

# Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie großer Moleküle

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln  
vorgelegt von  
**Helge Haberkern**  
aus Metz/Frankreich

Köln 2002

Berichtersteller: Priv.-Doz. Dr. P. Swiderek  
Prof. Dr. G. Hohlneicher

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Mai 2002

# Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit von März 1999 bis Mai 2002 am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln angefertigt.

Meiner akademischen Lehrerin, Frau Priv.-Doz. Dr. Petra Swiderek, danke ich herzlich für die intensive Unterstützung, Hilfe und stete Diskussionsbereitschaft bei der Erstellung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G. Hohlneicher danke ich herzlich für die Möglichkeit der Erstellung dieser Arbeit und die gewährte Freiheit der Forschung.

Herrn Dr. Oliver Kröhl danke ich für die Einarbeitung in die Kölner EELS-Apparatur sowie seine Hilfe und Begleitung bei allen Höhen und Tiefen dieser Arbeit.

Bei Frau Dr. Britta Götz bedanke ich mich für ihre Bereitschaft zur kritischen Diskussion und Hilfe bei der Lösung apparativer und theoretischer Probleme.

Herrn Dr. Johannes Weber danke ich für seine stete Bereitschaft und Geduld bei der Bewältigung von Problemen der theoretischen Chemie und der Informatik.

Bei Herrn Dr. Helmut Winterling möchte ich mich für seine Hilfsbereitschaft bei apparativen Fragestellungen bedanken.

Mein herzlicher Dank gilt weiterhin Herrn AOR Dr. Horst Gonska für seine Unterstützung in vielen administrativen Angelegenheiten und jeglicher anderen Art.

Insbesondere danke ich der gesamten feinmechanischen Werkstatt und ihrem Leiter, Herrn Metzner, für das Interesse an dieser Arbeit, die unkomplizierte Hilfsbereitschaft und ihren grenzenlosen Einsatz bei der Lösung technischer Probleme.

Alle anderen Mitarbeitern des Lehrstuhls danke ich für die anregende und angenehme Arbeitsatmosphäre.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Elektronenstreuung . . . . .	4
2.1.1	Dipolstreuung . . . . .	4
2.1.2	Stoßstreuung . . . . .	12
2.1.3	Resonante Streuung . . . . .	13
2.1.4	Mehrfachstreuung . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>20</b>
3.1	Das Vakuumkammersystem . . . . .	20
3.2	Probenträger und Probenpräparation . . . . .	21
3.3	Das Spektrometer . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Thiophen und Bithiophen</b>	<b>27</b>
4.1	Einleitung . . . . .	27
4.2	Experimentelles . . . . .	30
4.3	Wachstum von Thiophenfilmen . . . . .	31
4.3.1	RAIRS-Messungen an Thiophenfilmen . . . . .	31
4.3.2	EEL-Schwingungsspektren von Thiophenfilmen . . . . .	36
4.4	Schwingungsspektren von Bithiophenfilmen . . . . .	44
4.5	Elektronische Spektren von Thiophen . . . . .	48
4.6	Elektronische Spektren von Bithiophen . . . . .	52

4.7	Rechnungen zu Thiophen . . . . .	54
4.8	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	63
4.8.1	Struktur von Thiophenfilmen . . . . .	63
4.8.2	Triplettzustände in Thiophen und Bithiophen . . . . .	65
4.8.3	Vergleich mit anderen 5-Ring-Systemen . . . . .	66
4.8.4	Das FEMO-Modell . . . . .	67
4.8.5	Eignung des FEMO-Modells und semiempirischer Rechnungen für die Beschreibung von $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergängen . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Pyren</b>	<b>75</b>
5.1	Einleitung . . . . .	75
5.2	Experimentelles . . . . .	76
5.2.1	Abschätzung der Schichtdicke . . . . .	77
5.3	EEL-Schwingungsspektren von Pyrenfilmen . . . . .	80
5.4	Elektronische EEL-Spektren von Pyren . . . . .	87
5.4.1	Elektronisches Übersichtsspektrum eines kalt aufgedampften Pyrenfilms . . . . .	87
5.4.2	EEL-Ausschnittsspektren eines kalt aufgedampften Pyrenfilms . . . . .	88
5.4.3	EEL-Ausschnittsspektren getemperter Pyrenfilme . . . . .	90
5.5	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	98
<b>6</b>	<b>Phthalocyanin</b>	<b>105</b>
6.1	Einleitung . . . . .	105
6.2	Experimentelles . . . . .	106
6.3	Schwingungsspektren von Phthalocyanin . . . . .	107
6.4	Elektronische Spektren von Phthalocyanin . . . . .	115
6.5	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	124
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>126</b>
<b>A</b>	<b>Spektrensimulation</b>	<b>128</b>
	Literaturverzeichnis . . . . .	137

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Fouriertransformierte des zeitlich veränderlichen Feldes $E(t)$ . . . . .	5
2.2	Vektorielle Darstellung der Lage des Elektrons $e^-$ und seiner Bildladung $e^+$ im Metall . . . . .	6
2.3	Streuprozesse und Wellenvektoren an unbedeckter und bedeckter Metalloberfläche . . . . .	9
2.4	Intensitätsverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen . . . . .	11
2.5	Dynamisches Dipolfeld oszillierender Molekülkerne und im Metall induzierter Bilddipol . . . . .	12
2.6	Mehrfachstreuung eines Elektrons in einem molekularen Film . . . . .	15
3.1	Schematischer Aufbau der EELS-Apparatur mit Gaseinlaßsystem . . . . .	21
3.2	Schematischer Aufbau des Schleusensystems . . . . .	23
3.3	Das EEL-Spektrometer . . . . .	24
3.4	<i>Specular-</i> und <i>Off-Specular-</i> Stellung des Spektrometers . . . . .	25
4.1	Strukturformeln von Thiophen und Bithiophen . . . . .	27
4.2	Phasendiagramm von Thiophen . . . . .	29
4.3	RAIR-Spektren von 1T-Filmen auf Pt(111) bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	32
4.4	IRRAS-Spektren von 1T-Filmen auf Pt(111) bei 125 K unterschiedlichen Bedeckungsgrads (Ausschnitt im Bereich von $\nu_3(a_1)$ und $\nu_{19}(b_2)$ ) . . . . .	34
4.5	Bandenintensitäten in den IRRAS-Spektren von 1T-Filmen auf Pt(111) bei 125 K in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad . . . . .	35
4.6	Schwingungsspektrum eines bei 33 K aufgedampften Multilagenfilms von Thiophen (3 mTorr $\equiv$ 10 Lagen, <i>Specular-</i> Geometrie, $E_0=10.5$ eV) . . . . .	36

4.7	Spektren von bei 33 K aufgedampften Thiophenfilmen verschiedener Schichtdicke ( <i>Specular</i> -Geometrie, $E_0=6.5$ eV) . . . . .	40
4.8	Abhängigkeit der absoluten Intensität des elastischen Peaks vom Bedeckungsgrad . . . . .	41
4.9	Abhängigkeit der absoluten Intensitäten der Schwingungsmoden vom Bedeckungsgrad . . . . .	41
4.10	Lage des Maximums der $\nu_{19}(b_2)$ -Bande in Abhängigkeit von der Filmdicke . . . . .	42
4.11	Spektren von bei verschiedenen Temperaturen aufgedampften und getemperten Thiophenfilmen (3 Lagen, $E_0=10.5$ eV) . . . . .	43
4.12	Lage des Maximums der $\nu_{19}(b_2)$ -Bande in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	44
4.13	Schwingungsspektrum eines Films von Bithiophen der Dicke von 20 Lagen bei 33 K ( <i>Specular</i> -Geometrie, $E_0=10.5$ eV) . . . . .	45
4.14	Elektronisches Spektrum eines bei 33 K aufgedampften 10 Lagen dicken Films von 1T ( <i>Specular</i> -Geometrie, $E_0=10.5$ eV) . . . . .	49
4.15	Spektrum der $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande eines bei 33 K aufgedampften 10 Lagen dicken Films von 1T ( <i>Specular</i> -Geometrie, $E_0=6.5$ eV) . . . . .	50
4.16	Spektrum der $S_0 \rightarrow T_2$ -Bande eines bei 33 K aufgedampften 10 Lagen dicken Films von 1T ( <i>Specular</i> -Geometrie, $E_0=10.5$ eV) . . . . .	50
4.17	EEL-Gasphasenspektrum von 1T . . . . .	51
4.18	Spektrum eines bei 33 K aufgedampften 20 Lagen dicken Films von 2T ( <i>Specular</i> -Geometrie, $E_0=10.5$ eV) . . . . .	52
4.19	Vergleich von EEL- und UV-Spektrum von 2T im Bereich des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs . . . . .	53
4.20	Bezeichnung der Strukturparameter für die aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Geometrien für 1T . . . . .	56
4.21	$\nu_8(a_1)$ -Mode von 1T im $T_1$ -Zustand . . . . .	59
4.22	EEL-Spektrum der $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/6-31+G(2d,2p)) . . . . .	60
4.23	EEL-Spektrum der $S_0 \rightarrow T_2$ -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/6-31+G(2d,2p)) . . . . .	61
4.24	$\nu_3(a_1)$ -Mode von 1T im $T_2$ -Zustand . . . . .	62
4.25	$\nu_7(a_1)$ -Mode von 1T im $T_2$ -Zustand . . . . .	63

