

# Von Graphen zu Fullerenen

Photonische Kristalle in Mikrowellenbillards dienen als Modellsysteme für Graphen und Fullerenen.

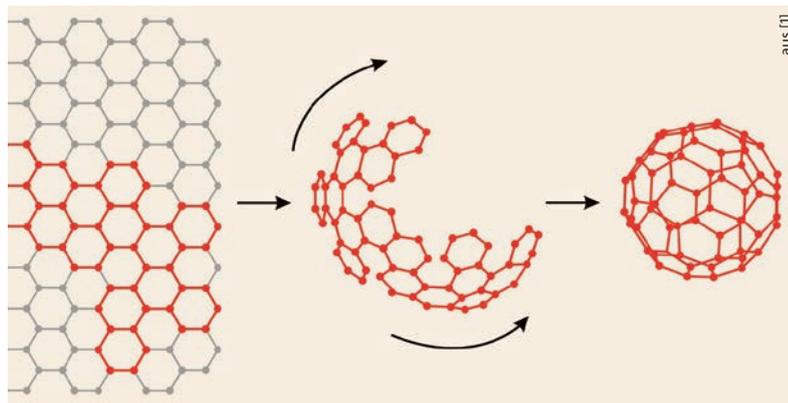
Barbara Dietz, Tobias Klaus, Maksym Miski-Oglu, Achim Richter und Marcus Wunderle

Ultrakalte Quantengase haben sich längst als ideale Modellsysteme etabliert, um Quanteneigenschaften verschiedenster komplexer Systeme, beispielsweise aus der Festkörperphysik, zu charakterisieren. Ganz analog lassen sich relativistische und nichtrelativistische Phänomene in Graphen und Fullerenen mit Hilfe von Mikrowellenbillards modellieren.

Flache Mikrowellenresonatoren dienen allgemein dem Studium von quanten- und wellendynamischem Chaos in Billards. Unter einem klassischen Billard versteht man ein begrenztes Gebiet, in dem sich ein punktförmiges Teilchen frei bewegt und an dessen Rändern es spiegelreflektiert wird. Die Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen, das sich in einem Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden von der Form des Billards frei bewegt, beschreibt das entsprechende Quantenbillard. In diesen Experimenten wird generell die formale Analogie ausgenutzt, die zwischen der Schrödinger-Gleichung für Quantenbillards und der skalaren Helmholtz-Gleichung für flache Mikrowellenresonatoren einer Höhe  $d$  besteht [2]. Die Mikrowellenresonatoren werden hierbei nur mit Frequenzen unterhalb einer maximalen Frequenz  $f_{\max} < c/2d$  – hier ist  $c$  die Lichtgeschwindigkeit – angeregt. Deshalb sind sie auch als Mikrowellenbillards bekannt.

In den ersten Experimenten auf diesem Gebiet wurden universelle Eigenschaften der Fluktuationen der Energieeigenwerte von Quantenbillards untersucht [3]. Da die verwendeten Billards bei Raumtemperatur nur Resonatorgüten von  $Q \approx 10^3$  hatten, ließen sich keine vollständigen Sequenzen von Energieeigenwerten bestimmen. Dies ist jedoch unerlässlich für eine aussagekräftige Untersuchung der spektralen Eigenschaften eines Quantensystems, welche gemäß den Vorhersagen des Quantenchaos Informationen über die Chaotizität des korrespondierenden klassischen Billards liefern. Die Situation änderte sich grundlegend mit dem erstmaligen Einsatz von supraleitenden Mikrowellenbillards, in denen die Resonatorgüten bis zu  $Q \approx 10^7$  betragen. Sie erlaubten es, vollständige Sequenzen von hunderten und tausenden von Resonanzfrequenzen respektive Eigenwerten zu messen [4].

In der Tat hat sich im Jahr 1991 am Institut für Kernphysik der TU Darmstadt – basierend auf den Erfahrungen mit supraleitenden Hochfrequenzresonatoren,



Wenn man aus einer Schicht Graphen eine Zone ausschneidet (rot markiert, links) und sphärisch zusammenfügt, entsteht daraus Fullerenen (rechts).

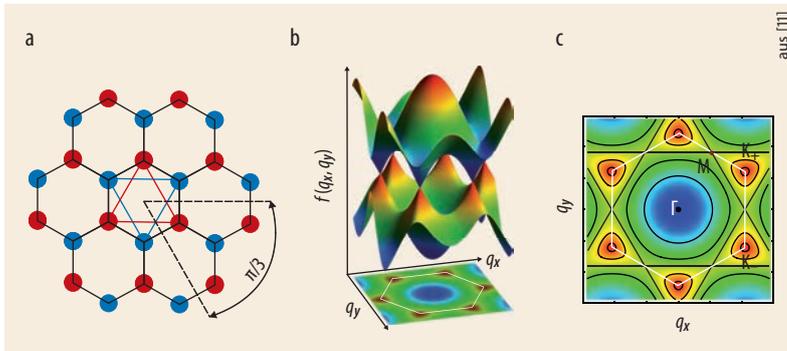
die aus der Inbetriebnahme des supraleitenden Darmstädter Elektronenlinearbeschleunigers S-DALINAC für kernphysikalische Experimente resultierten – das Studium von quanten- und wellendynamischem Chaos als eigenes Arbeitsgebiet neben der Kernphysik entwickelt.

Die hohe spektrale Auflösung erlaubte es in der Folgezeit, universelle Eigenschaften verschiedener Quantensysteme mit einer bisher unerreichten Präzision zu studieren. Es ist hier nicht der Platz, um auf die zahlreichen Experimente zum Quantenchaos in geschlossenen und offenen Systemen und zur Verbindung von Quantenchaos und der Theorie von Compoundkernreaktionen [5] einzugehen, für welche höchste Präzision erforderlich war [6]. Sie war auch unerlässlich für die im Folgenden aufgeführten Expe-

## KOMPAKT

- Flache Mikrowellenresonatoren dienen allgemein dem Studium von quanten- und wellendynamischem Chaos in Billards.
- Grundlage dieser Experimente ist die formale Analogie zwischen der Schrödinger-Gleichung für Quantenbillards und der skalaren Helmholtz-Gleichung für flache Mikrowellenresonatoren.
- Experimente mit Mikrowellenresonatoren erlaubten es, die universellen spektralen Eigenschaften von Graphen im gesamten Energiebereich des Leitungs- und Valenzbandes präzise zu untersuchen.
- Bei Untersuchungen des Fullerenbillards in Form eines  $C_{60}$ -Moleküls ließen sich die vom Atiyah-Singer-Index-Theorem vorhergesagten Nullmoden nachweisen.

