

Zeitaufgelöste Untersuchung atomarer  
Ordnung in  
Tetrathiafulvalen-Tetracyanochinodimethan  
(TTF-TCNQ)-Einkristallen nach Anregung  
mit ultrakurzen Lichtpulsen

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
Christian Sager  
aus Hamburg

Hamburg  
2010



Zeitaufgelöste Untersuchung atomarer  
Ordnung in  
Tetrathiafulvalen-Tetracyanochinodimethan  
(TTF-TCNQ)-Einkristallen nach Anregung  
mit ultrakurzen Lichtpulsen

---

Timeresolved Investigation of Atomic Order in  
Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane  
(TTF-TCNQ) Monocrystals after Excitation  
with Ultrashort Light Pulses

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
**Christian Sager**  
aus Hamburg

Hamburg  
2010

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. M. Drescher Dr. T. Tschentscher
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. M. Drescher Prof. Dr. W. Wurth
Datum der Disputation:	11. Februar 2011
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Dr. M. Martins
Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. J. Bartels
Dekan der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften:	Prof. Dr. H. Graener
Leiterin des Fachbereichs Physik:	Prof. Dr. D. Pfannkuche

## Inhaltsangabe

In dieser Doktorarbeit geht es um die zeitaufgelöste Messung der atomaren Struktur nach Anregung der photoinduzierten Phasenumwandlung von eindimensionalen organischen Molekülkristallen. Es gibt in Tetrathiafulvalen-Chloranil-Kristallen (TTF-CA-Kristallen) einen Phasenübergang von der neutralen Phase zur ionischen Phase. Bei diesem Übergang tritt eine Peierls-Verzerrung auf. Es wird ein neues Modell vorgestellt, mit dem der photoinduzierte Phasenübergang in TTF-CA-Kristallen beschrieben werden kann. Dieses Modell wird Ladungsdichtewellenmodell des photoinduzierten strukturellen Phasenübergangs genannt. Es gibt in Tetrathiafulvalen-Tetracyanoquinodimethan-Kristallen (TTF-TCNQ-Kristallen) einen strukturellen Phasenübergang. Bei diesem Phasenübergang wird TTF-TCNQ vom eindimensionalen Metall zum Isolator transformiert. Der Phasenübergang wird durch eine Peierls-Verzerrung hervorgerufen. Das Ladungsdichtewellenmodell ist für die Beschreibung der Prozesse in TTF-TCNQ-Kristallen nach Laseranregung geeignet. Mit dem Ladungsdichtewellenmodell können die Ergebnisse einer zeitaufgelösten Messung der atomaren Struktur von TTF-TCNQ-Kristallen nach Anregung der photoinduzierten Phasenumwandlung vorhergesagt werden. Auf der Grundlage dieser Vorhersage wird ein Experiment zur Untersuchung der photoinduzierten Phasenumwandlung in TTF-TCNQ-Kristallen vorgeschlagen. Das Experiment soll an einem Messplatz für zeitaufgelöste Messungen an einem Synchrotron der dritten Generation mit der „Optischen-Anrege-Röntgenstrahl-Abtast-Technik“ durchgeführt werden. Für die zeitaufgelöste Untersuchung müssen vorbereitende Messungen durchgeführt werden. Die vorbereitenden Messungen bestehen aus der optischen Charakterisierung der Probe und statischen Röntgenmessungen. Die Ergebnisse der vorbereitenden Messungen werden vorgestellt und analysiert.

### Schlagwörter:

photoinduzierte Strukturänderung, zeitaufgelöste Strukturmessung, eindimensionale organische Molekülkristalle, Peierls-Übergang, Ladungsdichtewelle, Metall-Nichtleiter Phasenübergang, neutral-ionischer Phasenübergang, x-ray pump optical probe

## Abstract

This thesis describes time-resolved investigations of the atomic structure of one-dimensional organic molecular crystals after laser excitation of the photo-induced phase transition. There is a neutral to ionic phase transition in tetrathiafulvalene-chloranil-crystals (TTF-CA-crystals). At this phase transition a Peierls distortion occurs. A new model is introduced, that can explain the photo-induced phase transition in TTF-CA-crystals. This model is called charge density wave model of photo induced structural phase transition. There is a structural phase transition in tetrathiafulvalene-tetracyanochinodimethane-crystals (TTF-TCNQ-crystals). At this phase transition the one-dimensional metal TTF-TCNQ is transformed to an insulator. The phase transition is driven by the Peierls distortion. The charge density wave model is appropriate for description of the processes in TTF-TCNQ-crystals after laser excitation. The results of time-resolved measurements of the structure of TTF-TCNQ-crystals after excitation of the photo-induced phase transition can be anticipated with the charge density wave model. On the basis of these anticipated results, a time-resolved measurement for investigation of the atomic structure of TTF-TCNQ after excitation of the photo-induced phase transition is proposed. The time-resolved measurement should be performed at a beamline of a third generation synchrotron by the optical pump x-ray probe technique. The time-resolved measurement is prepared by an optical characterization and by static X-ray diffraction measurements. The results of the optical characterization and the static X-ray diffraction measurements are presented and analyzed.

### Keywords:

photo-induced phase transition, time-resolved structure determination, one-dimensional organic molecular crystals, Peierls transition, charge density wave, metal-insulator phase transition, neutral-ionic phase transition, x-ray pump optical probe

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Eindimensionale Metalle . . . . .	5
2.1.1	Definition . . . . .	5
2.1.2	Hamilton-Operator . . . . .	6
2.1.3	Peierls-Verzerrung . . . . .	9
2.1.4	Ladungsdichtewelle . . . . .	17
2.1.5	Spindichtewelle . . . . .	21
2.1.6	Kohn-Anomalie . . . . .	24
2.1.7	Elektron-Phonon-Kopplung . . . . .	25
2.1.8	Peierls-Fröhlich-Mechanismus . . . . .	29
2.1.9	Amplitudenmode und Phasenmode . . . . .	34
2.2	Röntgenbeugung . . . . .	35
2.2.1	Wirkungsquerschnitt . . . . .	35
2.2.2	Röntgenbeugung an Kristallen . . . . .	38
2.2.3	Ewald-Kugel . . . . .	40
2.2.4	Braggsches Beugungsgesetz . . . . .	42
2.2.5	Diffuse Ebenen und Satellitenspots . . . . .	42
2.2.6	Lorentz-Faktor . . . . .	51
2.2.7	Temperaturfaktor . . . . .	51
<b>3</b>	<b>Proben</b>	<b>55</b>
3.1	TTF-TCNQ-Kristalle . . . . .	56
3.1.1	Geschichte . . . . .	56
3.1.2	Atomare Struktur . . . . .	57
3.1.3	Peierls-Verzerrung . . . . .	59
3.1.4	Phasenübergänge . . . . .	65
3.1.5	Diffuse Streuung . . . . .	68
3.1.6	Ladungstransfer . . . . .	75
3.1.7	Ladungsdichtewelle . . . . .	79

3.1.8	Peierls-Fröhlich-Mechanismus . . . . .	81
3.1.9	Defekte . . . . .	85
3.2	TTF-CA-Kristalle . . . . .	97
3.2.1	Atomare Struktur . . . . .	97
3.2.2	Phasenübergang . . . . .	98
3.2.3	Ladungstransfer . . . . .	103
3.3	Vergleich der Proben . . . . .	104
3.3.1	Gemeinsamkeiten . . . . .	104
3.3.2	Unterschiede . . . . .	105
3.4	Herstellung der Proben . . . . .	106
<b>4</b>	<b>Optische Charakterisierung</b>	<b>109</b>
4.1	Ziel . . . . .	109
4.2	Probenpräparation . . . . .	110
4.3	Fluoreszenzmessung . . . . .	111
4.3.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	111
4.3.2	Auswertung der Daten . . . . .	111
4.4	Transmissionsmessung . . . . .	114
4.4.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	114
4.4.2	Auswertung der Daten . . . . .	118
<b>5</b>	<b>Statische Röntgenbeugung</b>	<b>140</b>
5.1	Beschreibung des Messplatzes . . . . .	140
5.2	Temperaturabhängigkeit der Zellparameter . . . . .	146
5.2.1	Messung von Schultz und Mitarbeitern . . . . .	146
5.2.2	Eigene Messung . . . . .	147
5.2.3	Vergleich der Messungen . . . . .	149
5.2.4	Abschätzung der Defektkonzentration und der Temperatur der Phasenübergänge . . . . .	151
5.3	Abschätzung der Größe des degenerierten Bereichs in TTF-TCNQ-Kristallen . . . . .	152
5.4	Messung der atomaren Struktur . . . . .	153
5.4.1	Vorgehensweise bei der Strukturlösung . . . . .	153
5.4.2	Auswertung der Daten . . . . .	155
5.5	Abschätzung der Defektkonzentration aus der Reflexbreite . . . . .	169
5.6	Satellitenspots . . . . .	171
5.6.1	Abschätzung der Intensität . . . . .	171
5.6.2	Abschätzung der Belichtungszeit . . . . .	173
5.6.3	Genauigkeit der Berechnung der Position von Satellitenspots . . . . .	182
5.6.4	Suche nach Satellitenspots . . . . .	184



5.7	Diffuse Ebenen . . . . .	197
5.7.1	Messparameter und Zellparameter . . . . .	197
5.7.2	Abschätzung des Intensitätsverhältnis von diffusen Ebenen und Bragg-Reflexen . . . . .	198
5.7.3	Abschätzung der Belichtungszeit . . . . .	200
5.7.4	Suche nach diffusen Ebenen . . . . .	202
<b>6</b>	<b>Zeitaufgelöste Röntgenbeugung</b>	<b>209</b>
6.1	Beschreibung des Messplatzes . . . . .	209
6.2	Beschreibung der Technik der zeitaufgelösten Strukturuntersuchung am Messplatz ID09B . . . . .	217
6.3	Zeitaufgelöste Messung der Struktur von TTF-CA Kristallen .	219
6.3.1	Zur theoretischen Beschreibung des photoinduzierten strukturellen Phasenübergangs von TTF-CA . . . . .	219
6.3.2	Vorschlag für ein neues Modell zur Erklärung des photoinduzierten I-N-Phasenübergangs in TTF-CA . . . . .	224
6.3.3	Interpretation von Messergebnissen von zeitaufgelösten Untersuchungen des photoinduzierten I-N-Phasenübergangs mit dem Ladungsdichtewellenmodell . . . . .	238
6.4	Vorschlag für eine zeitaufgelöste Strukturuntersuchung einer photoinduzierten strukturellen Phasentransformation von TTF-TCNQ-Kristallen . . . . .	245
6.4.1	Die Idee . . . . .	245
6.4.2	Messparameter . . . . .	248
6.4.3	Messreflex und Präparation . . . . .	249
6.4.4	Abschätzung der Belichtungszeit . . . . .	251
6.4.5	Photonenenergie des anregenden Laserpulses . . . . .	254
6.4.6	Intensität des anregenden Laserpulses . . . . .	255
6.4.7	Temperatur der Probe . . . . .	256
6.4.8	Beschreibung der Messung . . . . .	257
6.4.9	Erwartete Messergebnisse . . . . .	259
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>262</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>266</b>
<b>A</b>	<b>Atomare Struktur von TTF-TCNQ</b>	<b>315</b>
A.1	Statistische Größen und Zellparameter . . . . .	315
A.2	Atomare Struktur für $T = 10$ K und $T = 20$ K . . . . .	317
A.3	Atomare Struktur für $T = 56$ K . . . . .	321
A.4	Atomare Struktur für $T = 60$ K . . . . .	323

# Kapitel 1

## Einleitung

Die direkteste und genaueste Methode zur Untersuchung der atomaren Struktur einer Probe ist die Röntgenbeugung. Aus der Kenntnis der atomaren Struktur einer Probe können deren physikalische und chemische Eigenschaften berechnet und verstanden werden. Durch zeitaufgelöste Experimente mit Röntgenstrahlung kann die Änderung der atomaren Struktur untersucht werden. Diese Untersuchungen bereichern unser Wissen darüber, wie chemische Bindungen brechen oder aufgebaut werden. Mit dem Bau von Röntgenstrahlungs-Freie-Elektronen-Laser beginnt eine neue Ära der zeitaufgelösten Strukturuntersuchungen. Im Jahr 2014 wird am DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron) in Hamburg der Forschungsbetrieb am XFEL (X-ray Free Electron Laser) beginnen. Der XFEL ist ein Freie-Elektronen-Laser und produziert monochromatische Röntgenpulse mit einer Dauer von ungefähr 100 fs [Alt07]. Die Zahl der Photonen pro Puls liegt in der Größenordnung von einer Billion Photonen. Monochromatische Pulse an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation dauern 100 ps und enthalten ungefähr 100 000 Photonen. Die Länge der Pulse bestimmt die Zeitauflösung. Diese ist am XFEL um drei Größenordnungen kleiner als an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation. Außerdem ist die Zahl der Photonen eines XFEL-Pulses um drei Größenordnungen größer als die Zahl der Photonen eines monochromatischen Pulses an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation. Der XFEL ermöglicht die Untersuchung der atomaren Struktur einer Probe mit einer Zeitauflösung von 100 fs. Es können Proben untersucht werden, die nicht in kristalline Form gebracht werden können. Die Intensität der Pulse ist so groß, dass ein an einem Molekül gebeugter Puls ein detektierbares Beugungsbild erzeugt. Dies bedeutet, dass der Bau

von Röntgenlasern die Untersuchung von Materialien ermöglicht, welche nicht in kristalline Form gebracht werden können.

Diese Doktorarbeit wurde am DESY geschrieben. In dieser Arbeit geht es um die zeitaufgelöste Untersuchung der atomaren Struktur von quasi-eindimensionalen organischen Kristallen. Die Substanzen Tetrathiafulvalen-Tetracyanoquinodimethan (TTF-TCNQ) und Tetrathiafulvalen-Chloranil (TTF-CA) werden untersucht. Das Ziel der Untersuchung ist, den Mechanismus der photoinduzierten atomaren Strukturänderung besser zu verstehen. Neben dem Aspekt der Grundlagenforschung ist die Untersuchung in zwei weiteren Gesichtspunkten nützlich. Erstens ist sie hilfreich für die Realisierung von technischen Anwendungen mit TTF-CA- und TTF-TCNQ-Kristallen. Zweitens werden die Erfahrungen und gewonnenen Erkenntnisse dieser Untersuchung die Durchführung von TTF-CA- und TTF-TCNQ-Experimenten am XFEL erleichtern. Messzeit ist knapp in der Röntgenphysik und ein zügiger Ablauf der Experimente ist wichtig.

Technische Anwendungen, in denen TTF-CA-Kristalle oder TTF-TCNQ-Kristalle die Rolle von Schaltern übernehmen, die durch ultrakurze Laserpulse bedient werden, sind vorstellbar. Man kann hierbei nutzen, dass sich mit der strukturellen Veränderung an Phasenübergängen auch bestimmte physikalische Größen verändern. TTF-CA hat bei einer Temperatur von 81 K einen strukturellen Phasenübergang erster Ordnung [Tor81b]. Oberhalb von 81 K liegt TTF-CA in der neutralen Phase vor. Unterhalb von 81 K ist TTF-CA in der ionischen Phase. Mit der Struktur ändert sich auch die Dielektrizitätszahl von TTF-CA sprunghaft [Oka91]. Eine Kontrolle von Änderungen der Dielektrizitätszahl in der Nähe des Phasenübergangs durch Photoanregung ist möglich [Kos99a]. Eine mögliche Anwendung für TTF-CA wäre, als Dielektrikum die Spannung in einem Kondensator sprunghaft zu verändern. Durch Laserpulse könnte die Spannung gesteuert werden. Eine weitere Größe, die sich bei TTF-CA am Phasenübergang bei 81 K sprunghaft ändert ist die Leitfähigkeit [Tok88]. Dieser Sprung ist abhängig von der Stärke des elektrischen Feldes. Die Leitfähigkeit kann sich dabei um eine Größenordnung ändern. Bei TTF-TCNQ gibt es einen wesentlich größeren Sprung in der Leitfähigkeit. TTF-TCNQ zeigt drei Phasenübergänge, an denen sich die Überstruktur des Kristalls ändert [Abr77]. Diese Phasenübergänge liegen bei  $T = 54$  K,  $T = 49$  K und bei  $T = 38$  K. Mit diesen Phasenübergängen ist eine Änderung der Leitfähigkeit von TTF-TCNQ verbunden. TTF-TCNQ geht im Temperaturbereich der Phasenübergänge stufenweise von der

metallischen Phase in die Isolatorphase über [Jér04]. Bei Temperaturen oberhalb von  $T = 54$  K nimmt die Leitfähigkeit Werte bis zu  $\sigma \approx 10^4 (\Omega\text{cm})^{-1}$  an [Sch81]. Leitfähigkeitsmessungen von TTF-TCNQ-Proben von der Universität von Pennsylvania, die einen Wert von  $\sigma \approx 10^6 (\Omega\text{cm})^{-1}$  ergaben, konnten von anderen Instituten nicht bestätigt werden [Jér04]. Die Leitfähigkeit fällt mit abnehmender Temperatur am Phasenübergang bei  $T = 54$  K um einen Faktor 2 [Jér04]. Bei  $T = 38$  K gibt es einen scharfen Phasenübergang, bei dem TTF-TCNQ mit abnehmender Temperatur in die Isolatorphase übergeht [Jér04; Fer73; Col73]. Für  $T = 20$  K liegt die Leitfähigkeit bei  $\sigma \approx 1 (\Omega\text{cm})^{-1}$  und für  $T = 10$  K bei  $\sigma \approx 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$  [Fer73]. Durch die sprunghaften Leitfähigkeitsänderungen in TTF-TCNQ und TTF-CA könnten Stromkreise schnell geschaltet werden. Der Phasenübergang in TTF-TCNQ und TTF-CA würde durch Laserpulse induziert werden. Der Stromkreis könnte so gesteuert werden.

In dieser Doktorarbeit wird ein neues anschauliches Modell für die Erklärung des photoinduzierten Phasenübergangs von der ionischen Phase zur neutralen Phase von TTF-CA vorgestellt. Dieses Modell ist neu. Es ist im Rahmen dieser Doktorarbeit entwickelt worden. Das Modell wird als Ladungsdichtewellenmodell des photoinduzierten Phasenübergangs von TTF-CA bezeichnet. Der photoinduzierte Phasenübergang von TTF-CA von der ionischen zur neutralen Phase ist sowohl mit zeitaufgelösten Reflektivitätsmessungen als auch mit zeitaufgelösten Röntgenbeugungsmessungen untersucht worden [Nas04a]. Es fehlte bisher ein anschauliches Modell, mit dem die Ergebnisse der zeitaufgelösten Reflektivitätsmessungen und der zeitaufgelösten Röntgenbeugungsmessungen verstanden werden können. Mit dem Ladungsdichtewellenmodell können die Ergebnisse der zeitaufgelösten Reflektivitätsmessungen und der zeitaufgelösten Röntgenbeugungsmessungen erklärt werden. Das Ladungsdichtewellenmodell kann auf eindimensionale Systeme, in denen es durch eine Peierlsverzerrung zur Bildung von Ladungsdichtewellen kommt, übertragen werden. In dieser Doktorarbeit wird das Ladungsdichtewellenmodell auf TTF-TCNQ übertragen. In TTF-TCNQ sollte es einen photoinduzierten Phasenübergang geben. Auf der Grundlage des Ladungsdichtewellenmodells können die Ergebnisse einer zeitaufgelösten Untersuchung des photoinduzierten Phasenübergangs in TTF-TCNQ mit Röntgenbeugung vorhergesagt werden.

Im zweiten Kapitel werden theoretische Grundlagen der Physik

eindimensionaler Metalle beschrieben. Auch Grundlagen für Röntgenbeugung an Kristallen mit Überstruktur werden in diesem Kapitel beschrieben. Der Schwerpunkt liegt auf der Beschreibung von diffuser Streuung durch Überstrukturen im Kristall. Im dritten Kapitel werden die Proben TTF-CA und TTF-TCNQ beschrieben. Es wird gezeigt, dass diese Probensysteme viele gemeinsame Eigenschaften haben. Aufgrund der Ähnlichkeit dieser Systeme kann das im sechsten Kapitel vorgestellte Ladungsdichtewellenmodell des photoinduzierten Phasenübergangs von TTF-CA auf TTF-TCNQ übertragen werden. Im vierten Kapitel wird die optische Charakterisierung der Proben beschrieben. Es wird nach Fluoreszenzstrahlung in bestimmten Wellenlängenbereichen gesucht. Die Eindringtiefe von Laserstrahlung in Abhängigkeit der Wellenlänge wird untersucht. Es wird nach Schwingungsbanden im Transmissionsspektrum gesucht, welche als Indikatoren für die Phase in zeitaufgelösten optischen Messungen genutzt werden könnten. Im fünften Kapitel wird die Messung der statischen Struktur der Proben beschrieben. Aus der temperaturabhängigen Messung der Zellparameter wird die Defektkonzentration in den TTF-TCNQ-Kristallen, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, abgeschätzt. Es wird die Struktur dieser TTF-TCNQ-Kristalle mit Defekten für verschiedene Temperaturen berechnet. Diese Strukturen werden mit den Strukturen von reinen Proben aus der Messung von Schultz und Mitarbeitern [Sch76a] verglichen. Es werden Beugungsmessungen beschrieben und analysiert, die für die Suche nach diffuser Streuung durch Überstrukturen im Kristall durchgeführt worden sind. Im sechsten Kapitel wird die photoinduzierte Phasentransformation in TTF-CA beschrieben. Das Ladungsdichtewellenmodell des photoinduzierten Phasenübergangs in TTF-CA wird beschrieben. Das Ladungsdichtewellenmodell des photoinduzierten Phasenübergangs wird auf TTF-TCNQ übertragen. Der Plan für die zeitaufgelöste Messung an TTF-TCNQ wird vorgestellt. Die Ergebnisse der geplanten Messung werden mit dem Ladungsdichtewellenmodell vorhergesagt.

# Kapitel 2

## Grundlagen

Die eindimensionalen Systeme TTF-TCNQ und TTF-CA werden mit der Methode der Röntgenbeugung untersucht. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird der Zusammenhang zwischen den Reflexen eines Beugungsbildes und der Struktur eines Kristalls erklärt. Im zweiten Abschnitt wird die Peierls-Verzerrung, welche den Metall-Isolator-Übergang in TTF-TCNQ bewirkt, behandelt. Der dritte Abschnitt befasst sich mit dem Übergang von der neutralen Phase zur ionischen Phase.

### 2.1 Eindimensionale Metalle

#### 2.1.1 Definition

In diesem Abschnitt werden kristalline Festkörper betrachtet. Das Kristallgitter wird durch die Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  beschrieben. Die Position eines Punktes im Kristall  $\vec{r}$  wird im Koordinatensystem der Kristallgittervektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  angegeben:

$$\vec{r} = x \cdot \vec{a} + y \cdot \vec{b} + z \cdot \vec{c} \quad (2.1)$$

Eindimensionale bzw. quasi-eindimensionale Metalle sind kristalline Festkörper, welche durch Modelle mit folgenden Eigenschaften beschrieben werden können [Kag88; Jér82]: Entlang einer bestimmten Kristallachse, ist der Überlapp der Molekülorbitale groß. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird angenommen, dass diese bestimmte Kristallachse in der  $b$ -Richtung des Kristalls liegt. Die Moleküle sind in Form von Ketten bzw.

Stapeln entlang der b-Achse angeordnet. Der Festkörper kann entlang der b-Richtung durch ein eindimensionales Bändermodell beschrieben werden. Das Leitungsband ist weder vollständig gefüllt noch unbesetzt. Die Fermi-Energie liegt innerhalb des Leitungsbands. Die Leitfähigkeit entlang der b-Kristallachse ist groß. Der Überlapp der Molekülorbitale senkrecht zur b-Kristallachse ist klein. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron senkrecht zur b-Kristallachse von einem Molekül zum nächsten hüpft ist klein. Die Leitfähigkeit senkrecht zur b-Richtung ist klein. Es wird zwischen eindimensionalen Metallen und quasi-eindimensionalen Metallen unterschieden. Das Model eines eindimensionalen Metalls vernachlässigt die Kopplung von benachbarten Molekülketten im Kristall. Das Model eines quasi-eindimensionalen Metalls berücksichtigt die Kopplung von benachbarten Molekülketten im Kristall.

## 2.1.2 Hamilton-Operator

Eindimensionale Metalle können mit dem Hubbard-Modell beschrieben werden [Sch80; Con88c; Eme77; Hub63; Hub64a; Hub64b; Pou88; Ful95]. Der Hamilton-Operator für ein eindimensionales Metall setzt sich aus folgenden Summanden zusammen:

$$H = H_{\text{el}} + H_{\text{el-el}} + H_{\text{Gitter}} \quad (2.2)$$

Der erste Summand beschreibt die Energie eines Elektrons im Festkörper. Der zweite Summand beschreibt die Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Der dritte Summand beschreibt die Gitterenergie. Für die Energie eines Elektrons im linearen Gitter gilt:

$$H_{\text{el}} = \epsilon \sum_{m,s} C_{m,s}^+ C_{m,s} + \sum_{m,s} (t_{\parallel} C_{m,s}^+ C_{m+1,s} + \text{h.c.}) \quad (2.3)$$

Die Abkürzung h.c. steht für hermitesch konjugierter Operator. Mit der natürlichen Zahl  $m$  werden die Gitterplätze in b-Richtung durchnummeriert.  $\epsilon$  ist die Energie eines Elektrons im Molekülorbital eines Moleküls an einem Gitterplatz.  $C_{m,s}^+$  und  $C_{m,s}$  sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für ein Elektron am m-ten Gitterplatz in b-Richtung mit dem Spin  $s$ . Für das Transferintegral eines Elektrons von einem Gitterplatz zum benachbarten Gitterplatz in b-Richtung  $t_{\parallel}$  gilt:

$$t_{\parallel} = \int \phi_b^*(y - m) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(y) \right] \phi_b(y - (m + 1)) dy \quad (2.4)$$

$\phi_b(y - m)$  beschreibt das Molekülorbital eines Moleküls am  $m$ -ten Gitterplatz im linearen Gitter entlang der  $b$ -Richtung.  $V(y)$  beschreibt die potentielle Energie eines Elektrons im linearen Gitter entlang der  $b$ -Richtung.  $m_e$  ist die Masse des Elektrons. Das Transferintegral bestimmt die Breite des Leitungsbandes  $W$ . Dieses ist proportional zum Transferintegral  $t_{\parallel}$  [Kag81; Eme87]:

$$W = 4 \cdot t_{\parallel}$$

Für die Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen gilt:

$$H_{\text{el-el}} = U \sum_m n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \quad (2.5)$$

$U$  ist die elektrische Energie die benötigt wird, um ein Elektron mit Spin  $\uparrow$  von einem Gitterplatz auf einen benachbarten Gitterplatz zu bringen, welcher schon von einem Elektron mit entgegengesetztem Spin  $\downarrow$  besetzt wird [Sch80].  $n_{m\uparrow}$  ist der Besetzungszahloperator für ein Elektron am Gitterplatz  $m$  mit dem Spin  $\uparrow$ . Wird der Operator  $H_{\text{el-el}}$  durch folgenden Operator  $\tilde{H}_{\text{el-el}}$  ersetzt, entspricht der Hamilton-Operator in Gleichung (2.2) dem erweiterten Hubbard-Modell [Sch80; Eme77; Seo97]:

$$\tilde{H}_{\text{el-el}} = \sum_{\substack{i,j \\ \sigma,\sigma'}} V_{i,j} n_{i,\sigma} n_{j,\sigma'} \quad (2.6)$$

Hierbei beschreibt  $V_{i,j}$  die Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronen, die an den Gitterplätzen  $i$  und  $j$  sitzen [Eme77]. Der Spin  $\sigma$  eines Elektrons am Gitterplatz  $i$  kann in up-Richtung  $\uparrow$  oder in down-Richtung  $\downarrow$  zeigen. Für die Gitterenergie gilt:

$$H_{\text{Gitter}} = \sum_{\vec{q},\beta} \omega_{\vec{q},\beta} (b_{\vec{q},\beta}^+ b_{\vec{q},\beta} + \frac{1}{2}) \quad (2.7)$$

$b_{\vec{q},\beta}^+$  und  $b_{\vec{q},\beta}$  sind die Erzeugungsoperatoren und Vernichtungsoperatoren von Phononen.  $\vec{q}$  ist der Wellenvektor der Phononen.  $\omega$  ist die Kreisfrequenz der Phononen.  $\beta$  gibt den Phononenzweig an.

Phononen können an die elektrische Energie koppeln. Im Folgenden wird der Einfluss von Gitterschwingungen auf die Bandenergie der Elektronen  $H_{\text{el}}$  berechnet. Durch Gitterschwingungen wird der Abstand  $v_m = y_{m+1} - y_m$  zwischen den Molekülen entlang der  $b$ -Achse verändert. Das Transferintegral  $t_{\parallel}$  (Gleichung 2.4) hängt von  $v_m$  ab [Kom87]. Das



Transferintegral kann in eine Taylorreihe entwickelt werden [Gar73; Con88c; Pou96; Con79a]: Für Gitterschwingungen mit kleinen Amplituden gilt:

$$t_{\parallel} \approx t_{\parallel, v_m=b} + \frac{\partial t_{\parallel}}{\partial v_m} \cdot \Delta v_m$$

Die Bandenergie der Elektronen  $H_{\text{el}}$  kann damit als Summe zweier Terme  $H_{\text{el}, v_m=b}$  und  $H_{\text{el-Gitter}}$  geschrieben werden [Gar73; Hee79].

$$H_{\text{el}} \approx \underbrace{\epsilon \sum_{m,s} C_{m,s}^+ C_{m,s} + \sum_{m,s} (t_{\parallel, v_m=b} C_{m,s}^+ C_{m+1,s} + \text{h.c.})}_{H_{\text{el}, v_m=b}} + \underbrace{\sum_{m,s} \left( \frac{\partial t_{\parallel}}{\partial v_m} C_{m,s}^+ C_{m+1,s} \cdot \Delta v_m + \text{h.c.} \right)}_{H_{\text{el-Gitter}}} \quad (2.8)$$

Der erste Term  $H_{\text{el}, v_m=b}$  ist unabhängig von Gitterschwingungen. Der zweite Term  $H_{\text{el-Gitter, long}}$  beschreibt die Kopplung von Gitterschwingungen an die Bandenergie der Elektronen. Die Änderung der elektrischen Bandenergie der Elektronen durch Gitterschwingungen wird durch den Operator  $H_{\text{el-Gitter}}$  beschrieben [Sch80; Con88c; Hee79; Ovc77; Kag81]:

$$H_{\text{el-Gitter}} = g \sum_{m,s} C_{m,s}^+ C_{m+1,s} \cdot \Delta v_m + \text{h.c.} \quad (2.9)$$

Hierbei ist  $g$  die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante:

$$g = \frac{\partial t_{\parallel}}{\partial v_m} = \frac{\partial t_{\parallel}(m=1)}{\partial v_{m=1}} \quad (2.10)$$

Die Auslenkung  $\Delta y_m$  eines Moleküls am  $m$ -ten Gitterplatz kann durch Erzeugungsoperatoren und Vernichtungsoperatoren von akustischen Gittermoden ausgedrückt werden [Con88c; Kit63]:

$$\Delta y_m = \sum_{\pm q, \beta} \hat{e}_{q, \beta} \left( \frac{\hbar}{2MN\omega_{q, \beta}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{iqy_m} (b_{q, \beta} + b_{-q, \beta}^+) \quad (2.11)$$

$\hat{e}_{q, \beta}$  ist der Polarisationsvektor einer akustischen Schwingung mit Wellenvektor  $q$  im Zweig  $\beta$ .  $N$  ist die Gesamtzahl der Gitterplätze.  $M$  ist die Masse eines Moleküls. Die Erzeugungsoperatoren von Elektronen am  $j$ -ten Gitterplatz können durch die Fourierkomponenten der

Erzeugungsoperatoren von Elektronen mit Wellenvektor  $k$  dargestellt werden [Con88c; Kit63]:

$$C_{m,s} = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\pm k} e^{iky_m} C_{k,s} \quad (2.12)$$

Für die Vernichtungsoperatoren von Elektronen am  $j$ -ten Gitterplatz gilt entsprechend:

$$C_{m,s}^+ = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\pm k} e^{-iky_m} C_{k,s}^+ \quad (2.13)$$

Mit den Gleichungen (2.11), (2.12) und (2.13) ergibt sich für den Hamilton-Operator in Gleichung (2.2) unter Berücksichtigung der Gleichungen (2.7), (2.8) und (2.9) bei Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und des zweiten Terms in Gleichung (2.8) [Con88c]:

$$H = \sum_{\pm k} \epsilon_k C_{k,s}^+ C_{k,s} + \sum_{\vec{q},\beta} \omega_{\vec{q},\beta} (b_{\vec{q},\beta}^+ b_{\vec{q},\beta} + \frac{1}{2}) + N^{-\frac{1}{2}} \sum_{q,k,\beta} g_1(q) C_{k+q}^+ C_k (b_{q,\beta} + b_{-q,\beta}^+) \quad (2.14)$$

mit

$$g_1(q) = 2i\hat{e}_{q,\beta} \left( \frac{\hbar}{2MN\omega_{q,\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} g(q) (\sin((k+q)b) + \sin(kb))$$

Gleichung (2.14) entspricht dem Fröhlich-Hamilton-Operator für nichtwechselwirkende Elektronen im Jellium-Modell [Kag88]. Im Jellium-Modell wird das Kristallgitter als elastisches Kontinuum von positiven Ladungen betrachtet [Kag88]. Die Kopplungskonstante  $g_1(q)$  in Gleichung (2.14) wird im Jellium-Modell durch  $\tilde{g}_1(q)$  ersetzt [Kag88]:

$$\tilde{g}_1(q) = \left( \frac{\hbar}{2Mn\omega_{q,\beta}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{Ze^2n}{\epsilon_0q}$$

wobei  $Ze$  die Ladung der positiven Gitterionen und  $n$  die Teilchendichte der positiven Gitterionen ist.

### 2.1.3 Peierls-Verzerrung

In einem eindimensionalen Metall kommt es zu einer Gitterverzerrung, wenn durch diese die Gesamtenergie, die mit Gleichung (2.2) berechnet

werden kann, verringert wird. Eindimensionale Metalle sind von Natur aus instabil gegenüber einer bestimmten Gitterverzerrung [Frö54; Pei55; Zel74]. Diese Verzerrung des Gitters wird als Peierls-Verzerrung bezeichnet. Die Auslenkung der Moleküle bei dieser Gitterverzerrung verläuft sinusförmig entlang der b-Achse. Die Periode und die Amplitude der sinusförmigen Auslenkung der Peierls-Verzerrung wird durch folgende Terme des Hamilton-Operators bestimmt:

1. Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronen  $H_{\text{el-el}}$  (Gleichung (2.5))
2. Gitterenergie  $H_{\text{Gitter}}$  (Gleichung (2.7))
3. Kopplung zwischen elektronischer Energie und Gitterenergie  $H_{\text{el-Gitter}}$  (Gleichung (2.9))

Für die Peierls-Verzerrung sind zwei Fälle zu unterscheiden. Im ersten Fall ist die Wechselwirkung zwischen den Elektronen schwach: Der Betrag der Abstoßungsenergie zwischen Elektronen mit antiparallelem Spin am gleichen Gitterplatz  $U$  (siehe Gleichung (2.5)) ist im Vergleich zur Bandbreite des Leitungsbandes  $W$  klein. In diesem Fall kann die Wechselwirkung zwischen den Elektronen, die durch den Operator  $H_{\text{el-el}}$  beschrieben wird, vernachlässigt werden. Im zweiten Fall ist die Wechselwirkung zwischen den Elektronen stark: Der Betrag der Abstoßungsenergie zwischen Elektronen mit antiparallelem Spin am gleichen Gitterplatz  $U$  (siehe Gleichung (2.5)) ist im Vergleich zur Bandbreite des Leitungsbandes  $W$  groß. In diesem Fall muss der Operator  $H_{\text{el-el}}$  berücksichtigt werden.

### Schwache Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Im Fall schwacher Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird die Änderung der Gesamtenergie durch Gitterverzerrung durch die beiden Terme  $H_{\text{Gitter}}$  und  $H_{\text{el-Gitter}}$  beschrieben. Eine Verzerrung des Gitters lässt sich als Superposition von sinusförmigen Gitterschwingungen beschreiben. Im Folgenden wird die Auswirkung von sinusförmigen Gitterschwingungen auf die Gitterenergie und auf die elektronische Energie betrachtet. Die Periode der sinusförmigen Gitterschwingung sei  $u$ . Die Wellenzahl einer Schwingung mit der Periode  $u$  ist  $q = \frac{2\pi}{u}$ . Die Kreisfrequenz der sinusförmigen Gitterschwingung sei  $\omega_q$ . Die Amplitude der sinusförmigen Gitterschwingung sei  $s_{\text{max}} = \Delta y_{\text{max}} \cdot b$ , mit  $s_{\text{max}} > 0$  und  $\Delta y_{\text{max}} > 0$ . Für die

y-Koordinaten der Moleküle  $y_m$  gilt im unverzerrten Gitter:  $y_m = m \cdot b$ . Durch die sinusförmige Gitterschwingung ändern sich die y-Koordinaten der Moleküle um  $\Delta y_m$ :

$$\Delta y_m = \Delta y_{\max} \cdot \sin(qmb - \omega_q t)$$

Der Abstand der benachbarten Moleküle  $v_m = y_{m+1} - y_m$ , welche an den Gitterplätzen bei  $y_m$  und  $y_{m+1}$  sitzen, ändert sich um  $\Delta v_m$ :

$$\Delta v_m = 2\Delta y_{\max} \cdot \sin\left(\frac{\pi b}{u}\right) \cdot \cos\left(qmb - \omega_q t + \frac{\pi b}{u}\right)$$

Der Operator  $H_{\text{el-Gitter}}$  hängt von der Änderung des Abstands zwischen benachbarten Molekülen  $\Delta v_m$  ab. Dieser beschreibt ein sinusförmiges Zusatzpotential  $V_q$ :

$$V_q = V_{q,\max} \cdot \cos\left(qmb - \omega_q t + \frac{\pi b}{u}\right) \quad (2.15)$$

mit

$$V_{q,\max} \sim g \cdot \Delta y_{\max} \quad (2.16)$$

Dieses Zusatzpotential hat zwei Effekte [Kag88; Pei55]. Erstens wird eine sinusförmige Ladungsdichtewelle  $\rho_q$  mit Periode  $u$  induziert. Zweitens wird eine Lücke im Elektronenband geöffnet. Die Ladungsdichtewelle wird im Abschnitt 2.1.4 behandelt. Das Leitungsband eines eindimensionalen Metalls wird bei einer Temperatur von  $T = 0 \text{ K}$  in Abbildung 2.1 auf der linken Seite gezeigt. Das Leitungsband (LB) ist bei Temperaturen von  $T = 0 \text{ K}$  nur zum Teil  $\rho_{\text{LB}}$  gefüllt. Für  $\rho_{\text{LB}}$  gilt:  $0 < \rho_{\text{LB}} < 1$ . Zustände mit  $|k| \leq k_{\text{F}}$  sind besetzt. Zustände mit  $|k| > k_{\text{F}}$  sind unbesetzt. Durch das Zusatzpotential  $V_q$  in Gleichung (2.15) öffnet sich eine Energielücke der Größe  $2\Delta$  bei  $k_u = \pm \frac{\pi}{u}$  im Leitungsband. Die Energielücke  $2\Delta$  ist proportional zur Amplitude des Zusatzpotentials  $V_{q,\max}$  [Sch80; Kag88]. Es gilt:  $2\Delta = 2V_{q,\max}$ . Die Energie von Zuständen mit  $|k| > |k_u|$  wird erhöht und die Energie von Zuständen mit  $|k| < |k_u|$  wird erniedrigt. Die Minderung der elektronischen Energie durch die Gitterverzerrung ist groß, wenn viele Elektronen eine Energieminderung und wenige Elektronen eine Energieerhöhung erfahren. Die größte Energieminderung tritt für  $k_u = k_{\text{F}}$  auf. Für diesen Fall wird die Bandstruktur, die bei der Verzerrung des Kristallgitters auftritt, auf der rechten Seite der Abbildung 2.1 gezeigt. Beim Fermi-Impuls  $\pm k_{\text{F}}$  hat sich eine Bandlücke der Größe  $2\Delta$  gebildet. Die Niveaus, die bei der Verzerrung energetisch angehoben worden sind, sind unbesetzt. Die Niveaus, die bei der Verzerrung energetisch gesenkt

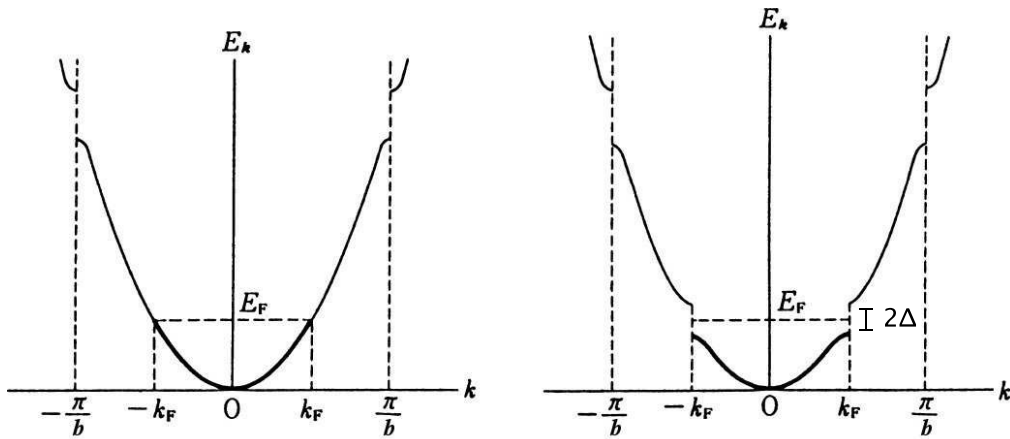


Abbildung 2.1: Links: Elektronische Bandenergie für ein eindimensionales Metall bei  $T = 0$  K. Das Band ist bis zur Fermi-Energie  $E_F$  gefüllt. Die Zustände mit  $|k| \leq k_F$  sind besetzt. Die Zustände mit  $|k| > k_F$  sind unbesetzt. Rechts: Bei der Peierls-Verzerrung wird eine Bandlücke mit der Breite  $2\Delta$  beim Fermi-Impuls  $\pm k_F$  geöffnet.

worden sind, sind vollständig besetzt. Abbildung 2.2 zeigt die Veränderung der Zustandsdichte der Elektronen durch die Verzerrung. Bei der sinusförmigen Verzerrung des Gitters mit dem Wellenvektor  $k_u = k_F$  wird in eindimensionalen Metallen mehr Energie frei als in zweidimensionalen und dreidimensionalen Metallen. Der Grund hierfür ist folgender: Ein Zustand wird bei der Verzerrung energetisch umso weiter abgesenkt, je näher die  $b$ -Komponente des Impulses der Elektronen  $k_b$  beim Fermi-Impuls  $\pm k_F$  liegt. Die elektronische Energie, die bei der Verzerrung frei wird, hängt von der Form des Fermi-Sees ab. Bei eindimensionalen Metallen besteht die Oberfläche des Fermi-Sees aus zwei parallelen Ebenen bei  $k = \pm k_F$ , die senkrecht zur  $b$ -Kristallachse verlaufen, siehe auch Abbildung 2.5. Die Fermi-Fläche von zweidimensionalen Metallen wird durch die Oberfläche eines Zylinders beschrieben. Die Achse dieses Zylinders liegt senkrecht zur  $b$ -Achse und geht durch den Ursprung des Impulsraums. Die Fermi-Fläche von dreidimensionalen Metallen wird durch die Oberfläche einer Kugel, deren Mittelpunkt im Ursprung des Impulsraums liegt, beschrieben. Die Elektronen, die signifikante Beiträge zur freiwerdenden elektronischen Energie leisten können, liegen in folgenden Bereichen des Fermi-Sees: Im eindimensionalen Fall umfasst dieser Bereich alle Zustände die in der Nähe der Fermi-Fläche liegen. Im zweidimensionalen Fall besteht dieser Bereich aus den Zuständen, die in der Nähe der Streifen auf der zylinderförmigen

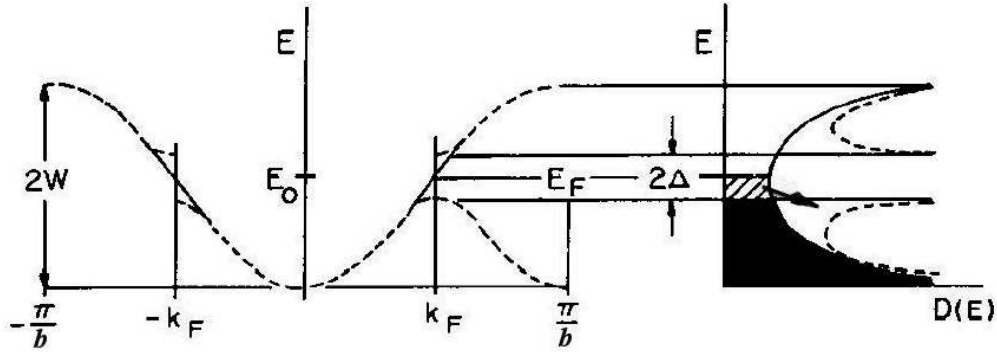


Abbildung 2.2: Änderung der Zustandsdichte durch die Peierls-Verzerrung.

Fermi-Fläche, für die  $k_b = \pm k_F$  gilt, liegen. Im dreidimensionalen Fall besteht dieser Bereich aus den Zuständen, die in der Nähe des Punktes auf der kugelförmigen Fermi-Fläche, für den  $k_b = \pm k_F$  gilt, liegen. Im zweidimensionalen Fall und im dreidimensionalen Fall tragen wesentlich weniger Elektronen zur Minderung der elektronischen Energie bei als im eindimensionalen Fall. Hiermit kann qualitativ verstanden werden, dass eindimensionale Metalle im allgemeinen empfänglicher für das Auftreten der beschriebenen Gitterverzerrung sind als zweidimensionale oder dreidimensionale Metalle. Es wird nun gezeigt, dass eindimensionale Metalle von Natur aus instabil gegenüber dieser Verzerrung sind: Bei der Verzerrung wird die elektronische Energie  $\delta E_{el}$  frei [Sch80]:

$$\delta E_{el} = - \text{konst}_1 \cdot \frac{(\text{konst}_2 \cdot g \cdot \Delta y_{\max})^2}{\epsilon_F} \cdot \ln \left( \frac{\text{konst}_2 \cdot g \cdot \Delta y_{\max}}{\epsilon_F} \right)$$

Die Konstanten  $\text{konst}_1$  und  $\text{konst}_2$  sind positiv. Für die Verzerrung des Gitters muss die Verzerrungsenergie  $\delta E_{\text{Gitter}}$  aufgewendet werden [Sch80; Kit96]:

$$\delta E_{\text{Gitter}} = \text{konst}_3 \cdot (\omega_q \cdot \Delta y_{\max})^2$$

Die Konstante  $\text{konst}_3$  ist positiv. Insgesamt ändert sich die Energie des eindimensionalen Metalls um:

$$\delta E = \Delta y_{\max}^2 \cdot \left[ - \text{konst}_1 \frac{(\text{konst}_2 \cdot g \cdot \Delta y_{\max})^2}{\epsilon_F} \cdot \ln \left( \frac{\text{konst}_2 \cdot g \cdot \Delta y_{\max}}{\epsilon_F} \right) + \text{konst}_3 \cdot \omega_q^2 \right] \quad (2.17)$$

Für eine beliebige positive Kopplungskonstante  $g$  geht der erste Ausdruck in der eckigen Klammer in Gleichung (2.17) gegen  $-\infty$  für  $\Delta y_{\max} \rightarrow 0$ . Die

Gesamtenergie  $\delta E$  wird somit für eine genügend kleine Amplitude  $\Delta y_{\max}$  negativ. Die größte Absenkung der Gesamtenergie  $\delta E_{\max}$  tritt für eine optimale Amplitude  $\Delta y_{\max,\text{opt}}$  auf:

$$\delta E_{\max} = n(\epsilon_F) \cdot (g \cdot \Delta y_{\max,\text{opt}})^2$$

Hierbei bezeichnet  $n(\epsilon_F)$  die Elektronendichte am Fermi-Niveau.

Mit steigender Temperatur wird die Zahl der Elektronen in Niveaus über der Fermi-Energie, welche bei der Peierls-Verzerrung angehoben werden, erhöht. Mit steigender Temperatur wird die Energieabsenkung durch den ersten Summanden in Gleichung (2.17) somit schwächer. Die optimale Amplitude und die freiwerdende Gesamtenergie gehen mit steigender Temperatur gegen null. Es ist bisher nur eine streng periodische sinusförmige Verzerrung des Gitters betrachtet worden. Fluktuationen in der Verzerrung bedeuten Abweichungen von dieser strengen Periodizität. Diese sind bisher nicht berücksichtigt worden. Die Näherung, bei der diese Fluktuationen vernachlässigt werden, wird als Mean Field Näherung bezeichnet. Bei der kleinsten Temperatur, für die  $\Delta y_{\max,\text{opt}}(T) = 0$  ist, sollte die Peierls-Verzerrung im Rahmen der Mean-Field-Näherung stattfinden. Diese Temperatur wird im Folgenden als Mean-Field-Temperatur  $T_P^{\text{MF}}$  bezeichnet. Nach einem Theorem von Landau und Lifschitz verhindern starke thermodynamische Fluktuationen den Übergang zu einer Phase mit langreichweitiger periodischer Überstruktur in eindimensionalen Systemen [Kom87; Sch87; Lan59; Hoh67; Mer66; Mer68]. Für einen Phasenübergang ist zumindest eine schwache dreidimensionale Kopplung notwendig [Sch87]. Lee Rice und Anderson berücksichtigen in ihrer Theorie thermodynamische Fluktuationen [Lee73]. Mit dieser Theorie kann der Übergang eines quasi-eindimensionalen Metalls in eine strukturelle Phase mit dreidimensionaler Überstruktur beschrieben werden. Dieser Phasenübergang findet bei der Temperatur  $T_P^{3D}$  statt. Diese liegt unterhalb der Mean-Field-Temperatur  $T_P^{\text{MF}}$ . Mit der Ginzburg-Landau-Theorie können drei charakteristische Temperaturen für die Überstruktur in quasi-eindimensionalen Metallen beschrieben werden [TH65; Sch80; Bha75; McM75a; McM75b; McM76; McM77; McK95; Pou04; Jér82]. Neben den bereits eingeführten Temperaturen  $T_P^{\text{MF}}$  und  $T_P^{3D}$  wird zusätzlich die Temperatur  $T_P^*$  beschrieben. Für diese gilt:  $T_P^{3D} < T_P^* < T_P^{\text{MF}}$ . Bei den Temperaturen  $T_P^{\text{MF}}$ ,  $T_P^*$  und  $T_P^{3D}$  treten folgende Veränderungen der Überstruktur bei quasi-eindimensionalen Metallen auf:

$T_P^{\text{MF}}$ : Bei dieser Temperatur gibt es keinen Phasenübergang. Bei Temperaturen unterhalb von  $T_P^{\text{MF}}$  treten entlang der Molekülstapel

Überstrukturfluktuationen mit kleiner Korrelationslänge auf. Die Überstrukturfluktuationen von benachbarten Stapeln sind nicht miteinander korreliert.

$T_P^*$ : Diese Temperatur kennzeichnet einen Phasenübergang. Die Phasen der Überstrukturfluktuationen benachbarter Stapel sind bei Temperaturen unterhalb von  $T_P^*$  nicht mehr völlig unabhängig voneinander. Die Korrelationslänge senkrecht zu den Molekülstapeln ist klein. Die Korrelationslänge der kurzreichweitigen Überstrukturfluktuationen entlang der Molekülstapel hat sich im Vergleich zu Temperaturen, die zwischen  $T_P^{\text{MF}}$  und  $T_P^*$  liegen, vergrößert.

$T_P^{3D}$ : Bei dieser Temperatur geht ein quasi-eindimensionale Metall in die dreidimensionale Überstrukturphase über. Unterhalb der Temperatur  $T_P^{3D}$  gibt es eine dreidimensionale Überstruktur in quasi-eindimensionalen Metallen. Diese ist sowohl entlang der Molekületten als auch senkrecht zu den Molekülketten langreichweitig.

### Starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Für starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung muss der Term  $H_{\text{el-el}}$  in Gleichung (2.2) berücksichtigt werden. Es sei  $|U| \gg W$  und  $U > 0$ . Der Fall  $|U| \gg W$  und  $U < 0$  wird am Ende dieses Abschnitts behandelt. Der Term  $H_{\text{el-el}}$  in Gleichung (2.2) bewirkt eine Anhebung aller Energieniveaus, welche von zwei Elektronen besetzt sind. Das Leitungsband spaltet in zwei Teile auf [Kag81]. Im energetisch tiefer liegenden Teil befinden sich die einfach besetzten Zustände. Im energetisch höher liegenden Teil liegen die doppelt besetzten Zustände. Die beiden Teilbänder sind durch eine Lücke getrennt. Die Breite der Lücke entspricht der Abstoßungsenergie zwischen Elektronen mit unterschiedlichem Spin am gleichen Gitterplatz  $U$ . In Abbildung 2.3 wird ein Leitungsband eines eindimensionalen Metalls für den Fall schwacher Elektron-Elektron-Wechselwirkung und für den Fall starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung dargestellt. Im Fall schwacher Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist das Leitungsband bei einer Temperatur von  $T = 0 \text{ K}$  von  $-k_F$  bis  $k_F$  vollständig besetzt und außerhalb leer. Im Fall starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist das Leitungsband bei einer Temperatur von  $T = 0 \text{ K}$  von  $-\tilde{k}_F = -2k_F$  bis  $\tilde{k}_F = 2k_F$  vollständig besetzt und außerhalb leer. Eindimensionale Metalle mit starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung sind wie eindimensionale Metalle mit schwacher Elektron-Elektron-Wechselwirkung für  $T \rightarrow 0 \text{ K}$



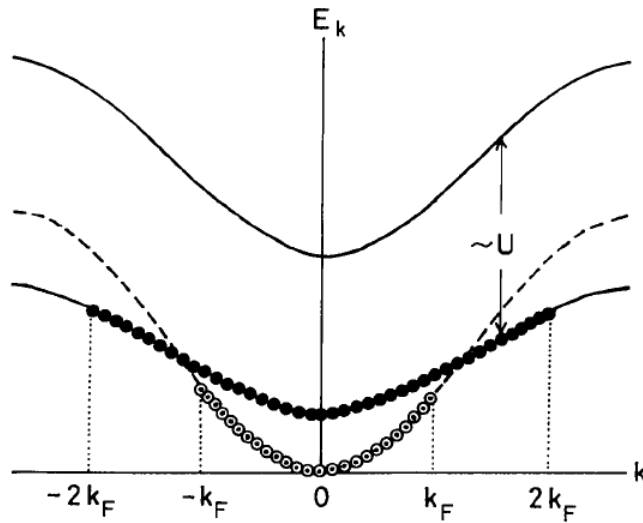


Abbildung 2.3: Leitungsband im Fall schwacher Elektron-Elektron-Wechselwirkung und im Fall starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit  $U \gg W > 0$ . Die Leitungsbander werden für eine Temperatur von  $T = 0$  K gezeigt. Das Leitungsband für den Fall schwacher Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird durch eine gestrichelte Linie dargestellt. Das Leitungsband für den Fall starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird durch eine durchgezogene Linie dargestellt. Dieses ist in zwei Teilbänder aufgespalten. Die beiden Teilbänder sind durch eine Lücke getrennt. Die Breite der Lücke entspricht der Abstoßungsenergie zwischen Elektronen mit unterschiedlichem Spin am gleichen Gitterplatz  $U$ .

instabil gegenüber der Peierls-Verzerrung [Pou88]. Wie im Fall von schwacher Elektron-Elektron-Wechselwirkung werden bei der Peierls-Verzerrung elektronische Zustände nahe der Fermi-Energie abgesenkt. Die freiwerdende elektronische Energie kompensiert die Energie, welche für die Verzerrung des Gitters benötigt wird. Die Periode der Überstruktur beträgt bei schwacher Elektron-Elektron-Wechselwirkung:  $u = \frac{2\pi}{2k_F}$ . Bei starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung beträgt die Periode der Überstruktur:  $\tilde{u} = \frac{2\pi}{2k_F} = \frac{2\pi}{4k_F} = \frac{u}{2}$ . Die Periode der Überstruktur ist bei starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung nur halb so groß wie bei schwacher Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Im Fall schwacher Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird die Periodizität der Überstruktur durch den Wellenvektor  $2k_F$  beschrieben. Im Fall starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird die Periodizität durch den

Wellenvektor  $4k_F$  beschrieben. Die Theorie zeigt, dass neben der  $4k_F$ -Überstruktur auch eine  $2k_F$ -Überstruktur bei starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung entstehen kann [Sch80; Kag88; Lee77; Eme76a; Sól79; Eme79; Pou88; Sum77; Tor78b; Ovc73; Ber75]. Im Unterschied zur schwachen Elektron-Elektron-Wechselwirkung kann das Auftreten von Überstrukturen mit verschiedener Periodizität entlang eines Molekülstapels erklärt werden. Die  $2k_F$ -Überstruktur bei schwacher Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist mit einer Ladungsdichtewelle (siehe Abschnitt 2.1.4) korreliert. Die  $4k_F$ -Überstruktur bei starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist ebenfalls mit einer Ladungsdichtewelle korreliert. Die  $2k_F$ -Überstruktur bei starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung kann mit einer Ladungsdichtewelle oder mit einer Spin-Dichtewelle (siehe Abschnitt 2.1.5) korreliert sein.

Es wird nun der Fall starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit  $|U| \gg W$  und  $U < 0$  betrachtet [Eme79]: In diesem Fall besetzen die Elektronen die Zustände des Leitungsbandes in Paaren mit antiparallelem Spin. In quasi-eindimensionalen Metallen mit starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung mit  $|U| \gg W$  und  $U < 0$  gibt es für  $T \rightarrow 0$  K eine Peierls-Verzerrung mit einer  $2k_F$ -Überstruktur. Diese ist mit einer Ladungsdichtewelle korreliert.

## 2.1.4 Ladungsdichtewelle

Die sinusförmige Ladungsdichtewelle  $\rho_q$  ist mit dem Zusatzpotential in Gleichung (2.15) durch die Polarisationsfunktion  $\chi_q$  verknüpft [Kag88]:

$$\rho_{q,\max} = -\chi_q \cdot V_{q,\max} \quad (2.18)$$

Für die Diskussion der Polarisationsfunktion wird nun ein eindimensionales Metall durch ein eindimensionales freies Elektronengas modelliert. Ein quasi-eindimensionales Metall wird durch ein quasi-eindimensionales freies Elektronengas modelliert. In einem quasi-eindimensionalen freien Elektronengas gibt es im Unterschied zu einem eindimensionalen Elektronengas Dispersion senkrecht zur b-Richtung. Die Polarisationsfunktion wird zum Vergleich auch für ein freies Elektronengas in zwei Dimensionen und in drei Dimensionen betrachtet. Für die Polarisationsfunktion eines freien Elektronengases in  $d$  Dimensionen gilt [Grü94a; Kit63; Zim75]:

$$\chi_{\vec{q}} = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^d} \frac{f(\epsilon_{\vec{k}}) - f(\epsilon_{\vec{k}+\vec{q}})}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}}} \quad (2.19)$$

$\vec{k}$  ist der Wellenvektor der Elektronen.  $\epsilon_{\vec{k}}$  ist die Energie eines Elektrons mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$ .  $f(\epsilon_{\vec{k}})$  ist die Fermi-Verteilungsfunktion. Die Fermi-Verteilungsfunktion springt an der Fermi-Fläche bei einer Temperatur von  $T = 0$  K von 1 auf 0:

$$f(\epsilon_{\vec{k}}) = \begin{cases} 0 & \text{für } |k| > k_F \\ \frac{1}{2} & \text{für } |k| = k_F \\ 1 & \text{für } |k| < k_F \end{cases}$$

Die Polarisationsfunktion  $\chi_{\vec{q}}$  wird für eine Temperatur von  $T = 0$  K in Abbildung 2.4 für ein freies Elektronengas für Dimensionen mit  $d = 1$ ,  $d = 2$  und  $d = 3$  gezeigt. Die Polarisationsfunktion divergiert für ein

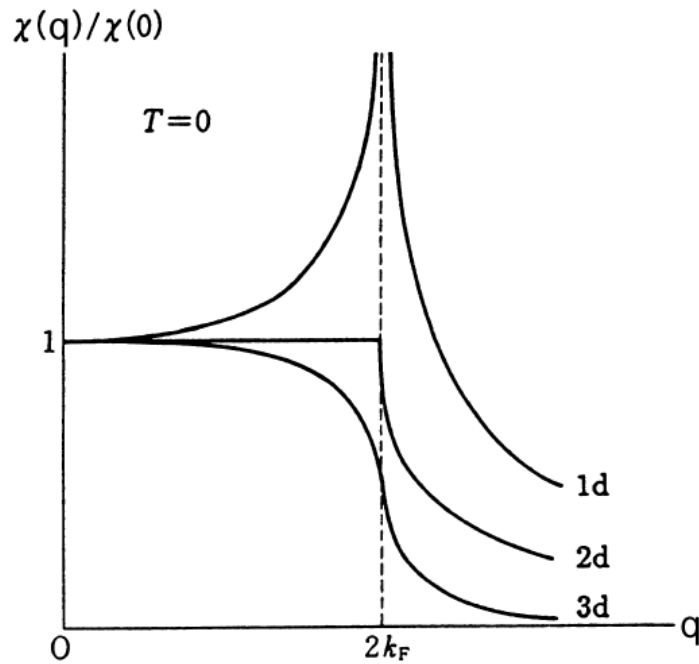


Abbildung 2.4: Polarisationsfunktion für ein freies Elektronengas in Abhängigkeit des Betrags des Wellenvektors  $q$ . Es werden die Kurven für ein freies Elektronengas in einer Dimension, in zwei Dimensionen und in drei Dimensionen gezeigt. Die Kurve für ein Elektronengas in einer Dimension gilt auch für den quasi-eindimensionalen Fall [Fri79]. Die Werte der Kurven sind für Wellenvektoren, die in  $b$ -Richtung zeigen, berechnet worden. Die Temperatur ist  $T = 0$  K.

eindimensionales Elektronengas für den Wellenvektor  $q = 2k_F$ . Für ein

quasi-eindimensionales Elektronengas divergiert die Polarisationsfunktion für einen bestimmten Wellenvektor  $\vec{q}_{\text{quasi-1d}}$  im Fall kleiner Dispersion. Die Komponente von  $\vec{q}_{\text{quasi-1d}}$  in Richtung des reziproken Gittervektors  $\vec{b}_*$  beträgt  $2k_F$  [Grü94a]. Der reziproke Gittervektor  $\vec{b}_*$  steht senkrecht auf der a-Achse und der c-Achse des Kristalls, siehe Gleichung 2.39. Die Polarisationsfunktion für ein zweidimensionales und auch für ein dreidimensionales freies Elektronengas weist keine Singularitäten auf. Das Verhalten der Kurven für verschiedene Dimensionen hängt von der Form der Fermi-Fläche ab. Die Form der Fermi-Fläche für ein eindimensionales freies Elektronengas, für ein quasi-eindimensionales freies Elektronengas und für ein zweidimensionales freies Elektronengas werden in Abbildung 2.5 dargestellt. Der Integrand in Gleichung (2.4) divergiert für bestimmte Paare

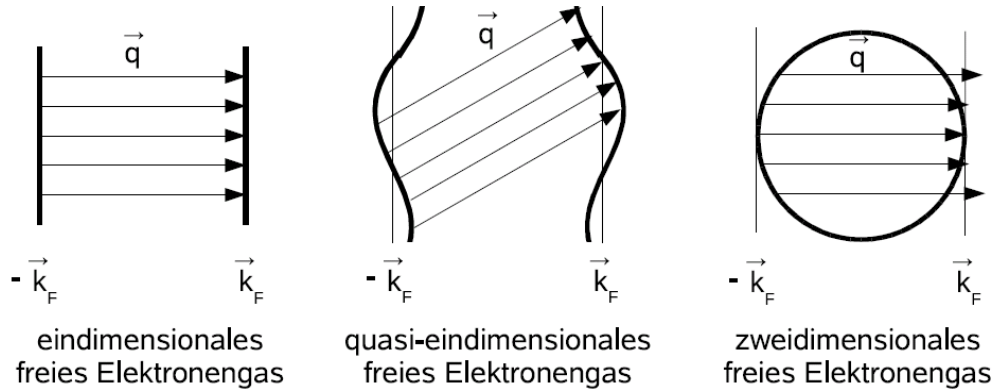


Abbildung 2.5: Fermi-Fläche für ein freies Elektronengas in einer Dimension, in zwei Dimensionen und in drei Dimensionen. Im eindimensionalen und im quasi-eindimensionalen Fall tritt perfektes Nesting für bestimmte Nesting-Vektoren auf. Die Nesting-Vektoren sind eingezeichnet. Im zweidimensionalen Fall und im dreidimensionalen Fall gibt es kein perfektes Nesting. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts sind die Nesting-Vektoren für ein eindimensionales freies Elektronengas in der Abbildung der Fermi-Fläche des zweidimensionalen Elektronengases dargestellt.

von Zuständen. Seien  $\vec{k}$  und  $\vec{k}'$  die Zustände eines solchen Paares, dann erfüllen diese die folgenden Eigenschaften I und II:

**I:** Die Energien der Zustände  $\vec{k}$  und  $\vec{k}'$  sind gleich:  $\epsilon(\vec{k}) = \epsilon(\vec{k}')$ .

**II:** Es gibt ein  $\Delta\vec{k}$  und ein  $x_0 \in \mathbb{R}$  mit  $x_0 > 0$ , so dass für alle  $x \in \mathbb{R}$  mit

$0 < x < x_0$  gilt: Genau einer der Zustände  $\vec{k} + x \cdot \Delta\vec{k}$  oder  $\vec{k}' + x \cdot \Delta\vec{k}$  ist besetzt und der andere Zustand ist unbesetzt.

Zustandspaare, welche die Eigenschaften I und II haben, werden im Folgenden als Nesting-Paare bezeichnet. Die Differenz der Wellenvektoren der Zustände eines Nesting-Paares wird als Nesting-Vektor bezeichnet. Abhängig davon, wie viele Nesting-Paare für einen bestimmten Wellenvektor  $\vec{q}$  existieren, kann auch die Polarisationsfunktion  $\chi_q$  an dieser Stelle divergieren. Für ein eindimensionales Elektronengas gibt es zum Wellenvektor  $q = 2k_F$  zu jedem Punkt auf der Fermi-Fläche ein Nesting-Paar, siehe Abbildung 2.5 links. In diesem Zusammenhang wird von perfektem Nesting gesprochen [Dre02]. Ein quasi-eindimensionales freies Elektronengas zeigt im Fall kleiner Dispersion ebenfalls perfektes Nesting für einen bestimmten Nesting-Vektor, siehe Abbildung 2.5 Mitte. Dieser Nesting-Vektor ist der Wellenvektor  $\vec{q}_{\text{quasi-1d}}$ , bei dem die Polarisationsfunktion für ein quasi-eindimensionales freies Elektronengas divergiert. Für ein zweidimensionales freies Elektronengas und auch für ein dreidimensionales freies Elektronengas gibt es kein perfektes Nesting, siehe Abbildung 2.5 rechts. Der Anteil von Zustandspaaren, der zu divergierenden Integranden führt, ist geringer als im eindimensionalen Fall. Dies erklärt, dass der Charakter der Polarisationsfunktion nur für ein eindimensionales oder quasi-eindimensionales Elektronengas singulär ist. Aus den Gleichungen (2.16) und (2.18) ergibt sich für die Ladungsdichte  $\rho_q$ :

$$\rho_{q,\text{max}} \sim -\chi_q \cdot g \cdot \Delta y_{\text{max}} \quad (2.20)$$

Für ein eindimensionales freies Elektronengas mit einer Kopplungskonstante  $g \neq 0$  gilt wegen der singulären Polarisationsfunktion  $\chi_q$  folgende Aussage: Eine sinusförmige Auslenkung der Moleküle mit der Periode  $u = \frac{\pi}{k_F}$  und einer beliebig kleinen Amplitude größer null erzeugt für  $T \rightarrow 0$  K eine Ladungsdichtewelle. Diese ist über das Zusatzpotential in Gleichung (2.15) an die Peierls-Verzerrung gekoppelt [Kag88]. Abbildung 2.6 zeigt die Ladungsdichtewelle in einem Kristall, in dem das positive Ionengitter durch den Peierls-Mechanismus verzerrt ist. Die Dichte der Ladungsdichtewelle hängt mit dem Abstand zwischen benachbarten Ionen zusammen [Cha80]. An Positionen, an denen die Ionendichte hoch ist, ist auch die Dichte der Elektronen hoch. An Positionen, an denen die Ionendichte niedrig ist, ist auch die Dichte der Elektronen niedrig. Die Ladungsdichtewellen bewegen sich mit den  $2k_F$ -Schwingungsmoden durch den Kristall. Die Phase  $\phi$  gibt die Position einer Ladungsdichtewelle an [Kag88]:

$$\rho = \rho_{q,\text{max}} \cos(qx + \phi) \quad (2.21)$$

# Ladungsdichtewelle

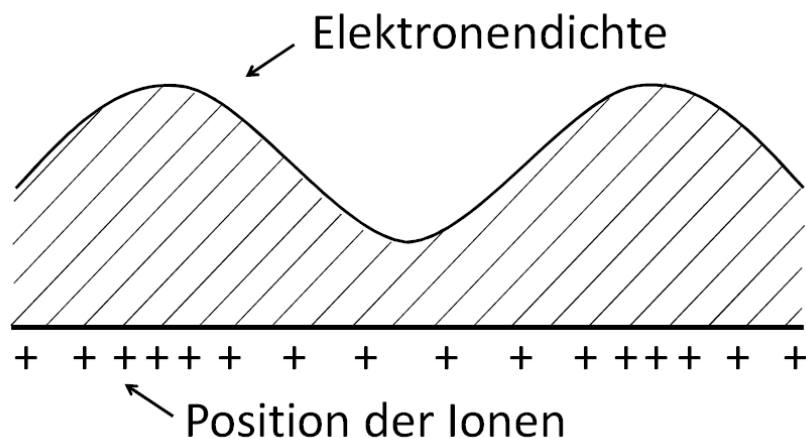


Abbildung 2.6: Ladungsdichtewelle. Das Ionengitter eines Kristalls ist durch eine Peierls-Verzerrung verzerrt worden. An Positionen, an denen die Ionendichte hoch ist, ist auch die Dichte der Elektronen hoch. An Positionen, an denen die Ionendichte niedrig ist, ist auch die Dichte der Elektronen niedrig. Die Ladungsdichtewelle der Elektronen ist an die Verzerrung des Gitters gekoppelt.

## 2.1.5 Spindichtewelle

Aus dem erweiterten Hubbard-Modell (siehe Abschnitt 2.1.2) kann durch störungstheoretische Entwicklung folgender Operator abgeleitet werden [Kle73; Eme76b]:

$$H_{\text{Spin}} = -J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1} \quad (2.22)$$

Hierbei ist  $J$  die effektive Austauschkonstante und  $\vec{S}_i$  ist der Spin- $\frac{1}{2}$ -Operator. Mit dem Operator  $H_{\text{Spin}}$  kann die Entstehung einer Spindichtewelle beschrieben werden [Kag88; Buz80; Sch87; Pyt74; Bra83]. Für den Fall  $J < 0$  wird eine antiferromagnetische Ordnung bevorzugt. In quasi-eindimensionalen Metallen mit  $U \gg W > 0$  und  $J < 0$  bildet sich für  $T > 0$  K eine Spindichtewelle. Diese wird durch eine Peierls-Verzerrung erzeugt. Diese Peierls-Verzerrung wird zur Unterscheidung der Peierls-Verzerrung, welche an eine Ladungsdichtewelle gekoppelt ist, als

Spin-Peierls-Verzerrung bezeichnet. Die Peierls-Verzerrung, welche an eine Ladungsdichtewelle gekoppelt ist, wird im Folgenden als elektronische Peierls-Verzerrung bezeichnet. Die Spin-Peierls-Verzerrung tritt bei

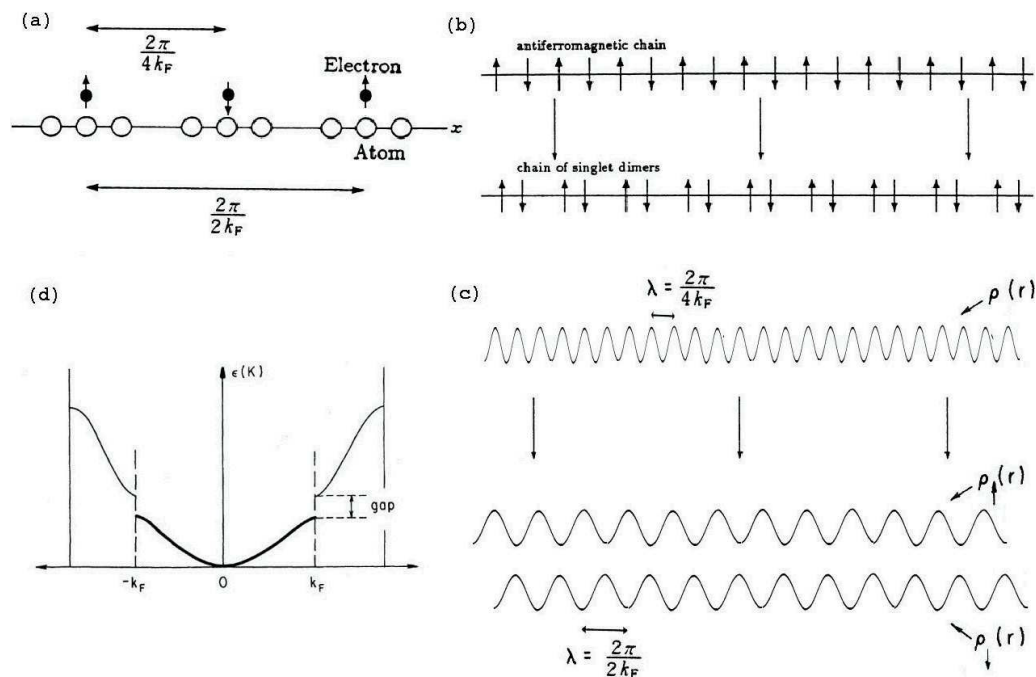


Abbildung 2.7: Zur Erklärung der Spindichtewelle bei starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung ( $U \gg W > 0$ ):

- Elektronische Peierls-Verzerrung eines quasi-eindimensionalen Metalls bei dem jedes dritte Atom ein Leitungsbandedelektron liefert.
- Dimerisierung der Heisenbergschen Spinkette. Benachbarte Elektronen mit antiparallelem Spin bilden einen Singulett-Zustand.
- Bei der Dimerisierung der Heisenbergschen Spinkette entsteht aus der Ladungsdichtewelle  $\rho$  mit Wellenvektor  $4k_F$  die Ladungsdichtewellen  $\rho_\uparrow$  und  $\rho_\downarrow$ . Der Wellenvektor der Ladungsdichtewellen  $\rho_\uparrow$  und  $\rho_\downarrow$  ist jeweils  $2k_F$ . Die Phasenverschiebung zwischen den Ladungsdichtewellen  $\rho_\uparrow$  und  $\rho_\downarrow$  beträgt  $180^\circ$ .
- Im Leitungsband öffnet sich bei der Spin-Peierls-Verzerrung eine Lücke im Energieband bei  $k = \pm k_F$ .

Temperaturen unterhalb der Temperatur des elektronischen Peierls-Übergangs auf [Sch87]. Die Übergangstemperatur innerhalb der Mean-Field-Näherung wird für die Spin-Peierls-Verzerrung mit  $T_{P,Spin}^{MF}$  bezeichnet. Die Übergangstemperatur innerhalb der Mean-Field Näherung wird für die elektronische Peierls-Verzerrung mit  $T_{P,el}^{MF}$  bezeichnet. Die

Entstehung der Spindichtewelle wird nun anhand von Abbildung 2.7 erklärt. Es wird exemplarisch der Fall dargestellt, bei dem die Anzahl der Gitterplätze dreimal so groß ist wie die Anzahl der Leitungsbandelektronen. Die Temperatur  $T$  sei zwischen  $T_{\text{P,Spin}}^{\text{MF}}$  und  $T_{\text{P,el}}^{\text{MF}}$ . Das Leitungsband ist wegen  $U \gg W > 0$  in zwei Teile aufgespalten, siehe Abschnitt 2.1.3. Die Temperatur  $T$  sei hinreichend klein und die Abstoßungsenergie  $U$  hinreichend groß, so dass der obere Teil des Leitungsbandes nicht besetzt ist. Der untere Teil des Leitungsbandes ist zu einem Drittel gefüllt. Es entsteht durch elektronische Peierls-Verzerrung eine  $4k_{\text{F}}$ -Überstruktur. Abbildung 2.7 a) zeigt neun Gitterplätze mit Atomen bzw. Molekülen längs einer Kette in einem quasi-eindimensionalen Metall. Die  $4k_{\text{F}}$ -Überstruktur in Abbildung 2.7 a) ist zu erkennen. Ein Elektron hält sich im Bereich dreier benachbarter Atome auf [Tor77b]. Diese sind durch die elektronische Peierls-Verzerrung zusammengerückt. In der Abbildung 2.7 a) ist auch der Spin der Elektronen eingezeichnet. Dieser alterniert aufgrund von  $J < 0$ . In Abbildung 2.7 b) oben sind die Elektronen mit Spin entlang der atomaren Kette dargestellt. Diese bilden eine Heisenbergsche Spinkette. Die effektive Austauschkonstante  $J$  hängt vom Transferintegral  $t$  ab. Für großes  $U$  gilt [Eme76b; Pyt74; Don69]:

$$J = \frac{2t^2}{U}$$

Das Transferintegral hängt vom Abstand zwischen den Atomen ab [Sch87]. Unterhalb der Temperatur  $T_{\text{P,Spin}}^{\text{MF}}$  ist die Dimerisierung von benachbarten Atomen in Dreiergruppen mit jeweils einem Elektron energetisch günstig. Die Energie zur Verzerrung des Gitters wird durch freiwerdende Energie, welche durch den Austauschterm (Gleichung (2.22)) beschrieben wird, kompensiert. Die Dimerisierung der Heisenbergschen Spinkette wird in Abbildung 2.7 b) dargestellt. Der dimerisierte Zustand ist in Abbildung 2.7 b) unten dargestellt. Benachbarte Elektronen bilden einen Singulett-Zustand [Pou88]. Die  $4k_{\text{F}}$ -Ladungsdichtewelle geht bei der Dimerisierung in zwei sinusförmige Ladungsdichtewellen  $\rho_{\uparrow}$  und  $\rho_{\downarrow}$  über, siehe Abbildung 2.7 c). Die Ladungsdichtewelle  $\rho_{\uparrow}$  besteht aus den Elektronen mit up-Spin und die Ladungsdichtewelle  $\rho_{\downarrow}$  aus den Elektronen mit down-Spin. Die Periode dieser Ladungsdichtewellen ist jeweils  $\frac{2\pi}{2k_{\text{F}}}$ . Die Phasenverschiebung zwischen den Ladungsdichtewellen  $\rho_{\uparrow}$  und  $\rho_{\downarrow}$  beträgt  $180^\circ$  [Ove78; Grü94a; Con88a]. Die Summe der beiden Ladungsdichtewellen ist null. Dagegen gilt für die Modulation der Spindichte  $\Delta\vec{S}$  mit der Amplitude  $\Delta\vec{S}_0$  [Grü94b]:

$$\Delta\vec{S} = \Delta\vec{S}_0 \sin(2k_{\text{F}} \cdot x + \phi)$$



Die Periode der Spindichtewelle ist  $\frac{2\pi}{2k_F}$ . Durch  $\phi$  wird eine konstante Phasenverschiebung beschrieben. Die Modulation des magnetischen Moments  $\Delta\vec{\mu}$  ist proportional zur Modulation der Spindichte  $\Delta\vec{S}$ :

$$\Delta\vec{\mu} = g_s\mu_B\Delta\vec{S}$$

Hierbei ist  $g_s$  der Landé-Faktor des Elektrons und  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton. Für die Modulation des magnetischen Moments gilt:

$$\Delta\vec{\mu} = \Delta\vec{\mu}_0 \cos(2k_F \cdot x + \phi) \quad (2.23)$$

Die Modulation des magnetischen Moments in Gleichung (2.23) entspricht der Modulation der Ladungsdichte bei der elektronischen Peierlsverzerrung in Gleichung (2.21). Der Spin-Peierls-Übergang ist dem elektronischen Peierls-Übergang für schwache Elektron-Elektron-Wechselwirkung analog [Grü94a; Grü94b; Pyt74]. Die Rolle der Ladungsdichtewelle mit dem Wellenvektor  $2k_F$  wird von der Spindichtewelle mit gleichem Wellenvektor übernommen. Die Rolle der elektronischen Energie  $\epsilon$  übernimmt die Austauschwechselwirkung  $J$ . Wie bei der elektronischen Peierls-Verzerrung öffnet sich bei der Spin-Peierls-Verzerrung eine Energielücke am Fermi-Vektor  $\pm k_F$  [Grü94a]. Die Öffnung der Energielücke durch die Spin-Peierls-Verzerrung wird in Abbildung 2.7 d) dargestellt.

### 2.1.6 Kohn-Anomalie

In Abschnitt 2.1.3 ist die Entstehung der Peierls-Verzerrung durch longitudinale Gitterschwingungen über die Elektron-Phonon-Wechselwirkung betrachtet worden. In Abschnitt 2.1.4 ist die Entstehung einer Ladungsdichtewelle bei der Peierls-Verzerrung betrachtet worden. Die Ladungen der Ladungsdichtewelle verändern die Coulomb-Kräfte zwischen den Gitterplätzen durch Abschirmung [Kag88]. Die Frequenz einer longitudinalen Gitterschwingungen in Abwesenheit der Ladungsdichtewelle sei  $\omega_q$ . Die Frequenz  $\omega_q$  wird durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf die Frequenz  $\Omega_q$  renormiert [Pou88; Kag88; Kag81; Grü94a; Kag83; Com79; Pou91a; Pou89a]:

$$(\hbar\Omega_q)^2 = (\hbar\omega_q)^2 \cdot \left[ 1 - \text{konst} \frac{|g|^2}{(\hbar\omega_q)^2} \chi_q(T) \right] \quad (2.24)$$

Hierbei ist  $g$  die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante (Gleichung (2.10)) und  $\chi_q(T)$  die Polarisationsfunktion (Gleichung (2.19)). Die Formel (2.24)

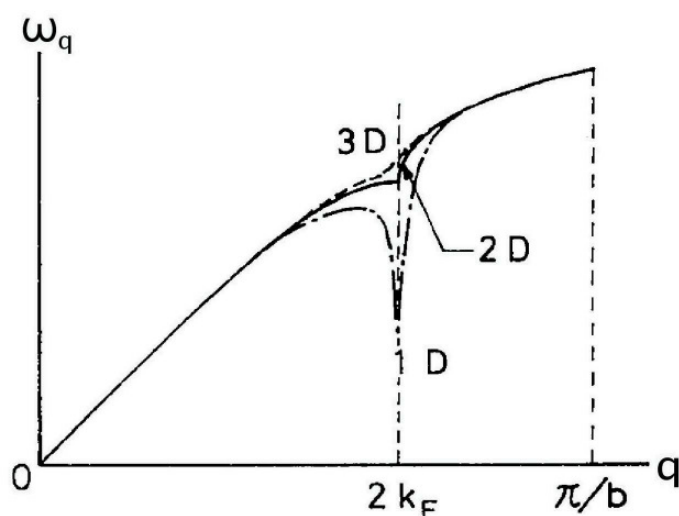


Abbildung 2.8: Kohn-Anomalie in verschiedenen Dimensionen. Die renormierte Frequenz wird in Abhängigkeit des Wellenvektors dargestellt. Die Temperatur liegt oberhalb der Mean-Field-Temperatur für den Peierls-Übergang  $T_P^{\text{MF}}$ .

kann aus dem Fröhlich-Hamilton-Operator in Gleichung (2.14) abgeleitet werden [Kag88; Hee79]. Abbildung 2.8 zeigt die renormierte Frequenz  $\Omega_q$  in Abhängigkeit des Wellenvektors  $q$ . Die Abnahme der Frequenz am Wellenvektor  $2k_F$  wird als Kohn-Anomalie bezeichnet [Koh59; Wol59; Kag88; Kag81; Grü94a; Pou88]. Diese Abnahme ist temperaturabhängig. Die Frequenzen von Gitterschwingungen mit Wellenvektoren  $q \approx 2k_F$  werden für  $T \rightarrow T_P^{\text{MF}}$  mit  $T > T_P^{\text{MF}}$  kleiner. Für ein eindimensionales Metall ist die renormierte Frequenz bei  $q = 2k_F$  und bei  $T = T_P^{\text{MF}}$  gleich null. Für die Anregung dieser Mode wird keine Energie benötigt.

## 2.1.7 Elektron-Phonon-Kopplung

### Peierls-Verzerrung bei inter- und intramolekularen Schwingungen

In einem eindimensionalen Metall mit einatomiger Basis an den Gitterpunkten führt die longitudinale Gitterschwingung mit  $q = 2k_F$  zur Peierls-Verzerrung, siehe Abschnitt 2.1.3. Die Peierls-Verzerrung wird durch die Kopplung zwischen elektronischer Energie und Schwingungsenergie

vermittelt. Diese Kopplung wird durch den Hamilton-Operator  $H_{\text{el-Gitter}}$  aus Gleichung (2.9) mit der Kopplungskonstanten  $g$  aus Gleichung (2.10) beschrieben. Mit dem Konzept der Elektron-Phonon-Kopplung kann auch die Entstehung einer Ladungsdichtewelle (siehe Abschnitt 2.1.4) und das Auftreten der Kohn-Anomalie (siehe Abschnitt 2.1.6) erklärt werden.

In quasi-eindimensionalen Metallen mit molekularen Einheitszellen gibt es verschiedene Arten von Schwingungen, welche ebenfalls zu den folgenden drei Phänomenen führen [Hee79; Ete81]:

1. Peierls-Verzerrung
2. Ladungsdichtewelle
3. Kohn-Anomalie

Die Schwingungen können intermolekular oder intramolekular sein:

- Intermolekulare Schwingungen [Pou88]
  - Longitudinale Gitterschwingungen [Eme79; Pou88]
  - Transversale Gitterschwingungen [Com79; Pou88]
  - Librationen [Con88c; Gut77; Mor75; Pou88; Con79b; Pou81; vS86; Weg77; Bat81]
- Intramolekulare Schwingungen [Lip77; Ete81; Ric75a]
  - Streckschwingungen [Lip77; Ric75a]
  - Biegeschwingungen [Lip77; Ric75a]
  - Deformationsschwingung [Ric75a]

Die beschriebenen drei Phänomene werden von diesen Schwingungen durch eine Kopplung zwischen elektronischer Energie und Schwingungsenergie erzeugt. Die Kopplung der intermolekularen Schwingungen mit der elektronischen Energie wird hauptsächlich durch die Änderung des Transferintegrals  $t_{\parallel}$  (siehe Gleichung (2.3)) bei der Schwingung bewirkt. Die Kopplung der intramolekularen Schwingungen mit der elektronischen Energie wird hauptsächlich durch die Änderung des molekularen elektronischen Potentials eines Elektrons an einem Gitterplatz  $\epsilon$  (siehe Gleichung (2.3)) bestimmt. Die Änderung der elektronischen Energie  $H_{\text{el}}$  durch longitudinale Gitterschwingungen ist schon in Abschnitt 2.1.3

behandelt worden. Das Transferintegral ist bis zur ersten Ordnung in eine Taylorreihe nach den Schwingungskoodinaten entwickelt worden. Der Term erster Ordnung beschreibt die Kopplung zwischen elektronischer Energie und der Schwingung. Dieses Verfahren kann auf die übrigen intermolekularen und intramolekularen Schwingungsformen übertragen werden [Con88c]. Die Kopplung der elektronischen Energie  $H_{el}$  mit einer intermolekularen Schwingung in der Schwingungsmode mit der Nummer  $i$  wird durch folgende Kopplungskonstante beschrieben [Con88c; Boz80]:

$$g_{i,t_{\parallel}} = \frac{\partial t_{\parallel}}{\partial Q_i}$$

Hierbei ist  $Q_i$  die Normalkoordinate intermolekularen Schwingungsmode. Die Kopplung der elektronischen Energie  $H_{el}$  mit einer intramolekularen Schwingung in der Normalschwingungsmode mit der Nummer  $i$  wird durch folgende Kopplungskonstante beschrieben [Con88c; Ete81; Lip77]:

$$g_{i,\epsilon} = \frac{\partial \epsilon}{\partial Q_i}$$

In diesem Fall ist  $Q_i$  die Normalkoordinate der Normalschwingung mit der Nummer  $i$ . Die Kopplung zwischen elektronischer Energie und Schwingungsenergie der intermolekularen und intramolekularen Schwingungsmoden beeinflusst bzw. bewirkt die Peierls-Verzerrung [Con88a; Con88c; Bou89; Ete81; Ric77; Ric75a]. Umgekehrt wirkt sich die Peierls-Verzerrung auf die Frequenzen der Schwingungsmoden aus [Ete81; Hee79; Eld81]. Die an der Peierls-Verzerrung beteiligten intermolekularen und intramolekularen Schwingungen sind somit indirekt aneinander gekoppelt [Hee79]. Die Auslenkungen von verschiedenen Atomen und verschiedenen Molekülen im gleichen Molekülstapel durch solche Schwingungen sind miteinander korreliert. Die Wechselwirkung zwischen intramolekularen Schwingungen und der Peierls-Verzerrung beruht auf der anschaulichen Wechselwirkung zwischen intramolekularen Schwingungen und der Ladungsdichtewelle [Ete81; Gut74a]. Es wird zuerst gezeigt, dass intramolekulare Schwingungen eine Ladungsdichtewelle erzeugen können. Danach wird gezeigt, dass eine Ladungsdichtewelle intramolekulare Schwingungen anregen kann. Sei  $\Omega$  die Frequenz der Ladungsdichtewelle. Durch eine intramolekulare Schwingung ändern sich die Bindungslängen bestimmter Bindungen. Die Elektronendichte einer intramolekularen Schwingung mit der Frequenz  $\Omega$  erzeugt am Ort dieser Bindungen eine periodische Ladungsänderung mit der Frequenz  $\Omega$ . Das Zusammenspiel von periodischen Ladungsänderungen an den Bindungen

der intramolekularen Schwingungen von benachbarten Gitterplätzen kann eine Ladungsdichtewelle bilden. Das Dipolmoment der bei der intramolekularen Schwingung erzeugten Ladungen an einem Gitterplatz sollte in  $b$ -Richtung nicht verschwinden. Würde es verschwinden, würde sich anstatt einer Ladungsdichtewelle eine transversale Dipolwelle in  $b$ -Richtung bilden. Nun wird gezeigt, dass eine Ladungsdichtewelle intramolekulare Schwingungen anregen kann. Durch die Ladungsdichtewelle ändert sich die Elektronendichte am Ort einer Bindung periodisch mit der Frequenz  $\Omega$ . Je höher die Elektronendichte am Ort einer Bindung ist, desto größer ist die Rückstellkonstante der Bindung und desto kleiner ist die Bindungslänge. Durch die periodische Änderung der Elektronendichte ändert sich auch der Abstand zwischen den Atomen einer Bindung periodisch mit der gleichen Frequenz. Durch die Ladungsdichtewelle werden die Atome zur Schwingung mit der Frequenz  $\Omega$  angeregt. Die Symmetrie der Schwingung und der entstehenden Ladungen muss zur räumlichen Struktur der Ladungsdichtewelle passen. Dies ist analog zum Fall, bei dem die Erzeugung einer Ladungsdichtewelle durch intramolekulare Schwingungen beschrieben worden ist. Bei bestimmten intramolekularen Schwingungen tritt durch die Wechselwirkung mit der Ladungsdichtewelle eine Kohn-Anomalie auf [Hee79; Ete81; Car76; Ric77]. Die Renormalisierung der Frequenz einer optischen intramolekularen Mode wird analog zu Gleichung (2.24) beschrieben [Hee79]:

$$(\hbar\Omega_{i,q})^2 = (\hbar\omega_{i,q})^2 \cdot \left[ 1 - \text{konst} \frac{|g_{i,\epsilon,q}|^2}{(\hbar\omega_{i,q})^2} \chi_q(T) \right]$$

### Abhängigkeit der Peierls-Verzerrung von der Phononenpopulation

Es wird nun die Abhängigkeit von Überstrukturfluktuationen bei der Peierls-Verzerrung von der Besetzung von Schwingungszuständen mit Phononen diskutiert. Die Überstrukturfluktuationen können mit der Ginzburg-Landau-Theorie beschrieben werden, siehe Abschnitt 2.1.3. Diese treten zwischen den Temperaturen  $T_P^*$  und  $T_P^{\text{MF}}$  auf. Die Peierls-Verzerrung wird durch die Kopplung von elektronischer Energie an Schwingungen erzeugt. Je höher die Besetzung der die Peierls-Verzerrung treibenden Schwingungen mit Phononen ist, desto häufiger treten Überstrukturfluktuationen auf. Außerdem wird die Amplitude der Überstrukturfluktuationen mit steigender Besetzung einer Schwingung mit Phononen größer. Sei  $Q_{i,\text{max}}$  die Amplitude einer Überstrukturfluktuation in der Schwingungsmode  $i$  mit der Frequenz  $\Omega_i$ . Die quadratisch gemittelte

Amplitude  $\langle Q_{i,\max} \rangle_{\text{rms}}$  ist proportional zum Boltzmann-Faktor (Gleichung (2.51)) [Com79]:

$$\langle Q_{i,\max} \rangle_{\text{rms}} \sim \frac{1}{e^{\frac{\hbar\Omega_i}{k_B T}} - 1}$$

Für Schwingungen mit kleinen renormierten Frequenzen, die  $\hbar\Omega_i \ll k_B T$  erfüllen, gilt für  $T_p^* < T < T_p^{\text{MF}}$  [Kha77]:

$$\langle Q_{i,\max} \rangle_{\text{rms}} \sim T$$

### 2.1.8 Peierls-Fröhlich-Mechanismus

In Abschnitt 2.1.4 ist die Kopplung zwischen Ladungsdichtewelle und der Peierls-Verzerrung beschrieben worden. Abbildung 2.6 veranschaulicht die Kopplung von Ladungsdichtewellen und der Peierls-Verzerrung des Ionengitters [Cha80]. Die Amplitude der Peierls-Verzerrung ist proportional zur Amplitude der Ladungsdichtewelle. Die Phase der Ladungsdichtewelle koppelt an die Phase der sinusförmigen Peierls-Verzerrung. Die Ladungsdichtewelle kann sich kohärent mit der Gitterverzerrung durch den Kristall bewegen [Cha80]. Elektronen werden von der Gitterverzerrung, wie ein Surfer von einer Welle mitgenommen [Tan76b]. Elektronen, die sich kohärent mit der Gitterverzerrung durch den Kristall bewegen, verlieren keine kinetische Energie durch Streuung an Phononen. Im Folgenden wird mit Ladungsdichtewelle das Ensemble aus Elektronendichtewelle und der Gitterverzerrung bezeichnet. Wenn die potentielle Energie der Ladungsdichtewelle nicht von der Phase der Ladungsdichtewelle abhängt, besitzt die Ladungsdichtewelle Translationsinvarianz [Kag88; Mon99]. In diesem Fall kann mit der Ladungsdichtewelle Ladung verlustfrei durch den Kristall transportiert werden. Die Eigenschaft eindimensionaler Metalle, Ladung durch Verschiebung von Ladungsdichtewellen zu transportieren, wird als Fröhlich-Leitfähigkeit bezeichnet [Cha80]. Der Mechanismus dieser Leitfähigkeit wird als Peierls-Fröhlich-Mechanismus bezeichnet [Kag88]. In Abbildung 2.9 a) ist die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Wechselstromfrequenz  $\omega$  dargestellt. Die Fröhlich-Leitfähigkeit wird durch eine Deltafunktion bei  $\omega = 0$  beschrieben [Grü88; Lee74]. Für den Kristall verschwindet in diesem Fall der elektrische Widerstand für Gleichstrom. Der Anteil der Ein-Teilchen-Leitfähigkeit ist ebenfalls in der Abbildung dargestellt. Die Ein-Teilchen-Leitfähigkeit wird mit dem Drude-Modell bzw. mit dem Bändermodell beschrieben [Cha80; Hee79; Jér04; Tom91; Bul88; Zim60]. Die Ein-Teilchen-Leitfähigkeit ist nur dann von null verschieden, wenn das Produkt aus

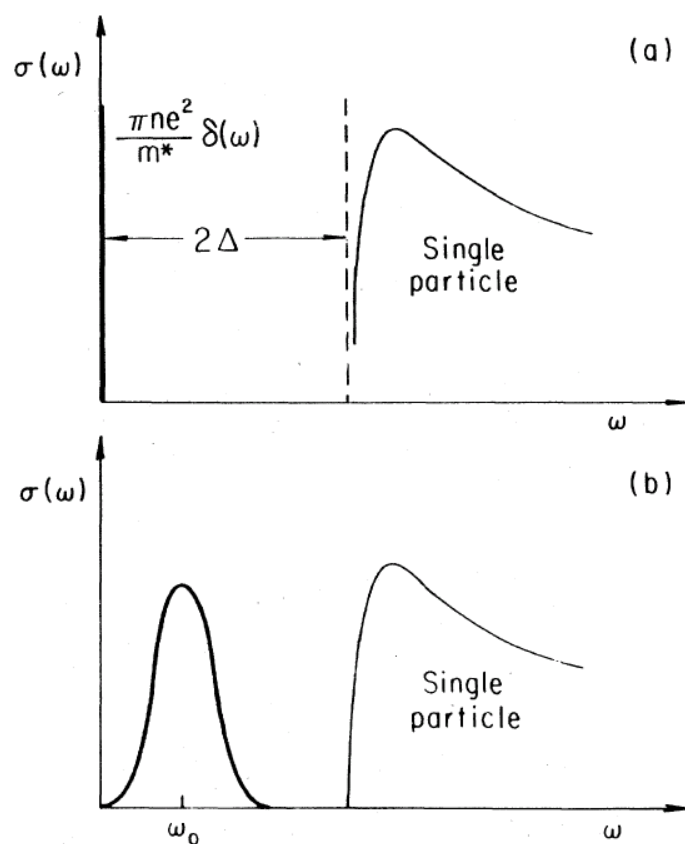


Abbildung 2.9: Fröhlich-Leitfähigkeit und Ein-Teilchen-Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Wechselstromfrequenz [Grü88]. (a) Die Ladungsdichtewelle kann sich frei durch den Kristall bewegen. (b) Die Ladungsdichtewelle kann sich nicht frei durch den Kristall bewegen.

Wechselstromfrequenz und Planckschem Wirkungsquantum größer als  $2\Delta$  ist.  $2\Delta$  ist die Breite der Energielücke im Leitungsband durch die Peierls-Verzerrung. Es gibt drei Fälle, in denen die Translationsinvarianz der Ladungsdichtewelle gebrochen wird [Kag88; Hor84].

- 1. Kommensurabilität** In diesem Fall ist die Periode der Ladungsdichtewelle kommensurabel zur Periode des Gitters in Richtung der ausgezeichneten Achse. Der Quotient aus der Gitterperiode in der ausgezeichneten Richtung eines eindimensionalen Metalls  $b$  und der Periode der Ladungsdichtewelle  $u$  ist rational:  $\frac{b}{u} = \frac{N}{M}$  mit  $N, M \in \mathbb{N}$  [Hor84]. Die natürliche Zahl  $M$  gibt die Ordnung der

Kommensurabilität an [Hor84; Kag88]. Mit steigendem Wert von  $M$  nähert sich das System dem inkommensurablen Fall an [Kag88]. Im kommensurablen Fall hängt die elektrische potentielle Energie der Ladungsdichtewelle im Feld der Ionen von der Phase der Ladungsdichtewelle ab. Die Ladungsdichtewelle wird vom Gitter festgehalten.

**2. Defekte** Das elektrische Feld von Defekten im Kristall kann die Phase der Ladungsdichtewelle festhalten [Fuk78; Lee74].

**3. Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ladungsdichtewellen**

Ladungsdichtewellen benachbarter Stapel können sich gegenseitig durch Coulomb-Wechselwirkung festhalten. Die Wechselwirkung der Ladungsdichtewellen benachbarter Stapel führt zur Bildung einer dreidimensionalen Überstruktur.

In den ersten beiden Fällen wird die Frequenz der maximalen Leitfähigkeit des Peierls-Fröhlich-Mechanismus zu endlichen Frequenzen verschoben [Grü88; Lee74; Kag88]. Die maximale Leitfähigkeit nimmt einen endlichen Wert an, siehe Abbildung 2.9 b). Die Frequenz, bei der die Leitfähigkeit des Peierls-Fröhlich-Mechanismus maximal ist, wird als Pinning-Frequenz  $\omega_F$  bezeichnet [Kag88; Sch05]. Im dritten Fall kann die Leitfähigkeit unendlich hohe Werte für  $\omega = 0$  annehmen [Kag88]. Der Transport von Ladungen bei der unendlich hohen Leitfähigkeit im dritten Fall wird durch kohärente Verschiebung der dreidimensional gekoppelten Ladungsdichtewellen bewirkt. Voraussetzung für unendlich hohe Leitfähigkeit im dritten Fall ist, dass die Ladungsdichtewellen vom elektrischen Feld gleich stark in die gleiche Richtung beschleunigt werden. Diese Voraussetzung ist nicht erfüllt, wenn es in einem eindimensionalen Metall Ladungsdichtewellen mit positiven und negativen Ladungsträgern gibt. In diesem Fall wird wie in den ersten beiden Fällen die Translationsinvarianz der Ladungsdichtewelle gebrochen.

Es kann abgeschätzt werden, wie stark ein Schwellwertfeld sein muss, um festgehaltene Ladungsdichtewellen zu verschieben. Im Fall von Kommensurabilität kann dieses Feld aus der Kommensurabilitätsenergie  $E_S$  abgeschätzt werden [Kag88]. Die Kommensurabilitätsenergie  $E_{\text{com}}$  kann aus der Breite der Peierls-Lücke im Leitungsband  $2\Delta$ , der Breite des Leitungsbands  $W$ , der Fermi-Energie  $\epsilon_F$  und der Ordnung der Kommensurabilität  $M$  abgeschätzt werden



[Kag88; Hor84; Sal84; Grü83; Lee74; Ric75b]:

$$E_{\text{com}} = \frac{\Delta^2}{\epsilon_F} \cdot \left( \frac{\Delta}{W} \right)^{M-2} \quad (2.25)$$

Für das Schwellwertfeld  $E_S$  gilt [Kag88]:

$$E_S = \frac{E_{\text{com}} \cdot M}{e \cdot \frac{2\pi}{2k_F}} = \frac{E_{\text{com}} \cdot M}{e \cdot u} \quad (2.26)$$

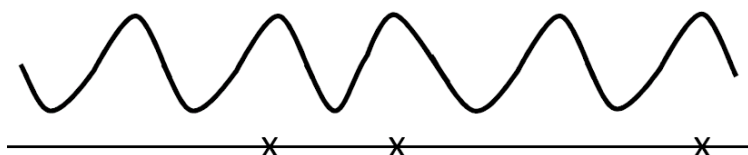
Im zweiten Schritt ist die Relation  $u = \frac{2\pi}{2k_F}$  verwendet worden, siehe Abschnitt 2.1.3. Die Gleichungen (2.25) und (2.26) können auf den Fall, bei dem die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ladungsdichtewellen zum Festhalten von Ladungsdichtewellen führt, angewendet werden [Kag88]. In diesem Fall wird  $M$  gleich 1 gesetzt [Kag88].

Es wird nun das Festhalten der Ladungsdichtewellen durch Defekte behandelt. Das Potential von Defekten an den Orten  $x_i$  kann durch  $V_{\text{def}}(x) = \sum_i V_0 \delta(x - x_i)$  beschrieben werden. Die elektrische potentielle Energie zwischen Defekten und der Ladungsdichtewelle ist:

$$W_{\text{pot}} = \sum_i \int dx \rho(x) V_{\text{def}}(x) \quad (2.27)$$

Die Ladungsdichtewelle liegt im Kristall so, dass  $W_{\text{pot}}$  in Gleichung (2.27) minimal wird. Die Ladungsdichtewelle kann für die Minimierung der potentiellen Energie in Gleichung (2.27) verzerrt werden. Die Energie für die Verzerrung wird durch das Defektpotential geliefert. Es gibt zwei Näherungen, mit denen Gleichung (2.27) linearisiert werden kann [Kag88; Fuk77; Fuk78; Lee79]: Die eine Näherung wird als starkes Festhalten und die andere Näherung als schwaches Festhalten bezeichnet. Abbildung 2.10 veranschaulicht starkes und schwaches Festhalten von Ladungsdichtewellen durch Defekte. Starkes Festhalten liegt vor, wenn das Potential der Defekte groß ist und die Zahl der Defekte klein ist. Die Ladungsdichtewelle passt sich im Idealfall lokal jedem Defekt durch Verzerrung an. Der Anteil der potentiellen Energie eines jeden Defekts ist im Idealfall negativ in Gleichung (2.27). Schwaches Festhalten liegt vor, wenn das Potential der Defekte klein ist und die Zahl der Defekte groß ist. Im Fall schwachen Festhaltens kann es Defekte geben, die einen positiven Anteil zur potentiellen Energie in Gleichung (2.27) liefern [Kag88]. Wie im Fall der starken Kopplung kann eine Verzerrung der Ladungsdichtewelle auftreten. Die lokale Änderung der Periodizität der Ladungsdichtewelle ist

### Starkes Festhalten



### Schwaches Festhalten

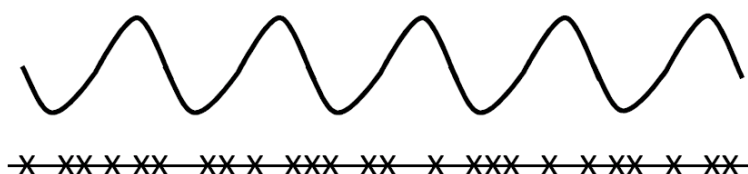


Abbildung 2.10: Oben: Beispiel für starkes Festhalten durch Defekte. Unten: Beispiel für schwaches Festhalten durch Defekte. Die Defekte entlang der eindimensionalen Molekülketten werden durch Kreuze dargestellt.

im Fall des schwachen Festhaltens kleiner als im Fall des starken Festhaltens.

Zwischen den beiden Fällen des starken Festhaltens und des schwachen Festhaltens kann durch den charakteristischen Parameter  $\epsilon$  unterschieden werden [Fuk77; Fuk78; Lee79]:

$$\epsilon = \frac{\rho_{\max} \cdot V_0}{c_{v,\text{def}} \cdot v_F}$$

bzw.

$$\epsilon = \frac{\rho_{\max} \cdot V_0 \cdot E_F \cdot V_{\text{zell}} \cdot \xi_x \cdot \xi_y \cdot \xi_z}{\Delta^2}$$

wobei  $\rho_{\max}$  die Amplitude der Ladungsdichtewelle ist.  $c_{v,\text{def}}$  ist die Volumenkonzentration der Defekte.  $v_F$  ist die Fermigeschwindigkeit bzw. die kinetische Energie, welche der Fermigeschwindigkeit entspricht.  $V_{\text{zell}}$  ist das Volumen der Einheitszelle.  $\xi_x$ ,  $\xi_y$  und  $\xi_z$  sind die Korrelationslängen für die Ladungsdichtewellen in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung. Für  $\epsilon \ll 1$  werden die

Ladungsdichtewellen schwach von Defekten festgehalten. Für  $\epsilon \gg 1$  werden die Ladungsdichtewellen stark von Defekten festgehalten.

Das Schwellwertfeld  $E_S$ , mit dem durch Defekte festgehaltene Ladungsdichtewellen verschoben werden können, kann abgeschätzt werden. Im Fall schwachen Festhaltens gilt [Lee79]:

$$E_S \approx \frac{(\Delta \cdot \xi_x \cdot \xi_y \cdot \xi_z \cdot c_{v,\text{def}})^2}{E_F \cdot e \cdot u} \cdot \epsilon^4 \quad (2.28)$$

wobei  $c_{v,\text{def}}$  die Konzentration der Defekte ist.  $u$  ist die Periode der Ladungsdichtewelle in Richtung der ausgezeichneten Achse eines quasi-eindimensionalen Metalls.  $e$  ist die Elementarladung. Im Fall starken Festhaltens gilt [Lee79]:

$$E_S \approx \frac{\Delta \cdot c_{t,\text{def}}}{e \cdot u} \quad (2.29)$$

Die Teilchenkonzentration der Defekte  $c_{t,\text{def}}$  ist der Quotient aus der Zahl der Moleküle, denen ein Defekt zugeordnet werden kann, und der Gesamtzahl der Moleküle im Kristall.

### 2.1.9 Amplitudenmode und Phasenmode

Die Kohn-Anomalie der  $2k_F$ -Gitterschwingung führt zur Änderung der Größe der ersten Brillouin Zone. Die  $2k_F$ -Gitterschwingung spaltet dabei in die beiden Zweige  $\Omega_+$  und  $\Omega_-$  auf [Kag88; Mak77; Ric76b; Lee74; Grü88]. Der erste Zweig  $\Omega_+$  entspricht einer Modulation der Amplitude der Ladungsdichtewelle in Gleichung (2.21). Der zweite Zweig  $\Omega_-$  entspricht einer Modulation der Phase der Ladungsdichtewelle. Der zweite Zweig bewirkt die unendlich hohe Leitfähigkeit im Fröhlich Modell. Abbildung 2.11 zeigt die Dispersionsrelationen für die beiden Zweige  $\Omega_+$  und  $\Omega_-$  [Grü88]. Die Frequenz des ersten Zweigs  $\Omega_+$  ist größer als null. Die Anregung eines Phonons des zweiten Zweigs wird Phason genannt. Die Frequenz des Phasons  $\omega_p$  geht linear gegen null für  $q \rightarrow 2k_F$ . In dieser Dispersionsrelation liegt der Ursprung für die unendlich hohe Leitfähigkeit des Peierls-Fröhlich-Mechanismus [Lee74]. Wird die Translationsinvarianz der Ladungsdichtewelle gebrochen, verschiebt sich die Frequenz  $\omega_p$  im Dispersionspektrum zu Werten, die größer als null sind [Kag88].

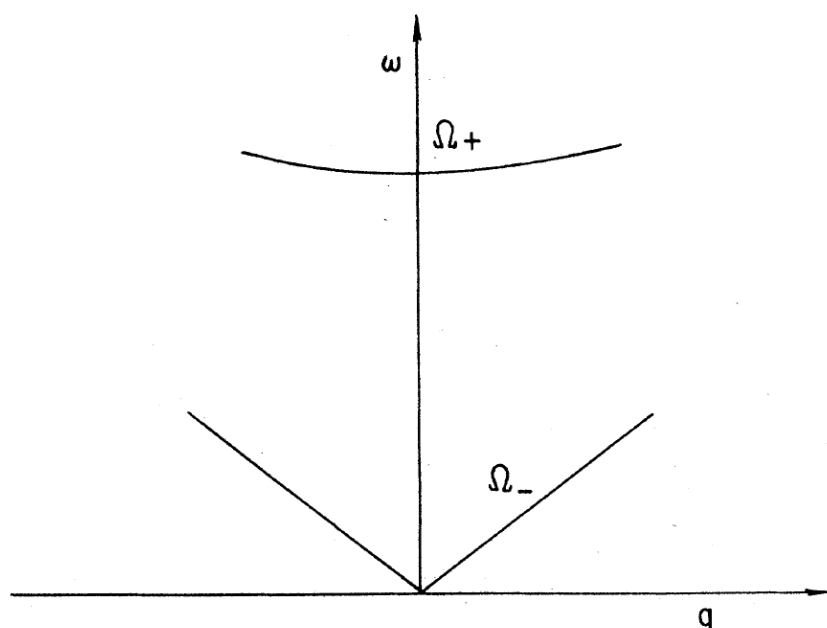


Abbildung 2.11: Dispersionsrelation der Amplitudenmodulationsmode  $\Omega_+$  und der Phasenmodulationsmode  $\Omega_-$  der Ladungsdichtewelle [Grü88].

## 2.2 Röntgenbeugung

### 2.2.1 Wirkungsquerschnitt

Röntgenstrahlung wird von Materie auf zwei verschiedene Arten gestreut [Jam84]. Durch Compton-Streuung, bei der die Elektronen einen Rückstoß erfahren, wird ein Teil der Röntgenstrahlung inkohärent gestreut. Durch Thomson-Streuung, bei der die Atome einen Rückstoß erfahren, wird der andere Teil kohärent gestreut. Nur die gestreute Röntgenstrahlung dieses Teils kann interferieren. Für die Berechnung der Intensität und Winkelverteilung der gebeugten Röntgenstrahlung werden zwei Vereinfachungen vorgenommen. Der Rückstoß auf die Atome bei der Thomson-Streuung wird vernachlässigt und die Streuung als elastisch angenommen. Außerdem wird Vielfachstreuung vernachlässigt. Beide Näherungen sind für Beugungsexperimente mit Röntgenstrahlen der Wellenlänge  $\lambda$  um  $1 \text{ \AA}$  und kleinen Proben aus organischem Material erlaubt [Rav07; AN01]. Die Richtung des einfallenden Röntgenstrahls werde mit  $\vec{k}_{\text{ein}}$  bezeichnet.  $\vec{k}_{\text{aus}}$  sei die Richtung, für welche die Intensität der

gestreuten Strahlung berechnet werden soll. Der Winkel zwischen  $\vec{k}_{\text{ein}}$  und  $\vec{k}_{\text{aus}}$  wird Beugungswinkel  $2\Theta$  genannt. Die Differenz  $\vec{Q} = \vec{k}_{\text{aus}} - \vec{k}_{\text{ein}}$  gibt die Änderung des Wellenvektors an und wird Beugungsvektor genannt. Der Vektor  $\vec{Q}$  ist proportional zum Impulsübertrag der Röntgenphotonen des einfallenden Strahls und des gebeugten Strahls. Für die Rechnung wird das elektrische Feld des Röntgenstrahls als linear polarisiert angenommen. Dabei kann die Polarisierung entweder in der Ebene, die von  $\vec{k}_{\text{ein}}$  und  $\vec{k}_{\text{aus}}$  aufgespannt wird, liegen oder senkrecht dazu. Im ersten Fall ist der Polarisationsfaktor  $P$  gleich  $\cos^2(2\Theta)$  und im zweiten Fall gleich eins. Das Ergebnis für diese beiden Fälle wird am Ende der Rechnung verallgemeinert werden. Jeder infinitesimal kleine Bereich  $dV$  der Probe am Ort  $\vec{r}$  mit der Elektronendichte  $\rho$  streut die Röntgenstrahlung. Der Ursprung des Koordinatensystems liegt in der Probe. Am Ort  $\vec{R}$  wird das am Volumenelement  $dV$  gestreute Feld berechnet.  $\vec{R}$  liegt in der Fernzone:  $R \gg r$  und  $R \gg \lambda$ .  $r_0$  sei die Thomsonsche Streulänge,  $e$  die elektrische Elementarladung und  $\vec{E}_{\text{ein}}$  das eingestrahlte elektrische Feld. Für das am Volumenelement  $dV$  gestreute Feld  $d\vec{E}_{\text{aus}}$  in Richtung von  $\vec{k}_{\text{aus}}$  in der Entfernung  $R$  von der Probe gilt [AN01]:

$$d\vec{E}_{\text{aus}} = -\vec{E}_{\text{ein}} r_0 \frac{e^{ikR}}{R} \frac{\rho_e dV}{e} \sqrt{P}$$

Die Phasenverschiebung des gestreuten Feldes zwischen zwei Punkten in der Probe mit dem Abstandsvektor  $\vec{r}$  ist:

$$\Delta\phi(\vec{r}) = (\vec{k}_{\text{ein}} - \vec{k}_{\text{aus}}) \cdot \vec{r} = \vec{Q} \cdot \vec{r}$$

Die gestreuten Felder interferieren am Ort  $\vec{R}$ . Das resultierende Feld  $\vec{E}_{\text{aus}}$  ergibt sich aus dem Integral der gestreuten Felder. Das Integral erstreckt sich über den Probenbereich, der vom Röntgenstrahl getroffen wird:

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\text{aus}} &= \int_{\text{Probe}} d\vec{E}_{\text{aus}} = - \int_{\text{Probe}} \vec{E}_{\text{ein}} r_0 \frac{e^{ikR} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}}}{R} \frac{\rho_e}{e} \sqrt{P} dV \\ &= -\vec{E}_{\text{ein}} r_0 \frac{e^{ikR}}{R} \int_{\text{Probe}} \rho_e(\vec{r}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) dV \end{aligned} \quad (2.30)$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt ergibt sich als Quotient aus der Zahl der pro Raumwinkel und Zeiteinheit gestreuten Röntgenphotonen und der pro Flächeneinheit und Zeiteinheit einfallenden Röntgenphotonen. Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt für Thomson-Streuung ( $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ) gilt [AN01]:

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) := \frac{\frac{d^2 N_{\text{aus}}}{d\Omega dt}}{\frac{d^2 N_{\text{ein}}}{dA dt}} = \frac{|\vec{E}_{\text{aus}}|^2 R^2}{|\vec{E}_{\text{ein}}|^2}$$

Damit ergibt sich:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = r_0^2 \left| \int \rho_e(\vec{r}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) dV \right|^2 P \quad (2.31)$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt für Thomson-Streuung ist proportional zum Betragsquadrat der Fouriertransformierten der Ladungsdichte und dem Polarisationsfaktor.

