



Stefan Matejcek (Autor)

**Phasenübergänge in Pyren-Arsenhexafluorid und
Dichlor(2,5-Dithiahexan)-Kupfer(II)**

Stefan Matejcek

**Phasenübergänge in
Pyren-Arsenhexafluorid und
Dichlor(2,5-Dithiahexan)-
Kupfer (II)**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2932>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

Eindimensionale Systeme sind als Modellsysteme von besonderem physikalischen Interesse, da sie im Allgemeinen leichter theoretisch zu behandeln sind als mehrdimensionale Systeme. Andererseits treten in eindimensionalen Systemen auch physikalische Effekte auf, die in mehreren Dimensionen nicht zu beobachten sind, wie zum Beispiel Spin-Ladungstrennung (Luttinger liquids) oder der Peierlsübergang. Durch die Besonderheiten der Wechselwirkung der Elektronen untereinander und mit dem Phononensystem in einer Dimension können sich beim Abkühlen verschiedene makroskopische Grundzustände wie Ladungsdichtewelle, Spindichtewelle oder auch Supraleitung ausbilden. Selbstverständlich ist jeder in der Realität herstellbare Kristall dreidimensional, es lassen sich jedoch dreidimensionale Systeme mit quasi-eindimensionalen elektronischen Eigenschaften, sowohl quasi-eindimensionale Leiter als auch quasi-eindimensional magnetisch gekoppelte Spin-Ketten realisieren.

Am Physikalischen Institut der Universität Karlsruhe werden seit längerem im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 195 Arenradikalkationensalze untersucht, die zu den quasi-eindimensionalen Leitern zählen und beim Abkühlen einen Leiter-Halbleiter Übergang (Peierlsübergang) mit Ladungsdichtewellen-Grundzustand zeigen. Bei den Arenen handelt es sich um flache aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem π -Elektronensystem. In den Arenradikalkationensalzen bilden die Aren-Moleküle Stapel, wobei die π -Orbitale überlappen und sich ein eindimensionales Leitungsband in Stapelrichtung ausbildet. Die Gegenionen sorgen für den Ladungstransfer, so dass das Leitungsband nur teilweise gefüllt ist. Durch die Wahl der Arene (in der Arbeitsgruppe Dormann wurden Fluoranthen, Perylen, Pyren und Naphthalin verwendet) und der Gegenionen (PF_6 , AsF_6 oder SbF_6) lassen sich verschiedene Stöchiometrien und damit Leitungsbandfüllungen realisieren, so dass die Arenradikalkationensalze bestens zur systematischen Untersuchung von Einflüssen wie Leitungsbandfüllung, Anionenrotation oder Unordnung auf den Peierlsübergang geeignet sind.

Neben dem Peierlsübergang treten dabei auch strukturelle Phasenübergänge auf, bei denen sich die Stapel im Ganzen (bei Fluoranthen-Phosphorhexafluorid)

oder domänenweise (bei Perylen-Phosphor- und Arsenhexafluorid) um kleine Winkel gegeneinander verdrehen, wobei aber die Orientierung der Stapelmoleküle zueinander außer an den Domänengrenzen unverändert bleibt, da die Arene im Stapel normalerweise eine bestimmte Orientierung bevorzugen. So sind die Perylenmoleküle immer parallel, die Fluoranthemoleküle antiparallel und die Naphthalinmoleküle senkrecht zueinander angeordnet. Die in dieser Arbeit untersuchten Pyrenradikalkationensalze bilden hier eine interessante Ausnahme, da Pyren im Stapel verschiedene Orientierungen annehmen kann (parallel bei größerem intermolekularem Abstand, um 60° verdreht, wenn weniger Platz zur Verfügung steht, und in [11] wird auch eine Anordnung senkrecht zueinander berichtet), was dazu führt, dass Pyren-Arsenhexafluorid in zwei Modifikationen kristallisiert. Modifikation I zeigt einen strukturellen Phasenübergang erster Ordnung, bei dem beim Abkühlen ein Molekül in ca. 50% der Einheitszellen gegenüber seinen Nachbarn um 60° verdreht wird. Die Verdrehung um einen so großen Winkel führt dazu, dass der Übergang nur teilweise reversibel ist und die Übergangstemperatur stark variiert. In Modifikation II ist diese Verdrehung schon bei Raumtemperatur stabilisiert, so dass hier kein Drehübergang stattfindet. Der strukturelle Phasenübergang in Mod. I wurde mit lokalen Messmethoden wie ESR, gepulster ESR und Röntgenbeugung ausgiebig untersucht. Diese Methoden erlauben allerdings keine Aussagen zur Thermodynamik der Phasenübergänge oder die Auswirkung eines Phasenübergangs auf Transportgrößen wie die Leitfähigkeit. Daher wurden die Pyrenradikalkationensalze ergänzend zu den lokalen Messmethoden mit integralen Messmethoden untersucht. Die elektrische Leitfähigkeit zwischen 4,2 und 300 K wurde in einer an der Universität Göttingen ([30], [29]) entwickelten Apparatur zur Messung der Mikrowellenleitfähigkeit mit einer Störkörpermethode gemessen, wobei der große Vorteil ist, dass die Probe nicht kontaktiert werden muss.

