

Stanislav Nešpůrek; Miloš Matyáš
Elektroaktivní organické materiály

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 51 (2006), No. 1, 31--50

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/141298>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 2006

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



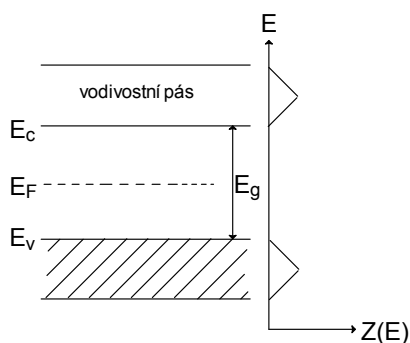
This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

Elektroaktivní organické materiály

Stanislav Nešpůrek, Brno, a Miloš Matyáš, Praha

1. Úvod

Fyzika pevných látek se ustavila jako samostatný fyzikální obor na přelomu 20. a 30. let minulého století. V té době byly položeny také základy kvantové mechaniky, která umožnila vysvětlit vlastnosti pevných látek na mikroskopické úrovni. Do té doby se zájem fyziků soustřeďoval především na kovy a slitiny. Byly studovány jejich elektrické, magnetické a mechanické vlastnosti. Současně byla věnována pozornost také iontovým krystalům a některým polovodičům, jako např. PbS, CdS, Se, Te. Vznik kvantové mechaniky umožnil klasifikaci těchto látek a výpočet energetických stavů valenčních elektronů, které určují vlastnosti pevných látek.



Obr. 1. Pásové schéma polovodiče. E_v – hrana valenčního pásu, E_c – hrana vodivostního pásu, E_F – Fermiova hladina, E_g – energie zakázaného pásu.

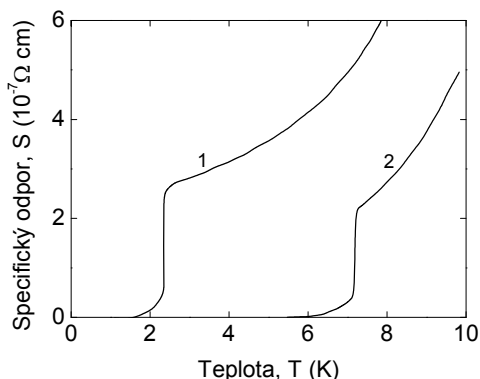
Energetický diagram pevné látky se schematicky znázorňuje pomocí dvou energetických pásů, valenčního pásu s nejvyšší energií E_v a vodivostního pásu s nejnižší energií E_c . Rozdíl těchto energií $E_g = E_c - E_v$ se nazývá energie zakázaného pásu (obr. 1). Energie elektronů v pásech nejsou spojité, ale jsou kvantovány. Každou energetickou hladinu mohou obsadit dva elektrony s opačným spinem. Pokud valenční elektrony obsadí valenční pás až po energii E_v , a energie zakázaného pásu je několik elektronvoltů, chová se látka jako nevodič, např. iontový krystal. Jestliže valenční

Prof. RNDr. STANISLAV NEŠPŮREK, DrSc. (1940), Ústav makromolekulární chemie, Akademie věd České republiky, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6; Chemická fakulta VUT, Purkyňova 118, 612 00 Brno.

Doc. RNDr. MILOŠ MATYÁŠ, DrSc. (1923–2005), Fyzikální ústav, Akademie věd České republiky, Cukrovarnická 10, 160 00 Praha 6.

elektrony částečně zaplní valenční pás až k Fermiově energii E_F , pak se příslušné látky chovají jako kovy. Tím se vysvětluje rozdíl mezi nevodičem (izolantem) a vodičem. Pokud je energie zakázaného pásu v rozmezí od ≈ 0 až 2 eV, pak se tyto látky chovají jako polovodiče.

Experimentální a teoretické výsledky dosažené před druhou světovou válkou umožnily vytvářet modely, které vysvětlovaly pozorované jevy a současně ukazovaly, že v krystalech existují mřížkové poruchy. Po druhé světové válce se výzkum pevných látek soustředil především na polovodiče. Zprvu to byly germanium, křemík a šedý cín (β -Sn) a dále sloučeniny skupiny III-V, II-IV a V_2 -VI₃. Zde se dosáhlo mimořádných úspěchů, které umožnily rozvoj elektronického průmyslu, především v oblasti počítačů, informačních technologií a konverze světelné energie. Všechny materiály, které fyzika pevných látek v minulém století využívala, byly téměř výlučně anorganické látky, v monokrystalické, polykrystalické, příp. amorfni modifikaci. Přitom je nutné poznamenat, že místo názvu fyzika pevných látek se dnes užívá často pojmu fyzika kondenzovaných soustav. Tento název vznikl v 80. letech minulého století na pracovištích univerzity v Cambridge. Důvodem bylo, že se začaly studovat kapalně krystaly a fáze v blízkosti bodu tání; pokud má totiž vzniknout monokrystal, musí být v okolí bodu tuhnutí atomy uspořádány v kapalně fázi stejně jako v krystalu. Pomocí měření Halova jevu na kovech bylo ukázáno, že atomové uspořádání se zachovává dokonce do několika desítek stupňů nad bod tání. Je přirozené, že teplota vzrůstala velmi pomalu.



Obr. 2. Pokles specifického odporu k nule při přechodu ke stavu supravodivosti. Křivka 1 – Ti, křivka 2 – Pb. Převzato z [2].

Při studiu kovů byl v minulém století učiněn důležitý objev. V roce 1911 byla objevena holandským fyzikem Kammerlinghem-K. Onnesem supravodivost rtuti při studiu teplotní závislosti elektrického odporu na teplotě. Při kritické teplotě T_c klesl elektrický odpor téměř na nulu (obr. 2). Tento jev byl dlouho studován experimentálně na řadě materiálů. V roce 1957 publikovali Bardeen, Cooper a Schrieffer teorii supravodivosti, která mimo jiné umožňovala u dané látky odhadnout kritickou teplotu T_c , při níž se látka stává supravodivou

$$T_c \sim \exp \left[-\frac{1}{\alpha - \varepsilon} \right]. \quad (1)$$

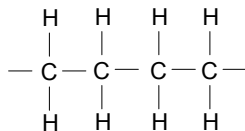
V této rovnici α je parametr interakce elektronů s kmity mřížce, která umožňuje vznik tzv. Cooperových párů, kdy se vždy dva elektrony s paralelními spiny pohybují volně mřížkou. Parametr ε udává míru elektrických interakcí mezi elektrony. Je-li $\nu > \varepsilon$, pak vzrůstá i teplota T_c .

Tato skutečnost přivedla fyziky k názoru, že by bylo užitečné vyšetřit tyto poměry u organických konjugovaných látek. Skelet organické molekuly je většinou tvořen C–C, C–N a C–O vazbami. Energie jednoduchých vazeb tohoto typu (σ vazby) jsou dosti vysoké, a tudíž elektrony vytvářející tyto vazby jsou silně lokalizovány. Elektrony vytvářející násobné, tj. dvojně a trojně vazby (π vazby) jsou poměrně snadno excitovatelné. V π -konjugovaných molekulách, kde se střídají mezi uhlíkovými atomy jednoduché a násobné vazby, dochází k silné delokalizaci π -elektronů. Tyto elektrony se chovají jako kvazivolné, podobně jako je tomu u kovů. Supravodivost by se tedy mohla realizovat i v organických látkách. Kmity konjugovaného uhlíkového řetězce je totiž možné ovlivnit různými organickými bočními skupinami tak, aby platilo $\nu > \varepsilon$. Pak by tato látka mohla být supravodivá dokonce při pokojové teplotě. Trvalo delší dobu, než se podařilo tuto ideu zrealizovat; dnes jsou známy organické supravodiče s T_c větší než 20 K. Tato skutečnost byla příčinou, že se zájem o elektrické vlastnosti začal soustřeďovat i na organické látky. I když v popředí zájmu fyziků jsou stále anorganické materiály, a to hlavně polovodiče, syntéza a studium fyzikálních vlastností organických látek se rozvíjí velice rychle. Nehledají se ani tak náhrady anorganických elektricky aktivních materiálů organickými, ale vhodné doplnění fyzikálních vlastností pro příslušné aplikace.

