

Über die Ladungsträgererzeugung in organischen Flüssigkeiten

H. BÄSSLER und N. RIEHL

Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **20 a**, 85—90 [1965]; eingegangen am 23. September 1964)

At higher temperatures organic liquids show an intrinsic conductivity with an activation energy E_1 which is characteristic for each substance. With carbonyl compounds a linear relation between E_1 and the wave number $\tilde{\nu}$ of the infrared vibration of the C=O group is observed. Therefore a linear decrease of E_1 with increasing portion of the polar valence-band structure $C^\oplus-C^\ominus$ within the carbonyl-bond can be assumed. Within one molecule this polar structure forms a "short-living ion-pair" which can be excited thermally out of the resonance state by the energy E' . If E_{Coul} is the COULOMB energy necessary to separate the electron from the "ion-pair", the total energy required to form a charge-carrier is: $E_1 = E' + \frac{1}{2} E_{\text{Coul}}$. Charge-transfer-complexes, always present as impurities, enable a similar formation of charge-carriers. In this case it holds $E'=0$ and one obtains the activation energy for the low temperature conductance of organic liquids: $E_2 = e^2/2 \epsilon r$. The model explains the activation energy without involving relatively high optical molecular levels.

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichstrom-Dunkelleitfähigkeit organischer Flüssigkeiten gehorcht dem Gesetz¹:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \sigma_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \sigma_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right).$$

Bei höherer Temperatur überwiegt der erste Term, dessen Konstanten E_1 und σ_{01} reinheitsunabhängig sind. Dagegen wächst σ_{02} mit zunehmender Verunreinigung bei gleichbleibendem E_2 . Die Aktivierungsenergie E_2 ist COULOMBScher Natur²:

$$E_2 = e^2/(2 \epsilon r).$$

Bis zu Feldstärken von etwa 30 kV/cm verläuft die Strom-Feldstärkencharakteristik linear, für $F > 30$ kV/cm superlinear. Sie kann durch das Gesetz

$$j \sim \sinh[(eF x_0)/(kT)]$$

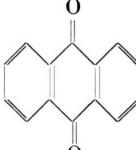
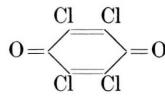
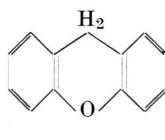
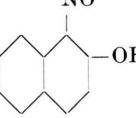
beschrieben werden¹, wobei x_0 eine charakteristische Länge von der Größenordnung 150 Å ist. Die vorliegende Arbeit berichtet nun über Messungen der „Hochtemperaturaktivierungsenergie“ E_1 für substituierte Kohlenwasserstoffe, sowie über eine daraus folgende Konzeption für den Leitungsmechanismus organischer Flüssigkeiten.

1. Meßergebnisse

Eine Beschreibung der Meßzelle findet sich in einer früheren Arbeit³. Dort wurde auch erläutert, daß im Hochtemperaturgebiet die Leitfähigkeit einer

Zweikomponenten-Mischung einem linearen Mischungsgesetz gehorcht:

$$\sigma_1^{(M)} = (1 - c) \sigma_1^{(W)} + c \sigma_1^{(G)} \quad (1)$$

Name	Formel	E_1 [eV]
aromatische Kohlenwasserstoffe		0,87
Anthrachinon		0,63
Chloranil		0,61
Hydrochinon		0,74
Xanthen		0,73
α -Nitroso- β -naphthol		0,63

Tab. 1. Aktivierungsenergien E_1 einiger sauerstoffhaltiger Moleküle.

¹ H. BÄSSLER, Phys. kond. Mat. **2**, 187 [1964].

² H. VOGEL u. H. BÄSSLER, Z. Naturforsch. **19 a**, 1070 [1964].

³ H. BÄSSLER, Z. Naturforsch. **19 a**, 1389 [1964].



