

Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Hannover

Zur Davidov-Aufspaltung in den Absorptionsspektren dünner Filme einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von

H.-H. PERKAMPUS und I. POHL*

Dünne Filme linearer aromatischer Kohlenwasserstoffe lassen sich durch Tempern in einen kristallinen Ordnungszustand überführen, der sich durch Aufspaltung des 0-0-Überganges der 1L_a -Banden zu erkennen gibt. Da das Auftreten dieser Aufspaltung an die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle gebunden ist, folgt für einige Benzanthracene und Benzpentalene, die ebenfalls diese Aufspaltung zeigen, eine ähnliche Kristallstruktur, wie sie für die linearen Aromaten bekannt ist. Der quantenmechanische Ausdruck, der diese Wechselwirkung beschreibt, läßt sich in guter Näherung durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung ersetzen. Damit ergibt sich eine einfache Beziehung, die Größe der Aufspaltung als lineare Funktion der reziproken Anregungsenergie für eine größere Zahl aromatischer Kohlenwasserstoffe darzustellen.

Thin films of linear aromatic hydrocarbons can be brought by annealing into a crystalline state, which is indicated by a splitting of the 0-0-transition in the 1L_a bands. As the appearance of this splitting is connected to the arrangement of the molecules in the unit cell, it follows that several benzanthracenes and benzpentalenes showing this splitting, too, have a similar crystal structure to the known one for linear aromatic hydrocarbons. The quantum mechanical expression describing this interaction can be replaced in good approximation by a dipole-dipole-interaction. A simple formula results representing, for a number of aromatic hydrocarbons, the amount of splitting as a reciprocal function of the excitation energy.

Des films d'hydrocarbures aromatiques linéaires peuvent être transformés, par recuit, dans un état d'ordre cristallin indiqué par la division en deux de la transition 0-0 des bandes 1L_a . Comme l'apparition d'un tel dédoublement est liée à l'arrangement des molécules dans la cellule élémentaire il s'ensuit que quelques benzanthracènes et benzpentalènes montrant ce dédoublement possèdent une structure cristalline semblable à celle connue pour les acènes linéaires. L'expression de la mécanique ondulatoire décrivant cette interaction peut être remplacée, en bonne approximation, par une interaction dipolaire. Il s'ensuit une relation simple qui donne, pour un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques, la différence entre les fréquences des deux maxima de la bande divisée comme fonction linéaire de l'inverse de l'énergie d'excitation.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Festkörperabsorptionsspektren dünner Filme aromatischer Kohlenwasserstoffe [13, 15] hatten wir die Beobachtung gemacht, daß die Feinstruktur der Absorptionsspektren von den äußeren Bedingungen abhing, unter denen die dünnen Filme im Hochvakuum auf einer Quarzträgerplatte erzeugt worden waren. Außerdem stellte sich heraus, daß auch durch Tempern der bei tiefer Temperatur aufsublimierten Filme die Feinstruktur in den Absorptionsspektren begünstigt wurde. Aus diesem Grunde schien es interessant, an einer größeren Zahl linear und angular anellierter Aromaten

* Teilauszug aus der Dissertation von I. POHL, Hannover 1962

diese Effekte genauer zu studieren, um dadurch Aussagen über die Struktur und den Ordnungszustand dünner Filme aromatischer Kohlenwasserstoffe zu gewinnen.