2. Charakteristika organického materiálu

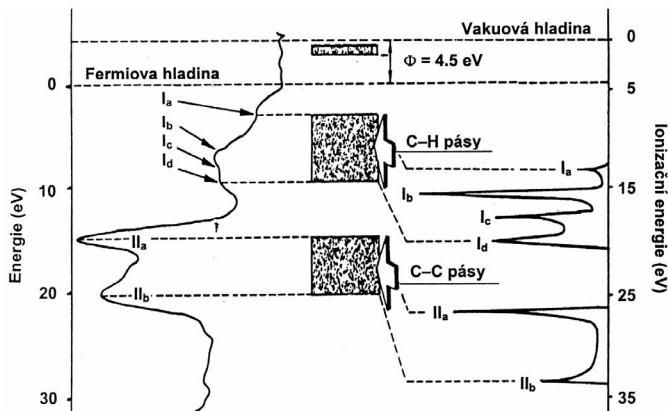
Na rozdíl od anorganických polovodičů, kde je struktura materiálu určována převážně silnými kovalentními nebo iontovými vazbami mezi atomy v krystalové mřížce, v organických látkách, které jsou tvořeny většinou atomy uhlíku, vodíku, dusíku a kyslíku, jsou mezimolekulární interakce ovlivňovány relativně slabými van der Waalsovými silami nebo interakcemi prostřednictvím vodíkových vazeb. Mezimolekulární vzdálenosti jsou velké ve srovnání se vzdálenostmi mezi atomy nebo ionty anorganických materiálů, takže překryv molekulárních orbitalů je slabý a mezimolekulární elektronová výměna malá. Šířka zakázané oblasti je velká a pohyblivost nosičů náboje malá.

Organické látky byly původně považovány za převážně nevodivé materiály, tj. izolanty, s elektrickou vodivostí řádu 10^{-13} Sm^{-1} a menší. Typickým představitelem je např. polyetylen,



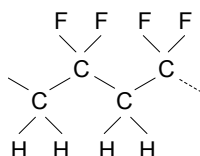
materiál skládající se z uhlíkových atomů svázaných σ vazbami do dlouhých řetězců. Šířka pásu zakázaných energií je $7,7 \pm 0,5 \text{ eV}$, jak to vyplývá z rozdílu energií LUMO

(nejnižší neobsazený molekulární orbital) a HOMO (nejvyšší obsazený molekulární orbital) hladin získaných pomocí ultrafialové fotoelektronové spektroskopie (UPS). Vlastní optická absorpce pokrývá tedy dalekou ultrafialovou oblast. Valenční pás sestává ze dvou subpásů určených chemickými vazbami C–H a C–C (viz obr. 3).



Obr. 3. Ultrafialové fotoelektronové spektrum vysokohustotního polyethylenu (podle [1]).

Látky tohoto typu, jak nízkomolekulární, tak polymerní, se saturovanými vazbami jsou většinou elektricky nevodivé. Elektroaktivita vyžaduje zavedení funkčních skupin. Nejjednodušším příkladem je zavedení polárních skupin, což zvyšuje polarizaci, jako v případě poly(vinylidenfluoridu)



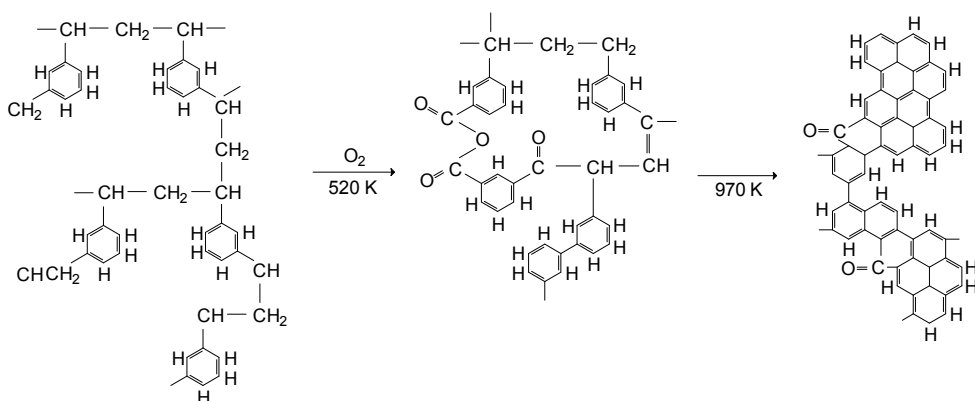
Polymery nebo kopolymery tohoto typu mají většinou velkou tendenci ke krystalizaci. Dipóly mohou být orientovány buď zahřátím a natažením polymerních fólií, nebo pólováním v elektrickém poli korony při teplotě skelného přechodu. Tyto materiály mohou být využity jako piezoelektrické a pyroelektrické měniče.

Elektrickou vodivost polymerů se saturovaným hlavním řetězcem můžeme zvýšit připojením ionizovatelných skupin k základnímu molekulovému skeletu, např. nahrazením některých atomů vodíku karboxylovými skupinami COOH, které jsou ionizovatelné při vysokých hodnotách pH.



Záporný náboj vzniklý odtržením protonu z karboxylové skupiny může být kompenzován kladnými ionty, např. sodíku, zavedenými do blízkosti skupiny COO^- . Stupeň ionizace tohoto systému můžeme dále zvýšit zavedením silnějších iontových skupin, např. skupin SO_3^- , vhodnou reakcí, např. sulfoxyalkylesterifikací. Při reakcích tohoto typu můžeme použít libovolné disociovatelné skupiny a připravit tak koncentrované roztoky solí nebo kyselin, popř. bází, v pevném stavu, tj. pevné elektrolyty, které již mohou být užity jako antistatika, polovodivé struktury pro nízkofrekvenční aplikace a při konstrukcích baterií. Vzhledem k tomu, že jejich elektrická vodivost silně závisí na vlhkosti okolního prostředí, používají se pro konstrukci vlhkostních čidel.

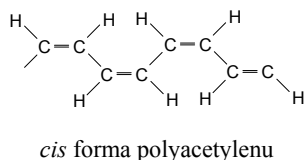
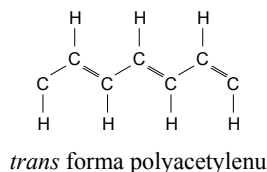
I když uvedeným postupem můžeme zvýšit elektrickou vodivost, typické vodivé organické látky vyžadují konjugaci buď π nebo σ typu, jak jsme zmínili v úvodní kapitole. U některých látek může dojít k odštěpení vodíků od uhlíkových atomů zahřátím, ozářením ultrafialovým světlem nebo bombardováním elektrony, jako např. u kopolymeru divinylbenzenu-ethylvinylbenzenu.



Pyrolitickou konverzí při vyšších teplotách dochází k růstu počtu dvojných vazeb [3]. Zahřátím nad teplotu 970 K jsou alifatické uhlíkové, vodíkové a kyslíkové atomy odštěpeny a výsledný materiál vykazuje strukturu grafitu, která obsahuje převážně uhlík. Elektrická vodivost, která je elektronového typu, vzroste o 20 řádů, z hodnoty 10^{-16} až na 10^4 Sm^{-1} . Tento růst vodivosti je způsoben π -konjugací, tj. střídáním jednoduchých a dvojných uhlíkových vazeb.

Konjugovaný materiál, jehož chemická struktura je blízká polyethylenu, je polyacetylen, tj. polovodič se šířkou zakázané oblasti $E_g = 1,24 \text{ eV}$. Absorpční spektrum vykazuje nestrukturní maximum při energii 1,9 eV v souladu s modelem jednodimenzionálního polovodiče. Interakce mezi jednotlivými řetězci tuto jednodimenzionalitu částečně narušují. Absorpční hrana se přisuzuje přímým přechodům mezi valenčním a vodivostním pásem, jejichž šířky se odhadují na několik desetin elektronvoltage. Elektrická vodivost nedopovaného polyacetyleny se mění v širokém rozsahu od hodnoty 10^{-7} do 10^{-4} Sm^{-1} v závislosti na poměru obsahu *trans*-izomeru a *cis*-izomeru a na délce konjugace. Specifická vodivost čistého *trans*-polyacetyleny při laboratorní teplotě

je $\sigma = 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$, *cis*-formy 10^{-7} Sm^{-1} .

