die Orientierung der Moleküle bereits bei höheren Temperaturen eingefroren (siehe in Abbildung 4.17 die Kurven mit dünnerer Linienstärke). Der Glasübergang erfolgt in dem durch die Temperatur T_g (oder T_f) gekennzeichneten Temperaturbereich, wo die Relaxationszeit τ ungefähr so groß wie die vorgegebene Zeit Δt ist. Folglich ist die Temperaturänderungsrate q umgekehrt proportional zur Relaxationszeit τ_g , bei der der Übergang stattfindet

$$q^{-1} \sim \tau_g = \nu^{-1} \cdot \exp(-E_a/k_B T_g). \quad (4.3)$$

Bei vorgegebener Temperaturänderungsrate bestimmt die Aktivierungsenergie E_a und die Abtastfrequenz ν die Temperatur T_g des Glasübergangs.

4.8 Der Glasübergang unter Druck

In der Literatur findet man überwiegend Untersuchungen des Glasübergangs von C_{60} -Kristallen bei Normaldruck. Da die von der Gitterkonstante abhängende Wechselwirkung der C_{60} -Moleküle für das Auftreten des Glasübergangs verantwortlich ist, und zudem der Grundzustand ein größeres Volumen als der energetisch angeregte Zustand hat, muß die Reduktion des Gitterparameters unter Druck einen erheblichen Einfluß auf die Lage und Form des Glasübergangs haben.

4.8.1 Der Glasübergang unter Druck an heliumfreien C_{60} -Einkristallen

Zur Untersuchung des Glasübergangs von C_{60} -Kristallen unter Druck wurden mehrere Messungen der Längenänderung von C_{60} -Einkristallen in einem Druckbereich von 0.1 MPa bis 850 MPa durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit fest vorgegebenen Anfangsdrücken und zwei unterschiedlichen Temperaturänderungsraten von 7 mK/s bis 14 mK/s in einem Temperaturbereich von 50 K und 170 K. Um die intrinsische Druckabhängigkeit des Glasübergangs zu messen, mußte das Eindringen des

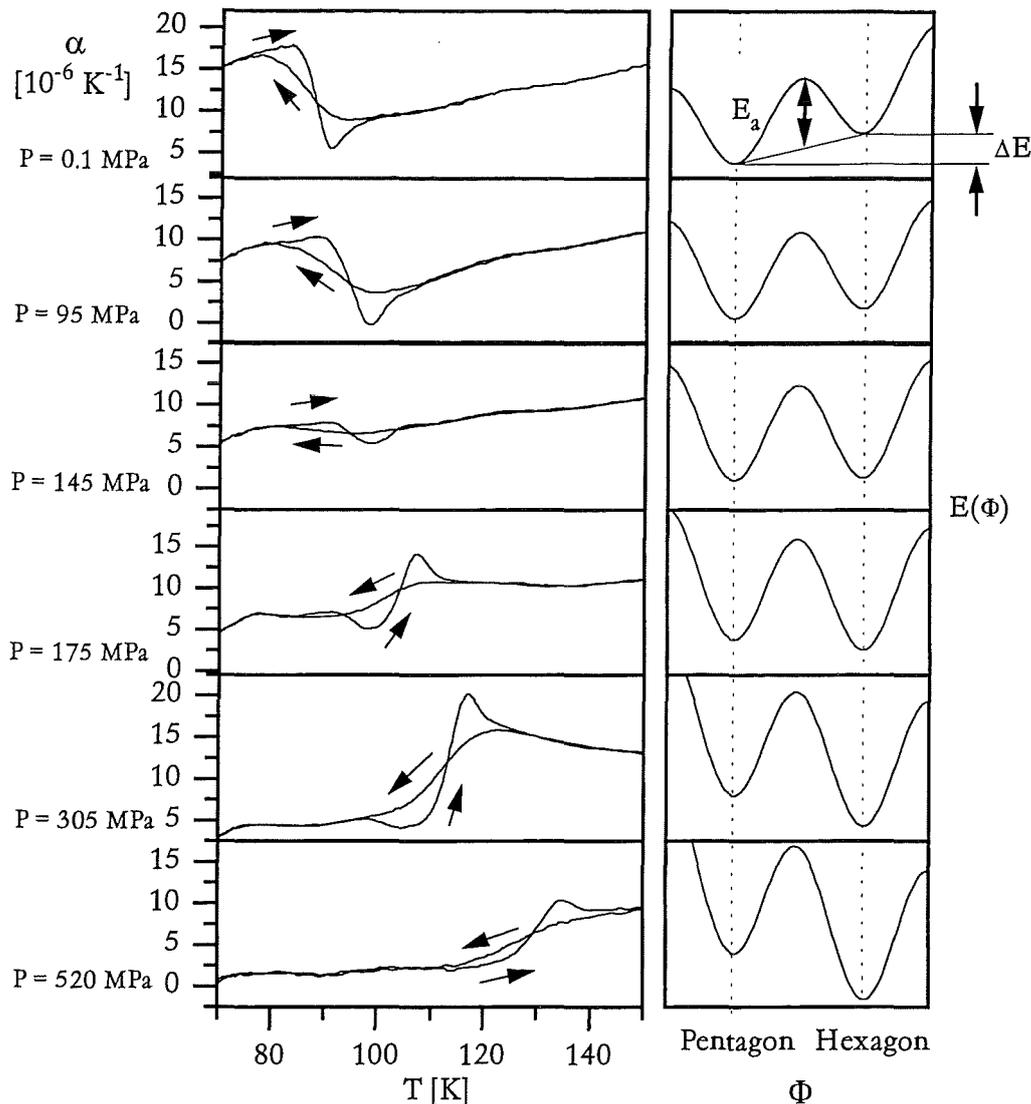


Abbildung 4.19 Auf der linken Seite ist der Glasübergang im linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei verschiedenen Drücken dargestellt. Auf der rechten Seite ist schematisch die Veränderung des Doppelmuldenpotentials bei den jeweiligen Drücken skizziert.

Druckmediums in den Kristall verhindert werden. Da Argon im Temperaturbereich des Glasübergangs bereits bei Normaldruck fest wird (siehe Abbildung 3.12), wurde Helium als Druckmedium gewählt und der Druck erst nach dem Abkühlen auf 170 K angelegt.

Einige ausgewählte Messungen des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind auf der linken Seite von Abbildung 4.19 über der Temperatur aufgetragen. Der Druck nimmt den angegebenen Werten entsprechend von oben nach unten zu. Im ersten Teilbild ist eine Messung bei Normaldruck dargestellt, bei dem der Glasübergang bei einer Temperatur von ungefähr 88 K stattfindet. Der Kurvenverlauf entspricht in seiner Lage und Form genau der berechneten Kurve in Abbildung 4.17. Deutlich ist die negative Differenz des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha$

am Glasübergang zu erkennen. In den darunter gezeigten Teilbildern verschiebt sich der Glasübergang mit zunehmendem Druck zu höheren Temperaturen. Diese Verschiebung kann mit einem Anwachsen der Relaxationszeit erklärt werden. Die Relaxationszeit nimmt zu, weil der Abstand der C_{60} -Moleküle unter Druck abnimmt, und dadurch die Coulombabstoßung und letztendlich die Potentialbarriere erhöht wird.

Parallel zur Verschiebung des Glasübergangs mit wachsendem Druck wird die Differenz des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha$ kleiner und verschwindet fast vollständig bei einem Druck von ungefähr 150 MPa. Bei höheren Drücken kann der Übergang in der thermischen Ausdehnung wieder beobachtet werden. Im Unterschied zu der Messung bei Normaldruck weist er jedoch ein $\Delta\alpha$ mit umgekehrtem Vorzeichen auf, das bis zu einem Druck von 300 MPa anwächst und dann mit zunehmendem Druck wieder abnimmt.

Diese Vorzeichenänderung deutet auf einen Wechsel der energetisch bevorzugten Orientierung hin. Da die Moleküle in der Orientierung Pentagon gegenüber Doppelbindung mehr Raum einnehmen als in der Orientierung Hexagon gegenüber Doppelbindung, muß bei dem Orientierungswechsel in den Grundzustand die Volumenarbeit $P \cdot \delta V$ gegen den angelegten Druck P aufgebracht werden. Durch diese zusätzliche Arbeit werden die Energien der beiden Zustände unter Druck gegeneinander verschoben, bis oberhalb eines bestimmten Druckes die Orientierung Hexagon gegenüber Doppelbindung der energetisch bevorzugte Zustand ist, da er das kleinere Volumen besitzt. Im Unterschied zur Situation bei Normaldruck wird bei der Besetzung des neuen Grundzustands das Volumen mit abnehmender Temperatur kleiner. Deshalb ist der thermische Ausdehnungskoeffizient oberhalb des Glasübergangs größer als unterhalb und die Differenz $\Delta\alpha$ positiv. Die Druckabhängigkeit der Energieaufspaltung ΔE ergibt in der freien Enthalpie folgenden Ausdruck

$$\Delta E(P, T) = \Delta E(T, P = 0) - P \cdot \delta V \quad (4.4)$$

Die resultierende Energieaufspaltung des Zweizustandssystems ist in Abbildung 4.19 rechts neben den jeweiligen Meßkurven schematisch dargestellt. Nach den bisherigen Überlegungen wächst mit steigendem Druck die Potentialbarriere E_a , während gleichzeitig die Orientierung Pentagon gegenüber Doppelbindung energetisch angehoben wird. Sobald die beiden Zustände auf derselben Energie liegen, kann der Glasübergang in der thermischen Ausdehnung nicht mehr beobachtet werden, da die Zustände unabhängig von der Temperatur gleich stark besetzt sind. Bei höheren Drücken nimmt die Energieaufspaltung zwischen den Zuständen in entgegengesetzter Richtung wieder zu und der Glasübergang erscheint mit einer positiven Differenz des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha$.

Die Besetzungsänderung der beiden Zustände unter Druck wurde bereits von W.I.F. David beobachtet. David und seine Mitarbeiter haben dazu C_{60} -Polykristalle mit hochauflösender Neutronenstreuung bis zu einem maximalen Druck von 300 MPa untersucht [49]. Da Argon als Druckmedium verwendet wurde, konnten die Messungen nur weit oberhalb des Glasübergangs bei einer Temperatur von 150 K durchgeführt werden. Die gemessene Besetzung der Pentagon-Orientierung ist in der

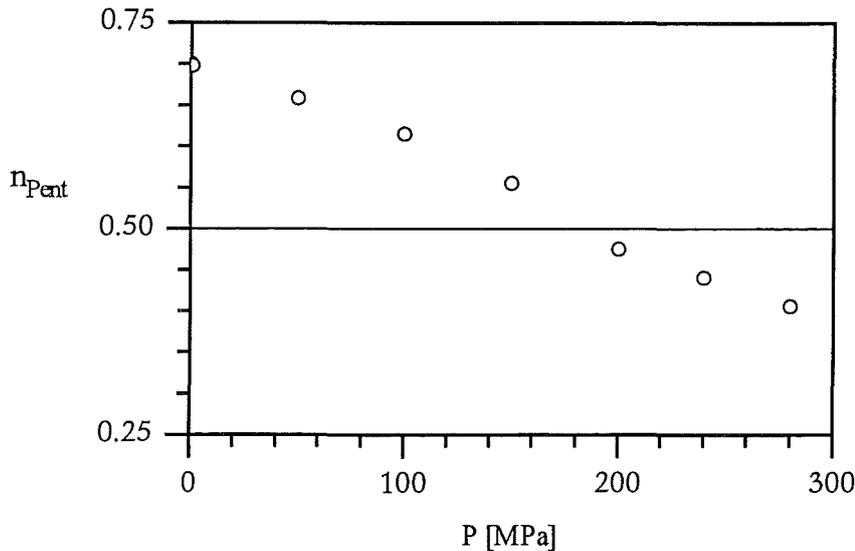


Abbildung 4.20 Die Besetzungswahrscheinlichkeit n_{Pent} bei 150 K nach einer Messung von David et al. [49].

Abbildung 4.20 wiedergegeben. Im Unterschied zu unseren Messungen sind die beiden Zustände erst bei einem Druck von ca. 190 MPa gleich besetzt.

Um die Verschiebung des Glasübergangs unter Druck quantitativ zu beschreiben, muß eine mittlere Übergangstemperatur definiert werden. Die in Abschnitt 4.7 beschriebenen Definitionen haben bei den hier vorliegenden Messungen bis auf einen konstanten Versatz zu den gleichen Ergebnissen geführt (siehe Abbildung 4.18). Da jedoch die mit dem zweiten Verfahren ermittelten Werte weniger streuen, wird im folgenden der Temperaturbereich, bei dem der Glasübergang stattfindet, mit der Temperatur T_g gleichgesetzt und T_g als Übergangstemperatur bezeichnet.

In Abbildung 4.21 sind die Temperaturen T_g für eine Temperaturänderungsrate von 7 mK/s und 14 mK/s über dem angelegten Druck aufgetragen. Die Messungen mit der größeren Rate ergeben, wie erwartet, höhere Übergangstemperaturen T_g , da die Moleküle für die Orientierungswechsel weniger Zeit haben. Wie Abbildung 4.21 zeigt, kann die Druckabhängigkeit des Glasübergangs in zwei Bereiche aufgeteilt werden. In beiden Bereichen verhält sich die Übergangstemperatur annähernd linear zum angelegten Druck. Die Steigung ist für beide Temperaturänderungsraten ungefähr gleich groß und beträgt zwischen Normaldruck und 150 MPa etwa 75 K/GPa und oberhalb von 150 MPa etwa 54 K/GPa. Bei einem Druck von ca. 150 MPa erhöht sich die Übergangstemperatur T_g sprunghaft um mehr als 10 K. Bei diesem Druck besitzen die beiden Orientierungszustände die gleiche Energie und der Grundzustand geht von der Pentagon-Orientierung zur Hexagon-Orientierung über. Der Sprung in der Übergangstemperatur weist auf eine plötzlich erhöhte Relaxationszeit hin. Da die Relaxationszeit sowohl von der Höhe der Potentialbarriere als auch von der Libronenfrequenz und damit von der Krümmung der Potentialminima abhängt, muß sich die Form des Doppelmuldenpotentials bei einem Druck von 150 MPa drastisch ändern. Das widerspricht der ursprünglichen Vorstellung,

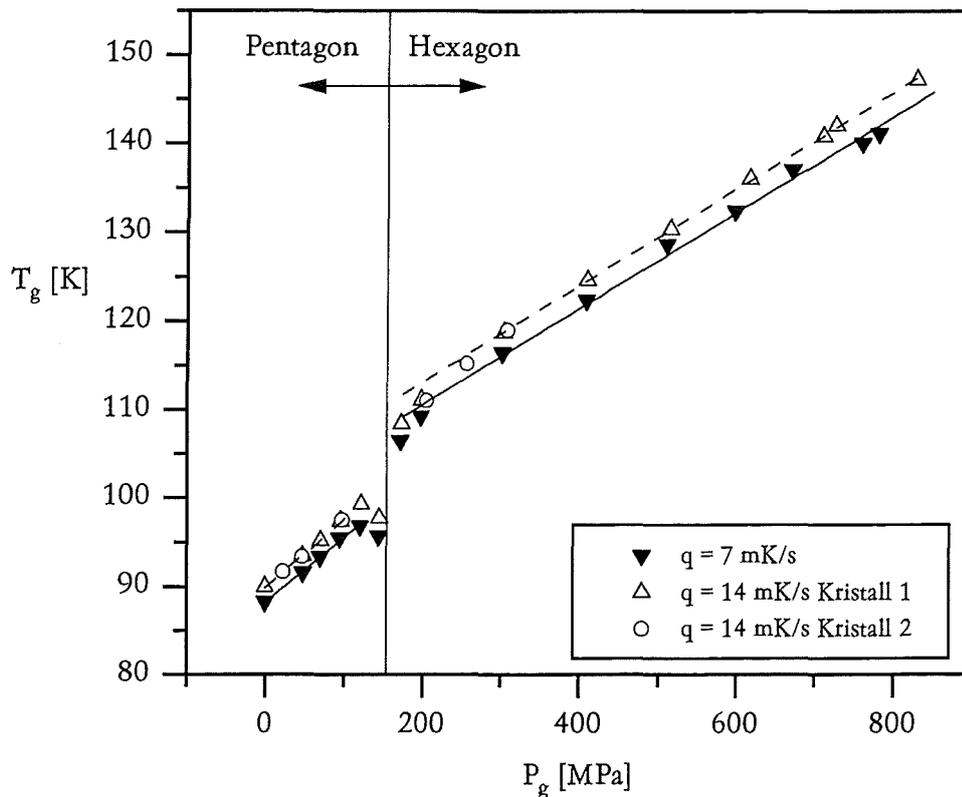


Abbildung 4.21 Die Temperatur T_g des Glasübergangs als Funktion des angelegten Druckes für zwei verschiedene Temperaturraten.

