

Steuerung der elektronischen Struktur organischer Leiter am Beispiel von [NMP][TCNO]-Charge-Transfer-Komplexen

Von Joel S. Miller* und Arthur J. Epstein

Der Austausch von Kationen gegen Neutralmoleküle ähnlicher Form und Polarisierbarkeit in einem hochleitfähigen („metallischen“) organischen Charge-Transfer-Komplex ermöglicht die gezielte Einstellung von dessen elektronischer Struktur vom viertel- zum halbgefüllten Band. Verwirklicht wurde dieses Konzept in idealer Weise am *N*-Methylphenazinium(NMP)-Salz des Tetracyanochinodimethan(TCNQ)-Anions; bei diesem Salz lässt sich das Kation partiell gegen Phenazin austauschen. Eine detaillierte Untersuchung der optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften der so erhaltenen leitfähigen molekularen Festkörper führte zu einem besseren Verständnis der Physik eindimensionaler organischer Leiter und zur Neuinterpretation des Mechanismus des Elektronentransports in diesen Festkörpern. Es wurden Phänomene wie der Übergang von einem „Zwei-Ketten-Leiter“ mit niedriger Coulomb-Abstoßung zum „Ein-Ketten-Leiter“ mit hoher Coulomb-Abstoßung und ein durch Solitonen unterstützter Elektronentransport beobachtet.

1. Einleitung

Neue quasi-eindimensionale (1D) Materialien^[1] sind erforderlich, um die herausragenden Eigenschaften verstehen zu können, die mit der Eindimensionalität zusammenhängen. Bis heute sind eine Vielzahl eindimensionaler leitfähiger Charge-Transfer-Substanzen untersucht worden: organische, z. B. Tetrathiafulvalen (TTF) und 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ), anorganische, z. B. $[K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O]$ (KCP), und kovalent-polymere, z. B. Poly(thiazyl), (SN_x) und dotiertes Polyacetylen (CH_x)^[2-7]. Jedoch sind aufgrund großer Unterschiede in der elementaren Zusammensetzung, der Bindungsarten, der daraus folgenden Bandabstände (siehe Tabelle 1), der

Tabelle 1. Prototypen eindimensionaler Leiter.

Substanzklasse (Leitende Kette)	Bindungsart (Orbitale)	Bandbreite [eV]
Organisch (basierend auf TCNQ)	$p_z(p_{2k}-p_{2l})$	0.2-1.0
Anorganisch (basierend auf TCP [a])	$d_{z^2}(a_g-a_g)$	4
Polymer $\{(\text{SN})_x \text{ oder } (\text{CH})_x\}$ [b]	kovalente Bindungen $sp^2/n/d$	5-10

[a] TCP = Tetracyanoplatinat [b] Intermolekular

unterschiedlichen Stöchiometrie und Kristallstrukturen detaillierte Vergleiche zwischen und innerhalb dieser Substanzklassen nur schwer anzustellen. Wir wendeten deshalb eine besondere Strategie an. Wir untersuchten die physikalischen Eigenschaften nur als Funktion der Bandbesetzung, d. h. der Fermi-Energie.

Anders als bei klassischen Halbleitern, z. B. Silicium, bei denen die Anzahl der Elektronen im Leitungsband leicht variiert werden kann, z. B. durch Dotierung mit (relativ zu Si) elektronenarmen (z. B. Ga) oder elektronenreichen

(z. B. As) Elementen, war eine gezielte Veränderung der Bandbesetzung bei molekularen Materialien bisher nicht bekannt.

In diesem Aufsatz berichten wir zusammenfassend über die chemischen und physikalischen Eigenschaften einer Reihe von Stapelmaterien - Kationen und Anionen bilden im Kristall separate Stapel - mit variabler Bandbesetzung. Die Ergebnisse der Untersuchungen dieser ungewöhnlichen Systeme förderten das Verständnis einiger zentraler Punkte bei organischen Leitern einschließlich der Rolle der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen, der Effekte struktureller Fehlordnungen, der Rolle der Solitonedefekte bei nahezu kommensurabel gefüllten Bändern und des Mechanismus für den Ladungstransport.

2. Design eines organischen Leiters mit variabler Bandbesetzung

Um isomorphe Serien von Komplexen zu synthetisieren, die sich nur im Besetzungszustand des Leitungsbandes unterscheiden, ist es notwendig, strukturelle Aspekte eines solchen Systems zu betrachten, wie zum Beispiel bei den getrennten 1D-Anionen- (z. B. TCNQ^{\ominus}) und Kationenstapeln in Abbildung 1a. Entfernt man ein delokalisiertes Va-

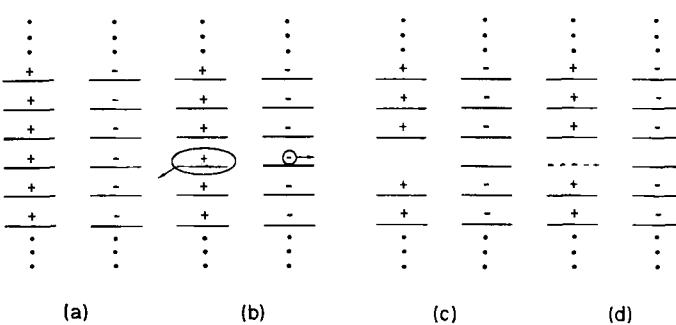


Abb. 1. a) Beispiele von eindimensionalen Charge-Transfer-Salzen mit getrennten Kationen- (z. B. [NMP][®]) und Anionenstapeln (z. B. [TCNQ][®]). b) Entfernen eines Elektrons aus dem Anionen- und eines Kations aus dem Kationenstapel ergibt weniger als ein Valenzelektron pro Anion im Anionen- und eine Leerstelle im Kationenstapel (c). d) Auffüllen der Leerstelle mit einem Neutralmolekül stabilisiert die Struktur.

[*] Dr. J. S. Miller

E. I. du Pont de Nemours and Co., Inc.

E. I. du PONT de NEMOURS and CO., Inc.
Central Research and Development Department, Experimental Station
Bldg 328, Wilmington, DE 19898 (USA)

Prof. A. J. Epstein
Departments of Physics and Chemistry
Ohio State University
Columbus, OH 43210-1106 (USA)

lenzelektron von einem Anion (Abb. 1b), ist im Mittel weniger als ein Valenzelektron pro Anionenplatz vorhanden. Dies verringert die Coulomb-Abstoßung unter den Valenzelektronen und stabilisiert das System; es muß jedoch, um den Ladungsverlust auszugleichen, ein Gegenion entfernt werden. Die einfache Entfernung eines Kations würde zu einer kristallographischen Fehlstelle (Abb. 1c) und zum Zusammenbruch der Elementarzelle führen. Die Struktur sollte sich jedoch stabilisieren lassen, wenn ein Neutralmolekül, das dem entfernten Kation in Größe, Form und Polarisierbarkeit ähnelt, die Kationenlücke ausfüllen könnte (gestrichelte Linie in Abb. 1d). Durch gezielte Veränderung der Anzahl der Neutralmoleküle, die die Kationen ersetzen, könnte die Anzahl der Elektronen im Leitungsband eingestellt werden. Damit könnte auch die Fermi-Energie moduliert und die physikalischen Eigenschaften könnten beeinflußt werden.