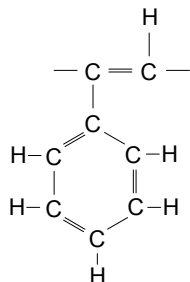


Vodivost je teplotně aktivována:

$$\sigma = e\mu n_f = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

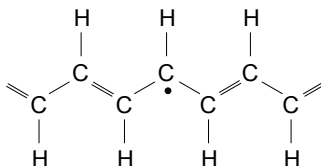
kde e je náboj elektronu, μ je pohyblivost nosičů náboje, n_f je jejich koncentrace, k je Boltzmannova konstanta, T je absolutní teplota, E_a je aktivační energie a σ_0 je předexponenciální faktor. Ozáření světlem způsobuje zvýšení vodivosti, tj. fotovodivost. Prodlužováním průměrné délky π -elektronového konjugovaného skeletu elektrická vodivost roste v souladu s kvantově mechanickým modelem; čím je konjugovaný systém rozlehlejší, tím snazší bude přenos delokalizovaných π -elektronů. Energii potřebnou k excitaci elektronu ze základního do prvního excitovaného stavu můžeme pomocí kvantově mechanického jednodimenzionálního modelu v první aproximaci vyjádřit jako $E_a = 19(x + 1)/x$, kde x je počet monomerních jednotek v konjugovaném polymerním nebo oligomerním řetězci. Jestliže se řetězec prodlužuje, x roste, aktivační energie nábojové termické generace klesá a vodivost by měla vzrůstat. Pro polymer s více než tisíci monomerními jednotkami by aktivační energie měla být srovnatelná s kT a molekuly by mohly být excitovány pouze termicky. Materiál by měl vykazovat kovovou vodivost. Prakticky ovšem tato skutečnost nebyla pozorována. Elektrickou vodivost makromolekuly omezuje řada faktorů:

1. Délky jednoduchých a dvojných vazeb nejsou stejné, jejich střídání sice stabilizuje polymer, ale nezaručuje úplnou elektronovou delokalizaci.
2. Rotace řetězců a bočních skupin porušuje konjugaci, jako je tomu např. u polyfenylacetyleny.

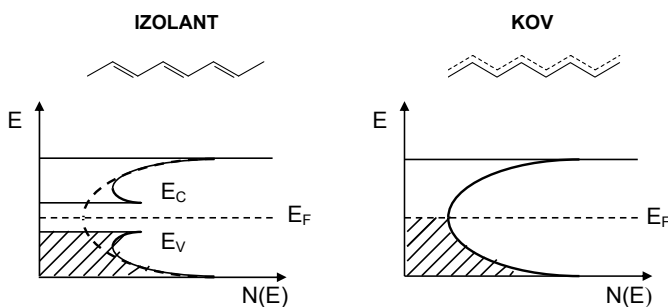


3. Konjugovaný řetězec často obsahuje nelineární poruchy — solitony, které jsou delokalizovány pouze v rozsahu několika vazeb. Chemicky můžeme soliton mode-

lovat radikálem nacházejícím se v místě kumulovaných jednoduchých vazeb.



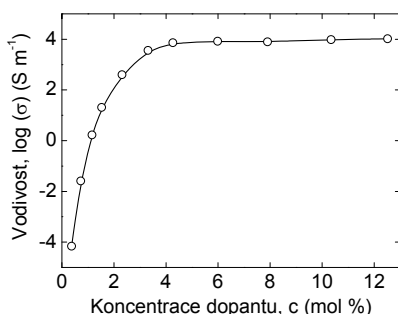
Takové porušení polykonjugovaného π -elektronového systému vede k dvojnásobné degeneraci základního stavu a vzniku elektronového stavu ve středu pásu zakázaných energií.



Obr. 4. Schematické znázornění Peierlsova přechodu v trans-polyacetyleny; E je energie, $N(E)$ je distribuční funkce elektronových stavů.

Samotná konjugace tedy nestačí k vytvoření dobře vodivého organického materiálu. Z hlediska terminologie fyziky kondenzovaného stavu vznik dvojně π vazby může být chápán jako Peierlsův přechod kov–izolant v jednodimenzionálním prostoru. Je známo z kvantové teorie pevné fáze, že jednodimenzionální kov se z poloviny zaplněným energetickým pásem je nestabilní vzhledem k přechodu kov–izolant a konvertuje se na izolant při nízkých teplotách [4]. Peierlsův přechod je silně ovlivňován elektron-fononovou vazbou. V kovovém stavu (obr. 4) mají všechny vazby v polymeru stejnou délku a ne vazební π -elektrony jsou delokalizovány v celém systému makromolekuly podobně jako π -elektrony v benzenovém kruhu. Dvojně vazby se vytvářejí v nekovovém stavu. Z teoretického hlediska může být Peierlsův přechod hodnocen jako přechod z neuspořádané do uspořádané fáze. Párování elektronů v důsledku vazby k mřížce vede k izolačnímu (uspořádanému) stavu [5] na rozdíl od párování elektronů v supra-vodivém stavu, kde uspořádaný stav je ideálně vodivý. Avšak nejen elektrony, ale také CH skupiny jsou párovány, což zdvojuje elementární buňku jednodimenzionální mřížky, a tudíž zmenšuje Brillouinovu zónu v recipročním prostoru na polovinu. To zavádí diskontinuitu v relaci energie-hybnost elektronů a vytváří pás zakázaných energií. Materiál se pak chová jako polovodič. Je tedy nutné rozlišovat mezi pásem zakázaných energií klasického polovodiče, jako např. křemíku, a konjugovaného polymeru: v třídimenzionálním polovodiči je energie zakázaného pásu E_g neměnná, v konjugovaném polymeru je variabilní. Tato variabilita je charakteristická pro jednodimenzionální

systemy a je především způsobena malým počtem sousedů v mřížkových bodech. Na rozdíl od nadbytečného elektronu přidaného do vodivostního pásu křemíku, např. legováním, termální excitací nebo fotogenerací, nadbytečný elektron ve vzbuzeném pásu π -elektronů (π^*) bude deformovat mřížku v důsledku silné elektron-fononové vazby. Elektronová struktura deformované mřížky se ovšem změní: kolem nadbytečného elektronu nastane kolaps pásu zakázaných energií. Můžeme tedy pomocí legování nebo zahřátí zrealizovat fázový přechod izolant–kov. Legování (v chemické terminologii legování představuje oxidaci nebo redukci segmentů polymerního řetězce, zatím co podle terminologie fyziky kondenzovaného stavu legování je doprovázeno vznikem nových solitonových nebo polaronových stavů v zakázaném pásu) na úrovni vyšší než 1 mol % zcela eliminuje Peierlsův přechod a polymerní řetězec by se měl chovat jako jednodimenzionální kov. Bylo skutečně pozorováno velké zvýšení elektrické vodivosti během legování, jak vyplývá z obr. 5. U speciálně připraveného silně dopovaného polyacetyleny byla získána vodivost řádu 10^7 Sm^{-1} [6]. Vzhledem k celé řadě aplikací vodivých polymerů v nejrůznějších oblastech, jako jsou např. antistatické povlaky, zahřívací prvky, elektromagnetické stínění, tranzistory, diody, senzory, elektrochromní elementy, elektrody, antikorozi povlaky, plynová čidla, byla v roce 2002 udělena za rozvoj oboru vodivých polymerů Nobelova cena za chemii chemikům A. J. Heegerovi a H. Širakawovi a fyzikovi A. G. MacDiarmidovi.



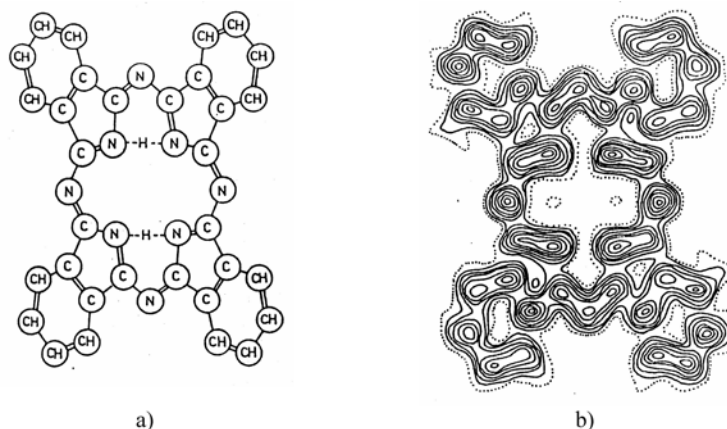
Obr. 5. Závislost elektrické vodivosti polyacetyleny na koncentraci dopantu (jodu).