nach der die Potentialbarriere kontinuierlich anwächst und die Potentialminima stetig gegeneinander verschoben werden. Um dieses ungewöhnliche Verhalten weiter zu untersuchen, wurde die Höhe der Potentialbarriere näherungsweise aus der Aktivierungsenergie berechnet. Mit Hilfe der Beziehung 4.3 erhält man aus zwei Messungen, die mit unterschiedlichen Temperaturänderungsraten q_1 und q_2 durchgeführt wurden die Aktivierungsenergie E_a . Abbildung 4.22 zeigt die berechneten Werte in Abhängigkeit des angelegten Druckes. Da oberhalb von 300 MPa der Glasübergang in der thermischen Ausdehnung stetig kleiner wird, ist die Bestimmung der Übergangstemperatur T_g bei höheren Drücken mit einem größeren Fehler behaftet. Deshalb wurde die Höhe der Potentialbarriere lediglich bis zu einem Druck von 550 MPa bestimmt. Im unteren Druckbereich bis 150 MPa wächst sie annähernd linear mit einer Steigung von ca. 50 meV/GPa an. Oberhalb von 150 MPa beträgt die Steigung ungefähr 155 meV/GPa. Ebenso wie die Übergangstemperatur zeigt auch die Höhe der Potentialbarriere bei einem Druck von 150 MPa einen Sprung, der nahezu 80 meV groß ist.

Dieser plötzliche Anstieg ist die Ursache für die sprunghafte Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Temperaturen. Anscheinend hängt die Höhe der Potentialbarriere davon ab, welche Orientierung von der Mehrheit der C_{60} -Moleküle bevorzugt besetzt wird. Mit dem einfachen Bild des Doppelmuldenpotentials kann dieses Verhalten nicht erklärt werden.

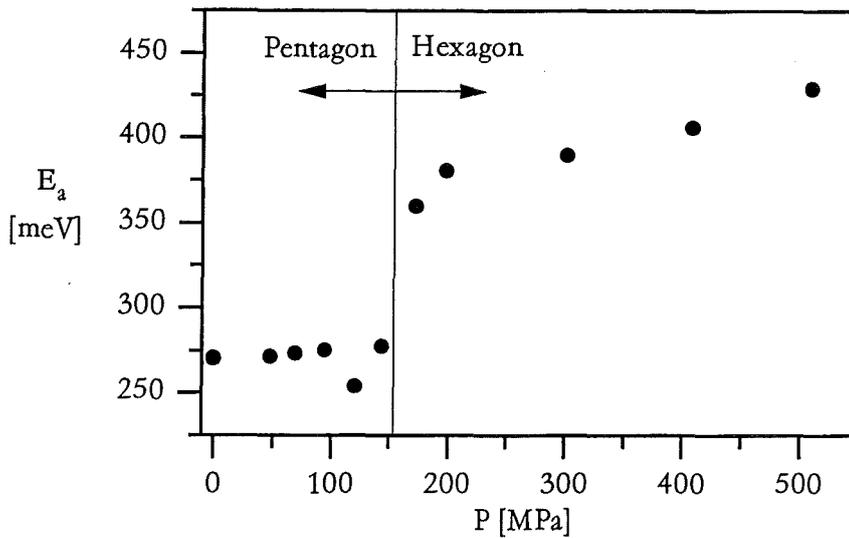


Abbildung 4.22 Die Aktivierungsenergie am Glasübergang in Abhängigkeit des Druckes

Eine erhöhte Potentialbarriere könnte durch eine plötzliche Volumenreduktion verursacht werden, die eine verstärkte Coulombabstoßung zwischen den Bindungen benachbarter Moleküle zur Folge hat. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde die Längenänderung eines C₆₀-Kristalls in Abhängigkeit des Druckes bei einer konstanten Temperatur von 110 K gemessen. Die resultierende Meßkurve ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Die Länge des C₆₀-Einkristalls nimmt stetig mit wachsendem Druck ab. Bei dem Druck, an dem der Grundzustand in die Orientierung mit dem kleineren Volumen übergeht, ist keine plötzliche Volumenänderung sichtbar. Folglich entsteht die erhöhte Potentialbarriere nicht durch eine Volumenreduktion.

Berücksichtigt man den Größenunterschied zwischen der Hexagon- und der Pentagonfläche des C₆₀-Moleküls, kann man ein anderes Modell zur Erklärung der sprunghaften Zunahme der Energiebarriere diskutieren. Da die Hexagonfläche etwas größer als die Pentagonfläche ist, kann die Doppelbindung eines C₆₀-Moleküls tiefer in die Hexagonfläche seines Nachbarmoleküls eindringen. Bei der Hexagon-Orientierung könnten sich daher die Moleküle so ineinander verhaken, daß ihre Rotationsfreiheit weiter eingeschränkt wird. Solange nur wenige Nachbarmoleküle diese Orientierung einnehmen, kann ein C₆₀-Molekül durch günstige Wahl der Rotationsachse die Orientierung weiterhin nahezu unbeeinflusst wechseln (siehe Abbildung 4.12). Erst wenn seine Rotationsfreiheit aus verschiedenen Richtungen gehemmt wird, würde sich die Potentialbarriere merklich erhöhen. Da bezogen auf ein C₆₀-Molekül diese Erhöhung eintritt, wenn bereits zwei der sechs Nachbarmoleküle in der [111]-Ebene des Moleküls die Hexagon-Orientierung einnehmen[†], würde der Sprung der Aktivierungsenergie in diesem Fall bei einer Besetzungswahrscheinlichkeit der Hexagon-Orientierung von $\frac{1}{3}$ auftreten. Im Widerspruch dazu erscheint der Sprung der Aktivierungsenergie bei einer Gleichbesetzung der beiden Orientierungszustände.

Es gibt eine weitere Erklärung für die sprunghafte Erhöhung in der Temperatur

[†]Vorausgesetzt die Nachbarmoleküle befinden sich nicht auf derselben Rotationsachse (siehe Abbildung 4.12 die [110]-Achsen).

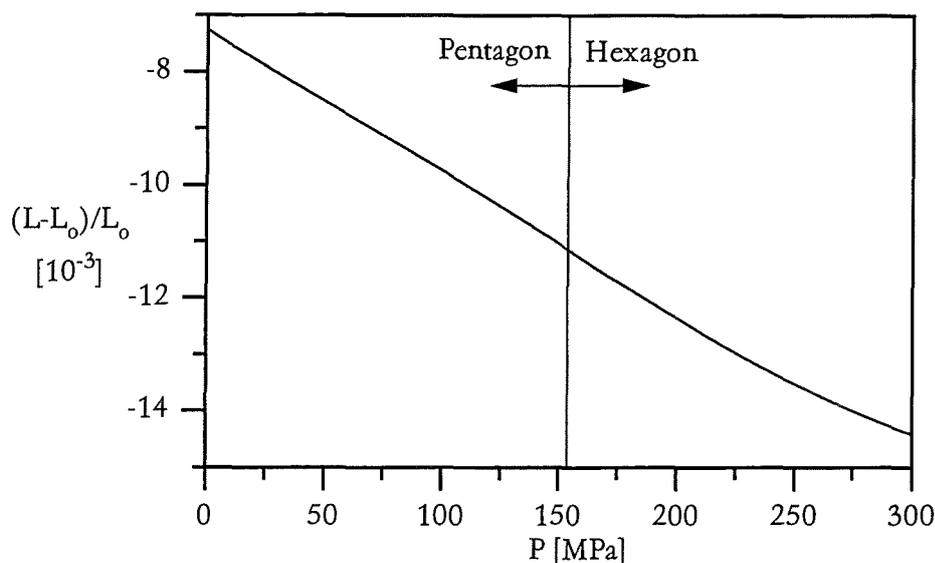


Abbildung 4.23 Die relative Längenänderung eines C_{60} -Einkristalls bei 110 K bis zu einem Druck von 300 MPa.

des Glasübergangs, für deren Diskussion jedoch zunächst andere Aspekte des Glasübergangs behandelt werden müssen. Wir betrachten hierzu die Differenz $\Delta\alpha$ zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten ober- und unterhalb des Glasübergangs. Durch den Vorzeichenwechsel der Differenz $\Delta\alpha$ des thermischen Ausdehnungskoeffizienten kann der genaue Druck bestimmt werden, an dem der Grundzustand zur Hexagon-Orientierung übergeht. In Abbildung 4.24 ist $\Delta\alpha$ als Funktion des angelegten Druckes dargestellt. Durch Interpolation auf $\Delta\alpha = 0$ erhält man für diesen Druck einen Wert von 154 MPa.

Bei der Abbildung 4.24 fällt auf, daß die Differenz $\Delta\alpha$ des Ausdehnungskoeffizienten oberhalb von 300 MPa mit steigendem Druck stark abnimmt. Diese drastische Abnahme kann nicht allein durch eine druckbedingte Volumenänderung ohne Berücksichtigung einer Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit erklärt werden, da der Volumenunterschied zwischen den beiden Orientierungen δV , wegen des extrem hohen Kompressionsmoduls der C_{60} -Moleküle, nahezu unabhängig vom angelegten Druck sein muß. Der Verlauf von $\Delta\alpha$ in Abhängigkeit des Druckes erinnert in seiner Form an die spezifische Wärme eines Zweizustandssystems als Funktion der Temperatur, der sogenannten Schottky-Anomalie [51], und weist auf einen ähnlichen funktionalen Zusammenhang hin. $\Delta\alpha$ ist die Differenz zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten oberhalb des Glasübergangs, wo die Moleküle ihre Orientierung wechseln können und unterhalb des Übergangs, wo die thermische Ausdehnung lediglich durch die anharmonischen Beiträge der Phononen und Libronen hervorgerufen wird. Näherungsweise ist diese Differenz proportional zur Ableitung der Besetzung der Pentagon-Orientierung nach der Temperatur. Mit dem Volumen V_{Hex} [§], das der Kristall in der vollständigen Hexagon-Orientierung einnimmt, erhält man für das Kristallvolumen bei gemischter Besetzung $V = V_{Hex} + n_{Pent}\delta V$ und damit die

[§]Das Volumen wird auf ein Molekül bezogen.

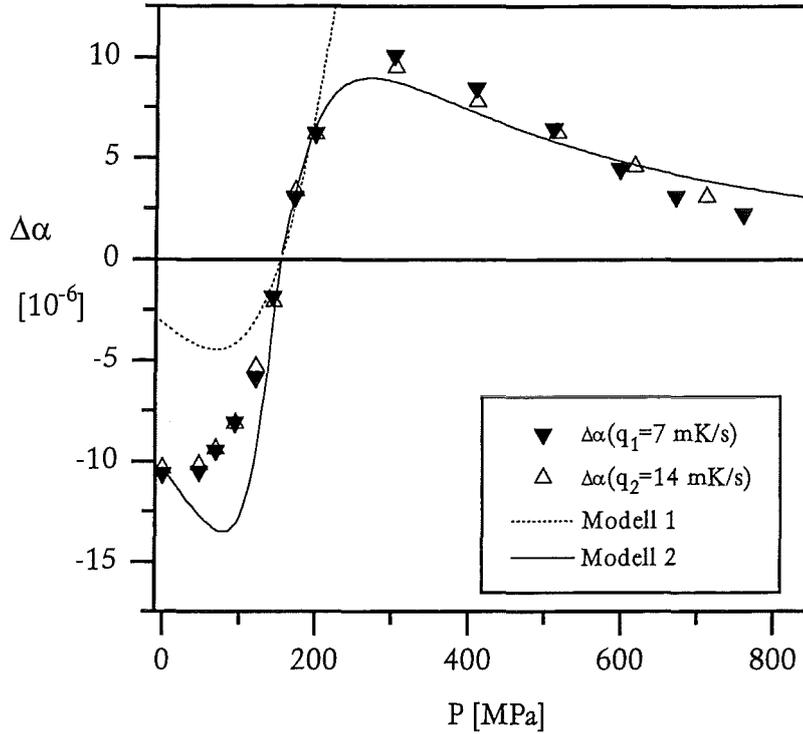


Abbildung 4.24 Der Sprung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit des Druckes. Die Linien stellen Modellrechnungen dar (siehe Text).

Differenz des thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\Delta\alpha \simeq \frac{1}{V} \left. \frac{\partial (V_{Hex} + n_{Pent}\delta V)}{\partial T} \right|_{P,T>T_g} - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V_{Hex}}{\partial T} \right|_{P,T<T_g} \simeq \frac{\delta V}{V} \left. \frac{\partial n_{Pent}(T,P)}{\partial T} \right|_{P,T \approx T_g}$$

Die Ableitung der Besetzung $n_{Pent}(T,P)$ nach der Temperatur ist – bis auf einen Faktor ($-\Delta E \cdot n_{Hex}$) und das Vorzeichen des Energieunterschieds ΔE bei Normaldruck – identisch mit der Formel für die spezifische Wärme eines Zweizustandssystems.

$$\frac{\partial n_{Pent}(T,P)}{\partial T} = \frac{(-\Delta E/k_B T^2) \cdot \exp(-\Delta E/k_B T)}{(1 + \exp(-\Delta E/k_B T))^2} \quad (4.5)$$

Die Form einer Schottky-Anomalie ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Besetzung der Pentagon-Orientierung, wenn man beachtet, daß unter Druck der Glasübergang und somit $\Delta\alpha(T_g, P)$ zu höheren Temperaturen verschoben wird. Der Druck selbst geht ausschließlich in die Energieaufspaltung $\Delta E = \Delta E_{P=0} - p\delta V$ ein.

Um diese Modellvorstellung mit den experimentellen Daten zu vergleichen, wurde die Temperatur des Glasübergangs aus den gemessenen Druckabhängigkeiten $T_{P<154\text{MPa}} = (88.2 + 75 \cdot P [\text{GPa}]) \text{K}$ und $T_{P>154\text{MPa}} = (99.8 + 54 \cdot P [\text{GPa}]) \text{K}$ als Funktion des Druckes berechnet. Das Volumen δV konnte aus der Bedingung $\Delta E(P=154\text{MPa}) = 0$ mit $\Delta E(P=0) = 12\text{meV}$ bestimmt werden. Für den Gitterparameter wurde ein mittlerer Wert von 14.05 \AA gewählt. Die ermittelten Werte

für die Differenz $\Delta\alpha$ des thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in Abbildung 4.24 in Form einer gepunkteten Linie dargestellt (Modell 1). Die Kurve weicht erheblich von den Meßdaten ab. Da jedoch bei sehr hohen Drücken oberhalb von 10 GPa die berechnete Differenz wieder abnimmt (nicht in Abbildung 4.24 zu sehen), ähnelt ihr qualitativer Verlauf durchaus einer Schottky-Anomalie.

