

Zusammenfassung und Diskussion meiner bisherigen Arbeiten
zum Thema:

TRANSPORTEIGENSCHAFTEN UND PHASENÜBERGÄNGE IN ORGANISCHEN
CHARGE-TRANSFER-KRISTALLEN

Habilitationsschrift

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Ulm

von

Dr. Helmuth Möhwald

aus

Goldenöls

Ulm, April 1978

DOI: 10.17617/2.2415668

Am Zustandekommen dieser Arbeit waren zahlreiche Wissenschaftler beteiligt, denen ich an dieser Stelle danken möchte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. E. Sackmann, unter dessen Anleitung die ersten Experimente an CT-Kristallen am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen durchgeführt wurden und der auch später unsere Arbeiten mit wohlwollender Kritik und Interesse begleitete.

Während meines Forschungsaufenthalts in den IBM-Laboratorien fand ich in Dr. D. Haarer einen äußerst stimulierenden Diskussionspartner, der auch durch sein großes Engagement zum Gelingen unserer gemeinsamen Arbeit beitrug.

Die bisher an der Universität Ulm durchgeführten Experimente entstanden durch die erfolgreichen Arbeiten meiner Mitarbeiter, die sich mit CT-Kristallen befassen: Stud.-Ref. A. Böhm, Dipl. Phys. E. Erdle und cand. phys. A. Thaer.

Mein Dank gilt auch Herrn H. Maute für zahlreiche technische Hilfeleistungen und Herrn A. Kuttruff für seine Arbeiten bei der Lösung elektronischer Probleme.

<u>Inhaltsübersicht</u>		Seite
I	Summary	1
I	Einleitung	3
II	Lokalisiert angeregte Tripletzustände in CT-Kristallen	7
II A	Prinzipien der Methoden	8
II B	Ergebnisse (Publikationen 3-5, 9-11)	11
II C	Diskussion kritischer Punkte	17
III	Tripletexzitonen in CT-Kristallen	20
III A	Prinzipien der Methoden	20
III B	Ergebnisse (Publikationen 1,2,4,5,12,14)	23
III C	Diskussion kritischer Punkte	29
IV	Phasenübergänge in CT-Kristallen	32
IV A	Prinzipien der Methoden	32
IV B	Ergebnisse (Publikationen 2,5,12,13,46)	33
IV C	Diskussion kritischer Punkte	37
V	Photoleitungseigenschaften von CT-Kristallen	40
V A	Prinzipien der Methoden	40
V B	Ergebnisse (Publikationen 6-8)	42
V C	Diskussion kritischer Punkte	46
VI	Zur Zeit laufende Experimente zum Thema dieser Arbeit	48
VI A	Unveröffentlichte Arbeiten der eigenen Arbeitsgruppe	48
VI B	Im Zusammenhang mit meinen Arbeiten wichtige neuere Arbeiten anderer Arbeitsgruppen	51
VII	Literaturverzeichnis	56

Summary:

This work reports on ESR, optical and photoconduction experiments with single crystals of weak charge-transfer (CT-) complexes. These contain the electron acceptors TCNB or PMDA and different aromatic electron donors in a molar ratio of 1 : 1.

The electron distribution on localized triplet states was determined from the fine structure as well as from the hyperfine structure in the triplet ESR spectra. It was shown that, depending on the complex investigated, the degree of electron delocalization in the triplet state, the CT-character, may vary between 3 % and 80 %. The electron distribution within a complex, being most sensitively mapped by measurements of the hyperfine structure in the ESR spectra, could be interpreted within a simple model. This model represents an extension of Mulliken's description of CT-complexes.

Two types of triplet excitons in CT-crystals were established. In anthracene-TCNB the triplet excitation resides on merely the anthracene molecules, whereas in biphenyl-TCNB the excitation is delocalized over both types of molecules (CT-character 54 %). Thus in the latter system the exciton carries an appreciable dipole moment (~ 10 Debye) causing a strong exciton phonon coupling. This explains why its diffusion was found to be thermally activated. On the other hand the motion of the nonpolar

excitons in anthracene-TCNB needs no thermal activation. In this crystal triplet-triplet annihilation was observed in the temperature range between 1.2 K and 300 K.

A phase transition in anthracene-TCNB was discovered and examined by ESR and by Raman spectroscopy. The transition is due to a freezing in of an in plane anthracene libration and a concomittant rotation of the normal to the anthracene plane. The measured temperature dependence of the order parameter showed the transition to be of first order. The low temperature structure is ordered and exists of planar domains of equally oriented anthracene molecules. During the phase transition the number of complexes in the primitive unit cell increases on decreasing the temperature. Strong evidence was provided that a doubling of the crystallographic c axis (parallel to the stack axis) occurs.

The drift mobility and the life time of photogenerated conduction electrons in the crystal phenanthrene-PMDA were investigated. The mobility is rather small ($\sim 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$), thermally activated between 280 K and 430 K and was thus interpreted within a small polaron hopping model. The life time of the conduction electrons was observed to be field dependent for a field orientation parallel to the stack axis. This unique effect could be ascribed to the pseudoonedimensionality of the system, although the mobility parallel to the stack axis was found to be only by a factor of 3 larger than perpendicular to it.

I. Einleitung:

Allgemeines über charge-transfer-Komplexe

Die stark elektronegativen Moleküle 1,2,4,5-Tetracyanobenzol (TCNB) und Pyromellithsäuredianhydrid (PMDA) bilden mit vielen aromatischen Molekülen Komplexe, sogenannte Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe. Diese Systeme gehören zur Klasse der sog. schwachen charge-transfer (CT-) Komplexe, da sie im Grundzustand annähernd unpolar sind¹⁵⁾. Sie werden durch eine nur geringe Elektronendelokalisierung vom Donor zum Akzeptor stabilisiert. Dies wird im allgemeinen als CT-Wechselwirkung bezeichnet.

Aus diesen Komplexen können Einkristalle aufgebaut werden, die einige bemerkenswerte strukturelle Eigenschaften besitzen: ^{16,17)}

1. Die Kristalle bestehen aus Stapeln alternierender Donator- und Akzeptormoleküle.
2. Entlang der Stapelachse liegen die Molekülebenen nahezu parallel zueinander, der Ebenenabstand beträgt nur etwa 3,4 Å.
3. Der Abstand benachbarter Molekülstapel ist mit ca. 8 Å^o dagegen relativ groß.
4. Die Moleküle einer Molekülart befinden sich in kristallographischen Ebenen, die annähernd senkrecht zur Stapelachse liegen.

5. In zahlreichen Systemen besitzen vor allem die Donoren eine große Freiheit bezüglich einer Libration um die Achse senkrecht zur Molekülebene ^{18,19)}.
6. Es treten strukturelle Phasenübergänge auf, die auf das Einfrieren dieser Librationsschwingung zurückzuführen sind. ^{2,20)}

Aus diesen strukturellen Befunden lassen sich auch die besonderen elektronischen Eigenschaften verstehen, deren Untersuchung Gegenstand dieser Arbeit war:

(1) Infolge extrem schwacher Kopplung sind ihre optischen Anregungszustände durch die eines isolierten CT-Komplexes gegeben. Es besteht dadurch die Möglichkeit, CT-Komplexe in kristalliner Matrix zu untersuchen. Dies ist insofern von Vorteil, als im Kristall Donor und Akzeptor orientiert und in definierter relativer Anordnung vorliegen. Es ergab sich außerdem die Möglichkeit, aus unseren Experimenten Informationen über den Einfluß des Kristallfeldes auf die Elektronenverteilung zu erhalten. ^{3,4,5)}

(2) Durch optische Anregung des Kristalls in einen Singulettzustand wird ein Dipolmoment von mehr als 10 Debye erzeugt; ^{15,21)} eine Elementarladung wird nahezu vollständig vom Donor zum Akzeptor übergeführt. Bei Anregung in einen Triplettzustand ist dieser Ladungstransfer wesentlich schwächer. Der Grad der

Fig. 1: Modell des CT-Kristalls Anthrazen-TCNB mit für diese Systeme typischer Kristallstruktur. Die Anthrazenmoleküle sind schwarz umrandet dargestellt.

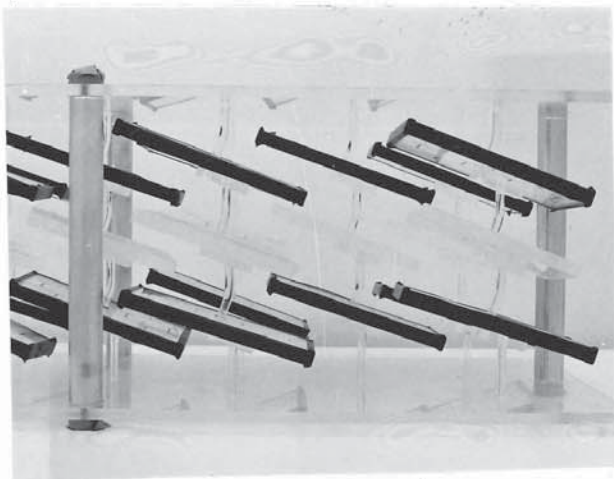


Fig. 1a: Ansicht senkrecht zur Stapelachse (\perp b). Man erkennt die alternierende Stapelung und sieht, daß sich die Anthrazenmoleküle in Ebenen befinden, die nahezu senkrecht zur Stapelachse liegen.

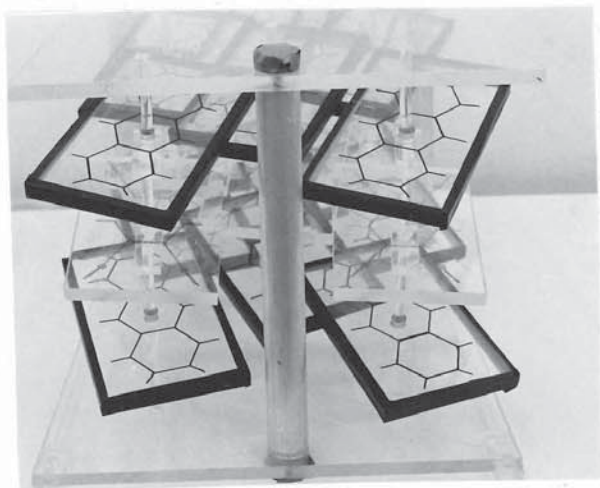


Fig. 1b: In der Tieftemperaturphase ($T < 206 \text{ K}$) angenommene Struktur des Kristalls. Während innerhalb einer kristallographischen Ebene alle Anthrazenmoleküle gleich orientiert sind, weicht die Orientierung der langen Molekülachsen in verschiedenen Ebenen um etwa 17° voneinander ab.

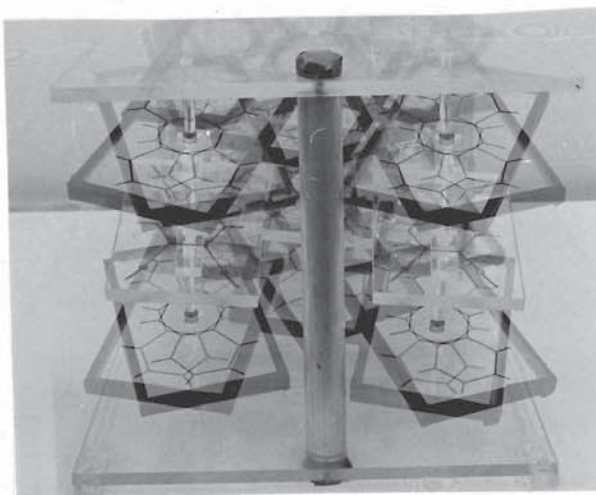


Fig. 1c: In der Hochtemperaturphase findet in vielen Kristallen eine Librationsbewegung um die Achse senkrecht zu den Molekülebenen statt.

Ladungsüberführung, der sog. CT-Charakter, ist stark abhängig von der Art des Komplexes und kann mit Hilfe der Triplet-ESR-Spektroskopie bestimmt werden.^{22,23,24)} Die verschiedenartige Polarität bedingt auch eine in ihrer Größe äußerst unterschiedliche Exziton-Phonon-Kopplung. Dies zeigt sich in den dynamischen Eigenschaften von Triplet-Exzitonen, die in CT-Kristallen untersucht werden konnten.^{1,2,4,5)}

(3) Die dichte Molekülanordnung entlang der Stapelachse kann für quasieindimensionale Eigenschaften sorgen. Das gilt vor allem bezüglich jener Transporteigenschaften, die auf kurzreichweitigen Wechselwirkungen beruhen, wie Triplet-energie- und Ladungstransport. Durch Untersuchung dieser Eigenschaften konnte geklärt werden, inwieweit die Annahme der Pseudoeindimensionalität richtig ist.

(4) Das Interesse an den Photoleitungseigenschaften konzentrierte sich auf den Mechanismus des Ladungstransports und die Erzeugung und Vernichtung von Ladungsträgern. Die Photoleitungsmechanismen sind von erheblicher technischer Bedeutung, da das amorphe CT-System Polyvinylkarbazol-Trinitrofluorenon bei Fotokopierverfahren verwendet wird. In diesem Fall ist die geringe Struktur des Aktionsspektrums des Photostroms von Vorteil. Sie ermöglicht Kopien einheitlicher Güte von sehr unterschiedlich gefärbten Vorlagen.