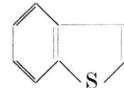
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

(c = rel. Mol-Konzentration des Gastes G, W = Wirt). Ist $E_1^{(G)} < E_1^{(W)}$, so dominiert bei nicht zu kleinem c die Leitfähigkeit des gelösten Stoffes. Wenn keine Assoziatbildung zwischen Wirt- und Gastmolekülen auftritt, ist die gemessene Aktivierungsenergie $E_1^{(G)}$ unabhängig vom Lösungsmittel. In den Tab. 1, 2, 3 sind in Lösung gemessene E_1 -Werte verschiedener substituierter und heterocyclischer Kohlenwasserstoffe aufgeführt. Als Lösungsmittel wurden verwendet: Cyclohexan, Dekalin, n-Hexan, n-Heptan, Diphenyl und Hexachlorbenzol. Diphenyl und C_6Cl_6 wurden zonengereinigt, von den restlichen Substanzen wurden analysesreine Proben verwendet. Die Reinheit war ausreichend, wenn die „Verunreinigungsleitfähigkeit“ σ_2 um mindestens eine Zehnerpotenz unter der interessierenden Leitfähigkeit σ_1 der Lösung lag (an Hand der Aktivierungsenergien kann eindeutig zwischen σ_1 und σ_2 unterschieden werden).

Name	Formel	E_1 [eV]
Thionaphthen		0,70
Thio- β -naphthol		0,70
Thioharnstoff		0,61

Tab. 2. Aktivierungsenergien E_1 einiger schwefelhaltiger Moleküle.

Name	E_1 [eV]	Name	E_1 [eV]
Benzoylchlorid	0,65	Salicyaldehyd	0,57
Diisobutylketon	0,63	Benzophenon	0,555
Acetaldehyd	0,62	Dimethylformamid	0,51
Benzylbenzoat	0,60	Benzamid	0,51
Aceton	0,59	Naphthoyleacetamid	0,495
Benzaldehyd	0,59	Harnstoff	0,49
Acetophenon	0,58		

Tab. 3. Aktivierungsenergien für Carbonylderivate.

2. Diskussion

Bei unsubstituierten Kohlenwasserstoffen ist E_1 von der chemischen Konstitution unabhängig. Dies spricht dafür, daß die C – H-Gruppe oder nur das

H-Atom für E_1 verantwortlich ist^{3a}. Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß Moleküle, die ein zweibindiges Sauerstoffatom enthalten, ebenfalls unter sich ähnliche E_1 -Werte haben. Tab. 2 gibt einige Werte für schwefelhaltige Verbindungen. Offensichtlich ist E_1 keine Eigenschaft des ganzen Moleküls, sondern nur eines bestimmten Atoms (und seines Bindungszustandes) im Molekül. Eine Bestätigung dafür liefert der Befund, daß bei Anthrachinon und Chloranil Lösungen in C_6Cl_6 die durch die C = O-Gruppen-Aktivierungsenergie charakterisierte Mischungsleitfähigkeit proportional der Konzentration der C = O-Gruppen ist (s. Abb. 1). (Die Abweichung bei Chloranil für

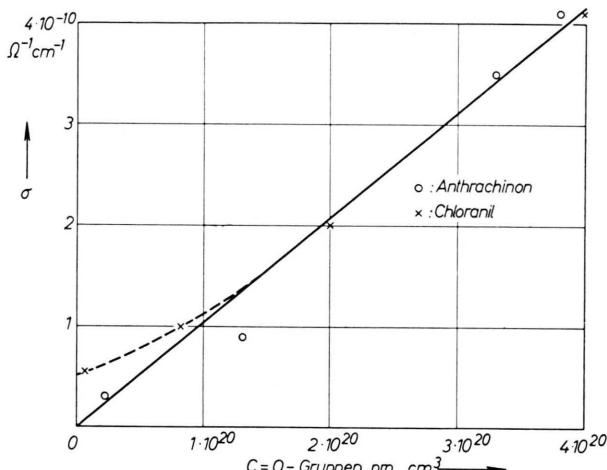


Abb. 1. Leitfähigkeit einer Mischung von Anthrachinon bzw. Chloranil in C_6Cl_6 in Abhängigkeit von der Konzentration der C = O-Gruppen.