Dr. Barbara Dietz,  
M.Sc. Tobias Klaus,  
Dr. Maksym Miski-Oglu, Prof. Dr.  
Achim Richter und  
B.Sc. Marcus Wunderle, Institut für  
Kernphysik, Technische  
Universität Darmstadt,  
Schlossgartenstr. 9, 64289  
Darmstadt



**Abb. 1** Graphen besitzt eine hexagonale Gitterstruktur (a). Die beiden dreieckförmigen Untergitter sind durch rote bzw. blaue Gitterpunkte markiert. Für die Konstruktion von Fulleren wird aus flachem Graphen entlang der gestrichelten Linien ein  $\pi/3$ -Segment ausgeschnitten. Die berechnete Bandstruktur  $f(q)$  zeigt die elektronischen Anregungen als

Funktion der Komponenten des Quasiimpulses  $q$  (b). Die Dichteverteilung der Bandstrukturfunktion  $f$  in der Ebene wird von den Quasiimpulscomponenten  $q_x$  und  $q_y$  aufgespannt (c). Linien gleicher Frequenz sind schwarz. Der  $\Gamma$ -Punkt kennzeichnet das Maximum (Minimum) des Leitungs- (Valenz-)bands, die M-Punkte sind Sattelpunkte.

aus [11]

rimente mit supraleitenden Mikrowellenresonatoren, in denen spektrale Eigenschaften von Graphen- und Fullerenstrukturen untersucht worden sind.

### Eine Lage Kohlenstoff

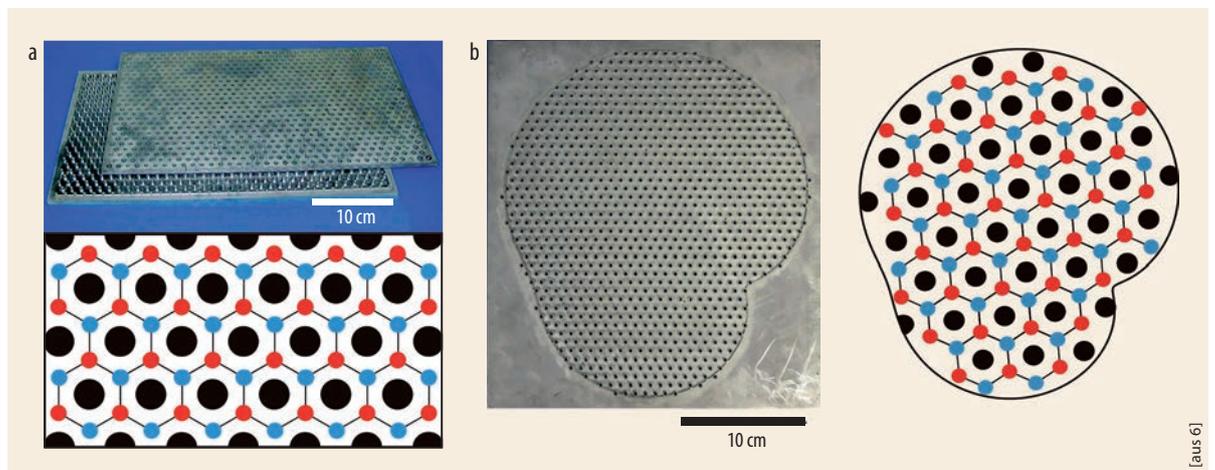
Graphen ist eine flache Monolage von Kohlenstoffatomen, die ein zweidimensionales hexagonales (honigwabeförmiges) Gitter bilden. In den letzten Jahren hat es aufgrund seiner besonderen elektronischen Eigenschaften experimentell und theoretisch großes Interesse hervorgerufen [7 – 10]. Das hexagonale Gitter von Graphen wird dabei von zwei unabhängigen Dreiecksgittern gebildet, deren Basisvektoren sich nicht ineinander überführen lassen (Abb. 1a). Das elektronische Energiespektrum von Graphen besitzt aufgrund dieser Eigenschaft eine besondere Bandstruktur (Abb. 1b). An den Ecken der zugehörigen Brillouin-Zone (Abb. 1c), den unabhängigen Dirac-Punkten  $K_+$  und  $K_-$ , auch K-Punkte genannt, berühren sich Leitungs- und Valenzband. Sie sind dort konisch geformt, sodass die

Dispersionsrelation  $f(\vec{q}) \approx v_F q$  nahezu linear im Abstand  $q = |\vec{q}|$  vom Dirac-Punkt ist, wobei  $v_F$  die Fermi-Geschwindigkeit ist. In diesem Niederenergiebereich um die  $K_{\pm}$ -Punkte werden elektronische Anregungen durch den Dirac-Hamilton-Operator masseloser Fermionen mit Spin 1/2,  $H_{\pm} = \pm v_F \sigma^{\alpha} q_{\alpha}$ , beschrieben. Die Pauli-Matrizen  $\sigma^{\alpha}$  mit  $\alpha = x, y$  wirken auf die zwei Komponenten der Anregungen in den Untergittern. Diese bilden zweidimensionale Spinoren, die auch als Quasi-Spin bekannt sind. Die Beiträge der Hamilton-Operatoren  $H_{\pm}$  führen zu einer vierkomponentigen Dirac-Gleichung für Graphen [9]. Obwohl sich die Elektronen nur mit einem 300stel der Lichtgeschwindigkeit bewegen, zeigt Graphen um die Dirac-Punkte relativistische Phänomene.

Die außergewöhnlichen Eigenschaften der Bandstruktur von Graphen sowie die daraus resultierenden relativistischen Phänomene rühren ausschließlich von der Honigwabengitterstruktur her. Für die bahnbrechenden Arbeiten zu realem Graphen erhielten Andre Geim und Konstantin Novoselov im Jahr 2010 den Nobelpreis für Physik [10]. Unmittelbar danach gelang es mit Hilfe zweidimensionaler Elektronengase, spezieller Molekülkonfigurationen, ultrakalter Atome [12 – 14] und auch photonischer Kristalle [15 – 19], künstliches Graphen herzustellen. Im Englischen wird dieses gelegentlich als „artificial Graphene“ oder „artificial Fulleren“ bezeichnet.