4.26	FEMO-Fit für den (0-0)- $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang in nT . . . . .	73
4.27	Vergleich zwischen experimentellen und INDO/MRD-CI-Energien für nT in Abhängigkeit von der Monomerenanzahl . . . . .	74
5.1	Strukturformel des Pyrens . . . . .	75
5.2	Schwingungsspektrum eines Multilagenfilms von Pyren auf Pt bei 20 K	80
5.3	Schwingungsspektren von Pyrenfilmen unterschiedlicher Dicke bei 33K	83
5.4	Schwingungsspektrum eines Pyrenfilms durch Aufdampfen direkt vor dem Substrat . . . . .	85
5.5	Schwingungsspektren von Mulilagenfilen von Pyren, aufgedampft unter verschiedenen Bedingungen . . . . .	86
5.6	EEL- und UV-Spektrum von Pyren . . . . .	87
5.7	EEL-Ausschnittsspektren eines kalt aufgedampften Pyrenfilms . . . . .	89
5.8	Spektren getemperter Pyrenfilme (1.8 eV bis 4.3 eV) . . . . .	92
5.9	Spektren getemperter Pyrenfilme (2.0 eV bis 2.3 eV) . . . . .	94
5.10	Spektren getemperter Pyrenfilme (3.2 eV bis 3.6 eV) . . . . .	95
5.11	UV-Absorptionsspektren an einem dicken Pyrenfilm . . . . .	97
5.12	Anregungsenergien in einem kristallinen molekularen Festkörper . . .	100
6.1	Strukturformel des Phthalocyanins ( $H_2Pc$ ). . . . .	105
6.2	Schwingungsspektren von $H_2Pc$ . . . . .	108
6.3	Der Mehrfachverlustbereich im EEL-Schwingungsspektrum eines bei 33 K erzeugten $H_2Pc$ -Films . . . . .	110
6.4	Der Mehrfachverlustbereich im den EEL-Schwingungsspektrum eines bei 310 K erzeugten $H_2Pc$ -Films . . . . .	112
6.5	Elektronische Spektren von bei 33 K erzeugten $H_2Pc$ -Filmen einer Dicke von 5 Monolagen bei verschiedenen Energien in verschiedenen Modi ( <i>Specular</i> -Geometrie). . . . .	116
6.6	Ausschnitte elektronischer Spektren von bei 33 K erzeugten $H_2Pc$ -Filmen einer Dicke von 5 Monolagen bei verschiedenen Energien in verschiedenen Modi ( <i>Specular</i> -Geometrie). . . . .	117
6.7	Elektronische Spektren von bei verschiedenen Temperaturen erzeugten $H_2Pc$ -Filmen . . . . .	118



6.8	Der Mehrfachstrebereich im elektronischen Spektrum eines bei 33 K erzeugten H <sub>2</sub> Pc-Films . . . . .	120
6.9	Der Mehrfachstrebereich im elektronischen Spektrum eines bei 310 K erzeugten 5 Monolagen dicken H <sub>2</sub> Pc-Films . . . . .	122
A.1	EEL-Spektrum der S <sub>0</sub> →T <sub>1</sub> -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/6-311+G(d,p)) . . . . .	129
A.2	EEL-Spektrum der S <sub>0</sub> →T <sub>1</sub> -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/cc-pVTZ) . . . . .	130
A.3	EEL-Spektrum der S <sub>0</sub> →T <sub>1</sub> -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/6-311+G(2d,2p)) . . . . .	131
A.4	EEL-Spektrum der S <sub>0</sub> →T <sub>1</sub> -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/AUG-cc-pVDZ) . . . . .	132
A.5	EEL-Spektrum der S <sub>0</sub> →T <sub>1</sub> -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/6-311+G(d,p)) . . . . .	133
A.6	EEL-Spektrum der S <sub>0</sub> →T <sub>1</sub> -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/cc-pVTZ) . . . . .	134
A.7	EEL-Spektrum der S <sub>0</sub> →T <sub>1</sub> -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/6-311+G(2d,2p)) . . . . .	135
A.8	EEL-Spektrum der S <sub>0</sub> →T <sub>1</sub> -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/AUG-cc-pVDZ) . . . . .	136

# Tabellenverzeichnis

3.1	Die Spektrometerelemente . . . . .	24
4.1	Strukturdaten 1T . . . . .	29
4.2	Fundamentalschwingungen 1T . . . . .	37
4.3	Schwingungen im EEL-Spektrum des amorphen Multilagenfilms von 2T und Vergleich mit anderen Messungen und Rechnungen . . . . .	47
4.4	Skalierungsfaktoren für berechnete Schwingungsfrequenzen von 1T . . . . .	55
4.5	Strukturparameter für 1T aus quantenchemischen Rechnungen . . . . .	57
4.6	Frequenzen und B-Werte für 1T aus quantenchemischen Rechnungen . . . . .	58
4.7	Anregungsenergien weiterer 5-Ring-Systeme aus anderen EEL-Experimenten und dieser Arbeit . . . . .	67
4.8	Anregungsenergien von Butadien in der Gasphase aus EEL-Experiment . . . . .	67
4.9	Energien verschiedener elektronischer Übergänge in Oligothiophenen . . . . .	70
4.10	Fitparameter und effektive Bindungslängen für nT nach dem FEMO-Modell aus früheren Anpassungen . . . . .	72
4.11	Experimentell bestimmte Triplettenergien für nT . . . . .	72
4.12	Erhaltene FEMO-Modell-Parameter aus Anpassung von Gl. (4.9) durch Levenberg-Marquardt-Algorithmus . . . . .	73
5.1	IR-aktive Fundamentalmoden des Pyrens . . . . .	82
5.2	Durch EELS im Rahmen dieser Arbeit bestimmte elektronische Übergänge des Pyrens . . . . .	96
5.3	Experimentell bestimmte elektronische Übergänge des Pyrens und Vergleich mit Literaturdaten . . . . .	102
6.1	Schwingungen von H <sub>2</sub> Pc . . . . .	114

6.2	Zuordnung der Signale in den elektronischen Spektren der bei 33 K und 310 K aufgedampften H <sub>2</sub> Pc-Filme . . . . .	123
6.3	Triplettzustände von H <sub>2</sub> Pc und seinen Metallkomplexen . . . . .	124

# Kapitel 1

## Einleitung

Niederenergetische Elektronen sind eine empfindliche Sonde zur Untersuchung von Proben unterschiedlichster Art. Bei der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (engl. **Electron Energy Loss Spectroscopy**, kurz EELS) treffen Elektronen definierter kinetischer Energie auf Materie und können bei inelastischen Streuvorgängen einen Teil ihrer Energie abgeben und Rotations-, Vibrations- oder elektronische Übergänge anregen [1, 2]. Das vom Elektron am Ort der Probe erzeugte zeitabhängige elektrische Feld induziert zum einen die Übergänge, die auch mit Methoden der optischen Spektroskopie zu beobachten sind. Zum anderen kann das Elektron die Probe polarisieren und aufgrund von Austauschwechselwirkungen spinverbotene Übergänge anregen, die optischen Methoden nicht ohne weiteres zugänglich sind. Besitzt das Elektron eine geeignete kinetische Energie, kann es sich vorübergehend an das Molekül oder Atom anlagern und ein temporäres Anion bilden, wodurch weitere Anregungskanäle geöffnet werden. Dieses Phänomen wird als Resonanz bezeichnet [3].

Zu Beginn wurde die EEL-Spektroskopie an Oberflächen hauptsächlich zur schwingungsspektroskopischen Charakterisierung von adsorbierten kleinen Molekülen eingesetzt [4, 5]. Weiterhin konnten Zersetzungsreaktionen von Adsorbaten an der Oberfläche beobachtet werden, womit die EEL-Spektroskopie zu einer wichtigen Untersuchungsmethode in der Katalyseforschung avancierte [6]. Erste Gasphasenmessungen [7–11] lieferten Informationen über die energetische Lage von Triplettzuständen, deren Relevanz in photophysikalischen und -chemischen Prozessen vor allem in ihrer langen Lebensdauer begründet ist [12, 13]. Jedoch war die instrumentelle Auflösung von 20 meV und mehr zu hoch, um aussagekräftige Analysen bezüglich der vibronischen Strukturen der Triplettbanden durchzuführen. Die apparative Entwicklung der letzten Zeit erlaubt jedoch mittlerweile die Aufnahme schwingungsaufgelöster elektronischer Spektren [14], wobei Filmen aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe besondere Aufmerksamkeit zuteil wurde [15–17].

