

Kapitel 1

Einleitung

Radikalkationensalze, die zur Gruppe von niedrigdimensionalen organischen Leitern gehören, sind hervorragende Modellsubstanzen für quasi-eindimensionale elektronische Eigenschaften. Diese Eigenschaften bringen sie aufgrund ihrer Struktur von Natur aus mit, da sie aus gestapelten flachen Arenmolekülen (Kohlenwasserstoffen) bestehen und diese Stapel durch Anionoktaeder voneinander getrennt sind. Die π -Orbitale der Kohlenstoffatome der Arenmoleküle überlappen entlang der Stapelrichtung und bilden durch Ladungstransfer mit den Gegenionen quasi-eindimensionale Leitungsbänder entlang der Stapelrichtung aus.

Eine ungewöhnliche Eigenschaft dieser eindimensionalen Metalle ist das auftreten eines temperaturabhängigen Metall-Isolator-Übergangs, der bereits Mitte der fünfziger Jahre von R. E. Peierls für eindimensionale Metalle vorausgesagt wurde [1]. Die ersten quasi-eindimensionalen Metalle, die sogenannten Krogmannsalze, wurden Ende der sechziger Jahre mit Schwermetallkomplexverbindungen hergestellt [2]. Anfang der siebziger Jahre wurden die ersten eindimensionalen organischen Metalle, darunter auch Radikalkationensalze realisiert.

Dass die Substanzklasse der Radikalkationensalze jedoch mehr als nur interessante Untersuchungsobjekte für Fragestellungen aus der theoretischen Physik sind, zeigt z.B. die Möglichkeit magnetische Feldsensoren mit ihnen herzustellen, die im Fall von (Fluoranthren)₂PF₆ eine Genauigkeit von $1,5 \cdot 10^{-7}$ Tesla besitzen¹ [3]. Auch die Herstellung von organischen Dioden auf der Basis von Pyrenradikalkationensalzen konnte bereits realisiert werden [4].

Die magnetische Resonanz, insbesondere die Kernspinresonanz ist hervorragend für die Untersuchung folgender wesentlicher Eigenschaften der Radikalkationensalze geeignet:

¹dies entspricht dem 200fachen des Erdmagnetfeldes in Äquatornähe

Molekülbewegung

Der Mechanismus, der hinter dem Auftreten des dreidimensional "einrastenden" Metall-Isolator-Übergangs (Peierls-Übergangs) in Radikalkationensalzen steckt ist noch nicht völlig verstanden. In diesem Zusammenhang ist die Molekülbewegung innerhalb der Kristalle von besonderem Interesse. In bereits untersuchten Radikalkationensalzen drängt sich der Verdacht auf, die Rotationsbewegung der Anionoktaeder bzw. das Einfrieren dieser Bewegung ist mit dem Auftreten des Peierls-Übergangs verknüpft. Um die Bewegung zu charakterisieren bietet sich die magnetische Kernspinresonanz (NMR) an. Diese lokale Messmethode ermöglicht durch temperaturabhängige Messung der longitudinalen Relaxationsrate der ^{19}F -Kernspins Aufschlüsse über die Aktivierungsenergien der Bewegung. Es stehen zwei verschiedene Radikalkationensalze mit sehr unterschiedlichen Peierls-Übergangstemperaturen T_P zur Verfügung, $(\text{NA})_2\text{AsF}_6$ ($\text{NA} = \text{C}_{10}\text{H}_8$) mit $T_P = 234 \pm 4$ K und $(\text{PY})_{12}(\text{SbF}_6)_7$ ($\text{PY} = \text{C}_{16}\text{H}_{10}$) mit $T_P = 116 \pm 2$ K. Aufgrund des großen Unterschiedes wird sicherlich eine Aussage über eine mögliche Korrelation zwischen dem Peierls-Übergang und dem Einfrieren der Rotationsbewegung getroffen werden können.