3. Synthese eines organischen Leiters mit variabler Bandbesetzung

Mit diesem Konzept im Sinn wurde eines der ersten TCNQ-Salze $[NMP][TCNQ]$ ^[8] ($[NMP]^{\oplus}$ = *N*-Methylphenazinium **1**) als Modellsystem ausgewählt. Die Struktur von $[NMP][TCNQ]$ (Abb. 2) zeigt, daß für die NMP-Methylgruppe zwei Orientierungen möglich sind; es ist jedoch eine lokale Ordnung vorhanden^[9]. Ersetzt man $[NMP]^{\oplus}$ durch Phenazin (Phen) **2**, dann entspricht dies den im vorigen Abschnitt erwähnten Design-Kriterien, da Phenazin eine ähnliche Größe, Form und Polarisierbarkeit wie $[NMP]^{\oplus}$ ^[10] hat und eine reichhaltige Donor-Acceptor-Chemie aufweist^[11].

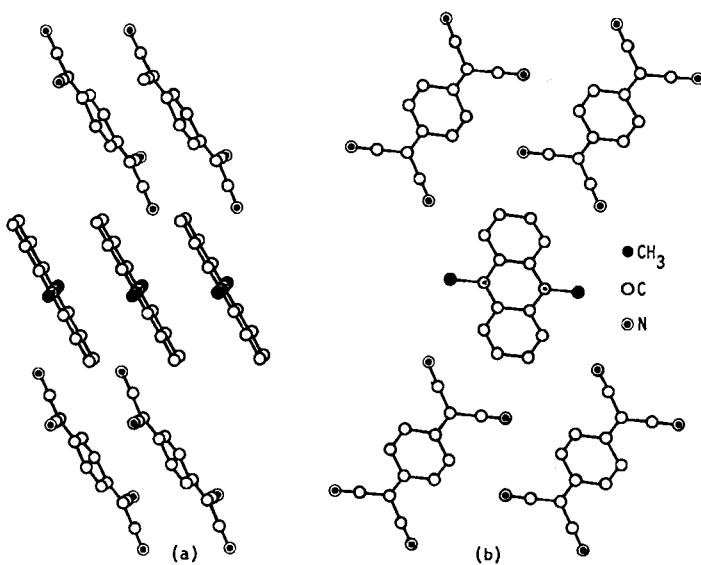
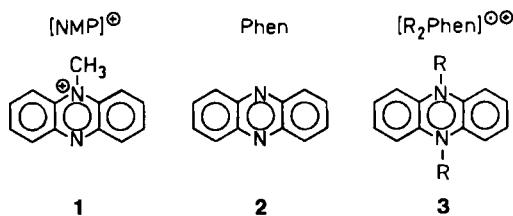


Abb. 2. Kristallstruktur von $[NMP][TCNQ]$. a) Seitenansicht, b) Aufsicht. Zwei mögliche Positionen der $[NMP]^{\oplus}$ -Methylgruppe sind mit ● gekennzeichnet.

Durch Reaktion von Phen, $[NMP]^{\oplus}$, TCNQ und $[TCNQ]^{0\ominus}$ in Acetonitril konnten schwarze, nadelförmige Kristalle von $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ erhalten werden; sie wurden durch Röntgen-Strukturanalyse und Absorptionsspektroskopie (in Lösung) charakterisiert. Obwohl die Kristalle wie $[NMP][TCNQ]$ -Kristalle aussehen, beweisen

die Absorptionsspektren die Anwesenheit von Phenazin **2** ($\lambda_{max} = 347.5$ nm) neben *N*-Methylphenazinium-Ionen **1**



($\lambda_{max} = 259$ nm). Das Ausmaß des $[NMP]^{\oplus}/$ Phen-Austauschs (x) konnte aus der 842-nm-Absorption von $[TCNQ]^{0\ominus}$ ^[10] oder aus der Verschiebung der a_g -Schwingung bei 1420 cm^{-1} von $[NMP][TCNQ]$ ^[11] bestimmt werden. Die Parameter der Elementarzelle (Tabelle 2) zeigen, daß für die Fälle $x = 0.26$ und 0.46 die Substanzen mit dem gut charakterisierten $[NMP][TCNQ]$ ($x = 0$) isomorph sind. Es konnte also eine isomorphe Serie von 1D-Materialien hergestellt werden, die sich in erster Näherung nur im Besetzungsstand des Leitungsbandes unterscheiden und die eine detaillierte Untersuchung der physikalischen Eigenschaften als Funktion der Fermi-Energie ermöglichen.

Tabelle 2. Parameter der Elementarzelle von $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$.

Parameter	$x = 0.00$	$x = 0.26$	$x = 0.46$
a [\AA]	3.8682(4)	3.890(8)	3.865(7)
b [\AA]	7.7807(8)	7.799(3)	7.611(32)
c [\AA]	15.735(2)	15.706(6)	16.329(51)
α [$^{\circ}$]	91.67(1)	91.75(6)	93.73(49)
β [$^{\circ}$]	92.67(1)	92.96(13)	91.53(31)
γ [$^{\circ}$]	95.38(1)	95.45(2)	94.65(20)
V [\AA^3]	470.7	473.4	477.4

Bis zu fünfzig Prozent des $[NMP]^{\oplus}$ in $[NMP][TCNQ]$ lassen sich durch Phenazin ersetzen. Auf diese Weise können Substanzen untersucht werden, deren Bandbesetzung kontinuierlich von Halb- bis Viertelbesetzung^[12] variiert. Wir haben kürzlich gezeigt, daß das Kation $[NMP]^{\oplus}$ in $[NMP][TCNQ]$ nicht nur durch Phenazin, sondern auch durch 9-Methylanthracen, 9,10-Dimethylanthracen, 9-Methylacridin etc. ersetzt werden kann; in allen Fällen ändert sich der Besetzungsstand des Leitungsbandes. Über den Ersatz von $[NMP]^{\oplus}$ durch substituierte 5,10-Dihydrophenazin-Kationen $[R_2Phen]^{0\ominus}$ ($R = \text{Me}$, Et) **3** zu $[R_2Phen]_{1-y}[Phen]_y[TCNQ]$ wurde berichtet, jedoch konnte y nicht variiert werden ($R = \text{Me}$: $y = 0.50$ und $R = \text{Et}$: $y = 0.45$)^[13]. Die $[R_2Phen]_{1-y}[Phen]_y[TCNQ]$ -Komplexe kristallisieren in getrennten Kationen- ($[R_2Phen]^{0\ominus}/$ Phen) und Anionenstapeln, obwohl $[R_2Phen]^{0\ominus}[TCNQ]^{0\ominus}$ (d.h. $y = 0$) eine alternierende ...DADA...-Struktur aufweist^[14, 15]. Da y nicht verändert werden kann und nur wenig über physikalische Messungen berichtet wurde, konzentrieren wir uns in diesem Aufsatz auf die $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ -Charge-Transfer-Salze.