II. Lokalisiert angeregte Triplettzustände in CT-Kristallen

Die Untersuchung von Anregungszuständen in CT-Kristallen wurde von uns im wesentlichen auf den niedrigsten Triplettzustand beschränkt. Dafür gibt es mehrere Gründe:

(1) Triplettzustände sind dadurch interessant, daß sie sich in ihrer Polarität von System zu System drastisch unterscheiden können.

(2) Triplettzustände lassen sich spektroskopisch sehr gut charakterisieren. Sie sind einerseits wegen ihres Paramagnetismus der ESR-Spektroskopie zugänglich. Andererseits sind auch die Phosphoreszenzspektren in einigen Fällen stark strukturiert und enthalten damit viel Information.^{4,5,14,25,26,34)}

(3) Demgegenüber ist der niedrigste angeregte Singulettzustand eines CT-Kristalls stets stark polar. Er ist der magnetischen Resonanzspektroskopie nicht direkt zugänglich. Auch die optische Spektroskopie kann wegen der Breite der entsprechenden Banden nur sehr schlecht zur Messung der Elektronenverteilung herangezogen werden. Es gibt bisher lediglich einen Kristall, Anthrazen-PMDA, bei dem eine (sehr schmale) Nullphononenlinie in Absorption und Emission gefunden wurde. An diesem System wurden bisher die bei weitem genauesten Messungen an CT-Singulettzuständen durchgeführt.²¹⁾

II. A) Prinzipien der Methoden

Triplettenenergiefallen in CT-Kristallen wurden durch Dotierung des Kristalls mit einem Gastmolekül erzeugt. Dabei wurde meist ein stärkerer Donor bzw. Akzeptor als Gast verwendet. Dieser substituiert das entsprechende Wirtsmolekül und bildet einen CT-Komplex mit dem Wirtsdonor (bzw.-akzeptor). Damit liegt ein CT-Komplex in kristalliner Matrix vor. Dieser bildet eine tiefe Falle, falls seine Triplettenenergie erheblich unter der des Triplettenexzitonbandes liegt. Diese Falle wird optisch bevölkert und mit Hilfe von ESR- und optischer Spektroskopie untersucht.

Bezüglich der Bestimmung der Elektronenverteilung erwies sich die ESR-Spektroskopie als besonders erfolgreich. Sie liefert Angaben über die Elektronenverteilung auf zwei voneinander unabhängige Wege: durch Messung der Nullfeldparameter D und E und durch Messung der Hyperfeinstrukturparameter.

Die Nullfeldparameter sind bestimmt durch die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronenspins eines Triplettenzustandes. Sie hängen daher ab von der räumlichen Verteilung dieser Spins. Insbesondere geben sie Auskunft darüber, ob in einem Komplex eine Delokalisierung des Elektronensystems über mehrere Moleküle stattfindet.

Die Hyperfeinstruktur (Hfs)-Parameter dagegen resultieren aus der Wechselwirkung des Gesamtelektronenspins mit den Kernspins

eines Moleküls. Sie messen daher implizit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Triplettelektronen in der Nähe eines Kerns.²⁷⁾ Die vollständige Messung der Hyperfeinstruktur liefert deshalb eine Karte der Elektronendichte auf einem Molekül. Bei einem CT-Komplex erhält man damit eine äußerst genaue Messung der Elektronenverteilung im Triplettzustand.

Zur quantitativen Auswertung der Messungen wurde ein Modell entwickelt, das auf der Mulliken'schen Beschreibung eines CT-Komplexes basiert.^{28,29)} In einfachster Näherung ist damit die Wellenfunktion ${}^3\Psi$ eines Komplex-Triplettzustandes zu beschreiben durch folgenden Ansatz:

$${}^3\Psi = c_1 {}^3\Psi(A^- D^+) + \sqrt{(1 - c_1^2)} {}^3\Psi(\text{loc}) \quad (1)$$

Dabei ist ${}^3\Psi(\text{loc})$ die Wellenfunktion des energetisch niedrigsten Triplettzustandes von Donor oder Akzeptor, ${}^3\Psi(A^- D^+)$ beschreibt den ionischen Triplettzustand, bei dem ein Elektron vom Donor zum Akzeptor übergeführt wird. Die Größe c_1^2 wird als CT-Charakter bezeichnet und kann mit Hilfe der ESR-Spektroskopie bestimmt werden.

Aus Gl. (1) leitet man schließlich die folgenden Beziehungen für die Nullfeldparameter D und E^{3-5,22-24)} und für die Diagonalelemente A_{ii} der Hyperfeintensoren ab.⁹⁻¹¹⁾

$$D, E = c_1^2 D, E(A^- D^+) + (1 - c_1^2) D, E(\text{loc}) \quad (2)$$

$$A_{ii} = c_1^2 A_{ii}(A^- D^+) + (1 - c_1^2) A_{ii}(\text{loc}) \quad (3)$$

Das Problem bei der Anwendung der Gln. (2) besteht zunächst darin, daß die Nullfeldparameter des rein ionischen Zustandes $D, E (A^-D^+)$ experimentell nicht meßbar sind. Man kann sie entweder quantenchemisch berechnen^{22,23,30,32)} oder aber vernachlässigen. Letzteres war möglich für eine Abschätzung des CT-Charakters (Genauigkeit $\approx 20\%$) bei nicht zu polaren Triplettzuständen ($c_1^2 \lesssim 60\%$).^{4,5)} Aus Gln. (2) konnte so der CT-Charakter bestimmt werden durch Vergleich der gemessenen Nullfeldparameter D und E des Komplexes mit denen der nichtkomplexgebundenen Moleküle ($D, E (loc)$).

Die Berechnung des CT-Charakters aus den Hyperfeinstrukturmessungen (Gln. (3)) hat demgegenüber zwei wesentliche Vorteile:

(a) Es existieren $3N$ Gln. (3), wobei N die Anzahl der Kerne mit Kernspins $\neq 0$ ist, gegenüber nur 2 Gln. der Form (2).

(b) Die Hfs-Parameter $A_{ii} (CT)$ des CT-Zustandes können zum einen indirekt gemessen werden¹⁰⁾, zum anderen können sie ermittelt werden aus den Hfs-Parametern der Ionenzustände.⁹⁻¹¹⁾ Deshalb können die Gln. (3) ohne weitere Näherung angewandt werden. Sie enthalten die experimentell bestimmbaren Größen $A_{ii} (loc)$ (Hfs-Parameter von Donor- oder Akzeptortriplettzustand), $A_{ii} (CT)$ (Hfs-Parameter des CT-Zustandes) und A_{ii} , die Hfs-Parameter des Komplexes.

II. B) Ergebnisse (Publikationen 3 - 5, 9 - 11)

In den von uns durchgeführten ESR-Experimenten konnte zunächst der CT-Charakter c_1^2 an einer Reihe von Komplexen bestimmt werden (s. Tab. 1). Da das Problem durch die Existenz mehrerer unabhängiger Gleichungen und Meßmethoden überbestimmt war, konnte gleichzeitig die Gültigkeit der Gleichungen (2) und (3) und damit auch des einfachen Modells (1) getestet werden. Es wurden sowohl Komplexe ausgewählt, bei denen der niedrigste lokal angeregte Triplettzustand ein Donorzustand war, wie auch solche, bei denen dieser Zustand ein Akzeptorzustand war. Die Größe des ermittelten CT-Charakters verschiedener Systeme variierte zwischen 3 % und 80 %. Im einzelnen wurden folgende Resultate erzielt:

1. Die ermittelten CT-Charaktere konnten korreliert werden mit den relativen energetischen Lagen des CT-Zustandes und der Triplettzustände der nichtkomplexierten Moleküle.
2. Sämtliche Ergebnisse konnten interpretiert werden mit Hilfe des oben zitierten einfachen Modells. Sie beweisen damit dessen weitreichende Gültigkeit.
3. Die Messung der Hfs-Parameter lieferte besonders spezifische Informationen über die Elektronenverteilung auf einem CT-Komplex⁹⁻¹¹). Insbesondere konnte auf die Elektronenverteilung auf dem spektroskopisch nicht direkt zugänglichen Zustand, dem ionischen Zustand $^3\psi(A^-D^+)$, geschlossen werden¹⁰). Dieser ist, wie früher angenommen, zu beschreiben durch den Triplettzustand eines Biradikals, das aus Akzeptoranion und

Tabelle 1: CT-Charakter c_1^2 , bestimmt aus den Feinstrukturparametern (c_1^2 (ZFS)) und aus den Hyperfeinstrukturparametern (c_1^2 (Hfs)) bei den von uns untersuchten Systemen.

System	c_1^2 (ZFS)	c_1^2 (Hfs)	Referenz
Anthrazen-TCNB in Naphthalin-TCNB	0,03	0,05	3,9,5
Anthrazen-TCNB (Exzitonen)	0,03		2,5
Pyren-TCNB in Naphthalin-TCNB (N-T)	0,36		3,4,5
Pyren-TCNB in Durol-TCNB	0,055		3,4,5
Pyren-TCNB in Biphenyl-TCNB	0,155		3,4,5
Pyren-TCNB (X-Fallen)	0,11		3,4,5
Phenanthren-TCNB in N-T	0,59	0,46	3,4,5,9
Phenanthren-TCNB in Durol-TCNB	0,70		3,4,5
Phenanthren-TCNB in Biphenyl-TCNB	0,72		3,4,5
Biphenyl-TCNB in N-T	0,70		3,4,5
Biphenyl-TCNB (Exzitonen)	0,54		1,3,5
Durol-TCNB in N-T	0,76		3,5
Durol-TCNB (X-Fallen)	0,73		3,5
N-Hexacyanobenzol in N-T	0,33	0,27	10,11
N-Pentacyanotoluol in N-T	0,33	0,29	11
Pentamethylbenzol-TCNB in N-T	0,83	0,74	10,11
N-Trinitrobenzol in N-T	$\approx 0,5$		11
N-Chloranil in N-T	$\approx 0,9$		11
Coronen-TCNB in N-T	0,51		11
Hexamethylbenzol-TCNB in N-T	$\approx 0,9$		11

Donorkation besteht. In den einzelnen Ionen entspricht die relative Elektronenverteilung dabei der des gleichen Ions in einer inerten Matrix. Dessen Symmetrie wird also durch die Gegenwart des Gegenions nicht wesentlich gestört. Diese Aussage gilt innerhalb unserer Meßgenauigkeit. In geplanten Elektron-Kern-Doppelresonanzexperimenten (ENDOR) wird sie sicher verbessert werden.

4. Die CT-Charaktere, bestimmt aus den Hfs-Messungen, stimmen zwar in grober Näherung mit den aus den Nullfeldparametern ermittelten überein. Es zeigen sich jedoch auch kleinere Unterschiede, die außerhalb der experimentellen Fehlerbreite liegen ¹¹⁾. Diese sind auf die Vernachlässigung von D, E ($A^- D^+$) in Gln. (2) zurückzuführen. Diese Werte konnten abgeschätzt werden, indem der aus den Hfs-Daten ermittelte CT-Charakter in Gln. (2) eingesetzt wurde. Die so ermittelten Größen D, E ($A^- D^+$) stimmen recht gut überein mit den an ähnlichen Komplexen berechneten (theoretisch: $D (A^- D^+) = -0,027 \text{ cm}^{-1}$, ³⁰⁾ experimentell: $-0,015 \text{ cm}^{-1} > D (A^- D^+) > -0,040 \text{ cm}^{-1}$ ¹¹⁾). Damit ist wohl klar, daß das Vorzeichen von D bei einem ionischen Zustand negativ ist, also entgegengesetzt zum Vorzeichen von D bei einem aromatischen Molekül. Diese Tatsache war in der Literatur lange umstritten ^{22,23,31)}.