$c \rightarrow 0$ beruht vermutlich auf Energiewanderung^{3.)}. Um genaueren Aufschluß über den Einfluß von benachbarten Gruppen auf die für ein Atom charakteristische Aktivierungsenergie zu erhalten, wurden Verbindungen vom Typ $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ C=O \\ | \\ R_2 \end{array}$ untersucht (Tab. 3). Trägt man E_1 gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der Carbonylbande auf⁴, so erhält man eine Gerade⁵ (Abb. 2), deren Gleichung gegeben ist durch:

$$E_1 = 8,7 \cdot 10^{-4} \tilde{\nu} - 0,9 \text{ [eV]} \quad (\tilde{\nu} \text{ in } cm^{-1}). \quad (2)$$

^{3a} In einer folgenden Arbeit wird diese Frage eingehender diskutiert: H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Z. Naturforschg. **20a** [1965], im Druck.

⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys. Tabellen, 6. Aufl., I. Bd., Teil 2, Berlin 1951.

⁵ H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Physics Letters **12**, 101 [1964].

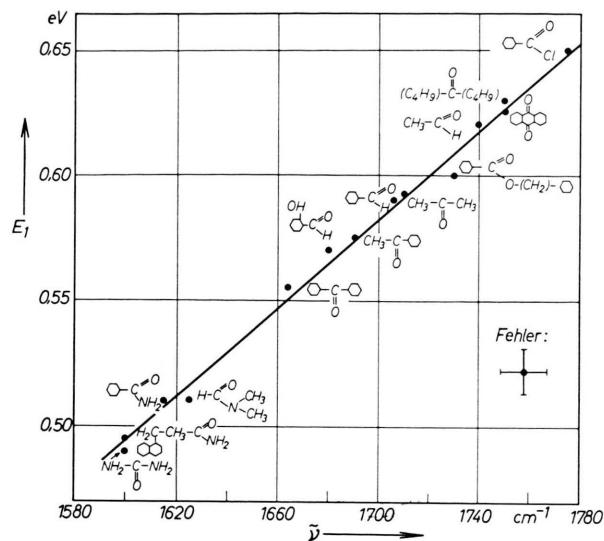
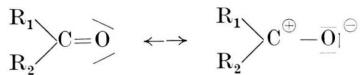


Abb. 2. Abhängigkeit von E_1 von der Wellenzahl der Carbonylbande.

Zur Erklärung dieses Effektes bieten sich zwei Möglichkeiten an:

a) Die Leitfähigkeit steht in direktem Zusammenhang mit der Infrarot-Schwingung der C = O-Gruppe. Es müßte dann aber $\lim_{\bar{\nu} \rightarrow 0} E_1$ gleich Null sein und nicht $-0,9$ eV, wie durch Gl. (2) angegeben. Außerdem wurden nach Tab. 1 für Xanthen und Hydrochinon ähnliche E_1 -Werte gefunden, obwohl sich die Eigenschwingungen des O-Atoms in beiden Molekülen auf Grund der verschiedenen Massen der Bindungspartner wesentlich unterscheiden müßten. Daraus bevorzugen wir die zweite Deutungsmöglichkeit:

b) Der Bindungszustand der Carbonylgruppe wird durch die Mesomerie



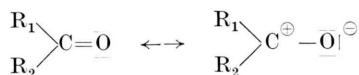
beschrieben. Je nach den Bindungsverhältnissen ist die positive Ladung ihrerseits infolge Mesomerie über das System $R_1 - C - R_2$ verteilt. Das Gleichgewicht liegt um so mehr auf der rechten Seite, je elektropositiver der Rest R_1 bzw. R_2 ist (z. B. $-NH_2$). Die Wellenzahl $\bar{\nu}$ nimmt dabei ab und erreicht im Grenzfall den für die C – O-Einfachbindung charakteristischen Wert von etwa 1200 cm⁻¹.