4. Einblick in physikalische Vorgänge

Die einfache Zugänglichkeit von Salzen der allgemeinen Formel $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ ($0.5 > x \geq 0$) hat eine er-

schöpfende Untersuchung der elektrischen, optischen und magnetischen Phänomene an diesem Prototyp eines 1D-Leiters ermöglicht. Die Ergebnisse haben zu einem eingehenden Verständnis der Physik und vor allem zu einer Neuinterpretation des Mechanismus des Elektronentransports in 1D-Leitern geführt. Im Folgenden geben wir einen Überblick über einige der Eigenschaften und diskutieren deren Bedeutung.

4.1. Veränderung der elektronischen Struktur mit der Dichte der Leitungselektronen

Bevor wir die ungewöhnlichen Eigenschaften des $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ -Systems diskutieren, sei noch einmal kurz zusammengefaßt, was wir über die elektronische Struktur von Festkörpern wissen^[3a]. In einem isolierten Molekül hat jedes Orbital, das mit zwei Elektronen besetzt ist, eine genau definierte Energie. Wenn sich zwei Moleküle so nahe kommen, daß ihre energiereichsten besetzten Orbitale überlappen, dann spalten deren Energieniveaus auf; kommt ein drittes Molekül hinzu, so spalten die entsprechenden Niveaus in drei Komponenten auf. In einem Festkörper aus z. B. 10^{15} Molekülen sind diese Niveaus so zahlreich und so nahe beieinander, daß sie effektiv ein kontinuierliches Band bilden, das bei einem System aus N Molekülen mit $2N$ Elektronen besetzt werden kann. Wenn jedes Molekül in diesem Festkörper im höchsten besetzten Orbital nur ein Elektron hat, wird das betreffende Band nur halb besetzt sein^[16].

Der Besetzungsgrad dieses Bandes bestimmt die elektrischen Eigenschaften. Leitung kann weder bei einem leeren Band (weil keine Elektronen vorhanden sind) noch bei einem vollen (weil bei Vollbesetzung die Elektronen keine Bewegung mehr durchführen können) stattfinden. Ein Metall hat ein teilweise besetztes Band, in dem die Elektronen eine gewisse Geschwindigkeit erhalten können, wenn einige von ihnen zu geringfügig höheren Energien innerhalb des Bandes angehoben werden. Ein Isolator hat nur vollbesetzte und leere Bänder, die energetisch sehr verschieden sind. Ein Halbleiter ist einem Isolator ähnlich, nur ist der Energieunterschied zwischen vollem und leerem Band kleiner, und er hat einige bewegliche Ladungsträger. Diese Ladungsträger werden durch Verunreinigungen, Defekte, Stöchiometrieabweichungen oder durch die Anregung von Elektronen vom höchsten besetzten Band (Valenzband) zum niedrigsten unbesetzten Band (Leitungsband) eingeführt.

Bei einem Metall sind die leeren und die besetzten Zustände beim höchsten besetzten Energieniveau, der Fermi-Energie, degeneriert. Bei einer linearen Aneinanderreihung von Molekülen (Stapel- oder Kettenanordnung) kann diese Degeneration aufgehoben werden, indem der gleichmäßige Abstand der Moleküle zu einem sich periodisch ändernden Abstand wird, z. B. durch Dimerisieren. Diese „Peierls-Verzerrung“ erniedrigt die Energie der besetzten Zustände und hebt die der unbesetzten an^[17].

Die diffuse Röntgenstreuung^[18] ermöglicht die Beobachtung von feinen Periodizitäten im Molekülabstand entlang der Kette, die eine Folge der Peierls-Verzerrung sind. Die Länge der Wiederholungseinheit der Verzerrung liefert ein direktes Maß der Elektronenanzahl im teilweise besetzten

Energieband (der Grad der partiellen Oxidation/Reduktion). Zum Beispiel wurde der 1D-Charakter von $[TTF][TCNQ]$ mit einem Charge-Transfer-Grad von 0.59 durch diffuse Röntgenstreuung bestimmt^[18]. Bei einigen Substanzen wurde als „streuende Einheit“ die halbe Länge der Wiederholungseinheit beobachtet, die man bei einer normalen Peierls-Verzerrung erwartet^[19a]. Es war postuliert worden, daß dies auftreten würde, wenn die Coulomb-Abstoßung U zwischen zwei Elektronen in derselben Einheit viel größer ist als die Ausdehnung der Energieniveaus, d. h. die Bandbreite W ^[19]. Die Faktoren, die die relative Größe von U und W bestimmen, waren nur wenig verstanden, bis die Einblicke, die durch unsere detaillierten Untersuchungen an $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ ermöglicht wurden, Aufschluß gaben.

Die Untersuchung der temperaturabhängigen dynamischen Eigenschaften von $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ enthüllte einzigartige Eigenschaften der elektronischen Instabilitäten von 1D-Leitern, die zuvor nicht beobachtet worden waren^[20]. Die diffuse Röntgenstreuung durch „normale“ Peierls-Periodizitäten und Periodizitäten mit dem halben Abstand ist oft mit dem unabhängigen Verhalten des Donor- und Acceptorstapels in Zwei-Ketten-Leitern, z. B. $[TTF][TCNQ]$, in Verbindung gebracht worden; es ist aber vorstellbar, daß beide Anomalien in einem Stapel auftreten^[19a]. Die Untersuchungen an $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ zeigten, daß hier der letztnannte Fall zutrifft.

Untersuchungen der diffusen Röntgenstreuung bewiesen, daß in $[NMP][TCNQ]$ ($x=0$) ein partieller Charge-Transfer mit 2/3 Elektron pro TCNQ- und 1/3 Elektron pro NMP-Molekül stattfindet^[21, 22]. Wenn $[NMP]^{\oplus}$ durch Phenazin ersetzt wird, werden Elektronen aus dem Leitungsband entfernt, und die Elektronendichte wird verringert; die diffuse Röntgenstreuung wird dann an der $[NMP]^{\oplus}/\text{Phenazin-}\text{-Kette}$ nicht länger beobachtet. Im Gegensatz dazu bleibt die Streuung an der TCNQ-Kette unberührt, es findet lediglich eine Verschiebung der Übergitterperiode durch eine Verringerung der Leitungselektronendichte statt. Diese wichtigen Ergebnisse zeigen, daß eine Fehlordnung im Donorstapel wenig Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften des Acceptorstapels hat. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer Analysen von Transportphänomenen^[23] und magnetischen Eigenschaften^[24], die für eine durch Orientierungsfehlordnung (dipolare Fehlordnung) von $[NMP]^{\oplus}$ induzierte Lokalisierung der Leitungselektronen auf den parallelen TCNQ-Ketten sprechen. Mit zunehmendem Ersatz von $[NMP]^{\oplus}$ durch Phenazin wird ein Übergang vom Zwei-Ketten- zum Ein-Ketten-Leiter beobachtet (bei $x \approx 1/3$). Dies stimmt überein mit einem Übergang von der „normalen“ Verzerrungsperiode („ $2k_F$ “-Bereich) zur Periode mit dem halben Wiederholungsabstand („ $4k_F$ “-Bereich) (siehe Abb. 3). Es gibt sogar einen schmalen Bereich der Elektronendichte, in dem beide Arten von Peierls-Verzerrungen gleichzeitig auftreten. Die Zahl der Leitungselektronen pro TCNQ-Molekül ist ober- und unterhalb $x=1/3$ ähnlich, und die TCNQ-Bandbreite W bleibt im wesentlichen unverändert. Diese Ergebnisse bestätigen die wichtige Rolle der Abschirmung der Stapel voneinander beim Bestimmen der Größe von U/W ^[25]. Die $4k_F$ -Anomalie ist mit $U/W > 1$ direkt verknüpft; dies sieht man, wenn man die Eigenschaften von $4k_F$ - $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ -Proben mit

denen bekannter Systeme mit großem U/W vergleicht. Es zeigt sich auch bei der Analyse anderer Eigenschaften des Systems, z. B. der Plasmasfrequenz und der magnetischen Suszeptibilität.