1. Herstellung der Filme

Für die Untersuchungen wurde eine Cuvette benutzt, die in früheren Arbeiten bereits beschrieben worden ist [13, 14]. Ihre Länge wurde jedoch durch Verwendung aufge kitteter Quarzfenster auf 11 cm reduziert, so daß sie in das Cuvettegehäuse des Registrierspektralphotometers SP 700 der Fa. Unicam, Cambridge, eingesetzt werden konnte. Die Herstellung der Filme erfolgte im Prinzip in der früher beschriebenen Weise. Während jedoch bisher die Trägerplatte mit flüssigem Stickstoff auf etwa -190°C eingekühlt und der Film bei dieser Temperatur hergestellt wurde, wurde jetzt die Temperatur der Trägerplatte auf verschiedene höhere Temperaturen eingestellt. Unter Verwendung der Frigene 13, 12 und 22 konnten so die Temperaturen -80 , -40 und -30°C eingestellt werden. Hierbei ergab sich, daß die bei diesen Temperaturen aufsublimierten Filme nur geringe Streuabsorption zeigten, die bei einem nachfolgenden Tempern auf Zimmertemperatur fast vollständig verschwand. Wurde dieser Film anschließend auf etwa -190°C eingekühlt, so ergab sich ein Absorptionsspektrum, das gegenüber dem eines Filmes, der direkt bei -190°C aufsublimiert

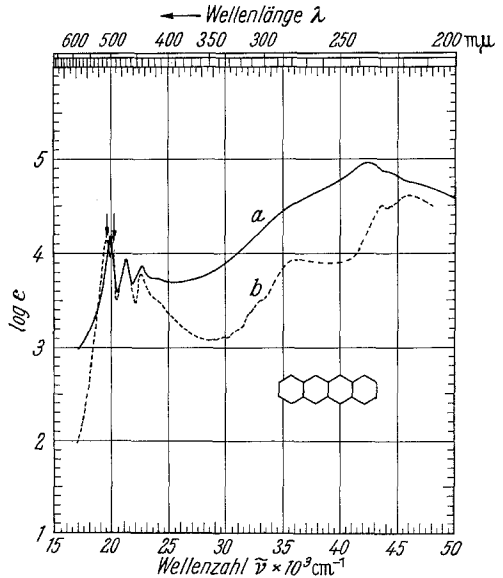


Fig. 1. Festkörperabsorptionsspektrum des Tetracens. a) ungetempertter Film bei etwa -190°C ; b) getempertter Film bei etwa -190°C

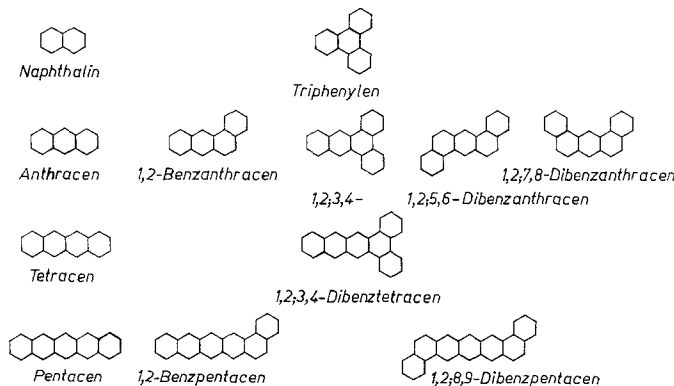


Fig. 2. Zusammenstellung der untersuchten Aromaten

worden war, eine bedeutend stärkere Struktur im gesamten Spektrum erkennen ließ. In Fig. 1 ist dieser Effekt am Beispiel zweier Tetracenfilme dargestellt. Der

bei tiefer Temperatur aufsublimierte und ungetemperte Film (a) zeigt im UV ein breites und verwaschenes Spektrum, während der bei höherer Temperatur aufsublimierte und anschließend getemperte Film (b) in diesem Bereich mehrere Banden erkennen läßt. Besonders auffallend ist jedoch, daß im getemperten Tetracenfilm (b) eine Aufspaltung des 0-0-Überganges der 1L_a -Bande zu erkennen ist, die im ungetemperten Film (a) nicht zu beobachten ist.

Nach dieser Methode wurden die Festkörperabsorptionsspektren der dünnen Filme der in Fig. 2 zusammengestellten Aromaten untersucht.