Obwohl die EEL-Spektroskopie einen direkten Zugang zu Triplettzuständen bietet, sind diese bei großen Molekülen oft nicht bekannt. Aufgrund ihres niedrigen Dampf-

drucks scheiden sie als Proben für EEL-Untersuchungen in der Gasphase meist aus. Weiterhin liegen die Zustände zum Teil energetisch so tief, daß sie mit optischen Methoden nur schwer oder gar nicht zu erfassen sind. Das erste Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung von Verfahren zur Präparation fester Proben von Molekülen unterschiedlicher Größe, deren Dampfdrücke stark variieren. Anschließend wurden die Triplettzustände ausgewählter Systeme untersucht. Da der Ordnungszustand von molekularen Festkörpern oft das Erscheinungsbild elektronischer Anregungen verändert [18], wurde dabei auch der Einfluss von Umgebungseffekten auf die energetische Lage der Triplettzustände untersucht, indem die Temperatur bei der Probenpräparation variiert wurde. Effekte des Ordnungszustandes einer festen organischen Phase auf die Triplettzustände wurden bisher noch nicht vollständig aufgeklärt. Dieses Problem stellt einen zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit dar.

Unter den ausgewählten Substanzen sind Thiophen und Bithiophen die leichtflüchtigsten. Ihre Polymere stellen Analoga zu den Polyenen dar und weisen interessante physikalische Eigenschaften wie anisotrope Stromleitung bei Dotierung sowie Elektro- und Chemolumineszenz auf und sind damit vielversprechende Kandidaten für den Einsatz als Materialien der molekularen Elektronik und der nichtlinearen Optik [19, 20]. Für ein systematisches Verständnis der optischen und elektronischen Eigenschaften und deren Veränderung vom Monomer über das Oligomer zum Polymer ist die Kenntnis der Lage der elektronischen Zustände unentbehrlich [20]. Zur Vorhersage dieser Eigenschaften sind verlässliche theoretische Methoden erforderlich, mit denen sich die Energien der verschiedenen elektronischen Zustände in Abhängigkeit von der Kettenlänge berechnen lassen. In diesem Zusammenhang werden auf der Basis neuer experimenteller Daten für die Triplettzustände die physikalische Relevanz von Extrapolationsverfahren, die auf dem FEMO-Modell (**F**ree **E**lectron **M**olecular **O**rbital) beruhen [20–24] sowie Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen [24–27] diskutiert.

Pyren stellt aufgrund seines Dampfdrucks [28] eine besondere Herausforderung dar, denn es ist einerseits zu leichtflüchtig, als daß es im Ultrahochvakuum vorgelegt werden könnte, andererseits zu schwerflüchtig, um dampfförmig durch ein längeres Rohrsystem geleitet werden zu können. Zur Erzeugung von Molekülfilmen musste daher eine neue Probenpräparationstechnik konzipiert und konstruiert werden. Pyren ist interessant als Modellsubstanz zur Untersuchung von Umgebungseffekten, da es in zwei kristallinen Phasen auftritt, die beide dimere Strukturen aufweisen, sich aber in der molekularen Überlappung voneinander unterscheiden [29–32]. Hier wurde besonderer Wert auf die bisher unbekannt Energie des untersten Triplettzustands der amorphen Phase gelegt, um zu einem besseren Verständnis früherer Ergebnisse zu Benzol beizutragen [17].

Phthalocyanin ist das schwerflüchtigste untersuchte Molekül. Es wird als Pigment, aber auch als Lichtleiter in Laserdruckern eingesetzt [33, 34]. Weiterhin stellen dünne Filme von Phthalocyaninen bei der Herstellung von elektronischen und optoelektroni-

schen Bauteilen wie Solarzellen, Feldeffekttransistoren oder organischen LEDs eine mögliche Alternative zu anorganischen Materialien dar [35, 36]. Der Einsatz als Sensibilisator in der photodynamischen Therapie zur Bekämpfung kleiner und oberflächlicher Tumore wird zur Zeit noch erforscht [37]. Dabei spielt der langlebige unterste Triplettzustand eine entscheidende Rolle, allerdings gab es bisher keine zuverlässigen Daten bezüglich seiner Lage, da er bisher nur indirekt über SOSDF (**S**inglet-**O**xxygen **S**ensitized **D**elayed **F**luorescence) [38, 39] nachgewiesen werden konnte. Dies beruht darauf, daß die metallfreien Phthalocyanine im Gegensatz zu ihren Analoga mit einem zentralen Metallatom nicht phosphoreszieren [38, 39].

Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, daß die Präparation und Untersuchung kontrolliert abgeschiedener fester Filme der ausgewählten Substanzen im Ultrahochvakuum möglich ist. Die dazu notwendigen instrumentellen Erweiterungen der bestehenden Apparatur sowie spezielle, an den jeweiligen Dampfdruck der zu untersuchenden Substanz angepaßte experimentelle Techniken werden beschrieben. Die EELS-Experimente liefern den ersten verlässlichen Wert für den untersten angeregten Triplettzustand von Thiophen in fester Phase. Weiterhin wird erstmals der  $T_2$ -Zustand von Bithiophen beobachtet. Mit den Messungen an Pyren wird der Einfluss der amorphen Phase auf die energetische Lage des Triplettzustandes untersucht. Die Experimente zu Phthalocyanin zeigen, daß die Detektion besonders tief liegender Triplettzustände prinzipiell möglich ist, weisen aber auch auf die dabei auftretenden Probleme hin.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Elektronenstreuung

Grundlage der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie ist die Wechselwirkung niederenergetischer Elektronen mit der untersuchten Materie. Dabei treffen Elektronen definierter kinetischer Energie auf die Probe und geben bei inelastischen Streuvorgängen unter Anregung von Rotations-, Vibrations- oder elektronischen Übergängen einen Teil ihrer ursprünglichen kinetischen Energie  $E_0$  ab [1, 2]. Im folgenden werden die verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen der Dipolstreuung, der Stoßstreuung und der resonanten Streuung vorgestellt und deren physikalische Grundlagen erläutert. Hierbei wird berücksichtigt, daß die Experimente im Rahmen dieser Arbeit an Substanzfilmen durchgeführt wurden, die auf einer metallischen Substratoberfläche aufgedampft wurden. Ebenfalls dargestellt wird der Effekt von mehrfachen inelastischen Streuvorgängen auf die erhaltenen Spektren.

#### 2.1.1 Dipolstreuung

Unter dem Begriff Dipolstreuung versteht man eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen Elektron und Molekül, bei der das Elektron ab einem Abstand von etwa  $100 \text{ \AA}$  Übergänge im Molekül induzieren kann [40]. Ziel der folgenden Betrachtungen ist die Bestimmung des Streuquerschnitts der Anregungen durch diesen Mechanismus. Das verwendete Modell wurde ursprünglich zur Diskussion der Schwingungsanregung in einer Probe entworfen, die auf einem Metallsubstrat adsorbiert ist. Dazu wird vereinfachend angenommen, daß die Metalloberfläche eben und strukturlos ist. Weiterhin werden Wechselwirkungen der Probenmoleküle untereinander vernachlässigt [40, 41].

Ein Elektron, das sich in Richtung der Probe bewegt, erzeugt am Ort des Moleküls ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld  $E(t)$ , dessen Fouriertransformierte in Abb. (2.1) dargestellt ist. Das kontinuierliche Frequenzband erleidet bei  $\omega_c = v/d$  einen starken Intensitätsverlust. Dabei sind  $v$  die Geschwindigkeit des Elektrons und  $d$  sein Abstand zur Oberfläche (Abb.(2.1)). Das in der Nähe der Oberfläche befindliche Elek-

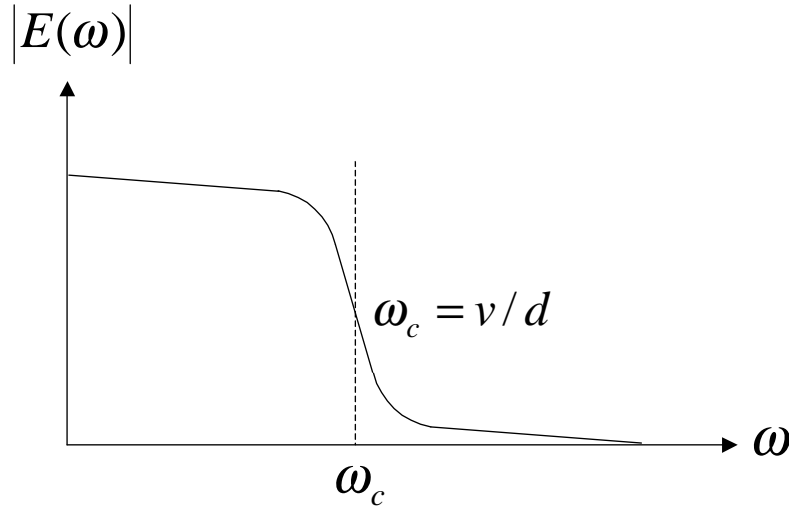


Abbildung 2.1: Fouriertransformierte des zeitlich veränderlichen Feldes  $E(t)$  in der Frequenzdarstellung [41].