Der Polarisationsfaktor ist bereits für einen Röntgenstrahl angegeben worden, dessen Polarisationsrichtung entweder in der Beugungsebene oder senkrecht dazu liegt. Das elektrische Feld eines unpolarisierten Röntgenstrahls kann in zwei Komponenten zerlegt werden. Die eine Komponente liegt in der Beugungsebene und die andere Komponente liegt senkrecht zur Beugungsebene. Die Energien, die in diesen Komponenten stecken, sind gleich groß und betragen jeweils die Hälfte der Energie des unpolarisierten Röntgenstrahls. Der Polarisationsfaktor für den unpolarisierten Röntgenstrahl ist deshalb gerade der Mittelwert aus den Polarisationsfaktoren für diese Komponenten. Dieser Faktor gilt auch für einen zirkular polarisierten Röntgenstrahl. Tabelle (2.1) fasst die Polarisationsfaktoren für die drei grundlegenden Fälle zusammen. Mit

$P = 1,$	der Röntgenstrahl ist polarisiert und die Polarisationsrichtung steht senkrecht auf der Beugungsebene
$P = \cos^2(2\Theta),$	der Röntgenstrahl ist polarisiert und die Polarisationsrichtung liegt in der Beugungsebene
$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2(2\Theta)),$	der Röntgenstrahl ist unpolarisiert oder zirkular polarisiert

Tabelle 2.1: Polarisationsfaktoren

diesen Faktoren kann nun auch der Polarisationsfaktor für beliebige Richtungen  $k_{\text{aus}}$  und beliebig polarisierte Röntgenstrahlen berechnet werden. Dazu wird der Röntgenstrahl in eine unpolarisierte bzw. zirkular polarisierte Komponente und in linear polarisierte Komponenten zerlegt. Die linear polarisierten Komponenten werden in die beiden Komponenten, deren Polarisationsvektoren parallel und senkrecht zur Beugungsebene liegen, zerlegt. Sei  $E_{\text{u}}$  die Energie, die in der unpolarisierten bzw. zirkular polarisierten Komponente steckt. Sei  $E_{\parallel}$  die Summe der Energien der linear polarisierten Komponenten, deren Polarisationsvektoren parallel zur Beugungsebene liegen. Sei  $E_{\perp}$  die Summe der Energien der linear polarisierten Komponenten, deren Polarisationsvektoren senkrecht zur

Beugungsebene liegen. Die Quotienten mit den Energien  $E_u$ ,  $E_{\parallel}$  und  $E_{\perp}$  im Zähler und der Gesamtenergie des Röntgenstrahls  $E_{\text{ges}}$  im Nenner dienen jeweils als Gewichtungsfaktoren der entsprechenden Polarisationsfaktoren in Tabelle 2.1. Die Summe dieser gewichteten Polarisationsfaktoren ist der gesuchte Polarisationsfaktor für die Richtung von  $\vec{k}_{\text{aus}}$ .

## 2.2.2 Röntgenbeugung an Kristallen

Ein Kristall besteht aus einer regelmäßigen Anordnung von identisch aufgebauten und identisch orientierten Einheitszellen. Eine Einheitszelle besteht aus Atomen oder Molekülen. Für jede Einheitszelle wird ein Ursprung definiert. Der Ursprung einer Einheitszelle liegt bezogen auf die Positionen der Atome in der Einheitszelle immer am gleichen Ort. Im Bezugssystem des Kristalls liegt jeder Ursprung einer Einheitszelle auf einem dreidimensionalen Punktgitter. Umgekehrt liegt an jedem Punkt des Punktgitters der Ursprung einer Einheitszelle. Vom Ursprung des Kristalls kann jeder Gitterpunkt  $\vec{r}_n$  durch eine Linearkombination der Basisvektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  erreicht werden.

$$\vec{r}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{N}$$

Die Koeffizienten der Basisvektoren sind natürliche Zahlen, für die gilt:

$$1 \leq n_1 \leq N_1, \quad 1 \leq n_2 \leq N_2, \quad 1 \leq n_3 \leq N_3, \quad N_1, N_2, N_3 \in \mathbb{N}$$

Für Kristalle kann  $\vec{r}$  als  $\vec{r} = \vec{r}_n + \vec{r}_j + \vec{r}_i$  geschrieben werden.  $\vec{r}_n$  zeigt vom Ursprung der Probe zum Ursprung der n-ten Elementarzelle des Kristalls.  $\vec{r}_j$  zeigt vom Ursprung der Elementarzelle zum Ursprung des j-ten Atoms. Der Vektor  $\vec{r}_i$  zeigt vom Ursprung des j-ten Atoms einer Einheitszelle zum Punkt  $P_i$ . Am Ort  $P_i$  wird die Elektronendichte des j-ten Atoms  $\rho_{e,j}$  betrachtet. Die Elektronendichte  $\rho_e$  im Kristall ergibt sich aus der Superposition der Elektronendichten aller Atome  $\rho_{e,j}$  des Kristalls. Die Fouriertransformierte der Ladungsdichte in Gleichung (2.31) kann damit wie folgt geschrieben werden:

$$\int \rho_e(\vec{r}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) dV = \underbrace{\sum_{\vec{r}_n} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_n}}_{\text{Gittersumme}} \underbrace{\sum_{\vec{r}_j} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \int_{\vec{r}_i} \rho_{e,j}(\vec{r}_j + \vec{r}_i) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i) dV_i}_{\substack{\text{atomarer Formfaktor } f_j^0(\vec{Q}) \\ \text{Strukturfaktor } F(\vec{Q})}} \quad (2.32)$$

Die Fouriertransformierte der Ladungsverteilung kann aus der Gittersumme und dem Strukturfaktor  $F(\vec{Q})$  berechnet werden. Der Strukturfaktor kann aus den atomaren Formfaktoren  $f_j^0(\vec{Q})$  berechnet werden. Es gibt für die atomaren Formfaktoren  $f_j^0(\vec{Q})$  die beiden Korrekturterme  $f_j'(\hbar\omega)$  und  $f_j''(\hbar\omega)$  [AN01]. Für den Strukturfaktor gilt:

$$F(\vec{Q}, \hbar\omega) = \sum_{\vec{r}_j} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} (f_j^0(\vec{Q}) + f_j'(\hbar\omega) + i f_j''(\hbar\omega)) \quad (2.33)$$

Die Korrekturterme  $f'$  und  $f''$  berücksichtigen die Bindung der Elektronen an die Atome. Die Elektronen sind durch diese Bindung keine idealen Streuzentren für Thomson-Streuung. Durch die Bindung der Elektronen an die Atome wird die gestreute elektromagnetische Welle etwas gedämpft und erfährt eine Phasenverschiebung. Diese Effekte sind von der Energie der Röntgenstrahlungsquanten  $\hbar\omega$  abhängig und werden durch die Terme  $f_j'(\hbar\omega)$  und  $f_j''(\hbar\omega)$  korrigiert. Werte für die Formfaktoren werden in folgenden Referenzen angegeben: [Cha95; Cha00; Waa95; Hen93]. Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt für Röntgenstreuung an Kristallen gilt mit Gleichung (2.31):

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = r_0^2 P |F(\vec{Q})|^2 \left| \sum_{\vec{r}_n} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_n} \right|^2 \quad (2.34)$$

Die Zahl der Gitterplätze entlang der drei Kristallachsen  $N_1$ ,  $N_2$  und  $N_3$  sei sehr groß. Die Gittersumme ist viel größer als null, wenn für den Vektor  $\vec{Q}$  für alle  $n_1, n_2, n_3$  gilt:

$$\vec{Q} \cdot \vec{r}_n = \vec{Q} \cdot (n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}) = m \cdot 2\pi, \quad m \in \mathbb{Z} \quad (2.35)$$

In diesem Fall kann Gleichung 2.34 wie folgt geschrieben werden:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = r_0^2 P |F(\vec{Q})|^2 (N_1 N_2 N_3)^2 \quad (2.36)$$

Gleichung 2.35 ist gerade die Definitionsgleichung für reziproke Gittervektoren [Kit96]. Ein Beugungsvektor  $\vec{Q}$ , der Gleichung 2.35 erfüllt, lässt sich als Linearkombination der reziproken Basisvektoren  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  und  $\vec{c}^*$  mit ganzzahligen Koeffizienten schreiben:

$$\vec{Q} = \vec{R}_{\text{rez}} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*, \quad h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (2.37)$$

Für die Basisvektoren des reziproken Gitters  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  und  $\vec{c}^*$  gilt [Kit96]:

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi \cdot \vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2.38)$$



$$\vec{b}^* = \frac{2\pi \cdot \vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2.39)$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi \cdot \vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2.40)$$

Wenn  $\vec{Q}$  gleich einem reziproken Gittervektor ist, werden Röntgenphotonen in die Richtung von  $\vec{k}_{\text{aus}} = \vec{k}_{\text{ein}} + \vec{Q}$  gestreut. In diesen Richtungen können Reflexe im Beugungsbild beobachtet werden. Außerhalb der Bereiche der Bragg-Reflexe in den Beugungsbildern ist die Gittersumme vernachlässigbar klein und verhindert so das Erscheinen weiterer Reflexe. Jeder Bragg-Reflex wird mit den Koordinaten des zugehörigen Gittervektors im Koordinatensystem, das durch die reziproken Basisvektoren aufgespannt wird, bezeichnet. Diese Koordinaten sind die ganzzahligen Koeffizienten  $h$ ,  $k$  und  $l$  in Gleichung (2.37). Diese Koeffizienten werden Millersche Indizes genannt. Der Strukturfaktor  $F(\vec{Q})$  der Einheitszelle bestimmt die Intensität der Reflexe. Symmetrien in der Einheitszelle können bewirken, dass der Strukturfaktor für bestimmte Reflexe verschwindet. Die Intensität dieser Reflexe ist null.

### 2.2.3 Ewald-Kugel

Röntgenbeugung mit Röntgenstrahlen der Wellenlänge in der Größenordnung von 1 Å kann als elastischer Stoß zwischen Elektronen im Kristall und Röntgenphotonen betrachtet werden. Der Beugungsvektor  $\vec{Q} = \vec{k}_{\text{aus}} - \vec{k}_{\text{ein}}$  erfüllt folgende Bedingung:

$$|\vec{k}_{\text{aus}}| = |\vec{k}_{\text{ein}} + \vec{Q}| = |\vec{k}_{\text{ein}}| \quad (2.41)$$

Durch Gleichung (2.37) kann die Bedingung 2.41 auf die reziproken Gittervektoren  $\vec{R}_{\text{rez}}$  von Kristallen übertragen werden:

$$|\vec{k}_{\text{aus}}| = |\vec{k}_{\text{ein}} + \vec{R}_{\text{rez}}| = |\vec{k}_{\text{ein}}| \quad (2.42)$$

Gleichung (2.42) definiert im reziproken Raum eine Kugelschale, siehe Abbildung 2.12. Diese Kugelschale bzw. die von der Kugelschale eingeschlossene Kugel wird Ewald-Kugel genannt [Ewa17; Sch01]. Wird ein Kristall um eine Achse gedreht, wird auch das reziproke Gitter um diese Achse gedreht. Die Drehachse tangiert die Ewald-Kugel im Ursprung des reziproken Raums. Das reziproke Gitter wird mit dem Kristall gedreht, während die Ewald-Kugel durch die Kristalldrehung nicht gedreht wird. Ein Teil des reziproken Raums wandert bei der Drehung durch die

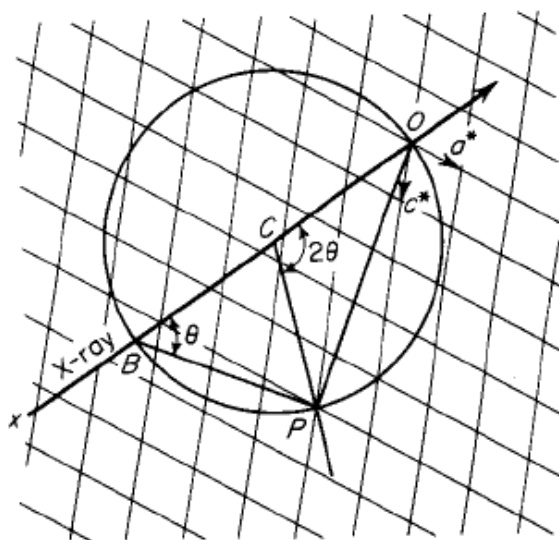


Abbildung 2.12: Beschreibung der elastischen Röntgenbeugung mit der Ewald-Kugel. Das reziproke Gitter wird um eine Drehachse, die durch den Ursprung  $O$  geht, gedreht. Der Wellenvektor der einfallenden Röntgenstrahlung  $\vec{k}_{\text{ein}}$  beginnt am Punkt  $C$  und endet am Punkt  $O$ . Der Wellenvektor der gebeugten Röntgenstrahlung  $\vec{k}_{\text{aus}}$  beginnt am Punkt  $C$  und endet am Punkt  $P$ . Der Beugungsvektor  $\vec{Q}$  beginnt am Punkt  $O$  und endet am Punkt  $P$ . Der Wellenvektor  $\vec{k}_{\text{aus}}$  wird im Winkel  $2\theta$  zur Richtung von  $\vec{k}_{\text{ein}}$  gebeugt.

Ewald-Kugel. Wenn ein Punkt des reziproken Gitters auf dem Rand der Ewald-Kugel liegt, kann es zu diesem Punkt einen Beugungsreflex geben. Die momentane Intensität dieses Reflexes wird durch den Wirkungsquerschnitt in Gleichung (2.34) für Kristalle bestimmt. Die integrierte Intensität wird in Abschnitt 2.2.6 behandelt.

Das Konzept der Ewaldkugel kann auch auf nichtkristalline bzw. Proben mit leichter Abweichung von der kristallinen Struktur übertragen werden. Dies ist möglich, da in Gleichung (2.41) keine Parameter der Struktur der Probe eingehen. Die Intensität von Reflexen wird im Fall von beliebigen Proben durch Gleichung (2.31) bestimmt. Reflexe erscheinen bei bestimmten Kristallorientierungen. Dem Beugungsvektor  $\vec{Q}$  entspricht ein Vektor im reziproken Raum. Die Koordinaten des Vektors im reziproken Raum ändern sich mit der Orientierung des Kristalls. Der reziproke Vektor, der dem Beugungsvektor eines Reflexes bei der Kristallorientierung, bei welcher der Reflex erscheint, entspricht, wird dem Reflex zugeordnet. Ein Reflex erscheint genau dann im Beugungsbild, wenn der dem Reflex

entsprechende reziproke Vektor auf einen Punkt, der in der Schale der Ewald-Kugel liegt, zeigt. Die Koordinaten des reziproken Vektors, der einem Reflex zugeordnet ist, kennzeichnen den Reflex. Es gibt kristalline Proben mit systematischen Abweichungen der Struktur vom idealen Gitter. Für diese Proben können die Koordinaten, durch die ein Reflex gekennzeichnet wird, auch Werte annehmen, die nicht ganzzahlig sind, siehe Abschnitt 2.2.5. Diese Koordinaten werden im Folgenden wie im Fall von kristallinen Proben als Millersche Indizes bezeichnet.

## 2.2.4 Braggsches Beugungsgesetz

Das Braggsche Beugungsgesetz für elastische Röntgenbeugung an Kristallen [Bra13] kann aus der Ewald-Konstruktion hergeleitet werden. Aus Abbildung 2.12 folgt:

$$\sin(\theta) = \frac{|\vec{Q}|}{2|\vec{Q}_{\text{ein}}|} \quad (2.43)$$

Mit  $|\vec{Q}| = |\vec{R}_{\text{rez}}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$  und  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  folgt das Bragg-Gesetz:

$$\sin(\theta) = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (2.44)$$

$d_{hkl}$  ist der Abstand der Netzebenen mit den Millerschen Indizes  $h$ ,  $k$  und  $l$ , (siehe [Kit96]).

## 2.2.5 Diffuse Ebenen und Satellitenspots

Für einen Kristall mit idealem Gitter gibt es nur die durch Gleichung (2.35) erlaubten Reflexe. Bei realen Kristallen tritt diffuse Streuung auf. Dazu tragen bei [Wel04]:

- Thermische Bewegung der Einheitszellen
- Thermische Bewegung in den Einheitszellen
- Besetzungslücken von Gitterplätzen
- Besetzungslücken in der Einheitszelle
- Fremdatome im Kristall

- Nahordnung im Kristall
- Stufen im Kristallgitter
- Verzerrungen des Kristallgitters

In diesem Abschnitt wird diffuse Streuung, die durch sinusförmige Verzerrungen des Gitters entsteht, behandelt. Die Vektoren  $\vec{r}_n = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$  geben die Positionen des unverzerrten Gitters an. Jeder Gitterplatz wird um den Vektor  $\Delta\vec{r}_n = \Delta\vec{r}_{\max} \cdot \sin\left(\frac{2\pi n_2 b}{u} + \phi(n_1, n_3)\right)$  ausgelenkt. Die Auslenkungsrichtung wird durch  $\Delta\vec{r}_{\max}$  beschrieben. Der Betrag der Auslenkung ist klein im Vergleich zur Länge der Basisvektoren des Gitters. Der Betrag der Auslenkung hängt sinusförmig von der Koordinate  $n_2$  bei gleichbleibenden Koordinaten  $n_1$  und  $n_3$  ab. Die sinusförmigen Verzerrungen gehen also entlang von Ketten aus Einheitszellen entlang der b-Achse. Die Periode der Sinuswellen ist  $u$ . Zwischen Sinuswellen entlang verschiedener Ketten gibt es Phasenunterschiede. Der Phasenunterschied zur Kette bei  $n_1 = 0$  und  $n_3 = 0$  ist  $\phi(n_1, n_3)$ . Durch die Verzerrung liegen die Gitterpunkte an den Orten  $\vec{r}'_n = \vec{r}_n + \Delta\vec{r}_n$ : Der differentielle Wirkungsquerschnitt kann durch Ersetzen von  $\vec{r}_n$  durch  $\vec{r}'_n$  in Gleichung (2.34) berechnet werden:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = r_0^2 P |F_T(\vec{Q})|^2 \left| \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{i\vec{Q} \cdot (n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} + \Delta\vec{r}_{\max} \cdot \sin(\frac{2\pi n_2 b}{u} + \phi(n_1, n_3)))} \right|^2$$

Nach einigen Umformungen und Näherungen [Meg78; Com79] ergibt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt zu:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \approx \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Bragg}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{diffus}} \quad (2.45)$$

mit

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Bragg}} \approx r_0^2 P |F_T(\vec{Q})|^2 \underbrace{\left| \sum_{\vec{r}_n} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_n} \right|^2}_{\text{Gitterfaktor } G_{a^*, b^*, c^*}}$$

und

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{diffus}} \approx \frac{1}{4} r_0^2 P |F_T(\vec{Q})|^2 (\vec{Q} \cdot \Delta\vec{r}_{\max})^2 \underbrace{\left| \sum_{n_1, n_3} e^{i\vec{Q} \cdot (n_1\vec{a} + n_3\vec{c}) \pm \phi(n_1, n_3)} \right|^2}_{\text{Gitterfaktor } G_{a^*, c^*}} \underbrace{\left( \frac{\sin^2\left(N_2 \frac{\vec{Q} \pm \vec{q}_0}{2} \cdot \vec{b}\right)}{\sin^2\left(\frac{\vec{Q} \pm \vec{q}_0}{2} \cdot \vec{b}\right)} \right)}_{\text{Gitterfaktor } G_{b^*}}$$

wobei

$$\vec{q}_0 = \frac{b}{u} \cdot \vec{b}^*$$

Der Vektor  $\vec{q}_0$  zeigt in Richtung des reziproken Gittervektors  $\vec{b}^*$ . Der differentielle Wirkungsquerschnitt  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$  ist in erster Näherung die Summe der Wirkungsquerschnitte  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Bragg}}$  und  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{diffus}}$ . Zeigt der Vektor  $\vec{Q}$  vom Ursprung des reziproken Raumes auf einen Gitterplatz des reziproken Gitters  $\vec{R}_{\text{rez}}$ , kann der Summand  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{diffus}}$  gegenüber dem Summanden  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Bragg}}$  vernachlässigt werden. Der differentielle Wirkungsquerschnitt für einen Kristall mit sinusförmiger Überstruktur entlang der b-Achse entspricht dann dem differentiellen Wirkungsquerschnitt eines Kristalls ohne Überstruktur. An den Positionen, die vom Gitterfaktor  $G_{a^*,b^*,c^*}$  vorgegeben werden, können Bragg-Reflexe erscheinen. Die Intensität wird durch den Polarisationsfaktor und den Strukturfaktor der Einheitszelle  $F_T(\vec{Q})$  bestimmt. An Positionen im Beugungsbild, die nicht Bragg-Reflexen entsprechen, ist der Gitterfaktor  $G_{a^*,b^*,c^*}$  ungefähr null. Der Summand  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Bragg}}$  ist an diesen Positionen vernachlässigbar klein. Die Gitterfaktoren  $G_{a^*,c^*}$  und  $G_{b^*}$  im Summanden  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{diffus}}$  können hingegen an bestimmten Positionen im Beugungsbild zwischen den Bragg-Reflexen nicht vernachlässigt werden. Der Summand  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{diffus}}$  kann an diesen Positionen diffuse Streuung beschreiben. Der Beugungsvektor, der diesen Positionen entspricht sei:

$$\vec{Q} = \vec{Q}_{\text{diffus}} = Q_{a^*,\text{diffus}} \cdot \vec{a}^* + Q_{b^*,\text{diffus}} \cdot \vec{b}^* + Q_{c^*,\text{diffus}} \cdot \vec{c}^*$$

Die  $b^*$ -Komponente vom Beugungsvektor  $\vec{Q}_{b^*,\text{diffus}}$  wird durch den Gitterfaktor  $G_{b^*}$  vorgegeben. Für  $Q_{b^*,\text{diffus}}$  muss gelten:

$$Q_{b^*,\text{diffus}} = Q_{b^*,\text{Bragg}} \pm \frac{b}{u}$$

$Q_{b^*,\text{Bragg}}$  ist dabei die  $b^*$ -Komponente des Beugungsvektor für einen Bragg-Reflex:

$$\vec{Q}_{\text{Bragg}} = Q_{a^*,\text{Bragg}} \cdot \vec{a}^* + Q_{b^*,\text{Bragg}} \cdot \vec{b}^* + Q_{c^*,\text{Bragg}} \cdot \vec{c}^*$$

Die  $a^*$ -Komponenten und die  $c^*$ -Komponenten für den Beugungsvektor  $\vec{Q}$ , bei dem diffuse Streuung auftreten kann, werden durch den Gitterfaktor  $G_{a^*,c^*}$  bestimmt. Die Auswahl dieser  $a^*$ -Komponenten und der  $c^*$ -Komponenten durch den Gitterfaktor hängt von der Phasenfunktion  $\phi(n_1, n_3)$  ab. Die Phasenfunktion beschreibt die Korrelation der Phasen der Ladungsdichtewellen entlang der Molekülketten. Die Korrelation der

Phasen der Ladungsdichtewellen entlang der Molekülketten ändert sich bei den Temperaturen  $T_P^{3D}$ ,  $T_P^*$  und  $T_P^{MF}$ . Diese sind charakteristisch für die Peierls-Verzerrung, siehe Abschnitt 2.1.3. Es werden nun drei Fälle für die Korrelation der Phasen der Ladungsdichtewellen entlang der Molekülketten betrachtet.

- I.**  $T < T_P^{3D}$ : Die Phasen der Modulierung der Struktur entlang der Molekülstapel in b-Richtung zwischen verschiedenen Stapeln sind völlig entkoppelt. Für jedes Paar  $n_1$  und  $n_3$  nimmt  $\phi(n_1, n_3)$  einen beliebigen reellen Wert zwischen 0 und  $2\pi$  an. Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Werte zwischen 0 und  $2\pi$  ist gleichverteilt.
- II.**  $T_P^{3D} < T_P^*$ : Die Phasen der Modulierung der Struktur entlang der Molekülstapel in b-Richtung zwischen verschiedenen Stapeln sind leicht miteinander korreliert. Benachbarte Stapel in  $a^*$ -Richtung weisen öfter die Phasendifferenz  $\Delta\phi = x \cdot 2\pi$  bzw.  $\Delta\phi = 2\pi - (x \cdot 2\pi)$  auf als andere Werte im Intervall  $[0; 2\pi)$ .  $x$  ist hierbei eine reelle Zahl zwischen 0,25 und 0,5. Benachbarte Stapel in  $c^*$ -Richtung weisen öfter die Phasendifferenz  $\Delta\phi = 0$  auf als andere Werte im Intervall  $[0; 2\pi)$ . Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Phasenverschiebung für den Molekülstapel bei den  $a$ - und  $c$ -Koordinaten  $(n_1, n_3)$  ist bei folgendem Wert maximal:

$$\phi(n_1, n_3) = n_1 \cdot x \cdot 2\pi + n_3 \cdot 2\pi$$

- III.**  $T_P^* < T < T_P^{MF}$ : Die Phasen der Modulierung der Struktur entlang der Molekülstapel in b-Richtung zwischen verschiedenen Stapeln sind fest miteinander korreliert. Benachbarte Stapel in  $a^*$ -Richtung weisen entweder die Phasendifferenz  $\Delta\phi = \frac{\pi}{2}$  oder die Phasendifferenz  $\Delta\phi = \frac{3}{2} \cdot \pi$  auf. Benachbarte Stapel in  $c^*$ -Richtung weisen die Phasendifferenz  $\Delta\phi = 0$  auf. Für die Phasenverschiebung der Modulation der Molekülpositionen entlang der Molekülkette bei  $(n_1, n_3)$  gilt entweder:

$$\phi(n_1, n_3) = n_1 \cdot \frac{\pi}{2} + n_3 \cdot 2\pi$$

oder

$$\phi(n_1, n_3) = n_1 \cdot \frac{3}{2} \cdot \pi + n_3 \cdot 2\pi$$

In allen drei Fällen ist die Intensität proportional zum Quadrat des Skalarprodukts  $(\vec{Q} \cdot \Delta\vec{r}_{\max})^2$  und zum Betragquadrat des Strukturfaktors  $|F_T(\vec{Q})|^2$ . Außerdem hängt die Intensität vom Gitterfaktor  $G_{a^*,c^*}$  ab.

**Zum I. Fall:** Im reziproken Raum wird durch die Gleichung

$Q_{b^*,\text{diffus}} = Q_{b^*,\text{Bragg}} \pm \frac{b}{u} = \text{konst.}$  eine Ebene definiert. Diese kann zu diffuser Streuung beitragen und wird als diffuse Ebene bezeichnet. Die Schnittmenge der Punkte der diffusen Ebene mit den Punkten der Ewald-Kugelschale bildet eine Linie im reziproken Raum. Entspricht der Beugungsvektor  $\vec{Q}$  einem Vektor im reziproken Raum, der vom Ursprung zu einem Punkt dieser Linie zeigt, kann in der Richtung von  $k_{\text{aus}} = k_{\text{ein}} + \vec{Q}$  diffuse Streuung beobachtet werden. Für Kristallorientierungen, bei denen eine diffuse Ebene die Ewald-Kugelschale schneidet, können im Beugungsbild Linien beobachtet werden. Diese Linien werden nach den diffusen Ebenen im reziproken Raum ebenfalls als diffuse Ebenen bezeichnet. In den Beugungsbildern sind diffuse Ebenen entlang der Linien

$Q_{b^*,\text{diffus}} = Q_{b^*,\text{Bragg}} \pm \frac{b}{u} = \text{konst.}$  zu sehen. Die Koordinaten  $Q_{a^*,\text{diffus}}$  und  $Q_{c^*,\text{diffus}}$  der Vektoren  $\vec{Q}_{\text{diffus}}$  variieren entlang einer diffusen Ebene im reziproken Raum und im Beugungsbild. Die Intensität einer diffusen Ebene bei bestimmten  $Q_{a^*,\text{diffus}}$  und  $Q_{c^*,\text{diffus}}$  hängt vom Quadrat des Skalarprodukts  $(\vec{Q}_{\text{diffus}} \cdot \Delta\vec{r}_{\text{max}})^2$  und vom Betragsquadrat des Strukturfaktors  $|F_T(\vec{Q}_{\text{diffus}})|^2$  ab. Je größer der Betrag der Projektion von  $\vec{Q}_{\text{diffus}}$  auf die Richtung des Vektors  $\Delta\vec{r}_{\text{max}}$  ist, desto intensiver ist die diffuse Ebene. Diffuse Ebenen, die durch sinusförmige Modulation der Positionen von Molekülen entstehen, können so von diffusen Ebenen, welche durch Nahordnungen von Defekten im Kristall entstehen, unterschieden werden. Bei diffusen Ebenen, die durch Nahordnung von Defekten im Kristall entstehen, lässt sich kein Vektor  $\Delta\vec{r}_{\text{max}}$  finden, für den  $(\vec{Q}_{\text{diffus}} \cdot \Delta\vec{r}_{\text{max}})^2$  proportional zur Intensität der diffusen Ebenen ist. Der Strukturfaktor kann eine starke Modulation der Intensität der diffusen Ebenen entlang der Linien im Beugungsbild mit  $Q_{b^*,\text{diffus}} = Q_{b^*,\text{Bragg}} \pm \frac{b}{u} = \text{konst.}$  bewirken. Dies ist zum Beispiel für TTF-TCNQ-Kristalle der Fall.

**Zum II. Fall:** Im Beugungsbild erscheinen diffuse Ebenen entlang der Linien mit  $Q_{b^*,\text{diffus}} = Q_{b^*,\text{Bragg}} \pm \frac{b}{u}$ . Zusätzlich bilden sich in den Linien bei

$\vec{Q}_{\text{diffus}} = (Q_{a^*,\text{Bragg}} \pm x) \cdot \vec{a}^* + (Q_{b^*,\text{Bragg}} \pm \frac{b}{u}) \cdot \vec{b}^* + Q_{c^*,\text{Bragg}} \cdot \vec{c}^*$  Satellitenspots. Dies folgt aus Formel (2.45). Die Intensität hängt wie im ersten Fall vom Quadrat des Skalarprodukts  $(\vec{Q}_{\text{diffus}} \cdot \Delta\vec{r}_{\text{max}})^2$  und vom Betragsquadrat des Strukturfaktors  $|F_T(\vec{Q}_{\text{diffus}})|^2$  ab. Das Verhältnis der Intensität zwischen diffusen Ebenen und den

Satellitenspots, die sich in diesen Ebenen bilden, hängt von der Phasenfunktion  $\phi(n_1, n_3)$  ab. Je größer die Wahrscheinlichkeitsdichte für  $\phi(n_1, n_3) = n_1 \cdot x \cdot 2\pi + n_3 \cdot 2\pi$  ist, desto größer ist die Intensität der Satellitenspots in den diffusen Ebenen im Vergleich zur Intensität der diffusen Ebenen.

**Zum III. Fall:** In den Beugungsbildern erscheinen bei  $\vec{Q}_{\text{diffus}} = (Q_{a^*,\text{Bragg}} \pm 0, 25) \cdot \vec{a}^* + (Q_{b^*,\text{Bragg}} \pm \frac{b}{u}) \cdot \vec{b}^* + Q_{c^*,\text{Bragg}} \cdot \vec{c}^*$  Satellitenspots. Diffuse Ebenen erscheinen in diesem Fall nicht. Die Intensität der Satellitenspots ist aufgrund des Gitterfaktors  $G_{a^*,c^*}$  größer als die Intensität von diffusen Ebenen im Fall I.

In Abbildung 2.13 werden die beschriebenen drei Fälle für die Korrelation der Phasen der Ladungsdichtewellen entlang der Molekülketten dargestellt. Die Auswirkungen dieser Korrelationen im direkten Raum auf den reziproken Raum werden in der Abbildung veranschaulicht. Die Intensität

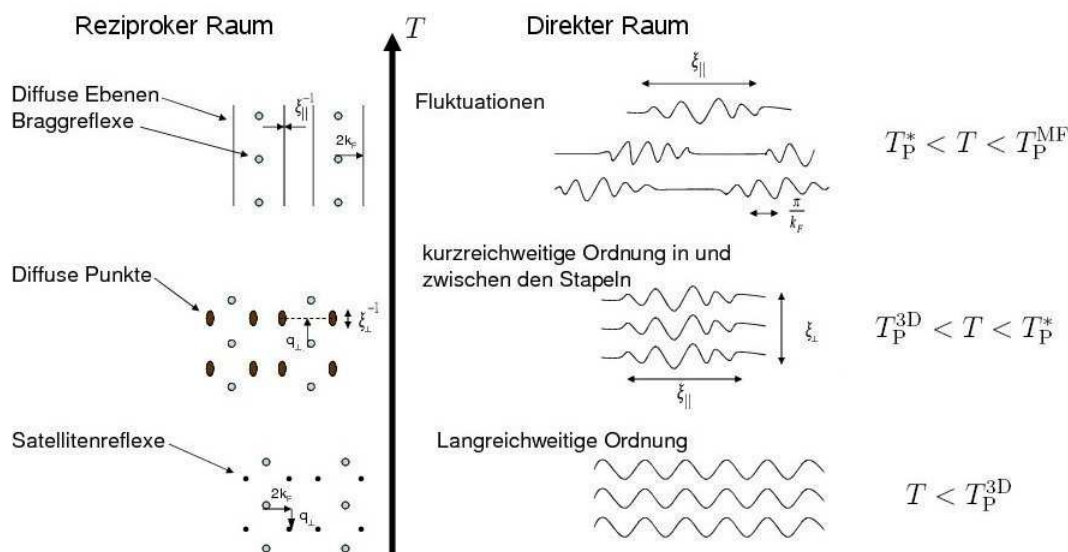


Abbildung 2.13: Zusammenhang von Korrelationen der Phasen der Ladungsdichtewellen entlang der Molekülketten im direkten Raum mit Reflexen im reziproken Raum.

der diffusen Streuung kann mit folgender Formel beschrieben werden [Com79; Pou88; Grü94a]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{diffus}} \sim |F_T(\vec{Q})|^2 \cdot (\vec{Q} \cdot \Delta\vec{r}_{\text{max}})^2$$



$$\times \frac{1}{\frac{4}{\xi_{\parallel}^2} + \left( (\vec{Q} \pm \vec{q}_0) \cdot \frac{\vec{b}}{b} \right)^2} \cdot \frac{1}{\frac{4}{\xi_{\perp,a}^2} + \left( (\vec{Q} \pm \vec{q}_0) \cdot \frac{\vec{a}}{a} \right)^2} \cdot \frac{1}{\frac{4}{\xi_{\perp,c}^2} + \left( (\vec{Q} \pm \vec{q}_0) \cdot \frac{\vec{c}}{c} \right)^2}$$

Hierbei sind  $\xi_{\perp,a}$  bzw.  $\xi_{\perp,c}$  die Korrelationslängen senkrecht zur  $b^*$ -Richtung in den Richtungen von  $\vec{a}$  bzw.  $\vec{c}$ . Wenn die Änderung des Produktes  $|F_T(\vec{Q})|^2 \cdot (\vec{Q} \cdot \Delta\vec{r}_{\max})^2$  innerhalb einer inversen Korrelationslänge  $\xi^{-1}$  vernachlässigt werden kann, gilt folgender Zusammenhang [Grü94a; Kag83; Pou88; Pou89a]: Die intrinsische volle Halbwertsbreite der hier betrachteten diffusen Streuung ist gleich der inversen Korrelationslänge  $\xi^{-1}$ . Dies gilt für jede der Richtungen  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  und  $\vec{c}^*$  mit den entsprechenden Korrelationslängen  $\xi_{\perp,a}$ ,  $\xi_{\parallel}$  oder  $\xi_{\perp,c}$ . Die intrinsische volle Halbwertsbreite kann aus der vollen Halbwertsbreite der diffusen Streuung im Beugungsbild bei Kenntnis der instrumentellen Auflösung berechnet werden [Pou88; Lan78; Kag83]. Je größer die Korrelationslängen entlang der  $b$ -Achse  $\xi_{\parallel}$  ist, desto kleiner wird die Breite der diffusen Ebenen entlang der  $b^*$ -Richtung. Je größer die Korrelationslängen senkrecht zur  $b$ -Achse  $\xi_{\perp}$  ist, desto kleiner wird die Breite der diffusen Ebenen senkrecht zur  $b^*$ -Richtung. Somit werden mit wachsenden Korrelationslängen aus den diffusen Ebenen diffuse Punkte bzw. Satellitenspots. Das Temperaturintervall  $\Delta T$  enthalte die Temperaturen  $T_P^{3D}$ ,  $T_P^*$  und  $T_P^{MF}$ . Aus einer temperaturabhängigen Messung der Intensität und der Korrelationslängen der diffusen Streuung im Temperaturintervall  $\Delta T$  können folgende Größen berechnet werden [Sha79; Sha76b; Pou88; Pou04; Hor75; Bje77; Bar85c; Bar85a; Pou91a]:

- Transferintegral zwischen benachbarten Molekülen im gleichen Stapel  $t_{\parallel}$
- Transferintegral zwischen benachbarten Molekülen in benachbarten Stapeln  $t_{\perp}$
- Bandbreite  $W$
- Breite der Energielücke im Leitungsband  $\Delta$
- Elektron-Phonon-Kopplungskonstante  $g$
- Konstante der elektronischen Wechselwirkung zwischen benachbarten Stapeln  $\mu$
- Frequenzverschiebung bei der Kohnanomalie  $\Delta\omega = \Omega - \omega_0$
- Temperaturen  $T_P^{3D}$ ,  $T_P^*$  und  $T_P^{MF}$

- Abstand zwischen Molekülstapeln  $d_{\perp}$
- Fermigeschwindigkeit  $v_F$
- Besetzungszahldichte der Elektronen am Fermi-Niveau  $n_F$

Mit diesen Parametern werden in der mikroskopischen Theorie die Phasenübergänge in quasi-eindimensionalen inorganischen Leitern und in quasi-eindimensionalen organischen Metallen beschrieben [Pou89b; Bar85b; Bar85c; Bar85a; Pou91a].

Es wird nun der Quotient aus der Intensität der diffusen Streuung und der Intensität des zugehörigen Haupt-Bragg-Reflexes betrachtet. Der Bragg-Reflex, dessen Abstand zu einem Punkt im reziproken Raum minimal ist, wird bezüglich dieses Punktes als Haupt-Bragg-Reflex bezeichnet. Für das Verhältnis der Intensität von diffuser Streuung zur Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe gilt nach Gleichung (2.45):

$$\frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{diffus}}}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Bragg}}} \approx \frac{\frac{1}{4} |F_T(\vec{Q}_{\text{diffus}})|^2 \cdot (\vec{Q}_{\text{diffus}} \cdot \Delta\vec{r}_{\text{max}})^2 \cdot G_{a^*,c^*} \cdot G_{b^*}}{|F_T(\vec{Q}_{\text{HauptBragg}})|^2 \cdot G_{a^*,b^*,c^*}} \quad (2.46)$$

Die Betragsquadrate der Strukturfaktoren für die diffuse Streuung und für die Haupt-Bragg-Reflexe können nicht gegeneinander gekürzt werden. Der Strukturfaktor von TTF-TCNQ kann sich für kleine Änderungen des Beugungsvektors stark ändern. Zum Beispiel liegt der Strukturfaktor des intensivsten Reflexes in TTF-TCNQ (0 1 3) ( $F_{013} = 129,77$ ) direkt neben dem recht schwachen Reflex (0 1 4) ( $F_{014} = 5,59$ ). Der (0 1 3) Reflex ist somit über 500 mal intensiver als der in  $c^*$ -Richtung benachbarte (0 1 4) Reflex. Wird Gleichung (2.46) über viele Reflexe gemittelt, kann man folgendes Ergebnis erwarten:

$$\left\langle \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{diffus}}}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Bragg}}} \right\rangle \approx \frac{\frac{1}{4} \cdot (\vec{Q}_{\text{diffus}} \cdot \Delta\vec{r}_{\text{max}})^2 \cdot G_{a^*,c^*} \cdot G_{b^*}}{G_{a^*,b^*,c^*}} \quad (2.47)$$

Das Betragsquadrat des Strukturfaktors ist eine reelle Funktion des Beugungsvektors. Die Funktion verhält sich für Werte von  $\vec{Q}$  mit ganzzahligen Koeffizienten im reziproken Raum genauso wie für Werte von  $\vec{Q}$  mit nichtganzzahligen Koeffizienten im reziproken Raum. Der Quotient  $\frac{|F_T(\vec{Q}_{\text{diffus}})|^2}{|F_T(\vec{Q}_{\text{HauptBragg}})|^2}$  fällt bei der Mittelung weg. Der Mittelwert des Quotienten aus der Intensität von diffuser Streuung und der Intensität des zugehörigen Haupt-Bragg-Reflexes hängt nur vom Quadrat des Skalarprodukts  $(\vec{Q} \cdot \Delta\vec{r}_{\text{max}})^2$  und von den Gitterfaktoren ab. Für Satellitenspots gilt:

$G_{a^*,c^*} \cdot G_{b^*} = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3 = G_{a^*,b^*,c^*}$ . Gleichung (2.47) wird damit für Satellitenspots zu:

$$\left\langle \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Sat}}}{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Bragg}}} \right\rangle \approx \frac{1}{4} \cdot (\vec{Q}_{\text{Sat}} \cdot \Delta\vec{r}_{\text{max}})^2 \quad (2.48)$$

Aus dem Verhältnis der Intensität der Satellitenspots zu den Haupt-Bragg-Reflexen lässt sich die Amplitude der sinusförmigen Gitterverzerrungen bestimmen [Com79].

Die Gleichungen (2.47) und (2.48) gelten auch für Neutronenbeugung. Diese Behauptung wird nun begründet. Zuerst werden Röntgenbeugung und Neutronenbeugung miteinander verglichen. Dann wird gezeigt, dass es zu Gleichung (2.30) eine analoge Gleichung für Neutronenbeugung gibt. Durch Vergleich dieser Gleichungen und der Berücksichtigung der Rechnung, die zu den Gleichungen (2.47) und (2.48) führte, kann auf die Behauptung geschlossen werden. Bei Röntgenbeugung wird das elektrische Feld des einfallenden Röntgenstrahls an den Elektronen im Kristall elastisch gestreut. Die gestreuten Wellen interferieren miteinander. Das resultierende gestreute elektrische Feld kann in Abhängigkeit des Beugungsvektors mit Gleichung (2.30) berechnet werden. Aus dieser Gleichung können die Gleichungen (2.47) und (2.48) für Kristalle mit sinusförmiger Überstruktur hergeleitet werden. Bei Neutronenbeugung wird die Wellenfunktion des einfallenden Neutronenstrahls am Pseudopotential, welches die Wechselwirkung zwischen Neutronen und Atomkernen beschreibt, gestreut [AN01; Squ78]. Die gestreuten Wellen interferieren miteinander. Für das resultierende gestreute Feld erhält man eine zu Gleichung (2.30) analoge Formel [Fil94]. In dieser wird die Thomsonsche Streulänge durch die Neutronenstreulänge ersetzt. Das elektrische Feld wird durch die Neutronenwellenfunktion ersetzt. Die Elektronendichte wird durch die Verteilungsfunktion des Pseudopotentials ersetzt. Die Ableitung der Gleichungen (2.47) und (2.48) aus Gleichung (2.30) kann analog für die entsprechende Gleichung für Neutronenbeugung durchgeführt werden. Die Schritte der Ableitung bestehen ausschließlich aus rein geometrischen Betrachtungen und mathematischen Umformungen. In die Gleichungen (2.47) und (2.48) gehen neben dem Beugungsvektor  $\vec{Q}$  nur Größen ein, welche die Geometrie des Kristallgitters betreffen. Die röntgenspezifischen Größen Thomsonsche Streulänge, elektrisches Feld und Elektronendichte gehen in die Gleichung nicht ein. Die Gleichungen (2.47) und (2.48) gelten deshalb auch für Neutronenbeugung. Der Mittelwert des Quotienten aus der Intensität von diffuser Streuung und der Intensität des zugehörigen

Haupt-Bragg-Reflexes ist für Röntgenbeugung und für Neutronenbeugung gleich.

### 2.2.6 Lorentz-Faktor

Im realen Experiment ist die Intensität eines Reflexes auch größer null, wenn der zugehörige Punkt des reziproken Gitters kurz vor oder kurz hinter der Ewald-Kugelschale liegt [Gia02]. In Beugungsexperimenten, in denen die Drehkristallmethode [Spi09; Kle98] angewendet wird, ändert sich die momentane Intensität eines Reflexes mit der Drehung des Kristalls. Der Wirkungsquerschnitt in Gleichung (2.34) bestimmt die momentane Intensität eines Beugungsreflexes. Die integrierte Intensität eines Beugungsreflexes ergibt sich als Integral der momentanen Intensität über die Zeit.  $\vec{x}_E$  sei der Punkt, an dem ein Punkt im reziproken Raum, der einem Reflex entspricht, bei der Drehung eines Kristalls auf die Ewald-Kugelschale trifft.  $\vec{n}_E$  sei der Normalenvektor der Ewaldkugelschale am Punkt  $\vec{x}_E$ .  $\vec{v}_E$  sei die Geschwindigkeit, mit der sich ein Punkt des reziproken Gitters parallel zu  $\vec{n}_E$  am Ort  $\vec{x}_E$  bewegt. Die gemessene integrierte Intensität eines Reflexes ist proportional zum Kehrwert der Geschwindigkeit  $\vec{v}_E$  [Gia02]. Die Multiplikation der integrierten Intensität mit dem Lorentz-Faktor  $L = \frac{\omega}{\lambda} \cdot \vec{v}_E$  wird als Lorentz-Korrektur bezeichnet [Gia02]. Die Lorentz-Korrektur ist wesentlicher Bestandteil der Berechnung der Strukturfaktoren aus den integrierten Intensitäten der Reflexe einer Diffraktionsmessung mit der Drehkristallmethode.

### 2.2.7 Temperaturfaktor

Durch die Schwingung von Atomen um ihre Gleichgewichtslage wird die Intensität von Bragg-Reflexen verringert [Kit96]. In Gleichung (2.34) sind diese Schwingungen nicht berücksichtigt worden. Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt für Röntgenbeugung gilt mit Berücksichtigung der Wärmebewegung der Atome [War69]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = r_0^2 P |F_T(\vec{Q})|^2 \left| \sum_{\vec{r}_n} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_n} \right|^2 \quad (2.49)$$

Die Form von Gleichung (2.49) entspricht der Form von Gleichung (2.34). Der Strukturfaktor  $F(\vec{Q})$  wird durch einen temperaturabhängigen

Strukturfaktor  $F_T(\vec{Q})$  ersetzt [War69]:

$$F_T(\vec{Q}) = \sum_{\vec{r}_j} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} \cdot e^{-\frac{1}{2}\langle(\vec{Q}\cdot\vec{\delta}_j)^2\rangle} \cdot f_j(\vec{Q}) \quad (2.50)$$

Hierbei ist angenommen worden, dass die Schwingungen der Atome unabhängig voneinander sind.  $\vec{\delta}_j$  beschreibt die momentane Auslenkung des  $j$ -ten Atoms in der Einheitszelle von seiner mittleren Position. Der Faktor  $D = e^{-\frac{1}{2}\langle(\vec{Q}\cdot\vec{\delta}_j)^2\rangle}$  wird als Debye-Faktor oder als Debye-Waller-Faktor bezeichnet. Der Exponent dieses Faktors ist negativ und proportional zum Betragsquadrat des Beugungsvektors  $\vec{Q}$  bzw. des reziproken Gittervektors  $\vec{R}_{\text{rez}}$ . Je größer der Betrag des reziproken Gittervektors eines Reflexes ist, desto kleiner ist der Debye-Waller-Faktor. Durch den Debye-Waller-Faktor wird die Intensität von Reflexen umso mehr geschwächt, je weiter diese im reziproken Raum vom Ursprung entfernt liegen. Nach Gleichung (2.43) wird die Schwächung der Intensität von Reflexen durch den Debye-Waller-Faktor umso größer, je größer der Beugungswinkel  $\theta$  der Reflexe ist. Der Exponent des Debye-Waller-Faktors des  $j$ -ten Atoms der Einheitszelle ist proportional zum gemittelten Quadrat der Auslenkung dieses Atoms in Richtung des Beugungsvektors. Die Auslenkung der Atome in der Einheitszelle nimmt zu, wenn die Besetzung der Schwingungsmoden im Kristall erhöht wird [Kit96]. Die Schwingungsmoden werden durch Bindungskräfte, die zwischen Atomen wirken, bestimmt. Die Besetzung der Schwingungsmoden im thermischen Gleichgewicht wird durch die Boltzmannstatistik beschrieben [Dem00]. Im Einstein-Modell der spezifischen Wärme gilt für die mittlere Besetzungszahl  $n_\Omega$  einer Schwingungsmode mit der Frequenz  $\Omega$ :

$$n_\Omega = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\Omega}{k_B T}} - 1} \quad (2.51)$$

Die mittlere Besetzungszahl nimmt mit steigender Temperatur zu. Der Debye-Waller-Faktor nimmt somit mit steigender Temperatur ab. Mit steigender Temperatur wird die Intensität von Beugungsreflexen durch den Debye-Waller-Faktor verringert. Der Debye-Waller-Faktor wird für zwei Fälle angegeben. Im ersten Fall wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für die Position der Atome als isotrop um die mittlere Position verteilt angenommen. Im zweiten Fall wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für die Position der Atome als anisotrop um die mittlere Position verteilt angenommen. Im ersten Fall wird der Exponent des Debye-Waller-Faktors durch einen Faktor bestimmt, der als isotroper Temperaturfaktor bezeichnet wird. Im zweiten Fall wird der Exponent des Debye-Waller-Faktors durch einen Tensor bestimmt, der anisotroper Temperaturtensor genannt wird.

## Isotroper Temperaturfaktor

Für den Fall, dass die Auslenkungen der Atome isotrop verteilt sind, gilt für den Debye-Waller-Faktor [Gia02]:

$$D = e^{-B_j \frac{\sin^2(\theta)}{\lambda^2}}$$

$B_j$  wird als isotroper atomarer Temperaturfaktor des  $j$ -ten Atoms in der Einheitszelle bezeichnet. Für  $B_j$  gilt:

$$B_j = 8\pi^2 \langle \delta_j^2 \rangle = 8\pi^2 U_j$$

$\langle \delta_j^2 \rangle$  ist der gemittelte quadratische Abstand des  $j$ -ten Atoms in der Einheitszelle von der mittleren Position. Es gilt:  $U_j := \langle \delta_j^2 \rangle$ .  $U_j$  wird wie  $B_j$  als isotroper atomarer Temperaturfaktor des  $j$ -ten Atoms in der Einheitszelle bezeichnet.

## Anisotroper Temperaturtensor

Für den Fall, dass die Auslenkung der Atome anisotrop verteilt ist, gilt für den Debye-Waller-Faktor [Gia02]:

$$D = e^{-(\beta_{j,11} \cdot h \cdot h + \beta_{j,12} \cdot h \cdot k + \beta_{j,13} \cdot h \cdot l + \beta_{j,21} \cdot k \cdot h + \beta_{j,22} \cdot k \cdot k + \beta_{j,23} \cdot k \cdot l + \beta_{j,31} \cdot l \cdot h + \beta_{j,32} \cdot l \cdot k + \beta_{j,33} \cdot l \cdot l)}$$

Hierbei sind  $h$ ,  $k$  und  $l$  die Koordinaten des Beugungsvektors  $\vec{Q} = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^*$  im reziproken Raum mit der Basis der reziproken Gittervektoren  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  und  $\vec{c}^*$ . Diese entsprechen den Millerschen Indizes eines Reflexes. Die reellen Zahlen  $\beta_{j,11}, \beta_{j,12}, \dots, \beta_{j,33}$  sind die Komponenten des dreidimensionalen Tensors zweiter Stufe  $\underline{\underline{\beta_j}}$ :

$$\underline{\underline{\beta_j}} = \begin{pmatrix} \beta_{j,11} & \beta_{j,12} & \beta_{j,13} \\ \beta_{j,21} & \beta_{j,22} & \beta_{j,23} \\ \beta_{j,31} & \beta_{j,32} & \beta_{j,33} \end{pmatrix}$$

$\beta_j$  ist der anisotrope Temperaturtensor für das  $j$ -te Atom in der Einheitszelle. Für diesen gilt:

$$\underline{\underline{\beta_j}} = 2\pi^2 \underline{\underline{U_j}}^{\text{rez}}$$

Hierbei ist  $\underline{\underline{U_j}}^{\text{rez}}$  die Darstellung des Tensors  $\underline{\underline{U_j}}$  im reziproken Raum mit den Basisvektoren  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  und  $\vec{c}^*$ . Der Tensor  $\underline{\underline{U_j}}$  entspricht der

Kovarianzmatrix zur Wahrscheinlichkeitsverteilung der Auslenkung  $\vec{\delta} = \delta x_j \cdot \vec{a} + \delta y_j \cdot \vec{b} + \delta z_j \cdot \vec{c}$  des j-ten Atoms der Einheitszelle:

$$\underline{\underline{U_j}} = \begin{pmatrix} \langle \delta x_j \delta x_j \rangle & \langle \delta x_j \delta y_j \rangle & \langle \delta x_j \delta z_j \rangle \\ \langle \delta y_j \delta x_j \rangle & \langle \delta y_j \delta y_j \rangle & \langle \delta y_j \delta z_j \rangle \\ \langle \delta z_j \delta x_j \rangle & \langle \delta z_j \delta y_j \rangle & \langle \delta z_j \delta z_j \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{j,11} & U_{j,12} & U_{j,13} \\ U_{j,21} & U_{j,22} & U_{j,23} \\ U_{j,31} & U_{j,32} & U_{j,33} \end{pmatrix}$$

Die Komponenten der Kovarianzmatrix  $\underline{\underline{U_j}}$  werden durch Mittelung des dyadischen Produkts der Koordinaten der Auslenkung  $\vec{\delta}$  zur Basis der Gitterbasisvektoren des Kristalls  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  über die Zeit gebildet.

Aus den Komponenten des anisotropen Temperaturtensors des j-ten Atoms der Einheitszelle  $U_{j,kl}$  kann ein äquivalenter isotroper Tempertaturtensor  $U_{j\_eq}$  berechnet werden. Für  $U_{j\_eq}$  gilt [Nar83; Ham59]:

$$U_{j\_eq} = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \left( \frac{\vec{a}_k^*}{2\pi} \cdot \frac{\vec{a}_l^*}{2\pi} \right) \cdot U_{j,kl} \cdot a_k \cdot a_l \quad (2.52)$$

Die Vektoren  $\vec{a}_k^*$  und  $\vec{a}_l^*$  mit  $k, l = 1, \dots, 3$  sind die Basisvektoren des reziproken Gitters, siehe Gleichungen (2.38 - 2.40). Die Variablen  $a_k$  und  $a_l$  mit  $k, l = 1, \dots, 3$  sind die Beträge der Basisvektoren des Kristallgitters.

# Kapitel 3

## Proben

Es werden in diesem Kapitel die quasi-eindimensionalen Kristalle TTF-TCNQ und TTF-CA beschrieben. Ein quasi-eindimensionaler organischer Kristall ist ein Kristall, dessen Einheitszelle aus organischen Molekülen besteht. Die organischen Moleküle sind entlang der Richtung einer Kristallachse gestapelt. Die physikalischen Eigenschaften entlang dieser Achse unterscheiden sich deutlich von den physikalischen Eigenschaften entlang der anderen Achsen. TTF-TCNQ ist ein quasi-eindimensionaler organischer Kristall, welcher aus den Donormolekülen TTF und den Akzeptormolekülen TCNQ aufgebaut ist. TTF-Moleküle und TCNQ-Moleküle bilden Stapel, die nur aus einer Molekülsorte bestehen. TTF-TCNQ geht bei tiefen Temperaturen von der metallischen Phase in die nichtleitende Phase über. Der Metall-Isolator Übergang wird durch eine Peierls-Verzerrung getrieben. Bei dieser entsteht im TTF-TCNQ-Kristall gestaffelt in drei Phasenübergängen eine Überstruktur und es bilden sich Ladungsdichtewellen aus. TTF-CA ist ein quasi-eindimensionaler organischer Kristall, welcher aus den Donormolekülen TTF und den Akzeptormolekülen CA aufgebaut ist. Der Kristall besteht aus Molekülstapeln, in denen abwechselnd TTF- und CA-Moleküle liegen. Es ist möglich TTF-CA-Kristalle herzustellen, die aus reinen TTF bzw. CA Stapeln bestehen [Gir83]. Diese Form von TTF-CA wird in dieser Arbeit nicht behandelt. TTF-CA zeigt einen Phasenübergang von der neutralen zur ionischen Phase.



## 3.1 TTF-TCNQ-Kristalle

### 3.1.1 Geschichte

Im Jahr 1964 wies William A. Little auf einen neuen möglichen Mechanismus der Supraleitung in organischen Systemen mit Kettenstrukturen hin [Lit64]. Ursprünglich dachte Little dabei an konjugierte Polymere wie Polyacetylen, welches von polarisierbaren Seitengruppen umgeben ist [Jér04]. In der Forschung konzentrierte man sich bald auf Kristalle aus Donor- und Akzeptormolekülen, von denen man eine hohe Leitfähigkeit erwartete [Bry84]. Die Donor- und Akzeptormoleküle liegen in diesen Kristallen in getrennten Stapeln. Der Überlapp der  $\pi$ -Orbitale der Moleküle entlang der Molekülstapel ist groß. Der Überlapp von Molekülorbitalen von Molekülen in benachbarten Molekülstapeln ist klein. Die Elektronen sind dann in der Richtung der Stapel delokalisiert. Entlang der Stapel ist hohe Leitfähigkeit möglich. TTF-TCNQ ist 1972 von drei Gruppen unabhängig voneinander hergestellt worden [Con88c]. Zum ersten Mal ist TTF-TCNQ von Miles, Wilson und Cohen vom Monsanto Unternehmen hergestellt worden und zum Patent angemeldet worden [Wil72; Coh76]. Im gleichen Jahr ist TTF-TCNQ von Perlstein und Mitarbeitern von der Johns Hopkins Universität und von Heeger und Garito von der Universität von Pennsylvania synthetisiert worden und analysiert worden [Hee73; Per73; Fer73]. Leitfähigkeitsmessungen ergaben einen so hohen Wert, dass man Hoffnungen hatte, ein supraleitendes Material gefunden zu haben [Col73]. Für die Erklärung der hohen Leitfähigkeit ist der Peierls-Fröhlich-Mechanismus vorgeschlagen worden [Gut74b; Frö54; Kup55; Bar73; Lee73; Lee74; Ber79b]. Dies war kurze Zeit nach der experimentellen Entdeckung der Peierls-Verzerrung im Krogmann-Salz Kaliumtetracyanoplatinat (KCP) mit der Summenformel  $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3H_2O$  [Gar73; Ren73]. Leitfähigkeitsmessungen, Mikrowellenstudien und optische Untersuchungen zeigten, dass TTF-TCNQ kein gewöhnliches Metall ist [Den75; Col73; Kha74; Kha75; Coh75b; Bri73; Bri74b; Gra73; Tan74; Jac74; Tan76b; Gar73; Hee75a; Sco74; Ryb75]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stützten die Vermutung, dass TTF-TCNQ instabil gegenüber der Peierls-Verzerrung ist [Den75]. Der Nachweis der Peierls-Verzerrung gelang 1975 durch Beobachtung von diffuser Streuung in den Beugungsbildern bei einer Messung mit Röntgenstrahlen [Den75]. Die Peierls-Verzerrung wirkt über die Öffnung einer Bandlücke am Fermi-Niveau dem Supraleitungsmechanismus von Little entgegen [Pat74]. Die Möglichkeit, dass TTF-TCNQ über den

Peierls-Fröhlich-Mechanismus supraleitend sein könnte, führte bis Ende der 1970er Jahre zur intensiven Erforschung dieses Materials [Jér04]. Es gab viele Konferenzen zu eindimensionalen organischen Materialien und eine Fülle von Übersichtsartikeln und Büchern erschien: [Gar73; Kel75; Sch75; Ber76; Kel77; Pál77; Stu77; Mil78; Too78; Bar79; Ber79a; Dev79; Fri79; Sól79; Alc80; Ber81; Jér82; Mil83; Bry84; Jér87; Con88b; Kag88; Gor89; Far94; Jér04; Rav07] und viele mehr. Ein Überblick über Literatur zum Thema organische Leiter bis zum Jahr 1982 wird in [Jér82] gegeben. Nach Untersuchungen von TTF-TCNQ unter hohen Drücken wurde gegen Ende der 1970er Jahre klar, dass TTF-TCNQ nicht als Supraleiter verwendet werden kann [Jér04]. TTF-TCNQ als eindimensionales organisches Metall, mit zwei Arten von Molekülketten, in denen die Peierls-Verzerrung auftritt, war weiterhin physikalisch und chemisch interessant. TTF-TCNQ ist bis heute ausgiebig erforscht worden. Viele physikalischen und chemischen Eigenschaften von TTF-TCNQ-Kristallen sind bekannt. Ein Überblick über physikalische und chemische Eigenschaften von TTF-TCNQ-Kristallen wird in [Mad00] gegeben.

### 3.1.2 Atomare Struktur

Die atomare Struktur von TTF-TCNQ ist 1973 von Phillips und Mitarbeitern gelöst worden [Phi73; Kis74]. Die Einheitszelle des TTF-TCNQ-Kristalls wird in Abbildung 3.1 a gezeigt. Organische Kristalle, die aus planaren aromatischen Donor- und Akzeptormolekülen bestehen, tendieren dazu, in einer der folgenden zwei Arten aufgebaut zu sein [Tor81b; Soo74]. Zum einen können diese Kristalle aus separaten Donor- und Akzeptormolekülstapeln aufgebaut sein. Zum anderen können die Kristalle aus gemischten Molekülstapeln, in denen die Akzeptor- und Donormoleküle entlang der Stapelrichtung alternieren, aufgebaut sein. Bei TTF-TCNQ bestehen die Molekülstapel aus nur einer Molekülsorte. In Richtung der *c*-Achse stehen TTF-Molekülstapel neben weiteren TTF-Molekülstapeln und TCNQ-Molekülstapel stehen neben weiteren TCNQ-Molekülstapeln. In Richtung der *a*-Achse stehen TTF-Stapel und TCNQ-Stapel abwechselnd nebeneinander. Die Raumgruppe von TTF-TCNQ ist  $P2_1/c$ .

**Die Raumgruppe  $P2_1/c$ :** Röntgenbeugungsreflexe mit ganzzahligen Millerschen Indizes  $h k l$  sind verboten, wenn  $k$  gleich null ist und  $l$  ungerade ist, oder wenn  $h$  und  $l$  gleich null sind und  $k$  ungerade ist

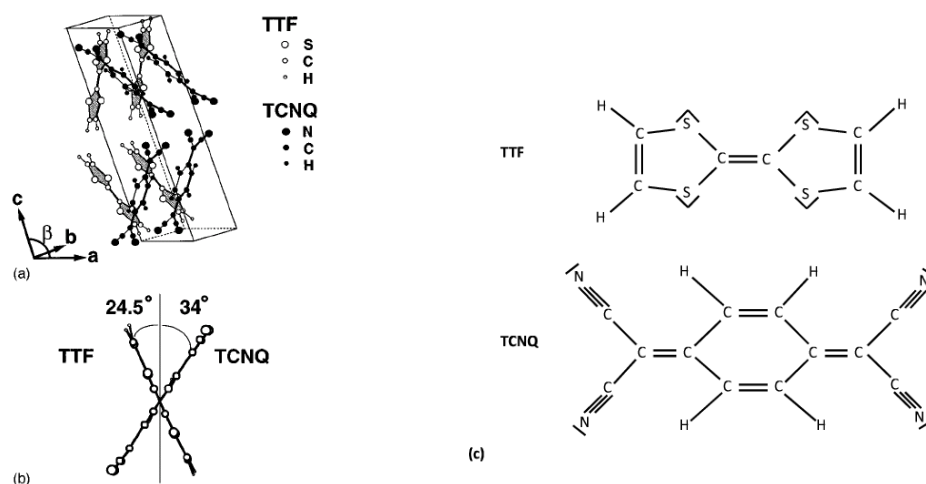


Abbildung 3.1: a) Einheitszelle von TTF-TCNQ [Ara95]. b) Diederwinkel der TTF-Molekülebene und der TCNQ-Molekülebene zur  $a$ - $c$ -Ebene [Ara95]. c) Molekülstruktur von TTF-TCNQ

[Hah02]. Ein Röntgenreflex mit den ganzzahligen Millerschen Indizes  $h k l$  hat die äquivalenten Reflexe  $-h -k -l$ ,  $-h k -l$  und  $h -k l$  [Hah02]. Die Aussagen über verbotene Reflexe und äquivalente Reflexe ergeben sich aus den Symmetrieoperationen der Raumgruppe [Hah02]. Für Satellitenspots und diffuse Ebenen sind die Millerschen Indizes gebrochen rational. Für diffuse Ebenen und Satellitenspot in TTF-TCNQ-Kristallen mit den Millerschen Indizes  $h k l$  sind nur Reflexe mit den Indizes  $-h -k -l$  äquivalent.

Die Parameter der Einheitszelle und weitere Kristalldaten von TTF-TCNQ für Raumtemperatur werden in Tabelle 3.1 angegeben. Die TTF-Moleküle und die TCNQ-Moleküle sind in separaten Stapeln entlang der  $b$ -Achse angeordnet. Die Normale der TTF-Molekülebene schließt einen Winkel von  $24,5^\circ$  zur  $b$ -Achse ein, siehe Abbildung 3.1 b. Der Winkel zwischen der Normalen der TCNQ-Molekülebene und der  $b$ -Achse beträgt  $34^\circ$ . Eine Einheitszelle besteht aus zwei TTF- und zwei TCNQ-Molekülen. Abbildung 3.1 c zeigt die Molekülstruktur von TTF-TCNQ [Fer73]. Die Summenformel von TTF-TCNQ ist  $C_6S_4H_4-C_{12}N_4H_4$ .

Zellparameter	Größe des Zellparameters
$a$	12,298 (6) Å
$b$	3,819 (2) Å
$c$	18,468 (8) Å
$\alpha$	90,0°
$\beta$	104,46(4)°
$\gamma$	90,0°
$V$	839,9 Å <sup>3</sup>
$Z$	2
$M$	408,55 g mol <sup>-3</sup>
$\rho$	1,62 (1) g cm <sup>-1</sup>

Tabelle 3.1: Zellparameter und Kristalldaten für TTF-TCNQ bei Raumtemperatur [Kis74].  $V$  Volumen der Einheitszelle.  $Z$  Zahl der TTF-TCNQ-Moleküle in der Einheitszelle.  $M$  Molare Masse von TTF-TCNQ.  $\rho$  Dichte.

### 3.1.3 Peierls-Verzerrung

**Zur Nomenklatur:** Folgende Begriffe für die Peierls-Verzerrung des Kristallgitters, welche durch die longitudinal polarisierte Gitterschwingung mit dem Wellenvektor  $2k_F$  bzw.  $4k_F$  hervorgerufen wird, werden in dieser Doktorarbeit verwendet:

- longitudinale Gitterverzerrung
- longitudinal polarisierte Gitterverzerrung
- longitudinale Überstruktur
- longitudinal polarisierte Überstruktur

Folgende Begriffe für die Peierls-Verzerrung des Kristallgitters, welche durch die transversal polarisierte Gitterschwingung mit dem Wellenvektor  $2k_F$  bzw.  $4k_F$  hervorgerufen wird, werden in dieser Doktorarbeit verwendet:

- transversale Gitterverzerrung
- transversal polarisierte Gitterverzerrung
- transversale Überstruktur
- transversal polarisierte Überstruktur

Nach Abschnitt 2.1.3 kann die Peierls-Verzerrung in eindimensionalen Metallen auf die elektronische Bandstruktur zurückgeführt werden. Abbildung 3.2 zeigt die Bandstruktur von TTF-TCNQ [Jér04]. Das

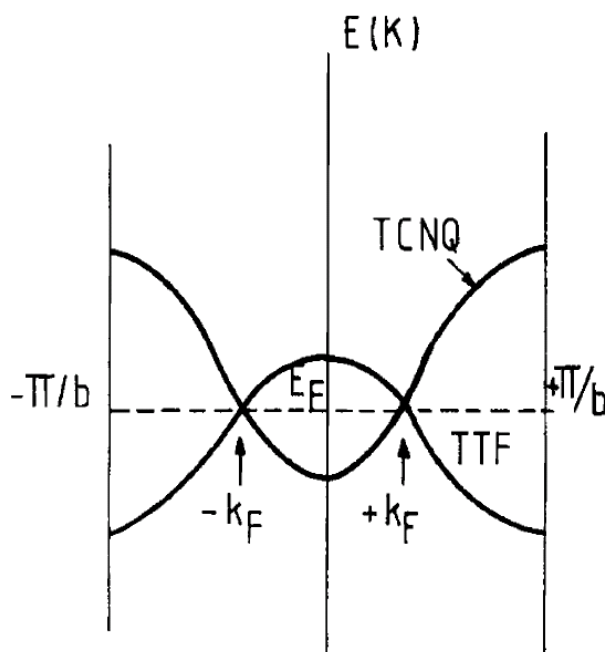


Abbildung 3.2: Bandstruktur in TTF-TCNQ [Jér04]. Das Leitungsband in den TCNQ-Molekülstapeln zeigt einen normalen Verlauf. Das Leitungsband in den TTF-Molekülstapeln ist invertiert. Die Zustände mit  $k = \pm k_F$  im TTF-Leitungsband und im TCNQ-Leitungsband besitzen die gleiche Energie. Das TCNQ-Band ist von  $-k_F$  bis  $k_F$  gefüllt und außerhalb dieses Bereichs leer. Das TTF-Band ist zwischen  $-k_F$  bis  $k_F$  leer und außerhalb dieses Bereichs gefüllt.

Leitungsband in den TCNQ-Molekülstapeln zeigt einen normalen Verlauf. Das TTF-Leitungsband ist invertiert. Die Zustände mit  $k = \pm k_F$  im TTF-Leitungsband und im TCNQ-Leitungsband besitzen die gleiche Energie. Vor der Synthese von TTF und TCNQ zu TTF-TCNQ-Kristallen ist das TTF-Band vollständig gefüllt. Das TCNQ-Band ist vor der Synthese von TTF und TCNQ zu TTF-TCNQ-Kristallen leer. Bei der Synthese von TTF-TCNQ-Kristallen gehen die Elektronen aus Zuständen mit  $-k_F < k < k_F$  aus dem TTF-Band in die energetisch günstigeren Zustände des TCNQ-Bandes. Das TCNQ-Band ist von  $-k_F$  bis  $k_F$  gefüllt und außerhalb dieses Bereichs leer. Das TTF-Band ist zwischen  $-k_F$  und  $k_F$  leer

und außerhalb dieses Bereichs gefüllt. Bei hinreichend tiefen Temperaturen ist die Peierls-Verzerrung in den TTF-Molekülstapeln bzw. in den TCNQ-Molekülstapeln energetisch günstig. Durch die Peierls-Verzerrung öffnet sich an den Fermi-Vektoren  $-k_F$  und  $k_F$  eine Energielücke im TTF-Leitungsband bzw. im TCNQ-Leitungsband.

Das Verhältnis der Länge des Bereichs im Impulsraum zwischen  $-k_F$  und  $k_F$  zur Länge des Bereichs zwischen  $-\frac{\pi}{b}$  und  $\frac{\pi}{b}$  beträgt für TTF-TCNQ  $p = 0,295$ . Dieser Wert ergibt sich aus Messungen der Periode der Überstruktur mit Röntgendiffraktion und mit Diffraktion thermischer Neutronen

[Com75; Com76; Ell76; Ell77; Den75; Kag75; Pou76; Kag76; Kha77; Pou79b]. Der für die Peierls-Verzerrung charakteristische Wellenvektor  $2k_F$  beträgt  $0,295\frac{2\pi}{b}$ . Mit dem Wert für  $p$  kann die Periode der Überstruktur  $u$  und der Ladungsübertrag  $\rho_{LB}$  berechnet werden. Die Berechnung wird für den Fall schwacher Elektron-Elektron-Wechselwirkung durchgeführt. Der Fall starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung kann analog behandelt werden. Für die Periode der Überstruktur gilt nach Abschnitt 2.1.3:

$$u = \frac{\pi}{k_F} = \frac{\pi \cdot b}{k_F \cdot b} = \frac{b}{p} \approx 3,4 b$$

Jeder Zustand im Leitungsband kann mit zwei Elektronen besetzt werden. Die Zustände sind im k-Raum äquidistant verteilt. Sei  $N$  die Anzahl der TTF-TCNQ-Moleküle. Der Ladungsübertrag von den TTF-Molekülen zu den TCNQ-Molekülen  $N \cdot \rho_{LB}$  ergibt sich zu [Pou88]:

$$N\rho_{LB} = 2pNe = 0,59 Ne$$

Der Ladungsübertrag pro TTF-TCNQ-Molekül beträgt  $\rho_{LB} = 0,59 e$ . Diese Aussage gilt für Temperaturen, die kleiner als ungefähr  $T = 200$  K sind. Für Temperaturen, die oberhalb von ungefähr  $T = 200$  K liegen, verändert sich mit steigender Temperatur die Periode der Überstruktur und damit auch der Betrag des Ladungsübertrags in TTF-TCNQ [Kag88; Kag76]. Bei Raumtemperatur liegt der Millersche Index  $k$  der  $4k_F$ -Reflexe bei  $z + 0,45b^*$  mit  $z \in \mathbb{Z}$ . Der Ladungsübertrag beträgt somit  $0,55 e$ . Der folgende Text bezieht sich auf den Ladungsübertrag bei tiefen Temperaturen. In diesem Fall tragen die TTF-Moleküle eine Partiaalladung von  $\delta^+ = +0,59 e$  und die TCNQ-Moleküle tragen eine Partiaalladung von  $\delta^- = -0,59 e$ . Die Unsicherheit des Ladungsübertrags, der aus der Periode der Überstruktur bestimmt worden ist, liegt bei  $\Delta\rho_{LB} = \Delta\rho_{LB, \text{Überstr.}} = \pm 0,003 e$  [Pou88]. Es gibt weitere Möglichkeiten den Ladungsübertrag zu bestimmen:

- Integration der Elektronendichte, welche mit Röntgendiffraktion bestimmt wird [Cop75; Cop78]
- Bestimmung der Bindungslängen bei einer Strukturlösung mit Röntgendiffraktion [Fla77]
- Röntgenstrahlen-Photoelektronenspektroskopie [Swi75; Gro76; Ike77]
- Raman-Streuung [Kuz79; Mat80; Tok82a]
- Bestimmung der Hall-Konstanten [Cha80; Coo77]

Die Unsicherheit bei diesen Methoden liegt um mindestens eine Größenordnung über dem Wert  $\Delta\rho_{\text{LB,Überstr.}} \approx 0,003 e$  [Pou88]. Der Wert für den Ladungsübertrag von  $\rho_{\text{LB}} = 0,59 e$  wird bestätigt. Gleichzeitig wird durch diese Messungen auch die Periode der Überstruktur bestätigt [Jér04].

Die Peierls-Verzerrung tritt in TTF-TCNQ auf verschiedene Weisen auf:

- I. in den TTF-Molekülstapeln und in den TCNQ-Molekülstapeln [Kag88]
- II. als  $2k_{\text{F}}$ -Überstruktur und als  $4k_{\text{F}}$ -Überstruktur [Com79; Pou88]
- III. mit Ausbildung einer Ladungsdichtewelle und möglicherweise mit Ausbildung einer Spindichtewelle [Com79; Sha79; Kag88; Tor78a; Tor78b]
- IV. als longitudinal polarisierte Gitterschwingung oder als transversal polarisierte Gitterschwingung [Com79; Kha77]

**zu I.** Der in Abschnitt 2.1.3 beschriebene Mechanismus der Peierls-Verzerrung kann auf ein eindimensionales Metall mit invertierter Bandstruktur übertragen werden. Die Phasenübergangstemperaturen, die Periode der Peierls-Verzerrung und die Polarisation der Gitterschwingung, welche die Peierls-Verzerrung bewirkt, können den TTF-Molekülstapeln und TCNQ-Molekülstapeln zugeordnet werden. Durch folgende Experimente und Gesichtspunkte erfolgt die Zuordnung:

1. Knight-Verschiebung des Signals der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung im TCNQ-Molekül bei Messungen der magnetischen Suszeptibilität von TTF-TCNQ( $^{13}\text{C}$ ) [Kag88; Kag83; Pou88; Ryb76; Tak84]

2. Substitution von Schwefelatomen in TTF-Molekülen durch Selenatome
  - (a) Magnetische Suszeptibilität [Tom77a; Ete76; Tom80]
  - (b) Diffuse Streuung [Pou89a; Pou88; Kag88; Wey76; Sch79a; Kag80; Sch79b; Kag78; Kag79; Pou79a; Pou91b]
3. Dekomposition des  $g$ -Faktors [Tom76; Tom77b]
4. Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums im Infrarotbereich [Boz81b; Boz81a; Ete78; Ete81]
5. Unterschiedliche Intensität der diffusen Streuung bei Röntgendiffraktion und Diffraktion mit thermischen Neutronen. Röntgenstrahlen werden stärker elastisch an TTF-Molekülen gestreut als an TCNQ-Molekülen. Thermische Neutronen werden stärker elastisch an TCNQ-Molekülen gestreut als an TTF-Molekülen [Kag88].
6. Unterschiedliches Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten für lochartige TTF-Molekülstapel und elektronenartige TCNQ-Molekülstapel [Jér81; Cha76] Die Änderung des Vorzeichens des Seebeck-Koeffizienten ermöglicht eine Zuordnung des Phasenübergangs zu den Molekülstapeln.
7. Unterschiedliche Quotienten der Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $U$  und der Bandbreite  $W$  für die TTF-Molekülstapel und den TCNQ-Molekülstapel [Kag88]. Ein großes Verhältnis von  $\frac{U}{W}$  begünstigt theoretisch die  $4k_F$ -Instabilität [Kag88].
  - (a) Inelastische Streuung von Neutronen und Kernspinresonanzmessungen liefern  $U$  [Ehr77]. Die Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist in den beiden Molekülstapeln ungefähr gleich groß.
  - (b) Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten von TTF-TCNQ liefert  $W$  für die TTF-Molekülstapel und den TCNQ-Molekülstapel [Kag88; Cha73; Kwa75; Cha76; Jér81].

**zu II.** Das gemeinsame Auftreten von  $2k_F$ -Überstruktur und  $4k_F$ -Überstruktur in TTF-TCNQ kann mit verschiedenen Theorien [Com79; Kag88; Bak76b; Sch76b; Bje76; Weg77; Bak76a; Hor77; Yam78; Sat78; Tor78b] beschrieben werden. Bis auf die Theorie von Weger und Friedel [Weg77] wird dabei starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung vorausgesetzt. Bis auf Referenz



[Tor78b] wird die  $4k_F$ -Überstruktur auf Ladungsdichtewellen zurückgeführt, siehe auch (zu III:).

**zu III.** Die  $2k_F$ -Überstrukturen und  $4k_F$ -Überstrukturen in TTF-TCNQ werden im allgemeinen mit Ladungsdichtewellen beschrieben [Alc94; Jér04].  $4k_F$ -Überstrukturen können sowohl auf Ladungsdichtewellen als auch auf Spindichtewellen zurückgeführt werden, siehe Abschnitt 2.1.3. Die  $4k_F$ -Überstruktur in TTF-TCNQ ist von Torrance vorhergesagt worden [Sch80]. Torrance erklärte die  $4k_F$ -Überstruktur durch die Existenz von Spindichtewellen in TTF-TCNQ-Kristallen [Tor78b; Tor78a]. Der Nachweis von Spindichtewellen in TTF-TCNQ-Kristallen ist bisher nicht erbracht worden [Com79; Kag88]. Die Frage nach der Existenz von Spindichtewellen in TTF-TCNQ bleibt offen [Com79; Kag88].

**zu IV.** Die Normale der TTF-Moleküle und der TCNQ-Moleküle schließt einen Winkel von  $24,5^\circ$  bzw.  $34^\circ$  mit der  $b$ -Richtung ein. Die Normale der TTF-Moleküle und die Normale der TCNQ-Moleküle steht senkrecht zur  $a$ -Richtung. Auf diese Weise ändert sich sowohl bei longitudinalen Gitterschwingungen in  $b^*$ -Richtung als auch bei transversalen Gitterschwingungen in  $c^*$ -Richtung der Überlapp von benachbarten Molekülorbitalen [Com79]. Mit folgenden Experimenten können longitudinale Gitterschwingungen und transversale Gitterschwingungen voneinander unterschieden werden:

1. Untersuchung von diffuser Streuung mit Röntgendiffraktion [Den75; Pou76; Kag75; Kag76; Kha77]: Longitudinale Gitterverzerrungen führen zu diffuser Streuung in den Beugungsbildern, für die aufgrund von Formel (2.45) folgende Aussage gilt: Die auf den Formfaktor und den Debye-Waller-Faktor normierte Intensität ist proportional zum Millerschen Index  $k$ . Die  $c^*$ -Richtung schließt einen Winkel von  $75,5^\circ$  zur  $a^*$ -Achse ein. Diffuse Streuung, die von transversalen Gitterschwingungen hervorgerufen wird, erscheint im Beugungsbild an Positionen mit Millerschen Indizes, für die gilt:  $h \neq 0 \vee l \neq 0$ . Transversale Gitterverzerrungen führen zu diffuser Streuung in den Beugungsbildern, für die aufgrund von Formel (2.45) folgende Aussage gilt: Die auf den Formfaktor und den Debye-Waller-Faktor normierte Intensität ist proportional zum Faktor  $((\cos(75,5^\circ) \cdot h) + l)$  mit den Millerschen Indizes  $h$  und  $l$ .
2. Untersuchung von diffuser Streuung mit Diffraktion thermischer

Neutronen [Com75; Com76; Ell76; Ell77]: Die Untersuchung ist analog zur Röntgendiffraktion, siehe (1.)

3. Untersuchung der Kohn-Anomalie mit inelastischer Neutronenbeugung [Shi76; Sha77] Mit inelastischer Neutronenbeugung können die longitudinalen Moden und die transversalen Moden separat gemessen werden. Aus der Frequenznormierung durch die Kohn-Anomalie kann auf die Amplituden der Gitterverzerrung geschlossen werden [Kag88].

Die Amplitude der longitudinalen Gitterverzerrung  $\Delta\vec{r}_{\max,\parallel}$  und die Amplitude der transversalen Gitterverzerrung  $\Delta\vec{r}_{\max,\perp}$  kann mit Gleichung (2.48) aus der Intensität von Satellitenspots abgeschätzt werden [Com79]. Diese Amplituden liegen ungefähr zwei Größenordnungen unterhalb der Dimensionen der entsprechenden Zellparameter [Com79]. Für die Amplitude der longitudinalen Gitterverzerrung gilt:  $0,005 b \lesssim \Delta\vec{r}_{\max,\parallel} \lesssim 0,05 b$ . Für die Amplitude der transversalen Gitterverzerrung gilt:  $0,005 c \lesssim \Delta\vec{r}_{\max,\perp} \lesssim 0,05 c$ .

### 3.1.4 Phasenübergänge

Es gibt in TTF-TCNQ-Kristallen strukturelle Phasenübergänge bei Atmosphärendruck bei den Temperaturen 54 K, 49 K und 38 K [Abr77; Kha77; Com79; Kag83]. Ein weiterer struktureller Phasenübergang könnte bei 46 K liegen. Dieser ist in Messungen der spezifischen Wärmeleitfähigkeit in pulverförmigen TTF-TCNQ-Proben nachgewiesen worden und kann theoretisch beschrieben werden [Dju77; Kha77; Com79]. Die strukturellen Phasenübergänge bei 54 K und 49 K in TTF-TCNQ werden durch den Peierls-Mechanismus getrieben [Kag88]. Der Phasenübergang bei 38 K entsteht durch die Wechselwirkung von Ladungsdichtewellen in den TTF-Molekülstapeln und den TCNQ-Molekülstapeln [Kag88; Bak76b; Sch76b; Sch77]. An jedem Phasenübergang ändert sich die Überstruktur im TTF-TCNQ-Kristall. Die Symmetrie in der Einheitszelle bleibt bei allen Phasenübergängen erhalten. Die Raumgruppe der Einheitszelle von TTF-TCNQ ist für alle strukturellen Phasen  $P2_1/c$ . Große Verzerrungen der Moleküle in der Einheitszelle gibt es an den strukturellen Phasenübergängen nicht [Sch76a; Ske74]. Die Änderung der Zellkoordinaten der Atompositionen an den Phasenübergängen ist klein [Sch76a], siehe auch Abschnitt 5.4. Es wird nun die Veränderung der Überstruktur in TTF-TCNQ mit abnehmender

Temperatur beschrieben. Die in Abschnitt 2.2.5 beschriebenen für die Peierls-Verzerrung charakteristischen Temperaturen  $T_P^{3D}$ ,  $T_P^*$  und  $T_P^{MF}$  werden angegeben [Pou89a; Kag88]. Der Molekülstapel, die Polarisation und die Periode der betreffenden Gitterverzerrung wird im tiefgestellten Index an den Temperaturen gekennzeichnet. Zwischen diesen Angaben steht kein Komma. Longitudinale Polarisation wird mit  $\parallel$  gekennzeichnet. Transversale Polarisation wird mit  $\perp$  gekennzeichnet. Zum Beispiel steht  $T_{P,TTF\parallel 2k_F}^{MF}$  für den Phasenübergang der longitudinalen  $2k_F$ -Gitterverzerrung im TTF-Molekülstapel bei der Mean-Field-Temperatur  $T_P^{MF}$ .

$T = 295 \text{ K}$  ( $T < T_{P,TTF\parallel 4k_F}^{MF} \wedge T < T_{P,TTF\parallel 2k_F}^{MF}$ ): Bei Raumtemperatur gibt es longitudinale  $4k_F$ -Überstrukturfluktuationen entlang der TTF-Molekülstapel [Kag88]. Außerdem gibt es bei Raumtemperatur longitudinale  $2k_F$ -Überstrukturfluktuationen [Kha77]. Die Amplitude der longitudinalen  $2k_F$ -Überstrukturfluktuationen ist klein im Vergleich zur Amplitude der  $4k_F$ -Überstrukturfluktuationen. Die longitudinalen  $2k_F$ -Überstrukturfluktuationen werden im gleichen Stapel wie die longitudinalen  $4k_F$ -Überstrukturfluktuationen vermutet [Kha77]. Die Periode der  $4k_F$ -Überstrukturfluktuationen liegt nicht wie bei Temperaturen unterhalb von 200 K bei  $\frac{b}{0,59} \approx 1,7b$ , sondern bei  $\frac{b}{0,55} \approx 1,8b$  [Kag88].

$T = 150 \text{ K} \hat{=} T_{P,TCNQ\perp 2k_F}^{MF}$ : Im TCNQ-Molekülstapel bildet sich eine in  $c^*$ -Richtung polarisierte  $2k_F$ -Überstrukturfluktuation aus [Kha77; Kag81; Com79].

$T = 60 \text{ K} \hat{=} T_{P,TCNQ\perp 2k_F}^*$ : Die Korrelationslängen  $\xi_{\parallel}$  und  $\xi_{\perp}$  der transversal polarisierten  $2k_F$ -Überstrukturfluktuation in den TCNQ-Molekülstapeln werden mit abnehmender Temperatur größer [Kha77; Com79]. Für die Korrelationslänge von Ladungsdichtewellen in TTF-TCNQ-Kristallen entlang der Molekülstapel bei einer Temperatur von  $T = 60 \text{ K}$  gilt:  $\xi_{\parallel} \approx 30b$  [Zup82; Jér81].

$T = T_1 = 54 \text{ K} \hat{=} T_{P,TCNQ\perp 2k_F}^{3D}$ : Es bildet sich in den TCNQ-Molekülstapeln eine dreidimensionale in  $c^*$ -Richtung polarisierte  $2k_F$ -Überstruktur aus. Die Periode der Überstruktur beträgt  $2a \times 3,4b \times c$ . Die longitudinalen Überstrukturen im TTF-Molekülstapel sind weiterhin eindimensional [Com79].

$T = T_3 = 49 \text{ K}$  ( $T \hat{=} T_{P,TTF\parallel 2k_F}^{3D} \wedge T \hat{=} T_{P,TTF\parallel 2k_F}^{3D}$ ): Es bildet sich in den TTF-Molekülstapeln eine dreidimensionale longitudinal polarisierte

$2k_F$ -Überstruktur aus [Com79]. Die Periode der Überstruktur beträgt wie im Fall der transversal polarisierten  $2k_F$ -Überstruktur  $2a \times 3.4b \times c$ . Mit abnehmender Temperatur verändert sich die Periodizität der Überstruktur der longitudinal polarisierten  $2k_F$ -Überstruktur und der transversal polarisierten  $2k_F$ -Überstruktur in a-Richtung. Zwischen 49 K und 38 K nimmt die Periode der Überstruktur in a-Richtung Werte zwischen  $2a$  und  $4a$  an. Je näher die Temperatur am Wert  $T = 49$  K liegt, desto größer ist der Anteil der Überstruktur mit der Periode  $2a$  in a-Richtung. Je näher die Temperatur am Wert  $T = 38$  K liegt, desto größer ist der Anteil der Überstruktur mit der Periode  $4a$  in a-Richtung.

$T = 46$  K ( $T \hat{=} T_{P, TTF||4kF}^{MF}$ ): Es ist möglich, dass sich bei  $T = 46$  K in den TTF-Molekülstapeln eine dreidimensionale longitudinal polarisierte  $4k_F$ -Überstruktur ausbildet [Com79]. Es könnte aber auch möglich sein, dass sich diese Überstruktur zusammen mit der dreidimensionalen longitudinalen  $2k_F$ -Überstruktur schon bei 49 K gebildet hat. Wie im Fall der  $2k_F$ -Überstruktur verändert sich die Periode der Überstruktur in a-Richtung beim Abkühlen der Probe auf 38 K. Die Periode ändert sich von  $u_a = a$  bei einer Temperatur von  $T = 46$  K auf  $u_a = 2a$  bei einer Temperatur von  $T = 38$  K [Kha77].

$T = T_2 = 38$  K: Bei 38 K findet ein Phasenübergang in TTF-TCNQ statt, der durch die Wechselwirkungsenergie der Ladungsdichtewellen auf den TTF-Molekülstapeln und den TCNQ-Molekülstapeln erklärt werden kann [Kag88; Bak76b; Sch76b; Sch77; Mor86]. Diesem Phasenübergang entspricht keine der Temperaturen  $T_P^{3D}$ ,  $T_P^*$  oder  $T_P^{MF}$ . Es bildet sich eine langreichweitige dreidimensionale transversale  $2k_F$ -Überstruktur mit der Periode  $4a \times 3, 4b \times c$ . Es bildet sich eine langreichweitige dreidimensionale longitudinale  $2k_F$ -Überstruktur mit der Periode  $4a \times 3, 4b \times c$ . Es bildet sich eine langreichweitige dreidimensionale longitudinale  $4k_F$ -Überstruktur mit der Periode  $2a \times 1, 7b \times c$ . Für die Korrelationslängen der langreichweitigen Überstruktur in TTF-TCNQ-Kristallen bei Temperaturen unterhalb von  $T = 38$  K gilt:  $\xi_{||} > 1000 \text{ \AA}$  und  $\xi_{\perp} > 1000 \text{ \AA}$  [Pou79a].

Bei den Temperaturen  $T_1 = 54$  K,  $T_2 = 38$  K und  $T_3 = 49$  K treten Phasenübergänge in TTF-TCNQ-Kristallen bei Standarddruck auf. Die Reihenfolge der Indizes für die Bezeichnung der Temperaturen der Phasenübergänge entspricht der Reihenfolge, in welcher die Phasenübergänge entdeckt worden sind [Kha77]. Die Phasen werden wie folgt bezeichnet [Kha77]:

$T > T_1$ : Raumtemperaturphase

$T_1 > T > T_3$ : Tieftemperaturphase I

$T_3 > T > T_2$ : Tieftemperaturphase II

$T_2 > T$ : Tieftemperaturphase III

### 3.1.5 Diffuse Streuung

In Abschnitt 3.1.4 ist die Änderung der Überstruktur in TTF-TCNQ mit der Temperatur beschrieben worden. Die Überstruktur führt zu charakteristischer diffuser Streuung in den Beugungsbildern bei Diffraktionsmessungen mit Röntgenstrahlung, siehe Abschnitt 2.2.5. Mit der Amplitude der Überstruktur ändert sich die Intensität der diffusen Streuung. Durch die Korrelation der Phasen der eindimensionalen Überstruktur entlang benachbarter Molekülstapel wird die Intensitätsverteilung der diffusen Streuung senkrecht zur  $b^*$ -Richtung bestimmt. Mit der Korrelationslänge der eindimensionalen Überstruktur entlang der Molekülstapel ändert sich die Breite von diffusen Ebenen in  $b^*$ -Richtung. Abbildung 3.3 zeigt oben die Temperaturabhängigkeit der Wellenzahl in  $a^*$ -Richtung von  $2k_F$ - und  $4k_F$ -Satellitenspots. In Abbildung 3.3 wird unten die Temperaturabhängigkeit der Intensität von  $2k_F$ - und  $4k_F$ -Satellitenspots dargestellt. Der Quotient aus der Spitzenintensität und der Temperatur für  $2k_F$  diffuse Ebenen und  $4k_F$  diffuse Ebenen wird in Abbildung 3.4 gezeigt. Abbildung 3.5 zeigt den Verlauf der halben Halbwertsbreite von diffusen Ebenen in  $b^*$ -Richtung in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit Abbildung 3.3 kann die Position und die Intensität von Satellitenspots in den Beugungsbildern in Abhängigkeit der Temperatur bzw. der strukturellen Phase vorhergesagt werden. Mit den Abbildungen 3.4 und 3.5 kann die Intensität und die Breite von diffusen Ebenen in den Beugungsbildern in Abhängigkeit der Temperatur bzw. der strukturellen Phase vorhergesagt werden.

Im Folgenden wird das Erscheinungsbild von diffuser Streuung auf den Röntgenbeugungsbildern mit abnehmender Temperatur diskutiert. Es werden die gleichen Temperaturbereiche wie in Abschnitt 3.1.4 betrachtet. Bei Temperaturen, die zwischen der Raumtemperatur und  $T = 150$  K liegen, können in den Röntgenbeugungsbildern mit bloßem Auge nur  $4k_F$  diffuse Ebenen beobachtet werden [Kha77]. Abbildung 3.6 a) zeigt  $4k_F$  diffuse Ebenen zwischen den Linien mit  $k = 1$  und  $k = 2$  sowie zwischen

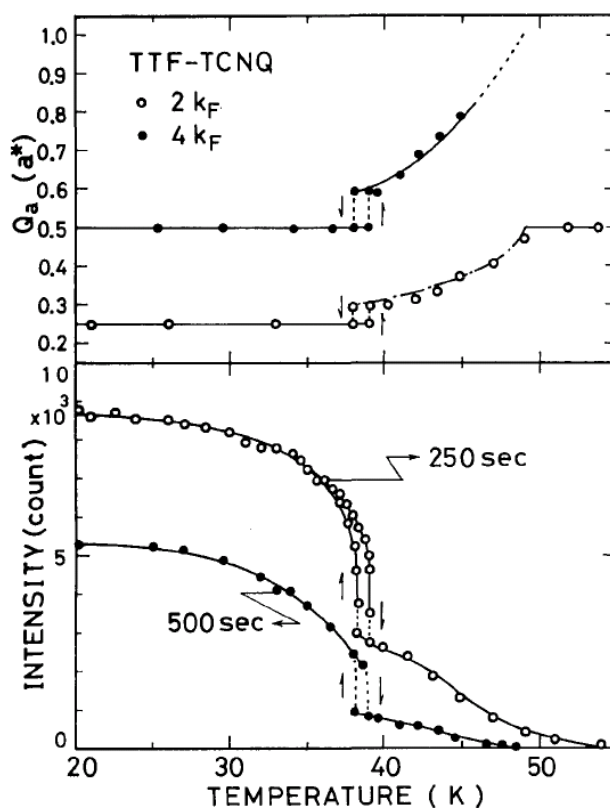


Abbildung 3.3: Oben: Temperaturabhängigkeit der Wellenzahl in  $a^*$ -Richtung von  $2k_F$ - und  $4k_F$ -Satellitenspots [Kag81]. Unten: Temperaturabhängigkeit der Intensität von  $2k_F$ - und  $4k_F$ -Satellitenspots [Kag81]

den Linien mit  $k = 2$  und  $k = 3$  im Beugungsbild bei  $T = 150$  K. Die Skizze in Abbildung 3.6 c) zeigt den Verlauf der  $k$ -Linien in den Beugungsbildern in den Abbildungen 3.6 a) und 3.6 b). Die Intensität von  $2k_F$  diffusen Ebenen ist für die Beobachtung mit bloßem Auge bei einer Temperatur von  $T = 150$  K zu schwach. Durch die Analyse der Beugungsbilder mit einem Mikrodensitometer konnten schwache  $2k_F$  diffuse Ebenen nachgewiesen werden [Kha77]. Erst unterhalb einer Temperatur von  $T = 150$  K nimmt die Intensität von  $2k_F$  diffusen Ebenen deutlich zu [Kha77]. Die Intensität der  $2k_F$  diffusen Ebenen beträgt bei  $T = 130$  K durchschnittlich ungefähr das  $10^{-7}$  fache der Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe [Pou76]. Die Intensität der  $2k_F$  diffusen Ebenen beträgt durchschnittlich ungefähr das  $10^{-6}$  fache der Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe für eine Temperatur von  $T = 60$  K [Kha77; Pou76]. Aus Abbildung 3.4 ist zu erkennen, dass die

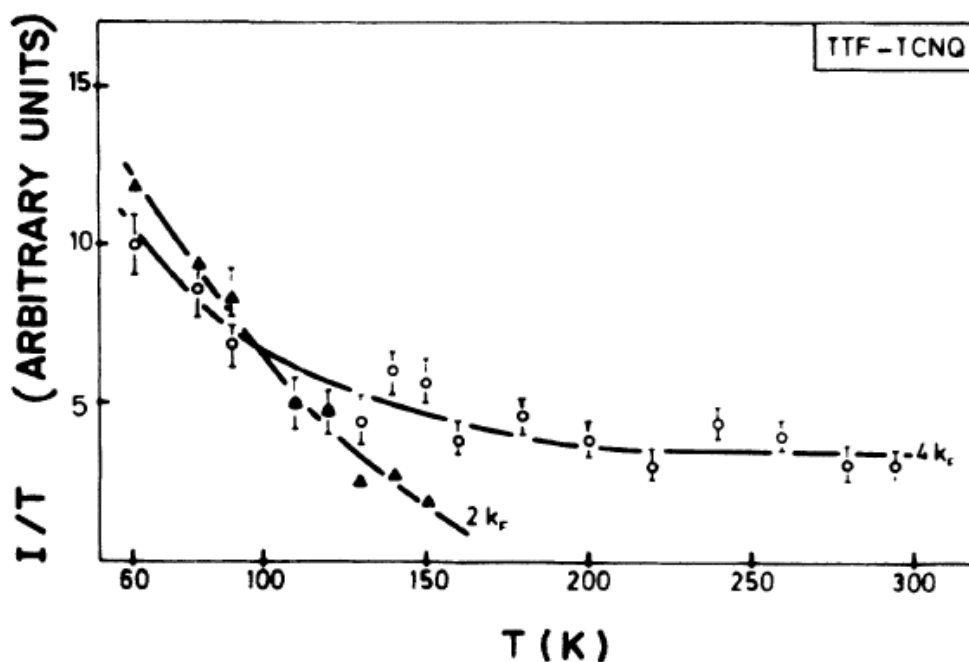


Abbildung 3.4: Abhängigkeit der Intensität von  $2k_F$  diffusen Ebenen und  $4k_F$  diffusen Ebenen von der Temperatur [Kha77]. Exemplarisch wird der Verlauf der Intensität der  $2k_F$  diffusen Ebene beim Beugungsvektor  $(-3,6 \ 2,705 \ 2,05)$  und der Verlauf der Intensität der  $4k_F$  diffusen Ebene beim Beugungsvektor  $(-3,6 \ 2,41 \ 1,25)$  gezeigt. An der y-Achse ist der Quotient aus der Spitzenintensität und der Temperatur aufgetragen. Auf diese Weise wird der Einfluss des Phononenpopulationsfaktors (siehe Abschnitt 2.1.7) auf die Intensitätswerte herausgerechnet.

Spitzenintensität der  $2k_F$  diffusen Ebenen um ungefähr 20 % höher liegt als die Spitzenintensität der  $4k_F$  diffusen Ebenen. In Abbildung 3.6 b) können  $2k_F$  diffuse Ebenen und  $4k_F$  diffuse Ebenen beobachtet werden. Diese erscheinen zwischen den Linien mit  $k = 1$  und  $k = 2$  sowie zwischen den Linien mit  $k = 2$  und  $k = 3$ . Das Beugungsbild ist bei einer Temperatur von  $T = 60 \text{ K}$  aufgenommen worden.

Die diffusen Ebenen werden entlang der Linie mit dem Millerschen Index  $k = \text{konst.}$  in bestimmten Bereichen des reziproken Raums unterbrochen, siehe Abbildung 3.6. In diesen Bereichen ist der Wirkungsquerschnitt für diffuse Streuung gering. Nach Formel (2.45) wird die Abhängigkeit der Intensität einer diffusen Ebene von den Koordinaten  $a^*$  und  $c^*$  durch

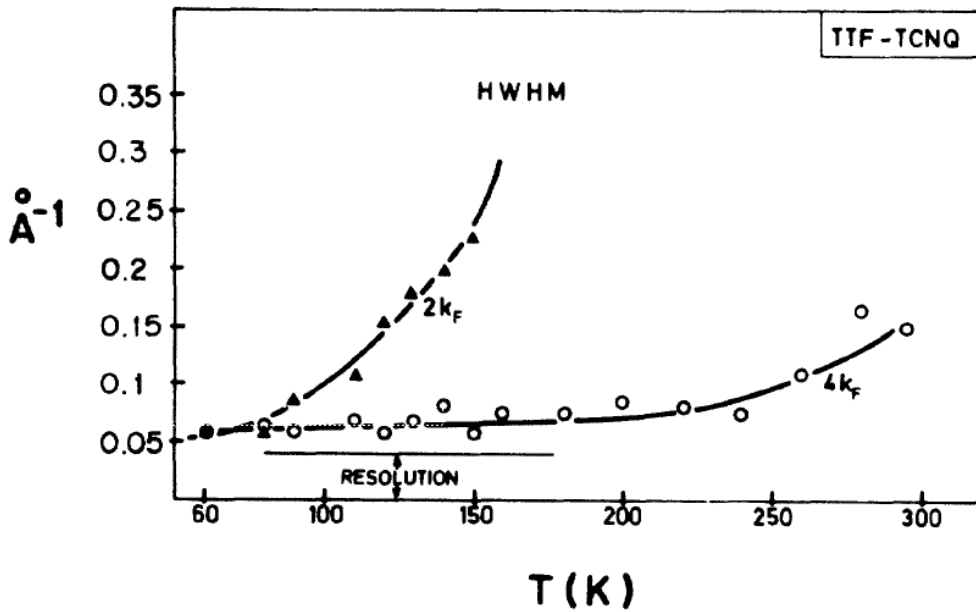


Abbildung 3.5: Verlauf der halben Halbwertsbreite von  $2k_F$  diffusen Ebenen und  $4k_F$  diffusen Ebenen in  $b^*$ -Richtung in Abhängigkeit von der Temperatur [Kha77].

folgende Faktoren bestimmt:

- Betragquadrat des Strukturfaktors:  $|F_T(\vec{Q})|^2$
- Quadrat des Skalarprodukts aus Amplitude der Peierls-Verzerrung und reziprokem Gittervektor:  $(\vec{Q} \cdot \Delta\vec{r}_{\max})^2$
- Gitterfaktor:  $G_{a^*,c^*}$

Die Modulation der Intensität der diffusen Ebenen wird durch den Strukturfaktor  $|F_T(\vec{Q})|^2$  bewirkt [Pou76]. In Bereichen des reziproken Raums, in denen eine diffuse Ebene deutlich zu sehen ist, ist der Strukturfaktor groß. Zwischen 60 K und 54 K sind die Phasen der Ladungsdichtewellen benachbarter TCNQ-Molekülstapel leicht miteinander korreliert. Die Phasenverschiebung nimmt häufiger den Wert  $\Delta\phi = \pi$  an als andere Werte im Intervall  $[0; 2\pi)$ . Der Gitterfaktor  $G_{a^*,c^*}$  wird im reziproken Raum für  $a^* = z \pm 0,5$  mit  $z \in \mathbb{Z}$  maximal. An diesen Punkten bilden sich in den diffusen Ebenen Satellitenspots [Kha77]. Abbildung 3.7 a)



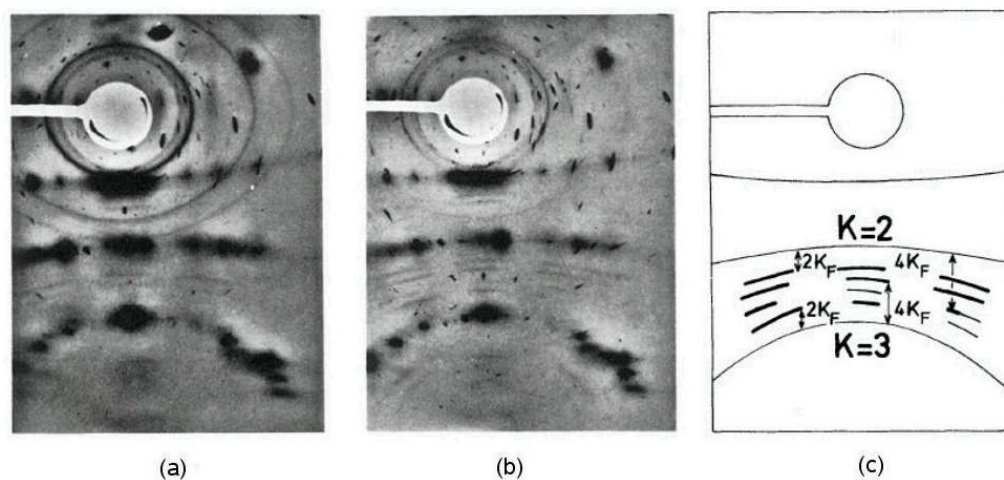


Abbildung 3.6: Diffuse Ebenen in TTF-TCNQ [Pou76]. Zur Orientierung des Kristalls: Die  $a$ -Achse liegt senkrecht zum Röntgenstrahl. Der Winkel zwischen  $b^*$ -Achse und Röntgenstrahl beträgt  $124^\circ$ . Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist  $\lambda = 1,54\text{ \AA}$ ; a) Beugungsbild bei  $T = 150\text{ K}$ ; b) Beugungsbild bei  $T = 60\text{ K}$ ; c) Skizze des Beugungsbildes. Zwischen den Linien mit  $k = 2$  und  $k = 3$  sind  $2k_F$  diffuse Ebenen und  $4k_F$  diffuse Ebenen eingezeichnet.

zeigt diffuse Ebenen in TTF-TCNQ-Kristallen bei einer Temperatur von  $T = 55\text{ K}$ . In der Skizze zu Abbildung 3.7 a) sind die Satellitenspots nicht eingezeichnet. Die Intensität der Satellitenspots ist zu klein, um diese mit bloßem Auge in den Beugungsbildern beobachten zu können. Mit einer Analyse der Beugungsbilder mit einem Mikrodensitometer können diese nachgewiesen werden [Kha77]. Unterhalb von  $T = 54\text{ K}$  führt die langreichweitige Überstruktur der  $2k_F$ -Verzerrung in den TCNQ-Molekülstapeln zu intensiveren Satellitenspots. Die Satellitenspots sind nun mit bloßem Auge, wie in Abbildung 3.7 b) für  $T = 40\text{ K}$  dargestellt, in den Beugungsbildern zu erkennen. Die Intensität der Satellitenspots beträgt bei  $T = 50\text{ K}$  durchschnittlich das  $10^{-5}$  fache der Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe [Com79]. Zwischen den Satellitenspots ist weiterhin diffuse Streuung zu erkennen. Diese kann auf die kurzreichweitige eindimensionale  $2k_F$ -Überstruktur in den TTF-Molekülstapeln zurückgeführt werden [Kha77]. Für  $49\text{ K} > T > 38\text{ K}$  verändert sich die Position der Satellitenspots, siehe Abbildung 3.3. Abbildung 3.8 stellt die Position der Satellitenspots auf dem Beugungsbild in den verschiedenen strukturellen Phasen anschaulich dar. Die Position der

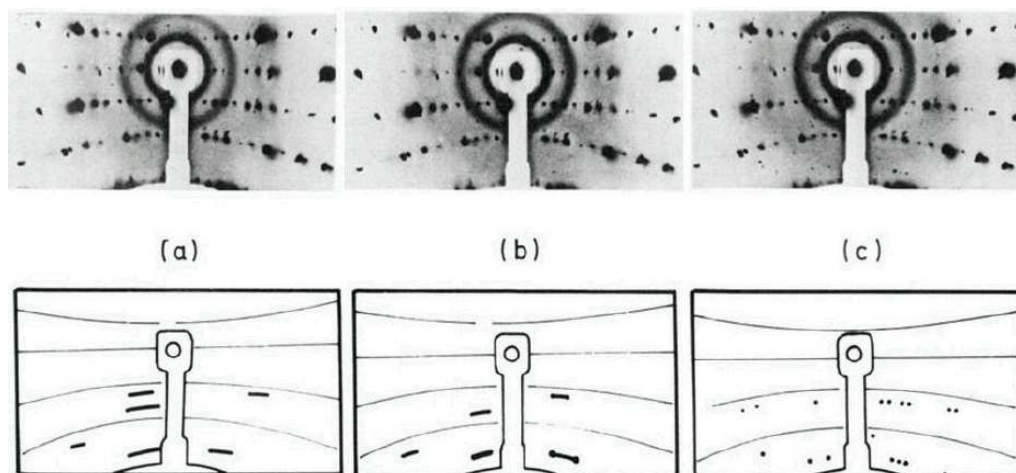


Abbildung 3.7: Bildung von Satellitenspots aus diffusen Ebenen in TTF-TCNQ-Kristallen. Zur Orientierung des Kristalls: Die  $a$ -Achse lag senkrecht zum Röntgenstrahl. Der Winkel zwischen  $b^*$ -Achse und Röntgenstrahl betrug  $90^\circ$ . Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung war  $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$ . In der oberen Reihe werden die Beugungsbilder gezeigt. In der unteren Reihe sind Skizzen abgebildet um das Auffinden der diffusen Ebenen und der Satellitenspots in den Beugungsbildern zu erleichtern.

- a) Beugungsbild und Skizze bei  $T = 55 \text{ K}$
- b) Beugungsbild und Skizze bei  $T = 40 \text{ K}$
- c) Beugungsbild und Skizze bei  $T = 20 \text{ K}$

$2k_F$ -Satellitenspots verschiebt sich mit abnehmender Temperatur kontinuierlich von  $a^* = z \pm 0,5$  nach  $a^* = z \pm 0,3$  [Com79]. Beim Phasenübergang bei  $38 \text{ K}$  springt die Position der  $2k_F$ -Satellitenspots von  $a^* = z \pm 0,3$  auf den Wert  $a^* = z \pm 0,25$  [Com79]. Unterhalb von  $T = 46 \text{ K}$  können  $4k_F$ -Satellitenspots nachgewiesen werden [Com79]. Die Position der  $4k_F$ -Satellitenspots verschiebt sich für  $46 \text{ K} > T > 38 \text{ K}$  mit abnehmender Temperatur kontinuierlich von  $a^* \approx z \pm 0,8$  zum Wert  $a^* = z \pm 0,6$  [Kag88; Com79]. Beim Phasenübergang bei  $38 \text{ K}$  springt die Position der  $4k_F$ -Satellitenspots von  $a^* = z \pm 0,6$  auf den Wert  $a^* = z \pm 0,5$  [Com79]. Unterhalb des Phasenübergangs bei  $T = 38 \text{ K}$  sind die  $2k_F$  diffusen Ebenen und die  $4k_F$  diffusen Ebenen verschwunden. Im Beugungsbild bei  $T = 20 \text{ K}$  in Abbildung 3.7 c) sind in den Bereichen des reziproken Raums, in denen bei höheren Temperaturen diffuse Ebenen erscheinen, nur Satellitenspots zu erkennen. Die Intensität der Satellitenspots beträgt durchschnittlich das  $10^{-3}$  fache [Bou89] bzw. das  $10^{-4}$  fache [Pou76] der Intensität der

Haupt-Bragg-Reflexe [Bou89; Pou76]. Der Grund für die unterschiedlichen Angaben zur Intensität der Satellitenspots in den Referenzen [Bou89] und [Pou76] sollte in der unterschiedlichen Reinheit der Proben liegen, siehe Abschnitt 3.1.9. Die  $a^*$ -Koordinate der Position der  $2k_F$ -Satellitenspots beträgt zwischen 38 K und 0 K:  $a^* = z \pm 0,25$ . Die  $a^*$ -Koordinate der Position der  $4k_F$ -Satellitenspots beträgt zwischen 38 K und 0 K:  $a^* = z \pm 0,5$ .

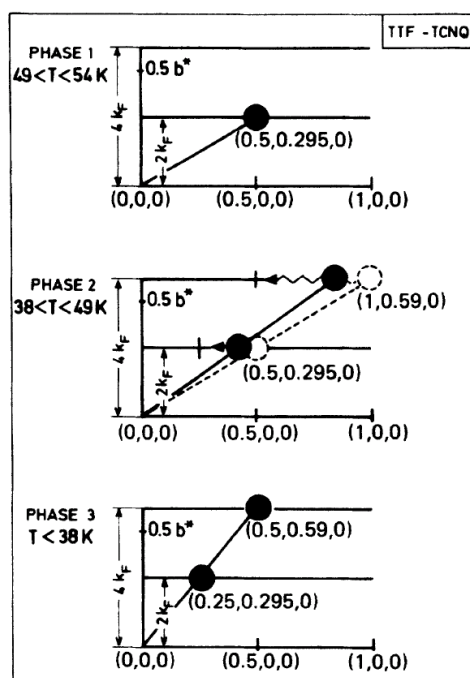
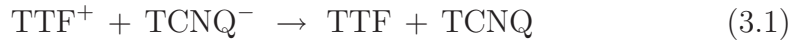


Abbildung 3.8: Position der Satellitenspots in Abhängigkeit von der Temperatur. Oben:  $49 \text{ K} < T < 54 \text{ K}$ : Die  $a^*$ -Koordinate der  $2k_F$ -Satellitenspots beträgt  $a^* = z \pm 0,5$ . Mitte:  $38 \text{ K} < T < 49 \text{ K}$ : Die  $a^*$ -Koordinate der  $2k_F$ -Satellitenspots verschiebt sich mit abnehmender Temperatur von  $a^* = z \pm 0,5$  zu  $a^* = z \pm 0,25$ . Die  $a^*$ -Koordinate der  $4k_F$ -Satellitenspots verschiebt sich mit abnehmender Temperatur von ungefähr  $a^* = z \pm 0,8$  bei 45 K zu  $a^* = z \pm 0,5$  bei 38 K. Unten:  $T < 38 \text{ K}$ : Die  $a^*$ -Koordinate der  $2k_F$ -Satellitenspots beträgt  $a^* = z \pm 0,5$ .

### 3.1.6 Ladungstransfer

Es können in TTF-TCNQ-Kristallen zwei Arten von Ladungstransfer unterschieden werden. Zum einen gibt es den Ladungstransfer zwischen den Molekülstapeln und zum anderen gibt es den Ladungstransfer innerhalb eines Molekülstapels. Eine Möglichkeit des Ladungstransfers zwischen den Molekülstapeln stellt die folgende Reaktion dar:



Diese Reaktion des Ladungstransfers (Charge Transfer) wird im Folgenden mit CT\_0 bezeichnet. Ein Elektron springt von einem negativ geladenen TCNQ-Molekül zu einem positiv geladenen TTF-Molekül. Im TTF-TCNQ-Kristall sind 59 % der TTF-Moleküle positiv geladen und 59 % der TCNQ-Moleküle negativ geladen, siehe Abschnitt 3.1.3. Bei diesem Wert besteht ein Gleichgewicht zwischen den Energien, welche die Hinreaktion bzw. die Rückreaktion in Gleichung (3.1) treiben [Tor79a]. Die Madelung-Energie des zum Teil ionischen TTF-TCNQ-Kristalls  $E_M(\rho_{\text{LB}})$  bewirkt die Rückreaktion [Tor79a; McC65]. Die Ladungstransferenergie  $E_{\text{CT}} = (I - A) + E_{\text{pot}}$  bewirkt die Hinreaktion [Tor85; McC65]. Dabei ist  $I = 6,85 \text{ eV}$  die Ionisierungsenergie des TTF-Moleküls und  $A = 2,8 \text{ eV}$  die Elektronenaffinität des TCNQ-Moleküls [Tor77c; Gle73; Klo74; Met75; Com77b].  $E_{\text{pot}}$  ist die elektrostatische potentielle Energie zwischen einem TTF-Kation und einem benachbarten TCNQ-Anion. Der Abstand zwischen diesem Kation-Anion-Paar in a-Richtung  $r$  beträgt gerade die Hälfte des Zellparameters  $a = 12,298 \text{ \AA}$ . Für die elektrostatische Energie gilt somit:

$$E_{\text{pot}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \approx \frac{14,4 \text{ eV \AA}}{6,149 \text{ \AA}} \approx -2,3 \text{ eV}$$

Für die Ladungstransferenergie in TTF-TCNQ-Kristallen gilt:

$$E_{\text{CT}} \approx 6,85 \text{ eV} - 2,8 \text{ eV} - 2,3 \text{ eV} \approx 1,75 \text{ eV}$$

Die Änderung der Madelung-Energie im Gleichgewicht beträgt entsprechend  $E_M = -1,75 \text{ eV}$ . Epstein und Mitarbeiter berechnen die Madelung-Energie für TTF-TCNQ für einen vollständigen Ladungsübertrag mit  $\rho_{\text{LB}} = 1$  zu  $E_M(\rho_{\text{LB}} = 1) = 2,3 \text{ eV}$  pro TTF-TCNQ-Molekül [Eps76]. Für die Madelung-Energie für  $\rho_{\text{LB}} = 0,59$  ergibt sich [Eps76; Met81]:

$$E_M(\rho_{\text{LB}} = 0,59) = E_M(\rho_{\text{LB}} = 1) \cdot \rho_{\text{LB}}^2 = 0,8 \text{ eV} \text{ pro TTF-TCNQ-Molekül.}$$

Die Madelung-Energie für ein  $\text{TTF}^+ - \text{TCNQ}^-$ -Ionenpaar ergibt sich zu  $E_M = \frac{E_M(\rho_{LB=0,59})}{\rho} = 1,4 \text{ eV}$ . Dieser Wert ist etwas kleiner als die Ladungstransferenergie  $E_{CT} = 1,75 \text{ eV}$ . Für die Anregung der Reaktion in Gleichung (3.1) durch Absorption von Photonen ist Energie erforderlich. Mit dieser Energie wird ein Elektron aus dem energetisch tiefer liegenden TCNQ-Leitungsband ins energetisch höher liegende TTF-Band gehoben, siehe Abbildung 3.2. Die Energie, die dabei benötigt wird, entspricht dem Abstand der beiden Leitungsbander. In der Mitte der Leitungsbander bei  $k_y = 0$  liegen die Zustände von TTF-Kationen und TCNQ-Anionen mit hoher Zustandsdichte [Jér77]. Bei  $k_y = 0$  beträgt der Abstand der Leitungsbander von TTF-Molekülen und TCNQ-Molekülen ungefähr  $0,53 \text{ eV}$  [Blo77; Jér77]. Dieser Energie entspricht eine Wellenzahl von  $\bar{\nu}_{CT_0} = 4300 \text{ cm}^{-1}$ . Bei dieser Wellenzahl ist im Absorptionsspektrum von TTF-TCNQ für parallel zur a-Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung eine Bande zu erkennen. In dieser Doktorarbeit bezieht sich die Polarisationsrichtung auf das elektrische Feld und nicht auf das magnetische Feld der elektromagnetischen Strahlung. Abbildung 3.9 zeigt das Absorptionsspektrum von TTF-TCNQ für parallel zur a-Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung und für parallel zur b-Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung. Das Absorptionsspektrum ist von Tanner und Mitarbeitern aus den Daten von Reflektivitätsmessungen [Tan76b; Bri74b; Gra73] mit der Kramers-Kronig-Transformation [Jac74; Bri73; Bat81; Col76; Woo72] berechnet worden.