### Modelliertes Graphen

Wir stellen künstliches Graphen aus flachen, supraleitenden Mikrowellenresonatoren her. Diese Experimente ermöglichten es erstmals, die universellen spektralen Eigenschaften von Graphen im gesamten Energiebereich des Leitungs- und Valenzbandes präzise zu untersuchen. Dafür konstruieren wir Dirac-Billard [20, 21], d. h. Mikrowellenbillards, die aus einer Boden- und einer Deckplatte aus Messing bestehen. Aus der Bodenplatte wird der photonische Kristall herausgefräst, der sich aus hunderten Metallzylindern



**Abb. 2** Fotografien zweier verschiedener Dirac-Billard in der Form eines Rechtecks (a) und in der (stilisierten) Form des

afrikanischen Kontinents (Afrika-Billard, b). Die Hohlräume zwischen den Metallzylindern (schwarze Punkte) des photo-

nischen Kristalls bilden für das Dirac- und das Afrika-Billard ein graphenartiges Gitter.

aus [6]

zusammensetzt, die in der Form eines Dreiecksgitters periodisch angeordnet sind. Beide Platten werden verbleit und entlang des Randes und der Zylinder fest verschraubt, um einen perfekten elektrischen Kontakt zu erzielen. Die Höhe der Zylinder beträgt  $h = 3$  mm, sodass bis zu einer maximalen Frequenz von 50 GHz der elektrische Feldvektor im Resonator senkrecht zwischen Boden und Deckel schwingt. Damit lassen sich aus dessen Resonanzfrequenzen die Eigenwerte des korrespondierenden zweidimensionalen Quantenbillards, in dem Wellen an kreisförmigen Streuern und den Wänden des Billards spiegelreflektiert werden, bestimmen. Die Intensitätsverteilung des elektrischen Feldes ist in den Hohlräumen zwischen den dreieckförmig angeordneten Metallzylindern, die eine Graphenstruktur bilden, lokalisiert.

Experimente wurden mit rechteckförmigen Dirac-Billardern und einem Billard von der stilisierten Form des afrikanischen Kontinents durchgeführt (Abb. 2). Die klassische Dynamik eines Rechteckbillards unterscheidet sich von der eines Afrika-Billarders durch die Anzahl der Konstanten der Bewegung. Während in ersterem neben der Energie auch die Beträge der Impulskomponenten erhalten sind und damit die klassische Dynamik integrierbar ist, ist sie in letzterem chaotisch.

Um die Resonanzspektren in Reflexion oder Transmission zu messen, werden Antennen durch Bohr Löcher in der Deckelplatte in den Resonator eingeführt, über die mit einem Netzwerkanalysator Mikrowellen ein- und wieder ausgekoppelt werden. Dabei wird das Verhältnis von ausgekoppelter Leistung  $P_{\text{aus},2}$  an der Antenne 2 zu eingekoppelter Leistung  $P_{\text{ein},1}$  an der Antenne 1 gemessen:  $P_{\text{aus},2}/P_{\text{ein},1} = |S_{21}|^2$ . Daraus ergibt sich der Betrag des Streumatrixelements  $S_{21}$ . Die Phase von  $S_{21}$  leitet sich aus der relativen Phase zwischen Ausgangs- und Eingangssignal ab.

Das Transmissionsspektrum eines Dirac-Billarders mit 888 Zylindern, die einen Radius von 3 mm und einen Abstand von 4 mm zueinander haben, zeigt zwischen 19,5 und 30,5 GHz insgesamt 1651 Resonanzen (Abb. 3a) [11]. Deren Positionen ergeben die Energieeigenwerte des entsprechenden Quantenbillards. Wenn bei einer Resonanzfrequenz die elektrische Feldstärke am Ort einer der Antennen verschwindet, fehlt die zugehörige Resonanz im Spektrum. Daher erfolgen die Messungen von Transmissionsspektren mit mehreren Antennen – in diesem Experiment waren es fünf. Dadurch und aufgrund der hohen Resonatorgüten  $Q > 4 \cdot 10^5$  bei einer Temperatur von  $T = 4,2$  K – der verbleite Resonator wird bei einer Sprungtemperatur von  $T_c = 7,2$  K supraleitend – ist es möglich, alle Resonanzfrequenzen unterhalb von  $f_{\text{max}}$  zu bestimmen.

### Resonanzen, Zustandsdichte und Bandstruktur

Auf beiden Seiten begrenzen Stoppbänder, in denen sich keine Wellen ausbreiten können, das Transmissionsspektrum des Rechteckbillards (Abb. 3a). In der Nähe des niedrigsten Dirac-Punkts bei  $f = 23,36$  GHz zeigen

sich ungewöhnlich wenige Resonanzen (Abb. 3b). Ein weiterer Dirac-Punkt liegt bei  $f = 41,11$  GHz [22].

Die experimentell aus der Dichte der Resonanzen ermittelte Zustandsdichte  $\rho(f)$  wird mit einer Lorentz-Funktion geglättet und mit der Bandstrukturfunktion  $f(q)$  verglichen (Abb. 4). Diese wurde für Quasiimpulse  $\vec{q}$  entlang des  $\Gamma$ MKT-Pfads innerhalb der ersten Brillouin-Zone (Abb. 1c und Inset in Abb. 4) berechnet. Hierbei kennzeichnet  $\Gamma$  den Mittelpunkt der Brillouin-Zone, bei dem das jeweilige Band abschließt (Bandkante), M einen der Sattelpunkte, an denen die Gruppengeschwindigkeit,  $|\vec{\nabla}f(\vec{q})| = 0$ , verschwindet, und K einen der beiden Dirac-Punkte auf den Ecken der Brillouin-Zone, der dem Sattelpunkt am nächsten liegt. Der Vergleich zeigt Folgendes:

- Die Positionen der experimentell beobachteten Stoppbänder stimmen sehr gut mit denen der Bandlücken in der Bandstruktur überein.
- Die beiden breiten Minima in der experimentell ermittelten Zustandsdichte korrespondieren mit den Dirac-Punkten in der Bandstruktur, an denen sich zwei Bänder berühren [21].
- Zwei sehr spitze Maxima begrenzen jeweils die Minima in der Zustandsdichte. Die Maxima gehen im thermodynamischen Limes in die logarithmisch divergenten van Hove-Singularitäten [23] über, deren Frequenzen denen der Sattelpunkte M in den Bändern unterhalb und oberhalb des Dirac-Punkts entsprechen. Van Hove-Singularitäten existieren in jedem zweidimensionalen Kristall mit periodischer Struktur [23].