tron beeinflusst gleichzeitig die Elektronen im Metall, die versuchen, das äußere elektrische Feld  $E(t)$  abzuschirmen. Aus der so im Metall entstehenden fluktuierenden Ladungsdichte resultiert ein zusätzlicher Beitrag zum effektiv wirkenden elektrischen Feld am Ort des Moleküls. Um dieses Feld bestimmen zu können, wird das Konzept der Bildladung eingeführt. Dabei wird die fluktuierende Ladungsdichte im Metall durch die Bildladung des Elektrons ersetzt. Die Fouriertransformation des zeitlich veränderlichen elektrischen Feldes  $E(t)$  ist gegeben durch

$$\vec{E}(t) = \int d\omega \vec{E}(\omega) \exp(-i\omega t) \quad (2.1)$$

Beträgt die Energie einer Schwingung in der Probe  $\hbar\omega_{vib}$ , so führt nur die Komponente  $\vec{E}(\omega_{vib}) \exp(-i\omega_{vib}t)$  zu seiner Anregung. Dabei wird die Lebensdauer des angeregten Schwingungszustands als unendlich angenommen. Dementsprechend muß auch nur die entsprechende Ladungsfluktuation im Metall mit der Frequenz  $\omega_{vib}$  Berücksichtigung finden, während die übrigen vernachlässigt werden können. Da die Anregungsenergie  $\omega_{vib}$  mit etwa 0.1 eV deutlich geringer ist als die Plasmafrequenz  $\omega_p$  der Elektronen im Metall (etwa 10 eV), können die Metallelektronen dem mit  $\exp(-i\omega_{vib}t)$



variierenden Feld nahezu unmittelbar folgen, so daß das Konzept der Bildladung gerechtfertigt ist. Um das elektrische Feld quantitativ zu bestimmen, wird ein punktförmiges Molekül dermaßen in den Ursprung eines Koordinatensystems gelegt, daß Substratoberfläche und xy-Ebene zusammenfallen und die z-Achse aus dem Metall herauszeigt (Abb. (2.2)). Für die Feldstärke ergibt sich dann aus dieser vektoriellen Darstellung ausgehend vom Coulomb-Gesetz [41]:

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{e\vec{r}}{|\vec{r}|^3} - \frac{e(\vec{r}' - 2\vec{n}\vec{n} \cdot \vec{r}')}{|\vec{r}'|^3} \right] = \frac{e}{2\pi\epsilon_0} \frac{\vec{n}\vec{r}}{|\vec{r}|^3} \cdot \vec{n} \quad (2.2)$$

- $\vec{E}$  = elektrischer Feldvektor
- $\vec{n}$  = Einheitsvektor in z-Richtung
- $\vec{r}$  = Ortsvektor des Elektrons
- $\vec{r}'$  =  $(\vec{r} - 2 \cdot \vec{n}(\vec{n}\vec{r}))$   
Ortsvektor der Bildladung
- $|\vec{r}| = |\vec{r}'|$

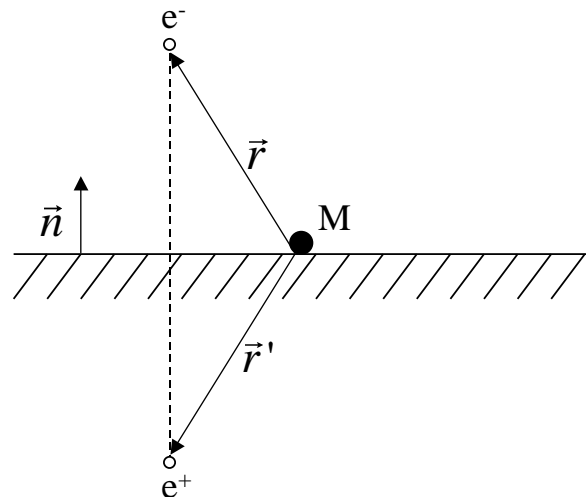


Abbildung 2.2: Vektorielle Darstellung der Lage des Elektrons  $e^-$  und seiner Bildladung  $e^+$  im Metall (schraffierte Fläche) relativ zum Molekül M [41].

Der so erhaltene elektrische Feldvektor steht senkrecht auf der Substratoberfläche und kann dementsprechend nur Schwingungen anregen, deren Übergangsdipolmomente eine nicht verschwindende z-Komponente aufweisen. Dieses Phänomen wird auch als Oberflächenwahlregel bezeichnet. Im Rahmen der Dipolnäherung werden bei der Wechselwirkung zwischen Molekül und Elektron nur das Monopol des Elektrons und das Übergangsdipolmoment des Moleküls berücksichtigt. Für den Operator der Wechselwirkungsenergie  $\hat{H}'$  ergibt sich dann:

$$\hat{H}' = \hat{\mu}\vec{E} \quad (2.3)$$

Dabei sind  $\hat{\mu}$  der Vektoroperator des Dipolübergangsmoments des Moleküls und  $\vec{E}$  der elektrische Feldvektor, dessen Wert sich aus Gl. (2.2) ergibt. Neben der Oberflächenauswahlregel ergibt sich damit als zusätzliches Kriterium aus Gl. (2.3), daß die entsprechende Schwingung IR-aktiv sein muß.

Für eine quantenmechanische Beschreibung des inelastischen Streuvorgangs wird zunächst die elastische Reflexion der Elektronen an der reinen Metalloberfläche betrachtet. Dabei wird vorausgesetzt, daß der Reflektionskoeffizient  $R$  für die Elektronen an der Metalloberfläche konstant ist. Bei realen Metalloberflächen ist  $R$  eine Funktion der Elektronenenergie und des Einfallswinkels [5, 42], bei niedrigen Elektronenenergien von einigen eV ist die Näherung,  $R$  als konstant zu betrachten, aber zulässig [40, 43]. Außerdem wird die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und seiner Bildladung im Metall vernachlässigt [40, 41, 44]. Haben alle einfallenden Elektronen den gleichen Wellenvektor  $\vec{k}$ , dann ist ihre Wellenfunktion gegeben durch [41]:

$$\Psi(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \quad (2.4)$$

Für die Energie des Elektrons mit der Masse  $m_e$  erhält man [41]:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e} \quad (2.5)$$

Analog zu Gl. (2.4) ergibt sich für die Wellenfunktion der in Spiegelrichtung elastisch gestreuten Elektronen mit Wellenvektor  $\vec{k}'$  [41]:

$$\Psi(\vec{k}') = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \exp[i(\vec{k}'\vec{r} - \omega t + \phi)] \quad (2.6)$$

Aufgrund der elastischen Reflexion ist  $\vec{k}' = \vec{k} - 2\vec{n}\vec{n}\vec{k}$  beziehungsweise  $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$ . Der Summand  $\phi$  berücksichtigt die Phasenverschiebung durch die Reflexion der Elektronen an der Metalloberfläche. Ein- und ausfallender Elektronenstrahl interferieren in einer makroskopischen Region oberhalb der Oberfläche (karierte Fläche in Abb. (2.3)). In diesem Bereich ergibt sich die Wellenfunktion durch die Überlagerung von  $\Psi(\vec{k})$  (Gl. (2.4)) und  $\Psi(\vec{k}')$  (Gl. (2.6)) [41]:

$$\Phi(\vec{k}, \vec{k}') = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} (\exp[i\vec{k}\vec{r}] + \exp[i(\vec{k}'\vec{r} - \omega t + \phi)]) \exp[-i\omega t] \quad (2.7)$$

Gl. (2.7) beschreibt im Rahmen der verwendeten Näherungen eine Lösung des stationären Zustands für  $\hat{H}' = 0$ . Bei bedeckter Metalloberfläche besteht die Möglichkeit der Schwingungsanregung und somit ist  $\hat{H}' = \hat{\mu}\vec{E}$ . Der Streuquerschnitt dieser Anregung berechnet sich aus der Anzahl der Elektronen, die pro Zeiteinheit und Einheitsfläche auf die Oberfläche treffen. Diese hängt von der Elektronendichte im Strahl  $|\xi(k_0)|^2$  und der senkrechten Komponente  $v_{\perp}$  der Elektronengeschwindigkeit  $v_0$  ab [41]:

$$I = (2\pi)^{-3} |\xi(k_0)|^2 v_{\perp} = (2\pi)^{-3} v_0 \cos\theta = (2\pi)^{-3} \frac{p_0}{m} \cos\alpha \quad (2.8)$$

Dabei sind:

- $I$  = Anzahl der Elektronen, die pro Zeiteinheit auf die Oberfläche treffen
- $v_0$  = Geschwindigkeit der Elektronen
- $\alpha$  = Winkel zwischen einfallendem Elektronenstrahl und Probennormaler  $\vec{n}$