Mit parallel zur a-Achse polarisierter elektromagnetischer Strahlung kann der Ladungsübertrag zwischen den Molekülstapeln angeregt werden. Mit parallel zur b-Achse polarisierter elektromagnetischer Strahlung kann der Ladungsübertrag innerhalb der Molekülstapel angeregt werden [Hub78]. Es werden nun folgende zwei Fälle des Ladungsübertrags innerhalb der Molekülstapel behandelt [Krá76]:

1.  $\text{TCNQ}^- + \text{TCNQ} \rightarrow \text{TCNQ} + \text{TCNQ}^-$
2.  $\text{TCNQ}^- + \text{TCNQ}^- \rightarrow \text{TCNQ} + \text{TCNQ}^{2-}$

Die erste Reaktion wird im Folgendem mit CT\_A bezeichnet. Die zweite Reaktion wird im Folgendem mit CT\_B bezeichnet. Der TCNQ-Molekülstapel wird exemplarisch behandelt. Es gibt im TTF-Molekülstapel entsprechende Reaktionen [Hub78].

Zum ersten Fall: Ein Elektron wechselt bei diesem Übergang aus dem

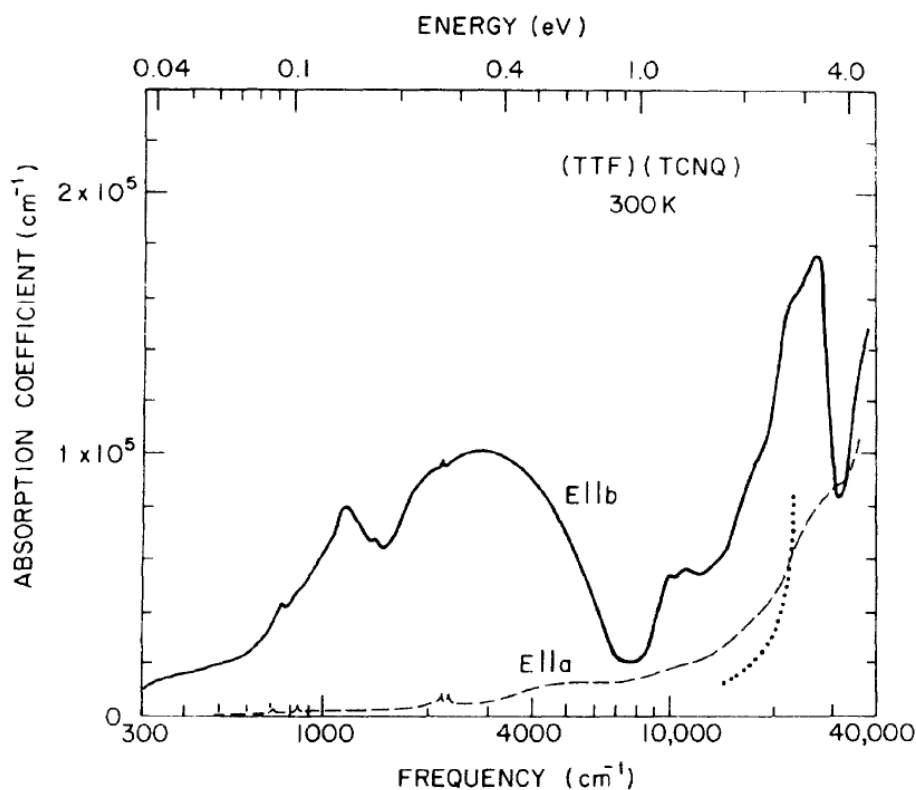


Abbildung 3.9: Absorptionsspektrum von TTF-TCNQ für parallel zur a-Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung und für parallel zur b-Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung [Tan76b].

Zustand im Leitungsband eines negativ geladenen TCNQ-Moleküls in das unbesetzte Energieniveau von einem neutralen TCNQ-Molekül. Die unbesetzten Zustände im unteren Teil des Leitungsbandes des TCNQ-Molekülstapels liegen höher als die besetzten Zustände, siehe Abbildung 3.2 und Abbildung 3.10. In Abbildung 3.10 wird die Änderung der elektronischen Energie beim Ladungsübertrag innerhalb eines Molekülstapels (Übergang A) verdeutlicht. Für den Ladungsübertrag innerhalb eines Molekülstapels wird Energie benötigt, die in der Größenordnung der Breite des Leitungsbandes liegt [Tor75]. Für die Breite des Leitungsbandes der TCNQ-Molekülstapel in TTF-TCNQ-Kristallen  $W$  gilt [Har80]:  $W = 0,45 \text{ eV}$ . Dies entspricht einer Wellenzahl von:  $\bar{\nu}_{\text{CT\_A,||b}} = 3600 \text{ cm}^{-1}$ . Die Ladungstransferbande der Reaktion 1 liegt bei  $\bar{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$  im Absorptionsspektrum für parallel zur b-Achse polarisierte

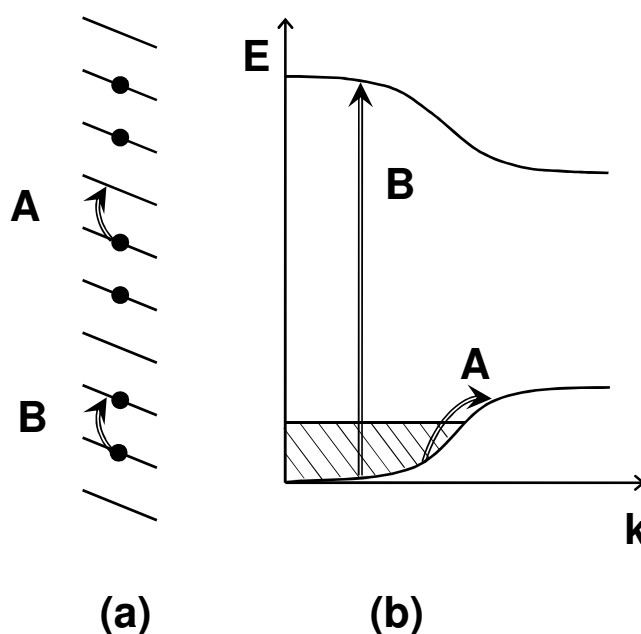


Abbildung 3.10: Veranschaulichung des Ladungsübertrags innerhalb eines Molekülstapels nach Referenz [Tor75]. a) Ein Elektron springt von einem TCNQ-Molekül zum nächsten. Beim Übergang A landet es auf einem neutralen TCNQ-Molekül. Beim Übergang B landet es auf einem bereits negativ geladenen TCNQ-Molekül. b) Energieniveaus des Leitungsbandes. Das Leitungsband besteht aus einem unteren und einem oberen Teil. Im unteren Teil des Leitungsbandes gibt es besetzte und unbesetzte Zustände. Im oberen Teil des Leitungsbandes gibt es nur unbesetzte Zustände. Beim Übergang A springt ein Elektron in einen unbesetzten Zustand im unteren Teil des Leitungsbandes. Beim Übergang B springt ein Elektron in einen unbesetzten Zustand im oberen Teil des Leitungsbandes.

elektromagnetische Strahlung [Hub78; Tor77b]. Die Ladungstransferbande zu Reaktion 1 im Absorptionsspektrum für parallel zur b-Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung ist in Abbildung 3.9 zu erkennen. Die aus der Breite des Leitungsbandes abgeschätzte Wellenzahl  $\bar{\nu}_{\text{CT\_A,||b}} = 3600 \text{ cm}^{-1}$  liegt deutlich weniger als eine halbe Halbwertsbreite von ungefähr  $\Delta\bar{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$  vom Maximum bei  $\bar{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$  entfernt.

Zum zweiten Fall: Ein Elektron wechselt bei diesem Übergang aus dem Zustand im Leitungsband eines negativ geladenen TCNQ-Moleküls in das mit einem Elektron besetzte Energieniveau von einem negativ geladenen TCNQ-Molekül. Auf diese Weise entsteht ein doppelt besetztes



Energieniveau. Für TTF-TCNQ ist die Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $U$  stark und die doppelt besetzten Zustände liegen um die Energie  $U$  energetisch höher als die einfach besetzten Zustände. Die Abbildung 3.10 (Übergang B) verdeutlicht dies. Für TTF-TCNQ beträgt die elektrische Abstoßungsenergie zwischen Elektronen am gleichen Gitterplatz  $U_0$  in den TCNQ-Molekülketten [Hub78]:  $U_0 = 2,4 \text{ eV}$ . Die elektrische Abstoßungsenergie zwischen Elektronen an benachbarten Gitterplätzen  $V_1$  in den TCNQ-Molekülketten beträgt [Hub78]:  $V_1 = 0,9 \text{ eV}$ . Für  $U$  gilt [Tor79a]:  $U = U_0 - V_1 = 1,5 \text{ eV}$ . Dies entspricht einer Wellenzahl von:  $\bar{\nu}_{\text{CT\_B,||b}} = 12100 \text{ cm}^{-1}$ . Das Maximum der Ladungstransferbande zu Reaktion 2 liegt bei einer Wellenzahl von  $\bar{\nu} = 10500 \text{ cm}^{-1}$  im Absorptionsspektrum für parallel zur b-Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung [Hub78; Tor77b]. Dieser Wert liegt etwas unterhalb des berechneten Wertes. Die Ladungstransferbande zu Reaktion 2 ist im Absorptionsspektrum für parallel zur b-Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung in Abbildung 3.9 zu erkennen. Zufälligerweise wird diese von Signalen der elektronischen Anregung von TCNQ-Anionen und von Dimeren aus TCNQ-Anionen überdeckt [Hub78].

### 3.1.7 Ladungsdichtewelle

Abbildung 3.11 zeigt eine longitudinale  $2k_{\text{F}}$ -Ladungsdichtewelle im TTF-Molekülstapel. Die Wellenlänge der Ladungsdichtewelle beträgt  $u = 3,4b$ , siehe Abschnitt 3.1.3. Der Ladungsübertrag beträgt  $0,59e$ . Im TTF-Molekülstapel tragen 59% der TTF-Moleküle eine positive Elementarladung. 41% der TTF-Moleküle sind neutral. Die Ladungsdichtewelle ist an eine Peierls-Verzerrung mit gleicher Periode gekoppelt, siehe Abschnitt 2.1.4. In Bereichen, in denen der Abstand zwischen benachbarten TTF-Molekülen durch die Peierls-Verzerrung klein ist, ist die Elektronendichte hoch, siehe Abschnitt 2.1.4. In Abschnitt 6.3.2 wird die Peierls-Verzerrung im TTF-Molekülstapel eines TTF-TCNQ-Kristalls mit der Peierls-Verzerrung im TTF-CA-Molekülstapel eines TTF-CA-Kristalls verglichen.



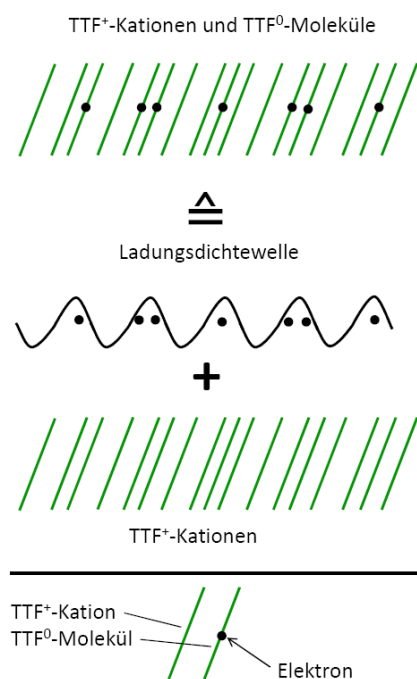


Abbildung 3.11: Longitudinale  $2k_F$ -Ladungsdichtewelle im TTF-Molekülstapel eines TTF-TCNQ-Kristalls. Die Wellenlänge der Ladungsdichtewelle beträgt  $u = 3,4b$ . Der Ladungsübertrag beträgt  $0,59e$ .

### 3.1.8 Peierls-Fröhlich-Mechanismus

In TTF-TCNQ wirkt unterhalb der Raumtemperatur der Peierls-Fröhlich Mechanismus [And75]. Abbildung 3.12 zeigt wie hoch die Anteile der

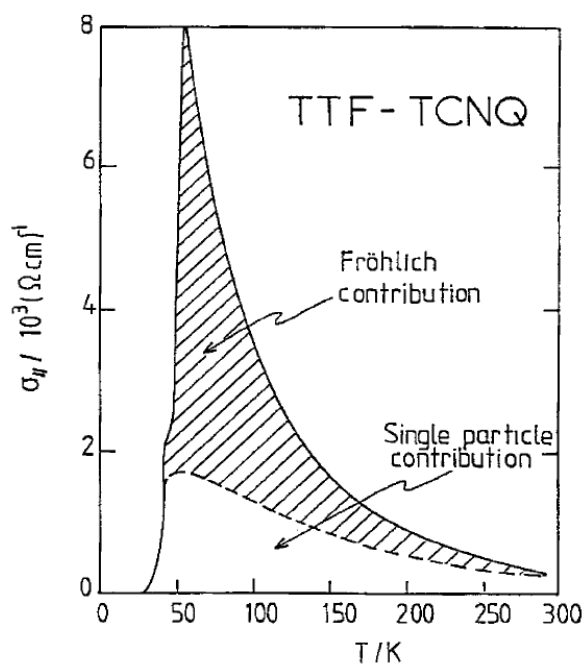


Abbildung 3.12: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von TTF-TCNQ in b-Richtung. Die Anteile der Ein-Teilchen-Leitfähigkeit und der Fröhlich-Leitfähigkeit an der Leitfähigkeit von TTF-TCNQ werden dargestellt [Jér04].

Ein-Teilchen-Leitfähigkeit und der Fröhlich-Leitfähigkeit an der Leitfähigkeit von TTF-TCNQ in Abhängigkeit der Temperatur in b-Richtung sind. Bei Temperaturen zwischen  $T = 38 \text{ K}$  und  $T = 150 \text{ K}$  wird die Leitfähigkeit in b-Richtung hauptsächlich durch den Peierls-Fröhlich-Mechanismus bewirkt [Bec91; Jér82]. Die Temperaturen  $T = 38 \text{ K}$  und  $T = 150 \text{ K}$  entsprechen charakteristischen Temperaturen der Peierls-Verzerrung in TTF-TCNQ-Kristallen, siehe Abschnitt 3.1.4. Bei Temperaturen unterhalb von  $T = 150 \text{ K}$  entstehen Fluktuationen der Peierls-Verzerrung. Bei Temperaturen unterhalb von  $T = 38 \text{ K}$  gibt es in TTF-TCNQ-Kristallen eine langreichweitige dreidimensionale Überstruktur mit der Periode  $4a \times 3,4b \times c$ .

In den TCNQ-Molekülstapeln sitzen neutrale und negativ geladene

TCNQ-Moleküle, siehe Abbildung 3.10 a). Mit der Ausbildung der Ladungsdichtewelle ordnen sich die neutralen TCNQ-Moleküle und die negativ geladenen TCNQ-Moleküle entsprechend Abbildung 2.6 an. Dabei entsteht eine Sequenz aus negativ geladenen und neutralen TCNQ-Molekülen. Einen typischen Ausschnitt aus dieser Sequenz zeigt Abbildung 3.10 a) vor den Elektronensprüngen A und B. Im TTF-Molekülstapel gibt es eine analoge Anordnung der Ladungsdichtewelle aus positiv geladenen TTF-Molekülen und neutralen TTF-Molekülen [Cha80; Hub78].

Wenn das Festhalten von Ladungsdichtewellen vernachlässigt werden kann, gilt folgende Aussage: Je häufiger Peierls-Verzerrungen bzw. Peierls-Fluktuationen im TTF-TCNQ-Kristall auftreten und je größer die Amplitude der Peierls-Verzerrung ist, desto größer wird die Leitfähigkeit in b-Richtung durch den Peierls-Fröhlich-Mechanismus. Mit abnehmender Temperatur nimmt aus diesem Grund in TTF-TCNQ die Leitfähigkeit in b-Richtung zu, siehe Abbildung 3.12. Bei einer Temperatur von 58 K ist die Leitfähigkeit in TTF-TCNQ-Kristallen maximal. Die Leitfähigkeit am Maximum kommt hauptsächlich durch den Peierls-Fröhlich-Mechanismus zustande, siehe Abbildung 3.12. Der Peierls-Fröhlich-Mechanismus wirkt sowohl in den TTF-Molekülstapeln als auch in den TCNQ-Molekülstapeln [Jér04]. Mit der Gitterverzerrung bewegen sich beim Anlegen einer Gleichspannung die Leitungsbandelektronen der negativ geladenen TCNQ-Moleküle durch den Kristall. Analog bewegen sich beim Anlegen einer Gleichspannung die Leitungsbandlücken der positiv geladenen TTF-Moleküle durch den Kristall. Die Ausbreitungsrichtung der Elektronen ist entgegengesetzt zur Ausbreitungsrichtung der Löcher. Mit der Ausbildung der dreidimensionalen Überstruktur steigt die Kopplung der Ladungsdichtewellen zwischen TTF-Molekülstapeln und TCNQ-Molekülstapeln an. Die Ladungsdichtewellen benachbarter TTF-Molekülstapel und TCNQ-Molekülstapel halten sich gegenseitig fest [Lac85; Jac84]. Die Fröhlich-Leitfähigkeit von TTF-TCNQ nimmt durch die Ausbildung der dreidimensionalen Überstruktur stark ab [Jér04]. Die Abnahme der Leitfähigkeit mit abnehmender Temperatur unterhalb von  $T = 58$  K kann auf das gegenseitige Festhalten benachbarter Ladungsdichtewellen zurückgeführt werden. Auch die Ein-Teilchen-Leitfähigkeit nimmt durch die Ausbildung der dreidimensionalen Überstruktur ab. Der Grund für die Verringerung der Ein-Teilchen-Leitfähigkeit liegt in der Öffnung der Lücke im TTF-Leitungsband und im TCNQ-Leitungsband durch die Peierls-Verzerrung.

Nach Abschnitt 2.1.8 gibt es drei Mechanismen, die ein Festhalten der Ladungsdichtewelle bewirken: Kommensurabilität, Defekte und dreidimensionale Überstruktur. Die Periode der Ladungsdichtewelle ist inkommensurabel zur Gitterkonstanten  $b$ . In TTF-TCNQ werden die Ladungsdichtewellen nicht durch Kommensurabilität zwischen der Periode der Ladungsdichtewelle und der Periode des Gitters in  $b$ -Richtung festgehalten. Die Teilchenkonzentration der Defekte  $c_{t,def}$  in TTF-TCNQ ist der Quotient aus der Zahl der TTF-TCNQ-Moleküle, denen ein Defekt zugeordnet werden kann, und der Gesamtzahl der TTF-TCNQ-Moleküle im Kristall. TTF-TCNQ besitzt zwei TTF-TCNQ-Moleküle pro Einheitszelle. Für die Volumenkonzentration der Defekte  $c_{v,def}$  in TTF-TCNQ gilt somit:

$$c_{v,def} = \frac{2c_{t,def}}{V_{zell}} \quad (3.2)$$

Es wird nun das Schwellwertfeld bezüglich des Festhaltens von Ladungsdichtewellen durch Defekte im Fall schwachen Festhaltens für eine Temperatur von  $T = 60$  K berechnet. Bei dieser Temperatur ist die Leitfähigkeit in TTF-TCNQ hoch. Die Korrelationslängen für die Phase der Ladungsdichtewellen in  $a$ - und  $c$ - Richtung sind klein. Für eine Defektkonzentration von 5 ppm gilt mit  $\epsilon < 1$  nach Formel (2.28) und Formel (3.2):

$$E_S \approx \frac{(\Delta \cdot \xi_x \cdot \xi_y \cdot \xi_z \cdot c_{v,def})^2}{E_F \cdot e \cdot u} \cdot \epsilon^4 \lesssim \frac{(\Delta \cdot \xi_x \cdot \xi_y \cdot \xi_z \cdot 2 \cdot c_{t,def} \cdot (V_{zell})^{-1})^2}{E_F \cdot e \cdot u} \approx$$

$$\frac{(0,02 \text{ eV} \cdot 1,22 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 1 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot 1,83 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 2 \cdot 5 \cdot 10^{-6} \cdot (8,06 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3)^{-1})^2}{e \cdot 0,14 \text{ eV} \cdot 3,4 \cdot 3,73 \cdot 10^{-10} \text{ m}}$$

$$\approx 0,2 \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

Es sind folgende Parameter verwendet worden:  $\Delta = 0,02$  eV [Zwi98; Jér82; Leo81].  $\xi_x = a(T = 60 \text{ K})$  und  $\xi_z = c(T = 60 \text{ K})$  [Lee79].  $\xi_y \approx 1 \cdot 10^{-8}$  m [Hee79; Pou88; Zup82; Jér81; Chi77].  $a(T = 60 \text{ K}) = 1,22 \cdot 10^{-9}$  m,  $b(T = 60 \text{ K}) = 3,73 \cdot 10^{-10}$  m,  $c(T = 60 \text{ K}) = 1,83 \cdot 10^{-9}$  m und  $V_{zell}(T = 60 \text{ K}) = 806 \text{ \AA}^3$  [Sch76a].  $E_F = 0,14$  eV [Cha80; Cha73; Sco74].  $u = 3,4 \cdot 3,73 \cdot 10^{-10}$  m, siehe Abschnitt 3.1.3.

Im Fall starken Festhaltens gilt nach Formel (2.29):

$$E_S \approx \frac{\Delta \cdot c_{t,def}}{e \cdot u} = \frac{0,02 \text{ eV} \cdot 5 \cdot 10^{-6}}{e \cdot 3,4 \cdot 3,73 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \approx 80 \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

Das Schwellwertfeld für TTF-TCNQ ist in Abhängigkeit der Temperatur experimentell von Lacoé und Mitarbeitern bestimmt worden [Lac85; Lac86]. Die Leitfähigkeit der TTF-TCNQ-Probe lag bei  $\sigma = 520 (\Omega\text{cm})^{-1}$ . Die Qualität der Probe entspricht der Qualität der Proben von der Universität von Pennsylvania in der Mitte der 70er Jahre [Tho76]. Für die Defektkonzentration sollte gelten  $0,001\% < c_{\text{def}} < 0,01\%$ , siehe Abschnitt 3.1.9. Bei einer Temperatur von  $T = 60\text{ K}$  beträgt das Schwellwertfeld:  $E_S = 2,5 \pm 0,5 \frac{\text{V}}{\text{m}}$  [Lac85]. Dieser Wert liegt zwischen den Bereichen des schwachen und des starken Festhaltens.

Für Teilchenkonzentrationen der Defekte, die kleiner als 100 ppm sind, ist das Schwellwertfeld proportional zur Defektkonzentration [For87]. Pro Defekt nimmt das Schwellwertfeld  $E_S$  bei einer Temperatur von  $T \approx 50\text{ K}$  um ungefähr  $0,09 \frac{\text{V}}{\text{m}}$  zu [For87].

Es wird nun das Festhalten der Ladungsdichtewellen in der dreidimensionalen Phase bei  $T = 34,5\text{ K}$  betrachtet. Bei dieser Temperatur werden die Ladungsdichtewellen durch Defekte und durch Coulombkräfte benachbarter Ladungsdichtewellen festgehalten. Lacoé und Mitarbeiter haben in einer Messung folgendes Schwellwertfeld für eine TTF-TCNQ-Probe bei einer Temperatur von  $T = 34,5\text{ K}$  bestimmt:  $E_S(T = 34,5\text{ K}) = 6,4 \pm 0,6 \frac{\text{V}}{\text{m}}$  [Lac85]. Überschreitet ein elektrisches Feld  $E > E_S$  bei angelegter Gleichspannung diesen Wert, kann durch Verschiebung der Ladungsdichtewellen Ladung transportiert werden. Die Ladungsdichtewellen der TTF-Molekülstapel und der TCNQ-Molekülstapel hängen bei einer Temperatur von  $T = 34,5\text{ K}$  zusammen. Das Schwellwertfeld  $E_S(T = 34,5\text{ K})$  kann diese nicht gegeneinander verschieben [Lac85; Lac86]. Bei einer Temperatur von  $T = 34,5\text{ K}$  sind die Ladungsdichtewellen der TCNQ-Molekülstapel stärker ausgebildet als die Ladungsdichtewellen der TTF-Molekülstapel. Das elektrische Feld  $E$  mit  $E > E_S$  verschiebt die Ladungsdichtewellen der TTF-Molekülstapel und der TCNQ-Molekülstapel kohärent durch den TTF-TCNQ-Kristall. Die Richtung, in der die Verschiebung erfolgt, stimmt mit der Richtung überein, in welche die Ladungsdichtewellen des TCNQ-Molekülstapels vom elektrischen Feld beschleunigt werden. Überschreitet ein elektrisches Feld bei angelegter Gleichspannung einen kritischen Wert  $E_{S,2}$ , können sich die Ladungsdichtewellen der TTF-Molekülstapel und der TCNQ-Molekülstapel gegeneinander verschieben. Dieser Wert beträgt nach Lacoé und Mitarbeitern ungefähr  $E_{S,2} \approx 5 \cdot 10^6 \frac{\text{V}}{\text{m}}$  [Lac85; Lac86]. Dieser Wert wird theoretisch durch den Wert für  $E_{S,2}$  im Solitonen-Paar-Erzeugungs-Modell von Maki bestätigt [Lac85; Mak77]. Experimentell kann dieser Wert durch

die Pinning-Frequenz der Phasenmode der Ladungsdichtewelle überprüft werden [Lac85]. Wird die Ladungsdichtewelle festgehalten, gibt es ein Signal der Fröhlich-Mode im Leitfähigkeitsspektrum im Infrarotbereich [Lac85; Hor84; Tan81; Ric76a; Gun77; Col76; Coh77]. Tanner und Mitarbeiter berechneten mit einer Kramers-Kronig-Transformation das Leitfähigkeitsspektrum von TTF-TCNQ in Abhängigkeit der Temperatur aus den Daten einer Reflektivitätsmessung [Tan81]. Die Pinning-Frequenz der Phasenmode der Ladungsdichtewelle bei einer Temperatur von  $T = 34 \text{ K}$  beträgt:  $\omega_F(T = 34 \text{ K}) = 40 \text{ cm}^{-1}$ . Die Ladungsdichtewelle kann sich nach Anregung mit einem Quant der Energie  $E_p = \hbar\omega_F \approx 5,0 \text{ meV}$  gegen benachbarte Ladungsdichtewellen verschieben [Kag88]. Das Schwellwertfeld  $E_{S,2}$  für die Verschiebung der Ladungsdichtewellen gegeneinander kann mit Gleichung (2.26) mit  $M = 1$  (siehe Abschnitt 2.1.8) abgeschätzt werden:

$$E_{S,2} = \frac{E_p}{e \cdot u} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ eV}}{e \cdot 3,4 \cdot 3,73 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \approx 3,9 \cdot 10^6 \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

Der aus dem Wert der Pinning-Frequenz abgeschätzte Wert für das Schwellwertfeld  $E_{S,2}$  weicht um 22 % von dem von Lacoé und Mitarbeitern berechneten Wert ab.

### 3.1.9 Defekte

#### Wirkung

Durch Defekte wird ein Potential erzeugt, welches linear an die Phasenvariable von Ladungsdichtewellen koppelt [Pou89a; Fuk78]. Durch die Kopplung der Phasenvariable an das Defektpotential wird die Ladungsdichtewelle am Ort des Defekts festgehalten. Durch das Defektpotential werden lokale Fluktuationen von Ladungsdichtewellen erzeugt [Pou89a; Pou88; Sha79; Bou81; Fri52]. Die Amplitude von kurzreichweitigen Ladungsdichtewellen wird an den Defekten verstärkt. Die Ladungsdichtewellen sind mit sinusförmigen eindimensionalen Gitterverzerrungen entlang der Molekülstapel korreliert [Tor77b; Coh77]. Somit wird auch die Amplitude von kurzreichweitigen periodischen Gitterverzerrungen an den Defekten verstärkt. Die Phase der eindimensionalen periodischen Gitterverzerrungen wird an den Defekten festgehalten. Durch das Festhalten der Phase wird die Korrelationslänge der periodischen Gitterverzerrungen beschränkt [Pou89a]. Außerdem wird

durch das Festhalten der Phase die Amplitude von langreichweitigen periodischen Gitterverzerrungen geschwächt [Pou91b]. Um dies zu verstehen, betrachte man zwei Defekte in einem Molekülstapel. Der Abstand dieser Defekte sei kleiner als die Korrelationslänge der Ladungsdichtewelle. Die Länge des von den Defekten begrenzten homogenen Bereichs stellt eine Randbedingung für die Ladungsdichtewelle dar. Lässt diese Randbedingung keine Ladungsdichtewelle mit der Periode der Überstruktur zu, wird die Ausbildung einer Ladungsdichtewelle erschwert. Liegen die Verunreinigungen hinreichend weit auseinander, kann sich eine Ladungsdichtewelle mit leicht veränderter Periodizität ausbilden [Ber79a; Fuk78].

Ausschlaggebend für die Schwächung der Amplitude von langreichweitigen eindimensionalen periodischen Gitterverzerrungen ist die Konzentration der Defekte. Die Art der Defekte spielt für die Schwächung dieser Amplitude eine untergeordnete Rolle. Chemische und physikalische Defekte halten die Phase der Ladungsdichtewelle in TTF-TCNQ gleichermaßen fest. Diese Behauptung kann aus folgenden Aussagen geschlossen werden: Chemische und physikalische Defekte beeinflussen die Größe der maximalen elektrischen Leitfähigkeit in b-Richtung von TTF-TCNQ auf gleiche Weise [Col78]. Die elektrische Leitfähigkeit am Maximum in b-Richtung wird durch den Peierls-Fröhlich-Mechanismus erklärt (siehe Abschnitt 3.1.8). Die Verringerung der Leitfähigkeit wird im Rahmen dieses Mechanismus durch das Festhalten von Ladungsdichtewellen erklärt. Gäbe es einen deutlichen Unterschied zwischen chemischen und physikalischen Defekten beim Festhalten der Phase von Ladungsdichtewellen, sollte es auch einen Unterschied in der maximalen Leitfähigkeit in b-Richtung zwischen TTF-TCNQ-Kristallen mit chemischen Defekten und TTF-TCNQ-Kristallen mit physikalischen Defekten geben. Da dieser Unterschied nicht beobachtet wird, folgt hieraus die Behauptung. Ein weiterer Effekt des Festhaltens der Phase von Gitterverzerrungen an Defekten betrifft die Phasendifferenz von Gitterverzerrungen benachbarter Molekülstapel. Die Verteilung der Defekte im Kristall ist nicht mit der Überstruktur, die sich in reinen Kristallen bei tiefen Temperaturen bildet, korreliert. Die Gitterverzerrungen benachbarter Molekülstapel mit Defekten können sich nicht gegeneinander verschieben [Pou89a]. Der Grad der Korrelation zwischen den Phasen der periodischen eindimensionalen Gitterverzerrungen benachbarter Molekülstapel wird durch Defekte begrenzt. Das Festhalten der Phase durch die Defekte wirkt der Ausbildung einer dreidimensionalen Überstruktur entgegen [Pou89a; Pou91b; Grü89; Sha76a; Imr75; Efe77].

Ein Defekt unterdrückt den Übergang zur dreidimensionalen Überstruktur in einer bestimmten Umgebung dieses Defekts [Zup80a]. Diese Umgebung enthält ungefähr 29000 Atome [Zup80a]. Jedes TTF-TCNQ-Molekül enthält 34 Atome. Pro Defekt wird in einer Umgebung, welche rund 850 TTF-TCNQ-Moleküle enthält, der Übergang zur dreidimensionalen Überstruktur unterdrückt. Pro Defekt gehören TTF-TCNQ-Moleküle aus ungefähr 10 Molekülstapeln zum Bereich des Defekts, in dem der Phasenübergang zur dreidimensionalen Überstruktur unterdrückt wird [Zup82]. In einem TTF-TCNQ-Kristall mit Defekten gibt es Bereiche, in denen der Phasenübergang stattfinden kann, und Bereiche, in denen der Phasenübergang unterdrückt wird. Der Bereich, in dem der Phasenübergang unterdrückt wird, wird im Folgenden als degenerierter Bereich bezeichnet. In den Bereichen, in denen der Phasenübergang stattfinden kann, nehmen die Temperaturen, an denen die Phasenübergänge auftreten, ab [Hee79; Chi77]. Die Temperatur, bei der die Leitfähigkeit von TTF-TCNQ in b-Richtung maximal wird, nimmt zu [Hee79; Chi77]. Abbildung 3.13 zeigt die Abhängigkeit der Temperaturen  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_M$  von der Defektkonzentration in TTF-TCNQ [Chi77]. In der Abbildung bezeichnet  $T_1$  die Temperatur des Phasenübergangs, welcher in reinen Proben bei einer Temperatur von  $T = 54$  K stattfindet.  $T_2$  bezeichnet die Temperatur des Phasenübergangs, welcher in reinen Proben bei einer Temperatur von  $T = 38$  K stattfindet. Mit  $T_M$  wird in der Abbildung die Temperatur bezeichnet, für welche die Leitfähigkeit von TTF-TCNQ in b-Richtung maximal wird. An der x-Achse ist der integrierte Fluss von 8-MeV-Neutronen, mit denen reine TTF-TCNQ-Proben bestrahlt worden sind, aufgetragen. Durch die Bestrahlung entstehen Defekte in TTF-TCNQ. Der integrierte Fluss ist proportional zur Defektkonzentration in TTF-TCNQ [Chi77]. Durch die Bestrahlung der TTF-TCNQ-Proben mit  $5 \cdot 10^{14} \frac{\text{Neutronen}}{\text{cm}^2}$  entstehen Defekte mit einer Konzentration, die zwischen 0,3 % und 1,0 % liegen muss [Gun79a; Chi77]. Durch eine Defektkonzentration von 0,2 % wird der Peierls-Fröhlich-Mechanismus der Leitfähigkeit vollständig geblockt. [Bou81]. Für eine Defektkonzentration von 1 % werden die Phasenübergänge in TTF-TCNQ unterdrückt [Bou81; Zup80a; Chi77]. Bei einer Defektkonzentration von 15 % wird die Ausbildung der  $2k_F$ -Ladungsdichtewellen in TTF-TCNQ unterdrückt [For84]. Bei einer Defektkonzentration von 15 % gibt es nur  $4k_F$ -Ladungsdichtewellen in TTF-TCNQ [For84].



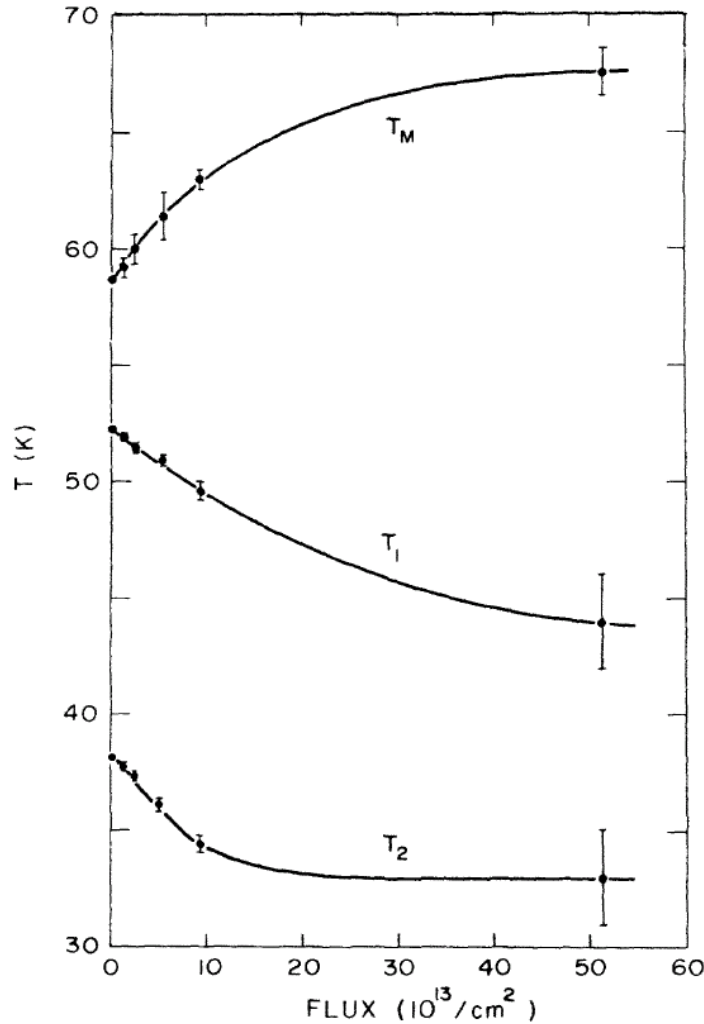


Abbildung 3.13: Abhängigkeit der Temperaturen  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_M$  von der Defektkonzentration [Chi77].  $T_1$  bezeichnet die Temperatur des Phasenübergangs, welcher in reinen Proben bei einer Temperatur von  $T = 54$  K stattfindet.  $T_2$  bezeichnet die Temperatur des Phasenübergangs, welcher in reinen Proben bei einer Temperatur von  $T = 38$  K stattfindet.  $T_M$  bezeichnet die Temperatur, für welche die Leitfähigkeit von TTF-TCNQ in b-Richtung maximal wird. An der x-Achse ist der integrierte Fluss von 8-MeV-Neutronen, mit denen reine TTF-TCNQ-Proben bestrahlt worden sind, aufgetragen. Dieser ist proportional zur Defektkonzentration in TTF-TCNQ.

### Bestimmung der Defektkonzentration

Die Defektkonzentration  $c_{t,\text{def}}$  in TTF-TCNQ kann durch die Messung der Leitfähigkeit in b-Richtung  $\sigma_b$  und in a-Richtung  $\sigma_a$  abgeschätzt werden

[Mih82; Zup80b; Mih80]:

$$c_{t,\text{def}} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\sigma_b^{-1}(c_{t,\text{def}}) - \sigma_b^{-1}(0)}{\sigma_a^{-1}(c_{t,\text{def}})}$$

wobei  $\alpha$  ein Parameter ist, der die Mischung von longitudinaler und transversaler Leitfähigkeit angibt [Mih82; Zup80b]. Die Molekülketten in b-Richtung werden durch Defekte unterbrochen. Elektronen, die zum elektrischen Strom beitragen, müssen an den Unterbrechungen zu einer benachbarten Molekülkette springen. Die Leitfähigkeit in b-Richtung hängt somit auch von der Leitfähigkeit senkrecht zur b-Richtung ab. Für TTF-TCNQ gilt:  $\alpha \approx 1$  [Mih82]. Eine untere Grenze der Defektkonzentration kann durch die Bestimmung der Konzentration von magnetischen Verunreinigungen der Probe gewonnen werden. Die Konzentration von magnetischen Verunreinigungen kann durch Messung der Spinsuszeptibilität abgeschätzt werden [Mil80a; Mil80b; Gun78; Kha74].

Die elektrische Leitfähigkeit in b-Richtung hängt empfindlich von der Konzentration der Defekte ab [Gar74; Col78; McG78; Tho76; Kha74; Chi77; Coh76; Jér82]. Durch Messung der maximalen Leitfähigkeit in b-Richtung bei tiefen Temperaturen kann die Defektkonzentration abgeschätzt werden [Chi77; Gun79b; Gun79a; Zup80a]. Auch durch die Messung der Leitfähigkeit in b-Richtung bei Raumtemperatur kann die Defektkonzentration abgeschätzt werden [Tho76; Chi77; Coh74; Col75; Coh75a]. Außerdem kann durch die Bestimmung des Schwellwertfeldes, die Defektkonzentration abgeschätzt werden [For87], siehe auch Abschnitt 3.1.8. Weiter können durch die temperaturabhängige Messung der Leitfähigkeit die Temperaturen der Phasenübergänge bestimmt werden [Chi77]. Wird der Logarithmus der Leitfähigkeit gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen, können die Temperaturen der Phasenübergänge aus dem Messkurvenverlauf bestimmt werden. Die Steigung der Messkurven an den Phasenübergängen ändert sich bei  $T = 38 \text{ K}$  und  $T = 54 \text{ K}$  sprunghaft [Coh77]. Auch aus dem Messkurvenverlauf der Auftragung des Logarithmus der Leitfähigkeit gegen die Temperatur können die Temperaturen der Phasenübergänge bestimmt werden. In diesem Fall gibt es an den Phasenübergängen bei  $T = 38 \text{ K}$  und  $T = 54 \text{ K}$  einen scharfen Anstieg im Messkurvenverlauf [Gun79a; Chi77; Jér81]. Aus den Temperaturen der Phasenübergänge kann auf die Defektkonzentration geschlossen werden. Mit jeder Messung mit der die Temperaturen der Phasenübergänge bestimmt werden können, kann auch die Defektkonzentration abgeschätzt werden. Folgende physikalische

Größen von TTF-TCNQ werden durch die Peierls-Verzerrung geprägt:

- Elektrische Leitfähigkeit [Cha80; Col73; Jér74; Coh74; Coh76; Kha74; Tho76; Gar74; Col78; McG78; Chi77; Jér82], siehe auch Abschnitt 3.1.8
- Wärmeleitfähigkeit [Cha80; Sal75a]
- Wärmekapazität [Dju77; Vis75; Cra74]
- Spinsuszeptibilität [Cha80; Sco74]
- Zellparameter [Sch76a]

Durch temperaturabhängige Messung dieser Größen können die Temperaturen der Phasenübergänge von TTF-TCNQ bestimmt werden [Dju77; Chi77; Zup82]. Die Temperaturen der Phasenübergänge können auch durch die temperaturabhängige Messung von diffuser Streuung in Beugungsbildern bestimmt werden, siehe Abschnitt 2.2.5.

### **Auswirkung von Defekten auf die Intensität von diffusen Ebenen und Satellitenspots**

Defekte beeinflussen direkt und indirekt die Amplitude der diffusen Ebenen und der Satellitenspots. Die direkte Schwächung beruht auf der Gesetzmäßigkeit, dass Defekte zu diffuser Streuung führen. Diese diffuse Streuung unterscheidet sich von diffusen Ebenen, die durch die sinusförmige Peierls-Verzerrung entstehen (siehe Abschnitt 2.2.5). Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Intensität von Bragg-Reflexen, Satellitenspots und diffusen Ebenen muss bei steigender Intensität der diffusen Streuung abnehmen. Dies folgt aus dem Energieerhaltungssatz.

Nun wird die indirekte Beeinflussung der Intensität der diffusen Ebenen und der Satellitenspots beschrieben. Es wird zunächst auf die Änderung der Intensität von diffusen Ebenen eingegangen. Anschließend wird der Einfluss der Defektkonzentration auf die Intensität von Satellitenspots behandelt. Diffuse Ebenen können in den Beugungsbildern von TTF-TCNQ-Kristallen erscheinen, wenn sich entlang der Molekülstapel periodische Gitterverzerrungen gebildet haben. Die Phasen der Gitterverzerrung zwischen verschiedenen Stapeln sind dabei nicht fest miteinander korreliert. Die periodischen Gitterverzerrungen können kurzreichweitig oder

langreichweitig sein. Die Intensität der diffusen Ebenen ist proportional zum Quadrat der Amplitude der periodischen eindimensionalen Gitterverzerrungen entlang der Molekülstapel, siehe Abschnitt 2.2.5. Durch die Beeinflussung der Überstruktur verändern Defekte die Intensität von diffusen Ebenen und Satellitenspots auf indirektem Weg. Defekte können die Intensität von diffusen Ebenen verstärken oder schwächen. Wenn die Defektkonzentration klein ist, wird die Intensität von diffusen Ebenen durch die Überstrukturfluktuationen an den Defekten verstärkt. Wenn die Defektkonzentration groß ist, ist der mittlere Abstand in Richtung der Molekülstapel zwischen den Defekten klein. Die Defekte schaffen so einen Rahmen, welcher der Ausbildung von eindimensionalen Überstrukturen entgegenwirkt. Die Intensität von diffusen Ebenen wird geschwächt. In Abbildung 3.14 wird ein Beispiel für die Verstärkung von diffusen Ebenen durch Defekte gegeben. Die Abbildung zeigt die Temperaturabhängigkeit der Amplitude der Intensität von diffusen Ebenen für die  $4k_F$ -Überstruktur in reinen TTF-TCNQ-Kristallen und in TTF-TCNQ-Kristallen mit Defekten [Pou89a]. Die Defektkonzentration der TTF-TCNQ-Kristalle mit Defekten beträgt 5 %. Die Daten für TTF-TCNQ-Kristalle mit 5 % Defekten stammen aus der Messung von Forró und Mitarbeitern [For84]. Die Daten für reine TTF-TCNQ-Kristalle stammen aus der Messung von Khanna und Mitarbeitern [Kha77]. Die Defektkonzentration in diesen Proben kann abgeschätzt werden. Nach dieser Abschätzung sollte der Wert der Defektkonzentration im Intervall zwischen 0,01 % und 0,001 % liegen. Die Abschätzung wird bei der Behandlung der Satellitenspots erläutert. Die Amplitude der Intensität von diffusen Ebenen für die  $4k_F$ -Überstruktur für reine Kristalle wird von der Raumtemperatur bis zu einer Temperatur von  $T = 60$  K dargestellt. Von der Raumtemperatur bis zu einer Temperatur von  $T = 60$  K liegt diese Amplitude deutlich unterhalb der entsprechenden Amplitude für TTF-TCNQ-Kristalle mit 5 % Defekten. Die Intensität der diffusen Ebenen ist für die  $4k_F$ -Überstruktur für eine Temperatur von  $T = 28$  K für TTF-TCNQ-Kristalle mit Defekten ungefähr vier bis fünf mal größer als die Intensität der diffusen Ebenen der  $2k_F$ -Überstruktur und der  $4k_F$ -Überstruktur für eine Temperatur von  $T = 60$  K für reine Proben. Diese Aussage folgt aus dem Vergleich der Abbildungen 3.14 und 3.4. In der Untersuchung von Forró und Mitarbeitern ist auch eine Schwächung von diffusen Ebenen durch Defekte beobachtet worden [For84]. In TTF-TCNQ-Kristallen mit 15 % Defekten konnten keine diffusen Ebenen der  $2k_F$ -Überstruktur nachgewiesen werden. Bei dieser Defektkonzentration konnten nur diffuse Ebenen der  $4k_F$ -Überstruktur nachgewiesen werden.

Durch Defekte wird die Korrelationslänge der eindimensionale Überstruktur

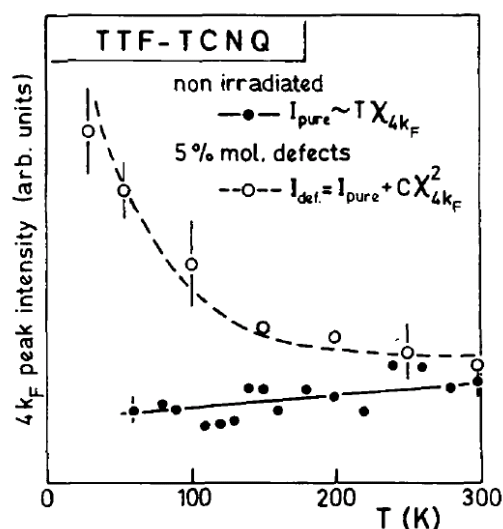


Abbildung 3.14: Temperaturabhängigkeit der Amplitude der Intensität von diffusen Ebenen für die  $4k_F$ -Überstruktur in reinen TTF-TCNQ-Kristallen und TTF-TCNQ-Kristallen mit Defekten [Pou89a]. Die untere Kurve ist an reinen TTF-TCNQ-Kristallen gemessen worden. Diese Daten stammen aus der Messung von Khanna und Mitarbeitern [Kha77]. Die obere Kurve ist an einem TTF-TCNQ-Kristall gemessen worden, bei welchem 5% der TTF-TCNQ-Moleküle Strahlungsdefekte hatten. Diese Daten stammen aus der Messung von Forró und Mitarbeitern [For84].

in den Molekülstapeln beeinflusst. Der Verlauf der Breite von diffusen Ebenen in  $b^*$ -Richtung hängt von der Konzentration von Defekten ab. Abbildung 3.15 zeigt den temperaturabhängiger Verlauf der halben Halbwertsbreite von diffusen Ebenen in  $b^*$ -Richtung für TTF-TCNQ-Kristalle mit verschiedenen Defektkonzentrationen. Dieser Verlauf wird im oberen Teilbild für  $2k_F$ -diffuse Ebenen und im unteren Teilbild für  $4k_F$ -diffuse Ebenen gezeigt. Im unteren Teilbild wird der temperaturabhängige Verlauf von der halben Halbwertsbreite von  $4k_F$ -diffusen Ebenen von TTF<sub>0,97</sub>TSeF<sub>0,03</sub>TCNQ-Kristallen gezeigt. TSeF-Moleküle (Tetraselenafulvalen-Moleküle) entsprechen TTF-Molekülen, in denen die Schwefelatome durch Selenatome substituiert sind. Ein TTF<sub>0,97</sub>TSeF<sub>0,03</sub>TCNQ-Kristall ist ein TTF-TCNQ-Kristall, bei welchem 3% der TTF-Moleküle durch TSeF-Moleküle ersetzt sind. Die TSeF-Moleküle wirken in den TTF-Molekülketten wie Defekte. Die  $4k_F$ -diffusen Ebenen werden durch Überstrukturen entlang der

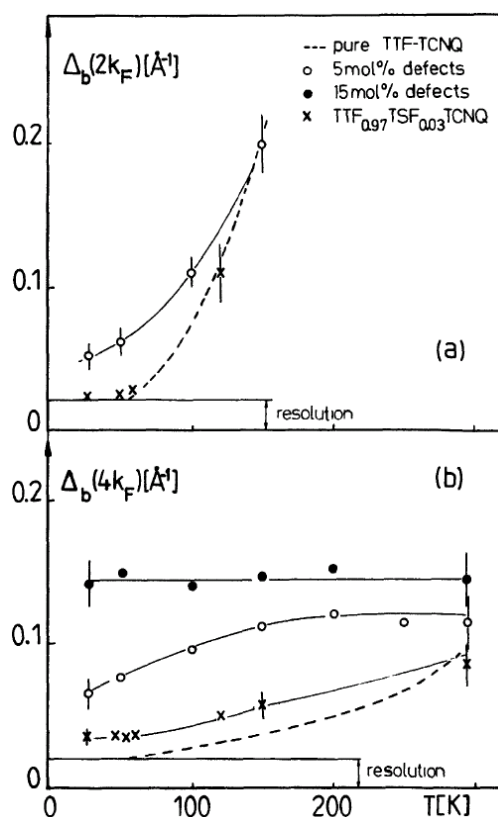


Abbildung 3.15: Temperaturabhängiger Verlauf der halben Halbwertsbreite von diffusen Ebenen in  $b^*$ -Richtung für TTF-TCNQ-Kristalle mit verschiedenen Defektkonzentrationen [For84]. Im oberen Teilbild wird der Verlauf der halben Halbwertsbreite von  $2k_F$ -diffusen Ebenen gezeigt. Im unteren Teilbild wird der Verlauf der halben Halbwertsbreite von  $4k_F$ -diffusen Ebenen gezeigt. Die Daten für die reinen TTF-TCNQ-Kristalle stammen aus der Messung von Khanna und Mitarbeitern [Kha77], siehe Abbildung 3.4. Die Daten für die  $\text{TTF}_{0,97}\text{TSeF}_{0,03}\text{TCNQ}$ -Kristalle stammen aus der Messung von Pouget und Garito [Pou]. Die Breite von  $4k_F$ -diffusen Ebenen von  $\text{TTF}_{0,97}\text{TSeF}_{0,03}\text{TCNQ}$ -Kristallen sollte der Breite von  $4k_F$ -diffusen Ebenen von TTF-TCNQ-Kristallen mit 3% Defekten entsprechen.

TTF-Molekülstapel hervorgerufen. Die Breite von  $4k_F$ -diffusen Ebenen von  $\text{TTF}_{0,97}\text{TSeF}_{0,03}\text{TCNQ}$ -Kristallen sollte der Breite von  $4k_F$ -diffusen Ebenen von TTF-TCNQ-Kristallen mit 3% Defekten entsprechen. Mit steigender Defektkonzentration nimmt die Breite der diffusen Ebenen zu. Die Korrelationslänge der eindimensionalen Überstruktur entlang der

Molekülstapel nimmt dementsprechend ab.

Nun wird die Intensitätsänderung von Satellitenspots durch Defekte beschrieben. Satellitenspots können in den Beugungsbildern erscheinen, wenn sich entlang der Molekülketten langreichweitige periodische Gitterverzerrungen gebildet haben. Die Phasendifferenz zwischen den periodischen Gitterverzerrungen zwischen benachbarten Molekülstapeln muss einen festen Wert haben. Dieser feste Wert gilt für die Phasendifferenz von jedem Paar benachbarter Molekülstapel. Die Intensität der Satellitenspots ist abhängig vom Grad der Korrelation zwischen den Phasen der periodischen eindimensionalen Gitterverzerrungen benachbarter Molekülstapel, siehe Abschnitt 2.2.5. Je größer der Grad der Korrelation zwischen den Phasen der periodischen eindimensionalen Gitterverzerrungen ist, desto größer ist die Intensität der Satellitenspots. Defekte halten die Phase der Ladungsdichtewellen fest und wirken so der Bildung der dreidimensionalen Überstruktur entgegen. Die Intensität der Satellitenspots wird durch Defekte geschwächt. Abbildung 3.16 zeigt die Abhängigkeit der Intensität von Satellitenspots von der Bestrahlungszeit aus der Messung von Bouveret und Megtert [Bou89]. Die Bestrahlungszeit ist proportional zur Zahl der induzierten Defekte [Bou81]. Mit steigender Defektkonzentration nimmt die Intensität der Satellitenspots ab. Diese Abnahme der Intensität ist für Satellitenspots deutlich stärker als für Bragg-Reflexe [Fil94]. Die Änderung der Intensität von Bragg-Reflexen an Röntgenröhren oder an Synchrotronquellen durch Defekte, die durch die Röntgenstrahlung induziert werden, kann meist vernachlässigt werden.

Tabelle 3.2 zeigt den durchschnittlichen Quotienten der Intensität von Satellitenspots zur Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe der Satellitenspots für verschiedene Defektkonzentrationen. In den 70er Jahren sind die reinsten Kristalle an der Universität von Pennsylvania hergestellt worden [Tho76; Col78; Kha74]. Das Verfahren zur Züchtung dieser TTF-TCNQ-Kristalle wird in [Col75] beschrieben. Die ähnliche Prozedur zur Herstellung von deuterierten TTF-TCNQ-Kristallen beschreibt Nigrey in [Nig77]. Die Züchtung dieser Kristalle war 1977 soweit perfektioniert worden, dass mit den Standardmethoden zur Bestimmung der Konzentration von Defekten keine Defekte nachgewiesen werden konnten [McG78]. Für diese Kristalle ist die Konzentration von Defekten kleiner als 0,01 % gewesen und könnte sogar unter einem Wert von 0,001 % gelegen haben [McG78]. Im Jahr 1974 ist durch Messung der magnetischen Suszeptibilität die Konzentration von magnetischen Verunreinigungen in TTF-TCNQ-Kristallen auf 0,001 % geschätzt worden [Kha74]. Die

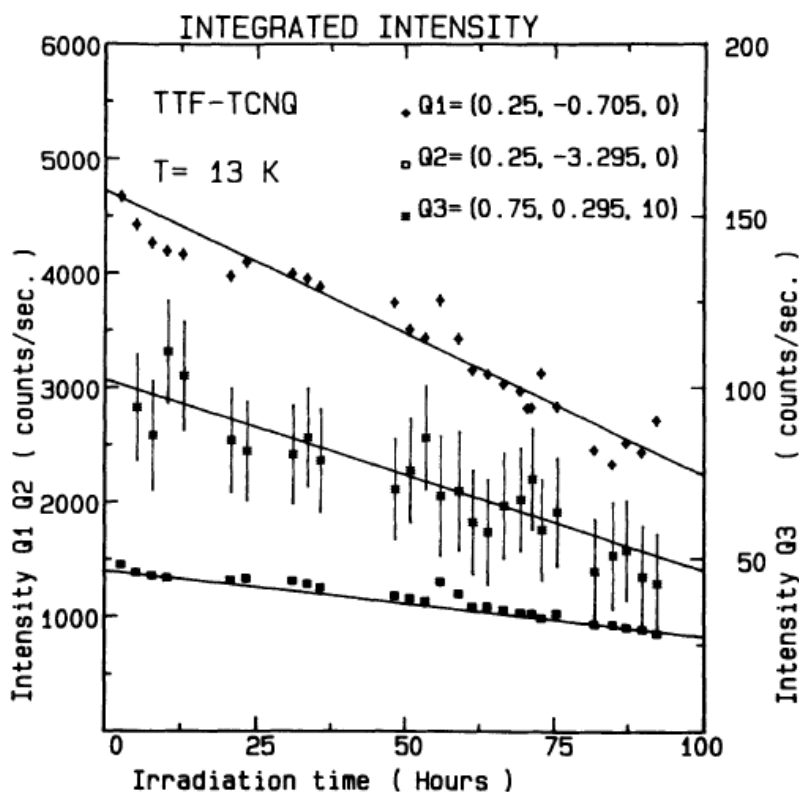


Abbildung 3.16: Abhängigkeit der Intensität von Satellitenspots von der Bestrahlungszeit [Bou89].

Konzentration von Defekten in TTF-TCNQ-Kristallen der Universität von Pennsylvania sollte daher 1974 größer als 0,001 % gewesen sein. Die Intensität von  $2k_F$ -Satellitenspots ist auf das  $10^{-4}$  fache der Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe geschätzt worden [Com75; Pou76; Com77a; Com79]. Diese Abschätzung basiert auf einer Messung, die 1975 von Comès und Mitarbeitern durchgeführt worden ist [Com75]. Die Konzentration der Defekte in den Kristallen, die in dieser Messung verwendet worden sind, sollte zwischen 0,001 % und 0,01 % gelegen haben.

Das Verhältnis der Intensität der  $2k_F$ -Satellitenspots zu den Haupt-Bragg-Reflexen ist von Comès und Mitarbeitern durch Neutronenbeugung bestimmt worden. Nach Abschnitt 2.2.5 gilt dieses Verhältnis auch für Röntgenbeugung. Für eine Temperatur von  $T = 50$  K gibt Comès das Verhältnis der Intensität der  $2k_F$ -Satellitenspots zu den Haupt-Bragg-Reflexen mit  $10^{-5}$  an [Com77a]. Bei dieser Temperatur gibt es



$c_{\text{def}}$	$\frac{I_{\text{Sat},2kF}}{I_{\text{Bragg}}}$	$\frac{I_{\text{Sat},4kF}}{I_{\text{Bragg}}}$	T[K]
$< x \cdot 0,001 \%$ , $1 < x < 10$	$7 \cdot 10^{-4}$	—	13
$x \cdot 0,001 \%$ , $1 < x < 10$	$10^{-4}$	$\frac{1}{3} \cdot 10^{-4}$	10 – 30
$x \cdot 0,001 \%$ , $1 < x < 10$	$10^{-5}$ (*)	0	50
$\gtrsim 1 \%$	0	0	28

Tabelle 3.2: Zusammenhang zwischen der Konzentration von Defekten in TTF-TCNQ-Kristallen  $c_{\text{def}}$  und der Intensität von Satellitenspots.  $c_{\text{def}}$  ist der Quotient aus der Zahl der TTF-TCNQ-Moleküle, an denen Defekte auftreten, und der Gesamtzahl der TTF-TCNQ-Moleküle eines Kristalls. Die Variable  $x$  wird durch die Defektkonzentration  $x \cdot 0,001 \%$  der TTF-TCNQ-Kristalle aus der Messung von Comès und Mitarbeitern im Jahr 1975 bestimmt [Com75]. Für  $x$  gilt:  $1 < x < 10$ . In der letzten Spalte der Tabelle wird die Temperatur angegeben, für welche die Intensität der Satellitenspots gemessen worden ist. Dieser Wert gilt nur für Satellitenspots mit Millerschem Index  $l \neq 0$ .

nur für die TCNQ-Stapel eine langreichweitige dreidimensionale Überstruktur, siehe Abschnitt 3.1.4. Die Auslenkung der Peierls-Verzerrung ist transversal polarisiert. Nach Formel 2.45 gibt es bei einer Temperatur von  $T = 50$  K nur Satellitenspots mit Millerschem Index  $l \neq 0$ . Nur für Satellitenspots mit Millerschem Index  $l \neq 0$  gilt das durchschnittliche Intensitätsverhältnis von  $10^{-5}$  zu den Haupt-Bragg-Reflexen bei einer Temperatur von  $T = 50$  K. Bei einer Temperatur von  $T = 50$  K gibt es keine dreidimensionale  $4k_F$ -Überstruktur, siehe Abschnitt 3.1.4. Bei dieser Temperatur können keine  $4k_F$ -Satellitenspots beobachtet werden. Die Intensität der  $4k_F$ -Satellitenspots ist im Allgemeinen geringer als die Intensität der  $2k_F$ -Satellitenspots [Kha77; Kag88; Kag81; Fil94]. Abbildung 3.3 zeigt im unteren Teilbild den Verlauf der Intensität der  $2k_F$ -Satellitenspots und  $4k_F$ -Satellitenspots mit der Temperatur [Kag81]. Die Intensität der  $4k_F$ -Satellitenspots beträgt ungefähr ein Drittel der Intensität der  $2k_F$ -Satellitenspots bei gleicher Belichtungszeit. Abbildung 3.3 beruht auf Messungen, die 1976 von Kagoshima durchgeführt worden sind [Kag76]. Die Proben sind im elektrotechnischen Labor in Tokyo mit der Diffusionsmethode hergestellt worden [Kag76; Anz76]. Die Leitfähigkeit dieser Proben lag bei  $300 - 500 (\Omega\text{cm})^{-1}$  [Tho76]. Die Konzentration an Defekten in diesen Proben sollte zwischen  $0,01 \%$  und  $0,02 \%$  gelegen haben [Chi77]. Das Verhältnis von  $3 : 1$  für die Intensität der  $2k_F$ -Satellitenspots und der  $4k_F$ -Satellitenspots kann nur als grobe Näherung für die Proben mit einer Defektkonzentration zwischen  $0,001 \%$  und  $0,01 \%$  dienen. Ende

der 80er Jahre sind Satellitenspots von TTF-TCNQ-Kristallen von Bouveret und Megtert mit monochromatischer Röntgenstreuung untersucht worden [Bou89]. Die Kristalle sind von Nigrey, der an der Universität von Pennsylvania arbeitet, hergestellt worden. Bouveret und Megtert untersuchten rund 1000 Satellitenspots an rund 400 Bragg-Reflexen. Der Strukturfaktor der Satellitenspots war durchschnittlich 37 mal kleiner als der Strukturfaktor der Bragg-Reflexe. Das bedeutet, dass die Intensität der Satellitenspots durchschnittlich ungefähr 1400 mal schwächer als die Intensität der Bragg-Reflexe war. Die Defektkonzentration in diesen Proben muss kleiner gewesen sein als die Defektkonzentration in den Proben, welche in der Mitte der 70er Jahre an der Universität von Pennsylvania hergestellt worden sind. Aus der Tabelle wird deutlich, dass die Intensität von Satellitenspots empfindlich von der Defektkonzentration abhängt.

## 3.2 TTF-CA-Kristalle

### 3.2.1 Atomare Struktur

Die atomare Struktur von TTF-CA ist 1979 von Mayerle und Mitarbeitern gelöst worden [May79]. Abbildung 3.17 zeigt die Einheitszelle von TTF-CA bei Raumtemperatur. Die Abbildung ist aus den Daten der Strukturmessung von TTF-CA bei Raumtemperatur von Le Cointe und Mitarbeitern [LC95] mit dem Programm PLATON [Spe03] erstellt worden. Bei Raumtemperatur befindet sich TTF-CA in der neutralen Phase. Die Parameter der Einheitszelle und weitere Kristalldaten von TTF-CA für Raumtemperatur werden in Tabelle 3.3 angegeben [LC95; Hah02]. Zum Vergleich sind auch die Zellparameter von TTF-TCNQ aus Tabelle 3.1 angegeben. Ein Molekülstapel ist abwechselnd aus TTF-Molekülen und CA-Molekülen aufgebaut. Die Stapelachse verläuft in  $a$ -Richtung. In der  $a$ - $b$ -Ebene liegen in den benachbarten Stapeln bei gleicher  $a$ -Koordinate Moleküle gleicher Sorte. Entlang der  $a$ -Achse alternieren TTF-Moleküle und CA-Moleküle. Entlang der Richtung des Vektors  $\vec{b} + \vec{c}$  alternieren TTF-Moleküle und CA-Moleküle bei gleicher  $a$ -Koordinate. Die Normale der TTF-Moleküle bildet einen Winkel von  $24,5^\circ$  mit der Stapelachse [May79]. TTF-Moleküle und CA-Moleküle bilden einen Diederwinkel von  $3^\circ$ . Der interplanare Abstand zwischen TTF-Molekül und CA-Molekül beträgt  $3,39 \text{ \AA}$ . Der Abstand der Moleküle in  $a$ -Richtung beträgt  $3,7 \text{ \AA}$ . Die Einheitszelle von TTF-CA besteht aus zwei TTF-Molekülen und zwei CA-Molekülen. Abbildung 3.18 zeigt einen Schnitt durch die Einheitszelle.

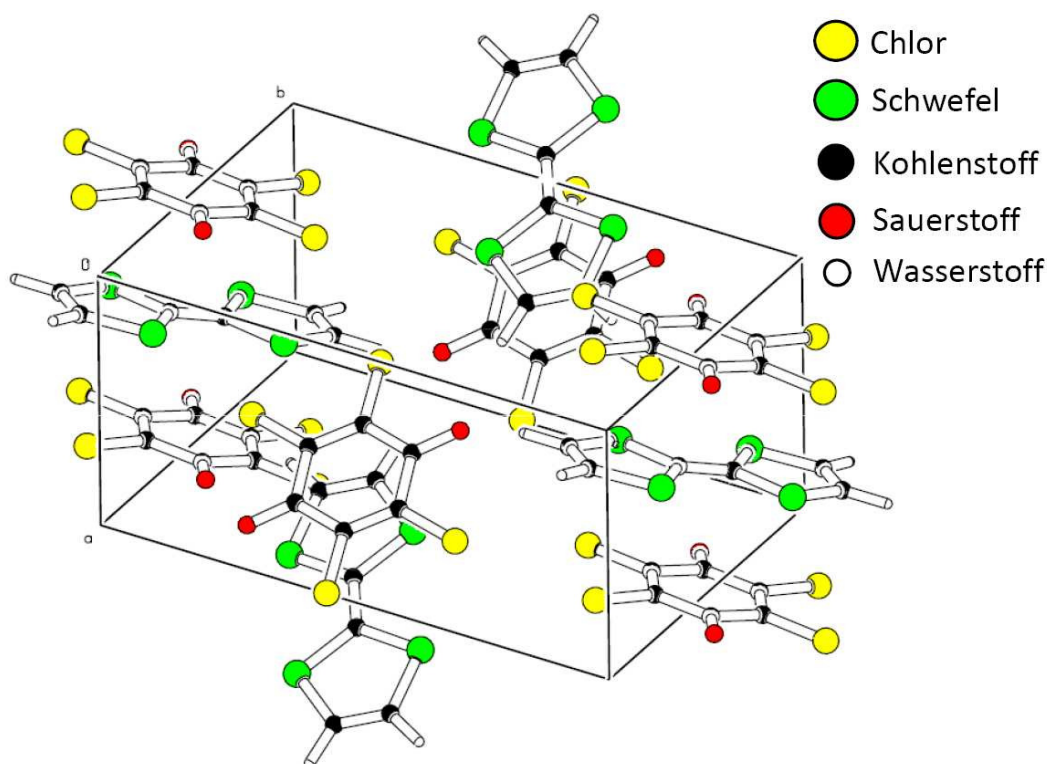


Abbildung 3.17: Einheitszelle von TTF-CA

Der Schnitt liegt in der a-b-Ebene. Links wird der Schnitt der Einheitszelle in der ionischen Phase und rechts in der neutralen Phase gezeigt. Abbildung 3.19 zeigt die Molekülstruktur von TTF-CA. Die Summenformel von TTF-CA ist  $C_6S_4H_4-C_6Cl_4O_2$ .

### 3.2.2 Phasenübergang

In TTF-CA-Kristallen gibt es bei 81 K einen Phasenübergang [Gar07; BLC03; LC95]. Bei Temperaturen oberhalb von 81 K ist TTF-CA in der neutralen Phase und unterhalb von 81 K in der ionischen Phase. Der Phasenübergang verläuft nicht diskontinuierlich [Hub81; Tok82b]. Am Phasenübergang von TTF-CA bei 81 K ändert sich die Ionizität  $\Delta\rho$  um 30%. In der neutralen Phase sind die meisten TTF-Moleküle und die meisten CA-Moleküle neutral geladen. Die Ionizität beträgt  $\rho \approx 30\%$  [Gir04; Kos99a]. In der ionischen Phase sind die meisten TTF-Moleküle

Zellparameter	TTF-CA	TTF-TCNQ
$a$	7,40 (1) Å	12,298 (6) Å
$b$	7,620 (8) Å	3,819 (2) Å
$c$	14,59 (2) Å	18,468 (8) Å
$\alpha$	90,0°	90,0°
$\beta$	99,1(1)°	104,46(4)°
$\gamma$	90,0°	90,0°
$V$	812,3 Å <sup>3</sup>	839,9 Å <sup>3</sup>
$Z$	2	2
$M$	450,23 g mol <sup>-1</sup>	408,55 g mol <sup>-1</sup>
$\rho$	1,841 g cm <sup>-3</sup>	1,615 g cm <sup>-3</sup>
Raumgruppe	Nr. 14 Darstellung 3: $P 2_1/n$	Nr. 14 Darstellung 1: $P 2_1/c$

Tabelle 3.3: Zellparameter für TTF-CA und TTF-TCNQ bei Raumtemperatur [LC95; Kis74; Hah02].  $V$  Volumen der Einheitszelle.  $Z$  Zahl der TTF-CA-Moleküle bzw. der TTF-TCNQ-Moleküle in der Einheitszelle.  $M$  Molare Masse.  $\rho$  Dichte.

positiv und die meisten CA-Moleküle negativ geladen. Die Ionizität beträgt in der ionischen Phase  $\rho \approx 60\%$  [Gir04; Kos99a]. Die positiv geladenen TTF-Moleküle und die negativ geladenen CA-Moleküle formieren sich in der ionischen Phase zu Paaren entlang der Stapelachse [Kan84]. Die Dimerisierung von benachbarten TTF-Molekülen und CA-Molekülen wird in Abbildung 3.18 veranschaulicht. In der neutralen Phase sind die Abstände von einem TTF-Molekül zu den benachbarten CA-Molekülen gleich. In der ionischen Phase hat sich der Abstand zu dem einen benachbarten CA-Molekül verkleinert und zu dem anderen benachbarten CA-Molekül vergrößert. Der Abstand in a-Richtung zwischen TTF-Molekülen und CA-Molekülen verändert sich bei der Dimerisierung um ungefähr 0,09 Å [LC95]. Die Einheitszelle in der ionischen Phase besteht wie die Einheitszelle in der neutralen Phase aus zwei TTF-Molekülen und zwei CA-Molekülen. Diese kann nun aber nicht mehr mit den vier Symmetrieoperationen der Raumgruppe 14 beschrieben werden. Die Symmetrieoperation der Raumgruppe 14 bestehen aus der Identität, der Inversion, einem Gleitspiegel und einer Schraube. In der ionischen Phase ist die Symmetrie der Inversion und der Schraube nicht mehr gegeben. Die Einheitszelle wird nun mit einer doppelt so großen asymmetrischen Einheit mit Raumgruppe 7 Darstellung 3:  $P 1 n 1$  beschrieben [LC95; Hah02]. Die Symmetrieoperationen sind die Identität und eine Gleitspiegelung.

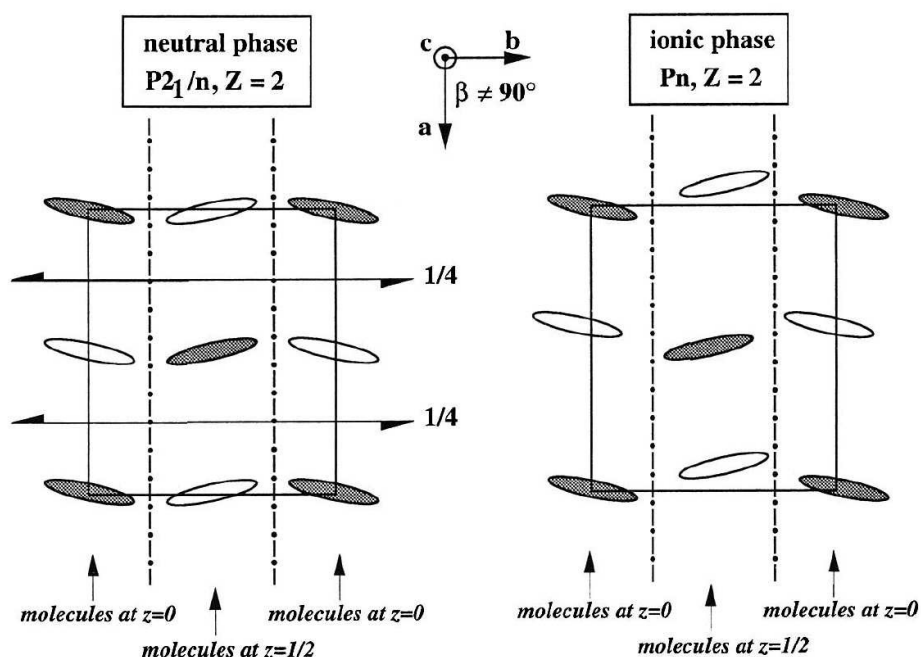


Abbildung 3.18: Schnitt durch die Einheitszelle eines TTF-CA-Kristalls in der neutralen und in der ionischen Phase [LCB98]. Die TTF-Moleküle und CA-Moleküle werden durch die grauen und weißen Ovale dargestellt.

Symmetrioperationen können zu Auswahlregeln für Reflexe führen. Die Schraubensymmetrie in der Einheitszelle von TTF-CA in der neutralen Phase bewirkt eine Auswahlregel. Sie besagt, dass die Intensität aller Reflexe mit Millerschen Indizes, die  $h = 0$  und  $l = 0$  mit ungeradem  $k$  erfüllen, null ist [LC96]. Die Auswahlregeln können aus den Symmetrioperationen der Raumgruppen hergeleitet werden [Hah02]. In der ionischen Phase erscheinen Reflexe, die in der neutralen Phase nicht beobachtet werden konnten [Col03]. Es können für die ionische Phase zwei Arten von Folgen von Dimeren entlang der  $a$ -Achse unterschieden werden. Die eine Form der Folge von Dimeren entlang der  $a$ -Richtung ist:  $([\text{TTF}^+ \text{CA}^-][\text{TTF}^+ \text{CA}^-][\text{TTF}^+ \text{CA}^-])$ . Die andere Form der Folge von Dimeren entlang der  $a$ -Richtung ist:  $([\text{CA}^- \text{TTF}^+][\text{CA}^- \text{TTF}^+][\text{CA}^- \text{TTF}^+])$ . Diese beiden Formen entsprechen Phasen in TTF-CA, die als Phase und Antiphase der ionischen Phase bezeichnet werden [Miz01]. Die ionische Phase kann ferroelektrisch oder paraelektrisch sein [Tan04a]. Bestehen die ionischen Domänen in TTF-CA nur aus einer dieser Phasen, so ist TTF-CA ferroelektrisch. Sind diese

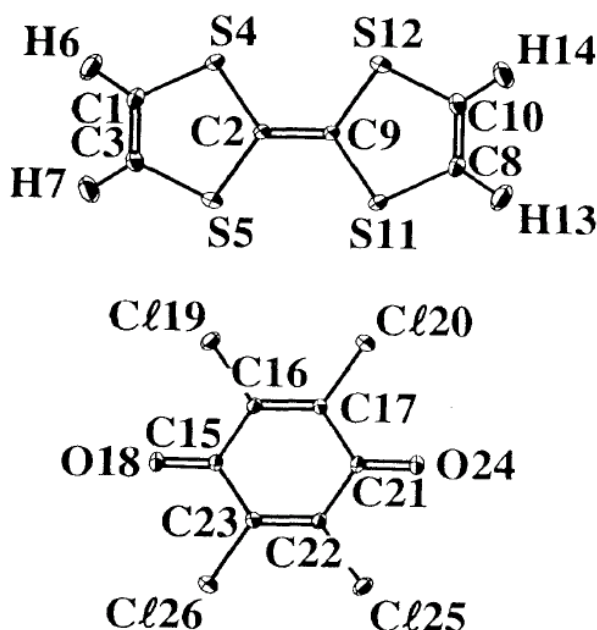


Abbildung 3.19: Molekülstruktur von TTF-CA [LC95]. Oben: Tetrathiafulvalene-Molekül (TTF). Unten: Chloranil-Molekül (CA).

Phasen in TTF-CA in den ionischen Domänen durchmischt, so ist TTF-CA paraelektrisch. Im Gleichgewicht unter Normaldruck ist TTF-CA in der ionischen Phase ferroelektrisch [Miy04; LCB98]. TTF-CA kann durch Photoanregung oder durch hohen Druck in die ionische paraelektrische Phase übergehen [Miy04; LC97; Lut02; Cai00]. In der neutralen Phase gibt es entlang der Molekülstapel Fluktuationen von ionischen Nahordnungsbereichen im Kristall. Umgekehrt gibt es in der ionischen Phase entlang der Molekülstapel Fluktuationen von neutralen Nahordnungsbereichen im Kristall. In beiden Fällen führen die Fluktuationen dieser Nahordnungen im Kristall zu diffusen Ebenen [BLC06; Wel04]. Die Intensität der diffusen Ebenen enthält Information über die Zahl der Nahordnungsbereiche. Die Breite der diffusen Ebenen enthält Information über die Länge der Nahordnungsbereiche. Die Dimerisierung der TTF-Moleküle und der CA-Moleküle kann als Peierls-Verzerrung mit der Periode  $\frac{a}{2}$  aufgefasst werden [Mas03; Gir04; Mas06; Gir08; Soo07]. Die Fluktuationen von Nahordnungsbereichen der ionischen Phase innerhalb der neutralen Phase des Kristalls können als Überstrukturfluktuationen aufgefasst werden.

Der nicht diskontinuierliche Phasenübergang von der neutralen Phase zur ionischen Phase mit  $\Delta\rho = 30\%$  konnte zunächst theoretisch nicht verstanden werden [Hub81; Aya83]. Es ist erwartet worden, dass der Übergang von der neutralen zur ionischen Phase diskontinuierlich mit  $\rho = 0\%$  in der neutralen Phase und  $\rho = 100\%$  in der ionischen Phase verläuft. Hubbard und Torrance zeigten, dass durch Betrachtung der Ionisationsenergie, der Elektronenaffinität und der Madelung-Energie der Phasenübergang erklärt werden kann [Hub81; Tok82b]. Die Erklärung basiert auf der Tatsache, dass in TTF-CA benachbarte Moleküle von benachbarten Stapeln in der *ab*-Ebene von der gleichen Sorte sind, siehe Abschnitt 3.2.1. Im Modell von Hubbard und Torrance wird in der neutralen Phase durch die Ionisation eines TTF-CA-Paares die Ionisation benachbarter TTF-CA-Paare im benachbarten Stapel in der *ac*-Ebene ungünstiger. Ionische Bereiche einer *ac*-Ebene stabilisieren neutrale Bereiche in der benachbarten *ac*-Ebene. Der Phasenübergang kann nicht diskontinuierlich verlaufen.

In komplizierteren Modellen können auch die Bandenergie und Polarisationsenergien betrachtet werden [Hub81]. Den Einfluss des Überlappintegrals auf den Phasenübergang von der neutralen zur ionischen Phase wird von Soos und Mitarbeitern behandelt [Tor81b; Str70; Soo78; Soo79]. Soos und Mitarbeiter beschreiben den Phasenübergang von der neutralen Phase zur ionischen Phase mit Peierls-Verzerrung durch das Peierls-Hubbard-Modell [Mas06; Soo04; DF02]. Es gibt weitere theoretische Abhandlungen des Phasenübergangs von der ionischen zur neutralen Phase in TTF-CA. In diesen werden folgende Eigenschaften betrachtet:

- das Konzept der Domänengrenzen zwischen neutralen und ionischen Domänen [Nag86e; Nag86a; Nag87; Nag86f; Nag86c]
- die Bildung einer Bandlücke durch Spin-Spin-Wechselwirkung [Nag86f; Nag86d]
- die Bildung von Solitonen [Nag86b; Hor83]
- Wechselwirkung zwischen den Molekülstapeln [Nag86c]
- Hybridisierung von neutralen und ionischen Zuständen [Bru93]



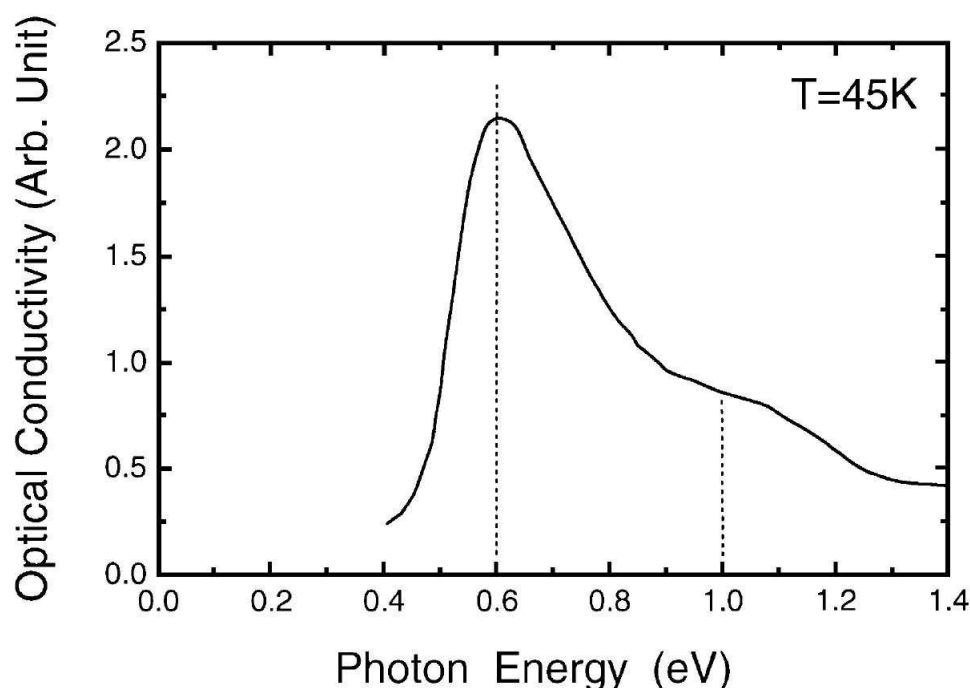


Abbildung 3.20: Optische Leitfähigkeit von TTF-CA in der ionischen Phase in Abhängigkeit der Photonenenergie der einfallenden Strahlung [Hua00]. Die Daten stammen aus der Messung von Jacobsen und Torrance [Jac83].

### 3.2.3 Ladungstransfer

Die optische Anregung des Ladungstransfers in TTF-CA ist 1983 von Jacobsen und Torrance untersucht worden [Jac83]. Abbildung 3.20 zeigt die Leitfähigkeit von TTF-CA in der ionischen Phase in Abhängigkeit der Photonenenergie der einfallenden Strahlung. Die Leitfähigkeitskurven sind mit einer Kramers-Kronig-Transformation aus den Daten einer Reflektivitätsmessung, in der ein TTF-CA-Kristall untersucht worden ist, berechnet worden [Jac83; Woo72]. Die Polarisation der einfallenden Strahlung lag parallel zur a-Achse. In der ionischen Phase gibt es zwei Banden im Leitfähigkeitsspektrum. Das Zentrum dieser Banden liegt bei den Photonenenergien  $E = 0,6$  eV und  $E = 1,0$  eV. In der neutralen Phase ist nur eine Bande, deren Zentrum bei einer Photonenenergie von  $E = 0,6$  eV liegt, zu beobachten. Die beiden Banden in der ionischen Phase und die Bande in der neutralen Phase können auf Ladungsübertragsreaktionen zurückgeführt werden [Jac83; Hua00]. Die Ladungsübertragsreaktionen finden entlang der Molekülstapel statt. In der



ionischen Phase springt beim Ladungsübertrag bei  $E = 0,6 \text{ eV}$  ein Elektron von einem  $\text{CA}^-$ -Molekül zu einem benachbarten  $\text{TTF}^+$ -Molekül im gleichen Dimer. In der ionischen Phase springt beim Ladungsübertrag bei  $E = 1,0 \text{ eV}$  ein Elektron von einem  $\text{CA}^-$ -Molekül zu einem benachbarten  $\text{TTF}^+$ -Molekül im benachbarten Dimer. In der neutralen Phase springt beim Ladungsübertrag bei  $E = 0,6 \text{ eV}$  ein Elektron von einem neutralen  $\text{TTF}$ -Molekül zu einem benachbarten neutralen  $\text{CA}$ -Molekül.

### 3.3 Vergleich der Proben

#### 3.3.1 Gemeinsamkeiten

Es gibt folgende Gemeinsamkeiten der Proben TTF-TCNQ und TTF-CA:

- Gleiche Form: Plättchenförmig (Gilt für die Kristallzüchtungsmethode: Abkühlungsmethode)
- Ähnliches Verhältnis von Länge, Breite und Höhe der Kristalle
- Kristalle sind organische eindimensionale Systeme mit Ladungsübertrag
- Im Transmissionsspektrum liegen Ladungstransferbanden im nahen Infrarotbereich [Tor75; Tor79a; Jac83].
- Die Kristalle bestehen aus einem Donatormolekül D und einem Akzeptormolekül A im Verhältnis 1:1
- Gleiche Symmetrie der Einheitszellen bei Raumtemperatur: Raumgruppe 14
- Ähnliche Größe der Einheitszellen
- Gleiche Anzahl von Molekülen in der Einheitszelle:  $2 \times D$  und  $2 \times A$
- Ähnliche Dichte
- Ähnliche Streukraft bei Röntgenbeugung
- Moleküle liegen im Kristall in Stapeln

- Bei beiden Komponenten tritt an einem Phasenübergang eine Peierls-Verzerrung auf [Pei55; Gar73; Mas03; Gir04; Gir08; Dre07]. Die dimerisierten Moleküle sind elektrisch geladen. Wie in TTF-TCNQ ist die Überstruktur an eine Ladungsdichtewelle gekoppelt.
- Es treten diffuse Ebenen durch 1-dimensionale Überstrukturfluktuationen auf.

### 3.3.2 Unterschiede

In Kapitel 6 werden zeitaufgelöste Strukturuntersuchungen mit Röntgenbeugung von TTF-TCNQ-Kristallen und TTF-CA-Kristallen beschrieben. Es werden in diesem Abschnitt Unterschiede der Eigenschaften zwischen TTF-TCNQ-Kristallen und TTF-CA-Kristallen aufgeführt, die für Kapitel 6 von Bedeutung sind.

Die Molekülstapel in TTF-CA-Kristallen sind entlang der a-Achse angeordnet. Die Molekülstapel in TTF-TCNQ-Kristallen sind entlang der b-Achse angeordnet. Dieser Unterschied beruht nur auf kristallographischen Konventionen und ist nicht physikalischer Natur. Der wesentliche Unterschied zwischen TTF-TCNQ-Kristallen und TTF-CA-Kristallen besteht in der Anordnung der Moleküle im Stapel [Tor85]. Die Molekülstapel in TTF-TCNQ-Kristallen sind entweder nur aus TTF-Molekülen oder nur aus TCNQ-Molekülen aufgebaut. Die Molekülstapel in TTF-CA-Kristallen bestehen aus TTF-Molekülen und CA-Molekülen, die alternierend entlang der Molekülstapelachse angeordnet sind.

Die Photonenenergie, die für die Anregung des energetisch tiefsten Ladungsübertrags in den Molekülstapeln benötigt wird, liegt für TTF-TCNQ-Kristalle bei  $E = 0,4 \text{ eV}$ . Die entsprechende Photonenenergie für TTF-CA-Kristalle beträgt  $E = 0,6 \text{ eV}$ . Die Photonenenergie, die für die Anregung des energetisch tiefsten Ladungsübertrags in den Molekülstapeln benötigt wird, liegt für TTF-TCNQ-Kristalle niedriger als für TTF-CA-Kristalle.

TTF-TCNQ entspricht in der Raumtemperaturphase einem quasieindimensionalen Metall und in der Tieftemperaturphase III einem Peierls-Isolator. TTF-CA entspricht in der neutralen Phase einem Band-Isolator und in der ionischen Phase einem Mott-Isolator [Yon06b].

Die Raumgruppe von TTF-TCNQ-Kristallen ändert sich an den Phasenübergängen nicht. Am Phasenübergang ändert sich die Raumgruppe von TTF-CA-Kristallen. In den Beugungsbildern von TTF-CA-Kristallen verschwinden am Phasenübergang von der neutralen Phase zur ionischen Phase die Bragg-Reflexe, deren Millersche Indizes folgende Bedingung erfüllen:  $h = 0$ ,  $l = 0$  und  $k$  ungerade. Es gibt weitere Reflexe mit großer relativer Intensitätsänderung am Phasenübergang [Col03]. Für TTF-TCNQ-Kristalle ist die Änderung der Intensitäten von Reflexen schwach [Sch76a; Ske74; Den75]. Für TTF-TCNQ-Kristalle erscheinen anstelle von symmetrieverbotenen Reflexen bei tiefen Temperaturen Satellitenspots.

### 3.4 Herstellung der Proben

Einen Überblick über Techniken der Kristallzucht von organischen Metallen gibt Andersen in [And78]. Die Herstellung sehr reiner TTF-TCNQ-Proben beschreibt Coleman in [Col75]. Die Prozedur zur Herstellung deuterierter Proben ist ähnlich der Prozedur zur Herstellung normaler TTF-TCNQ-Kristalle [Col78]. Die Prozedur zur Züchtung deuterierter TTF-TCNQ-Kristalle wird von Nigrey in [Nig77] beschrieben. Die Methode zur Züchtung von TTF-TCNQ-Kristallen von Coleman ist eine Kombination aus Abkühlungsmethode und Diffusionsmethode [Col78]. Folgende Verfahren kommen bei der Methode von Coleman für die Züchtung von TTF-TCNQ-Kristallen zum Einsatz [Tho76; Nig77]:

- Züchtung unter Edelgasatmosphäre
- Destillation
- Entgasung des Destillats
- Speziallaborglasgeräte
- Mehrfachdurchläufe der Gradientensublimation
- Rekristallisation
- Sublimation

Die TTF-TCNQ-Kristalle der Messungen zu dieser Doktorarbeit wurden von der Arbeitsgruppe Techert am Max-Planck-Institut für biophysikalische

Chemie in Göttingen gezüchtet. Die TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, sind mit der Abkühlungsmethode gezüchtet worden. Von den beschriebenen Verfahren zur Züchtung von TTF-TCNQ-Kristallen von Coleman und Nigrey ist nur die Rekristallisation angewendet worden. Es werden nun die einzelnen Schritte der Prozedur zur Züchtung der TTF-TCNQ-Kristalle, die für diese Doktorarbeit verwendet worden sind, beschrieben. TTF und TCNQ werden äquimolar in Aceton gelöst. Die Lösung wird gekühlt. Aus der übersättigten Lösung fallen TTF-TCNQ-Kristalle aus. Diese werden der Lösung entnommen und erneut aufgelöst. Die Lösung wird wieder durch Abkühlung übersättigt und es bilden sich erneut TTF-TCNQ-Kristalle. Wenn die Kristalle die richtige Größe haben, werden diese mit einem Papierfilter aus der Lösung gefiltert. Anschließend werden die Kristalle im Exsikkator unter Stickstoff getrocknet. Die getrockneten Kristalle können nach dem Trocknen in ein Probenfläschchen geschüttet werden. Das geöffnete Probenfläschchen wird weiter im Exsikkator aufbewahrt, so dass Lösungsmittel, welches sich im Kristall eingelagert hat, entweichen kann. Nachdem sich das in den Kristallen eingelagerte Lösungsmittel verflüchtigt hat, werden die Kristalle mit Paraton N Öl im Probenfläschchen bedeckt. Dieses schützt die Kristalle vor Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit.

Von Natur aus wachsen TTF-TCNQ-Kristalle als nadelförmige Plättchen. Die Farbe der TTF-TCNQ-Kristalle hängt von der Dicke der Plättchen ab. Dünnere Plättchen mit einer Dicke, die wenige Mikrometer nicht überschreitet, sind gelblich-braun [Tan74]. Dickere Plättchen mit einer Dicke, die in der Größenordnung von  $10\ \mu\text{m}$  liegt, sind schwarz. Bei normaler Morphologie liegt die b-Achse entlang der langen Achse [Kha74; Kwa75]. Die a-Achse liegt in der Plättchenebene [Kwa75]. Es ist möglich, TTF-TCNQ-Kristalle zu züchten, bei denen die a-Achse entlang der Kristallnadelachse liegt [Kwa75]. Die Morphologie der in dieser Doktorarbeit verwendeten TTF-TCNQ-Kristalle war normal. Abbildung 3.21 zeigt einen TTF-TCNQ-Kristall in einem Mikroskop. Das Bild ist bei 100 facher Vergrößerung bei Durchlicht aufgenommen worden. Die Länge des Kristalls beträgt  $400\ \mu\text{m}$ . Die Breite des Kristalls beträgt  $50\ \mu\text{m}$ . Die Dicke des Kristalls beträgt ungefähr  $15\ \mu\text{m}$ .

Die TTF-CA-Kristalle wurden ebenfalls von der Arbeitsgruppe Techert am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie in Göttingen gezüchtet. Die Methode, mit der die TTF-CA-Kristalle gezüchtet worden sind, entspricht der beschriebenen Methode zur Züchtung von TTF-TCNQ-Kristallen. Die Rolle der TCNQ-Moleküle übernehmen dabei

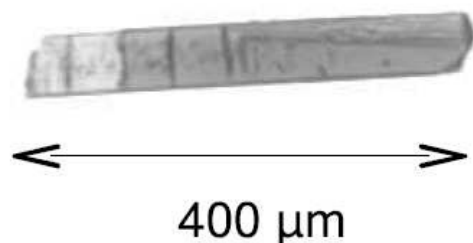


Abbildung 3.21: Aufnahme eines TTF-TCNQ-Kristalls in einem Mikroskop bei 100facher Vergrößerung. Die Länge des Kristalls beträgt  $400\ \mu\text{m}$ . Die Breite des Kristalls beträgt  $50\ \mu\text{m}$ . Die Dicke des Kristalls beträgt ungefähr  $15\ \mu\text{m}$ .

die CA-Moleküle. Die Form der TTF-CA-Kristalle ist mit der Form der TTF-TCNQ-Kristalle vergleichbar. Die Farbe der TTF-CA-Kristalle in der neutralen Phase ist mit der Farbe der TTF-TCNQ-Kristalle vergleichbar. In der ionischen Phase erscheinen dünne TTF-CA-Kristalle mit einer rötlichen Färbung [Gir83]. Die rötliche Färbung kann durch Absorptionsbanden von  $\text{TTF}^+$ -Kationen und der  $\text{CA}^-$ -Anionen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums erklärt werden [Tor81b; Tor81a]. Diese Absorptionsbanden kommen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums von neutralen TTF-Molekülen und neutralen CA-Molekülen nicht vor. Die lange Achse der TTF-CA-Kristallplättchen verläuft parallel zur Achse der Molekülstapel.

# Kapitel 4

## Optische Charakterisierung

### 4.1 Ziel

Die optische Charakterisierung dient der Vorbereitung der zeitaufgelösten Strukturmessung von TTF-TCNQ, die im Kapitel 6.4 beschrieben wird. Zur optischen Charakterisierung der Proben ist eine Fluoreszenzmessung und eine temperaturabhängige Transmissionsmessung durchgeführt worden. Es gibt für die Durchführung der Fluoreszenzmessung und für die Durchführung der Transmissionsmessung jeweils zwei wesentliche Gründe:

**Fluoreszenzmessung: 1. Grund:** Bei der zeitaufgelösten Strukturmessung soll der Ladungstransfer innerhalb der Molekülstapel angeregt werden.  $\lambda_{CT\_A} = 3000 \text{ cm}^{-1}$  ist die Wellenlänge der Ladungstransferbande, die angeregt werden soll (siehe Abschnitt 3.1.6).  $\lambda_{\text{ein}}$  sei die Wellenlänge der Laserstrahlung, die zur Anregung benutzt wird. Mit  $\lambda_{\text{ein}} = \lambda_{CT\_A} = 3000 \text{ cm}^{-1}$  und entsprechender Polarisation wird die Ladungstransferbande direkt angeregt. Es kann bei zeitaufgelösten Messungen von Vorteil sein, die Ladungstransferbande indirekt mit elektromagnetischer Strahlung bei kürzeren Wellenlängen anzuregen. Ob es von Vorteil ist, hängt von der Eindringtiefe der Anregungsstrahlung bei verschiedenen Wellenlängen und von der Instrumentierung des Messplatzes ab. Die Energie, die bei kürzerer Wellenlänge absorbiert wird, wird im Kristall konvertiert und regt so den Ladungsübertrag an. Es muss jedoch sichergestellt sein, dass es keinen Kanal gibt, durch den die Energie entweichen kann, bevor die Ladungstransferbande angeregt

worden ist. Gäbe es einen solchen Kanal, würde es Fluoreszenzstrahlung mit der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Fl}}$  mit  $\lambda_{\text{ein}} < \lambda_{\text{Fl}} < \lambda_{\text{CT}_A}$  geben. Mit der Fluoreszenzmessung wird untersucht, ob es solche Kanäle in TTF-TCNQ-Kristallen gibt.

- 2. Grund:** Fluoreszenz kann die Werte des Transmissionsspektrums verfälschen. Durch die Aufnahme des Fluoreszenzspektrums können Bereiche im Transmissionsspektrum, die durch Fluoreszenz verfälscht sind, identifiziert und korrigiert werden.

**Transmissionsmessung: 1. Grund:** Die Transmissionsmessung dient zur Aufnahme des Absorptionsspektrums. Mit der Messung der Absorption kann die Eindringtiefe von elektromagnetischer Strahlung in TTF-TCNQ-Kristallen berechnet werden.

- 2. Grund:** Mit den Transmissionsmessungen bei verschiedenen Temperaturen kann das Absorptionsspektrum von TTF-TCNQ in Abhängigkeit der Temperatur untersucht werden. In den Absorptionsspektren für verschiedene Temperaturen wird nach Veränderungen von Signalen gesucht. Die Veränderungen von Signalen in den Absorptionsspektren stehen in Zusammenhang mit strukturellen Änderungen in TTF-TCNQ. Mit der Kenntnis der optischen Spektren in den verschiedenen strukturellen Phasen von TTF-TCNQ können Ergebnisse einer zeitaufgelösten optischen Messung interpretiert werden. Diese können dann mit Ergebnissen von zeitaufgelösten Strukturmessungen verglichen werden und diese komplettieren, bestätigen oder in Frage stellen.

## 4.2 Probenpräparation

Es wird die Probenpräparation für die optische Transmissionsmessung und für die Fluoreszenzmessung beschrieben. 150  $\mu\text{g}$  TTF-TCNQ-Kristalle werden in einer Vorrichtung zum Mörsern zerkleinert. Die Länge der zerkleinerten TTF-TCNQ-Kristalle darf wenige Zehntelmikrometer nicht überschreiten [Ete81]. Dadurch wird gewährleistet, dass Absorptionssignale von parallel zur b-Achse polarisierter Strahlung gemessen werden können. Die pulverisierten TTF-TCNQ-Kristalle werden mit 300 mg Kaliumbromidpulver gemischt und in Tablettenform gepresst. Der Durchmesser des Presslings beträgt ungefähr 0,5 inch. Die Dicke des

Presslings beträgt ungefähr 1 mm. Der Pressling ist durchsichtig mit bräunlicher Färbung.

## 4.3 Fluoreszenzmessung

### 4.3.1 Experimenteller Aufbau

Die Fluoreszenzmessung ist an einem Fluorolog-Spektrometer [HOR05] durchgeführt worden. Mit einer Xenonlampe wird polychromatische elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen zwischen dem Ultraviolettbereich und dem nahen Infrarotbereich erzeugt. Mit einem Monochromatorsystem aus optischen Gittern kann die Wellenlänge des einfallenden Strahls eingestellt werden. Der Pressling aus dem Gemisch aus TTF-TCNQ-Pulver und KBr-Pulver kommt in einen Probenhalter. Der Probenhalter besteht aus zwei parallelen Metallplättchen, die jeweils ein Loch in der Mitte haben. Der Pressling kommt zwischen die beiden Platten und wird von diesen festgehalten. Der Probenhalter ist mit Schwarzlack bestrichen. Der Probenhalter wird mit dem Pressling in den Strahlengang des Spektrometers justiert. Der einfallende Strahl geht durch das Loch des einen Probenhalterplättchens und trifft senkrecht auf die Oberfläche des tablettenförmigen Presslings. Die Fluoreszenzstrahlung kann auf beiden Seiten der Probe durch die Öffnungen in den Plättchen austreten. Hinter dem Pressling im Winkel von  $22,5^\circ$  zur Transmissionsrichtung steht der Detektor zur Messung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung. Als Detektor wird ein Photomultiplier verwendet. Die Auflösung des Fluorolog-Spektrometers beträgt 0,5 nm.

### 4.3.2 Auswertung der Daten

Es sind zwei Fluoreszenzspektren aufgenommen worden. Die Wellenlänge des einfallenden Strahls beträgt für das erste Fluoreszenzspektrum  $\lambda_{\text{ein}} = 320$  nm. Die Wellenlänge des einfallenden Strahls beträgt für das zweite Fluoreszenzspektrum  $\lambda_{\text{ein}} = 340$  nm. Abbildung 4.1 zeigt die Fluoreszenzspektren. Auf der linken Seite der Abbildung wird das Fluoreszenzspektrum für eine Wellenlänge des einfallenden Strahls von  $\lambda_{\text{ein}} = 320$  nm dargestellt. Das Spektrum reicht von  $\lambda = 340$  nm bis  $\lambda = 610$  nm. Die Schrittweite mit der die Datenpunkte aufgenommen worden sind, beträgt  $\Delta\lambda = 0,5$  nm. Bei 348,1 nm gibt es im



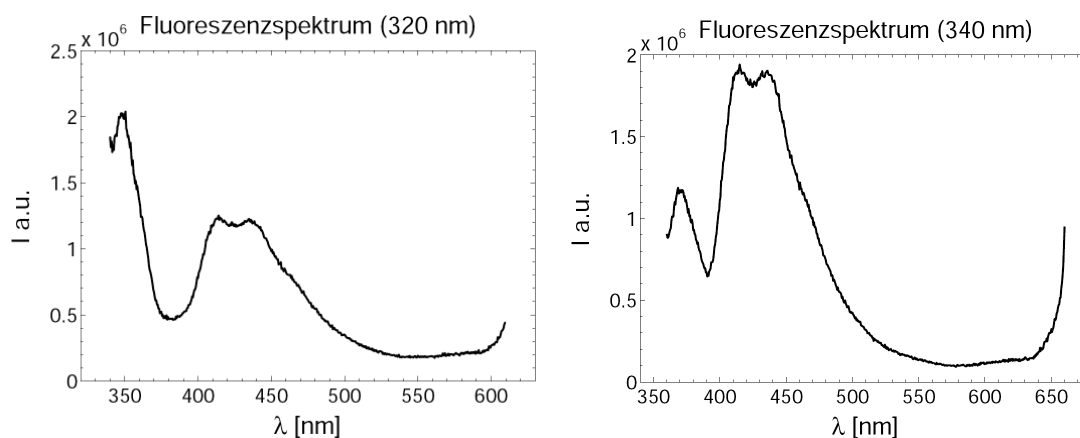


Abbildung 4.1: Fluoreszenzspektren von TTF-TCNQ. An den x-Achse ist die Wellenlänge der gemessenen Strahlung aufgetragen. An der y-Achse ist die Intensität der gemessenen Strahlung in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Die willkürlich gewählte Einheit der Intensität ist für die beiden Teilbilder der Abbildung gleich. Das linke Teilbild zeigt das Fluoreszenzspektrum für eine Wellenlänge der einfallenden UV-Strahlung von  $\lambda_{\text{ein}} = 320$  nm. Das rechte Teilbild zeigt das Fluoreszenzspektrum für eine Wellenlänge der einfallenden UV-Strahlung von  $\lambda_{\text{ein}} = 340$  nm.

Fluoreszenzspektrum eine Bande durch Raman-Streuung. Die Position des Maximums der Bande ist durch Anpassung einer Gauß-Kurve mit einem Matlab-Programm ermittelt worden. Der Fehler der Position des Maximums der Bande liegt bei  $\lambda = 0,6$  nm. Die Energiedifferenz zwischen dem Zentrum dieser Bande und der Photonenenergie der einfallenden Strahlung beträgt  $313,0 \pm 0,5$  meV. Es gibt im Fluoreszenzspektrum mit  $\lambda_{\text{ein}} = 340$  nm, welches im Text weiter unten beschrieben wird, ein entsprechendes Signal. Die Bande um die Peaks bei  $\lambda = 413$  nm und bei  $\lambda = 440$  nm entsteht durch Fluoreszenz am Schwarzlack des Probenhalters. Der Anstieg im Fluoreszenzspektrum bei  $\lambda = 600$  nm gehört zu einem Peak, dessen Maximum bei  $\lambda = 640$  nm liegt. Mit dem Monochromator muss eine höhere Beugungsordnung  $m$  der einfallenden Strahlung mit  $\lambda_{\text{ein}} = 320$  nm ausgewählt worden sein, wobei  $m$  gerade ist. Diese Aussage wird in den folgenden drei Sätzen erläutert. Die Auflösung der Wellenlänge ist proportional zu  $m$ . Durch die Wahl einer höheren Ordnung kann eine höhere Auflösung erzielt werden. Mit einer geradzahigen höheren Ordnung kann auch Strahlung mit der Wellenlänge  $\lambda = 2 \cdot \lambda_{\text{ein}} = 640$  nm das optische Gitter passieren. In dem Fluoreszenzspektrum bei einer Wellenlänge der einfallenden Strahlung von  $\lambda_{\text{ein}} = 320$  nm konnten keine Fluoreszenzsignale

der TTF-TCNQ-Probe gefunden werden. Es ist aber nicht auszuschließen, das es schwache Fluoreszenzsignale von TTF-TCNQ gibt, die von der Raman-Streuung oder den Schwarzlacksignalen überdeckt werden.

Auf der rechten Seite der Abbildung 4.1 ist das Fluoreszenzspektrum für eine Wellenlänge der einfallenden Strahlung von  $\lambda_{\text{ein}} = 340 \text{ nm}$  dargestellt. Das Spektrum reicht von  $\lambda = 360 \text{ nm}$  bis  $\lambda = 660 \text{ nm}$ . In dem Fluoreszenzspektrum bei einer Wellenlänge der einfallenden Strahlung von  $\lambda_{\text{ein}} = 340 \text{ nm}$  konnten wie beim Fluoreszenzspektrum mit  $\lambda_{\text{ein}} = 340 \text{ nm}$  keine starken Fluoreszenzsignale der TTF-TCNQ-Probe gefunden werden. Die Signale im Fluoreszenzspektrum können analog zum Fluoreszenzspektrum bei  $\lambda_{\text{ein}} = 320 \text{ nm}$  erklärt werden: Die Bande um die Peaks bei  $\lambda = 413 \text{ nm}$  und bei  $\lambda = 440 \text{ nm}$  entsteht durch Fluoreszenz am Schwarzlack des Probenhalters. Der Anstieg im Fluoreszenzspektrum bei  $\lambda = 640 \text{ nm}$  gehört zu einem Peak, dessen Maximum bei  $\lambda = 680 \text{ nm}$  liegt. Das Maximum bei  $\lambda = 680 \text{ nm}$  entsteht durch Rayleigh-Streuung von Strahlung bei der Wellenlänge  $\lambda = 2 \cdot \lambda_{\text{ein}}$ . Bei einer Wellenlänge von  $370,4 \pm 0,5 \text{ nm}$  gibt es eine Raman-Bande. Diese entspricht der Raman-Bande bei  $\lambda = 348,1 \text{ nm}$  im Fluoreszenzspektrum mit  $\lambda_{\text{ein}} = 320 \text{ nm}$ . Die Energiedifferenz zwischen dem Zentrum dieser Bande und der Photonenenergie der einfallenden Strahlung beträgt  $299,5 \pm 0,4 \text{ meV}$ . Diese Energiedifferenz weicht um  $13,5 \pm 0,6 \text{ meV}$  von der entsprechenden Energiedifferenz für das Zentrum der Raman-Bande im Fluoreszenzspektrum für  $\lambda_{\text{ein}} = 320 \text{ nm}$  ab. Diese Abweichung von  $13,5 \text{ meV}$  liegt um mehr als eine Größenordnung über der Unsicherheit für diese Größe  $0,6 \text{ meV}$ . Der relative Fehler aus dem Vergleich der Energiedifferenzen für die Position der Raman-Banden ist groß:  $\gamma_{\text{Raman}} \approx 20$ . Eine rein statistische Ursache kann die Abweichung nicht erklären. Die relativ zur Unsicherheit große Abweichung wird auf folgende Ursachen zurückgeführt:

1. Für die Anpassungskurve ist ein zu einfaches Modell gewählt worden. Die Raman-Bande wird durch zwei Signale beeinflusst: Zum einen wird diese durch den Rayleigh-Peak beeinflusst und zum anderen durch die Schwarzlackbanden. Die relative Höhe der Signale des Rayleigh-Peaks, der Raman-Bande und der Schwarzlackbande hängt von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung ab. Somit hängt auch die Position, die durch Anpassung einer Gauß-Kurve an die Raman-Bande ermittelt worden ist, von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung ab. Der relative Fehler  $\gamma_{\text{Raman}}$  sollte durch Anpassung einer Kurve, die den Verlauf des Rayleigh-Peaks, der

Raman-Bande und der Schwarzlackbande berücksichtigt, reduziert werden.

- Die Feinstruktur der Raman-Bande bei  $\lambda_{\text{ein}} = 320 \text{ nm}$  unterscheidet sich von der Feinstruktur der Raman-Bande bei  $\lambda_{\text{ein}} = 340 \text{ nm}$ , siehe Abbildung 4.1. Die Position der Raman-Bande wird durch die Feinstruktur beeinflusst. Somit kann es durch die Änderung der Feinstruktur eine intrinsische Verschiebung in der Energiedifferenz zwischen einfallender Strahlung und Raman-Bande in Abhängigkeit der Wellenlänge der einfallenden Strahlung geben.

## Fazit der Fluoreszenzmessung

Die Ergebnisse der Fluoreszenzmessung bezüglich des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Zieles der Fluoreszenzmessung werden nun zusammengefasst: Es gibt in TTF-TCNQ zwischen  $\lambda = 340 \text{ nm}$  und  $\lambda = 650 \text{ nm}$  keine Fluoreszenzsignale, deren Intensität mindestens in der Größenordnung der Intensität der Raman-Bande von TTF-TCNQ liegt. Eine Korrektur des berechneten Absorptionsspektrums aus der Transmissionsmessung aufgrund starker Fluoreszenz ist in diesem Bereich nicht erforderlich. Im Bereich von  $\lambda = 340 \text{ nm}$  und  $\lambda = 650 \text{ nm}$  gibt es keine Fluoreszenzstrahlung von TTF-TCNQ-Proben, die ein Problem für die Anregung der Ladungstransferbande (CT<sub>A</sub>) mit  $\lambda_{\text{ein}} < \lambda_{\text{CT}_A} = 3000 \text{ cm}^{-1}$  darstellt. Der Bereich zwischen  $\lambda = 650 \text{ nm}$  und dem Beginn der Ladungstransferbande bei  $\lambda = 1300 \text{ nm}$  ist nicht auf Fluoreszenz untersucht worden.

## 4.4 Transmissionsmessung

### 4.4.1 Experimenteller Aufbau

Der Pressling wird, wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, in eine Halterung geklemmt. Die Halterung kann über einen Kühlfinger mit flüssigem Helium oder flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Die Halterung mit dem Pressling ist von einer Kühlzelle umgeben. In der Kühlzelle herrscht Unterdruck. Die Kühlzelle dient zur Wärmeisolation. Die Transmissionsmessungen sind an einem CARY 5E Spektrometer und an einem Perkin-Elmer BX II FT-IR Spektrometer durchgeführt worden. Die Kühlzelle wird in den Strahlengang des CARY-Spektrometers bzw. des FT-IR-Spektrometers justiert. Durch

ein Fenster in der Seite der Kühlzelle trifft der Strahl des CARY-Spektrometers bzw. des FT-IR-Spektrometers auf die Probe. Durch ein zweites Fenster auf der gegenüberliegenden Seite der Kühlzelle verlässt der Strahl die Kühlzelle wieder.

### **CARY-Spektrometer**

Mit dem CARY 5E Spektrometer kann das Absorptionsspektrum in einem Wellenlängenbereich von  $\lambda = 175 \text{ nm}$  bis  $\lambda = 3300 \text{ nm}$  aufgenommen werden. Die Strahlung wird für verschiedene Wellenlängenbereiche mit verschiedenen Lampen erzeugt. Mit einem Monochromatorsystem aus Prismen und Gittern wird die Wellenlänge der Strahlung eingestellt. Die Bandbreite kann variabel zwischen  $\Delta\lambda = 0,2 \text{ nm}$  und  $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$  eingestellt werden. Die Messungen der TTF-TCNQ-Proben sind mit einer Bandbreite von  $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$  durchgeführt worden. Die Datenpunkte sind im Abstand von  $\Delta\lambda = 0,5 \text{ nm}$  aufgenommen worden. Die Intensität der von der Probe transmittierten Strahlung wird mit einer Halbleiterdiode aus Blei(II)-sulfid gemessen. Die Nachweisgrenze liegt bei einer optischen Dichte von  $OD \approx 6$ . Es gibt beim CARY-Spektrometer einen Referenzstrahlengang. In diesen wird eine Probe mit einem reinen KB-Pressling gebracht. Mit einem rotierenden segmentierten Spiegelrad wird der einfallende Strahl abwechselnd auf den Pressling aus dem Gemisch aus TTF-TCNQ und KBr und auf den Pressling aus reinem KBr geleitet. Die Transmission wird für beide Strahlengänge mit dem gleichen Detektor gemessen. Das Transmissionsspektrum von TTF-TCNQ wird aus der Differenz der Intensität für den Pressling aus dem Gemisch aus TTF-TCNQ und KBr und der Intensität für den reinen KBr-Pressling berechnet. Für den Fall, dass die Proben in den beiden Strahlengängen unterschiedliche Temperaturen haben muss das Transmissionsspektrum korrigiert werden, siehe Abschnitt 4.4.2.

### **FT-IR-Spektrometer**

Mit dem Perkin-Elmer BX II FT-IR Spektrometer kann das Absorptionsspektrum in einem Wellenzahlbereich von  $350 \text{ cm}^{-1}$  bis  $7800 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen werden [Per08a]. Dieser Bereich entspricht einem Wellenlängenbereich von  $1282 \text{ nm}$  bis  $28.571 \text{ nm}$ . Beim Perkin-Elmer BX II FT-IR Spektrometer wird mit einem Hohlraumstrahler Schwarzkörperstrahlung erzeugt. Diese deckt den Wellenlängenbereich von

1282 nm bis 28.571 nm ab. Der polychromatische Schwarzkörperstrahl wird auf die Probe gelenkt. Die von der Probe transmittierte Strahlung wird durch ein Perkin-Elmer Dynascan Interferometer [Kau04] geleitet. Abbildung 4.2 zeigt den Strahlengang dieses Interferometers. Am

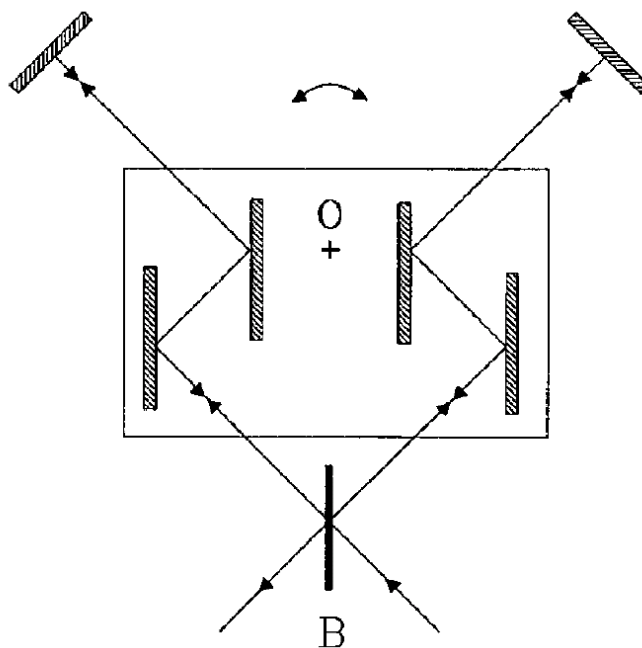


Abbildung 4.2: Strahlengang des Perkin-Elmer Dynascan Interferometers [Kau95]. Am Strahlteiler B wird der Strahl in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Der schwenkbare optische Tisch mit den vier planaren Spiegeln kann um den Punkt O gedreht werden.