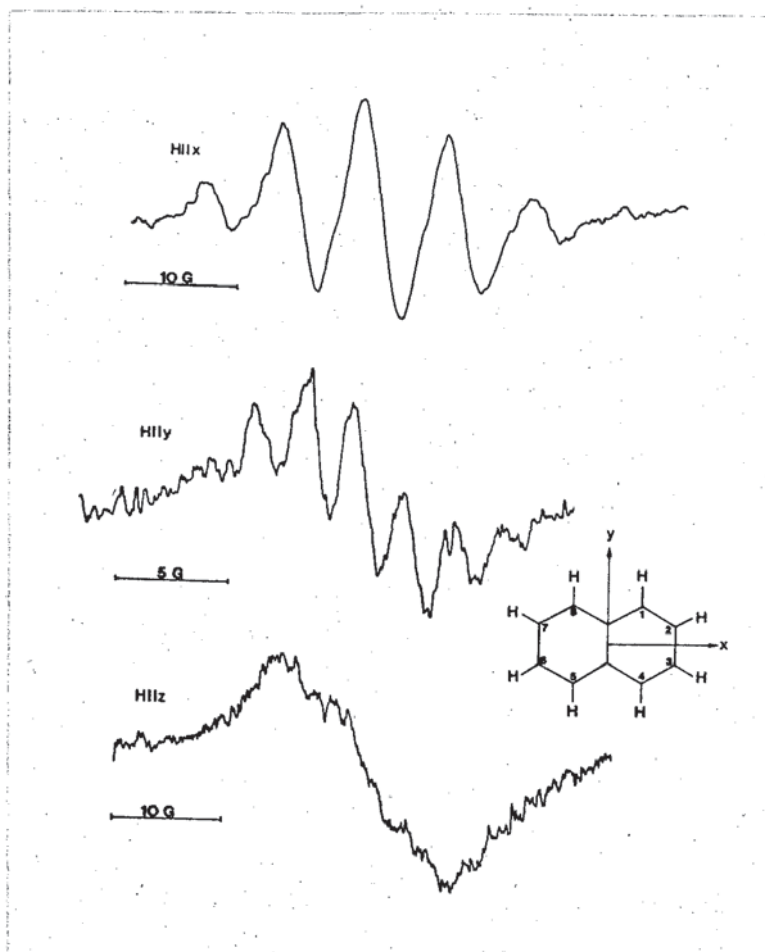


Fig. 2: Triplet-ESR-Spektrum des Komplexes Naphthalin-h₈-Hexacyanobenzol in Naphthalin-TCNB für Magnetfeldorientierungen parallel zu den Symmetrieachsen des Donors (aus Ref. 11). Man erkennt bei Feldorientierung parallel zur langen Naphthalinachse x eine Hyperfeinaufspaltung aufgrund einer Wechselwirkung mit 4 äquivalenten Protonen. Es handelt sich dabei um die Protonen an den Positionen 1, 4, 5 und 8 eines Naphthalinmoleküls. Dies beweist zum einen, daß nur ein Donor zum Tripletzustand der Fälle beiträgt. Zum anderen liefert die Größe der Aufspaltung die Spindichte auf dem Donor im Komplextriplettzustand.

5. Die Hfs-Messungen beantworteten weiterhin die Frage: Sind in einer durch einen Gastakzeptor erzeugten Falle die Triplettelektronen über 2 benachbarte Donoren oder nur über einen Donor delokalisiert? Das Experiment bewies, daß nur ein Donor zum Tripletzustand wesentlich beiträgt, daß also die Inversionssymmetrie der Kette gebrochen ist. Dies kann hervorgerufen werden entweder durch die bei der Dotierung erzeugte Gitterstörung oder aber durch die optische Anregung. Letztere erzeugt eine starke Exziton-Phonon-Kopplung, deren Auswirkungen in dieser Hinsicht diskutiert und interpretiert werden konnten ^{10,11)}.

Dieses Ergebnis stimmt überein mit neueren Messungen bei IBM am Kristall Phenanthren-PMDA, bei dem die Triplettelektronen des lokalisierten Tripletzustandes über lediglich ein Donormolekül delokalisiert sind. In diesem System konnte jedoch durch Analyse und Rechnung der Nullfeldparameter gezeigt werden, daß zwar nur ein Donor, aber zwei Akzeptoren die Triplettelektronen eines Fallenzustandes aufnehmen ³²⁾.

6. Es wurde versucht, aus der Temperaturabhängigkeit der ESR-Intensität die Fallentiefe und damit die relative Lage von Triplettenenergien zu bestimmen ³⁻⁵⁾. Dies gelang mit einer Genauigkeit, die der von optischen Methoden, wegen der meist sehr breiten optischen Banden, überlegen ist. Die Methode basiert jedoch auf der Annahme, daß die Falle thermisch über das Wirtsexzitonband entvölkert wird. Wir konnten jedoch

mittlerweile in einem Fall einen anderen Entvölkerungsmechanismus nachweisen³³⁾. Die Triplettfalle Pyren-TCNB im Kristall Naphthalin-TCNB wird entvölkert durch einen thermisch induzierten Übergang vom Triplet- zum Singulettzustand. In diesem Fall wurde bei Abnahme der Fallenphosphoreszenz eine Zunahme der verzögerten Fluoreszenz beobachtet und die gemessene Aktivierungsenergie entspricht der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Tripletzustand.

7. Bei Untersuchung "desselben" Gastkomplexes in verschiedenen Wirtskristallen wurden Änderungen der Nullfeldparameter um mehr als 30 % beobachtet. Dies ist offenbar auf die in verschiedenen Wirtskristallen unterschiedliche Gast-Wirt-Wechselwirkung zurückzuführen. Sehr wahrscheinlich ist diese so stark, daß die Elektronendelokalisierung im Fallenzustand nicht nur auf den Gastkomplex, sondern auch auf die Wirtsmoleküle erfolgt³⁻⁵⁾.
8. In Fällen, in denen die Gastkomplexe einen sehr kleinen CT-Charakter besitzen, sind auch deren Phosphoreszenzspektren strukturiert und damit informativer. Interessant ist dabei, daß die 0-0-Bande der Komplexphosphoreszenz gegenüber der der nichtkomplexgebundenen Donoren um etwa 500 cm^{-1} blauverschoben ist^{4,5,14)}. Dies wurde auch von anderen Autoren gefunden^{25,34)} und ermöglicht die Bestimmung der Stabilisierungsenergie des Grundzustandes.

II C) Diskussion kritischer Punkte

Die im vorigen Abschnitt zusammengefaßten experimentellen Ergebnisse werfen folgende Probleme auf:

1. In einem magnetischen Resonanzexperiment wird die Spindichte gemessen, die gesuchte Größe ist jedoch die Elektronendichte. Bei der Auswertung der Messungen wurde implizit angenommen, daß die Verteilung der Spins der der Elektronen entspricht. Diese Annahme ist jedoch nicht immer gerechtfertigt, was Experimente und Rechnungen am TCNQ-Anion (Tetracyanoquinodimethan) beweisen ³⁵⁾. Man sollte aber erwarten, daß die Annahme "Spindichte = Elektronendichte" gültig bleibt zumindest für einfache aromatische Kohlenwasserstoffe. Sollte es gelingen, die Hfs-Wechselwirkung auf dem TCNB-Molekül aufzulösen, so wird dieser Punkt neu zu überdenken sein.
2. Da die bisher dargestellten Ergebnisse an Störstellen gewonnen wurden, liefern sie nur sehr beschränkt Aussagen über den perfekten Kristall. Das gilt insbesondere für Punkt 5 von Abschnitt II B, der Auskunft über die Exziton-Phonon-Kopplung geben kann. Dessen Aussagekraft bezüglich der Exzitonendiffusion wird durch diesen Einwand abgeschwächt. Demgegenüber sind die gewonnenen Ergebnisse über "isolierte" CT-Komplexe sehr zuverlässig. Die (gut aufgelösten) ESR-Spektren beweisen nämlich zum einen, daß die Orientierung der Gastmoleküle sehr homogen erfolgt, zum anderen erlauben sie auch die Bestimmung von deren Orientierung.

3. Bei der Ableitung der Gln. (2) und (3) wurde angenommen, daß für die zur Wellenfunktion beitragenden Zustände die Hauptachsen der entsprechenden Tensoren übereinstimmen. Diese Annahme ist im allgemeinen nicht gerechtfertigt. In den von uns untersuchten Systemen liegt jedoch ein sehr einfacher Fall vor: Sämtliche Molekülebenen liegen mit Abweichungen von maximal 2° parallel zueinander. Daher stimmen die den Ebenennormalen parallelen Hauptachsen z überein. Das Problem der Nichtparallelität der Tensorachsen existiert deshalb nicht für die Bestimmung des Wertes D und für die Bestimmung der Hfs-Parameter. Für die Protonen-Hfs in Aromaten sind deren Hauptachsen nämlich gegeben durch die Lagen der CH-Bindung und der Molekülebene ²⁷⁾. Die Anwendung von Gl. (2) für den E-Wert ist dagegen aus diesem Grund sehr problematisch. Dessen Messung wurde daher auch nicht zur Bestimmung des CT-Charakters benutzt.
4. Beachtung fand neuerdings das Auftreten von Molekülbewegungen, auf die in IV und in VI weiter eingegangen wird. Diese verfälschen die Meßergebnisse, da sie eine dynamische Mittelung über verschiedene Orientierungen hervorrufen. Die bisherigen Messungen zeigen, daß Librationen mit großer Amplitude ($10^\circ - 20^\circ$) um die Achse senkrecht zur Molekülebene auftreten ^{36,55}. Diese beeinflussen wiederum nicht den gemessenen D-Wert, die Komponente A_{zz} und die isotropen Anteile der Hyperfeinwechselwirkung. Neuerdings wurde auch eine Drehung der Normale zu den Molekülebenen gefunden mit einer Amplitude von maximal 5° ³⁶⁾. Daher werden die früher ermittelten Werte des CT-Charakters

zu korrigieren sein. Sie werden sich je nach Art des Systems um 0 bis 5 % erniedrigen. Die allgemeineren Aussagen bezüglich der Anwendbarkeit des Modells Gl. (1) werden dadurch jedoch nicht berührt.

III. Triplettexzitonen in CT-Kristallen

Besonders unsere Arbeiten an Triplettexzitonen haben bisher andere Arbeitsgruppen zur Untersuchung von CT-Kristallen angeregt (s. VI). Daher sollen diese Ergebnisse etwas ausführlicher zusammenfassend diskutiert werden.

III. A) Prinzipien der Methoden

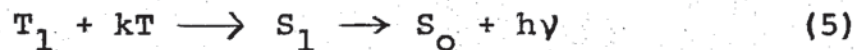
Einen sehr direkten Nachweis von Triplettexzitonen liefert die ESR-Spektroskopie, wie Haarer und Wolf an Anthrazen- und Naphthalin-Kristallen gezeigt haben ³⁷⁾. Die Linienform der ESR-Spektren enthält Informationen über die Dynamik der Exzitonen. Insbesondere können die Exzitonenhüpfrequenz und deren Anisotropie durch Analyse der Linienbreite ermittelt werden. Solche Messungen liegen auch vor an Exzitonen in dem pseudoeindimensionalen Kristall Dibromnaphthalin, wo zwei verschieden orientierte Ketten des Moleküls vorhanden sind ³⁸⁾. In mancher Hinsicht kann man diese Exzitonen auch vergleichen mit denen in den Radikalsalzen des starken Akzeptors TCNQ mit verschiedenen Metallen oder organischen Molekülen ³⁹⁾. Die von uns untersuchten Systeme unterscheiden sich jedoch von den oben zitierten dadurch, daß die Triplettelektronen im allgemeinen auf zwei verschiedenartige Moleküle verteilt sind. Daraus resultieren sehr interessante Konsequenzen bezüglich der Transporteigenschaften.

Bei den von uns untersuchten Kristallen sind bei Zimmertemperatur alle Komplexe translationsäquivalent. Die Exzitonendiffusion bewirkt dann eine Ausmittelung der Hfs und man beobachtet sehr schmale Linien mit Breiten von weniger als 0,5 Gauß. In diesem Fall kann man prinzipiell die Exzitonenhüpfrequenz w_j berechnen durch Vergleich der gemessenen Linienbreite w_{exp} mit der, die bei einem lokalisierten Tripletzustand durch die Hyperfeinstruktur gegeben wäre ($w_{\text{Hfs}} \approx 10$ Gauß). Als einfachste Näherung, die in der Kritik III C noch diskutiert wird, gilt die Formel von Anderson und Weiß:⁴⁰⁾

$$w_j = \frac{(w_{\text{Hfs}})^2}{w_{\text{exp}}} \quad (4)$$

Sind im Kristall 2 inäquivalente Orientierungen vorhanden, enthält die Anisotropie der Linienbreite auch Informationen über die Anisotropie der Hüpfrequenz. Bei den meisten Orientierungen ist die Linienbreite durch die Exzitonensprungfrequenz zwischen verschieden orientierten Molekülen gegeben.³⁷⁾ Bei Magnetfeldorientierungen jedoch, bei denen die verschieden orientierten Komplexe magnetisch äquivalent sind, trägt dieser Sprung nicht zur Linienbreite bei. Daher erhält man bei dieser Orientierung aus der Linienbreite die Exzitonenhüpfrequenz innerhalb eines Untergitters, das gleich orientierte Moleküle enthält.³⁸⁾ Dieser Fall liegt vor bei einer Temperatur unterhalb 206 K beim Kristall Anthrazen-TCNB, der zuerst von uns^{2,5,12,13,14} und später auch von anderen Arbeitsgruppen untersucht wurde.

Eine weitere Möglichkeit des Nachweises von Triplett-Exzitonen bietet die Untersuchung der verzögerten Fluoreszenz. Diese entsteht entweder durch einen thermischen Übergang von Triplettzustand T_1 zum Singulettzustand S_1 nach dem Mechanismus⁴²⁾



oder aber durch Annihilation zweier Triplettzustände:⁴³⁾



Da die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (6) durch die Diffusion der Exzitonen bestimmt ist, liefern Untersuchungen der verzögerten Fluoreszenz Aussagen über die Exzitonendynamik. Diese Messungen sind zwar nicht so direkt wie ESR-Messungen, aber sie bieten auch zahlreiche Vorteile: Hohe Nachweisempfindlichkeit, kurze apparative Zeitkonstante, Nachweismöglichkeit von Exzitonendiffusion bei Temperaturen, bei denen das ESR-Signal des Exzitons durch das von Fallenzuständen überdeckt wird.