Die Schichtdicken der Filme lagen für die Registrierung eines Gesamtspektrums bei etwa 200 bis 400 Å. Für die genaue Erfassung der 1L_a -Banden wurden die Schichtdicken zwischen 400 und maximal 2600 Å variiert, wobei gleichzeitig im Rahmen der Meßgenauigkeit die Erfüllung des Lambertischen Gesetzes für die dünnen Filme nachgewiesen werden konnte.

Bezüglich der Reinigung der Aromaten sei auf die eingangs zitierten Arbeiten verwiesen.

2. Die Aufspaltung des 0-0-Überganges der 1L_a -Bande

Die in dieser Weise durchgeführten Untersuchungen bestätigten den bereits früher diskutierten Zusammenhang zwischen Festkörperabsorptionsspektrum und

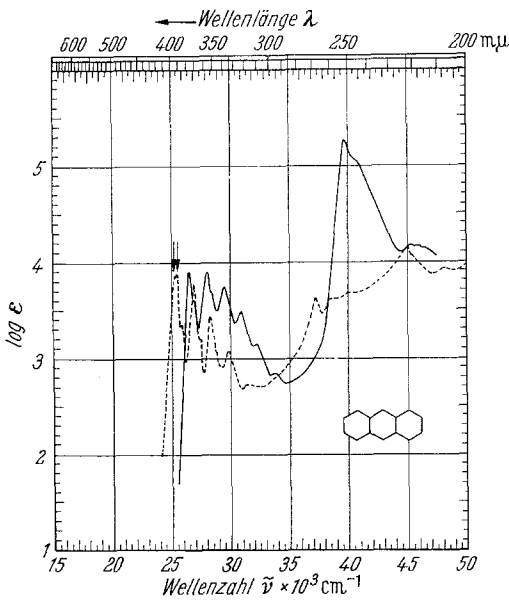


Fig. 3. Anthracen — Lösungsspektrum in Methanol, Raumtemperatur, - - - - Festkörperspektrum, $T = -190^\circ \text{C}$

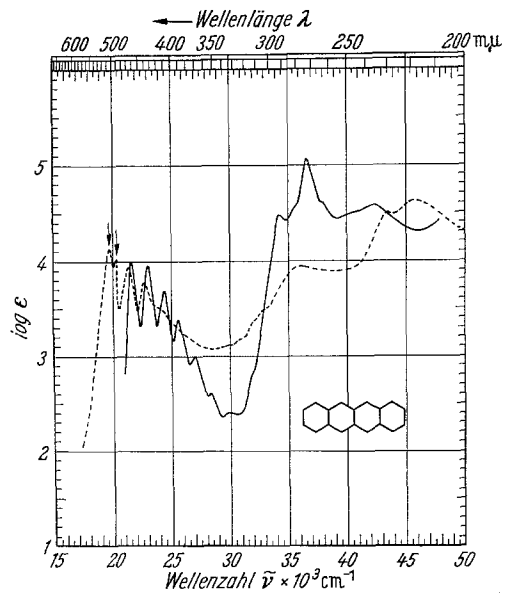


Fig. 4. Tetracen — Lösungsspektrum in Methanol, Raumtemperatur, - - - - Festkörperspektrum, $T = -190^\circ \text{C}$

Konstitution der Aromaten [15], da sich nur die linear anellierten Aromaten (sog. Acene) und die noch als angenähert linear aufzufassenden Benzanthracene und Benzpentaene durch die geeignete Wahl der Sublimationsbedingungen und nachfolgendes Tempern bei Zimmertemperatur in der Feinstruktur ihrer Festkörperabsorptionsspektren verbessern ließen. Auch bezüglich der Temperaturabhängigkeit waren die Spektren völlig reproduzierbar.