Strahlteiler B wird der Strahl in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Die beiden Teilstrahlen werden nach der Durchquerung des Interferometers am Strahlteiler wieder überlagert. Durch Drehung des schwenkbaren optischen Tisches mit den vier Spiegeln (siehe Abbildung 4.2) wird die Differenz der optischen Weglänge der beiden Teilstrahlen  $x$  eingestellt. Die Geschwindigkeit, mit der die Differenz der optischen Weglänge der beiden Teilstrahlen verändert wird, kann variabel zwischen den Werten  $0,1 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  und  $1,5 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  eingestellt werden [Per08b]. Die Spiegelposition wird durch Messung der Interferenzsignale eines Helium-Neon-Lasers kontrolliert [Kau04; Per08b]. Nachdem der von der Probe transmittierte Strahl das Interferometer durchlaufen hat, wird die Intensität dieses Strahls gemessen. Die Intensität wird mit einem temperaturstabilisierten Detektor aus

deutერიემ Triglizinsulfat (DTGS) bestimmt [Per08a]. Zur Detektion der Strahlungsintensität wird die Pyroelektrizität von DTGS genutzt [Gri07]. Die Intensität  $I_{\text{aus}}(x)$ , die vom Detektor gemessen wird, ist eine Funktion der Differenz der optischen Weglänge der beiden Teilstrahlen im Interferometer  $x$  [Kau04; Gri07]:

$$I_{\text{aus}}(x) = \int \frac{dI_{\text{ein}}(\nu)}{d\nu} R_{\text{B}} T_{\text{B}} [1 + m \cos(2\pi\nu x)] d\nu$$

$I_{\text{ein}}(\nu)$  ist die Intensität der Strahlung mit Wellenzahl  $\nu$  vor dem Interferometer.  $R_{\text{B}}$  ist die Reflektanz des Strahlteilers B.  $T_{\text{B}}$  ist die Transmittanz des Strahlteilers B.  $m$  ist die Modulation. Durch  $m$  werden Ungenauigkeiten im geometrischen Aufbau, wie z.B. eine leichte Verkippung der Spiegel, berücksichtigt. Für ein perfekt ausgerichtetes Interferometer ist  $m = 1$ . Die Intensität  $I_{\text{aus}}(x)$  ergibt sich aus der Cosinus-Fouriertransformation der Intensität  $I_{\text{ein}}(\nu)$  [Gri07]. Die Intensität  $I_{\text{aus}}(x)$  wird mit dem FT-IR-Spektrometer in Abhängigkeit der Weglänge gemessen. Aus den Messwerten kann mit einer Fouriertransformation die von der Probe transmittierte Intensität in Abhängigkeit der Wellenzahl  $I_{\text{ein}}(\nu)$  berechnet werden [Gri07]. Die Auflösung des Perkin-Elmer BX II FT-IR Spektrometers liegt unterhalb von  $0,8 \text{ cm}^{-1}$  [Per08b]. Die Auflösung bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 3000 \text{ nm}$  im Transmissionsspektrum ist somit kleiner als  $\Delta\lambda = 0,72 \text{ nm}$ . Das Transmissionsspektrum von TTF-TCNQ kann wie folgt bestimmt werden:

1. Aufnahme des Transmissionsspektrums mit dem Pressling aus reinem KBr.
2. Aufnahme des Transmissionsspektrums mit dem Pressling aus dem Gemisch aus TTF-TCNQ und KBr.
3. Subtraktion des Transmissionsspektrums mit dem Pressling aus reinem KBr vom Transmissionsspektrum mit dem Pressling aus dem Gemisch aus TTF-TCNQ und KBr.

Die Transmissionsspektren für die in den Punkten 1 und 2 beschriebenen Proben müssen nacheinander gemessen werden. Im Gegensatz zum CARY 5E Spektrometer verfügt das Perkin-Elmer BX II FT-IR Spektrometer über keinen Referenzstrahlengang, in den eine Referenzprobe gebracht werden könnte [Per08a]. Bei der Subtraktion der Spektren in den Punkten 1 und 2 wird der Einfluss von Umgebungsstrahlung auf das Transmissionsspektrum von TTF-TCNQ eliminiert.

## 4.4.2 Auswertung der Daten

### Berechnung der optischen Dichte

Im Folgenden wird der Pressling aus dem Gemisch aus TTF-TCNQ und KBr mit Pressling 1 bezeichnet. Der Pressling aus reinem KBr wird mit Pressling 2 bezeichnet. Für den Fall, dass Streuung und Reflektion in und am Pressling 1 vernachlässigt werden kann, folgt aus dem Lambert-Beer-Gesetz [Bra88; Hes05]:

$$I_{\text{trans},1} = I_0 \cdot 10^{-OD} \cdot 10^{-\widehat{OD}} \quad (4.1)$$

Hierbei ist  $I_{\text{trans},1}$  die absorbierte Intensität des Presslings 1.  $I_0$  ist die Intensität der einfallenden Strahlung. Mit  $OD$  wird die optische Dichte der TTF-TCNQ-Kristalle im Pressling 1 bezeichnet.  $\widehat{OD}$  ist die optische Dichte von KBr im Pressling 1. Für Pressling 2 gilt für den Fall, dass Streuung und Reflektion in und am Pressling vernachlässigt werden kann, entsprechend:

$$I_{\text{trans},2} = I_0 \cdot 10^{-\widehat{OD}} \quad (4.2)$$

Aus den Gleichungen 4.1 und 4.2 folgt:

$$OD = \log_{10} \left( \frac{I_{\text{trans},2}}{I_{\text{trans},1}} \right) \quad (4.3)$$

Die optische Dichte ergibt sich aus dem dekadischen Logarithmus des Quotienten der gemessenen transmittierten Intensitäten von Pressling 1 und Pressling 2. Die Reflektivität und die elastische Streuung werden bei der Auswertung der Daten vernachlässigt. Es könnte sein, dass durch die Vernachlässigung der Reflektivität ein Fehler entsteht. Dies wird nun erläutert. Die Reflektivität von TTF-TCNQ-Kristallen ist von Grant und Mitarbeitern gemessen worden [Gra73]. Abbildung 4.3 zeigt die Reflektivität für parallel zur b-Achse und senkrecht zur b-Achse polarisiertes Licht in Abhängigkeit der Photonenenergie.

Elektromagnetische Strahlung wird bei senkrechtem Einfall auf die Kristalloberfläche zu weniger als 10% reflektiert. Für senkrecht zur b-Achse polarisiertes Licht gibt es zwischen 0,5 eV und 4,8 eV nur schwache Modulationen in der Reflektivität. Für parallel zur b-Achse polarisiertes Licht gibt es zwischen 0,5 eV und 4,8 eV starke Modulationen in der Reflektivität. Bei 0,9 eV steigt die Reflektivität mit kleiner werdender Photonenenergie von 1% auf über 30% an. Bei der Probenpräparation ist darauf geachtet worden, kleine Kristalle mit einem Durchmesser in der

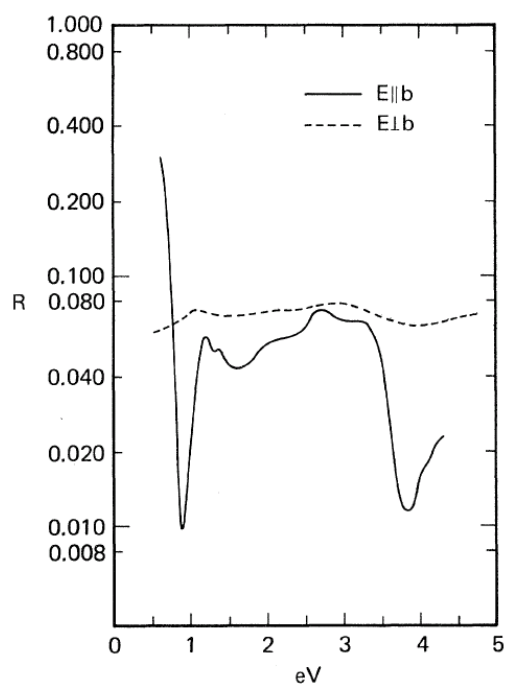


Abbildung 4.3: Reflektivität von TTF-TCNQ-Kristallen bei senkrechtem Einfall auf die Kristalloberfläche [Gra73]. Die durchgezogene Linie beschreibt den Verlauf der Reflektivität für parallel zur b-Achse polarisiertes Licht in Abhängigkeit der Photonenenergie. Die gestrichelte Linie beschreibt den Verlauf der Reflektivität für senkrecht zur b-Achse polarisiertes Licht in Abhängigkeit der Photonenenergie.

Größenordnung von einem Zehntelmikrometer herzustellen. Die Transmission für Kristalle mit einem Zehntelmikrometer Durchmesser liegt bei 20 % für parallel zur b-Achse polarisiertes Licht (siehe Abbildung 3.9). Es ist daher zu beachten, dass die berechnete optische Dichte bei Vernachlässigung der reflektierten Intensität im Bereich von 0,9 eV ( $\cong 7300 \text{ cm}^{-1}$ ) vom tatsächlichen Verlauf abweichen kann.

### Optische Dichte von TTF-TCNQ bei Raumtemperatur

Abbildung 4.4 zeigt auf der linken Seite die optische Dichte von TTF-TCNQ bei Raumtemperatur. Das Absorptionsspektrum beginnt bei einer Wellenzahl von  $\nu = 2200 \text{ cm}^{-1}$  und endet bei einer Wellenzahl von  $\nu = 50\,000 \text{ cm}^{-1}$ . Die Datenpunkte von  $\nu = 2200 \text{ cm}^{-1}$  bis  $\nu = 3300 \text{ cm}^{-1}$



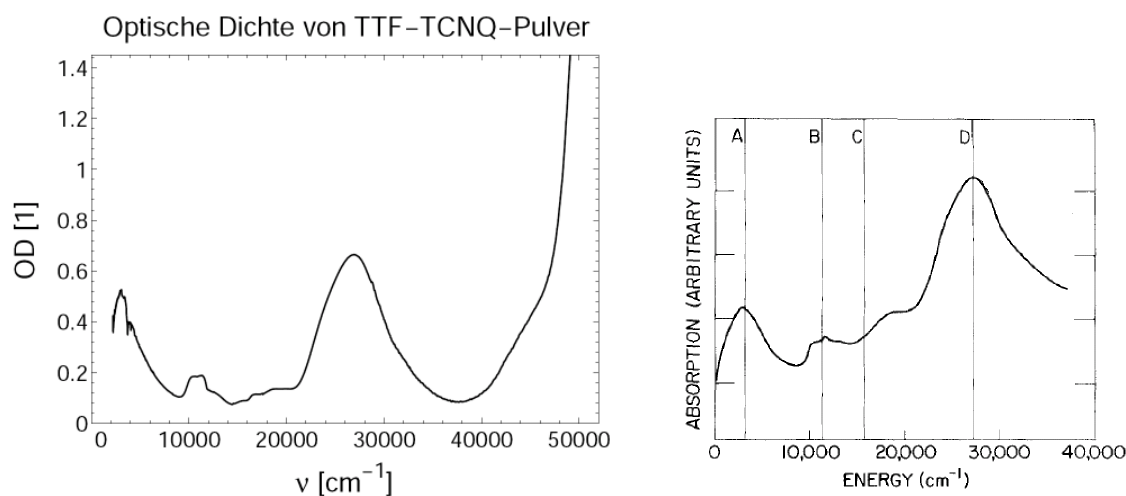


Abbildung 4.4: Optische Dichte von TTF-TCNQ. Auf der linken Seite der Abbildung wird die optische Dichte von TTF-TCNQ gezeigt. Auf der rechten Seite der Abbildung wird zum Vergleich die von Torrance und Mitarbeitern gemessene Absorption von TTF-TCNQ, welche der optischen Dichte von TTF-TCNQ entspricht, gezeigt [Tor75; Hes05]. Die Absorption wird im rechten Teilbild der Abbildung in willkürlichen Einheiten angegeben.

sind mit dem FT-IR-Spektrometer aufgenommen worden. Die Datenpunkte von  $\nu = 3300 \text{ cm}^{-1}$  bis  $\nu = 50\,000 \text{ cm}^{-1}$  stammen aus der CARY-Messung. Auf der rechten Seite von Abbildung 4.4 wird zum Vergleich die Absorption von TTF-TCNQ aus der Messung von Torrance und Mitarbeitern [Tor75; Tor77a; Tor77b; Tor79a] gezeigt. Die Messung von Torrance und Mitarbeitern ist mit der gleichen Methode wie die Messung für diese Doktorarbeit durchgeführt worden. An der y-Achse im rechten Teilbild von Abbildung 4.4 ist die Größe Absorption aufgetragen. Diese Größe entspricht der optischen Dichte [Hes05; Bra88; Ver96]. Der Verlauf der Absorptionskurve im linken Teilbild von Abbildung 4.4 kann mit dem Verlauf der Absorptionskurve im rechten Teilbild von Abbildung 4.4 verglichen werden. Die Maxima und Minima aus der Messung von Torrance sind mit der entsprechenden Breite auch in der Messung für diese Doktorarbeit zu finden. Die relative Lage der Maxima in y-Richtung weicht in den beiden Messungen leicht voneinander ab.

Es ist normal, dass die Absorptionskurven bei Messungen einer Substanz in einer KBr-Matrix leicht verzerrt sind [Jac88]. Der Grund hierfür liegt in der Inhomogenität der KBr-Presslinge. Die Eigenschaft von KBr Wasser anzuziehen verfälscht die Absorptionsspektren. Zum einen werden die

Absorptionsspektren von der Absorption durch Wasser verfälscht. Zum anderen führt Einlagerung von Wasser zur Degeneration der TTF-TCNQ-Kristalle. Bei Datenpunkten, die zu späteren Zeitpunkten aufgenommen worden sind, ist weniger TTF-TCNQ-Substanz im Pressling gewesen als bei Datenpunkten, die zu früheren Zeitpunkten aufgenommen worden sind. Eine andere Ursache für den leicht unterschiedlichen Verlauf könnte eine unterschiedliche Größe der TTF-TCNQ-Kristalle im Pressling sein. In diesem Fall würde die Reflektion des einfallenden Strahls an der Grenzschicht zwischen KBr-Matrix und TTF-TCNQ-Kristall die Messwerte unterschiedlich stark beeinflussen. Eine weitere Möglichkeit des unterschiedlichen Verlaufs könnte sein, dass in einem der Experimente die Korngröße des KBr-Pulvers vor dem Pressen zu klein oder zu groß gewählt worden ist. Wird die Korngröße zu klein oder zu groß gewählt, kann es im Pressling zu Streulichtverlusten, deren Größe von der Wellenlänge abhängt, kommen [Hes05]. Der Einfluss der Reflektivität an der Grenzschicht zwischen KBr-Matrix und TTF-TCNQ-Kristall auf das Absorptionsspektrum ist im vorigen Abschnitt, indem die Berechnung der optischen Dichte beschrieben wird, erläutert worden.

Im rechten Teilbild von Abbildung 4.4 sind die Positionen der Banden für den Ladungsübertrag innerhalb der Molekülstapel sowie die Positionen von elektronischen Molekülorbitalanregungen eingezeichnet [Tor75; Tor77a]. Mit A wird die Ladungstransferbande CT\_A und mit B die Ladungstransferbande CT\_B gekennzeichnet (siehe Abschnitt 3.1.6). Die Ladungstransferbande CT\_B wird durch elektronische Anregung von neutralen TCNQ-Monomeren, TCNQ-Anionen-Monomeren und von Dimeren aus TCNQ-Anionen überlagert [Hub78; Tor75; Tan76a; Kam78]. Bei dieser Anregung wird elektromagnetische Strahlung, deren Polarisationsrichtung in der Molekülebene liegt, absorbiert [Tor75]. Die Normale der TCNQ-Moleküle schließt einen Winkel von  $34^\circ$  mit der b-Achse ein. Die Projektion der Polarisationsrichtung der absorbierten elektromagnetische Strahlung auf die b-Achse ist somit kleiner als die Projektion der Polarisationsrichtung der absorbierten elektromagnetische Strahlung auf die *ac*-Ebene [Hub78]. Bei der Anregung des Ladungstransfers innerhalb der Molekülstapel wird elektromagnetische Strahlung, deren Polarisationsrichtung parallel zur b-Richtung liegt, absorbiert. Durch die Messung der Absorption in Abhängigkeit der Polarisierung kann somit zwischen der Anregung des Ladungsübertrags und der elektronischen Molekülorbitalanregung unterschieden werden. Außerdem kann durch Vergleich des TTF-TCNQ-Absorptionsspektrums mit Absorptionsspektren von TTF-Lösungen und von TCNQ-Lösungen der

Anteil der elektronischen Anregungen an der Absorption abgeschätzt werden [Hub78; Tor79b; Yug02; Fig96; Tom74].

Die Position der Ladungstransferbande zwischen TTF-Molekülstapel und TCNQ-Molekülstapel bei einer Wellenlänge von  $\nu = 4300 \text{ cm}^{-1}$  ist auf beiden Teilabbildungen von Abbildung 4.4 nicht zu erkennen. Die Position dieser Ladungstransferbande wird im rechten Teilbild von Abbildung 4.4 nicht gekennzeichnet. Durch C wird die Position von mehreren intramolekularen elektronischen Anregungen gekennzeichnet. In der Nähe dieser Position gibt es Signale der elektronischen Anregung von neutralen TTF-Monomeren, TTF<sup>+</sup>-Monomeren, neutralen TCNQ-Monomeren, TCNQ<sup>-</sup>-Monomeren und TCNQ<sup>-</sup>-Dimeren [Hub78; Tor79b; Jea76; Zim99; Lia08; Yug02]. Die Überlagerung dieser Signale ruft die Modulation der Absorptionskurve auf der linken Seite der Abbildung 4.4 zwischen  $\nu = 15\,000 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 18\,500 \text{ cm}^{-1}$  hervor. Auf der rechten Seite in Abbildung 4.4 wird nur das von der TCNQ<sup>-</sup>-Dimer-Anregung stammende Signal bei  $\nu = 18\,000 \text{ cm}^{-1}$  aufgelöst. Durch D wird ähnlich wie bei C die Position der elektronischen Anregung von neutralen TTF-Monomeren, TTF<sup>+</sup>-Monomeren, neutralen TCNQ-Monomeren, TCNQ<sup>-</sup>-Monomeren und TCNQ<sup>-</sup>-Dimeren gekennzeichnet [Hub78; Yug02; Fig96; Tom74; Jea76; Bae00; Inz84; Huc98; Krá77; Bri74a; Hir70; Zim99; Lia08; And01; Tan76a].

Der Messbereich des Absorptionsspektrums auf der rechten Seite der Abbildung 4.4 endet bei ungefähr  $\nu = 37\,500 \text{ cm}^{-1}$ . Im Absorptionsspektrum auf der linken Seite der Abbildung 4.4 gibt es einen starken Anstieg der Absorption zwischen  $\nu = 37\,500 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 50\,000 \text{ cm}^{-1}$ . In diesen Anstieg fallen Signale der elektronischen Anregung von TCNQ-Dianion-Monomeren bei  $\nu = 42\,000 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $\nu = 48\,000 \text{ cm}^{-1}$  [Suc76]. Auch die Absorption durch TTF-Kation-Monomere wirkt sich auf den Bereich zwischen  $\nu = 37\,500 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 50\,000 \text{ cm}^{-1}$  im Absorptionsspektrum aus [Tor79b].

Die Ladungstransferbande ist in einigen Bereichen moduliert. Diese Modulationen werden im nächsten Abschnitt, in welchem die temperaturabhängigen des Absorptionsmessungen in TTF-TCNQ diskutiert werden, behandelt.

## Temperaturabhängigkeit der optischen Dichte von TTF-TCNQ

Abbildung 4.5 zeigt die optische Dichte von TTF-TCNQ für verschiedene Temperaturen. Die Messkurven sind um 0,003 in der optischen Dichte pro

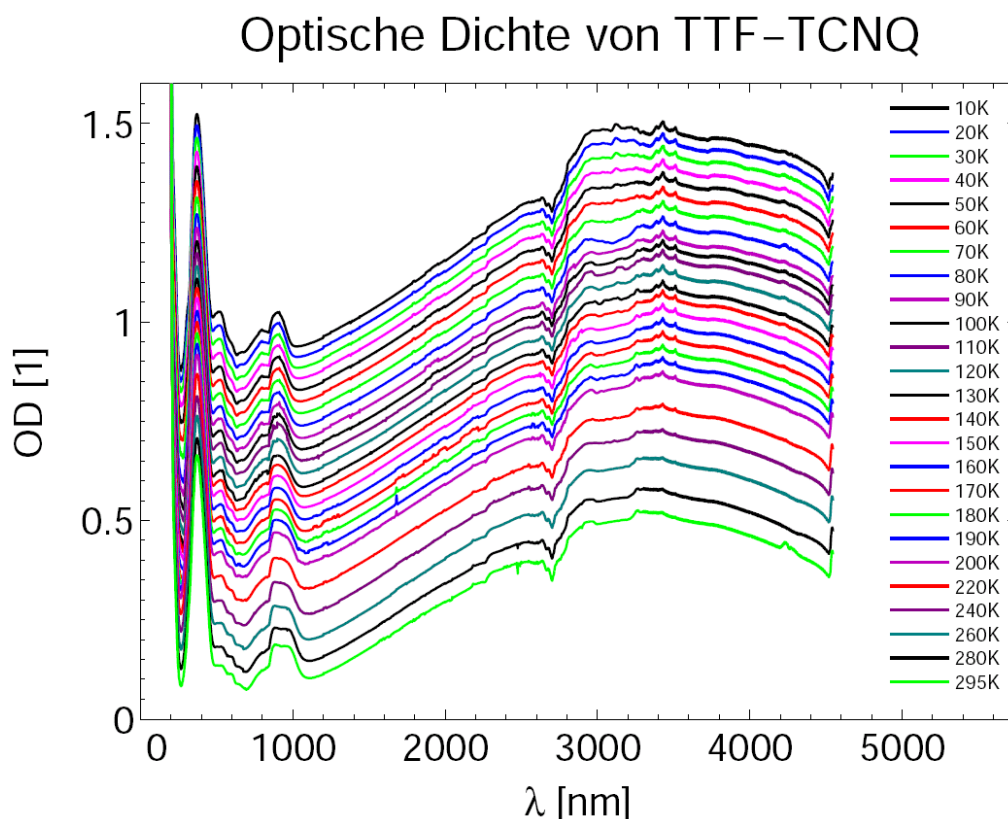


Abbildung 4.5: Optische Dichte von TTF-TCNQ für verschiedene Temperaturen. Die Absorptionskurven sind verschoben worden, um diese gleichzeitig in einer Abbildung darstellen zu können. Pro Kelvin Abweichung der Messtemperatur von der Raumtemperatur sind die Absorptionskurven um 0,003 in y-Richtung verschoben worden.

Kelvin Abweichung der Messtemperatur von der Raumtemperatur verschoben worden. Die Messkurven sind gegen die Wellenlänge anstatt gegen die Wellenzahl bzw. den Logarithmus der Wellenzahl aufgetragen worden. In diesem Unterabschnitt wird der Bereich des Absorptionsspektrums in der Nähe der Ladungstransferbande CT\_A betrachtet. Durch die Verschiebung der Kurven kann der Verlauf von Messkurven bei verschiedenen Messtemperaturen in diesem Bereich

miteinander verglichen werden. Durch die Wahl, die optischen Dichte gegen die Wellenzahl aufzutragen, wird der Bereich der Ladungstransferbande stärker hervorgehoben als dies bei der Darstellung der optische Dichte in Abhängigkeit der Wellenzahl oder des Logarithmus der Wellenzahl der Fall wäre. Die Absorptionskurven sind in Abbildung 4.5 in einem Bereich der Wellenlänge von  $\lambda = 200$  nm bis  $\lambda = 4545$  nm dargestellt. Die Datenpunkte von  $\lambda = 200$  nm bis  $\lambda = 3300$  nm sind mit dem CARY-Spektrometer aufgenommen worden. Die Datenpunkte von  $\lambda = 3300$  nm bis  $\lambda = 4545$  nm stammen aus der FT-IR Messung. Bei der CARY-Messung ist neben dem Pressling aus dem Gemisch aus TTF-TCNQ und KBr die temperaturabhängige Absorption eines reinen KBr-Presslings gemessen worden. Bei der FT-IR-Messung ist keine temperaturabhängige Messung eines KBr-Presslings durchgeführt worden. Die Absorptionskurven des Presslings aus dem Gemisch aus TTF-TCNQ und KBr bei verschiedenen Temperaturen sind mit der Absorptionskurve eines reinen KBr-Presslings bei Raumtemperatur korrigiert worden. Auf diese Weise sind die Werte aus der FT-IR-Messung aus folgenden zwei Gründen leicht verfälscht worden. Zum einen ist der Einfluss der leichten Temperaturabhängigkeit der Absorption von KBr auf die Messwerte nicht korrigiert worden. Zum anderen ist der Einfluss der Absorption von Wasser auf die Messwerte nicht korrigiert worden. Die Einlagerung und Anlagerung von Feuchtigkeit und Eis im bzw. am Pressling nimmt im Laufe der Zeit und mit abnehmender Temperatur zu.

Es gibt zwei Wasserbanden im Bereich der Ladungstransferbande CT\_A. Durch gasförmiges Wasser, welches als Luftfeuchtigkeit in der Umgebungsluft enthalten ist, entsteht eine Bande im Absorptionsspektrum zwischen  $\lambda = 2550$  nm und  $\lambda = 2820$  nm [Atk08]. Durch flüssiges und gefrorenes Wasser entsteht eine Bande im Absorptionsspektrum zwischen  $\lambda = 2780$  nm und  $\lambda = 3230$  nm [Hes05]. Beide Wasserbanden fallen in den Bereich der Datenpunkte, die mit dem CARY-Spektrometer aufgenommen worden sind. Zwischen  $T = 170$  K und  $T = 150$  K bilden sich mit abnehmender Temperatur zwei Banden auf der Ladungstransferbande CT\_A. Die Banden liegen bei  $\lambda = 3720$  nm und bei  $\lambda = 4020$  nm, siehe Abbildung 4.5. Der Intensitätsverlauf dieser Banden entspricht dem Intensitätsverlauf der Wasserbanden im unkorrigierten Absorptionsspektrum des TTF-TCNQ-Presslings. Es ist wahrscheinlich, dass diese Signale durch Wasser und Eis im bzw. am Pressling hervorgerufen werden.

Am Rand der Wasserbande liegen zwischen  $\lambda = 3200$  nm und  $\lambda = 3600$  nm

die Signale der C–H-Streckschwingungen [Vol00]. Im unkorrigierten Absorptionsspektrum des TTF-TCNQ-Presslings kann ein gemeinsames Anwachsen von Wasserbanden und der C–H-Streckschwingungen mit der Temperatur beobachtet werden. Diese Signale stammen nicht von den C–H-Bindungen im TTF-TCNQ-Molekül. Vielmehr überdecken diese die Signale der C–H-Bindungen im TTF-TCNQ-Molekül. Das Signal der C–H-Streckschwingung des TTF-Moleküls liegt bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 3220$  nm [Ete78; Tan74; Car76; Ric77]. Das Signal der C–H-Streckschwingung des TCNQ-Moleküls liegt bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 3240$  nm [Ete78; Tan74; Car76; Ric77]. In der Mitte der 70er Jahre ist diskutiert worden, ob die C–H-Streckschwingung an die Peierlsverzerrung in TTF-TCNQ koppelt. Carneiro vermutete, dass in der C–H-Streckschwingung von TTF-TCNQ eine Kohn-Anomalie beobachtet werden könnte [Car76]. Rice und Lipari wiesen darauf hin, dass die Elektron-Phonon-Kopplung der C–H-Bindung zu schwach für ein Auftreten der Kohn-Anomalie sei [Ric77]. Eine temperaturabhängige Messung des Transmissionsspektrums und der Reflektivität von TTF-TCNQ von Etemad zeigte, dass die Vermutung von Carneiro nicht zutreffend ist [Ete78; Ete81].

In der Untersuchung von Etemad ist eine Kohn-Anomalie in der  $C\equiv N$ -Streckschwingungsmode  $\nu_{19}$  gefunden worden [Ete81]. Die  $C\equiv N$ -Streckschwingung setzt sich aus den Moden  $\nu_{19}$  und  $\nu_{33}$  zusammen. Auf der linken Seite in Abbildung 4.6 werden die beiden Moden dargestellt. Die Moden  $\nu_{19}$  und  $\nu_{33}$  sind bei Raumtemperatur entartet. Mit der Mode  $\nu_{19}$  ändert sich das Dipolmoment des TCNQ-Moleküls in b-Richtung. Mit der Mode  $\nu_{33}$  ändert sich das Dipolmoment des TCNQ-Moleküls in a-Richtung. Das Dipolmoment des TCNQ-Moleküls in b-Richtung wird durch die Mode  $\nu_{33}$  nicht geändert. Mit abnehmender Temperatur wird die  $C\equiv N$ -Bindung steifer. Dies bewirkt eine Verschiebung der Wellenlänge der Anregungsstrahlung der  $C\equiv N$ -Streckschwingungsmoden zu kleineren Werten. Mit abnehmender Temperatur werden Fluktuationen der Peierls-Verzerrung größer. Ladungsdichtewellen werden mit abnehmender Temperatur in TTF-TCNQ stärker. Die  $C\equiv N$ -Streckschwingungsmode  $\nu_{19}$  koppelt an die Ladungsdichtewellen. Durch die Kopplung wird die Anregungswellenlänge dieser Mode auf kleinere Werte renormiert. Dieser Effekt wird als Kohn-Anomalie bezeichnet, siehe Abschnitt 2.1.6 und Abschnitt 2.1.7. Die Verschiebung der Wellenlänge durch die Kohn-Anomalie ist stärker als die Verschiebung durch die Änderung der Bindungssteife bei tiefen Temperaturen. Mit abnehmender Temperatur wandert das Signal der

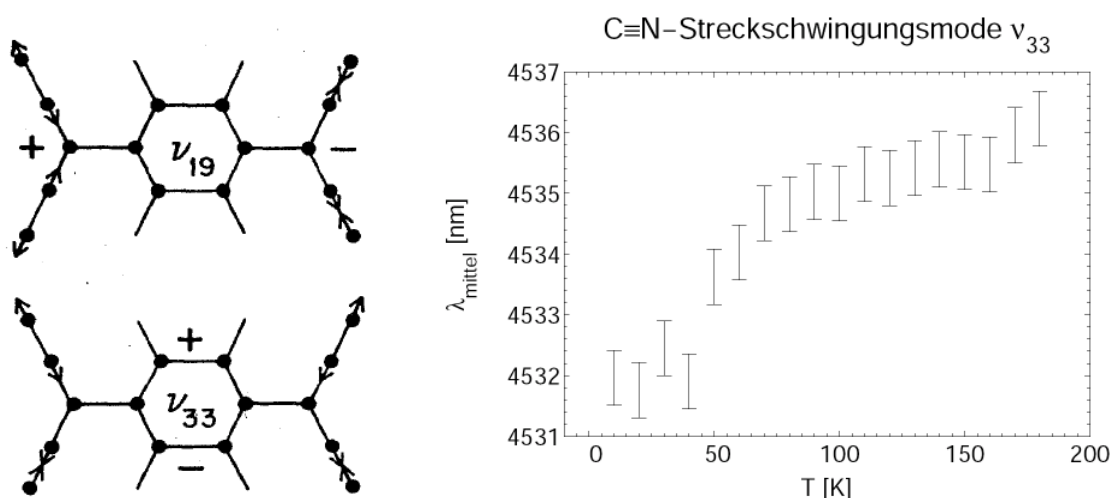


Abbildung 4.6: C $\equiv$ N-Streckschwingung in TTF-TCNQ. Auf der linken Seite werden die beiden C $\equiv$ N-Streckschwingungsmode  $\nu_{19}$  und  $\nu_{33}$  gezeigt. Auf der rechten Seite wird der Verlauf der Position der C $\equiv$ N-Streckschwingungsmode  $\nu_{33}$  mit der Temperatur gezeigt.

$\nu_{19}$ -Mode zu größeren Wellenlängen. Im Bereich der Phasenübergänge von TTF-TCNQ, bei einer Temperatur von  $T \approx 50$  K, liegt das Signal der  $\nu_{19}$ -Mode außerhalb des Messbereichs der Absorptionsmessung, siehe Abbildung 4.5. Nur die ansteigende Flanke der  $\nu_{19}$ -Mode liegt innerhalb des Messbereichs. Das Signal der  $\nu_{33}$ -Mode liegt vollständig innerhalb des Messbereichs. Dieses ist als kleines Signal bei einer Wellenlänge von  $\lambda \approx 4532$  nm in der Flanke der  $\nu_{19}$ -Mode zu erkennen. Die Flanke ist durch eine Kurve, die aus der Summe von drei Gauß-Funktionen und einem linearen Untergrund gebildet wird, angepasst worden. Die Position ist durch Anpassung einer Funktion, welche aus der Summe von drei Gauß-Funktionen und einem linearen Untergrund gebildet wird, bestimmt worden. Für die Gauß-Funktionen sind jeweils die Parameter Mittelwert, Standardabweichung und Höhe angepasst worden. Für den linearen Untergrund ist nur die Höhe angepasst worden. Die Steigung des linearen Untergrunds ist auf null gesetzt worden und nicht angepasst worden. Mit der ersten Gauß-Funktion wird die Flanke des Signals der  $\nu_{19}$ -Mode angepasst. Mit der zweiten Gauß-Funktion wird ein schwaches Signal, dessen Position bei ungefähr 4525 nm liegt, angepasst. Die Position dieses Signals liegt bei etwas kleineren Wellenlängen als die Position der  $\nu_{33}$ -Mode. Dieses schwache Signal ist auch in der Messung von Etemad zu beobachten [Ete81]. Mit der dritten Gauß-Funktion wird das Signal der  $\nu_{33}$ -Mode



angepasst. In Abbildung 4.7 wird die Änderung der drei Signale mit der Temperatur für Temperaturen zwischen  $T = 10\text{ K}$  und  $T = 180\text{ K}$  dargestellt. Die drei Signale sind besonders deutlich für eine Messtemperatur von  $T = 10\text{ K}$  in Abbildung 4.7 zu erkennen. Die drei Signale konnten für Messtemperaturen unterhalb einer Temperatur von  $T = 190\text{ K}$  in der Darstellung „Absorptionsgrad gegen Wellenlänge“ mit einem Matlab-Programm angepasst werden. Für Messtemperaturen, die oberhalb einer Temperatur von  $T = 180\text{ K}$  lagen, können die Signale ohne Verringerung der Anzahl der freien Parameter bei der Anpassung nicht mehr voneinander getrennt werden. Auf der rechten Seite in Abbildung 4.6 wird der Verlauf der Position des Signals der  $\nu_{33}$ -Mode gezeigt. Die Position des Signals der  $\nu_{33}$ -Mode entspricht dem Mittelwert  $\lambda_{\text{mittel}}$  der an das Signal der  $\nu_{33}$ -Mode angepassten Gauß-Funktion. Im Verlauf der Position des Signals der  $\nu_{33}$ -Mode ist zwischen den Datenpunkten bei den Temperaturen von  $T = 50\text{ K}$  und  $T = 40\text{ K}$  ein Sprung zu kleineren Werten der Wellenlänge zu erkennen. Es gibt einen entsprechenden Sprung in der Messung von Etemad im Verlauf der Position des Signals der  $\nu_{19}$ -Mode bei den gleichen Temperaturen. Bei diesem Sprung vergrößert sich die Wellenlänge der Position des Signals der  $\nu_{19}$ -Mode mit abnehmender Temperatur. Ein Sprung im Verlauf der Position des Signals der  $\nu_{33}$ -Mode ist nach der Messung von Etemad nicht zu erwarten gewesen. Die Absorptionsmessung sollte noch einmal in der Nähe des Signals der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung wiederholt werden. Das Signal der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung könnte als Indikator eines photoinduzierten Phasenübergangs bei einer zeitaufgelösten Messung, bei der mit einem optischen Puls angeregt und mit einem optischen Puls abgetastet wird, genutzt werden.

Es wird nun der temperaturabhängige Verlauf der Position, der Breite und der Höhe der Ladungstransferbande CT\_A untersucht. Abbildung 4.8 a) zeigt die Absorptionskurven aus Abbildung 4.5 im Bereich der Ladungstransferbande CT\_A zwischen  $\lambda = 1150\text{ nm}$  und  $\lambda = 4478\text{ nm}$ . Anstelle der optischen Dichte ist der Absorptionsgrad  $\frac{I_{\text{abs}}}{I_0}$  dargestellt. Der Verlauf der Messkurven entspricht zufälligerweise in der Darstellungsform „Absorptionsgrad gegen Wellenlänge“ eher einer Gauß-Kurve als die Darstellungen „Optische Dichte gegen Wellenlänge“, „Optische Dichte gegen Wellenzahl“ oder „Optische Dichte gegen Logarithmus der Wellenzahl“. Die Absorptionskurven sind grau dargestellt. Die Gauß-Kurven, die an die Absorptionskurven angepasst worden sind, sind schwarz dargestellt. Die Reihenfolge der Kurven in dieser Abbildung entspricht der Reihenfolge der Kurven in Abbildung 4.5. Von oben nach



## C≡N–Streckschwingung

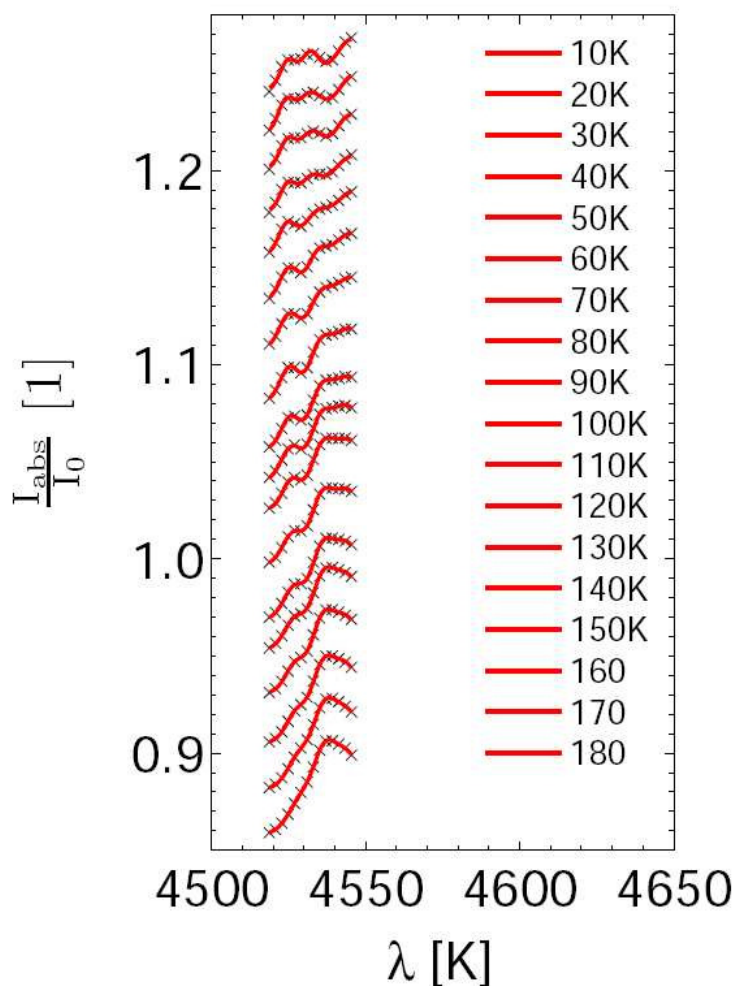


Abbildung 4.7: Absorptionsgrad in Abhängigkeit der Wellenlänge im Bereich der C≡N-Streckschwingung für verschiedene Messtemperaturen. Der Verlauf des Absorptionsgrads für Messtemperaturen von  $T = 10\text{ K}$  bis  $T = 180\text{ K}$  wird durch schwarze Kreuze dargestellt. An den Verlauf des Absorptionsgrads ist eine Kurve, die in grauer Farbe dargestellt ist, angepasst worden. Die Anpassungskurve setzt sich aus drei Gauß-Funktionen und einem linearen Untergrund zusammen.

unten sind die Kurven folgendermaßen angeordnet:  $T = 10\text{ K}$ ,  $20\text{ K}$ ,  $\dots$ ,  $280\text{ K}$ ,  $295\text{ K}$ . Die Höhe, der Mittelwert und die Standardabweichung der

Gauß-Kurve und ein linearer Untergrund mit Steigung null sind angepasst worden. Die Datenpunkte zwischen  $\lambda = 2150$  nm bis  $\lambda = 3520$  nm sind für die Anpassung der Gauß-Funktionen mit kleinen Gewichtungsfaktoren versehen worden. In dem Bereich zwischen  $\lambda = 2150$  nm bis  $\lambda = 3520$  nm ist der Einfluss der Wasserbanden und der C–H-Streckschwingungsbanden auf das Absorptionsspektrum groß.

Abbildung 4.8 b) zeigt die aus der Anpassungskurve geschätzte Höhe der Ladungstransferbande in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese Größe ist aus der Höhe der Gauß-Kurve, dem linearen Untergrund und der künstlichen Verschiebung der Absorptionskurven berechnet worden. Aus der Höhe der Ladungstransferbande  $CT\_A$  bezüglich des Absorptionsgrades ist die Höhe der Ladungstransferbande bezüglich der optischen Dichte berechnet worden. Die Höhe entspricht dem Wert der optischen Dichte der Ladungstransferbande am Maximum ohne Verschiebung der Absorptionskurven. Im Temperaturbereich der Phasenübergänge gibt es keine charakteristischen Änderungen im Verlauf der Bandenhöhe mit der Temperatur. Die Höhe der Ladungstransferbande steigt abgesehen von den Werten für Temperaturen zwischen  $T = 80$  K und  $T = 130$  K monoton mit fallender Temperatur. Bei Raumtemperatur liegt die Höhe der Ladungstransferbande um  $18,0 \pm 0,8\%$  unterhalb der Höhe der Ladungstransferbande bei einer Temperatur von  $T = 10$  K. Torrance und Mitarbeiter untersuchten die temperaturabhängige Absorption von TTF-TCNQ-Pulver, welches in KBr bzw. Polyethylen dispergiert worden ist [Tan76b; Tor74a; Tor74c; Tor74b]. Es ist festgestellt worden, dass die Absorption durch die Ladungstransferbande bei Raumtemperatur um 20% kleiner ist als bei  $T = 5$  K [Tor74b]. Das Ergebnis der Messung von Torrance stimmt innerhalb von drei Standardabweichungen mit dem Ergebnis dieser Messung überein.

Die Änderung der Höhe der Ladungstransferbande mit der Temperatur kann wie folgt erklärt werden [Tor74b]: Mit steigender Temperatur dehnt sich das TTF-TCNQ-Kristallgitter aus. Durch die Ausdehnung des Kristallgitters wird das Transferintegral (siehe Abschnitt 2.1.2) kleiner. Durch die Verringerung des Transferintegrals wird die Rate des Ladungsübertrags verkleinert. Die Höhe der Ladungstransferbande nimmt deshalb mit zunehmender Temperatur ab. Es gibt Unterschiede im Verlauf der temperaturabhängigen Änderung der Höhe der Ladungstransferbande in verschiedenen Temperaturbereichen. Anomalien im Bereich der Phasenübergänge treten aber nicht auf. Auch in der Messung von Torrance und Mitarbeitern sind keine Anomalien im Bereich der Phasenübergänge

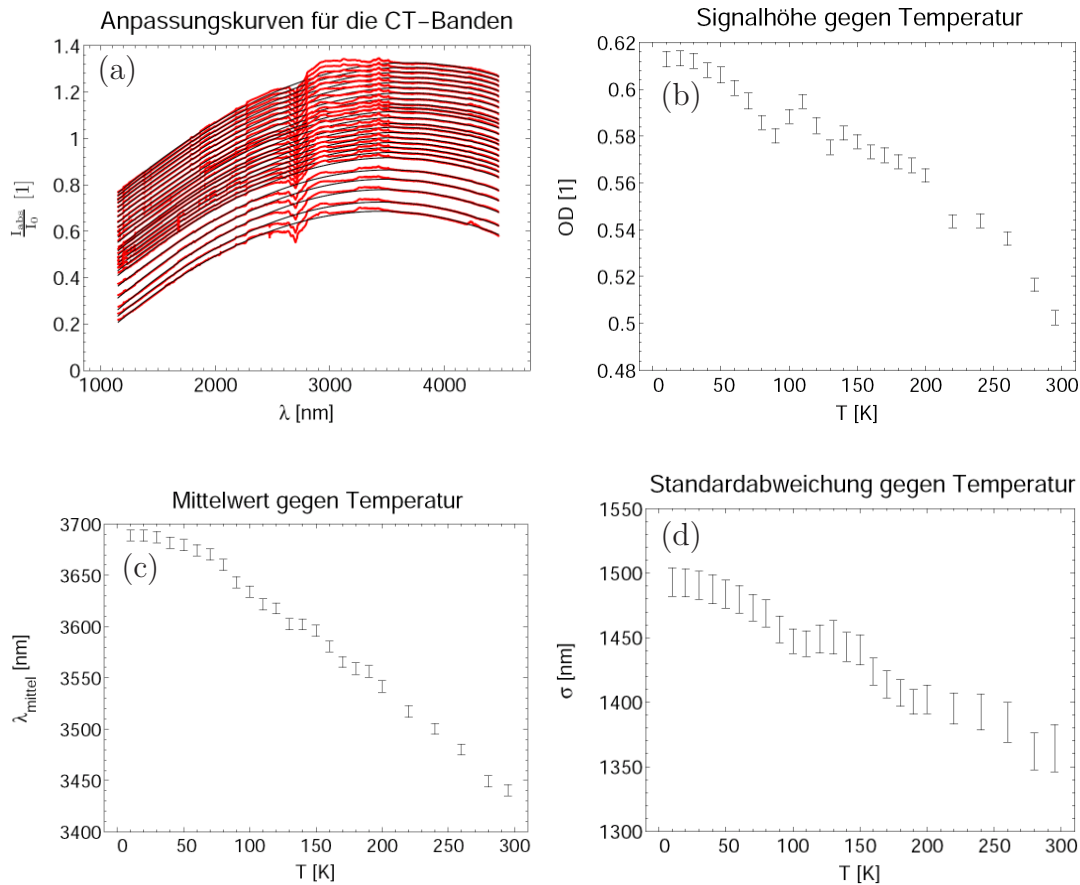


Abbildung 4.8: Bestimmung der Höhe, der Position und der Breite der Ladungstransferbande mit Anpassungskurven für verschiedene Temperaturen: (a) Die Absorptionskurven aus Abbildung 4.5 werden im Bereich der Ladungstransferbande CT\_A von  $\lambda = 1150$  nm bis  $\lambda = 4478$  nm dargestellt. Anstelle der optischen Dichte ist der Absorptionsgrad  $\frac{I_{\text{abs}}}{I_0}$  dargestellt. Die Absorptionskurven sind grau dargestellt. Die Gauß-Kurven, die an die Absorptionskurven angepasst worden sind, sind schwarz dargestellt. Die Reihenfolge der Kurven in dieser Abbildung entspricht der Reihenfolge der Kurven in Abbildung 4.5: Von oben nach unten sind die Kurven folgendermaßen angeordnet:  $T = 10$  K, 20 K,  $\dots$ , 280 K, 295 K. (b) Höhe der Ladungstransferbande in Abhängigkeit der Temperatur. Die Höhe gibt den Wert der optischen Dichte und nicht den Absorptionsgrad für die Ladungstransferbande am Maximum an. (c) Mittelwert der Gauß-Kurve in Abhängigkeit der Temperatur. (d) Standardabweichung der Gauß-Kurve in Abhängigkeit der Temperatur.

beobachtet worden [Tor74b]. Die Werte der optischen Dichte für Temperaturen zwischen  $T = 140$  K und  $T = 200$  K liegen auf einer Geraden

*g.* Die Werte der optischen Dichte, die bei Temperaturen zwischen  $T = 220$  K und  $T = 295$  K aufgenommen worden sind, liegen unterhalb der Geraden *g*. Bei Temperaturen zwischen 90 K und 130 K weichen die Werte vom Verlauf der Geraden zu höheren und niedrigeren Werten der optischen Dichte ab. Es wird nun der Verlauf der optischen Dichte für die beiden Temperaturintervalle [90 K;130 K] und [220 K;295 K] diskutiert. Es widerspricht der Erwartung, dass die Werte der optischen Dichte für Temperaturen zwischen  $T = 220$  K und  $T = 295$  K unterhalb der Geraden *g* liegen. Es wird nun erläutert, warum für Temperaturen mit  $T \gtrsim 200$  K erwartet werden kann, dass die Werte der optische Dichte über der Geraden *g* liegen. Bei Temperaturen oberhalb von ungefähr  $T = 200$  K nimmt der Betrag des Ladungsübertrags mit steigender Temperatur ab, siehe Abschnitt 3.1.3. Bei Temperaturen unterhalb von ungefähr  $T = 200$  K liegt die Größe des Ladungsübertrags bei  $\rho_{\text{LB}} = 0,59 e$ . Bei Raumtemperatur beträgt der Ladungsübertrag  $\rho_{\text{LB}} = 0,55 e$ . Für den Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{\text{CT\_A}}$  für den Ladungstransfer CT\_A gilt:

$$\alpha_{\text{CT\_A}} \sim z_0 \cdot z_1 \quad (4.4)$$

Hierbei ist  $z_0$  die Zahl der unbesetzten Zustände des Leitungsbands und  $z_1$  die Zahl der Zustände, die mit einem Elektron besetzt sind. Die Relation (4.4) folgt aus dem Abschnitt über Reaktionsgeschwindigkeiten in [Rie91], wenn der strahlungsangeregte Ladungstransfer als chemische Reaktion betrachtet wird. Im Falle von  $\rho_{\text{LB}} = 0,59 e$  gilt  $\alpha_{\text{CT\_A}} \sim 0,59 \cdot 0,41 = 0,2419$ . Im Falle von  $\rho_{\text{LB}} = 0,55 e$  gilt  $\alpha_{\text{CT\_A}} \sim 0,55 \cdot 0,45 = 0,2475$ . Der Faktor  $z_0 \cdot z_1$  ist für  $\rho_{\text{LB}} = 0,55 e$  um 2,3% größer als für  $\rho_{\text{LB}} = 0,59 e$ . Hieraus folgt die Behauptung, dass die Werte der optischen Dichte zwischen  $T = 220$  K und  $T = 295$  K über der Geraden *g* liegen sollten. Die Abweichung des Verlaufs der optischen Dichte zwischen  $T = 90$  K und  $T = 130$  K von der Geraden auf der die Messwerte zwischen  $T = 140$  K und  $T = 200$  K liegen, kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden.

- Bei Temperaturen unterhalb von  $T = 150$  K nimmt der Einfluss von Wasser und Eis auf die Absorptionsbanden dieser Messung zu. Mit der gewichteten Anpassung der Gauß-Kurve an die Absorptionskurven wird die Verfälschung der Daten durch die starken Wasserbanden gemindert. Die geminderte Verfälschung der Daten kann ab einer bestimmten Wasserkonzentration bzw. Eiskonzentration im bzw. am Pressling nicht vernachlässigt werden.
- Unterhalb einer Temperatur von  $T = 150$  K bilden sich in

TTF-TCNQ Fluktuationen der Peierls-Verzerrung aus. Bei diesen Verzerrungen wird der Abstand von benachbarten TCNQ-Molekülen verändert. Mit der Änderung des Abstands zwischen benachbarten TCNQ-Molekülen ist eine Änderung des Transferintegrals für den Elektronentransfer zwischen den benachbarten TCNQ-Molekülen verbunden. Mit der Änderung des Transferintegrals ist eine Änderung der Rate des Ladungsübertrags  $CT\_A$  verbunden.

In den Abbildungen 4.8 c) und 4.8 d) gibt es bei Temperaturen unterhalb von  $T = 150$  K Abweichungen vom normalen Verlauf. Es könnte sein, dass diese Abweichung durch Wasser- und Eisbildung am Pressling hervorgerufen wird. Es könnte aber auch sein, dass diese Abweichung mit der Bildung von Fluktuationen von Peierls-Verzerrungen zusammenhängt. Die Möglichkeit, dass Abweichungen im temperaturabhängigen Verlauf des Absorptionsspektrums durch Wasser- und Eisbildung am Pressling hervorgerufen werden können, wird im Folgenden nicht weiter erwähnt. Dies betrifft die Diskussion der Verläufe der Kurven der Abbildungen 4.8 c) und 4.8 d) für Anomalien im Bereich von  $T \approx 150$  K. Abbildung 4.8 c) zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des Mittelwerts  $\lambda_{\text{mittel}}$  der an die Ladungstransferbande  $CT\_A$  angepassten Gauß-Kurve. Der Mittelwert nimmt mit steigender Temperatur von  $\lambda_{\text{mittel}} \approx 3690$  nm bei  $T = 10$  K auf  $\lambda_{\text{mittel}} \approx 3440$  nm bei  $T = 295$  K ab. Torrance und Mitarbeiter geben die Position der Ladungstransferbande mit  $\nu = 2800 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 3570$  nm an. Dieser Wert liegt ungefähr in der Mitte der Werte der Wellenlänge  $\lambda_{\text{mittel}}$  für  $T = 10$  K und für  $T = 295$  K. Die Verschiebung der Wellenlänge  $\lambda_{\text{mittel}}$  ist klar in der Abbildung 4.9, die aus der Messung von Tanner und Mitarbeitern stammt, zu erkennen [Tan76b]. Tanner und Mitarbeiter untersuchten die Absorption von TTF-TCNQ-Filmen in Abhängigkeit der Wellenlänge der einfallenden Strahlung für verschiedene Temperaturen. Die Absorptionskurven aus den TTF-TCNQ-Film-Messungen sind den Absorptionskurven aus den TTF-TCNQ-Pulver-Messungen ähnlich aber nicht gleich [Tan76b]. Der Verlauf der Absorptionskurven kann qualitativ von den TTF-TCNQ-Film-Messungen auf die TTF-TCNQ-Pulver-Messungen übertragen werden. Unterhalb einer Temperatur von  $T = 70$  K nimmt bei der Messung für diese Doktorarbeit die Änderung der Wellenlänge  $\lambda_{\text{mittel}}$  pro Temperaturänderung mit fallender Temperatur ab. Diese Beobachtung wird in der Referenz [Tan76b] bestätigt. Es wird nun erklärt, warum sich mit steigender Temperatur das Zentrum der Ladungstransferbande  $\lambda_{\text{mittel}}$  zu kleineren Wellenlängen verschiebt. Mit steigender Temperatur nimmt das Transferintegral ab. Es gibt zwischen benachbarten TCNQ-Molekülen eine Potentialbarriere, deren Höhe vom

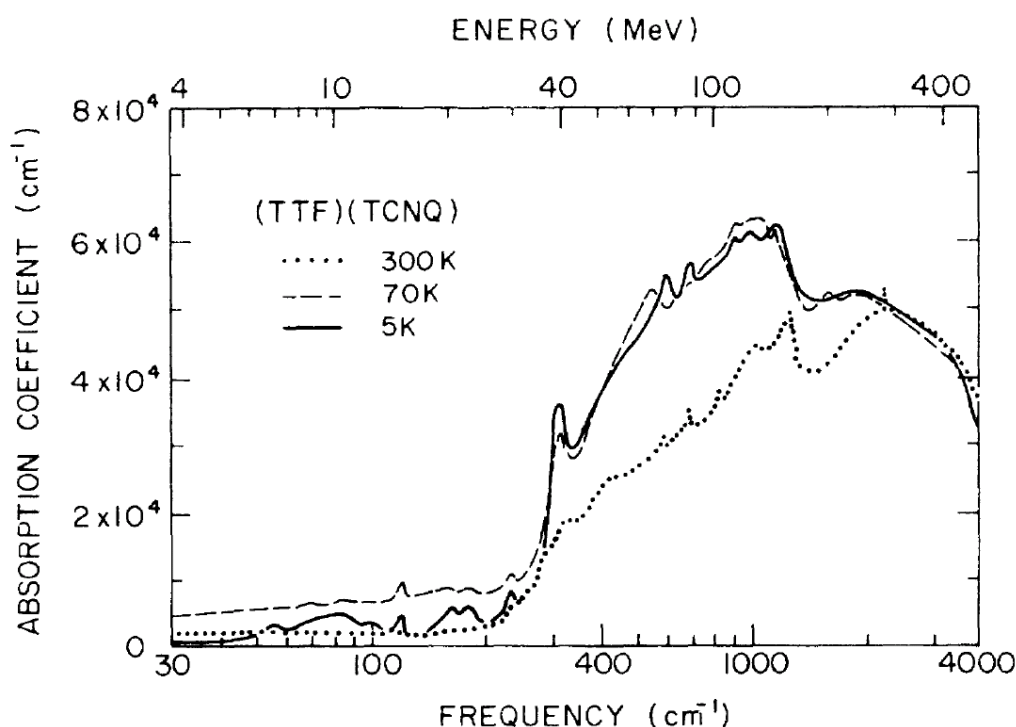


Abbildung 4.9: Absorptionskoeffizient von TTF-TCNQ-Filmen für verschiedene Temperaturen [Tan76b].

Transferintegral abhängt. Ein kleineres Transferintegral bedeutet eine höhere Potentialbarriere. Mit einer größeren Anregungswellenlänge im Bereich der Ladungstransferbande werden Elektronen von der Unterkante des Leitungsbandes in Energieniveaus gehoben, die energetisch näher am Fermi-Niveau liegen als an der Oberkante des Leitungsbandes. Mit einer kleineren Anregungswellenlänge im Bereich der Ladungstransferbande werden Elektronen von der Unterkante des Leitungsbandes in Energieniveaus gehoben, die energetisch näher an der Oberkante des Leitungsbandes als am Fermi-Niveau liegen. Je höher die Potentialbarriere ist, desto größer ist das Verhältnis der Übergangsrates des Ladungstransfers bei Anregung durch Strahlung mit kleinen Wellenlängen zur Übergangsrates des Ladungstransfers bei Anregung durch Strahlung mit großen Wellenlängen. Aus diesem Grund verschiebt sich das Zentrum der Ladungstransferbande  $\lambda_{\text{mittel}}$  mit steigender Temperatur zu kleineren Wellenlängen.

Durch die Werte von  $\lambda_{\text{mittel}}$  kann für Temperaturen zwischen  $T = 295 \text{ K}$  und

$T = 70$  K eine Gerade  $g_2$  gelegt werden. Der Wert  $\lambda_{\text{mittel}}$  für  $T = 130$  K liegt etwas unterhalb der Geraden  $g_2$ . Es kann erwartet werden, dass sich der Mittelwert der an die Ladungstransferbande angepassten Gauß-Funktion  $\lambda_{\text{mittel}}$  unterhalb von  $T = 150$  K unterhalb der Geraden  $g_2$  befindet. Diese Aussage wird nun begründet: Unterhalb von  $T = 150$  K bilden sich Fluktuationen von Peierls-Verzerrungen in TTF-TCNQ-Kristallen. Mit dem Auftreten dieser Fluktuationen bilden sich Pseudolücken in den Leitungsbändern der TCNQ-Molekülstapel [Zwi98; Zwi99; Lee73; Ric73]. Pseudolücken sind Bereiche im Elektronenband mit reduzierter Zustandsdichte [Shi00]. Die Pseudolücken bilden sich in der Nähe der Fermi-Energie bei Wellenvektoren, deren  $b$ -Komponente  $k_b = \pm k_F$  beträgt. Zustände, die energetisch etwas unterhalb der Fermi-Energie liegen und zum größten Teil besetzt sind, werden abgesenkt. Zustände, die energetisch etwas oberhalb der Fermi-Energie liegen und zum größten Teil unbesetzt sind, werden angehoben. Mit der Bildung der Pseudolücken erhöht sich der energetische Abstand der besetzten Energieniveaus an der unteren Kante des TCNQ-Leitungsbandes und der freien Zustände oberhalb der Fermi-Energie. Aus diesem Grund wird durch die Bildung der Pseudolücken etwas mehr Energie für den Ladungsübertrag, bei dem ein Elektron aus dem unteren Teil des TCNQ-Leitungsbandes in Zustände, die etwas oberhalb der Pseudolücken liegen, übergeht, benötigt. Das Zentrum der Ladungstransferbande  $\lambda_{\text{mittel}}$  sollte sich somit bei der Bildung der Pseudolücken bei Temperaturen unterhalb von  $T = 150$  K zu etwas kleineren Wellenlängen der Anregungsstrahlung verschieben.

In Abbildung 4.8 d) wird die Breite der an die Ladungstransferbande angepassten Gauß-Funktion in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Generell nimmt die Breite der Ladungstransferbande mit steigender Temperatur ab. Diese Beobachtung wird durch temperaturabhängige Absorptionsmessungen an TTF-TCNQ-Filmen von Tanner und Mitarbeitern [Tan76b] bestätigt, siehe Abbildung 4.9. Der Grund für die Verringerung der Breite der Ladungstransferbande mit steigender Temperatur liegt in der Temperaturabhängigkeit des Transferintegrals. Mit steigender Temperatur wird das Transferintegral kleiner. Die Breite des Leitungsbandes ist proportional zum Betrag des Transferintegrals, siehe Abschnitt 2.1.2. Die Breite des Ladungsbandes ist wiederum mit der Breite der Ladungstransferbande korreliert. Je breiter das TCNQ-Leitungsband ist, desto breiter ist die Ladungstransferbande, siehe Abschnitt 3.1.6. Dies erklärt, dass die Breite der Ladungstransferbande mit steigender Temperatur generell kleiner wird. Bei Temperaturen unterhalb von  $T = 150$  K sollte die Breite der Ladungstransferbande aus dem genannten



Grund mit sinkender Temperatur größer werden. Es wird aber beobachtet, dass die Breite der Ladungstransferbande von  $T = 150$  K bis zu einer Temperatur von  $T = 110$  K kleiner wird. Dieses Phänomen kann wieder auf die Bildung der Pseudolücken im TCNQ-Leitungsband unterhalb einer Temperatur von  $T = 150$  K zurückgeführt werden. Das TCNQ-Leitungsband wird durch die Fermi-Energie bzw. die Pseudolücken in zwei Teile geteilt. Der untere Teil ist größtenteils besetzt und der obere Teil ist größtenteils unbesetzt. Die Breite der Ladungstransferbande hängt von der Breite des unteren Leitungsbandes und der Breite des oberen Leitungsbandes ab. Je breiter der untere bzw. der obere Teil des Leitungsbandes ist, desto breiter ist auch die Ladungstransferbande. Durch das Öffnen der Pseudolücken nimmt die Breite des unteren und des oberen Teils des TCNQ-Leitungsbandes ab. Dies erklärt, dass die Werte für die Breite der Ladungstransferbande zwischen  $T = 110$  K und  $T = 150$  K mit abnehmender Temperatur kleiner werden.

Zur Ladungstransferbande CT\_B bei  $\lambda = 900$  nm: Im Bereich der Ladungstransferbande CT\_B gibt es eine temperaturabhängige Verschiebung, Verbreiterung und Intensitätsänderung der Peaks bei  $\lambda = 800$  nm,  $\lambda = 880$  nm und  $\lambda = 960$  nm bei Raumtemperatur. Die Änderungen dieser Größen können wie im Fall der Ladungstransferbande CT\_A nicht als Indikator für die Phasenübergänge dienen. Die temperaturabhängige Änderung des Peaks bei  $\lambda = 800$  nm ist von Cao und Mitarbeitern mit einer Reflektivitätsmessung an TTF-TCNQ-Einkristallen untersucht worden [Cao80]. Für die Erklärung dieser Änderung wird eine Änderung in der Breite des Leitungsbandes vorgeschlagen. Durch die Änderung der Breite des Leitungsbandes können Änderungen von zwei Arten von Absorptionspeaks verstanden werden [Cao80]. Zum einen kann die Änderung des Signals des Ladungstransfers verstanden werden. Zum anderen kann auch die Änderung der Signale von elektronischen molekularen Anregungen, wie z. B. der  $\pi \rightarrow \pi^*$  Anregung, verstanden werden. Die Peaks bei  $\lambda = 800$  nm,  $\lambda = 880$  nm und  $\lambda = 960$  nm gehören zu Ladungstransfersignalen und Signalen elektronischer Anregung. Die Veränderung dieser Signale kann auf eine Veränderung der Breite des Leitungsbandes mit der Temperatur zurückgeführt werden.

## Untersuchung der Eindringtiefe

Die Eindringtiefe  $\delta$  für TTF-TCNQ-Kristalle kann aus der Absorptionsmessung von TTF-TCNQ-Pulver für verschiedene Wellenlängen



der einfallenden Strahlung abgeschätzt werden. Die Eindringtiefe ist gleich dem Kehrwert des Absorptionskoeffizienten [Ver96]:

$$\delta = \frac{1}{\alpha}$$

Für den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  gilt:

$$\alpha = OD \cdot \ln 10 \cdot \frac{1}{c_{\text{vol}} \cdot d}$$

$d$  ist die Dicke des Presslings.  $c_{\text{vol}}$  ist die Volumenkonzentration, mit der die TTF-TCNQ-Kristalle im Pressling verteilt sind. Diese Formel kann aus der Definition des Absorptionskoeffizienten, der Definition des Wirkungsquerschnitts und der Definition der optischen Dichte bzw. der Absorbanz aus Referenz [Bra88] hergeleitet werden. Für die Volumenkonzentration von TTF-TCNQ-Kristallen im Pressling  $c_{\text{vol}}$  gilt:

$$c_{\text{vol}} = \frac{m_{\text{TTF-TCNQ}} \cdot \rho_{\text{KBr}}}{m_{\text{KBr}} \cdot \rho_{\text{TTF-TCNQ}}}$$

Für die Eindringtiefe ergibt sich:

$$\delta = \frac{d \cdot m_{\text{TTF-TCNQ}} \cdot \rho_{\text{KBr}}}{OD \cdot \ln 10 \cdot m_{\text{KBr}} \cdot \rho_{\text{TTF-TCNQ}}} \quad (4.5)$$

Die Dicke des Presslings betrug  $d = 1$  mm. Die Masse der TTF-TCNQ-Kristalle im Pressling war  $m_{\text{TTF-TCNQ}} = 150$   $\mu\text{g}$ . Die Masse von KBr im Pressling betrug  $m_{\text{KBr}} = 300$  mg. Die Dichte von TTF-TCNQ beträgt bei Raumtemperatur  $\rho_{\text{TTF-TCNQ}} = 1,62 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , siehe Tabelle 3.1. Die Dichte von KBr beträgt bei Raumtemperatur  $\rho_{\text{KBr}} = 2,75 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  [Köh32]. Mit Gleichung 4.5 ist die Eindringtiefe von elektromagnetischer Strahlung für TTF-TCNQ für Raumtemperatur aus den entsprechenden Daten der optischen Dichte (siehe Abbildung 4.5) berechnet worden. In Abbildung 4.10 wird der Verlauf der Eindringtiefe von elektromagnetischer Strahlung für TTF-TCNQ für Raumtemperatur in Abhängigkeit der Wellenlänge der einfallenden Strahlung dargestellt. Die Eindringtiefe nimmt für elektromagnetische Strahlung bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 660$  nm ein Maximum an. Die maximale Eindringtiefe liegt bei  $2,4$   $\mu\text{m}$ . Der Ladungsübertrag der Ladungstransferbanden CT\_A und CT\_B wird durch parallel zur Stapelachse polarisierte elektromagnetische Strahlung angeregt. Die Eindringtiefe für parallel zur Stapelachse polarisierte elektromagnetische Strahlung kann aus dem in Abbildung 3.9 gezeigten Kurvenverlauf des entsprechenden Absorptionskoeffizienten aus der

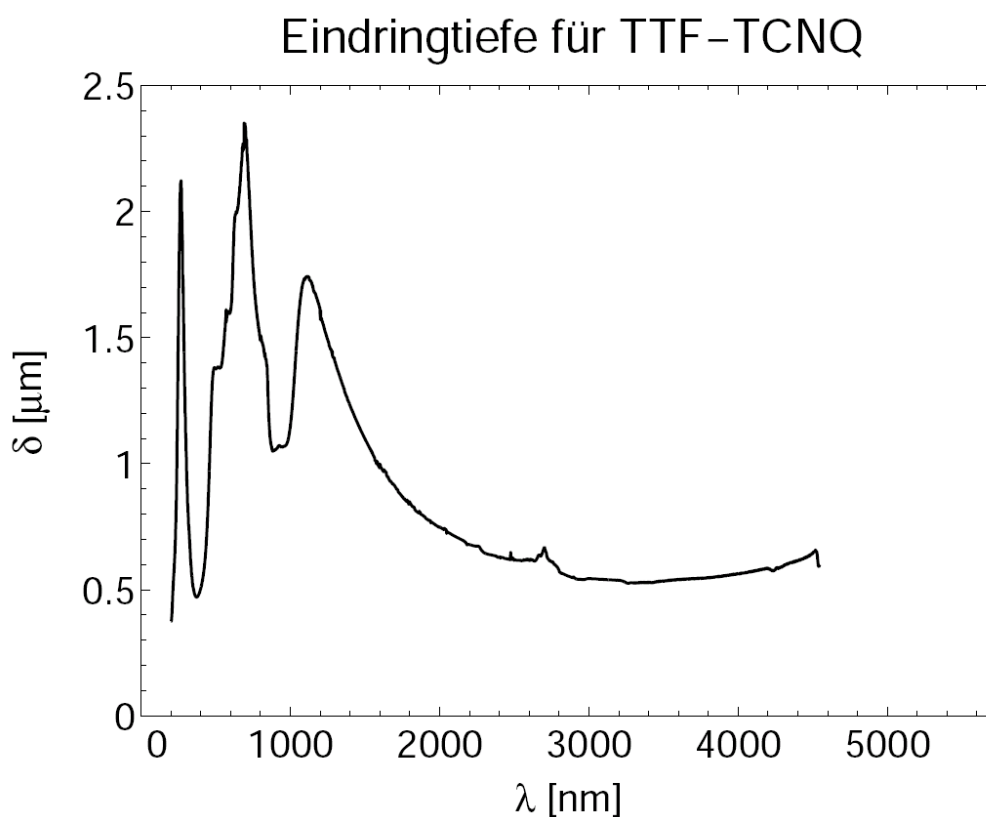


Abbildung 4.10: Eindringtiefe für elektromagnetische Strahlung in Abhängigkeit der Wellenlänge für TTF-TCNQ-Kristalle.

Messung von Tanner und Mitarbeitern [Tan76b] berechnet werden. Bei ungefähr  $\lambda = 1300$  nm (Wellenlänge der Anregungsstrahlung) nimmt die Eindringtiefe ein Maximum von  $\delta = 500$  nm an. Dieses Minimum entspricht dem Minimum bei  $\lambda = 1100$  nm in Abbildung 4.5. Für  $\lambda = 660$  nm (Wellenlänge der Anregungsstrahlung) ergibt sich aus der Absorptionsmessung von Tanner und Mitarbeitern eine Eindringtiefe von ungefähr  $\lambda = 200$  nm für parallel zur b-Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung. Aus der Messung von Tanner und Mitarbeitern kann die maximale Eindringtiefe für Strahlung mit Wellenlängen, die zwischen  $\lambda = 250$  nm und  $\lambda = 3000$  nm liegen, für Absorptionsmessungen an TTF-TCNQ-Pulver abgeschätzt werden. In Abbildung 3.9 wird der Verlauf von  $\alpha_a$  und  $\alpha_b$  dargestellt. Für willkürliche Orientierung ohne Vorzugsorientierung der TTF-TCNQ-Kristalle gilt für

den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c}{3} \geq \frac{\alpha_a + \alpha_b}{3}$$

Die Summe der Absorptionskoeffizienten nimmt im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 250 \text{ nm}$  und  $\lambda = 3000 \text{ nm}$  bei  $\lambda = 1300 \text{ nm}$  (Wellenlänge der Anregungsstrahlung) ein Minimum  $\alpha_{\min}$  an:

$$\alpha_{\min} \gtrsim \frac{2 \frac{1}{\mu\text{m}} + 1,3 \frac{1}{\mu\text{m}}}{3} = 1,1 \frac{1}{\mu\text{m}}$$

Die Eindringtiefe sollte nach der Messung von Tanner und Mitarbeitern zwischen  $\lambda = 250 \text{ nm}$  und  $\lambda = 3000 \text{ nm}$  (Wellenlänge der Anregungsstrahlung) kleiner als  $1 \mu\text{m}$  sein. Diese obere Grenze ist um einen Faktor 2,4 kleiner als das Ergebnis für die maximale Eindringtiefe der Absorptionsmessung, die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführt worden ist.

### Fazit der Transmissionsmessung

Die Ergebnisse der Transmissionsmessung bezüglich des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Zieles der optischen Charakterisierung werden nun zusammengefasst: Die Positionen der Signale der C $\equiv$ N-Streckschwingungsmoden  $\nu_{19}$  und  $\nu_{33}$  verändern sich bei einer Temperatur  $T_c$  mit  $40 \text{ K} \lesssim T_c \lesssim 50 \text{ K}$  sprunghaft. Die Temperatur  $T_c$  liegt in der Nähe der Phasenübergangstemperaturen von TTF-TCNQ-Kristallen. Die Positionen dieser Signale sind als Kandidaten für Indikatoren in zeitaufgelösten Experimenten identifiziert worden. In zeitaufgelösten Experimenten, bei denen optisch angeregt und optisch abgetastet wird, könnte die Position dieser Signale als Indikator für die strukturelle Phase von TTF-TCNQ verwendet werden.

Nach der Transmissionsmessung zu dieser Doktorarbeit wird die Eindringtiefe von elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 200 \text{ nm}$  und  $\lambda = 4545 \text{ nm}$  für  $\lambda = 660 \text{ nm}$  maximal. Die Eindringtiefe für elektromagnetische Strahlung mit  $\lambda = 660 \text{ nm}$  beträgt nach der Transmissionsmessung zu dieser Doktorarbeit:  $\delta = 2,5 \mu\text{m}$ . Nach den Messungen von Torrance und Mitarbeitern [Tor75] und von Tanner und Mitarbeitern [Tan76b] ist die Eindringtiefe von elektromagnetischer Strahlung für  $\lambda = 1300 \text{ nm}$  maximal. Für die in Abschnitt 6.4 vorgeschlagene zeitaufgelöste Messung ist die maximale Eindringtiefe für

parallel zur  $b$ -Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung des TTF-TCNQ-Kristalls interessant. Nach der Messung von Tanner und Mitarbeiter gilt für die Eindringtiefe für parallel zur  $b$ -Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung des TTF-TCNQ-Kristalls:  $\delta = 500$  nm.

# Kapitel 5

## Statische Röntgenbeugung

### 5.1 Beschreibung des Messplatzes

Die statischen Messungen an TTF-TCNQ-Kristallen sind am HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) bei DESY am Speicherring DORIS (Doppel-Ring-Speicher) an den Messplätzen D3 und F1 durchgeführt worden. Der Speicherring DORIS ist als Collider für Teilchenphysikexperimente 1974 gebaut worden. Schon damals gab es Messplätze für Synchrotronstrahlungsexperimente. Seit 1993 wird am modernisierten Speicherring DORIS III ausschließlich mit Synchrotronstrahlung geforscht. In dem 289 m langen Ring laufen 5 Positronenpakete mit jeweils ungefähr 100 Milliarden Teilchen im Uhrzeigersinn herum. Sie erzeugen Synchrotronpulse mit einer Frequenz von 5 MHz an den insgesamt 42 Messplätzen an Ablenkmagneten, Wiggeln und Undulatoren. Die Messplätze D3 und F1 liegen an Ablenkmagneten. Das Strahlungsspektrum der Synchrotronstrahlung an den Ablenkmagneten bei DORIS III hat verglichen mit anderen Synchrotronstrahlungsquellen der zweiten Generation einen hohen Photonenfluss [Nes95]. Abbildung 5.1 zeigt den berechneten Photonenfluss pro Raumwinkel und 0,1 % Bandbreite eines Ablenkmagneten am DORIS III Ring. Der Photonenfluss kann mit der Schwingergleichung (Gleichung II.16 in [Sch49]) berechnet werden.

Die Synchrotronstrahlung gelangt über Strahlrohre in die Messhütte. Die Messhütte ist aus Bleiwänden gebaut. Das Experiment ist in der Hütte aufgebaut und kann von außen über Computer gesteuert werden. Während der Messung sind die Experimentatoren außerhalb der geschlossenen Hütte. Die Bleiwände schirmen die Außenwelt von der Synchrotronstrahlung ab. In

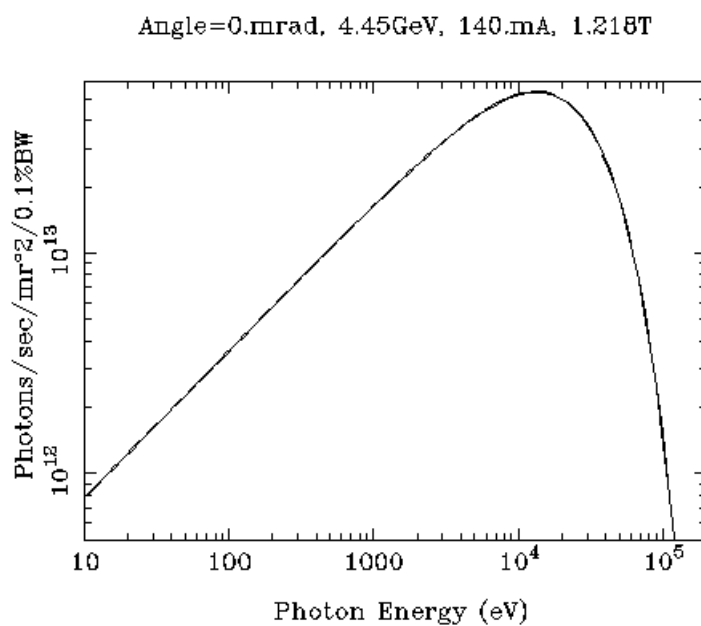


Abbildung 5.1: Berechneter Photonenfluss am Ablenkmagneten am Speicherring DORIS III

der Messhütte befanden sich bei den Experimenten für diese Doktorarbeit folgende Instrumente:

- Ein Monochromator
- Filter für den Röntgenstrahl zum Abschwächen
- Eine Fokussiervorrichtung für den Röntgenstrahl
- Ein Szintillationszähler
- Ein Messgerät zur Bestimmung der Polarisation des Röntgenstrahls
- Horizontale und vertikale Blenden
- Eine Verschlussvorrichtung für den Röntgenstrahl
- Ein Diffraktometer
- Ein Kühlsystem
- Eine CCD-Kamera

Von außerhalb können folgende Vorgänge gesteuert werden:

- Die Monochromatorstabilisierung (MOSTAB)
- Das Einbringen von Filtern in den Röntgenstrahl
- Das Justieren des Strahls mit der Fokussiervorrichtung
- Das Einbringen des Szintillationszählers in den Strahl
- Die Änderung der Größe des Spalts zwischen den Blenden
- Das Öffnen und Schließen der Verschlussvorrichtung für den Röntgenstrahl
- Das Einstellen der Winkel des Diffraktometers
- Das Belichten und Auslesen des CCD-Detektors

In der Messhütte wird aus dem Spektrum der Synchrotronstrahlung mit einem Monochromator ein enges Frequenzband ausgewählt. An den Messplätzen D3 und F1 wird ein Doppelmonochromator aus 111-Silizium-Kristallen verwendet. Für die Messungen zu dieser Doktorarbeit ist an diesen Messplätzen Röntgenstrahlung mit der Wellenlänge 0,6 nm, 0,53 nm oder 0,46 nm genutzt worden. Diese Wellenlängen entsprechen den Energien 20,7 keV, 23,4 keV und 27,0 keV. Die relative Breite der ausgewählten Frequenzbänder lag in der Größenordnung von  $10^{-4}$ .

Die Streukraft der für diese Doktorarbeit verwendeten organischen Kristalle war gering. Aus diesem Grund ist für diese Messungen ein intensiver Strahl benötigt worden. Die Filter zur Abschwächung des Röntgenstrahls sind nicht in den Strahl gefahren worden. Mit der Fokussiereinrichtung kann der Strahl auf das Zentrum des Diffraktometers justiert werden. Der Photonenfluss kann mit dem Szintillationszähler bestimmt werden. Dieser lag am Ort der Probe in der Größenordnung von  $10^8$  Photonen/s für eine Fläche von  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ . Mit dem Polarimeter kann die Polarisation des Röntgenlichts bestimmt werden. Die Kenntnis der Polarisation ist wichtig für die Berechnung des Polarisationsfaktors. Der Polarisationsfaktor ist ein Korrekturfaktor, mit dem die gemessenen Reflexintensitäten korrigiert werden. Man kann das Feld des Röntgenstrahls in zwei Komponenten zerlegen. Die erste Komponente liegt parallel zur Ringebene von DORIS III. Die zweite Komponente steht senkrecht zur Ebene des

Speicherringen. An den Messplätzen D3 und F1 trägt die erste Komponente 95 % und die zweite Komponente 5 % der Intensität. Die Breite des monochromatischen Röntgenstrahls wird durch Schlitze zwischen horizontalen und vertikalen Blenden begrenzt. In den Experimenten für diese Doktorarbeit hatte der Strahl eine horizontale und vertikale Breite von jeweils 500  $\mu\text{m}$ . Der Röntgenstrahl fällt hinter den Schlitzen bei geöffneter Röntgenstrahlverschlussvorrichtung auf die Probe.

Die Kristalle sind an dünnen Glasspitzen mit Zwei-Komponenten-Kleber oder mit gefrorenem Paraton N Öl befestigt worden. Die Glasspitze ist durch Lockwachs in einem Präparateträgerröhrchen gehalten worden. Dieses steckt in einem Goniometerkopf. Mit diesem kann man eine Probe in drei zueinander senkrechten Richtungen verschieben, um diese ins Zentrum des Goniometers zu bringen. Der Röntgenstrahl ist auf dieses Zentrum justiert und trifft dann in der Messung die Probe. Die Goniometerköpfe, die in dieser Doktorarbeit verwendeten worden sind, verfügten außerdem über eine Eulerwiege. Diese gestattet eine leichte Verkippung des Kristalls von jeweils ungefähr  $15^\circ$  um zwei zueinander senkrechte Achsen, die wiederum senkrecht auf der  $\varphi$ -Achse stehen. Sie wird gebraucht, falls ein Kristall so aufgeklebt worden ist, dass eine der drei Kristallachsen nahezu parallel zur  $\varphi$ -Achse (s.u.) liegt. In diesem Fall kann mit der Eulerwiege der Winkel zwischen der Kristallachse und der  $\varphi$ -Achse vergrößert werden. Dadurch erhöht sich die Genauigkeit, mit der die Atompositionen in der Einheitszelle des Kristalls gemessen werden können. Der Goniometerkopf sitzt auf einem Diffraktometer.

An den Messplätzen D3 und F1 werden unterschiedliche Diffraktometer verwendet. Am Messplatz D3 wird mit einem Vierkreisdiffraktometer in Eulergeometrie gemessen, während am Messplatz F1 ein Kappadiffraktometer verwendet wird. Abbildung 5.2 zeigt das Vierkreisdiffraktometer von Huber am Messplatz D3 am HASYLAB. Drei der vier Kreise entsprechen den Eulerschen Winkeln  $\Psi$ ,  $\Theta$  und  $\Phi$ . Diese werden in der Röntgenphysik mit  $\omega$ ,  $\chi$  und  $\varphi$  bezeichnet. Jede Orientierung des Kristalls kann eindeutig den drei Eulerwinkeln mit  $0^\circ \leq \omega < 180^\circ$ ,  $0^\circ \leq \chi < 360^\circ$  und  $0^\circ \leq \varphi < 360^\circ$  zugeordnet werden. Beim D3-Diffraktometer ist der  $\omega$ -Kreis auf einen Winkelbereich von  $86^\circ$  eingeschränkt, so dass es Orientierungen gibt, in die ein bereits auf eine Glasnadel geklebter Kristall nicht gebracht werden kann. Bei der Verwendung des Helium Kryostaten für Tieftemperaturmessungen kann  $\omega$  nur in einem Bereich von  $50^\circ$  gedreht werden [Mor08]. Diese Einschränkung bedeutet keine Minderung der Qualität einer Strukturmessung. Hier kommt





Abbildung 5.2: Dreikreisdiffraktometer am Messplatz D3 am HASYLAB

es darauf an, Intensitäten von möglichst vielen verschiedenen Reflexen zu sammeln. Im Idealfall sollte jeder durch die drei Millerschen Indizes  $h, k$  und  $l$  gekennzeichnete Reflex, dessen Abstand vom Ursprung des reziproken Raumes kleiner als der Durchmesser der Ewaldkugel ist, einmal durch die Ewaldkugel gedreht worden sein. Dies ist problemlos bei D3 möglich, z.B. durch zwei Messungen, bei denen die Probe um die  $\varphi$ -Achse um  $360^\circ$  gedreht wird. Die erste Messung wird dazu bei  $\chi = 0^\circ$  und  $\omega = 0^\circ$  und die zweite Messung bei  $\chi = 90^\circ$  und  $\omega = 0^\circ$  durchgeführt. Der vierte Kreis des Diffraktometers wird als  $2\theta$ -Kreis bezeichnet.  $\theta$  ist der Winkel zwischen der Normalen einer Reflexionsebene im Kristall und der Strahlrichtung.  $2\theta$  ist der Winkel zwischen gebeugtem Strahl und reflektiertem Strahl. Auf dem  $2\theta$ -Kreis kann der Detektor um die Probe gedreht werden.

Die Messhütte am Messplatz F1 bietet nicht so viel Platz wie die Messhütte am Messplatz D3. Hier wird der Kristall von einem Kappadiffraktometer gedreht, welches kompakter gebaut ist als ein Diffraktometer in Euler-Geometrie. Abbildung 5.3 zeigt das Kappadiffraktometer am Messplatz F1. Anstatt der  $\omega$ -,  $\chi$ - und  $\varphi$ -Kreise gibt es hier  $\omega$ -,  $\kappa$ - und  $\varphi$ -Kreise. Genau wie beim Euler-Diffraktometer kann die  $\varphi$ -Achse in jede denkbare Richtung gedreht werden. Durch anschließende Drehung um die  $\varphi$ -Achse kann der Kristall dann in jede beliebige Orientierung gebracht werden. Die Winkelbereiche des Diffraktometers an F1 sind:  $0^\circ \leq \omega < 360^\circ$ ,  $0^\circ \leq \kappa < 360^\circ$  und  $0^\circ \leq \varphi < 360^\circ$ . Bei den Experimenten für diese Doktorarbeit ist am Messplatz F1 der Flüssig-Stickstoff-Jet genutzt worden. Durch diesen wird die Winkelbereich von  $\omega$  etwas eingeschränkt. Auch der erlaubte Winkelbereich von  $\kappa$  ist für bestimmte Werte von  $\omega$  eingeschränkt.

Am Messplatz D3 können Proben mit einem offenem Helium-Jet von

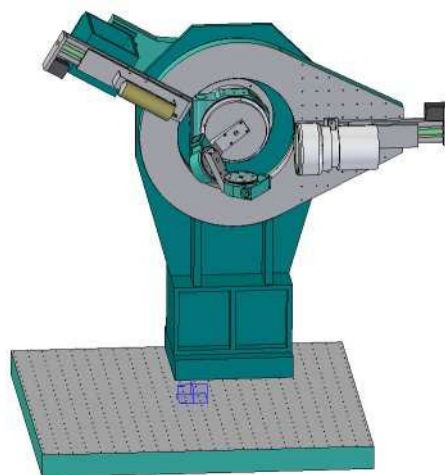


Abbildung 5.3: Kappa-Diffraktometer am Messplatz F1 am HASYLAB

Oxford Diffraction auf stabile Temperaturen zwischen 10 K und 60 K gekühlt werden. Am Messplatz F1 ist aus Platzgründen eine Kühlung mit dem Helium-Jet nicht vorgesehen. Ein kleiner nachfüllbarer Dewar für flüssigen Stickstoff in der Messhütte ermöglicht aber die Durchführung von Messungen bis zu Temperaturen von 100 K . Diese können mit dem Stickstoff-Jet Cryostream 600 von Oxford Cryosystems eingestellt werden.

An beiden Messplätzen D3 und F1 wird der Flächendetektor marCCD 165 von Marresearch GmbH verwendet. Mit diesem kann ein Beugungsbild des Kristalls aufgenommen werden. Die Hauptkomponenten dieses Detektors sind eine Phosphorschicht, eine Glasfaseroptik und ein CCD-Chip. Die Phosphorschicht hat einen Durchmesser von 165mm und ist 80  $\mu\text{m}$  dick. In dieser wird Röntgenstrahlung durch Fluoreszenz in sichtbares Licht umgewandelt. Dieses wird über Glasfasern auf einen CCD-Chip geleitet. Ein Chip besteht aus  $2048 \times 2048$  Pixeln, welche eine Größe von  $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$  haben. Fällt Licht auf ein Pixel, so werden in diesem durch den inneren Photoeffekt Elektronen-Loch-Paare gebildet. Das Beugungsbild liegt nun in elektronischer Form auf dem CCD-Chip vor und kann ausgelesen werden [Bar75].

## 5.2 Temperaturabhängigkeit der Zellparameter

### 5.2.1 Messung von Schultz und Mitarbeitern

Der temperaturabhängige Verlauf der Zellparameter von TTF-TCNQ ist 1975 von Schultz und Mitarbeitern bestimmt worden [Sch76a]. Zur Bestimmung des temperaturabhängigen Verlaufs der Zellparameter sind Röntgenbeugungsmessungen an TTF-TCNQ-Pulver durchgeführt worden. Abbildung 5.4 zeigt den Verlauf der Zellparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $\beta$  mit der Temperatur aus der Messung von Schultz und Mitarbeitern. Im Folgenden

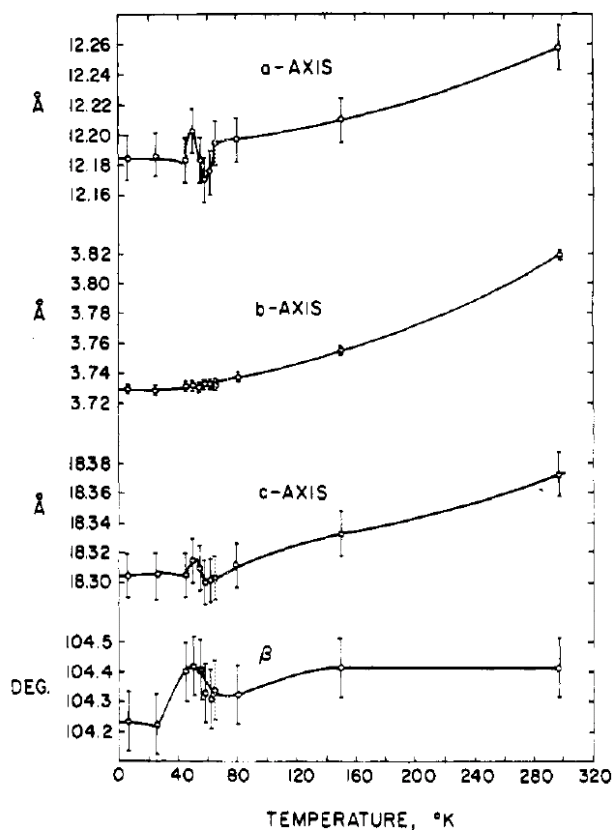


Abbildung 5.4: Verlauf der Zellparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $\beta$  mit der Temperatur [Sch76a].

wird eine Kurve, deren Verlauf einem an der Geraden  $y = x$  gespiegeltem S entspricht, als S-Kurve bezeichnet. Für die Zellparameter  $a$ ,  $c$  und  $\beta$  ist

deutlich eine S-Kurve im Bereich der Phasenübergänge zu erkennen. Für den Parameter  $b$  scheint es, diese Kurve ebenfalls mit einer sehr kleinen Auslenkung zu geben. Im Verlauf der Zellparameter  $a$  und  $c$  gibt es charakteristische Punkte in der S-Kurve bei den Temperaturen  $T = 60$  K,  $T = 54$  K und  $T = 49$  K: Bei  $T = 60$  K nimmt die S-Kurve ein Minimum an. Bei  $T = 49$  K gibt es ein Maximum in der S-Kurve. In der S-Kurve gibt es zwischen  $T = 60$  K und  $T = 49$  K eine ansteigende Flanke. Die Steigung dieser Flanke ändert sich in der Mitte der Flanke bei  $T = 54$  K sprunghaft. Die charakteristischen Punkte der Kurve bei  $T = 60$  K,  $T = 54$  K und  $T = 49$  K sind zugleich charakteristische Temperaturen für die Peierls-Verzerrung in TTF-TCNQ, siehe Abschnitt 3.1.4. Die temperaturabhängige Messung der Zellparameter  $a$  und  $c$  kann zur Kontrolle der Proben temperatur bei tiefen Temperaturen in reinen Proben genutzt werden.

### 5.2.2 Eigene Messung

Abbildung 5.5 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Zellparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $\beta$  für TTF-TCNQ-Kristalle, die für diese Doktorarbeit verwendet worden sind. Für die Berechnung der Zellparameter sind an der Strahlführung D3 am HASYLAB Beugungsbilder mit monochromatischer Röntgenstrahlung aufgenommen worden. Der experimentelle Aufbau ist im Abschnitt 5.1 beschrieben worden. Die Wellenlänge betrug  $\lambda = 0,5116$  Å. Der Durchmesser des CCD-Detektors betrug  $D_1 = 166$  mm. Der Abstand des Detektors zur Probe war  $D_2 = 40,5$  mm. Die Abmessung der Kristalle, welche zur Strukturbestimmung verwendet worden sind, betrug in  $b$ -Richtung ungefähr  $250$  µm. In  $a$ -Richtung betrug die Abmessung der Kristalle ungefähr  $80$  µm und in  $c^*$ -Richtung ungefähr  $20$  µm. Pro Temperaturpunkt sind 180 Bilder aufgenommen worden. Pro Bild ist der Kristall während der Belichtung um  $1^\circ$  um die  $\varphi$ -Achse gedreht worden. Die Zellparameter sind mit dem Programm XDS [Kab93; Kab88b; Kab88a] berechnet worden. Die Messkurven der Zellparameter in Abbildung 5.5 stammen von zwei verschiedenen TTF-TCNQ-Proben. Diese werden mit Probe 1 und Probe 2 bezeichnet. Durch die Verwendung von zwei verschiedenen Proben ist ein systematische Messfehler entstanden, bei dem die Kurvenverläufe in  $x$ -Richtung und  $y$ -Richtung verschoben sind. Es ist versucht worden, die Verschiebung in  $y$ -Richtung durch erneutes Verschieben in  $y$ -Richtung auszugleichen. Die Größe der Verschiebung ist für die einzelnen Zellparameter in der Bildunterschrift von Abbildung 5.5 aufgeführt. Die Verschiebung ist so gewählt worden, dass die Verläufe der

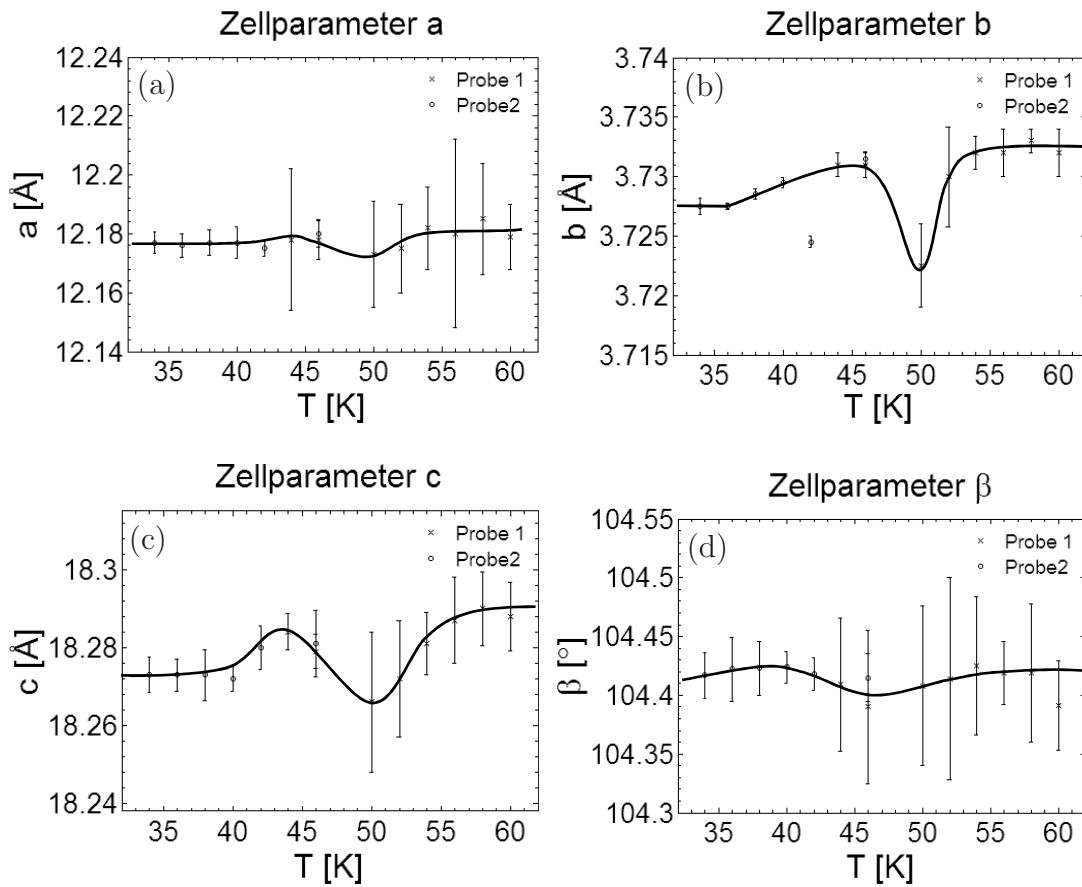


Abbildung 5.5: Temperaturabhängiger Verlauf der Zellparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $\beta$ . Die Messkurven der Zellparameter stammen von den beiden TTF-TCNQ-Proben Probe 1 und Probe 2. Durch die Verwendung von zwei verschiedenen Proben ist ein systematische Messfehler entstanden, bei dem die Kurvenverläufe in x-Richtung und y-Richtung verschoben sind. Es ist versucht worden, die Verschiebung in y-Richtung durch erneutes Verschieben in y-Richtung auszugleichen. Für den Zellparameter  $a$  sind die Messwerte der Probe 2 um  $0,004 \text{ \AA}$  zu niedrigeren Werten verschoben worden. Für den Zellparameter  $b$  sind die Messwerte um  $0,0055 \text{ \AA}$  zu niedrigeren Werten verschoben worden. Für den Zellparameter  $c$  sind die Messwerte um  $0,004 \text{ \AA}$  zu niedrigeren Werten verschoben worden. Für den Zellparameter  $\beta$  sind die Messwerte um  $0,035 \text{ \AA}$  zu höheren Werten verschoben worden. Durch die Messwerte ist von Hand eine Kurve gelegt worden, um den typischen S-Kurven-Verlauf in der Nähe der Phasenübergänge zu verdeutlichen.

Messwerte der Proben 1 und 2 einen flüssigen gemeinsamen Verlauf bilden. Bei einer Temperatur von  $T = 46 \text{ K}$  gibt es Messwerte für die Zellparameter

$a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $\beta$  von beiden Proben. Die Messwerte bei  $T = 46$  K stimmen nach der Verschiebung für jeden der Zellparameter innerhalb der Fehler überein. Die gewählte Verschiebung wird somit durch die Messwerte der Proben 1 und 2 bei  $T = 46$  K bestätigt. Durch die Messwerte der Abbildungen 5.5 a-d) ist von Hand eine Kurve gelegt worden, um den typischen S-Kurven-Verlauf in der Nähe der Phasenübergänge zu verdeutlichen.

Es könnte sein, dass die Breite der S-Kurve für die einzelnen Zellparameter in Abbildung 5.5 größer ist, als in der Darstellung zu erkennen ist. Probe 1 hatte mehr Defekte als Probe 2. Der Ort des Maximums der S-Kurve für Parameter  $c$  wird somit für Probe 1 bei etwas höheren Werten als der Ort des Maximums der S-Kurve für Probe 2 liegen. Die bessere Qualität der Probe 2 konnte zum einen am Beugungsbild erkannt werden. Die Bragg-Reflexe im Beugungsbild von Probe 2 hatten eine kleinere Breite als die Bragg-Reflexe von Probe 1. Zum anderen sind die Fehler der Zellparameter für Probe 2 generell etwas kleiner als die Fehler der Zellparameter für Probe 1.

### 5.2.3 Vergleich der Messungen

#### Zellparameter $c$

Die S-Kurve ist deutlich im Verlauf des Zellparameters  $c$  mit der Temperatur in Abbildung 5.5 c) zu erkennen. Diese entspricht von der Form der S-Kurve der temperaturabhängigen Messung des Zellparameters  $c$  aus der Messung von Schultz und Mitarbeitern, siehe Abbildung 5.4. Das Maximum der S-Kurve liegt allerdings bei  $T = 44$  K anstatt bei  $T = 49$  K. Das Minimum der S-Kurve liegt bei  $T = 50$  K anstatt bei  $T = 60$  K.

#### Zellparameter $a$

Der Verlauf des Zellparameters  $a$  entspricht dem Verlauf des Zellparameters  $c$ . Die Verschiebung der S-Kurve bezogen auf die Messung von Schultz und Mitarbeitern entspricht der Verschiebung der S-Kurve für den Zellparameter  $c$ . Die Amplitude der S-Kurve für den Zellparameter  $a$  aus der Messung für diese Doktorarbeit ist schwächer als die Amplitude der S-Kurve für den Zellparameter  $a$  aus der Messung von Schultz und Mitarbeitern. Der Grund hierfür könnte in der unterschiedlichen Defektkonzentration der Proben liegen, siehe unten.

### Zellparameter $b$

Der Verlauf des Zellparameters  $b$  entspricht dem Verlauf des Zellparameters  $c$ , wenn der Wert bei  $T = 42$  K ignoriert wird. Der Wert bei  $T = 42$  K weicht als einziger Wert von diesem Verlauf deutlich ab. Die Messreihe für Probe 2 ist bei  $T = 42$  K gestartet worden. Der Kristall ist schockgefroren worden. Die Abweichung im Verlauf des Zellparameters  $b$  kann folgendermaßen erklärt werden: Es ist möglich, dass es zu Beginn der zweiten Messreihe während der Messung bei  $T = 42$  K Spannungen im Kristall gegeben hat. Die Spannungen könnten bei der Einstellung des nächsten Temperaturmesspunktes abgebaut worden sein.

Die Position des Maximums und des Minimums der S-Kurve für den Zellparameters  $b$  weichen weniger als  $\Delta T = 1,5$  K von den entsprechenden Positionen für den Zellparameter  $c$  ab. Die Verschiebung der S-Kurve bezogen auf die Messung von Schultz und Mitarbeitern entspricht der Verschiebung der S-Kurve für den Zellparameter  $c$ . Die Form der S-Kurve für den Zellparameter  $b$  ist im Vergleich zur S-Kurve der Zellparameter  $a$  und  $c$  verzerrt. Die S-Kurve für den Zellparameter  $b$  aus der Messung für diese Doktorarbeit ist viel ausgeprägter als die S-Kurve für den Zellparameter  $b$  aus der Messung von Schultz und Mitarbeitern. Diese Abweichung könnte durch die Wirkung von Defekten erklärt werden. Defekte halten die Ladungsdichtewellen fest, siehe Abschnitt 3.1.9. Durch die Verschiebung von Ladungsdichtewellen und den damit verbundenen Gitterverzerrungen könnte Zug oder Druck in Richtung der  $b$ -Achse abgebaut werden. Defekte können somit einen Abbau von Zug oder Druck in Richtung der  $b$ -Achse durch Verschiebung von Ladungsdichtewellen verhindern. Der Druck oder Zug würde in Proben mit Defekten anstatt durch die Verschiebung von Ladungsdichtewellen durch eine Änderung des Gitterparameters  $b$  abgebaut werden. Wenn diese Vermutung zutrifft, wäre die Bestimmung der Amplitude der S-Kurve des Zellparameters  $b$  eine weitere Möglichkeit die Defektkonzentration in TTF-TCNQ-Kristallen zu bestimmen.

### Zellparameter $\beta$

Das Maximum der S-Kurve für den Zellparameter  $\beta$  der Messung für diese Doktorarbeit liegt bei  $T = 46$  K. Das Maximum der S-Kurve für den Zellparameter  $\beta$  der Messung für diese Doktorarbeit liegt bei  $T = 39$  K. Die Differenz dieser Temperaturen beträgt 7 K. Diese Differenz in der



Temperatur der Minima und Maxima weicht nur um  $\Delta T = 1$  K von der entsprechenden Differenz der Zellparameter  $a, b$  und  $c$  ab. Die S-Kurve für  $\beta$  ist gegenüber den S-Kurven der Zellparameter  $a, b$  und  $c$  um ungefähr  $\Delta T = 5$  K zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Bei der Messung von Schultz und Mitarbeitern ist die Temperaturdifferenz zwischen Minimum und Maximum der S-Kurve deutlich breiter als die S-Kurven für die Zellparameter  $a, b$  und  $c$ . Die Position des Maximums der S-Kurve des Zellparameters  $\beta$  fällt mit der Position der Maxima der S-Kurven der Zellparameter  $a, b$  und  $c$  in der Messung von Schultz und Mitarbeitern zusammen. Es scheint als nähme mit steigender Defektkonzentration die Breite der Temperaturdifferenz zwischen Minimum und Maximum der S-Kurve des Zellparameters  $\beta$  ab. Die S-Kurve des Zellparameters  $\beta$  verschiebt sich wie die S-Kurven der Zellparameter  $a, b$  und  $c$  zu niedrigeren Temperaturen.

#### 5.2.4 Abschätzung der Defektkonzentration und der Temperatur der Phasenübergänge

Für TTF-TCNQ-Kristalle mit Defekten kann die Position des Maximums der S-Kurve zur Abschätzung der Defektkonzentration genutzt werden, siehe Abschnitt 3.1.9. Die Temperaturen der Phasenübergänge bei  $T = 54$  K und bei  $T = 38$  K verschieben sich mit zunehmender Defektkonzentration zu kleineren Werten, siehe Abbildung 3.13. Die folgende Annahme wird mit  $A_{T_1}$  bezeichnet: Die Phasenübergangstemperatur  $T_1$  liegt in der Mitte der ansteigenden Flanke der S-Kurven der Zellparameter  $a, b$  und  $c$  in Abbildung 5.5. Unter der Voraussetzung, dass die Annahme  $A_{T_1}$  richtig ist, ergibt sich aus der Messung des Zellparameters  $a$ :  $T_1 \approx 47$  K. Aus dem Verlauf des Zellparameters  $b$  ergibt sich:  $T_1 \approx 48$  K. Aus dem Verlauf des Zellparameters  $c$  ergibt sich:  $T_1 \approx 46,5$  K. Für die in dieser Doktorarbeit verwendeten Proben sollte  $T_1$  zwischen  $46,5$  K und  $48$  K liegen. Nach Abbildung 3.13 entspricht dieser Temperatur ein integrierter Fluss von  $8$  MeV-Neutronen von  $2 - 2,5 \cdot 10^{14} \frac{\text{Teilchen}}{\text{cm}}$ . Dieser integrierte Fluss von  $8$  MeV-Neutronen entspricht einer Defektkonzentration, welche nach Abschnitt 3.1.9 zwischen  $0,1\%$  und  $0,5\%$  liegen muss. Diese Abschätzung ist nur gültig, wenn die Annahme  $A_{T_1}$  richtig ist. Durch die Defekte in den Proben, die für diese Doktorarbeit verwendet worden sind, liegen die Temperaturen für die Phasenübergänge bei niedrigeren Temperaturen.  $T_1$  liegt anstatt bei einer Temperatur von  $T = 54$  K bei einer Temperatur von ungefähr  $T = 47 \pm 1$  K.  $T_2$  liegt anstatt bei einer Temperatur von  $T = 38$  K



bei einer Temperatur von ungefähr  $T = 33 \pm 0,5$  K. Dies folgt aus Abbildung 3.13 für eine Defektkonzentration, die zwischen 0,1 % und 0,5 % liegt.  $T_3$  bezeichne die Temperatur des Phasenübergangs, welcher in reinen Proben bei einer Temperatur von  $T = 49$  K stattfindet.  $\tilde{T}_3$  bezeichne die Temperatur, für welche die S-Kurve der temperaturabhängigen Verläufe der Zellparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  maximal ist. Es wird nun angenommen, dass die Temperaturen  $T_3$  und  $\tilde{T}_3$  gleich sind. Diese Annahme wird mit  $A_{T_3}$  bezeichnet. Unter der Voraussetzung, dass die Annahme  $A_{T_3}$  richtig ist, gilt: Die Temperatur  $T_3$  liegt für die Proben, die für diese Doktorarbeit verwendet worden sind, anstatt bei einer Temperatur von  $T = 49$  K bei einer Temperatur von  $T = 44 \pm 1$  K.

Unter der Voraussetzung, dass die Annahmen  $A_{T_1}$  und  $A_{T_3}$  richtig sind, gilt für die Proben, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind:

1. **Defektkonzentration:**  $0,1\% < c < 0,5\%$
2. **Phasenübergangstemperaturen:**  $T_1 = 47 \pm 1$  K,  $T_2 = 33 \pm 0,5$  K und  $T_3 = 44 \pm 1$  K

Die S-Kurven in den temperaturabhängigen Zellparameterverläufen werden durch die Peierls-Verzerrung hervorgerufen. Die Annahmen  $A_{T_1}$  und  $A_{T_3}$  sind daher plausibel. Die Gültigkeit der Annahmen  $A_{T_1}$  und  $A_{T_3}$  kann allerdings nicht stringent gefolgert werden. Ein Nachweis der Gültigkeit dieser Annahmen ist noch nicht geliefert worden.

### 5.3 Abschätzung der Größe des degenerierten Bereichs in TTF-TCNQ-Kristallen

Es wird nun eine Formel hergeleitet, mit der die Größe des degenerierten Bereichs in TTF-TCNQ-Kristallen in Abhängigkeit der Defektkonzentration abgeschätzt werden kann: Um jeden Defekt gibt es eine Umgebung, in welcher der Übergang zur dreidimensionalen Phase unterdrückt wird. Diese Umgebung wird im Folgenden mit  $U_{\text{def}}$  bezeichnet. Röntgenstrahlung, die an diesen Molekülen gestreut wird, trägt nicht zur Intensität der Satellitenspots bei. Mit steigender Defektkonzentration nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass die Umgebungen von zwei verschiedenen Defekten überlappen. Die Zahl der Moleküle, welche in keiner

Umgebung  $U_{\text{def}}$  vorkommen, sei  $N$ . Die Gesamtzahl der TTF-TCNQ-Moleküle sei  $N_0$ . Die Änderung von  $N$  durch einen zusätzlichen Defekt ist proportional zu  $\frac{N}{N_{\text{ges}}}$ . Es gilt:

$$dN = -k_1 \frac{N}{N_{\text{ges}}} \cdot dc_{\text{def}}$$

wobei  $k_1$  eine Konstante und  $c_{\text{def}}$  die Defektkonzentration ist. Durch Integration ergibt sich:

$$N = k_2 \cdot e^{-\frac{k_1 \cdot c_{\text{def}}}{N_{\text{ges}}}} \quad (5.1)$$

Für eine Defektkonzentration von  $c_{\text{def}} = 0$  gilt:  $k_2 = N = N_{\text{ges}}$ . Außerdem ist für eine Defektkonzentration von  $c_{\text{def}} = 0$  die Änderung von  $N$  pro Defekt bekannt:  $k_1 = \frac{dN}{dc_{\text{def}}} \approx 850 \cdot N_{\text{ges}}$ , siehe Abschnitt 3.1.9.

Damit wird Gleichung (5.1) zu:

$$N = N_{\text{ges}} \cdot e^{-850 \cdot c_{\text{def}}} \quad (5.2)$$

Die Defektkonzentration in den Proben, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, liegt zwischen 0,1 % und 0,5 %. Nach Formel 5.2 sollte die Größe des degenerierten Bereichs zwischen 57,3 % und 99,6 % des gesamten Volumens des TTF-TCNQ-Kristalls betragen.

## 5.4 Messung der atomaren Struktur

### 5.4.1 Vorgehensweise bei der Strukturlösung

Die Strukturmessungen sind an der Strahlführung D3 am HASYLAB durchgeführt worden. Der experimentelle Aufbau ist in Abschnitt 5.1 beschrieben worden. Für die Berechnung der Struktur sind an der Strahlführung D3 am HASYLAB Beugungsbilder mit monochromatischer Röntgenstrahlung aufgenommen worden. Die Wellenlänge betrug  $\lambda = 0,5166 \text{ \AA}$ . Der Durchmesser des CCD-Detektors betrug  $D_1 = 166 \text{ mm}$ . Der Abstand des Detektors zur Probe war  $D_2 = 40,5 \text{ mm}$ . Die Abmessung der Kristalle, welche zur Strukturbestimmung verwendet worden sind, betrug in  $b$ -Richtung ungefähr  $250 \text{ \mu m}$ . In  $a$ -Richtung betrug die Abmessung der Kristalle ungefähr  $80 \text{ \mu m}$  und in  $c^*$ -Richtung ungefähr

20  $\mu\text{m}$ . Pro Temperaturpunkt sind 180 Bilder aufgenommen worden. Pro Bild ist der Kristall während der Belichtung um  $1^\circ$  um die  $\varphi$ -Achse gedreht worden. Die Beugungsbilder sind mit dem Programm „XDS“ [Kab93; Kab88b; Kab88a; Kab01; Kab09] indiziert worden. Das Programm gibt eine Liste mit den integrierten Intensitäten der Reflexe aus. In dieser Liste wird auch das Produkt aus dem Polarisationsfaktor und dem Lorentz-Faktor angegeben. Die integrierten Intensitäten, die in der Liste stehen, sind mit diesen Faktoren korrigiert worden. Der Polarisationsfaktor wird in Abschnitt 2.2.1 und der Lorentz-Faktor in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Das Programm „XDS“ gibt für jedes Beugungsbild die gemittelte Breite der Reflexe an. Die Qualität der Beugungsbilder ist anhand dieser Größe überprüft worden. Beugungsbilder, deren Reflexbreiten deutlich größer als der Mittelwert der Reflexbreite des gesamten Datensatzes sind, werden für die Strukturverfeinerung nicht verwendet.

Die gemessene integrierte Intensität eines Reflexes hängt von der Weglänge des gebeugten Röntgenstrahls durch die Phosphorschicht des CCD-Detektors ab [Pou07]. Die Weglänge hängt vom Einfallswinkel des gebeugten Röntgenstrahls auf die Phosphorschicht ab. Mit den Programmen „correction\_expFkt“ [Tol10; Joh07; Joh05; Joh06] und „d3\_reduce“ [Mor08; Tol10; Ove08] wird die Verfälschung der Daten durch unterschiedliche Weglängen in der Phosphorschicht des CCD-Detektors korrigiert. Der TTF-TCNQ-Kristall absorbiert einen kleinen Teil des einfallenden Röntgenstrahls und des gebeugten Strahls. Die Weglänge, die der gebeugte Strahl im Kristall zurücklegt, hängt von der Richtung des gebeugten Strahls im Bezugssystem des Kristalls im Ortsraum ab. Das reziproke Gitter dreht sich mit dem Kristall mit. Die Absorption des gebeugten Strahls hängt von der Richtung im Bezugssystem der reziproken Gittervektoren ab. In dieser Doktorarbeit ist das Programm „SORTAV“ [Ove08; Ble97; Ble87a; Ble89; Ble86; Ble87b; Ble95] innerhalb der Umgebung des Programms WinGX [Far99] verwendet worden. Mit dem Programm „SORTAV“ wird die Absorption des gebeugten Strahls als Funktion der Richtung dieses Strahls im Bezugssystem der reziproken Gittervektoren abgeschätzt. Die integrierten Intensitäten der Reflexe werden vom Programm „SORTAV“ korrigiert, skaliert und gemittelt. Werte, die deutlich von den Werten symmetrieäquivalenter Werte abweichen, werden nicht berücksichtigt. Die Strukturfaktoren bestimmen die Intensität der Reflexe, siehe Gleichung 2.34. Umgekehrt kann aus der Intensität der Reflexe die atomare Struktur bestimmt werden [Mas05; Vai96]. Im nächsten Schritt wird die atomare Struktur aus den integrierten Intensitäten der Reflexe bestimmt. Für die Bestimmung der

atomaren Struktur ist das Programm „SHELXL-97“ [She08; She97a; She97b] innerhalb der Umgebung des Programms WinGX [Far99] verwendet worden. Mit dem Programm „SHELXL-97“ wird die atomare Struktur entweder mit den direkten Methoden ab initio gelöst [She90; Vai96], oder durch Verfeinerung einer bereits gelösten Struktur berechnet [She97a; She97b]. Die anisotropen Temperaturfaktoren der Schwefelatome, der Stickstoffatome und der Kohlenstoffatome werden bestimmt. Das Programm „SHELXL-97“ passt die integrierten Intensitäten, die sich aus den Strukturfaktoren einer modellierten Einheitszelle ergeben, an die korrigierten gemessenen integrierten Intensitäten an. Als Maß für die Übereinstimmung werden der R-Wert und der wR2-Wert verwendet [She97a; She97b; Spi09; Mas05].

## 5.4.2 Auswertung der Daten

Es gibt in TTF-TCNQ die Raumtemperaturphase und die Tieftemperaturphasen I, II und III, siehe Abschnitt 3.1.4. In diesem Abschnitt wird die atomare Struktur von TTF-TCNQ in den verschiedenen strukturellen Phasen untersucht. In dieser Doktorarbeit sind TTF-TCNQ-Proben mit Defekten verwendet worden. Die Temperatur der Phasenübergänge verschiebt sich mit zunehmender Defektkonzentration zu kleineren Werten [Hee79]. In Abschnitt 5.2.4 sind die Temperaturen der Phasenübergänge abgeschätzt worden. Die Abschätzung dieser Temperaturen basiert auf Annahmen, deren Gültigkeit noch nicht bewiesen worden ist.