Eine recht interessante Verbindung der hohen Nachweisempfindlichkeit einer optischen Messung mit der Spezifität einer magnetischen Messung stellen Experimente dar, die in Stuttgart an CT-Kristallen in Zusammenarbeit mit mir durchgeführt werden: In einem ODMR-Experiment (optically detected magnetic resonance) wird die Frequenz eines Mikrowellenfeldes variiert und die dadurch erzeugte Änderung der verzögerten Fluoreszenz untersucht.⁴⁴⁾

III. B) Ergebnisse (Publikationen 1,2,4,5,12,14)

Es konnten in den Kristallen Biphenyl-TCNB und Anthrazen-TCNB Triplettelexzitonen nachgewiesen werden. Über deren Eigenschaften wurden die folgenden Aussagen gewonnen:

Die Größe der gemessenen dipolaren Wechselwirkung zeigt, daß Elektron und Loch gebunden sind, daß also (am Komplex lokalisierte) Frenkel-Exzitonen vorliegen.

Die gemessenen Nullfeldparameter beweisen weiterhin, daß im Kristall Biphenyl-TCNB polare Triplettelexzitonen vorliegen ($c_1^2 = 0.54$), d.h. daß die Triplettelektronen über die beiden Komplexkomponenten delokalisiert sind.¹⁾ Im Kristall Anthrazen-TCNB sind die Triplettelektronen dagegen auf die Donormoleküle lokalisiert, der Anregungszustand ist also unpolar ($c_1^2 = 0.03$).²⁾ Die Experimente demonstrierten schließlich, daß der drastische Unterschied in der Polarität des Tripletzzustandes die unten diskutierten sehr verschiedenartigen Transporteigenschaften verursacht. Man kann daher von 2 Arten von Triplettelexzitonen sprechen.^{4,5)}

1) Das signifikanteste Unterscheidungsmerkmal der beiden Exzitonarten liefert die Temperaturabhängigkeit der ESR-Linienbreite (Fig. 3), die implizit die Temperaturabhängigkeit der Exzitonendiffusion angibt. Bei Biphenyl-TCNB ergibt die

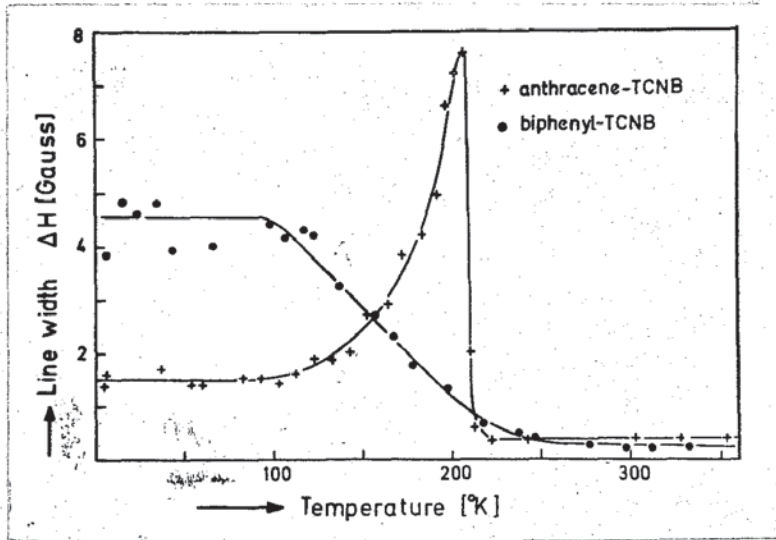


Fig. 3: Temperaturabhängigkeit der ESR-Lineinbreite für die beiden untersuchten Typen von Triplettexzitonen. Bei Biphenyl-TCNB beweist die Linienverbreiterung bei Temperaturerniedrigung ein Einfrieren der Exzitonendiffusion. Die auch bei tiefer Temperatur beobachteten austauschverschmälerten Linien bei Anthrazen-TCNB weisen auf bewegliche Exzitonen hin. Die scharfe Änderung der Linienbreite bei einer Temperatur um 206 K ist auf den Phasenübergang des Kristalls zurückzuführen.

Analyse, daß die Exzitonendiffusion thermisch aktiviert erfolgt und bei einer Temperatur unterhalb 80 K eingefroren wird.¹⁾ Eine Abschätzung der Hüpfrequenz w_j nach Gl. (4) liefert $w_j \sim 10^9$ Hz bei 300 K, die Aktivierungsenergie der Diffusion beträgt 350 cm^{-1} .

Im Kristall Anthrazen-TCNB erfolgt die Diffusion nicht thermisch aktiviert. Sie kann auch bei Temperaturerniedrigung nicht eingefroren werden.²⁾ Neuere Messungen der verzögerten Fluoreszenz zeigten, daß in diesem Kristall selbst bei 1.2 K noch ein effizienter Exzitonentransport erfolgt.¹⁴⁾ Mit Hilfe von Gl. (4) schätzt man auch in diesem Fall $w_j \sim 10^9$ Hz bei Zimmertemperatur ab.

Eine Interpretation der Aktivierungsenergie der Diffusion kann in einem einfachen molekularen Bild gegeben werden. Sie entsteht durch eine starke Exziton-Phonon-Kopplung. Diese wird erzeugt durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor in einem polaren Anregungszustand. Die Gitterstörung besteht daher wahrscheinlich in einer lokalen Verringerung des Molekülebenenabstandes.^{4,5)} Dieser Mechanismus, der zum sog. "self trapping" des Exzitons führt, wird neuerdings auch für Singulettexzitonen quantitativ diskutiert.^{21,45)} In Raman-Experimenten konnten wir zeigen, daß ein Phonon-Mode weitaus stärker als die übrigen an einen polaren Anregungszustand koppelt.⁴⁶⁾

2) Auch bei Zimmertemperatur sind in beiden Kristallsystemen die Exzitonenhüpf frequencies um 2 bis 3 Größenordnungen kleiner als in den organischen Kristallen Anthrazen oder Naphthalin.³⁷⁾ Daher sind sehr schmale Exzitonenzonen zu erwarten (Bandbreiten kleiner als 0.1 cm^{-1}). Bei Temperaturen oberhalb 20 K

sind die Triplettexzitonen daher mit Sicherheit inkohärent, der Transport kann also durch ein Diffusionsmodell beschrieben werden. Bei Exzitonen in Anthrazen-TCNB wird die Frage der Kohärenz des Exzitonenzustandes bei Temperaturen zwischen 4 K und 1.2 K gegenwärtig untersucht.

- 3) Zur Dimensionalität der Exzitonendiffusion in Anthrazen-TCNB können bereits quantitativere Aussagen gemacht werden, da bei Temperaturen unterhalb 205 K zwei Untergitter mit verschiedenen orientierten Anthrazenmolekülen existieren.⁴¹⁾ Die Untergitter einheitlicher Anthrazenorientierung sind sehr wahrscheinlich Ebenen, die parallel zur kristallographischen ab-Ebene liegen. Man kann annehmen, daß die auf die Anthrazenmoleküle lokalisierte Triplettenergie nur mit sehr kleiner Frequenz entlang der Stapelachse diffundiert, da die Akzeptormoleküle eine Barriere für die Diffusion in dieser Richtung darstellen. Eine bevorzugte Diffusion ist daher innerhalb der die Anthrazenmoleküle enthaltenden kristallographischen Ebene zu erwarten. Bei 100 K beträgt die Hüpf Frequenz innerhalb einer Ebene etwa 10^9 Hz, die Diffusionsfrequenz senkrecht zur Ebene beträgt maximal 10^7 Hz.¹²⁾

Während also in Anthrazen-TCNB eine zweidimensionale Diffusion vorliegt, kann man das bei Biphenyl-TCNB nicht erwarten. In diesem System kann man wegen der starken zwischenmolekularen Wechselwirkungen und der Delokalisation der TriplettelElektronen

entlang der Stapelachse eine eindimensionale Diffusion annehmen. Ein Experiment, das diese Annahme bestätigt, wurde bisher nicht an diesem Kristall durchgeführt. Neuere ESR-Messungen an den polaren Triplettexzitonen im Kristall Phenanthren-PMDA bestätigen dagegen die Annahme der Eindimensionalität.³²⁾

- 4) Die Lebensdauer der Triplettexzitonen wurde aus Messungen der verzögerten Fluoreszenz ermittelt. Sie beträgt 0.1 msec bis 0.2 msec beim Kristall Biphenyl-TCNB und 0.5 msec beim Kristall Anthrazen-TCNB.^{4,5)}

- 5) In den ESR-Spektren der Triplettexzitonen treten je eine Mikrowellenemissions- und -absorptionslinie nahezu gleicher Intensität auf.^{1,2,5)} Dies ist zurückzuführen auf ein nicht-thermisches Gleichgewicht der drei Triplettunterniveaus, die sog. optische Spinpolarisation.⁴⁷⁾ Diese Unterniveaus werden selektiv be- und entvölkert. Daher tritt optische Spinpolarisation auf, wenn die Spin-Gitter-Relaxationszeiten so lang sind, daß sich während der Triplettlebensdauer kein thermisches Gleichgewicht einstellen kann. Letztere Bedingung ist in CT-Kristallen erfüllt und erleichtert Doppelresonanzexperimente, insbesondere ODMR-Experimente an Exzitonen bei Zimmertemperatur. Solche Experimente gelangen bereits, sie lieferten jedoch bisher noch keine weiteren kinetischen Daten über den Triplettzustand.⁴⁴⁾ Dies sollte mit ODMR -Messungen wegen

deren besseren Zeitauflösung möglich sein. Es würde das Verständnis des Mechanismus des "intersystem crossing" bei CT-Komplexen erheblich verbessern.

6) Die verzögerte Fluoreszenz im Kristall Anthrazen-TCNB entsteht durch Triplett-Triplett-Annihilation. Im Kristall Biphenyl-TCNB ist sie dagegen sehr wahrscheinlich auf einen thermischen Übergang vom Triplett- zum Singulettzustand zurückzuführen. Die in beiden Kristallen verschiedenen Mechanismen sind zu verstehen

a) durch die unterschiedliche Polarität im Triplettzustand
und

b) durch den unterschiedlichen energetischen Abstand zwischen Triplettexzitonen- und Singulettexzitonenband ^{4,5}).

III. C) Diskussion kritischer Punkte

1. Das ursprünglich verwendete Modell zur Berechnung der Exzitonenhüpf frequencies war mit Sicherheit nicht anwendbar ¹²⁾. Es betrachtet die Bewegung eines Exzitons innerhalb einer Kette endlicher Länge und liefert gaußförmige ESR-Linien. Dies ist im Widerspruch zum Experiment, in dem lorentzförmige Linien gemessen wurden. Die mit Hilfe des falschen Modells bestimmten Austauschfrequenzen waren außerdem zu klein, um eine Ausmitteilung der Hyperfeinstruktur zu bewirken.

Für den Fall der zweidimensionalen Diffusion in Anthrazen-TCNB ist Gl. (4) sicher anwendbar. Dies gilt jedoch nicht im eindimensionalen System, wo ein Sprung mit der Frequenz $w_{||}$ häufig wieder auf einen vorher schon besuchten Gitterplatz führt. Daraus resultiert eine verminderte Relaxationswahrscheinlichkeit für diese Sprünge. Soos ⁴⁸⁾ hat die Linienbreite w_{exp} für einen solchen Fall berechnet. Falls auch Sprünge senkrecht zur eindimensionalen Richtung mit der Frequenz w_{\perp} auftreten, erhält er:

$$w_{\text{exp}} = \frac{(w_{\text{Hfs}})^2}{(2 w_{||} w_{\perp})^{1/2}} \quad (7)$$

Zur Anwendung von Gl. (7) muß man also den Grad der Eindimensionalität kennen. Das trifft jedoch im Kristall Biphenyl-TCNB nicht zu und erschwert die Anwendung von Gl. (7). $w_{||}$ durchläuft beispielsweise den Wertebereich zwischen 10^9 Hz und 10^{11} Hz, falls das Anisotropieverhältnis $\frac{w_{||}}{w_{\perp}}$ zwischen 1

und 10^4 variiert wird. Der mit Hilfe von Gl. (4) ermittelte Wert von 10^9 Hz kann daher nur als untere Grenze angesehen werden.

Ähnlich unsicher ist der ermittelte Wert der Aktivierungsenergie der Diffusionsfrequenz $w_{||}$. Er würde sich bei Anwendung von Gl. (7) verdoppeln auf 700 cm^{-1} , falls w_{\perp} temperaturunabhängig wäre. Innerhalb dieser Grenzen (350 cm^{-1} , 700 cm^{-1}) dürfte jedoch der tatsächliche Wert dieser Aktivierungsenergie liegen.

Dieser Punkt der Kritik sollte zeigen, daß unsere Ergebnisse bezüglich der Exzitonendynamik zwar qualitativ richtig sind. Für eine quantitative Interpretation bedarf es jedoch noch ergänzender Experimente.