Als wesentliches Charakteristikum ergab sich bei den genannten Aromaten eine Aufspaltung des 0-0-Überganges der 1L_a -Bande im Festkörperspektrum der getemperten Filme. In den Fig. 3 bis 7 sind die entsprechenden Absorptionsspektren der getemperten Filme von Anthracen, Tetracen, Pentacen, 1,2-Benzanthracen und 1,2; 5,6-Dibenzanthracen dargestellt. Um das Gesamtspektrum im Vergleich zum Lösungsspektrum wiedergeben zu können, mußte in Kauf genommen werden, daß die Aufspaltung bei der allgemein üblichen logarithmischen Darstellung bei den Anthracenen nicht so gut zu erkennen ist. Die jeweilige Aufspaltung des 0-0-Überganges ist daher durch Pfeile kenntlich gemacht. Die Figuren lassen jedoch deutlich erkennen, daß die Aufspaltung mit der Anellierung zunimmt, wie auch aus den in der Tabelle zusammengestellten Werten hervorgeht.

In die Tabelle sind auch die Werte für die beiden Benzpentacene mit aufgenommen, die ebenfalls nach der Temperung im Festkörperabsorptionsspektrum eine Aufspaltung erkennen lassen, wobei diese beim 1,2; 8,9-Dibenzpentacen jedoch nur als Schulter erscheint.

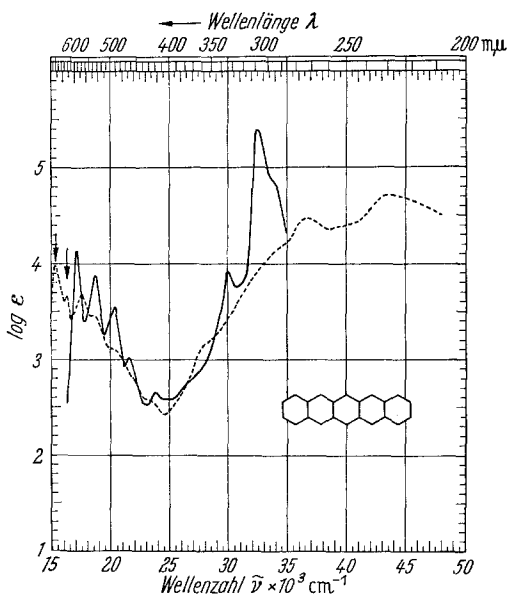


Fig. 5. Pentacene — Lösungsspektrum in Benzol, Raumtemperatur, - - - - Festkörperspektrum, $T = -190^\circ \text{C}$

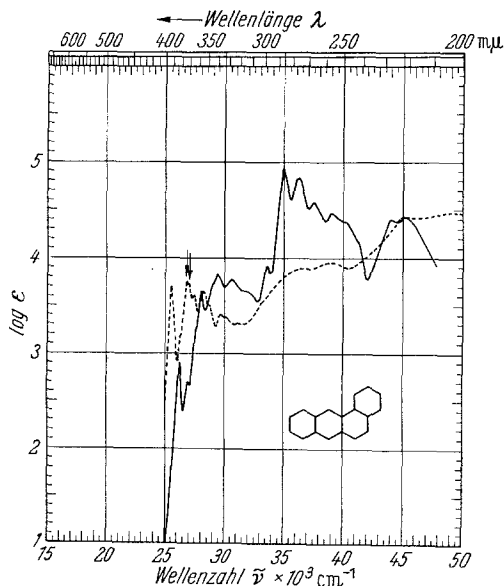


Fig. 6. 1,2-Benzanthracen — Lösungsspektrum in Methanol, Raumtemperatur, - - - - Festkörperspektrum, $T = -190^\circ \text{C}$