Zur Untersuchung der Thermodynamik von Phasenübergängen (mit Ausnahme des Peierlsübergangs, siehe Abschnitt 3.3.3) ist die Messung der spezifischen Wärme am besten geeignet. Daher war das zentrale Anliegen dieser Arbeit, eine Anlage zur Messung der spezifischen Wärme zwischen 4,2 und 300 K nach der Methode des kontinuierlichen Heizens, die seit längerem nicht mehr genutzt und auseinandergebaut war, wieder aufzubauen und zu modernisieren, um durch die Messung der spezifischen Wärme an den Pyrenradikalkationensalzen das durch die anderen Untersuchungen erhaltene Bild zu vervollständigen.

In Zusammenarbeit mit Priv.-Doz. Dr. Bernd Pilawa wurde weiterhin die spezifische Wärme des alternierenden eindimensionalen Heisenberg-Antiferromagneten Dichlor(2,5-Dithiahexan)-Kupfer(II) ($\text{Cu}(2,5\text{-dth})\text{Cl}_2$) untersucht. In der Arbeitsgruppe Pilawa wurden von E. Herrling im Rahmen seiner Doktor-

arbeit [14] mit Hilfe der ESR uniforme und alternierende Spinketten als einfache Modellsysteme für die komplizierteren Spin-Peierls-Systeme analysiert. Bei Spin-Peierls-Systemen geht eine uniforme Spinkette unterhalb der Übergangstemperatur durch Dimerisierung in eine alternierende Spinkette über, wobei im Grundzustand das Singulett von den angeregten magnetischen Zuständen durch eine temperaturabhängige Energielücke getrennt ist [14]. Da sich also Spin-Peierls-Systeme oberhalb von T_C wie uniforme, unterhalb jedoch wie alternierende Spinketten verhalten, sind reine uniforme und alternierende Spinketten geeignet, Teilaspekte solcher Systeme zu untersuchen, wobei vereinfachend hinzukommt, dass die Energielücke bei den alternierenden Spinketten nicht temperaturabhängig ist.

Bei den ESR-Messungen an der alternierenden Spinkette $\text{Cu}(2,5\text{-dth})\text{Cl}_2$ zeigte sich, dass die Substanz bei ca. 150 K einen strukturellen Phasenübergang mit Hysterese durchläuft, der mit Messungen der spezifischen Wärme weiter untersucht werden sollte. Außerdem wird in der Literatur berichtet [13], dass bei ca. 26 K ein weiterer Phasenübergang auftreten sollte, der aber weder in den ESR- noch in den Suszeptibilitätsmessungen zu sehen war [15]. Da die spezifische Wärme, speziell mit der kontinuierlichen Heizmethode aufgrund der hohen Temporaturauflösung, am besten geeignet ist, Phasenübergänge nachzuweisen, sollte mittels der Messungen zuverlässig entschieden werden, ob dieser zweite Übergang auftritt oder nicht.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Im zweiten Kapitel werden die verwendeten Apparaturen vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf der Anlage zur Messung der spezifischen Wärme liegt, da für deren Aufbau und Instandsetzung der bei Weitem größte Teil der Zeit aufgewendet werden mußte. Im dritten Kapitel schließen sich die Messungen zu den Pyrenradikalkationensalzen und die Diskussion der Ergebnisse an. Das vierte Kapitel ist den Messungen der spezifischen Wärme von $\text{Cu}(2,5\text{-dth})\text{Cl}_2$ gewidmet und Kapitel 5 schließlich enthält eine Zusammenfassung der Arbeit.