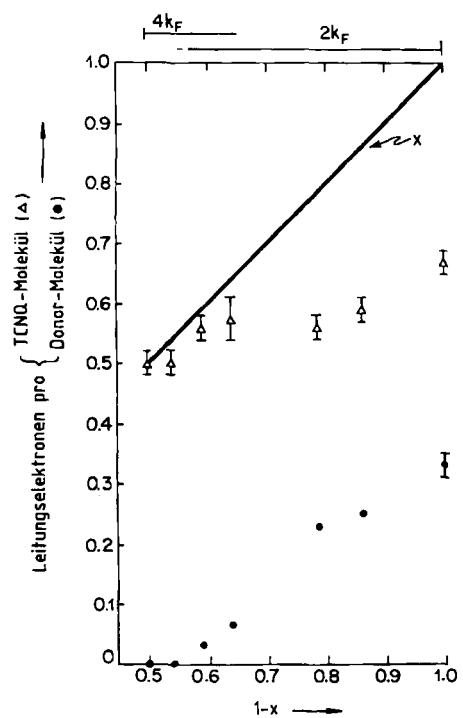


Abb. 3. Auftragung der Anzahl der Leitungselektronen pro TCNQ- und pro Donormolekül gegen den NMP-Anteil $1 - x$ in $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$. Die durchgezogene Linie gibt die Gesamtzahl der Leitungselektronen an. Die Anzahl der Leitungselektronen pro TCNQ-Molekül wurde aus der Periodizität der Peierls-Verzerrung abgeleitet. Für $x > 0.56$ befinden sich die zusätzlichen Elektronen über $x = 0.5$ in Solitonenzuständen der TCNQ-Kette (siehe Text). Die Konzentrationsbereiche, in denen $2k_F$ und/oder $4k_F$ beobachtet werden, sind oben in der Abbildung angegeben.

Der Übergang vom kleinen zum großen U/W -Bereich bei $x \approx 1/3$ wurde aufgrund der Ergebnisse früherer spektroskopischer Untersuchungen vorhergesagt^[25]. Die Frequenzabhängigkeit der Reflexion in polarisiertem Licht von $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ als Funktion von x (Abb. 4)

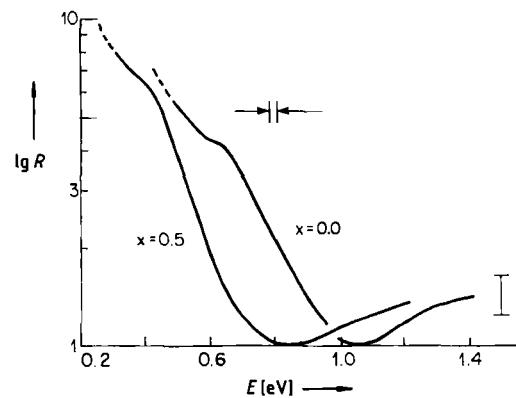


Abb. 4. Abhängigkeit der Reflexion in polarisiertem Licht von der Energie des eingestrahlten Lichts bei $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$. Auftragung des Logarithmus der Reflexion (lg R, willkürliche Einheiten) gegen die Strahlungsenergie E für $x = 0.0$ und $x = 0.5$; Licht parallel zur Stapelachse (a -Achse) polarisiert. Bemerkenswert ist die 0.25 eV-Rotverschiebung beim Übergang von $x = 0.0$ zu $x = 0.5$. Die maximale Ungenauigkeit ist durch den Fehlerbalken (rechts) angegeben; typische Spektren sind zweit- bis dreimal besser. Gestrichelte Linien bezeichnen den Anstieg, der teilweise auf die Abnahme des gestreuten Lichts zurückzuführen ist (siehe Text).

war die erste eindeutige Demonstration, daß das Minimum im Reflexionsspektrum (bei ca. 1 eV), das für eindimensionale TCNQ-Salze oft beobachtet wird, tatsächlich eine Kollektivantwort („Plasma-Response“) ist; sie ist abhängig von der Anzahl der Ladungsträger pro Elementarzelle. Eine ungewöhnliche Änderung der Plasmasfrequenz ω_p wurde im Zwischenzustand n beobachtet (Abb. 5), was in bemerkenswertem Einklang mit dem Wechsel im Charakter des Systems von kleinen U/W -Werten bei hoher Ladungsdichte zu großem U/W -Werten bei kleiner Ladungsdichte ist.

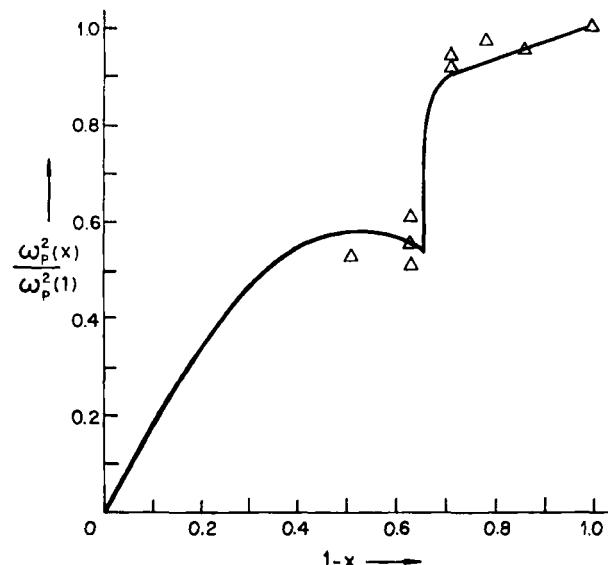
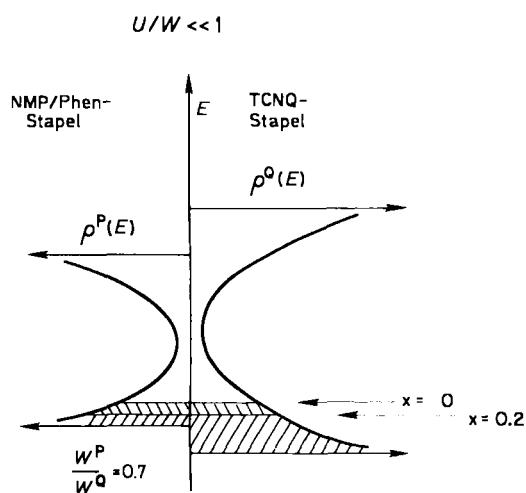


Abb. 5. Normalisierte Plasmasfrequenz als Funktion der Bandbesetzung $1 - x$ in $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$. Δ : experimentelle Werte.