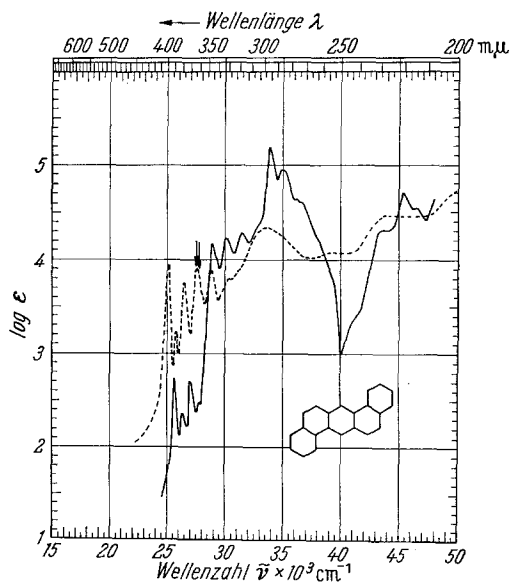


Fig. 7. 1,2; 5,6-Dibenzanthracen — Lösungsspektrum in Methanol, Raumtemperatur, - - - - Festkörperspektrum, $T = -190^\circ \text{C}$

Tabelle. Lage und Aufspaltung des 0-0-Überganges der 1L_a -Bande einiger Aromaten bei -190°C im Festkörperspektrum und Lage des 0-0-Überganges der 1L_a -Bande im freien Molekül aus dem Lösungsspektrum bei Zimmertemperatur

	$\bar{\nu}_{0-0}$ [cm^{-1}]		$\Delta \bar{\nu}$	$\bar{\nu}_{0-0} {}^1L_a$ Lösung	$\lambda_{0-0} {}^1L_a$ Lösung [\AA]
	${}^1L_a -$	${}^1L_a +$			
Anthracen	25350	25600	250	26850	3730
1,2-Benzanthracen	26850	27000	150	28050	3570
1,2; 5,6-Dibenzanthracen ...	27700	27800	~ 100	28900	3460
Tetracen	19800	20400	600	21200	4710
Pentacen	15350	16300	950	17400	5750
1,2-Benzpentacen	15900	16800	900	18150	5510
1,2; 8,9-Dibenzpentacen	17100	17900	~ 800	18900	5290

Auf Grund der verfeinerten Struktur und des Auftretens der Aufspaltung kann man daher folgern, daß die Filme durch das Tempern in einen höheren Ordnungszustand übergegangen sind, den man als kristallinen Zustand bezeichnen kann.

Aus spektroskopischen Untersuchungen an Einkristallen kennt man die Erscheinung dieser Aufspaltung sehr genau. Ihr Betrag stimmt für Anthracen [9] und Tetracen [2] sehr gut mit den hier angegebenen Werten überein. Für Pentacen, die Benzanthracene und die Benzpentacene liegen keine Angaben in der Literatur vor. Diese durch die Kristallstruktur bedingte Aufspaltung wird bekanntlich als „Davidov-Aufspaltung“ [6] bezeichnet. Ihre theoretischen Grundlagen sind von DAVIDOV selber [7], sowie von WINSTON [21] und CRAIG und HOBBS [5] sehr eingehend ausgearbeitet worden.

Aus diesen theoretischen Betrachtungen leiten sich für Verbindungen, die in der Elementarzelle zwei nicht translationsäquivalente Moleküle enthalten, eine Voraussetzung, die auf Grund von Röntgenstrukturuntersuchungen bei den hier untersuchten Aromaten [1, 3, 11, 19] im allgemeinen zutrifft, zwei Spalterme E_+ und E_- ab, die sich wiederum aus drei Termen zusammensetzen:

$$E_{\pm} = E_0 + D_{mn} \pm C_{mn}.$$

Die Anregungsenergie eines Moleküls im Kristallverband unterscheidet sich von der Anregungsenergie E_0 eines freien Moleküls durch die Terme D_{mn} und C_{mn} .

Die Differenz zwischen E_+ und E_- , d. h. die Aufspaltung ist damit

$$\Delta E_{\pm} = 2 C_{mn}.$$

D_{mn} stellt in dieser Beziehung einen Ausdruck für die Differenz der Wechselwirkungsenergien eines unangeregten bzw. eines angeregten Moleküls m mit allen übrigen Molekülen n (von 1— N) dar, also eine Coulomb-Wechselwirkung, für die Dispersionskräfte verantwortlich zu machen sind. C_{mn} dagegen beschreibt die Wechselwirkung zwischen einem angeregten Molekül und seinem benachbarten unangeregten Molekül, also einen Vorgang, der als Austausch effekt, als Übertragung der Anregungsenergie von einem Molekül zum anderen, d. h. als Resonanz effekt beschrieben werden kann.