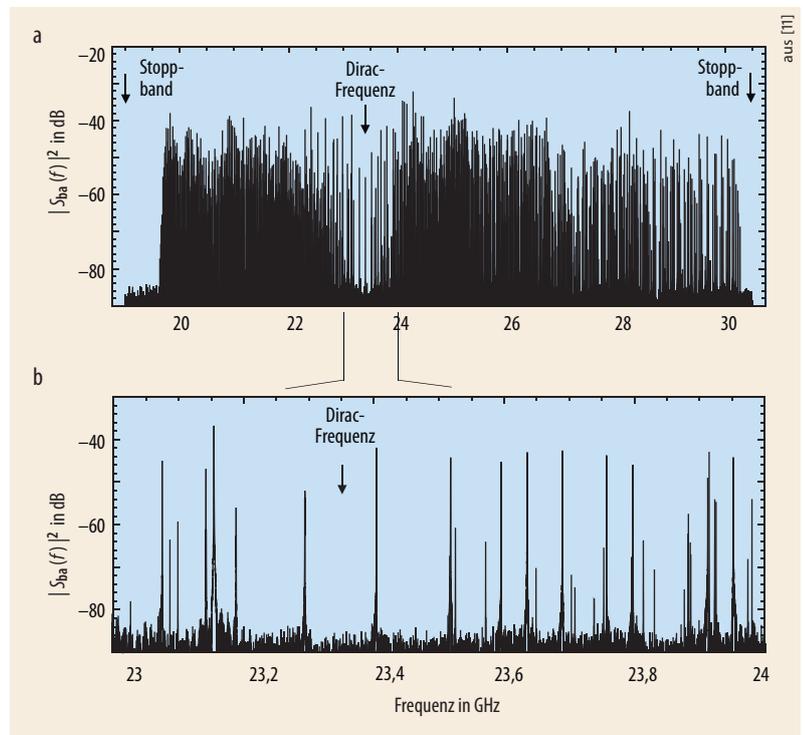
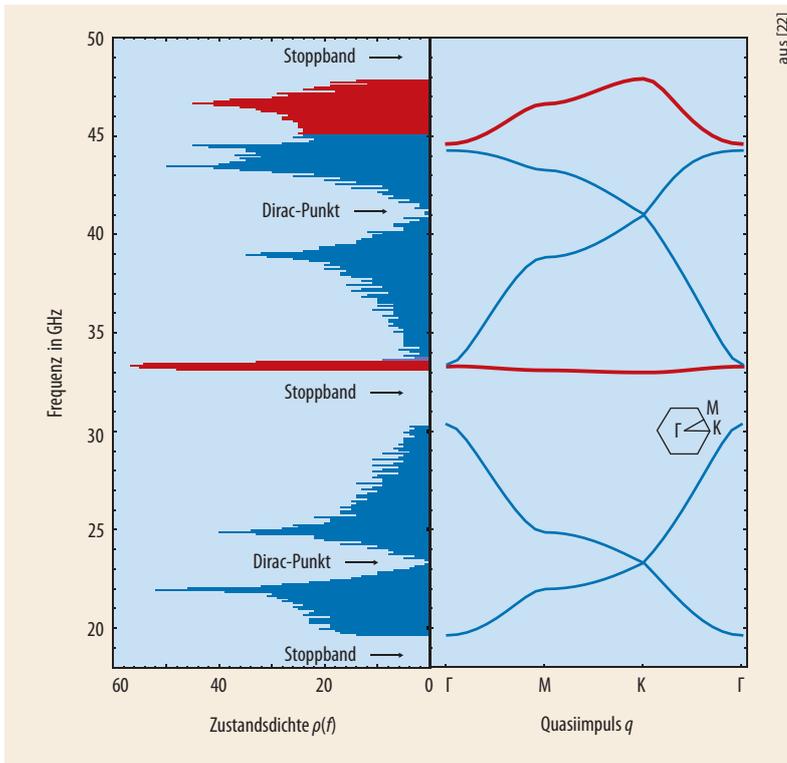


Abb. 3 Zwischen 20 und 30 GHz ließen sich alle existierenden Resonanzen im Transmissionsspektrum des supraleitenden rechteckförmigen Dirac-Billarders auflösen und insgesamt 1651 Eigenfrequenzen bestimmen (a). Zwei Stoppbänder, in denen keine Wellenausbreitung möglich ist, begrenzen das Spektrum. Im Frequenzbereich um den Dirac-Punkt ist die Zahl der Resonanzen ungewöhnlich gering (b).



aus [22]

**Abb. 4** Experimentell ermittelte Zustandsdichte (linker Teil der Abbildung) im Rechteck-Billard als Funktion der Frequenz im Vergleich mit der berechneten Bandstruktur eines unendlich ausgedehnten photonischen Kristalls mit derselben Gitterkonstante (rechter Teil). Die

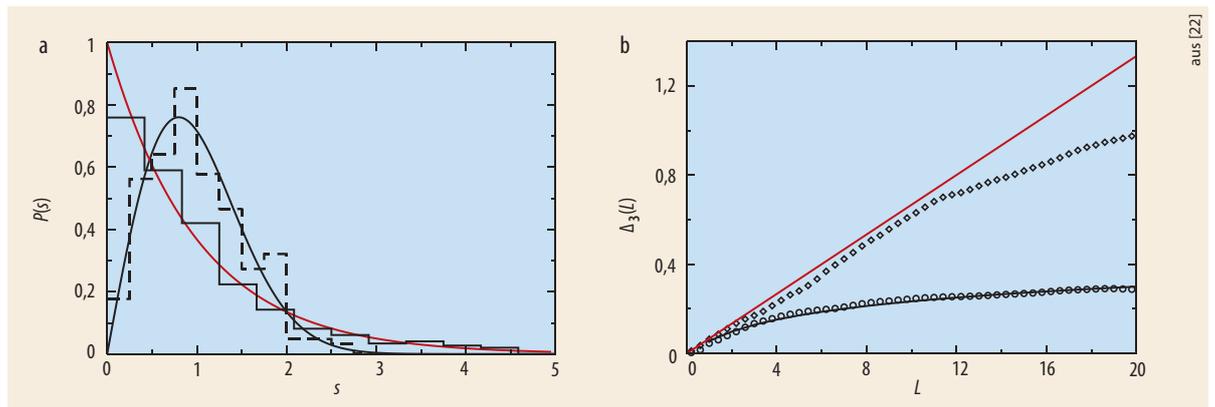
Lage der Dirac-Punkte und der Stoppbänder bzw. Bandlücken wird durch die Rechnung ebenso bestätigt wie die Frequenz der van Hove-Singularitäten und der anderen Maxima an den Sattelpunkten und in Bereichen flacher Bänder.