Gleichzeitig nimmt die röntgenographisch bestimmbare Bindungslänge d der Carbonylgruppen zu⁶. Im Bereich $1400 \lesssim \bar{\nu} \lesssim 1900$ cm⁻¹ besteht eine lineare Beziehung zwischen d und $\bar{\nu}$:

$$\bar{\nu} = 2600(d_{C-O} - d) + \bar{\nu}_{C-O}. \quad (3)$$

Für die C – O-Einfachbindung gelten dabei die Werte $d_{C-O} = 1,43$ Å, $\bar{\nu}_{C-O} = 1200$ cm⁻¹ (für einfache bis dreifache C – N-Bindungen gilt ebenfalls eine nahezu lineare Beziehung zwischen d und $\bar{\nu}$ ⁷). Da in dem betrachteten Meßbereich die Bindungslänge d in guter Näherung eine lineare Funktion der Bindungsordnung ist⁸, bedeutet Gl. (3), daß $\bar{\nu} - \bar{\nu}_{C-O}$ dem relativen Anteil der zweiten, durch π -Elektronen bewirkten Bindung proportional ist oder, was dasselbe bedeutet, daß $\bar{\nu}_{C=O} - \bar{\nu}$ dem Anteil der polaren Struktur $C^\oplus - O^\ominus$ proportional ist ($\bar{\nu}_{C=O}$ bezieht sich auf die reine Doppelbindung). Der Grenzfall $\bar{\nu} = \bar{\nu}_{C-O}$ charakterisiert die reine polare Grenzstruktur mit einer Einfachbindung. Nimmt nun, wie Gl. (2) angibt, auch die Aktivierungsenergie E_1 linear mit $\bar{\nu}$ ab, so bedeutet dies einen linearen Zusammenhang zwischen E_1 und der Anteiligkeit der polaren Grenzstruktur am Bindungszustand der Carbonylgruppe. (In Analogie dazu wurde eine lineare Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie für die Neutralhydrolyse substituierter N-Benzoylimidazole und der Carbonyl-Wellenzahl gefunden⁹. Dabei ist $\Delta E / \Delta \bar{\nu} = 0,0068$ etwa um den Faktor 8 größer, als sich nach Gl. (2) ergibt.)

Man kann daraus folgendes Bild für die Ladungsträgererzeugung ableiten: Durch Beteiligung der polaren Grenzstruktur wird innerhalb des Moleküls eine Ladungstrennung erreicht. Das Molekül geht hierdurch in einen energetisch tieferen Zustand über. Die Beschreibung des Bindungszustandes durch die Mesomerie



bedeutet nicht, daß die Grenzstrukturen im Grundzustand realisiert sind. Es ist nur die Aufenthaltswahrscheinlichkeit desjenigen Kohlenstoffelektrons, das mit einem p-Elektron des Sauerstoffs eine π -Bindung bildet, in der Nähe des O-Atoms größer, als

⁶ C. A. COULSON, J. Phys. Chem. **56**, 311 [1952].

⁷ H. A. STAAB, W. OTTING u. A. UEBERLE, Z. Elektrochemie **61**, 1000 [1957].

⁶ M. MARGOSHES, F. FILIWALK, V. A. FASSEL u. R. E. RUNDLE, J. Chem. Phys. **22**, 381 [1954].

⁷ E. M. LAYTON, R. D. KROSS u. V. A. FASSEL, J. Chem. Phys. **25**, 135 [1956].

in der Nähe des C-Atoms (größere Elektronegativität des Sauerstoffs). Qualitativ liegt der in Abb. 3 skizzierte Potentialverlauf vor. Wird thermische Anregungsenergie zugeführt, so kann die reine polare Grenzstruktur angeregt werden, wobei ihre Lebens-

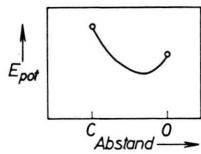


Abb. 3. Potentielle Energie für ein π -Bindungselektron in der C=O-Gruppe.