Eine derartige Wechselwirkung kann für qualitative Betrachtungen in guter Näherung durch die klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung beschrieben werden, wobei die Übergangs-Dipolmomente M einzusetzen sind [23]. Dann ist

$$C_{mn} \cong z \cdot \frac{M_m \cdot M_n}{R_{mn}^3} \quad (1)$$

Hierin ist z ein Zahlenfaktor, der die gegenseitige Orientierung der Momentachsen berücksichtigt. Die ausführliche Theorie [10] liefert hierfür einen Ausdruck, in den die Richtungscosinus dieser Achsen relativ zu denen des Koordinatensystems eingehen. Das bedeutet, daß dieser Faktor, der in erster Näherung allgemein gleich 1 gesetzt wird, in der Reihe der Acene in guter Näherung, wenn auch von 1 verschieden, so doch als konstant angenommen werden kann, da die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle, wie aus Röntgenstrukturuntersuchungen an Naphthalin [1], Anthracen [11] und Tetracen [19] hervorgeht, gleich ist. Außerdem gilt, daß das Übergangsmoment für die 1L_a -Bande in der kurzen Achse dieser Moleküle orientiert ist [4, 8, 17, 12, 20]. Es ist daher für qualitative Vergleiche derartig strukturell ähnlicher Homologen statthaft, mit dieser klassischen Wechselwirkungsenergie zu rechnen.

Bei einer derartigen Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen können die Übergangsdipolmomente zwei verschiedene Orientierungen einnehmen, denen die Terme $+C_{mn}$ und $-C_{mn}$ entsprechen, die, wenn man nach WOLF [22] die resultierenden Momente vektoriell zusammensetzt, senkrecht zueinander polarisiert sind, wie von der Theorie verlangt wird.

Da die Übergangsmomente mit den Oszillatorenstärken f und den zugehörigen Anregungsenergien E_0 in einem einfachen Zusammenhang stehen, kann man Gleichung (1) umformen und erhält mit

$$M = \frac{e \cdot \hbar \sqrt{f}}{\sqrt{2 \mu E_0}} \quad \text{für (1) den Ausdruck:}$$

$$C_{mn} = \frac{e^2 \cdot \hbar^2 \cdot \sqrt{f_m \cdot f_n}}{2 \mu R_{mn}^3 \sqrt{E_{m0} \cdot E_{n0}}}$$

Da nun aber $f_m = f_n$ und $E_{m0} = E_{n0}$, vereinfacht sich dieser Ausdruck zu:

$$C_{mn} = \frac{e^2 \cdot \hbar^2 f}{2 \mu R_{mn}^3 \cdot E_0} = \text{const.} \cdot \frac{f}{E_0} \quad (2)$$

Faßt man alle universellen Konstanten in einer Konstanten zusammen, so ist der Aufspaltungsterm $2 C_{mn} = h \cdot c \Delta\tilde{\nu}$ der Anregungsenergie umgekehrt und der Oszillatorenstärke, d. h. der Intensität der Absorptionsbande direkt proportional. Führt man aus $E_0 = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$ die Wellenlänge λ ein, so sollte die Aufspaltung der Wellenlänge direkt proportional sein:

$$\Delta\tilde{\nu} = \text{const.}' \cdot f \cdot \lambda_{max} \quad (3)$$

Da die Oszillatorenstärke des 1L_a -Überganges bei den linearen Aromaten nahezu konstant, zwischen $f = 0,1$ und $0,11$, ist, sollte die Auftragung von $\Delta\tilde{\nu}$ gegen λ_{max} des ungestörten Moleküls eine Gerade ergeben. Fig. 8 zeigt, daß in der Tat die Werte für $\Delta\tilde{\nu}$ um eine Gerade streuen.