Basierend auf den Ergebnissen der Untersuchung der diffusen Röntgenstreuung und den reflexionsspektroskopischen Befunden wurde ein Modell für die Bandstruktur der Elektronen von $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ formuliert (Abb. 6). Alle Befunde stützen die Annahme, daß $[NMP][TCNQ]$ ein Halbleiter mit kleinem Bandabstand, niedriger Coulomb-Abstoßung und geringer Bandbreite ist, bei dem sich die Leitungsbänder sowohl auf den Donorstapeln NMP® als auch auf den Acceptorstapeln TCNQ befinden (siehe dazu Abb. 6a, $x = 0$). Wenn man NMP® durch Phenazin ersetzt, dann werden Leitungselektronen aus beiden Stapeln entfernt. Daher ist $[NMP]_{0.5}[Phen]_{0.2}[TCNQ]$ ebenso wie $[NMP][TCNQ]$ ein Zwei-Ketten-Leiter. Da sich die Leitungselektronen auf beiden Stapeln befinden, wird ihre Coulomb-Abstoßung abgeschwächt; die Abstoßung wird klein relativ zur Bandbreite (Abb. 6a, $x = 0.2$). Weiteres Entfernen von Leitungselektronen führt zu einer interessanten Situation bei $x \approx 0.33$. Bei $x > 0.33$ werden die Leitungselektronen aus dem Donorband ($[NMP]^{\oplus}/Phen$) entnommen, und das System geht vom Zwei-Ketten-Leiter (niedrige Coulomb-Abstoßung) über in einen Ein-Ketten-Leiter (mit einer relativ zu W gesehen hohen Coulomb-Abstoßung, da sich alle Leitungselektronen im TCNQ-Band befinden); für $x = 0.5$ siehe Abbildung 6b. Dies führt zu den Diskontinuitäten in einigen der physikalischen Eigenschaften (siehe z. B. Abb. 5).

a)



b)

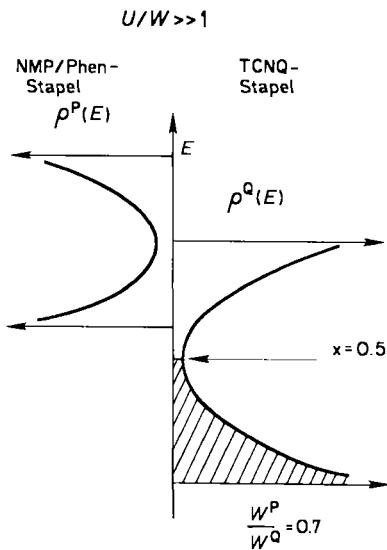


Abb. 6. Bandstruktur der Elektronen von $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$. a) kleines U/W -Verhältnis; b) großes U/W -Verhältnis. Q = TCNQ; P = NMP/Phen.

Die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität $\chi^{[26]}$ und die Ergebnisse von ESR-Untersuchungen^[27] stützen diese Schlußfolgerungen. Unter 40 K ist $\chi(T) = A T^{-\alpha}$ ($\alpha \approx 0.7-0.8$). Dieser Ausdruck ist vereinbar mit einem zufälligen Austausch unter einer kleinen Anzahl lokalisierter Spins^[28]. Für $x > 1/3$ sinkt A aufgrund der Elektronenverarmung des [NMP][®]/Phen-Stapels, so daß nur ungepaarte, lokalisierte Spins auf der TCNQ-Kette einen Beitrag leisten. Für $x < 1/3$ liefern lokalisierte Spins auf beiden Stapeln einen Beitrag. Über 100 K gibt es qualitative und quantitative Unterschiede von $\chi(T)$, je nachdem ob x größer oder kleiner als 1/3 ist. Für $x > 1/3$ hat $\chi(T)$ ein schwaches Minimum bei Raumtemperatur, ähnlich wie bei [Chinolinium][TCNQ]₂ mit großem U/W -Wert und einer Austausch-Wechselwirkungs-Energie von $J \approx 300$ K. Für $x < 1/3$ fällt $\chi(T)$ monoton mit steigender Temperatur. Dies paßt zu kleinen U/W -Werten bei beiden Stapeln.

4.2. Solitonen in nahezu kommensurablen Zusammensetzungen

Die Beschreibung des elektronischen Grundzustands von eindimensionalen Leitern mit nahezu kommensurabler Ladungskonzentration (d. h. es ist nur nahezu eine ganze Zahl an Ladungen (z. B. 1) auf eine ganze Zahl von Plätzen (z. B. 1 oder 5) verteilt – siehe auch Abschnitt 2 und Abb. 1: Es ist im Mittel weniger als ein Valenzelektron pro Anionenplatz vorhanden) war lange ein zentrales Thema auf diesem Gebiet. Wie in Abschnitt 4.1 erwähnt, kann eine Kette von Molekülen, um die Energie des Systems zu verringern, einer Peierls-Verzerrung unterliegen, was zu einer neuen Periodizität der Moleküle führt. Für kommensurable Ladungsdichten bedeutet diese neue Periodizität eine kleine ganze Zahl an Aufenthaltsplätzen [zum Beispiel für halbgefüllte Bänder ein Elektron/Platz für $U/W \ll 1$; ein Elektron/zwei Plätze für $U/W \gg 1$]; für $[NMP]_{0.5}[Phen]_{0.5}[TCNQ]$ z. B. ist die neue Periodizität ein Dimer (Abb. 7). In Abbildung 7 sind die durch Peierls-Verzerrung etwas unterschiedlichen Molekülformen durch Striche verschiedener Länge und die zwei möglichen Dimerisierungsphasen (die um eine Moleküleinheit verschoben

ben sind) dargestellt. Würden einige weitere Fehlstellen in die TCNQ-Kette eingebaut (durch [NMP][®]/Phen-Austausch), so verschöbe sich die Peierls-Verzerrung zu einer inkommensurablen Periodizität (nicht rationaler Wiederholungsabstand). Um die Verringerung der Stabilisierungsenergie beim Übergang von kammensurablen zu inkommensurablen Strukturen so klein wie möglich zu halten, behält das System seine kammensurable Struktur bei und bringt die überschüssigen Ladungen in Defektstellen (Solitonen) in der kammensurablen Periodizität unter (Abb. 7 d). Der Vorschlag^[29a], daß ein geringer Überschuß (oder Mangel) an Ladung relativ zum kammensurablen Zustand in Polyacetylenen (CH_x) durch die Bildung spinloser Solitonen der Ladung $\pm e$ untergebracht wird, ist mittlerweile durch experimentelle Befunde gut gestützt^[29b]. Theo-

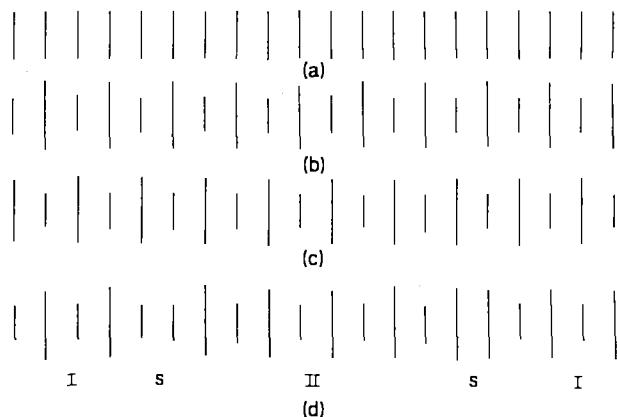


Abb. 7. Schematische Darstellungen von a) einheitlichen Ketten von Molekülen, b) Ketten von Dimereinheiten von Molekülen von Phase „I“, c) Ketten von Dimereinheiten von Molekülen der Phase „II“ und d) Ketten der Dimer-Phase I mit einem eingebauten Segment der Phase II. Die Domänengrenzen S zwischen den Phasen I und II (und II und I) sind die Solitonen, die geringe Mengen an überschüssiger Ladung nahe der kammensurablen Ladungsdichte aufnehmen können.