Běžné vodivé polymery jsou ve srovnání s jinými polymerními materiály obtížně zpracovatelné. V běžných rozpouštědlech se nerozpouštějí, nelze je převést do taveniny a manipulace s takovými rozpouštědly, jako je koncentrovaná kyselina sírová, přináší řadu technických potíží. Proto je zapotřebí konjugovaný řetězec substituovat vhodnými bočními skupinami. Alternativou pro některé aplikace je vývoj vodných koloidních disperzí, které jsou analogií polymerních latexů a lze je použít pro přípravu vodivých polymerních filmů.

3. Transport náboje v 3D systémech

V předcházející kapitole jsme diskutovali problém zvýšení elektrické vodivosti organické látky legováním. Ukázali jsme na možnost vzniku kovové formy konjugovaného

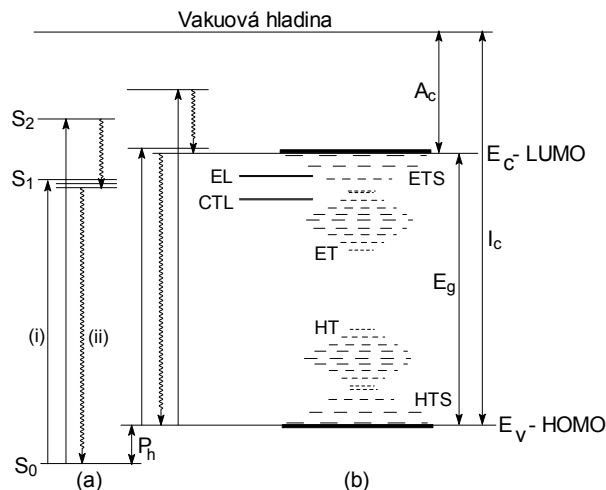
systemu. Rozměry soudobých elektronických elementů však většinou přesahují rozměry makromolekul a bylo proto nutné řešit problém přenosu náboje mezi molekulami. Závažným problémem jsou slabé mezimolekulární interakce.



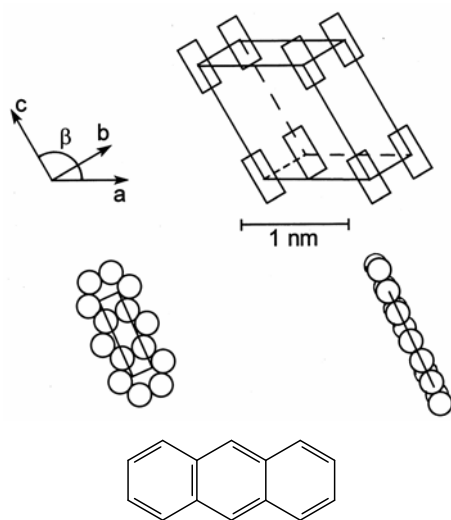
Obr. 6. a) Molekulová struktura bezkovového ftalocyaninu. b) Rozdělení elektronové hustoty v rovině molekuly. Každá plná čára zobrazuje přírůstek hustoty jednoho elektronu na 0,1 nm, čárkovaně jsou znázorněny jedoelektronové vrstevnice (podle [7]).

Na obr. 6 je znázorněno rozdělení elektronové hustoty v rovině molekuly ftalocyaninu získané RTG-analýzou [7]. Z obrázku je zřejmé, že největší elektronové hustoty jsou soustředěny kolem atomů uhlíku a dusíku. Elektronová hustota je malá kolem atomů vodíku a rychle klesá směrem k okraji molekuly. V mezimolekulovém prostoru je téměř nulová. Molekuly si v molekulovém krystalu plně zachovávají svou individualitu, na rozdíl od silně vázaných atomů a iontů v kovalentních a iontových krystalech. Z tohoto pohledu se molekulová pevná látka jeví jako zředěný, orientovaný molekulární plyn. V důsledku toho není přenos náboje z jedné organické molekuly na druhou jednoduchý a je vázán na mezimolekulové přeskoky, tzv. hopping, který se většinou realizuje po energetických stavech pod hranou vodivostního pásu a nad hranou valenčního pásu (viz obr. 7). Podstata těchto stavů, které jsou obdobou chvostových stavů v amorfních polovodičích, vyplývá z disperze energie elektronové polarizace P .

Elektronová polarizace polymeru nosičem náboje určuje jeho vlastní energii, a tedy i polohu vodivostní hladiny v energetickém schématu ionizovaných elektronových stavů (obr. 7b). Hrana valenčního pásu E_v tedy leží nad nejvyšší obsazenou energetickou hladinou neutrální molekuly S_0 . Energetický rozdíl je dán velikostí střední energie elektronové polarizace pevné látky dírou P_h . Hladina vodivosti děr E_v není tedy přímým analogem hrany valenčního pásu kovalentního krystalu, který vzniká rozštěpením atomových energetických hladin. Podobně polohu hladiny vodivosti elektronů E_c určuje energie elektronové polarizace pevné látky elektronem P_e . Vodivostní hladina leží pod prahem ionizace v energetické vzdálenosti určené elektronovou afinitou pevné látky A_c k elektronu, která je dána součtem elektronové afinity volné molekuly A_g a P_e : $A_c = A_g + P_e$. Podobně jako poloha E_v jsou také polohy elektronových vodivostních hladin s hranou E_c určeny mnohaelektronovými interakcemi elektronu s polymerem.



Obr. 7. Energetické schéma izolované makromolekuly (a) a pevného polymeru (b). S_0 – základní singletní stav, S_1 , S_2 – excitované singletní stavy volné molekuly, (i) – optická absorpce, (ii) – fluorescence a nezářivé přechody, P_h – energie elektronové polarizace pevné látky dírou, A_c – elektronová afinita pevné látky, I_c – ionizační potenciál pevné látky, E_g – energie zakázaného pásu, ETS – elektronové chvostové stavy, HTS – děrové chvostové stavy, ET – elektronové lokalizované stavy, HT – děrové lokalizované stavy, EL – excitonová hladina, CTL – hladiny stavů s přenosem náboje.



Obr. 8. Struktura molekuly a elementární mřížky krystalu anthracenu (schematicky). Parametry mřížky: $a = 0,856$ nm, $b = 0,604$ nm, $c = 1,116$ nm, $\beta = 124,7^\circ$.

Popíšme nyní základní principy nábojového transportu v molekulárních materiálech. Počáteční úvahy zaměříme na monokrystal anthracenu (obr. 8). Jde o konjugovanou molekulu, která vytváří monoklinické krystaly. Experimentální výsledky získané na počátku šedesátých let minulého století, kterými se prokázalo, že pohyblivost nosičů

náboje klesá s teplotou, stimulovaly výzkum transportu náboje v organických látkách na základě jednoelektronové aproximace Blochovy pásové teorie, tedy za předpokladu, že poruchy způsobené elektron-mřížkovými interakcemi jsou malé. Výpočty pásové struktury potvrdily anizotropii pohyblivosti, avšak nedosáhlo se uspokojivé kvantitativní shody. Šířku vodivostního pásu v anthracenu vypočetl Le Blanc [8] v aproximaci těsné vazby užitím lineární kombinace uhlíkových $2p_z$ orbitalů a získal hodnotu $W = 0,56 kT$. Výpočty později upřesnil Katz a spolupracovníci [9] a získali hodnotu $W \geq kT$. Užitím principu neurčitosti, $W > \hbar/\tau$, kde \hbar je Planckova konstanta a τ je relaxační doba rozptylového mechanismu, $\tau = \lambda/\nu$, λ je střední volná dráha a ν je driftová rychlost nosiče náboje, můžeme odhadnout spodní mez hodnoty pohyblivosti, kdy ještě můžeme aplikovat pásový model. Pro $W \leq kT$ můžeme pohyblivost zapsat ve tvaru