Allgemein besitzt die Zustandsdichte Maxima in Bereichen der Anregungsfrequenz, in denen sich der Verlauf eines Bandes als Funktion des Quasiimpulses nicht oder kaum ändert, d. h. in Bereichen niedriger Gruppengeschwindigkeit  $|\nabla f(\vec{q})| \cong 0$ . So entspricht das außergewöhnlich hohe Maximum der Zustandsdichte oberhalb der ersten Bandlücke einem flachen Band.

### Phasenübergänge und Fluktuationen

Graphen hat in der Umgebung der K-Punkte eine kegelförmige Bandstruktur, und die Isofrequenzlinien sind Kreise, die sich mit wachsendem Abstand zu K in leicht deformierte Dreiecke wandeln (Abb. 1c). Die Isofrequenzlinien der Sattelpunkte M begrenzen diesen relativistischen Bereich. In der Mitte der Brillouin-Zone, d. h. am  $\Gamma$ -Punkt, hat das Leitungsband ein Maximum, das Valenzband ein Minimum. In seiner Umgebung sind die Isofrequenzlinien Kreise, und die Bandstruktur ist parabolisch gekrümmt. In diesem Bereich wird das Dirac-Billard nicht durch die Dirac-Gleichung, sondern durch die nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung beschrieben. Die Bandstruktur ist also in einen relativistischen Dirac-Bereich mit einer linearen Dispersionsrelation und einen nichtrelativistischen Schrödinger-Bereich mit einer quadratischen Dispersionsrelation unterteilt. Der topologische Phasenübergang zwischen diesen beiden Bereichen findet an den M-Punkten statt.

Bei diesem Phasenübergang handelt es sich um einen Lifshitz-Übergang [24]. Ein solcher Übergang wurde erst kürzlich in zwei verschiedenen Formen von künstlichem Graphen [12, 13] und in einem Mikrowellenexperiment bei Raumtemperatur [17] studiert. Im Unterschied zu diesen Experimenten sind hier nicht Wechselwirkungen die Ursache, sondern der Phasenübergang spiegelt allein die Änderung in der Topologie der Fermi-Flächen in der entsprechenden Bandstruktur wider. Charakteristisch für einen Lifshitz-Übergang ist das Skalenverhalten der Höhe der Maxima  $\rho^{\max}$  in der Zustandsdichte mit der Anzahl  $N_c$  von Hexagonen der Graphenfläche,  $\rho^{\max} \cong aN_c[\ln N_c + b]$ . Die hohe Auflösung, die dank supraleitenden Dirac-Billards zu erreichen ist, ermöglichte es, dieses Skalenverhalten erstmals experimentell zu bestätigen und die Parameter  $a$  und  $b$  zu



aus [22]

**Abb. 5** Abstandsverteilung nächster Nachbarn in den Resonanzspektren (a). Die Frequenzabstände zwischen benachbarten Resonanzen sind auf einen mittleren Abstand 1 reskaliert worden. Die experimentelle Verteilung für das Rechteck-Billard (Histogramm) wird durch eine Poisson-Verteilung (rote Kur-

ve) beschrieben, wie für Systeme mit klassischer integrierbarer Dynamik zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu stimmt die Verteilung beim chaotischen Afrika-Billard (gestricheltes Histogramm) mit derjenigen der Eigenwerte von Zufallsmatrizen aus dem Gaußschen Orthogonalen Ensemble überein (schwarze

Kurve). Auch die langreichweitigen Korrelationen der reskalierten Resonanzfrequenzen – die Dyson-Mehta-Statistik  $\Delta_3$  – bestätigen dieses Verhalten für beide Billards (Rauten für ersteres und Kreise für letzteres, b).

bestimmen. Letzterer hängt von der Diskretisierung des Frequenzbereichs um die van Hove-Maxima ab, der für die Bestimmung der Zustandsdichte benutzt wurde. Der Parameter  $a$  dagegen liegt immer zwischen 0,145 und 0,155 und entspricht damit etwa dem theoretischen Wert  $3/2\pi^2$ , unabhängig von  $N_c$ . Die Zustandsdichte endlich ausgedehnter Systeme zeigt an den van Hove-Singularitäten damit ein universelles Verhalten. Bei realem Graphen ist ein derartiges Skalenverhalten nicht zu beobachten, da exzitonische Wechselwirkungen an den van Hove-Singularitäten die Zustandsdichte verbreitern und verschieben.

Abschließend sei angemerkt, dass sich die spektralen Eigenschaften der beiden Dirac-Billard im Schrödinger- und im Dirac-Bereich ähneln. Insgesamt wurden 1651 bzw. 1823 Resonanzen in den ersten beiden Bändern der Dirac-Billard gemessen. Die Abstandsverteilungen  $P(s)$  nächster Nachbarn dieser Resonanzen und die spektralen Korrelationen über mehrere mittlere Resonanzabstände hinweg wurden genauer analysiert. Ein Beispiel für spektrale Korrelationen ist die Dyson-Mehta-Statistik  $\Delta_3(L)$ , welche die mittlere quadratische Abweichung der integrierten Zustandsdichte von einer Geraden in einem Intervall der Länge  $L$  beschreibt und damit ein Maß für die Steifigkeit eines Spektrums liefert. Beim Rechteck-Billard lassen sich Abstandsverteilung und Dyson-Mehta-Statistik, wie für klassisch integrable Systeme erwartet, sehr gut mit einer Poisson-Verteilung beschreiben (Abb. 5). Für das Afrika-Billard mit klassisch chaotischer Dynamik dagegen stimmen beide Größen mit denen der Eigenwerte der Matrizen des sog. Gaußschen Orthogonalen Ensembles (GOE) überein. Dabei handelt es sich um ein Ensemble von reell-symmetrischen Matrizen, deren Elemente Gauß-verteilt sind. Im spektralen Bereich um die van Hove-Singularitäten sind die üblichen statistischen Maße nicht länger anwendbar. Wir haben aber kürzlich gezeigt, dass die Verteilung dimensionsloser Quotienten von Resonanzabständen hier ein geeignetes Maß ist [25].