2 Experimentelle Ausstattung

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Apparaturen vorgestellt. Ausführlich wird auf die Anlage zur Messung der spezifischen Wärme eingegangen, während der Messplatz für die Mikrowellenleitfähigkeit nur kurz erläutert werden soll.

2.1 Spezifische Wärme

Der Hauptteil dieser Arbeit bestand in Wiederaufbau und Inbetriebnahme einer Apparatur zur Messung der spezifischen Wärme, die im Rahmen mehrerer Arbeiten am physikalischen Institut der Universität Karlsruhe aufgebaut und genutzt worden war [35], [17], [28]. Später blieb die Anlage aus Personalmangel einige Zeit ungenutzt und musste wegen der Renovierung der Labors vollständig abgebaut werden. Da die Wiederinbetriebnahme den größten Anteil der Zeit benötigte, soll die Anlage hier ausführlich beschrieben werden. Folgende Änderungen wurden im Vergleich zu den Vorgängerarbeiten vorgenommen: Statt der vorher verwendeten Kohlethermometer für den Tieftemperaturbereich und der Platinthermometer für den Hochtemperaturbereich werden jetzt Cernoxthermometer, die im gesamten Temperaturbereich einsetzbar sind, verwendet. Das macht die Messung komfortabler. Der Einsatz der Cernoxthermometer machte allerdings eine genauere Spannungsmessung erforderlich, da die Temperaturcharakteristik der Thermometer bei hohen Temperaturen sehr flach wird, was hohe Ansprüche an die Thermometereichung stellt. Es wurden deshalb genauere Multimeter verwendet und das Messprogramm entsprechend umgeschrieben. Weiterhin wurde im Kalibrierprogramm und im Nacheichprogramm die Temperaturberechnung umgestellt. Vorher waren die Eichpolynome von längst verschollenen Eichwiderständen hardcodiert, jetzt wird auch in diesen Programmen wie in [28] beschrieben innerhalb eines dem Programm bekanntzugebenden Eichfiles quadratisch interpoliert. Außerdem wurde der alte Pumpstand durch einen modernen Turbopumpstand ersetzt, was das Erreichen eines guten Vakuums beschleunigt und vereinfacht. Bis auf diese Änderungen ist die Apparatur im Wesentlichen unverändert geblieben, und die anschließen-

de Beschreibung folgt weitestgehend den Darstellungen in [35],[17] und [28].

2.1.1 Messmethode

Die Wärmemenge ΔQ , die ein Körper aufnehmen muss, damit sich seine Temperatur um ΔT erhöht, ist proportional zu ΔT . Der Proportionalitätsfaktor heißt Wärmekapazität C . Wird diese auf die Masse des Körpers bezogen, so erhält man die spezifische Wärme c , bezieht man sie auf die Stoffmenge, so nennt man sie molare Wärme.

$$c = \frac{1}{m} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) \quad (2.1.1)$$

Bei der Messung der spezifischen Wärme ist darauf zu achten, welche Variablen im Experiment konstant gehalten werden. So wird man bei der Messung von Gasen eher das Volumen V fest halten und den Druck p variabel lassen, während bei der Messung an Festkörpern leichter der Druck konstant zu halten ist. Bleibt beim Erwärmen das Volumen konstant, so ist die vom Körper aufgenommene Wärmemenge gleich der Änderung seiner inneren Energie, $\Delta Q = \Delta U$, während bei konstantem Druck die aufgenommene Wärmemenge der Enthalpieänderung ΔH entspricht, wobei $H = U + pV$ gilt. Im Allgemeinen ist daher die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_V von der bei konstantem Druck c_p zu unterscheiden:

$$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.1.2)$$

Für die Differenz $c_p - c_V$ gilt:

$$c_p - c_V = \alpha^2 \frac{V}{\kappa} T \quad (2.1.3)$$

wobei die Kompressibilität κ und der Ausdehnungskoeffizient α verwendet wurden. Dieser Ausdruck ist für Festkörper vernachlässigbar klein, so dass im Folgenden keine Unterscheidung mehr zwischen c_p und c_V getroffen wird.