retische Untersuchungen entsprechender eindimensionaler Charge-Transfer-Salze mit einer Zusammensetzung am Limit des viertelbesetzten Bandes (Formel: $[NMP]_{0.5}[Phen]_{0.5}[TCNQ]$) haben die Existenz von Solito-

nen mit Quantenmeßbarer gebrochener Ladungen^[30] von $+e/2$ vorhergesagt. Die Ergebnisse experimenteller^[31] und theoretischer Untersuchungen an $[\text{NMP}]_{1-x}[\text{Phen}]_x[\text{TCNQ}]$ ($x \approx 0.5$) als Funktion von x sind ein direktes Beispiel dafür, daß Solitonen in Charge-Transfer-Salzen realisiert sind. Auswirkungen von Solitonen [und Solitonenpaaren (Bipolaronen)] auf die temperaturabhängige Leitfähigkeit^[31,32], $\sigma(T)$, wurden beobachtet und können mit einem Modell des durch die Solitonen verkleinerten Bandabstands verstanden werden. Solitonen treten im Bereich der Zusammensetzung zwischen $0.5 > x > 0.43$ ^[31] auf. Zusätzliche direkte Beweise für Solitonen im System $[\text{NMP}]_{1-x}[\text{Phen}]_x[\text{TCNQ}]$ liefern detaillierte Messungen der optischen Absorption^[31b,33], der Thermokraft^[31b], der diffusen Röntgenstreuung^[20] und des g -Werts der Elektronenspinresonanz^[27]. Es wurde auch vorgeschlagen^[34], daß starke Coulomb-Wechselwirkungen beim Stabilisieren der solitonartigen Defekte in $[\text{NMP}]_{1-x}[\text{Phen}]_x[\text{TCNQ}]$ eine Rolle spielen^[34].

4.3. Ein Modell für die Leitfähigkeit

Die normalisierte Temperaturabhängigkeit der Gleichstrom-Leitfähigkeit $\sigma_n(T) = \sigma(T)/\sigma(295\text{ K})$ im System $[\text{NMP}]_{1-x}[\text{Phen}]_x[\text{TCNQ}]$ zeigt einige Charakteristika (Abb. 8): 1) Die phenazinhaltigen Proben ($x > 0$) zeigen ein ähnliches $\sigma_n(T)$ -Verhalten wie $[\text{NMP}][\text{TCNQ}]$. 2) Die Temperatur, bei der die Leitfähigkeit ein Maximum erreicht (T_m), verändert sich mit der Phenazinkonzentration. 3) Die normalisierte Leitfähigkeit σ_n verändert sich mit dem Phenazingehalt.

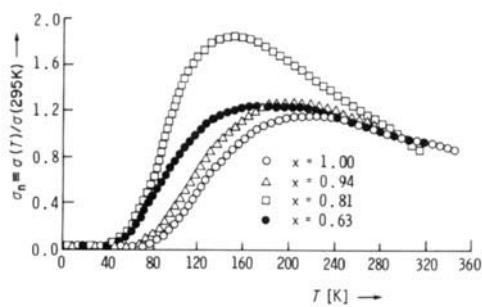


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der normalisierten Leitfähigkeit von $[\text{NMP}]_{1-x}[\text{Phen}]_x[\text{TCNQ}]$ (siehe Text).

Nach bisherigem Wissen^[35] schrieb man T_m der Temperatur eines Metall-Isolator-Übergangs zu, wobei oberhalb von T_m metallartiges Verhalten auftritt; bei $T < T_m$ führt Fehlordnung zur Lokalisierung der Leitungselektronen, und das Material verhält sich als Isolator. Die Steigung ($d \ln \sigma / d T^{-1}$) verändert sich bei T_m jedoch nicht und legt nahe, daß ein und nicht zwei Transportmechanismen oberhalb 60 K vorherrschen^[36]. Befunde von $^1\text{H-NMR}$ -Messungen an $[\text{NMP}]_{1-x}[\text{Phen}]_x[\text{TCNQ}]$ bestätigen, daß im Gegensatz zu den Vorhersagen des Fehlordnungsmodells^[23b] die Kernspinrelaxation nicht durch die Leitungselektronen dominiert wird^[37]. Aus IR-Untersuchungen^[31b,33] ging hervor, daß das System tatsächlich ein Peierls-Halbleiter mit kleinem Bandabstand ist.

Um dem Vorhandensein nur eines Transportmechanismus oberhalb von 60 K Rechnung zu tragen, wurde ein

neues Modell für die Leitfähigkeit entwickelt^[36]. Bei einem Halbleiter ist die Leitfähigkeit σ gegeben durch

$$\sigma = n e \mu \quad (\text{a})$$

mit n = Zahl der Ladungsträger, e = Elementarladung eines Elektrons und μ = Beweglichkeit. Die Zahl der Ladungsträger n ist eine exponentielle Funktion der Temperatur T , d.h. $n = e^{-E_g/kT}$ (E_g = Bandabstand), während die Beweglichkeit μ oft mit der Temperatur über den Ausdruck $T^{-\alpha}$ ($4 \geq \alpha \geq 2$) verknüpft ist. Für die Leitfähigkeit σ ergibt sich damit Gleichung (b) (siehe auch Abb. 9).

$$\sigma(\alpha, T) = A T^{-\alpha} e^{-E_g/kT} \quad (\text{b})$$

Die Leitfähigkeit von $[\text{NMP}]_{1-x}[\text{Phen}]_x[\text{TCNQ}]$ ($0.5 < x < 1$; $80\text{ K} < T < 400\text{ K}$) wird durch Gleichung (b) sehr gut beschrieben, obwohl neuere IR-Daten die An-

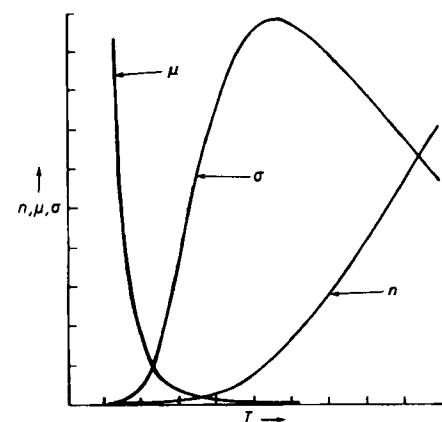


Abb. 9. Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n , der Beweglichkeit μ und der Leitfähigkeit σ von der Temperatur; willkürliche Skalen.

nahme stützen, daß auch der Bandabstand temperaturabhängig ist^[31b,37] – wie man dies für einen Peierls-Halbleiter erwartet (siehe unten)^[38]. Im allgemeinen lassen sich Proben mit dem gleichen x -Wert mit nahezu demselben E_g -Wert anpassen, wobei α verändert wird; dies spiegelt einen Reinheitsunterschied von Probe zu Probe wider (Abb. 10).