Die Wahrscheinlichkeit für einen Anregungsvorgang vor beziehungsweise nach der elastischen Reflexion an der Metalloberfläche ist gleich, daher läßt sich die Reihenfolge beider Prozesse nicht unterscheiden. Weiterhin ist aufgrund der Langreichweitigkeit des Anregungsmechanismus zum Zeitpunkt der Anregung der Ort des Elektrons nicht zwingend identisch mit dem des Moleküls. Mögliche Prozesse sind in Abb. (2.3) skizziert. Der gesamte Streuprozess wird dementsprechend durch die Überlagerung der Wellenfunktionen  $\Phi(\vec{k}_0, \vec{k}'_0)$  und  $\Phi(\vec{k}_1, \vec{k}'_1)$  beschrieben. Erfährt ein Molekül im Schwingungsgrundzustand  $|\chi_i\rangle$  eine Anregung der Energie  $\hbar\omega_{vib}$  und befindet sich danach im Zustand  $|\chi_f\rangle$ , dann ergeben sich die Gesamtwellenfunktionen vor und nach der Anregung jeweils aus den Produkten der Molekülwellenfunktionen des entsprechenden Zustands und der aus Gl.(2.7) definierten Wellenfunktion:

$$\Psi_{vor} = |\chi_i \Phi(\vec{k}_0, \vec{k}'_0)\rangle \quad (2.9)$$

$$\Psi_{nach} = |\chi_f \Phi(\vec{k}_1, \vec{k}'_1)\rangle \quad (2.10)$$

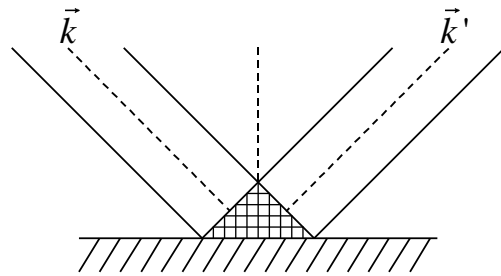
Dabei sind  $\vec{k}_0$  und  $\vec{k}_1$  die Wellenvektoren vor und nach der Schwingungsanregung,  $\vec{k}'_0$  und  $\vec{k}'_1$  die Wellenvektoren nach Reflexion an der Metalloberfläche.

Mit Fermis Goldener Regel [46] kann nun die Übergangsrate  $\dot{P}$  für die Anregung des Moleküls von  $|\chi_i\rangle$  nach  $|\chi_f\rangle$  berechnet werden [40, 41]:

$$\dot{P} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle \Psi_{nach} | \hat{H}' | \Psi_{vor} \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega_{vib} + \hbar\omega_1 - \hbar\omega_0) \quad (2.11)$$

mit

a) unbedeckte Metalloberfläche



b) bedeckte Metalloberfläche

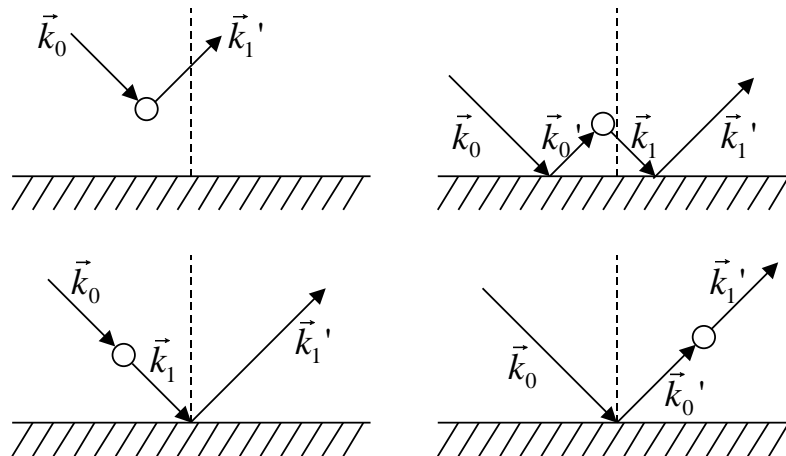
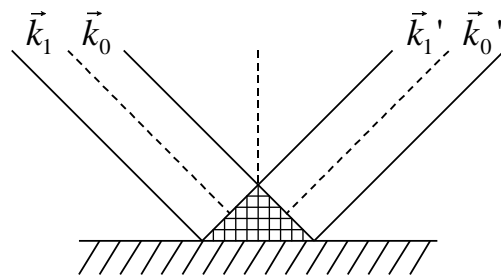


Abbildung 2.3: Streuprozesse und Wellenvektoren an unbedeckter (a)) und bedeckter Metalloberfläche (b)) [41,45]. Das Metall ist schraffiert dargestellt, die karierte Fläche kennzeichnet den Interferenzbereich von ein- und ausfallendem Elektronenstrahl.

$$\begin{aligned}
\hat{H}' &= \text{Operator der Wechselwirkungsenergie zwischen Elektron} \\
&\quad \text{und Molekül (vgl. Gl. (2.3))} \\
\hbar\omega_{vib} &= \text{Anregungsenergie der Schwingung} \\
\hbar\omega_0, \hbar\omega_1 &= \text{Elektronenenergie vor und nach dem Streuprozess}
\end{aligned}$$

Zur Berechnung des entsprechenden Streuquerschnitts  $\sigma$  wird  $\dot{P}$  durch die Anzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit auf die Oberfläche treffenden Elektronen  $I$  aus Gl. (2.8) dividiert und anschließend über alle möglichen Endzustände integriert. Dabei entsprechen die Endzustände den in die Raumwinkelelemente  $d\Omega$  inelastisch gestreuten Elektronen. Mit den Impulsbeträgen  $p_0$  und  $p_1$  für die Elektronen vor und nach der Streuung ergibt sich für  $\sigma$  [41]:

$$\sigma = \frac{m_e^2 (2\pi)^4 p_1}{\hbar^4 \cos\alpha p_0} \int d\Omega \left| \langle \Psi_{nach} | \hat{H}' | \Psi_{vor} \rangle \right|^2 \quad (2.12)$$

Mit den Gln. (2.2), (2.3) und (2.12) läßt sich ein differentieller Streuquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  berechnen, mit dem sich die Intensität der Streuung in eine beliebige Raumrichtung ermitteln läßt [41]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{m_e \mu e}{\pi \epsilon \hbar^2} \right) \frac{p_1}{p_0} \frac{1}{\cos\alpha} \left| 2\pi^2 \langle \Phi(\vec{k}_0, \vec{k}'_0) | \frac{z}{|\vec{r}|^3} | \Phi(\vec{k}_1, \vec{k}'_1) \rangle \right|^2 \quad (2.13)$$

Der Term  $\mu = |\langle \chi_i | \mu_z | \chi_f \rangle|$  entspricht der z-Komponente des Übergangsdipolmoments für die Anregung  $|\chi_i\rangle \rightarrow |\chi_f\rangle$ . Durch Umrechnen des Matrixelements aus Gl. (2.13) unter Verwendung der expliziten Ausdrücke für  $\Phi(\vec{k}_0, \vec{k}'_0)$  und  $\Phi(\vec{k}_1, \vec{k}'_1)$  aus Gl. (2.7) ergibt sich ein Integral, dessen Exponentialterme die in Abb. (2.3) dargestellten Vorgänge beschreiben [41]:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi(\vec{k}_1, \vec{k}'_1) | \frac{z}{|\vec{r}|^3} | \Phi(\vec{k}_0, \vec{k}'_0) \rangle &= \int_{z \geq 0} d^3r \frac{z}{|\vec{r}|^3} (exp[i(k_0 - k_1)r] \\
&\quad + exp[i(k'_0 - k'_1)r] + exp[i(k'_0 - k_1)r + \varphi] \\
&\quad + exp[i(k_0 - k'_1)r + \varphi]) \frac{1}{(2\pi)^3} \quad (2.14)
\end{aligned}$$

Die Berechnung des Matrixelements aus Gl. (2.14) erfolgt über den Residuentensatz [40, 41]. Der auf diese Weise erhaltene Ausdruck kann unter Einbeziehung der experimentellen Bedingungen weiter vereinfacht werden. Dabei wird berücksichtigt, daß in einem EEL-Experiment die Primärenergie  $E_0$  der einfallenden Elektronen in der Regel sehr viel größer ist als die Anregungsenergie  $\hbar\omega_{vib}$  der Molekülschwingung. Aus der Langreichweitigkeit der Dipolstreuung resultiert ein geringer Impulstransfer zwischen Elektron und Molekül, woraus für den differentiellen Streuquerschnitt folgt [44]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{m_e \mu e}{\pi \epsilon_0 \hbar^2} \right)^2 \frac{p_1}{p_0} \frac{1}{\cos \alpha} \frac{|\vec{k}_0^{\parallel} - \vec{k}_1^{\parallel}|^2}{|\vec{k}_0 - \vec{k}_1|^4} \quad (2.15)$$

Dabei gibt der Term  $|\vec{k}_0^{\parallel} - \vec{k}_1^{\parallel}|$  die Änderung der Wellenvektoren des anregenden Elektrons parallel zur Oberfläche beim inelastischen Streuprozeß an, während der Ausdruck  $|\vec{k}_0 - \vec{k}_1|$  die Gesamtänderung der Wellenvektoren während der Anregung beschreibt. Abb. (2.4) gibt schematisch die aus Gl. (2.15) folgende Intensitätsverteilung der inelastisch gestreuten der Eletronen wieder. Da sich der Hauptanteil auf einen engen Winkelbereich verteilt, wird die Dipolstreuung auch als Kleinwinkelstreuung bezeichnet [43].