2. Die ersten ESR-Messungen an Triplettexzitonen litten unter der zum damaligen Zeitpunkt noch schlechten Kristallqualität. Daher konnte die einem zweiten Untergitter in Anthrazen-TCNB zuzuordnende ESR-Linie nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Das führte zu Schwierigkeiten in der Interpretation der ersten Messungen ²⁾, die erst später in Experimenten an Kristallen verbesserter Qualität beseitigt werden konnten ^{12,41)}. Durch die kristallographische Verbesserung der Systeme wurden weiterhin erreicht eine Verringerung der bei tiefen Temperaturen auftretenden Fallensignale und eine Verbesserung der Auflösung der ESR-Hyperfeinstruktur.

3) Das Auftreten von Molekülbewegungen kann sehr stark die Linienbreite beeinflussen, so daß diese keine Information mehr über die Exzitonendynamik enthält. Am Beispiel des Kristalls Anthrazen-TCNB haben wir mit einigem Erfolg versucht, diese verschiedenen Relaxationsmechanismen zu separieren.¹²⁾ Beim Kristall Biphenyl-TCNB könnte die Linienverbreiterung bei Temperaturerniedrigung ebenfalls auf das Einfrieren einer Librationsbewegung zurückzuführen sein.⁴¹⁾ Das würde jedoch zu einer Anisotropie der Linienbreite bei Temperaturen unterhalb 100 K führen, was experimentell nicht beobachtet wurde.⁵⁾ Daher kann in diesem Kristall die Änderung der Moleküldynamik als Mechanismus der Linienverbreiterung ausgeschlossen werden.

IV. Phasenübergänge in CT-Kristallen

Nachdem früher mit Hilfe der ESR-Spektroskopie Phasenübergänge in CT-Kristallen beobachtet wurden, begannen wir ein Projekt, innerhalb dessen Phasenübergänge in CT-Kristallen systematisch untersucht werden sollen. Die wesentlichsten bisher erhaltenen Ergebnisse sind weiter unten zusammengestellt. Phasenübergänge in pseudoeindimensionalen Systemen sind von Interesse, da sie zum einen theoretisch relativ einfach beschrieben werden können.⁴⁹⁾ Zum anderen erlangten sie das Interesse der Experimentatoren im Zusammenhang mit Metall-Nichtmetallübergängen in organischen Radikalsalzen.⁵⁰⁾

IV. A) Prinzipien der Methoden

Bei den untersuchten Phasenübergängen ändern sich die mittleren Orientierungen der Moleküle, was mit Hilfe der ESR-Spektroskopie sehr genau beobachtet werden kann. Wegen der starken Anisotropie des Feinstruktur tensors können Orientierungsänderungen mit Genauigkeiten zwischen 0.1° und 0.5° gemessen werden.¹²⁾ Änderungen der Linienform geben darüber hinaus Auskünfte über dynamische Prozesse wie das Einfrieren von Molekülrotationen.^{2,10,12)}

Die Untersuchung der ESR-Spektren von Triplettexzitonen bietet außerdem noch zwei wichtige Vorteile:

(1) Sie gestatten Untersuchungen am perfekten Kristall, also ohne Einbettung von Sonden, die das Gitter stören können.

(2) Da das Exziton schnell zwischen verschiedenen Gitterplätzen diffundiert, mißt es die räumliche Korrelation in der Orientierung. Daher konnte ein Modell entwickelt werden, demzufolge der Kristall aus Domänen besteht, innerhalb denen die Anthrazenmoleküle eine einheitliche mittlere Orientierung einnehmen.¹²⁾

Das Ramanspektrum hängt sehr empfindlich ab von strukturellen Änderungen eines Festkörpers,⁵¹⁾ die somit untersucht werden können. Insbesondere gelang es uns, aus der Zahl der beobachteten externen Moden auf die Mindestanzahl an Molekülen in der Einheitszelle zu schließen.⁴⁶⁾

IV. B) Ergebnisse (Publikationen 2,5,12,13,46)

Im folgenden sollen die Ergebnisse wiedergegeben werden, die an dem Kristall Anthrazen-TCNB gewonnen wurden:

1) Bei einer Temperatur von 205 K tritt ein Phasenübergang auf, der besonders deutlich an einer scharfen Änderung der ESR-Linienbreite zu erkennen ist.²⁾

2) Während des Phasenübergangs wird eine Anthrazenlibration um die Achse senkrecht zur Molekülebene bei Temperaturerniedrigung eingefroren. Die Amplitude dieser Schwingung beträgt $\pm 9^\circ$. Die Amplitudenstellung wird bei sehr tiefer Temperatur (unterhalb 100 K) mit gleicher Wahrscheinlichkeit angenommen.^{12,41)}

3) Die Tieftemperaturphase des Kristalls besteht aus Domänen gleichsinnig orientierter Anthrazenmoleküle. Innerhalb einer Domäne weicht die mittlere Orientierung der langen Achse x um einen Winkel $\pm \vartheta_x$ ($3^\circ < \vartheta_x \leq 9^\circ$) von der mittleren Orientierung in der Hochtemperaturphase ab.^{12,41)}

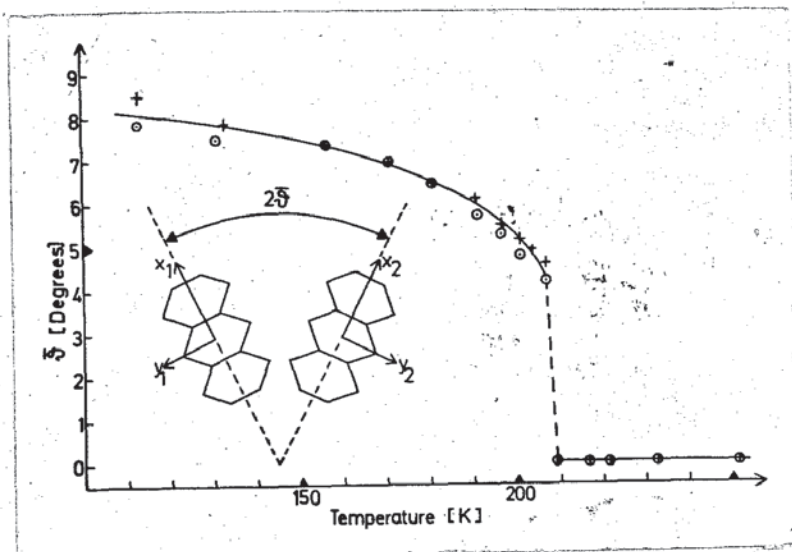


Fig. 4: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters $\bar{S} = \vartheta_x$, der die mittlere Orientierung der langen Anthrazenachsen beschreibt (aus Ref. 12).

4) Der Winkel ϑ_x stellt einen Ordnungsparameter dar, durch den der Phasenübergang charakterisiert werden kann. Die Temperaturabhängigkeit dieses Ordnungsparameters konnte mit Hilfe der ESR-Spektroskopie bestimmt werden (Fig. 4)¹²⁾.

5) Es handelt sich um einen Phasenübergang 1. Ordnung. Dies kann geschlossen werden vor allem aus der scharfen Änderung des Ordnungsparameters bei der Übergangstemperatur (Fig. 4). Ein weiteres gewichtiges Argument ist der Nachweis der

Koexistenz zwischen Hoch- und Tieftemperaturphase in der Nähe der Übergangstemperatur.¹³⁾

6) Es wurde gezeigt, daß noch eine weitere Librationsbewegung der Anthrazenmoleküle beim Phasenübergang eingefroren wird. Diese besteht in einer Drehung der Molekülebenen um die lange Achse x mit einer Amplitude von maximal 2° . Die Temperaturabhängigkeit dieses zweiten Ordnungsparameters konnte ebenfalls bestimmt werden.¹³⁾

7) Das Experiment lieferte eine Kopplungsrelation zwischen beiden Ordnungsparametern, die durch einen erweiterten Landau-Ansatz beschrieben werden konnte. Diese Relation liefert auch die Vorzeichen der Koeffizienten des Ansatzes. Es wurde gezeigt, daß durch die Kopplung der Phasenübergang zu einem 1. Ordnung werden kann, und daß dadurch die Übergangstemperatur erhöht wird.¹³⁾

8) Ramanmessungen bestätigen zum einen die Existenz eines Phasenübergangs, zum anderen weisen sie auf eine strukturelle Änderung des Gitters hin. Die Anzahl der im Spektrum auftretenden externen Moden beweist, daß sich die Zahl der Komplexe in der Einheitszelle beim Übergang in die Tieftemperaturphase vergrößert. Es findet also kein statistisches Einfrieren der Libration statt, sondern es bildet sich eine Überstruktur aus.⁴⁶⁾ Es gibt Argumente dafür, daß die Domänen der Tieftemperaturphase aus Ebenen bestehen, die parallel zur kristallographischen

ab-Ebene liegen.¹²⁾ Die Überstruktur bildet sich also entlang der Stapelachse c aus, deren Länge sich möglicherweise verdoppelt. Dieses Verhalten, das Analogien findet in Peierls-übergängen in organischen Radikalsalzen⁵⁰⁾, bedarf allerdings der Überprüfung durch röntgenographische Untersuchungen.

9) Es wurde ein Modell entwickelt, mit dessen Hilfe die Größe von Domänen einheitlicher Anthrazenorientierung bestimmt werden kann. Dieses Modell geht davon aus, daß die in der Nähe eines Phasenübergangs auftretenden Domänen klein sind. Der Exzitonensprung zwischen verschiedenen Domänen erfolgt dann sehr häufig und trägt zur ESR-Linienbreite bei. Auch dieses Modell bedarf noch der Überprüfung durch ergänzende Experimente und Rechnungen. Im Falle seiner Anwendbarkeit schätzt man Domänengrößen von 100 Molekülen bei 120 K ab und von 10 Molekülen bei 200 K. Man erhält weiterhin eine Aktivierungsenergie von 700 cm^{-1} für die Bildung von Domänenwänden.¹²⁾

Es wäre wünschenswert, diese Daten zu vergleichen mit Ergebnissen molekulardynamischer Rechnungen an vergleichbaren Systemen. Solche Arbeiten existieren bisher jedoch nicht für CT-Kristalle. Es existiert lediglich eine Potentialrechnung an Anthrazen-TCNB.⁵²⁾ Danach treten bei Drehung um die Ebenenormale des Anthrazens zwei breite Potentialminima auf. Deren Abstand beträgt nahezu 20° , der Potentialberg zwischen den beiden Minima ist äußerst niedrig (kleiner als 100 cm^{-1}).

IV. C) Diskussion kritischer Punkte

1) Eine wichtige Frage ist die nach der physikalischen Bedeutung des Ordnungsparameters \mathcal{J}_x . Diese Größe ist geeignet, den Phasenübergang zu charakterisieren, aber sie stellt keine tatsächliche Orientierung dar, sondern nur einen Mittelwert der Orientierungen innerhalb eines Untergitters. Daher muß nach der Art der Mittelung gefragt werden.

Dabei ist zunächst zu beachten, daß statische Fehlorientierungen zur ESR-Linienbreite beitragen. Deren Beiträge zum Ordnungsparameter wurden daher bei dessen Ermittlung in Ref. 12, Kapitel 3.3 beseitigt. Die Größe \mathcal{J}_x kann somit interpretiert werden als zeitlicher Mittelwert der Orientierung der langen Anthrazenachsen innerhalb einer Domäne. Die Mittelwertbildung geschieht über Zeitintervalle kleiner als 10^{-10} sec, da Frequenzen größer als 10^{10} Hz in diesem Kristall nicht zur Linienbreite beitragen.

2) Der zweite Ordnungsparameter wurde zunächst eingeführt, um die Drehung des Anthrazenmoleküls um eine andere Symmetrieachse zu beschreiben. Bei einem isolierten Molekül entspricht dieser Parameter einer Normalkoordinatenrichtung. Im Kristall sind die den Ordnungsparametern entsprechenden Bewegungen jedoch keine Normalschwingungen, da unsere Experimente deren Kopplung belegen. Dennoch scheint es uns gerechtfertigt, zur Beschreibung der Kopplung von Librationsmoden die Drehungen um die Symmetrieachsen des Anthrazens als "Basismoden" anzusehen.

3) Die Beschreibung der Modenkopplung mit Hilfe der Landau-Theorie⁵³⁾ ist zunächst rein formal. Sie wurde gewählt in Analogie zu dem Vorgehen von Bean und Rodbell bei Ferromagnetika und von de Gennes bei der Behandlung des Phasenübergangs nematisch-smektisch in flüssigen Kristallen.⁵⁴⁾ Bei diesen Substanzen wird gezeigt, daß durch die Kopplung zweier Ordnungsparameter ein Phasenübergang zu einem 1. Ordnung werden kann.

Die Beschreibung gewinnt dann an physikalischer Bedeutung, wenn es gelingt, Systeme mit Phasenübergängen zu untersuchen, bei denen keine starke Kopplung zweier Ordnungsparameter auftritt. Für den Fall der CT-Kristalle bedeutet das eine Suche nach Systemen, bei denen beim Phasenübergang nur ein Librationsmode einfriert. Sollte dieser von 2. Ordnung sein, kann man annehmen, daß bei Anthrazen-TCNB die Wechselwirkung der beiden Librationen für den Übergang 1. Ordnung verantwortlich ist.

