

## Das Absorptionsspektrum von kristallinem Hexacen

J. Preuß und V. Zanker

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **29 a**, 352–354 [1974]; eingegangen  
am 14. November 1973)

*The Absorptionspectrum of Crystalline Hexagene*

The vis-uv-spectrum of crystals of hexacene measured with two perpendicular polarisation-directions is described and compared with the crystal-spectra of other acenes.

Hexacen ( $C_{26}H_{16}$ ) ist ein Homologes der linearen Acene mit sechs linear anellierten Ringen (Molekulargewicht: 328). Mit zunehmender Ringzahl steigt die Reaktivität der Acene rasch an, und die präparative Reindarstellung wird daher relativ schwierig<sup>1–3</sup>. Neben der Stabilität nimmt auch die Löslichkeit ab, so daß die Ermittlung des quantitativen Lösungsspektrums, speziell bei Hexacen, bisher Schwierigkeiten bereitete<sup>4</sup>.

Durch den Einsatz eines Mikrospektralphotometers, mit dessen Hilfe bereits die Kristallspektren von Anthracen, Tetracen und Pentacen gemessen wurden, und dessen Aufbau an anderer Stelle beschrieben ist<sup>5</sup>, gelang es uns, nun auch von sublimierten Hexacen-Einkristallen ein Spektrum zu erhalten. Die Kristalle wurden dabei aus einer Substanzprobe ausgewählt, die uns von anderer Seite überlassen wurde. Wie aus Röntgenstrukturuntersuchungen<sup>6</sup> bekannt ist, zeigen die plättchenförmigen Kristalle ihre (001)-Fläche.

Einige kleine Änderungen im Strahlengang der Meßapparatur, die aus Einzelteilen des Universal-mikroskops und des Spektralphotometers der Firma Zeiss aufgebaut ist, genügten zur Messung von Kristallen mit weniger als  $10\text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser. Durch den Einsatz des neuen Sekundärelektronenvervielfachers vom Typ R 446 UR der Firma Hamamatsu konnte der bisherige Meßbereich überschritten und im kurzweligen IR bis etwa  $11\,000\text{ cm}^{-1}$  erweitert werden. Die spektrale Halbwertsbreite ist dabei  $<100\text{ cm}^{-1}$ . Zur Polarisation des Meßlichtes wurde ein Glan-Thompson-Prisma eingesetzt, das durch Drehung Messungen in zwei Polarisationsebenen erlaubte.

In Abb. 1 sind die Spektren des Hexacens von zwei aufeinander senkrechten Polarisationsrichtungen mit maximaler bzw. minimaler Absorption der langwelligeren Bande bei  $11\,800\text{ cm}^{-1}$  angegeben. Sie zeigen das typische Bild der Acenspektren<sup>5,7</sup>, wobei in diesem Falle die langwellige Bande bei  $11\,800\text{ cm}^{-1}$  ( $^1L_a$ -Bande nach Platt<sup>8</sup> bzw. p-Bande nach Clar<sup>1</sup>) im Vergleich zum Lösungsspektrum<sup>2</sup> stark bathochrom verschoben ist. Die Davidov-Aufspaltung konnte dabei zu  $950\text{ cm}^{-1}$  ermittelt werden; sie ist für den 0-0-Übergang etwas kleiner als für Pentacen. Perkampus und Pohl<sup>7</sup> haben für verschiedene Acene die Davidov-Aufspaltung gegen die Absorptionswellenlänge aufgetragen und erhielten unter der Voraussetzung gleicher Oszillatorenstärken der längstwelligen Übergänge im Einklang mit einer Dipol-Dipol-Näherung eine Gerade. Wird diese Gerade auf die Absorptionswellenlänge der  $^1L_a$ -Bande