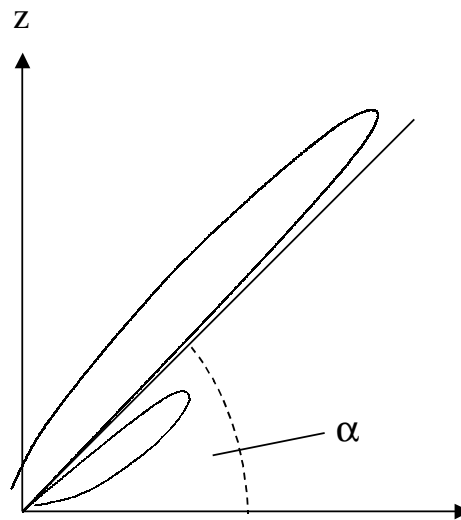


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Intensitätsverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen aus Gl. (2.15) für  $E_0=1.4$  eV,  $\alpha=47^\circ$ ,  $\Delta E=0.25$  eV [41]. Die Koordinatenachsen spannen die Ebene des im Winkel  $\alpha$  einfallenden Elektronenstrahls auf.

Die aus den Gln. (2.2) und (2.3) abgeleitete Oberflächenauswahlregel, nach der die Dipolstreuung nur IR-aktive Schwingungen mit einer Komponente des Übergangsdipolmoments in z-Richtung anregen kann, beruht auf dem Bildladungskonzept. Unter bestimmten experimentellen Bedingungen ist dieses Konzept jedoch nicht mehr anwendbar, so daß die Oberflächenauswahlregel ihre Gültigkeit verliert.

Anstatt den Streuprozeß als Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld des Elektrons und dem dynamischen Dipolmoment der Schwingung zu deuten, kann auch die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem dynamischen Dipolfeld der oszillierenden Molekülkerne zugrundegelegt werden [45]. Das dynamische Dipolfeld erzeugt

im Metall einen Bilddipol, dessen Komponenten parallel zur Oberfläche nur dann ausgelöscht werden, wenn das Elektron den Dipol und seine Bildladung im Metall als Einheit sieht [43]. Dazu muß die Wellenlänge des Elektrons viel größer sein als der Abstand  $d_0$  des Moleküls zur Metalloberfläche (Abb. (2.5)). Aus der de Broglie-Beziehung  $p = h/\lambda$  ergibt sich für Elektronen mit einer Energie von 10 eV eine Wellenlänge von etwa 3.9 Å. Folglich ist die Oberflächenauswahlregel für die meisten Moleküle in Multilagfilmen nicht mehr gültig, da sie zur Substratoberfläche einen größeren Abstand haben.

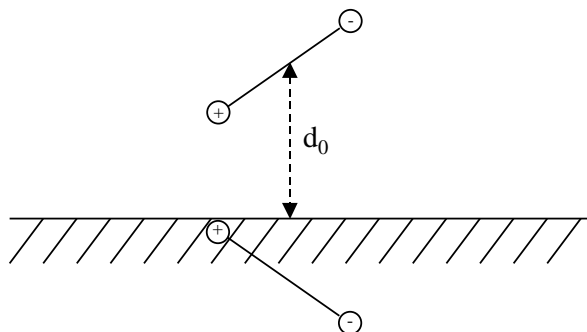


Abbildung 2.5: Dynamisches Dipolfeld oszillierender Molekülkerne und im Metall (schraffierte Fläche) induzierter Bilddipol [47].

Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Bildladungskonzepts ist, daß die Elektronen im Metall dem elektrischen Feld des in Bewegung befindlichen Elektrons unmittelbar folgen können. Das bedeutet, daß die Anregungsfrequenz  $\omega_{an}$  eines bestimmten Übergangs wesentlich kleiner als die Plasmafrequenz  $\omega_p$  der Elektronen im Metall sein muß. Für Schwingungsanregungen ist diese Bedingung erfüllt, erreicht jedoch  $\omega_{an}$  die gleiche Größenordnung wie  $\omega_p$ , so verliert das Bildladungskonzept seine Gültigkeit. Allerdings haben frühere Experimente an Benzol und Ethylen auf Pt(111) mit hohen Elektronenenergien gezeigt, daß die Oberflächenauswahlregel in diesem Fall bis zu Verlusten von etwa 12 eV anwendbar ist [48]. Unter der Annahme, daß die elektronische Anregung ausschließlich durch Dipolstreuung stattfindet und für die komplexe Dielektrizitätsfunktion des Metalls im betrachteten Energieverlustbereich die Bedingung  $\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 \leq 20$  erfüllt ist, kann die Oberflächenauswahlregel auch für elektronische Übergänge angewendet werden [49].

### 2.1.2 Stoßstreuung

Bei der Stoßstreuung werden die Elektronen im Gegensatz zur Dipolstreuung direkt am Molekül gestreut. Der geringe Abstand des anregenden Elektrons zum Molekül

von nur wenigen Å während des Prozesses der Stoßstreuung führt dazu, daß zwischen dem externen Elektron und den Elektronen des Moleküls nicht mehr unterschieden werden kann. In der quantenmechanischen Beschreibung müssen daher neben höheren Multipolen und Polarisationswechselwirkungen ebenfalls Austauschwechselwirkungen berücksichtigt werden, die die Anregung spinverbotener Übergänge ermöglichen [50, 51]. Die quantitative theoretische Erfassung dieses Streumechanismus ist dementsprechend aufwendig, daher beschränkt sich seine Beschreibung hier auf phänomenologische Aspekte.

Mit der Stoßstreuung ist eine starke Impulsänderung des Elektrons verbunden, die auf die Kurzreichweitigkeit der Wechselwirkung zurückzuführen ist. Die daraus folgende Winkelverteilung ist im Gegensatz zu der bei der Dipolstreuung beobachteten nicht auf einen kleinen Bereich konzentriert, sondern breit. Liegt ein Film mit geordneter Struktur vor, bei dem sich ein Spiegelstrahl der elastisch gestreuten Elektronen aufbauen kann, dann können unter verschiedenen Detektionswinkeln aufgenommene Verlustspektren Aufschluß über die beobachteten Streumechanismen geben, da die Intensität der durch Dipolstreuung hervorgerufenen Banden bei Abweichung von der Spiegelgeometrie zwischen Analysator und Detektor (siehe auch Kap. (3.3)) gegenüber der durch Stoßstreuung entstandenen deutlich abnimmt [17]. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen Dipol- und Stoßstreuung liegt in der Art der angeregten Schwingungen. Die Dipolstreuung vermag nur IR-aktive Schwingungen anzuregen. Dahingegen werden durch Stoßstreuung prinzipiell Schwingungen aller Symmetrien angeregt und damit auch dipolverbotene [45, 52]. Weiterhin erfahren hochfrequente Moden wie die C-H-Streckschwingung und Obertöne bei der Stoßstreuung im Vergleich zur Dipolstreuung eine verstärkte Anregung [45, 53]. Bei einzelnen Schwingungen können somit beide Mechanismen zur Anregung beitragen.

### 2.1.3 Resonante Streuung

Die resonante Streuung ist eine kurzreichweitige Wechselwirkung, bei der es zur Bildung eines Molekülanions kommt. Dieses wird als Resonanz bezeichnet und weist eine Lebensdauer zwischen  $10^{-10}$  s und  $10^{-15}$  s auf [1, 45]. Da dazu die Besetzung eines virtuellen Molekülorbitals durch ein externes Elektron notwendig ist, wird das Phänomen der Resonanz nur bei ganz bestimmten Stoßenergien beobachtet, die für das untersuchte Molekül spezifisch sind [54]. Folglich wird bei diesen Energien ein drastisch erhöhter Wirkungsquerschnitt für Anregungsprozesse beobachtet, die durch die Resonanz hervorgerufen werden. Bei einer *shape*-Resonanz wird das Elektron in einem unbesetzten Orbital des Moleküls im elektronischen Grundzustand eingefangen. Regt das einfallende Elektron das Molekül elektronisch an, bevor es eingefangen wird, so spricht man von einer *core-excited-shape*-Resonanz. Die Bezeichnung (*shape*) dieser beiden Resonanztypen ist auf die spezielle Form des Wechselwirkungspotentials zwischen Elektron und Molekül zurückzuführen, das unter Vernachlässigung der Aus-



tauschkorrelationswechselwirkung durch die Überlagerung des attraktiven Polarisationspotentials und des repulsiven Zentrifugalpotentials beschrieben werden kann [55]. Das repulsive Potential kommt durch den Drehimpuls des Elektrons im neu besetzten Molekülorbital zustande und ist proportional zu  $\frac{l(l+1)}{r^2}$ . Aus der Superposition dieser beiden Potentiale resultiert eine quasibindende Region, in die das Elektron für eine bestimmte Zeit eingefangen wird. Im Gegensatz zu den *shape*-Resonanzen wird bei der *Feshbach*-Resonanz das Elektron in einem bindenden Zustand des Moleküls eingefangen, das sich im allgemeinen in einem angeregten Zustand befindet. Voraussetzung dafür ist eine positive Elektronenaffinität des betreffenden angeregten Zustands [1].