Die Unsicherheit der Temperatur der Phasenübergänge führt dazu, dass kein Temperaturbereich angegeben werden kann, in dem mit großer Sicherheit TTF-TCNQ in der Tieftemperaturphase I vorliegt. Auch für die Tieftemperaturphase II gibt es keinen entsprechenden Temperaturbereich. Der Raumtemperaturphase kann aufgrund der Abnahme der Temperatur der Phasenübergänge mit steigender Defektkonzentration eindeutig der Temperaturbereich mit  $T > 54$  K zugeordnet werden. Der Übergang von der Tieftemperaturphase II zur Tieftemperaturphase III findet nach Abbildung 3.13 nicht unter einer Temperatur von  $T = 30$  K statt. Proben, in denen der Peierls-Übergang nicht unterdrückt wird, liegen unterhalb einer Temperatur von  $T = 30$  K in der Tieftemperaturphase III vor. Die atomare Struktur in der Tieftemperaturphase III ist bei einer Temperatur von  $T = 10$  K und von  $T = 20$  K im Rahmen dieser Doktorarbeit bestimmt worden. Die atomare Struktur in der Raumtemperaturphase ist bei einer Temperatur

von  $T = 56$  K und von  $T = 60$  K im Rahmen dieser Doktorarbeit bestimmt worden. Für die strukturellen Phasen I und II wird auf die Daten von Schultz und Mitarbeitern zurückgegriffen. Die atomare Struktur für die Tieftemperaturphasen I und II ist von Schultz und Mitarbeitern bei den Temperaturen  $T = 45$  K und  $T = 53$  K bestimmt worden [Sch76a].

Tabelle A.1 im Anhang A.1 zeigt statistische Größen der Strukturverfeinerung, die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführt worden sind. Die Tabelle zeigt in der ersten Spalte die Messtemperatur. In der zweiten Spalte wird die Bezeichnung der TTF-TCNQ-Probe angegeben.  $N_{\text{unabh.}}$  ist die Zahl der unabhängigen Reflexe, aus deren Intensitätswerten die Struktur bestimmt worden ist. Die Variable  $N_{\text{unabh.}}$  wird in der dritten Spalte der Tabelle angegeben.  $N(\frac{F}{\Delta F} > 4)$  ist die Zahl der unabhängigen Reflexe, deren Ungenauigkeit des Betrags des Strukturfaktors kleiner als ein Viertel des Betrags des Strukturfaktors ist. Die Variable  $N(\frac{F}{\Delta F} > 4)$  wird in der vierten Spalte der Tabelle angegeben. In der fünften Spalte steht der R-Wert der Strukturverfeinerung [She97a; She97b]. Dieser wird für Reflexe der Strukturverfeinerung mit  $\frac{F}{\Delta F} > 4$  angegeben.

In der sechsten Spalte steht der wR2-Wert der Strukturverfeinerung [She97a; She97b]. Dieser wird für alle Reflexe der Strukturverfeinerung angegeben. Es sind Strukturmessungen der Proben „6f04“, „2a03“, „9a06“, „1a01“ und „9b02“ durchgeführt worden. Die Lösung der Struktur der Proben „6f04“ und „1a01“ ist ab initio mit den direkten Methoden durchgeführt worden. Mit diesen Strukturösungen sind die Daten der Strukturmessungen der sechs genannten Proben verfeinert worden. Die Zellparameter der TTF-TCNQ-Proben für die verschiedenen Strukturmessungen, die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführt worden sind, werden in Tabelle A.2 im Anhang A.1 angegeben.

Die Daten der Strukturlösung für TTF-TCNQ in der Tieftemperaturphase III für  $T = 10$  K und  $T = 20$  K befinden sich im Anhang A.2 in Tabelle A.5. Die Atompositionen werden durch die Kristallgittervektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  und die relativen Atomkoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  entsprechend Gleichung 2.1 angegeben. In Tabelle A.5 werden die relativen Atomkoordinaten der asymmetrischen Einheit der Einheitszelle für die Proben „6f04“, „2a03“ und „9b02“ angegeben. Die Werte für die Proben „6f04“, „2a03“ und „9b02“ sind in dieser Reihenfolge untereinander in der Tabelle angeordnet. Durch Anwenden der Symmetrioperationen der Raumgruppe 14 und Verschiebung um geeignete ganzzahlige Vielfache der Kristallgittervektoren können aus den Positionen der Atome der asymmetrischen Einheit die Positionen aller Atome der Einheitszelle bestimmt werden. Die Werte der

relativen Atomkoordinaten der Strukturlösung für die Proben „6f04“, „2a03“ und „9b02“ werden gemittelt. Der Mittelwert steht als vierter Wert unter den Werten der relativen Atomkoordinaten der Strukturlösung für die Proben „6f04“, „2a03“ und „9b02“. Der Fehler des Mittelwerts ist mit dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet worden. Die relativen Atomkoordinaten der Strukturlösung der Proben „6f04“, „2a03“ und „9b02“ stimmen im Rahmen der Ungenauigkeiten mit den gemittelten relativen Atomkoordinaten überein. Im Folgenden wird die Struktur aus den gemittelten relativen Atomkoordinaten der Proben „6f04“, „2a03“ und „9b02“ als Strukturlösung für  $T = 10$  K bezeichnet.

Die Temperatur der Messung der Struktur der Probe „2a03“ war  $T = 10$  K. Die Ladungsverteilung der Schwefelatome, der Stickstoffatome und der Kohlenstoffatome der asymmetrischen Einheit konnte für die Probe „2a03“ anisotrop verfeinert werden. Die anisotropen Temperaturfaktoren und die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren für diese Atome werden in Tabelle A.7 im Anhang A.2 angegeben. Die isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome der asymmetrischen Einheit der Probe „2a03“ bei einer Temperatur von  $T = 10$  K werden in Tabelle A.6 im Anhang A.2 aufgelistet. Die thermischen Ellipsen des TTF-TCNQ-Moleküls aus der Strukturmessung der Probe „2a03“ für eine Temperatur von  $T = 10$  K werden in Abbildung 5.6 dargestellt. Innerhalb der thermischen Ellipsen beträgt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermisch schwingenden Atome 50 % [Gia02]. Die Bezeichnung der Atome in Abbildung 5.6 ist für alle in diesem Abschnitt besprochenen Strukturlösungen gültig.

Die Daten der Strukturlösung für eine Temperatur von  $T = 56$  K befinden sich im Anhang A.3. Die Koordinaten der Atome in der Einheitszelle werden in Tabelle A.8 im Anhang A.3 aufgeführt. Die Ladungsverteilung der Schwefelatome, der Stickstoffatome und der Kohlenstoffatome konnte anisotrop verfeinert werden. Die anisotropen Temperaturfaktoren und die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren für diese Atome werden in Tabelle A.9 im Anhang A.3 angegeben. Die isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome von TTF-TCNQ werden in Tabelle A.10 im Anhang A.3 aufgelistet.

Der Satz der Strukturlösungen bei den Temperaturen  $T = 56$  K,  $T = 53$  K (Schultz und Mitarbeiter [Sch76a]),  $T = 45$  K (Schultz und Mitarbeiter [Sch76a]) und  $T = 10$  K repräsentiert jede der vier verschiedenen strukturellen Phasen in TTF-TCNQ: Die Raumtemperaturphase und die Tieftemperaturphasen I, II und III.

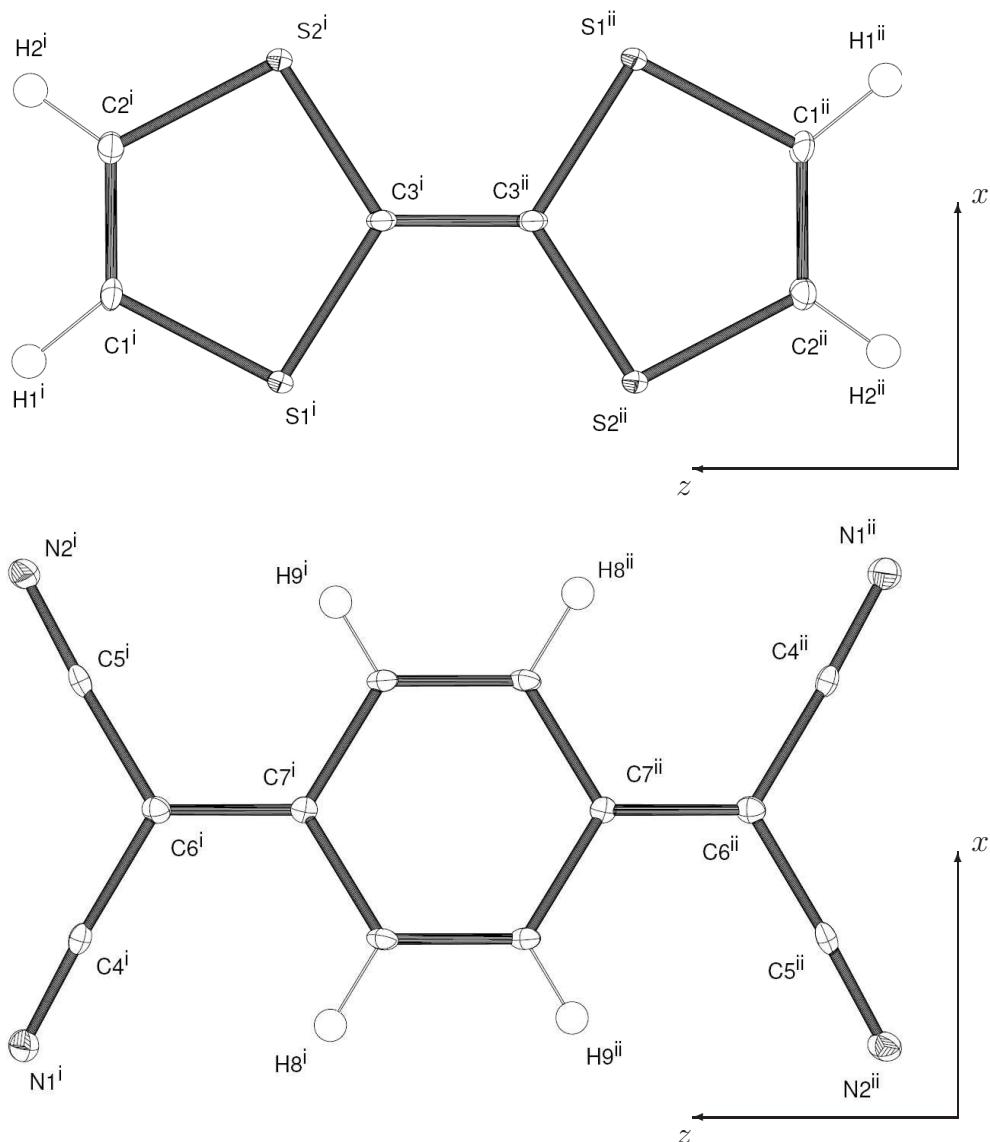


Abbildung 5.6: Thermische Ellipsen der TTF-TCNQ-Moleküle für  $T = 10$  K. Oben werden die thermischen Ellipsen des TTF-Moleküls gezeigt. Unten werden die thermischen Ellipsen des TCNQ-Moleküls dargestellt. Die Abbildungen sind mit dem Programm „ORTEP-3 for Windows“ [Far97] erstellt worden. Die Bezeichnung der Atome hat für alle in diesem Abschnitt besprochenen Strukturösungen Gültigkeit.

Es wird nun gezeigt, dass die Atomkoordinaten relativ zu den Kristallgittervektoren der vier genannten Strukturösungen gleich sind. Hierbei ist zu beachten, dass die Raumtemperaturphase und die



Tieftemperaturphase durch Proben mit Defekten repräsentiert wird. Die Defekte verstärken in dieser Probe eindimensionale Überstrukturen entlang der Molekülstapel. Die eindimensionalen Überstrukturfluktuationen sind stärker als in reinen Proben in der Raumtemperaturphase. Es wird in diesem Abschnitt weiter unten gezeigt werden, dass eindimensionale Überstrukturen entlang der TTF-Molekülstapel zu signifikanten Strukturänderungen führen. Die Struktur der Tieftemperaturphase III stammt von Proben mit Defekten. Jeder Defekt unterdrückt den Phasenübergang in einer Umgebung von ungefähr 850 TTF-TCNQ-Molekülen, siehe Abschnitt 3.1.9. Die Defektkonzentration der Proben, die in diese Doktorarbeit verwendet worden sind, sollte nach der Abschätzung in Abschnitt 5.2.4 zwischen 0,1 % und 0,5 % liegen. In Abschnitt 5.3 ist der Anteil des degenerierten Bereichs am gesamten Volumen für die TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, abgeschätzt worden. Dieser sollte zwischen 57,3 % und 99,6 % liegen. Die Strukturlösung für die Tieftemperaturphase III aus den Proben, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, wird somit auch den Charakter der Raumtemperaturphase aufweisen. Es ist daher schwierig einen Unterschied zwischen der Tieftemperaturphase III und der Raumtemperaturphase mit den Proben, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, festzustellen. Durch Verwendung von Strukturdaten, die von reinen Proben stammen, könnten Unterschiede leichter erkannt werden. Tabelle 5.1 zeigt den Mittelwert der Atomkoordinaten der Strukturlösungen bei den Temperaturen  $T = 10$  K,  $T = 45$  K,  $T = 53$  K und  $T = 56$  K. Bei der Mittelung sind die Atomkoordinaten mit den inversen Fehlerquadraten der Atomkoordinaten gewichtet worden [Blo98]:

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_j x_i(T_j) \cdot (\Delta x_i(T_j))^{-2}}{\sum_j (\Delta x_i(T_j))^{-2}} \quad , \quad i = 1, \dots, 3 \text{ und } j = 1, \dots, 4$$

und  $x_1 = x$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = z$ , und  $T_1 = 10$  K,  $T_2 = 45$  K,  $T_3 = 53$  K,  $T_4 = 56$  K

Die Unsicherheiten der Koordinaten der gemittelten Struktur werden mit dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Unsicherheiten der Koordinaten der zu mittelnden Strukturen berechnet. Unter Vernachlässigung der Fehler der Unsicherheiten der Werte  $\Delta(\Delta x_i)$  ergibt sich:

$$\Delta \bar{x}_i = \frac{1}{\sqrt{\sum_j (x_i(T_j))^{-2}}}$$



Atom	$x$	$\Delta x$	$y$	$\Delta y$	$z$	$\Delta z$
S1	-0,09415	0,00002	-0,18430	0,00006	0,07994	0,00002
S2	0,14869	0,00002	-0,18072	0,00007	0,08545	0,00002
N1	0,38352	0,00007	0,60616	0,00028	0,19078	0,00006
N2	0,75084	0,00007	0,63518	0,00027	0,19019	0,00006
C1	-0,00139	0,00010	-0,34037	0,00029	0,16147	0,00006
C2	0,10920	0,00010	-0,33943	0,00029	0,16404	0,00006
C3	0,01171	0,00007	-0,07781	0,00029	0,03501	0,00006
C4	0,45825	0,00007	0,52338	0,00028	0,16649	0,00006
C5	0,65891	0,00008	0,53767	0,00028	0,16636	0,00006
C6	0,54697	0,00007	0,41943	0,00029	0,13255	0,00006
C7	0,52384	0,00008	0,20958	0,00028	0,06716	0,00006
C8	0,41054	0,00008	0,09501	0,00029	0,03161	0,00006
C9	0,61164	0,00008	0,10555	0,00029	0,03190	0,00006
H1	-0,03243	0,00121	-0,42587	0,00396	0,20071	0,00073
H2	0,16737	0,00120	-0,42792	0,00384	0,20629	0,00070
H8	0,35298	0,00118	0,16929	0,00355	0,05621	0,00070
H9	0,68047	0,00128	0,19345	0,00387	0,05395	0,00073

Tabelle 5.1: Gemittelte atomare Struktur von TTF-TCNQ. Die Atomkoordinaten in dieser Tabelle sind durch Mittelung der Atomkoordinaten der Strukturen bei  $T = 10$  K,  $T = 45$  K,  $T = 53$  K und  $T = 56$  K berechnet worden. Bei der Mittelung sind die Atomkoordinaten mit dem inversen Fehlerquadrat der Atomkoordinaten gewichtet worden. Die Unsicherheiten der Koordinaten der gemittelten Struktur ist mit dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Unsicherheiten der Koordinaten der zu mittelnden Strukturen berechnet worden.

Die Abweichungen der Atomkoordinaten der Strukturen für  $T = 10$  K,  $T = 45$  K,  $T = 53$  K und  $T = 56$  K von der gemittelten Struktur sind nicht signifikant. Tabelle 5.2 zeigt die Abweichung der Strukturen für  $T = 10$  K,  $T = 45$  K,  $T = 53$  K und  $T = 56$  K von der gemittelten Struktur relativ zur Unsicherheit der Abweichung:

$$\gamma(x_i, T_j) = \frac{(x_i(T_j) - \bar{x}_i)}{\Delta(x_i(T_j) - \bar{x}_i)} \quad (5.3)$$

Die größte relative Abweichung zur gemittelten Struktur liegt mit  $3,31 \sigma$  für die  $z$ -Koordinate des Wasserstoffatoms H1 bei einer Temperatur von  $T = 53$  K vor. Eine Änderung der  $z$ -Koordinate des Wasserstoffatoms H1 im

Atom	$\gamma_{x10}$	$\gamma_{y10}$	$\gamma_{z10}$	$\gamma_{x45}$	$\gamma_{y45}$	$\gamma_{z45}$	$\gamma_{x53}$	$\gamma_{y53}$	$\gamma_{z53}$	$\gamma_{x56}$	$\gamma_{y56}$	$\gamma_{z56}$
S1	-0,31	-0,08	0,83	-0,25	-0,04	-1,75	0,47	1,39	-0,91	1,55	-0,58	1,29
S2	0,52	0,29	0,49	-1,04	0,16	0,03	-1,83	-0,77	0,38	2,56	-1,31	-2,98
N1	-1,95	1,57	-0,43	1,47	-1,71	0,17	0,16	-0,59	0,39	1,09	-0,89	1,45
N2	0,51	0,86	-0,31	-0,32	-0,94	0,88	-0,34	-0,75	0,03	-0,24	-0,12	-1,22
C1	0,67	0,04	1,33	-2,27	0,92	-1,88	1,55	-1,13	-1,47	1,19	-2,13	1,11
C2	-0,07	-0,14	0,55	0,90	0,26	-0,29	-2,54	1,13	-1,08	0,38	-1,22	-0,98
C3	0,78	-0,21	0,85	-0,86	-0,18	-0,89	0,78	1,13	-2,30	0,43	0,30	0,90
C4	0,55	0,75	0,04	-0,41	-0,16	0,09	-0,69	-2,63	0,03	0,35	-0,33	-0,50
C5	0,30	0,80	0,69	-0,86	-0,53	-0,48	2,16	-0,48	-1,49	1,52	-1,30	-0,47
C6	-0,31	0,71	1,26	0,21	-0,66	-1,97	0,25	-0,08	0,50	-0,01	-0,78	0,12
C7	-0,56	0,05	-1,76	0,45	-0,15	1,93	-0,88	-0,67	1,75	0,53	0,85	0,11
C8	0,25	0,67	1,76	-0,36	-1,00	-2,45	0,11	-0,75	-0,34	0,77	1,05	0,04
C9	0,93	0,12	1,72	-0,34	-0,49	-2,43	-2,85	0,97	0,24	0,45	0,03	-0,28
H1	-0,18	0,78	-0,75	0,61	-1,33	1,46	-0,11	0,94	-3,31	-1,49	0,92	-1,00
H2	-0,74	0,77	-1,27	1,56	-1,16	1,09	-0,85	0,52	-0,09	-0,93	0,39	0,15
H8	-1,17	0,52	-0,88	1,73	-0,37	0,51	-0,58	0,10	1,80	0,33	-1,32	-0,76
H9	-0,75	-0,11	-0,66	0,22	-0,24	0,03	0,88	1,47	1,86	1,08	-0,68	0,32

Tabelle 5.2: Abweichung der relativen Atomkoordinaten, welche gewichtet gemittelt worden sind, von den gewichteten Mittelwerten relativ zur Unsicherheit der Abweichung. Die Abweichungen werden für die Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  für die Temperaturen  $T = 10$  K,  $T = 45$  K,  $T = 53$  K und  $T = 56$  K für die Atome der asymmetrischen Einheit der Einheitszelle angegeben.

TTF-Molekül wäre ein Hinweis auf eine Änderung der C – H-Bindungslänge. Die Änderung sollte an mindestens einer der Phasenübergangstemperaturen  $T_1$ ,  $T_2$  oder  $T_3$  auftreten. Die Änderung sollte durch eine anomale Verschiebung des Signals der C – H-Bindung im TTF-Molekül im temperaturabhängigen optischen Transmissionsspektrum zu beobachten sein. Es gibt keine Anomalien der C – H-Bindungen im temperaturabhängigen Transmissionsspektrum im Bereich der Phasenübergänge [Ete81]. Die relative Abweichung von  $\gamma \gtrsim 3\sigma$  kann statistisch erklärt werden: Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Wert einer Gaußverteilung über drei Standardabweichungen vom Mittelwert abweicht, beträgt 0,26898 % [Bro08]. Die Tabelle 5.2 enthält 204 Werte. Es kann erwartet werden, dass von 372 Werten ein Wert um mehr als drei Standardabweichungen vom Mittelwert abweicht. Die Wahrscheinlichkeit, dass von 204 Werten mindestens ein Wert um mehr als drei Standardabweichungen vom Mittelwert abweicht, beträgt:  $p = 1 - (1 - 0,26898)^{204} \approx 42\%$ . Die 204 Werte in Tabelle 5.2 entsprechen den Abweichungen von 204 Stichproben einer Größe, deren Verteilung einer Gaußverteilung entspricht, vom Mittelwert. Tabelle 5.3 zeigt in der ersten

Variable	$0 \leq \gamma \leq 1$	$1 \leq \gamma \leq 2$	$2 \leq \gamma \leq 3$	$3 \leq \gamma \leq 4$	$4 \leq \gamma$
$p$	0,6826	0,2718	0,0429	0,0026264	0,0000634
$\bar{N}_{\text{theor.}}$	139,25	55,45	8,75	0,54	0,01
$\Delta\bar{N}_{\text{theor.}}$	6,65	6,35	2,89	0,73	0,10
$N_{\text{beob.}}$	140	52	11	1	0

Tabelle 5.3: Vergleich von theoretisch berechneter und beobachteter Anzahl von Ereignissen bei Gaußscher Wahrscheinlichkeitsverteilung.  $p$  ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Abweichung einer Stichprobe einer Gaußverteilung in bestimmten Bereichen liegt [Bro08]. Diese Bereiche sind die Intervalle zwischen  $n\sigma$  und  $(n+1)\sigma$  für  $n = 0, \dots, 3$  und der Bereich, in dem die Abweichung größer als  $4\sigma$  ist.  $\sigma$  ist die Standardabweichung einer Gaußverteilung.  $\bar{N}_{\text{theor.}}$  ist der theoretisch berechnete Erwartungswert für die Anzahl dieser Abweichungen für 204 Stichproben.  $\Delta\bar{N}_{\text{theor.}}$  ist der Fehler dieses Erwartungswerts.

Zeile die Wahrscheinlichkeit  $p$  dafür, dass die Abweichung einer Stichprobe einer Gaußverteilung in bestimmten Bereichen liegt [Bro08]. Diese Bereiche sind die Intervalle zwischen  $n\sigma$  und  $(n+1)\sigma$  für  $n = 0, \dots, 3$  und der Bereich, in dem die Abweichung größer als  $4\sigma$  ist.  $\sigma$  ist die Standardabweichung einer Gaußverteilung. In der zweiten Zeile steht der theoretisch berechnete Erwartungswert für die Anzahl dieser Abweichungen

für 204 Stichproben  $\bar{N}_{\text{theor.}}$ . Der Fehler des Erwartungswerts  $\Delta\bar{N}_{\text{theor.}}$  steht in der dritten Zeile in Tabelle 5.3. Dieser ist mit der Formel für die Standardabweichungen für Binomialverteilungen berechnet worden. Für die Standardabweichungen für Binomialverteilungen vom Erwartungswert ( $\bar{N}$ ) gilt [Blo98]:

$$\Delta\bar{N} = \sqrt{N_{\text{gesamt}} \cdot p \cdot (1 - p)} = \sqrt{\bar{N}} \cdot \sqrt{1 - p}$$

$\bar{N}$  ist der Erwartungswert für die Häufigkeit des Auftretens eines Ereignisses bei einer Gesamtzahl der Stichproben von  $N_{\text{gesamt}}$ . Mit  $p$  wird die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Ereignisses bei einer Stichprobe bezeichnet.. In der vierten Zeile der Tabelle 5.3 wird die beobachtete Anzahl von Abweichungen  $N_{\text{beob.}}$  angegeben. Die beobachtete Anzahl der Abweichungen stimmt mit der theoretisch berechneten Anzahl im Rahmen der Fehler überein. An den Phasenübergängen bei den Temperaturen  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$  entsteht oder ändert sich die dreidimensionale Überstruktur des Kristallgitters von TTF-TCNQ. Die Änderung der relativen Koordinaten der Atome in der Einheitszelle durch die Bildung oder die Veränderung der dreidimensionalen Überstruktur ist kleiner als die Messgenauigkeit der relativen Koordinaten.

Tabelle 5.4 zeigt die Differenz der x-Koordinaten der Schwefelatome  $S1_x^i$  und  $S2_x^i$  für verschiedene Strukturen. Zusätzlich zu den bereits betrachteten Strukturen bei  $T = 10$  K,  $T = 45$  K,  $T = 53$  K und  $T = 56$  K werden weitere Strukturen bei  $T = 60$  K und  $T = 100$  K betrachtet. Bei einer Temperatur von  $T = 60$  K werden zwei weitere Strukturen betrachtet. Zum einen wird die Strukturlösung einer reinen Probe aus der Messung von Schultz und Mitarbeitern betrachtet [Sch76a]. Zum anderen wird eine Strukturlösung einer Probe mit Defekten, die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführt worden ist, betrachtet. Die relativen Atomkoordinaten für die Strukturlösung der Probe mit Defekten bei einer Temperatur von  $T = 60$  K werden im Anhang A.4 in Tabelle A.11 angegeben. Die Struktur der reinen Probe bei  $T = 100$  K ist von Blessing und Coppens bestimmt worden [Ble74]. In der ersten Spalte der Tabelle 5.4 steht die Temperatur bei der die Strukturmessung stattgefunden hat. Der letzte Wert in dieser Spalte „gem.“ steht für die gemittelte Struktur aus Tabelle 5.1. In der zweiten Spalte steht, ob die Probe rein war oder Defekte hatte. Die Konzentration der Defekte  $c_{\text{def}}$  in Proben, welche in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, wird in Abschnitt 5.2.4 abgeschätzt:  $0,1\% \lesssim c_{\text{def}} \lesssim 0,5\%$ . In der dritten Zeile steht der Grad der Ausbildung der eindimensionalen Überstruktur in den TTF-Molekülstapeln. In der vierten Spalte in Tabelle

$T$ [K]	Qualität	TTF-Überstr.	$S2_x^i - S1_x^i$ [Å]	$\Delta(S2_x^i - S1_x^i)$ [Å]	$\gamma$
10	Defekte	stark	0,24287	0,00004	0,6
45	rein	stark	0,24280	0,00006	-0,6
53	rein	mittel	0,24260	0,00014	-1,7
56	Defekte	stark	0,24295	0,00014	0,8
60	rein	schwach	0,24221	0,00013	-4,7
60	Defekte	stark	0,24284	0,00013	0,0
100	rein	schwach	0,24223	0,00007	-8,0
gem.	Defekte	stark	0,24284	0,00003	0,0

Tabelle 5.4: Differenz der x-Koordinaten der Schwefelatome  $S1_x^i$  und  $S2_x^i$ . In der ersten Spalte steht die Temperatur bei der die Strukturmessung stattgefunden hat. Der letzte Wert in dieser Spalte „gem.“ steht für die gemittelte Struktur aus Tabelle 5.1. In der zweiten Spalte steht, ob die Probe rein war oder Defekte mit einer Konzentration mit  $0,1\% \lesssim c_{\text{def}} \lesssim 0,5\%$ , siehe Abschnitt 5.2.4 In der dritten Spalte steht der Grad der Ausbildung der eindimensionalen Überstruktur in den TTF-Molekülstapeln. In der vierten Spalte steht die Differenz der x-Koordinaten der Schwefelatome  $S1_x^i$  und  $S2_x^i$ . In der fünften Spalte steht die Ungenauigkeit dieser Größe. In der sechsten Spalte steht die Abweichung des Werts der vierten Spalte vom Wert der vierten Spalte für die gemittelte Struktur relativ zum Fehler der Abweichung.

steht die Differenz der x-Koordinaten der Schwefelatome  $S1_x^i$  und  $S2_x^i$ . In der fünften Spalte steht die Ungenauigkeit dieser Größe. In der sechsten Spalte steht die Abweichung des Werts der vierten Spalte vom Wert der vierten Spalte für die gemittelte Struktur relativ zum Fehler der Abweichung.

Der Grad der Ausbildung der eindimensionalen Überstruktur entlang der TTF-Molekülstapel hängt von der Temperatur und von Defekten ab. Die Ausbildung der eindimensionalen Überstruktur entlang der TTF-Molekülstapel mit abnehmender Temperatur wird in Abschnitt 3.1.4 beschrieben. Die Amplitude der eindimensionalen Überstruktur entlang der TTF-Molekülstapel nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Unterhalb der Temperaturen der Phasenübergänge bei  $T=49$  K bzw.  $T=46$  K sind die eindimensionalen Überstrukturen benachbarter Stapel geordnet und bilden zusammen eine dreidimensionale Überstruktur. Die Amplituden der eindimensionalen Überstrukturen entlang der TTF-Stapel nehmen unterhalb dieser Phasenübergangstemperaturen mit abnehmender Temperatur weiter zu [Jér04]. Die Überstrukturfluktuationen in reinen

Proben bei  $T = 100$  K und bei  $T = 56$  K sind schwach. Die Temperatur  $T = 53$  K liegt näher am Phasenübergang bei  $T = 49$  K als die Temperaturen  $T = 56$  K und bei  $T = 100$  K. Die Überstrukturfluktuationen von reinen Proben bei der Temperatur von  $T = 53$  K sind dementsprechend etwas stärker als bei Temperaturen von  $T = 56$  K oder  $T = 100$  K. Die Überstrukturfluktuationen in reinen Proben bei  $T = 45$  K sind stark. Durch Defekte wird die Amplitude von Peierls-Fluktuationen verstärkt, wenn die Defekte im Mittel hinreichend weit auseinanderliegen, siehe Abschnitt 3.1.9. In TTF-TCNQ-Kristallen mit 5 % Defekten ist die Amplitude der  $4k_F$ -Ladungsdichtewellen deutlich größer als die entsprechende Amplitude in reinen Proben, siehe Abbildung 3.14. Die  $4k_F$ -Fluktuationen in den TTF-Molekülstapeln werden somit mindestens bis zu einer Defektkonzentration von 5 % verstärkt. Für die  $2k_F$ -Fluktuationen in den TTF-Molekülstapeln soll eine Grenze der Defektkonzentration abgeschätzt werden. Unterhalb dieser Grenze kann Verstärkung der  $2k_F$ -Fluktuationen in den TTF-Molekülstapeln erwartet werden. Die Wellenlänge der  $2k_F$ -Fluktuationen ist doppelt so groß, wie die Wellenlänge der  $4k_F$ -Fluktuationen. Es ist plausibel, dass die  $2k_F$ -Fluktuationen somit doppelt so viel Raum wie die  $4k_F$ -Fluktuationen zwischen zwei Defekten benötigen, um nicht gedämpft zu werden. Unterhalb einer Defektkonzentration von 2,5 % sollten die  $2k_F$ -Fluktuationen in den TTF-Molekülstapeln verstärkt werden. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung von diffusen Ebenen der  $2k_F$ -Überstruktur in TTF-TCNQ-Kristallen mit 5 % Defekten von Forró und Mitarbeitern [For84]. Eine Schwächung der diffusen Ebenen der  $2k_F$ -Überstruktur in TTF-TCNQ-Kristallen mit 5 % Defekten wird in der Veröffentlichung der Messergebnisse nicht erwähnt. Die Defektkonzentration der Proben, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, liegt ungefähr eine Größenordnung unter den genannten Grenzwerten 5 % und 2,5 %. Die eindimensionalen Überstrukturen in den TTF-Molekülstapeln in den Proben, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, sollten bei Temperaturen von  $T = 56$  K und  $T = 60$  K verstärkt worden sein. Der dreidimensionale Phasenübergang in TTF-TCNQ wird bei einer Defektkonzentration von 1 % unterdrückt, siehe Abschnitt 3.1.9. Die Probe bei  $T = 10$  K ist in der dreidimensionalen Phase. In Abschnitt 5.2.4 ist für die Defektkonzentration für die Proben, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, folgende Abschätzung gegeben worden:  $0,1\% \lesssim c_{\text{def}} \lesssim 0,5\%$ . Diese Defektkonzentration liegt um einen Faktor 2 bis 10 unter dem Grenzwert, bei dem der dreidimensionale Phasenübergang unterdrückt wird. Die Amplitude der eindimensionalen Überstrukturen entlang der Molekülketten sollte bei der Strukturmessung bei  $T = 10$  K

stark gewesen sein. Die gemittelten Strukturdaten aus Tabelle 5.1 sind aus den Strukturdaten von vier Proben berechnet worden. Drei Proben der vier Proben hatten zum Zeitpunkt der Strukturmessung eine stark ausgebildete eindimensionale Überstruktur entlang der TTF-Molekülstapel. In der vierten Probe war die Ausbildung der eindimensionalen Überstruktur entlang der Molekülstapel mittelmäßig. Der Gewichtungsfaktor der vierten Probe bei der Mittelung war klein. Die gemittelten Strukturdaten aus Tabelle 5.1 sollte dem Charakter einer Probe mit starker Ausbildung der eindimensionalen Überstruktur entlang der TTF-Molekülstapel entsprechen.

Es werden nun die relativen Abweichungen, welche in der sechsten Zeile der Tabelle 5.4 aufgeführt sind, betrachtet. Für die reine Probe bei einer Temperatur von  $T = 60$  K ist die relative Abweichung deutlich größer als vier Standardabweichungen. Für die reine Probe bei einer Temperatur von  $T = 100$  K beträgt die relative Abweichung acht Standardabweichungen. Die übrigen Werte zeigen keine signifikante Abweichung vom Wert der gemittelten Struktur. Der Vergleich der dritten und sechsten Spalte der Tabelle 5.4 legt folgende Vermutung nahe: Es gibt einen Zusammenhang zwischen dem Abstand der Schwefelatome eines Fulvalenrings in x-Richtung und der eindimensionalen Peierls-Verzerrung in den TTF-Molekülstapeln.

Tabelle 5.5 zeigt die Abweichung der Struktur eines reinen TTF-TCNQ-Kristalls bei einer Temperatur von  $T = 60$  K von der gemittelten Struktur in Tabelle 5.1 relativ zum Fehler dieser Abweichung. Die relative Abweichung ist nach Formel 5.3 mit  $T_j = 60$  K berechnet worden. Es gibt in dieser Tabelle keine Abweichung, welche größer als  $4\sigma$  ist. Allerdings gibt es von 51 Werten vier Werte, deren Abweichung größer als  $2,5\sigma$  ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Betrag eines bestimmten Werts in Tabelle 5.5 größer als  $2,5\sigma$  ist, beträgt 1,242%. Der Erwartungswert für die Anzahl solcher Werte liegt bei insgesamt 51 Werten bei 0,72. Die Unsicherheit dieser Größe beträgt 0,85. Die vier Werte, deren Betrag größer als 2,5 sind, können durch eine Verzerrung des Fulvalenrings in der TTF-Molekülebene erklärt werden. Wenn die eindimensionalen Peierls-Fluktuationen im TTF-Molekülstapel stärker werden, wird der Druck auf benachbarte Moleküle in Bereichen mit kleinem Molekülabstand größer. Die Schwefelatome haben den größten Durchmesser der Atome, welche das TTF-Molekül bilden [Mor07; Chr80]. Der Druck zwischen den planaren TTF-Molekülen wirkt auf die Schwefelatome stärker als auf die übrigen Atome der TTF-Moleküle. Die Schwefelatome weichen nach außen aus. Die Schwefelatome bewegen sich sowohl von der Mitte des Fulvalenrings, an welchem diese sitzen, als auch vom Zentrum des



Atom	$\gamma_{x60}$	$\gamma_{y60}$	$\gamma_{z60}$
S1	2,79	0,49	-0,86
S2	-3,96	0,29	-2,17
N1	1,56	-0,76	-0,84
N2	-1,75	-1,97	-0,43
C1	0,46	0,19	-2,08
C2	-3,87	-0,05	-1,71
C3	-1,32	1,01	-2,86
C4	-0,13	0,09	-1,83
C5	1,95	0,11	0,65
C6	1,05	-1,61	-1,15
C7	-0,46	1,10	2,07
C8	0,87	-1,75	-0,34
C9	-1,58	-0,87	-0,01
H1	-1,09	-0,55	-0,73
H2	-1,52	0,76	-1,84
H8	0,72	-0,02	-1,81
H9	-0,11	-1,57	-1,24

Tabelle 5.5: Abweichung der relativen Atomkoordinaten bei  $T = 60$  K von den gemittelten relativen Atomkoordinaten relativ zur Unsicherheit der Abweichung. Die Abweichungen werden für die Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  für die Atome der asymmetrischen Einheit der Einheitszelle angegeben.

TTF-Moleküls weg. Das Schwefelatom mit der Bezeichnung S1<sup>i</sup> in Abbildung 5.6 verschiebt sich in negativer x-Richtung nach unten und in positiver z-Richtung nach rechts. Das Schwefelatom mit der Bezeichnung S2<sup>i</sup> in Abbildung 5.6 verschiebt sich in positiver x-Richtung nach oben und in positiver z-Richtung nach rechts. Durch diese Bewegung werden auch die anderen Atome des Fulvalenrings verschoben. Das Kohlenstoffatom mit der Bezeichnung C3<sup>i</sup> wird in positiver z-Richtung nach links gezogen. Das Kohlenstoffatom mit der Bezeichnung C1<sup>i</sup> verschiebt sich in negativer x-Richtung nach unten und in positiver z-Richtung nach rechts. Das Kohlenstoffatom mit der Bezeichnung C2<sup>i</sup> verschiebt sich in positiver x-Richtung nach oben und in positiver z-Richtung nach rechts.

Eine Verschiebung des Kohlenstoffatoms C1<sup>i</sup> in negativer x-Richtung bedeutet eine Verschiebung des Kohlenstoffatoms C1<sup>ii</sup> in positiver x-Richtung. Die Koordinaten des Kohlenstoffatoms C1<sup>ii</sup> ergeben sich aus den Koordinaten des Kohlenstoffatoms C1<sup>i</sup> durch Inversion und



anschließender Verschiebung um ganzzahlige Vielfache der Gittervektoren. Die Länge der Bindung zwischen den Atomen  $C3^i$  und  $C3^{ii}$  nimmt durch die eindimensionalen Überstruktur im TTF-Molekülstapel zu. Die Änderung dieser Bindungslänge wird in der Veröffentlichung der Strukturuntersuchung von TTF-TCNQ von Schultz und Mitarbeitern bestätigt [Sch76a]. Die Länge der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen  $C1^i$  und  $C2^i$  nimmt durch das Auftreten der eindimensionalen Überstruktur in den TTF-Stapeln zu. Auch die Änderung dieser Bindungslänge wird in der Veröffentlichung der Strukturuntersuchung von TTF-TCNQ von Schultz und Mitarbeitern bestätigt [Sch76a]. Das Auseinanderdriften der Schwefelatome wird in der Veröffentlichung nicht erwähnt. Der Winkel zwischen der  $C3^i - S1^i$ -Bindung und der  $C3^i - S2^i$ -Bindung ändert sich von der Struktur bei  $T = 53 K$  zur Struktur bei  $T = 45 K$  um  $3,13$  Standardabweichungen. Dieser Umstand wird in der Veröffentlichung von Schultz und Mitarbeitern auch nicht erwähnt.

In zwei weiteren Messungen sind strukturelle Unterschiede zwischen der Tieftemperaturphase III und der Raumtemperaturphase von TTF-TCNQ untersucht worden. Zum einen sind diese Unterschiede in der Messung von Coppens und Mitarbeitern und zum anderen in der Messung von Bouveret und Megtert untersucht worden [Fil94; Cop87; Bou89]. In der Messung von Coppens und Mitarbeitern ist die Verschiebung und die Rotation der TTF-Moleküle und der TCNQ-Moleküle in der dreidimensionalen Überstruktur untersucht worden. Die Form der Moleküle entsprach der Lösung der Struktur von Schultz und Mitarbeitern und ist fest vorgegeben worden und nicht untersucht worden. Bei der Untersuchung von Bouveret und Megtert ist die Rotation und die Verschiebung von atomaren Gruppen der TTF-Moleküle und der TCNQ-Moleküle in der dreidimensionalen Überstruktur untersucht worden. Die Form der Fulvalenringe, der Chinoidringe und der Cyanogruppe an beiden Seiten des Chinoidrings ist fest vorgegeben worden. In der Untersuchung von Coppens und Mitarbeitern und der Untersuchung von Bouveret und Megtert ist die Verformung des Fulvalenrings nicht untersucht worden. Es scheint in der Literatur bisher keine Erwähnung der beschriebenen Verformung des Fulvalenrings bei der Peierls-Verzerrung in TTF-TCNQ zu geben.

### **Fazit der Messung der atomaren Struktur**

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Fulvalenringe der TTF-Moleküle durch die Ausbildung der Amplitude der eindimensionalen

Peierls-Verzerrung verformt werden. Bei Verwendung relativer Atomkoordinaten gilt: Die Differenz der x-Koordinaten der beiden Schwefelatome vergrößert sich, wenn die Amplitude der Peierls-Verzerrung zunimmt. Mit der dreidimensionalen Anordnung von Ladungsdichtewellen an den Phasenübergängen ist keine signifikante Änderung der Differenz der x-Koordinaten der beiden Schwefelatome verbunden. Durch die zeitaufgelöste Messung der Differenz der x-Koordinaten der beiden Schwefelatome könnte die Entwicklung der Amplitude der eindimensionalen Peierls-Verzerrung nach Laseranregung zeitaufgelöst untersucht werden. Als direkter eindeutiger Indikator für das Auftreten oder das Ausbleiben des photoinduzierten Phasenübergangs ist die Differenz der x-Koordinaten der beiden Schwefelatome nicht geeignet.

## 5.5 Abschätzung der Defektkonzentration aus der Reflexbreite

Die Verbreiterung von Reflexen hängt vom Instrument und von der scheinbaren Kristallgröße  $L$  ab [Gui94].  $L$  gibt den Durchmesser der homogenen Bereiche im Kristall an. Die scheinbare Kristallgröße ist abhängig von der Konzentration von Defekten zweiter Art [Kri69; Ice07]. Das Profil eines Reflexes kann mit einer Gauß-Kurve beschrieben werden [Kab09; Kab01]. Die durchschnittliche Standardabweichung der Strahldivergenz für die Reflexe von TTF-TCNQ lag bei der Messung der Probe 6f04 an D3 (siehe Abschnitt 5.4) bei folgendem Wert:  $\Delta(2\theta) = 0,1^\circ$ . Die Messungen sind bei 10 K durchgeführt worden, so dass die Verbreiterung der Reflexe durch thermische induzierte Defekte vernachlässigt werden kann. Die volle Breite der Strahldivergenz an D3 beträgt 0,06 mrad [Tol09]. Dies entspricht einer Standardabweichung der Divergenz von  $0,06 \cdot \frac{180}{2,355 \cdot 1000 \cdot \pi} \approx 0,001^\circ$ . Der Faktor 2,355 ist der Konversionsfaktor zwischen Halbwertsbreite und Standardabweichung. Die instrumentelle Verbreiterung der Reflexe an D3 kann vernachlässigt werden. Die scheinbare Kristallgröße  $L$  kann mit folgender Formel berechnet werden [Gui94]:

$$L = \frac{0,9\lambda}{2,355 \Delta(2\theta) \cos(\theta)}$$

Der Faktor 2,355 ist der Konversionsfaktor zwischen Halbwertsbreite und Standardabweichung. Es gilt folgende Abschätzung:

$$2\theta < \arctan\left(\frac{D_1}{2D_2}\right) \approx 64^\circ$$

Damit ergibt sich:

$$L < \frac{0,9 \cdot 180 \cdot 0,5166 \text{ \AA}}{2,355 \cdot 0,1 \cdot \pi \cdot \cos(32^\circ)} = 133 \text{ \AA}$$

Entlang der b-Achse liegen auf einer Strecke von  $s = 133 \text{ \AA}$  ungefähr  $\frac{133}{3,73} \approx 36$  TTF-TCNQ-Moleküle. Ein Defekt in einem bestimmten Molekülstapel beeinflusst die Phase der Ladungsdichtewellen von benachbarten Molekülstapeln. Die Zahl der Molekülstapel, für welche die Phasen der Ladungsdichtewellen von einem bestimmten Defekt beeinflusst wird, beträgt ungefähr 10 [Zup82]. Es wird nun angenommen, dass ein Defekt durchschnittlich 10 Molekülstapel in zwei unterschiedliche homogene Bereiche teilt. Jedem Defekt kann ein homogener Bereich von ungefähr 360 TTF-TCNQ-Molekülen zugeordnet werden. Die Konzentration an Defekten  $c$  kann somit abgeschätzt werden zu:  $c_{\text{def}} \gtrsim 0,28 \%$ . Dieser Wert stimmt mit der Abschätzung der Defektkonzentration aus Abschnitt 5.2.4 überein.

## 5.6 Satellitenspots

### 5.6.1 Abschätzung der Intensität

In diesem Abschnitt wird eine Formel hergeleitet, mit der die Intensität der Satellitenspots in Abhängigkeit der Defektkonzentration in TTF-TCNQ-Kristallen berechnet werden kann. Mit dieser Formel wird dann die Intensität der Satellitenspots für die TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, abgeschätzt. Bouveret und Megtert untersuchten die Abhängigkeit der Intensität von Satellitenspots von der Belichtungszeit [Bou89]. Der Satellitenspot mit den Millerschen Indizes (0,25 -0,705 0) ist intensiv. Die Intensität dieses Satellitenspots konnte mit kleinen relativen Fehlern bestimmt werden. Die Intensität des Satellitenspots mit den Millerschen Indizes (0,25 -0,705 0) verringert sich pro Stunde Belichtungszeit um 0,53 %. Die relative Intensitätsänderung von anderen Satellitenspots ist ähnlich. Die relative Intensitätsänderung hängt nicht stark von der Intensität eines Satellitenspots oder von den Millerschen Indizes des Satellitenspots ab [Bou89]. Die Untersuchung der Satellitenspots ist mit einem 12kW Rigaku 200 Röntgenstrahlengenerator mit rotierender Anode aus Kupfer durchgeführt worden. Es ist ein Doppel-Monochromator aus gebogenem pyrolitischen Graphit verwendet worden. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung betrug  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ . Dieser Wellenlänge entspricht die Photonenenergie  $E_{\text{ph}} = 8,04 \frac{\text{keV}}{\text{Photon}}$ . Die Intensität des einfallenden Röntgenstrahls kann auf  $I = 10^8 \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mm}^2}$  geschätzt werden [DC78]. Die Massenschwächungskoeffizienten für die Atome, aus denen TTF-TCNQ-Moleküle aufgebaut sind, werden für die Absorption von Röntgenphotonen der Wellenlänge  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$  in [Mir64] angegeben. Aus diesen kann der Wirkungsquerschnitt für die Absorption von Röntgenphotonen berechnet werden [Mih82]. Es gilt:

- $\sigma_{\text{H}} = 0,76 \text{ barn}$
- $\sigma_{\text{C}} = 108 \text{ barn}$
- $\sigma_{\text{N}} = 190 \text{ barn}$
- $\sigma_{\text{S}} = 4800 \text{ barn}$

Der Wirkungsquerschnitt eines TTF-TCNQ-Moleküls für die Absorption von Röntgenphotonen der Wellenlänge  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$  kann aus diesen Werten durch Summation der Wirkungsquerschnitte der einzelnen Atome des

TTF-TCNQ-Moleküls berechnet werden. Der Wirkungsquerschnitt eines TTF-TCNQ-Moleküls für die Absorption von Röntgenphotonen der Wellenlänge  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$  beträgt:  $\sigma_{\text{TTF-TCNQ}} \approx 2,19 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2$ . Die Defektkonzentration in TTF-TCNQ ist proportional zur absorbierten Intensität des Röntgenstrahls [Mih82]. Pro absorbiertener Energie von  $E_{\text{def}} = 21,2 \text{ keV}$  entsteht durchschnittlich ein Defekt [Mih82]. Für die Konzentration der durch Absorption induzierten Defekte gilt für eine Belichtungszeit von  $t = 1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$ :

$$\begin{aligned} c_{\text{def}} &= \frac{\sigma_{\text{TTF-TCNQ}} \cdot I \cdot E_{\text{ph}} \cdot t}{A \cdot E_{\text{def}}} \\ &= \frac{2,19 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2 \cdot 10^8 \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mm}^2} \cdot 8,04 \frac{\text{keV}}{\text{Photon}} \cdot 3600 \text{ s}}{21,2 \text{ keV}} = 3 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

Sei  $N_{\text{ges}}$  die Anzahl der TTF-TCNQ-Moleküle im TTF-TCNQ-Kristall. Durch Erhöhung der Zahl der Defekte in einem TTF-TCNQ-Kristall um  $3 \cdot 10^{-7} \cdot N_{\text{ges}}$  nimmt die Intensität der Satellitenspots um ungefähr 0,53 % ab. Hieraus ergibt sich folgende Formel für die Intensität von Satellitenspots  $I_{\text{Sat}}$  als Funktion der Defektkonzentration:

$$I_{\text{Sat}}(c_{\text{def}}) = I_{\text{Sat}}(c_{\text{def}} = 0) \cdot (1 - 0,0053)^{\frac{c_{\text{def}}}{3 \cdot 10^{-7}}} \quad (5.4)$$

Diese Formel wird nun an den Werten in Tabelle 3.2 überprüft. Es wird angenommen, dass die Intensität der  $2 k_{\text{F}}$ -Satellitenspots in Proben ohne Defekte durchschnittlich das  $10^{-3}$  fache der Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe beträgt. Für eine Defektkonzentration von 0,001 % sollte nach Formel (5.4) das Verhältnis der Intensität der  $2 k_{\text{F}}$ -Satellitenspots zur Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe durchschnittlich  $8,4 \cdot 10^{-4}$  betragen. Der entsprechende Wert in Tabelle 3.2 beträgt  $7 \cdot 10^{-4}$  und weicht um 20 % vom berechneten Wert ab. Für eine Defektkonzentration von 0,01 % sollte nach Formel (5.4) das Verhältnis der Intensität der  $2 k_{\text{F}}$ -Satellitenspots zur Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe durchschnittlich  $1,7 \cdot 10^{-4}$  betragen. Der entsprechende Wert in Tabelle 3.2 beträgt  $1 \cdot 10^{-4}$ . Die Unsicherheit dieses Werts ist groß, da nur die Größenordnung bekannt ist [Kha77]. Der berechnete Wert von  $1,7 \cdot 10^{-4}$  stimmt im Rahmen der Ungenauigkeit mit dem Wert aus Tabelle 3.2 überein. Mit Formel (5.4) ergibt sich die richtige Größenordnung der Intensität von Satellitenspots für Defektkonzentrationen von  $c_{\text{def}} = 0,001 \%$  und  $c_{\text{def}} = 0,01 \%$ . Die Defektkonzentration der Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, sollten nach der Abschätzung in Abschnitt 5.2.4 zwischen 0,1 % und 0,5 % liegen. Nach Formel (5.4) sollte

das durchschnittliche Verhältnis der Intensität der  $2k_F$ -Satellitenspots zu der Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe für diese TTF-TCNQ-Kristalle zwischen  $2,0 \cdot 10^{-11}$  und  $3,4 \cdot 10^{-42}$  liegen.

## 5.6.2 Abschätzung der Belichtungszeit

Die Abschätzung der Belichtungszeit der Satellitenspots wird für zwei Arten von TTF-TCNQ-Kristallen durchgeführt. Zum einen wird die Abschätzung für TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, durchgeführt. Zum anderen wird die Abschätzung für TTF-TCNQ-Kristalle, die in der Untersuchung von Bouveret und Megtert [Bou89] verwendet worden sind, durchgeführt. Die Defektkonzentration  $c_{\text{def}}$  der TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, ist in Abschnitt 5.2.4 abgeschätzt worden. Es gilt:  $0,1\% \lesssim c_{\text{def}} \lesssim 0,5\%$ . Die Defektkonzentration  $c_{\text{def}}$  der TTF-TCNQ-Kristalle aus der Untersuchung von Bouveret und Megtert ist in Abschnitt 3.1.9 auf folgenden Wert geschätzt worden:  $c_{\text{def}} \lesssim 0,001\%$ . Diese Defektkonzentration ist sehr niedrig. In diesem Abschnitt werden die TTF-TCNQ-Kristalle aus der Messung von Bouveret und Megtert als rein bezeichnet. Für die Abschätzung werden die Daten und die Messparameter der Messung der Probe „P9“ im statischen Modus an der Strahlführung ID09B an der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) verwendet. Die Strahlführung ID09B wird in Abschnitt 6.1 beschrieben. Die Dimension der Probe „P9“ beträgt  $20 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ . Die  $a$ -Achse der TTF-TCNQ-Kristalle liegt parallel zur Drehachse  $\vec{\varphi}$ . Das Ergebnis der Abschätzung wird auf Messungen an anderen Strahlführungen übertragen. Die Abschätzung der Belichtungszeit wird für folgende Strahlführungen durchgeführt:

1. ESRF (ID09B) statischer monochromatischer Modus
2. ESRF (ID09B) zeitaufgelöster monochromatischer Modus
3. D3 statische Messung

Es wird nun die Belichtungszeit für Satellitenspots für TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, für Messungen an der Strahlführung ID09B im statischen Modus betrachtet. Die Parameter für die Messung der Probe „P9“ werden im Folgenden aufgelistet:

- Wellenlänge  $\lambda = 0,6888 \text{ \AA}$
- Detektorabstand  $d = 70 \text{ mm}$
- Belichtungszeit  $t = 1 \text{ s}$
- Drehwinkel pro Bild  $\Delta\varphi = 0,5^\circ$
- Drehwinkelbereich  $\varphi \in [0^\circ; 90^\circ]$
- Photonfluss  $\Phi = 2,5 \cdot 10^{12} \frac{\text{Photonen}}{\text{s}}$  [Wul09]
- Fokus  $A_{\text{Fokus}} \approx 30 \text{ \mu m} \times 60 \text{ \mu m}$  (horizontal  $\times$  vertikal)
- Intensität  $I = 1,4 \cdot 10^{15} \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mm}^2}$
- Kristalldimensionen  $20 \text{ \mu m} \times 50 \text{ \mu m} \times 200 \text{ \mu m}$
- Orientierung  $\vec{a} \parallel \vec{\varphi} \quad \wedge \quad \angle(\vec{b}, \vec{k}_{\text{ein}}) = 57^\circ$  für  $\varphi = 0^\circ$ ,  
 $\vec{k}_{\text{ein}}$  Wellenvektor der einfallenden Röntgenstrahlung
- Standardabweichung der Divergenz des einfallenden Strahls  
 $\alpha < 90 \text{ \mu rad} \approx 0,005^\circ$  [Wul07]
- Standardabweichung der Divergenz der gebeugten Strahlen  $\alpha = 0,1^\circ$
- Glanzwinkelbereich der gebeugten Strahlen (1 Standardabweichung)  
 $\Delta\varphi = 0,6^\circ$
- Detektor marCCD 133
- Pixelgröße  $A_{\text{Pixel}} = 64,276 \text{ \mu m} \times 64,276 \text{ \mu m}$
- Temperatur  $T = 21 \text{ K}$ , Die Temperatur war nicht stabil. Die Temperatur befand sich die meiste Zeit unterhalb von  $T = 30 \text{ K}$ . Die Temperatur konnte kurzzeitig auf Werte von bis zu  $T = 60 \text{ K}$  steigen.

Bouveret und Megtert beobachteten Ende der 80er Jahre 437 Satellitenspots in TTF-TCNQ-Kristallen [Bou89]. Dem intensivsten Satellitenspot konnten die Millerschen Indizes  $(0,25 -0,705 0)$  zugeordnet werden. Abbildung 5.7 zeigt das Profil des  $(0,25 -0,705 0)$  Satellitenspots, einiger weiterer Satellitenspots und eines Bragg-Reflexes. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass die Breiten von Satellitenspots und Bragg-Reflexen gleich sind.

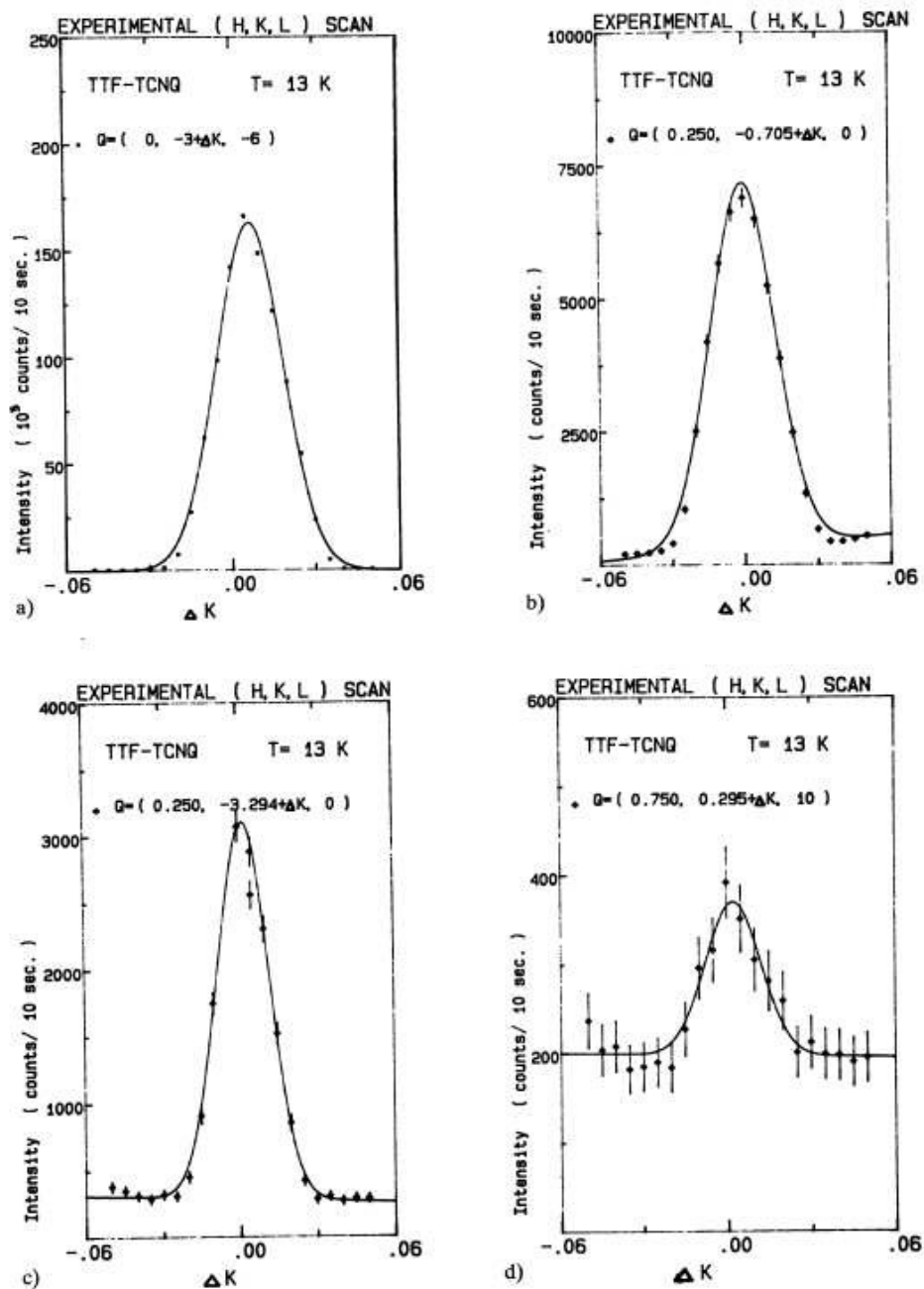


Abbildung 5.7: Vergleich der Profile entlang der reziproken b-Achse von Satellitenspots mit dem Profil eines Bragg-Reflexes [Bou89].

Die integrierte Intensität des  $(0,25 -0,705 0)$  Satellitenspots ist um den Faktor  $p = 21,4$  kleiner als die integrierte Intensität des  $(0 -3 -6)$  Reflexes



[Bou89]. In der Messung der Probe „P9“ im statischen Modus an der Strahlführung ID09B ist der CCD-Detektor im Bereich des 0 -3 - 6 Reflexes in Sättigung gegangen. Die integrierte Intensität des (0 -3 -6) Reflexes kann aus der integrierten Intensität eines schwächeren Reflexes, für welchen der CCD-Detektor nicht in Sättigung gegangen ist, berechnet werden. Für die Berechnung der Intensität des (0 -3 -6) Reflexes wird die Intensität des (0 -1 4) Reflexes bei einem Glanzwinkel von  $\varphi = 16,9^\circ$  verwendet. Die Intensität des (0 -1 4) Reflexes ist mit XDS zu

$I_{(0 -1 4)} = 64\,200 \pm 944$  Counts berechnet worden. Dieser Wert ist bereits mit dem Lorentz-Faktor und dem Polarisationsfaktor multipliziert worden. Der Winkel zwischen  $b$ -Achse des Kristalls und des einfallenden Röntgenstrahls  $\tilde{\alpha}$  ist für den Glanzwinkel des gemessenen (0 -1 4) Reflexes mit einem C++-Programm berechnet worden:  $\tilde{\alpha} \approx 57^\circ$ . Die Oberfläche des TTF-TCNQ-Kristalls in der  $ab$ -Ebene war größer als die Fläche des Fokus. Das Kristallvolumen  $\tilde{V}$ , welches vom Röntgenstrahl durchsetzt wird, hängt von der Orientierung des Kristalls ab. Sei  $\tilde{V}_0$  das Volumen des TTF-TCNQ-Kristalls, welches vom Röntgenstrahl durchsetzt wird, wenn dieser senkrecht auf die  $ab$ -Ebene des Kristalls trifft. Für das Kristallvolumen, welches in dieser Messung beim Glanzwinkel des (0 -1 4) Reflexes durchsetzt worden ist  $\tilde{V}_{(0 -1 4)}$ , gilt:

$\tilde{V}_{(0 -1 4)} = 1,19 \tilde{V}_0 = 1,19 \times 20\mu\text{m} \times 30\mu\text{m} \times 60\mu\text{m} = 43\,000 \mu\text{m}^3$ . Der Strukturfaktor des (0 -1 4)-Reflexes beträgt für eine Wellenlänge von  $\lambda = 0,6888 \text{ \AA}$  bei einer Temperatur von  $T = 10 \text{ K}$ :  $F_{0 -1 -4} = 5,89$ . Der Strukturfaktor des (0 -3 -6) Reflexes beträgt für eine Wellenlänge von  $\lambda = 0,6888 \text{ \AA}$  bei einer Temperatur von  $T = 10 \text{ K}$ :  $F_{0 -3 -6} = 14,25$ . Die Strukturfaktoren ist mit dem Programm „PowderCell“ [Kra96] berechnet worden. Für die Berechnung der Strukturfaktoren sind die Daten der Strukturlösung der Probe „2a03“ bei einer Temperatur von  $T = 10 \text{ K}$ , siehe Anhang A.2, verwendet worden. Die relativen Atomkoordinaten der Strukturlösung der Probe „2a03“ aus Tabelle A.5 und die Zellparameter der Strukturlösung der Probe „2a03“ aus Tabelle A.1 sind verwendet worden. Das Programm „PowderCell“ berechnet den Debye-Waller-Faktor aus den äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren. Für die Berechnung sind die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Probe „2a03“ aus Tabelle A.7 verwendet worden. Das Produkt aus Lorentz-Faktor und Polarisationsfaktor beträgt für den (0 -3 -6) Reflex für die Messung der Probe „P9“:  $P \cdot L = 0,68574$ . Die integrierte Intensität des (0 -3 -6) Reflexes kann auf folgenden Wert geschätzt werden:

$$I_{(0 -3 -6)} = 64200 \text{ Counts} \cdot \frac{1}{0,68574} \left( \frac{14,25}{5,89} \right)^2 = 547\,993 \text{ Counts}$$

Für die integrierte Intensität des  $0\ -3\ -6$  Reflexes in den Beugungsbildern der Messung der Probe „P9“ gilt:  $I_{(0\ -3\ -6)} = 547\,993 \pm 8\,058$  Counts. Für die TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, sollte die Intensität der Satellitenspots durchschnittlich mindestens um den Faktor  $5 \cdot 10^{10}$  geringer sein als die Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe, siehe Abschnitt 5.6.1. Die integrierte Intensität des  $(0,25\ -0,705\ 0)$  kann für die Messung der Probe „P9“ an der Strahlführung ID09B nach einer Belichtungszeit von einer Sekunde auf folgenden Wert abgeschätzt werden:

$$I_{(0,25\ -0,705\ 0)} \approx 547\,993 \text{ Counts} \cdot \frac{1400}{21,4 \cdot 5 \cdot 10^{10}} \approx 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ Counts} \quad (5.5)$$

Im reziproken Raum liegt der  $-1\ -1\ 0$  Reflex nah beim Satellitenspot  $(0,25\ -0,705\ 0)$ . Das Profil des  $-1\ -1\ 0$  Reflexes ist mit einer zweidimensionalen Gauß-Kurve angepasst worden, siehe Abschnitt 5.6.4. Die Standardabweichung in x-Richtung beträgt  $\sigma_x = 0,895 \pm 0,003$  Pixel. Die Standardabweichung in y-Richtung beträgt  $\sigma_y = 0,992 \pm 0,003$  Pixel. Eine Ellipse mit den Halbachsen  $a$  und  $b$  schließt eine Fläche von  $A = 2\pi \cdot a \cdot b$  ein. Der Halbachse  $a$  entspricht die Standardabweichung  $\Delta x$ . Der Halbachse  $b$  entspricht die Standardabweichung  $\Delta y$ . Für die Fläche unter dem  $-1\ -1\ 0$  Reflex, für welche die Intensität des  $-1\ -1\ 0$  Reflexes größer als 60,7% der Intensität am Maximum ( $\hat{=} 1\sigma$ ) ist, gilt:  $A = 2\pi \cdot 0,895 \text{ Pixel} \cdot 0,992 \text{ Pixel} \approx 6 \text{ Pixel}$ . Die Einheit Pixel bezeichnet in dieser Doktorarbeit sowohl die Kantenlänge als auch den Flächeninhalt eines Pixels des CCD-Detektors. Der  $-1\ -1\ 0$  Reflex nimmt eine Fläche von ungefähr 6 Pixeln ein. Die Untergrundintensität beträgt  $I_U = 6400$  Counts pro Pixel im Bereich des Satellitenspots  $(0,25\ -0,705\ 0)$ . Die Untergrundintensität von 6 Pixeln beträgt 38400 Counts. Die Unsicherheit des Untergrunds in den 6 Pixeln kann über die Formel für die Standardabweichung einer Poisson-Verteilung berechnet werden:  $\Delta I_U = \sqrt{U} = \sqrt{38400} \approx 196$  Counts. Nach einer Belichtungszeit von  $t = 1 \text{ s} \cdot \left(\frac{7,2 \cdot 10^{-4}}{196}\right)^{-2} = 7,4 \cdot 10^{10} \text{ s} \approx 2300 \text{ a}$  liegt die Intensität des Satellitenspots  $(0,25\ -0,705\ 0)$  mit einer Standardabweichung über dem Untergrund. Nach 21 000 a liegt die Intensität des Satellitenspots  $(0,25\ -0,705\ 0)$  drei Standardabweichungen über dem Untergrund. Die Intensität des einfallenden Röntgenstrahls ist für die Messungen im zeitaufgelösten Modus an der Strahlführung ID09B geringer als im statischen Modus. Auch an der Strahlführung D3 am HASYLAB ist die Intensität des Röntgenstrahls geringer als die Intensität des Röntgenstrahls an der Strahlführung ID09B im statischen Modus, siehe unten. Die Belichtungszeit für Satellitenspots bei Messungen an

TTF-TCNQ-Kristallen, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, ist an allen betrachteten Strahlführungen so groß, dass diese praktisch nicht beobachtet werden können.

Es wird nun die Belichtungszeit für TTF-TCNQ-Kristalle, die in der Untersuchung von Bouveret und Megtert verwendet worden sind, abgeschätzt. Für diese TTF-TCNQ-Kristalle ist die Intensität der Satellitenspots durchschnittlich um den Faktor 1400 kleiner als die Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe. In diesem Fall gilt für die Intensität der Satellitenspots analog zu Gleichung 5.5:

$$I_{(0,25 \ -0,705 \ 0)} \approx 547\,993 \text{ Counts} \cdot \frac{1}{21,4} \approx 25\,607 \text{ Counts}$$

Die integrierte Intensität beträgt nach einer Belichtungszeit von  $t = 1 \text{ s}$ :  $I_{(0,25 \ -0,705 \ 0)} = 25\,607 \pm 377 \text{ Counts}$ . Bei der Fehlerabschätzung ist der Fehler der integrierten Intensität des  $0 \ -3 \ -6$  Reflexes berücksichtigt worden. Der Fehler des Faktors  $p = 21,4$  ist vernachlässigt worden. Die integrierte Intensität liegt 131 Standardabweichungen über dem Untergrund. Hierbei ist bisher nicht berücksichtigt worden, dass die Divergenz des gebeugten Strahls von reinen TTF-TCNQ-Kristallen kleiner ist als von TTF-TCNQ-Kristallen mit Defekten. Die Fläche der Reflexe auf dem Detektor wird kleiner und damit auch die Intensität des Untergrunds der unter der Fläche der Reflexe liegt. Mit kleiner werdender Divergenz wird auch der Winkelbereich, in dem der Reflex zu beobachten ist, kleiner. Für einen reinen Kristall sollte der Drehwinkelbereich angepasst werden. Bei angepasstem Drehwinkelbereich wird die Intensität des  $(0,25 \ -0,705 \ 0)$  Satellitenspots mehr als 131 Standardabweichungen über dem Untergrund liegen. Nach einer Belichtungszeit von weniger als  $t = 58 \ \mu\text{s}$  liegt die Intensität des Satellitenspots eine Standardabweichung über dem Untergrund. Nach weniger als  $t = 520 \ \mu\text{s}$  liegt die Intensität um drei Standardabweichungen über dem Untergrund.

Die Intensität eines Reflexes  $I_{(h \ k \ l)}$  ist proportional zur Belichtungszeit  $t$  und zur Intensität des Röntgenstrahls  $I$ : Es wird nun angenommen, dass auch die Untergrundintensität  $I_U$  proportional zur Belichtungszeit  $t$  und zur Intensität des Röntgenstrahls  $I$  ist. Bei dieser Annahme wird das ständige Rauschen des Detektors während der Belichtung und das Rauschen beim Auslesen des Detektors vernachlässigt. An den Strahlführungen für welche, die Belichtungszeit für Satellitenspots abgeschätzt wird, sind marCCD-Detektoren benutzt worden. Sei  $Z$  die Zählrate in den Pixeln des Detektors. Das Untergrundrauschen, welches pro Sekunde und pro Pixel im CCD-Detektor entsteht, liegt in der Größenordnung von

$\Delta Z = 0,001$  Counts [ray10]. Beim Auslesen der Kamera entsteht zusätzliches Untergrundrauschen. Dieses liegt pro Pixel in der Größenordnung von  $\Delta Z = 1$  Count. Es wird nun an dieser Stelle auf die Ergebnisse dieses Abschnitts vorgegriffen: Die Belichtungszeiten für die stärksten Satellitenspots sind für reine TTF-TCNQ-Kristalle klein. Außerdem ist die Intensität der stärksten Satellitenspots für reine TTF-TCNQ-Kristalle nach einer Belichtungszeit von einer Sekunde groß. Das Rauschen des CCD-Detektors kann für die stärksten Satellitenspots für reine TTF-TCNQ-Kristalle vernachlässigt werden. Aus der Annahme der Proportionalität der Untergrundintensität zum Produkt aus Belichtungszeit und zur Intensität des Röntgenstrahls, ergibt sich folgende Aussage: Das Verhältnis der Intensität eines bestimmten Reflexes zum Untergrund ist unabhängig von der Intensität und von der Belichtungszeit. Das Verhältnis der Intensität eines Satellitenspots  $I_{(h\ k\ l)}$  zur Schwankung des Untergrunds  $\sqrt{I_U}$  ist somit proportional zu  $\sqrt{I \cdot t}$ .

Nun wird die Messung von Satellitenspots bei reinen TTF-TCNQ-Kristallen im zeitaufgelösten Modus an der Strahlführung ID09B betrachtet. Die Intensität im zeitaufgelösten Modus ist ungefähr 5000 mal geringer als im statischen Modus [Wul09]. Diese Aussage gilt für den 16-Bunch-Modus des ESRF-Speicherrings, siehe Abschnitt 6.1. Die Intensität beträgt ungefähr  $I \approx 2,8 \cdot 10^{11} \frac{\text{Photonen}}{\text{mm s}}$ . Der Satellitenspot (0,25 -0,705 0) liegt nach einer Belichtungszeit von ungefähr  $t = 0,29$  s eine Standardabweichung über dem Untergrund. Nach ungefähr  $t = 2,6$  s liegt der Satellitenspot um drei Standardabweichungen über dem Untergrund.

Nun wird die Messung von Satellitenspots bei reinen TTF-TCNQ-Kristallen an der Strahlführung D3 betrachtet. Die Intensität des Röntgenstrahls bei statischen Messungen an der Strahlführung D3 liegt bei  $3 \cdot 10^{10} \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mm}^2}$  pro 0,1 % Bandbreite [Tol09]. Die Bandbreite bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  beträgt  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 4 \cdot 10^{-4}$ . Die Intensität liegt somit bei  $I \approx 7,5 \cdot 10^{10} \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mm}^2}$ . Dieser Wert entspricht 27 % der Intensität des Röntgenstrahls an ID09B im zeitaufgelösten Modus. Nach einer Belichtungszeit von  $t = 1,1$  s hätten in reinen TTF-TCNQ-Proben Satellitenspots, die eine Standardabweichung über dem Untergrund liegen, beobachtet werden können. Nach einer Belichtungszeit von  $t = 9,7$  s hätten in reinen TTF-TCNQ-Proben Satellitenspots, die drei Standardabweichungen über dem Untergrund liegen, beobachtet werden können. Diese Werte gelten nur, wenn die Größe des Fokus am Messplatz D3 auf  $A_F = 30 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$  eingestellt wird. Die Einstellung der Größe der Fokusfläche erfolgt durch das Einbringen von Blenden in den Röntgenstrahl. Die Standardeinstellung der Fokusbreite am

Messplatz D3 ist  $A_F = 500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ . Wird mit größerer Fokusfläche an D3 gearbeitet, wird sich die Intensität der Reflexe und des Untergrunds erhöhen. Für die Probe „P9“ sollten sich in diesem Fall etwas kürzere Belichtungszeiten am Messplatz D3 als angegeben ergeben.

In Tabelle 5.6 werden die abgeschätzten Belichtungszeiten für den Satellitenspot (0,25 -0,705 0) zusammengefasst. Die Intensität des

Messplatz	$I_{\text{ein}} \left[ \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mm}^2} \right]$	$t_{1\sigma}$	$t_{3\sigma}$
ID09B (ESRF) statischer Modus	$1,4 \cdot 10^{15}$	58 $\mu\text{s}$	520 $\mu\text{s}$
ID09B (ESRF) zeitaufgelöster Modus	$2,8 \cdot 10^{11}$	0,29 s	2,6 s
D3	$7,5 \cdot 10^{10}$	1,1 s	9,7 s

Tabelle 5.6: Belichtungszeiten für die Beobachtung des Satellitenspots (0,25 -0,705 0) bei reinen TTF-TCNQ-Kristallen. Die Belichtungszeit hängt von der Intensität des einfallenden Röntgenstrahls  $I_{\text{ein}}$  ab. Diese wird in der zweiten Spalte angegeben. Die Belichtungszeiten werden für zwei Fälle angegeben. Im ersten Fall liegt die Intensität der Satellitenspots eine Standardabweichung über dem Untergrund. Im zweiten Fall liegt die Intensität drei Standardabweichungen über dem Untergrund. Sämtliche Werte für die Belichtungszeit gelten für eine Fläche des Fokus des Röntgenstrahls von  $A_F = 30 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ . Die Berechnung dieser Werte beruht auf ein vom Röntgenstrahl durchsetztes Volumen des TTF-TCNQ-Kristalls von  $\tilde{V} \approx 43\,000 \mu\text{m}^3$ .

(0,25 -3,295 0) Satellitenspots beträgt ungefähr 43 % der Intensität des (0,25 -0,705 0) Satellitenspots [Bou89]. Die Schwankung des Untergrunds beträgt für den (0,25 -3,295 0) Satellitenspot ungefähr 31 % der Schwankung des Untergrunds des (0,25 -0,705 0) Satellitenspots. Es gilt:

$$t_{(0,25 -3,295 0)} = t_{(0,25 -0,705 0)} \cdot \left(\frac{31}{43}\right)^2 \approx t_{(0,25 -0,705 0)} \cdot 52 \%. \text{ Die}$$

Belichtungszeit beträgt für den (0,25 -3,295 0) Satellitenspot ungefähr die Hälfte der Belichtungszeit für den (0,25 -0,705 0) Satellitenspot. Tabelle 5.7 zeigt die Belichtungszeiten für den (0,25 -3,295 0) Satellitenspot.

Messplatz	$I_{\text{ein}} \left[ \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mm}^2} \right]$	$t_{1\sigma}$	$t_{3\sigma}$
ID09B (ESRF) statischer Modus	$1,4 \cdot 10^{15}$	29 $\mu\text{s}$	260 $\mu\text{s}$
ID09B (ESRF) zeitaufgelöster Modus	$2,8 \cdot 10^{11}$	0,15 s	1,3 s
D3	$7,5 \cdot 10^{10}$	0,55 s	4,9 s

Tabelle 5.7: Belichtungszeiten für die Beobachtung des Satellitenspots (0,25 -3,295 0) bei reinen TTF-TCNQ-Kristallen. Die Belichtungszeit hängt von der Intensität des einfallenden Röntgenstrahls  $I_{\text{ein}}$  ab. Diese wird in der zweiten Spalte angegeben. Die Belichtungszeiten werden für zwei Fälle angegeben. Im ersten Fall liegt die Intensität der Satellitenspots eine Standardabweichung über dem Untergrund. Im zweiten Fall liegt die Intensität drei Standardabweichungen über dem Untergrund. Sämtliche Werte für die Belichtungszeit gelten für eine Fläche des Fokus des Röntgenstrahls von  $A_{\text{F}} = 30 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ . Die Berechnung dieser Werte beruht auf ein vom Röntgenstrahl durchsetztes Volumen des TTF-TCNQ-Kristalls von  $\tilde{V} \approx 43\,000 \mu\text{m}^3$ .

### 5.6.3 Genauigkeit der Berechnung der Position von Satellitenspots

Im Folgenden werden die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten eines Reflexes und der Drehwinkel  $\varphi$  zu einem Reflex als Reflexposition bezeichnet. In diesem Abschnitt wird die Genauigkeit, mit der die Reflexpositionen für die Satellitenspots vorhergesagt werden können, untersucht. Die Reflexpositionen werden mit einem C++-Programm berechnet. Für die Berechnung mit dem C++-Programm wird die Orientierung des Kristalls in einer Messung benötigt. Die Orientierung wird mit der Orientierungsmatrix beschrieben. Die Orientierungsmatrix wird mit dem Programm XDS berechnet [Kab88b; Kab93]. Das Programm XDS liefert eine Liste der in den Beugungsbildern gefundenen Bragg-Reflexe. Diese Liste ist in der XDS-Datei INTEGRATE.HKL gespeichert. Dort werden die Millerschen Indizes, die integrierte Intensität, die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten und der Drehwinkel  $\varphi$  der gefundenen Reflexe angegeben. Diese Größen werden durch Anpassen eines Profils in einem reflexionsspezifischen dreidimensionalen Koordinatensystem im reziproken Raum bestimmt [Kab88b]. Das Profil für einen Reflex wird von XDS aus der Intensitätsverteilung benachbarter starker Reflexe berechnet. Dieses kann grob als Gauß-Profil beschrieben werden [Kab01]. In der Datei INTEGRATE.HKL sind auch die berechneten  $x$ - und  $y$ -Koordinaten und der Drehwinkel für die Reflexe zu finden. Diese werden aus der Orientierungsmatrix berechnet. Die Positionen der Satellitenspots stehen nicht in dieser Liste. Diese werden mit einem C++-Programm aus den Orientierungsmatrizen, die in der XDS-Datei INTEGRATE.LP stehen, berechnet. Jede Orientierungsmatrix gilt für einen bestimmten Drehwinkelbereich, der für die TTF-TCNQ und TTF-CA Messungen meist zwischen  $10^\circ$  und  $20^\circ$  lag. Die Genauigkeit der berechneten Positionen kann durch Vergleich mit den Positionen der von XDS gefundenen Bragg-Reflexe bestimmt werden. In der Tabelle 5.8 werden die auf unterschiedlichen Wegen bestimmten Reflexpositionen miteinander verglichen. Die Reflexpositionen sind mit den folgenden drei Methoden bestimmt worden:

**Methode 1:** XDS: Anpassung eines Gauß-Profiles

**Methode 2:** XDS: Berechnung mit der Orientierungsmatrix

**Methode 3:** C++-Programm: Berechnung mit der Orientierungsmatrix



Reflexposition	$\Delta_{1,2}$	$\Delta_{1,3}$	$\Delta_{2,3}$
$x$ [Pixel]	1.037(82)	1.035(82)	0.032(3)
$y$ [Pixel]	0.882(70)	0.886(70)	0.048(4)
$\varphi$ [°]	0.240(19)	0.235(19)	0.030(2)

Tabelle 5.8: Vergleich der Reflexpositionen  $x$ ,  $y$  und  $\varphi$ , die mit verschiedenen Methoden ermittelt worden sind: 1. Methode: XDS: Anpassung eines Gauß-Profiles. 2. Methode: XDS: Berechnung mit der Orientierungsmatrix. 3. Methode: C++-Programm: Berechnung mit der Orientierungsmatrix. In den Spalten der Tabelle wird die quadratisch gemittelte Abweichung zwischen je zwei der drei Methoden gezeigt. Die Zahl in den Klammern gibt die Unsicherheit in den letzten Ziffern der Werte an.

In den Spalten der Tabelle wird die quadratisch gemittelte Abweichung zwischen je zwei der drei Methoden gezeigt. In der ersten Spalte ist die quadratisch gemittelte Abweichung  $\Delta$  in den Reflexpositionen der Methoden 1 und 2 zu finden. Die zweite Spalte zeigt die quadratisch gemittelte Abweichung in den Reflexpositionen der Methoden 1 und 3. In der dritten Spalte wird die quadratisch gemittelte Abweichung in den Reflexpositionen der Methoden 2 und 3 gezeigt. Für die Berechnung der Werte in Tabelle sind die Daten der Messung der Probe „P4“ im zeitaufgelösten Modus an der Strahlführung ID09B an der ESRF im zeitaufgelösten Modus gewählt worden. Die Belichtungszeit betrug 20 s. Die übrigen Messparameter stimmen mit den Parametern der Messung der Probe „P9“ im statischen Modus an ID09B überein. Diese werden in Abschnitt 5.6.2 angeführt. Ausgewertet wurden alle von XDS gefundenen Reflexe, deren Drehwinkel zwischen  $0^\circ$  und  $17^\circ$  lag. Dies waren 159 Reflexe. Für die Berechnung mit dem C++-Programm ist die Orientierungsmatrix aus der XDS-Datei INTEGRATE.LP für den Winkelbereich von  $0^\circ$  bis  $18^\circ$  verwendet worden. Bei der quadratischen Mittelung aus 159 Werten tritt ein statistischer Fehler auf, der proportional zu  $\frac{1}{\sqrt{159}}$  ist. Dieser wird mit den Ziffern in den runden Klammern hinter den Werten in der Tabelle angegeben. Die Zahlen in den runden Klammern geben die Unsicherheit in den letzten Ziffern des Wertes an. Die Genauigkeit der Berechnung der Reflexpositionen mit dem C++-Programm ist mit der Genauigkeit der Berechnung der Reflexpositionen mit XDS vergleichbar. Mit beiden Methoden können die  $x$ - und  $y$ -Positionen mit einem Fehler, der jeweils ungefähr 1 Pixel beträgt, berechnet werden. Für beide Methoden liegt der Fehler bei der Berechnung des Drehwinkels bei  $0,24^\circ$ . Die Abweichung zwischen der Berechnung mit XDS und dem C++-Programm liegen für die



$x$ -Koordinate und dem Drehwinkel  $\varphi$  bei  $0,03^\circ$  bzw.  $0,03$  Pixel. Die Werte der Reflexpositionen werden von XDS auf eine Nachkommastelle abgerundet. Die mittlere quadratische Abweichung beim Runden von zufällig verteilten reellen Zahlen auf die erste Nachkommastelle beträgt:

$$\Delta_{\text{Rundung}} = \sqrt{\frac{\int_0^{0.05} x^2 dx}{\int_0^{0.05} dx}} = \sqrt{\frac{125}{15}} \approx 0,029$$

Dieser Wert stimmt mit den quadratisch gemittelten Abweichungen in  $x$  mit  $\Delta x = 0,032(3)$  und in  $\varphi$  mit  $\Delta\varphi = 0,030(2)$  innerhalb der Ungenauigkeit überein. Dies erlaubt folgende Aussage: Wenn es einen systematischen Unterschied in der Berechnung von  $x$  und  $\varphi$  zwischen XDS und dem C++-Programm geben sollte, so ist dieser kleiner als der Fehler der beim Runden auf eine Stelle hinter dem Komma auftritt. Für die Berechnung von  $y$  gilt diese Aussage nicht. Hier gibt es einen systematischen Fehler der ungefähr  $\sqrt{0.048^2 - 0.029^2}$  Pixel  $\approx 0,038$  Pixel beträgt.

#### 5.6.4 Suche nach Satellitenspots

Es wird nach Satellitenspots in den Beugungsbildern der Messung der Probe „P9“ bei einer Temperatur von  $T = 21$  K an der Strahlführung ID09B an der ESRF gesucht. Die Parameter für diese Messung werden in Abschnitt 5.6.2 angeführt. Nach Abschnitt 5.6.2 sollten in den Beugungsbildern der TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, keine Satellitenspots zu beobachten sein. Es soll in diesem Abschnitt eine obere Grenze für die Intensität der Satellitenspots abgeschätzt werden. Es wird nach vier Satellitenspots gesucht. Die Millerschen Indizes dieser Satellitenspots werden in Tabelle 5.9 angeführt. Die Satellitenspots sind durchnummeriert. Die Nummerierung dient der Zuordnung von Satellitenspots in Tabelle 5.10 und in Tabelle 5.13. Die Satellitenspots  $(0,25 -0,705 0)$  und  $(0,25 -3,295 0)$  sind in der Untersuchung von Bouveret und Megtert in den Röntgenbeugungsbildern von TTF-TCNQ-Kristallen gefunden worden. Der  $(0,25 -0,705 0)$  Satellitenspot ist sehr intensiv. Für den  $(0,25 -3,295 0)$  Satellitenspot kann ein günstiges Verhältnis von Signal zu Untergrundintensität erwartet werden, siehe Abschnitt 5.6.2. Die Satellitenspots  $(0,25 -0,705 0)$  und  $(0,25 -3,295 0)$  sind symmetrieäquivalent zu den Satellitenspots  $(0,25 -0,705 0)$  und  $(0,25 -3,295 0)$ , siehe Abschnitt 3.1.2.

In der Tieftemperaturphase III sind Satellitenspots besonders intensiv,

Nr.	$h$	$k$	$l$	$\Delta\varphi$
1.	0,25	-0,705	0	0,5
2.	-0,25	0,705	0	0,5
3.	0,25	-3,295	0	0,5
4.	-0,25	3,295	0	0,5

Tabelle 5.9: Liste der Satellitenspots, nach denen gesucht werden soll. Die Satellitenspots sind durchnummeriert. Die Nummerierung dient der Zuordnung von Satellitenspots in Tabelle 5.10 und in Tabelle 5.13.

Nr.	$I^*$ [Counts]	$x$ [Pixel]	$y$ [Pixel]	$\varphi$ [°]	Bild
1.	$25\,607 \pm 377$	$996,50 \pm 0,36$	$853,27 \pm 0,79$	$58,51 \pm 0,15$	117, 118
2.	$25\,607 \pm 377$	$964,88 \pm 0,37$	$1138,74 \pm 0,77$	$66,15 \pm 0,16$	133
3.	$11\,011 \pm 162$	$1000,45 \pm 0,48$	$220,66 \pm 0,59$	$45,78 \pm 0,21$	92
4.	$11\,011 \pm 162$	$959,62 \pm 0,53$	$1769,5 \pm 0,55$	$81,07 \pm 0,15$	162, 163

Tabelle 5.10: Berechnete Reflexpositionen und Intensitäten für Satellitenspots. Die Nummer der Satellitenspots wird den Millerschen Indizes der Satellitenspots in Tabelle 5.9 zugeordnet. Die Variable  $r$  gibt das in der Messung von Bouveret und Megtert [Bou89] bestimmte Verhältnis der Intensität des 0 -3 -6 Reflexes und der Satellitenspots an. Die Variablen  $x$  und  $y$  geben die Position der Satellitenspots auf den Beugungsbildern im XDS-Koordinatensystem [Kab09] an.

\* Die Intensitätswerte gelten für eine Defektkonzentration von  $c_{\text{def}} \lesssim 10^{-5}$ .

siehe Abbildung 3.3. Die Phasenübergangstemperatur zur Tieftemperaturphase III ist in Abschnitt 5.2.4 auf  $T = 33$  K für die TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, abgeschätzt worden. Die Temperatur war nicht stabil, lag aber die meiste Zeit unterhalb der Phasenübergangstemperatur von  $T = 33$  K. Für mindestens zwei Satellitenspots sollte die Temperatur während der Messung unterhalb einer Temperatur von  $T = 33$  K gelegen haben. Vermutlich lag die Temperatur sogar für alle vier Satellitenspots nicht wesentlich oberhalb einer Temperatur von  $T = 33$  K.

Der Satellitenspot (0,25 -0,705 0) erscheint bei einem Drehwinkel von  $\varphi = 58,51^\circ$ . Im Intervall  $\varphi \in [50^\circ; 60^\circ]$  sind mit dem Programm „XDS“ 201 Reflexe gefunden und indiziert worden.

Das Programm „XDS“ bestimmt den Drehwinkel eines Reflexes durch

Anpassung einer Gauß-Kurve an einen Reflex auf benachbarten Beugungsbildern. Dieser Drehwinkel wird mit  $\phi_{\text{XDS,gef}}$  bezeichnet. Außerdem berechnet das Programm „XDS“ den Drehwinkel eines Drehwinkels mit der Orientierungsmatrix. Dieser Drehwinkel wird mit  $\phi_{\text{XDS,ber}}$  bezeichnet. Die Abweichung zwischen dem Drehwinkel  $\phi_{\text{XDS,gef}}$  und dem Drehwinkel  $\phi_{\text{XDS,ber}}$  Die quadratisch gemittelte Abweichung zwischen berechnetem Drehwinkel und durch Anpassung einer Gauß-Kurve an einen Reflex auf benachbarten Beugungsbildern ermitteltem Drehwinkel beträgt  $\Delta\varphi = 0,15^\circ$ . Die entsprechende Abweichung beträgt für die x-Koordinate  $\Delta x = 0,34$  Pixel und für die y-Koordinate  $\Delta y = 0,79$  Pixel. Die Variablen  $x$  und  $y$  geben die Position der Satellitenspots auf den Beugungsbildern im XDS-Koordinatensystem [Kab09] an. Die angegebenen Genauigkeiten gelten für die mit einem C++-Programm berechneten Positionen des Satellitenspots (0,25 -0,705 0), siehe Abschnitt 5.6.3. Tabelle 5.10 zeigt die Reflexpositionen und die Intensität der Satellitenspots (0,25 -0,705 0); (0,25 -3,295 0) und den symmetrieäquivalenten Satellitenspots. Die Positionen der Satellitenspots ist analog zum Satellitenspot (0,25 -0,705 0) bestimmt worden. Die Intensität des (0,25 -0,705 0) Satellitenspots ist in Abschnitt 5.6.2 abgeschätzt worden. Die Intensität des (0,25 -3,295 0) Satellitenspots beträgt ungefähr 43 % der Intensität des (0,25 -0,705 0) Satellitenspots [Bou89]. Die Intensität des Satellitenspots (0,25 -3,295 0) ergibt sich damit zu  $11\,011 \pm 162$  Counts. Die Intensität des (-0,25 -0,705 0) Satellitenspots stimmt mit der Intensität des symmetrieäquivalenten Satellitenspots (0,25 -0,705 0) überein, siehe Abschnitt 3.1.2. Die Intensität des (-0,25 3,295 0) stimmt mit der Intensität des symmetrieäquivalenten Satellitenspots (0,25 -3,295 0) überein. Die Ungenauigkeit mit der die Position des Zentrums der Satellitenspots auf den Beugungsbildern der Probe „P9“ bekannt ist, ist kleiner als 1 Pixel.

Die Funktion  $f_{2G}$  sei die Summe aus einer zweidimensionalen Gauß-Funktion und einem linearen Untergrund. Die Funktion  $f_{2G}$  hat die folgenden Parameter: Die Intensität des Signals, die Koordinaten des Zentrums, die Standardabweichungen in  $x$ -Richtung und in  $y$ -Richtung, die Höhe des Untergrunds und die linearen Steigungen des Untergrunds in  $x$ -Richtung und  $y$ -Richtung. Die Satellitenspots, die in diesem Abschnitt betrachtet werden, sollen in den Beugungsbildern durch eine zweidimensionale Gauß-Funktion  $f_{2G}$  angepasst werden. Es werden folgende Parameter angepasst: Intensität des Signals, Höhe des Untergrunds und die linearen Steigungen des Untergrunds in  $x$ -Richtung und  $y$ -Richtung. Die Koordinaten des Zentrums der zweidimensionalen Gauß-Funktion und die Standardabweichungen in  $x$ -Richtung und in  $y$ -Richtung müssen bei der

Anpassung festgehalten werden. Würden diese Parameter nicht festgehalten werden, würde die Gauß-Funktion einen Untergrundpeak anpassen und die Parameter würden beliebige Werte annehmen.

Es wird nun die Standardabweichung der Profile der Satellitenspots bestimmt. Im reziproken Raum liegt der  $-1 -1 0$  Reflex in der Nähe des Satellitenspots  $(0,25 -0,705 0)$ . Die Standardabweichungen der Reflexprofile sollten ungefähr gleich sein. Theoretisch kann diese Aussage damit begründet werden, dass die Intensitäten für Satellitenspots und Bragg-Reflexe in erster Näherung auf gleiche Weise von den Millerschen Indizes abhängen, siehe Abschnitt 2.2.5. Experimentell wird die Aussage durch die Messung von Bouveret und Megtert [Meg78] bestätigt, siehe Abbildung 5.7. Das Profil des  $-1 -1 0$  Reflexes ist mit einer zweidimensionalen Gauß-Kurve  $f_{2G}$  angepasst worden. Es sind alle Parameter der zweidimensionalen Gauß-Kurve  $f_{2G}$  angepasst worden. Die Standardabweichung in  $x$ -Richtung beträgt  $\Delta x = 0,895 \pm 0,003$  Pixel. Die Standardabweichung in  $y$ -Richtung beträgt  $\Delta y = 0,992 \pm 0,003$  Pixel. Im reziproken Raum liegt der  $1 -3 -1$  Reflex in der Nähe des Satellitenspot  $(0,25 -3,295 0)$ . Das Profil des  $1 -3 -1$  Reflexes ist mit einer zweidimensionalen Gauß-Kurve angepasst worden. Die Standardabweichung in  $x$ -Richtung beträgt  $\Delta x = 1,005 \pm 0,004$  Pixel. Die Standardabweichung in  $y$ -Richtung beträgt  $\Delta y = 1,399 \pm 0,005$  Pixel. Der einfallende Röntgenstrahl war parallel zur Normalen der Detektoroberfläche. Die Drehachse verlief senkrecht zum Röntgenstrahl. Aus Symmetriegründen sollte die Standardabweichung in  $x$ -Richtung und in  $y$ -Richtung von symmetrieäquivalenten Satellitenspots gleich sein. Der  $(0,25 -0,705 0)$  Satellitenspot und der  $(-0,25 -0,705 0)$  Satellitenspot werden mit einer zweidimensionalen Gauß-Funktion mit den Standardabweichungen  $\sigma_x = 0,895$  Pixel und  $\sigma_y = 0,992$  Pixel angepasst. Der  $(0,25 -3,295 0)$  Satellitenspot und der  $(-0,25 3,295 0)$  Satellitenspot werden mit einer zweidimensionalen Gauß-Funktion mit den Standardabweichungen  $\sigma_x = 1,005$  Pixel und  $\sigma_y = 1,399$  Pixel angepasst.

Sei  $x_0$  die  $x$ -Koordinate und  $y_0$  die  $y$ -Koordinate des tatsächlichen Zentrums eines Satellitenspots. Sei  $x_{\text{ber}}$  die  $x$ -Koordinate und  $y_{\text{ber}}$  die  $y$ -Koordinate des berechneten Zentrums eines Satellitenspots. Sei  $\Delta x$  die Ungenauigkeit der  $x$ -Koordinate und  $\Delta y$  die Ungenauigkeit der  $y$ -Koordinate des Zentrums dieses Satellitenspots. Sei  $B$  der Bereich, der aus allen Punkten besteht, für deren Koordinaten  $x$  und  $y$  gilt:  $|x - x_{\text{ber}}| < 2\Delta x$  und  $|y - y_{\text{ber}}| < 2\Delta y$ . Sei  $G$  die Menge der Gitterpunkte mit den  $x$ -Koordinaten  $x = x_{\text{ber}} + z_1 \cdot 0,2$  Pixel und  $y = y_{\text{ber}} + z_2 \cdot 0,2$  Pixel,

$z_1, z_2 \in \mathbb{Z}$ . Sei  $G_B$  die Menge der Gitterpunkte aus  $G$ , die im Bereich  $B$  liegen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Koordinaten des tatsächlichen Zentrums eines Satellitenspots im Bereich  $B$  liegt, beträgt 91 %. In diesem Fall gibt es einen Gitterpunkt, dessen Abstand in  $x$ -Richtung und in  $y$ -Richtung jeweils höchstens 0,1 Pixel beträgt. Für jeden Satellitenspot wird zu jedem Gitterpunkt der Menge  $G_B$  eine zweidimensionale Gauß-Funktion, deren Zentrum mit dem Gitterpunkt übereinstimmt, an die Intensitätsverteilung im Beugungsbild angepasst. Die zweidimensionale Gauß-Funktion, deren Zentrum weniger als 0,1 Pixel in  $x$ -Richtung und 0,1 Pixel in  $y$ -Richtung entfernt ist, sollte eine gute Abschätzung der Intensität des Satellitenspots liefern.

Durch die Anpassung der Satellitenspots mit festgehaltenen Parametern entsteht ein Fehler für den Wert der integrierten Intensität. Um diesen abschätzen zu können, wird die Funktion  $f_{2G}$  auf drei verschiedene Weisen an einige Reflexe angepasst. Für die Anpassung sind drei Paare symmetrieäquivalenter Reflexe ausgewählt worden. Diese Reflexe liegen im reziproken Raum nah zusammen. Die Werte für die Breite dieser Reflexe sollten nur leicht voneinander abweichen. Tabelle 5.11 zeigt die Millerschen Indizes und die Standardabweichungen der Intensitätsverteilung dieser Reflexe für die  $x$ - und  $y$ -Richtung. Die Standardabweichungen der Intensitätsverteilung dieser Reflexe für die  $x$ - und  $y$ -Richtung sind durch Anpassung einer zweidimensionalen Gauß-Funktion  $f_{2G}$  mit einem C++-Programm bestimmt worden. Die Reflexe stammen aus Beugungsbildern der Messung der Probe „P4“ im zeitaufgelösten Modus an der Strahlführung ID09B an der ESRF. Die Belichtungszeit betrug  $t = 20$  s und der Drehwinkel betrug  $\Delta\varphi = 1^\circ$  pro Bild. Die übrigen Messparameter stimmen mit den Messparametern der Probe „P9“ überein. Der Mittelwert für die Standardabweichung der Intensitätsverteilung der Reflexe in  $x$ -Richtung beträgt  $0,946 \pm 0,013$  Pixel. Der Mittelwert für die Standardabweichung der Intensitätsverteilung der Reflexe in  $y$ -Richtung beträgt  $1,267 \pm 0,018$  Pixel. Die Reflexe werden nun erneut mit folgenden drei verschiedenen Methoden angepasst:

**Anpassungsmethode 1** Alle Parameter der Funktion  $f_{2G}$  (siehe oben) werden angepasst

**Anpassungsmethode 2** Die Position und die Breite in  $x$ - und  $y$ -Richtung werden festgehalten. Anpassungsmethode 1 liefert die Position. Die Breite in  $x$ -Richtung beträgt 0,946 Pixel in  $x$ -Richtung und 1,267 Pixel in  $y$ -Richtung.

Reflex ( $h k l$ )	$\sigma_x$ [Pixel]	$\sigma_y$ [Pixel]
0 1 4	0,98	1,24
0 1 5	0,95	1,30
0 1 6	0,95	1,22
1 1 3	1,06	1,35
1 1 4	1,07	1,31
1 1 5	0,99	1,25
1 1 6	1,00	1,23
0 -1 -4	0,83	1,25
0 -1 -5	0,89	1,32
0 -1 -6	0,93	1,24
-1 -1 -3	0,93	1,25
-1 -1 -4	0,92	1,28
-1 -1 -5	0,84	1,30
-1 -1 -6	0,91	1,20

Tabelle 5.11: Standardabweichung der Intensitätsverteilung von Reflexen in den Beugungsbildern. Die Reflexe liegen im reziproken Raum nahe am 0 1 3 oder 0 -1 -3 Reflex. Es wird die Standardabweichung der Intensitätsverteilung für die  $x$ - und  $y$ -Richtung angegeben.

**Anpassungsmethode 3** Die Position und die Breite in  $x$ - und  $y$ -Richtung werden festgehalten. Die Position liegt 0,1 Pixel in  $x$ -Richtung und 0,1 Pixel in  $y$ -Richtung von der Position entfernt, die mit der Anpassungsmethode 1 berechnet worden ist. Die Breite in  $x$ -Richtung beträgt 0,946 Pixel in  $x$ -Richtung und 1,267 Pixel in  $y$ -Richtung.

Für drei Paare symmetrieäquivalenter Reflexe zeigt Tabelle 5.12 die mit den drei verschiedenen Anpassungsmethoden berechneten integrierten Intensitäten mit Fehlern. Die Unsicherheit der integrierten Intensität  $\Delta I_{\text{int}}$  ist aus den Fehlern der Parameter der Anpassungskurve berechnet worden [Blo98]. Die mit den drei Anpassungsmethoden ermittelten integrierten Intensitäten stimmen im Rahmen der Unsicherheiten  $\Delta I_{\text{int}}$  überein.

Tabelle 5.13 zeigt die Ergebnisse der Abschätzung der integrierten Intensitäten der Satellitenspots aus Tabelle 5.9. Die Abschätzung ist mit Anpassungsmethode 3 durchgeführt worden. Pro Satellit sind mehr als 100 Kurven mit verschiedenen Zentren angepasst worden. Die Zentren bilden ein Raster mit 0,2 Pixel Schrittweite in  $x$ - und  $y$ -Richtung. Die Quotienten aus der integrierten Intensität und dem Fehler der integrierten Intensität für die Anpassungskurven zu einem Satellitenspot werden miteinander verglichen. Diese Quotienten werden im Folgenden als Intensitätsquotienten bezeichnet. Für jeden Reflex wird der größte dieser Quotienten  $\left(\frac{I_{\text{int}}}{\Delta I_{\text{int}}}\right)_{\text{max}}$  in der fünften Spalte angegeben. Zu der Anpassungskurve mit dem größten Intensitätsquotienten werden weitere Größen angegeben: In der ersten Spalte wird die Nummer des Satellitenspots gezeigt. Diese ist in Tabelle 5.9 den Millerschen Indizes zugeordnet worden. In der zweiten Spalte stehen die Bildnummern der Beugungsbilder, auf denen nach den Satellitenspots gesucht worden ist. Für die Satellitenspots 1 und 4 ist der Abstand des Drehwinkels zum Drehwinkel der Bildgrenze im Vergleich zur Ungenauigkeit der vorhergesagten Reflexposition klein. Die Satellitenspots 1 und 4 können deshalb auf zwei Beugungsbildern zu sehen sein. Es sind zu jedem Satellitenspot Beugungsbilder ausgewählt worden, auf denen nach diesem Satellitenspot gesucht wird. Die Auswahl ist so getroffen worden, dass folgende Bedingung bei minimaler Anzahl von Beugungsbildern erfüllt ist: Der Drehwinkelbereich der ausgewählten Beugungsbilder muss deutlich mehr als eine Standardabweichung vom berechneten Drehwinkel einschließen. Der Drehwinkelbereich für den Satellitenspot 1 schließt mehr als sechs Standardabweichungen vom berechneten Drehwinkel ein. Der Drehwinkelbereich für den Satellitenspot 2 schließt fast zwei Standardabweichungen vom berechneten Drehwinkel ein. Der Drehwinkelbereich für den Satellitenspot 3 schließt mehr als zwei

Reflex ( $h k l$ )	Anpassungsmethode	$I_{\text{int}}$	$\Delta I_{\text{int}}$	$\frac{\Delta I_{\text{int}}}{I_{\text{int}}}$
0 -1 -4	1	3073	86	2,8 %
	2	3185 (3,7 %)	91	2,9 %
	3	3199 (4,1 %)	92	2,9 %
0 1 4	1	3033	86	2,8 %
	2	3028 (0,2 %)	88	2,9 %
	3	3047 (0,5 %)	89	2,9 %
0 -1 -5	1	160080	559	0,3 %
	2	161782 (1,1 %)	3523	2,2 %
	3	162824 (1,7 %)	3545	2,2 %
0 1 5a	1	132472	501	0,4 %
	2	131964 (0,4 %)	2877	2,2 %
	3	132949 (0,4 %)	2898	2,2 %
0 1 5b	1	16173	182	1,1 %
	2	15981 (1,2 %)	370	2,3 %
	3	16075 (0,6 %)	372	2,3 %
0 1 5	1	148645	553	0,4 %
	2	147945 (0,5 %)	2901	2,0 %
	3	149024 (0,3 %)	2922	2,0 %
0 -1 -6	1	1471	62	4,2 %
	2	1483 (0,8 %)	53	3,6 %
	3	1487 (1,1 %)	53	3,6 %
0 1 6	1	1467	63	3,1 %
	2	1481 (1,0 %)	53	3,7 %
	3	1486 (1,3 %)	53	4,5 %

Tabelle 5.12: Vergleich von verschiedenen Anpassungsmethoden der Funktion  $f_{2G}$  an Intensitätsverteilungen von Reflexen im Beugungsbild. In der dritten Spalte steht die relative Abweichung zum Wert der mit Anpassungsmethode 1 ermittelten integrierten Intensität in Klammern. In der vierten Spalte steht der Fehler der integrierten Intensität, der aus den Fehlern der Parameter der Anpassungskurve berechnet worden ist.



Standardabweichungen vom berechneten Drehwinkel ein. Der Drehwinkelbereich für den Satellitenspot 4 schließt mehr als fünf Standardabweichungen vom berechneten Drehwinkel ein. Für die Satellitenspots 1 und 4 sind die Anpassungskurven auf jedem der Beugungsbilder angepasst worden. Die Ergebnisse der Anpassung stehen getrennt nach Beugungsbild in zwei Zeilen untereinander. In der dritten Spalte steht der Abstand des Zentrums der Kurve von der berechneten Position des Satellitenspots in  $x$ -Richtung  $\Delta x$  in Pixeln. In der vierten Spalte steht der Abstand des Zentrums der Kurve von der berechneten Position des Satellitenspots in  $y$ -Richtung  $\Delta y$  in Pixeln. In den Spalten sechs und sieben wird die integrierte Intensität  $I_{\text{int,max}}$  und der Fehler der integrierten Intensität  $\Delta I_{\text{int,max}}$  angegeben. Die Einheit der Größen in der sechsten und siebten Spalte sind Counts.

In Tabelle 5.13 fällt der Wert für den größten Quotienten  $\left(\frac{I_{\text{int}}}{\Delta I_{\text{int}}}\right)_{\text{max}}$  im Bereich  $B$  für den (-0,25 3,295 0) Satellitenspot für Bild 162 auf. Für das Beugungsbild Nr. 162 liegt die integrierte Intensität der Anpassungskurve mit dem größten Quotienten  $\left(\frac{I_{\text{int}}}{\Delta I_{\text{int}}}\right)_{\text{max}}$  im Bereich  $B$  zweieinhalb Standardabweichungen über dem Untergrund. Abbildung 5.8 zeigt das Beugungsbild im Bereich des (-0,25 3,295 0) Satellitenspots. In der Abbildung wird ein Ausschnitt aus dem Beugungsbild Nr.162 der Messung der Probe „P9“ dargestellt. Die Achsen entsprechen dem XDS-Koordinatensystem. Der Ursprung ist um 950 Pixel in  $x$ -Richtung und um 1760 Pixel in  $y$ -Richtung verschoben worden. In der Abbildung liegt die berechnete Position des Satellitenspots bei Punkt (9,6;9,5). In der Abbildung wird die Anpassungskurve mit dem maximalen Quotienten  $\left(\frac{I_{\text{int}}}{\Delta I_{\text{int}}}\right)_{\text{max}}$  im Bereich  $B$  gezeigt. Das Zentrum dieser Anpassungskurve liegt bei (9,0;8,9). Die berechnete Position des Zentrums des Satellitenspots liegt in einem Tal der Untergrundintensität umgeben von einem Untergrundgebirge. Die Anpassungskurve mit dem maximalen Quotienten  $\left(\frac{I_{\text{int}}}{\Delta I_{\text{int}}}\right)_{\text{max}}$  im Bereich  $B$  passt das Untergrundgebirge bei ( $x \approx 9$ ;  $y \approx 8$ ) an. Der Rest des ringförmigen Gebirges trägt auch zur Intensität der Anpassungskurve bei. Aus statistischer Sicht ist das Erscheinen eines Signals aus Untergrundfluktuationen, welches zweieinhalb Standardabweichungen über dem Untergrund liegt, nicht unwahrscheinlich. Diese Aussage wird durch folgende Abschätzung begründet: Es ist auf insgesamt sechs Bildern nach Satellitenspots der Messung der Probe „P9“ gesucht worden. Das Zentrum der Anpassungskurve ist in einem Bereich von ungefähr 25 Pixeln ( $5 \times 5$  Pixel) variiert worden. Weitere 24 Pixel liegen

Nr.	Bild	$\Delta x$	$\Delta y$	$\left(\frac{I_{\text{int}}}{\Delta I_{\text{int}}}\right)_{\text{max}}$	$I_{\text{int,max}}$	$\Delta I_{\text{int,max}}$
1	117	-0,6	0,6	0,333	93,0	278,9
	118	-0,8	-0,6	0,105	29,6	282,7
2	133	-0,7	1,8	-0,132	-3,61	27,5
3	92	-1,0	0,4	0,909	86,8	95,5
4	162	-0,6	-0,6	2,500	335,0	134,0
	163	1,2	-0,6	0,290	33,9	117,1

Tabelle 5.13: Abschätzung der Intensitäten der Satellitenspots durch Anpassung von Näherungskurven an die Intensitätsverteilung an der berechneten Position der Satellitenspots. Die Kurven wurden mit Anpassungsmethode 3 an die Intensitätsverteilung im Beugungsbild angepasst. Pro Satellit sind mehr als 100 Kurven mit verschiedenen Zentren angepasst worden. Die Zentren bilden ein Raster mit 0,2 Pixel Schrittweite in  $x$ - und  $y$ -Richtung. Die Quotienten aus der integrierten Intensität und dem Fehler der integrierten Intensität für die Anpassungskurven zu einem Satellitenspot werden miteinander verglichen. Für jeden Satellitenspot wird der größte dieser Quotienten  $\left(\frac{I_{\text{int}}}{\Delta I_{\text{int}}}\right)_{\text{max}}$  in der fünften Spalte angegeben. Zu der Anpassungskurve mit dem größten Intensitätsquotienten werden weitere Größen angegeben: In der ersten Spalte wird die Nummer des Satellitenspots gezeigt. Diese ist in Tabelle 5.9 den Millerschen Indizes zugeordnet worden. In der zweiten Spalte steht die Bildnummer des Beugungsbildes, auf dem nach dem Satellitenspot gesucht worden ist. In der dritten Spalte steht der Abstand des Zentrums der Kurve mit dem größten Quotienten  $\left(\frac{I_{\text{int}}}{\Delta I_{\text{int}}}\right)_{\text{max}}$  von der berechneten Position des Satellitenspots in  $x$ -Richtung  $\Delta x$  in Pixeln. In der vierten Spalte steht der Abstand des Zentrums der Kurve mit dem größten Quotienten  $\left(\frac{I_{\text{int}}}{\Delta I_{\text{int}}}\right)_{\text{max}}$  von der berechneten Position des Satellitenspots in  $y$ -Richtung  $\Delta y$  in Pixeln. In der sechsten und siebten Spalte wird die integrierte Intensität  $I_{\text{int,max}}$  und der Fehler der integrierten Intensität  $\Delta I_{\text{int,max}}$  angegeben. Die Einheit der Größen in der sechsten und siebten Spalte sind Counts.

### Beugungsbild im Bereich (-0,25 3,295 0)

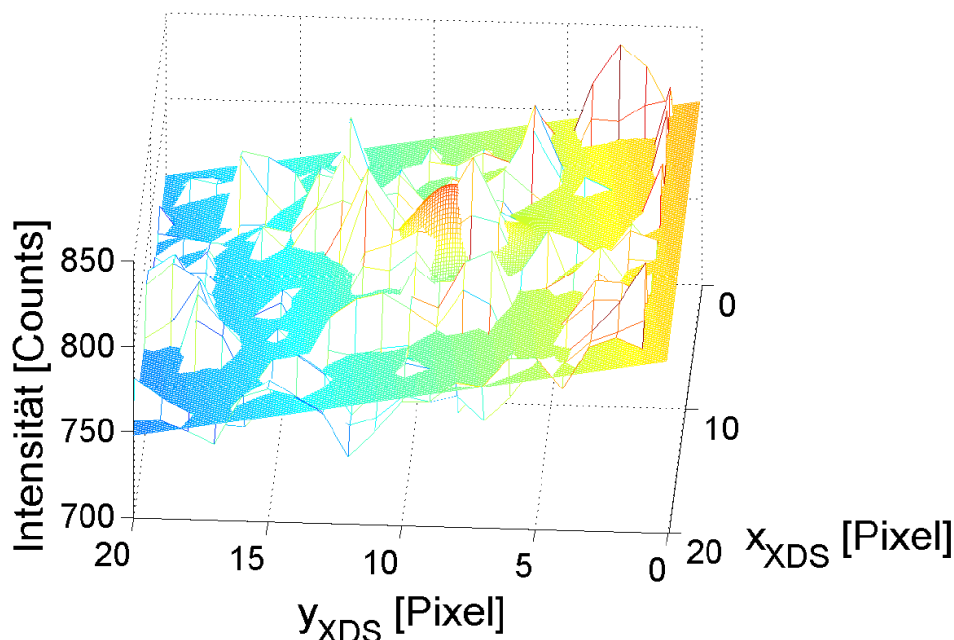


Abbildung 5.8: Beugungsbild im Bereich des -0,25 3,295 0 Satellitenspots mit Anpassungskurve. Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt aus dem Beugungsbild Nr.162 der Messung der Probe „P9“. Die Achsen entsprechen dem XDS-Koordinatensystem. Der Ursprung ist um 950 Pixel in x-Richtung und um 1760 Pixel in y-Richtung verschoben worden. In der Abbildung liegt die berechnete Position des Satellitenspots bei Punkt (9,6;9,5). In der Abbildung wird die Anpassungskurve gezeigt, für die der Quotient  $\frac{I_{\text{int}}}{\Delta I_{\text{int}}}$  im Bereich  $B$  maximal ist. Das Zentrum dieser Anpassungskurve liegt bei (9,0;8,9).

innerhalb der Standardabweichung der Anpassungskurve. Der Bereich, in dem gesucht worden ist, betrug pro Bild somit ungefähr 49 Pixel. Die Fläche unter der Anpassungskurve innerhalb einer Standardabweichung beträgt ungefähr sechs Pixel. Der Einfachheit halber wird dieser Wert zu  $2 \times 2$  Pixel = 4 Pixel angenommen. Es gibt 36 Möglichkeiten ein  $2 \times 2$  Pixelquadrat innerhalb eines  $7 \times 7$  Pixelquadrats auszuwählen. Für sechs Beugungsbildern gibt es entsprechend  $6 \cdot 36 = 216$  Möglichkeiten. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Intensität in einem  $2 \times 2$  Pixelquadrat über zweieinhalb Standardabweichungen über dem gemittelten Untergrund liegt, beträgt 1,2% [Bro08]. Die Wahrscheinlichkeit, dass für mindestens eines von 216  $2 \times 2$  Pixelquadraten die Intensität mindestens zweieinhalb

Standardabweichungen über dem gemittelten Untergrund liegt, beträgt 93 %. Es kann somit erwartet werden, dass bei dieser Untersuchung durch statistische Fluktuation Signale erscheinen, welche über zweieinhalb Standardabweichungen über dem gemittelten Untergrund liegen.

Die Intensitätswerte für die Anpassungskurve mit maximalem Intensitätsquotienten  $\left(\frac{I_{\text{int}}}{\Delta I_{\text{int}}}\right)_{\text{max}}$  im Bereich  $B$  in Tabelle 5.8 basieren vermutlich auf statistischen Fluktuationen. Außerdem liegen diese Intensitätswerte um zwei Größenordnungen unterhalb der erwarteten Intensitätswerte in Tabelle 5.10 für den (0,25 -0,705 0) Satellitenspot und den (-0,25 3,295 0) Satellitenspot für TTF-TCNQ-Kristalle mit einer Defektkonzentration  $c_{\text{def}} \lesssim 0,001$  %.