dauer τ sehr klein sein wird (rasche Fluktuation der Ladung). Es ist dann das von RIEHL¹⁰ zur Deutung der Leitfähigkeit organischer Isolatoren vorgeschlagene „kurzlebige Ionenpaar“ innerhalb eines Moleküls realisiert, wobei die negative Ladung am Sauerstoff lokalisiert ist, während die positive Ladung über das restliche Molekül verteilt sein kann. Ist τ größerenordnungsmäßig vergleichbar mit $1/\lambda$, wenn λ die Ablösewahrscheinlichkeit des Elektrons bedeutet, so kann die völlige Trennung vom „Muttermolekül“ erfolgen. Das Experiment ergibt, daß die Trennungsenergie durch ein gestörtes COULOMB-Potential bestimmt wird (ε ist in der Nähe des Muttermoleküls eine Funktion des Ortes). Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit setzt sich somit aus 2 Anteilen zusammen:

$$E_1 = E' + \frac{1}{2} E_{\text{Coul}}. \quad (4)$$

E' stellt eine Art Mesomerieenergie für die kurzzeitige Anregung der polaren Grenzstruktur dar, der Faktor $\frac{1}{2}$ vor E_{Coul} tritt wegen der bimolekularen Rekombination bei der Ladungstrennung auf. Den COULOMB-Anteil erhält man aus Gl. (2) für $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{C}-\text{O}}$ zu $E_{\text{Coul}} \approx 0,4$ eV. Legt man einen Abstand von 3 Å zugrunde, bis auf den die Ladungen durch Mesomerie und Anregung auseinandergeführt werden, so erhält man eine „mikroskopische DK“ in der Nähe des Ionenpaars von $\varepsilon = e^2/(2 E_e r) \approx 10$, ein plausibler Wert. Theoretische Berechnungen der Mesomerieenergie von Carbonylverbindungen liegen nicht vor, da die Abschätzung des Energieinhaltes polarer Grenzstrukturen beträchtliche Schwierigkeiten bereitet. Außerdem wäre zur zeitweiligen Lokalisierung eines überschüssigen Elektrons am Sauerstoffatom möglicherweise nur ein Teil der Energie

erforderlich, die sich aus der Betrachtung des statischen Problems ergibt.

Man kann versuchen, den durch Gl. (2) ausgedrückten linearen Zusammenhang zwischen E_1 und $\tilde{\nu}$ theoretisch zu deuten. Die Wellenfunktion für den Bindungszustand der Carbonylgruppe kann als Summe geschrieben werden

$$\psi = a \psi_a + b \psi_b, \quad (5)$$

ψ_a mit Eigenwert E_a charakterisiert die reine Doppelbindung C=O,

ψ_b mit Eigenwert E_b charakterisiert die reine polare Grenzstruktur C⁺-C⁻.

Die Anteiligkeiten der Zustände ψ_a und ψ_b am Grundzustand werden durch a^2 und b^2 gegeben, wobei $a^2 = 1 - b^2$. Da zwischen ψ_a und ψ_b Wechselwirkung besteht ($\int d\tau \psi_a H \psi_b \neq 0$), was gerade das Kennzeichen der Mesomerie ist, kann man die Gesamtenergie nur als Funktion der Einzelenergien angeben:

$$E = E(a^2 E_a + b^2 E_b) = E(a^2(E_a - E_b) + E_b). \quad (6)$$

Aus Gl. (3) kann man abschätzen, daß bei den in Tab. 3 aufgeführten Substanzen $a^2 \approx 0,5$ bis 0,6 ist, d. h. es ist zweckmäßig, Gl. (6) in eine TAYLOR-Reihe um einen festen Wert a_0^2 zu entwickeln:

$$E(a^2) = E(a_0^2) + \left(\frac{\partial E}{\partial a^2} \right)_{a_0^2} \Delta a^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial (a^2)^2} \right)_{a_0^2} (\Delta a^2)^2 + \dots . \quad (7)$$

In erster Näherung gilt also

$$E(a^2) = E(a_0^2) + (\partial E / \partial a^2)_{a_0^2} \Delta a^2. \quad (8)$$