Eine vergleichbare Abweichung trat bei der Auswertung von Messungen der spezifischen Wärme an C_{60} -Einkristallen auf. K.D.Herrmann hat mit einem hochauflösenden differentiellen Kalorimeter an denselben C_{60} -Kristallen, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, die spezifische Wärme am Glasübergang gemessen. Um die Meßergebnisse mit einem Zweizustandssystem wiedergeben zu können, mußte Herrmann eine Abhängigkeit der Energieaufspaltung ΔE von der Besetzung der Hexagon-Orientierung einführen [52]. Mit diesem phänomenologischen Ansatz wird eine von der Orientierung der Moleküle abhängige Wechselwirkung zwischen den C_{60} -Molekülen berücksichtigt. Die Ursache für die Besetzungsabhängigkeit der Energieaufspaltung wird im Anschluß an dieses Kapitel ausführlich behandelt, vorerst soll untersucht werden, ob mit diesem Ansatz neben der spezifischen Wärme auch die Druckabhängigkeit von $\Delta\alpha$ beschrieben werden kann.

Die Energieaufspaltung hat nach der Einführung der zusätzlichen Wechselwirkung mit den Werten von Herrmann folgende Form

$$\Delta E = (\Delta E_0 - \Delta E_{Hex}(1 - n_{Pent})) - p\delta V, \quad (4.6)$$

$$\text{mit } \Delta E_0 = 17 \text{ meV und } \Delta E_{Hex} = 23 \text{ meV.}$$

Mit dieser Beziehung wurde die Differenz des thermischen Ausdehnungskoeffizienten nochmals berechnet. Die ermittelte Kurve ist ebenfalls in Bild 4.24 dargestellt (Modell 2). Der Wert von $\Delta\alpha$ bei Normaldruck stimmt hervorragend mit der berechneten Differenz überein, mit steigendem Druck zeigt die Rechnung allerdings einen etwas anderen Verlauf als das Experiment. Bei 154 MPa hat $\Delta\alpha$ den Wert Null erreicht. Oberhalb von 150 MPa werden die Meßdaten von diesem Modell ausgezeichnet wiedergegeben. Damit kann die Abnahme der Differenz $\Delta\alpha$ oberhalb von 300 MPa auf die Änderung von $\partial n_{Pent}(T \approx T_g, P)/\partial T$ zurückgeführt werden, die durch die Verschiebung der Temperatur des Glasübergangs unter Druck hervorgerufen wird. Die Annahme, daß der Volumenunterschied δV unabhängig von der Temperatur und dem angelegten Druck ist, wird durch diese Modellrechnung bestätigt. Mit der von Herrmann entwickelten Beziehung für die Energieaufspaltung können also auch in diesem Fall die Meßdaten beschrieben werden, das heißt sie gilt auch für höhere Drücke. Das bedeutet, daß die von ihm eingeführte zusätzliche Wechselwirkung zwischen den C_{60} -Molekülen in dem betrachteten Druckbereich nicht vom angelegten Druck abhängt.

Der für diese Rechnung benutzte relative Volumenunterschied $\delta V/V$ beträgt $8.88 \cdot 10^{-3}$. David hat ähnliche Werte von $13.5 \cdot 10^{-3}$ [49] und von $9.34 \cdot 10^{-3}$ [53] aus der bereits zitierten Neutronenstrukturanalyse unter Druck und aus einer Messung bei Normaldruck erhalten.

Bisher wurde lediglich eine Messung der Druckabhängigkeit des Glasübergangs in C_{60} -Polykristallen veröffentlicht. B.Sundquist und seine Mitarbeiter haben

die Temperatur des Glasübergangs unter Druck aus der Wärmeleitfähigkeit bestimmt [54]. Die dabei beobachtete Anomalie erlaubt es jedoch nicht, die energetische Verschiebung der Zustände festzustellen. Zudem reichte der gewählte Temperaturbereich nicht aus, um die Druckabhängigkeit des Übergangs unter 100 MPa zu bestimmen. Da die gemessene Anomalie in der Wärmeleitfähigkeit bei ungefähr 600 MPa verschwand, haben Sundquist et al. angenommen, daß der Wechsel zu einem neuen Grundzustand erst bei diesem Druck erfolgt und der Glasübergang wegen einer zu großen Energieaufspaltung nicht mehr stattfinden kann. Die hier vorliegenden Messungen geben im betrachteten Druckbereich keinen Hinweis für das Verschwinden des Glasübergangsübergangs bei Drücken oberhalb von 154 MPa wieder. Vorausgesetzt der Volumenunterschied δV ist auch bei sehr hohen Drücken druck- und temperaturunabhängig, müßte die Differenz $\Delta\alpha$ des thermischen Ausdehnungskoeffizienten dem oben beschriebenen Modell entsprechend mit steigendem Druck asymptotisch gegen Null gehen, das heißt $\Delta V \sim P^{-1}$. Die von Sundquist angegebene Steigung der Übergangstemperatur unter Druck stimmt mit 54 K/GPa genau mit unserem Wert für den höheren Druckbereich überein.

4.8.2 *Der Glasübergang unter Druck an C₆₀-Einkristallen mit eingelagerten Heliumatomen*

Im Anschluß an die Messungen mit heliumfreien C₆₀-Einkristallen wurde der Einfluß von Helium auf den Glasübergang untersucht. Dazu wurde der Heliumdruck ausschließlich oberhalb von 315 K verstellt und die jeweiligen Messungen erst nach einer 3-stündigen Wartezeit gestartet, so daß die Diffusion der Heliumatome in den Kristall ihr thermodynamisches Gleichgewicht erreichen konnte[†].

Der thermische Ausdehnungskoeffizient am Glasübergang bei verschiedenen Drücken hat dieselbe Form wie die in Abbildung 4.19 gezeigten Kurven von heliumfreien Kristallen, wobei allerdings der Glasübergang nicht bei 154 MPa sondern bei einem Druck von 426 MPa verschwindet. In Abbildung 4.25 ist die Temperatur des Glasübergangs für zwei verschiedene Temperaturänderungsraten von 7 mK/s und 14 mK/s über dem angelegten Druck aufgetragen. Im Gegensatz zu den heliumfreien C₆₀-Kristallen verläuft die Übergangstemperatur in einer langgezogenen 'S'-Kurve und weist keinen ausgeprägten Sprung bei dem Druck von 426 MPa auf, an dem der Grundzustand von der Orientierung Pentagon gegenüber Doppelbindung in die Hexagon-Orientierung übergeht. Die Anfangssteigung dieser Kurve ist mit 25 K/GPa sehr viel flacher und auch die Übergangstemperaturen liegen unter den Werten von heliumfreien Kristallen.

Um den Einfluß der Heliumatome auf die Potentialbarriere zu untersuchen, wurde die Aktivierungsenergie mit der Gleichung 4.3 berechnet. Wie die in Abbildung 4.26 dargestellten Werte zeigen, ist die Potentialbarriere bei Normaldruck mit einem Wert von 240 meV statt 270 meV kleiner als bei heliumfreien C₆₀-Kristallen. Bei höheren Drücken weist sie, soweit die wenigen Meßpunkte eine Aussage zulassen, keine sprunghafte Erhöhung auf.

Der weitaus höhere Druck von 426 MPa für die Gleichbesetzung der beiden Orientierungszustände kann nicht durch einen veränderten Volumenunterschied δV

[†]Wie Abbildung 4.6 zeigt, nimmt nach dieser Zeit der Kristall kein zusätzliches Helium auf.

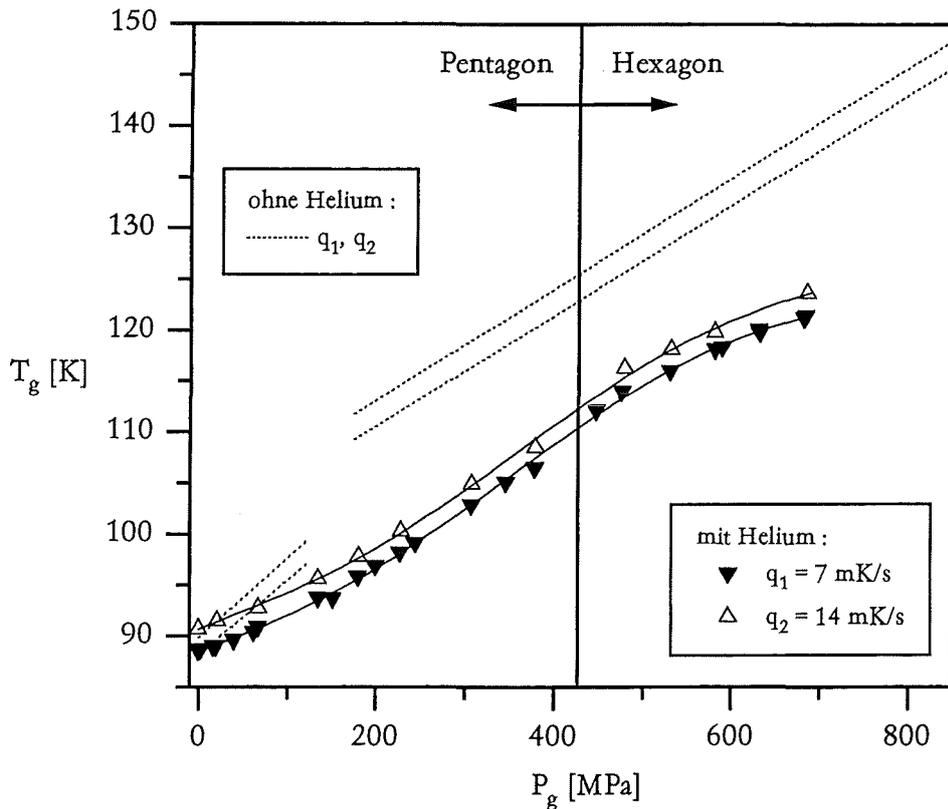


Abbildung 4.25 Die Glasübergangstemperatur eines C_{60} -Kristalls mit eingelagerten Heliumatomen als Funktion des Druckes. Zum Vergleich sind die Übergangstemperaturen T_g eines heliumfreien Kristalls mit den gepunkteten Linien angedeutet (siehe Abbildung 4.21).

zwischen den beiden Orientierungen erklärt werden, da, wie bereits gezeigt wurde, δV druck- und temperaturunabhängig ist^{||}. Andererseits liegt nahe, daß durch den Einbau von Helium die Kristallstruktur aufgeweitet wird und sich dadurch die Wechselwirkung zwischen den C_{60} -Molekülen abschwächen muß. Im Falle einer Gleichbesetzung beim Druck $P_{Hex=Pen}$ nimmt die Energieaufspaltung der Zustände den Wert Null an. Somit erhält man aus der Formel 4.6 mit $n_{Hex} = 0.5$

$$\Delta E(He) = \Delta E_0(He) - 0.5 \cdot \Delta E_{Hex}(He) - P_{Hex=Pen} \delta V = 0 .$$

Unter Verwendung von $\delta V/V = 8.88 \cdot 10^{-3}$ und $P_{Hex=Pen} = 426$ MPa ergibt sich für $\Delta E_0(He) - 0.5 \cdot \Delta E_{Hex}(He)$ ein Wert von 16.5 meV. Dieser Wert ist erstaunlicherweise deutlich größer als der Wert $\Delta E_0 - 0.5 \cdot \Delta E_{Hex} = 5.5$ meV mit $\Delta E_0 = 17$ meV und $\Delta E_{Hex} = 23$ meV im heliumfreien Fall. Dieser Anstieg der Energieaufspaltung unter Verwendung von Helium als Druckmedium kann durch eine Vergrößerung von ΔE_0 oder durch eine Verkleinerung von ΔE_{Hex} verursacht werden. Eine Vergrößerung von ΔE_0 ist unphysikalisch, da durch die Aufweitung des Kristallgitters

^{||} δV könnte durch eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen den He-Atomen und den C_{60} -Molekülen verringert werden. Die Messungen der Temperaturabhängigkeit des Phasenübergangs haben jedoch gezeigt (siehe Abschnitt 4.6.3), daß zumindest bei Temperaturen oberhalb von 260 K eine solche Wechselwirkung vernachlässigbar klein ist.

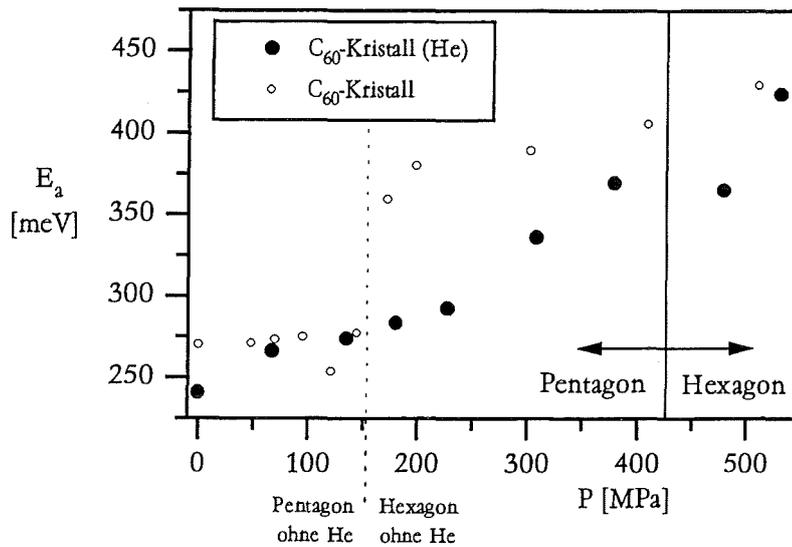


Abbildung 4.26 Die Aktivierungsenergie am Glasübergang als Funktion des Druckes für einen C_{60} -Kristall mit eingelagerten Heliumatomen.

die Coulombabstoßung vermindert wird. Folglich muß eine Verkleinerung von ΔE_{Hex} vorliegen, die vermutlich darauf beruht, daß der Einfluß der Besetzung der Hexagon-Orientierung durch den Einbau der Heliumatome verkleinert wird. Deutet man den Sprung in der Übergangstemperatur heliumfreier C_{60} -Kristalle als Ausdruck der Änderung der mehrheitlich vorkommenden Orientierung der Moleküle, verwundert es nicht, daß mit einem herabgesetzten Einfluß der Orientierung aufgrund einer Heliumeinlagerung der Sprung verschwindet.

4.8.3 Diskussion

Bei der bisherigen Untersuchung der Druckabhängigkeit des Glasübergangs konnte für den Sprung in der Aktivierungsenergie und für die Besetzungsabhängigkeit der Energieaufspaltung keine Erklärung gefunden werden. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, daß die beiden Phänomene auf dieselbe Ursache zurückgeführt werden können.

