

Markus Schwoerer, Hans Christoph Wolf

Organische Molekulare Festkörper

Einführung in die Physik von π -Systemen



WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Was sind organische Festkörper?	1
1.2	Was sind die besonderen Charakteristika organischer Festkörper?	7
1.3	Ziele und Zukunftsaussichten	14
	Literatur	16
2	Kräfte und Strukturen	17
2.1	Kräfte	17
2.1.1	Induktionskräfte	18
2.1.2	Van der Waals-Kräfte	19
2.1.3	Abstoßungskräfte	21
2.1.4	Intermolekulare Potentiale	22
2.1.5	Coulombkräfte	24
2.2	Strukturen	26
2.2.1	Kristalle aus nichtpolaren Molekülen	26
2.2.2	Kristalle aus Molekülen mit polaren Substituenten	31
2.2.3	Kristalle mit geringer Packungsdichte, Clathrate	31
2.2.4	Kristalle aus Molekülen mit Ladungsübertragung, Radikalionensalze	32
2.3	Polymereinkristalle: Diacetylene	35
2.4	Dünne Schichten	37
2.5	Anorganisch-organische Hybridkristalle	42
	Literatur	43
3	Reinigung der Materialien, Zucht der Kristalle und Herstellung dünner Schichten	45
3.1	Reinigung	45
3.2	Höchste Reinheit	49
3.3	Kristallzucht	51
3.4	Mischkristalle	57
3.5	Epitaxie, ultradünne Schichten	58
	Literatur	59
4	Verunreinigungen und Fehlstellen	61
4.1	Fremdmoleküle, Verunreinigungen, X-Fallen	61
4.2	Strukturelle Defekte	64

4.2.1	Punkt-Defekte	64
4.2.2	Versetzungen	65
4.2.3	Korngrenzen	68
4.2.4	Dipolare Unordnung	68
4.3	Charakterisierung und Analyse von Verunreinigungen	69
4.4	Charakterisierung von Defekten	70
	Literatur	71
5	Molekül- und Gitterdynamik in organischen Molekulkristallen	73
5.1	Einleitung	73
5.2	Intramolekulare Schwingungen	75
5.3	Phononen	76
5.3.1	Der Eigenvektor	78
5.3.2	Der Wellenvektor	79
5.3.3	Die Frequenzen Ω (K)	80
5.3.4	Die Anregung	80
5.4	Experimentelle Methoden	81
5.4.1	Inelastische Neutronenstreuung	81
5.4.2	Raman-Streuung und Infrarot-Absorption	83
5.5	Die 12 externen Phononen des Naphthalin-Kristalls	83
5.5.1	Dispersionskurven	83
5.5.2	Druck- und Temperaturabhängigkeit	87
5.6	Analytische Formulierung der Gitterdynamik in Molekulkristallen	90
5.7	Phononen in anderen Molekulkristallen	92
5.8	Behinderte Rotation und Diffusion	96
5.8.1	Kernspinresonanz (NMR): Zweites Moment der Linienform und Spin-Gitter-Relaxation	96
5.8.2	Benzol-Kristalle	98
5.8.3	Methyl-Gruppen	100
5.8.4	Diffusion	103
	Literatur	104
6	Elektronische Anregungszustände, Excitonen, Energieleitung	107
6.1	Einleitung	107
6.2	Einige historische Bemerkungen: Unterschiede zwischen Spektren des Kristalls und des freien Moleküls	108
6.3	Optische Anregungszustände im Kristall	109
6.4	Davydov-Aufspaltung, Mini-Exciton	116
6.5	Frenkel-Excitonen	121
6.5.1	Excitonenzustände, Grundgleichungen	122
6.5.2	Polarisation und Bandstruktur	124
6.5.3	Kohärenz	128
6.6	Charge-Transfer (CT-) Excitonen	131