Es wird nun eine obere Grenze für die Intensität der Satellitenspots in den Beugungsbildern der Probe „P9“ abgeschätzt. Zunächst wird aus den Intensitätswerten des (0,25 -3,295 0) Satellitenspots und des (-0,25 3,295 0) Satellitenspots in Tabelle 5.13 auf die Intensität des (0,25 -0,705 0) Satellitenspots geschlossen. Anschließend wird aus den Abschätzungen für den (0,25 -0,705 0) Satellitenspot und den Abschätzungen für den symmetrieäquivalenten (-0,25 0,705 0) Satellitenspot die Summe gebildet. Diese Summe stellt eine obere Grenze für die Intensität von vier (0,25 -0,705 0) Satellitenspots dar. Aus dieser Summe wird dann eine obere Grenze für die Intensität des (0,25 -0,705 0) Satellitenspots abgeschätzt. Aus der oberen Grenze für die Intensität des (0,25 -0,705 0) Satellitenspots wird dann auf eine obere Grenze für das durchschnittliche Verhältnis zwischen der Intensität von Satellitenspots und der Intensität der zugehörigen Haupt-Bragg-Reflexe geschlossen. Der (0,25 -0,705 0) Satellitenspot ist um den Faktor  $\frac{7}{3}$  intensiver als der (0,25 -3,295 0) Satellitenspot und der symmetrieäquivalente (-0,25 3,295 0) Satellitenspot [Bou89]. Aus der Abschätzung der maximalen integrierten Intensität für den (0,25 -3,295 0) Satellitenspot ergibt sich folgende maximale integrierte Intensität für den (0,25 -0,705 0) Satellitenspot:  $I_{\text{int,max}} = 202,5 \pm 222,8$ . Aus der Abschätzung der maximalen integrierten Intensität für den (-0,25 3,295 0) Satellitenspot auf Bild 162 ergibt sich folgende maximale integrierte Intensität für den (0,25 -0,705 0) Satellitenspot:  $I_{\text{int,max}} = 781,7 \pm 312,7$ . Aus der Abschätzung der maximalen integrierten Intensität für den (-0,25 3,295 0) Satellitenspot auf Bild 163 ergibt sich folgende maximale integrierte Intensität für den (0,25 -0,705 0) Satellitenspot:  $I_{\text{int,max}} = 79,1 \pm 273,2$ . Sei  $S$  die Summe aus diesen drei Intensitätswerten und den beiden Intensitätswerten aus den beiden Beugungsbildern für den (0,25 -0,705 0) Satellitenspot und dem

Intensitätswert des symmetrieäquivalenten  $(-0,25 \ 0,705 \ 0)$  Satellitenspots. Es gilt:  $S = 1182,3 \pm 616,9$ .  $S$  ist eine obere Abschätzung der Intensität von vier  $(-0,25 \ 0,705 \ 0)$  Satellitenspots. Die obere Grenze für die Intensität des  $(0,25 \ -0,705 \ 0)$  Satellitenspots ergibt sich zu  $I_{0,25-0,7050} = 295,6 \pm 154,2$  Counts.

Der  $(0,25 \ -0,705 \ 0)$  Satellitenspots ist der intensivste Satellitenspot, der in der Untersuchung von Bouveret und Megtert gefunden worden ist. Insgesamt beobachteten Bouveret und Megtert 1008 Satellitenspots. Der Haupt-Bragg-Reflex des  $(0,25 \ -0,705 \ 0)$  Satellitenspots ist der  $(0 \ -1 \ 0)$  Reflex. Dieser ist aus Gründen der Symmetrie der Einheitszelle verboten, siehe Abschnitt 3.1.2. Der  $(0 \ -1 \ 0)$  Reflex eignet sich nicht für eine Abschätzung des durchschnittlichen Verhältnisses der Intensität von Satellitenspots zu den Haupt-Bragg-Reflexen. Die Intensität des  $(0,25 \ -0,705 \ 0)$  Satellitenspots wird mit der Intensität des Reflexes  $(0 \ -1 \ -3)$  verglichen. Der  $(0 \ -1 \ -3)$  Reflex ist der intensivste Reflex, der in den Beugungsbildern von TTF-TCNQ-Kristallen zu beobachten ist. Der  $(0 \ -1 \ -3)$  Reflex liegt im reziproken Raum in der Nähe des  $(0,25 \ -0,705 \ 0)$  Satellitenspots. Die Strukturfaktoren des  $(0 \ -1 \ -3)$  Reflexes und des  $(0,25 \ -0,705 \ 0)$  Satellitenspots sollten ähnlich sein. Das Verhältnis der Intensität des  $(0,25 \ -0,705 \ 0)$  Satellitenspots zur Intensität des  $(0 \ -1 \ -3)$  Reflexes sollte das durchschnittliche Verhältnis der Intensität von Satellitenspots zu den Haupt-Bragg-Reflexen repräsentieren können. Die Intensität des  $(0 \ -1 \ -4)$  Reflexes beträgt  $I_{\text{int}} = 64200 \pm 944$  Counts, siehe Abschnitt 5.6.2. Der Strukturfaktor des  $(0 \ -1 \ -4)$  Reflexes beträgt  $F_{0 \ -1 \ -4} = 5,89$ . Der Strukturfaktor des  $(0 \ -1 \ -3)$  Reflexes beträgt  $F_{0 \ -1 \ -3} = 129,74$ . Die Strukturfaktoren sind mit dem Programm „PowderCell“ [Kra96] aus den Strukturdaten der Messung der Probe „2a03“ bei einer Temperatur von  $T = 10\text{K}$ , siehe Anhang A.2, für eine Wellenlänge von  $\lambda = 0,6888 \text{ \AA}$  berechnet worden. Die relativen Atomkoordinaten aus Tabelle A.5, die Zellparameter aus Tabelle A.1 und die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren aus Tabelle A.7 sind für die Berechnung verwendet worden. Das Produkt aus Lorentz-Faktor und Polarisationsfaktor für den  $0 \ -1 \ -3$  Reflex wird für die Messung der Probe „P9“ vom Programm „XDS“ [Kab93; Kab88b; Kab88a] zu  $L \cdot P = 0,22211$  berechnet. Das Verhältnis des  $(0,25 \ -0,705 \ 0)$  Satellitenspots zum  $(0 \ -1 \ -3)$  Reflex ergibt sich zu:

$$\frac{I_{0,25 \ -0,705 \ 0}}{I_{0 \ -1 \ -3}} = \frac{295,6 \cdot 5,89^2 \cdot 0,22211}{64200 \cdot 129,74^2} = 2,11 \cdot 10^{-6}$$

Der Fehler dieses Werts beträgt  $\Delta \left( \frac{I_{0,25 \ -0,705 \ 0}}{I_{0 \ -1 \ -3}} \right) = 1,10 \cdot 10^{-6}$ . Die

Intensität der Satellitenspots in den TTF-TCNQ-Kristallen, die in dieser Doktorarbeit untersucht worden sind, ist mindestens 300.000 mal kleiner als die Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe. Diese Abschätzung ist mit der Abschätzung der Intensität der Satellitenspots aus Abschnitt 5.6.1 vereinbar.

## 5.7 Diffuse Ebenen

### 5.7.1 Messparameter und Zellparameter

Die Suche nach diffusen Ebenen ist am Messplatz F1 durchgeführt worden. Es sind folgende Messparameter für die Suche nach diffusen Ebenen verwendet worden:

- Wellenlänge  $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$
- Detektorabstand  $d = 122 \text{ mm}$
- Belichtungszeit pro Bild  $t = 60 \text{ s}$
- Drehwinkel pro Bild  $\Delta\varphi = 0,1^\circ$
- Drehwinkelbereich  $\varphi \in [60,2^\circ; 60,8^\circ]$
- Anzahl der Bilder:  $6 \times 259 = 1554$
- Fokus  $A_{\text{Fokus}} \approx 500 \text{ \mu m} \times 500 \text{ \mu m}$
- Intensität  $I = 10^{11} \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mm}^2}$  [Pau07]
- Orientierung  $a \parallel \vec{\varphi} \wedge b \perp \vec{\varphi} \wedge \angle(x\text{-Achse}, \vec{b}^*) \approx -161^\circ$  für  $\varphi = 0$
- Standardabweichung der Divergenz der gebeugten Strahlen  $\alpha = 0,1^\circ$
- Glanzwinkelbereich der gebeugten Strahlen (1 Standardabweichung)  $\Delta\varphi = 0,14^\circ$
- Detektor marCCD 165
- Pixelgröße  $A_{\text{Pixel}} = 79,076 \text{ \mu m} \times 79,076 \text{ \mu m}$
- Temperatur  $T = 100 \text{ K}$

Tabelle 5.14 zeigt die Zellparameter der Einheitszelle von TTF-TCNQ-Kristallen, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, für eine Temperatur von  $T = 100$  K. Die Daten stammen aus der Messung, bei der an F1 nach diffusen Ebenen gesucht worden ist. Die Zellparameter sind mit dem Programm „XDS“ berechnet worden [Kab93]. Tabelle 5.15

$a$ [Å]	$\Delta a$ [Å]	$b$ [Å]	$\Delta b$ [Å]	$c$ [Å]	$\Delta c$ [Å]	$\beta$ [°]	$\Delta\beta$ [°]
12,194	0,0052	3,7340	0,0011	18,297	0,018	104,433	0,013

Tabelle 5.14: Zellparameter für die Einheitszelle von TTF-TCNQ-Kristallen mit Defekten bei einer Temperatur von  $T = 100$  K. Die Zellparameter sind mit dem Programm „XDS“ bestimmt worden [Kab93].

$a^*$ [ $\frac{1}{\text{Å}}$ ]	$\Delta a^*$ [ $\frac{1}{\text{Å}}$ ]	$b^*$ [ $\frac{1}{\text{Å}}$ ]	$\Delta b^*$ [ $\frac{1}{\text{Å}}$ ]	$c^*$ [ $\frac{1}{\text{Å}}$ ]	$\Delta c^*$ [ $\frac{1}{\text{Å}}$ ]	$\beta^*$ [°]	$\Delta\beta^*$ [°]
0,5321	0,0018	1,6827	0,0005	0,3546	0,0012	75,567	0,013

Tabelle 5.15: Zellparameter für die Einheitszelle im reziproken Gitters von TTF-TCNQ-Kristallen mit Defekten bei einer Temperatur von  $T = 100$  K. Die Basisvektoren des reziproken Gitters  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  und  $\vec{c}^*$  sind aus den Zellparametern in Tabelle 5.14 mit den Gleichungen (2.38 - 2.40) berechnet worden. Mit  $\beta^*$  wird der Winkel zwischen  $\vec{a}^*$  und  $\vec{c}^*$  bezeichnet.

zeigt die Zellparameter für die Einheitszelle des reziproken Gitters von TTF-TCNQ-Kristallen, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, für eine Temperatur von  $T = 100$  K. Die Basisvektoren des reziproken Gitters  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  und  $\vec{c}^*$  sind aus den Zellparametern in Tabelle 5.14 mit den Gleichungen (2.38 - 2.40) berechnet worden. Mit  $\beta^*$  wird der Winkel zwischen  $\vec{a}^*$  und  $\vec{c}^*$  bezeichnet. Die Werte in Tabelle 5.15 werden in Abschnitt 5.7.4 für die Berechnung von Abständen im reziproken Raum benötigt.

## 5.7.2 Abschätzung des Intensitätsverhältnis von diffusen Ebenen und Bragg-Reflexen

In diesem Abschnitt wird der durchschnittliche Quotient aus der Spitzenintensität der diffusen Ebenen und der Spitzenintensität der Haupt-Bragg-Reflexe abgeschätzt. Die Abschätzung wird für



TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, für eine Temperatur von  $T = 100$  K durchgeführt.

Es werden zunächst TTF-TCNQ-Kristalle mit einer Defektkonzentration von  $c_{\text{def}} = x \cdot 0,001$  % mit  $1 \leq x \leq 10$  betrachtet, siehe Abschnitt 3.1.9. Für die Abschätzung weiter unten in diesem Abschnitt wird mit einer Defektkonzentration von  $c_{\text{def}} = 0,0055 \pm 0,0045$  % gerechnet. Nach Abbildung 3.4 ist die Spitzenintensität von  $2k_{\text{F}}$  diffusen Ebenen und  $4k_{\text{F}}$  diffusen Ebenen bei einer Temperatur von  $T = 100$  K ungefähr gleich groß. Der Wert dieser Spitzenintensität entspricht nach Abbildung 3.14 dem Wert der Spitzenintensität von  $4k_{\text{F}}$  diffusen Ebenen bei einer Temperatur von  $T = 60$  K. Die Spitzenintensität von  $4k_{\text{F}}$  diffusen Ebenen ist durchschnittlich bei einer Temperatur von  $T = 60$  K ungefähr  $10^6$  mal kleiner als die Spitzenintensität der Haupt-Bragg-Reflexe, siehe Abschnitt 3.1.5. Sei  $q_{2k_{\text{F}}}$  der durchschnittliche Quotient aus der Spitzenintensität der  $2k_{\text{F}}$  diffusen Ebenen und der Spitzenintensität der Haupt-Bragg-Reflexe. Sei  $q_{4k_{\text{F}}}$  der durchschnittliche Quotient aus der Spitzenintensität der  $4k_{\text{F}}$  diffusen Ebenen und der Spitzenintensität der Haupt-Bragg-Reflexe. Dann gilt:  $q_{2k_{\text{F}}} \approx q_{4k_{\text{F}}} \approx 10^{-6}$ .

Nun werden die Quotienten  $q_{2k_{\text{F}}}$  und  $q_{4k_{\text{F}}}$  für TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, abgeschätzt. Die Defektkonzentration  $c_{\text{def}}$  der TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, ist in Abschnitt 5.2.4 abgeschätzt worden. Es gilt:  $0,1$  %  $\lesssim c_{\text{def}} \lesssim 0,5$  %. Für die Abschätzung von  $q_{2k_{\text{F}}}$  und  $q_{4k_{\text{F}}}$  wird mit dem Wert  $c_{\text{def}} = 0,3 \pm 0,2$  % gerechnet. Sei  $I_1$  die Spitzenintensität von  $4k_{\text{F}}$  diffusen Ebenen von TTF-TCNQ-Kristallen mit ungefähr  $0,0055$  % Defekten bei einer Temperatur von  $T = 100$  K. Sei  $I_2$  die Spitzenintensität von  $4k_{\text{F}}$  diffusen Ebenen von TTF-TCNQ-Kristallen mit  $5$  % Defekten bei einer Temperatur von  $T = 100$  K. Dann ist die Spitzenintensität  $I_2$  um den Faktor  $2,5$  höher als die Spitzenintensität  $I_1$ . Diese Aussage ergibt sich aus dem Verlauf der Kurven in Abbildung 3.14. Die Spitzenintensität von diffusen Ebenen ist bei konstanter Temperatur eine lineare Funktion der Defektkonzentration [Pou89a]. Sei  $I_{1,100\text{K}}$  die Spitzenintensität von  $4k_{\text{F}}$  diffusen Ebenen für TTF-TCNQ-Kristalle mit einer Defektkonzentration von  $c_{\text{def}} = 0,0055$  % für eine Temperatur von  $T = 100$  K. Sei  $I_{2,100\text{K}}$  die Spitzenintensität von  $4k_{\text{F}}$  diffusen Ebenen für TTF-TCNQ-Kristalle mit einer Defektkonzentration von  $c_{\text{def}} = 5$  % für eine Temperatur von  $T = 100$  K. Sei  $I_{3,100\text{K}}$  die Spitzenintensität von  $4k_{\text{F}}$  diffusen Ebenen für TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, für eine Temperatur von  $T = 100$  K. Durch lineare



Interpolation ergibt sich für die Spitzenintensität  $I_{3,100\text{K}}$ :

$$I_{3,100\text{K}} = I_{1,100\text{K}} \cdot \left( 1 + \frac{I_{2,100\text{K}} - I_{1,100\text{K}}}{I_{1,100\text{K}}} \cdot \frac{0,3\% - 0,005\%}{5\% - 0,005\%} \right) \\ \approx I_{1,100\text{K}} \cdot 1,09$$

Der Fehler dieses Werts beträgt 0,04. Der Quotient  $q_{4k_{\text{F}}}$  für TTF-TCNQ-Kristalle mit  $c_{\text{def}} = 0,3\%$  ergibt sich aus dem Quotienten  $q_{4k_{\text{F}}}$  für TTF-TCNQ-Kristalle mit  $c_{\text{def}} = 0,0055\%$  durch Multiplikation mit dem Faktor 1,09:

$$q_{4k_{\text{F}},c_{\text{def}}=0,3\%} \approx 1,09 \cdot 10^{-6}$$

Für eine quantitative Berechnung für  $q_{2k_{\text{F}}}$  fehlt ein quantitativer Vergleich der Spitzenintensität von  $2k_{\text{F}}$  diffusen Ebenen bei unterschiedlichen Defektkonzentrationen von TTF-TCNQ-Kristallen. Forró und Mitarbeiter beobachteten  $2k_{\text{F}}$  diffuse Ebenen in den Beugungsbildern von reinen TTF-TCNQ-Kristallen und in den Beugungsbildern von TTF-TCNQ-Kristallen mit einer Defektkonzentration von  $c_{\text{def}} = 5\%$  [For84]. Ein Unterschied zwischen der Intensität der  $2k_{\text{F}}$  diffusen Ebenen in den Beugungsbildern von TTF-TCNQ-Kristallen mit einer Defektkonzentration von  $c_{\text{def}} = 5\%$  und der Intensität der  $2k_{\text{F}}$  diffusen Ebenen in den Beugungsbildern von reinen TTF-TCNQ-Kristallen wird in Referenz [For84] nicht erwähnt. Es wird daher davon ausgegangen, dass  $q_{2k_{\text{F}}}$  für  $c_{\text{def}} = 0,3\%$  in der Nähe der Werte von  $q_{4k_{\text{F}}}$  für  $c_{\text{def}} = 0,0055\%$  und  $q_{4k_{\text{F}}}$  für  $c_{\text{def}} = 0,3\%$  liegt:

$$1,0 \cdot 10^{-6} \lesssim q_{2k_{\text{F}},c_{\text{def}}=0,3\%} \lesssim 1,09 \cdot 10^{-6}$$

### 5.7.3 Abschätzung der Belichtungszeit

Aus der Intensität der Reflexe und der Untergrundintensität in den Beugungsbildern kann die Belichtungszeit für die Beobachtung von diffusen Ebenen abgeschätzt werden. Die maximale Intensität des  $(-1\ 2\ 0)$  Reflexes beträgt  $I_{\text{max},-1\ 2\ 0} = 64,4 \pm 0,2 \frac{\text{Counts}}{\text{s} \cdot \text{Pixel}}$ . Der Strukturfaktor des  $(-1\ 2\ 0)$  Reflexes beträgt  $F_{-1\ 2\ 0} = 55,67$ . Der Strukturfaktor des  $(0\ 1\ 3)$  Reflexes beträgt  $F_{(0\ 1\ 3)} = 131,45$ . Für die Berechnung des Strukturfaktors sind die Daten der Strukturlösung von Blessing und Coppens für TTF-TCNQ für eine Temperatur von  $T = 100\text{K}$  [Ble74] verwendet worden. Aus den anisotropen Temperaturfaktoren in [Ble74] sind mit Formel 2.52 die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren berechnet worden. Mit den

äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren, den relativen Atomkoordinaten und den Zellparametern in [Ble74] ist mit dem Programm „PowderCell“ [Kra96] die Berechnung des Strukturfaktors für eine Wellenlänge von  $\lambda = 0,56 \text{ \AA}$  durchgeführt worden.

Die maximale Intensität des (0 1 3) Reflexes kann auf folgenden Wert abgeschätzt werden:

$$\begin{aligned} I_{\max,0\ 1\ 3} &= I_{\max,-1\ 2\ 0} \cdot \left( \frac{F_{0\ 1\ 3}}{F_{-1\ 2\ 0}} \right)^2 \\ &= 64,4 \cdot \left( \frac{131,45}{55,67} \right)^2 \frac{\text{Counts}}{\text{s} \cdot \text{Pixel}} \\ &= 359,1 \frac{\text{Counts}}{\text{s} \cdot \text{Pixel}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Der Fehler dieses Werts beträgt:  $\Delta I_{\max,0\ 1\ 3} = 0,27 \frac{\text{Counts}}{\text{s} \cdot \text{Pixel}}$ . In Gleichung (5.6) sind die Lorentz-Faktoren und die Polarisationsfaktoren der Reflexe nicht berücksichtigt worden. Die Lorentz-Faktoren sind nicht berücksichtigt worden, da der Drehwinkelbereich eines Beugungsbildes deutlich kleiner als eine Standardabweichung des Glanzwinkelbereichs der gebeugten Strahlen ist. Die gemessenen Reflexintensitäten entsprechen somit den Spitzenintensitäten der Reflexe und nicht den integrierten Intensitäten der Reflexe. Der Polarisationsfaktor braucht nicht berücksichtigt werden, da die Reflexe (-1 2 0) und (0 1 3) in der Nähe der Ebene liegen, deren Normalenvektor in Richtung des Polarisationsvektors der horizontal polarisierten Synchrotronstrahlung zeigt. Für die Polarisationsfaktoren des (-1 2 0) Reflexes und des (0 1 3) Reflexes gilt nach Tabelle 2.1:  $P_{(-1\ 2\ 0)} \approx P_{(0\ 1\ 3)} \approx 1$ .

Die Untergrundintensität im Beugungsbild beträgt für diffuse Streuung mit den Millerschen Indizes (-0,25 0,705 0):  $I_U = 28,78 \pm 0,20 \frac{\text{Counts}}{\text{s} \cdot \text{Pixel}}$ . Die Schwankung des Untergrunds beträgt  $\Delta I_U = 5,36 \pm 0,02 \frac{\text{Counts}}{\text{s} \cdot \text{Pixel}}$ . Es wird angenommen, dass der Strukturfaktor für diffuse Streuung bei den Millerschen Indizes (-0,25 0,705 0) dem Strukturfaktor für den (0 1 3) Reflex entspricht, siehe Abschnitt 5.6.4. In Abschnitt 5.7.2 ist der durchschnittliche Quotient aus der Spitzenintensität der  $4k_F$  diffusen Ebenen und der Spitzenintensität der Haupt-Bragg-Reflexe  $q_{4k_F}$  abgeschätzt worden. Für die TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, gilt:  $q_{4k_F} \approx 1,09 \cdot 10^{-6}$ . Die Abweichung des entsprechenden Wertes für die  $2k_F$  diffusen Ebenen  $q_{2k_F}$  vom Wert für  $q_{4k_F}$  sollte weniger als 10% betragen. Es wird im Folgenden mit  $q = q_{2k_F} = q_{4k_F} \approx 1,09 \cdot 10^{-6}$  gerechnet. Die Spitzenintensität der diffusen Ebene, welcher die Millerschen

Indizes  $(-0,25 \ 0,705 \ 0)$  zugeordnet werden können, beträgt:

$$\begin{aligned} I_{\max, -0,25 \ 0,705 \ 0} &\approx I_{\max, 0 \ 1 \ 3} \cdot q \\ &= 359,1 \cdot 1,09 \cdot 10^{-6} \frac{\text{Counts}}{\text{s} \cdot \text{Pixel}} \\ &= 3,9 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Counts}}{\text{s} \cdot \text{Pixel}} \end{aligned}$$

Dieser Wert liegt um  $7,3 \cdot 10^{-5}$  Standardabweichungen über dem Untergrund. Nach einer Belichtungszeit von  $t = 6 a$  liegt die Intensität um eine Standardabweichung über dem Untergrund. Nach einer Belichtungszeit von  $t = 54 a$  liegt die Intensität um drei Standardabweichungen über dem Untergrund.

#### 5.7.4 Suche nach diffusen Ebenen

Das Verhältnis der Intensität von Signalen im Beugungsbild ist proportional zur Wurzel der Belichtungszeit, siehe Abschnitt 5.6.2. Für die Suche nach diffusen Ebenen werden die Werte der Intensitäten von einander entsprechenden Pixeln aus den 1554 Beugungsbildern aus der Messung am Messplatz F1 aufsummiert. Die Messparameter dieser Messung werden in Abschnitt 5.7.1 aufgeführt. Die Belichtungszeit für das resultierende Beugungsbild entspricht einem Tag einer Stunde und 54 Minuten. Das resultierende Beugungsbild deckt den Drehwinkelbereich von  $[\varphi = 60,2^\circ \text{ bis } \varphi = 60,8^\circ]$  ab.

Bei einem Drehwinkel von  $\varphi = 60,5 \pm 0,23^\circ$  entspricht den Koordinaten  $x = 1594,15 \pm 1,47$  Pixel und  $y = 832,68 \pm 1,23$  Pixel des Beugungsbilds der reziproke Punkt mit den Millerschen Indizes  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$ . Es wird das XDS-Koordinatensystem verwendet [Kab09]. Der Punkt im Beugungsbild mit den Koordinaten  $x = 1594,15 \pm 1,47$  Pixel und  $y = 832,68 \pm 1,23$  Pixel wird im Folgenden mit  $P_0$  bezeichnet. Durch den Punkt  $P_0$  im Beugungsbild geht eine diffuse Ebene. Die Intensität dieser diffusen Ebene sollte am Punkt im reziproken Raum mit den Millerschen Indizes  $(-3,60 \ 2,41 \ 1,25)$  groß sein. Auch am Punkt im reziproken Raum mit den Millerschen Indizes  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$  sollte die Intensität der diffusen Ebene groß sein. Es werden nun die beiden Behauptungen der letzten beiden Sätze begründet. Zur ersten Behauptung: Khanna und Mitarbeiter untersuchten die Änderung der Intensität von  $4k_F$ -diffusen Ebenen in Abhängigkeit von der Temperatur [Kha77]. Exemplarisch wird in [Kha77]

der Verlauf der Intensität der diffusen  $4k_F$ -Streuung für den Punkt  $(-3,6 \ 2,41 \ 1,25)$  im reziproken Raum dargestellt. Dieser Verlauf wird in Abbildung 3.4 gezeigt. Das Verhältnis von Intensität der diffusen  $4k_F$ -Streuung für den Punkt  $(-3,6 \ 2,41 \ 1,25)$  im reziproken Raum zur Untergrundintensität sollte groß sein. Wäre dieses Verhältnis nicht groß, wäre der Fehler der Intensität groß. Khanna und Mitarbeiter hätten in diesem Fall einen anderen Punkt im reziproken Raum für die Untersuchung der diffusen  $4k_F$ -Streuung gewählt. Zur zweiten Behauptung: Diffuse Ebenen nehmen im reziproken Raum mehr Platz als Bragg-Reflexe ein [Com79]. Die Größe von diffusen Ebenen in  $b^*$ -Richtung wird durch die Korrelationslänge der Ladungsdichtewellen entlang der Molekülstapel bestimmt, siehe Abschnitt 2.2.5. Bei TTF-TCNQ-Kristallen ist die Intensität der diffusen Ebenen im reziproken Raum in  $a^*$ - und  $c^*$ -Richtung stark moduliert, siehe Abschnitt 3.1.5. Die Modulation kann auf den Verlauf des Strukturfaktors im reziproken Raum zurückgeführt werden. Sei  $B$  ein zusammenhängender Bereich einer diffusen Ebene im reziproken Raum, in dem der Strukturfaktor hohe Werte annimmt. Der Verlauf der Intensität der diffusen Ebenen im reziproken Raum kann in der Nähe des Intensitätsmaximums durch eine Lorentz-Funktion bzw. Gauß-Funktion beschrieben werden [Pou88]. Ein typischer Wert für die volle Halbwertsbreite der Bereiche  $B$  für diffuse Ebenen mit  $k = 2,41$  in  $a^*$ -Richtung ist:  $\Delta h \approx 2$  [Pou76]. Der reziproke Punkt  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$  liegt im reziproken Raum nur um  $\Delta \vec{G} = 0,17 \vec{a}^*$  vom reziproken Punkt  $(-3,6 \ 2,41 \ 1,25)$  entfernt. Sei  $I_{(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)}$  die Intensität im Beugungsbild für den Beugungsvektor  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$ . Sei  $I_{(-3,6 \ 2,41 \ 1,25)}$  die Intensität im Beugungsbild für den Beugungsvektor  $(-3,6 \ 2,41 \ 1,25)$ . Sei  $\Delta h_{(-3,6 \ 2,41 \ 1,25)}$  die Breite des Bereichs  $B$  um den Punkt  $(-3,6 \ 2,41 \ 1,25)$  im reziproken Raum in  $a^*$ -Richtung. Unter der Annahme, dass  $\Delta h_{(-3,6 \ 2,41 \ 1,25)} \approx 2$  gilt, ergibt sich:

$$I_{(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)} \approx I_{(-3,6 \ 2,41 \ 1,25)} \cdot e^{-\left(\frac{0,17 \cdot 2,355}{2 \cdot 2}\right)^2} \approx 0,991 \cdot I_{(-3,6 \ 2,41 \ 1,25)}$$

Der Faktor 2,355 ist der Konversionsfaktor zwischen der vollen Halbwertsbreite und der Standardabweichung. Die Intensität für den Beugungsvektor  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$  sollte nur um ungefähr 1 % kleiner als die Intensität für den Beugungsvektor  $(-3,6 \ 2,41 \ 1,25)$  sein.

Die diffuse Ebene, welche durch den Punkt  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$  geht, soll durch eine zweidimensionale Gauß-Kurve  $f_{2G}^*$  angepasst werden. Die zweidimensionale Gauß-Kurve hat eine kurze und eine lange Achse. Die lange Achse verläuft im Beugungsbild senkrecht zur  $b^*$ -Richtung. Die kurze Achse verläuft im Beugungsbild in  $b^*$ -Richtung. Für die Anpassung der

diffusen Ebene beim Beugungsvektor  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$  mit der zweidimensionalen Gauß-Kurve  $f_{2G}^*$  werden feste und freie Parameter verwendet. Die Parameter werden im Folgenden aufgelistet:

- feste Parameter
  - $x$ -Koordinate des Zentrums:  $x = 1594,15$
  - $y$ -Koordinate des Zentrums:  $y = 832,68$
  - Winkel zwischen der  $x$ -Achse und der langen Achse  $\tilde{\alpha} = 92,52^\circ$
  - Standardabweichung der langen Achse  $\sigma_{\perp} = 68$  Pixel
  - Standardabweichung der kurzen Achse  $\sigma_{\parallel} = 4,3$  Pixel
- freie Parameter
  - Spitzenintensität der diffusen Ebene
  - konstante Untergrundintensität
  - Steigung der Untergrundintensität in Richtung der langen Achse
  - Steigung der Untergrundintensität in Richtung der kurzen Achse

Die Funktion  $f_{2G}^*$  entspricht für  $\tilde{\alpha} = 0^\circ$  der zweidimensionalen Gauß-Funktion  $f_{2G}$  aus Abschnitt 5.6.4. Die Funktion  $f_{2G}^*$  kann analog zur Funktion  $f_{2G}$  in einen Signalanteil und einen Anteil, der die lineare Untergrundintensität beschreibt, unterteilt werden.

Es wird nun erläutert, wie die Werte für die festen Parameter gewählt worden sind: Die  $x$ - und  $y$ -Koordinaten des Zentrums entsprechen der berechneten Position für diffuse  $4k_F$ -Streuung am Punkt  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$  im reziproken Raum. Sei  $P_1$  der Punkt im Beugungsbild mit den Koordinaten  $x = 1593,71$  und  $y = 842,68$ . Die Entfernung des Punktes  $P_1$  zum Punkt  $P_0$  beträgt in  $x$ -Richtung  $\Delta x = -0,44$  Pixel und in  $y$ -Richtung  $\Delta y = 10,00$  Pixel. Die Tangente an die Linie mit  $k = 2,41$  am Punkt  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$  im Beugungsbild liegt bei positiver Drehrichtung bezüglich des XDS-Koordinatensystems [Kab09] bei einem Winkel von  $\tilde{\alpha} \approx 92,52^\circ$  zur  $x$ -Achse. Die Millerschen Indizes des Punktes  $P_1$  sind  $(-3,30 \ 2,41 \ 1,19)$ . Diese sind mit dem C++-Programm, welches in Abschnitt 5.6.3 beschrieben wird, bestimmt worden. Die Millerschen Indizes ändern sich vom Punkt  $P_0$  zum Punkt  $P_1$  um  $(0,13 \ 0,00 \ -0,06)$ . Sei  $\vec{d}_{\text{rez}}$  der Vektor im reziproken Raum zwischen den Punkten  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$  und  $(-3,30 \ 2,41 \ 1,19)$ . Mit den Parametern der Einheitszelle des reziproken Gitters in Tabelle 5.15 ergibt sich:  $|\vec{d}_{\text{rez}}| = 0,0663 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Entfernung des

Punktes  $P_1$  vom Punkt  $P_0$  im Beugungsbild beträgt:

$d_{\text{Beugungsbild}} \approx 10,01$  Pixel. Eine Entfernung von einer Pixellänge vom Punkt  $P_0$  im Beugungsbild entlang der Linie  $k = 2,41$  entspricht einer Entfernung von  $d_{\text{Beugungsbild}} \approx 0,00662 \text{ \AA}$  vom Punkt  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$  im reziproken Raum. Unter der Annahme, dass die volle Halbwertsbreite der diffusen Ebene durch den Punkt  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$ , senkrecht zur  $b^*$ -Richtung  $2 \cdot a^*$  beträgt, ergibt sich für die Standardabweichung der langen Achse  $\sigma_{\perp}$ :

$$\sigma_{\perp} = \frac{2 \cdot a^*}{2,355} \cdot \frac{1 \text{ Pixel}}{0,00662 \text{ \AA}^{-1}} = \frac{2 \cdot 0,5321}{2,355} \cdot \frac{1 \text{ Pixel}}{0,00662 \text{ \AA}^{-1}} \approx 68 \text{ Pixel} \quad (5.7)$$

Die halbe Halbwertsbreite für  $4k_{\text{F}}$ -diffuse Ebenen in  $b^*$ -Richtung für TTF-TCNQ-Kristalle mit 3 % Defekten bei einer Temperatur von  $T = 100 \text{ K}$  beträgt  $\Delta_{\parallel} \approx 0,045 \text{ \AA}^{-1}$ , siehe Abbildung 3.15. Die halbe Halbwertsbreite von  $4k_{\text{F}}$ -diffusen Ebenen in den Beugungsbildern von TTF-TCNQ-Kristallen, die in der Untersuchung von Khanna und Mitarbeitern verwendet worden sind, beträgt in  $b^*$ -Richtung  $\Delta_{\parallel} \approx 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ , siehe Abbildung 3.5. Die Defektkonzentration für TTF-TCNQ-Kristalle, die in der Messung von Khanna und Mitarbeitern verwendet worden sind, ist in Abschnitt 3.1.9 abgeschätzt worden. Es gilt:  $c_{\text{def}} = x \cdot 0,001 \%$  mit  $1 \leq x \leq 10$ . Es wird im Folgenden mit  $c_{\text{def}} \approx 0,0055 \%$  gerechnet. Die Defektkonzentration der TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, beträgt ungefähr 0,3 %, siehe Abschnitt 5.2.4. Es wird nun die halbe Halbwertsbreite von  $4k_{\text{F}}$ -diffusen Ebenen von TTF-TCNQ-Kristallen mit 0,3 % Defekten in  $b^*$ -Richtung  $\Delta_{\parallel}(c_{\text{def}} = 0,3 \%)$  grob abgeschätzt. Die Abschätzung erfolgt durch lineare Interpolation der Werte für die halbe Halbwertsbreite von TTF-TCNQ-Kristallen mit 0,0055 % Defekten und mit 3 % Defekten:

$$\begin{aligned} \Delta_{\parallel}(c_{\text{def}} = 0,3 \%) &= 0,03 \text{ \AA}^{-1} + (0,3 \% - 0,0055 \%) \cdot \frac{0,045 \text{ \AA}^{-1} - 0,03 \text{ \AA}^{-1}}{3 \% - 0,0055 \%} \\ &\approx 0,031 \text{ \AA}^{-1} \end{aligned}$$

Sei  $d_0 = |P - P_0|$  die Distanz eines Punktes  $P$  im Beugungsbild zum Punkt  $P_0$ . Sei  $\vec{R}$  der Vektor im Beugungsbild, der in einem Winkel von  $92,52^\circ$  in positiver Drehrichtung bezüglich des XDS-Koordinatensystems [Kab09] zur  $x$ -Achse liegt. Im Beugungsbild ist die Änderung des Millerschen Index  $k$  als Funktion der Distanz  $d_0$  am Punkt  $P_0$  in der Richtung des Vektors  $\vec{R}$  am größten. Pro Pixellänge ändert sich der Millersche Index  $k$  in der Richtung des Vektors  $R$  um  $\Delta k = 0,0366$ . Eine Änderung des Millerschen Index  $k$  um  $\Delta k = 0,0366$  bedeutet eine Verschiebung von  $0,00615 \text{ \AA}^{-1}$  im

reziproken Raum in  $b^*$ -Richtung. Die Standardabweichung für die kurze Achse ergibt sich zu:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{2 \cdot 0,031 \text{ \AA}^{-1}}{2,355} \cdot \frac{1 \text{ Pixel}}{0,00615 \text{ \AA}^{-1}} \approx 4,3 \text{ Pixel}$$

Mit der Funktion  $f_{2G}^*$  werden die Intensitäten für bestimmte Pixel, die in der Nähe des Punktes  $P_0 = (x_0, y_0)$  im Beugungsbild liegen, angepasst. Es wird die Intensität von Pixeln angepasst, deren Koordinaten  $x$  und  $y$  folgende Bedingungen erfüllen:

- I.  $|x - x_0| \leq 10$
- II.  $|y - y_0| \leq 10$

Durch Bedingung I. wird der Anpassungsbereich auf ungefähr zwei Standardabweichungen der Breite der diffusen Ebene in  $b^*$ -Richtung eingeschränkt. Die  $x$ -Richtung entspricht ungefähr der  $b^*$ -Richtung im Beugungsbild. Sei  $y_1$  eine fest gewählte Pixelkoordinate mit  $|y_1 - y_0| \leq 10$ . Für den gewählten Ausschnitt deckt die Anpassungskurve 95,4% der Intensität der diffusen Ebene in den Pixeln mit  $y$ -Koordinate  $y = y_1$  ab. Durch Bedingung I. ist der Ausschnitt, in dem die Intensität der diffusen Ebene in  $x$ -Richtung angepasst wird, hinreichend groß. Gleichzeitig ist die Größe des gewählten Ausschnitts in  $x$ -Richtung für die Annahme eines linearen Verlaufs der Untergrundintensität hinreichend klein. Durch Bedingung II. wird ein kleiner Bereich entlang der langen Achse des Bereichs  $B$  um den reziproken Punkt  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$  ausgewählt. In diesem Bereich sollte das Verhältnis zwischen der Intensität der  $4k_F$ -diffusen Ebene für  $k = 2,41$  und der Untergrundintensität günstig sein. Außerdem kann der Verlauf der Intensität der diffusen Ebene in diesem Bereich in  $y$ -Richtung als konstant angenommen werden. Diese Aussage gilt auch für den Signalanteil der Anpassungskurve  $f_{2G}^*$ . Der Signalverlauf in  $y$ -Richtung sollte somit durch die Anpassungskurve richtig modelliert werden. Die Breite der diffusen Ebene senkrecht zur  $b^*$ -Richtung im Beugungsbild konnte nur grob abgeschätzt werden. Mit der Wahl eines größeren Ausschnitts in  $y$ -Richtung nimmt die systematische Abweichung zwischen Signal und Signalanteil der Anpassungskurve zu. Die Größe des Ausschnitts in  $y$ -Richtung sollte nicht größer als angegeben gewählt werden. Es gibt einen weiteren Grund dafür, dass der Ausschnitt in  $y$ -Richtung nicht größer gewählt werden sollte: Die Größe des gewählten Ausschnitts in  $y$ -Richtung muss für die Annahme eines linearen Verlaufs der Untergrundintensität klein sein. Die Größe des Ausschnitts in  $y$ -Richtung



sollte nicht kleiner als angegeben gewählt werden, da ansonsten Information aus dem Beugungsbild nicht für die Anpassung der freien Parameter genutzt werden würde. Die Unsicherheit für die Werte der freien Parameter würde in diesem Fall steigen.

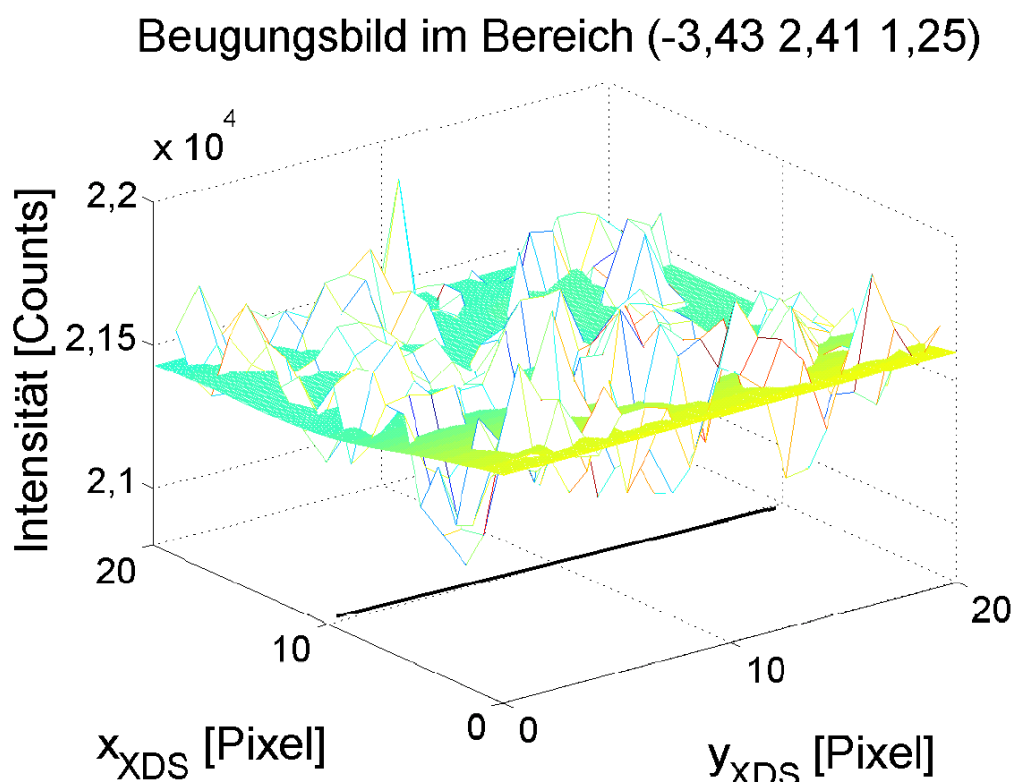


Abbildung 5.9: Intensitätsverteilung im Beugungsbild mit Anpassungskurve im Bereich (-3,43 2,41 1,25). Mit der Anpassungskurve wird die Intensität der diffusen Ebene, welche durch den Punkt (-3,43 2,41 1,25) geht, abgeschätzt. Der Ursprung des XDS-Koordinatensystems ist um 1593 Pixel in x-Richtung und um 823 Pixel in y-Richtung verschoben worden. Der Punkt (-3,43 2,41 1,25) im reziproken Raum hat in dieser Abbildung die Koordinaten (10,15 ; 9,68). Die schwarze Linie unterhalb der Anpassungskurve stellt den Verlauf der diffusen Ebene mit  $k = 2,41$  im Beugungsbild dar.

Abbildung 5.9 zeigt die Intensitätsverteilung im Beugungsbild mit Anpassungskurve im Bereich (-3,43 2,41 1,25). Die Spitzenintensität des Signalanteils  $I_{\max}$  ergibt sich durch die Anpassung der zweidimensionalen Gauß-Funktion  $f_{2G}^*$  zu:  $I_{\max} = -66 \pm 134 \frac{\text{Counts}}{\text{Pixel}}$ . Der Fehler ist durch Variation der Parameter bestimmt worden [Blo98]. Der Wert der



Spitzenintensität  $I_{\max,\sigma} = 68 \frac{\text{Counts}}{\text{Pixel}}$  liegt eine Standardabweichung über dem geschätzten Wert  $I_{\max} = -66 \frac{\text{Counts}}{\text{Pixel}}$ . Die Wahrscheinlichkeit, dass der wahre Wert der Spitzenintensität der  $4k_{\text{F}}$ -diffusen Ebene am Punkt  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$  kleiner als  $I_{\max,\sigma}$  ist, liegt über 84 % [Bro08]. Für die Angabe einer unteren positiven Grenze für die Spitzenintensität der  $4k_{\text{F}}$ -diffusen Ebene am Punkt  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$  ist das Ergebnis der Anpassung nicht geeignet. Das Ergebnis der Anpassung ist für diese Angabe nicht geeignet, weil die Belichtungszeit des resultierenden Beugungsbildes zu kurz gewesen ist. Die Belichtungszeit ist deutlich kleiner als die in Abschnitt 5.7.3 abgeschätzte Belichtungszeit für die Beobachtung von diffusen Ebenen für diese Messung. Der  $(-1 \ 2 \ 0)$  Reflex ist ein intensiver Reflex, der im reziproken Raum in der Nähe des Punktes  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$  liegt. Der Quotient aus der Intensität der diffusen Streuung am Punkt  $(-3,43 \ 2,41 \ 1,25)$  und der Intensität des  $(-1 \ 2 \ 0)$  Reflexes sollte repräsentativ für den durchschnittlichen Quotienten aus der Intensität von  $4k_{\text{F}}$ -diffusen Ebenen und der Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe sein. Nach einer Belichtungszeit von einem Tag einer Stunde und 54 Minuten betrug die Spitzenintensität des  $(-1 \ 2 \ 0)$  Reflexes:  $I_{(-1 \ 2 \ 0)} \approx 600\,000 \frac{\text{Counts}}{\text{Pixel}}$ . Für den Quotienten aus der Spitzenintensität  $I_{\max,\sigma}$  und der Spitzenintensität des  $(-1 \ 2 \ 0)$  Reflexes gilt:  $\frac{I_{\max,\sigma}}{I_{(-1 \ 2 \ 0)}} \approx 1 \cdot 10^{-5}$ . Die Wahrscheinlichkeit, dass der durchschnittliche Quotient aus der Spitzenintensität von  $4k_{\text{F}}$ -diffusen Ebenen  $q_{4k_{\text{F}},c_{\text{def}}=0,3\%}$  und der Spitzenintensität der Haupt-Bragg-Reflexe  $q_{4k_{\text{F}},c_{\text{def}}=0,3\%}$  kleiner als  $10^{-5}$  ist, beträgt 84 %. Diese Aussage passt zur Abschätzung dieses Quotienten in Abschnitt 5.7.2, nach der gilt:  $q_{4k_{\text{F}},c_{\text{def}}=0,3\%} \approx 1 \cdot 10^{-6}$ .

# Kapitel 6

## Zeitaufgelöste Röntgenbeugung

### 6.1 Beschreibung des Messplatzes

Es wird der Messplatz ID09B (Insertion Device 09B) für zeitaufgelöste Röntgenbeugung an der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) beschrieben. Die Synchrotronstrahlungsanlage ESRF besteht aus einem Linearbeschleuniger, einem Synchrotron und einem Speicherring [Sch02; Sch99]. Der Linearbeschleuniger hat eine Länge von ungefähr 200 m. Der Umfang des Synchrotrons beträgt ungefähr 300 m. Der Speicherring hat einen Umfang von 844,4 m [Cam09]. Die Umlauffrequenz des Speicherrings beträgt  $\nu_U = 355$  kHz. Der Linearbeschleuniger, das Synchrotron und der Speicherring sind miteinander synchronisiert. Mit dem Linearbeschleuniger und dem Synchrotron werden die Elektronenpakete auf eine Energie von  $E_{\text{kin}} = 6$  GeV beschleunigt und in den Speicherring eingespeist [Sch02]. Der Energieverlust der Elektronenpakete im Speicherring durch Synchrotronstrahlung wird durch Beschleunigung mit einem elektrischen Wechselfeld  $\vec{E}_{\text{RF}}$  der Frequenz  $\nu_{\text{RF}} = 352,2$  MHz ausgeglichen [Wul97]. Diese Frequenz ist die 992ste Harmonische der Umlauffrequenz des Speicherrings. Im Speicherring gibt es 992 Positionen, an denen Elektronenpakete der Länge  $l \approx 30$  mm gespeichert werden können [Sch02]. Diese Positionen bewegen sich nahezu mit Lichtgeschwindigkeit durch den Speicherring [Wie03]. Zwei benachbarte Positionen folgen aufeinander im Abstand von  $\Delta t = 2,839$  ns [Cam09]. Ein Elektronenpaket der Länge  $l \approx 30$  mm benötigt  $\Delta t \approx 100$  ps um einen festen Punkt im Speicherring zu passieren. Es gibt sechs verschiedene Hauptmoden für die Besetzung der 992 Positionen im Speicherring mit

Elektronenpaketen [ESR07]. In Abbildung 6.1 werden die Füllmuster des ESRF-Speicherrings für die sechs Hauptmoden gezeigt.

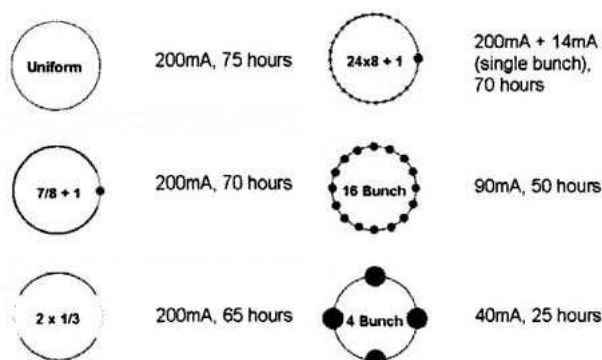


Abbildung 6.1: Füllmuster des ESRF-Speicherrings für die sechs Hauptmoden [Leo08]. Zu jeder Mode werden der Strahlstrom und die mittlere Lebensdauer der Elektronenpakete angegeben. Der „ $24 \times 8 + 1$ “-Modus wird auch als Hybrid-Modus bezeichnet [Cam09].

Die Elektronenpakete durchlaufen an der Strahlführung ID09B einen Undulator. Pro Elektronenpaket und pro Umlauf entsteht ein Synchrotronstrahlungspuls [Wie03]. Die Länge der Synchrotronstrahlungspulse entspricht der Länge der Elektronenpakete:  $l \approx 30$  mm. Für die Dauer der Synchrotronpulse gilt:  $\Delta t \approx 100$  ps. Der spektrale Fluss der Undulatorstrahlung des Undulators U17 an der Strahlführung ID09B wird in Abbildung 6.2 gezeigt. Der spektrale Fluss wird für zwei verschiedene Einstellungen des Undulatorspalts  $d$  angegeben. Die Größe des Undulatorspalts bestimmt die Stärke des Magnetfeldes eines Undulators [Wie03]. Die Fundamentalwellenlänge  $\lambda_F$  und die entsprechende Fundamentalenergie  $E_F = \frac{hc}{\lambda_F}$  eines Undulators hängen von der Stärke des Magnetfeldes ab [Wie03]. Für den Undulator U17 entspricht ein Undulatorspalt von  $d = 6$  mm einer Fundamentalenergie von  $E_F = 15$  keV und ein Undulatorspalt von  $d = 10,4$  mm einer Fundamentalenergie von  $E_F = 19$  keV. In Abbildung 6.2 wird in grauer Farbe der spektrale Fluss für  $d = 6$  mm dargestellt. In schwarzer Farbe wird der spektrale Fluss für  $d = 10,4$  mm dargestellt. Die relative Bandbreite  $\frac{\Delta E}{E}$  des Peaks bei der Fundamentalenergie  $E_F$  beträgt ungefähr 3% [Wul07]. An der Strahlführung ID09B wird ein wassergekühlter Doppelmonochromator aus 111-Silizium verwendet [Sch02; Wul06d]. Mit diesem kann die relative Bandbreite der Röntgenstrahlung auf  $\frac{\Delta E}{E} = 2 \cdot 10^{-4}$  für eine Energie von

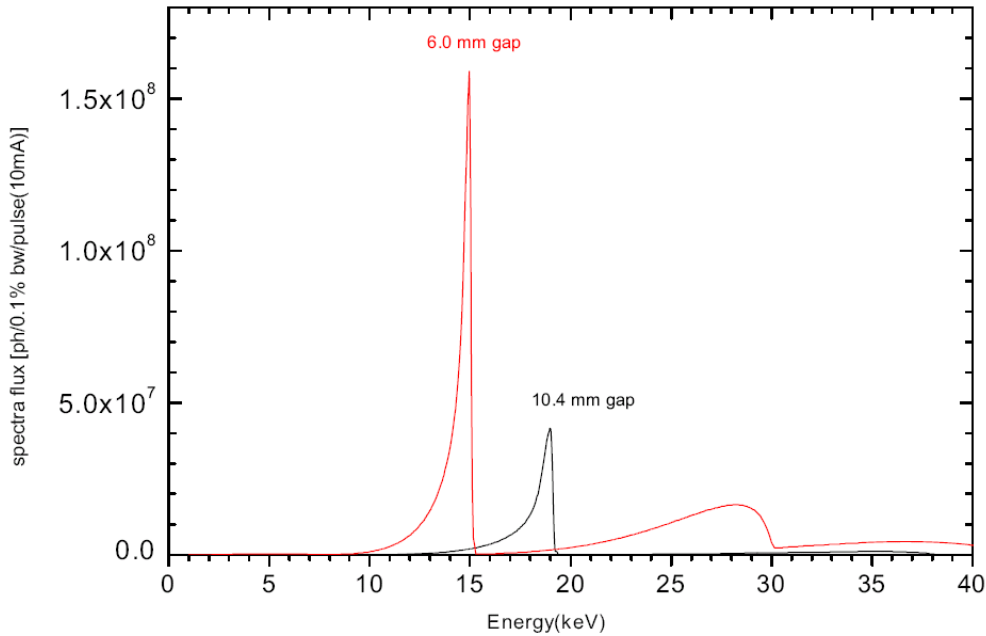


Abbildung 6.2: Spektraler Fluss der Undulatorstrahlung des Undulators U17 an der Strahlführung ID09B [Wul07]. Der spektrale Fluss ist bei einem Strahlstrom von 10 mA pro Elektronenpaket gemessen worden. Der spektrale Fluss wird für zwei verschiedene Einstellungen des Undulatorspalts  $d$  angegeben. In grauer Farbe wird der spektrale Fluss für  $d = 6$  mm dargestellt. Für diese Einstellung des Undulatorspalts beträgt die Fundamentalenergie:  $E_F = 15$  keV. In schwarzer Farbe wird der spektrale Fluss für  $d = 10,4$  mm dargestellt. Die Fundamentalenergie beträgt in diesem Fall:  $E_F = 19$  keV.

$E = 10$  keV reduziert werden [Wul06d]. Für eine Energie von  $E = 40$  keV kann die Bandbreite mit dem Monochromator auf  $\frac{\Delta E}{E} = 6 \cdot 10^{-4}$  reduziert werden. Messungen an der Strahlführung ID09B können mit oder ohne Monochromator durchgeführt werden [Wul07]. Bei Verwendung des Monochromators wird der Modus, in dem gemessen wird, als monochromatischer Modus bezeichnet. Wenn der Monochromator nicht verwendet wird, wird der Modus in dem gemessen wird, als polychromatischer Modus oder als Laue-Modus bezeichnet. Für die horizontale und vertikale Fokussierung der Röntgenpulse wird im monochromatischem Modus und im polychromatischem Modus ein gekühlter toroidaler Spiegel verwendet [Eyb02].

Für zeitaufgelöste Messungen an der Strahlführung ID09B werden einzelne Synchrotronstrahlungspulse mit einer Länge von 100 ps selektiert. Die Selektion erfolgt mit einem Choppersystem beim Betrieb des ESRF-Speicherrings in bestimmten Moden, siehe unten. Das Choppersystem besteht aus einem Hitzeabsorptionschopper, einem Millisekundenverschluss und einem Hochgeschwindigkeitschopper [Eyb02]. Der Hitzeabsorptionschopper ist zwischen dem Undulator und dem toroidalen Spiegel montiert. Der Millisekundenverschluss ist bezüglich des Strahlverlaufs hinter dem toroidalen Spiegel angebracht. Der Hochgeschwindigkeitschopper ist bezüglich des Strahlverlaufs hinter dem Millisekundenverschluss installiert worden. Abbildung 6.3 zeigt links eine Skizze des Hochgeschwindigkeitschoppers an der Strahlführung ID09B. Hauptbestandteil des Hochgeschwindigkeitschoppers ist eine rotierende dreieckige Scheibe aus Titan. Die Drehachse des Hochgeschwindigkeitschoppers geht durch den Schwerpunkt der Scheibe und steht senkrecht auf dieser Scheibe. Die Drehachse des Hochgeschwindigkeitschoppers verläuft horizontal und steht senkrecht zum Strahlverlauf. Die Scheibe dreht sich mit einer Frequenz von  $\nu = 986,3 \text{ Hz}$  [Cam09]. Diese Frequenz entspricht der 360sten Subharmonischen der Umlauffrequenz des Speicherrings [Cam09]. Der Hochgeschwindigkeitschopper ist mit dem elektrischen Wechselfeld  $\vec{E}_{\text{RF}}$  synchronisiert [Wul97]. Die Rotationsfrequenz des Choppers wird mit einem Rückkopplungssystem kontrolliert [Wul02]. Entlang einer der Kanten der dreieckigen Scheibe des Hochgeschwindigkeitschoppers verläuft ein Tunnel. Für einen bestimmten Rotationswinkel  $\alpha_0$  des Hochgeschwindigkeitschoppers liegt dieser Tunnel parallel zum Strahlengang der Röntgenpulse. Der Strahlengang verläuft für den Rotationswinkel  $\alpha = \alpha_0$  durch den Tunnel. Für den Rotationswinkel  $\alpha = \alpha_0$  wird auf der rechten Seite der Abbildung 6.3 schematisch der Verlauf des Strahlengangs durch den Tunnel des Hochgeschwindigkeitschoppers gezeigt. Nur für einen kleinen Winkelbereich  $\Delta\alpha$  um den Rotationswinkel  $\alpha = \alpha_0$  wird der Strahlengang nicht vom Hochgeschwindigkeitschopper unterbrochen. Außerhalb dieses Winkelbereichs können die Röntgenpulse den Hochgeschwindigkeitschopper nicht passieren, da diese auf die rotierende dreieckige Titanscheibe des Hochgeschwindigkeitschoppers treffen. Die Zeit, in welcher der Hochgeschwindigkeitschopper Röntgenpulse passieren lässt, wird Öffnungszeit des Choppers genannt. Der Tunnelquerschnitt des Hochgeschwindigkeitschoppers ist trapezförmig [Cam09]. Die Tunnellänge beträgt  $l = 165 \text{ mm}$ . Die Tunnelbreite beträgt  $b = 3 \text{ mm}$ . Die Höhe des Tunnels im Hochgeschwindigkeitschopper hängt

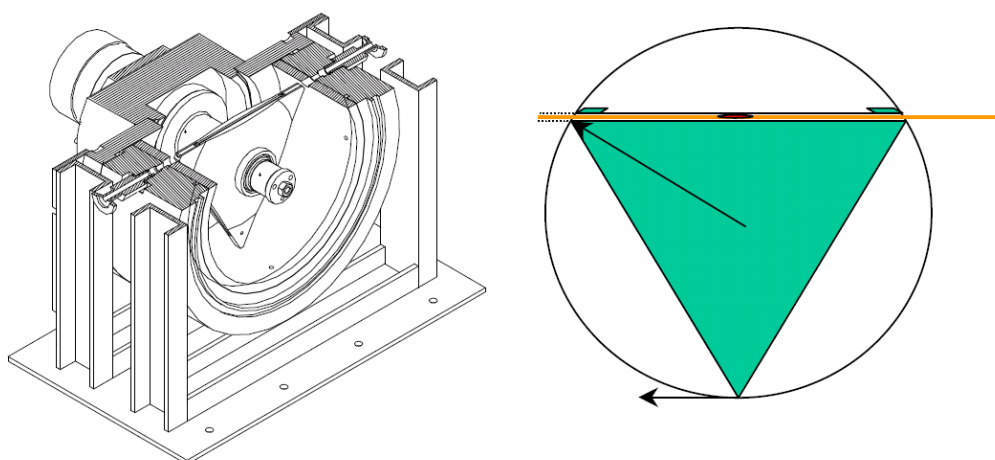


Abbildung 6.3: Der Hochgeschwindigkeitschopper an der Strahlführung ID09B [Wul07]. Links wird eine Skizze des Hochgeschwindigkeitschoppers gezeigt. Rechts wird schematisch der Strahlengang durch den Hochgeschwindigkeitschopper gezeigt. Rechts wird schematisch der Hochgeschwindigkeitschopper bei dem Rotationswinkel gezeigt, für den der Strahlengang, der in oranger Farbe dargestellt ist, vom Hochgeschwindigkeitschopper nicht blockiert wird. Für diesen Rotationswinkel kann ein Röntgenpuls, der in der Abbildung als längliche Ellipse im Strahlengang dargestellt wird, den Hochgeschwindigkeitschopper passieren.

linear vom Abstand zu den seitlichen Tunnelwänden ab. Die Höhe des Tunnels im Hochgeschwindigkeitschopper variiert zwischen  $h = 0,10$  mm und  $h = 0,22$  mm. Die Öffnungszeit des Hochgeschwindigkeitschoppers nimmt mit steigender Höhe des Tunnels zu [Cam09]. Durch horizontales Verschieben der Position des Hochgeschwindigkeitschoppers kann die Öffnungszeit des Hochgeschwindigkeitschoppers variiert werden [Cam09]. Diese liegt zwischen  $\Delta t = 192$  ns und  $\Delta t = 422$  ns [Cam09]. Für den Betrieb des ESRF-Speicherrings im „4 Bunch“-Modus, im „16 Bunch“-Modus, im Hybrid-Modus oder im 7/8-Modus gilt folgende Aussage: Es gibt mindestens ein Elektronenpaket, dessen benachbarte Elektronenpakete mindestens 176 ns früher bzw. später am Undulator der Strahlführung ID09B eintreffen, siehe Referenz [Cam09]. Die Röntgenpulse, die von diesen benachbarten Elektronenpaketen im Undulator erzeugt werden, liegen um  $\Delta t = 352$  ns auseinander. Diese Zeitspanne ist deutlich größer als die Öffnungszeit des Choppers bei einer Tunnelhöhe von  $h = 0,1$  mm. Die Ungenauigkeit zwischen der Ankunftszeit des Röntgenpulses am Chopper

und dem Zeitpunkt, bei dem der Hochgeschwindigkeitschopper öffnet, beträgt  $\Delta t = 2,8 \text{ ns}$  [Cam09]. Es können mit dem Hochgeschwindigkeitschopper einzelne Röntgenpulse ausgewählt werden, wenn der ESRF-Speicherring entweder im „4 Bunch“-Modus, im „16 Bunch“-Modus, im Hybrid-Modus oder im 7/8-Modus läuft [Cam09]. In diesem Modus kann mit dem Hochgeschwindigkeitschopper ein Röntgenstrahl bereitgestellt werden, der mit einer Frequenz von  $\nu = 986,3 \text{ Hz}$  Röntgenpulse der Dauer  $\Delta t \approx 100 \text{ ps}$  liefert. Im uniformen Modus oder im „ $2 \times 1/3$ “-Modus gibt es zu jedem Elektronenpaket ein Elektronenpaket, welches  $2,839 \text{ ns}$  früher oder später am Undulator der Strahlführung ID09B eintrifft. Für eine Selektion einzelner Röntgenpulse mit dem Hochgeschwindigkeitschopper im uniformen Modus oder im „ $2 \times 1/3$ “-Modus ist die Öffnungszeit des Choppers zu groß.

Der Hitzeabsorptionschopper besteht aus einer rotierenden Kupferscheibe mit fünf Tunneln. Die Rotationsachse geht durch den Schwerpunkt der Scheibe und steht senkrecht zur Oberfläche der Scheibe. Die Rotationsachse verläuft horizontal und steht senkrecht zum Strahlverlauf. Die Achsen der fünf Tunnel gehen durch den Schwerpunkt der Scheibe und verlaufen senkrecht zur Drehachse. Die fünf Tunnel treffen an 10 verschiedenen Punkten auf den Rand der Scheibe. Diese 10 Punkte liegen bezogen auf den Mittelpunkt der Scheibe um  $\Delta\alpha = 36^\circ$  auseinander. Pro Umdrehung gibt es 10 Positionen, an denen der Hitzeabsorptionschopper den Strahlverlauf nicht unterbricht. Der Hitzeabsorptionschopper rotiert in der Standardeinstellung mit einer Frequenz von  $\nu = 98,63 \text{ Hz}$  [Cam09]. Der Hitzeabsorptionschopper ist mit dem Hochgeschwindigkeitschopper synchronisiert. Der Hitzeabsorptionschopper unterbricht den Strahl mit der gleichen Frequenz wie der Hochgeschwindigkeitschopper. Die Öffnungszeit des Hitzeabsorptionschopper beträgt  $\Delta t = 50 \mu\text{s}$  [Cam09]. Der Hitzeabsorptionschopper absorbiert 95 % der Photonenpulse. Die Photonenpulse, welche vom Hochgeschwindigkeitschopper durchgelassen werden sollen, werden nicht absorbiert. Der Hitzeabsorptionschopper wird durch Wasser, welches durch den Rotor fließt, gekühlt. Durch die Energieabsorption des Hitzeabsorptionschopper wird weniger Energie vom toroidalen Spiegel und vom Hochgeschwindigkeitschopper absorbiert. Die Fokusstabilität des toroidalen Spiegels wird vergrößert [Eyb02]. Der Hochgeschwindigkeitschopper wird vor Überhitzung bewahrt [Cam09].

Als Millisekundenverschluss wird ein wassergekühltes rotierendes Rohr aus Wolframkarbid verwendet [Cam09]. Die Rotationsachse verläuft senkrecht zum Strahl. Die Rohrachse liegt senkrecht zur Rohrachse. Liegt die Achse



des Rohrs parallel zum Strahlverlauf können Röntgenpulse den Millisekundenverschluss passieren. Wird das Rohr aus dieser Position gedreht, wird der Strahlverlauf unterbrochen. Mit dem Millisekundenverschluss kann die Frequenz, mit welcher der Hochgeschwindigkeitschopper 100 ps Röntgenpulse produziert, auf Frequenzen  $\nu = \frac{986,3 \text{ Hz}}{n}$  mit  $n \in \mathbb{N}$  reduziert werden [Cam09]. Wenn das Choppersystem an der Strahlführung ID09B verwendet wird, wird der Modus, in der die Strahlführung ID09B betrieben wird, als zeitaufgelöster Modus bezeichnet. Wird das Choppersystem nicht verwendet, wird der Modus, in der die Strahlführung ID09B betrieben wird, als statischer Modus bezeichnet.

Der Röntgenstrahl kann hinter dem Hochgeschwindigkeitschopper durch einen Verschluss zum Experiment gelangen. Mit einem Einkreisdiffraktometer können Proben unter verschiedenen Drehwinkeln mit dem Röntgenstrahl untersucht werden. Die Drehachse des Einkreisdiffraktometers liegt in der Horizontalen und verläuft senkrecht zum Röntgenstrahl. Für die Aufnahme von Beugungsbildern wird am Messplatz ID09B ein marCCD 133 Detektor verwendet [Wul06b].

Am Messplatz ID09B können mit einem Femtosekundenlasersystem des Herstellers KMLabs 100 fs Laserpulse erzeugt werden [Wul06a]. Die Erzeugung dieser Laserpulse erfolgt in drei Stufen. Auf der ersten Stufe werden mit einem Titan:Saphir-Laser schwache 100 fs Pulse erzeugt. Die Wellenlänge dieser Pulse beträgt  $\lambda = 800 \text{ nm}$ . Der Titan:Saphir-Laser wird mit einer kontinuierlichen frequenzverdoppelten Laserwelle eines Diodenlasers gepumpt [Wul02]. Die Wellenlänge der Pumpstrahlung beträgt  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Die Pulse des Titan:Saphir-Lasers werden durch Modenkopplung erzeugt [Sie86]. Die Modenkopplung wird durch den optischen Kerr-Effekt hergestellt. Die Länge des optischen Resonators wird so eingestellt, dass die Repetitionsrate der Titan:Saphir-Laser-Pulse  $\nu = 88,05 \text{ MHz}$  beträgt [Sch02]. Diese Frequenz ist gleich einem Viertel der Frequenz  $\nu_{\text{RF}}$  des elektrischen Wechselfeldes  $\vec{E}_{\text{RF}}$ , mit dem die Elektronenpakete im Speicherring beschleunigt werden. Die Erzeugung der Laserpulse ist mit dem Choppersystem synchronisiert [Wul02]. Auf der zweiten Stufe werden die schwachen 100 fs Laserpulse verstärkt. Es wird die Methode der gechirpten Verstärkung von Pulsen mit mehrfachem Durchlauf durch das Verstärkermedium angewendet [Web04; Sch99]. Als Verstärkermedium wird ein Titan:Saphir-Kristall verwendet. Die Pulse werden erst gestreckt, dann verstärkt und schließlich wieder komprimiert. Als Frequenz der Verstärkung wird normalerweise die Rotationsfrequenz



des Choppers gewählt [Sch02]. Als Güteschalter wird eine Pockelszelle verwendet [Wul06a]. Die Erzeugung der Pumppulse und die Steuerung des Güteschalters für die verstärkten Pulse ist mit dem Choppersystem synchronisiert [Wul02]. Die Energie der verstärkten Pulse liegt zwischen  $E = 1,5 \frac{\text{mJ}}{\text{Puls}}$  und  $E = 2,5 \frac{\text{mJ}}{\text{Puls}}$ . Die Dauer der Pulse nach der Komprimierung entspricht der Dauer der Pulse vor der Streckung:  $\Delta t = 100 \text{ ps}$ . Auf der dritten Stufe werden mit der Methode der optisch parametrischen Generation Laserpulse mit doppelter Frequenz erzeugt [Wul06a; Sch02; Sie86]. Die Wellenlänge dieser Pulse beträgt  $\lambda = 400 \text{ nm}$ . Auch die Erzeugung von Pulsen mit der dreifachen Frequenz ist möglich. Die Wellenlänge dieser Pulse beträgt  $\lambda = 267 \text{ nm}$ . Aus den Laserpulsen mit  $\lambda = 800 \text{ nm}$  und  $\lambda = 400 \text{ nm}$  können  $200 \mu\text{J}$  Laserpulse mit Wellenlängenlängen zwischen  $\lambda = 460 \text{ nm}$  und  $\lambda = 760 \text{ nm}$  erzeugt werden [Wul06a]. Für die Erzeugung dieser Laserpulse wird die Methode der optisch parametrischen Verstärkung verwendet [Wul06a; Sch02; Sie86].

Am Messplatz ID09B können zeitaufgelöste Strukturuntersuchungen mit der „Laser-Anrege-Röntgenstrahl-Abtast-Technik“ durchgeführt werden, siehe Abschnitt 6.2. Die Differenz der Ankunftszeit der miteinander synchronisierten Laserpulse und Röntgenpulse an der Probe wird als Verzögerungszeit bezeichnet. Bei der „Laser-Anrege-Röntgenstrahl-Abtast-Technik“ muss die Verzögerungszeit einstellbar sein. Die Einstellung der Verzögerungszeit zwischen Laserpuls und Röntgenpuls an ID09B erfolgt in Abhängigkeit des Betrags der Verzögerungszeit. Das Verfahren zur Einstellung von Verzögerungszeiten, deren Beträge kleiner als  $t_{\text{Verzögerung}} = 10 \text{ ns}$  sind, unterscheidet sich von dem Verfahren zur Einstellung von Verzögerungszeiten, die größer als  $t_{\text{Verzögerung}} = 10 \text{ ns}$  sind. Verzögerungszeiten, deren Beträge kleiner als  $t_{\text{Verzögerung}} = 10 \text{ ns}$  sind, werden mit einem Verzögerungsgenerator über das Rückkopplungssystem des Choppers eingestellt. Die Ungenauigkeit der Einstellung der Zeitverzögerung mit dem Verzögerungsgenerator beträgt  $\Delta t_{\text{Verzögerung}} = 10 \text{ ps}$ . Die Zeitpunkte für die Erzeugung der Pumppulse und die Zeitpunkte für das Öffnen der Pockelszelle auf der zweiten Stufe des Femtosekundenlasersystems können verschoben werden [Kim09; Wul02]. Durch die Verschiebung dieser Zeitpunkte können Zeitverzögerungen eingestellt werden, die größer als  $t_{\text{Verzögerung}} = 10 \text{ ns}$  sind [Kim09; Wul02]. Die Einstellung der Verzögerungszeit kann mit einem GaAs-Photoleiter überprüft werden [Wul02; Wul06b; Wro98]. Dieser Photoleiter ist für die Röntgenpulse und die Laserpulse des Femtosekundenlasersystems am Messplatz ID09B sensitiv. Die Pulse werden auf einem 3 GHz-Oszilloskop dargestellt. Mit dem GaAs-Photoleiter kann eine Kalibration der

Verzögerungszeit mit einer Ungenauigkeit von  $\Delta t_{\text{Verzögerung}} = 10 \text{ ps}$  durchgeführt werden [Ple02]. Es gibt eine zweite Möglichkeit zur Überprüfung der Verzögerungszeit mit einer Streak-Kamera [Wul06b; Nay01; Mou96]. Bei dieser wird mit dem Laserpuls das elektrische Wechselfeld in der Streak-Kamera getriggert. Die Ankunftszeit des Röntgenpuls an der Streak-Kamera wird mit der Streak-Kamera gemessen. Die Verzögerungszeit kann mit der Streak-Kamera mit einer Ungenauigkeit, die kleiner als  $\Delta t_{\text{Verzögerung}} = 1 \text{ ps}$  ist, bestimmt werden [Ple02; Nay01].

Die natürliche Schwankung der Verzögerungszeit zwischen Laserpuls und Röntgenpuls wird als Jitter zwischen Laserpulsen und Röntgenpulsen bezeichnet. Die Zeitauflösung wird durch die Länge der Röntgenpulse, der Länge der Laserpulse und durch den Jitter zwischen den Laserpulsen und den Röntgenpulsen bestimmt. Der Jitter zwischen Laserpuls und Röntgenpuls ist kleiner als  $5 \text{ ps}$  [Kim09; Sch99]. Die Länge der Laserpulse des Femtosekundenlasersystems und der Jitter sind deutlich kleiner als die Länge der Röntgenpulse. Die Zeitauflösung am Messplatz ID09B wird für Untersuchungen mit der „Laser-Anrege-Röntgenstrahl-Abtast-Technik“ durch die Länge der Röntgenpulse auf  $\Delta t = 100 \text{ ps}$  limitiert [Wul07]. Zeitaufgelöste Strukturuntersuchungen können mit dieser Technik unter Verwendung des Femtosekundenlasersystems mit einer Zeitauflösung von  $\Delta t = 100 \text{ ps}$  am Messplatz ID09B durchgeführt werden [Gué04b].

Am Messplatz ID09B ist eine Kühlung der Probe mit einem Stickstoffjet oder einem Heliumjet möglich.

## 6.2 Beschreibung der Technik der zeitaufgelösten Strukturuntersuchung am Messplatz ID09B

Jeder Röntgenpuls, der auf die Probe am Messplatz ID09B fällt, wird an dieser Probe gebeugt. Die Intensitätsverteilungen in den Beugungsbildern von aufeinanderfolgenden Röntgenpulsen werden im CCD-Detektor addiert. Im statischen Modus entsprechen die Beugungsbilder der statischen Struktur der untersuchten kristallinen Probe. Im zeitaufgelösten Modus gibt es zu jedem Röntgenpuls einen Laserpuls, der auch auf die Probe fällt. In Abbildung 6.4 wird das Prinzip der zeitaufgelösten Röntgenbeugung am Messplatz ID09B veranschaulicht. Mit dem Laserpuls wird die Probe angeregt. Sei  $t_{\text{Röntgen}}$  der Zeitpunkt, zu dem der Röntgenpuls auf die Probe

## Zeitaufgelöste Röntgenbeugung

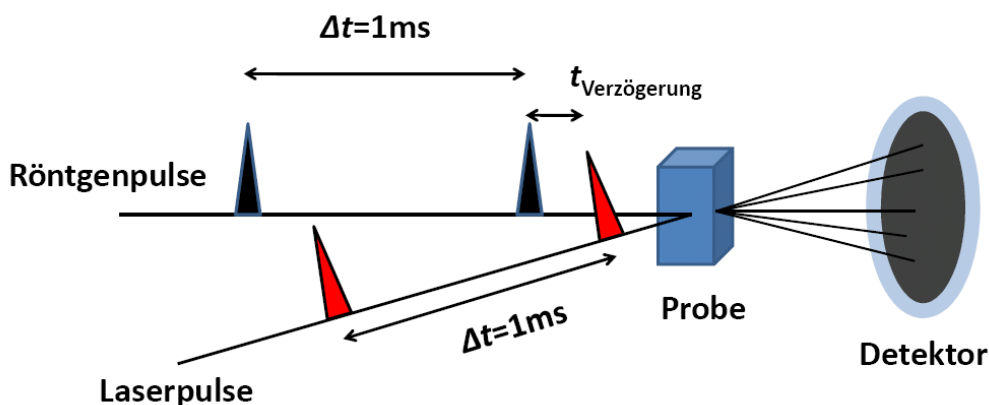


Abbildung 6.4: Veranschaulichung des Prinzips der zeitaufgelösten Röntgenbeugung am Messplatz ID09B.

trifft. Sei  $t_{\text{Laser}}$  der Zeitpunkt, zu dem der Laserpuls auf die Probe trifft. Die Differenz dieser Zeitpunkte ist die Verzögerungszeit  $t_{\text{Verzögerung}} = t_{\text{Röntgen}} - t_{\text{Laser}}$ . Für eine positive Verzögerungszeit  $t_{\text{Verzögerung}}$  trifft der Laserpuls vor dem Röntgenpuls auf die Probe. Der Laserpuls regt zum Zeitpunkt  $t_{\text{Laser}}$  die Probe an. Der Röntgenpuls erzeugt zum Zeitpunkt  $t_{\text{Röntgen}} = t_{\text{Laser}} + t_{\text{Verzögerung}}$  ein Beugungsbild der angeregten Probe. Wie im statischen Fall können nun die Intensitätsverteilungen der Beugungsbilder von Röntgenpulsen mit zugehörigen Laserpulsen mit gleicher Verzögerungszeit  $t_{\text{Verzögerung}}$  im CCD-Detektor addiert werden. Aus  $n$  Beugungsbildern von einzelnen Röntgenpulsen ergibt sich ein resultierendes Beugungsbild. Die Intensität dieses Beugungsbildes entspricht der  $n$ -fachen durchschnittlichen Intensität der  $n$  Beugungsbilder von den einzelnen Röntgenpulsen. Die  $n$  Beugungsbilder der einzelnen Röntgenpulse seien durchnummeriert mit den Nummern  $i = 1, \dots, n$ . Der strukturelle Zustand der Probe vor der Aufnahme des  $i$ -ten Beugungsbildes sollte kurz vor der Anregung unabhängig von der Beugungsbildnummer  $i$  sein. Andernfalls gäbe es unnötige systematische Abweichungen zwischen den Beugungsbildern der einzelnen Röntgenpulse. Die beiden folgenden Bedingungen sind für die Forderung, die im vorletzten Satz beschrieben worden ist, notwendig:

1. Die Energie der Laserpulse sollte unterhalb der Zerstörschwelle der Probe liegen.
2. Die Zeit, die zwischen zwei Zeitpunkten der Anregung der Probe mit Laserpulsen liegt, sollte so gewählt sein, dass diese größer als die Relaxationszeit der Probe ist.

Aus dem resultierenden Beugungsbild für die Verzögerungszeit  $t_{\text{Verzögerung}}$  zwischen Laserpulsen und Röntgenpulsen kann die Struktur der Probe zur Zeit  $t_{\text{Verzögerung}}$  nach der Anregung berechnet werden. Die Technik dieser zeitaufgelösten Untersuchung der atomaren Struktur mit Röntgenbeugung wird als „Laser-Anrege-Röntgenstrahl-Abtast-Technik“ („Laser-Pump-X-ray-Probe-Technique,“) bezeichnet [Col06; Col08; Col04]. Auch die Bezeichnung „Optische-Anrege-Röntgenstrahl-Abtast-Technik“ („Optical-Pump-X-ray-Probe-Technique,“) ist üblich [Col06; Col08]. Mit der „Laser-Anrege-Röntgenstrahl-Abtast-Technik“ kann die Änderung der Struktur einer Probe in Abhängigkeit der Zeit nach Anregung der Probe mit einem Laserpuls untersucht werden. Am Messplatz ID09B können zeitaufgelöste Strukturuntersuchungen mit dieser Technik unter Verwendung des Femtosekundenlasersystems mit einer Zeitauflösung von  $\Delta t = 100$  ps durchgeführt werden, siehe Abschnitt 6.1.

## 6.3 Zeitaufgelöste Messung der Struktur von TTF-CA Kristallen

### 6.3.1 Zur theoretischen Beschreibung des photoinduzierten strukturellen Phasenübergangs von TTF-CA

In einem kristallinen Isolator wird durch Anregung eines Elektrons mit einem Photon eine mikroskopische Gitterverzerrung hervorgerufen [Nas04b]. In TTF-CA kann durch Anregung von Elektronen mit Photonen eine kollektive Bewegung der Moleküle des Kristallgitters bewirkt werden. In TTF-CA entsteht durch diese kollektive Bewegung ein makroskopischer Bereich einer neuen Phase. In der neuen Phase unterscheiden sich die elektronischen und strukturellen Eigenschaften von den elektronischen und strukturellen Eigenschaften des TTF-CA-Kristalls vor der Anregung. Die Bildung des makroskopischen Bereichs durch die kollektive Bewegung der

Moleküle des Kristallgitters nach Anregung mit Photonen wird als photoinduzierte strukturelle Phasenumwandlung bezeichnet [Nas01]. Die kollektive Bewegung des Kristallgitters von TTF-CA kann theoretisch auf Grundlage des erweiterten Peierls-Hubbard-Modells mit alternierendem Potential und Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Molekülketten untersucht werden [Yon06b; Yon06a; Hua00]. Die Dimerisierung von benachbarten  $\text{TTF}^+$ -Kationen und  $\text{CA}^-$ -Anionen wird als Peierls-Verzerrung beschrieben [Hua00].

Der strukturelle Phasenübergang von der ionischen zur neutralen Phase wird im Folgenden als I-N-Übergang oder als I-N-Phasenumwandlung bezeichnet. Der strukturelle Phasenübergang von der neutralen zur ionischen Phase wird im Folgenden als N-I-Übergang oder als N-I-Phasenumwandlung bezeichnet. Der I-N-Übergang von TTF-CA kann durch elektronische Anregung mit elektromagnetischer Strahlung induziert werden [Nas04b; Oka04a; Kos99b]. Auch der N-I-Übergang kann durch elektronische Anregung mit elektromagnetischer Strahlung bewirkt werden [Yon06b; Kos99a; Kos99b]. Im ionischen Zustand entspricht TTF-CA einem Mott-Isolator [Yon06b]. Die Elektronen zwischen benachbarten Molekülen korrelieren stark miteinander. Die photoinduzierte strukturelle I-N-Phasenumwandlung von TTF-CA verläuft kooperativ [Yon06b; Yon06a; Iwa02]. Die kollektive photoinduzierte strukturelle I-N-Phasenumwandlung von TTF-CA aus der Mott-Isolator-Phase kann mit dem erweiterten Peierls-Hubbard-Modell theoretisch beschrieben werden [Yon06b; Yon06a]. Im neutralen Zustand entspricht TTF-CA einem Band-Isolator. Elektronenübergänge zwischen benachbarten Molekülen können unabhängig voneinander stattfinden. Die über den Elektronenübergang photoinduzierte strukturelle N-I-Phasenumwandlung von TTF-CA verläuft unkooperativ [Yon06a; Oka04a]. Mit dem erweiterten Peierls-Hubbard-Modell kann nur die Anregung einer mikroskopischen Veränderung der strukturellen Phase von TTF-CA in der Band-Isolatorphase beschrieben werden. Eine kollektive photoinduzierte strukturelle Phasenumwandlung von TTF-CA aus der Band-Isolator-Phase konnte mit dem erweiterten Peierls-Hubbard-Modell bisher nicht verstanden werden [Yon06b; Yon06a; Yon04]. Der Aufbau der dreidimensionalen Ordnung in der ionischen Phase aus der neutralen Phase durch Photoanregung ist theoretisch schwierig zu beschreiben [Oka04a; Iwa06]. Im Experiment konnte eine kollektive photoinduzierte strukturelle Phasenumwandlung von TTF-CA aus der Band-Isolator-Phase zur dreidimensionalen ionischen Phase allerdings nachgewiesen werden [Yon06b; Col03]. Im Folgenden wird nur auf die theoretische Beschreibung

des I-N-Phasenübergangs eingegangen. Der I-N-Phasenübergang kann in drei Stufen eingeteilt werden [Tan04a; Tan04b]. Auf der ersten Stufe werden in der ionischen Phase durch einen anregenden Laserpuls eindimensionale Bereiche der neutralen Phase gebildet. Auf der zweiten Stufe breiten sich diese eindimensionalen Bereiche aus. Diese Ausbreitung kann selbständig ohne das Feld des anregenden Laserpulses ablaufen [Yon06b]. Zuerst bilden sich eindimensionale neutrale Domänen [Iwa06; Oka04b]. Benachbarte Domänen wachsen kooperativ [Yon06a]. Die Dimerisierung der TTF-CA-Moleküle schmilzt dynamisch [Iwa06]. Es entstehen Dimer-Schwingungen des Kristallgitters der Periode  $T = 0,6$  ps [Iwa06; Oka04b]. Auf der dritten Stufe wird die dreidimensionale Ordnung der neutralen Phase etabliert [Tan04a]. In dieser Phase gibt es Schwingungen der Grenze zwischen neutralen und ionischen Domänen [Iwa06]. Die Periode dieser Schwingungen beträgt für bestimmte Messparameter:  $T = 85$  ps [Iwa02]. Die Periode der Schwingungen hängt von den Messparametern Temperatur der Probe, Reinheit der Probe, Intensität des Lasers, Wellenlänge des Lasers und Dauer des Laserpulses ab. Dieser Satz von Parametern wird im Folgenden als TRIWD-Parametersatz bezeichnet. Die erste Stufe der photoinduzierten Phasenumwandlung in TTF-CA dauert weniger als 200 fs [Oka04a; Iwa06]. Das heißt, dass nach spätestens 200 fs eindimensionale Domänen vorhanden sind, die sich in der zweiten Stufe ausdehnen. Die Dauer der zweiten Stufe beträgt ungefähr 20 ps für bestimmte TRIWD-Parameter [Oka04a; Iwa06]. Auch die Angabe 50 ps für die Länge der zweiten Stufe ist üblich [Tan04a]. Die dritte Stufe dauert je nach Wahl der TRIWD-Parameter und der Dicke der Probe ungefähr 300 ps bis 500 ps [Tan04a; Tan04b; Iwa06].

Abbildung 6.5 veranschaulicht den Ablauf der photoinduzierten Phasentransformation in TTF-CA. In Abbildung 6.5 a) werden  $\text{TTF}^+\text{-CA}^-$ -Dimere entlang des Molekülstapels in der ionischen Phase gezeigt. Mit einem Laserpuls wird die Bildung von eindimensionalen neutralen Domänen angeregt. In Abbildung 6.5 b) wird eine eindimensionale neutrale Domäne im TTF-CA-Molekülstapel gezeigt. Die Dynamik der Bildung der eindimensionalen neutralen Domänen wird häufig durch den Dominoeffekt beschrieben. Streng genommen ist diese Beschreibung falsch [Miz01]. Nach der Bildung einer eindimensionalen neutralen Domäne löst sich die Dimerisierung in dieser Domäne auf, siehe Abbildung 6.5 c). Es entsteht eine kohärente Dimerschwingung des Gitters in der eindimensionalen ionischen Domäne, siehe Abbildung 6.5 d). Die neutralen Domänen breiten sich dreidimensional aus, siehe Abbildung 6.5 e).

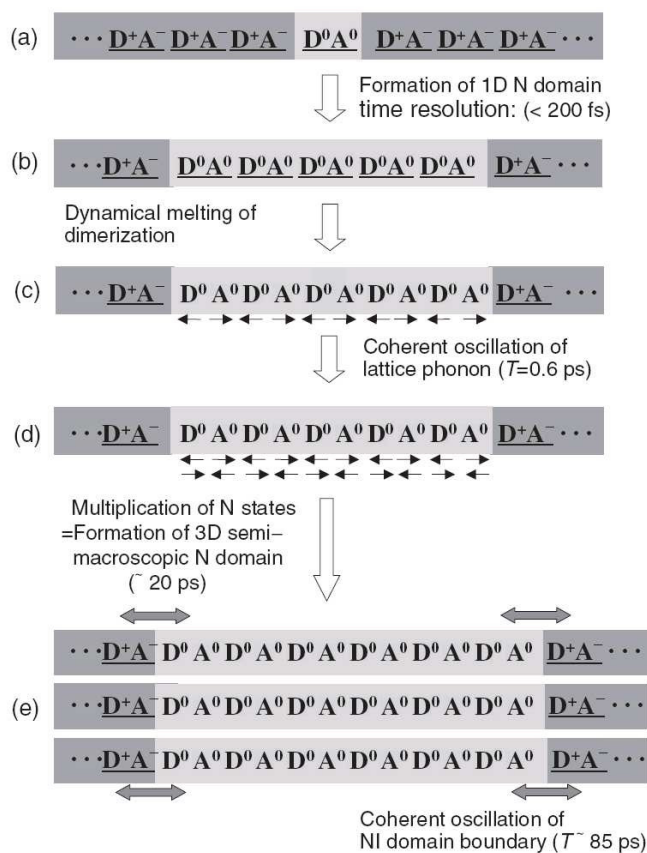


Abbildung 6.5: Veranschaulichung des photoinduzierten strukturellen I-N-Phasenübergangs von der ionischen Phase zur neutralen Phase von TTF-CA [Yon06a]. a) TTF<sup>+</sup>-CA<sup>-</sup>-Dimere entlang des Molekülstapels in der ionischen Phase. Mit einem Laserpuls wird die Bildung einer neutralen Domäne angeregt. b) Eindimensionale neutrale Domäne innerhalb der ionischen Phase. c) Der Abstand zwischen dem neutralen TTF-Molekül und dem neutralen CA-Molekül vergrößert sich. Der neue Abstand entspricht dem Gleichgewichtstabsands zwischen diesen Molekülen in der neutralen Phase. d) Kohärente Dimergitterschwingung einer eindimensionalen neutralen Phase. e) Kooperative Ausbildung der dreidimensionalen neutralen Phase

Der photoinduzierte I-N-Phasenübergang von TTF-CA kann nur angeregt werden, wenn die Intensität des anregenden Laserpulses über einem Schwellwert liegt [Yon06b; Tan01; Oka04b]. Der Schwellwert der Intensität der Laserpulse für die Anregung der photoinduzierten Phasenumwandlung ist von der Photonenenergie, von der Länge des Pulses und von der



Temperatur abhängig. Die Anregung des photoinduzierten Phasenübergangs ist erfolgreich mit Laserpulsen mit den Photonenenergien 0,6 eV und 2,3 eV durchgeführt worden. Der Schwellwert der Intensität der Laserpulse für die Anregung der photoinduzierten Phasenumwandlung für Photonenenergien von 0,6 eV ist höher als der entsprechende Schwellwert für 2,3 eV. Es ist aus theoretischer Sicht wahrscheinlich, dass eine photoinduzierte Phasenumwandlung auch mit Photonenenergien, die kleiner als  $E = 0,6$  eV sind, durchgeführt werden kann. Diese Photonenenergien sind kleiner als die Photonenenergie, die für den Ladungsübertrag vom CA-Anion zum TTF-Kation benötigt wird. Der Schwellwert der Intensität der Laserpulse für die Anregung der photoinduzierten Phasenumwandlung nimmt mit der Länge der Pulse für eine fest gewählte Photonenenergie ab. Der Schwellwert der Intensität der Laserpulse für die Anregung der photoinduzierten Phasenumwandlung nimmt mit abnehmender Temperatur zu [Oka04b].

Die Abhängigkeit des Schwellwerts von der Photonenenergie und von der Länge des Pulses kann mit dem Peierls-Hubbard-Modell erklärt werden [Yon06b]. Mit dem Peierls-Hubbard-Modell wird die freie Energie des ersten angeregten elektronischen Zustands von TTF-CA in der ionischen Phase berechnet. Sei  $l$  die Länge der sich auf der zweiten Stufe der photoinduzierten Phasentransformation ausbreitenden neutralen Bereiche. Sei  $\Delta q$  der Abstand zwischen TTF-Molekülen und CA-Molekülen der TTF-CA-Paare in diesen neutralen Bereichen. Es wird die freie Energie als Funktion von  $l$  und  $\Delta q$  betrachtet. Sei  $P$  der Pfad mit der größten negativen Steigung von der ionischen Phase  $\Delta q = \Delta q_{\text{ion}}$  mit  $l = 0$ . Dieser Pfad führt in die neutrale Phase mit  $q = q_{\text{neutral}}$ . Abbildung 6.6 zeigt die freie Energie für den ersten elektronisch angeregten Zustand entlang des Pfades  $P$  als Funktion von  $l$ . Bei  $l \approx 40$  gibt es eine Energiebarriere. Die Höhe der Barriere beträgt  $E = 0,92$  eV. Die photoinduzierte strukturelle Phasenumwandlung findet statt, wenn diese Energiebarriere überwunden werden kann [Nas01]. Die Barriere kann überwunden werden, wenn Überschussenergie in den Bereichen, in denen sich die neutrale Phase ausbreiten soll, vorhanden ist. Zur Überschussenergie kommt es, wenn energiereiche Photonen oder viele Photonen absorbiert werden. Mit der Barriere kann die Existenz eines Schwellwerts für die Intensität der anregenden Laserpulse verstanden werden. Außerdem kann verstanden werden, dass der Schwellwert der Intensität abnimmt, wenn die Photonenenergie der Pulse zunimmt oder die Länge der Pulse größer wird.



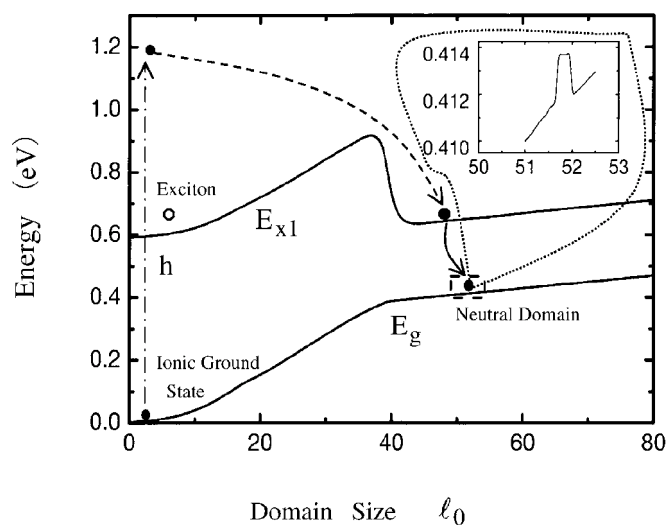


Abbildung 6.6: Freie Energie für den ersten elektronisch angeregten Zustand entlang des Pfades  $P$  als Funktion von  $l$  [Nas01]. Die Länge der eindimensionalen neutralen Bereiche wird durch die Zahl der TTF-CA-Moleküle in diesem Bereich angegeben.

### 6.3.2 Vorschlag für ein neues Modell zur Erklärung des photoinduzierten I-N-Phasenübergangs in TTF-CA

In diesem Abschnitt wird das Ladungsdichtewellenmodell des photoinduzierten Phasenübergangs von der ionischen Phase zur neutralen Phase vorgestellt. Im Ladungsdichtewellenmodell wird die kollektive photoinduzierte Anregung von eindimensionalen neutralen Domänen in der ionischen Phase auf den kollektiven Ladungstransport durch den Peierls-Fröhlich-Mechanismus zurückgeführt. Es werden in diesem Abschnitt konkrete Werte von Größen, die eine wichtige Rolle im Ladungsdichtewellenmodell spielen, angegeben. Diese Größen können von den Messparametern Temperatur der Probe, Reinheit der Probe, Intensität des Lasers, Wellenlänge des Lasers, Dauer des Laserpulses und der Größe der Probe abhängen. Die Abhängigkeit der Größen des Ladungsdichtewellenmodells von diesen Parametern wird im Text nicht extra erwähnt.

In TTF-CA gibt es in der ionischen Phase eine Peierls-Verzerrung, siehe Abschnitt 3.2.2. Die Peierls-Verzerrung zeigt sich im TTF-CA-Kristall

durch eine Dimerisierung der  $\text{TTF}^+$ -Kationen und  $\text{CA}^-$ -Anionen in der ionischen Phase. Die Periode der Peierls-Verzerrung entspricht dem Zellparameter  $a$ . Die Verteilung der negativen Ladungen der  $\text{CA}^-$ -Anionen entlang eines  $\text{TTF-CA}$ -Molekülstapels kann als Ladungsdichtewelle betrachtet werden. Diese Ladungsdichtewelle liegt in einem Gitter aus positiv geladenen  $\text{TTF}$ -Kationen und neutralen  $\text{CA}$ -Molekülen.

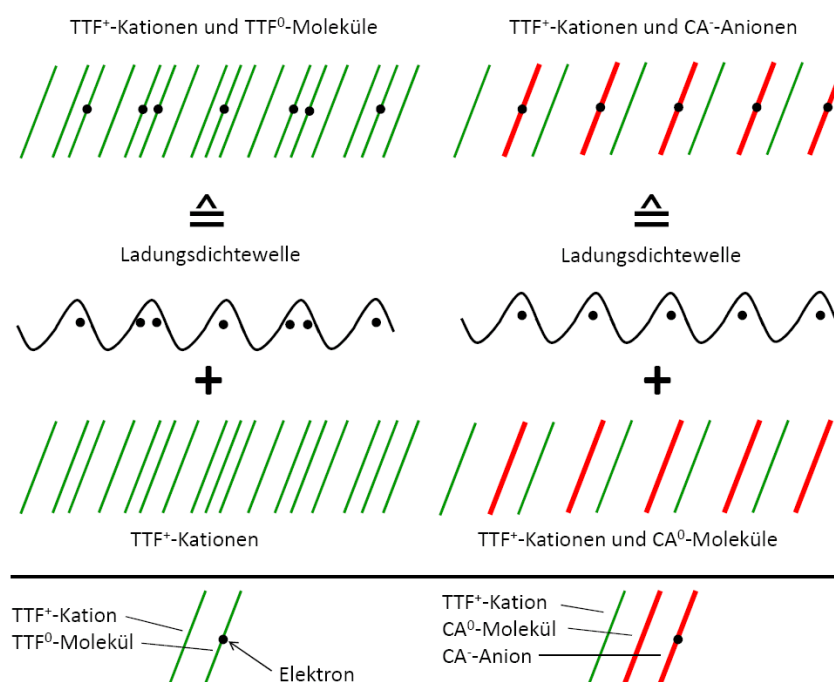


Abbildung 6.7: Links: Longitudinale  $2k_F$ -Ladungsdichtewelle im  $\text{TTF}$ -Molekülstapel eines  $\text{TTF-TCNQ}$ -Kristalls. Die Wellenlänge der Ladungsdichtewelle beträgt  $u = 3,4b$ . Der  $\text{TTF}$ -Molekülstapel setzt sich aus einem Gitter aus  $\text{TTF}^+$ -Kationen und einer Ladungsdichtewelle zusammen. 41 % der  $\text{TTF}^+$ -Kationen tragen eine negative Elementarladung und bilden neutrale  $\text{TTF}^0$ -Moleküle. Rechts: Longitudinale Ladungsdichtewelle im  $\text{TTF-CA}$ -Molekülstapel eines  $\text{TTF-CA}$ -Kristalls in der ionischen Phase. Die Wellenlänge der Ladungsdichtewelle beträgt  $u = 1a$ . Der  $\text{TTF-CA}$ -Molekülstapel setzt sich aus einem Gitter, welches aus alternierenden positiven  $\text{TTF}^+$ -Kationen und neutralen  $\text{CA}^0$ -Molekülen besteht, und einer Ladungsdichtewelle zusammen. 50 % der Moleküle des  $\text{TTF}^+-\text{CA}^0$ -Gitters tragen eine negative Elementarladung. In der ionischen Phase sitzen die negativen Elementarladungen auf den  $\text{CA}^0$ -Molekülen des Gitters und bilden  $\text{CA}^-$ -Anionen.

Die longitudinale Peierls-Verzerrung und die Ladungsdichtewelle im

TTF-CA-Molekülstapel im TTF-CA-Kristall in der ionischen Phase werden auf der rechten Seite in Abbildung 6.7 dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung 6.7 wird zum Vergleich die longitudinale  $2k_F$ -Peierls-Verzerrung und die entsprechende Ladungsdichtewelle im TTF-Molekülstapel im TTF-TCNQ-Kristall, die in Abschnitt 3.1.7 beschrieben werden, gezeigt. Die Wellenlänge der longitudinalen  $2k_F$ -Peierls-Verzerrung und der entsprechenden Ladungsdichtewelle im TTF-Molekülstapel im TTF-TCNQ-Kristall beträgt  $u = 3,4b$ . Die Periode der Ladungsdichtewelle ist inkommensurabel zur Gitterperiode. Der TTF-Molekülstapel setzt sich aus einem Gitter aus  $\text{TTF}^+$ -Kationen und einer Ladungsdichtewelle zusammen. 41 % der  $\text{TTF}^+$ -Kationen tragen eine negative Elementarladung und bilden neutrale  $\text{TTF}^0$ -Moleküle. Der TTF-CA-Molekülstapel setzt sich aus einem Gitter, welches aus alternierenden positiven  $\text{TTF}^+$ -Kationen und neutralen  $\text{CA}^0$ -Molekülen besteht, und einer Ladungsdichtewelle zusammen. Die Wellenlänge der Peierls-Verzerrung stimmt mit der Wellenlänge der Ladungsdichtewelle im TTF-CA-Molekülstapel im TTF-CA-Kristall überein. Diese beträgt  $u = 1a$ . Die Periode der Ladungsdichtewelle ist kommensurabel zur Gitterperiode. 50 % der Moleküle des  $\text{TTF}^+$ - $\text{CA}^0$ -Gitters tragen eine negative Elementarladung. In der ionischen Phase sitzen die negativen Elementarladungen auf den  $\text{CA}^0$ -Molekülen des Gitters und bilden mit diesen zusammen  $\text{CA}^-$ -Anionen. Die Peierls-Verzerrung und die Ladungsdichtewelle haben im TTF-Molekülstapel im TTF-TCNQ-Kristall eine feste Phasenbeziehung. Je kleiner der Abstand von benachbarten  $\text{TTF}^+$ -Kationen ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Elektronen der Ladungsdichtewelle an diesem Ort. Dieser Zusammenhang ist plausibel, da Elektronen und  $\text{TTF}^+$ -Kationen einander aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung anziehen. Im TTF-CA-Molekülstapel ziehen sich die Elektronen der Ladungsdichtewelle und die  $\text{TTF}^+$ -Kationen einander aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung an. Aufgrund der Elektronenaffinität der  $\text{CA}^0$ -Moleküle von  $E_A \approx 2,25 \text{ eV}$  [Jac83; Tor77c] ist es energetisch günstig, dass auch Elektronen und  $\text{CA}^0$ -Moleküle möglichst nah beieinander sind. Wie im Fall von TTF-TCNQ sollte gelten, dass die Dichte des Molekül-Gitters groß ist, wenn auch die Elektronendichte der Ladungsdichtewelle groß ist. Analog zum Fall von TTF-TCNQ sollten Ladungsdichtewelle und Peierls-Verzerrung aneinander gekoppelt sein. In TTF-TCNQ-Kristallen können Ladungsdichtewellen, die festgehalten werden, durch Absorption von Energiequanten befreit werden. Die Befreiung von festgehaltenen Ladungsdichtewellen sollte auch in TTF-CA-Kristallen möglich sein. Abbildung 6.8 veranschaulicht die Bewegung der Ladungsdichtewelle und der Peierls-Verzerrung entlang eines

TTF-CA-Molekülstapels. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen

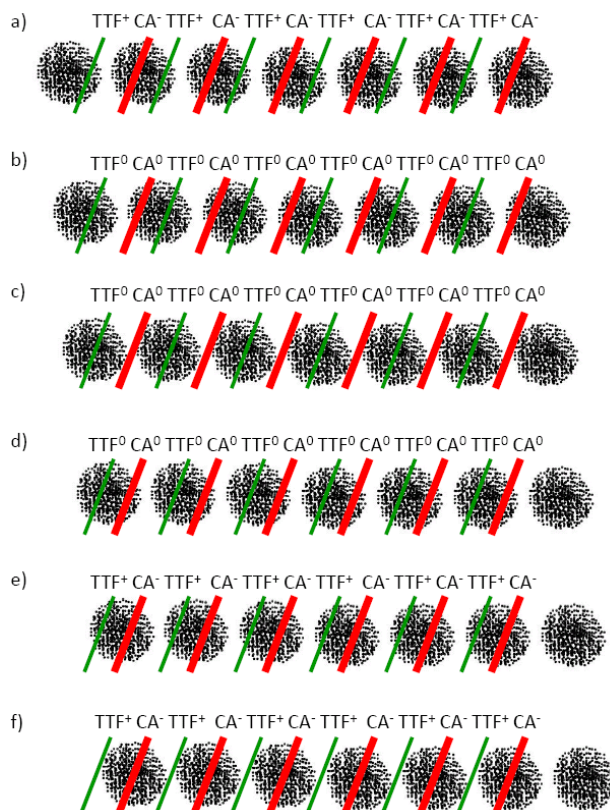


Abbildung 6.8: Bewegung der Ladungsdichtewelle und der Peierls-Verzerrung entlang eines TTF-CA-Molekülstapels. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen der Ladungsdichtewelle wird als schwarze Punktwolke dargestellt. Sei  $Z$  das Zentrum der Aufenthaltswahrscheinlichkeitswolke eines Elektrons der Ladungsdichtewelle. Sei  $\phi$  die Phase der Ladungsdichtewelle. Wenn sich  $Z$  am TTF<sup>+</sup>-Molekül befindet, sei die Phase der Ladungsdichtewelle  $\phi = 0$ . a)  $\phi \approx -\frac{2\pi}{3}$ : ionische Antiphase: CA<sup>-</sup>-TTF<sup>+</sup>-Dimere. b)  $\phi \approx -\frac{\pi}{3}$ : CA<sup>0</sup>-TTF<sup>0</sup>-Dimere. c)  $\phi = 0$ : neutrale TTF<sup>0</sup>-Moleküle und CA<sup>0</sup>-Moleküle, keine Dimerisierung. d)  $\phi \approx \frac{\pi}{3}$ : TTF<sup>0</sup>-CA<sup>0</sup>-Dimere. e)  $\phi \approx \frac{2\pi}{3}$ : TTF<sup>+</sup>-CA<sup>-</sup>-Dimere. f)  $\phi = \pi$ : TTF<sup>+</sup>-Kationen und CA<sup>-</sup>-Anionen, keine Dimerisierung.

der Ladungsdichtewelle wird als schwarze Punktwolke dargestellt. Sei  $Z$  das Zentrum der Aufenthaltswahrscheinlichkeitswolke eines Elektrons der Ladungsdichtewelle. Sei  $\phi$  die Phase der Ladungsdichtewelle. Wenn sich  $Z$  am TTF<sup>+</sup>-Molekül befindet, sei die Phase der Ladungsdichtewelle  $\phi = 0$ .

Der Fall  $\phi = 0$  wird Abbildung 6.8 c) dargestellt. Die x-Achse des TTF-CA-Kristalls verläuft in der Abbildung nach rechts. In Abbildung 6.8 a) liegt  $Z$  zwischen einem  $CA^0$ -Molekül und dem benachbarten  $TTF^+$ -Kation in positiver x-Richtung. Für die Phase der Ladungsdichtewelle gilt:  $\phi \approx -\frac{2\pi}{3}$ .  $Z$  liegt näher beim  $CA^0$ -Anion als beim  $TTF^+$ -Kation. Das Elektron wird sich die meiste Zeit beim  $CA^0$ -Molekül aufhalten und mit diesem ein  $CA^-$ -Anion bilden.  $TTF^+$ -Kation und  $CA^-$ -Anion sind dimerisiert. Im Fall a) wird die ionischen Antiphase, die auch im rechten Teil von Abbildung 6.7 gezeigt wird, dargestellt. In Abbildung 6.8 b) hat sich die Ladungsdichtewelle etwas nach rechts verschoben. Für die Phase der Ladungsdichtewelle gilt:  $\phi \approx -\frac{\pi}{3}$ .  $Z$  liegt näher beim  $TTF^+$ -Kation als beim  $CA^0$ -Anion. Das Elektron wird sich die meiste Zeit beim  $TTF^+$ -Kation aufhalten und mit diesem ein  $TTF^0$ -Molekül bilden. In Abbildung 6.8 c) hat sich die Ladungsdichtewelle wieder etwas nach rechts verschoben.  $Z$  liegt beim  $TTF^+$ -Kation, so dass neutrale  $TTF^0$ -Moleküle gebildet werden. Für die Phase der Ladungsdichtewelle gilt:  $\phi = 0$ . Das Gitter ist aus neutralen  $TTF^0$ -Molekülen und neutralen  $CA^0$ -Molekül aufgebaut, die nicht dimerisiert sind. Im Fall c) wird die neutrale Phase von TTF-CA dargestellt. In Abbildung 6.8 d) hat sich die Ladungsdichtewelle erneut etwas nach rechts verschoben.  $Z$  liegt nun zwischen  $TTF^+$ -Kation und  $CA^0$ -Molekül. Für die Phase der Ladungsdichtewelle gilt:  $\phi \approx \frac{\pi}{3}$ .  $Z$  liegt näher am  $TTF^+$ -Kation als am  $CA^0$ -Molekül. Das Elektron wird sich die meiste Zeit beim  $TTF^+$ -Kation aufhalten und mit diesem ein  $TTF^0$ -Molekül bilden. Die neutralen  $TTF^0$ -Molekül und die neutralen  $CA^0$ -Moleküle sind in dieser Phase dimerisiert. In Abbildung 6.8 e) hat sich die Ladungsdichtewelle wieder etwas nach rechts verschoben.  $Z$  liegt zwischen  $TTF^+$ -Kation und  $CA^0$ -Molekül. Für die Phase der Ladungsdichtewelle gilt:  $\phi \approx \frac{2\pi}{3}$ .  $Z$  liegt näher am  $CA^0$ -Molekül als am  $TTF^+$ -Kation. Das Elektron wird sich die meiste Zeit beim  $CA^0$ -Molekül aufhalten und mit diesem ein  $CA^-$ -Anion bilden. Die  $TTF^+$ -Kationen und die  $CA^-$ -Anionen sind in dieser Phase dimerisiert. Durch Abbildung 6.8 e) wird die ionischen Phase dargestellt. In Abbildung 6.8 f) hat sich die Ladungsdichtewelle erneut etwas nach rechts verschoben.  $Z$  liegt beim  $CA^0$ -Molekül, so dass  $CA^-$ -Kationen gebildet werden. Für die Phase der Ladungsdichtewelle gilt:  $\phi = \pi$ . Die  $TTF^+$ -Kationen und die  $CA^-$ -Anionen sind für  $\phi = \pi$  nicht dimerisiert.

Die Korrelationslänge der Ladungsdichtewelle liegt im Rahmen des Ladungsdichtewellenmodells des photoinduzierten Phasenübergangs in TTF-CA bei  $40a$ . Die Korrelationslänge von Ladungsdichtewellen in TTF-TCNQ bei einer Temperatur von  $T = 60$  K beträgt  $l \approx 30b$ , siehe

Abschnitt 3.1.4. Der Vergleich mit dem Wert von TTF-TCNQ zeigt, dass die Größenordnung des angegebenen Werts für die Korrelationslänge der Ladungsdichtewelle in TTF-CA realistisch ist. Die Ladungsdichtewelle wird von den TTF-Kationen und CA-Molekülen im gleichen Molekülstapel und in benachbarten Molekülstapeln sowie von Ladungsdichtewellen von benachbarten Molekülstapeln festgehalten. Durch Absorption eines parallel zur  $a$ -Achse polarisierten Laserpulses in TTF-CA können Ladungsdichtewellen gegeneinander und gegen das Gitter aus TTF-Kationen und CA-Molekülen verschoben werden. Für die Befreiung von Ladungsdichtewellen muss die Photonenenergie analog zu TTF-TCNQ-Kristallen über einem kritischen Wert liegen. Dieser Wert wird im Rahmen dieses Ladungsdichtewellenmodells auf  $E_{\text{TTF-CA},1} = 23 \text{ meV}$  geschätzt. In TTF-TCNQ beträgt die entsprechende Energie in der Tieftemperaturphase III  $E_{\text{TTF-TCNQ},1} = 5 \text{ meV}$ , siehe Abschnitt 3.1.8. Die Werte  $E_{\text{TTF-CA},1}$  und  $E_{\text{TTF-TCNQ},1}$  liegen in der gleichen Größenordnung, so dass der Wert  $E_{\text{TTF-CA},1} = 23 \text{ meV}$  realistisch ist. In TTF-CA kann durch Absorption eines Photons der Energie  $E_{\text{TTF-CA},2} = 0,6 \text{ eV}$  ein Elektron im Molekülstapel von einem Molekül zum benachbarten Molekül springen, siehe Abschnitt 3.2.3. In TTF-TCNQ kann durch Absorption eines Photons der Energie  $E_{\text{TTF-TCNQ},2} = 0,4 \text{ eV}$  ein Elektron im Molekülstapel von einem Molekül zum benachbarten Molekül springen, siehe Abschnitt 3.1.6. In TTF-CA und in TTF-TCNQ ist die Photonenenergie für den Ladungstransfer im Molekülstapel  $E_2$  größer als die Photonenenergie zur Befreiung von Ladungsdichtewellen  $E_1$ . Die Elektronen der Ladungsdichtewelle werden in TTF-CA mit dieser kollektiv verschoben. Diese Verschiebung entspricht der kollektiven Verschiebung von Elektronen der Ladungsdichtewellen in den TCNQ-Molekülstapeln von TTF-TCNQ-Kristallen, siehe Abschnitt 3.1.8 und Abschnitt 2.1.8. Um eine Ladungsdichtewelle, deren Korrelationslänge  $40a$  beträgt, zu befreien, muss insgesamt mindestens die Energie  $E = 40 \cdot 23 \text{ meV} = 0,92 \text{ eV}$  absorbiert werden. Dieser Wert entspricht der Schwellwertenergie für die kollektive Anregung von eindimensionalen neutralen Domänen in der ionischen Phase von TTF-CA, siehe Abschnitt 6.3.1. Eine Ladungsdichtewelle der Länge  $40a$  kann durch die Absorption einzelner Photonen der Energie  $E = 23 \text{ meV}$  in energetisch höhere Schwingungszustände versetzt werden. Wenn die Ladungsdichtewelle im Schwingungszustand mit 39 Photonen ein weiteres absorbiert, ist diese befreit. Eine verschiebbare Ladungsdichtewelle bleibt im Zustand der Verschiebbarkeit für die Zeitspanne  $\Delta t_{\text{versch.}}$ . Im Rahmen dieses Ladungsdichtewellenmodells wird  $\Delta t_{\text{versch.}} \approx 20 \text{ ps}$  angenommen. Nach der Anregung mit dem Laserpuls müssen die Photonen des anregenden Laserpulses in Schwingungsenergiequanten von



Ladungsdichtewellen konvertiert werden. Diese Konvertierung findet im Zeitintervall [1 ps ; 20 ps] (bzw. [1 ps ; 50 ps]) bezogen auf den Zeitpunkt der Anregung mit dem Laserpuls statt. Im Zeitintervall [1 ps ; 20 ps] erfolgt die Befreiung der Ladungsdichtewellen.

Befreite Ladungsdichtewellen ziehen über das  $\text{TTF}^+\text{-CA}^0$ -Molekülgitter und bilden abwechselnd neutrale und ionische Domänen mit jeweils gleicher Lebensdauer. In diesen neutralen Domänen können die Moleküle dimerisiert sein (siehe Abbildung 6.8 b und Abbildung 6.8 d) oder auch nicht (siehe Abbildung 6.8 c). In den durch die befreite Ladungsdichtewelle gebildeten ionischen Domänen können die Moleküle dimerisiert sein (siehe Abbildung 6.8 a und Abbildung 6.8 e) oder auch nicht (siehe Abbildung 6.8 f). Die befreiten Ladungsdichtewellen benachbarter Molekülstapel bewegen sich unabhängig voneinander. Innerhalb von 20 ps im Bereich der Eindringtiefe des Lasers im TTF-CA-Kristall wird durch die Laseranregung aus der ionischen Domäne ein Mix aus den Phasen, die in den Abbildungen 6.8 a-f) dargestellt werden. Die ionische Phase die ionische Antiphase und die neutrale Phase sind nach 20 ps im Bereich der Eindringtiefe des Lasers im TTF-CA-Kristall durchmischt. Mit der Verschiebbarkeit der Ladungsdichtewellen nimmt die dreidimensionale Ordnung in der ionischen Phase ab. Die Auflösung der dreidimensionalen Ordnung geht der Bildung der neutralen Phase voraus. Dieser Sachverhalt ist in der Untersuchung von Guérin und Mitarbeitern [Gué04a; Gué04b; Cai04] gefunden worden, siehe Abschnitt 6.3.3.