Die Längenmessung bei 110 K (siehe Abbildung 4.23) hat gezeigt, daß der Sprung in der Aktivierungsenergie nicht durch eine plötzliche Volumenänderung hervorgerufen wird. Dabei wurde aber stillschweigend vorausgesetzt, daß die Moleküle in ihren jeweiligen Orientierungen fixiert sind und lediglich zwischen den beiden Orientierungen hin- und herspringen. In Wirklichkeit versuchen sich die Moleküle in ihrer jeweiligen Orientierung gegenüber den Nachbarmolekülen so auszurichten, daß ihre Energie minimiert wird. Unter der Annahme, daß benachbarte C_{60} -Moleküle in der Hexagon-Orientierung ihre Energie durch eine geringe Drehung von wenigen Grad weiter absenken können, erhält man eine von der Besetzung der Hexagon-Orientierung abhängige Energie der C_{60} -Moleküle. Diese Annahme kann mit einem einfachen Modell für die Energie eines C_{60} -Moleküls im Kristallverband gestützt werden. Unter der Voraussetzung, daß die Wechselwirkung zwischen den C_{60} -Molekülen auf van-der-Waals-Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und einer Coulombabstoßung zwischen unterschiedlich geladenen Bindungen beruht, erhält

man für die Energie der Moleküle unterschiedliche Werte je nach dem ob die Nachbarmoleküle die Pentagon- oder Hexagon-Orientierung einnehmen [55, 45]. Dabei sind in der vollständigen Besetzung der Hexagon-Orientierung die C_{60} -Moleküle um ca. 5° gegenüber Molekülen mit der gleichen Orientierung verkippt, falls alle deren Nachbarmoleküle in der Pentagon-Orientierung ausgerichtet sind.

In den beiden möglichen Orientierungszuständen der C_{60} -Moleküle stehen immer Doppelbindungen gegenüber Hexagon- oder Pentagonflächen. Damit ein einzelnes C_{60} -Molekül, das eine seiner Hexagonflächen gegen die Doppelbindung eines Nachbarmoleküls richtet, spürt, ob dieses Molekül die Hexagon-Orientierung einnimmt, müssen sich die Doppelbindungen in den beiden Orientierungszuständen unterscheiden. Bei einer genaueren Betrachtung der Struktur eines C_{60} -Moleküls fällt auf, daß die Doppelbindungen in Form einer Zickzacklinie um den Äquator des Moleküls verlaufen und aus diesem Grund nach einem Orientierungswechsel mit einem anderen Winkel zu den gegenüber liegenden Pentagon- oder Hexagonflächen der Nachbarmoleküle stehen (siehe Abbildung 4.12). Falls zwei benachbarte C_{60} -Moleküle die Hexagon-Orientierung einnehmen, können sich die Moleküle so ausrichten, daß die Doppelbindung in einem energetisch günstigeren Winkel zu der größeren Hexagonfläche steht. Die resultierende Energieabsenkung wird im folgenden als E_1 bezeichnet. Die mittlere Energieabsenkung \overline{E}_1 hängt von der Wahrscheinlichkeit ab zwei benachbarte C_{60} -Moleküle in der Hexagon-Orientierung anzutreffen. Die Wahrscheinlichkeit ein einzelnes Molekül in dieser Orientierung vorzufinden, ist gerade die Besetzungswahrscheinlichkeit der Hexagon-Orientierung n_{Hex} . Da jedes C_{60} -Molekül von 12 Nachbarmolekülen umgeben ist, erhält man für die mittlere Energieabsenkung \overline{E}_1 eines einzelnen Moleküls**

$$\overline{E}_1 = 6E_1 n_{Hex}^2 .$$

Da bei einem Orientierungswechsel eines C_{60} -Moleküls nach wie vor die gleiche Coulombabstoßung wirkt, wird die effektive Potentialbarriere in diesem Fall größer und nimmt mit steigender Besetzung der Hexagon-Orientierung zu. Zur mittleren Aktivierungsenergie E_a muß daher mit die mittlere Energieabsenkung \overline{E}_1 addiert werden

$$E_a(P, T) = E_{a0}(P, T) + 6E_1 n_{Hex}^2(P, T) . \quad (4.7)$$

In diesem Modell wird der Sprung in der Aktivierungsenergie durch eine Besetzungsänderung der Hexagon-Orientierung hervorgerufen. Um zu zeigen, daß sich die Besetzung bei dem Verschwinden der Energieaufspaltung stark ändert, wurde die Besetzung n_{Hex} für mehrere feste Temperaturen in Abhängigkeit des Druckes mit den Gleichungen 4.6 und 4.2 berechnet und in Bild 4.27 zusammen mit den Meßergebnissen von David et al. [49] über dem Druck aufgetragen. Die berechnete Besetzung bei 150 K gibt die gemessenen Werte in guter Übereinstimmung wieder. Bei dem Druck, an dem der Grundzustand zur Hexagon-Orientierung übergeht, ändert sich die Besetzung der Zustände mit der Temperatur. Bei höheren Temperaturen

**Hierbei ist zu beachten, daß diese Wechselwirkung immer zwischen zwei benachbarten Molekülen besteht und damit auf ein einzelnes Molekül im Kristallverband maximal $\frac{12}{2} \cdot E_1$ kommt.

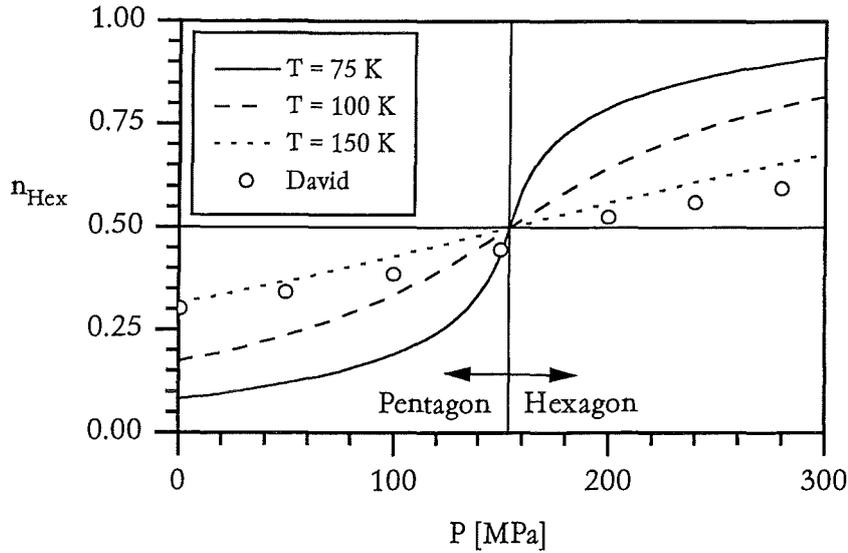


Abbildung 4.27 Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Hexagon-Orientierung bei konstanter Temperatur als Funktion des Druckes. Die durchgezogenen Linien sind Modellrechnungen. Die einzelnen Punkte (\circ) sind einer Messung bei 150 K von David et al. [49] entnommen.

sind die beiden Zustände bereits bei Normaldruck fast gleichbesetzt, so daß bei 154 MPa keine plötzliche Besetzungsänderung festzustellen ist. Demgegenüber weisen die Kurven bei tieferen Temperaturen einen scharfen Übergang bei 154 MPa auf, der eine sprunghafte Erhöhung in der Aktivierungsenergie zur Folge haben könnte.

Um den Sprung in der Aktivierungsenergie und damit in der Temperatur des Glasübergangs abschätzen zu können, muß noch die Energieabsenkung E_1 eines C₆₀-Moleküls bestimmt werden. Dazu wird zunächst der Energieunterschied zwischen der Hexagon- und der Pentagon-Orientierung ($\Delta E = E_{Hex} - E_{Pent}$) eines einzelnen Moleküls betrachtet. Die Besetzungswahrscheinlichkeit dieses Moleküls beträgt hierbei 1 bzw. 0, während die Wahrscheinlichkeit ein Nachbarmolekül in der Hexagon-Orientierung anzutreffen nach wie vor n_{Hex} ist. Für die Energieaufspaltung ΔE erhält man folglich

$$\Delta E = E_{Hex} - E_{Pent} = \Delta E_0 - 6E_1(1 \cdot n_{Hex} - 0 \cdot n_{Hex}) = \Delta E_0 - 6E_1 n_{Hex}.$$

Diese Gleichung stimmt genau mit dem phänomenologischen Ansatz von K.D.Herrmann überein (siehe Gleichung 4.6). Die Besetzungsabhängigkeit der Energieaufspaltung kann also mit der optimierten Ausrichtung der Moleküle in der Hexagon-Orientierung erklärt werden. Ein Vergleich zeigt, daß $\Delta E_0 = 17 \text{ meV}$ und $6E_1 = \Delta E_{Hex} = 23 \text{ meV}$ ist. Mit dem Wert für die Energieabsenkung E_1 kann der Sprung in der Aktivierungsenergie E_a und damit in der Temperatur T_g des Glasübergangs grob abgeschätzt werden.

Da für eine genaue Berechnung die Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie E_{a0} bei vollständiger Besetzung der Pentagon-Orientierung sowie die Druckabhängigkeit der Libronen nicht bekannt ist, wurde eine Modellrechnung mit konstanter Libronenfrequenz durchgeführt^{††}. Betrachtet man zunächst die

^{††}Für die Berechnung wurde die Gleichung 4.7 und 4.3 sowie die Werte für T_g und E_a bei

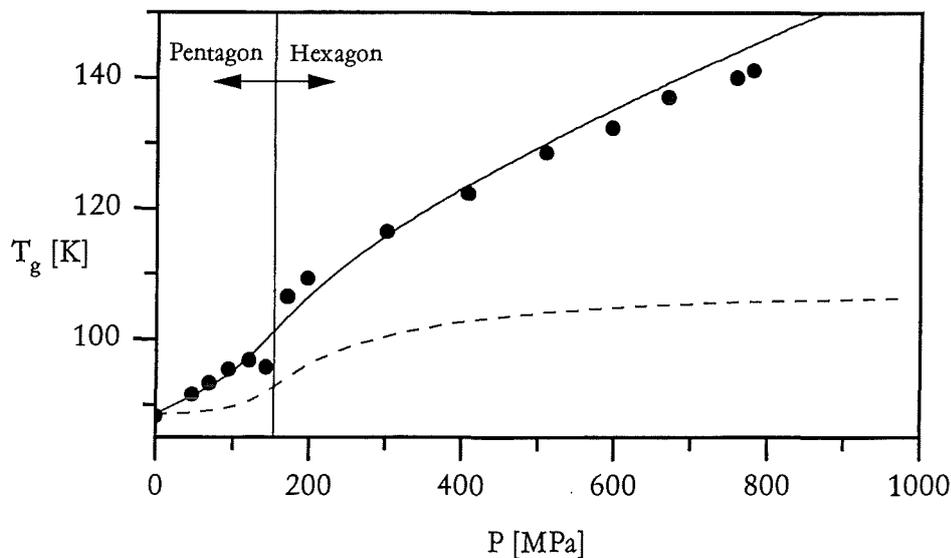


Abbildung 4.28 Die Temperatur des Glasübergangs als Funktion des Druckes bei einer Temperaturänderungsrate von 7 mK/s. Die gestrichelte Linie gibt eine Modellrechnung mit einer Aktivierungsenergie wieder, die lediglich von der Besetzung der Hexagon-Orientierung abhängt. Die durchgezogene Linie berücksichtigt zusätzlich eine Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie.

Verschiebung des Glasübergangs, die sich lediglich aus einer druckbedingten Änderung der Besetzung n_{Hex} ergibt, erhält man die in Abbildung 4.28 dargestellte gestrichelte Kurve. In ihrem Verlauf ist deutlich eine Stufe bei 154 MPa zu erkennen. Damit wird die Annahme bestätigt, daß der Sprung in der Temperatur des Glasübergangs auf eine besetzungsabhängige Potentialbarriere zurückgeführt werden kann.

Nimmt man für eine weitere Abschätzung die in Abschnitt 4.8.1 ermittelte Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie hinzu ($dE_a/dP \approx 150$ meV/GPa), erhält man die durchgezogene Linie in Abbildung 4.28. Verglichen mit den Meßdaten ist der Sprung bei 154 MPa weniger ausgeprägt. Das mag daran liegen, daß lediglich die Energieabsenkung von zwei benachbarten C_{60} -Molekülen in der Hexagon-Orientierung berücksichtigt wurde. Falls mehrere nebeneinanderliegende Moleküle diese Orientierung einnehmen, ist die Energieabsenkung E_1 vermutlich größer und es müssen Terme mit höherer Ordnung in die Gleichung 4.7 aufgenommen werden. Die tatsächliche Druckabhängigkeit von E_{a0} kann ebenfalls zu einem schärferen Sprung der Übergangstemperatur T_g führen, da E_{a0} über die Gitterkonstante vom Kompressionsmodul abhängt und der Kompressionsmodul von C_{60} -Kristallen selbst von der Besetzung der Hexagon-Orientierung beeinflusst wird^{††}. Mit der gleichen Argumentation kann sich unter Druck auch die Besetzung auf die Libronenfrequenz auswirken. Leider fehlen für weitergehende Untersuchungen genaue Daten über die Libronenfrequenzen bei höheren Drücken und tieferen Temperaturen.

Trotz der stark vereinfachenden Annahmen wird die Verschiebung der

Normaldruck verwendet.

^{††}Eine Untersuchung des Kompressionsmoduls bei tiefen Temperaturen findet sich im Anhang.

Temperatur des Glasübergangs und der Sprung bei 154 MPa von der Modellrechnung sehr gut wiedergegeben. Somit kann der Sprung in der Aktivierungsenergie und die Besetzungsabhängigkeit der Energieaufspaltung mit der gleichen Modellvorstellung erklärt werden. In beiden Fällen spielt die genaue Ausrichtung der C₆₀-Moleküle in der Hexagon-Orientierung eine entscheidende Rolle. Die optimierte Ausrichtung der Moleküle in dieser Orientierung führt zu einer Wechselwirkung, die von der Besetzung der Orientierungszustände abhängt. Insgesamt haben die Messungen der Längenänderung von C₆₀-Einkristallen unter Druck gezeigt, daß durch eine kontinuierliche Änderung der Gitterkonstante nicht nur die Druckabhängigkeit der Übergänge und der Kompressionsmodul bestimmt werden kann, sondern auch Eigenschaften, die bei Normaldruck beobachtet wurden, durch diese Untersuchungen besser verstanden werden können.

Kapitel 5 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein kapazitives Dilatometer entwickelt und aufgebaut, mit dem die Längenänderung von Einkristallen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur mit einer Auflösung von $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ gemessen werden kann. Mit dieser Apparatur kann der Kompressionsmodul von Normaldruck bis 1.0 GPa bestimmt und durch die gleichzeitige Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten die Druckabhängigkeit von Phasenübergängen untersucht werden.

Mit dieser Apparatur wurde der Kompressionsmodul von C_{60} -Einkristallen sowie die Druckabhängigkeit des Orientierungsphasenübergangs bei 260 K und des Glasübergangs bei 90 K in einem Temperaturbereich von 50 K bis 325 K ermittelt. Die Ergebnisse sind in Form eines Phasendiagramms in Abbildung 5.1 zusammengefasst. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Festkörpern können die C_{60} -Moleküle im

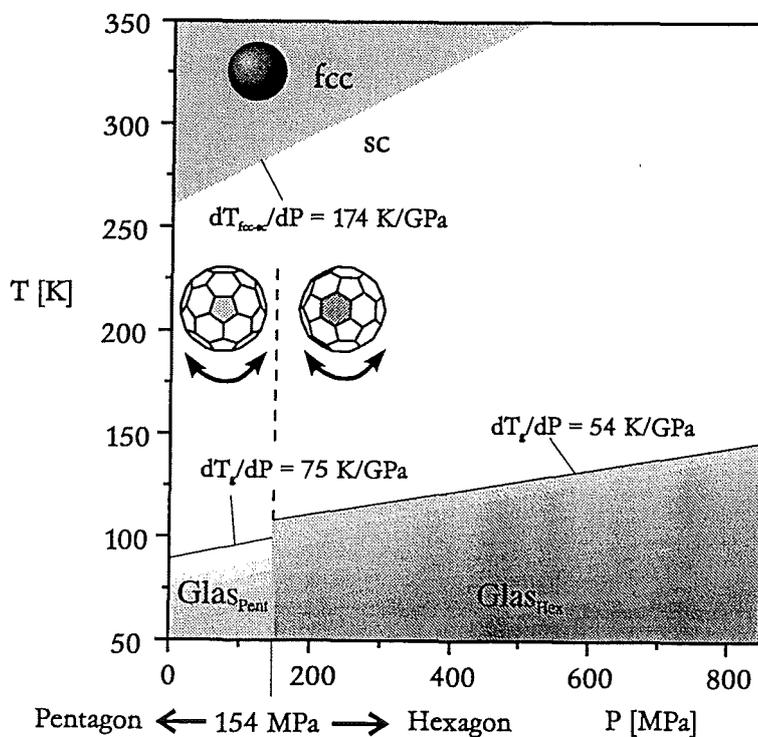


Abbildung 5.1 Phasendiagramm von C_{60} -Einkristallen im untersuchten Druck- und Temperaturbereich.