### Eine Sphäre aus Kohlenstoff

Fullerene sind hohle, geschlossene Moleküle aus Kohlenstoffatomen. Das kleinste und bekannteste stabile Fulleren ist  $C_{60}$  und wurde 1985 entdeckt [26]. Fullerene lassen sich aus einer flachen Graphenschicht konstruieren. Dafür wird ausgehend vom Zentrum eines Hexagons entlang der Mitte zwischen zwei Kohlenstoffatomen (in Abb. 1a durch gestrichelte Linien angedeutet) ein  $\pi/3$ -Segment herausgeschnitten und die verbleibende Schicht an den Schnittkanten wieder zusammengefügt. Dies führt zu Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen desselben Dreieckgitters und damit zu einer Mischung der beiden Untergitter. Die Graphenschicht verformt sich zu einem Konus mit einem Pentagon an seinem Apex. Um ein sphärisches Fullerenmolekül zu erhalten, sind zwölf Pentagone nötig. Ausgehend vom  $C_{60}$ -Molekül mit 60 Kohlenstoff-

atomen entstehen größere Fullerenmoleküle wie  $C_{240}$ ,  $C_{540}$  und  $C_{720}$  durch Hinzufügen von Hexagonen. Wie in flachem Graphen werden im thermodynamischen Grenzfall  $N_c \rightarrow \infty$ , wobei  $N_c$  der Anzahl der Hexagone entspricht, die Niederenergieanregungen im Spektrum durch eine vierkomponentige Dirac-Gleichung beschrieben [27]. Die Struktur des Dirac-Hamilton-Operators für Fulleren,

$$H_D^l = v_F \sigma^\alpha e_\alpha^\mu (q_\mu - iQ_\mu - iA_\mu^l) \text{ mit } l = 1, 2,$$

unterscheidet sich aber aufgrund der sphärischen Form vom Dirac-Operator für ebenes Graphen:

- Die Einheitsvektoren  $e_\alpha^\mu$  definieren die Tangentialfläche auf der Kugeloberfläche.
- Das fiktive Vektorpotential  $Q_\mu$  resultiert aus der Verformung von Graphen zu einem Konus und der damit verbundenen Deformation der Brillouin-Zone.
- $A_\mu^l$  sind die Komponenten eines – nach der Transformation des vierkomponentigen Dirac-Operators in die beiden unabhängigen Operatoren  $H_D^l$  – nicht-Abelschen Eichfelds  $\vec{A}$ . Dieses produziert durch jedes Pentagon einen magnetischen Fluss, der einem fiktiven magnetischen Monopol im Mittelpunkt des Fullerenmoleküls zuzuordnen ist. Sie rühren von der Mischung der beiden Untergitter her.

### Tests eines Theorems

Die Dirac-Operatoren  $H_D^l$ , welche die Niederenergieanregungen in Fulleren beschreiben, sind elliptische Operatoren, die auf einer kompakten Oberfläche definiert sind. Für sie gilt ein auf dem sog. Atiyah-Singer-

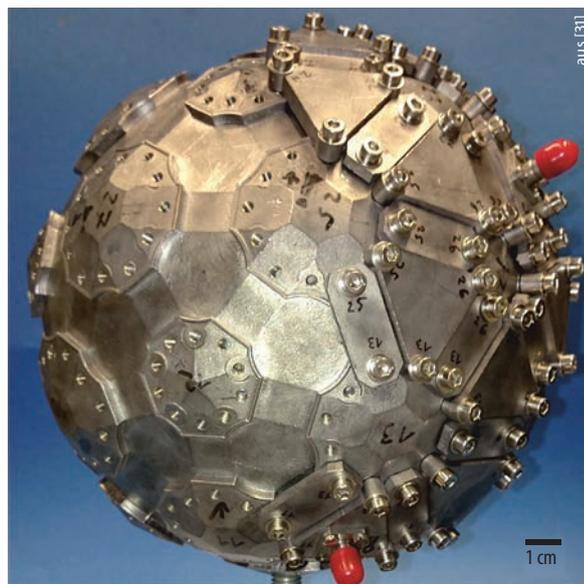


Abb. 6 Im rechten Teil des verbleibenden Fullerenbillards sind dreieckige und rechteckige Metallplättchen zu erkennen, die als Deckel für die 60 kreisförmigen und die 90 rechteckigen Kavitäten dienen. Auf zwei Deckeln sitzen rote Schutzkappen, welche die Antennenports bedecken. Im linken Teil des Billards sind die Abdeckungen noch nicht angebracht, hier ist das Billard noch offen.

Index-Theorem [28, 29] basierendes Index-Theorem für gekrümmte Graphenflächen [30]. Dieses sagt für jeden Dirac-Operator  $H_D^b$  die Existenz eines Triplets von Nullmoden voraus. Allerdings liegen diese Triplets nur im thermodynamischen Grenzfall exakt am Dirac-Punkt.

Wir haben nach diesen Nullmoden im Spektrum eines supraleitenden Mikrowellenresonators in der Form eines sphärischen  $C_{60}$ -Fullerenmoleküls gesucht und sie auch gefunden [31]. Zur Konstruktion des Fullerenbillards wurde die Struktur eines  $C_{60}$ -Moleküls aus einer Messingkugel gefräst. Sie besteht aus 60 kreisförmigen Vertiefungen mit einem Radius von 12 mm, von denen jede mit jeweils drei benachbarten kreisförmigen Vertiefungen durch insgesamt 90 rechteckförmige Vertiefungen einer Breite von 14 mm verbunden ist. Erstere werden durch 5 mm dicke dreieckige Messingplättchen abgedeckt, letztere durch 3 mm dicke Plättchen (Abb. 6). Alle Teile wurden verbleit und in einem Kryostaten mit flüssigem Helium auf 4,2 K abgekühlt, sodass das Fullerenbillard supraleitend war. Insgesamt waren acht Antennen asymmetrisch an jeweils einem der dreieckigen Deckel angebracht, die sich über die gesamte Billardkugel verteilen. Wir haben Transmissionsspektren für 28 verschiedene Antennenkombinationen gemessen. Auf diese Weise war es möglich, sämtliche Resonanzen im Frequenzbereich zwischen 8 und 40 GHz zu detektieren und aufgrund des hohen Gütefaktors  $Q > 10^5$  auch aufzulösen.