Bei der verwendeten Apparatur wird die spezifische Wärme nach der Methode des kontinuierlichen Heizens gemessen, das heißt, der Probe wird durch einen Heizwiderstand kontinuierlich die Wärme $\Delta Q = P \Delta t$ zugeführt, wobei P die Heizleistung des Widerstandes R ist:

$$\Delta Q = UI \Delta t = RI^2 \Delta t \quad (2.1.4)$$

Um also die spezifische Wärme experimentell zu bestimmen, ist in möglichst kleinen Abständen die Heizspannung U_H , der Heizstrom I_H und die Temperatur der Probe zu messen. Dann ergibt sich die spezifische Wärme zu:

$$c \left(\frac{T_1 + T_2}{2} \right) = \frac{P_H (t_2 - t_1)}{T_2 - T_1} \quad (2.1.5)$$

Selbstverständlich gilt das nur, wenn die Probe adiabatisch aufgewärmt wird. Das bedeutet zum Einen, dass die Probe immer im thermodynamischen Gleichgewicht sein muss. Es muss also innerhalb der Probe überall die gleiche Temperatur herrschen, weswegen darauf zu achten ist, dass die Probe mit dem Probenträger in gutem thermischen Kontakt ist und bei großen Probenmassen keine zu hohen Heizraten verwendet werden. Zum Anderen muss dafür gesorgt werden, dass die kontrollierbare Leistung des Heizwiderstandes die einzige Wärmequelle für die Probe ist, das heißt, es darf kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden. Das ist sehr schwierig experimentell zu verwirklichen, da die Außenwand des verwendeten Kalorimeters in flüssigem Helium bei 4,2 K steht, während die Probe bis 300 K aufgeheizt wird, und da in der Realität jede Probenaufhängung nur quasiadiabatisch sein kann. Um die Probe von der Umgebung thermisch zu entkoppeln, muss im Probenraum ein möglichst gutes Vakuum herrschen und die Zuleitungen für Strom und Spannungsmessung und die Aufhängung des Probenträgers müssen so wenig wie möglich zur Wärmeleitung beitragen. Zusätzlich muss die Umgebung der Probe möglichst genau auf Probentemperatur gehalten werden, damit ein Wärmefluss aufgrund von Strahlung weitestgehend vermieden wird. Je schneller die Probe aufgeheizt wird, desto weniger machen sich die störenden Einflüsse auf die Adiabasie bemerkbar, wobei die Heizraten aber auch nicht zu hoch gewählt werden dürfen, damit die gleichmäßige Durchwärmung der Probe gewährleistet ist. In der Praxis haben sich Heizraten von ~ 1 K/min bewährt. Da vom Messrechner eine Mess-Schleife in 0,45 s durchlaufen wird, ergibt sich damit eine Temperaturlösung von besser als 1/100 K.

2.1.2 Kalorimeter und Probenträger

In Abbildung 2.1 ist schematisch der Aufbau des Kalorimeters gezeigt.

Als Probenträger wird eine Saphirscheibe mit einer Dicke von 0,1 mm und einem Durchmesser von 1 cm verwendet. Der Probenträger ist mit 60 μm dünnen Nylonfäden an drei Kupferstäben befestigt, damit der Wärmeaustausch der Saphirscheibe mit der Umgebung möglichst gering bleibt. An die Unterseite des Probenträgers sind ein SMD Heizwiderstand (1300 Ω) und ein Cernox-Widerstand (ca. 1000 Ω bei 4,2 K und ca. 40 Ω bei Raumtemperatur) als Thermometer mit GE-Kleber festgeklebt. Als Zuleitungen für Strom und Spannungsmessung werden Manganindrähte mit einem Durchmesser von 40 μm verwendet, die zwar sehr schwer zu löten sind, dafür aber einen sehr geringen Wärmeaustausch garantieren. Ansonsten werden im Kalorimeter für die