Vergleichbare Systeme mit Phasenübergängen ohne diese Kopplung wurden bisher nicht gefunden. Andererseits ist ein Phasenübergang bei 63 K in Naphthalin-TCNB von 1. Ordnung.⁵⁵⁾ Für diesen Kristall zeigten Experimente in unserer Arbeitsgruppe ein Einfrieren derselben beiden Librationsbewegungen wie bei Anthrazen-TCNB.³⁶⁾

Eine andere physikalische Aussage der Beschreibung der Modenkopplung ist, daß es für moleküldynamische Betrachtungen nicht

ausreicht, das Potential für einzelne Drehungen um Symmetrieachsen zu berechnen. Für eine Energiebetrachtung bei einem Phasenübergang kann die gleichzeitige Drehung um eine zweite Achse auch bei einer kleinen Amplitude bedeutend sein. Ein gutes Beispiel hierfür sind CT-Kristalle:

Man sieht qualitativ ein, daß eine Moleküldrehung um die Achse senkrecht zur Molekülebene leicht mit großer Amplitude möglich ist, da die Wechselwirkung zwischen benachbarten Stapeln klein ist. Eine Kippung der Molekülebene auch mit kleiner Amplitude erfordert dagegen viel Energie wegen der dichten Packung entlang der Stapelachse. Zur Beschreibung der Moleküldynamik sind daher nicht, wie bisher üblich, eindimensionale^{52,56)}, sondern mehrdimensionale Potentialrechnungen erforderlich.

V. Photoleitungseigenschaften von CT-Kristallen

Die elektrischen Eigenschaften von CT-Kristallen genießen seit langem besonderes Interesse.^{57,58)} Man erwartete, organische Festkörper mit metallischen Eigenschaften und vielleicht auch mit besonderen Supraleitungseigenschaften zu finden.⁵⁹⁾

Die Kristalle der schwachen CT-Komplexe sind dagegen Nichtleiter. Bei ihnen ist aber zu erwarten, daß Exzitonenband und Leitungsband sehr dicht liegen.⁶⁰⁾ Das eröffnet sehr interessante Möglichkeiten der Erzeugung und Vernichtung von Ladungsträgern. Deshalb wird in verschiedenen Laboratorien der Einfluß von Störungen wie thermische Energie⁶⁰⁾ oder äußere Felder⁶¹⁾ auf die Leitfähigkeit untersucht. Unsere Arbeiten dagegen konzentrieren sich nicht auf die Erzeugung von Ladungsträgern, sondern auf deren Transporteigenschaften, also auf die Beweglichkeit und die Lebensdauer.

V. A) Prinzipien der Methoden

Die ersten elektrischen Messungen an CT-Kristallen waren vor allem aus zwei Gründen wenig aussagefähig:

(1) Die Kristalle waren chemisch stark verunreinigt, da besonders die meist instabilen Akzeptoren nur schwer zu reinigen waren. Die erste Zonenreinigung eines CT-Kristalls konnte erst 1973 durchgeführt werden.²⁶⁾

(2) Es wurden überwiegend stationäre Photostrommessungen durchgeführt. Diese können über die dynamischen Eigenschaften eines Ladungsträgers wenig aussagen.

Unsere Experimente wurden durchgeführt am Kristall Phenathren-PMDA nach der Methode von Kepler und Le Blanc.⁶²⁾ Durch einen Lichtpuls werden in der Nähe einer Kristalloberfläche Ladungsträger erzeugt. Deren Durchgangszeit t_t durch einen Kristall

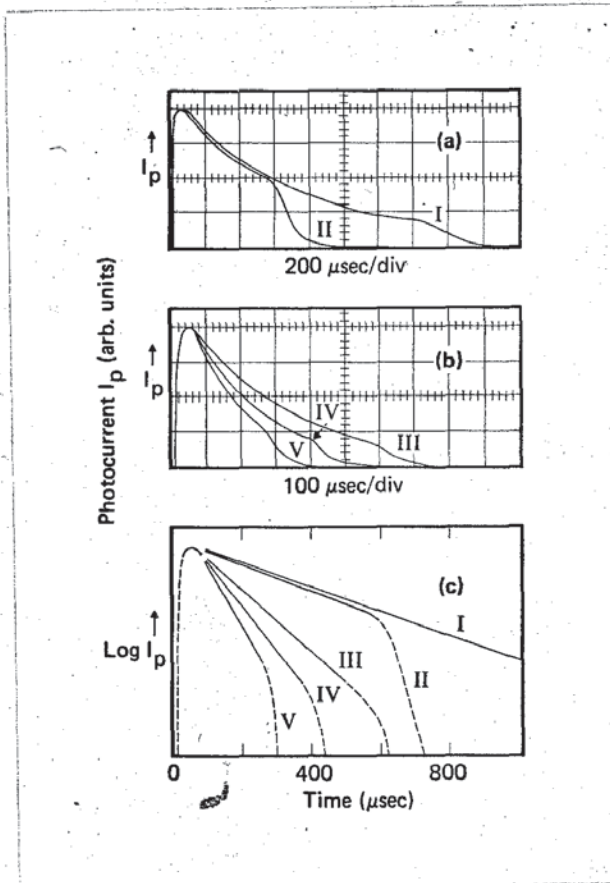


Fig. 5: Zeitabhängigkeit des Photostromes im Pulsexperiment. Fig. 5a wurde aufgenommen bei zwei verschiedenen angelegten Spannungen bei Feldorientierung senkrecht zur Stapelachse. Man erkennt den steilen Stromabfall, aus dem die Durchgangszeit und damit die Beweglichkeit bestimmt wird. Die Ladungsträgerlebensdauer, die aus dem Stromabfall während des Durchgangs abgelesen wird, ist offenbar feldunabhängig. Das ist nicht der Fall in Fig. 5b, die

erhalten wurde für verschiedene angelegte Spannungen bei Feldorientierung parallel zur Stapelachse (aus Ref. 7).

der Dicke d kann aus der aufgenommenen Strom-Zeit-Charakteristik bestimmt werden (Fig. 5). Damit kann bei Kenntnis der angelegten Spannung U die Beweglichkeit μ ermittelt werden aus der Gleichung:

$$\mu = \frac{\text{Driftgeschwindigkeit}}{\text{Feldstärke}} = \frac{d^2}{U \cdot t_t} \quad (8)$$

Außer der Möglichkeit einer sehr direkten Messung der Beweglichkeit besitzt das Pulsexperiment drei weitere wesentliche Vorzüge:

- (1) Durch Wahl der Polarität des angelegten Feldes können die Ladungsträger beider Vorzeichen getrennt untersucht werden.
- (2) Durch die Änderung der Elektrodenanordnung relativ zu den Kristallachsen kann die Anisotropie der Transporteigenschaften sehr direkt bestimmt werden.
- (3) Die Lebensdauer eines Ladungsträgers kann unmittelbar aus der Strom-Zeit-Charakteristik abgelesen werden. Sie ist gegeben durch den Abfall des Photostromes während der Durchgangszeit t_t . Diese Messung war sehr wichtig bei unseren Experimenten.

V. B) Ergebnisse (Publikationen 6,7,8)

In unseren Experimenten konnten die Temperaturabhängigkeit und die Anisotropie der Beweglichkeit und der Lebensdauer von

Leitungselektronen bestimmt werden. Die Lebensdauer der Löcher war zu kurz, so daß keine zuverlässigen Daten über deren Beweglichkeit erhalten werden konnten. Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1) Die Beweglichkeiten liegen zwischen $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ und $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ und sind damit um mindestens eine Größenordnung kleiner als bei Anthrazen.^{62a)} Es wurde gezeigt, daß die gemessene Beweglichkeit sehr wahrscheinlich eine intrinsische Eigenschaft des Kristalls ist.⁶⁾ Aus ihrem niedrigen Wert kann dann geschlossen werden, daß der Transport nicht mit Hilfe eines Bändermodells,⁶³⁾ sondern durch ein Diffusionsmodell zu beschreiben ist.

2) Der Transport erfolgt thermisch aktiviert mit einer Aktivierungsenergie von etwa 1000 cm^{-1} . Er ist durch ein Polaronen-Hüpfmodell (small polaron hopping model) zu beschreiben,⁶⁾ und die Aktivierungsenergie entspricht der Polaronenbindungsenergie.⁶⁴⁾ Das Leitungselektron führt also wie das Triplettexziton eine Gitterpolarisation mit sich. Eine weitere Parallele zwischen beiden Transporteigenschaften besteht in der gleichen Größenordnung der Aktivierungsenergie (350 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} bei Triplettexziton, 1000 cm^{-1} bei Leitungselektronen).⁶⁾

3) Der Ladungstransport erfolgt vorwiegend parallel zur Stapelachse.⁶⁾ Dieser Befund, der das ursprüngliche Ziel der Untersuchungen war, kann von zwei Standpunkten aus interpretiert werden:

(i) Die starke zwischenmolekulare Wechselwirkung entlang der Stapelachse ist verantwortlich für eine mehr oder weniger eindimensionale Bandstruktur.

(ii) In einem molekularen Bild ist das Leitungselektron überwiegend auf die Akzeptormoleküle lokalisiert. Diese Annahme wird bestätigt durch Untersuchungen an amorphen CT-Festkörpern.⁶⁵⁾ Die Beweglichkeit sollte demzufolge in Richtung der stärksten Akzeptor-Akzeptor-Wechselwirkung größer sein, d.h. senkrecht zur Stapelachse.⁶⁶⁾ Dies steht im Widerspruch zum experimentellen Befund und weist daher auf eine schwache Delokalisation der Leitungselektronen auch auf die Donormoleküle hin. Diese reicht offenbar aus, um einen bevorzugten Transport entlang der Stapelachse zu ermöglichen.⁶⁾ Aber sie ist nicht stark genug, um sehr große Beweglichkeiten ($\gg 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) zu erzeugen. Solch hohe Werte wurden mittlerweile gemessen an organischen Kristallen, die aus Stapeln gleichartiger Moleküle bestehen.⁶⁷⁾

4) Bezüglich der Ladungsträgerbeweglichkeit ist der Kristall kaum als eindimensional anzusehen. Die Beweglichkeit parallel zur Stapelachse ist nur etwa um einen Faktor 3 größer als senkrecht dazu.⁶⁾ Zur Berechnung der Hüpf Frequenz sind noch die Gitterdimensionen in verschiedenen Richtungen zu berücksichtigen. Man erhält dann für die Hüpf Frequenz ein Anisotropieverhältnis von etwa 15. Insofern ist das System also sehr schwach eindimensional.⁷⁾

5) Die gemessenen Ladungsträgerlebensdauern sind nur dann unabhängig vom angelegten elektrischen Feld, wenn das elektrische Feld senkrecht zur Stapelachse gerichtet ist. Bei Feldrichtung parallel zur Stapelachse gilt das nur bei schwachen Feldern. Bei Feldstärken oberhalb $5 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$ nimmt die Lebensdauer dagegen umgekehrt proportional zum angelegten Feld ab. Dieses bei organischen Photoleitern ungewöhnliche Verhalten wurde durch die schwache Eindimensionalität des Systems erklärt.

In einem Diffusionsmodell wurde gezeigt, daß in einem ein-dimensionalen System die Diffusion sehr ineffizient ist, um den Ladungsträger einer Falle zuzuführen. Daher übernimmt diese Funktion die Driftbewegung schon bei sehr kleinen Feldstärken ($\approx 1 \text{ V/cm}$). Die Frequenz, eine Falle zu treffen, ist deshalb proportional zur Feldstärke. Dies bedingt die gemessene Feldabhängigkeit der Lebensdauer. In einem höherdimensionalen System bedarf es dagegen sehr hoher, experimentell kaum realisierbarer Feldstärken ($\gtrsim 10^6 \text{ V/cm}$), so daß der Driftterm den Diffusionsterm im Auffinden einer Falle überwiegt.⁷⁾

Das Modell kann prinzipiell auf reale Systeme erweitert werden. Daraus ergibt sich eine Möglichkeit, durch Messung von Lebensdauern Anisotropien von Transporteigenschaften zu bestimmen.

V. C) Diskussion kritischer Punkte

1) Die bei einem Photoleitungsexperiment am häufigsten auftretende Frage ist die folgende:⁶⁸⁾ Ist die gemessene Beweglichkeit durch flache Fallen bestimmt? Diese Frage taucht vor allem auf, wenn, wie in unserem System, eine thermisch aktivierte Beweglichkeit gefunden wurde. Den Einfluß chemischer Verunreinigungen konnten wir bei unseren Messungen mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließen.⁶⁾ Der Einfluß physikalischer Defekte ist dagegen viel schwieriger abzuschätzen, da weder deren Art noch deren Konzentration auch nur annähernd bekannt sind. Es gibt experimentelle Hinweise darauf, daß zumindest bei Temperaturen oberhalb 400 K Defekte, wie z.B. Stapelfehler, die Beweglichkeit nicht begrenzen. Eine befriedigende Klärung dieses Problems ist bisher jedoch noch nicht erfolgt.