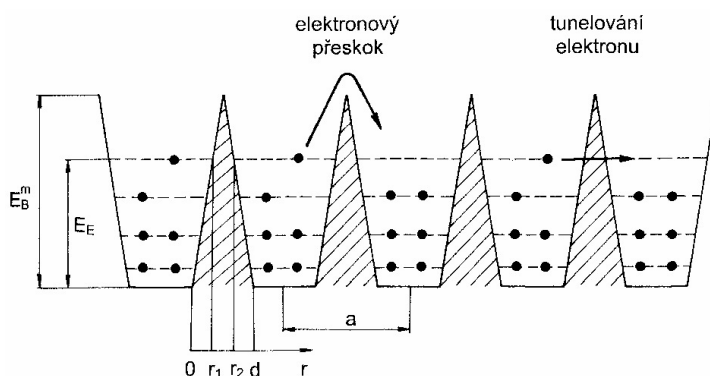
$$\mu = (e/kT)\langle\tau\nu^2\rangle, \quad (3)$$

kde $(\langle\nu^2\rangle)^{1/2}$ je téhož řádu jako maximální hodnota driftové rychlosti $\nu_{\max} \cong Wa/\hbar$ (a je mřížková konstanta). Z uvedených vztahů vyplývá, že $\lambda > a$ a také pohyblivost $\mu > ea^2W/\hbar kT$. Pásovou teorii transportu můžeme tedy použít pouze v tom případě, kdy střední volná dráha nosičů náboje je větší než mřížková konstanta, z čehož pro pohyblivost vyplývá, že musí být větší než $4W/kT \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (pro $a = 5 \times 10^{-10} \text{ m}$). Difúzní koeficienty nosičů náboje v typických molekulárních krystalech jsou řádu $10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, a tedy pohyblivosti řádu $10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, příp. menší. Experimentální hodnoty získané na krystalech anthracenu při pokojové teplotě se pohybovaly od 0,4 do $2 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pro elektrony a díry v závislosti na krystalografickém směru [10], teplotní závislost pohyblivosti byla typu $\mu = CT^{-m}$, kde C a m jsou konstanty. Pohyblivost klesala s teplotou v soulase s pásovým modelem $0,5 \leq m \leq 3$ (pro $W > kT$). Bylo tedy možné předpokládat, že se nosič náboje chová jako kvazivlnná částice a rozptyl probíhá převážně na fononech, jejichž populace s teplotou roste. Avšak mechanismus transportu nosičů náboje v pevné látce závisí nejen na elektron-fononové interakci, ale také na velikosti elektronové výměnné interakce. V anorganických polovodičích je elektronová výměnná interakce mnohem větší než elektron-fononová interakce, takže elektrony se skutečně chovají jako kvazivlnné částice rozptylované fonony, a proto je transport náboje koherentní. V organických látkách jsou vzhledem ke slabým mezimolekulovým vazbám van der Waalsova typu interakční energie ovlivňující nábojovou výměnu mezi sousedními molekulami malé, řádu 1 až 100 cm^{-1} , avšak elektron-fononové interakce jsou stejného řádu nebo dokonce větší, takže převažují a předpoklad o koherentním transportu je problematický. Dále většinou není splněna podmínka, že šířka pásu je větší než energie mřížkových vibrací $W > \hbar\omega_D$, kde ω_D je Debeyova frekvence pro akustickou vlnu. Nízké mezimolekulární interakční energie dále ovlivňují přenosovou rychlost nosičů náboje, která je řádu $(10^{11}-10^{13}) \times a$ za sekundu, tedy srovnatelná s frekvencí mřížkových vibrací. To znamená, že při transportu náboje molekulárním krystalem dochází k rozptylu v každém mřížkovém bodě, dokonce i v případě dokonalé krystalové mřížky (s výjimkou velmi nízkých teplot, kdy hustota mřížkových módů je malá). Pak je ovšem vhodnější popisovat transportní vlastnosti pomocí přeskokového

mechanizmu, zvláště v případě porušených krystalových mřížek nebo amorfních látek. Nosiče náboje se budou pohybovat od jedné molekuly k druhé přeskoky přes bariéru a jejich střední volná dráha bude určena vzdáleností přeskokových míst. K přeskoku přes bariéru musí elektron získat energii E_B^m (obr. 9), která je ve slabě vázaných molekulových systémech rovna několika desetínám elektronvltu. Pravděpodobnost přeskoku je úměrná Boltzmannovu faktoru $\exp(-E_B^m/kT)$ a pro pohyblivost nosičů náboje pak můžeme psát

$$\mu = (ed^2\nu_p/kT) \exp(-E_B^m/kT), \quad (4)$$

kde d je šířka bariéry, E_B^m její výška a ν_p střední přeskoková frekvence. Podobnou teplotní závislost pohyblivosti však dostaneme také v případě transportu náboje tunelováním.



Obr. 9. Schematický diagram znázorňující elektronový přeskok a tunelování elektronu přes mezimolekulovou bariéru.

Bližším rozбором lze ukázat, že pohyblivost nosičů náboje při tepelně aktivovaném přeskokovém transportu nemůže být příliš větší než $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Pohyblivosti v oboru $(10^{-6} - 10^{-4}) \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nejsou zpravidla již ovlivňovány tepelně aktivovanými přeskoky, ale tzv. rezonančním přeskokovým mechanismem, který má charakter Browanova pohybu. Uplatňuje se tehdy, když vlnová funkce překrývá prostorovou oblast obsahující alespoň dvě sousední potenciálové bariéry, tj. při slabé lokalizaci nosiče náboje. Pohyblivost nosičů pak ztrácí tepelně aktivovaný charakter a je přibližně úměrná převrácené hodnotě absolutní teploty, $\mu = ea^2\nu_{el}/kT$, kde $\nu_{el} \approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$ je elektronová frekvence.

Silná elektron-fononová vazba způsobuje, že doba lokalizace nadbytečného nosiče náboje na jednotlivých molekulách je delší než relaxační doba potřebná k elektronové polarizaci. Polarizace současně zmenšuje energii nosiče náboje, neboť vytváří potenciálovou jámu pro jeho lokalizaci. Vzniká elektronový polaron, kdy lokalizace náboje způsobuje polarizaci okolních elektronových orbitalů a naopak tato polarizace udržuje lokalizaci náboje. Kromě elektronového polaronu může vznikat též mřížkový (neadiabatický) polaron v důsledku polarizace okolních intermolekulárních kmitů. Děje se tak tehdy, když se nosič náboje zdržuje v blízkosti jednotlivých atomů po dobu delší,

než je perioda příslušných vibrací, takže okolní atomy mohou během této doby přejít do nových rovnovážných poloh. Při dostatečně nízkých teplotách mohou existovat úzké energetické pásy Blochova typu a transport náboje způsobený pohybem polaronu můžeme popsat pásovým modelem s charakteristickou teplotní závislostí pohyblivosti $\mu \sim T^{-m}$, $1 < m < 1,5$. S rostoucí teplotou se bude stále více uplatňovat rozptyl na fotonech a při teplotě $T - T_0/2$, kde T_0 je Debyeova teplota, klesne střední volná dráha polaronu na hodnotu srovnatelnou s mřížkovým parametrem. Pásový mechanismus polaronového transportu přejde na přeskokový mechanismus s charakteristickou teplotní závislostí pohyblivosti $\mu \sim T^{-m} \exp(-E_p/2kT)$, kde E_p je vazebná energie polaronu.

V polymerních neuspořádaných strukturách, kde vliv chvostových stavů na transport náboje je převládající, je pohyblivost náboje závislá jak na teplotě, tak na přiloženém napětí [11]

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{E_p}{2kT} \right) + \frac{4}{9} \frac{\sigma^2}{(kT)^2} \right] \exp(KF^{1/2}), \quad (5)$$

kde μ_0 je předexponenciální faktor, σ je šířka energetického rozdělení přeskokových stavů a $K(T, \sigma, \Sigma)$ je faktor nezávislý na elektrickém poli F (Σ je parametr geometrického neuspořádání). V aproximaci nulového elektrického pole je pak aktivační energie pohyblivosti $\mu(T, F \rightarrow 0)$ určena energetickou distribucí přeskokových stavů a polaronovou vazební energií [11, 12].

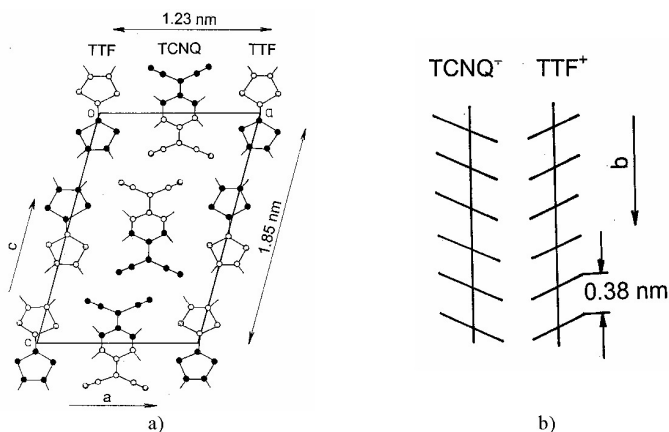
Transport náboje je možné zefektivnit pomocí donor (D) – akceptorových (A) interakcí v komplexech, kde může docházet k přenosu náboje typu $D + A \rightarrow D^{+\delta} + A^{-\delta}$, kde δ je náboj přenesený z donoru na akceptor. I když se na první pohled zdá, že molekuly s plně obsazenými molekulovými orbitaly mohou být vázány pouze van der Waalsovými silami, je jistá pravděpodobnost pro přechod π elektronu z donorové molekuly na dostatečně nízký molekulový orbital akceptoru. Tím se vytvoří vazba přechodového typu mezi vazbou kovalentní a iontovou. Nedochozí-li u celé řady elektronových DA-komplexů k úplné ionizaci donoru, ale pouze k částečnému přechodu elektronu, je to způsobeno tím, že ionizační potenciál donoru je značně větší než elektronová afinita akceptoru.