Kristallverband Drehbewegungen ausführen. Mit abnehmender Temperatur oder steigendem Druck führt die Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu einem Orientierungsphasenübergang in eine einfach kubische Kristallstruktur, in der die Moleküle zwei verschiedene Orientierungen zueinander einnehmen können. Der thermisch aktivierte Wechsel zwischen den beiden Orientierungen wird mit abnehmender Temperatur oder steigendem Druck so behindert, daß die jeweiligen Orientierungen der Moleküle eingefroren werden und ein Glasübergang stattfindet.

Da bei Normaldruck ein C_{60} -Molekül in der energetisch bevorzugten Orientierung ein größeres Volumen einnimmt, wird unter Druck diese Orientierung energetisch angehoben. Bei dem Druck, bei dem die beiden Orientierungen die gleiche Energie besitzen, weist die Temperatur des Glasübergangs einen Sprung auf. Dieser Sprung konnte auf eine Energieabsenkung zurückgeführt werden, die von der Besetzung der Orientierungszustände der Moleküle abhängt. Das hieraus resultierende Modell erklärt auch die von der Besetzung abhängige Energieaufspaltung, die mittels eines phänomenologischen Ansatzes von K.D.Herrmann beschrieben wurde.

Desweiteren wurde der Einfluß des Druckmediums auf den Phasen- und Glasübergang von C_{60} -Kristallen untersucht. Dabei zeigte sich, daß in Abhängigkeit von der Größe der Gasteilchen und der Temperatur des Kristalls das Druckmedium in den Kristall eindringen kann und die Kristallstruktur aufweitet. Die verminderte Druckabhängigkeit des Phasen- und des Glasübergangs von C_{60} -Kristallen mit eingelagerten Heliumatomen wird durch die vergrößerte Gitterkonstante und folglich durch die verringerte Wechselwirkung zwischen den Molekülen hervorgerufen.

Durch die extrem hohe Auflösung der Apparatur steht ein großes Betätigungsfeld für weitergehende Untersuchungen offen.

Anhang A
 MODELL FÜR DEN RELAXATIONSPROZEß EINES
 ZWEIZUSTANDSSYSTEMS

Die zeitliche Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit des Grundzustandes n_{Pent} setzt sich aus den Übergangsraten zwischen den beiden Zuständen zusammen. Mit der Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands $n_{Hex} = 1 - n_{Pent}$ ergibt sich

$$\frac{dn_{Pent}}{dt} = w_{H \rightarrow P} \cdot (1 - n_{Pent}) - w_{P \rightarrow H} \cdot n_{Pent}.$$

Die Wahrscheinlichkeiten $w_{Hex \rightarrow Pent}$ und $w_{Pent \rightarrow Hex}$ * für die Übergänge sind durch die jeweiligen Relaxationszeiten gegeben. Dabei muß der geringe Unterschied in der Höhe der Energiebarriere berücksichtigt werden, der durch die Energieaufspaltung der Zustände ΔE hervorgerufen wird.

$$w_{P \rightarrow H} = \left[\frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \right]^{-1}$$

$$w_{H \rightarrow P} = \left[\frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_A - \Delta E}{k_B T}\right) \right]^{-1}$$

E_A bezeichnet die Energiedifferenz von Grundzustand und Maximum der Potentialbarriere. ΔE ist der Energieunterschied zwischen den beiden Zuständen. Die Relaxationszeit ist für einen Orientierungswechsel vom angeregten Zustand in den Grundzustand aufgrund der Energieaufspaltung ΔE etwas kleiner. Aus dieser Differentialgleichung erhält man die temperatur- und zeitabhängige Besetzung des Grundzustandes.

$$n_{Pent}(t, T) =$$

$$\frac{w_{H \rightarrow P}}{w_{H \rightarrow P} + w_{P \rightarrow H}} - \left[\frac{w_{H \rightarrow P}}{w_{H \rightarrow P} + w_{P \rightarrow H}} - n_{Pent}(t_0) \right] \exp[-(w_{H \rightarrow P} + w_{P \rightarrow H})(t - t_0)]$$

Für $t \rightarrow \infty$ erreicht das System das thermodynamische Gleichgewicht mit der Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zweizustandssystems

$$n_{Pent}(T, t \rightarrow \infty) = \frac{w_{H \rightarrow P}}{w_{H \rightarrow P} + w_{P \rightarrow H}} = \frac{1}{1 + \exp(-\Delta E/k_B T)}.$$

Mit der Gleichung für die zeit- und temperaturabhängigen Besetzung des Grundzustands kann numerisch in kleinen Zeitschritten ein Relaxationsprozess simuliert werden. Eine ausführliche Beschreibung dieses Modells findet sich in den Arbeiten von K.D.Herrmann, M.V.Vol'kenshtein und O.B.Ptitsyn [52, 56, 57].

* $w_{Hex \rightarrow Pent} = w_{H \rightarrow P}$ und $w_{Pent \rightarrow Hex} = w_{P \rightarrow H}$.

Anhang B

DER KOMPRESSIOMODUL VON C₆₀-KRISTALLEN BEI TIEFEN TEMPERATUREN

Für Phasenübergänge zweiter Ordnung werden analog zu der Formel von Clausius-Clapeyron für Phasenübergänge erster Ordnung die Ehrenfest-Relationen [9] verwendet, um die Druckabhängigkeit des Phasenübergangs abzuschätzen. Diese Relationen beruhen auf der stetigen Volumen- bzw. Entropieänderung am Phasenübergang $\Delta V = 0$, $\Delta S = 0$ und verknüpfen die Differenz zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten* $\Delta\beta$, der spezifischen Wärme Δc_p und der Kompressibilität ΔK_T ober- und unterhalb des Phasenübergangs mit der Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur T_c

$$\frac{dT_c}{dP} = \frac{\Delta K_T}{\Delta\beta} = \frac{T_c V_c \Delta\beta}{\Delta c_p}.$$

Da in ihrem äußeren Erscheinungsbild Phasenübergänge zweiter Ordnung Glasübergängen ähnlich sind, wurden diese Relationen anfangs oft benutzt, um die Druckabhängigkeit von Glasübergängen zu ermitteln. Im Gegensatz zu einem Phasenübergang führt jedoch ein Glasübergang zu einem Zustand, der sich nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Es verwundert daher nicht, daß die Ehrenfest-Relationen meistens nicht die Druckabhängigkeit des Glasübergangs wiedergeben können. Insbesondere muß bei der Versuchsdurchführung darauf geachtet werden, daß der Übergang vom Glaszustand zur Flüssigkeit[†] bei dem Druck bzw. der Temperatur erfolgen muß, bei dem der Übergang zum Glaszustand stattgefunden hat, da ansonsten die Volumen- bzw. Entropieänderung am Übergang nicht stetig ist $\Delta V \neq 0$, $\Delta S \neq 0$ und somit die Ehrenfest-Relationen nicht gelten können [58].

Selbst unter dieser Voraussetzung geben die Ehrenfest-Relationen die Druckabhängigkeit des Glasübergang in C₆₀-Einkristallen nicht richtig wieder. Da grundsätzlich beim Übergang zum Glaszustand die Anzahl der Freiheitsgrade vermindert wird, muß die Differenz der spezifischen Wärme $\Delta c_p = c_p(T > T_{Glas}) - c_p(T < T_{Glas})$ und der Kompressibilität $\Delta K_T = K_T(T > T_{Glas}) - K_T(T < T_{Glas})$ immer positiv sein. Nach den Ehrenfest-Relationen müßten folglich die C₆₀-Kristalle, aufgrund der negativen Differenz im thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\beta$, eine negative Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur aufweisen.

* auf das Volumen bezogen

† Mit Flüssigkeit wird der Zustand des Systems bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs bezeichnet.

Davies und Jones [59] konnten zeigen, daß die Relationen für Übergänge aus dem thermodynamischen Gleichgewicht erweitert werden können, falls der resultierende Glaszustand neben Druck und Temperatur lediglich von einem einzigen weiteren Parameter abhängt. Wenn dieser Ordnungsparameter ξ entlang des Übergangs $T_g(P)$ selbst eine Druckabhängigkeit aufweist, erhält man statt den Ehrenfest-Relationen [60, 58]

$$\left. \frac{dT_c}{dP} = \frac{\Delta K_T}{\Delta\beta} - \frac{d\xi}{dP} \right|_{T_c} = \left. \frac{T_c V_c \Delta\beta}{\Delta c_p} - \frac{d\xi}{dP} \right|_{T_c}.$$

In diesem Fall gilt wie bei den Ehrenfest-Relationen das sogenannte Prigogine-Defay-Verhältnis

$$\frac{\Delta K_T}{\Delta\beta} = \frac{T_c V_c \Delta\beta}{\Delta c_p} \Rightarrow \frac{\Delta K_T \cdot \Delta c_p}{T_c V_c (\Delta\beta)^2} = 1 \text{ für einen Ordnungsparameter.}$$

Falls mehr als ein Ordnungsparameter für die Beschreibung des Systems notwendig ist, geht diese Beziehung in eine Ungleichung über und das Prigogine-Defay-Verhältnis ist größer als 1

$$\frac{T_c V_c \Delta\beta}{\Delta c_p} > \frac{\Delta K_T}{\Delta\beta} \Rightarrow \frac{\Delta K_T \cdot \Delta c_p}{T_c V_c (\Delta\beta)^2} > 1 \text{ für mehrere Ordnungsparameter.}$$

Um die Frage zu klären, ob der Glasübergang von C₆₀-Kristallen mit mehr als einem Ordnungsparameter beschrieben werden muß, wurde der Kompressionsmodul bei konstanten Temperaturen unter- und oberhalb des Glasübergangs (60 K, 100 K und 110 K) bestimmt. Dabei ist zu beachten, daß nur Größen miteinander verglichen werden können, die im Glaszustand dieselbe Besetzung der Zustände aufweisen. Das Volumen und damit der Kompressionsmodul hängt von der Besetzung der Orientierungszustände ab. Je nach der Abkühlgeschwindigkeit wird eine andere Besetzung eingefroren (siehe Abbildung 4.17). Für die Messung unterhalb des Glasübergang bei 60 K wurde daher der C₆₀-Kristall mit genau der gleichen Temperaturänderungsrate abgekühlt, mit der die restlichen Größen Δc_p und $\Delta\beta$ bestimmt wurden und erst danach der Druck angelegt. Für der Kompressionsmodul unter Normaldruck bei 60 K und 100 K ergab sich ein Wert von 13.75 GPa bzw. 12.75 GPa. Damit erhält man für den Sprung in der Kompressibilität $\Delta K_T = 5.7 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$. Der Sprung im thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\beta$ wurde den Messungen am Glasübergang entnommen. Er beträgt ungefähr $-30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Der Sprung in der spezifischen Wärme Δc_p wurde von K.D.Herrmann [52] für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Er hat einen Wert von ungefähr 5 J (mol K)^{-1} . Zusammen mit $T_c = T_g \simeq 88 \text{ K}$ und $V_c = V_g \simeq 4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ erhält man für das Prigogine-Defay-Verhältnis

$$\frac{\Delta K_T \cdot \Delta c_p}{T_c V_c (\Delta\beta)^2} = 1.0 \pm 0.1.$$

Da das Verhältnis einen Wert von 1 besitzt, kann man davon ausgehen, daß der Besetzungszustand eines C₆₀-Kristalls durch drei Parameter P , T und ξ charakterisiert wird. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Gläsern mit mehreren

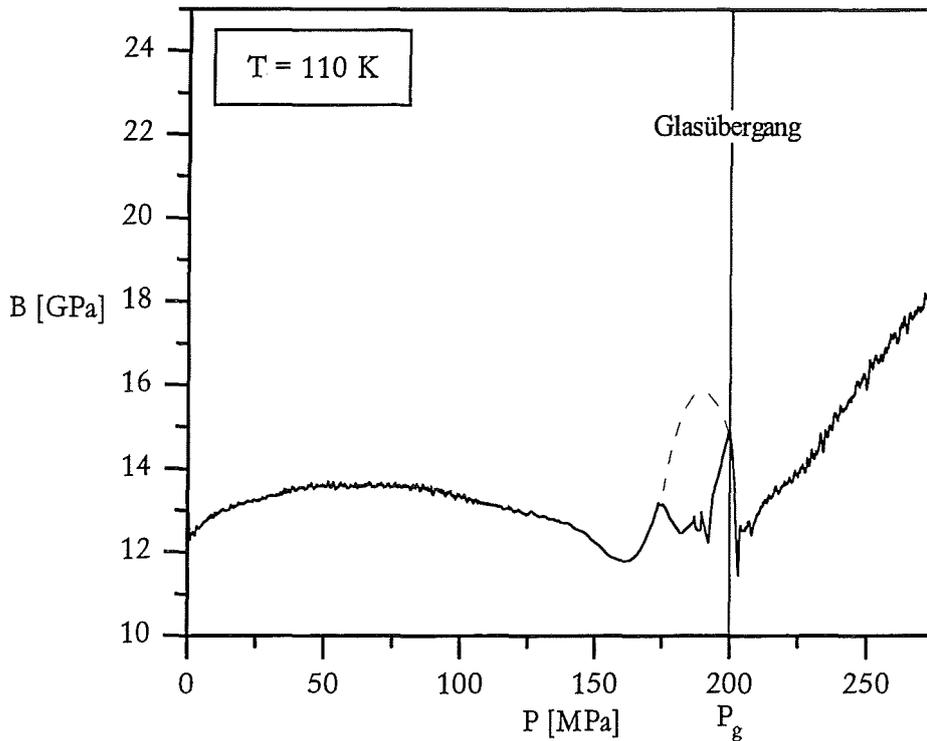


Abbildung B.1 Der Kompressionsmodul $B(P)$ eines C_{60} -Einkristalls als Funktion des Druckes bei 110 K. Der Glasübergang ist mit einer Linie markiert.

Ordnungsparametern [61] muß daher der Glasübergang für eine fest vorgegebene Relaxationszeit immer an einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck erfolgen, unabhängig davon ob die Temperatur erniedrigt oder der Druck erhöht wurde[†].

Um diese Aussage zu überprüfen, wurde der Kompressionsmodul in einer weiteren Messung bei 110 K untersucht. Bei dieser Messung wurde zuerst ein Druck von 300 MPa angelegt, anschließend der Druck mit einer Geschwindigkeit von 0.01 MPa/s abgelassen und gleichzeitig die Meßwerte aufgenommen. In Abbildung B.1 ist der Kompressionsmodul als Funktion des Drucks bis 300 MPa dargestellt. Die vertikale Linie markiert den Druck, an dem der Glasübergang bei einer Temperaturänderung bei konstantem Druck erfolgen würde (siehe Abbildung 4.21). An dieser Stelle weist die Kurve eine deutlich sichtbare Anomalie auf. Die Einbrüche in diesem Überschwinger bei einem Druck von 175 MPa bis 190 MPa sind auf eine ungleichmäßige Druckänderung zurückzuführen.