Unterhalb von 8 GHz zeigten sich im Transmissionsspektrum des Fullerenbillards keine Resonanzen (Abb. 7a). Zwischen 8 und 20 GHz treten Resonanzen

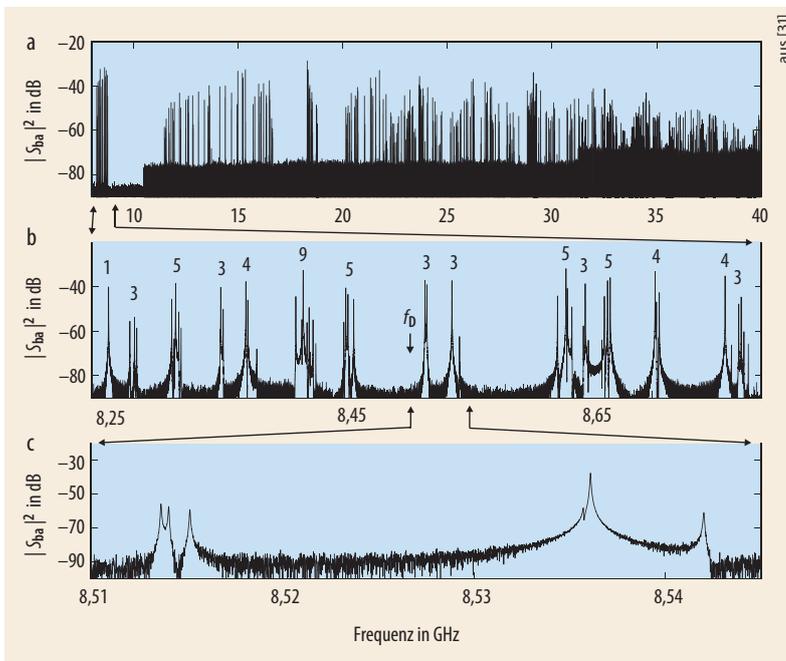


Abb. 7 Das Transmissionsspektrum des Fullerenbillards zwischen 8 und 40 GHz zeigt Resonanzen in drei Bändern (a). Das erste Band zwischen 8,254 und 8,779 GHz enthält 60 Resonanzen, die sich auf 15 Gruppen mit den angegebenen Multiplizitäten verteilen (in b ver-

größert dargestellt). Der vergrößerte Ausschnitt des Bereichs um die Dirac-Frequenz  $f_D$  bei 8,504 GHz (c) zeigt eindrucksvoll, dass sich die vom Atiyah-Singer-Index-Theorem vorhergesagten Triplets (Nullmoden) eindeutig auflösen ließen.

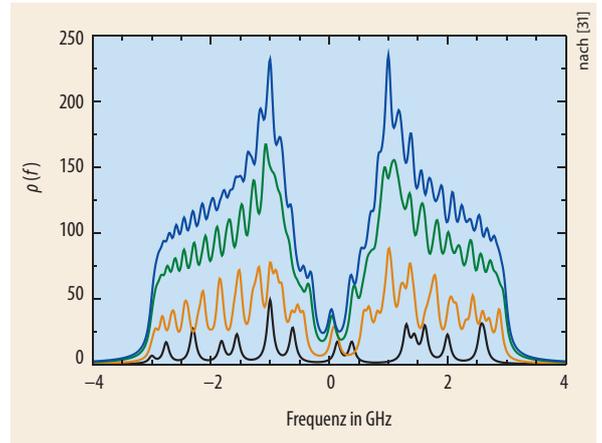


Abb. 8 Die mit dem Tight-Binding-Modell berechneten Zustandsdichten für die Fullerene  $C_{60}$  (schwarz),  $C_{240}$  (gelb),  $C_{540}$  (grün) und  $C_{720}$  (blau) zeigen, dass sich mit wachsender Molekülgröße zwei zunehmend ausgeprägte Maxima ausbilden.

in drei Bändern auf: Das erste Band zwischen 8,254 und 8,779 GHz befindet sich unterhalb der Grenzfrequenz  $f_{\text{grenz}}^1 = 10,71$  GHz für die erste in den rechteckigen Wellenleitern propagierende Mode (Abb. 7b). Dadurch sind die in den Kreisresonatoren angeregten Moden schwach gekoppelt. In diesem Band gibt es 60 Resonanzen, die aus einer 60-fachen Aufspaltung der Grundmode  $J_0$  eines isolierten Kreisresonators hervorgehen. Das zweite Band zwischen 11,492 und 16,657 GHz besteht aus 210 Resonanzen. Davon lassen sich 90 den untersten Moden in den Wellenleitern und 120 den beiden entarteten  $J_1$ -Moden der Kreisresonatoren zuordnen. Das dritte Band zwischen 18,312 und 18,801 GHz besteht aus 90 Resonanzen und befindet sich um die  $J_2$ -Mode der Kreisresonatoren, aber noch unterhalb der Frequenz der zweiten Mode der Wellenleiter  $f_{\text{grenz}}^2 = 20,232$  GHz. Ab dieser Frequenz vermischen sich die aufgespaltenen Moden der Kreisresonatoren und der Wellenleiter.

Nur das erste Band modelliert das Anregungsspektrum eines Fullerenmoleküls (Abb. 7b) [31]. Es enthält 15 Gruppen von nahezu entarteten Resonanzen. Deren Multiplizität stimmt mit gruppentheoretischen Vorhersagen für den Grad der Entartung überein [32]. Dass es gelungen ist, alle 60 Eigenfrequenzen experimentell zu identifizieren, liegt an der geringfügigen Aufhebung ihrer Entartung infolge der unvermeidbaren Inhomogenität in der Bleibeschichtung der Resonatoren. In unmittelbarer Nähe der Dirac-Frequenz bei  $f_D = 8,504$  GHz zeigt sich ein Paar von zwei Triplets (Abb. 7c). Der geringe Abstand zwischen den Resonanzen in den beiden Triplets und zwischen diesen verdeutlicht, dass der experimentelle Nachweis der nach dem Atiyah-Singer-Index-Theorem erwarteten sechs Nullmoden nur mit Hilfe eines supraleitenden Fullerenbillards gelingen konnte.