Elektronen-Dichteverteilung

Ebenfalls von besonderem Interesse ist die Spindichteverteilung der Leitungselektronenspins auf den Naphthalinmolekülen in $(\text{NA})_2\text{AsF}_6$. Diese ist gleichbedeutend mit der Kenntnis der statischen molekularen Wellenfunktion. Zugang hierzu bietet eine CP-MAS-Messung² der ^{13}C -Kernspins, die als Sonden innerhalb des Naphthalinmoleküls dienen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Knight-Verschiebung der spektral aufgelösten ^{13}C -Linien ergeben sich die ortsaufgelösten isotropen Hyperfeinwechselwirkungskonstanten der ^{13}C -Kerne und daraus die π -Elektronen-Spindichteverteilung auf dem Naphthalinmolekül.

Elektronen-Dynamik

Neben der Spindichteverteilung der Leitungselektronen gibt es das Bestreben die Dynamik der Leitungselektronen innerhalb der Molekülkristalle von $(\text{NA})_2\text{AsF}_6$ und $(\text{PY})_{12}(\text{SbF}_6)_7$ lückenlos aufzuklären. Einen Beitrag dazu kann in erster Linie die frequenz- und auch temperaturabhängige NMR-Messung der longitudinalen Relaxationsrate der ^1H -Kernspins liefern, die ebenfalls als Sonden innerhalb der Arenmoleküle dienen. Damit lässt sich das Ende der eindimensionalen Bewegung der Leitungselektronen auf den Arenstapeln bestimmen.

²Kombination aus der Kreuzpolarisation und der Rotation unter dem magischen Winkel

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Teile:

Im 2. Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erläutert, die für das Verständnis der Experimente und der Auswertungen wesentlich sind. Außerdem werden die theoretischen Modelle beschrieben, mit deren Hilfe die Messungen angepaßt werden, die dabei wichtige Parameter liefern, die zum Verständnis der inneren Abläufe in den Radikalkationensalzen beitragen.

Die verwendeten experimentellen Methoden zur Aufnahme von Spektren oder der Ermittlung longitudinaler Relaxationsraten werden in Kapitel 3 vorgestellt. Anschließend werden die Kristallzucht, die Probenpräparation und die Struktur der Kristalle in Kapitel 4 gezeigt. Darüberhinaus werden erste Ergebnisse vorgestellt, die den Einfluss des Lösungsmittels auf die NMR-Spektren zeigen, sowie bereits bekannte Messungen an den beiden Radikalkationensalzen, die ihren quasi-eindimensionalen Charakter belegen und mit denen die Peierls-Übergangstemperatur bestimmt werden kann. In Kapitel 5 werden ^{13}C -Spektren von $(\text{NA})_2\text{AsF}_6$ gezeigt. Die Knight-verschobenen Linien im Spektrum werden temperaturabhängig gemessen und den Kohlenstoffplätzen der Naphthalinmoleküle zugeordnet. Die Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Relaxationsrate der Fluorkernspins wird in Kapitel 6 für $(\text{NA})_2\text{AsF}_6$ und $(\text{PY})_{12}(\text{SbF}_6)_7$ bei verschiedenen Larmor-Frequenzen dargestellt. Die Messungen werden mit der BPP-Theorie angepasst. In Kapitel 7 werden sowohl die Temperatur- als auch die Frequenzabhängigkeit der longitudinalen Relaxationsrate der Protonenspins für beide Radikalkationensalze vorgestellt. Sie werden mit einer Kombination aus der BPP-Theorie und der Theorie von Soda et al. für das jeweilige Salz simultan angepasst. Die Zusammenhänge zwischen den Messergebnissen der Kapitel 5, 6 und 7 werden in Kapitel 8 aufgezeigt. Die Anpassungsparameter, die die Dynamik der Molekülbewegungen in den Kristallen sowie die Dynamik und Statik der Elektronen auf den Arenstapeln beschreiben, werden miteinander verglichen und erläutert. Im 9. und letzten Kapitel werden alle Ergebnisse zusammengefasst.