An dieser Stelle ist weiter zu erwähnen, daß gleichzeitig mit unseren Ergebnissen bzw. kurze Zeit später Werte der Ladungsträgerbeweglichkeiten in den CT-Kristallen Anthrazen-PMDA⁶⁰⁾ und Anthrazen-1,3,5-Trinitrobenzol (TNB)⁶⁹⁾ publiziert wurden. Sowohl die Größenordnungen wie die Dimensionalität der Beweglichkeit befinden sich in qualitativer Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Der Transport erfolgt thermisch aktiviert in Anthrazen-TNB und für Löcher in Anthrazen-PMDA. Die Elektronenbeweglichkeit in Anthrazen-PMDA nimmt dagegen ab mit

der Temperatur bei genügend hohen Temperaturen. Möglicherweise ist in diesem Fall die Polaronenbindungsenergie klein genug, so daß die Temperaturabhängigkeit des Transports durch die Streuung des Ladungsträgers an Phononen gegeben ist.

2) Es ist zwar prinzipiell möglich, aus der Feldabhängigkeit der Lebensdauer freier Elektronen die Anisotropie von deren Beweglichkeit zu erhalten. Eine quantitative Bestimmung der Anisotropie ergibt jedoch eine sehr schlechte Übereinstimmung mit den aus den Durchgangszeiten bestimmten Werten. Dies kann zwei Gründe haben, die hier nur angeführt werden sollen:

(i) Das entwickelte Diffusionsmodell ist zu einfach, um auch quantitativ die Messungen befriedigend zu erklären.

(ii) Die aus den Durchgangszeiten bestimmte Anisotropie ist zu klein. Dies tritt häufig auf bei stark eindimensionalen Systemen und kann durch die unterschiedlichen Wirkungen von Defekten erklärt werden.⁷⁰⁾

VI. Zur Zeit laufende Experimente zum Thema dieser Arbeit

VI. A) Unveröffentlichte Arbeiten der eigenen Arbeitsgruppe

Die Arbeiten meiner Gruppe konzentrieren sich gegenwärtig auf die Teilgebiete Phasenübergänge, Triplettexzitonen und Phononen. Dabei werden mit Hilfe von ESR-, optischer und Ramanspektroskopie folgende Probleme behandelt:

1) Es werden Phasenübergänge in CT-Kristallen untersucht, bei denen Molekül- und Kristallstruktur ähnlich sind wie bei Anthrazen-TCNB. Der Kristall Naphthalin-TCNB besitzt bei 63 K einen Phasenübergang 1. Ordnung.⁵⁵⁾ Durch Verwendung ESR-spektroskopischer Sonden konnten wir die Molekülanordnung in Hoch- und Tieftemperaturphase bestimmen und mit derjenigen in Anthrazen-TCNB vergleichen.³⁶⁾

Begonnen wurden auch die Arbeiten an dem Kristall Phenanthren-TCNB. Dessen Struktur ist der von Anthrazen-TCNB so ähnlich, daß sich Mischkristalle der Form $(\text{Anthrazen})_x (\text{Phenanthren})_{1-x}$ TCNB züchten lassen.

Die am Kristall Anthrazen-Tetrachlorphthalsäuredianhydrid (TCPA) begonnenen Arbeiten sind interessant, da in diesem Kristall Triplettexzitonen nachgewiesen werden konnten.⁷²⁾

Deren ESR-Spektren liefern eine detaillierte strukturelle Information, wie unsere Messungen an Anthrazen-TCNB beweisen.

Bei allen zum Vergleich untersuchten Systemen stehen zunächst die Fragen im Vordergrund: Tritt auch hier ein Phasenübergang auf? Welche Strukturen besitzen die einzelnen Phasen? Welche der in IV. B wiedergegebenen Eigenschaften von Anthrazen-TCNB findet man auch in diesen Kristallen wieder?

2) Die Untersuchung von Triplettsonden im Kristall Naphthalin-TCNB zeigte, daß deren ESR-Spektren durch Molekülbewegungen beeinflusst werden.¹⁰⁾ Die Frequenzen und die Arten solcher Bewegungen werden gegenwärtig bestimmt aus der ESR-Linienform. Es wird jedoch noch zu klären sein, inwieweit die Eigenschaften der Sonden intrinsische Eigenschaften des Kristalls widerspiegeln.

3) Da bei einem Phasenübergang die relativen Anordnungen von Donor und Akzeptor geändert werden, stellt sich die Frage: Ändern sich dadurch die elektronischen Eigenschaften des Kristalls?

Bezüglich der Diffusion von Triplettexzitonen in Anthrazen-TCNB konnte diese Frage mit "Nein" beantwortet werden.¹²⁾ Sie wird jedoch für jede weitere Transporteigenschaft neu zu stellen sein.

Die Änderung des CT-Charakters eines lokalisierten Tripletzustandes wurde bei dem Komplex Pyren-TCNB im Kristall Naphthalin-TCNB nachgewiesen.³⁶⁾ Dies dürfte anregen zu

quantenmechanischen Rechnungen, da die Messungen die Abhängigkeit der CT-Wechselwirkung von der relativen Orientierung von Donor und Akzeptor liefern.

4) Im Zusammenhang mit der Untersuchung von Phasenübergängen wurden ramanspektroskopische Messungen am Kristall Anthrazen-TCNB begonnen (s. Fig. 6).¹²⁾

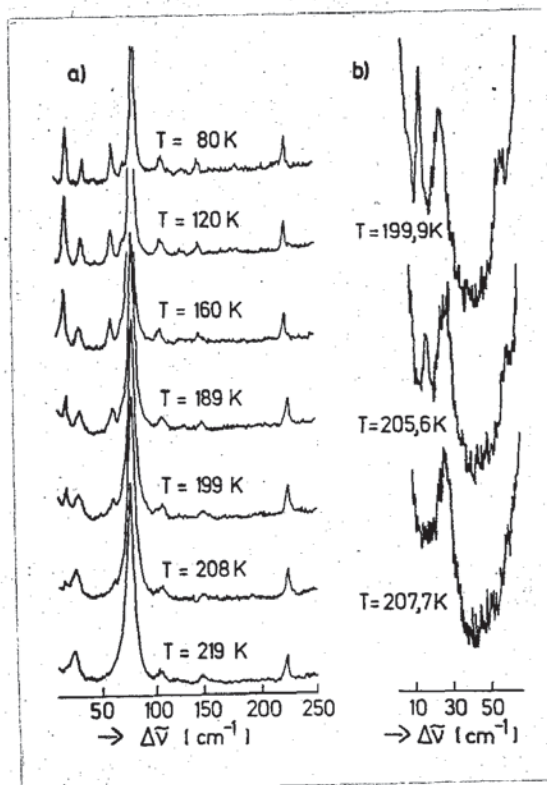


Fig. 6: Temperaturabhängigkeit des Ramanspektrums des Kristalls Anthrazen-TCNB. Man erkennt das Auftreten zweier neuer Banden bei 18 cm⁻¹ und bei 62 cm⁻¹ bei Temperaturen unterhalb der Phasenübergangstemperatur von 206 K (aus Ref. 12).

Es konnte eine Zuordnung einiger Moden zu Librationsmoden durchgeführt werden. Diese Banden zeigen auch die stärksten Veränderungen beim Phasenübergang.⁴⁶⁾

5) Ramanmessungen im Präresonanzbereich der langwelligsten Absorptionsbande (CT-Bande) liefern die Kopplung des entsprechenden Phonons an den elektronischen Übergang. Daher kann mit dieser Methode sehr spezifisch und direkt die Exziton-Phonon-Kopplung gemessen werden.⁷³⁾ Erste Messungen ergaben, daß die bei weitem stärkste Kopplung auftritt für ein Phonon mit einer Frequenz von 85 cm^{-1} (bei 90 K). Dieses ist daher einem Translationsmode zuzuordnen, bei dem Donor und Akzeptor entlang ihrer Verbindungsachse gegeneinander schwingen.⁴⁶⁾

6) Die Untersuchungen an Triplettexzitonen beschränken sich zur Zeit auf den Elementarschritt der Exzitonendiffusion und seinen Mechanismus. In ESR-Messungen am Kristall Naphthalin-TCNB wurde die Hyperfeinstruktur des sog. "self-trapped"-Exzitons aufgelöst, die nun temperaturabhängig verfolgt werden soll. Es besteht die Hoffnung, daß aus ESR-Relaxationszeiten, -Intensitäten und Phosphoreszenzmessungen Informationen entstehen zur Phononenkopplung dieses lokalisierten Exzitons.

VI. B) Im Zusammenhang mit meinen Arbeiten wichtige neuere Arbeiten anderer Arbeitsgruppen.

Ad II) Die Elektronenverteilung auf lokalisiert angeregten Tripletzuständen wird untersucht in ENDOR-Experimente in der Arbeitsgruppe von Prof. Schmid in Stuttgart. Diese Experimente,

die in Zusammenarbeit mit meiner Arbeitsgruppe durchgeführt werden, messen besonders genau die Elektronenverteilung auf einem Triplettzustand. Insbesondere kann gleichzeitig die Hyperfeinkopplung sowohl auf dem Donor- wie auf dem Akzeptormolekül bestimmt werden. Dies war bei unseren bisherigen Messungen der Hyperfeinstruktur nicht möglich. Die große Präzision der ENDOR-Messungen wird zu einer Verbesserung der bisherigen sehr einfachen Beschreibung von Triplettzuständen führen.

Besonders interessante Systeme mit CT-Wechselwirkung stellen die Parazyklophane dar, bei denen Donor und Akzeptor durch kovalente Bindungen in definierter Anordnung fixiert werden. Besonders die ODMR-Experimente an diesen Molekülen und deren Kristallen lieferten interessante Details über deren Anregungszustände.³¹⁾ Messungen der Hyperfeinstruktur des Triplettzustandes in Hochfeldexperimenten sind in Vorbereitung in der Arbeitsgruppe von Prof. Hauser in Heidelberg.

Bei Temperaturen oberhalb 200 K konnten auch die Triplettzustände von Gast-Wirt-Komplexen in Akridin-dotierten Fluoren-Kristallen untersucht werden.⁷⁴⁾ An diesen gelangen mittlerweile Messungen der Hyperfeinkopplung, die nicht mit unserem einfachen Modell beschrieben werden können.⁷⁵⁾ Eine quantitative Interpretation dieser Ergebnisse ist in Vorbereitung.⁷⁶⁾

Die naheliegende Verbindung der ESR-Messungen mit quantenchemischen Rechnungen wurde in der Gruppe von D. Haarer in

San Jose hergestellt.³²⁾ Der Vergleich von Rechnungen und Experiment zeigt, daß die Triplettelektronen des "self-trapped" Exzitons zwar nur über ein Donor-, aber über 2 Akzeptormoleküle delokalisiert sind.

Die Ergebnisse der Untersuchungen lokalisiert angeregter Tripletzustände haben auch Anwendungen in der Photosyntheseforschung gefunden. Besonders in Arbeiten der Gruppe von Katz wird diskutiert, daß eine CT-Wechselwirkung im Tripletzustand eines Chlorophyll-Dimeren für die relativ kleinen Nullfeldparameter verantwortlich sein kann.⁷⁷⁾

Ad III) Die Untersuchungen an Triplettexzitonen im Kristall Anthrazen-TCNB wurden mittlerweile von 3 weiteren Arbeitsgruppen aufgegriffen.

In der Gruppe von J.U. von Schütz in Stuttgart wurden ODMR- und optische Messungen in Verbindung mit meiner Arbeitsgruppe begonnen.^{14,44,78)} Die Messungen bei tiefen Temperaturen liefern sehr detaillierte Informationen über zahlreiche Eigenschaften dieser Exzitonen wie Energie des Exzitonenbandes, Kohärenz, Reichweite und Dimensionalität. In dieser Arbeitsgruppe wurden auch Untersuchungen der Kernspinrelaxation durch Triplettexzitonen begonnen.

Ponte Goncalves⁴¹⁾ gelang es, in einer sehr sorgfältigen Arbeit ältere Messungen von uns zu verbessern und neu zu interpretieren. Er entdeckte dabei die Existenz zweier Untergitter

in der Tieftemperaturphase des Kristalls, was zum Verständnis des Phasenübergangs wesentlich beitrug.

Die Arbeiten der Gruppe von Frankevich befassen sich mit der Magnetfeldabhängigkeit der Triplett-Triplett-Annihilation.⁶¹⁾ Da dieser Mechanismus in CT-Kristallen auch freie Ladungsträger erzeugt, kann er durch eine Photostrommessung untersucht werden.

In der Gruppe von D. Haarer wurden Triplettexzitonen im Kristall Phenanthren-PMDA nachgewiesen.³²⁾ Hier handelt es sich um Exzitonen mit dem höchsten bisher bekannten CT-Charakter (75 %). Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Diffusion wurden bisher jedoch nicht berichtet.