Um die fluktuierende polare Grenzstruktur der Energie $E_p = n E_b$ ($n < 1$, da nicht der statische Fall vorliegt) zu erzeugen, muß daher die Energie

$$E_p - E = \underbrace{n E_b - E(a_0^2)}_{\text{const}} - (\partial E / \partial a^2)_{a_0^2} \Delta a^2 \quad (9)$$

aufgewendet werden. Da die Bindungslänge d linear mit der Bindungsordnung abnimmt, kann man aus Gl. (3) folgern:

$$\frac{d_{\text{C}-\text{O}} - d}{d_{\text{C}-\text{O}} - d_{\text{C}=0}} = \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\text{C}-\text{O}}}{\tilde{\nu}_{\text{C}=0} - \tilde{\nu}_{\text{C}-\text{O}}} = a^2. \quad (10)$$

Also ist $\Delta a^2 \sim \Delta \tilde{\nu}$ (10). Setzt man (10) in (9) ein, so erhält man das experimentell gefundene Ergebnis:

$$E_p - E = E' = \text{const}_1 + \text{const}_2 \cdot \Delta \tilde{\nu}. \quad (11)$$

¹⁰ N. RIEHL, Ann. Phys., Lpz. (6) **20**, 93 [1957].

(Das Vorzeichen von $\Delta\tilde{\nu}$ ist durch Wahl von a_0^2 festgelegt.) Über den Gültigkeitsbereich von (11) kann theoretisch nichts ausgesagt werden. Aus dem Experiment kann man nur auf das wahrscheinliche Vorzeichen von notwendigen Korrekturen schließen. Lineare Extrapolation liefert $E_1(\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{C=0}) = 0,15$ eV. Dieser Wert dürfte zu klein sein ($= \frac{1}{2} E_{\text{Coul}}$!), so daß bei kleinen $\tilde{\nu}$ -Werten eine positive Korrektur angebracht erscheint (Abb. 4). Im Fall des Hydrochinons dürfte näherungsweise der unpolare Grenzfall verwirklicht sein: Am Sauerstoff wird ein p-Elektron zur Bindung des Wasserstoffatoms benötigt. Es ist keine Überschüßladung vorhanden, so daß rein fiktiv E_1 mit $\tilde{\nu}_{C=0}$ in Beziehung gesetzt werden kann. Daraus ergibt sich eine negative Korrektur der $E_1(\tilde{\nu})$ -Geraden für große $\tilde{\nu}$ (Abb. 4).

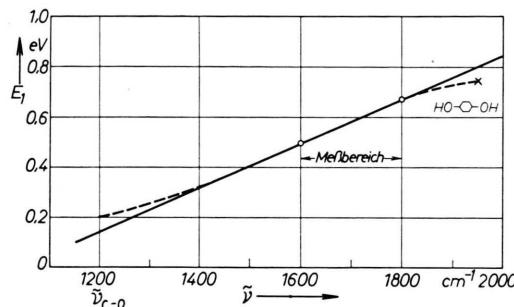


Abb. 4. Extrapolation der $E_1(\tilde{\nu})$ -Geraden; gestrichelt = geschätzte Korrektur.

3. Analogie zur Niedertemperaturleitfähigkeit

In der Arbeit von VOGEL und BÄSSLER² wird die Aktivierungsenergie E_2 der Niedertemperaturleitfähigkeit als reine COULOMB-Energie erklärt:

$$E_2 = e^2 / (2 \epsilon r) . \quad (12)$$

Dabei ist r ein charakteristischer Abstand, bis auf den die Ladungen ohne thermisch meßbaren Energieaufwand auseinander geführt werden müssen, um dann durch Zuführung von E_2 völlig getrennt zu werden. Es ist $4 \text{ Å} \lesssim r \lesssim 9 \text{ Å}$. Zur Erklärung der Ladungstrennung bis auf den Abstand r kann ebenfalls die Bildung eines „kurzlebigen Ionenpaars“ herangezogen werden, diesmal aber unter Mitwirkung zweier verschiedener Moleküle, die assoziieren und einen „charge-transfer-Komplex“ bilden. Das elektronegative Molekül wirkt als Elektronenakzeptor, das andere als Donator. Im Grundzustand liegt das Gleichgewicht vor:



Die Klammer beschreibt einen mesomeren Zustand. Durch bestimmte Anteiligkeit des ionaren Zustandes tritt zu der VAN DER WAALSSchen Bindungsenergie noch der „Resonanzanteil“ R_n , so daß das in Abb. 5 skizzierte Energie-Termschema vorliegt. Durch Be-

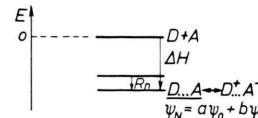


Abb. 5. Termschema für den Grundzustand eines charge-transfer-Komplexes.

teiligung der polaren Struktur besitzt das Assoziat ein Dipolmoment, das sogen. Mesomeriemoment μ_M , aus dessen Größe auf die Gewichtsfaktoren a^2 und b^2 geschlossen werden kann. Tab. 4 gibt einige Zahlenwerte¹¹.

Komplex	μ Debye	$\frac{100 b^2}{a^2 + b^2}$ [%]	R_n kcal/Mol	ΔH kcal/Mol
Chloranil-Naphthalin	0,90	4,1	-2,35	-3,9
Tetracyanäthylen-Naphthalin	1,28	6,3	-2,5	-4,0
Jod-Benzol	0,72	2,8		
Jod-Pyridin	4,5	25,0		

Tab. 4. Mesomeriemoment, Anteiligkeit des ionaren Zustandes und Bindungsenergien einiger CT-Komplexe.

Es besteht also eine enge Analogie zwischen dem mesomeren Zustand der Carbonylgruppe und dem eines CT-Komplexes, so daß es naheliegt, auch den Mechanismus der Ladungsträgererzeugung zu übertragen. Es ist nämlich experimentell sichergestellt, daß σ_{02} mit zunehmender Verunreinigung der Grundsubstanz mit Komplexbildnern (z. B. Naphthalin + Acridin oder Benzol + Jod) wächst, wobei zumindest bei geringen Konzentrationen von nicht zu starken Komplexbildnern E_2 unverändert bleibt. (Quantitatives Material wird in einer späteren Arbeit mitgeteilt.) Vergleich von (12) mit Gl. (4) zeigt allerdings, daß in diesem Fall der „Mesomerieanteil“ E' an der Aktivierungsenergie verschwindet. Im σ_2 -Bereich führt also der mesomere Grundzustand des Komplexes bereits zu einer Ladungsträgererzeugung, d. h. es muß im Komplex eine zeitweilige Elektronenlokalisierung erfolgen, die keine Energie erfordert. Dies kann folgendermaßen begründet werden:

¹¹ G. BRIEGLEB, Elektronen-Donator-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin 1961, S. 22.

Innerhalb eines CT-Komplexes beträgt der intermolekulare Abstand etwa 3 bis 3,5 Å. Die Wellenfunktion für das „transfer“-Elektron, das die zusätzliche Komplexbildung bewirkt, lautet

$$\psi = a \psi_0(DA) + b \psi_1(D^+ A^-).$$

Infolge des großen Molekülabstandes wird $|\psi^2|$ etwa die in Abb. 6 skizzierte Abhängigkeit vom Ort besitzen. Im Gegensatz zur normalen kovalenten Bindung ist die Elektronendichte zwischen den Bin-

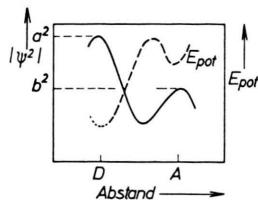


Abb. 6. Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein „charge-transfer“-Elektron; gestrichelt: potentielle Energie.

dungspartnern sehr gering, d. h. man kann annehmen, daß das Elektron zwischen beiden Molekülen hin und her wechselt, wobei $b^2/(a^2 + b^2)$ als mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Akzeptor gedeutet werden kann. Der Grenzfall der polaren Struktur ist also zeitweilig realisiert, ohne daß Energiezufuhr notwendig wäre. (Das Auftreten einer CT-Absorptionsbande spricht ebenfalls dafür, daß das Elektron tatsächlich vom Donor zum Akzeptor befördert wird.) Ist das Elektron gerade am Akzeptor lokalisiert, so ist es eine Frage der Wahrscheinlichkeit, ob es zurückspringt oder gegen die COULOMB-Anziehung völlig vom positiven Rumpf getrennt wird. In diesem Fall kann als Aktivierungsenergie nur die COULOMB-Energie auftreten.