Základní stav DA-komplexu můžeme popsat vlnovou funkcí $\psi(DA) = b_0\psi_0(DA) + b_1\psi_1(D^+A^-)$, danou lineární kombinací funkcí ψ_0 a ψ_1 (b_0 a b_1 jsou interakční konstanty). Funkce ψ_0 je ne vazebná vlnová funkce a popisuje stav rozdělení náboje pouze na základě van der Waalsova vzájemného působení. Funkce ψ_1 je vazebná vlnová funkce, popisující rozdělení náboje v ionizovaném stavu po přechodu elektronu od donoru k akceptoru. Tento stav se však nedá popsat čistým coulombickým vzájemným působením, ale je třeba také uvažovat polarizační síly a určitý podíl kovalentních výměnných sil. Základní stav DA-komplexu můžeme tedy charakterizovat jako neutrální formu $D \dots A$ s určitým příspěvkem iontové rezonanční struktury $D^+ \dots A^-$. V excitovaném stavu, který vznikne např. po absorpci světelného kvanta, převládá iontový charakter. Je-li $b_1 \ll b_0$, hovoříme o slabých molekulových komplexech (sestavají z donorů s relativně vysokým ionizačním potenciálem $I_g^D > 7,5 \text{ eV}$ a akceptorů s poměrně nízkou elektronovou afinitou $A_g^A \approx 0,7$ až $2,0 \text{ eV}$). V opačném případě, tj. $b_1 \gg b_0$, hovoříme o silných komplexech neboli radikálových solích (sestavají

z velice silných donorů s ionizačním potenciálem $I_g^D > 7,0 \text{ eV}$ i silných akceptorů). Přenos náboje přes takové smíšené donor-akceptorové sloupce $A^- - D^+ - A^- - D^+ \dots$ může probíhat následnou řetězovou reakcí typu $A^- \xrightarrow{e^-} D^+ \rightarrow D^0, D^0 \xrightarrow{e^-} A^- \rightarrow A^{2-}, A^{2-} \xrightarrow{e^-} D^+ \rightarrow D^0, D^0 \xrightarrow{e^-} A^- \rightarrow A^{2-}$ atd. To ovšem vyžaduje, aby překryv vlnových funkcí donoru a akceptoru byl velký, tj. aby donory a akceptory byly planární a rovnoběžné a jejich hraniční orbitály byly po inverzi symetrické. Přenos náboje tohoto typu umožnil v řadě případů připravit organické struktury s kovovou vodivostí. Jinou možností je příprava donor-akceptorových struktur s oddělenými sloupci. Typickým příkladem je ion-radikálová sůl tetrathiofulvalenu (TTF) a 7,7,8,8-tetrakyno-1,4-chinodimethanu (TCNQ), viz obr. 10.



Oba sloupce molekul leží ve směru osy b krystalu, která je také rovnoběžná s krystalickými jehličkami. Měrná elektrická vodivost v tomto směru je řádu $\sigma \approx 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ při laboratorní teplotě s maximem při 55 K ($\sigma \approx 10^5$ až 10^6 Sm^{-1}). Při nižších teplotách byl pozorován přechod z kovového do izolačního stavu. Ve směru a a c (viz obr. 10) krystalu je měrná vodivost o několik řádů menší, $\sigma \approx 1 \text{ Sm}^{-1}$, a transport náboje je přeskokového typu, podobně jako v neutrálních molekulových krystalech.



Obr. 10. a) Krystalografická struktura ion-radikálové soli tetrathiofulvalenu (TTF) a 7,7,8,8-tetrakyno-1,4-chinodimethanu (TCNQ) v krystalové rovině ac . b) Sloupcové uspořádání molekul ve směru krystalografické osy b (podle [13]).

4. Elektronová struktura

V předcházející kapitole jsme zmínili energetické schéma organického materiálu. Vraťme se k obr. 7 a diskutujme některé specifické detaily elektronové struktury.

Energetické schéma volné molekuly (obr. 7a) sestává ze systému singletních (S_i) a tripletních (nejsou na obrázku znázorněny) excitovaných stavů. Každá hladina obsahuje systém vibračních stavů. Poloha základního singletního stavu S_0 je dána ionizačním potenciálem molekuly I_g (z hlediska jednoelektronové aproximace jde o HOMO hladinu nejvyššího obsazeného molekulárního orbitalu). S prodlužující se délkou oligomeru, tj. s růstem počtu (x) monomerních jednotek v molekule, klesá energie excitovaného stavu. V pevné fázi jsou energetické hladiny posunuty o energii elektronové polarizace pevné látky kladným nosičem náboje (dírou) P_h . Ionizační potenciál pevné látky I_c je tedy menší než vertikální potenciál ionizace molekuly I_g , tj. $I_c = I_g - P_h$. Podstata elektronové polarizace spočívá v tom, že během svého pohybu přeskoky od molekuly k molekule nosič náboje polarizuje po dobu své lokalizace, tj. v časovém intervalu mezi jednotlivými přeskoky ($10^{-14} - 10^{-12}$ s podle typu krystalové mřížky a směru pohybu), elektronové π -orbitály okolních molekul (v časech 10^{-16} až 10^{-15} s) a pohybuje se spolu s polarizovaným elektronovým mrakem. V anorganických krystalech typu germania je naopak volný nosič náboje obvykle delokalizován a pohybuje se ve tvaru elektronové vlny natolik rychle, že k polarizaci nemůže dojít. Nosič náboje se pohybuje bez „polarizačního“ mraku. Energie pásu zakázaných energií je v molekulových materiálech určena v jednoelektronové aproximaci rozdílem energií LUMO a HOMO hladiny (rozdílem poloh hran vodivostního a valenčního pásu). Pod hladinou E_e – LUMO a nad hladinou E_v – HOMO leží již zmíněné chvostové stavy pro elektrony a díry. Uvnitř pásu zakázaných energií leží Fermiova hladina E_F a řada lokalizovaných stavů pro záchyt elektronů a děr.

Prvním stupněm v procesu absorpce záření je vznik molekulového excitovaného stavu, tj. excitonu. I když slabé mezimolekulové interakce podmiňují silnou lokalizaci molekulových excitací, jejich charakteristickou vlastností je migrace. Pohyb je ovšem silně závislý na hustotě krystalového uspořádání (vzdálenosti mezi molekulami nesmějí být větší než 0,5 až 1 nm), na překryvech molekulových vlnových funkcí a na interakci excitonu s kmity mřížky. Při nízkých teplotách může být exciton delokalizován a popsán Blochovou vlnou. Při optické excitaci organické pevné látky se generují převážně singletní (S) excitony, jejichž celkový spin elektronů je roven nule. Jejich doba života je kratší než 10^{-8} s, doba přeskoků od molekuly k molekule se pohybuje od 10^{-14} do 10^{-12} s. Po excitaci do vyšších vibračních hladin excitovaného stavu následuje obvyklá nezářivá relaxace na nejnižší vibrační hladinu. Vyšší elektronové excitované stavy (např. S_2 , viz obr. 7) mohou relaxovat do nejnižšího excitovaného stavu S_1 vnitřní konverzí, tj. nezářivým přechodem mezi stavy stejné multiplicity. Tomuto velmi rychlému procesu konkuruje autoionizace excitovaného stavu vedoucí ke generaci páru elektron-díra.

Excitovaný stav S_1 může zanikat nezářivými procesy, vnitřní konverzí, popř. zářivým procesem spojeným s emisí světelného kvanta, $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_p$, fluorescencí.