Bei dieser Meßkurve fällt auf, daß unterhalb von 150 MPa der Kompressionsmodul eine negative Krümmung aufweist, das heißt mit steigendem Druck nicht linear anwächst[§], sondern nach einem kurzen Anstieg wieder abnimmt. Dieses Verhalten beruht vermutlich auf einer druckbedingten Umorientierung

[†]Dies gilt aufgrund der Gibbsschen Phasenregel [9].

[§]Normalerweise steigt das Kompressionsmodul bei kleinen Drücken proportional zum angelegten Druck (siehe die Murnaghan-Gleichung 2.1)

einzelner C_{60} -Moleküle. Da die Moleküle in der Hexagon-Orientierung ein kleineres Volumen als in der Pentagon-Orientierung einnehmen, wird der Kristall durch den Orientierungswechsel unter Druck kleiner und hat dementsprechend einen kleineren Kompressionsmodul. Ausgehend von Normaldruck wird mit steigendem Druck der Energieunterschied zwischen den Orientierungen kleiner, so daß eine geringere thermische Energie für einen Orientierungswechsel aufgebracht werden muß und deshalb unter Druck vermehrt Orientierungswechsel stattfinden. Sobald die Hexagon-Orientierung ab 154 MPa der Grundzustand ist, richtet sich die Mehrzahl der C_{60} -Moleküle in dieser Orientierung aus und der Kompressionsmodul beginnt mit zunehmendem Druck wieder anzusteigen.

Die Verringerung des Kompressionsmoduls durch einen Orientierungswechsel wurde auch in anderen molekularen Festkörpern beobachtet [62]. Dabei zeigte sich, daß eine solche Absenkung von der Besetzung der Orientierungszustände und von der für einen Orientierungswechsel zur Verfügung stehenden thermischen Energie bestimmt wird. Da in C_{60} -Kristallen die Besetzung der Pentagon-Orientierung mit sinkender Temperatur steigt, während gleichzeitig die thermische Energie für einen Orientierungswechsel abnimmt, erwartet man in einem bestimmten Temperaturbereich eine verstärkte Absenkung.

Neben dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten kann aus den durchgeführten Messungen bei quasikonstantem Druck und variabler Temperatur auch die Temperaturabhängigkeit des Kompressionsmoduls von C_{60} -Kristallen bestimmt werden. Da hierfür die Längenänderung bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit des Drucks benötigt wird, wurden die Meßwerte aus verschiedenen Messungen mit unterschiedlichem Druck zusammengefaßt. Durch die Anpassung einer Zustandsgleichung an diese Daten konnte der Kompressionsmodul bei Normaldruck näherungsweise bestimmt werden. Unterhalb und im Bereich des Glasübergangs kann mit diesem Verfahren *nicht* der Kompressionsmodul ermittelt werden, da unter Druck die Besetzung der Pentagon-Orientierung abnimmt und deshalb für jeden quasikonstanten Druck eine andere Besetzung eingefroren wird (siehe den Versatz im Volumen in Abbildung 4.17). In Abbildung B.2 sind die Ergebnisse zusammen mit den Kompressionsmoduli bei 60 K, 100 K und 110 K über der Temperatur aufgetragen. Da sich der Kompressionsmodul aus den Messungen mit quasikonstantem Druck lediglich aus der Anfangssteigung der Volumenänderung berechnen läßt, ist er mit einem größeren Fehler verbunden als die Werte aus den Messungen bei konstanter Temperatur. Trotzdem stimmen die Daten aus den verschiedenen Messungen gut miteinander überein. Der Vergleich mit dem Kompressionsmodul gewöhnlicher Festkörper (siehe Teilbild B.2 B_0 von NaCl) zeigt, daß in dem abgebildeten Temperaturbereich der Kompressionsmodul normalerweise mit einer negativen Krümmung auf den konstanten Wert am absoluten Nullpunkt zuläuft. Demgegenüber weist der Kompressionsmodul von C_{60} -Kristallen bei einer Temperatur von ungefähr 120 K eine verstärkte Absenkung auf. Damit wird nochmals bestätigt, daß ein Teil der Moleküle unter Druck thermisch aktiviert seine Orientierung wechselt und durch das verringerte Kristallvolumen der Kompressionsmodul erniedrigt wird.

Die Werte unterhalb und im Bereich des Glasübergangs wurden mit einer

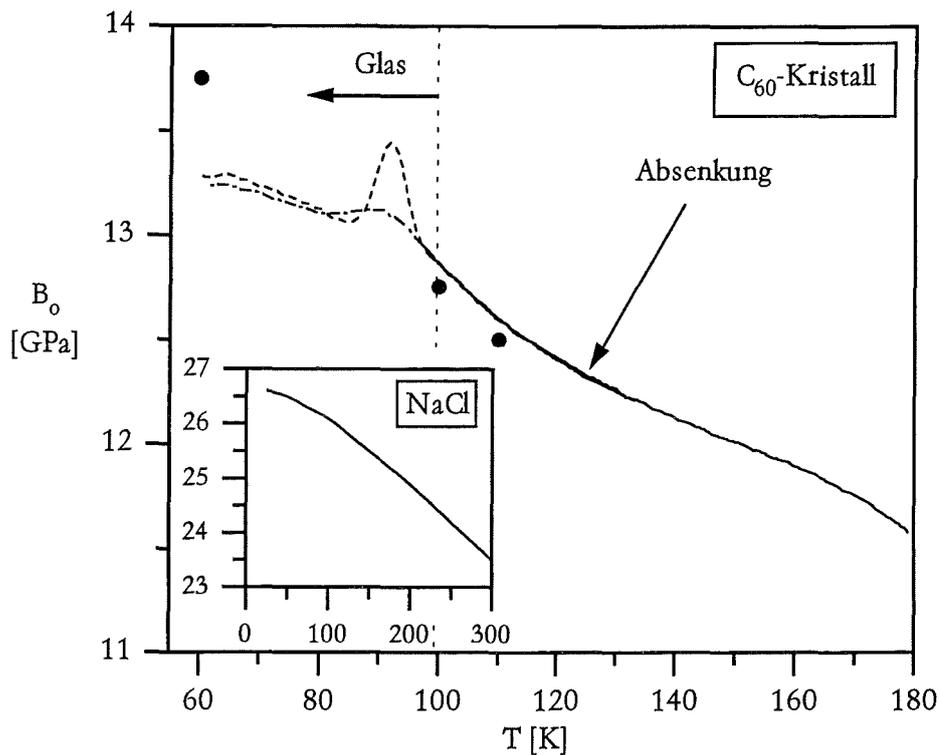


Abbildung B.2 Der Kompressionsmodul $B_0 = B(P = 0)$ von C_{60} -Einkristallen bei Normaldruck als Funktion der Temperatur. Die durchgezogene Linie (—) gibt den Kompressionsmodul aus den Messungen mit variabler Temperatur wieder. Die einzelnen Meßwerte (\bullet) sind den Messungen bei jeweils konstanter Temperatur entnommen. Die Werte unterhalb des Glasübergangs geben nicht den Kompressionsmodul wieder. Bei 120 K wird der Kompressionsmodul durch Orientierungswechsel abgesenkt. Zum Vergleich wurde der Kompressionsmodul von NaCl mit abgebildet.

gestrichelten Linie für die Abkühl- und einer gepunkteten Linie für die Aufheizkurve gekennzeichnet. Diese Werte geben aber, wie oben bereits erwähnt, nicht den wahren Kompressionsmodul wieder, wie der Vergleich mit dem einzelnen Meßwert bei 60 K zeigt, der mit einer Abkühlgeschwindigkeit von 7 mK/s aufgenommen wurde. Die gestrichelte und die gepunktete Linie beschreibt allerdings grob den qualitativen Verlauf des Kompressionsmoduls am bzw. unterhalb des Glasübergangs. Da am Glasübergang der Orientierungswechsel der Moleküle eingefroren wird, tritt in der Abkühlkurve eine Steigungsänderung auf, während beim Aufheizen an dieser Stelle ein Überschwinger entsteht.

Anhang C

GEBRAUCHSANWEISUNG ZUM DILATOMETER

C.1 Zusammenbau der Federmechanik

Der Zusammenbau der Federführung erfolgt mit speziell für diesen Zweck entwickelten Werkzeugen. Im einzelnen handelt es sich um vier verschiedene Halter für die einzelnen Bauteile und einen Schraubendreher, mit dem die zusammengesetzte Federmechanik in die Probenzelle geschraubt werden kann. Die im folgenden beschriebenen Arbeitsschritte sind in den Abbildungen C.1 bis C.3 schematisch wiedergegeben.

Zuerst wird die bewegliche Kondensatorplatte *vorsichtig* auf das Teflonplättchen des tellerförmigen Halters gelegt (siehe Abbildung C.1 a), damit die Kondensatorplatte nicht verkratzt wird. Dann setzt man den Zwischenring mit dem Außengewinde so auf die Kondensatorplatte, daß seine Aussparungen in einer Linie zu den Bohrungen des Halters stehen (b). Anschließend wird die Kondensatorplatte mit Hilfe der beiden zackenförmigen Schlüssel arretiert (c). Auf die so befestigte Kondensatorplatte werden zwei dünne Kupferbleche als Abstandshalter gelegt (d). Im Anschluß daran streift man *vorsichtig* die Feder* über das Gewinde und richtet sie so aus, daß ihre Bohrungen exakt mit den Bohrungen des Zwischenringes

*Eventuelle Unebenheiten am Federrand müssen weggeschliffen werden, da ansonsten die Federmechanik nicht in die Probenzelle paßt.

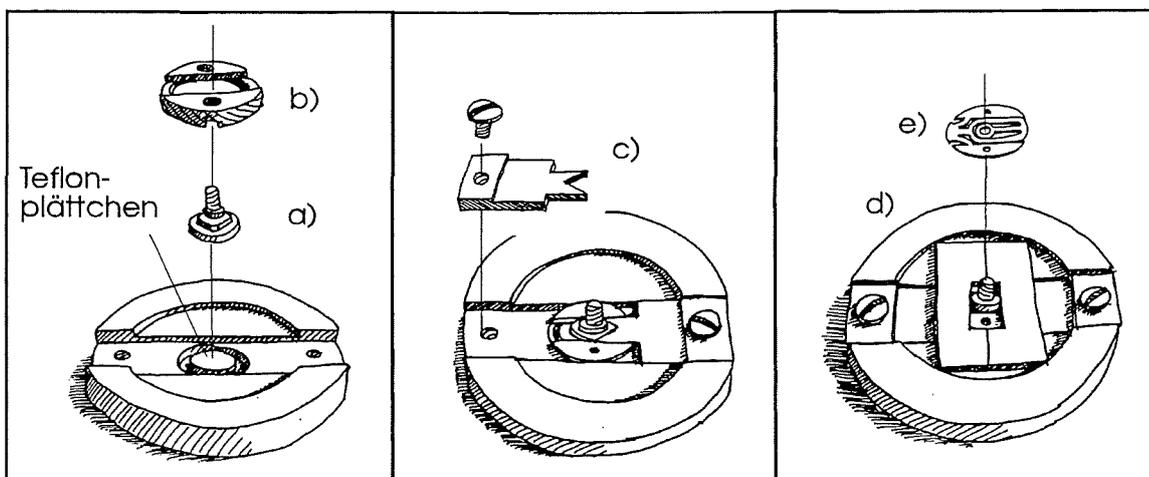


Abbildung C.1 Zusammenbau der Federmechanik Teil 1.

übereinstimmen.

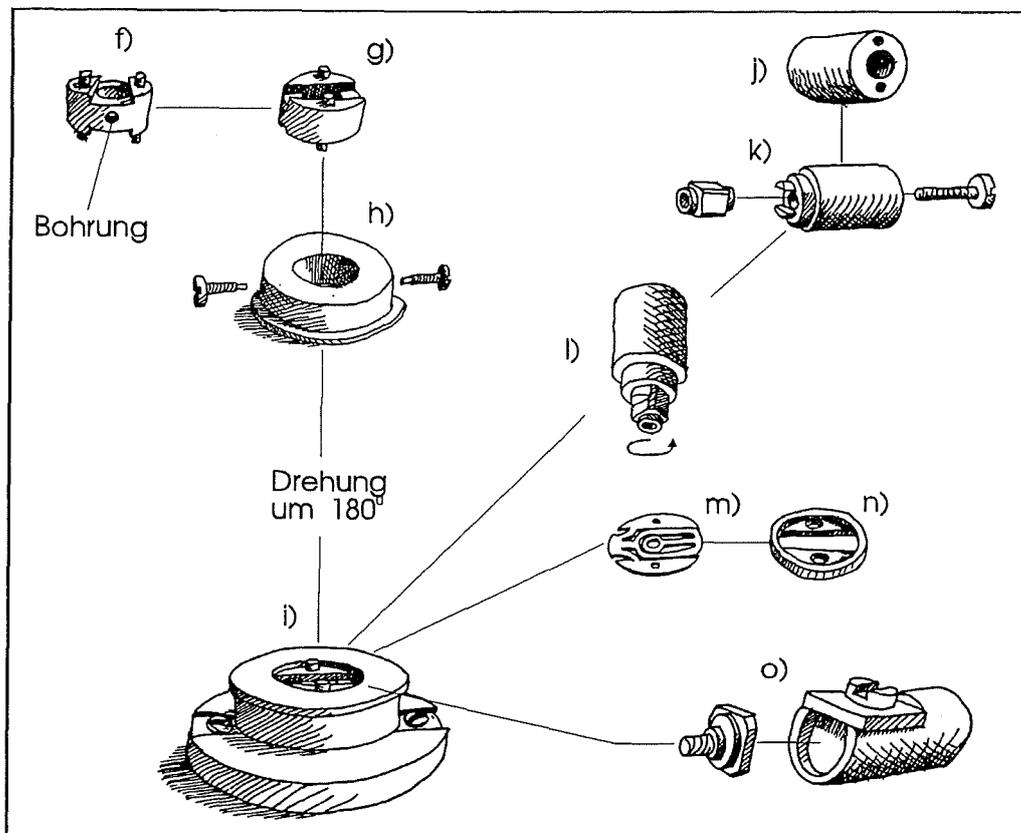


Abbildung C.2 Zusammenbau der Federmechanik Teil 2.

Im nächsten Schritt führt man den Abstandshalter der Federmechanik (Abbildung C.2f) in die zugehörige Messinghülse ein (g und h). Der Abstandshalter wird in der Hülse von zwei Schrauben gehalten, die durch die Hülse in die seitlichen Bohrungen des Abstandshalters gedreht werden. Dabei ist zu beachten, daß die Schrauben nicht in die zentrale Bohrung des Abstandshalters hineinragen dürfen. Die Messinghülse zusammen mit dem Abstandshalter wird umgedreht und behutsam auf die Feder gesetzt. Durch *leichten* Druck werden die Führungsstifte des Abstandshalters in die entsprechenden Bohrungen der Feder gepreßt (i). Anschließend steckt man den Mittelteil des Kolbens in den zugehörigen Schraubenschlüssel (j, k). Damit das Mittelteil aus dem Schraubenschlüssel nicht herausfallen kann, wird es mit einer Schraube am Schlüssel befestigt (k). Mit Hilfe des Schraubenschlüssels wird der Mittelteil des Kolbens auf die Kondensatorplatte geschraubt bis die Feder mit geringer Kraft zwischen den beiden Kolbenteilen eingespannt ist (l). Dann wird durch Lösen der Schraube der Schraubenschlüssel vom Mittelteil getrennt. Daran anschließend legt man die zweite Feder (m) in genau der gleichen Orientierung wie die erste Feder auf den Abstandshalter und preßt mit Hilfe der Rückseite des Schraubenschlüssels (j) die Führungsstifte in die Bohrungen der Feder. Auf die Feder und die Führungsstifte des Abstandshalters wird der zweite Zwischenring gesteckt (n). Das verbleibende Seitenteil des Kolbens wird mit dem entsprechenden Schraubenschlüssel gepackt (o) und in das

Mittelteil des Kolbens geschraubt. Um die Federmechanik von den Werkzeugen zu trennen, muß man die Schrauben der Messinghülse und des tellerförmigen Halters lösen.