4. Wertung des Modells

a) Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Deutung der Leitfähigkeit organischer Flüssigkeiten war die Kleinheit der Aktivierungsenergien. Diese stehen in keinem Zusammenhang mit den allerdings im Dampfzustand gemessenen Ionisierungsenergien, wie Tab. 5 zeigt. Außerdem kann keine Verbindung mit den ebenfalls hochliegenden optischen Niveaus bestehen (s. Tab. 6; die λ_{\max} -Werte wurden in Wasser oder Methanol-Lösung bestimmt¹²). Die Lichtabsorption beginnt erst bei etwa 250 m μ , was 5 eV entspricht. Überdies sind Ionisierungsenergie und optische Absorption Moleküleigenschaften, die nur

durch Substituenten modifiziert werden, während die Aktivierungsenergie E_1 gerade spezifisch für die Substituenten ist.

Substanz	$I[\text{eV}]^{13}$	$E_1[\text{eV}]$
Benzol	9,52	—
Naphthalin	8,3	0,87
Anthracen	7,2	0,86
Acetophenon	9,77	0,57
Benzaldehyd	9,82	0,59
Nitrobenzol	10,15	0,46

Tab. 5. Vergleich von Ionisierungsenthalpie I und Aktivierungsenergie E_1 .

Substanz	$\lambda_{\max} [\text{m}\mu]$	$E_1[\text{eV}]$
Diphenyl	251	0,87
Benzol	203,5	—
Chlorbenzol	209	0,87
Anilin	230	0,87
Benzaldehyd	249	0,59
Nitrobenzol	268	0,46

Tab. 6. Vergleich der langwelligsten Absorptionsbande mit der Aktivierungsenergie E_1 .

Diese Unabhängigkeit der Aktivierungsenergie vom optischen Niveau folgt zwangsläufig aus dem aufgestellten Modell. Im Endeffekt wird zwar in der Flüssigkeit Ionisierung erreicht, doch wird die notwendige Ionisierungsenergie durch mesomere Effekte, die zu einer intra- bzw. intermolekularen Ladungstrennung führen, wesentlich erniedrigt. Außerdem ist der COULOMB-Anteil in der Flüssigkeit um den Faktor $1/\epsilon$ gegenüber der Gasphase gesenkt. Das bedeutet, daß in organischen Flüssigkeiten eine Präionisation bei einer Energie stattfindet, die weit unterhalb der optischen Ionisierungsenergie liegt.

b) Das Modell vermag Hoch- und Niedertemperaturleitfähigkeit durch einen einheitlichen Mechanismus zu beschreiben. Die früher¹ gefundene einheitliche Strom-Feldstärkecharakteristik im ganzen Temperaturbereich wird somit verständlich. Allerdings kann die eingangs erwähnte charakteristische Länge $x_0 \approx 150$ Å nicht befriedigend erklärt werden.

c) Die früher¹ geäußerte Ansicht, daß sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ladungsträgererzeugung im Volumen und nicht an der Elektrode abspielt, wird bestätigt, desgleichen die Identifizierung von σ_1 mit Eigenleitung. Die Unabhängigkeit von E_1 vom Lösungsmittel kann durch ähnliche Dielektrizitätskonstanten der unpolaren Lösungsmittel erklärt werden.

¹³ J. D. MORRISON u. A. J. C. NICHOLSON, J. Chem. Phys. **19**, 1305 [1951].

¹² L. DOOLE u. J. M. VANDENBILT, J. Chem. Soc. **69**, 2714 [1947].