Die Ladungsdichtewellen, die nach der Befreiung durch den Laserpuls entlang der Molekülstapel des TTF-CA-Kristalls laufen, sind an eine sinusförmige Gitterverzerrung gekoppelt. Die Periode der Gitterverzerrung beträgt  $u = 1 a$ . Der mittlere Abstand zwischen TTF-Molekülen und CA-Molekülen beträgt  $0,5 a$ . Eine sinusförmige Welle, die sich über ein Gitter bewegt, dessen Abstand zwischen benachbarten Gitterplätzen halb so groß ist wie die Periode der Welle, führt zu einer stehenden Welle, bei der benachbarte Gitterpunkte gegenphasig schwingen [Dem00]. Die befreiten Ladungsdichtewellen führen zu Dimerschwingungen von  $\text{TTF}^0$ -Molekülen und  $\text{CA}^0$ -Molekülen und von  $\text{TTF}^+$ -Kationen und  $\text{CA}^-$ -Anionen. In Abbildung 6.9 wird die Dimerschwingung durch eine befreite Ladungsdichtewelle im TTF-CA-Molekülstapel veranschaulicht. Links wird die Position der Ladungsdichtewelle und die Peierls-Verzerrung für  $\phi = -\frac{2\pi}{3}$  gezeigt, siehe Abbildung 6.8 a). Rechts wird die Position der Ladungsdichtewelle und die Peierls-Verzerrung für  $\phi = \frac{\pi}{3}$  gezeigt, siehe Abbildung 6.8 d). Wenn sich die Ladungsdichtewellen mit einer

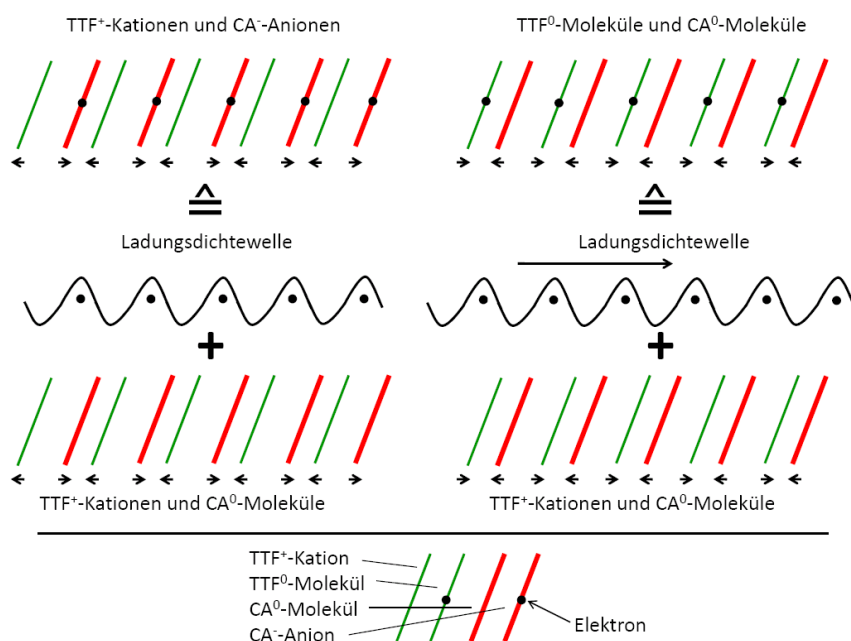


Abbildung 6.9: Dimerschwingung durch eine befreite Ladungsdichtewelle im TTF-CA-Molekülstapel. Links: Position der Ladungsdichtewelle und Peierls-Verzerrung für  $\phi = -\frac{2\pi}{3}$ , siehe Abbildung 6.8 a). Rechts: Position der Ladungsdichtewelle und Peierls-Verzerrung für  $\phi = \frac{\pi}{3}$ , siehe Abbildung 6.8 d).

Geschwindigkeit von  $v = 1200 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  entlang der Molekülstapel bewegen, ergibt sich die Periode der Dimerschwingungen zu  $T = 0,6 \text{ ps}$ . Der Wert der Schallgeschwindigkeit entlang der Molekülstapelachse in TTF-TCNQ beträgt:  $v = 2800 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  bei Raumtemperatur [Tie77b; Tie77a].

Ladungsdichtewellen sind an Gitterverzerrungen gekoppelt. Der Wert für die Geschwindigkeit der Ladungsdichtewellen entlang der Stapelachse in TTF-CA-Kristallen von  $v = 1200 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  ist plausibel. Durch die Ladungsdichtewellen, welche sich entlang der Molekülstapel bewegen, werden mit der Periode  $T = 0,6 \text{ ps}$  abwechselnd neutrale bzw. ionische Domänen erzeugt und wieder vernichtet.

Es wird nun eine bestimmte Ladungsdichtewelle  $LDW1$  in einem bestimmten Molekülstapel betrachtet. Sei  $t_1$  der Zeitpunkt, an dem die Ladungsdichtewelle  $LDW1$  durch Laseranregung in den Zustand der freien Verschiebbarkeit gelangt. Sei  $t_2$  der Zeitpunkt, an dem die verschiebbare Ladungsdichtewelle  $LDW1$  wieder vom Gitter festgehalten wird. Es gilt:  $t_2 - t_1 \leq 20 \text{ ps}$ . Die Position der Ladungsdichtewelle hat sich zum Zeitpunkt



$t_2$  im Vergleich zur Position zum Zeitpunkt  $t_1$  verschoben. Die Verschiebung wird durch das elektrische Feld des Lasers und durch statistische Fluktuationen verursacht. Es gibt nun zwei Möglichkeiten für die neue Position der Ladungsdichtewelle: Entweder gelangen die Elektronen zu den TTF-Kationen oder wieder zu den CA-Molekülen. Wenn die Ladungsdichtewellen benachbarter Stapel noch im Zustand der freien Verschiebbarkeit sind, gilt: Die Wahrscheinlichkeit, dass die Elektronen zu den TTF-Kationen gelangen, beträgt  $p_{\text{TTF}}$ . Die Wahrscheinlichkeit, dass die Elektronen zu den CA-Molekülen gelangen, beträgt  $p_{\text{CA}} = 1 - p_{\text{TTF}}$ .

Die Wahrscheinlichkeit  $p_{\text{TTF}}$  hängt davon ab, wieviele einzelne neutrale TTF-CA-Molekülpaare durch Anregung der Ladungstransferbande erzeugt worden sind. Die Erzeugung dieser TTF-CA-Molekülpaare läuft nicht kooperativ sondern statistisch ab. Das Feld des Lasers wirkt für 100 fs auf die TTF-CA-Molekülpaare in der Probe. Innerhalb dieser Zeitspanne werden die einzelnen neutralen TTF-CA-Molekülpaare erzeugt. Die einzelnen neutralen TTF-CA-Paare stellen Kondensationspunkte für die freien Ladungsdichtewellen dar. Das einzelne neutrale TTF-CA-Molekülpaar liegt bei der Kondensation im benachbarten Molekülstapel der Ladungsdichtewelle, die festgehalten wird. Werden durch den Laserpuls keine neutralen TTF-CA-Molekülpaare erzeugt aber Ladungsdichtewellen befreit, sollte gelten:  $p_{\text{TTF}} \approx 40\%$ . Da in der ionischen Phase angeregt worden ist, sollten die Elektronen leicht bevorzugt zu den CA-Molekülen gehen. Wenn die Photonenenergie des anregenden Laserpulses aber mindestens im Bereich der Ladungstransferbande bei  $E = 0,6 \text{ eV}$  liegt, sollte die Wahrscheinlichkeit  $p_{\text{TTF}}$  etwas größer als 40% sein. Es wird nun der Fall  $p_{\text{TTF}} = 50\%$  diskutiert: Die ionischen Domänen werden innerhalb von 20 ps zur Hälfte in neutrale Domänen umgewandelt. In den neutralen Domänen gibt es keine Ladungsdichtewellen, die angeregt werden könnten. Man denke an eine Roulettekugel, die mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf rot oder auf schwarz fallen kann. Der Kessel entspricht in diesem Vergleich einer semiionischen Domäne in der TTF-Kationen und geladene CA-Moleküle in Richtung der Molekülstapelachse alternieren. Die rollende Roulettekugel entspricht der frei verschiebbaren Ladungsdichtewelle. Die Ionizität des TTF-CA-Kristalls nimmt im Anregungsbereich des Lasers innerhalb von 20 ps nach der Anregung vom Wert  $\rho = 60\%$  auf den Wert  $\rho = 30\%$  ab. Der Wert  $\rho = 30\%$  entspricht gerade der Ionizität in der statischen neutralen Phase. Ladungsdichtewellen, die bereits wieder eingefangen worden sind, beeinflussen den Einbau von Ladungsdichtewellen in benachbarten Molekülstapeln. Die Domänenbildung wird energetisch bevorzugt. So kann

die kooperative Bildung von neuen ionischen und neutralen Domänen innerhalb der angeregten ursprünglich ionischen Domäne verstanden werden.

Die eingefangenen Ladungsdichtewellen haben 20 ps nach der Anregung des TTF-CA-Kristalls mit dem Laserpuls noch Bewegungsenergie, deren Betrag nur knapp unterhalb des Schwellwerts für die Befreiung von Ladungsdichtewellen liegt. Die Ladungsdichtewellen schwingen mit einer Periode von  $T = 85$  ps um die Position, um welche diese festgehalten werden. Diese Schwingungen dauern ungefähr  $\Delta t = 500$  ps. Aufgrund der Kommensurabilität zwischen der Periode der Ladungsdichtewelle und der Gitterperiode in TTF-CA kann es für die Ladungsdichtewelle energetisch günstige Positionen im Molekülgitter geben. In TTF-TCNQ-Kristallen gibt es aufgrund der Kommensurabilität zwischen Ladungsdichtewellenperiode und Gitterperiode diese ausgezeichneten Positionen im Unterschied zu TTF-CA-Kristallen nicht. Es gibt für die Schwingungen von festgehaltenen Ladungsdichtewellen in TTF-CA drei Gleichgewichtspositionen:

1. die neutrale Phase ohne Dimerisierung wie in Abbildung 6.8 c) gezeigt
2. die ionische Phase mit Dimerisierung wie in Abbildung 6.8 e) gezeigt
3. die ionische Antiphase mit Dimerisierung wie in Abbildung 6.8 a) gezeigt

Um diese Gleichgewichtspositionen finden die Schwingungen statt. Mit diesen Schwingung verändert sich die Position des Schwerpunkts der Elektronendichteverteilung der Ladungsdichtewellen zwischen den  $\text{TTF}^+$ -Kationen und den  $\text{CA}^0$ -Molekülen leicht. Die Schwingungen der Ladungsdichtewellen sind kohärent. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den eingefangenen Ladungsdichtewellen bewirkt eine Abstimmung der Phasen der Ladungsdichtewellen. Die Korrelationslänge für die feste Phasenbeziehung von schwingenden Ladungsdichtewellen sollte viel kleiner als  $30 \mu\text{m}$  sein, siehe Abschnitt 6.3.3. Mit den kohärent schwingenden eingefangenen Ladungsdichtewellen variiert aufgrund der schwankenden Elektronendichte im Bereich der Ladungsdichtewelle das Verhältnis von neutralen  $\text{TTF}^0$ -Molekülen zu  $\text{TTF}^+$ -Kationen. Auch das Verhältnis von neutralen  $\text{CA}^0$ -Molekülen zu  $\text{CA}^-$ -Anionen variiert aufgrund der schwankenden Elektronendichte im Bereich der Ladungsdichtewelle mit den kohärent schwingenden eingefangenen Ladungsdichtewellen. Die Anzahl der  $\text{TTF}^0$ -Moleküle, der  $\text{TTF}^+$ -Kationen, der  $\text{CA}^0$ -Moleküle und der  $\text{CA}^-$ -Anionen sollte im Zeitraum von 20 ps bis 500 ps im Bereich der

Eindringtiefe des Lasers im TTF-CA-Kristall schwanken. Nach Abschnitt 6.3.1 sollte die Periode dieser Schwankung  $T = 85$  ps betragen. Es wird nun gezeigt, dass der Wert für die Periode der Schwingung der eingefangenen Ladungsdichtewellen von  $T = 85$  ps plausibel ist. Die Ladungsdichtewellen schwingen um die Gleichgewichtspostionen, die bei den  $\text{TTF}^+$ -Kationen und den  $\text{CA}^0$ -Molekülen liegen. Die  $\text{TTF}^+$ -Kationen und die  $\text{CA}^0$ -Molekülen halten wie Defekte die Ladungsdichtewellen fest. Die  $\text{TTF}^+$ -Kationen und die  $\text{CA}^0$ -Molekülen können als Defekte, die entlang der Stapelachse liegen, betrachtet werden. Der Abstand zwischen diesen Defekten ist halb so groß, wie die Periode der Ladungsdichtewelle. Es wird angenommen, dass das Defektpotential der  $\text{TTF}^+$ -Kationen und der  $\text{CA}^0$ -Moleküle ungefähr gleich groß ist. Die Kette der Defekte aus  $\text{TTF}^+$ -Kationen und  $\text{CA}^0$ -Molekülen stellt ein Beispiel für schwaches Festhalten durch Defekte dar, siehe Abschnitt 2.1.8. Für TTF-TCNQ ist das Schwellwertfeld zur Befreiung von Ladungsdichtewellen im Falle schwachen Festhaltens durch Defekte ungefähr 400 mal kleiner als im Fall starken Festhaltens bei gleicher Defektkonzentration, siehe Abschnitt 3.1.8. Es gilt:  $\frac{E_{\text{S, stark}}}{E_{\text{S, schwach}}} \approx 400$ . Ein typischer Wert für das Potential eines Defektes im Falle starken Festhaltens ist  $V = 10$  meV [Grü89]. Für TTF-CA werden für die Abschätzung der Pinningfrequenz bezüglich der Defektkette aus  $\text{TTF}^+$ -Kationen und der  $\text{CA}^0$ -Molekülen die Werte  $\frac{E_{\text{S, stark}}}{E_{\text{S, schwach}}} \approx 400$  und  $V = 10$  meV angenommen. Die Pinningfrequenz  $\omega_{\text{F}}$  ist proportional zum Schwellwertfeld, siehe Abschnitt 2.1.8 und Abschnitt 3.1.8. Für ein Defektpotential von  $V = 5$  meV gilt  $\omega_{\text{F}}(V = 5 \text{ meV}) \approx 40 \text{ cm}^{-1}$ , siehe Abschnitt 3.1.8. Für die Pinningfrequenz von TTF-CA folgt:  $\omega_{\text{F, TTF-CA}} \approx \frac{2 \cdot 40 \text{ cm}^{-1}}{400} = 0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Diesem Wert entspricht eine Periode von  $T \approx 167$  ps. Dieser grob abgeschätzte Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der gemessene Wert  $T \approx 85$  ps.

Schwingungen der Ladungsdichtewellen klingen ungefähr 500 ps, nachdem die Ladungsdichtewellen eingefangen worden sind, ab. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den quantenmechanischen Oszillator ist für größere Quantenzahlen tendenziell in der Gleichgewichtslage klein und am Rand des Schwingungsbereichs groß [Dem00]. Für kleinere Quantenzahlen wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des Zentrums größer [Dem00]. Mit dem Abklingen der Schwingung der Ladungsdichtewelle nimmt der quadratisch gemittelte Abstand des Zentrums der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons vom  $\text{TTF}^+$ -Kation ab. Aufgrund der Elektron-Schwingungs-Kopplung nimmt der Grad der Dimerisierung zwischen  $\text{TTF}^0$ -Molekül und  $\text{CA}^-$ -Molekül in den neutralen Domänen ab. Mit dem Abklingen der Schwingung der

Ladungsdichtewelle wird die Dimerisierung zwischen TTF<sup>0</sup>-Molekül und CA<sup>-</sup>-Molekül in den neutralen Domänen aufgelöst.

Sei  $\vec{e}_z$  die Richtung, die senkrecht zur Kristalloberfläche liegt, auf die der Laser trifft und die ins Innere des Kristalls von dieser Oberfläche zeigt. Mit wachsendem Abstand  $z$  von der Kristalloberfläche ( $z = 0$ ) nimmt die Intensität des Laserpulses ab. 10 ps nach Anregung mit dem Laserpuls gibt es einen Bereich  $B_1$  mit  $z < z_0$ , in dem Ladungsdichtewellen befreit sind bzw. befreit gewesen sind. Es gibt auch einen Bereich  $B_2$  mit  $z > z_0$ , in dem Ladungsdichtewellen noch nicht befreit worden sind. Die Bereiche  $B_1$  und  $B_2$  werden durch die Grenze bei  $z = Z_0$  getrennt. Die Schwingungsenergie der Ladungsdichtewellen im Bereich  $B_2$  liegt unterhalb des Schwellwerts. Die Schwingungsenergie der Ladungsdichtewellen im Bereich  $B_2$  direkt an der Grenze  $z_0$  liegt knapp unter dem Schwellwert. Diese Ladungsdichtewelle werde mit LDW2 bezeichnet. Wenn nun die benachbarte Ladungsdichtewelle in negativer  $z$ -Richtung befreit wird, sinkt der Schwellwert für die Befreiung der der Ladungsdichtewelle LDW2. Zusätzlich wird die Ladungsdichtewelle LDW2 von der benachbarten Ladungsdichtewelle, bei deren Befreiung ebenfalls beschleunigt. Die Ladungsdichtewelle LDW2 wird nun ebenfalls befreit. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülstapeln ist stark [Yon06a]. Der Energieübertrag zwischen benachbarten Ladungsdichtewellen ist möglich. Durch die Befreiung der Ladungsdichtewelle LDW2 kann die benachbarte Ladungsdichtewelle, welche in positiver  $z$ -Richtung liegt, ebenfalls befreit werden. Es wird eine Kettenreaktion in Gang gesetzt. Die Dynamik der dreidimensionalen Ausbreitung kann mit dem Dominomodell beschrieben werden. In  $z$ -Richtung geht eine Welle elektronischer Energie  $W_e$  durch den Kristall, mit der Ladungsdichtewellen befreit werden können. In der ionischen Phase sollte die Coulomb-Kopplung zwischen Ladungsdichtewellen analog zum Fall von TTF-TCNQ besonders stark sein. Unter der Annahme das diese Kopplung stärker als die Kopplung zwischen Ladungsdichtewelle und Gitterverzerrung ist, kann die Geschwindigkeit der Welle  $W_e$  deutlich größer als die Schallgeschwindigkeit sein. In diesem Fall entspricht die Welle  $W_e$  einer Welle, die durch einen Kristall läuft, in dem anstatt Molekülen Elektronen an den Gitterplätzen sitzen und beschleunigt werden. Die Geschwindigkeit dieser Welle kann auf  $v \approx 60\,000 \frac{m}{s}$  geschätzt werden, siehe Abschnitt 6.3.3. Wenn die Summe aus dem Energieübertrag der Welle  $W_e$  auf die Ladungsdichtewellen und die Schwingungsenergie der Ladungsdichtewellen nur noch knapp über dem Schwellwert liegt, ist die Phasentransformation besonders effektiv: In diesem Fall reicht die Energie nur für eine kurze Verschiebung der Ladungsdichtewellen um  $\frac{a}{2}$ . In diesem

Bereich des Kristalls geht die ionische Phase vollständig in die neutrale Phase über.

Mit dem Ladungsdichtewellenmodell kann die kollektive Ausbreitung der neutralen Phase bei der photoinduzierten Phasenumwandlung von TTF-CA erklärt werden. Es kann sowohl die kollektive Ausbreitung entlang der Molekülstapel als auch die kollektive Ausbreitung senkrecht zu den Molekülstapeln erklärt werden. Mit dem Konzept der elektronischen Welle  $W_e$  kann die kollektive Ausbreitung senkrecht zu den Molekülstapeln außerdem kann mit dem Ladungsdichtewellenmodell das Schwellwertverhalten für die photoinduzierte Phasenumwandlung beschrieben werden. Es kann verstanden werden, dass längere Laserpulse für die Anregung der photoinduzierten Phasenumwandlung weniger Intensität benötigen als kürzere Laserpulse. Die Ladungsdichtewelle kann bei längeren Pulsen die Photonen über einen längeren Zeitraum einsammeln. Es kann verstanden werden, dass der Schwellwert der Intensität von Laserpulsen mit hoher Photonenenergie tendenziell niedriger liegt als für Laserpulse mit niedriger Photonenenergie. Sei  $Z$  die Zahl der Photonen der Energie  $E = 23 \text{ meV}$ , die durch Konvertierung eines Photons im eV-Energiebereich entstehen. Es ist plausibel, dass  $Z$  tendenziell mit steigender Photonenenergie des anregenden Laserpulses zunimmt. Mit steigender Photonenenergie sollten pro Ladungsdichtewelle tendenziell mehr 23 meV-Photonen zur Anregung von Schwingungen der Ladungsdichtewelle erzeugt werden. Bei einer genaueren Betrachtung müssten der Absorptionswirkungsquerschnitt und die Reaktionspfade bei der Konvertierung berücksichtigt werden. Auch die Zunahme des Schwellwerts mit abnehmender Temperatur kann durch das Ladungsdichtewellenmodell erklärt werden. Mit abnehmender Temperatur sollten sich benachbarte Ladungsdichtewellen analog zum Fall der Ladungsdichtewellen in TTF-TCNQ stärker festhalten. Es wird mehr Energie für das Befreien der Ladungsdichtewellen benötigt. Außerdem sollte mit abnehmender Temperatur die Korrelationslänge der Ladungsdichtewellen zunehmen. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Ladungsdichtewelle an einem Defekt mit starkem Störpotential festgehalten wird, steigt mit zunehmender Korrelationslänge der Ladungsdichtewelle. Auch die theoretische Vorhersage, dass mit infraroten Laserpulsen die Ladungsdichtewelle angeregt werden kann (siehe Abschnitt 6.3.1), kann mit dem Ladungsdichtewellenmodell verstanden werden. Nach dem Ladungsdichtewellenmodell liegt die Mindestenergie der Photonen von Laserpulsen bei  $E = 23 \text{ meV}$  für die Anregung der photoinduzierten strukturellen Phasenumwandlung. Dieser Photonenenergie entspricht eine

Wellenlänge von  $\lambda = 54\,000$  nm. Mit Laserpulsen der Wellenlänge  $\lambda = 50\,000$  nm sollte die photoinduzierte strukturelle Phasenumwandlung angeregt werden können. Mit Laserpulsen der Wellenlänge  $\lambda = 60\,000$  nm sollte die photoinduzierte strukturelle Phasenumwandlung nicht angeregt werden können.

Wie sehen die Terme des Hamilton-Operators des Ladungsdichtewellenmodells für den photoinduzierten Phasenübergang in TTF-CA aus? Zum einen werden für die Beschreibung der Ladungsdichtewellen in TTF-CA die Terme des Hamilton-Operators des erweiterten Hubbardmodells gebraucht. Das Auftreten von Ladungsdichtewellen in TTF-CA kann theoretisch mit dem Peierls-Hubbardmodell beschrieben werden [Hua00]. Für die Beschreibung des TTF-CA-Molekülstapels muss ein alternierendes Modell verwendet werden. Die Wechselwirkung zwischen den Stapeln sollte in einem weiteren Term beschrieben werden. Der Hamilton-Operator, der hier beschrieben wird, hat große Ähnlichkeit mit dem Hamilton-Operator des erweiterten Peierls-Hubbardmodells für TTF-CA in Referenz [Yon06b]. Mit diesem ist die freie Energie des Grundzustand und des ersten elektronischen Zustands von TTF-CA berechnet worden. Aus dem Verlauf des Potentials konnte das Schwellwertverhalten der photoinduzierten strukturellen Phasenumwandlung erklärt werden, siehe Abschnitt 6.3.1. Der Hamilton-Operator des Ladungsdichtewellenmodells sollte starke Ähnlichkeit mit dem Hamilton-Operator, der sich bei der Beschreibung der photoinduzierten strukturellen Phasenumwandlung von TTF-CA bewährt hat, aufweisen. Es sollte möglich sein, das Ladungsdichtewellenmodell auf eine mathematische Basis zu stellen, die mit dem Peierls-Hubbard-Modell in Referenz [Hua00] verträglich ist.

Was bringt das Ladungsdichtewellenmodell der photoinduzierten strukturellen Phasenumwandlung von TTF-CA? Bisher fehlte ein anschauliches Modell zur Beschreibung des Phasenübergangs in TTF-CA. Das anschauliche Dominomodell hat sich als falsch herausgestellt [Miz01]. Das Schwellwertverhalten der photoinduzierten strukturellen Phasenumwandlung von TTF-CA kann mit dem Dominomodell nicht erklärt werden. Mit dem Peierls-Hubbard-Modell kann die photoinduzierte strukturelle Phasenumwandlung von TTF-CA beschrieben werden. Diese Beschreibung ist eher mathematisch als anschaulich. Das Soliton-Antisoliton-Paar-Erzeugungsmodell [Cai00; Lut02] kann die Zunahme von neutralen TTF-Molekülen und neutralen CA-Molekülen innerhalb von 20 ps nach der Laseranregung nicht erklären



[Tan04a; Tan04b]. Das Ladungsdichtewellenmodell ist anschaulich und kann das Schwellwertverhalten der photoinduzierten strukturellen Phasenumwandlung von TTF-CA beschreiben. Das Ladungsdichtewellenmodell beschreibt die Auflösung der dreidimensionalen ferromagnetischen Ordnung nach der Laseranregung. Außerdem kann die Zunahme von neutralen TTF-Molekülen und neutralen CA-Molekülen innerhalb von 20 ps nach der Laseranregung mit dem Ladungsdichtewellenmodell erklärt werden. Mit dem Ladungsdichtewellenmodell können Ergebnisse von zeitaufgelösten Untersuchungen des photoinduzierten Phasenübergangs von der ionischen zur neutralen Phase von TTF-CA-Kristallen verstanden werden. Es können sowohl die Ergebnisse von zeitaufgelösten Röntgenbeugungsmessungen als auch die Ergebnisse von zeitaufgelösten Reflektionsmessungen verstanden werden. In Abschnitt 6.3.3 werden Ergebnisse von zeitaufgelösten Reflektionsmessungen und von zeitaufgelösten Röntgenbeugungsmessungen von TTF-CA-Kristallen mit dem Ladungsdichtewellenmodell erklärt. Mit dem Ladungsdichtewellenmodell sollten auch photoinduzierte Phasenumwandlungen in anderen Substanzen, wie z.B. TTF-TCNQ, beschrieben und vorhergesagt werden können.

### **6.3.3 Interpretation von Messergebnissen von zeitaufgelösten Untersuchungen des photoinduzierten I-N-Phasenübergangs mit dem Ladungsdichtewellenmodell**

In diesem Abschnitt werden einige Ergebnisse von zeitaufgelösten Untersuchungen des photoinduzierten Phasenübergangs in TTF-CA mit dem Ladungsdichtewellenmodell interpretiert. Es werden Ergebnisse der zeitaufgelösten Reflektivitätsmessungen von Tanimura [Tan04a; Tan04b] sowie von Iwai und Mitarbeitern [Iwa02; Oka04b; Iwa06] besprochen. Außerdem werden Ergebnisse der zeitaufgelösten Röntgenbeugungsmessung von Guérin und Mitarbeitern [Gué04a; Gué04b; Cai04; BLC05; Col06] besprochen. Es gibt einen wesentlichen Unterschied zwischen zeitaufgelösten Reflektivitätsmessungen und zeitaufgelösten Röntgenbeugungsmessungen. Mit zeitaufgelösten Reflektionsmessungen kann der photoinduzierte Phasenübergang nur im Volumen des TTF-CA-Kristalls untersucht werden, welches in der Nähe der Oberfläche liegt. Mit zeitaufgelösten Röntgendiffraktionsmessungen kann der photoinduzierte Phasenübergang im kompletten Volumen des TTF-CA-Kristalls, welches vom Röntgenstrahl

durchschienen wird, untersucht werden.

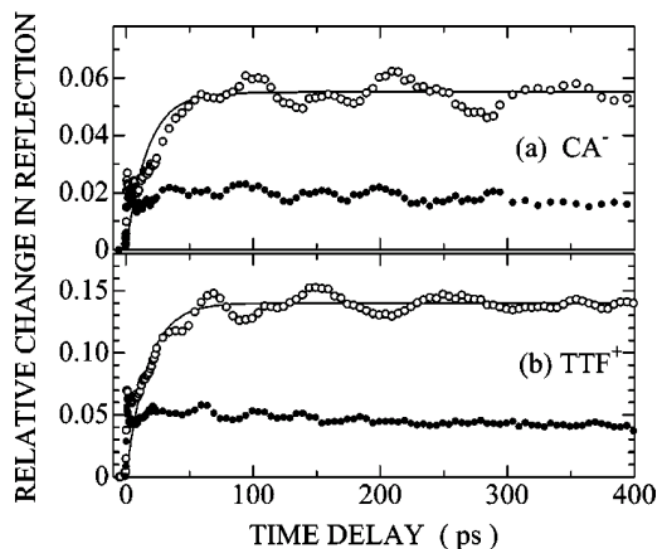


Abbildung 6.10: Abnahme der Konzentration von  $\text{TTF}^+$ -Kationen und  $\text{CA}^-$ -Anionen in Abhängigkeit der Zeitverzögerung [Tan04a; Tan04b]. a) Reduktion der Peakhöhe des Signals bei  $E = 2,61 \text{ eV}$  von parallel zur  $a$ -Achse polarisierten Laserpulsen zur Höhe eines Referenzsignals durch die Abnahme von  $\text{CA}^-$ -Anionen. b) Reduktion der Peakhöhe des Signals bei  $E = 2,25 \text{ eV}$  von senkrecht zur  $a$ -Achse polarisierten Laserpulsen zur Höhe eines Referenzsignals durch die Abnahme von  $\text{TTF}^+$ -Kationen. Die in a) und b) beschriebenen Signale entsprechen intramolekularen Anregungen von  $\text{TTF}^+$ -Kationen bzw.  $\text{CA}^-$ -Anionen. An der y-Achse ist die beschriebene Reduktion der Peakhöhe abzulesen. Je größer diese Reduktion ist, desto größer ist die Abnahme der Konzentration der  $\text{TTF}^+$ -Kationen bzw.  $\text{CA}^-$ -Anionen. Photonenenergie der anregenden Laserpulse:  $E = 1,54 \text{ eV}$ . Intensität der anregenden Laserpulse:  $I = 2,4 \times 10^{16} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2}$  (Kurve aus geschlossenen Kreisen) bzw.  $I = 5,2 \times 10^{16} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2}$  (Kurve aus offenen Kreisen). Proben temperatur:  $T = 6 \text{ K}$ .

Abbildung 6.10 zeigt die Entwicklung der Abnahme der Konzentration von  $\text{TTF}^+$ -Kationen bzw.  $\text{CA}^-$ -Anionen nach der Anregung mit dem Laserpuls. Die Abbildung stammt aus der zeitaufgelösten Untersuchung von Tanimura [Tan04a; Tan04b]. Es gibt im Reflektivitätsspektrum von TTF-CA Signale von intramolekularen Übergängen in  $\text{TTF}^+$ -Kationen,  $\text{TTF}^0$ -Molekülen,  $\text{CA}^-$ -Anionen und  $\text{CA}^0$ -Molekülen [Tok82b]. Die Höhe dieser Signale gibt Auskunft über die Anzahl dieser Ionen und Moleküle im TTF-CA-Kristall [Iwa06; Tok85; Tan04a; Tan04b]. In Abbildung 6.10 a) wird die Reduktion



der Peakhöhe des Signals bei  $E = 2,61$  eV von parallel zur  $a$ -Achse polarisierten Laserpulsen zur Höhe eines Referenzsignals als Funktion der Zeitverzögerung gezeigt. Diese Reduktion spiegelt die Abnahme von  $CA^-$ -Anionen wieder. In Abbildung 6.10 b) wird die Reduktion der Peakhöhe des Signals bei  $E = 2,25$  eV von senkrecht zur  $a$ -Achse polarisierten Laserpulsen zur Höhe eines Referenzsignals als Funktion der Zeitverzögerung gezeigt. Diese Reduktion spiegelt die Abnahme von  $TTF^+$ -Kationen wieder. Der Kurvenverlauf für  $TTF^+$ -Kationen entspricht dem Kurvenverlauf für  $CA^-$ -Anionen bei gleicher Laserintensität [Tan04b]. Es ist plausibel, dass die Summe der Anzahl von  $TTF^+$ -Kationen und neutralen TTF-Molekülen sowie die Summe der Anzahl von  $CA^-$ -Anionen und neutralen CA-Molekülen annähernd konstant bleibt [Tan04b]. Aus der Abbildung 6.10 kann somit auf die Zunahme von neutralen TTF-Molekülen und neutralen CA-Molekülen in Abhängigkeit der Zeitverzögerung geschlossen werden. Je größer die Werte sind, welche die Kurven in Abbildung 6.10 annehmen, desto größer ist die Konzentration der neutralen TTF-Moleküle bzw. der neutralen CA-Moleküle. Es wird der Verlauf der Kurven aus den offenen Kreisen besprochen. Die Photonenenergie der anregenden Laserpulse war  $E = 1,54$  eV. Die Intensität der anregenden Laserpulse betrug  $I = 5,2 \times 10^{16} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2}$ . Die Proben temperatur war  $T = 6$  K. Innerhalb von 1 ps nimmt die Konzentration von  $TTF^0$ -Molekülen und  $CA^0$ -Molekülen zu und fällt wieder etwas ab. Die Zunahme sollte auf die Bildung einzelner neutraler TTF-CA-Molekülpaare durch Ladungsübertrag erklärt werden können. Einzelne neutrale TTF-CA-Molekülpaare sind instabil in der ionischen Domäne und zerfallen wieder. Dabei wird auch Energie für die Anregung von Ladungsdichtewellen frei. Durch die Befreiung der Ladungsdichtewellen steigt die Konzentration von neutralen TTF-Molekülen und neutralen CA-Molekülen bis 50 ps nach der Anregung mit dem Laser. In der ansteigenden Flanke zwischen 0 ps und 50 ps sollte es Schwingungen mit der Periode 0,6 ps geben. Diese sind in einer zeitaufgelösten Reflektionsmessung von Iwai und Mitarbeitern in der entsprechenden Flanke im Verlauf des parallel zur  $a$ -Achse polarisierten Abtastpulses bei einer Photonenenergie von  $E = 2,25$  eV gefunden worden [Iwa02; Oka04b; Iwa06]. Die Proben temperatur in der Messung von Iwai und Mitarbeitern war  $T = 77$  K. Die Intensität in der Messung von Iwai und Mitarbeiter betrug  $I = 1,2 \times 10^{16} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2}$ . Die Wellenlänge der Pulse war  $\lambda = 1900$  nm. Die Schwingungen mit der Periode von 0,6 ps werden durch Ladungsdichtewellen und der damit verbundenen Peierls-Verzerrung hervorgerufen, wenn sich diese entlang der Molekülstapel bewegen, siehe Abschnitt 6.3.2. Im Bereich der Zeitverzögerung zwischen 50 ps und 500 ps schwankt die Anzahl der  $TTF^+$ -Kationen und der  $CA^-$ -Anionen um einen

gleichbleibendes Niveau, siehe Abbildung 6.10. 50 ps nach Laseranregung werden die befreiten Ladungsdichtewellen im Volumen des TTF-CA-Kristall, welches mit einer Reflektivitätsmessung untersucht werden kann, wieder festgehalten. Eine weitere Befreiung von Ladungsdichtewellen in diesem Volumen findet nicht statt. Dies erklärt das gleichbleibende Niveau der Anzahl der  $\text{TTF}^+$ -Kationen und der  $\text{CA}^-$ -Anionen in Abbildung 6.10 für das Intervall der Zeitverzögerung [50 ps;500 ps]. Die Schwankung um dieses Niveau wird im Rahmen des Ladungsdichtewellenmodells auf die Schwingungen der eingefangenen Ladungsdichtewellen mit  $T \approx 85$  ps zurückgeführt, siehe Abschnitt 6.3.2.

Guérin und Mitarbeiter untersuchten 2003 den photoinduzierten I-N-Übergang von TTF-CA [Gué04a; Gué04b; Cai04; BLC05; Col06]. Die Untersuchung ist am Messplatz ID09B an der ESRF durchgeführt worden. Der Messplatz wird in Abschnitt 6.1 beschrieben. Die Methode der Messung wird in Abschnitt 6.2 erläutert. Die Messung ist mit monochromatischen Röntgenpulsen durchgeführt worden. Im Folgenden werden die Messparameter aufgelistet:

- Wellenlänge der Röntgenstrahlung:  $\lambda = 0,7701 \text{ \AA}$
- Intensität des Röntgenstrahls:  $I = 1,5 \cdot 10^8 \text{ Photonen/s}$
- Repetitionsrate der Röntgenpulse:  $\nu = 896 \text{ Hz}$
- Laserintensität:  $2 \cdot 10^{16} \text{ Photonen/cm}^2/\text{Puls} \hat{=} 44 \text{ mW/mm}^2$
- Die Größenordnung der Länge der Laserpulse lag bei 150 fs
- Repetitionsrate der Laserpulse:  $\nu = 896 \text{ Hz}$
- Die Laserpulse waren parallel zur a-Achse des TTF-CA-Kristalls polarisiert
- Dimensionen des Kristalls:  $120\mu\text{m} \times 150\mu\text{m} \times 1000\mu\text{m}$
- Belichtungszeit pro Bild  $t = 20 \text{ s}$
- Drehwinkel pro Bild  $\Delta\phi = 2^\circ$

Abbildung 6.11 zeigt die Intensität einiger Röntgenreflexe als Funktion der Verzögerungszeit. Es gibt Bragg-Reflexe, deren Intensität charakteristisch für den Übergang von der ionischen Phase zur neutralen Phase sind. Im oberen Teil der Abbildung 6.11 ist der Verlauf der Intensität einiger dieser

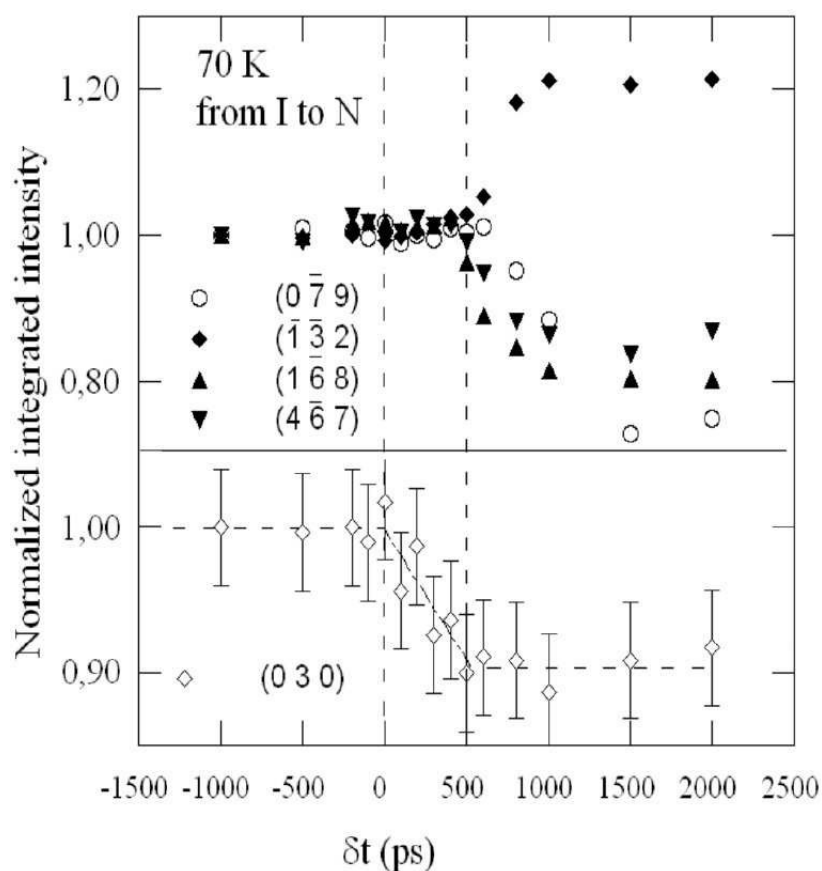


Abbildung 6.11: Intensität einiger Röntgenreflexe als Funktion der Verzögerungszeit [Gué04a]. Oben: Verlauf der Intensität von Reflexen, deren Intensität charakteristisch für den Übergang von der ionischen Phase zur neutralen Phase ist. Unten: Verlauf der Intensität des  $(0 3 0)$ -Reflexes. Die Intensität des  $(0 3 0)$ -Reflexes spiegelt den Grad der dreidimensionalen ferromagnetischen Ordnung in der ionischen Phase wider [Cai04; LCB98; LC96].

Reflexe dargestellt. Im unteren Teil der Abbildung 6.11 wird der Verlauf der Intensität des  $(0 3 0)$  Reflexes gezeigt. Der Strukturfaktor für die Einheitszelle für den  $(0 3 0)$  Reflex ist in der neutralen Phase null und in der ionischen Phase von null verschieden, siehe Abschnitt 3.2.1. Die Intensität des  $(0 3 0)$ -Reflexes hängt sowohl von der Größe der ionischen Domänen als auch von der Ordnung innerhalb der ionischen Domänen ab. Die Intensität des  $(0 3 0)$  Reflexes spiegelt den Grad der dreidimensionalen ferroelektrischen Ordnung in der ionischen Phase wider [Cai04; LCB98; LC96]. Der Verlauf der Intensität des  $(0 3 0)$  Reflexes

deutet daraufhin, dass die dreidimensionale ferromagnetische Ordnung in der ionischen Phase abnimmt. Diese Abnahme beginnt mit dem Eintreffen des Laserpulses an der Probe und dauert ungefähr 500 ps. Während dieser Zeitspanne ändern sich die Intensitäten der Reflexe, deren Intensitätsverläufe im oberen Teil der Abbildung 6.11 gezeigt werden, nicht. Die Intensitäten dieser Reflexe ändern sich im Intervall der Verzögerungszeiten zwischen 500 ps und 1000 ps. Diese Änderung deutet auf strukturelle Veränderungen in der Einheitszelle hin. Die Struktur verändert sich von der ionischen zur neutralen Phase [Cai04]. Die neutrale Phase wird dreidimensional ausgebildet [Tan04a].

Als mögliche Erklärung für die Abnahme der dreidimensionalen ferroelektrischen Ordnung nach Laseranregung wird in Referenz [Gué04b] eine Durchmischung von Phase ( $[\text{TTF}^+ \text{CA}^-] [\text{TTF}^+ \text{CA}^-] [\text{TTF}^+ \text{CA}^-]$ ) und Antiphase ( $[\text{CA}^- \text{TTF}^+] [\text{CA}^- \text{TTF}^+] [\text{CA}^- \text{TTF}^+]$ ) erwähnt. Mit wachsender Durchmischung dieser Phasen nimmt die Intensität des (0 3 0) Reflexes ab. Die Durchmischung von Phase und Antiphase wird auf die Erzeugung von Soliton-Antisoliton-Paaren zurückgeführt [Cai00; Lut02]. Das Ladungsdichtewellenmodell des photoinduzierten I-N-Übergangs von TTF-CA bietet eine andere Erklärung: Die Abnahme der dreidimensionalen Ordnung wird in diesem Modell auf die freie Verschiebbarkeit von Ladungsdichtewellen zurückgeführt.

Die befreiten Ladungsdichtewellen benachbarter Molekülstapel bewegen sich unabhängig voneinander. Innerhalb von 20 ps im Bereich der Eindringtiefe des Lasers im TTF-CA-Kristall wird durch die Laseranregung aus einer ionischen Domäne ein Mix aus den Phasen in Abbildung 6.8 a-f). Die ionische Phase die ionische Antiphase und die neutrale Phase sind nach 20 ps im Bereich der Eindringtiefe des Lasers im TTF-CA-Kristall durchmischt.

Die elektronische Welle, mit der Ladungsdichtewellen befreit werden, sollte sich für 500 ps im TTF-CA-Kristall in  $z$ -Richtung (siehe Abschnitt 6.3.2) ausbreiten. Diese Ausbreitung könnte die Abnahme der Intensität des (0 3 0) Reflexes im Bereich der Zeitverzögerung zwischen 0 ps und 500 ps erklären. Die Eindringtiefe der Laserstrahlung der Wellenlänge  $\lambda = 800$  nm beträgt ungefähr  $1 \mu\text{m}$  [Mes10]. Die Breite des transformierten Bereichs des TTF-CA-Kristalls betrug ungefähr  $30 \mu\text{m}$  [Gué04b]. Die Geschwindigkeit der elektronischen Welle kann auf  $v \approx \frac{30 \mu\text{m}}{500 \text{ps}} = 60\,000 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  geschätzt werden.

Wie im Fall der Durchmischung von ionischer Phase und Antiphase im Soliton-Antisoliton-Modell wird durch die Durchmischung von

unterschiedlichen Phasen im Rahmen des Ladungsdichtewellenmodells die dreidimensionale Ordnung der ionischen Phase abgebaut. Innerhalb von 500 ps breitet sich dieser Phasenmix von der Kristalloberfläche, auf die der Laserpuls trifft, bis zu einer Tiefe von  $30\ \mu\text{m}$  aus. Wie im Fall der Durchmischung von ionischer Phase und Antiphase im Soliton-Antisoliton-Modell wird durch die Durchmischung von unterschiedlichen Phasen im Rahmen des Ladungsdichtewellenmodells die dreidimensionale Ordnung der ionischen Phase abgebaut. Das Ladungsdichtewellenmodell sagt in Übereinstimmung mit dem Experiment die Zunahme von neutralen TTF-Molekülen und CA-Molekülen im Zeitraum 5 ps bis 20 ps nach der Anregung mit dem Laserpuls für zeitaufgelöste Reflektivitätsmessungen voraus, siehe Abbildung 6.10. Das Soliton-Antisoliton-Modell kann die Verringerung der Zahl der neutrale TTF-Moleküle und CA-Moleküle in diesem Zeitraum nicht erklären [Tan04a; Tan04b].

Im Bereich der Zeitverzögerung von ungefähr 20 ps bis 500 ps schwingen festgehaltene Ladungsdichtewellen kohärent um ihre Gleichgewichtsposition. Die Korrelationslänge dieser Schwingungen muss viel kleiner als  $30\ \mu\text{m}$  sein. Ansonsten sollten Modulationen im Verlauf der Intensität der Reflexe im oberen Teil der Abbildung 6.11 aufgrund von Modulationen des Struktur factors zu erkennen sein.

Sei LDW3 eine Ladungsdichtewelle, die zum Zeitpunkt  $t_3$  wieder eingefangen wird und einen eindimensionalen neutralen Bereich im TTF-CA-Kristall bildet. Die Schwingung der eingefangenen Ladungsdichtewelle LDW3 klingt zum Zeitpunkt  $t_4 \approx t_3 + 500\ \text{ps}$  ab. Mit dem Abklingen dieser Schwingungen ist eine Auflösung der Dimerisierung verbunden, siehe Abschnitt 6.3.2. Die Dimerisierung zwischen neutralen TTF-Molekülen und neutralen CA-Molekülen löst sich im Bereich der Ladungsdichtewelle LDW3 zum Zeitpunkt  $t_4$  auf. Zwischen 5 ps und 500 ps nach Laseranregung des TTF-CA-Kristalls werden Ladungsdichtewellen wieder eingefangen. Dementsprechend findet der Prozess der Auflösung der Dimerisierung zwischen 500 ps und 1000 ps nach Laseranregung statt. Der Prozess der Auflösung der Dimerisierung beginnt an der Kristallfläche, auf die der Laser trifft, und setzt sich ins Kristallinnere bis in eine Tiefe von  $30\ \mu\text{m}$  fort. Die Auflösung der dreidimensionalen Ordnung geht der Bildung der neutralen Phase voraus.

## 6.4 Vorschlag für eine zeitaufgelöste Strukturuntersuchung einer photoinduzierten strukturellen Phasentransformation von TTF-TCNQ-Kristallen

### 6.4.1 Die Idee

Es wird vorgeschlagen, eine zeitaufgelöste Messung an reinen TTF-TCNQ-Kristallen in der Tieftemperaturphase III durchzuführen. Die Untersuchung wird mit der „Optische-Anrege-Röntgenstrahl-Abtast-Technik“ durchgeführt, siehe Abschnitt 6.2. Für die Untersuchung wird der Messplatz ID09B an der ESRF, siehe Abschnitt 6.1, vorgeschlagen. Für die Untersuchung wird ein TTF-TCNQ-Kristall mit Defektkonzentration  $c_{\text{def}} \lesssim 0,001\%$  benötigt. Das vorgeschlagene Experiment entspricht zu großen Teilen der Untersuchung an TTF-CA-Kristallen, die in Abschnitt 6.3.3 beschrieben wird. Auf Details des vorgeschlagenen Experiments wird in Abschnitt 6.4.8 eingegangen.

Starke Elektronen-Gitter-Kopplungen ermöglichen kooperative Wechselwirkungen, mit denen makroskopische photoinduzierte strukturelle Phasenübergänge getrieben werden können [Kos05]. In TTF-TCNQ gibt es eine starke Elektronen-Gitter-Kopplung [Hee75a; Hee75b]. Das Auftreten einer photoinduzierten strukturellen Phasentransformation in TTF-TCNQ ist möglich. Die Beschreibung der photoinduzierten strukturellen Phasentransformation in TTF-TCNQ könnte ein analoges Modell zum Ladungsdichtewellenmodell für die photoinduzierte strukturelle Phasentransformation in TTF-CA leisten.

TTF-TCNQ ist in der Tieftemperaturphase III ein Isolator. Die Leitfähigkeit durch den Fröhlich-Mechanismus ist in dieser Phase geblockt, siehe Abschnitt 3.1.8. Durch die Aufnahme eines Energiequants von  $E \approx 5 \text{ meV}$  kann sich die Ladungsdichtewelle eines Molekülstapels gegen Ladungsdichtewellen in benachbarten Molekülstapeln verschieben, siehe Abschnitt 3.1.8. Die Aufnahme des Energiequants entspricht der Anregung der Phasenmode von Ladungsdichtewellen, siehe Abschnitt 2.1.9. Die Verbindung  $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$  („Potassium Molybdenum Blue Bronze“) ist ein quasi-eindimensionaler Ladungsdichtewellenleiter [Pou93; Tra81]. Auch die Verbindung  $\text{K}_{0,33}\text{MoO}_3$  („Potassium Molybdenum Red Bronze“) ist ein

quasi-eindimensionaler Ladungsdichtewellenleiter [Mit04; Zaw99; Tra82]. In den Verbindungen  $K_{0,3}MoO_3$  und  $K_{0,33}MoO_3$  konnte die Anregbarkeit von Phasenmoden und Amplitudenmoden der Ladungsdichtewellen im Experiment nachgewiesen werden [Ren04]. Die Anregung der Phasenmode erfolgte in diesem Experiment mit Laserpulsen, deren Feld parallel zur Richtung der Molekülketten polarisiert war. Mit Laserpulsen, deren elektrisches Feld in b-Richtung polarisiert ist, sollte die freie Verschiebbarkeit von Ladungsdichtewellen gegeneinander in TTF-TCNQ-Kristallen erreicht werden können. Aufgrund der starken Elektronengitter-Kopplung wird die Anregung kollektiv erfolgen. In einem makroskopischen Bereich wird eine strukturelle Phasenumwandlung induziert. TTF-TCNQ geht dabei durch photoinduzierte Phasenumwandlung von der Tieftemperaturphase III in eine neue leitende Phase über. Diese neue Phase ist der Raumtemperaturphase ähnlich. Die Korrelationslänge und die Amplitude der Ladungsdichtewellen entlang der Molekülstapel in der neuen Phase sollten aufgrund der niedrigen Temperatur größer als in der Raumtemperaturphase sein, siehe Abschnitt 3.1.4. Je größer die Korrelationslänge und die Amplitude von frei verschiebbaren Ladungsdichtewellen ist, desto größer sollte die Leitfähigkeit durch den Peierls-Fröhlich-Mechanismus sein, siehe Abschnitt 3.1.8. Die durch den Laserpuls induzierte Leitfähigkeit könnte noch größer als die maximale Leitfähigkeit von TTF-TCNQ unter statischen Bedingungen bei Normaldruck bei  $T = 58\text{ K}$  sein, siehe Abschnitt 3.1.8. Der Laserpuls schaltet TTF-TCNQ aus der Isolatorphase in die Leitfähigkeitsphase. Sei  $\Delta t_A$  die Zeit, die zur Anregung benötigt wird. Sei  $\Delta t_{\text{Laser}}$  die Dauer des anregenden Laserpulses. In niederdimensionalen Systemen konnten mit Laserpulsen mit  $\Delta t_{\text{Laser}} \approx 100\text{ fs}$  Phasenmoden von Ladungsdichtewellen mit  $100\text{ fs} \leq \Delta t_A \leq 1\text{ ps}$  angeregt werden [Ren04]. Es wird nun angenommen, dass diese Abschätzung auch für die Anregungszeit der Phasenmode von TTF-TCNQ gültig ist. Nach Abbildung 3.12 gilt für die Leitfähigkeit von TTF-TCNQ in der Tieftemperaturphase III:  $\sigma \approx 0\text{ }(\Omega\text{cm})^{-1}$ . In der Leitfähigkeitsphase gilt für die Leitfähigkeit am Maximum:  $\sigma \approx 10^4\text{ }(\Omega\text{cm})^{-1}$ . Mit 100 fs-Laserpulsen könnte die Leitfähigkeit von TTF-TCNQ innerhalb der Zeit  $t_A$  mit  $100\text{ fs} \leq \Delta t_A \leq 1\text{ ps}$  von  $\sigma \approx 0\text{ }(\Omega\text{cm})^{-1}$  auf Werte von  $\sigma \gtrsim 10^4\text{ }(\Omega\text{cm})^{-1}$  geschaltet werden.

Ladungsdichtewellen benachbarter Molekülstapel treten miteinander in Wechselwirkung. Es ist denkbar, dass Energie von einer Ladungsdichtewelle auf eine benachbarte Ladungsdichtewelle übertragen werden könnte. Der Zustand der Beweglichkeit könnte von einer Ladungsdichtewelle auf benachbarte Ladungsdichtewellen übertragen werden. Sei  $B$  der Bereich des



TTF-TCNQ-Kristalls, der innerhalb der Eindringtiefe des Lasers liegt. Es ist möglich, dass sich die photoinduzierte Phase vom Bereich  $B$  auf den ganzen TTF-TCNQ-Kristall ausbreitet.

In der Tieftemperaturphase III sind die Intensitäten von Satellitenspots in den Beugungsbildern relativ zu den anderen strukturellen Phasen stark, siehe Abschnitt 3.1.5. Diffuse Ebenen gibt es in der Tieftemperaturphase III nicht. In der Raumtemperaturphase ist die Intensität von diffusen Ebenen in den Beugungsbildern relativ zu den anderen strukturellen Phasen stark. In der Raumtemperaturphase gibt es keine Satellitenspots. Aus den Intensitäten von Satellitenspots und diffusen Ebenen in den Beugungsbildern kann der Anteil der strukturellen Phasen bestimmt werden. Aus der zeitaufgelösten Messung dieser Größen können Rückschlüsse auf die Entwicklung der Raumtemperaturphase aus der Tieftemperaturphase III gezogen werden. Mit der „Optischen-Anrege-Röntgenstrahl-Abtast-Technik“ kann die photoinduzierte strukturelle Phasentransformation von der Tieftemperaturphase III zur Raumtemperaturphase untersucht werden. Aus der Entwicklung der Raumtemperaturphase nach Anregung mit dem Laserpuls kann auf die Entwicklung der Fröhlich-Leitfähigkeit geschlossen werden. Die Abhängigkeit der Entwicklung der Leitfähigkeit nach der Anregung mit einem Laserpuls von folgenden Parametern ist interessant:

- Proben temperatur
- Intensität des Laserpulses
- Wellenlänge des Laserpulses
- Dauer des Laserpulses

Für technische Anwendungen sind Parametersätze interessant, für welche die Dauer der leitenden Phase kurz ist. So kann TTF-TCNQ als ein Schalter für elektrische Spannungen oder für elektrische Ströme mit hoher Repetitionsrate verwendet werden. Weiter sind Parametersätze interessant, für die sich die leitende Phase vom Bereich der Eindringtiefe des Laserpulses weiter ausbreitet. Mit diesen Parametersätzen könnten auch TTF-TCNQ-Kristalle mit größerer Dicke als die Eindringtiefe des Lasers als Schalter mit hoher Effektivität verwendet werden. Die Untersuchung von kooperativen Effekten ist für die Grundlagenforschung interessant. Außerdem ist das kontrollierte Anregen der Phasenmoden und der Amplitudenmoden von Ladungsdichtewellen interessant für die



Datenspeicherung und Datenverarbeitung im Femtosekundenbereich [Mih02].

## 6.4.2 Messparameter

Im Folgenden werden die Parameter für die zeitaufgelöste Messung aufgelistet:

- Wellenlänge der Röntgenstrahlen  $\lambda = 0,6888 \text{ \AA}$ .
- Intensität des Röntgenstrahls  $I = 2,8 \cdot 10^{11} \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mm}^2}$
- Repetitionsrate der Röntgenpulse  $\nu = 986,3 \text{ Hz}$
- Fokus des Röntgenstrahls  $A_{\text{Fokus}} = 30 \text{ \mu m} \times 60 \text{ \mu m}$   
(horizontal  $\times$  vertikal)
- Wellenlänge der Laserstrahlung  $\lambda = 1300 \text{ nm}$
- Laserintensität  $I = 0,6 \text{ mW/mm}^2 \hat{=} 4 \cdot 10^{14} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2 \text{ Puls}}$
- Länge der Laserpulse  $\Delta t \approx 100 \text{ fs}$
- Repetitionsrate der Laserpulse  $\nu = 986,3 \text{ Hz}$
- Polarisation der Laserpulse: senkrecht zum Lasertisch
- Kristalldimensionen  $10 \text{ \mu m} \times 40 \text{ \mu m} \times 100 \text{ \mu m}$
- Defektkonzentration der TTF-TCNQ-Kristalle  $c_{\text{def}} \lesssim 0,001 \%$
- Temperatur  $T = 30 \text{ K}$
- Drehwinkel pro Bild  $\Delta\varphi = 1^\circ$
- Drehwinkelbereich  $\varphi \in [0^\circ; 1^\circ]$
- Orientierung  $\vec{a} \parallel \vec{\varphi} \wedge \angle(\vec{b}, \vec{k}_{\text{ein}}) = 87,5^\circ$  für  $\varphi = 0,5^\circ$ ;  
 $\vec{k}_{\text{ein}}$  Wellenvektor der einfallenden Röntgenstrahlung
- Detektor marCCD 133
- Detektorabstand  $d = 70 \text{ mm}$
- Belichtungszeit pro Bild  $t = 15 \text{ s}$

Die Messparameter sind auf die zeitaufgelöste Untersuchung des  $(-0,25 \ 0,705 \ 0)$  Satellitenspots ausgerichtet. Die Parameter Wellenlänge der Röntgenstrahlung, Intensität der Röntgenstrahlung, Repetitionsrate der Röntgenpulse, Länge der Laserpulse und Repetitionsrate der Laserpulse sind Standardeinstellungen am Messplatz ID09B. Die Fokusfläche des Röntgenstrahls ist etwas kleiner als die  $ab$ -Fläche des TTF-TCNQ-Kristalls. Der Röntgenstrahl trifft hauptsächlich den TTF-TCNQ-Kristall. Streuung des Röntgenstrahls an der Glasnadel und am Kleber sind gering. Das Signal zu Untergrundverhältnis der Reflexe ist groß. Für die Wellenlängen  $\lambda = 660 \text{ nm}$  und  $\lambda = 1300 \text{ nm}$  ist die Eindringtiefe für parallel zur  $b$ -Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung in TTF-TCNQ lokal maximal. Nach der Messung von Tanner und Mitarbeitern beträgt die Eindringtiefe für parallel zur  $b$ -Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung für  $\lambda = 1300 \text{ nm}$ :  $\delta = 500 \text{ nm}$ . Die Polarisationsrichtung der Laserpulse muss für die vorgegebene Orientierung senkrecht zum Lasertisch sein, um nahezu parallel zur  $b$ -Achse zu verlaufen. Die Wahl der übrigen Parameter wird in den folgenden Abschnitten begründet.

### 6.4.3 Messreflex und Präparation

Es sollte die Intensität eines Satellitenspots gemessen werden, für den folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- Günstiges Verhältnis von Intensität zu Untergrundintensität
- Vorhandensein einer Orientierung des TTF-TCNQ-Kristalls, bei der gleichzeitig ...
  - ... der Glanzwinkel des Satellitenspots liegt
  - ... der Betrag der Projektion der Richtung des einfallenden Röntgenstrahls auf die Normale der  $ab$ -Ebene möglichst groß ist. Je größer diese Projektion ist, desto größer wird das Volumen des TTF-TCNQ-Kristalls, welches innerhalb der Eindringtiefe der Laserstrahlung liegt.
  - ... der Betrag der Projektion der Polarisationsrichtung des Laserstrahls auf die  $b$ -Achse möglichst groß ist. Je größer diese Projektion ist, desto effektiver wird die Phasenmode der Ladungsdichtewelle angeregt.

Der  $(-0,25 \ 0,705 \ 0)$  Satellitenspot erfüllt diese Voraussetzungen. Das Verhältnis von Intensität zu Untergrundintensität ist für den intensiven  $(-0,25 \ 0,705 \ 0)$  Satellitenspot groß, siehe Abschnitt 5.6. Für TTF-TCNQ-Kristalle mit normaler Morphologie gibt es die geforderte Orientierung für den  $(-0,25 \ 0,705 \ 0)$  Satellitenspot. Die Präparation der TTF-TCNQ-Kristalle für die Einstellung dieser Orientierung ist einfach. Der TTF-TCNQ-Kristall wird mit der Kante, die in  $a$ -Richtung verläuft an die Glasnadel geklebt. Die Glasnadel ist im Präparateträger befestigt. Der Präparateträger wird in den Goniometerkopf mit eingebauter Eulerwiege befestigt. Der Goniometerkopf mit eingebauter Eulerwiege wird auf das Einkreisdiffraktometer geschraubt. Wenn die Nadel gerade im Präparateträger liegt, verläuft die  $a$ -Achse des TTF-TCNQ-Kristalls parallel zur Drehachse des Einkreisdiffraktometers. Mit der Orientierungsmatrix kann überprüft werden, ob die  $a$ -Achse tatsächlich parallel zur Drehachse verläuft. Falls dies nicht der Fall sein sollte, kann mit der Eulerwiege am Goniometerkopf nachjustiert werden. Wenn die  $a$ -Achse parallel zur Drehachse verläuft steht diese senkrecht zum Röntgenstrahl für jeden Drehwinkel des Einkreisdiffraktometers. Der  $(-0,25 \ 0,705 \ 0)$  Satellitenspot erscheint bei zwei Glanzwinkeln. Bei diesen Glanzwinkeln betragen die Winkel zwischen  $b$ -Achse und der Richtung des einfallenden Röntgenstrahls  $\tilde{\alpha}_1 = 87,5^\circ$  und  $\tilde{\alpha}_2 = -85,0^\circ$ . Der  $(0,25 \ -0,705 \ 0)$  Satellitenspot, der beim Glanzwinkel, für den  $\tilde{\alpha}_1 = 87,5^\circ$  gilt, erscheint, wird im Folgenden als  $(0,25 \ -0,705 \ 0)^+$  Satellitenspot bezeichnet. Der  $(0,25 \ -0,705 \ 0)$  Satellitenspot, der beim Glanzwinkel, für den  $\tilde{\alpha}_1 = -85,0^\circ$  gilt, erscheint, wird im Folgenden als  $(0,25 \ -0,705 \ 0)^-$  Satellitenspot bezeichnet. Es soll für die zeitaufgelöste Untersuchung der Glanzwinkel, für den  $\tilde{\alpha}_1 = 87,5^\circ$  gilt, eingestellt werden. Der Betrag der Projektion der Polarisationsrichtung des senkrecht zum Lasertisch polarisierten Laserlichts auf die  $b$ -Achse ist für diese Orientierung etwas größer. Die Polarisationsrichtung des Laserlichts liegt für  $\tilde{\alpha}_1 = 87,5^\circ$  fast parallel zur  $b$ -Achse.

Der  $(0,25 \ -0,705 \ 0)$  Satellitenspot erscheint beim Beugungswinkel von  $2\theta = 7,514^\circ$ . Der Polarisationsfaktor kann mit den Formeln in Tabelle 2.1 berechnet werden. Dieser beträgt:  $P = 0,9998$ . Die Intensitätsminderung des  $(0,25 \ -0,705 \ 0)$  Satellitenspots durch den Polarisationsfaktor ist zu vernachlässigen. Mit dem Parameter „REFLECTING\_RANGE“ wird mit dem Programm „XDS“ der Drehwinkel angegeben, für den Reflexe die Ewald-Kugel auf dem kürzesten Weg komplett durchqueren [Kab09]. Dieser Parameter beträgt für die TTF-TCNQ-Probe „P4“ (siehe Abschnitt 5.6.3): REFLECTING\_RANGE =  $0,374^\circ$ . Der Beugungsvektor des  $(0,25 \ -0,705 \ 0)$

Satellitenspot steht fast senkrecht auf der Drehachse. Der Weg durch die Ewald-Kugel ist für den (0,25 -0,705 0) Satellitenspot für diese Orientierung des TTF-TCNQ-Kristalls somit relativ kurz. Für die vorgeschlagene zeitaufgelöste Untersuchung sollte ein Drehwinkelbereich von einem Grad ausreichend für die Aufnahme der integrierten Intensität des (0,25 -0,705 0) Satellitenspots sein.

#### 6.4.4 Abschätzung der Belichtungszeit

In diesem Abschnitt wird die Belichtungszeit für den (0,25 -0,795 0) Satellitenspot für die in Abschnitt 6.4.2 beschriebenen Messparameter abgeschätzt. Das für die gegebene Orientierung des TTF-TCNQ-Kristalls vom Röntgenstrahl durchsetzte Volumen beträgt:  $\tilde{V}_1 \approx 10 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m} = 18\,000 \mu\text{m}^3$ . In Abschnitt 5.6.2 wird die Belichtungszeit für den Satellitenspot (0,25 -0,795 0) an verschiedenen Messplätzen für einen reinen TTF-TCNQ-Kristall ( $c_{\text{def}} \lesssim 0,001\%$ ) abgeschätzt. Die Belichtungszeit für den (0,25 -0,795 0) Satellitenspot wird für den Messplatz ID09B im zeitaufgelösten Modus auf  $t = 2,6 \text{ s}$  geschätzt. Nach dieser Zeit liegt die integrierte Intensität des (0,25 -0,795 0) Satellitenspot drei Standardabweichungen über dem Untergrund. Die Größe des Fokus des Röntgenstrahls, die für die Abschätzung in Abschnitt 5.6.2 verwendet wird, beträgt  $A = 30 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ . Die Abschätzung in Abschnitt 5.6.2 gilt für ein vom Röntgenstrahl durchsetztes Volumen von  $\tilde{V}_2 = 43\,000 \mu\text{m}^3$ . Die integrierte Intensität für den (0,25 -0,795 0) Satellitenspot für das vorgeschlagene Experiment ist ungefähr um den Faktor  $\frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2}$  kleiner als in Abschnitt 5.6.2 angegeben wird. Die Belichtungszeit ist ungefähr um den Faktor  $\left(\frac{\tilde{V}_1}{\tilde{V}_2}\right)^2$  größer als in Abschnitt 5.6.2 angegeben wird. Die Belichtungszeit für den (0,25 -0,795 0) Satellitenspot sollte für das vorgeschlagene Experiment  $t \approx 15 \text{ s}$  betragen. Nach dieser Zeit liegt die integrierte Intensität des (0,25 -0,795 0) Satellitenspots drei Standardabweichungen über dem Untergrund.

Die angegebene Belichtungszeit für den (0,25 -0,795 0) Satellitenspot für das vorgeschlagene Experiment wird nun überprüft. Es wird die Belichtungszeit auf einem zweiten Weg, der vom ersten unabhängig ist, berechnet. Im Rahmen dieser Doktorarbeit sind TTF-CA-Kristalle der Dimension  $10 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  am Messplatz ID09B im zeitaufgelösten Modus untersucht worden. Die Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung betrug  $\lambda = 0,6888 \text{ \AA}$ . Die Messung

ist bei einer Temperatur von  $T = 100$  K durchgeführt worden. Nach einer Belichtungszeit von  $t = 10$  s eines Beugungsbildes, bei dem der TTF-CA-Kristall um  $\Delta\varphi = 1^\circ$  von  $\phi = 153^\circ$  nach  $\phi = 154^\circ$  gedreht worden ist, betrug die Intensität des (1 0 1) Reflexes:  $I = 523 \pm 37$  Counts. Während dieser Messung ist der TTF-CA-Kristall nicht mit Laserpulsen angeregt worden. Die Intensität ist mit dem Programm „XDS“ bestimmt worden [Kab88b; Kab93]. Der Beugungswinkel des (1 0 1) Reflexes betrug:  $2\theta = 6,567^\circ$ . Der Polarisationsfaktor des (1 0 1) Reflexes war:  $P = 0,9935$ . Auf den Beugungsbildern mit ( $\varphi \in [154^\circ; 155^\circ]$ ) und ( $\varphi \in [152^\circ; 153^\circ]$ ) ist der (1 0 1) Reflex nicht zu erkennen. Der Röntgenstrahl fiel bei der Aufnahme des (1 0 1) Reflexes von TTF-CA fast senkrecht auf die Grundfläche des plättchenförmigen TTF-CA-Kristalls. Bei einer Temperatur von  $T = 100$  K ist TTF-CA in der neutralen Phase. Für eine Temperatur von  $T = 90$  K beträgt der Strukturfaktor von TTF-CA in der neutralen Phase  $F_{(1\ 0\ 1)} = 7,57$ . Dieser Wert ist aus den Daten in Referenz [LC95] mit dem Programm „PowderCell“ [Kra96] berechnet worden. Die Intensität des intensiven Satellitenspots (0,25 -0,795 0) sollte ungefähr 1400 mal schwächer als die Intensität des intensivsten Bragg-Reflexes 0 1 3 von TTF-TCNQ sein. Der 0 1 3 Reflex von TTF-TCNQ-Kristallen hat in der Tieftemperaturphase III einen Strukturfaktor von  $F_{(013)} = 129,74$ , siehe Abschnitt 5.6.4. Die relative Abweichung zwischen den Volumina der Einheitszellen von TTF-TCNQ und TTF-CA liegt bei Raumtemperatur unterhalb 4%, siehe Abschnitt 3.1.2 und Abschnitt 3.2.1. Die relative Abweichung zwischen den Volumina der Einheitszellen von TTF-TCNQ und TTF-CA kann im Rahmen dieser Abschätzung vernachlässigt werden. Die Zahl der Einheitszellen, aus denen ein  $10\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  TTF-CA-Kristall aufgebaut ist entspricht ungefähr der Zahl der Einheitszellen, die ein  $10\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  TTF-TCNQ-Kristall enthält. Die Polarisationsfaktoren des (1 0 1) Reflexes aus der TTF-CA-Messung und des (0,25 -0,795 0) Satellitenspots für die vorgeschlagene zeitaufgelöste TTF-TCNQ-Messung weichen um weniger als 1% voneinander ab. Diese Abweichung kann im Rahmen dieser Abschätzung vernachlässigt werden. Für einen TTF-TCNQ-Kristall mit den Dimensionen  $10\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  gilt für die integrierte Intensität des (0,25 -0,795 0) Satellitenspots auf einem Beugungsbild mit  $\Delta\varphi = 1^\circ$  nach einer Belichtungszeit von  $t = 10$  s:  $I \approx 523 \text{ Counts} \cdot \frac{129,74^2}{1400 \cdot 7,57^2} \approx 109 \text{ Counts}$ .

Der Fehler für die abgeschätzte Intensität des (0,25 -0,795 0) Satellitenspots für die zeitaufgelöste TTF-TCNQ-Untersuchung sollte aus zwei Gründen kleiner als der Fehler der Intensität des (1 0 1) Reflexes in der TTF-CA-Messung sein. Erstens: Der (0,25 -0,795 0) Satellitenspot liegt für

die zeitaufgelöste TTF-TCNQ-Untersuchung bei einem größeren Beugungswinkeln als der (1 0 1) Reflex in der TTF-CA-Messung. Bei größeren Beugungswinkeln ist die Untergrundintensität kleiner. Mit abnehmender Untergrundintensität wird auch der Fehler der Intensität des Reflexes bzw. Satellitenspots tendenziell kleiner. Zweitens: Die Intensität des (0,25 -0,795 0) Satellitenspot von TTF-TCNQ ist nach gleicher Belichtungszeit bei gleicher Kristallgröße kleiner als die Intensität des (1 0 1) Reflexes von TTF-CA. Mit abnehmender Intensität des Reflexes bzw. Satellitenspots wird auch der Fehler tendenziell kleiner.

In der zeitaufgelösten Messung von TTF-TCNQ-Kristallen liegt der (0,25 -0,795 0) Satellitenspot bei einem Beugungswinkel von  $2\theta = 7,51^\circ$ . Dieser Wert ist mit einem C++-Programm berechnet worden. Der (1 0 1) Reflex von TTF-CA lag bei einem Beugungswinkel von  $2\theta = 6,57^\circ$ . Der Untergrund im Bereich des (1 0 1) Reflexes liegt bei 28 Counts. Der Untergrund im Bereich, in dem der (0,25 -0,795 0) Satellitenspot in der TTF-TCNQ-Messung erscheinen würde, liegt bei 27 Counts. Der integrierte Untergrund unter dem (1 0 1) Reflex kann auf ungefähr  $I_U \approx 37^2 \text{ Counts} - 523 \text{ Counts} = 846 \text{ Counts}$  geschätzt werden. Der integrierte Untergrund unter dem (0,25 -0,795 0) Satellitenspot sollte ungefähr  $I_U \approx 846 \text{ Counts} \cdot \frac{27}{28} \text{ Counts} \approx 816 \text{ Counts}$  betragen. Der Fehler für die Intensität des (0,25 -0,795 0) Satellitenspots kann auf den Wert  $\Delta I \approx \sqrt{(816 + 109) \text{ Counts}} \approx 30 \text{ Counts}$  geschätzt werden. Dieser Wert gilt für eine Belichtungszeit von  $t = 10 \text{ s}$ . Für die Belichtungszeit, nach der die Intensität des (0,25 -0,795 0) Satellitenspots von TTF-TCNQ um drei Standardabweichungen über dem Untergrund liegt, gilt:  $t \approx 7 \text{ s}$ .

Der Wert der zweiten Abschätzung für die Belichtungszeit von circa 10 s weicht um ungefähr 50 % vom Wert der ersten Abschätzung ab. Aus beiden Abschätzungen kann folgender Schluss gezogen werden: Eine Belichtungszeit von 15 s sollte für die Aufnahme des (0,25 -0,795 0) Satellitenspots mit  $\frac{I}{\Delta I} \geq 3$  ausreichend sein.

Die Intensität von diffusen Ebenen liegt drei Größenordnungen unterhalb der Intensität von Satellitenspots in reinen TTF-TCNQ-Kristallen. Die Belichtungszeit für diffuse Ebenen im zeitaufgelösten Modus am Messplatz ID09B sollte somit in der Größenordnung von Jahren liegen. Für das vorgeschlagene zeitaufgelöste Experiment am Messplatz ID09B ist die Intensität von Satellitenspots die interessierende Messgröße. Diffuse Ebenen sind für das vorgeschlagene Experiment am Messplatz ID09B nicht als Messsignal geeignet.

### 6.4.5 Photonenenergie des anregenden Laserpulses

Für die Wahl der Photonenenergie des Laserpulses sind folgende Aspekte zu beachten:

- Für die Anregung der Verschiebbarkeit von Ladungsdichtewellen in der Tieftemperaturphase III ist mindestens eine Photonenenergie von  $E = 5 \text{ meV}$  erforderlich.
- Die Eindringtiefe soll möglichst groß sein.
- Durch den Laserpuls sollen so wenig Defekte wie möglich erzeugt werden.

Für die Photonenenergie des anregenden Laserpulses wird der Wert  $E = 0,95 \text{ eV}$  vorgeschlagen. Diesem Wert entspricht eine Wellenlänge von  $\lambda = 1300 \text{ nm}$  und einer Wellenzahl von  $\bar{\nu} = 7700 \text{ cm}^{-1}$ . Die Photonenenergie reicht aus um Ladungsdichtewellen in der Tieftemperaturphase III zu verschieben. Nach der Messung von Tanner und Mitarbeitern [Tan76b] nimmt die Eindringtiefe für  $\lambda = 1300 \text{ nm}$  bzw.  $\bar{\nu} = 7750 \text{ cm}^{-1}$  mit  $\delta = 500 \text{ nm}$  ein Maximum an, siehe Abschnitt 4.4.2.

In Abschnitt 3.1.9 ist beschrieben worden, wie empfindlich die Intensität von Satellitenspots von der Defektkonzentration abhängt. Das Experiment soll mit reinen TTF-TCNQ-Kristallen durchgeführt werden. Während der Messung soll die Defektkonzentration im TTF-TCNQ-Kristall so wenig wie möglich steigen. Die Intensität und die Photonenenergie des anregenden Laserpulses sollte so gewählt sein, dass die Erzeugung von Defekten im TTF-TCNQ-Kristall möglichst gering ist. Defekte in TTF-TCNQ können durch elektromagnetische Strahlung entstehen [Mih82]. Die Defekte können in Prozessen entstehen, an deren Beginn die Ionisation eines Moleküls oder auch möglicherweise die Generation eines Elektronen-Loch-Paares steht [Mih82]. Die Ionisierungsenergie von TTF-Molekülen beträgt  $E = 6,85 \text{ eV}$  und die Elektronenaffinität des TCNQ-Moleküls beträgt  $E = 2,8 \text{ eV}$ , siehe Abschnitt 3.2.3 Die Elektronenaffinität des TCNQ-Moleküls entspricht der Ionisierungsenergie des TCNQ<sup>-</sup>-Anions [Rie91]. Die Photonenenergie liegt unterhalb der Ionisierungsenergien von TTF-Molekülen  $E = 6,85 \text{ eV}$  und TCNQ<sup>-</sup>-Anionen  $E = 2,8 \text{ eV}$ , siehe Abschnitt 3.2.3. Die Ionisierungsenergie von TTF<sup>+</sup>-Kationen ist höher als die Ionisierungsenergie von TTF-Molekülen und die Ionisierungsenergie von TCNQ-Molekülen ist höher als die Ionisierungsenergie von TCNQ<sup>-</sup>-Anionen. Die Molekülstapel bestehen hauptsächlich aus TTF<sup>+</sup>-Kationen TTF-Molekülen



TCNQ-Molekülen und TCNQ<sup>-</sup>-Anionen, siehe Abschnitt 3.2.3. Die Produktion von Defekten durch Ionisation durch Ein-Photon-Prozesse kann für die Photonenenergie  $E = 0,95 \text{ eV}$  vernachlässigt werden. Die Produktion von Defekten durch Elektron-Loch-Anregung kann nicht ausgeschlossen werden. Dafür müsste die Photonenenergie deutlich kleiner als die Breite der Energielücke im Elektronenband  $2\Delta = 0,14 \text{ eV}$  sein. Die Produktion von Laserpulsen mit Photonenenergien, die deutlich unterhalb von  $0,14 \text{ eV}$  liegen, ist für das Lasersystem an der Strahlführung ID09B nicht vorgesehen [Wul06a; Wul06c]. Laserpulse mit Photonenenergien von  $E = 0,95 \text{ eV}$  können mit dem Lasersystem an der ESRF produziert werden [Ewa07].

### 6.4.6 Intensität des anregenden Laserpulses

Je kleiner die Intensität des anregenden Laserpulses ist, desto kleiner ist die Produktionsrate von Defekten. Die Intensität sollte mindestens eine Größenordnung unterhalb der Zerstörschwelle der TTF-TCNQ-Kristalle liegen. Gleichzeitig muss die Intensität größer als der Schwellwert der Intensität für die Befreiung von Ladungsdichtewellen sein.

Die Zerstörschwelle für TTF-CA-Kristalle liegt für 100 fs-Laserpulse für eine Photonenenergie von  $E = 1,55 \text{ eV}$  bei einer Laserintensität von  $I_S \approx 40 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  [Mes10]. Dieser Wert ist für eine Repetitionsrate des Lasers von  $\nu = 20 \text{ Hz}$  bestimmt worden. Eine Photonenenergie von  $E = 1,55 \text{ eV}$  entspricht einer Wellenlänge von  $\lambda = 800 \text{ nm}$ . Der Laserintensität von  $I_S \approx 40 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  bei  $\nu = 20 \text{ Hz}$  und  $\lambda = 800 \text{ nm}$  entspricht der Photonenfluss von  $\Phi_S \approx 0,8 \times 10^{16} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2 \text{ Puls}}$ . Die Zerstörschwelle für eine Repetitionsrate von  $\nu = 1000 \text{ Hz}$  könnte bei einem etwas kleineren Wert liegen. Für die Eindringtiefe gilt für elektromagnetische Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 800 \text{ nm}$  für TTF-CA-Pulver:  $\delta \approx 1 \mu\text{m}$  [Mes10]. Dieser Wert wird als Näherung für die Eindringtiefe für TTF-CA-Kristalle für parallel zur  $a$ -Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 800 \text{ nm}$  genommen. In TTF-TCNQ-Kristallen beträgt die Eindringtiefe für parallel zur  $b$ -Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung mit der Wellenlänge  $\lambda = 1300$ :  $\delta = 500 \text{ nm}$ . Die Zerstörschwelle für TTF-TCNQ-Kristalle für parallel zur  $b$ -Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung mit der Wellenlänge  $\lambda = 1300$  kann auf folgenden Wert abgeschätzt werden:

$$\tilde{I}_S \lesssim 0,8 \times 10^{16} \frac{\text{Photonen}}{\text{Puls}} \cdot \frac{1300 \cdot 500 \text{ nm}}{800 \cdot 1 \mu\text{m}} = 6,5 \times 10^{15} \frac{\text{Photonen}}{\text{Puls}}.$$

Es wird nun die Mindestintensität des Laserpulses für die Anregung des



photoinduzierten Phasenübergangs in TTF-TCNQ-Kristallen abgeschätzt. In der Tieftemperaturphase III kann eine Ladungsdichtewelle mit Energiequanten von 5 meV pro Periode der Ladungsdichtewelle befreit werden, siehe Abschnitt 3.1.8. In diesem zeitaufgelösten Experiment werden zur Anregung Laserpulse mit Photonenenergien von  $E = 0,95 \text{ eV}$  mit parallel zur  $b$ -Achse polarisiertem Licht genutzt. Die Eindringtiefe dieser Pulse beträgt  $\delta = 500 \text{ nm}$ . Innerhalb der Eindringtiefe des Lasers soll auf eine Ladungsdichtewellenperiode durchschnittlich mindestens ein 5 meV Energiequant pro Laserpuls kommen. Pro Einheitszelle gibt es vier Molekülstapel, siehe Abschnitt 3.1.2. Das Volumen der Einheitszelle ergibt sich aus den Zellparametern der Probe „2a03“ für eine Temperatur von  $T = 10 \text{ K}$  im Anhang A.1 zu:  $V \approx 807 \text{ \AA}^3$ . Die Periode der Überstruktur beträgt  $u = 3,4b$ , siehe Abschnitt 3.1.3. Die Mindestintensität ergibt sich zu:  $I_{\min} = \frac{5 \text{ meV}}{0,95 \text{ eV}} \cdot \frac{4 \cdot 500 \text{ nm}}{3,4 \cdot 807 \text{ \AA}^3} \frac{\text{Photonen}}{\text{Puls}} \approx 3,8 \cdot 10^{14} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2 \text{ Puls}}$ . Die Mindestintensität ist temperaturabhängig. Für Temperaturen, die nah an der Phasenübergangstemperatur liegen, sollte die Mindestintensität kleiner sein. So beträgt zum Beispiel der Schwellwert der Intensität für die Anregung des photoinduzierten Phasenübergangs in TTF-CA-Kristallen für  $T = 4 \text{ K}$  für die Photonenenergie von  $E = 0,65 \text{ eV}$  bei einer Pulsdauer von 100 fs:  $I_S \approx 3 \times 10^{15} \frac{\text{Photonen}}{\text{Puls}}$  [Oka04b]. Bei einer Temperatur von  $T = 77 \text{ K}$  gilt für den Schwellwert der Intensität für die Anregung des photoinduzierten Phasenübergangs in TTF-CA-Kristallen bei den gleichen übrigen Parametern:  $I_S < 2 \times 10^{14} \frac{\text{Photonen}}{\text{Puls}}$  [Oka04b].

In der Tieftemperaturphase III von TTF-TCNQ sollte mit einer Intensität von  $4 \cdot 10^{14} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2 \text{ Puls}}$  der photoinduzierte Phasenübergang angeregt werden können.

### 6.4.7 Temperatur der Probe

Die spezifische Wärmekapazität von TTF-TCNQ beträgt bei einer Temperatur von  $T = 30 \text{ K}$ :  $c_p \approx 43,5 \frac{\text{J}}{\text{K}} \text{ mol}$  [Sai99]. Es gilt:  $c_p \approx 43,5 \frac{\text{J}}{\text{K}} \text{ mol} \approx 4,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$ . Für eine Laserintensität von  $4 \cdot 10^{14} \frac{\text{Photonen}}{\text{cm}^2 \text{ Puls}}$  sollte im Bereich der Eindringtiefe des Lasers durchschnittlich die Energie  $E \approx 2,9 \text{ meV}$  pro TTF-TCNQ-Molekül absorbiert werden. Diesem Energiebetrag entspricht eine Temperaturerhöhung von:  $\Delta T = \frac{E}{c_p} \approx \frac{2,9 \text{ meV}}{4,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}} \approx 6,4 \text{ K}$ . Die Frontfläche des TTF-TCNQ-Kristalls senkrecht zum Laserstrahl beträgt  $A = 40 \mu\text{m} \cdot 100 \mu\text{m}$ . Durch die Laserpulse für die Photoanregung des TTF-TCNQ-Kristalls werden mit einer Frequenz von ungefähr 1000 Hz

Energieportionen von  $E \approx 2,5 \cdot 10^{-9}$  J in den TTF-TCNQ-Kristall gebracht. Im Durchschnitt wird von den Laserpulsen eine Leistung von ungefähr  $P \approx 2,5 \cdot 10^{-6}$  W auf die TTF-TCNQ-Kristalle übertragen. Der TTF-TCNQ-Kristall wird durch ein offenes Heliumkryostat-System (Helijet) gekühlt. Für die Wärmeleitzahl von TTF-TCNQ-Kristallen bei einer Temperatur von  $T = 30$  K gilt:  $K \approx 0,13 \frac{\text{W}}{\text{cm K}}$  [Sal75b]. Die Dicke des Kristalls beträgt  $d = 10 \mu\text{m}$ . Wenn im Inneren des TTF-TCNQ-Kristalls die Temperatur durchschnittlich um  $10^{-5}$  K höher liegt als außerhalb des Kristalls, wird durchschnittlich die Leistung  $P \approx 0,13 \frac{\text{W}}{\text{cm K}} \cdot 1,25 \cdot \frac{10^{-4} \text{ K} \cdot 2 \cdot 40 \mu\text{m} \cdot 100 \mu\text{m}}{5 \mu\text{m}} = P \approx 2,5 \cdot 10^{-6}$  W an das Kühlsystem abgegeben. Durch den Laserbeschuss steigt die Temperatur im Inneren des TTF-TCNQ-Kristalls im Durchschnitt nur um ungefähr  $\Delta T \approx 10^{-4}$  K an. Bei einer Temperatur von  $T = 30$  K sollte die Probe durch die Laserpulse nicht bis zur Phasenübergangstemperatur  $T = 38$  K erwärmt werden können. Der Phasenübergang sollte durch die Laserpulse nicht thermisch induziert werden können.

## 6.4.8 Beschreibung der Messung

In diesem Abschnitt wird die Durchführung der vorgeschlagenen zeitaufgelösten Untersuchung am Messplatz ID09B an der ESRF beschrieben. Die Messung soll im monochromatischen Modus durchgeführt werden. Die Intensität des (0,25 -0,705 0) Satellitenspots bzw. des (-0,25 0,705 0) Satellitenspots soll in Abhängigkeit der Zeitverzögerung der Röntgenpulse zu den anregenden Laserpulsen untersucht werden.

Vor der zeitaufgelösten Untersuchung wird zunächst die Orientierungsmatrix des TTF-TCNQ-Kristalls bei einer Temperatur von  $T = 30$  K bestimmt. Anhand der Orientierungsmatrix kann überprüft werden, ob die  $a$ -Achse parallel zur Drehachse liegt. Aus der Orientierungsmatrix kann der Glanzwinkel des (0,25 -0,705 0)<sup>+</sup> Satellitenspots mit einem C++-Programm berechnet werden. Für diesen Glanzwinkel wird  $\varphi = 0,5^\circ$  gesetzt. Im Drehwinkelbereich  $[0^\circ; 1^\circ]$  werden Beugungsbilder mit  $\Delta\varphi = 0,1^\circ$  mit einer Belichtungszeit von  $t = 15$  s aufgenommen. So kann der Wert des Glanzwinkel des (0,25 -0,705 0)<sup>+</sup> Satellitenspots mit einer Ungenauigkeit von weniger als  $\Delta\varphi = 0,1^\circ$  überprüft werden. Als Detektor wird der Flächendetektor marCCD 133 verwendet. Mit diesem können Reflexe, deren Glanzwinkel weniger als  $\Delta\varphi = 0,1^\circ$  vom Glanzwinkel des (0,25 -0,705 0)<sup>+</sup> Satellitenspots abweichen, identifiziert werden. Die integrierten Intensitäten dieser Reflexe können zur

statistischen Auswertung der Daten genutzt werden. Diese Reflexe werden im Folgenden als Statistikreflexe bezeichnet. Es wird 50 mal das gleiche Beugungsbild aufgenommen: Ohne Laseranregung wird der Winkelbereich  $[0^\circ; 1^\circ]$  mit einer Belichtungszeit von  $t = 15$  s pro Bild untersucht. Der Verlauf der Intensität des  $(0,25 - 0,705 0)^+$  Satellitenspots in Abhängigkeit des Zeitpunkts des Beginns der Messung wird durch eine Gerade angepasst. Auch der entsprechende Verlauf der einzelnen Statistikreflexe wird so angepasst. Der Intensitätsverlauf der Statistikreflexe spiegelt den Verlauf der Intensität des Röntgenstrahls wieder. Der Intensitätsverlauf des  $(0,25 - 0,705 0)^+$  Satellitenspots spiegelt den Verlauf der Intensität des Röntgenstrahls und die Produktion von Defekten im Kristall wieder. Die Produktionsrate von Defekten im TTF-TCNQ-Kristall durch Röntgenstrahlung kann abgeschätzt werden. Außerdem kann die natürliche Schwankung der Intensität von Reflexen und Satellitenspots abgeschätzt werden.

Die Intensität des  $(0,25 - 0,705 0)^+$  Satellitenspots sollte 200 ps nachdem ein Laserpuls auf die Probe getroffen ist kleiner sein als 500 ps vor dem Auftreffen des Laserpulses auf die Probe, siehe Abschnitt 6.4.9. Es werden abwechselnd jeweils zehn Messungen für die Zeitverzögerungen -500 ps und 200 ps durchgeführt. Die Messungen bei einer Zeitverzögerung von -500 ps dienen zur Bestimmung der Intensitätsänderung des  $(0,25 - 0,705 0)^+$  Satellitenspots durch Schädigung des Kristalls durch Bestrahlung mit Laserpulsen und Röntgenpulsen und durch Intensitätsänderung des einfallenden Röntgenstrahls. Die Intensitätsänderung  $\Delta I_{(0,25 - 0,705 0)}$  sollte linear mit der Nummer der Messung  $i$  verlaufen. Mit der linearen Funktion  $\Delta I_{(0,25 - 0,705 0)}(i)$  können die Messwerte korrigiert werden. Mit der Funktion  $\Delta I_{(0,25 - 0,705 0)}(i)$  kann die Produktionsrate von Defekten im TTF-TCNQ-Kristall durch den Laserbeschuss abgeschätzt werden. Außerdem kann mit der Funktion  $\Delta I_{(0,25 - 0,705 0)}(i)$  die Zeit abgeschätzt werden, nach der ein TTF-TCNQ-Kristall aufgrund eines hohen relativen Fehlers der Intensität durch einen anderen ersetzt werden sollte. Anstatt den TTF-TCNQ-Kristall zu ersetzen könnte der TTF-TCNQ-Kristall aufgewärmt und wieder abgekühlt werden. Durch diesen Vorgang kann die Intensität der Satellitenspots vergrößert werden [Fil94]. Der Grund für die Zunahme der Intensität sollte im Abbau von Defekten durch das Erwärmen und anschließende Abkühlen liegen.

Die Tendenz  $I_{(0,25-0,7050)}(500 \text{ ps}) < I_{(0,25-0,7050)}(-500 \text{ ps})$  sollte in den Daten erkannt werden können. Wenn diese Tendenz nicht erkannt werden kann, sollte die zeitraufgelöste Messung mit höherer Laserintensität bzw. höherer

Proben temperatur wiederholt werden. Wenn die Tendenz  $I_{(0,25-0,7050)}(500 \text{ ps}) < I_{(0,25-0,7050)}(-500 \text{ ps})$  zu erkennen ist, kann die Intensität des  $(0,25 -0,705 0)^+$  Satellitenspots für weitere Zeitverzögerungen bestimmt werden. Es wird vorgeschlagen, Messungen für folgende Zeitverzögerungen in folgender Reihenfolge durchzuführen: -500 ps, -100 ps, -50 ps, 0 ps, -500 ps, 50 ps, 100 ps, 200 ps, -500 ps, 300 ps, 400 ps, 500 ps, -500 ps, 600 ps, 700 ps, 800 ps, -500 ps 900 ps, 1 ns, 10 ns, 10  $\mu\text{m}$  -500 ps. Diese Messreihe kann für unterschiedliche Laserintensitäten, Proben temperaturen und Photonenenergien wiederholt werden, um die Abhängigkeit des Verlaufs der photoinduzierten Phasenumwandlung in TTF-TCNQ-Kristallen von diesen Messparametern zu untersuchen.

### 6.4.9 Erwartete Messergebnisse

In diesem Abschnitt werden die erwarteten Messergebnisse der vorgeschlagenen zeitaufgelösten Untersuchung der Struktur von TTF-TCNQ behandelt.

Das Ladungsdichtewellenmodell des photoinduzierten Phasenübergangs in TTF-CA kann auf den photoinduzierten Phasenübergang in TTF-TCNQ übertragen werden. Durch das Ladungsdichtewellenmodell wird eine Verbindung zwischen photoinduzierten Phasenübergängen in TTF-CA und in TTF-TCNQ hergestellt. Das Prinzip des photoinduzierten Phasenübergangs in TTF-CA und in TTF-TCNQ beruht auf befreiten Ladungsdichtewellen. In TTF-CA-Kristallen wird nach dem Ladungsdichtewellenmodell durch die freie Verschiebbarkeit von Ladungsdichtewellen die dreidimensionale ferromagnetische Ordnung in der ionischen Phase abgebaut. Die Intensität des  $(0 3 0)$  Reflexes, der aus Symmetriegründen in der neutralen Phase verboten ist, zeigt den Grad der Ausbildung dieser Ordnung an, siehe Abschnitt 6.3.3. In TTF-TCNQ-Kristallen wird durch die freie Verschiebbarkeit von Ladungsdichtewellen die dreidimensionale Überstruktur abgebaut. Der Grad der Ausbildung der dreidimensionalen Überstruktur in TTF-TCNQ wird durch die Intensität des  $(0,25 -0,705 0)^+$  Satellitenspots angezeigt. In TTF-CA-Kristallen sind die Ladungsdichtewellen nach dem Ladungsdichtewellenmodell für ungefähr 20 ps frei verschiebbar. Es wird nun angenommen, dass auch in TTF-TCNQ-Kristallen die Ladungsdichtewellen für ungefähr 20 ps frei verschiebbar sind. Weiter wird angenommen, dass Ladungsdichtewellen, welche außerhalb des Kristallvolumens innerhalb der Eindringtiefe des Lasers liegen, befreit

werden können. Wie im Fall von TTF-CA wird diese Befreiung durch eine elektronische Welle bewirkt. Es wird angenommen, dass sich diese wie im Fall von TTF-CA senkrecht zu den Molekülstapeln mit einer Geschwindigkeit von  $v \approx 60\,000 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  durch den Kristall bewegt. Es wird der Fall betrachtet, dass die Intensität der Laserpulse gerade ausreicht, um die elektronische Welle einmal durch den TTF-TCNQ-Kristall zu schicken. Der TTF-TCNQ-Kristall hat eine Dicke von ungefähr  $d = 10 \mu\text{m}$ .

Für ungefähr 20 ps nach der Befreiung von Ladungsdichtewellen sind diese frei gegeneinander verschiebbar. Innerhalb von 20 ps legt die elektronische Welle eine Distanz von  $d = 1,2 \mu\text{m}$  zurück. Mit der elektronischen Welle wandert zwischen 20 ps und 180 ps nach Laseranregung ein Bereich der Dicke  $d = 1,2 \mu\text{m}$  durch den Kristall, in dem die Ladungsdichtewellen befreit sind. Außerhalb des wandernden Bereichs der Dicke  $d = 1,2 \mu\text{m}$  sind die Ladungsdichtewellen entweder noch nicht befreit worden oder schon wieder eingefangen worden.

In den TTF-CA-Molekülstapeln gibt es drei Gleichgewichtslagen pro Einheitslänge  $a$  für die Ladungsdichtewellen, siehe Abschnitt 6.3.2. In reinen TTF-TCNQ-Kristallen gibt es in den TTF-Molekülstapeln und in den TCNQ-Molekülstapeln keine ausgezeichneten energetisch günstigen Positionen für die Ladungsdichtewellen. Im Gegensatz zu TTF-CA-Kristallen ist die Periodizität des Gitters in Molekülstapelrichtung für TTF-TCNQ-Kristalle inkommensurabel zur Periode der Ladungsdichtewellen. Dieser Unterschied wirkt sich auf die Ergebnisse der zeitaufgelösten Strukturuntersuchung aus. In TTF-CA bilden sich nach dem Einfangen der Ladungsdichtewellen Domänen der neutralen Phase, der ionischen Phase und der ionischen Antiphase. In TTF-TCNQ gibt es nur eine Phase nach dem Einfangen der Ladungsdichtewellen. Die dreidimensionale Überstruktur bildet sich, nachdem die Ladungsdichtewellen wieder eingefangen werden, erneut aus. Benachbarte Ladungsdichtewellen halten sich gegenseitig fest. Die eingefangenen Ladungsdichtewellen besitzen nach dem Einfangen für ungefähr 500 ps noch Schwingungsenergie. Die eingefangenen Ladungsdichtewellen schwingen gegeneinander. Die Korrelationslänge der dreidimensionalen Überstruktur hängt von der Schwingungsenergie der Ladungsdichtewellen ab. Je größer die Schwingungsamplitude ist, desto kleiner ist die Korrelationslänge. Auch in TTF-CA-Kristallen ist die Korrelationslänge bezüglich der Phasenbeziehung von Ladungsdichtewellen klein, wenn diese gegeneinander schwingen, siehe Abschnitt 6.3.3. Erst 500 ps bis 700 ps nach Laseranregung nimmt die Korrelationslänge wieder Werte an, die der Korrelationslänge vor

der Laseranregung entsprechen.

Der erwartete Verlauf der Intensität des  $(0,25 -0,705 0)^+$  Satellitenspots in Abhängigkeit der Zeitverzögerung wird in Abbildung 6.12 gezeigt. Die

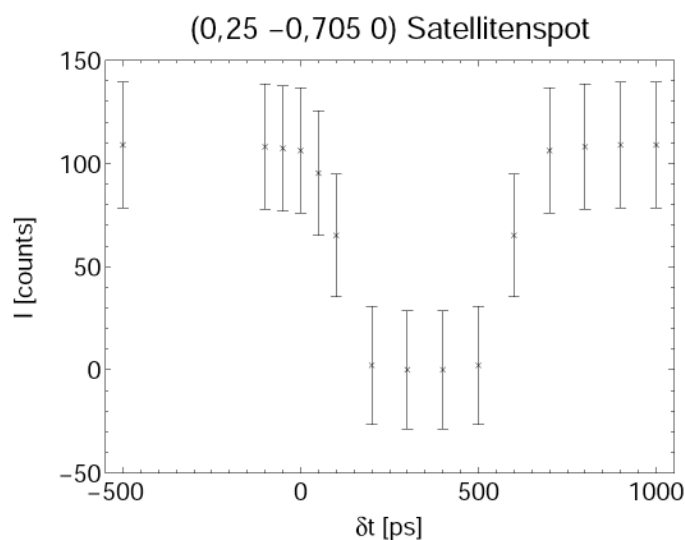


Abbildung 6.12: Erwarteter Verlauf der Intensität des  $(0,25 -0,705 0)^+$  Satellitenspots in Abhängigkeit der Zeitverzögerung.

Intensität des  $(0,25 -0,705 0)^+$  Satellitenspots nimmt zwischen  $\delta t = 0$  ps und  $\delta t = 200$  ps bis auf  $I \approx 0$  ab. In dieser Zeit werden durch eine elektronische Welle sämtliche Ladungsdichtewellen des TTF-TCNQ-Kristalls befreit und wieder gefangen. Die eingefangenen Ladungsdichtewellen schwingen zwischen  $\delta t = 200$  ps und  $\delta t = 500$  ps gegeneinander. Die Korrelationslänge der dreidimensionalen Überstruktur ist klein und die Intensität des  $(0,25 -0,705 0)^+$  Satellitenspots ist gering. Zwischen  $\delta t = 500$  ps und  $\delta t = 700$  ps klingen die Schwingungen der Ladungsdichtewellen ab. Die Korrelationslänge der dreidimensionalen Überstruktur steigt und die Intensität des  $(0,25 -0,705 0)^+$  Satellitenspots nimmt wieder zu. Die Ausbildung der dreidimensionalen Überstruktur entspricht ab einer Zeitverzögerung von  $\delta t = 700$  ps der Ausbildung der dreidimensionalen Überstruktur vor der Laseranregung.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Für zeitaufgelöste Messungen der Intensität von Satellitenspots bei TTF-TCNQ werden sehr reine Kristalle benötigt. Die Defektkonzentration der Proben sollte kleiner als 0,001 % sein. Die Defektkonzentration der TTF-TCNQ-Kristalle, die in dieser Doktorarbeit verwendet worden sind, lag zwischen 0,1 % und 0,5 %. Die Intensität der Satellitenspots dieser TTF-TCNQ-Proben ist so klein, dass die Satellitenspots in Röntgenbeugungsmessungen im statischen Modus nicht nachgewiesen werden konnten. Die Intensität der Satellitenspots in Proben mit Defektkonzentrationen zwischen 0,1 % und 0,5 % ist in Abschnitt 5.2.4 abgeschätzt worden. Die Intensität der Satellitenspots in Proben mit Defektkonzentrationen zwischen 0,1 % und 0,5 % sollte nach dieser Abschätzung deutlich unterhalb der Intensität von diffusen Ebenen liegen. An der Universität von Pennsylvania können TTF-TCNQ-Proben, deren Defektkonzentration unter 0,001 % liegt, hergestellt werden. Die Intensität der intensivsten Satellitenspots dieser Proben entspricht der Intensität von Bragg-Reflexen mit einem Strukturfaktor von  $F_{hkl} \approx 4$ . Satellitenspots dieser Intensität sind als Messgrößen für zeitaufgelöste Strukturuntersuchungen von TTF-TCNQ-Kristallen geeignet. Die Reinheit der Proben kann mit Röntgendiffraktionsmessungen auf verschiedenen Wegen überprüft werden. Eine Möglichkeit zur Abschätzung der Defektkonzentration besteht in der temperaturabhängigen Messung der Zellparameter. Aus der Lage des Minimums und des Maximums der S-Kurve im temperaturabhängigen Verlauf der Zellparameter kann auf die Defektkonzentration des TTF-TCNQ-Kristalls geschlossen werden. Eine andere Möglichkeit zur Abschätzung der Defektkonzentration besteht in der Bestimmung der Intensität von Satellitenspots in den Beugungsbildern von



TTF-TCNQ in der Tieftemperaturphase III. Aus dem Verhältnis der Intensität der Satellitenspots zur Intensität der Haupt-Bragg-Reflexe kann auf die Defektkonzentration des TTF-TCNQ-Kristalls geschlossen werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Bestimmung der Halbwertsbreite der Strahldivergenz der Bragg-Reflexe. Mit der letzten Methode können verschiedene Proben an einer bestimmten Strahlführung mit wenig Zeitaufwand hinsichtlich der Probenqualität miteinander verglichen werden.

Im sechsten Kapitel wird das Ladungsdichtewellenmodell des photoinduzierten strukturellen Phasenübergangs in TTF-CA beschrieben. Das Ladungsdichtewellenmodell ist eine anschauliches Modell mit dem das Schwellwertverhalten des photoinduzierten strukturellen Phasenübergangs in TTF-CA anschaulich erklärt werden kann. Mit dem Ladungsdichtewellenmodell können die Ergebnisse von zeitaufgelösten Reflektivitätsmessungen und von zeitaufgelösten Röntgenbeugungsmessungen verstanden werden. Das Ladungsdichtewellenmodell kann auf die vorgeschlagene zeitaufgelöste Messung von TTF-TCNQ-Kristallen mit Röntgenbeugung übertragen werden. Das Ladungsdichtewellenmodell schlägt eine Brücke zwischen der Beschreibung der photoinduzierten strukturellen Phasenumwandlung in TTF-CA und der Beschreibung der photoinduzierten strukturellen Phasenumwandlung in TTF-TCNQ. Mit dem Ladungsdichtewellenmodell werden im sechsten Kapitel die Ergebnisse einer zeitaufgelösten Strukturuntersuchung von TTF-TCNQ-Kristallen mit Röntgenbeugung vorhergesagt. Es wird gezeigt, dass die Untersuchung an einem Synchrotron der dritten Generation durchgeführt werden kann. Es kann erwartet werden, dass in der Untersuchung der photoinduzierte strukturelle Phasenübergang in reinen TTF-TCNQ-Kristallen angeregt und nachgewiesen werden kann.

Das optische Transmissionsspektrum ist im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 200$  nm bis  $\lambda = 4545$  nm temperaturabhängig untersucht worden. Die Positionen der Signale der  $C\equiv N$ -Streckschwingungsmoden  $\nu_{19}$  und  $\nu_{33}$  verändern sich bei einer Temperatur  $T_c$  mit  $40 \text{ K} \lesssim T_c \lesssim 50 \text{ K}$  sprunghaft. Die Positionen dieser Signale sind als Kandidaten für Indikatoren in zeitaufgelösten Experimenten identifiziert worden. In zeitaufgelösten Experimenten, bei denen optisch angeregt und optisch abgetastet wird, könnte die Position dieser Signale als Indikator für die strukturelle Phase von TTF-TCNQ verwendet werden. Es muss allerdings noch geklärt werden, ob diese Signalverschiebung durch die Zunahme der Amplitude der eindimensionalen Peierls-Verzerrung oder durch den Aufbau der



dreidimensionalen Peierls-Verzerrung bewirkt wird. Im ersten Fall kann die Signalverschiebung in einer zeitaufgelösten Untersuchung nur als Indikator für die Änderung der Amplitude der eindimensionalen Peierls-Verzerrung genutzt werden. Im zweiten Fall ist die Signalverschiebung mit der Änderung der dreidimensionalen Ordnung verbunden und somit ein Indikator für die strukturellen Phasenübergänge.

Aus dem Transmissionsspektrum bei Raumtemperatur ist der Verlauf der Eindringtiefe in Abhängigkeit der Wellenlänge berechnet worden. Die Eindringtiefe von elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 200$  nm und  $\lambda = 4545$  nm wird für  $\lambda = 660$  nm maximal. Die Eindringtiefe für elektromagnetische Strahlung mit  $\lambda = 660$  nm beträgt:  $\delta = 2,5$   $\mu$ m. Nach den Messungen von Torrance und Mitarbeitern [Tor75] und der Messung von Tanner und Mitarbeitern [Tan76b] ist die Eindringtiefe von elektromagnetischer Strahlung für  $\lambda = 1300$  nm maximal. Für die in Abschnitt 6.4 vorgeschlagene zeitaufgelöste Messung ist die maximale Eindringtiefe für elektromagnetische Strahlung, deren elektrisches Feld parallel zur *b*-Achse des TTF-TCNQ-Kristalls polarisiert ist, interessant. Nach der Messung von Tanner und Mitarbeiter gilt für die Eindringtiefe für parallel zur *b*-Achse polarisierte elektromagnetische Strahlung des TTF-TCNQ-Kristalls:  $\delta = 500$  nm.

In den Fluoreszenzspektren sind im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 340$  nm und  $\lambda = 650$  nm keine Fluoreszenzsignale gefunden worden. Der Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 650$  nm und dem Beginn der Ladungstransferbande CT\_A bei  $\lambda = 1300$  nm ist nicht auf Fluoreszenz untersucht worden. Für die vorgeschlagene zeitaufgelöste Strukturuntersuchung von TTF-TCNQ beträgt die Anregungswellenlänge  $\lambda = 1300$  nm. Für diese vorgeschlagene Untersuchung ist die Kenntnis von Fluoreszenz im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 340$  nm und  $\lambda = 1300$  nm nicht nötig.

In dieser Doktorarbeit ist die atomare Struktur von TTF-TCNQ-Kristallen in Abhängigkeit der Temperatur untersucht worden. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Fulvalenringe der TTF-Moleküle durch die Ausbildung der Amplitude der eindimensionalen Peierls-Verzerrung verformt werden. Bei Verwendung relativer Atomkoordinaten gilt: Die Differenz der *x*-Koordinaten der beiden Schwefelatome vergrößert sich, wenn die Amplitude der Peierls-Verzerrung zunimmt. Mit der dreidimensionalen Anordnung von Ladungsdichtewellen an den Phasenübergängen ist keine signifikante Änderung der Differenz der *x*-Koordinaten der beiden Schwefelatome verbunden. Durch die zeitaufgelöste Messung der Differenz

der x-Koordinaten der beiden Schwefelatome könnte die Entwicklung der Amplitude der eindimensionalen Peierls-Verzerrung nach Laseranregung zeitaufgelöst untersucht werden. Als direkter eindeutiger Indikator für das Auftreten oder das Ausbleiben des photoinduzierten Phasenübergangs ist die Differenz der x-Koordinaten der beiden Schwefelatome nicht geeignet.

# Literaturverzeichnis

- [Abr77] E. Abrahams, J. Sólyom und F. Woynarovich, *SYMMETRY CHANGES AND PHASE TRANSITIONS IN TTF-TCNQ*, in L. Pál, G. Grüner, A. Jánossy und J. Sólyom, Herausgeber, *Organic Conductors and Semiconductors*, Seiten 281–289, Springer, Berlin (1977).
- [Alc80] L. Alcácer, Herausgeber, *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht: Niederlande (1980).
- [Alc94] L. Alcácer, *Magnetic, ESR and NMR Properties*, in J. P. Farges, Herausgeber, *Organic Conductors: Fundamentals and Applications*, Seiten 269–309, Marcel Dekker Inc., New York (1994).
- [Alt07] M. Altarelli, R. Brinkmann, M. Chergui, W. Decking, B. Dobson, S. Düsterer, G. Grübel, W. Graeff, H. Graafsma, J. Hajdu, J. Marangos, J. Pflüger, H. Redlin, D. Riley, I. Robinson, J. Rossbach, A. Schwarz, K. Tiedtke, T. Tschentscher, I. Vartaniants, H. Wabnitz, H. Weise, R. Wichmann, K. Witte, A. Wolf, M. Wulff und M. Yurkov, *XFEL Technical Design Report*, Technischer Bericht, DESY, Hamburg (2007).
- [AN01] J. Als-Nielsen und D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England (2001).
- [And75] A. Andrieux, H. J. Schulz, D. Jérôme und K. Bechgaard, *Conductivity of the One-Dimensional Conductor Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane*, Phys. Rev. Lett. **35**, 1399–1401 (1975).
- [And78] J. R. Andersen, E. M. Engler und K. Bechgaard, *ORGANIC METALS: BASIC CRYSTAL-GROWTH TECHNIQUES*, in J. S.

- Miller und A. J. Epstein, Herausgeber, *SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LOW-DIMENSIONAL MATERIALS*, Seiten 293–300, New York Academy of Sciences, New York (1978).
- [And01] R. Andreu, J. Garín und J. Orduna, *Electronic Absorption Spectra of Closed and Open-Shell Tetrathiafulvalenes: The First Time-Dependent Density-Functional Study*, *Tetrahedron* **57**, 7883–7892 (2001).
- [Anz76] H. Anzai, *GROWTH OF LARGE CRYSTALS OF CHARGE-TRANSFER COMPLEX, TETRATHIOFULVALENE-TETRACYANOQUINODIMETHANE (TTF-TCNQ)*, *J. Cryst. Growth* **33**, 185–187 (1976).
- [Ara95] N. Ara, A. Kawazu, H. Shigekawa, K. Yase und M. Yoshimura, *Structural Studies of Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane Thin Films by Scanning Tunneling Microscopy*, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3278–3280 (1995).
- [Atk08] P. W. Atkins und J. de Paula, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [Aya83] C. Ayache und J. B. Torrance, *Multiple Specific Heat Anomalies at the Neutral-Ionic Phase Transition in TTF-Chloranil*, *Solid State Commun.* **47**, 789–793 (1983).
- [Bae00] c. Baetz, H. Ehrenberg und H. Fuess, *Tetrathiafulvalene and 7,7,8,8-Tetracyanoquino-p-quinodimethane in Zeolithe Y*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 5764–5770 (2000).
- [Bak76a] P. Bak, *Phason Instability in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1071–1074 (1976).
- [Bak76b] P. Bak und V. J. Emery, *Theory of the Structural Phase Transformations in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 978–982 (1976).
- [Bar73] J. Bardeen, *Superconducting Fluctuations in One-Dimensional Organic Solids*, *Solid State Commun.* **13**, 357–359 (1973).
- [Bar75] D. F. Barbe, *Imaging Devices Using the Charge-Coupled Concept*, *Proceedings of the IEEE* **63**, 38–67 (1975).

- [Bar79] S. Barišić, A. Bjeliš, J. R. Cooper und Leontić, *Quasi One-Dimensional Conductors Band I und II*, Springer, Berlin (1979).
- [Bar85a] S. Barišić, *COMPARATIVE STUDY OF THE CDW SYSTEMS*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **119**, 413–420 (1985).
- [Bar85b] S. Barišić, *Ground State Properties of Conducting Trichalcogenides*, in P. Monceau, Herausgeber, *ELECTRONIC PROPERTIES OF INORGANIC QUASI-ONE-DIMENSIONAL COMPOUNDS - Part 1 - Theoretical*, Seiten 1–104, Reidel, Dordrecht (1985).
- [Bar85c] S. Barišić und A. Bjeliš, *Equilibrium Properties of TTF-TCNQ*, in H. Kamimura, Herausgeber, *Theoretical Aspects of Band Structures and Electronic Properties of Pseudo-One-Dimensional Solids*, Seiten 49–122, Reidel, Dordrecht (1985).
- [Bat81] F. E. Bates, J. E. Eldridge und M. R. Bryce, *High-resolution polarized far-infrared vibrational spectra of semiconducting TTF-TCNQ and TSeF-TCNQ*, Can. J. Phys. **59**, 339–362 (1981).
- [Bec91] K. Bechgaard und D. Jérôme, *Organic Conductors and Organic Superconductivity*, Phys. Scripta **T39**, 37–44 (1991).
- [Ber75] J. Bernasconi, M. J. Rice, W. R. Schneider und S. Sträßler, *Peierls transition in the strong-coupling Hubbard chain*, Phys. Rev. B **12**, 1090–1092 (1975).
- [Ber76] A. J. Berlinsky, *Organic Metals*, Contemp. Phys. **17**, 331–354 (1976).
- [Ber79a] A. J. Berlinsky, *One-Dimensional metals and charge density wave effects in these materials*, Rep. Prog. Phys. **42**, 1243–1283 (1979).
- [Ber79b] A. J. Berlinsky, *X-Ray and Neutron Scattering from One-Dimensional Conductors*, in J. T. Devreese, R. P. Evrard und V. E. van Doren, Herausgeber, *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, Seiten 1–16, Plenum, New York (1979).
- [Ber81] J. Bernasconi und T. Schneider, *Physics in One Dimension*, Springer, Berlin (1981).

- [Bha75] R. N. Bhatt und W. L. McMillan, *Theory of phonon dynamics near a charge-density-wave instability*, Phys. Rev. B **12**, 2042–2044 (1975).
- [Bje76] A. Bjeliš und S. Barišić, *Commensurate Ordering in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane*, Phys. Rev. Lett. **37**, 1517–1519 (1976).
- [Bje77] A. Bjeliš und S. Barišić, *PERPENDICULAR PHASE DEPENDENCE IN (TTF)(TCNQ)*, in L. Pál, G. Grüner, A. Jánossy und J. Sólyom, Herausgeber, *Organic Conductors and Semiconductors*, Seiten 291–299, Springer, Berlin (1977).
- [BLC03] M. Buron-Le Cointe, M. H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, B. Toudic, A. Moréac, F. Moussa, C. Ayache und N. Karl, *Thermal Hysteresis Phenomena and Mesoscopic Phase Coexistence Around the Neutral-Ionic Phase Transition in TTF-CA and TMB-TCNQ*, Phys. Rev. B **68**, 064103–1 – 064103–7 (2003).
- [BLC05] M. Buron Le-Cointe, E. Collet, L. Guérin, M. H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S. Koshihara und K. Tanaka, *Time-resolved X-ray diffraction: a wonderful tool for probing structural photo-induced phase transitions*, J. Lumin. **112**, 235–241 (2005).
- [BLC06] M. Buron-Le Cointe, M. Cailleau, H. Cailleau, S. Ravy, J. F. Bézar, S. Rouzière, E. Elkaïm und E. Collet, *One-Dimensional Fluctuating Nanodomains in the Charge-Transfer Molecular System TTF-CA and their First-Order Crystallization*, Phys. Rev. Lett. **96**, 205503–1 – 205503–4 (2006).
- [Ble74] R. H. Blessing und P. Coppens, *On the Crystallography of the TTF-TCNQ Salt at Reduced Temperatures*, Solid State Commun. **15**, 215–221 (1974).
- [Ble86] R. H. Blessing, *DREAM - Data Reduction and Error Analysis Routines for Accurate Single-Crystal Diffraction Intensity Measurement*, J. Appl. Cryst. **19**, 412–412 (1986).
- [Ble87a] R. H. Blessing, *Data Reduction and Error Analysis for Accurate Single Crystal Diffraction Intensities*, Cryst. Rev. **1**, 3–58 (1987).