### 2.1.4 Mehrfachstreuung

Bei der Mehrfachstreuung dringt ein Elektron in einen Film ein und erfährt mehrere Streuprozesse, die sowohl elastisch als auch inelastisch sein können [56] (Abb. (2.6)). Bei den inelastischen Prozessen ist dabei eine Anregung sowohl durch Dipol- als auch durch Stoßstreuung möglich. Dabei kann ein Elektron vor dem Eindringen in den Film oder nach dem Verlassen des Films dipolgestreut werden. Aufgrund der geringen Abstände zwischen dem Elektron und den verschiedenen Streuzentren werden die Prozesse im Film vorrangig von den kurzreichweitigen Wechselwirkungen bestimmt. Die damit verbundene hohe Impulsänderung der Elektronen führt dazu, daß die aus dem Film wieder austretenden Elektronen eine isotrope Winkelverteilung aufweisen. Jeder inelastische Streuvorgang des Elektrons bewirkt eine Verminderung seiner Primärenergie  $E_0$ , so daß sein gesamter Energieverlust sich aus der Summe der bei den einzelnen Prozessen verlorenen Energiebeträgen ergibt. Dadurch entstehen in EEL-Schwingungsspektren Verlustsignale, die im energetischen Bereich von Oberton- und Kombinationsbanden liegen und durch spezielle Analyseverfahren von diesen getrennt werden können [57, 58]. Mit abnehmender Filmdicke verringert sich die Intensität von Mehrfachverlustsignalen, da die Anzahl potentieller Streuzentren und damit auch die Wahrscheinlichkeit für das Elektron, mehrfach gestreut zu werden, sinken. So weisen Monolagenfilme keine Mehrfachverlustsignale auf [56]. Weiterhin nimmt die Signalintensität der Mehrfachverluste mit wachsender Primärenergie  $E_0$  ab, da dem Elektron dann zusätzliche elektronische Anregungskanäle zur Verfügung stehen und die Wahrscheinlichkeit für eine weitere Anregung nach bereits erfolgter Anregung abnimmt [47]. Dennoch beobachtet man auf der hochenergetischen Flanke elektronischer Übergänge meist eine Verbreiterung ('*Tailing*'), die auf das Phänomen der Mehrfachstreuung zurückzuführen ist [59].

Die Analyse des Mehrfachstreubereichs eines EEL-Spektrums kann weitere wertvolle Informationen zur Bandenzuordnung liefern. Während anhand der Aufnahme winkelaufgelöster EEL-Spektren bei geordneten Proben zwischen Banden unterschieden werden kann, die durch Dipol- und durch Stoßstreuung angeregt wurden, ist diese Methode bei ungeordneten Filmen nicht mehr anwendbar, da sich in diesem Fall kein

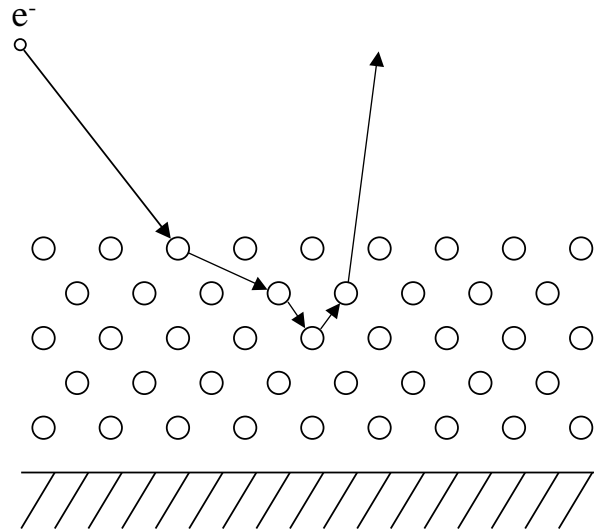


Abbildung 2.6: Mehrfachstreuung eines Elektrons in einem molekularen Film [59].

gebündelter Spiegelstrahl mehr aufbauen kann und sich folglich die Intensität von Dipolbanden nicht mehr nur auf ein kleines Raumwinkelelement konzentriert. Hier ermöglicht die Analyse des Mehrfachstreubereichs mittels eines einfachen Modells, die durch die durch Dipol- und Stoßstreuung angeregten Schwingungen qualitativ voneinander zu unterscheiden [57, 58]. Die folgende Abhandlung ist [58] entnommen. Zur Analyse des Mehrfachstreubereichs wird der durch die gestreuten Elektronen hervorgerufene Strom formal in zwei Beiträge  $I_r$  und  $I_p$  unterteilt. Dabei ist  $I_r$  der Anteil der Elektronen, die oberhalb der Filmoberfläche reflektiert werden, während  $I_p$  durch die Elektronen zustandekommt, die in den Film eindringen und anschließend wieder in das Vakuum austreten. Weiterhin wird angenommen, daß die inelastische Dipolstreuung aufgrund ihrer Langreichweitigkeit zu  $I_r$  und zu  $I_p$  beiträgt, während die Stoßstreuung *nur* zu  $I_p$  beiträgt. Sind  $P_d(i)$  und  $P_i(i)$  die Anregungswahrscheinlichkeiten einer Schwingung  $i$  durch Dipol- und Stoßstreuung, dann kann die Intensität wie folgt ausgedrückt werden:

$$I_{loss}(i) = P_d(i) \cdot I_r + [P_d(i) + P_i(i)] \cdot I_p \quad (2.16)$$

Dabei stehen alle in Gl. (2.16) auftauchenden Größen repräsentativ für die in einem speziellen Spektrum auftretenden Werte und beinhalten daher empirisch die Eigenschaften des Spektrometers und seiner Geometrie, der Probe und den differentiellen Streuquerschnitt. Analog zu Gl. (2.16) ergibt sich für eine dipolverbotene Bande, bei der  $P_d(i) = 0$  gilt:

$$I_{loss}(i) = P_i(i) \cdot I_p \quad (2.17)$$

Erfährt ein Elektron nun einen Zweifachverlust durch Anregung zweier Schwingungen  $i$  und  $j$  bei zwei verschiedenen Molekülen  $M_1$  und  $M_2$ , so muß bei verschiedenen Schwingungen die Reihenfolge der Anregung mitberücksichtigt werden, da das Elektron nach erster Streuung zwei unterschiedliche Zwischenzustände aufweisen kann. Damit ergeben sich für  $i \neq j$  unterschiedliche Abfolgen der Streuprozesse. Für die Anregung der Schwingung  $i$  und darauffolgend die Anregung der Schwingung  $j$  ergibt sich:

$$\begin{aligned} e^-(E_0) + M_1 &\rightarrow e^-(E_0 - E(\nu_i)) + M_1^* \\ e^-(E_0 - E(\nu_i)) + M_2 &\rightarrow e^-(E_0 - E(\nu_i) - E(\nu_j)) + M_2^* \end{aligned}$$

Bei umgekehrter Reihenfolge hingegen folgt:

$$\begin{aligned} e^-(E_0) + M_1 &\rightarrow e^-(E_0 - E(\nu_j)) + M_1^* \\ e^-(E_0 - E(\nu_j)) + M_2 &\rightarrow e^-(E_0 - E(\nu_j) - E(\nu_i)) + M_2^* \end{aligned}$$

Werden nacheinander die selben Schwingungen ( $i = j$ ) induziert, dann weist das Elektron nach der ersten Streuung nur einen Zwischenzustand auf:

$$\begin{aligned} e^-(E_0) + M_1 &\rightarrow e^-(E_0 - E(\nu_i)) + M_1^* \\ e^-(E_0 - E(\nu_i)) + M_2 &\rightarrow e^-(E_0 - 2 \cdot E(\nu_i)) + M_2^* \end{aligned}$$

Finden also sukzessive zwei Streuungen statt, bei denen die Anregung zweier nicht-entarteter Schwingungen  $i$  und  $j$  berücksichtigt werden, dann ergeben sich vier mögliche Gesamtstreuprozesse, nämlich  $ii$ ,  $jj$ ,  $ij$  und  $ji$ , die mit drei verschiedenen Restenergiebeträgen  $E_r$  für das Elektron verknüpft sind. Die Streuabfolgen  $ij$  und  $ji$  führen zu gleichem  $E_r$  und folglich zu einem Signal im Spektrum. Daraus resultiert, daß das statistische Gewicht einer Zweifachanregung der Schwingungen  $i$  und  $j$  doppelt so hoch ist wie das der Anregungen  $i$  und  $i$  oder  $j$  und  $j$ . Bei der EEL-Schwingungsspektroskopie ist der Unterschied zwischen der Primärenergie des Elektrons  $E_0$  und seiner Restenergie  $E_r$  bei genügend hohem  $E_0$  gering, so daß die Anregungswahrscheinlichkeiten  $P_d(i)$  und  $P_i(i)$  in diesem Bereich als konstant angesehen werden können. Dann ergibt sich für die Intensität  $I_{loss}$  des Signals durch Anregung zweier unterschiedlicher Schwingungen  $i$  und  $j$  unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeiten  $P_d$  und  $P_i$  von der Primärenergie  $E_0$ :

$$\begin{aligned} I_{loss}(i, j, E_0) = & 2 \cdot [P_d(i, E_0) \cdot P_d(j, E_0) \cdot I_r \\ & + [P_d(i, E_0) + P_i(i, E_0)] \cdot [P_d(j, E_0) + P_i(j, E_0)] \cdot I_p] \end{aligned} \quad (2.18)$$

und für die Anregung der selben Schwingungen:

$$I_{loss}(i, i, E_0) = P_d^2(i, E_0) \cdot I_r + [P_d(i, E_0) + P_i(i, E_0)]^2 \cdot I_p \quad (2.19)$$