6.7	Oberflächen-Excitonen	134
6.8	Excimere	135
6.9	Excitonenprozesse, Energieleitung	137
6.9.1	Sensibilisierte Fluoreszenz	138
6.9.2	Verzögerte Fluoreszenz durch Triplett-Excitonen	141
6.9.3	Excitonen-Prozesse	144
6.10	Excitonenprozesse in anderen Systemen	151
6.11	Ausblick	154
	Literatur	154
7	Struktur und Dynamik von Triplett-Zuständen	157
7.1	Einleitung und historische Bemerkungen	157
7.2	Die Quantisierung des Spins in Triplett-Zuständen	161
7.3	Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Feinstruktur	162
7.3.1	Nullfeld ($B_0 = 0$)	163
7.3.2	Zeeman-Aufspaltung ($B_0 \neq 0$)	168
7.3.3	Pulverspektren	171
7.4	Mini-Excitonen	173
7.5	Triplett-Excitonen	179
7.5.1	Anthracen- und Naphthalin-Kristalle: zweidimensionale Triplett-Excitonen	179
7.5.2	Dibromnaphthalin-Kristalle: kohärente, eindimensionale Triplett-Excitonen	182
7.6	Optische Spin-Polarisation (OEP)	184
7.7	Optische Kernspin-Polarisation (ONP)	192
7.8	Ausblick	194
	Literatur	194
8	Organische Halbleiter	197
8.1	Historische Vorbemerkungen	200
8.2	Leitfähigkeit und Beweglichkeit von fast freien Ladungsträgern	203
8.3	Ladungsträger in Organischen Halbleitern: Polaronen, Haftstellen, Fallen	208
8.4	Ladungsträgererzeugung und Ladungstransport: Experimentelle Methoden	213
8.4.1	TOF-Methode: Gaußscher Transport	213
8.4.2	Photogeneration von Ladungsträgern	218
8.4.2.1	Intrinsische Ladungsträger-Trennung	219
8.4.2.2	Extrinsische und bimolekulare Prozesse	223
8.4.3	Kontakte, Injektion, Ejektion, Dunkelströme	224
8.4.3.1	Vorbemerkungen und Definitionen	225
8.4.3.2	Kontakte	226
8.4.3.3	Ladungsträgerinjektion – Injektionsbegrenzte Ströme	230
8.4.3.4	Dotierung – Ohmsche Ströme	232

8.4.4	Raumladungsbegrenzte Ströme	234
8.5	Ladungsträger-Beweglichkeiten in organischen Molekülkristallen: Experimentelle Ergebnisse und Bandstrukturen	242
8.5.1	Band- oder Hüpfleitfähigkeit?	243
8.5.2	Temperaturabhängigkeit und Anisotropie der Beweglichkeiten	244
8.5.3	Feldstärke-Abhängigkeit	247
8.5.4	Bandstrukturen	251
8.5.5	Ladungsträger-Fallen	256
8.6	Ladungstransport in ungeordneten organischen Halbleitern	258
8.6.1	Das Bässler Modell	261
8.6.2	Beweglichkeiten in hochgereinigten Schichten: Temperatur-, Feldstärke- und Zeitabhängigkeiten	263
8.6.3	Binäre Systeme	268
8.6.4	Diskotische Flüssigkristalle	269
8.6.5	Stationäre Dunkelströme	271
8.6.5.1	Ausgewählte experimentelle Ergebnisse	271
8.6.5.2	Theorie der raumladungsbegrenzten Ströme in ungeordneten Schichten	275
8.6.5.3	Analyse der ausgewählten experimentellen Ergebnisse	279
	Literatur	281
9	Organische Kristalle mit hoher Leitfähigkeit	285
9.1	Donator-Akzeptor-Systeme	285
9.2	Starke CT-Komplexe, Radikalionensalze	286
9.3	Das organische Metall TTF-TCNQ – Peierls-Übergang – Ladungsdichtewellen	292
9.4	Andere Radikalionensalze und CT-Komplexe	299
9.5	Radikalanionensalze des DCNQI	301
9.6	Radikalkationensalze der Arene	307
9.6.1	Gleichstromleitfähigkeit	308
9.6.2	Röntgenstreuung	311
9.6.3	Optisches Reflexionsspektrum	311
9.6.4	Magnetische Suszeptibilität	313
9.6.5	Spin-Resonanz der Leitungselektronen (ESR)	316
9.6.6	Ladungsdichtewellen-Transport	320
	Literatur	323
10	Organische Supraleiter	327
10.1	Einleitung	327
10.2	Weitgehend eindimensionale Ladungstransfer-Salze als Supraleiter, Bechgaard-Salze	329
10.3	Quasi-zweidimensionale Ladungstransfer-Systeme als Supraleiter	332
10.4	Die Natur des supraleitenden Zustandes in organischen Salzen	335

10.5 Dreidimensionale Supraleitung in Fullerenverbindungen	337
Literatur	339
11 Elektrolumineszenz und Photovoltaik	341
11.1 Elektrolumineszenz: Organische Leuchtdioden (OLEDs)	342
11.1.1 Historische Bemerkungen	342
11.1.2 Das OLED-Prinzip	344
11.1.3 Mehrschicht-OLEDs	349
11.1.4 Elektrooptische Eigenschaften	352
11.2 Photovoltaik: Organische photovoltaische Zellen	356
11.2.1 Excitonen-Dissoziation	357
11.2.2 Photovoltaische Kenngrößen	359
11.2.3 CuPc/C ₆₀ -Solarzellen	361
Literatur	365
12 Auf dem Wege zu einer Molekularen Elektronik	367
12.1 Was ist und was will Molekulare Elektronik?	367
12.2 Moleküle als Schalter, Photochromie	368
12.3 Molekulare Drähte	371
12.4 Lichtinduzierte Phasenübergänge	372
12.5 Molekulare Gleichrichter	376
12.6 Molekulare Transistoren	378
12.7 Molekulare Speicher	382
Literatur	384
Anhang Farbtafeln	387
Sachverzeichnis	391