Damit sich die zusammengesetzte Federmechanik in die Probenzelle schrauben läßt, ohne dabei die polierte Kondensatorplatte zu zerkratzen, muß auf die Probenzelle eine Führungshülse gesteckt werden. Dann kann mit einem speziellen Schraubendreher die Federmechanik in die Probenzelle eingeführt werden (siehe Abbildung C.3 p). Damit die Führungsstifte bei diesem Vorgang nicht aus den Bohrungen der Zwischenringe gleiten können, sollte man die Probenzelle senkrecht mit der Öffnung für den Stempel nach oben halten und die Federmechanik während des Schraubens ab und zu mit einem Zahnstocher nach unten drücken.

Um die Federmechanik zu zerlegen, muß der Mittelteil des Kolbens mit den Schrauben der Messinghülse festgehalten werden. Im Anschluß daran wird das Seitenteil des Kolbens mit dem zugehörigen Schraubenschlüssel gelöst und der Abstandshalter vorsichtig von den Federn abgezogen. Die verbleibenden Teile können dann ohne Schwierigkeiten weiter zerlegt werden.

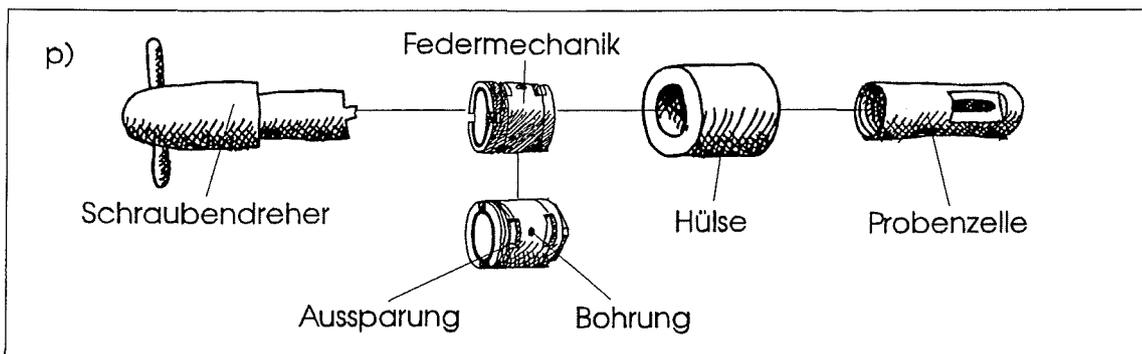


Abbildung C.3 Zusammenbau der Federmechanik Teil 3.

C.2 Verkleben eines Wegaufnehmers

Der Wegaufnehmer besteht im Prinzip aus zwei CuBe-Röhrchen und einem CuBe-Zylinder (siehe Abbildung C.4 a). Als Abstandshalter dienen zwei Teflonteile, die mit den entsprechenden CuBe-Teilen eine Preßpassung bilden (b). Der Epoxidharzkleber und die zusammengesteckten Teile müssen vor dem Verkleben auf ca. 70 °C erwärmt werden. Im Anschluß daran wird das Epoxidharz mit Hilfe eines Zahnstochers in Form eines Tropfens auf die Oberseite des Wegaufnehmers gebracht (b). Dabei ist unbedingt darauf zu achten, daß nur ein Teil der zu vergießenden Zwischenräume von dem Harz bedeckt werden. Nur so kann die Luft aus den Zwischenräumen entweichen und das Entstehen von Luftblasen in der Verklebung vermieden werden. Wenn die Verklebung getrocknet ist, kann man die Teflonteile leicht ablösen und die Reste des Epoxidharzes auf der Oberseite des Wegaufnehmers abschleifen.

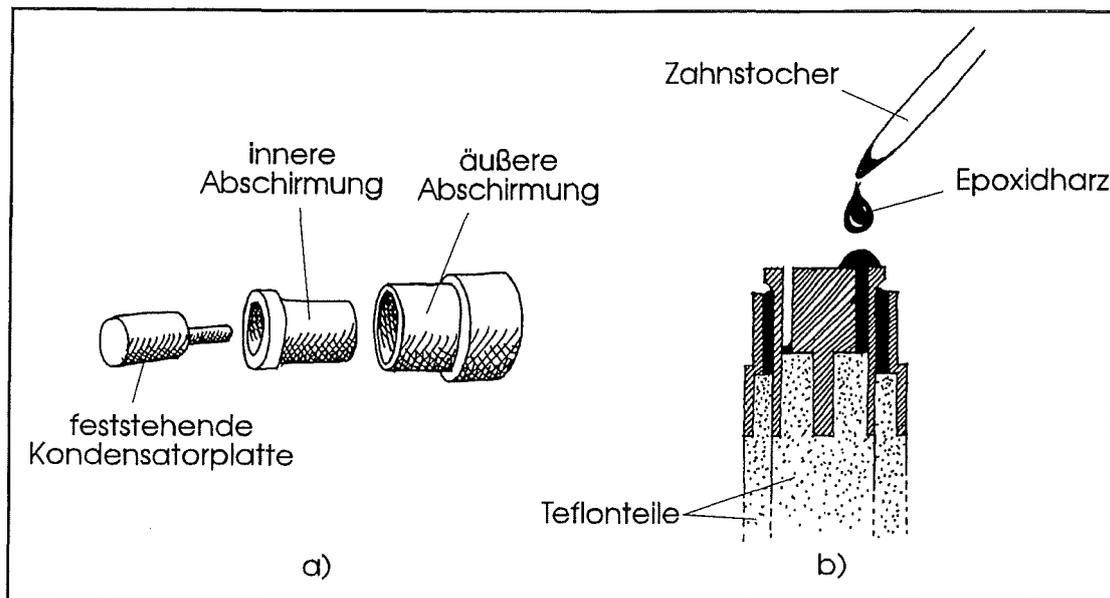


Abbildung C.4 Zusammenbau des Wegaufnehmers.

C.3 Schleifen der Kondensatorplatten

Die Kolbenplatten werden mit Hilfe von tellerförmigen Haltern mit 1000er Schleifpapier geschliffen. Dieser Schleifvorgang wird mit immer feiner werdendem Schleifpapier bis zu einer Körnung von 4000 wiederholt. Anschließend werden die Platten zuerst mit $3\ \mu\text{m}$ Diamantpaste und dann mit $0.25\ \mu\text{m}$ Diamantstaub und Ethanol poliert. Die Teile müssen vor jedem Wechsel des Schleifpapiers sorgfältig gereinigt und nachdem Polieren von allen Schleif- und Politurresten befreit werden. Insbesondere die Gewinde dürfen keinerlei Schmutzpartikel aufweisen.

C.4 Zusammenbau der elektrischen Durchführung

Die beiden in Abbildung C.5 gezeigten Kegel müssen für die Steckfassung zur Verbindung mit dem Wegaufnehmer mit einigen Einschnitten versehen werden. Dazu benutzt man am besten einen Uhrmachersägebogen mit einem 0/5 bis 0/8-Sägeblatt. Der zylinderförmige Teil des kleinen Kegels wird unter gleichmäßigen Drehen so angesägt, daß zwei übereinanderliegende Spiralen entstehen (a). Am großen Kegel müssen seitlich zwei Schlitze angebracht werden (b). Zwischen den Schlitzen sollte ein etwa 0.7 mm breiter Steg stehenbleiben. Von oben werden jeweils mit einem Schnitt an gegenüberliegenden Seiten die Mittelstege angesägt, so daß zwei einseitig freie CuBe-Bänder entstehen (c). Beide Kegel müssen sorgfältig entgratet und die Innenflächen mit Zahnstocher, Diamantpulver und Bohrmaschine poliert werden. Die so gefertigten Teile sollten für einen besseren Kontakt hartvergoldet werden.

Als Verbindungselement zum Triaxialkabel dient entweder ein Silber- oder ein Edelstahlröhrchen. Falls ein Silberröhrchen verwendet wird, empfiehlt es sich ein Röhrchen mit einem Außendurchmesser von 1.75 mm und einem Innendurchmesser von 1.1 mm zu benutzen und zusammen mit einem Teflonschlauch

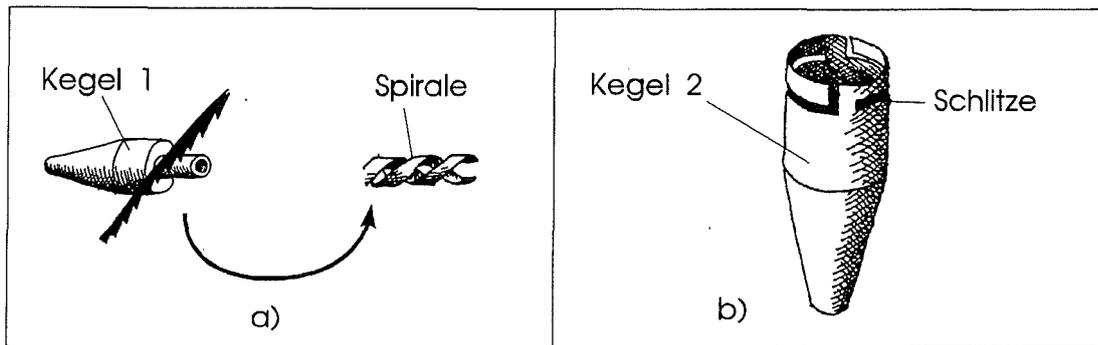


Abbildung C.5 Die Einschnitte an den Kegeln der elektrischen Durchführung.

(Außendurchmesser kleiner als 0.9 mm, Innendurchmesser größer als 0.4 mm) und einem Silberdraht (Durchmesser von ca. 0.4 mm) auf einen Außendurchmesser von 1.4 mm zu ziehen. Für diesen Zweck wird der Silberdraht und das Röhrchen weichgeglüht, einseitig konisch angeschliffen und zusammen mit dem Teflonschlauch durch ein Zieheisen gezogen. Zur Arbeiterleichterung kann das konisch angeschliffene Ende des Röhrchens mit einem Tropfen Öl benetzt werden. Falls ein Edelstahlröhrchen benutzt wird, muß für die Verbindung mit dem Triaxialstecker ein kurzes Silberrohrchen mit einem Gewinde versehen werden, das in das Stahlröhrchen weich eingelötet wird.

Das eine Ende des Silber- oder Edelstahlröhrchens wird in den größeren der beiden Kegel möglichst gerade weich eingelötet. Dabei darf die Oberfläche des Kegels nicht mit Lot benetzt werden. Gegebenenfalls wird der Kegel mit etwas Teflonband geschützt. Am anderen Ende wird das Röhrchen auf eine zum Verschlusskegel passende Länge gekürzt, indem mit dem linsenförmigen Diamantfräser nur das Röhrchen und der Teflonschlauch durchtrennt werden. Der innenliegende Silberdraht darf auf keinen Fall beschädigt werden. Auf dieses Ende des Röhrchens wird ein M1.6-Gewinde geschnitten (normales Goldschmiede-Gewindeschneideisen, kein Feingewinde!). Das Silber- oder Stahlröhrchen muß vor dem Einbau mit Hilfe von Zigarettenpapier oder Epoxidharz mit einer elektrisch isolierenden Schicht versehen werden.

Der Steckkontakt des Triaxialkabels für die innere Abschirmung besteht aus einem Goldröhrchen (8 ct, Außendurchmesser 2.5 mm, Innendurchmesser ca. 1.9 mm), das mit Hilfe der Bohrmaschine, Feile und Schleifpapier auf *genau* 2.3 mm Außendurchmesser gedreht wird. In das Goldröhrchen wird ein Silberrohrchen hart eingelötet, in das mit einem M1.6-Gewindebohrer ein Gewinde geschnitten wurde (siehe Abbildung C.6 b). Das hart eingelötete Silberrohrchen muß etwas kürzer als das Goldröhrchen sein. In dem verbleibendem Platz wird ein Stück GFK Rundstab eingepaßt. Dann wird in den GFK-Zylinder mittig ein 0.85 mm Loch gebohrt (Bohrer festhalten und GFK-Teil in die Bohrmaschine einspannen!). Das so erhaltene GFK-Röhrchen wird so weit gekürzt, daß es eingepaßt im Goldröhrchen von diesem um 0.25 mm Länge überragt wird. Mit einem runden Stahlwerkzeug kann nun der Goldrand durch ständiges, gleichmäßiges Reiben auf das GFK-Röhrchen gedrückt werden (Zargenfassung siehe Abbildung C.6 c). Der innere Steckerstift für den Anschluß an das Triaxialkabel besteht aus einem 22 ct

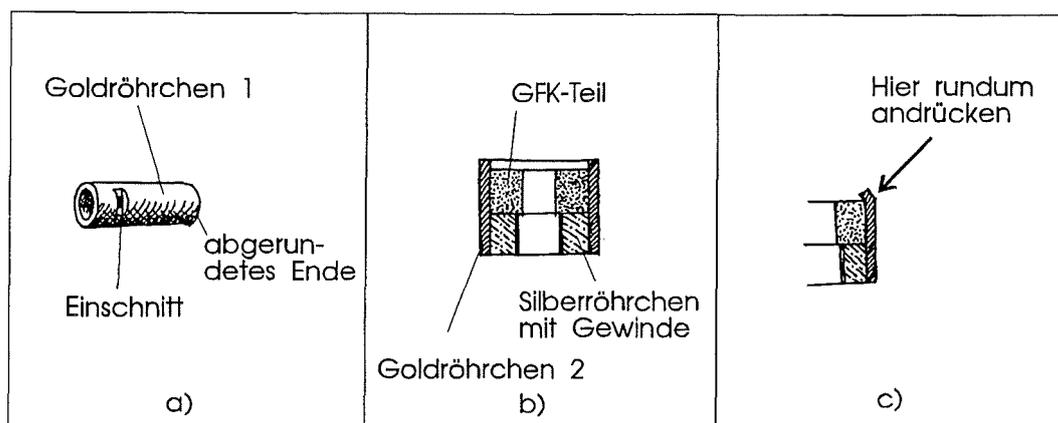


Abbildung C.6 Die Herstellung der Steckkontakte für das Triaxialkabel.