Ke zvláštnostem elektronové struktury organických látek patří tzv. stavy s přenosem náboje neboli CT stavy, které popisují polární netransportní stavy páru elektron-díra (eh) svázaného coulombickou interakcí. Jejich energie E_{CT} (viz obr. 7) je proto menší než šířka pásu zakázaných energií E_g a závisí na vzdálenosti r elektronu a díry

v eh -páru:

$$E_{CTL}(r) = I_g - A_g + W(r) + P_{eh}(r), \quad (6)$$

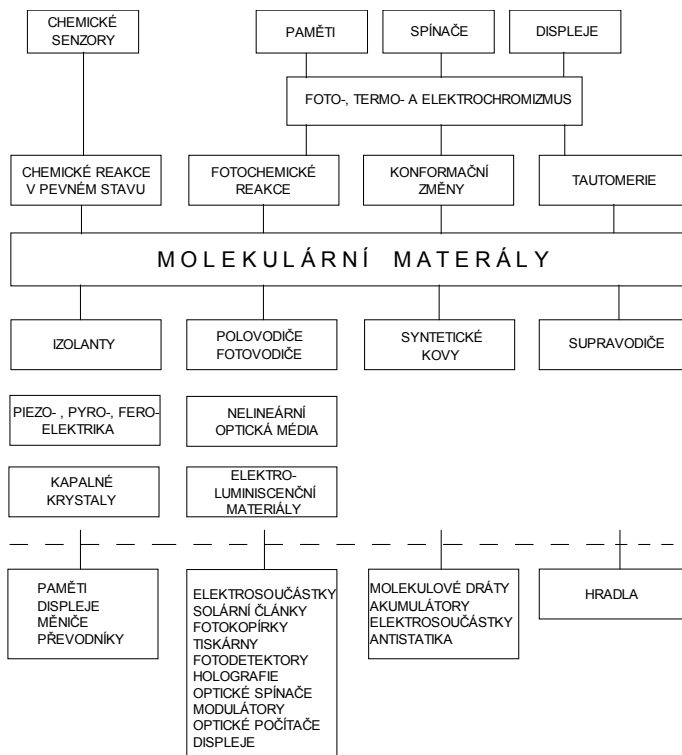
kde $W(r)$ je coulombická energie lokalizované díry a lokalizovaného elektronu a $P_{eh}(r)$ je energie elektronové polarizace polymeru párem elektron-díra. Jak díra, tak elektron eh -páru jsou lokalizovány na určitých místech mřížky nebo řetězce polymeru a nacházejí se pouze v iontových stavech, tj. vytvářejí coulombicky vázaný pár kladného a záporného iontu. Disociací CT stavů v elektrickém poli vznikají volné nosiče náboje, např. v procesu fotovodivosti.

5. Aplikace

O elektrické vlastnosti organických látek se zajímají jak vědci, kteří studují slabé mezimolekulární interakce, tak pracovníci zabývající se aplikovaným výzkumem. Schopnost molekul vytvářet struktury s předem definovanými vlastnostmi je známa a využívána po desetiletí. To vedlo k rychlému růstu počtu syntetizovaných organických sloučenin; v roce 1983 bylo zaregistrováno v Chemical Abstracts šest milionů sloučenin, ale již po osmi letech, v roce 1991, deset milionů. Zájem o molekulární pevné látky silně vzrostl po objevení materiálů s vysokou elektrickou vodivostí a supravodivostí, s nelineárními optickými, pyroelektrickými a piezoelektrickými vlastnostmi. Flexibilita molekulárních struktur těchto materiálů umožňuje záznam informace. Některá použití molekulárních materiálů jsou ukázána na obr. 11.

Nízkomolekulární i polymerní organické látky můžeme studovat a používat v různých formách jako jednosložkové monokrystaly, polykrystalické a amorfnní vrstvy, více-složkové systémy, roztoky aktivních molekul v neutrálních (obvykle tuhých) matricích apod. Některé molekulární materiály se spontánně organizují a vytvářejí uspořádané struktury. Uspořádání molekulárních vrstev lze též dosáhnout neobvyklým způsobem: některé molekuly lze zkondenzovat na povrchu vody a potom je přenést na tuhý substrát. Tyto ultratenké monovrstvy Langmuira a Blodgettové byly v posledních letech rozsáhle studovány (viz např. přehled s literárními odkazy [14]), avšak nenašly širší uplatnění. Vícefunkční molekulové soubory mohou být vytvářeny také technikou nazývanou „modulová chemie“ [15], která spočívá v postupné syntéze dvourozměrných struktur na tuhých substrátech. Jiným důležitým aspektem stimulujícím výzkum syntetických organických sloučenin je jejich podobnost s biologicky významnými materiály. V mnoha případech mohou být syntetické sloučeniny považovány za modely biomateriálů.

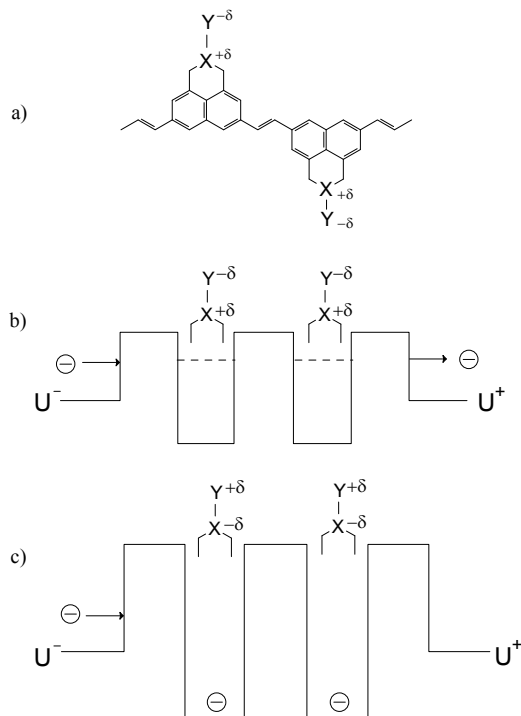
Funkce molekulových systémů můžeme diskutovat na dvou úrovních. Makroskopické soubory mohou být užity jako pasivní nebo aktivní elementy klasických vícesložkových součástí (např. vodivé polymery v akumulátorech, molekulové polovodiče ve funkci chemických senzorů nebo fotoaktivní materiály v matricích holografických pamětí). Avšak vzhledem k tomu, že celá řada funkcí organických materiálů vychází z vlastností jednotlivých molekul, lze si představit mikroskopické elektronické elementy sestavené z molekul nebo z jejich klastrů. Od doby průkopnických prací F. L. Cartera (přehledy



Obr. 11. Možnosti využití molekulárních materiálů. V dolní části schématu jsou uvedeny základní typy organických látek a možnosti jejich využití, v horní části základní typy chemických reakcí, které je možné využít ve speciálních aplikacích.

a odkazy viz např. lit. [16, 17]) se všeobecně uznává, že jednotlivé molekuly mohou být v principu aktivní při čtení, přenosu a záznamu informace, pokud budou existovat vhodné metody adresování a detekce. Molekula, příp. uspořádaný soubor molekul s vhodnou strukturou, umožňuje totiž transport excitací (nábojů, excitonů apod.) v určeném směru na vzdálenost řádově převyšující typické meziatomové vzdálenosti. Jedna molekula může také vykonávat funkci molekulového spínače — multistabilního elementu umožňujícího otevření (zavření) transportní cesty pro přenos informace nebo směrování informace do předem určeného segmentu aktivní molekuly. Některé molekuly jsou bistabilní nebo multistabilní, tj. mohou být užity jako paměťové elementy.