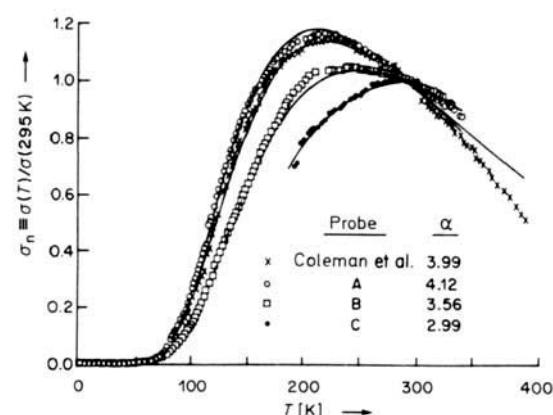


Abb. 10. Abhängigkeit der normalisierten 4-Punkt-Leitfähigkeit entlang der α -Achse einiger repräsentativer $[\text{NMP}][\text{TCNQ}]$ -Proben von der Temperatur. Die Daten „Coleman et al.“ sind [39] entnommen. Die durchgezogenen Kurven sind nach Gleichung (b) mit dem jeweiligen α -Wert berechnet.

Neun von zehn a_g -Schwingungsmoden von TCNQ werden im Absorptionsspektrum von $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ ($0.50 \geq x \geq 0.41$) gefunden^[31]. Diese totalsymmetrischen, normalerweise IR-inaktiven Moden werden in Gegenwart von Oszillationen der Phase der Peierls-Verzerrung stark IR-aktiv^[40]. Daher ist $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ ein Halbleiter mit kleinem Bandabstand und zeigt bei Raumtemperatur metallische Leitfähigkeit, d.h. $d\sigma/dT < 0$. Bei niedrigen Temperaturen sind die optischen Bandabstände in Übereinstimmung mit den für das ursprüngliche Halbleitermodell berechneten^[36].

Direkte IR-Messungen des Bandabstandes von $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ werden durch die wegen der kleinen Kristalldimensionen notwendigerweise polykristalline Natur der Proben kompliziert. Große Einkristalle von $HNMe_3(I)[TCNQ]$ zeigen bei Raumtemperatur eine vergleichbare $\sigma_n(T)$ -Abhängigkeit und ermöglichen so die Verifizierung dieser Modelle. Die Reflexionsdaten an Einkristallen von $HNMe_3(I)[TCNQ]$ bestätigen einen Bandabstand von 0.16 eV bei Raumtemperatur, wobei $d\sigma/dT < 0$ ist^[41]. Auf diese Weise wurden Konzepte, die während der Untersuchung von $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ -Halbleitersystemen entwickelt wurden, verallgemeinert und in Erweiterung auf andere quasi-eindimensionale Leiter angewendet.

- Das Auftreten eines Paares von Gitterverzerrungen (mit $2k_F$ - und $4k_F$ -Periodizitäten) auf derselben Kette wurde durch diffuse Röntgenstreuung entdeckt. Mit der Koexistenz dieser beiden Gittermodulationen konnte die Peierls-Verzerrung in Zwei-Ketten-Leitern wie $[TTF][TCNQ]$ verstanden werden.

Mit dem besseren Verständnis der eindimensionalen organischen Leiter tauchten auch neue Fragen auf, die zur Zeit in vielen Laboratorien bearbeitet werden. Die Untersuchung eindimensionaler Leiter mit variablen Eigenschaften bleibt ein wichtiger Aspekt unserer Forschung. Dabei sind die Effekte von Coulomb-Wechselwirkungen am betrachteten Zentrum und mit seinen nächsten Nachbarn bei einfachen Peierls- und Solitonmodellen von Interesse. Im Zusammenhang damit fragt sich, ob entweder die Elektron-Elektron- oder die Elektron-Phonon-Wechselwirkung die primär treibende Kraft für die beobachteten physikalischen Eigenschaften ist. Die hier vorgestellten Modelle und Konzepte müssen weiter quantifiziert und die Myriaden vorhandener Daten konsistent in einen theoretischen Rahmen gestellt werden. Eindimensionale Leiter werden weiterhin die Neugier von Chemikern und Physikern erregen, da sie eine Vielzahl ungewöhnlicher Eigenschaften aufweisen.

Eingegangen am 4. April,

veränderte Fassung am 27. August 1986 [A 609]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Heide Lindenberger, Stuttgart

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die „Legierung“ $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ bietet eine interessante Physik und Chemie. Durch systematische Studien wurden einige neue Phänomene entdeckt und unser Verständnis quasi-eindimensionaler Leiter erweitert:

- Es wurden isomorphe metallähnliche organische Charge-Transfer-Komplexe mit variabler Bandbesetzung synthetisiert („Legieren“).
 - Es zeigte sich, daß Fehlordnung nur eine geringe Rolle spielt. Die Elektronen sind ausreichend delokalisiert, so daß die wichtigsten physikalischen Eigenschaften durch die Peierls-Verzerrung (Elektron-Phonon- oder Jahn-Teller-Wechselwirkung) und nicht durch Fehlordnung bestimmt sind.
 - Die Bedeutung der Abschirmung zwischen den Stapeln beim Bestimmen der Coulomb-Korrelation in 1D-Systemen wurde demonstriert; wir haben einen Übergang vom Bereich mit kleinem U/W -Verhältnis zu einem mit großem U/W -Verhältnis beim Entfernen von Elektronen aus einem von zwei leitenden Stapeln beobachtet. Daher wird die relative Größe von U/W nicht allein durch die Ladungsdichte in den isolierten Stapeln bestimmt.
 - Für das System $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ wurde ein neues Modell für die Leitfähigkeit entwickelt, das auf der temperaturabhängigen Beweglichkeit der Ladungsträger und auf deren Konzentration basiert. Es wurde gezeigt, daß dieses Halbleitermodell auf einen weiten Bereich quasi-eindimensionaler Leiter anwendbar ist.
 - Beim System $[NMP]_{1-x}[Phen]_x[TCNQ]$ gelang der erste direkte Nachweis von Solitonen in molekularen Charge-Transfer-Salzen. Es wird vorhergesagt, daß die Solitonen eine gebrochene Ladung tragen.
- [1] Allgemeine Übersichten: K. Menke, S. Roth, *Chem. Unserer Zeit* 20 (1986) 1, 33; D. O. Cowan, F. M. Wiygul, *Chem. Eng. News* 64 (1986) Nr. 29, S. 28.
[2] J. Simon, J. J. André: *Molecular Semiconductors*, Springer, New York 1985.
[3] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Prog. Inorg. Chem.* 20 (1976) 1; b) J. M. Williams, *Adv. Inorg. Chem.* 26 (1983) 235.
[4] A. J. Epstein, J. S. Miller, *Sci. Am.* 241 (1979) Nr. 10, S. 52; *Spektrum Wiss.* 1979, Nr. 12, S. 63; K. Bechgaard, D. Jerome, *ibid.* 247 (1982) Nr. 7, S. 52 bzw. 1982, Nr. 9, S. 38.
[5] J. S. Miller (Hrsg.): *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1-3, Plenum, New York 1982/1983.
[6] M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chem. Rev.* 79 (1979) 1; J. C. W. Chien: *Polyacetylene*, Academic Press, Orlando, FL, USA 1984; C. B. Duke, H. W. Gibson in Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology* 18 (1982) 755; G. Wegner, *Angew. Chem.* 93 (1981) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 361; J. H. Perlstein, *ibid.* 89 (1977) 534 bzw. 16 (1977) 519; T. A. Skotheim (Hrsg.): *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York 1986.
[7] Einen detaillierten Überblick geben die Proceedings neuerer internationaler Tagungen: a) *J. Phys. Colloq.* 44-C3 (1983) (Hrsg.: R. Comes, P. Bernier, J. J. André, J. Rouxel); b) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 77, 79, 82, 83, 85 (1981) und 86 (1982) (Hrsg.: A. J. Epstein, E. M. Conwell); c) *Chem. Scr.* 17 (1981) (Hrsg.: K. Carneiro); d) *Lect. Notes Phys.* 95, 96 (1979) (Hrsg.: S. Barisic, A. Bjelis, J. R. Cooper, B. A. Leontic); e) *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 313 (1978) (Hrsg.: J. S. Miller, A. J. Epstein).
[8] L. R. Melby, *Can. J. Chem.* 43 (1965) 1448.
[9] C. J. Fritchie, *Acta Crystallogr.* B 20 (1966) 892; J. P. Pouget, S. Megert, R. Comes, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 486.
[10] J. S. Miller, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1639.
[11] H. J. Keller, Z. G. Soos, *Top. Curr. Chem.* 127 (1985) 169.
[12] a) H. Kuzmany, M. Elbert, *Solid State Commun.* 35 (1980) 597; b) H. Kuzmany, M. Elbert, B. Kundu, *Chem. Scr.* 17 (1981) 33.
[13] K. Dietz, S. Flandrois, H. J. Keller, P. Koch, J. Queckbörner, D. Schweizer, *Chem. Scr.* 17 (1981) 93.
[14] a) H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 1435; b) K. Dietz, H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, D. Wehe, *Z. Naturforsch.* B 37 (1982) 437.
[15] Für $R = Me$ ist der Komplex isomorph zu $[NMP][TCNQ]$ [14a].
[16] Für starke Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen ist meist nur ein Elektron pro Atom erlaubt. In diesem Fall führt ein Elektron pro zwei Atome zu einem halbgefüllten Band.
[17] Diese Verzerrung ist der Jahn-Teller-Verzerrung ähnlich, die in endlich großen Molekülen mit sonst degeneriertem Grundzustand auftritt.

- [18] H. Kobayashi, Y. Kobayashi in J. S. Miller (Hrsg.): *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 2, Plenum, New York 1982, S. 259; R. Comes, G. Shirane in J. T. Devreese, R. P. Evrard, V. E. van Duven (Hrsg.): *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, Plenum, New York 1979, S. 17.
- [19] a) J. P. Pouget, *Chem. Scr.* 17 (1981) 85; b) S. Mazumdar, S. N. Dixit, A. N. Bloch, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 4842; S. Mazumdar, A. N. Bloch, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 207.
- [20] A. J. Epstein, J. S. Miller, J. P. Pouget, R. Comes, *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981) 741.
- [21] Der $0.94e^0$ -Transfer wurde durch früher gemessene NMR-Daten nahegelegt; M. A. Butler, F. Wudl, Z. G. Soos, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 4708. Eine Analyse der Raman-Frequenzverschiebung stützt die Annahme des $0.67e^0$ -Transfers, der sich auch aus der diffusen Röntgenstreuung ergibt.
- [22] Die diffuse Röntgenstreuung durch $2k_F$ -Bereiche wurde sowohl am Kationen- als auch am Anionenstapel beobachtet.
- [23] a) A. N. Bloch, R. B. Weisman, C. M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* 28 (1972) 753; A. A. Gogolin, S. P. Zolotukhim, V. I. Melnikov, E. I. Rashba, I. F. Shchegolev, *JETP Lett. Engl. Transl.* 22 (1975) 278; C. Papatriantafillou, *Phys. Status Solidi B* 88 (1978) 663; V. K. S. Shante, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 2597; b) F. Devreux, M. Nechtschein, G. Gruner, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 53.
- [24] G. Theodorou, M. H. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 1014; G. Theodorou, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 2264, 2272.
- [25] B. A. Weinstein, M. L. Slade, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Solid State Commun.* 37 (1981) 643.
- [26] A. J. Epstein, J. S. Miller in L. Alcacer (Hrsg.): *The Physics and Chemistry of Low-Dimensional Solids*, Reidel, Amsterdam 1980, S. 339.
- [27] A. Troup, J. S. Miller, A. J. Epstein, unveröffentlicht.
- [28] W. G. Clark, J. Hammann, J. Sanny, L. C. Tippie, *Lect. Notes Phys.* 96 (1979) 255; Z. G. Soos, S. R. Bondeson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 85 (1982) 19; W. G. Clark, L. C. Tippie, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 2913.
- [29] a) M. J. Rice, *Phys. Lett. A* 71 (1979) 152; J. R. Schrieffer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 77 (1981) 201; W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 1698; b) A. J. Heeger, *Handbook of Conducting Polymers* 2 (1986) 729; R. R. Chance, D. S. Bourdreaux, J. L. Bredas, R. Sibley, *ibid.* 2 (1986) 825.
- [30] M. J. Rice, E. J. Mele, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 1339.
- [31] a) A. J. Epstein, J. W. Kaufer, H. Rommelmann, I. A. Howard, E. M. Conwell, J. S. Miller, J. P. Pouget, R. Comes, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 1037; b) A. J. Epstein, R. W. Bigelow, J. S. Miller, R. P. McCall, D. B. Tanner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 43.
- [32] E. M. Conwell, I. A. Howard, *Synth. Met.* 13 (1986) 71; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 51; I. A. Howard, E. M. Conwell, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 2140.
- [33] R. P. McCall, D. B. Tanner, A. J. Epstein, I. A. Howard, E. M. Conwell, unveröffentlicht.
- [34] S. Mazumdar, S. N. Dixit, A. N. Bloch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 35.
- [35] P. Pincus in H. J. Keller (Hrsg.): *Low-Dimensional Cooperative Phenomena*, Plenum, New York 1974, S. 1; I. F. Shchegolev, *Phys. Status Solidi* 12 (1972) 9; A. J. Epstein, S. Etemad, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 952.
- [36] A. J. Epstein, E. M. Conwell, D. J. Sandman, J. S. Miller, *Solid State Commun.* 23 (1977) 355; A. J. Epstein, E. M. Conwell, *ibid.* 24 (1977) 627.
- [37] L. Z. Azevedo, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Mol. Liq. Cryst.* 120 (1985) 67.
- [38] I. A. Howard, E. M. Conwell, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 6879; E. M. Conwell, I. A. Howard, *J. Phys. Colloq.* 44-C3 (1983) 1487.
- [39] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* 12 (1973) 1125.
- [40] M. J. Rice, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 36.
- [41] D. B. Tanner, J. E. Deis, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Solid State Commun.* 31 (1979) 671.