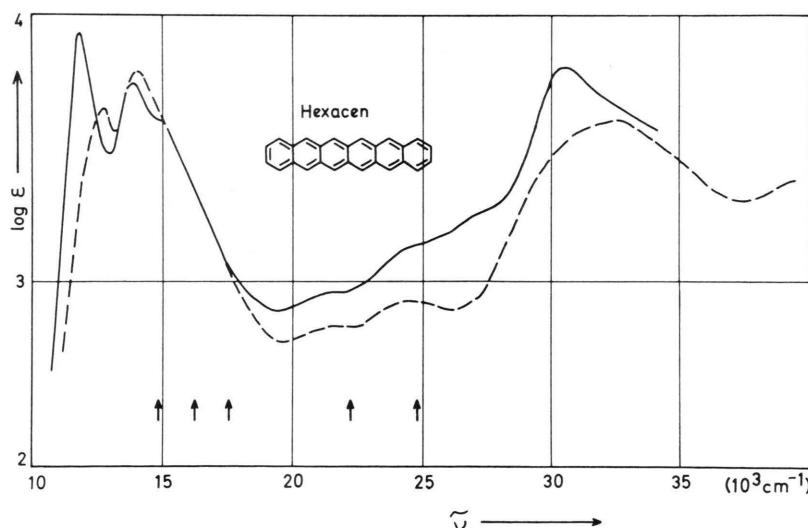


Abb. 1. Hexacen, Kristallspektrum. Schichtdicke  $0,47\text{ }\mu$ . Die Polarisationsrichtungen der  $E$ -Vektoren stehen senkrecht aufeinander und entsprechen maximaler bzw. minimaler Absorption. Die Pfeile kennzeichnen die Bandenlagen nach Lang und Zander<sup>2</sup>.

Sonderdruckanforderungen an Dr. Jörg Preuß, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.



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

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

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

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

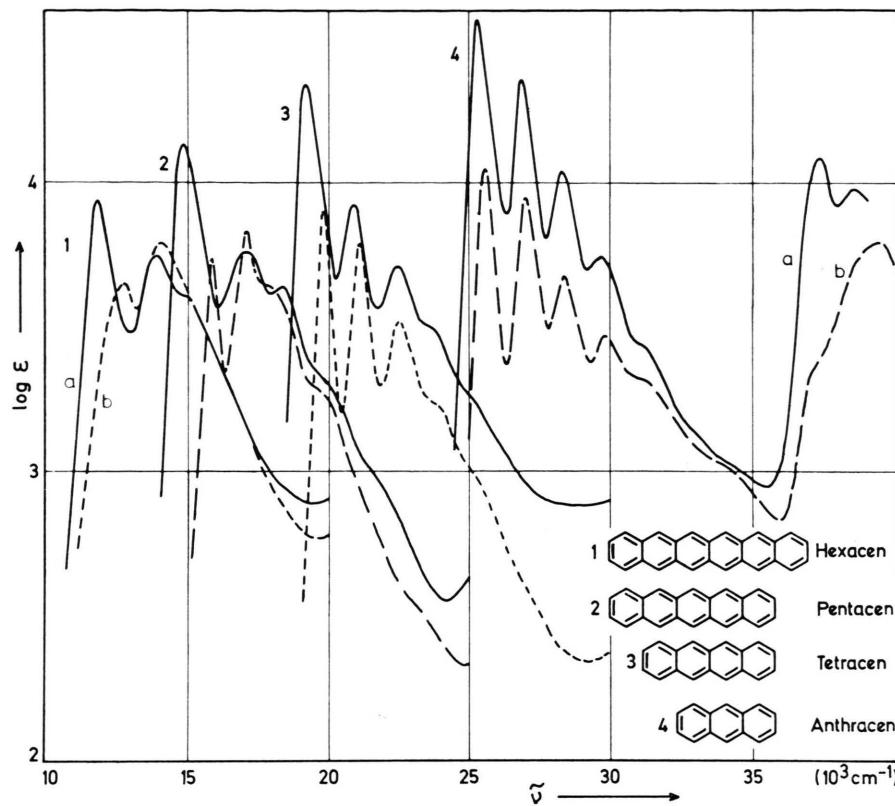


Abb. 2.  
Vergleich der  ${}^1\text{L}_\alpha$ -Banden  
der Kristallspektren von  
verschiedenen Acenen.  
 $E$ -Vektoren senkrecht zu  
einander.

des Hexacens extrapoliert, so hätten wir eine Aufspaltung von  $1800$  statt  $950\text{ cm}^{-1}$  nachweisen müssen. Der erste Schwingungsbegleiter ( $0-1$ -Übergang) zeigt immer noch eine deutliche Aufspaltung von  $200\text{ cm}^{-1}$ .