Rechnungen mit dem Tight-Binding-Modell [7, 8], das ursprünglich zur Bestimmung der Eigenwerte eines realen  $C_{60}$ -Fullerenmoleküls diente [33], bestätigen das experimentelle Resultat. Da die Zustandsdichten sehr gut mit den Modellrechnungen übereinstim-

men, lässt sich das Tight-Binding-Modell offenbar auf Fullerene anwenden. Wir haben deshalb mit denselben Parametern des Tight-Binding-Modells auch die Zustandsdichten der Fullerenmoleküle  $C_{240}$ ,  $C_{540}$  und  $C_{720}$  berechnet. Mit wachsender Molekülgröße bilden sich zwei zunehmend ausgeprägte Maxima aus (Abb. 8), die im thermodynamischen Grenzfall in van Hove-Singularitäten übergehen. Die Zustandsdichten ähneln mehr und mehr der von ebenem Graphen (Abb. 4). Allerdings gibt es einen wichtigen Unterschied: Während die Zustandsdichte von Graphen im Minimum nahe der Dirac-Frequenz verschwindet, bleibt sie für Fullerene dort endlich. Der kleine Peak im Minimum (Abb. 8) rührt von den beiden nach dem Atiyah-Singer-Index-Theorem vorhergesagten Triplet-Moden her.

Die für diesen Übersichtsartikel ausgewählten Beispiele zeigen, dass Mikrowellenbillards ideale Simulatoren für das Studium physikalischer Phänomene in einer Vielfalt von ebenen und gekrümmten realen monomolekularen graphenartigen Quantensystemen darstellen.

### Danksagung

Die Experimente wurden im Rahmen des SFB 634 der DFG durchgeführt. Wir haben dabei intensiv mit Kollegen – vor allem mit Theoretikern – diskutiert und auch gemeinsam veröffentlicht. Wir danken dafür insbesondere F. Iachello, N. Pietralla, L. von Smekal, J. Wambach und F. Wegner sehr herzlich.

### Literatur

[1] A. K. Geim und K. S. Novoselov, Nat. Mater. **6**, 183 (2007)  
 [2] A. Richter, Physikalische Blätter, Juli/August 2001, S. 59  
 [3] H.-J. Stöckmann, Quantum Chaos: An Introduction, Cambridge University Press, Cambridge (2000)  
 [4] A. Richter, in: D. A. Hejhal et al. (Hrsg.), Emerging Applications of Number Theory, The IMA Volumes in Mathematics and Applications, Vol. **109**, Springer, New York (1999)  
 [5] G. E. Mitchell, A. Richter und H. A. Weidenmüller, Rev. Mod. Phys. **82**, 2845 (2010)  
 [6] B. Dietz und A. Richter, Chaos **25**, 097601 (2015)  
 [7] B. Trauzettel, Physik Journal, Juli 2007, S. 39  
 [8] M. I. Katsnelson, Materials Today **10**, 20 (2007)  
 [9] C. W. J. Beenakker, Rev. Mod. Phys. **80**, 1337 (2008)  
 [10] A. H. Castro Neto et al., Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009)  
 [11] B. Dietz et al., Phys. Rev. B **88**, 104101 (2013)  
 [12] A. Singha et al., Science **332**, 1176 (2011)

[13] K. K. Gomez et al., Nature **483**, 306 (2012)  
 [14] L. Tarruel et al., Nature **483**, 302 (2012)  
 [15] S. Bittner et al., Phys. Rev. B **82**, 014301 (2010)  
 [16] U. Kuhl et al., Phys. Rev. B. **82**, 094308 (2010)  
 [17] M. Bellec et al., Phys. Rev. Lett. **110**, 033902 (2013)  
 [18] M. C. Rechtsman et al., Phys. Rev. Lett. **111**, 103901 (2013)  
 [19] A. B. Khanikaev et al., Nature Mat. **12**, 233 (2013)  
 [20] E. Yablonovitch und T. J. Gmitter, Phys. Rev. Lett. **63**, 1950 (1989)  
 [21] S. Joannopoulos et al., Photonic Crystals. Molding the Flow of Light, Princeton University Press (2008)  
 [22] B. Dietz et al., Phys. Rev. B **91**, 035411 (2015)  
 [23] L. van Hove, Phys. Rev. **89**, 1189 (1953)  
 [24] I. Lifshitz, Sov. Phys. JETP **11**, 1130 (1960)  
 [25] B. Dietz et al., Phys. Rev. Lett. **116**, 023901 (2016)  
 [26] H. Kroto et al., Nature **318**, 162 (1985)  
 [27] P. E. Lammert und V. H. Crespi, Phys. Rev. B **69**, 035406 (2004)  
 [28] M. F. Atiyah und I. M. Singer, Bull. Am. Math. Soc. **69**, 422 (1963)  
 [29] M. Atiyah et al., Inventiones Mathematicae **19**, 279 (1973)  
 [30] J. K. Pachos und M. Stone, Int. J. Mod. Phys. B **21**, 5113 (2007)  
 [31] B. Dietz et al., Phys. Rev. Lett. **115**, 026801 (2015)  
 [32] M. Dresselhaus et al., Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press (2006)  
 [33] E. Manousakis, Phys. Rev. B **44**, 10991 (1991)

### DIE AUTOREN

**Barbara Dietz** (Fachverband Dynamik, Statistische Physik) studierte Physik in Bonn und Essen. Nach der Promotion 1991 in theoretischer Physik war sie bis 1996 Postdoktorandin am Weizmann Institut in Israel und an der UNAM in Cuernavaca in Mexico. Von 2001 bis 2015 war sie Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Kernphysik der TU Darmstadt (TUD) und Teilprojektleiterin im SFB 634. Sie ist jetzt Professorin an der Universität von Lanzhou in China.

**Tobias Klaus** (Fachverband Dynamik, Statistische Physik) ist Doktorand am Institut für Kernphysik der TUD.

**Maksym Miski-Oglu** hat an der Universität Charkow in der Ukraine Physik studiert und wechselte nach dem Diplom 2002 als Wissenschaftlicher Mitarbeiter an das Institut für Kernphysik der TUD, wo er 2007 promoviert wurde. Seit 2014 ist er Mitarbeiter am Helmholtz-Institut an der Universität Mainz und stationiert bei der GSI in Darmstadt.

**Achim Richter** (FV Hadronen und Kerne) ist Professor Emeritus an der TUD.

**Marcus Wunderle** ist Masterstudent am Institut für Kernphysik der TUD.