Uvažujme transport excitace (neutrální nebo nabitě) podél polymerního řetězce. Jde o kvazičástice, solitony (buď přítomné, nebo vzniklé legováním), které lze transportovat bez ztráty energie. Polymer se tedy chová jako molekulový vodič a lze si představit jeho využití při propojování elektro- nebo fotoaktivních molekulových elementů. Několik příkladů takových zařízení bylo již navrženo [16–18]. Detailní pohled na mikroskopické procesy odpovědné za fotochromii organických systémů vede k závěru, že alespoň některé z nich lze aplikovat v zařízeních molekulových rozměrů. Příkladem může být molekulový spínač. Jeho funkce, která je založena na elektro-



Obr. 12. Tunelový spínač (podle lit. [16]). a) Molekulový vodič s periodickou řadou fotoaktivních dipólových ($X^{+\delta} Y^{-\delta}$) segmentů. b) Potenciálové jámy vytvářené dipólovými momenty kontrolních skupin — systém je sepnut. c) Potenciálové jámy prohloubené změněným dipólovým momentem v řídicích skupinách po excitaci — systém je vypnut.

novém tunelovém principu, je schematicky znázorněna na obr. 12. Spínač sestává z molekulového vodiče s periodickou množinou fotoaktivních dipolárních segmentů. Transmisní koeficient elektronu blížíciho se ke konečné řadě periodických bariér je roven jedné, když je energie elektronu rovna energii jedné pseudostacionární hladiny bariéry. Jsou-li potenciálové jámy spojené s přítomností dipólových segmentů v kontrolních skupinách dostatečně mělké, umožňují snadný průchod elektronu (systém je v sepnutém stavu, obr. 12b). Při excitaci se dipólový moment řídicí skupiny změní, hloubka bariéry se zvětší a pravděpodobnost tunelování elektronu sníží (systém je vypnut, obr. 12c). Ke konstrukci molekulárních spínačů [18–21] může být využita celá řada fotochromních molekul [22–25]. Tento přehled jasně naznačuje perspektivu molekulární elektroniky.

6. Závěr

V článku byly popsány některé vlastnosti syntetických elektroaktivních molekulových systémů. Jak nízkomolekulární, tak polymerní materiály mohou být použity jako elektrické vodiče. Chemická flexibilita řady organických molekul umožňuje jejich využití

při zpracování informace. Vzhledem ke skutečnosti, že některé materiálové charakteristiky vyplývají přímo z vlastností jednotlivých molekul, lze si představit možnost konstrukce molekulových elektronických elementů, což představuje vstup do nové vědní i aplikační oblasti — molekulární elektroniky. Avšak pouhá miniaturizace těchto zařízení se nezdá být v současné době možná. Mikroskopické systémy podléhají především omezením kvantové mechaniky. Požadavky kladené na makroskopické a mikroskopické elementy mohou být tedy protichůdné, i když je funkce těchto elementů založena na stejném principu. Ilustrujme tento konflikt na vodivém polymeru a molekulovém drátě. Experimentální informace získané studiem vodivých polymerů naznačují, že transport excitací v makroskopických vzorcích je závislý na meziřetězcových přeskocích. Musí tedy být zajištěn účinný transport náboje nebo energie mezi makromolekulami. Na druhé straně v mikroskopických systémech může takový proces (ekvivalentní elektrickým svodům v makroskopických systémech) narušit jakoukoliv spolehlivou činnost těchto elementů. Jiný problém, který se musí řešit, je čtení informace a adresování, tj. její směřování do předem určené molekuly nebo jejího segmentu v uspořádaném souboru. Paradoxně se zdá snazší adresování do molekulových segmentů než do celých molekul. Kromě toho lze očekávat problémy s detekcí: detekce excitace jediné molekuly je stále obtížným problémem. Doposud však není známa žádná principiální překážka, která by omezovala rozvoj molekulární elektroniky. Detailnější informace o využití organických látek v elektronice může čtenář nalézt ve speciální literatuře, např. lit. [26–30].

L i t e r a t u r a

- [1] ANDRÉ, J.-M., DELHALLE, J., DELHALLE, S., CAUDANO, R., PIREAUX, J. J., VERBIST, J. J.: *Chem. Phys. Lett.* *23* (1976), 206.
- [2] FRIŠ, S. E., TIMOREVA, A. V.: *Kurs fyziky*. ČSAV, Praha 1953.
- [3] BAKER, W. O.: *J. Polym. Sci. C4* (1963), 1633.
- [4] PEIERLS, R. E.: *Quantum Theory of Solids*. Clarendon Press, Oxford 1955.
- [5] ROTH, S.: *Chim. Ind. (Milan)* *73* (1991), 385.
- [6] NAARMANN, H.: *Synth. Met.* *22* (1987), 1.
- [7] ROBERTSON, J. M.: *J. Chem. Phys.* *66* (1977), 573.
- [8] LE BLANC, O. H. JR.: *J. Chem. Phys.* *30* (1960), 1443.
- [9] KATZ, J. L., RICE, S. A., CHOI, S. I., JORTNER, J.: *J. Chem. Phys.* *39* (1963), 1683.
- [10] SCHEIN, L. B., BROWN, D. W.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* *87* (1982), 1.
- [11] ARKHIPOV, V. I., EMELIANOVA, E. V., NEŠPŮREK, S., WEISS, D. S., BÄSSLER, H.: *Phys. Rev. B* *65* (2002), 165218.
- [12] FISHCHUK, I. I., KADASHCHUK, A., BÄSSLER, H., NEŠPŮREK, S.: *Phys. Rev. B* *67* (2003), 224303.
- [13] PHILIPS, T. E., KISTENMACHER, T. J., FERRARIS, J. P., COWAN, D. O.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1973), 471.
- [14] ROBERTS, G. G. (ed.): *Langmuir-Blodgett Films*. Plenum Press, New York 1990.
- [15] MERRIFIELD, R. B.: *J. Am. Chem. Soc.* *85* (1963), 2149.
- [16] CARTER, F. L. (ed.): *Molecular Electronic Devices*. M. Dekker, New York 1982.
- [17] CARTER, F. L., SIATKOWSKI, R. E., WOHLTIEN, H. (eds): *Molecular electronic Devices*. North-Holland, Amsterdam 1988.
- [18] NEŠPŮREK, S., SWORAKOWSKI, J.: *Thin Solid Films* *393* (2001), 168–176.

- [19] NEŠPŮREK, S., SWORAKOWSKI, J., KADASHCHUK, A.: *IEEE Trans. Dielect. Elect. Insul.* 8 (2001), 432–441.
- [20] NEŠPŮREK, S., TOMAN, P., SWORAKOWSKI, J.: *Thin Solid Films* 438–439 (2003), 268 až 278.
- [21] NEŠPŮREK, S., TOMAN, P., SWORAKOWSKI, J., LIPINSKI, J.: *Current Applied Physics* 2 (2002), 299–304.
- [22] KROULÍK, J., ČEJKA, J., BÖHM, S., ŠEBEK, P., NEŠPŮREK, S., KOSHETS, I., SEDMERA, P., HALADA, P., HAVLÍČEK, V., KRATOCHVÍL, B., KUTHAN, J.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2002), 1909–1916.
- [23] JANUS, K., KOSHETS, I. A., SWORAKOWSKI, J., NEŠPŮREK, S.: *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1657–1663.
- [24] SWORAKOWSKI, J., NEŠPŮREK, S., LIPINSKI, L., LEWANOWICZ, A., SLIWINSKA, E.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 356 (2001) 163–173.
- [25] KROULÍK, J., CHADIM, M., POLÁŠEK, M., NEŠPŮREK, S., KUTHAN, J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63 (1998), 662–680.
- [26] REED, M. A., LEE, T. (eds.): *Molecular Nanoelectronics*. American Scientific Publishers, Stevenson Ranch 2003.
- [27] SKOTHEIM, T. A. (ed.): *Handbook of Conducting Polymers*. Marcel Dekker, Inc., New York 1997.
- [28] NAGAKURA, S. (ed.): *Functionality of Molecular Systems*. Springer-Verlag, Tokyo 1998.
- [29] GRASSIE, K., TENCKHOFF, E., WEGNER, G., HAUSSELT, J., HANSELKA, H. (eds.): *Functional Materials*. Wiley-VCH, Weinheim 2000.
- [30] MIYATA, S., NALWA, H. S. (eds.): *Organic Electroluminescent Devices*. Gordon and Breach Publishers, Amsterdam 1997.

O vydávání matematických textů

(Poznámky k dokumentu americké Asociace vědeckých knihoven)

Augusto Visintin, Trento

S radostí přijímám výzvu vedoucího redaktora, abych napsal komentář k dokumentu A. R. L. (Asociace vědeckých knihoven) [3], jehož překlad je publikován v tomto čísle. Mohu se tak vrátit k problematice vydávání vědeckých publikací, kterou považuji za velmi významnou pro rozvoj matematické činnosti.

AUGUSTO VISINTIN, katedra matematiky, Università di Trento, Itálie.

Úvahy známého italského matematika byly uveřejněny v *La Matematica nella Società e nella Cultura*, Bolletino della Unione Matematica Italiana, (8), 4-A, Aprile 2001, 163–171.

© Unione Matematica Italiana 2001

Z italského originálu přeložil OLDŘICH JOHN.