Das Intensitätsverhältnis der beiden  $0-0$ -Komponenten beträgt  $2:1$ . Die Änderung des Polarisationsverhältnisses der Schwingungsbande muß mit einer Überlagerung mit der  ${}^1\text{L}_\beta$ - bzw.  $\alpha$ -Bande erklärt werden, die bei Tetracen und Pentacen in der entsprechenden Lage nachgewiesen wurde<sup>5</sup>.

Im folgenden Minimum sind weitere schwache Absorptionsbanden mit  $\epsilon < 10^3$  zu finden, die jedoch keine einwandfreie Identifizierung gestatten. Die sehr intensive  ${}^1\text{B}_1$ - bzw.  $\beta$ -Bande der Acene ist in bekannter Weise breit und unstrukturiert. Ihre Maxima liegen bei  $30\,400$  und  $32\,300\text{ cm}^{-1}$ . Daran schließt sich ein weiteres Absorptionsminimum ohne klare Strukturierung an.

Die in Abb. 1 dargestellten Spektren wurden an verschiedenen Kristallen unterschiedlicher Dicke in guter Übereinstimmung gemessen<sup>9</sup>. Die Schichtdicke der Kristalle war nur in einem Falle zuverlässig bestimmbar (Leitz-Auflichtinterferenzmikroskop).

Diese diente zur Berechnung der angegebenen Extinktionskoeffizienten, die nicht auf zusätzliche Reflexionsverluste korrigiert sind.

In Abb. 2 sind zum Vergleich die  ${}^1\text{L}_\alpha$ -Banden aller bisher gemessenen Acene zusammengestellt. Im Gegensatz zu den Lösungsspektren, bei denen die Intensitäten mit zunehmender Ringzahl ansteigen<sup>4</sup>, fallen im Kristallspektrum die Extinktionskoeffizienten kontinuierlich ab. In gleicher Weise verringert sich auch das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten. Während für Anthracen  $\epsilon_a = 37\,000$  mit einem Intensitätsverhältnis  $\epsilon_a/\epsilon_b = 3,3:1$  ist, wird bei Hexacen  $\epsilon_a = 8700$  mit  $\epsilon_a/\epsilon_b = 2:1$ . Die Orientierungen der Moleküle in den Kristallpackungen bestätigen, soweit die Werte vorliegen<sup>10</sup>, eine Verkleinerung der beobachteten Polarisationsverhältnisse.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für eine Forschungsbeihilfe. Herrn Prof. E. Clar, ehemals Universität Glasgow, Schottland, danken wir an dieser Stelle für die Überlassung des Hexacens.

- <sup>1</sup> E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons, New York 1964.  
<sup>2</sup> K. F. Lang u. M. Zander, Chem. Ber. **96**, 707 [1963].  
<sup>3</sup> B. E. Stacey u. M. P. Satchell, J. Chem. Soc. C **1971**, 468.  
<sup>4</sup> M. Pestemer u. D. Brück, Absorptionsspektroskopie im Sichtbaren und Ultravioletten aus Methoden der organischen Chemie, in Heuben-Weyl „Methoden der organischen Chemie“, 4. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart 1955.  
<sup>5</sup> V. Zanker u. P. O. Dreyer, Z. Angew. Phys. **24**, 151 [1968].  
<sup>6</sup> R. B. Campbell u. J. M. Robertson, Acta Cryst. **15**, 289 [1962].  
<sup>7</sup> H.-H. Perkampus u. L. Pohl, Theor. Chim. Acta **1**, 116 [1963].  
<sup>8</sup> J. R. Platt, J. Chem. Phys. **17**, 484 [1949].  
<sup>9</sup> R. Luger, Diplomarbeit, München 1972.  
<sup>10</sup> W. J. Cruickshank, Acta Cryst. **9**, 915 [1956]; Acta Cryst. **10**, 470 [1957].