- [Ble87b] R. H. Blessing und D. A. Langs, *Data Averaging with Normal Down-Weighting of Outliers*, J. Appl. Cryst. **20**, 427–428 (1987).
- [Ble89] R. H. Blessing und D. A. Langs, *DREADD - Data Reduction and Error Analysis for Single Crystal Diffractometer Data*, J. Appl. Cryst. **22**, 396–397 (1989).
- [Ble95] R. H. Blessing und D. A. Langs, *An Empirical Correction for Absorption Anisotropy*, Acta. Cryst. A **51**, 33–38 (1995).
- [Ble97] R. H. Blessing, *Outlier Treatment in Data Merging*, J. Appl. Cryst. **30**, 421–426 (1997).
- [Blo77] A. N. Bloch, T. F. Carruthers, T. O. Poehler und D. O. Cowan, *The Organic Metallic State: Some Physical Aspects and Chemical Trends*, in H. J. Keller, Herausgeber, *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, Seiten 47–85, Plenum, New York (1977).
- [Blo98] V. Blobel und E. Lohrmann, *Statistische und numerische Methoden der Datenanalyse*, Teubner, Leipzig (1998).
- [Bou81] S. Bouffard, R. Chipaux, D. Jérôme und K. Bechgaard, *Pinning of Charge Density Waves in Irradiated TTF-TCNQ*, Solid State Commun. **37**, 405–408 (1981).
- [Bou89] Y. Bouveret und S. Megtert, *Structural determination of the lowest temperature modulated phase of tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ): another investigation*, J. Phys. France **50**, 1649–1671 (1989).
- [Boz80] R. Bozio und C. Pecile, *Molecular Vibration Studies of Quasi-One-Dimensional Organic Charge-Transfer Compounds*, in L. Alcácer, Herausgeber, *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids*, Seiten 165–186, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht: Niederlande (1980).
- [Boz81a] R. Bozio und Pecile C., *Donor and Acceptor Stack Contributions to the Phase Transitions of TTF-TCNQ Monitored by Infrared Spectroscopy*, Chemica Scripta **17**, 31–32 (1981).
- [Boz81b] R. Bozio und Pecile C., *INTRAMOLECULAR PHASE PHONON ABSORPTIONS AS PROBES OF THE DONOR AND ACCEPTOR CHAIN CONTRIBUTIONS TO THE PHASE*

- TRANSITIONS OF TTF-TCNQ*, Solid State Commun. **37**, 193–197 (1981).
- [Bra13] W. L. Bragg, *The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal*, Proc. Camb. Phil. Soc. **17**, 43–57 (1913).
- [Bra83] J. W. Bray, L. V. Interrante, I. S. Jacobs und J. C. Bonner, *The Spin-Peierls Transition*, in J. S. Miller, Herausgeber, *Extended Linear Chain Compounds Vol.3*, Seiten 353–415, Plenum, New York (1983).
- [Bra88] S. E. Braslavsky und K. N. Houk, *International Union of Pure and Applied Chemistry Glossary of Terms Used in Photochemistry*, Pure & Appl. Chem. **60**, 1055–1106 (1988).
- [Bri73] A. A. Bright, A. F. Garito und Heeger, *Optical Properties of (TTF)(TCNQ) in the Visible and Infrared*, Solid State Commun. **13**, 943–948 (1973).
- [Bri74a] A. A. Bright und P. M. Chaikin, *Photoconductivity and Small-Polaron Effects in Tetracyanoquinodimethan*, Phys. Rev. B **10**, 3560–3568 (1974).
- [Bri74b] A. A. Bright, A. F. Garito und Heeger, *Optical Conductivity Studies in a One-Dimensional Organic Metal: Tetrathiofulvalene Tetracyanoquinodimethan (TTF) (TCNQ)*, Phys. Rev. B **19**, 1328–1342 (1974).
- [Bro08] I. N. Bronštein, K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, Harri Deutsch, Frankfurt am Main (2008).
- [Bru93] R. Bruinsma, P. Bak und J. B. Torrance, *Neutral-Ionic Transitions in Organic Mixed-Stack Compounds*, Phys. Rev. B **27**, 456–466 (1993).
- [Bry84] M. R. Bryce und L. C. Murphy, *Organic Metals*, NATURE **309**, 119–126 (1984).
- [Bul88] L. N. Bulaevskii, *Organic Layered Superconductors*, Adv. Phys. **37**, 443–470 (1988).
- [Buz80] A. I. Buzdin und L. N. Bulaevskii, *Spin-Peierls Transition in Quasi-One-Dimensional Crystals*, Sov. Phys. Usp. **23**, 409–417 (1980).



- [Cai00] H. Cailleau, E. Collet, T. Luty, M. H. Lemée-Cailleau, M. Buron-Le Cointe und S. Koshihara, *Cooperativity at Neutral-Ionic Transformation*, in F. Kajzar und V. Agranovich, Herausgeber, *Multiphoton and Light Driven Multielectron Processes in Organics: New Phenomena, Materials and Applications*, Seiten 451–466, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht: Niederlande (2000).
- [Cai04] H. Cailleau, E. Collet, M. Buron-Le Cointe und M. H. Lemée-Cailleau, *Probing Photoinduced Structural Phase Transitions by Fast or Ultrafast Time-Resolved X-Ray Diffraction*, in K. Nasu, Herausgeber, *Photoinduced Phase Transitions*, Seiten 309–342, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapur (2004).
- [Cam09] M. Cammarata, L. Eybert, F. Ewald, W. Reichenbach, M. Wulff, P. Anfinrud, F. Schotte, A. Plech, Q. Kong, M. Lorenc, B. Lindenau, J. Rübiger und S. Polachowski, *Chopper System for Time Resolved Experiments with Synchrotron Radiation*, Rev. Sci. Instrum. **80**, 015101–1 – 015101–10 (2009).
- [Cao80] Y. Cao, K. Yakushi und H. Kuroda, *Temperature Dependence of the Near-Infrared and Visible Reflectance Spectrum of TTF-TCNQ*, Solid State Commun. **35**, 739–743 (1980).
- [Car76] K. Carneiro, *Neutron Scattering and the Electron-Phonon Coupling in One-Dimensional Conductors*, Phys. Rev. Lett. **37**, 1227–1230 (1976).
- [Cha73] P. M. Chaikin, J. F. Kwak, T. E. Jones, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Thermoelectric Power of Tetrathiofulvalinium Tetracyanoquinodimethane*, Phys. Rev. Lett. **31**, 601–604 (1973).
- [Cha76] P. M. Chaikin, R. L. Greene, S. Etemad und E. Engler, *Thermopower of an isostructural series of organic conductors*, Phys. Rev. B **13**, 1627–1632 (1976).
- [Cha80] P. M. Chaikin, *TRANSPORT IN QUASI-ONE-DIMENSIONAL SOLIDS*, in L. Alcácer, Herausgeber, *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids*, Seiten 53–75, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht: Niederlande (1980).

- [Cha95] C. T. Chantler, *Theoretical Form Factor, Attenuation, and Scattering Tabulation for  $Z=1-92$  from  $E=1-10$  eV to  $E=0.4-1.0$  MeV*, J. Phys. Chem. Ref. Data **24**, 71–643 (1995).
- [Cha00] C. T. Chantler, *Detailed Tabulation of Atomic Form Factors, Photoelectric Absorption and Scattering Cross Section, and Mass Attenuation Coefficients in the Vicinity of Absorption Edges in the Soft X-Ray ( $Z=30-36$ ,  $Z=60-89$ ,  $E=0.1$  keV-10 keV), Addressing Convergence Issues of Earlier Work*, J. Phys. Chem. Ref. Data **29**, 597–1048 (2000).
- [Chi77] C. K. Chiang, M. J. Cohen, P. R. Newman und A. J. Heeger, *Effect of controlled disorder on the electrical properties of TTF-TCNQ (tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane): High-temperature regime*, Phys. Rev. B **16**, 5163–5172 (1977).
- [Chr80] H. R. Christen, *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*, Salle, Frankfurt am Main (1980).
- [Coh74] M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Electrical Conductivity of Tetrathiofulvalenium Tetracyanoquinodimethane (TTF) (TCNQ)*, Phys. Rev. B **10**, 1298–1307 (1974).
- [Coh75a] M. J. Cohen, Doktorarbeit, University Pennsylvania, Philadelphia, Pa. (1975), unpublished.
- [Coh75b] M. J. Cohen, S. K. Khanna, W. J. Gunning, A. F. Garito und Heeger, *Theory of Microwave Losses of One-Dimensional Conductors in the Skin Effect Regime: Application to TTF-TCNQ*, Solid State Commun. **17**, 367–372 (1975).
- [Coh76] M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Electronic properties of tetrathiafulvalenium-tetracyanoquinodimethanide (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. B **13**, 5111–5116 (1976).
- [Coh77] M. J. Cohen und A. J. Heeger, *Nonlinear Transport in Pinned One-Dimensional Charge-Density Wave Systems*, Phys. Rev. B **16**, 688–696 (1977).
- [Col73] L. B. Coleman, J. A. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Superconducting Fluctuations and*

- the Peierls Instability in an Organic Solid*, Solid State Commun. **12**, 1125–1132 (1973).
- [Col75] L. B. Coleman, Doktorarbeit, University Pennsylvania, Philadelphia, Pa. (1975), unpublished.
- [Col76] L. B. Coleman, C. R. Fincher, Jr., A. F. Garito und A. J. Heeger, *Far-Infrared Single Crystal Studies of TTF-TCNQ*, phys. stat. sol. (b) **75**, 239–246 (1976).
- [Col78] R. Coleman, *CRYSTAL PERFECTION AND THE PHYSICAL PROPERTIES OF TTF-TCNQ*, in J. S. Miller und A. J. Epstein, Herausgeber, *SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LOW-DIMENSIONAL MATERIALS*, Seiten 316–332, New York Academy of Sciences, New York (1978).
- [Col03] E. Collet, M. Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S. Koshihara, M. Meyer, L. Toupet, P. Rabiller und S. Techert, *Laser-Induced Ferroelectric Structural Order in an Organic Charge-Transfer Crystal*, Science **300**, 612–615 (2003).
- [Col04] J. M. Cole, *Single-Crystal X-Ray Diffraction Studies of Photo-Induced Molecular Species*, Chem. Soc. Rev. **33**, 501–513 (2004).
- [Col06] E. Collet, M. Buron-Le Cointe und H. Cailleau, *X-Ray Diffraction Investigation of the Nature and the Mechanism of Photoinduced Phase Transition in Molecular Materials*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 011002–1 – 011002–9 (2006).
- [Col08] E. Collet, M. Buron-Le Cointe, M. Lorenc und H. Cailleau, *State of the Art and Opportunities in Probing Photoinduced Phase Transitions in Molecular Materials by Conventional and Picosecond X-Ray Diffraction*, Z. Kristallogr. **223**, 272–282 (2008).
- [Com75] R. Comès, S. M. Shapiro, G. Shirane, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Neutron-Scattering Study of the 38- and 54-K Phase Transitions in Deuterated Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. Lett. **35**, 1518–1521 (1975).
- [Com76] R. Comès, G. Shirane, S. M. Shapiro, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Elastic-neutron-scattering study of the phase transitions*

*in tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*,  
Phys. Rev. B **14**, 2376–2383 (1976).

- [Com77a] R. Comès, *X-RAY AND NEUTRON SCATTERING INVESTIGATION OF THE CHARGE DENSITY WAVES IN TTF-TCNQ*, in H. J. Keller, Herausgeber, *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, Seiten 315–339, Plenum, New York (1977).
- [Com77b] R. N. Compton und C. D. Cooper, *Negative Ion Properties of Tetracyanoquinodimethan: Electron Affinity and Compound States*, J. Chem. Phys. **66**, 4325–4329 (1977).
- [Com79] R. Comès und G. Shirane, *X-Ray and Neutron Scattering from One-Dimensional Conductors*, in J. T. Devreese, R. P. Evrard und V. E. van Doren, Herausgeber, *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, Seiten 17–67, Plenum, New York (1979).
- [Con79a] E. Conwell, *PRESSURE AND TEMPERATURE DEPENDENCE OF CONDUCTIVITY AND SUSCEPTIBILITY IN (TTF)(TCNQ)*, in S. Barišić, A. Bjeliš, J. R. Cooper und Leontić, Herausgeber, *Quasi One-Dimensional Conductors I*, Seiten 270–278, Springer, Berlin (1979).
- [Con79b] E. M. Conwell, *PRESSURE AND TEMPERATURE DEPENDENCE OF CONDUCTIVITY AND SUSCEPTIBILITY IN (TTF)(TCNQ)*, in S. Barišić, A. Bjeliš, J. R. Cooper und Leontić, Herausgeber, *Quasi One-Dimensional Conductors I*, Seiten 246–252, Springer, Berlin (1979).
- [Con88a] E. M. Conwell, *Introduction to Highly Conducting Quasi-One-Dimensional Organic Crystals*, in E. M. Conwell, Herausgeber, *Semiconductors and Semimetals, Volume 27: Highly Conducting Quasi-One-Dimensional Organic Crystals*, Seiten 1–27, Academic Press, New York (1988).
- [Con88b] E. M. Conwell, *Semiconductors and Semimetals, Volume 27: Highly Conducting Quasi-One-Dimensional Organic Crystals*, Academic Press, New York (1988).
- [Con88c] E. M. Conwell, *Transport in Quasi One-Dimensional Conductors*, in E. M. Conwell, Herausgeber, *Semiconductors and Semimetals, Volume 27: Highly Conducting Quasi-One-Dimensional Organic Crystals*, Seiten 215–292, Academic Press, New York (1988).

- [Coo77] J. R. Cooper, M. Miljak, G. Delplanque, D. Jérôme, M. Weger, J. M. Fabre und L. Giral, *DC Hall Effect Measurements on TTF-TCNQ*, J. Physique **38**, 1097–1103 (1977).
- [Cop75] P. Coppens, *Direct Evaluation of the Charge Transfer in the Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) Complex at 100° K by Numerical Investigation of X-Ray Diffraction Amplitudes*, Phys. Rev. Lett. **35**, 98–100 (1975).
- [Cop78] P. Coppens und T. N. Guru Row, *X-RAY DIFFRACTION MEASUREMENT OF NET ATOMIC AND MOLECULAR CHARGES*, in J. S. Miller und A. J. Epstein, Herausgeber, *SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LOW-DIMENSIONAL MATERIALS*, Seiten 244–255, New York Academy of Sciences, New York (1978).
- [Cop87] P. Coppens, V. Petricek, D. Leventis, F. Larsen, A. Paturle, G. Yan und A. D. LeGrand, *Synchrotron-Radiation Study of the Five-Dimensional Modulated Phase of Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) at 15 K*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1695–1697 (1987).
- [Cra74] R. A. Craven, M. B. Salamon, G. DePasquali, R. M. Herman, G. Stucky und A. Schultz, *Specific Heat of Tetrathiofulvalenium-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) in the Vicinity of the Metal-Insulator Transition*, Phys. Rev. Lett. **32**, 769–772 (1974).
- [DC78] J. A. Del Cueto und N. J. Shevchik, *Synchrotron-Like Intensities with a Rotating Anode and a Focusing Dispersing Crystal*, J. Phys. E: Sci. Instrum. **11**, 616–617 (1978).
- [Dem00] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3*, Springer, Berlin (2000).
- [Den75] F. Denoyer, F. Comès, A. F. Garito und A. J. Heeger, *X-Ray-Diffuse-Scattering Evidence for a Phase Transition in Tetrathiafulvalene Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. Lett. **35**, 445–449 (1975).
- [Dev79] J. T. Devreese, R. P. Evrard und V. E. van Doren, Herausgeber, *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, Plenum, New York (1979).

- [DF02] L. Del Freo, A. Painelli und Z. G. Soos, *Giant Infrared Intensity of the Peierls Mode at the Neutral-Ionic Phase Transition*, Phys. Rev. Lett. **89**, 027402–1 – 027402–4 (2002).
- [Dju77] D. Djurek, K. Franulović, M. Prester, Tomić, L. Giral und J. M. Fabre, *New Phase Transition Observed at 46 K in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. Lett. **38**, 715–718 (1977).
- [Don69] S. Doniach, *The insulator-metal transition*, Adv. Phys. **18**, 819–849 (1969).
- [Dre02] M. Dressel und G. Grüner, *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*, Cambridge University Press, Cambridge (2002).
- [Dre07] M. Dressel, *Ordering Phenomena in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors*, Naturwissenschaften **94**, 527–541 (2007).
- [Efe77] K. B. Efetov und A. I. Larkin, *Charge-Density Wave in a Random Potential*, Sov. Phys. JETP **45**, 1236–1241 (1977).
- [Ehr77] E. Ehrenfreund und A. J. Heeger, *Electron-electron interaction strength in tetrathiafulvalenium-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. B **16**, 3830–3833 (1977).
- [Eld81] J. E. Eldridge, F. E. Bates, M. R. Bryce und E. M. Engler, *The Nature of the Peierls Distortion in TTF-TCNQ and TSeF-TCNQ from the Far-Infrared Vibrational Spectra*, Chemica Scripta **17**, 29–30 (1981).
- [Ell76] W. D. Ellenson, S. M. Comès, R. and Shapiro, G. Shirane, A. F. Garito und A. J. Heeger, *NEUTRON SCATTERING STUDY OF 49 K PHASE TRANSITION IN TTF-TCNQ*, Solid State Commun. **20**, 53–55 (1976).
- [Ell77] W. D. Ellenson, S. M. Shapiro, G. Shirane und A. F. Garito, *Elastic neutron-scattering study of the three low-temperature transitions in tetrathiafulvalenium-tetracyanoquinodimethanide*, Phys. Rev. B **16**, 3244–3251 (1977).
- [Eme76a] V. J. Emery, *New Mechanism for a Phonon Anomaly and Lattice Distortion in Quasi One-Dimensional Conductors*, Phys. Rev. Lett. **37**, 107–110 (1976).

- [Eme76b] V. J. Emery, *Theory of the quasi-one-dimensional electron gas with strong "on-site" interactions*, Phys. Rev. B **14**, 2989–2994 (1976).
- [Eme77] V. J. Emery, *THE BASIC PHYSICS OF ONE-DIMENSIONAL METALS*, in H. J. Keller, Herausgeber, *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, Seiten 1–23, Plenum, New York (1977).
- [Eme79] V. J. Emery, *Theory of the One-Dimensional Electron Gas*, in J. T. Devreese, R. P. Evrard und V. E. van Doren, Herausgeber, *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, Seiten 247–303, Plenum, New York (1979).
- [Eme87] V. J. Emery, *BASIC IDEAS IN THE THEORY OF ORGANIC CONDUCTORS*, in D. Jérôme und L. G. Caron, Herausgeber, *Low Dimensional Conductors and Superconductors*, Seiten 47–59, Plenum, New York (1987).
- [Eps76] A. J. Epstein, N. O. Lipari, D. J. Sandman und P. Nielsen, *Electrostatic Interactions in Tetrathiafulvalenium-Tetracyanoquinodimethanide (TTF-TCNQ): Madelung energy and near-neighbor interactions*, Phys. Rev. B **13**, 1569–1579 (1976).
- [ESR07] ESRF, *Operating Modes* (2007), URL <http://www.esrf.eu/Accelerators/Operation/Modes>.
- [Ete76] S. Etemad, *Systematic study of the transitions in tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) and its selenium analogs*, Phys. Rev. B **13**, 2254–2261 (1976).
- [Ete78] S. Etemad, *Evidence for Electron-Molecular-Distortion Coupling in TTF-TCNQ*, Bull. Am. Phys. Soc. **23**, 381–381 (1978).
- [Ete81] S. Etemad, *Coupling of electrons and intramolecular vibrations in TTF-TCNQ (tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane)*, Phys. Rev. B **24**, 4959–4971 (1981).
- [Ewa17] P. P. Ewald, *Zur Begründung der Kristalloptik. Teil III: Die Kristalloptik der Röntgenstrahlen*, Ann. Phys. **24**, 557–597 (1917).
- [Ewa07] F. Ewald (2007), private communication.



- [Eyb02] L. Eybert, M. Wulff, W. Reichenbach, A. Plech, F. Schotte, E. Gagliardini, L. Zhang, O. Hignette, A. Rommeveaux und A. Freund, *The Toroidal Mirror for Single-Pulse Experiments on ID09B*, Proc. SPIE **4782**, 246–257 (2002).
- [Far94] J. P. Farges, *Organic Conductors: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York (1994).
- [Far97] L. J. Farrugia, *ORTEP-3 for Windows - A Version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI)*, J. Appl. Cryst. **30**, 568–568 (1997).
- [Far99] L. J. Farrugia, *WinGX Suite for Small-Molecule Single-Crystal Crystallography*, J. Appl. Cryst. **32**, 873–838 (1999).
- [Fer73] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka und J. H. Perlstein, *Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 948–949 (1973).
- [Fig96] A. Figueras, S. Garelik, S. Caro, J. Cifré, J. Veciana, C. Rovira, E. Ribera, E. Canadell, A. Seffar und J. Fontcuberta, *Preparation and Characterization of Conducting Thin Films of Molecular Organic Conductors (TTF-TCNQ)*, J. Cryst. Growth **166**, 798–803 (1996).
- [Fil94] A. Filhol, *Organic Conductors: The Crystallographic Approach*, in J. P. Farges, Herausgeber, *Organic Conductors: Fundamentals and Applications*, Seiten 147–228, Marcel Dekker Inc., New York (1994).
- [Fla77] P. S. Flandrois und D. Chasseau, *Ligueurs de Liaison et Transfert de Charge dans les Sels du Tétracyanoquinodimethane (TCNQ)*, Acta Cryst. B **33**, 2744–2750 (1977).
- [For84] L. Forró, S. Bouffard und J. P. Pouget, *X-ray diffuse scattering study of  $2k_F$  and  $4k_F$  anomalies in strongly irradiated TTF-TCNQ*, J. Physique Lett. **45**, 543–549 (1984).
- [For87] L. Forró, R. Lacoé, S. Bouffard und D. Jérôme, *Defect-Concentration Dependence of the Charge-Density-Wave Transport in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane*, Phys. Rev. B **35**, 5884–5886 (1987).



- [Fri52] J. Friedel, *XIV. The Distribution of Electrons Round Impurities in Monovalent Metals*, Philos. Mag. Series 7 **43**, 153–189 (1952).
- [Fri79] R. H. Friend und D. Jérôme, *Periodic lattice distortions and charge density waves in one- and two dimensional metals*, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 1441–1477 (1979).
- [Frö54] H. Fröhlich, *On the theory of superconductivity: the one-dimensional case*, Proc. R. Soc. A **227**, 296–305 (1954).
- [Fuk77] H. Fukuyama und P. A. Lee, *Impurity Pinning of Charge Density Wave in the Peierls-Fröhlich State*, in L. Pál, G. Grüner, A. Jánossy und J. Sólyom, Herausgeber, *Organic Conductors and Semiconductors*, Seiten 217–224, Springer, Berlin (1977).
- [Fuk78] H. Fukuyama und P. A. Lee, *Dynamics of charge-density wave. I. Impurity pinning in a single chain*, Phys. Rev. B **17**, 535–541 (1978).
- [Ful95] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer, Berlin (1995).
- [Gar73] A. F. Garito und A. J. Heeger, *(TTF)(TCNQ): A One-Dimensional Organic Metal*, in *Proceedings of the Twenty-Fourth Symposium on Collective Properties of Physical Systems*, Nobel Symposia, Seiten 129–141, Academic Press, New York (1973), ISBN 0124603505.
- [Gar74] A. F. Garito und A. J. Heeger, *The Design and Synthesis of Organic Metals*, Acc. Chem. Res. **7**, 232–240 (1974).
- [Gar07] P. García, S. Dahaoui, C. Katan, M. Souhassou und C. Lecomte, *On the Accurate Estimation of Intermolecular Interactions and Charge Transfer: The Case of TTF-CA*, Faraday Discuss. **135**, 217–235 (2007).
- [Gia02] C. Giacovazzo, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, New York (2002).
- [Gir83] A. Girlando, F. Marzola, C. Pecile und J. B. Torrance, *Vibrational spectroscopy of mixed stack organic semiconductors: Neutral and ionic phases of tetrathialulvalene-chloranil (TTF-CA) charge transfer complex*, J. Chem. Phys. **79**, 1075–1085 (1983).

- [Gir04] A. Girlando, A. Painelli, S. A. Bewick und Z. G. Soos, *Charge fluctuations and electron-phonon coupling in organic charge-transfer salts with neutral-ionic and Peierls transitions*, Synth. Met. **141**, 129–138 (2004).
- [Gir08] A. Girlando, M. Masino, A. Painelli, N. Drichko, M. Dressel, A. Brillante, R. G. Della Valle und E. Venuti, *Direkt evidence of overdamped Peierls-coupled modes in TTF-CA temperature-induced phase transition*, Phys. Rev. B **78**, 045103–1 – 045103–12 (2008).
- [Gle73] R. Gleiter, E. Schmidt, D. O. Cowan und J. P. Ferraris, *The Electronic Structure of Tetrathiofulvalene*, J. Electron. Spectrosc. **2**, 207–210 (1973).
- [Gor89] L. P. Gor'kov und G. Grüner, *Charge Density Waves in Solids*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1989).
- [Gra73] P. M. Grant, R. L. Greene, G. C. Wrighton und G. Castro, *Temperature Dependence of the Near-Infrared Optical Properties of Tetrathiofulvalinium Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. Lett. **31**, 1311–1314 (1973).
- [Gri07] P. R. Griffith und J. A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2007).
- [Gro76] W. D. Grobman und B. D. Silverman, *INTRAMOLECULAR SCREENING OF CRYSTAL FIELDS AND THE X-RAY-PHOTOEMISSION DETERMINATION OF CHARGE TRANSFER IN TTF-TCNQ*, Solid State Commun. **19**, 319–322 (1976).
- [Grü83] G. Grüner, *Nonlinear and Frequency-Dependent Transport Phenomena in Low-Dimensional Conductors*, Physica D **8**, 1–34 (1983).
- [Grü88] G. Grüner, *The Dynamics of Charge-Density Waves*, Rev. Mod. Phys. **60**, 1129–1181 (1988).
- [Grü89] G. Grüner und P. Monceau, *Dynamical Properties of Charge Density Waves*, in L. P. Gor'kov und G. Grüner, Herausgeber, *Charge Density Waves in Solids*, Seiten 137–189, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1989).

- [Grü94a] G. Grüner, *Density Waves in Solids*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts (1994).
- [Grü94b] G. Grüner, *The dynamics of spin-density waves*, Rev. Mod. Phys. **66**, 1–24 (1994).
- [Gué04a] L. Guérin, E. Collet, M. Buron Le-Cointe, M. H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, M. Wulff, S. Techert und S. Koshihara, *100 ps time-resolved crystallographic investigation of the photoinduced phase transition in TTF-CA*, J. Phys. IV France **114**, 99–101 (2004).
- [Gué04b] L. Guérin, E. Collet, M. Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, A. Plech, M. Wulff, S. Koshihara und T. Luty, *Probing photoinduced phase transition in a charge-transfer molecular crystal by 100 picosecond X-ray diffraction*, Chem. Phys. **299**, 163–170 (2004).
- [Gui94] A. Guinier, *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Dover, New York (1994).
- [Gun77] W. J. Gunning, S. K. Khanna, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Temperature Dependent Microwave Dielectric Constant of TTF-TCNQ and Related One-Dimensional Conductors*, Solid State Commun. **21**, 765–770 (1977).
- [Gun78] W. J. Gunning und A. J. Heeger, *Non-Linear Transport in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane: An Electron Spin resonance Study*, Solid State Commun. **27**, 843–847 (1978).
- [Gun79a] W. J. Gunning, C. K. Chiang, A. J. Heeger und A. J. Epstein, *1d-3d CROSSOVER PHASE TRANSITION IN TTF-TCNQ*, in S. Barišić, A. Bjeliš, J. R. Cooper und Leontić, Herausgeber, *Quasi One-Dimensional Conductors I*, Seiten 246–252, Springer, Berlin (1979).
- [Gun79b] W. J. Gunning und A. J. Heeger, *Effect of Controlled Defects on the Microwave Transport and Dielectric Constant of Tetrathiofulvalene-Tetracyanoquinodimethane*, Phys. Stat. Sol. (b) **95**, 433–443 (1979).
- [Gut74a] H. Gutfreund, B. Horovitz und M. Weger, *Peierls-Fröhlich instability and superconductivity in linear chain crystals*, J. Phys. C **7**, 383–388 (1974).

- [Gut74b] H. Gutfreund, B. Horovitz und M. Weger, *Peierls-Fröhlich instability and superconductivity in linear chain crystals*, J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, 383–388 (1974).
- [Gut77] H. Gutfreund und M. Weger, *Temperature dependence of the metallic conductivity of tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. B **16**, 1753–1755 (1977).
- [Hah02] T. Hahn, *International Tables for Crystallography, Vol. A: Space-group symmetry*, Springer, Netherlands (2002).
- [Ham59] W. C. Hamilton, *On the Isotropic Temperature Factor Equivalent to a Given Anisotropic Temperature Factor*, Acta Cryst. **12**, 609–610 (1959).
- [Har80] C. Hartzstein, V. Zevin und M. Weger, *Landau Theory of Phase Transitions in TTF-TCNQ*, J. Physique **41**, 677–699 (1980).
- [Hee73] A. J. Heeger, *Magnetic Properties of Conducting Salts*, AIP Conf. Proc. **10**, 1476–1492 (1973).
- [Hee75a] A. J. Heeger und A. F. Garito, *The Electronic Properties of TTF-TCNQ*, in H. J. Keller, Herausgeber, *Low-Dimensional Cooperative Phenomena*, Seiten 89–123, Plenum, New York (1975).
- [Hee75b] A. J. Heeger und A. F. Garito, *The Electronic Properties of TTF-TCNQ*, in H. G. Schuster, Herausgeber, *One-Dimensional Conductors*, Seiten 89–123, Springer, Berlin (1975).
- [Hee79] A. J. Heeger, *Charge-Density Wave Phenomena in One-Dimensional Metals: TTF-TCNQ and Related Organic Conductors*, in J. T. Devreese, R. P. Evrard und V. E. van Doren, Herausgeber, *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, Seiten 69–145, Plenum, New York (1979).
- [Hen93] B. L. Henke, E. M. Gullikson und J. C. Davis, *X-Ray-Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at  $E = 50 - 30000$  eV,  $Z = 1 - 92$* , *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Academic Press, New York (1993).
- [Hes05] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (2005).

- [Hir70] S. Hiroma, H. Kuroda und H. Akamatu, *Polarized Absorption Spectra of TCNQ Crystal*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 3626–3627 (1970).
- [Hoh67] P. C. Hohenberg, *Existence of Long-Range Order in One and Two Dimensions*, Phys. Rev. **158**, 383–386 (1967).
- [Hor75] B. Horovitz, H. Gutfreund und Weger. M., *Interchain coupling and the Peierls transition in linear-chain systems*, Phys. Rev. B **12**, 3174–3185 (1975).
- [Hor77] B. Horovitz und D. Mukamel, *A MODEL FOR PHASE TRANSITIONS IN TETRATHIAFULVALENE-TETRACYANOQUINODIMETHANE (TTF-TCNQ)*, Solid State Commun. **23**, 285–289 (1977).
- [Hor83] B. Horovitz und B. Schaub, *Diatomic Polymers, Mixed-Stack Compounds, and the Soliton Lattice*, Phys. Rev. Lett. **50**, 1942–1945 (1983).
- [Hor84] B. Horovitz und J. A. Krumhansl, *Solitons in the Peierls Condensate: Phase Solitons*, Philos. Mag. B **49**, 385–426 (1984).
- [HOR05] HORIBA Jobin Yvon Inc., *Fluorolog-3* (2005), URL <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Fluorescence/flogcat.pdf>.
- [Hua00] P. Huai, H. Zheng und K. Nasu, *Theory for Photoinduced Ionic-Neutral Structural Phase Transition in Quasi One-Dimensional Organic Molecular Crystal TTF-CA*, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1788–1800 (2000).
- [Hub63] J. Hubbard, *Electron Correlations in Narrow Energy Bands*, Proc. R. Soc. A **276**, 238–257 (1963).
- [Hub64a] J. Hubbard, *Electron Correlations in Narrow Energy Bands. II. The Degenerate Band Case*, Proc. R. Soc. A **277**, 237–259 (1964).
- [Hub64b] J. Hubbard, *Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution*, Proc. R. Soc. A **281**, 401–419 (1964).
- [Hub78] J. Hubbard, *Generalized Wigner Lattices in One Dimension and Some Applications to Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Salts*, Phys. Rev. B **17**, 494–505 (1978).

- [Hub81] J. Hubbard und J. B. Torrance, *Model of the Neutral-Ionic Phase Transformation*, Phys. Rev. Lett. **47**, 1750–1754 (1981).
- [Huc98] L. Huchet, S. Akoudad, E. Levillain, J. Roncalli, A. Emge und P. Bäuerle, *Spectroelectrochemistry of Electrogenerated Tetrathiafulvalene-Derivatized Poly(thiophenes): Toward a Rational Design of Organic Conductors with Mixed Conduction*, J. Phys. Chem. **102**, 7776–7781 (1998).
- [Ice07] G. E. Ice und Barabash, *White Beam Microdiffraction and Dislocations Gradients*, in F. R. N. Nabarro und J. P. Hirth, Herausgeber, *Dislocations in Solids*, Seiten 499–602, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [Ike77] I. Ikemoto, T. Sugano und H. Kuroda, *EVALUATION OF THE CHARGE TRANSFER IN TETRATHIAFULVALENE-TETRACYANOQUINODIMETHANE (TTF-TCNQ) AND RELATED COMPLEXES FROM X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY*, Chem. Phys. Lett. **49**, 45–48 (1977).
- [Imr75] Y. Imry und S. Ma, *Random-Field Instability of the Ordered State of Continuous Symmetry*, Phys. Rev. Lett. **35**, 1399–1401 (1975).
- [Inz84] R. W. Inzelt, G. Day, J. F. Kinstle und J. Q. Chambers, *Spectroelectrochemistry of Tetracyanoquinodimethane Modified Electrodes*, J. Electroanal. Chem. **161**, 147–161 (1984).
- [Iwa02] S. Iwai, S. Tanaka, K. Fujinuma, H. Kishida, H. Okamoto und Y. Tokura, *Ultrafast Optical Switching from an Ionic to a Neutral State in Tetrathiafulvalene-*p*-Chloranil (TTF-CA) Observed in Femtosecond Reflection Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **88**, 057402–1 – 057402–4 (2002).
- [Iwa06] S. Iwai und H. Okamoto, *Ultrafast Phase Control in One-Dimensional Correlated Electron Systems*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 011007–1 – 011007–21 (2006).
- [Jac74] C. S. Jacobsen, D. B. Tanner, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Single-Crystal Reflectance Studies of Tetrathiafulvalene Tetracyanoquinodimethane*, Phys. Rev. Lett. **33**, 1559–1562 (1974).

- [Jac83] C. S. Jacobsen und J. B. Torrance, *Behavior of charge-transfer absorption upon passing through the neutral-ionic phase transition*, J. Chem. Phys. **78**, 112–115 (1983).
- [Jac84] C. S. Jacobsen, Ib Johannsen und K. Bechgaard, *Organic Conductors: Evidence for Correlation Effects in Infrared Properties*, Phys. Rev. Lett. **53**, 194–197 (1984).
- [Jac88] C. S. Jacobsen, *Optical Properties*, in E. M. Conwell, Herausgeber, *Semiconductors and Semimetals, Volume 27: Highly Conducting Quasi-One-Dimensional Organic Crystals*, Seiten 293–384, Academic Press, New York (1988).
- [Jam84] R. W. James, *The optical principle of X-ray diffraction*, Ox-Bow Press, Woodbridge, Connecticut (1984).
- [Jea76] D. L. Jeanmaire und R. P. Van Duyne, *Resonance Raman Spectroelectrochemistry. 2. Scattering Spectroscopy Accompanying Excitation of the lowest  ${}^2B_{1u}$  Excited State of the Tetracyanoquinodimethane Anion Radical*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4029–4033 (1976).
- [Jér74] D. Jérôme, W. Müller und M. Weger, *Pressure Investigation of the Metal-Semiconductor Transition in TTF-TCNQ*, J. Physique Lett. **35**, 77–80 (1974).
- [Jér77] D. Jérôme und M. Weger, *Electronic Properties of Organic Conductors: Pressure Effects*, in H. J. Keller, Herausgeber, *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, Seiten 341–367, Plenum, New York (1977).
- [Jér81] D. Jérôme und H. J. Schulz, *Electronic Instabilities in Quasi-One-Dimensional Conductors: Insulator or Superconductor?*, in J. Bernasconi und T. Schneider, Herausgeber, *Physics in One Dimension*, Seiten 239–252, Springer, Berlin (1981).
- [Jér82] D. Jérôme und H. J. Schulz, *Organic conductors and superconductors*, Adv. Phys. **31**, 299–490 (1982).
- [Jér87] D. Jérôme und L. G. Caron, Herausgeber, *Low-Dimensional Conductors and Superconductors*, Plenum, New York (1987).



- [Jér04] D Jérôme, *Organic Conductors: From Charge Density Wave TTF-TCNQ to Superconducting (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>*, Chem. Rev. **104**, 5565–5591 (2004).
- [Joh05] S. K. J. Johnas und E. Weckert, *MarCCD-Calibration for High Resolution Crystal Structure Analysis*, Jahresbericht, HASYLAB, DESY Seiten 1137–1138 (2005).
- [Joh06] S. K. J. Johnas, W. Morgenroth und E. Weckert, *Oblique Incidence Correction of CCD-Detector Intensity Data for High Resolution Crystal Structure Analysis*, Jahresbericht, HASYLAB, DESY Seiten 325–328 (2006).
- [Joh07] S. K. J. Johnas, *Elektronendichtestudie an Cyclosporin A. Methodische Untersuchungen zum Einsatz von Flächendetektoren für Elektronendichtestudien*, Doktorarbeit, Universität Hamburg (2007).
- [Kab88a] W. Kabsch, *Automatic indexing of Rotation Diffraction Patterns*, J. Appl. Cryst. **21**, 67–71 (1988).
- [Kab88b] W. Kabsch, *Evaluation of Single-Crystal X-ray Diffraction Data from a Position-Sensitive Detector*, J. Appl. Cryst. **21**, 916–924 (1988).
- [Kab93] W. Kabsch, *Automatic Processing of Rotation Data from Crystals of Initially Unknown Symmetry and Cell Constants*, J. Appl. Cryst. **26**, 795–800 (1993).
- [Kab01] W. Kabsch, *Integration, scaling, space-group assignment, and post refinement*, in M. G. Rossmann und E. Arnold, Herausgeber, *International Tables for Crystallography, Volume F*, Seiten 218–225, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht: Niederlande (2001).
- [Kab09] W. Kabsch, *XDS Program Package* (2009), URL [http://xds.mpimf-heidelberg.mpg.de/html\\\_doc/XDS.html](http://xds.mpimf-heidelberg.mpg.de/html\_doc/XDS.html).
- [Kag75] S. Kagoshima, H. Anzai, K. Kaimura und T. Ishiguro, *Observation of the Kohn Anomaly and the Peierls Transition in TTF-TCNQ by X-Ray Scattering*, J. Phys. Soc. Jpn. **39**, 1143–1144 (1975).



- [Kag76] S. Kagoshima, T. Ishiguro und H. Anzai, *X-Ray Scattering Study of Phonon Anomalies and Superstructures in TTF-TCNQ*, J. Phys. Soc. Jpn. **41**, 2061–2071 (1976).
- [Kag78] S. Kagoshima, T. Ishiguro, Schultz T. D. und Y. Tomkiewicz, *CHARGE-DENSITY WAVES IN TSeF-TCNQ — AN X-RAY STUDY*, Solid State Commun. **28**, 485–490 (1978).
- [Kag79] S. Kagoshima, T. Ishiguro, Schultz T. D. und Y. Tomkiewicz, *PEIERLS TRANSITION AND SHORT-RANGE ORDER OF CHARGE-DENSITY WAVES IN TSeF-TCNQ — AN X-RAY STUDY*, in S. Barišić, A. Bjeliš, J. R. Cooper und Leontić, Herausgeber, *Quasi One-Dimensional Conductors I*, Seiten 28–30, Springer, Berlin (1979).
- [Kag80] S. Kagoshima, T. Ishiguro, E. M. Engler, T. D. Schultz und Y. Tomkiewicz, *2  $k_F$  AND 4  $k_F$  CHARGE-DENSITY WAVES IN  $TTF_{0.4}TSeF_{0.6}$ -TCNQ — AN X-RAY STUDY*, Solid State Commun. **34**, 151–155 (1980).
- [Kag81] S. Kagoshima, *Peierls Phase Transition*, Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 1617–1634 (1981).
- [Kag83] S. Kagoshima, *X-Ray, Neutron, and Electron Scattering Studies of One-Dimensional Inorganic and Organic Conductors*, in J. S. Miller, Herausgeber, *Extended Linear Chain Compounds Vol.2*, Seiten 303–337, Plenum, New York (1983).
- [Kag88] S. Kagoshima, H. Nagasawa und T. Sambongi, *One-Dimensional Conductors*, Springer, Berlin (1988).
- [Kam78] K. Kamarás, G. Grüner und G. A. Sawatzky, *Optical Absorption in Complex TCNQ Salts*, Solid State Commun. **27**, 1171–1175 (1978).
- [Kan84] Y. Kanai, M. Tani, S. Kagoshima, Y. Tokura und T. Koda, *X-Ray Evidence for the Molecular Dimerization in TTF-Chloranil*, Synth. Met. **10**, 157–160 (1984).
- [Kau95] I. K. Kauppinen, J. K. Salomaa und J. O. Partanen, *Carousel interferometer*, Appl. Opt. **34**, 6081–6085 (1995).
- [Kau04] J. Kauppinen, J. Heinonen und I. Kauppinen, *Interferometers Based on the Rotational Motion*, Appl. Spectrosc. Rev. **39**, 99–129 (2004).

- [Kel75] H. J. Keller, Herausgeber, *Low Dimensional Cooperative Phenomena*, Plenum, New York (1975).
- [Kel77] H. J. Keller, Herausgeber, *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, Plenum, New York (1977).
- [Kha74] S. K. Khanna, E. Ehrenfreund, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Microwave properties of high-purity tetrathiofulvalene-tetracyanoquinodimethan (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. B **10**, 2205–2220 (1974).
- [Kha75] S. K. Khanna, A. F. Garito, A. J. Heeger und R. C. Jaklevic, *Anisotropic Dielectric Constant of TTF-TCNQ Observed by Dielectric Resonance*, Solid State Commun. **16**, 667–670 (1975).
- [Kha77] S. K. Khanna, J. P. Pouget, R. Comès, A. F. Garito und A. J. Heeger, *X-ray studies of  $2k_F$  and  $4k_F$  anomalies in tetrathiofulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. B **16**, 1468–1479 (1977).
- [Kim09] T. K. Kim, J. H. Lee, M. Wulff, Q. Kong und H. Ihee, *Spatiotemporal Kinetics in Solution Studied by Time-Resolved X-Ray Liquidography (Solution Scattering)*, Chem. Phys. Chem. **10**, 1958–1980 (2009).
- [Kis74] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips und Cowan D. O., *The Crystal Structure of the 1:1 Radical Cation-Radical Anion Salt of 2,2'-Bis-1,3-dithiole (TTF) and 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)*, Acta Cryst B **30**, 763–768 (1974).
- [Kit63] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1963).
- [Kit96] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München (1996).
- [Kle73] D. J. Klein, *Perturbation Expansion of the Linear Hubbard Model*, Phys. Rev. B **8**, 2236–2247 (1973).
- [Kle98] W. Kleber und J. Bautsch, H.-J. and Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin (1998).

- [Klo74] C. E. Klots, R. N. Compton und V. F. Raaen, *Electronic and ionic Properties of Molecular TTF and TCNQ*, J. Chem. Phys. **60**, 1177–1178 (1974).
- [Köh32] J. Köhler, *Einfluß von Fremdzusätzen auf die Kohäsionsgrenzen und die ultramikroskopische Solbildung synthetischer Kristalle. IV. Dichtebestimmung an reinen Salzkristallen und an Steinsalz mit Schwermetallzusatz.*, Z. Krist. A **78**, 375–382 (1932).
- [Koh59] W. Kohn, *IMAGE OF THE FERMI SURFACE IN THE VIBRATION SPECTRUM OF A METAL*, Phys. Rev. Lett. **2**, 393–394 (1959).
- [Kom87] J. Kommandeur, *THE PEIERLS TRANSITION SPLIT BY CORRELATION: THE ELECTRONIC ( $4K_F$ ) AND THE SPIN ( $2K_F$ ) TRANSITION*, in D. Jérôme und L. G. Caron, Herausgeber, *Low-Dimensional Conductors and Superconductors*, Seiten 87–94, Plenum, New York (1987).
- [Kos99a] S. Koshihara, Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura und T. Luty, *Photoinduced Cooperative Charge Transfer in Low-Dimensional Organic Crystals*, J. Phys. Chem. **113**, 2592–2600 (1999).
- [Kos99b] Y. Koshihara, S. ans Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura und T. Luty, *Photoinduced Cooperative Charge Transfer in Low-Dimensional Organic Crystals*, J. Phys. Chem. B **103**, 2592–2600 (1999).
- [Kos05] S. Koshihara, *Photo-induced phase transition: From where it comes and to where it goes?*, J. Phys.: Conf. Ser. **21**, 7–14 (2005).
- [Krá76] K. Král, *On the Origin of the Two Charge-Transfer Peaks in the Light Absorption Spectra of TCNQ Salts*, Czech. J. Phys. B **26**, 226–234 (1976).
- [Krá77] K. Král, *Localized and Band Motion of Electrons in TCNQ Salts*, Czech. J. Phys. B **27**, 777–788 (1977).
- [Kra96] W. Kraus und G. Nolze, *POWDERCELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns*, J. Appl. Cryst. **29**, 301–303 (1996).
- [Kri69] M. A. Krivoglaz, *Theorie of X-Ray and Thermal-Neutron Scattering by Real Crystals*, Plenum Press, New York (1969).

- [Kup55] C. G. Kuper, *On the thermal properties of Fröhlich's one-dimensional superconductor*, Proc. Roy. Soc. A **227**, 214–228 (1955).
- [Kuz79] H. Kuzmani und B. Kundu, *Raman Scattering of TTF-Compounds*, in S. Barišić, A. Bjeliš, J. R. Cooper und Leontić, Herausgeber, *Quasi One-Dimensional Conductors I*, Seiten 259–265, Springer, Berlin (1979).
- [Kwa75] J. F. Kwak, P. M. Chaikin, A. A. Russel, A. F. Garito und A. J. Heeger, *ANISOTROPIC THERMOELECTRIC POWER OF TTF-TCNQ*, Solid State Commun. **16**, 729–732 (1975).
- [Lac85] R. C. Lacoë, H. J. Schulz, D. Jérôme, K. Bechgaard und I. Johannsen, *Observation of Nonlinear Electrical Transport at the Onset of a Peierls Transition in an Organic Conductor*, Phys. Rev. Lett. **55**, 2351–2354 (1985).
- [Lac86] R. C. Lacoë, J. R. Cooper, D. Jérôme, H. J. Schulz, F. Creuzet, K. Bechgaard und I. Johannsen, *The Evolution of Nonlinear Electrical Transport Effects in TTF-TCNQ as Driven Through CDW Commensurability*, Physica B **143**, 41–45 (1986).
- [Lan59] L. D. Landau und E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, London (1959).
- [Lan78] J. I. Langford, *A Rapid Method for Analysing the Breadth of Diffraction and Spectral Lines using the Voigt Function*, J. Appl. Cryst. **11**, 10–14 (1978).
- [LC95] M. Le Cointe, M. H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, B. Toudic, L. Toupet, G. Heger, F. Moussa, P. Schweiss, K. H. Kraft und N. Karl, *Symmetry breaking and structural changes at the neutral-to-ionic transition in tetrathiafulvalene-p-chloranil*, Phys. Rev. B **51**, 3374–3386 (1995).
- [LC96] M. Le Cointe, M. H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau und B. Toudic, *Structural Aspects of the Neutral-to-Ionic Transition in Mixed-Stack Charge Transfer Complexes*, J. Mol. Struct. **374**, 147–153 (1996).
- [LC97] M. H. Lemée-Cailleau, M. Le Cointe, H. Cailleau, T. Luty, F. Moussa, J. Roos, D. Brinkmann, B. Toudic, C. Ayache und N. Karl, *Thermodynamics of the Neutral-to-Ionic Transition as*

*Condensation and Crystallization of Charge-Transfer Excitations*, Phys. Rev. Lett. **79**, 1690–1693 (1997).

- [LCB98] M. Le Cointe-Buron, M. H. Lemée-Cailleau, H. Cailleau und T. Luty, *Condensation of Self-Trapped Charge-Transfer Excitations and Interplay between Quantum and Thermal Effects at the Neutral-to-Ionic Transition*, J. Low Temp. Phys. **111**, 677–691 (1998).
- [Lee73] P. A. Lee, T. M. Rice und P. W. Anderson, *Fluctuation Effects at a Peierls Transition*, Phys. Rev. Lett. **31**, 462–465 (1973).
- [Lee74] P. A. Lee, T. M. Rice und P. W. Anderson, *CONDUCTIVITY FROM CHARGE OR SPIN DENSITY WAVES*, Solid State Commun. **14**, 703–709 (1974).
- [Lee77] P. A. Lee, T. M. Rice und R. A. Klemm, *Role of interchain coupling in linear conductors*, Phys. Rev. B **15**, 2984–3002 (1977).
- [Lee79] P. A. Lee und T. M. Rice, *Electric Field Depinning of Charge Density*, Phys. Rev. B **19**, 3970–3980 (1979).
- [Leo81] V. Leo, *Elastic Electron Tunneling Study of the Metal-Insulator Transition in TTF-TCNQ*, Solid State Commun. **40**, 509–511 (1981).
- [Leo08] G. Leonard, D. Nurizzo, C. Mueller-Dieckmann, E. Mitchell, J. McCarthy, D. Flot, I. Bento und P. Lindley, *Crystallographic Research Developments*, in T. G. Hardwell, Herausgeber, *Astrophysics and Condensed Matter*, Seiten 11–70, Nova Publishers, New York (2008).
- [Lia08] J. Y. Liao und K. C. Ho, *A Study of Partially Irreversible Characteristics in a TTF-TCNQ Gas Sensing System*, Sens. Actuators B **130**, 343–350 (2008).
- [Lip77] N. O. Lipari, M. J. Rice, C. B. Duke, R. Bozio, A. Girlando und C. Pecile, *Electron-Intramolecular Vibration Coupling in TTF-TCNQ Systems*, Int. J. Quantum Chem. **12**, Issue S11: Quantum Chemistry Symposium 11, 583–594 (1977).
- [Lit64] W. A. Little, *Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor*, Phys. Rev. **134**, A1416–A1424 (1964).

- [Lut02] T. Luty, H. Cailleau, S. Koshihara, E. Collet, M. Takesada, M. H. Lemée-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, N. Nagaosa, Y. Tokura, E. Zienkiewicz und B. Ouladdiaf, *Static and dynamic order of cooperative multi-electron transfer*, Europhys. Lett. **59**, 619–625 (2002).
- [Mad00] O. Madelung, Herausgeber, *Ternary Compounds, Organic Semiconductors*, Landolt Börnstein - Group III Condensed Matter, Springer, Berlin (2000), ISBN 978-3-540-66781-0.
- [Mak77] K. Maki, *Creation of Soliton Pairs by Electric Fields in Charge-Density-Wave Condensates*, Phys. Rev. Lett. **39**, 46–48 (1977).
- [Mas03] M. Masino, A. Girlando und Z. G. Soos, *Evidence for a soft mode in the temperature induced neutral-ionic transition of TTF-CA*, Chem. Phys. Lett. **369**, 428–433 (2003).
- [Mas05] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Wiesbaden (2005).
- [Mas06] M. Masino, A. Girlando, A. Brillante, R. G. Della Valle, E. Venuti, N. Drichko und M. Dressel, *Lattice Dynamics, of TTF-CA across the Neutral-Ionic Transition*, Chem. Phys. **325**, 71–77 (2006).
- [Mat80] S. Matsukaki, Kuwata R. und K. Toyoda, *RAMAN SPECTRA OF CONDUCTING TCNQ SALTS; ESTIMATION OF THE DEGREE OF CHARGE TRANSFER FROM VIBRATIONAL FREQUENCIES*, Solid State Commun. **33**, 403–405 (1980).
- [May79] J. J. Mayerle, J. B. Torrance und J. I. Crowley, *Mixed-Stack Complexes of Tetrathiafulvalene. The Structures of the Charge-Transfer Complexes of TTF-with Chloranil and Fluoranil*, Acta Cryst. B **35**, 2988–2995 (1979).
- [McC65] H. M. McConnell, B. M. Hoffman und R. M. Metzger, *Charge Transfer in Molecular Crystals*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **53**, 46–50 (1965).
- [McG78] A. R. McGhie, P. J. Nigrey, F. G. Yamagishi und A. F. Garito, *INSTRUMENTAL ANALYSIS FOR PURITY DETERMINATION OF TTF-TCNQ CRYSTALS*, in J. S. Miller und A. J. Epstein, Herausgeber, *SYNTHESIS AND*

*PROPERTIES OF LOW-DIMENSIONAL MATERIALS*, Seiten 301–315, New York Academy of Sciences, New York (1978).

- [McK95] R. H. McKenzie, *Ginzburg-Landau theory of phase transitions in quasi-one-dimensional systems*, Phys. Rev. B **51**, 6249–6260 (1995).
- [McM75a] W. L. McMillan, *Landau theory of charge-density waves in transition-metal dichalcogenides*, Phys. Rev. B **12**, 1187–1196 (1975).
- [McM75b] W. L. McMillan, *Time-dependent Landau theory of charge-density waves in transition-metal dichalcogenides*, Phys. Rev. B **12**, 1197–1199 (1975).
- [McM76] W. L. McMillan, *Theory of discommensurations and the commensurate-incommensurate charge density-wave transition*, Phys. Rev. B **14**, 1496–1502 (1976).
- [McM77] W. L. McMillan, *Collective modes of a charge-density wave near the lock in transition*, Phys. Rev. B **16**, 4655–4658 (1977).
- [Meg78] S. Megtert, J. P. Pouget und R. Comès, *X-RAY SCATTERING STUDIES FROM ONE-D CONDUCTORS*, in J. S. Miller und A. J. Epstein, Herausgeber, *SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LOW-DIMENSIONAL MATERIALS*, Seiten 234–243, New York Academy of Sciences, New York (1978).
- [Mer66] N. D. Mermin und H. Wagner, *ABSENCE OF FERROMAGNETISM OR ANTIFERROMAGNETISM IN ONE- OR TWO-DIMENSIONAL HEISENBERG MODELS*, Phys. Rev. Lett. **22**, 1133–1136 (1966).
- [Mer68] N. D. Mermin, *Crystalline Order in Two Dimensions*, Phys. Rev. **176**, 250–254 (1968).
- [Mes10] M. Messerschmidt, T. Tschentscher, M. Cammarata, A. Meents, C. Sager, J. Davaasambuu, G. Busse und S. Techert, *Ultrafast Potential Energy Surface Softening of One-Dimensional Organic Conductors Revealed by Picosecond Time-Resolved Laue Crystallography*, J. Phys. Chem. A **114**, 7677–7681 (2010).
- [Met75] R. M. Metzger, *Crystal Coulomb Energies. VI. Madelung Energies of Simple TCNQ Salts. What is the Electron Affinity of*



- TCNQ (7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan)?*, J. Chem. Phys. **63**, 5090–5097 (1975).
- [Met81] R. M. Metzger, *The Cohesive Energy of Tetrathiafulvalenium 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethanide (TTF-TCNQ)*, J. Chem. Phys. **75**, 3087–3096 (1981).
- [Mih80] G. Mihály, S. Bouffard, L. Zuppiroli und K. Bechgaard, *Transverse and Longitudinal Resistivities of Pure and Irradiated TMTSF-DMTCNQ*, J. Physique **41**, 1495–1501 (1980).
- [Mih82] G. Mihály und L. Zuppiroli, *Radiation Effects in Organic Metals: The Mechanisms of Damage Production*, Philos. Mag. A **45**, 549–562 (1982).
- [Mih02] D. Mihailovic, D. Dvorsek, V. V. Kabanov, J. Demsar, L. Forró und H. Berger, *Femtosecond Data Storage, Processing, and Search Using Collective Excitations of a Macroscopic Quantum State*, Appl. Phys. Lett. **80**, 871–873 (2002).
- [Mil78] J. S. Miller und A. J. Epstein, Herausgeber, *SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LOW-DIMENSIONAL MATERIALS*, New York Academy of Sciences, New York (1978).
- [Mil80a] M. Miljak, B. Korin, J. R. Cooper, K. Holczer, G. Grüner und A. Jánossy, *Low Temperature Magnetic Susceptibility of Some Quasi One-Dimensional Organic Conductors*, J. Magn. Magn. Mater. **15-18**, 219–220 (1980).
- [Mil80b] M. Miljak, B. Korin, J. R. Cooper, K. Holczer und A. Jánossy, *Low Temperature Magnetic Susceptibility of Some Quasi One-Dimensional Organic Conductors*, J. Physique **41**, 639–646 (1980).
- [Mil83] J. S. Miller, *Extended Linear Chain Compounds Band 1 - 3*, Plenum, New York (1983).
- [Mir64] L. I. Mirkin, *Handbook of X-Ray Analysis of Polycrystalline Materials*, Consultants Bureau, New York (1964).
- [Mit04] S. Mitrovic, L. Perfetti, C. Søndergaard, G. Margaritondo, M. Grioni, N. Barišić, L. Forró und L. Degiorgi, *Electronic Structure of a Quasi-One-Dimensional Insulator: The Molybdenum Red Bronze  $K_{0,33}MoO_3$* , Phys. Rev. B **69**, 035102–1 – 035102–6 (2004).



- [Miy04] N. Miyashita, M. Kuwabara und K. Yonemitsu, *Electronic and Lattice Dynamics in the Photoinduced Ionic-to-Neutral Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model*, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 2282–2290 (2004).
- [Miz01] H. Mizouchi, H. Ping und K. Nasu, *Theory for Photoinduced Structural Phase Transitions*, Phase Transitions **74**, 1–20 (2001).
- [Mon99] P. Monceau, *Electronic Properties of Quasi-One-Dimensional Compounds with a Charge/Spin-Density Wave Ground State*, Phys. Solid State **41**, 683–687 (1999).
- [Mor75] H. Morawitz, *Orientalional Peierls Transition in Quasi-One-Dimensional Organic Solids*, Phys. Rev. Lett. **34**, 1096–1099 (1975).
- [Mor86] R. Moret und J. P. Pouget, *Structural Studies of Phase Transitions*, in J. Rouxel, Herausgeber, *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures: A Chemical and Physical Synthetic Approach*, Seiten 87–134, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht: Niederlande (1986).
- [Mor07] C. E. Mortimer und U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, Thieme, Stuttgart (2007).
- [Mor08] W. Morgenroth, J. Overgaard, H. F. Clausen, H. Svendsen, M. R. V. Jørgensen, F. K. Larsen und B. B. Iversen, *Helium cryostat synchrotron charge densities determined using a large CCD detector - the upgraded beamline D3 at DESY*, J. Appl. Cryst. **41**, 846–853 (2008).
- [Mou96] G. Mourou, G. Naylor, K. Scheidt und M. Wulff, *Jitter-Free Accumulating Streak Camera with 100 Femto-Second Time Resolution*, ESRF Newsletters **26**, 32–34 (1996).
- [Nag86a] N. Nagaosa, *Domain Wall Picture of the Neutral-Ionic Transition in TTF-Chloranil*, Solid State Commun. **57**, 179–183 (1986).
- [Nag86b] N. Nagaosa, *Theory of Neutral-Ionic Transition in Organic Crystals. III. Effect of the Electron-Lattice Interaction*, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 2754–2764 (1986).
- [Nag86c] N. Nagaosa, *Theory of Neutral-Ionic Transition in Organic Crystals. IV. Phenomenological Viewpoint*, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 3488–3497 (1986).

- [Nag86d] N. Nagaosa und J. Takimoto, *Theory of Neutral-Ionic Transition in Organic Crystals. I. Monte Carlo Simulation of Modified Hubbard Model*, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 2735–2744 (1986).
- [Nag86e] N. Nagaosa und J. Takimoto, *Theory of Neutral-Ionic Transition in Organic Crystals. II. Effect of the Intersite Coulomb Interaction*, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 2745–2753 (1986).
- [Nag86f] N. Nagaosa und J. Takimoto, *Theory of Neutral-Ionic Transition in Organic Crystals. II. Effect of the Intersite Coulomb Interaction*, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 2745–2753 (1986).
- [Nag87] N. Nagaosa und J. Takimoto, *Theory of Neutral-Ionic Transition in Mixed Stack Compounds*, Synth. Met. **19**, 497–502 (1987).
- [Nar83] M. Nardelli, *Calculator Program - A Calculator Program for Computing the Equivalent Isotropic Thermal Parameter and E.S.D.*, Comput. Chem. **7**, 17–24 (1983).
- [Nas01] K. Nasu, H. Ping und H. Mizouchi, *Photoinduced Structural Phase Transitions and their Dynamics*, J. Phys.: Condens. Matter **13**, R693–R721 (2001).
- [Nas04a] K. Nasu, *Photoinduced Phase Transitions*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapur (2004).
- [Nas04b] K. Nasu, *Theories for Photoinduced Structural Phase Transitions and their Dynamics*, in K. Nasu, Herausgeber, *Photoinduced Phase Transitions*, Seiten 1–69, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapur (2004).
- [Nay01] G. A. Naylor, K. Scheidt, J. Larsson, M. Wulff und J. M. Filhol, *A Sub-Picosecond Accumulating Streak Camera for X-Rays*, Meas. Sci. Technol. **12**, 1858–1864 (2001).
- [Nes95] H. Neemann, W. Brefeld, F. Brinker, W. Decking, O. Kaul und B. Sarau, *DORIS III as a dedicated source for synchrotron radiation*, Proceedings of the 1995 Particle Accelerator Conference **1**, 195–197 (1995).
- [Nig77] P. J. Nigrey, *GROWTH OF LARGE CRYSTALS OF DEUTERATED TETRATHIAFULVALENE TETRACYANOQUINODIMETHAN (TTF-TCNQ-d<sub>8</sub>)*, J. Cryst. Growth **40**, 265–270 (1977).

- [Oka91] H. Okamoto, T. Mitani, Y. Tokura, S. Koshihara, T. Komatsu, Y. Iwasa und T. Koda, *Anomalous dielectric response in tetrathiafulvalene-p-chloranil as observed in temperature- and pressure-induced neutral-to-ionic phase transition*, Phys. Rev. B **43**, 8224–8232 (1991).
- [Oka04a] H. Okamoto, Y. Ishige, S. Tanaka, H. Kishida, S. Iwai und Y. Tokura, *Photoinduced Phase Transition in Tetrathiafulvalene-p-Chloranil Observed in Femtosecond Reflection Spectroscopy*, Phys. Rev. B. **70**, 165202–1 – 165202–18 (2004).
- [Oka04b] H. Okamoto, S. Iwai und H. Matsuzaki, *Photoinduced Phase Transition in One-Dimensional Correlated Electron Systems*, in K. Nasu, Herausgeber, *Photoinduced Phase Transitions*, Seiten 239–308, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapur (2004).
- [Ovc73] A. A. Ovchinnikov, *On the possibility of a metal-dielectric transition in one dimensional systems with noninteger numbers of electrons per unit*, Sov. Phys. JETP **37**, 176–177 (1973).
- [Ovc77] A. A. Ovchinnikov, V. Ya. Krivnov, V. E. Klymenko und I. I. Ukrainsky, *ON THE CHARGE DISTRIBUTION AND THE LATTICE DISTORTION OF QUASI-ONE-DIMENSIONAL SYSTEMS*, in L. Pál, G. Grüner, A. Jánossy und J. Sólyom, Herausgeber, *Organic Conductors and Semiconductors*, Seiten 103–122, Springer, Berlin (1977).
- [Ove78] A. W. Overhauser, *Charge-density waves and isotropic metals*, Adv. Phys. **27**, 343–363 (1978).
- [Ove08] J. Overgaard, H. F. Clausen, J. A. Platts und B. B. Iversen, *Experimental and Theoretical Charge Density Study of Chemical Bonding in a Co Dimer Complex*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3834–3843 (2008).
- [Pál77] L. Pál, G. Grüner, A. Jánossy und J. Sólyom, *Organic Conductors and Semiconductors*, Springer, Berlin (1977).
- [Pat74] B. R. Patton und L. J. Sham, *Symposium on ‘Superconductivity and Lattice Instabilities’ : Conductivity, Superconductivity and the Peierls Instability*, Solid State Commun. **14**, 87–101 (1974).

- [Pau07] C. Paulmann, *Beamline: F1* (2007), URL [http://hasylab.desy.de/facilities/doris\\\_iii/beamlines/e6154/index\\\_eng.html](http://hasylab.desy.de/facilities/doris\_iii/beamlines/e6154/index\_eng.html).
- [Pei55] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon, Oxford (1955).
- [Per73] J. H. Perlstein, J. P. Ferraris, V. V. Walatka, D. O. Cowan und G. A. Candela, *Electron Transport and Magnetic Properties of New Highly Conducting TCNQ Complexes*, AIP Conf. Proc. **10**, 1494–1498 (1973).
- [Per08a] PerkinElmer, Inc., *PerkinElmer Instruments Source Guide* (2008), URL <https://www.vwrcanlab.com/literature/products/pdf/POD16046.pdf>.
- [Per08b] PerkinElmer, Inc., *SPECTRUM BX II FT-IR System* (2008), URL [http://las.perkinelmer.com/Content/RelatedMaterials/ProductNotes/PRD\\\_SpectrumBXII.pdf](http://las.perkinelmer.com/Content/RelatedMaterials/ProductNotes/PRD\_SpectrumBXII.pdf).
- [Phi73] T. E. Phillips, T. J. Kistenmacher, J. P. Ferraris und D. O. Cowan, *Crystal Structure of the Radical-cation Radical-anion Salt from 2,2'-Bi-1,3-dithiole and 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane*, J.C.S. Chem. Comm. Seiten 471–472 (1973).
- [Ple02] A. Plech, R. Randler, A. Geis und M. Wulff, *Diffuse Scattering from Liquid Solutions with White-Beam Undulator Radiation for Photoexcitation Studies*, J. Synchrotron Rad. **9**, 287–292 (2002).
- [Pou] J. P. Pouget und A. F. Garito, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [Pou76] J. P. Pouget, S. K. Khanna, F. Denoyer, Comès, A. F. Garito und A. J. Heeger, *X Ray Observation of  $2k_F$  and  $4k_F$  Scatterings in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. Lett. **37**, 437–440 (1976).
- [Pou79a] J. P. Pouget, S. Megtert und R. Comès, *X ray diffuse scattering study of 1D organic conductors: TTF-TCNQ and its family*, in S. Barišić, A. Bjeliš, J. R. Cooper und Leontić, Herausgeber, *Quasi One-Dimensional Conductors I*, Seiten 14–27, Springer, Berlin (1979).
- [Pou79b] J. P. Pouget, S. M. Shapiro, G. Shirane, Garito A. F. und A. J. Heeger, *Elastic- and inelastic-neutron-scattering study of*

*tetrathiafulvalenium-tetracyanoquinodimethanide (TTF-TCNQ):  
New results*, Phys. Rev. B **19**, 1792–1799 (1979).

- [Pou81] J. P. Pouget, S. Megtert und R. Comès, *STRUCTURAL EFFECTS OF THE DIMENSIONALITY IN ONE-DIMENSIONAL ORGANIC CONDUCTORS*, in J. T. Devreese, L.F. Lemmens und V. E. van Doren, Herausgeber, *Recent Developments in Condensed Matter Physics*, Seiten 295–310, Plenum, New York (1981).
- [Pou88] J. P. Pouget, *Structural Instabilities*, in E. M. Conwell, Herausgeber, *Semiconductors and Semimetals, Volume 27: Highly Conducting Quasi-One-Dimensional Organic Crystals*, Seiten 88–214, Academic Press, New York (1988).
- [Pou89a] J. P. Pouget und R. Comès, *The CDW Transition: Structural Studies*, in L. P. Gor'kov und G. Grüner, Herausgeber, *Charge Density Waves in Solids*, Seiten 85–136, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1989).
- [Pou89b] J. P. Pouget, S. Girault, A. H. Moudden, C. Escribe-Filippini und M. Sato, *Structural Aspects of Charge Density Waves in the Blue Bronzes*, Phys. Scripta **T25**, 58–62 (1989).
- [Pou91a] J. P. Pouget, S. Ravy und B. Hennion, *THE CHARGE-DENSITY WAVE INSTABILITY IN QUASI ONE-DIMENSIONAL CONDUCTORS*, Phase Transitions **30**, 5–26 (1991).
- [Pou91b] J. P. Pouget, S. Ravy und B. Hennion, *THE CHARGE-DENSITY WAVE INSTABILITY IN QUASI ONE-DIMENSIONAL CONDUCTORS*, Phase Transitions **30**, 5–26 (1991).
- [Pou93] J. P. Pouget, Hennion. B. und M. Sato, *Dynamics and Charge Density Wave Collective Excitations of the Blue Bronze*, J. Phys. IV France **3**, C2–215 – C2–220 (1993).
- [Pou96] J. P. Pouget, *Structural and Dynamical Aspects of the Charge Density Wave Instability*, in C Schlenker, J. Dumas, M. Greenblatt und S. van Smaalen, Herausgeber, *Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors*, Seiten 185–218, Plenum, New York (1996).

- [Pou04] J. P. Pouget, *X-ray diffuse scattering as precursor of incommensurate Peierls transitions in one-dimensional organic charge transfer conductors*, Z. Kristallogr. **219**, 711–718 (2004).
- [Pou07] R. D. Poulsen, M. R. V. Jørgensen, J. Overgaard, Larsen. F. K., W. Morgenroth, T. Graber, Y. S. Chen und B. B. Iversen, *Synchrotron X-Ray Charge-Density Study of Coordination Polymer  $[\text{Mn}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$* , Chem. Eur. J. **13**, 9775–9790 (2007).
- [Pyt74] E. Pytte, *Peierls instability in Heisenberg chains*, Phys. Rev. B **10**, 4637–4642 (1974).
- [Rav07] S. Ravy, *Diffuse X-ray scattering studies of molecular conductors*, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C **103**, 223–260 (2007).
- [ray10] rayonix, *sx165* (2010), URL <http://www.marresearch.com/pdf/Brochure.sx165.pdf>.
- [Ren73] B. Renker, H. Rietschel, L. Pintschovius, M. Gläser, P. Brüesch, D. Kuse und M. J. Rice, *Observation of Giant Kohn Anomaly in the One-Dimensional Conductor  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$* , Phys. Rev. Lett. **30**, 1144–1147 (1973).
- [Ren04] Y. Ren, G. Lüpke und Z. Xu, *Photoinduced Charge-Density-Wave Dynamics in  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$* , Appl. Phys. Lett. **84**, 2169–2171 (2004).
- [Ric73] M. J. Rice und S. Strässler, *Effects of Fluctuations and Interchain Coupling on the Peierls Transition*, Solid State Commun. **13**, 1389–1392 (1973).
- [Ric75a] M. J. Rice, C. B. Duke und N. O. Lipari, *INTRAMOLECULAR STABILIZATION OF THE CHARGE DENSITY WAVE STATE IN ORGANIC METALS*, Solid State Commun. **17**, 1089–1093 (1975).
- [Ric75b] M. J. Rice, S. Strässler und W. R. Schneider, *Some Fluctuation and Electrodynamical Properties of the Peierls-Fröhlich Conductor*, in H. G. Schuster, Herausgeber, *One-Dimensional Conductors*, Seiten 282–334, Springer, Berlin (1975).
- [Ric76a] M. J. Rice, *Organic Linear Conductors as Systems for the Study of Electron-Phonon Interactions in the Organic Solid State*, Phys. Rev. Lett. **37**, 36–39 (1976).

- [Ric76b] M. J. Rice, A. R. Bishop, J. A. Krumhansl und S. E. Trullinger, *Weakly Pinned Fröhlich Charge-Density-Wave Condensates: A New, Nonlinear, Current-Carrying Elementary Excitation*, Phys. Rev. Lett. **36**, 432–435 (1976).
- [Ric77] M. J. Rice und N. O. Lipari, *Electron-Molecular-Vibration Coupling in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. Lett. **38**, 437–439 (1977).
- [Rie91] E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin (1991).
- [Ryb75] E. F. Rybaczewski, A. F. Garito, A. J. Heeger und E. Ehrenfreund, *Nuclear Spin-Lattice Relaxation and local Susceptibilities in Tetrathiafulvalene Tetracyanoquinodimethane*, Phys. Rev. Lett. **34**, 524–528 (1975).
- [Ryb76] E. F. Rybaczewski, L. S. Smith, A. F. Garito und A. J. Heeger,  *$^{13}\text{C}$  Knight shift in TTF-TCNQ( $^{13}\text{C}$ ): Determination of the local susceptibility*, Phys. Rev. B **14**, 2746–2756 (1976).
- [Sai99] K. Saito, Y. Yamamura, H. Akutsu, M. Takeda, H. Asaoka, H. Nishikawa, I. Ikemoto und M. Sorai, *Heat Capacity of TTF-TCNQ*, J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1277–1285 (1999).
- [Sal75a] M. B. Salamon, J. W. Bray, G. DePasquali, R. A. Craven, G. Stucky und A. Schultz, *Thermal Conductivity of tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) near the metal-insulator transition*, Phys. Rev. B **11**, 619–622 (1975).
- [Sal75b] M. B. Salomon, J. W. Bray, G. DePasquali, R. A. Craven, G. Stucky und A. Schultz, *Thermal Conductivity of Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) Near the Metal-Insulator Transition*, Phys. Rev. B **11**, 619–622 (1975).
- [Sal84] H. Salva, Z. Z. Wang, P. Monceau, J. Richard und M. Renard, *Charge Density Wave Depinning in TaS<sub>3</sub>*, Philos. Mag. B **49**, 385–426 (1984).
- [Sat78] K. Sato, S. Iwabuchi, J. Yamauchi und Y. Nagaoka, *Theory of the Structural Phase Transitions in TTF-TCNQ. II*, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 515–521 (1978).



- [Sch49] J. Schwinger, *On the Classical Radiation of Accelerated Electrons*, Phys. Rev. **75**, 1912–1925 (1949).
- [Sch75] H. G. Schuster, *One-Dimensional Conductors*, Springer, Berlin (1975).
- [Sch76a] A. J. Schultz, G. D. Stucky, R. H. Blessing und P. Coppens, *The Temperature Dependence of the Crystal and Molecular Structure of  $\Delta^{2,2'}$ -Bi-1,3-dithiole [TTF] 7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethane [TCNQ]*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3194–3201 (1976).
- [Sch76b] T. D. Schultz und S. Etemad, *Model for the low-temperature phases and the two phase transitions of tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. B **13**, 4928–4933 (1976).
- [Sch77] T. D. Schultz, *MODEL FOR PHASE TRANSITION AND LOW-TEMPERATURE PHASE OF TETRASELENAFULVALENE-TETRACYANOQUINODIMETHANE*, Solid State Commun. **22**, 289–292 (1977).
- [Sch79a] T. D. Schultz, *THE SERIES OF ORGANIC METALS  $(TSeF)_x(TTF)_{1-x}$ -TCNQ — A SYSTEMATIC REVIEW*, in S. Barišić, A. Bjeliš, J. R. Cooper und Leontić, Herausgeber, *Quasi One-Dimensional Conductors I*, Seiten 31–38, Springer, Berlin (1979).
- [Sch79b] T. D. Schultz und R. A. Craven, *The Organic Metals  $(TSeF)_x(TTF)_{1-x}$ -TCNQ — A Systematic Study*, in J. T. Devreese, R. P. Evrard und V. E. van Doren, Herausgeber, *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, Seiten 147–225, Plenum, New York (1979).
- [Sch80] T. D. Schultz, *PHYSICS IN ONE DIMENSION*, in L. Alcácer, Herausgeber, *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids*, Seiten 1–30, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht: Niederlande (1980).
- [Sch81] H. J. Schulz, D. Jérôme, A. Mazaud und M. Ribault, *Possibility of Superconducting Precursor Effects in Quasi,-One-Dimensional Organic Conductors : Theory and Experiments*, J. Physique **42**, 991–1002 (1981).



- [Sch87] H. J. Schulz, *THE CROSSOVER FROM ONE TO THREE DIMENSIONS: PEIERLS AND SPIN-PEIERLS INSTABILITIES*, in D. Jérôme und L. G. Caron, Herausgeber, *Low-Dimensional Conductors and Superconductors*, Seiten 95–112, Plenum, New York (1987).
- [Sch99] F. Schotte, S. Techert, P. A. Anfinrud, V. Srajer, K. Moffat und M. Wulff, *Time Resolved Experiments in the Picosecond to Microsecond Range using Pulsed Synchrotron Radiation*, in *Proceedings of the Workshop on the Development of Future Linear Electron-Positron Colliders for Particle Physics and for Research Using Free Electron Lasers*, Seiten 207–227, Fysiska institutionen, Lunds univ., Lund:Schweden (1999).
- [Sch01] D. Schwarzenbach, *Kristallographie*, Springer, Berlin (2001).
- [Sch02] F. Schotte, S. Techert, P. Anfinrud, V. Srajer, K. Moffat und M. Wulff, *Picosecond Structural Studies Using Pulsed Synchrotron Radiation*, in D. M. Mills, Herausgeber, *Third-Generation Hard X-ray Synchrotron Radiation Sources: Source Properties, Optics, and Experimental Techniques*, Seiten 345–401, John Wiley & Sons, Inc., New York (2002).
- [Sch05] M. Schwörer und H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper: Einführung in die Physik von  $\pi$ -Systemen*, Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- [Sco74] J. C. Scott, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Magnetic Susceptibility Studies of Tetrathiofulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) and related organic metals*, Phys. Rev. B **10**, 3131–3139 (1974).
- [Seo97] H. Seo und H. Fukuyama, *Antiferromagnetic Phases of One-Dimensional Quarter-Filled Organic Conductors*, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1249–1252 (1997).
- [Sha76a] L. J. Sham und B. R. Patton, *Effect of Impurity on a Peierls Transition*, Phys. Rev. B **13**, 3151–3153 (1976).
- [Sha76b] L. J. Sham und B. R. Patton, *Theorie of Structural Variation in a Quasi-One-Dimensional Conductor*, Phys. Rev. Lett. **36**, 733–736 (1976).

- [Sha77] S. M. Shapiro, G. Shirane, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Transverse acoustic modes in TTF-TCNQ (tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane)*, Phys. Rev. B **15**, 2413–2415 (1977).
- [Sha79] L. J. Sham, *Perturbation Approach to Lattice Instabilities in Quasi-One-Dimensional Conductors*, in J. T. Devreese, R. P. Evrard und V. E. van Doren, Herausgeber, *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, Seiten 227–245, Plenum, New York (1979).
- [She90] G. M. Sheldrick, *Phase Annealing in SHELX-90: Direct Methods for Larger Structures*, Acta Cryst. A **46**, 467–473 (1990).
- [She97a] Sheldrick, G. M., *Programs for Crystal Structure Analysis. Release 97-2* (1997).
- [She97b] Sheldrick, G. M., *The SHELX-97 Manual* (1997), URL <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/shelx.pdf>.
- [She08] G. M. Sheldrick, *A Short History of SHELX*, Acta Cryst. A **64**, 112–122 (2008).
- [Shi76] G. Shirane, S. M. Shapiro, R. Comès, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Phonon dispersion and Kohn anomaly in tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. B **14**, 2325–2334 (1976).
- [Shi00] H. Shimahara, Y. Hasegawa und M. Kohmoto, *Pseudogap due to Antiferromagnetic Fluctuations and the Phase Diagram of High-Temperature Oxide Superconductors*, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1598–1601 (2000).
- [Sie86] A. E. Siegmann, *Lasers*, University Science Books, Sausalito, Kalifornien (1986).
- [Ske74] E. F. Skelton, A. N. Bloch, J. P. Ferraris und D. O. Cowan, *TEMPERATURE DEPENDENT X-RAY OBSERVATION OF TTF-TCNQ*, Phys. Lett. **47A**, 313–314 (1974).
- [Sól79] J. Sólyom, *The Fermi gas model of one-dimensional conductors*, Adv. Phys. **28**, 201–303 (1979).
- [Soo74] Z. G. Soos, *Theory of  $\pi$ -Molecular Charge Transfer Crystals*, Annu. Rev. Phys. Chem. **25**, 121–153 (1974).

- [Soo78] Z. G. Soos und S. Mazumdar, *Neutral-Ionic Interface in Organic Charge Transfer Salts*, Phys. Rev. B **18**, 1991–2003 (1978).
- [Soo79] Z. G. Soos, *Molecular Energies in Partly Charged Organic Solids*, Chem. Phys. Lett. **63**, 179–183 (1979).
- [Soo04] Z. G. Soos, S. A. Bewick, A. Peri und A. Painelli, *Dielectric Response of Modified Hubbard Models with Neutral-Ionic and Peierls Transitions*, J. Chem. Phys. **120**, 6712–6720 (2004).
- [Soo07] Z. G. Soos, *Identification of Dimerization Phase Transitions driven by Peierls and other Mechanisms*, Chem. Phys. Lett. **440**, 87–91 (2007).
- [Spe03] A. L. Spek, *Single-Crystal Structure Validation with the Program PLATON*, J. Appl. Cryst. **36**, 7–13 (2003).
- [Spi09] L. Spieß, *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden (2009).
- [Squ78] G. L. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, Cambridge University Press, Cambridge (1978).
- [Str70] P. J. Strebel und Z. G. Soos, *Theory of Charge Transfer in Aromatic Donor-Acceptor Crystals*, J. Chem. Phys. **53**, 4077–4090 (1970).
- [Stu77] G. D. Stucky, A. J. Schultz und J. M. Williams, *STRUCTURAL ASPECTS OF ONE-DIMENSIONAL CONDUCTORS*, Ann. Rev. Mater. Sci. **7**, 301–339 (1977).
- [Suc76] M. R. Suchanski und R. P. Van Duyne, *Resonance Raman Spectroelectrochemistry. IV. The Oxygen Decay Chemistry of the Tetracyanoquinodimethane Dianion*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 250–252 (1976).
- [Sum77] H. Sumi, *A NOTE ON THE STRUCTURE OF TCNQ SALTS AND TWO KINDS OF KOHN ANOMALY*, Solid State Commun. **21**, 17–20 (1977).
- [Swi75] R. S. Swingle, II, R. P. Groff und B. M. Monroe, *Differences in Charge Transfer between Surface and Bulk Species in Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane*, Phys. Rev. Lett. **35**, 452–456 (1975).

- [Tak84] T. Takahashi, D. Jérôme, Masin. F., J. M. Fabre und L. Giral,  *$^{13}\text{C}$  NMR studies of TTF( $^{13}\text{C}$ )-TCNQ*, J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 3777–3792 (1984).
- [Tan74] D. B. Tanner, C. S. Jacobsen, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Infrared Conductivity of Tetrathiafulvalene Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) Films*, Phys. Rev. Lett. **32**, 1301–1305 (1974).
- [Tan76a] J. Tanaka, M. Tanaka, T. Kawai, T. Takabe und O. Maki, *Electronic Spectra and Electronic Structure of TCNQ Complexes*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 2358–2373 (1976).
- [Tan76b] D. B. Tanner, C. S. Jacobsen, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Infrared Studies of the Energy Gap in Tetrathiofulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. B **13**, 3383–3404 (1976).
- [Tan81] D. B. Tanner, K. D. Cummings und C. S. Jacobsen, *Far-Infrared Study of the Charge Density Wave in Tetrathiafulvalene Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. Lett. **47**, 597–600 (1981).
- [Tan01] K. Tanimura und I. Akimoto, *Femtosecond Time-Resolved Spectroscopy of Photoinduced Ionic-to-Neutral Phase Transition in Tetrathiafulvalen-p-Chloranil Crystals*, J. Lumin. **94-95**, 483–488 (2001).
- [Tan04a] K. Tanimura, *Dynamics of Photoinduced (I-to-N) Phase Transitions in TTF-CA Crystals*, in K. Nasu, Herausgeber, *Photoinduced Phase Transitions*, Seiten 71–115, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapur (2004).
- [Tan04b] K. Tanimura, *Femtosecond Time-Resolved Reflection Spectroscopy of Photoinduced Ionic-Neutral Phase Transition in TTF-CA Crystals*, Phys. Rev. B **70**, 144112–1 – 144112–11 (2004).
- [TH65] D. Ter Haar, Herausgeber, *Collected Papers of L. D. Landau*, Pergamon Press, London (1965).
- [Tho76] G. A. Thomas et al., *Electrical conductivity of tetrathiafulvalenium-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. B **13**, 5105–5110 (1976).

- [Tie77a] T. Tiedje, *Acoustic Wave Propagation in TTF-TCNQ*, Doktorarbeit, University of Toronto (1977).
- [Tie77b] T. Tiedje und R. R. Haering, *Temperature Dependence of Sound Velocities in TTF-TCNQ*, *Solid State Commun.* **23**, 713–718 (1977).
- [Tok82a] M. Tokumoto, N. Koshizuka, H. Anzai und T. Ishiguro, *X-ray Photoelectron and Raman Spectra of TMTTF-TCNQ: Estimation of the Valence Fluctuation Time and the Degree of Charge Transfer*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 332–338 (1982).
- [Tok82b] Y. Tokura, T. Koda, T. Mitani und G. Saito, *Neutral-to-Ionic transition in Tetrathiafulvalene-p-Chloranil as Investigated by Optical Reflection Spectra*, *Solid State Commun.* **43**, 757–760 (1982).
- [Tok85] Y. Tokura, Y. Kaneko, H. Okamoto, S. Tanuma, T. Koda, T. Mitani und G. Saito, *Spectroscopic Study of the Neutral-to-Ionic Phase Transition in TTF-Chloranil*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **125**, 71–80 (1985).
- [Tok88] Y. Tokura, H. Okamoto, T. Koda, T. Mitani und G. Saito, *Nonlinear electric transport and switching phenomenon in the mixed-stack charge-transfer crystal tetrathiafulvalene-p-chloranil*, *Phys. Rev. B* **38**, 2215–2218 (1988).
- [Tol09] M. Tolkiehn, *Beamline: D3* (2009), URL [http://hasylab.desy.de/facilities/doris\\\_iii/beamlines/d3/index\\\_eng.html](http://hasylab.desy.de/facilities/doris\_iii/beamlines/d3/index\_eng.html).
- [Tol10] M. Tolkiehn, *Beamline: D3* (2010), URL [http://hasylab.desy.de/facilities/doris\\\_iii/beamlines/d3/data\\\_reduction\\\_ccd/index\\\_eng.html](http://hasylab.desy.de/facilities/doris\_iii/beamlines/d3/data\_reduction\_ccd/index\_eng.html).
- [Tom74] Y. Tomkiewicz, J. B. Torrance, B. A. Scott und D. C. Green, *Charge Transfer Equilibria in TTF-TCNQ Solutions*, *J. Chem. Phys.* **60**, 5111–5112 (1974).
- [Tom76] Y. Tomkiewicz, A. R. Taranko und J. B. Torrance, *Roles of the Donor and Acceptor Chains in the Metal-Insulator Transition in TTF-TCNQ (Tetrathiafulvalene Tetracyanoquinodimethane)*, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 751–754 (1976).

- [Tom77a] Y. Tomkiewicz, R. A. Craven, T. D. Schultz, E. M. Engler und A. R. Taranko, *Effects of isostructural doping of the donor and acceptor stacks on the phase transitions and magnetic and electrical properties of tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane*, Phys. Rev. B **15**, 3643–3651 (1977).
- [Tom77b] Y. Tomkiewicz, A. R. Taranko und J. B. Torrance, *Spin susceptibility of tetrathiafulvalene tetracyanoquinodimethane, TTF-TCNQ, in the semiconducting regime: Comparison with conductivity*, Phys. Rev. B **15**, 1017–1023 (1977).
- [Tom80] Y. Tomkiewicz, *EPR OF ORGANIC CONDUCTORS*, in L. Alcácer, Herausgeber, *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids*, Seiten 187–195, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht: Niederlande (1980).
- [Tom91] S. Tomić, J. R. Cooper, Kang W., D. Jérôme und K. Maki, *The Influence of Chemical Impurities and X-Ray Induced Defects on the Single Particle and Spin-Density Wave Conductivity in the Bechgaard Salts*, J. Phys. I France **1**, 1603–1625 (1991).
- [Too78] G. A. Toombs, *QUASI-ONE-DIMENSIONAL CONDUCTORS*, Phys. Rep. **40**, 181–240 (1978).
- [Tor74a] J. B. Torrance und D. F. Nicoli, *Far Infrared Gaps and the Metal-Insulator Transition in NMP- and TTF-TCNQ*, Bull. Am. Phys. Soc. **19**, 336–336 (1974).
- [Tor74b] J. B. Torrance, B. A. Scott, D. C. Green und P. Chaudhari, *Hubbard Excitations and the Infrared Absorption Spectrum of (TTF)(TCNQ)*, in C. D. Graham und J. J. Rhyne, Herausgeber, *Magnetism and Magnetic Materials*, Seiten 896–896, American Institute of Physics, New York (1974).
- [Tor74c] J. B. Torrance, B. A. Scott, D. C. Green, P. Chaudhart und D. F. Nicoli, *Symposium on ‘Superconductivity and Lattice Instabilities’ : Infrared and Far-Infrared Absorption in (TTF)(TCNQ)*, Solid State Commun. **14**, 87–101 (1974).
- [Tor75] J. B. Torrance, B. A. Scott und F. B. Kaufman, *Optical Properties of Charge Transfer Salts of Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)*, Solid State Commun. **17**, 1369–1373 (1975).

- [Tor77a] J. B. Torrance, *Optical Evidence for Coulomb Interactions in TTF-TCNQ*, in L. Pál, G. Grüner, A. Jánossy und J. Sólyom, Herausgeber, *Organic Conductors and Semiconductors*, Seiten 453–465, Springer, Berlin (1977).
- [Tor77b] J. B. Torrance, *THE ROLE OF COULOMB INTERACTIONS IN TTF-TCNQ*, in H. J. Keller, Herausgeber, *Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals*, Seiten 137–166, Plenum, New York (1977).
- [Tor77c] J. B. Torrance und B. D. Silverman, *Charge Transfer and Ionic Bonding in Organic Solids with Segregated Stacks*, Phys. Rev. B **15**, 788–801 (1977).
- [Tor78a] J. B. Torrance, *FRAMEWORK FOR CLASSIFYING AND INTERPRETING THE PHYSICAL PROPERTIES OF CHARGE-TRANSFER SALTS OF TCNQ: THE UNIFYING FEATURE OF ORGANIC METALS*, in J. S. Miller und A. J. Epstein, Herausgeber, *SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LOW-DIMENSIONAL MATERIALS*, Seiten 210–233, New York Academy of Sciences, New York (1978).
- [Tor78b] J. B. Torrance, *Spin waves, scattering at  $4k_F$ , and spin-Peierls fluctuations in an organic metal: tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)*, Phys. Rev. B **17**, 3099–3103 (1978).
- [Tor79a] J. B. Torrance, *The Difference between Metallic and Insulating Salts of Tetracyanoquinodimethane (TCNQ): How to Design an Organic Material*, Acc. Chem. Res. **12**, 79–86 (1979).
- [Tor79b] J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman und P. E. Seiden, *Optical Properties of the Radical Cation Tetrathiafulvalenium (TTF<sup>+</sup>) in its Mixed-Valence and Monovalence Halide Salts*, Phys. Rev. B **19**, 730–741 (1979).
- [Tor81a] J. B. Torrance, A. Girlando, J. J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee, P. Batail und S. J. LaPlaca, *Anomalous Nature of Neutral-to-Ionic Phase Transition in Tetrathiafulvalene-Chloranil*, Phys. Rev. Lett. **47**, 1747–1750 (1981).
- [Tor81b] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle und V. Y. Lee, *Discovery of a Neutral-to-Ionic Phase Transition in Organic Material*, Phys. Rev. Lett. **46**, 253–257 (1981).



- [Tor85] J. B. Torrance, *AN OVERVIEW OF ORGANIC CHARGE TRANSFER SOLIDS: INSULATORS, METALS, AND THE NEUTRAL-IONIC TRANSITION*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **126**, 55–67 (1985).
- [Tra81] G. Travaglini, P. Wachter, J. Marcus und C. Schlenker, *The Blue Bronze  $K_{0.3}MoO_3$ : A New One-Dimensional Conductor*, Solid State Commun. **37**, 599–603 (1981).
- [Tra82] G. Travaglini, P. Wachter, J. Marcus und C. Schlenker, *Optical Properties of the Red Bronze  $K_{0.33}MoO_3$* , Solid State Commun. **42**, 407–410 (1982).
- [Vai96] B. K. Vainshtein, *Modern Crystallography 1*, Springer, Berlin (1996).
- [Ver96] J. W. Verhoeven, *International Union of Pure and Applied Chemistry Glossary of Terms Used in Photochemistry*, Pure & Appl. Chem. **68**, 2223–2286 (1996).
- [Vis75] R. Viswanathan und D. C. Johnston, *Low Temperature Heat Capacity of TTF-TCNQ*, J. Phys. Chem. Solids **36**, 1093–1096 (1975).
- [Vol00] K. P. C. Vollhardt und N. E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- [vS86] S. van Smaalen, J. Kommandeur und E. M. Conwell, *Contributions of one-and two-phonon processes to the resistivity of tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane*, Phys. Rev. B **33**, 5378–5383 (1986).
- [Waa95] D. Waasmaier und A. Kirfel, *New Analytical Scattering-Factor Functions for Free Atoms and Ions*, Acta Cryst. A **51**, 416–431 (1995).
- [War69] B. E. Warren, *X-Ray-Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts (1969).
- [Web04] C. E. Webb und J. D. Jones, *Handbook of Laser Technology and Applications. Volume II: Laser Design and Laser Systems*, IOP Publishing Ltd, London (2004).



- [Weg77] M. Weger und J. Friedel, *A LANDAU THEORY FOR THE DISPLACIVE PHASE TRANSITIONS IN TTF-TCNQ*, J. Phys. France **38**, 241–258 (1977).
- [Wel04] T. R. Welberry, *Diffuse X-Ray Scattering and Models of Disorder*, Oxford University Press Inc., New York (2004).
- [Wey76] C. Weyl, E. M. Engler, K. Bechgaard, G. Jehanno und S. Etemad, *DIFFUSE X-RAY SCATTERING IN THE METALLIC STATE OF TSeF-TCNQ AND HMTSeF-TCNQ*, Solid State Commun. **19**, 925–930 (1976).
- [Wie03] H. Wiedemann, *Synchrotron Radiation*, Springer, Berlin (2003).
- [Wil72] J. D. Wilson, Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Denver, Colorado (1972), unpublished.
- [Wol59] E. J. Woll und W. Kohn, *Images of the Fermi Surface in Phonon Spectra of Metals*, Phys. Rev. **126**, 1693–1697 (1959).
- [Woo72] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York (1972).
- [Wro98] R. Wrobel, B. Brullot, F. Dainciart, J. Doublier, J. F. Eloy, R. Marmoret, B. Villette, O. Mathon, R. Tucoulou und A. K. Freund, *Characterization of Ultrafast X-Ray Detectors at the European Synchrotron Facility*, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **3451**, 156–163 (1998).
- [Wul97] M. Wulff, F. Schotte, G. Naylor, D. Bourgeois, K. Moffat und G. Mourou, *Time-Resolved Structures of Macromolecules at the ESRF: Single-Pulse Laue Diffraction, Stroboscopic Data Collection and Femtosecond Flash Photolysis*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A **398**, 69–84 (1997).
- [Wul02] M. Wulff, A. Plech, L. Eybert, R. Randler, F. Schotte und P. Anfinrud, *The Realization of Sub-Nanosecond Pump and Probe Experiments at the ESRF*, Faraday Discuss. **122**, 13–26 (2002).
- [Wul06a] M. Wulff, *Description of the Femtosecond Laser System* (2006), URL <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SoftMatter/ID09B/Laser/femtolaser/femto>.

- [Wul06b] M. Wulff, *Detectors* (2006), URL <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SoftMatter/ID09B/ExperimentsHutch/detector>.
- [Wul06c] M. Wulff, *Detectors* (2006), URL <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SoftMatter/ID09B/Laser>.
- [Wul06d] M. Wulff, *Optics Hutch* (2006), URL <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SoftMatter/ID09B/OpticsHutch>.
- [Wul07] M. Wulff, Q. Kong, M. Cammarata, M. Lo Russo, P. Anfinrud, F. Schotte, F. Lorenc, H. Ihee, T. K. Kim und A. Plech, *Picosecond Diffraction at the ESRF: How Far Have We Come and Where Are We Going*, in J. Y. Choi und S. Rah, Herausgeber, *Synchrotron Radiation Instrumentation: Ninth International Conference*, Seiten 1187–1194, Springer, Berlin (2007).
- [Wul09] M. Wulff, *ID09B White Beam Station - Time-resolved Beamline* (2009), URL <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/SoftMatter/ID09B>.
- [Yam78] J. Yamauchi, K. Sato, S. Iwabuchi und Y. Nagaoka, *Theory of the Structural Phase Transitions in TTF-TCNQ. I*, J. Phys. Soc. Jpn. **44**, 460–468 (1978).
- [Yon04] K. Yonemitsu, *Phase Transition in a One-Dimensional Extended Peierls-Hubbard Model with a Pulse of Oscillating Electric Field: II. Linear Behavior in Neutral-to-Ionic Transition*, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2879–2886 (2004).
- [Yon06a] K. Yonemitsu, *Interchain-Coupling Effects on Photoinduced Neutral-Ionic Transition Dynamics in Mixed-Stack Charge-Transfer Complexes*, J. Low Temp. Phys. **142**, 499–502 (2006).
- [Yon06b] K. Yonemitsu und K. Nasu, *Theory of Photoinduced Phase Transitions*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 011008–1 – 011008–8 (2006).
- [Yug02] R. Yuge, A. Miyazaki, T. Enoki, K. Tamada, F. Nakamura und M. Hara, *Fabrication of TTF-TCNQ Charge-Transfer Complex Self-Assembled Monolayers: Comparison between the Coadsorption Method and the Layer-by-Layer Adsorption Method*, J. Phys. Chem. B **106**, 6894–6901 (2002).

- [Zaw99] B. Zawilski, J. Richard und J. Marcus, *Possible Existence of a Charge-Density Wave in Molybdenum Red Bronzes*  $K_{0,33}MoO_3$ , Solid State Commun. **109**, 41–44 (1999).
- [Zel74] H. R. Zeller und P. Brüesch, *The Peierls Transition in One-Dimensional Solids*, in L. V. Interrante, Herausgeber, *Extended Interactions between Metal Ions in Transition Metal Complexes*, Seiten 372–375, American Chemical Society, New York (1974).
- [Zim60] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Clarendon Press, Oxford (1960).
- [Zim75] J. M. Ziman, *Prinzipien der Festkörpertheorie*, Harri Deutsch, Zürich (1975).
- [Zim99] K. Zimmer, B. Gödicke, M. Hoppmeier, H. Meyer und A. Schweig, *Fluorescence Spectroscopic Studies on the Radical Cations of Tetrathiafulvalenes*, Chem. Phys. **248**, 263–271 (1999).
- [Zup80a] L. Zuppiroli und S. Bouffard, *The Effects of a Low Temperature Irradiation on TTF-TCNQ and Related Compounds*, J. Physique **41**, 291–297 (1980).
- [Zup80b] L. Zuppiroli, S. Bouffard, K. Bechgaard, B. Hilti und C. W. Mayer, *Irradiation Effects in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors: The Evidence of a Transverse Fixed-Range Phonon-Assisted Hopping*, Phys. Rev. B **22**, 6035–6043 (1980).
- [Zup82] L. Zuppiroli, H. Mutka und S. Bouffard, *Irradiation Effects and the Role of Disorder on Low Dimensional Conductors*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **85**, 1–18 (1982).
- [Zwi98] F. Zwick, D. Jérôme, G. Margaritondo, M. Onellion, J. Voit und M. Grioni, *Band Mapping and Quasiparticle Suppression in the One-Dimensional Organic Conductor TTF-TCNQ*, Phys. Rev. Lett. **81**, 2974–2977 (1998).
- [Zwi99] F. Zwick, M. Grioni, M. Onellion, L. K. Montgomery und G. Margaritondo, *Experimental Spectral Signatures of Organic 1D Metals*, Physica B **265**, 160–163 (1999).

# Anhang A

## Atomare Struktur von TTF-TCNQ

### A.1 Statistische Größen und Zellparameter

$T$ [K]	Probe	$N_{\text{unabh.}}$	$N(\frac{F}{\Delta F} > 4)$	R-Wert [%]	wR2-Wert [%]
10	6f04	1883	1640	3,58	14,09
10	2a03	1875	1531	3,86	10,66
20	9a06	1486	1323	5,55	24,29
56	1a01	2432	2278	8,44	23,83
60	9b02	1563	1563	10,8	35,23

Tabelle A.1: Statistische Größen der Strukturverfeinerung mit dem Programm „SHELXL-97“.  $N_{\text{unabh.}}$  gibt die Zahl der unabhängigen Reflexe an.  $N(\frac{F}{\Delta F} > 4)$  ist die Zahl der unabhängigen Reflexe, deren Ungenauigkeit des Betrags des Strukturfaktors kleiner als ein Viertel des Betrags des Strukturfaktors ist.

$T$ [K]	$a$ [Å]	$\Delta a$ [Å]	$b$ [Å]	$\Delta b$ [Å]	$c$ [Å]	$\Delta c$ [Å]	$\beta$ [°]	$\Delta\beta$ [°]
10	12,199	0,004	3,7250	0,0008	18,333	0,004	104,375	0,020
10	12,196	0,002	3,7253	0,0003	18,325	0,003	104,365	0,007
20	12,197	0,002	3,7250	0,0002	18,319	0,001	104,372	0,005
56	12,190	0,028	3,7360	0,0013	18,299	0,007	104,417	0,022
60	12,205	0,003	3,7320	0,0004	18,336	0,001	104,392	0,004

Tabelle A.2: Zellparameter für die Strukturlösungen von TTF-TCNQ-Kristallen mit Defekten bei verschiedenen Temperaturen. Die Zellparameter wurden mit dem Programm „XDS“ bestimmt [Kab93; Kab88b; Kab88a; Kab09]. Für die Defektkonzentration in den Proben wird folgende Abschätzung gegeben:  $0,1\% \lesssim c_{\text{def}} \lesssim 0,5\%$ . Die beiden Zellparametersätze bei einer Temperatur von  $T = 10$  K stammen aus den Messungen von zwei verschiedenen Proben. Die Zellparameter für  $T = 10$  K in der ersten Zeile stammen aus der Messung von Probe „6f04“. Die Zellparameter für  $T = 10$  K in der zweiten Zeile stammen aus der Messung von Probe „2a03“

## A.2 Atomare Struktur für $T = 10\text{ K}$ und $T = 20\text{ K}$

Atom	$x$	$\Delta x$	$y$	$\Delta y$	$z$	$\Delta z$
S1	-0,09418	0,00004	-0,18417	0,00011	0,07996	0,00003
	-0.09421	0.00005	-0.18456	0.00017	0.07996	0.00003
	-0.09409	0.00006	-0.18418	0.00017	0.07996	0.00004
S2	-0,09416	0,00003	-0,18430	0,00009	0,07996	0,00002
	0,1487	0,00004	-0,18065	0,00012	0,08549	0,00003
	0.14875	0.00005	-0.18081	0.00017	0.08551	0.00003
	0.14867	0.00006	-0.18061	0.00017	0.08539	0.00004
N1	0,14871	0,00003	-0,18069	0,00009	0,08546	0,00002
	0,38341	0,00014	0,60708	0,00047	0,19063	0,00010
	0.3834	0.00019	0.60636	0.00062	0.19083	0.00012
	0.38298	0.00023	0.60676	0.00073	0.19075	0.00014
N2	0,38326	0,00011	0,60673	0,00036	0,19074	0,00007
	0,75078	0,00015	0,63565	0,00045	0,19002	0,00010
	0.75087	0.00018	0.63562	0.00061	0.19013	0.00012
	0.75107	0.00024	0.63517	0.00070	0.19033	0.00014
C1	0,75091	0,00011	0,63548	0,00034	0,19016	0,00007
	-0,00106	0,00017	-0,34061	0,00048	0,16182	0,00011
	-0.00132	0.00021	-0.34025	0.00072	0.16144	0.00013
	-0.00147	0.00026	-0.3402	0.00072	0.16165	0.00016
C2	-0,00128	0,00012	-0,34035	0,00038	0,16164	0,00008
	0,10928	0,00017	-0,33993	0,00048	0,16425	0,00012
	0.10896	0.00022	-0.33908	0.00071	0.16409	0.00014
	0.10932	0.00027	-0.33945	0.00069	0.164	0.00015
C3	0,10919	0,00013	-0,33949	0,00037	0,16411	0,00008
	0,01185	0,00015	-0,07864	0,00049	0,0351	0,00011
	0.01179	0.00020	-0.07657	0.00069	0.0352	0.00013
	0.0118	0.00024	-0.07846	0.00076	0.035	0.00015
	0,01181	0,00012	-0,07789	0,00038	0,03510	0,00008

... Die Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt ...

... Fortsetzung der Tabelle der vorigen Seite ...

Atom	$x$	$\Delta x$	$y$	$\Delta y$	$z$	$\Delta z$
C4	0,45813	0,00015	0,52377	0,00047	0,16664	0,00011
	0,45833	0,00020	0,52427	0,00067	0,16649	0,00013
	0,45852	0,00024	0,52294	0,00072	0,16635	0,00014
	0,45833	0,00012	0,52366	0,00036	0,16649	0,00007
C5	0,6591	0,00016	0,53834	0,00048	0,16654	0,00011
	0,65897	0,00021	0,53723	0,00067	0,16638	0,00013
	0,65878	0,00025	0,53832	0,00071	0,16638	0,00015
C6	0,65895	0,00012	0,53796	0,00036	0,16643	0,00008
	0,54673	0,00015	0,41916	0,00049	0,13266	0,00011
	0,54677	0,00021	0,42091	0,00068	0,13265	0,00014
	0,54729	0,00024	0,41906	0,00077	0,13273	0,00015
C7	0,54693	0,00012	0,41971	0,00038	0,13268	0,00008
	0,52394	0,00016	0,20921	0,00046	0,06712	0,00012
	0,52372	0,00021	0,21028	0,00065	0,06704	0,00013
	0,52362	0,00027	0,2093	0,00070	0,06673	0,00016
C8	0,52376	0,00013	0,20960	0,00035	0,06696	0,00008
	0,41059	0,00016	0,09561	0,00052	0,03183	0,00011
	0,41055	0,00021	0,09455	0,00068	0,03175	0,00014
	0,4106	0,00025	0,09565	0,00078	0,03181	0,00015
C9	0,41058	0,00012	0,09527	0,00039	0,03180	0,00008
	0,61148	0,00015	0,10551	0,00050	0,03193	0,00011
	0,61181	0,00021	0,10538	0,00067	0,03212	0,00014
	0,61204	0,00026	0,10589	0,00077	0,03222	0,00015
H1	0,61178	0,00012	0,10559	0,00038	0,03209	0,00008
	-0,03431	0,00217	-0,4205	0,00699	0,19975	0,00173
	-0,0393	0,00276	-0,43149	0,00924	0,19869	0,00188
	-0,02476	0,00340	-0,41214	0,01218	0,19986	0,00247
H2	-0,03279	0,00163	-0,42138	0,00560	0,19943	0,00118
	0,16722	0,00191	-0,42431	0,00602	0,20394	0,00141
	0,16465	0,00292	-0,42227	0,00928	0,20256	0,00193
	0,16571	0,00346	-0,42426	0,01195	0,20622	0,00225
H8	0,16586	0,00164	-0,42361	0,00543	0,20424	0,00109
	0,35645	0,00225	0,17687	0,00635	0,05757	0,00168
	0,3502	0,00268	0,17781	0,00854	0,05306	0,00173
	0,34545	0,00311	0,16064	0,00903	0,05384	0,00204
	0,35070	0,00156	0,17177	0,00465	0,05482	0,00105

... Die Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt ...



... Fortsetzung der Tabelle der vorigen Seite ...

Atom	$x$	$\Delta x$	$y$	$\Delta y$	$z$	$\Delta z$
H9	0,68222	0,00255	0,20129	0,00693	0,05462	0,00178
	0.68066	0.00306	0.18371	0.00927	0.05214	0.00192
	0.6735	0.00387	0.19345	0.01172	0.05160	0.00247
	0,67879	0,00185	0,19282	0.00549	0.05279	0.00120

Tabelle A.5: Atomare Struktur von TTF-TCNQ-Proben mit Defekten für  $T = 10$  K. Die Struktur wurde mit dem Programm „SHELX-97“ [She08; She97a; She97b] bestimmt. Die relativen Atomkoordinaten der Strukturlösungen für die Proben „6f04“, „2a03“ und „9b02“ werden untereinander angegeben. Die Werte der relativen Atomkoordinaten der Strukturlösung für die Proben „6f04“, „2a03“ und „9b02“ werden gemittelt. Der Mittelwert steht als vierter Wert unter den Werten der relativen Atomkoordinaten der Strukturlösung für die Proben „6f04“, „2a03“ und „9b02“. Der Fehler des Mittelwerts wurde mit dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet. Für die Defektkonzentration in den Proben wird folgende Abschätzung gegeben:  $0,1\% \lesssim c_{\text{def}} \lesssim 0,5\%$ .

Atom	$U [\text{Å}^2]$	$\Delta U [\text{Å}^2]$
H1	0,01271	0,00813
H2	0,01332	0,00830
H8	0,00555	0,00729
H9	0,01266	0,00811

Tabelle A.6: Isotrope Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome der TTF-TCNQ-Probe „2a03“ für  $T = 10$  K.

Atom	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
S1	0,00470	0,00826	0,00602	0,00012	0,00207	0,00059	0.00620
	0,00028	0,00031	0,00027	0,00021	0,00021	0,00022	0.00016
S2	0,00464	0,00841	0,00591	0,00062	0,00175	0,00065	0.00624
	0,00028	0,00031	0,00027	0,00021	0,00021	0,00022	0.00016
N1	0,00933	0,01426	0,00788	0,00043	0,00164	-0,00059	0.01058
	0,00100	0,00119	0,00095	0,00081	0,00082	0,00079	0.00045
N2	0,00880	0,01240	0,00801	0,00016	0,00300	0,00045	0.00958
	0,00099	0,00114	0,00095	0,00081	0,00081	0,00080	0.00044
C1	0,00918	0,01132	0,00403	0,00115	0,00073	0,00089	0.00834
	0,00113	0,00122	0,00104	0,00093	0,00089	0,00089	0.00047
C2	0,00894	0,00965	0,00602	-0,00056	0,00120	0,00073	0.00832
	0,00111	0,00119	0,00104	0,00094	0,00089	0,00093	0.00046
C3	0,00395	0,01006	0,00719	-0,00017	0,00158	-0,00078	0.00703
	0,00098	0,00118	0,00109	0,00083	0,00084	0,00089	0.00047
C4	0,00865	0,00427	0,00496	-0,00152	0,00029	0,00033	0.00620
	0,00106	0,00113	0,00102	0,00086	0,00086	0,00083	0.00045
C5	0,01126	0,00486	0,00560	0,00098	0,00414	-0,00039	0.00688
	0,00114	0,00112	0,00104	0,00089	0,00088	0,00084	0.00046
C6	0,00736	0,00815	0,00670	-0,00015	0,00255	0,00121	0.00726
	0,00110	0,00117	0,00102	0,00085	0,00089	0,00085	0.00047
C7	0,00677	0,00386	0,00625	-0,00042	0,00189	0,00135	0.00558
	0,00106	0,00108	0,00102	0,00084	0,00085	0,00084	0.00045
C8	0,00531	0,01015	0,00776	0,00004	0,00312	0,00135	0.00748
	0,00104	0,00125	0,00106	0,00083	0,00089	0,00086	0.00048
C9	0,00464	0,00916	0,00725	0,00015	0,00148	0,0018	0.00702
	0,00105	0,00122	0,00105	0,00084	0,00089	0,00085	0.00047

Tabelle A.7: Anisotrope Temperaturfaktoren und der äquivalente isotrope Temperaturfaktor für die Schwefelatome, Stickstoffatome und Kohlenstoffatome der TTF-TCNQ-Probe „2a03“ für  $T = 10$  K. Direkt unter den Werten für die Temperaturfaktoren wird der Fehler für diese Werte angegeben.

### A.3 Atomare Struktur für $T = 56$ K

Atom	$x$	$\Delta x$	$y$	$\Delta y$	$z$	$\Delta z$
S1	-0,09399	0,00010	-0,18453	0,00040	0,08003	0,00007
S2	0,14895	0,00010	-0,18123	0,00039	0,08523	0,00007
N1	0,38396	0,00040	0,60487	0,00145	0,19120	0,00028
N2	0,75074	0,00041	0,635	0,00143	0,18985	0,00027
C1	-0,00082	0,00047	-0,34368	0,00155	0,16182	0,00030
C2	0,10938	0,00047	-0,34143	0,00164	0,16373	0,00030
C3	0,01189	0,00042	-0,07735	0,00151	0,03527	0,00028
C4	0,4584	0,00042	0,5229	0,00146	0,16635	0,00027
C5	0,6596	0,00045	0,53571	0,00150	0,16622	0,00029
C6	0,54697	0,00042	0,41826	0,00150	0,13258	0,00029
C7	0,52407	0,00042	0,21085	0,00149	0,06719	0,00028
C8	0,41088	0,00043	0,09655	0,00147	0,03162	0,00030
C9	0,61183	0,00041	0,10559	0,00146	0,03182	0,00029
H1	-0,044	0,00769	-0,40063	0,02747	0,19538	0,00517
H2	0,16211	0,00554	-0,4203	0,01955	0,20689	0,00371
H8	0,35519	0,00657	0,13897	0,02302	0,05283	0,00427
H9	0,68732	0,00623	0,1784	0,02224	0,05536	0,00417

Tabelle A.8: Atomare Struktur von TTF-TCNQ-Proben mit Defekten für  $T = 56$  K Die Struktur wurde mit dem Programm „SHELX-97“ [She08; She97a; She97b] bestimmt. Für die Defektkonzentration in den Proben wird folgende Abschätzung gegeben:  $0,1\% \lesssim c_{\text{def}} \lesssim 0,5\%$ .

Atom	$U_{11}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{22}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{33}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{12}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{13}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{23}$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$U_{\text{eq}}$ [ $\text{\AA}^2$ ]
S1	0,00629	0,01047	0,00875	0,00059	0,00216	0,00021	0,00845
	0,00052	0,00061	0,00054	0,00046	0,00041	0,00047	0,00030
S2	0,00568	0,00980	0,00911	0,00061	0,00109	0,00049	0,00833
	0,00051	0,00060	0,00055	0,00046	0,00040	0,00047	0,00029
N1	0,00810	0,01433	0,01307	0,00189	0,00341	-0,00126	0,01170
	0,00187	0,00239	0,00201	0,00170	0,00156	0,00175	0,00091
N2	0,01184	0,01195	0,01283	0,00085	0,00304	0,00096	0,01221
	0,00200	0,00235	0,00205	0,00176	0,00163	0,00178	0,00091
C1	0,01318	0,00658	0,01062	0,00062	0,00358	-0,00017	0,01001
	0,00225	0,00236	0,00216	0,00190	0,00178	0,00189	0,00094
C2	0,01217	0,01139	0,00897	0,00278	0,00145	-0,00020	0,01105
	0,00223	0,00255	0,00212	0,00201	0,00176	0,00197	0,00098
C3	0,00565	0,00947	0,00806	0,00047	0,00268	-0,00127	0,00755
	0,00191	0,00233	0,00219	0,00175	0,00161	0,00181	0,00091
C4	0,00807	0,00551	0,00631	0,00116	0,00115	0,00143	0,00674
	0,00199	0,00221	0,00196	0,00171	0,00160	0,00165	0,00088
C5	0,01113	0,00628	0,00712	0,00052	0,00106	0,00008	0,00839
	0,00216	0,00225	0,00201	0,00180	0,00167	0,00173	0,00091
C6	0,00633	0,00909	0,00799	0,00033	0,00148	-0,00141	0,00786
	0,00197	0,00232	0,00203	0,00177	0,00161	0,00179	0,00091
C7	0,00734	0,00774	0,00743	-0,00049	0,00245	0,00148	0,00740
	0,00198	0,00220	0,00199	0,00178	0,00162	0,00176	0,00089
C8	0,00757	0,00610	0,01050	-0,00043	0,00272	-0,002	0,00797
	0,00204	0,00222	0,00215	0,00171	0,00170	0,00177	0,00091
C9	0,00460	0,00658	0,00926	0,00017	0,00018	-0,00138	0,00709
	0,00194	0,00221	0,00206	0,00166	0,00161	0,00173	0,00089

Tabelle A.9: Anisotrope Temperaturfaktoren und der äquivalente isotrope Temperaturfaktor für die Schwefelatome, Stickstoffatome und Kohlenstoffatome von TTF-TCNQ für  $T = 56$  K. Direkt unter den Werten für die Temperaturfaktoren wird der Fehler für diese Werte angegeben.

Atom	$U [\text{\AA}^2]$	$\Delta U [\text{\AA}^2]$
H1	0,02817	0,02460
H2	0,00001	0,01501
H8	0,01159	0,01842
H9	0,00918	0,01750

Tabelle A.10: Isotrope Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome von TTF-TCNQ für  $T = 56$  K.

## A.4 Atomare Struktur für $T = 60$ K

Atom	$x$	$\Delta x$	$y$	$\Delta y$	$z$	$\Delta z$
S1	-0.0942	0.00009	-0.1841	0.00030	0.07985	0.00006
S2	0.14864	0.00009	-0.18073	0.00030	0.08533	0.00006
N1	0.38383	0.00034	0.60489	0.00129	0.19079	0.00022
N2	0.75085	0.00034	0.63424	0.00122	0.18995	0.00023
C1	-0.0014	0.00041	-0.34005	0.00127	0.16059	0.00028
C2	0.10838	0.00040	-0.34039	0.00126	0.16347	0.00027
C3	0.01165	0.00033	-0.07995	0.00137	0.03476	0.00022
C4	0.45849	0.00036	0.52216	0.00116	0.16586	0.00024
C5	0.65908	0.00036	0.5382	0.00121	0.16636	0.00024
C6	0.54709	0.00034	0.41742	0.00134	0.13265	0.00023
C7	0.52395	0.00036	0.2116	0.00121	0.06660	0.00025
C8	0.41036	0.00035	0.09355	0.00135	0.03215	0.00025
C9	0.61103	0.00044	0.10505	0.00126	0.03141	0.00027
H1	-0.03996	0.00668	-0.39437	0.02525	0.19315	0.00480
H2	0.15775	0.00457	-0.43727	0.01702	0.20233	0.00318
H8	0.35403	0.00615	0.16202	0.01941	0.05271	0.00424
H9	0.6552	0.00563	0.13149	0.01809	0.05038	0.00397

Tabelle A.11: Atomare Struktur von TTF-TCNQ-Proben mit Defekten für  $T = 60$  K Die Struktur wurde mit dem Programm „SHELX-97“ [She08; She97a; She97b] bestimmt. Für die Defektkonzentration in den Proben wird folgende Abschätzung gegeben:  $0,1\% \lesssim c_{\text{def}} \lesssim 0,5\%$ .