Fig. 8 zeigt jedoch außerdem, daß die Beziehung (3) durch ein additives Glied erweitert werden muß. Dann erhält man die Beziehung (3a), die die experimentellen Ergebnisse besser darstellt:

$$\Delta\tilde{\nu} = \text{const.}' \cdot \lambda_{max} - k \quad (3a)$$

Mit $k = 3000 \text{ \AA}$.

Die Abweichung, die besonders für die Benzanthracene beobachtet wird, ist unter Umständen darauf zurückzuführen, daß die Abstandsverhältnisse im Kristall offensichtlich nicht ganz denen der linearen Aromaten entsprechen. Einen weiteren Hinweis darauf, daß gerade bei diesen angularen Aromaten besondere Effekte zu berücksichtigen sind, geben die 1L_b -Banden, die im Festkörperspektrum eine stark erhöhte Intensität zeigen, die mit der Intensität der 1L_a -Banden vergleichbar ist, wie die Fig. 6 und 7 erkennen lassen. Eine genaue Analyse der 1L_b -Bande zeigt, daß die erhöhte Intensität nicht durch die stärkere Rotverschiebung der 1L_a -Bande vorgetäuscht wird, sondern ein reeller Effekt des festen Zustands ist. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß andere Aromaten, die ebenfalls die langwelligen 1L_b -Banden besitzen, diesen Effekt nicht zeigen, wie z. B. Triphenylen,

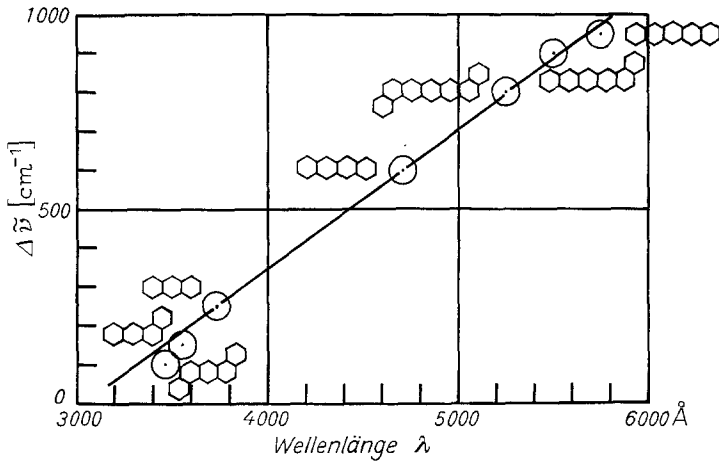


Fig. 8. Größe der Aufspaltung des 0-0-Überganges der 1L_a -Bande im Festkörperspektrum als Funktion der Wellenlänge der langwelligen Absorptionsbande des ungestörten Moleküls (näherungsweise durch den entsprechenden Wert des Lösungsspektrums gegeben)

1,2; 3,4-Dibenzanthracen, 1,2; 7,8-Dibenzanthracen und Naphthalin. Da auch die Festkörperfluoreszenzspektren dieser beiden Benzanthracene eine bedeutend stärkere Intensität als die anderer fester Aromaten zeigen [18], soll dieser Effekt im Zusammenhang mit Fluoreszenzmessungen an dünnen Filmen noch näher untersucht werden.

Zusammenfassung

Aus der Darstellung der wesentlichen Ergebnisse ist zu ersehen, daß beim Tempern dünner Filme diese eine kristalline Struktur annehmen; sie zeigen dann nämlich das Charakteristikum des kristallinen Zustandes, die Davidov-Aufspaltung. Die von der Theorie geforderte Beziehung zwischen der Größe der Aufspaltung des 0-0-Überganges und der Anregungsenergie des freien Moleküls ist in guter Näherung erfüllt. Da eine Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Beziehung die gleiche relative Lage zweier Moleküle in der Elementarzelle ist, folgt daraus eine analoge Anordnung für die untersuchten Aromaten. Man kann also auf die Moleküllagen in den Verbindungen schließen, deren Kristallstruktur noch nicht bekannt ist.