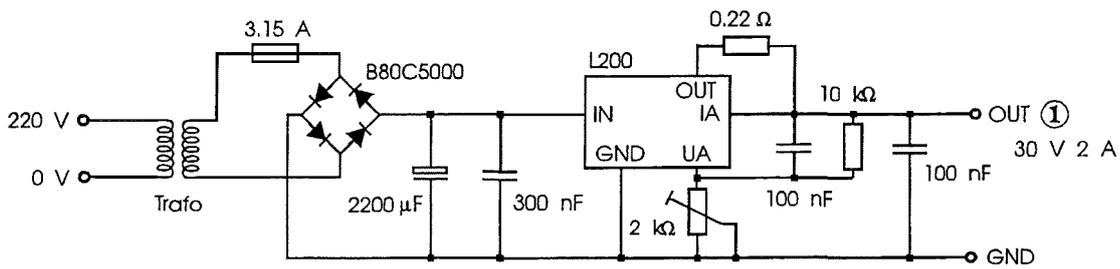
Goldröhrchen mit einem 1.0 mm Außendurchmesser und einem Innendurchmesser von 0.45 mm, das mit der Bohrmaschine auf *genau* 0.8 mm heruntergeschliffen wird (a). Das eine Ende wird leicht abgerundet. Am unteren Ende wird mit der Uhrmachersäge (Sägeblatt 0/8) das Röhrchen soweit angesägt, daß ein Loch entsteht (siehe Abbildung C.6 a). Beide Goldteilchen werden mit Diamantine, Ethanol und Bohrmaschine poliert. Anschließend werden die Kegel mit zwei Lagen Teflonband umwickelt, das Goldröhrchen weich an den Silberdraht gelötet, die Durchführung in den Verschlußkegel der Druckzelle geschoben und der Steckkontakt der inneren Abschirmung zusammen mit einem GFK-Röhrchen als Abstandshalter auf das Silberdröhrchen geschraubt.

C.5 Vergolden der CuBe-Teile

Vorsicht ! Die Elektrolytlösung (AURUNA-COLOR[†]) für die Hartvergoldung ist cyanidhaltig. Bei Zugabe einer Säure entsteht Blausäure. Das ist lebensgefährlich ! Während der Vergoldung sind alle Arbeiten unbedingt unter dem laufenden Abzug durchzuführen. Auf der Kochplatte wird unter ständigem Rühren (Rührfisch benutzen) die Elektrolytlösung auf genau $65 \pm 1^\circ\text{C}$ geheizt. Die Spannungsquelle wird auf ca. 7 V eingestellt. Als Anode sollte ein Edelstahlblech verwendet werden, dessen Fläche mindestens so groß wie die Oberfläche der zu vergoldenden Teile ist. Die Teile werden an dünnen Kupferlackdrähten befestigt. Damit auch die elektrisch isolierten Teile des Wegaufnehmers kontaktiert werden können, klemmt man zwischen die feststehende Kondensatorplatte und die Abschirmungen kleine CuBe-Blechstücke. Die zu vergoldenden Teile werden für 60 s in die Lösung gehalten, wobei nicht mehr gerührt werden darf. Nachdem die einzelnen Teile vergoldet wurden, sollten sie sofort mit destilliertem Wasser gespült werden. Zum Abschluß empfiehlt es sich die Teile kurz in Ethanol zu tauchen, um Trockenränder insbesondere auf den polierten Kondensatorplatten zu vermeiden.

[†]Hartvergoldungsbad (Feingold) der Firma Degussa AG, Schwäbisch Gmünd, Bundesrepublik Deutschland.

Anhang D SCHALTPLÄNE



Spannungsquelle für den Leistungssteller

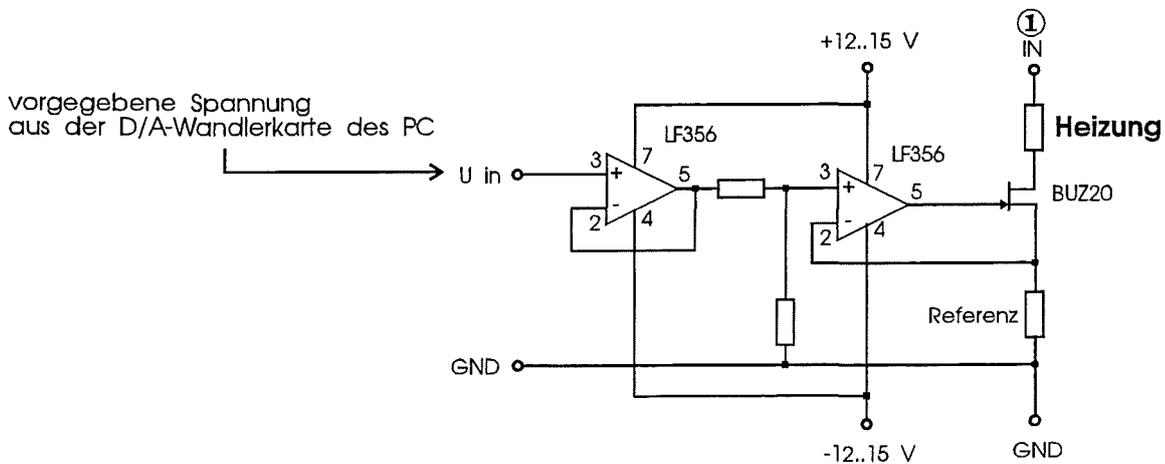


Abbildung D.1 Die Schaltpläne für den Leistungssteller. Die Widerstände im unteren Teilbild müssen den Erfordernissen entsprechend berechnet werden.

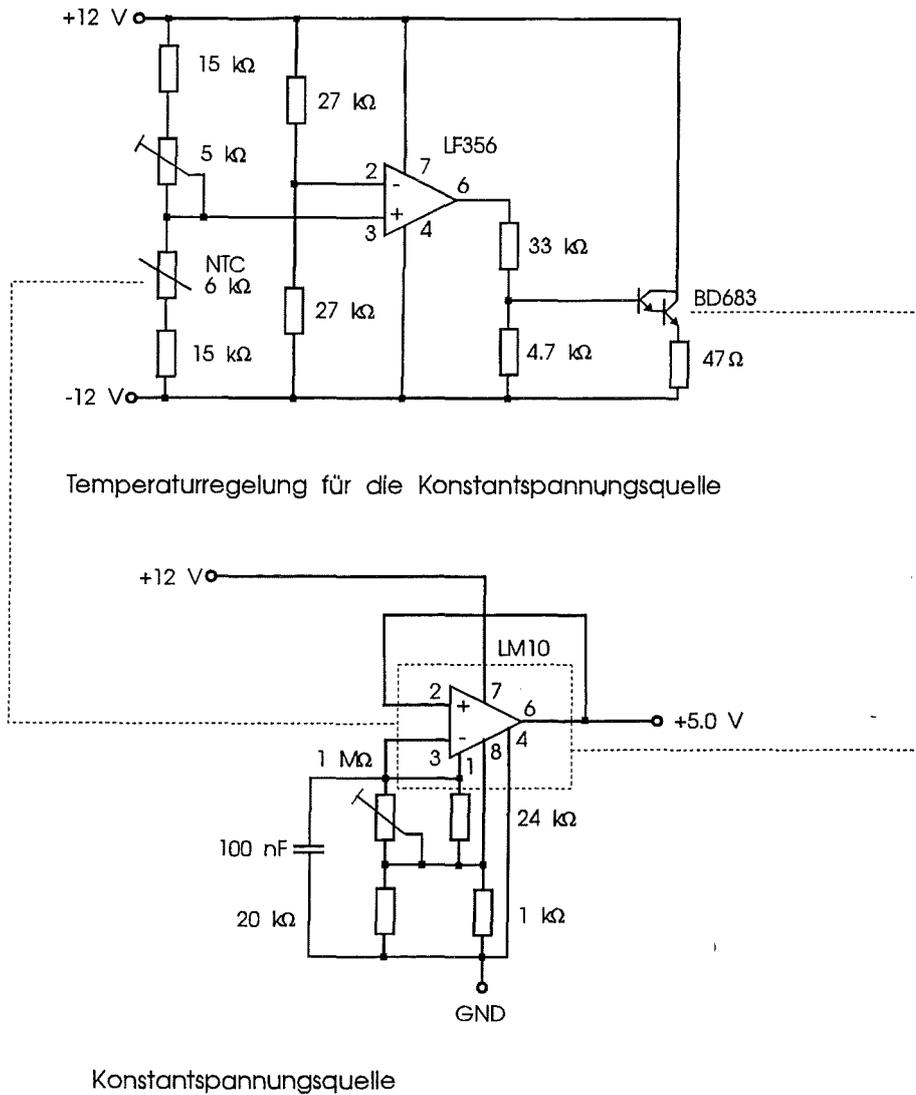


Abbildung D.2 Der Schaltplan für die Temperatursteuerung der Konstantspannungsquelle und die Konstantspannungsquelle für die Drucksensoren mit Dehnungsmeßstreifen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. W. H. Fietz, *Report KfK 4482* (1988), *Dissertation Universität Karlsruhe*
2. A. L. Ruoff, L. S. Chabildas, *Journal of Applied Physics* **47** (1976) S. 4867;
R. C. Lincoln und A. L. Ruoff, *Rev. Sci. Instr.* **44** (1973) S. 1239
3. G. K. White, *Cryogenics* **1** S.151
4. R. Pott, R. Schefzyk, *J. Phys. E : Sci. Instrum.* **16** (1983) S. 444
5. C. Meingast persönliche Mitteilung
6. B. B. Weiner, C. W. Garland, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) S. 155
7. D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972)
8. G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials* (North-Holland, Amsterdam, 1986)
9. L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik Band V Statistische Physik*, (Akademie Verlag, Berlin 1984)
10. L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik Band VII Elastizitätstheorie*, (Akademie Verlag, Berlin, 1991)
11. J. Leliwa-Kopystyński in *High-Pressure Equations of State: Theory and Applications* ed. S. Eliezer und R. A. Ricci (Proceedings of the International School of Physics «Enrico Fermi» Course CXIII, North-Holland, Amsterdam, 1991)
12. W. Hauser, *Konstruktionselemente der Feinmechanik* (Hanser, München, 1989)
13. W. F. Sherman, A. A. Stadtmüller, *Experimental Techniques in High-Pressure Research* (John Wiley & Sons LTD, Chichester 1987)
14. G. N. Peggs, *High Pressure Measurement Techniques* (Applied Science Publ., London, 1983)
15. D. L. Decker, W. A. Bassett, L. Merrill, H. T. Hall, J. D. Barnett, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1** (1973) S. 773
16. E. R. Grilly, R. L. Mills, *Annals of Physics*, **8** (1959) S. 1; R. L. Mills, D. H. Liebenberg, J. C. Bronson, *Phys.Rev.* **B21** (1980) S. 5137
17. V. V. Sychev, A. A. Vasserman, A. D. Kozlov, G. A. Spiridonov, V. A. Tsymarny, *Thermodynamic Properties of Helium* (Springer Verlag, Berlin, 1987)
18. M. Lallemand, D. Vidal, *J. Chem. Phys.* **66** (1977) S. 4776
19. R. Le Toullec, P. Lobeyre, J. P. Pinceaux, *Phys. Rev.* **B40** (1989), S. 2368
20. W. Oppelt, *Kleines Handbuch technischer Regelvorgänge*, (Verlag Chemie 1974)
21. M. Arnold, *Elrad* **7** (1992) S. 42
22. P. van't Klooster, N. J. Trappeniers, S. N. Biswas, *Physica* **B97** (1979) S. 65
23. C. Meingast persönliche Mitteilung
24. W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* (London). **353** (1991)

S. 147

25. J. D. Axe, S. C. Moss, D. A. Neumann, *Solid States Physics* **48** (1994) S. 149
26. L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, (Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968)
27. A. F. Hebard, *Annu. Rev. Mat. Sci.* **23** (1993) S. 159
28. J. E. Fischer, Paul A. Heiney, *J. Phys. Chem. Solids* **54** (1993) S.1725
29. G. Burkhart persönliche Mitteilung
30. C. Meingast, F. Gugenberger, *Mod. Phys. Lett.* **B7** (1993) S. 1703
31. F. Gugenberger, R. Heid, C. Meingast, P. Adelman, M. Braun, H. Wühl, M. Haluska, H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) S. 3774
32. G. A. Samara, J. E. Schirber, B. Morosin, L. V. Hansen, D. Loy, A. P. Sylwester, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) S. 3136
33. Kriza, J.C. Ameline, D. Jerome, A. Dworkin, H. Szwarc, C. Fabre, D. Schütz, A. Rassat, P. Bernier, A. Zahab, *J. Phys. I France* **1** (1991) S. 1361
34. P. A. Heiney, *J. Phys. Chem. Solids*. Special issue: Physics and chemistry of fullerene-based solids **53** (1992) S. 1333-1352
35. G. A. Samara, L. V. Hansen, R. A. Assink, B. Morosin, J. E. Schirber, D. Loy, *Phys. Rev. B* **47** (1993) S. 4756
36. P. Auban-Senzier, R. Kerkoud, J. Godard, D. Jerome, J. M. Lambert, A. Zahab, F. Rachdi, P. Bernier, Kirchberg 1994, Preprint
37. T. Yildirim, O. Zhou, J. E. Fisher, N. Bykovetz, R. A. Strongin, M. A. Cichy, A. B. Smith III, C. L. Lin, R. Jelinek, *Nature* **360** (1992) S. 568
38. R. A. Assink, J. E. Schirber, D. A. Loy, B. Morosin, G. A. Carlson, *J. Mater. Res.* **7** (1992) S. 2136
39. K. Matsuishi, K. Tada, S. Onari, T. Arai, R. L. Meng, C. W. Chu, *Phil. Mag.* **B70** (1994) S. 795
40. M. Jaime, M. N. Regueiro, accepted in *Appl. Phys. A*
41. K. Kaneko, C. Ishii, T. Arai, H. Soematsu, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) S.6764
42. A. Lundin, B. Sundquist *Europhys. Lett.* **27** (1994) S. 463
43. H. A. Ludwig, W. H. Fietz, F. W. Hornung, K. Grube, B. Wagner, G. J. Burkhart, *Z. Phys.* **B96** (1994) S. 179
44. R. S. Ruoff, A. L. Ruoff, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) S. 1553
45. J. P. Lu, X.-P. Li, Richard Martin *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) S. 1551
46. G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **123** (1990) S. 73
47. D. A. Neumann, J. R. D. Copley, D. Reznik, W. A. Kamitakahara, J. J. Rush, R. L. Paul, R. M. Lindstrom, *J. Phys. Chem. Solids* **54** (1993) S.1699
48. L. Pintschovius, B. Renker, F. Gompf, R. Heid, S. L. Chaplot, M. Haluska, H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) S. 2662
49. W. I. F. David, R. M. Ibberson, *J. Phys. (London). Condens. Matter.* **5** (1993) S. 7923
50. C. T. Moynihan, A. J. Easteal, M. A. DeBolt, *J. Am. Ceram. Soc.* **59** (1976), S.12
51. H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (John Wiley & Sons, New York 1985), S. 337

52. K. D. Herrmann, *Dissertation Universität Karlsruhe* 1995
53. W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. Matsuo, *Proc. R. Soc. Lond. A* **442** (1993) S. 129
54. B. Sundquist, O. Andersson, A. Lundin, A. Soldatov, *Solid State Commun.* **93** (1995) S. 109
55. T. Yilidrim, A. B. Harris, C. C. Erwin *Phys. Rev.* **B48** (1993) S. 1888
56. H. Swarc, *J. Non-Cryst. Solids* **131-133** (1991) S. 252; H. Swarc, *Thermochemica Acta.* **109** (1986) S. 91
57. M. V. Vol'kenshtein, O. B. Ptitsyn, *Zh. Tekh. Fiz.* **26** (1956) S. 2204
58. M. Goldstein *J. Phys Chem.* **77** (1973) S. 667; M. Goldstein *J. Appl. Phys.* **48** (1975) S. 4153
59. R. O. Davies, G. O. Jones *Proc. Roy. Soc. (London)* **A217** (1953) S. 26
60. H. J. Oels, G. Rehage, *Non-Cryst. Solids* (1977) S. 411
61. P. K. Gupta *J. Non-Cryst. Solids* **102** (1988) S. 231
62. R. M. Lynden-Bell, K. H. Michel, *Rev. Mod. Phys.* **66** (1994) S. 721