Ad IV) Phasenübergänge in CT-Kristallen werden raman-spektroskopisch untersucht von den Gruppen von P.N. Prasad (DuroI-TNB),⁷⁹⁾ G. Small (Anthrazen-TNB)⁸⁰⁾ und von R.M. Macfarlane (Naphthalin-TCNB)⁵⁵⁾. Es konnten jedoch nur im letzten Kristall polarisierte Messungen und damit eine Zuordnung zu Symmetrierassen des Kristalls durchgeführt werden. Informationen über einen Phasenübergang liefert dabei meist das Auftreten eines Modes bei Frequenzen um 20 cm^{-1} in der Tieftemperaturphase.^{12,55,80)}

Röntgenographische und auch erste thermodynamische Untersuchungen am Kristall Anthrazen-Pikrisäure werden berichtet von Herbstein und Mitarbeitern.⁸¹⁾

Molekülbewegungen in Naphthalin-TCNB werden NMR-spektroskopisch untersucht in Arbeiten der Gruppe von C.A. Fyfe.⁵⁶⁾ Von dieser Gruppe wurden auch Potentiale berechnet für eine Donor-Libration um die Achse senkrecht zur Molekülebene. Die aus den Rechnungen erhaltenen Potentialschwellen werden im Experiment beobachtet.

In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Späth in Paderborn planen wir ENDOR-Messungen an Triplettsonden in CT-Kristallen. Diese Experimente sollen, komplementär zu eigenen ESR-Messungen, die Dynamik von Molekülbewegungen untersuchen.

Ad V) Die Photoleitungsexperimente an CT-Kristallen konzentrieren sich gegenwärtig auf den Mechanismus der Ladungsträgererzeugung.

Diese kann durch thermischen Übergang vom Exzitonband in das Leitungsband geschehen, wie Arbeiten der Gruppe von N. Karl zeigten.⁶⁰⁾ In Magnetfeldexperimenten am Kristall Anthrazen-PMDA konnte von dieser Gruppe auch die Orientierung des Komplexes bestimmt werden, der unmittelbar an der Ladungsträgererzeugung beteiligt ist.⁸²⁾

Die Arbeiten der Gruppe von Frankevich befassen sich mit der Ladungsträgererzeugung durch Triplett-Triplett-Annihilation.⁶¹⁾ Dabei wurde ein Modell vorgeschlagen, mit dessen Hilfe aus den Messungen kinetische Daten über die auftretenden Zwischenzustände erhalten werden können.

Literaturverzeichnis:

Eigene Publikationen zum Habilitationsthema:

1. H. Möhwald und E. Sackmann, Chem. Phys. Lett. 21, 43 (1973)
2. H. Möhwald und E. Sackmann, Solid State Commun. 15, 445 (1974)
3. H. Möhwald und E. Sackmann, Z. Naturf. 29a, 1216 (1974)
4. H. Möhwald und E. Sackmann, Chem. Phys. Lett. 26, 509 (1974)
5. H. Möhwald, Dissertation, Göttingen 1974
6. H. Möhwald, D. Haarer und G. Castro,
Chem. Phys. Lett. 32, 433 (1975)
7. D. Haarer und H. Möhwald, Phys. Rev. Lett. 34, 1447 (1975)
8. H. Möhwald und D. Haarer, Mol Cryst. Liq. Cryst. 32, 215 (1976)
9. N.S. Dalal, D. Haarer, J. Bargon und H. Möhwald
Chem. Phys. Lett. 40, 326 (1976)
10. H. Möhwald und A. Böhm, Chem. Phys. Lett. 43, 49 (1976)
11. H. Möhwald und A. Böhm, Z. Naturf. 31a, 1324 (1976)
12. H. Möhwald, E. Erdle und A. Thaer, Chem. Physics 27, 79 (1978)
13. E. Erdle und H. Möhwald, Solid State Commun., im Druck
14. W. Steudle, J.U. von Schütz und H. Möhwald,
Chem. Phys. Lett., im Druck

Übrige Referenzen zur Habilitationsschrift:

15. G. Briegleb, "Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe",
Springer, Berlin 1961
D. Rehm und A. Weller, Z. Phys. Chem. NF 69, 183 (1970)

16. R. Foster, "Organic Charge-Transfer-Complexes"
Academic Press, London, N.Y. 1969
17. F.H. Herbststein, in: Structural Chemistry, eds. J.D. Dunitz
und J.A. Ibers, Wiley, N.Y. 1971
18. S. Kumakura, F. Iwasaki und Y. Saito, Bull. Chem. Soc.
Japan, 40, 1826 (1967)
19. H. Tsuchiya, F. Marumo und Y. Saito, Acta Cryst. B 28, 1935 (1972)
20. F.H. Herbststein und J.A. Snyman, Phil. Trans. Roy. Soc.
A 264, 635 (1969)
C.K. Prout, T. Morley, I.J. Tickle und J.D. Wright
J. Chem. Soc. Perkin II, 523 (1973)
21. D. Haarer, Chem. Phys. Lett. 27, 91 (1974); 31, 192 (1974)
22. H. Beens, J. de Jong und A. Weller, Colloque Ampère
15, 289 (1969)
23. H. Hayashi, S. Iwata und S. Nagakura, J. Chem. Phys.
50, 993 (1969)
24. P. Krebs, E. Sackmann und J. Schwarz, Chem. Phys. Lett.
8, 417 (1971)
25. S.P. Mc Glynn, J.D. Boggus und E. Elder, J. Chem. Phys.
32, 357 (1960)
26. D. Haarer und N. Karl, Chem. Phys. Lett. 21, 49 (1973)
27. H.M. McConnell und D.B. Chesnut, J. Chem. Phys.
27, 984 (1957)
H.M. McConnell, C. Heller, T. Cole und R.W. Fessenden,
J. Amer. Chem. Soc. 82, 766 (1960)
A.D. McLachlan, Mol. Phys. 5, 51 (1962)

28. R.S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. 72, 600 (1950); 74, 811 (1952)
29. J.N. Murrell, Quart. Revs. 15, 191 (1961)
30. J. de Jong, Thesis, Freie Universität Amsterdam 1970
31. D. Schweitzer, J.P. Colpa, J. Behnke, K.H. Hausser, M. Haenel und H.A. Staab, Chem. Phys. 11, 373 (1975);
D. Schweitzer, K.H. Hausser, V. Taglieber und H.A. Staab, Chem. Phys. 14, 183 (1976)
32. C.P. Keijzers und D. Haarer, Chem. Phys. Lett. 49, 24 (1977)
J. Chem. Phys. 67, 925 (1977)
33. H. Möhwald, wird veröffentlicht
34. D. Haarer, C.P. Keijzers und R. Silbey, J. Chem. Phys. 66, 563 (1977)
35. D.A. Lowitz, J. Chem. Phys. 46, 4698 (1967)
P.H. Rieger und G.K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 37, 2795 (1962)
36. E. Erdle und H. Möhwald, wird veröffentlicht
37. D. Haarer und H.C. Wolf, Molec. Cryst. Liq. Cryst. 10, 359 (1970)
D. Haarer, D. Schmid und H.C. Wolf, phys. stat. sol. 23, 633 (1967)
38. R. Schmidberger und H.C. Wolf, Chem. Phys. Lett. 16, 402 (1972)
32, 18, 21 (1975)
39. T. Hibma, P. Dupuis und J. Kommandeur, Chem. Phys. Lett. 15, 17 (1972)
T. Hibma und J. Kommandeur, Solid State Commun. 17, 259 (1975)
T. Hibma und J. Kommandeur, Phys. Rev. B 12, 2608 (1975)
40. P.W. Anderson und P.R. Weiss, Rev. Mod. Phys. 25, 269 (1953)

41. A.M. Ponte Goncalves, Chem. Phys. 19, 397 (1977)
H.M. Vyas und A.M. Ponte Goncalves, Chem. Phys. Lett. 51, 556 (1977)
42. C.A. Parker, "Photoluminescence of solutions"
Elsevier, Amsterdam 1968
43. R.G. Kepler, J.C. Caris, P. Avakian und E. Abramson
Phys. Rev. Lett. 10, 4000 (1963)
P. Avakian und R.E. Merrifield, Phys. Rev. Lett. 13, 541 (1964)
44. W. Steudle, Verhandl. der Deutschen Physikal. Ges. 2, 570 (1977)
45. D. Haarer, J. Chem. Phys. 67, 4076 (1977)
46. A. Thaer, Diplomarbeit, Ulm 1978
H. Möhwald und A. Thaer, wird veröffentlicht
47. M. Schwoerer und H. Sixl, Z. Naturf. 24a, 952 (1969)
48. Z.G. Soos, J. Chem. Phys. 44, 1729 (1965)
49. W. Dieterich, Advan. Phys. 25, 615 (1976)
D.J. Scalapino, Y. Imry und P. Pincus, Phys. Rev. B 11, 2042 (1975)
S. Aubry, J. Chem. Phys. 62, 3217 (1975)
50. J.P. Ferraris, D.O. Cowan, V.V. Walatka und J.H. Perlstein
J. Amer. Chem. Soc. 95, 948 (1973);
J.B. Coleman, M.J. Cohen, D. Sandmann, F.G. Yamagiski,
A.F. Garito und A.J. Heeger, Solid State Commun. 12, 1125 (1973)
51. M.M. Suschtschinski "Raman Spectra of Molecules and Crystals"
Israel Progr. Scientific. Transl., N.Y. Jerus., London 1972
52. U. Shmueli und J. Goldberg, Acta Cryst. B 29, 2466 (1973)

53. L.D. Landau und E.M. Lifschitz, "Statistical Physics"
Pergamon, N.Y. 1971
54. C.P. Bean und D. Rodbell, Phys. Rev. 126, 104 (1962)
P.G. de Gennes, Physics Letters 47A, 123 (1974)
55. R.M. Macfarlane und S. Ushioda, J. Chem. Phys. 67, 3214 (1977)
56. C.A. Fyfe, J. Chem. Soc. Farad. II 70, 1633, 1642 (1974)
C.A. Fyfe, D.H. Smith und J. Ripmeester, J. Chem. Soc.
Farad. II, 72 2269 (1976)
57. J.H. Sharp, J. Phys. Chem. 71, 2587 (1967)
58. M.C. Tobin und T.P. Spitzer, J. Chem. Phys. 42, 3652 (1965)
59. W.A. Little, Phys. Rev. B 134, A 1416 (1964)
60. N. Karl und J. Ziegler, Chem. Phys. Lett. 32, 438 (1975)
61. E.L. Frankevich, M.M. Tribel, J.A. Sokolik und B.V. Kotov,
phys. Stat. Sol. (a) 40, 655 (1977)
V.J. Lesin, V.P. Sakun, A.J. Pristupa und E.L. Frankevich
phys. Stat. Sol. (b) 84, 513 (1977)
62. a) R.G. Kepler, Phys. Rev. 119, 1226 (1960);
b) O.H. Le Blanc, J. Chem. Phys. 33, 626 (1960)
63. J.L. Katz, S.A. Rice, Sang-Il Choi und J. Jortner,
J. Chem. Phys. 39, 1683 (1963)
64. T. Holstein, Ann. Phys. 8, 343 (1959)
65. W.D. Gill, Amorphous Liquid Semicond. 2, 901 (1974)
J. Appl. Phys. 43, 5033 (1972)
66. D.L. Evans und W.T. Ribonson, Acta Cryst. B 33, 2891 (1977)
67. J. Cipollini, J. Aihara, C.L. Braun und R.R. Chance
VII. Molecular Crystal Symposium, Nikko, 1975

68. N. Karl, "Organic Semiconductors" in Festkörperprobleme XI
Adv. in Solid State Phys. Pergamon, Vieweg (1974)
69. Z. Zboinski, phys. stat. sol. (b) 74, 561 (1976)
70. C. Hsu und M.M. Labes, J. Chem. Phys. 61, 4640 (1974)
71. J.D. Wright, T. Ohta und H. Kuroda, Bull. Chem. Soc. Jap.
49, 2961 (1976)
72. M. Kotani und E. Chijiwa, VIII. Molecular Crystal Symposium,
Santa Barbara, 1977
73. A.C. Albrecht und M.C. Hutley, J. Chem. Phys. 55, 4438 (1971)
74. R. Furrer, J. Gromer, A. Kracher, M. Schwoerer und H.C. Wolf,
Chem. Phys. 9, 445 (1975)
D. Stehlik, P. Rösch, P. Lau, H. Zimmermann und K.H. Hausser,
Chem. Phys. 21, 301 (1977)
75. R. Furrer, M. Heinrich und D. Stehlik, Verh. der
Deutschen Physikal. Ges. 2, 514 (1978)
V. Macho und D. Stehlik, Verh. der Deutschen Physikal.
Ges. 2, 515 (1978)
76. R. Furrer, private Mitteilung
77. M.C. Thurnauer, J.J. Katz und J.R. Norris, Proc. Natl.
Acad. Soc. US, 72, 3270 (1975)
78. W. Steudle, J.U. von Schütz und H. Möhwald, Verhandl. d.
Deutschen Physikal. Ges. 2, 528 (1978)
79. F.P. Chen und P.N. Prasad, Chem. Phys. 16, 175 (1976)
80. R.L. Beckmann, J.M. Hayes und G.J. Small, Chem. Phys.
21, 135 (1977)
81. F.H. Herbststein und M. Kraftory, Acta Cryst. B 32, 387 (1976)
82. J. Ziegler und N. Karl, Verhandl. d. Deutschen Physikal. Ges.
1, 100 (1978)