Von allgemeinem Interesse dürfte sein, daß sich einige angular anellierte Aromaten, wie z. B. das 1,2-Benzanthracen und das 1,2; 5,6-Dibenzanthracen, sowie die entsprechenden Benzpentalene, strukturmäßig wie linear anellierte Aromaten verhalten. Ein weiterer Hinweis hierauf ist die bei den Acenen und acen-ähnlichen Aromaten zu beobachtende Spiegelbildsymmetrie der Festkörperfluoreszenz zu den Festkörperabsorptionsspektren [16]. Eine Diskussion der Festkörperfluoreszenzspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe soll jedoch einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Die Untersuchungen an dünnen Filmen zeigen, daß damit durchaus Teilergebnisse zu erhalten sind, die bisher Untersuchungen an Einkristallen vorbehalten waren.

Für das Interesse an diesen Untersuchungen danken wir dem Institutsdirektor Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. SUHRMANN sehr herzlich. Unser Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die apparative und finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Den Farbwerken Hoechst möchten wir sehr herzlich für die zur Verfügung gestellten Frigene danken.

Literatur

- [1] ABRAHAM, S. C., J. M. ROBERTSON and J. G. WHITE: Acta cryst. **2**, 223 (1949).
- [2] BREE, A., and L. E. LYONS: J. chem. Physics **22**, 1630 (1954).
- [3] CAMPBELL, R. B., J. M. ROBERTSON and J. TROTTER: Acta cryst. **14**, 705 (1961).
- [4] COULSON, C. A.: Proc. phys. Soc. (London) **60**, 257 (1948).
- [5] CRAIG, D. P., and P. C. HOBBS: J. chem. Soc. **1955**, 539.
- [6] DAVIDOV, A. S.: J. exp. theoret. Phys. (U.S.S.R.) **18**, 210 (1948).
- [7] — „Theorie of molecular excitons“, übersetzt nach der ersten russischen Auflage von M. Kasha und M. Oppenheimer, New York 1962.
- [8] KLEVENS, H. B., and J. R. PLATT: J. chem. Physics **17**, 470 (1949).
- [9] LYONS, L. E.: J. chem. Soc. **1959**, 1551.
- [10] McCLURE, D. S.: In: „Solid State Physics“, Vol. **9**. Hrsg. Seitz, F., u. D. Turnbull, New York 1959.
- [11] METHIENEN, A. M. L., J. M. ROBERTSON and V. C. SINCLAIR: Acta cryst. **3**, 245 (1950).
- [12] PERKAMPUS, H.-H.: Z. physik. Chem. (Frankfurt) N. F. **2**, 160 (1954).
- [13] — Z. physik. Chem. (Frankfurt) N. F. **13**, 178 (1957).
- [14] — Z. Elektrochem. **62**, 1152 (1958).
- [15] — Z. physik. Chem. (Frankfurt) N. F. **19**, 206 (1959).
- [16] — Z. physik. Chem. (Frankfurt) N. F. **24**, 1 (1960).
- [17] PLATT, J. R.: J. chem. Physics **17**, 484 (1949).
- [18] POHL, L.: Dissertation, Hannover 1962.
- [19] ROBERTSON, J. M., V. C. SINCLAIR and J. TROTTER: Acta cryst. **14**, 697 (1961).
- [20] SANDORFY, C.: Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie, S. 151 ff. Weinheim: Verlag Chemie 1961.
- [21] WINSTON, H.: J. chem. Physics **19**, 156 (1951).
- [22] WOLF, H. C.: Z. Naturforsch. **11a**, 797 (1956).
- [23] — In: „Solid State Physics“, Vol. **9**. Hrsg. Seitz, F., u. D. Turnbull, New York 1959.

(Eingegangen am 7. September 1962)