Der in Gl. (2.18) auftretende Faktor 2 berücksichtigt, daß das durch die Anregung zweier verschiedener Schwingungen entstandene Signal auf zwei verschiedene Arten zustandekommen kann. Der Einfachheit halber wird bei den folgenden Betrachtungen die Abhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeiten  $P_d$  und  $P_i$  von der Primärenergie  $E_0$  nicht weiter explizit berücksichtigt. Aus den Gln. (2.16) und (2.17) folgt für das relative Intensitätsverhältnis einer dipolerlaubten Fundamentalschwingung  $i$  und einer dipolverbotenen Fundamentalschwingung  $j$ :

$$\frac{I_{loss}(i)}{I_{loss}(j)} = \frac{P_d(i) \cdot I_r}{P_i(j) \cdot I_p} \cdot \frac{[P_d(i) + P_i(i)]}{P_i(j)} \quad (2.20)$$

Schließt sich an die Anregung der jeweiligen Fundamentalmoden eine weiterer Streuprozess an, der die dipolerlaubte Schwingung  $k \neq i, j$  induziert, dann gilt für die Intensitätsverhältnisse:

$$\frac{I_{loss}(i, k)}{I_{loss}(j, k)} = \frac{P_d(i) \cdot I_r}{P_i(j) \cdot I_p} \cdot \frac{P_d(k)}{P_d(k) + P_i(k)} + \frac{[P_d(i) + P_i(i)]}{P_i(j)} \quad (2.21)$$

Ist  $k$  dipolverboten ( $P_d(k) = 0$ ), dann folgt aus Gl. (2.21):

$$\frac{I_{loss}(i, k)}{I_{loss}(j, k)} = \frac{[P_d(i) + P_i(i)]}{P_i(j)} \quad (2.22)$$

Sind  $i$  und  $j$  dipolverboten, dann ergibt sich für beliebiges  $k$  aus Gl. (2.21):

$$\frac{I_{loss}(i, k)}{I_{loss}(j, k)} = \frac{P_i(i)}{P_i(j)} \quad (2.23)$$

Für den Fall, daß  $k = i$  ist und alle Schwingungen  $k, i$  und  $j$  dipolerlaubt sind, ergibt sich:

$$\frac{I_{loss}(i, i)}{I_{loss}(j, i)} = \frac{P_d(i)^2 \cdot I_r + [P_d(i) + P_i(i)]^2 \cdot I_p}{2 \cdot (P_d(i) \cdot P_d(j) \cdot I_r + [P_d(i) + P_i(i)][P_d(j) + P_i(j)]) \cdot I_p} \quad (2.24)$$

Ist  $j$  dipolverboten, reduziert sich Gl. (2.24) zu:

$$\frac{I_{loss}(i, i)}{I_{loss}(j, i)} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{P_d(i) \cdot I_r}{P_i(j) \cdot I_p} \cdot \frac{P_d(i)}{[P_d(i) + P_i(i)]} + \frac{[P_d(i) + P_i(i)]}{P_i(j)} \right\} \quad (2.25)$$

Aus den Gln. (2.21) und (2.25) kann zusammen mit Gl. (2.20) eine Aussage über die relativen Intensitätsverhältnisse von Signalen im Fundamental- und Mehrfachverlustbereich gemacht werden. Für eine dipolerlaubte Schwingung  $i$  und eine dipolverbotene Schwingung  $j$  gilt dann:

$$\frac{I_{loss}(i, k)}{I_{loss}(j, k)} \leq \frac{I_{loss}(i)}{I_{loss}(j)} \quad (2.26)$$

$$\frac{I_{loss}(i, i)}{I_{loss}(j, i)} \leq \frac{1}{2} \cdot \frac{I_{loss}(i)}{I_{loss}(j)} \quad (2.27)$$

Das Ungleichheitszeichen in den Gln. (2.26) und (2.27) weist darauf hin, daß dipolerlaubte Schwingungen im Mehrfachverlustbereich im Vergleich zu dipolverbotenen Banden weniger intensiv auftreten. Werden  $i$  und  $j$  ausschließlich durch Stoßstreuung angeregt, resultiert daraus:

$$\frac{I_{loss}(i, k)}{I_{loss}(j, k)} = \frac{I_{loss}(i)}{I_{loss}(j)} \quad (2.28)$$

$$\frac{I_{loss}(i, i)}{I_{loss}(j, i)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{I_{loss}(i)}{I_{loss}(j)} \quad (2.29)$$

Die Gln. (2.26) bis (2.29) liefern die Grundlage für die Analyse der im Mehrfachverlustbereich vorgefundenen Intensitätsverhältnisse. Sind der Fundamentalschwingungs- und der betrachtete Mehrfachstreubereich des Spektrums energetisch weit voneinander entfernt, dann kann der direkte Vergleich der in den beiden Bereichen auftretenden relativen Intensitätsverhältnisse bereits über den Anregungsmechanismus Aufschluß geben. Dies ist bei aromatischen Substanzen der Fall, wenn es sich bei einer der angeregten Schwingungen um die C-H-Streckschwingung handelt. Wird der Fundamentalbereich um den entsprechenden Energiebetrag verschoben und dann im Spektrum aufgetragen, überlagert er sich mit dem Mehrfachstreubereich. Diese Art der Darstellung läßt einen direkten visuellen Vergleich der Intensitätsmuster zu und ermöglicht in einigen Fällen die Zuordnung einer oder mehrerer Banden. Grundsätzlich entstehen die Signale im Mehrfachverlustbereich jedoch durch alle möglichen Kombinationen der vorhandenen Fundamentalschwingungen. Der Mehrfachverlustbereich schließt sich dann direkt dem Fundamentalbereich an oder überlagert sich mit diesem und weist damit ein komplexes Intensitätsmuster auf, dessen Analyse nicht mehr so einfach ist wie im vorherigen Fall geschildert wurde. Da die Intensität von Signalen, die durch Dreifachstreuung hervorgerufen werden, im allgemeinen sehr gering ist, werden im folgenden nur Zweifachstreungen berücksichtigt.

Zur Analyse des Mehrfachverlustbereichs kann dieser auch aus dem Fundamentalbereich simuliert werden. Dazu wird das Spektrum jeweils um die Energie jeder Fundamentalschwingung verschoben und mit ihrer relativen Intensität gewichtet. Anschließend wird die Summe aller Spektren gebildet. Der Vergleich der simulierten relativen

Intensitätsverhältnisse mit den im Mehrfachverlustbereich tatsächlich auftretenden anhand der Gln. (2.26) bis (2.29) läßt dann Aussagen über den Ursprung der auftretenden Banden zu. Weiterhin besteht die Möglichkeit, tiefliegende elektronische Anregungen von Signalen, die durch Schwingungsanregungen entstanden sind, zu trennen. In der Praxis werden bei der Simulation nur die klar erkennbaren Peaks des Fundamentalschwingungsbereich berücksichtigt, da die Lagen und Intensitäten der Schwingungsbänder bei vielen sich überlappenden Signalen nicht genau bestimmt werden können.

# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau der Apparatur, mit der die Elektronen-Energieverlust-Spektren aufgenommen wurden, kurz dargestellt. Detailliertere Angaben finden sich in [60].

### 3.1 Das Vakuumkammersystem

Die gesamte Apparatur besteht aus zwei voneinander getrennten Vakuumkammern (Abb. (3.1)). Dabei dient die Vorkammer zur Präparation der dünnen Molekülfilme, während die Hauptkammer das Spektrometer enthält, mit dem die Untersuchungen durchgeführt werden. Durch die Trennung von Probenpräparation und Experiment wird die Verunreinigung des Spektrometers durch die Probensubstanz minimiert.

Niederenergetische Elektronen reagieren besonders empfindlich auf Restgasspuren und magnetische Felder. Zur Eliminierung dieser Störungsquellen wird das Vakuum in der Hauptkammer durch eine 230 l-Ionenpumpe aufrechterhalten und erreicht Minimalwerte in der Größenordnung um  $10^{-10}$  Torr. Weiterhin sind die Innenwände der Hauptkammer mit einer doppelten  $\mu$ -Metallauskleidung versehen, um die Elektronen von äußeren Magnetfeldern abzuschirmen und begrenzen diese auf etwa 10 mG bis 15 mG.

Vor- und Hauptkammer sind durch ein Ganzmetallschieberventil voneinander getrennt. In der Vorkammer ist an einem beweglichen Faltenbalg der Kryostat montiert, an dessen Ende, das durch einen Kupferaufsatz verlängert ist, der Probenträger angebracht ist. Ist der Faltenbalg ausgefahren, befindet sich der Probenträger in der Vorkammer und es kann ein Molekülfilm aufgedampft werden. Zur Aufnahme eines EEL-Spektrums wird das Ganzmetallschieberventil zwischen Vor- und Hauptkammer geöffnet und der Probenträger mittels eines Schrittmotors in das in der Hauptkammer befindliche Spektrometer gefahren. Das Vakuum der Vorkammer wird mit einer

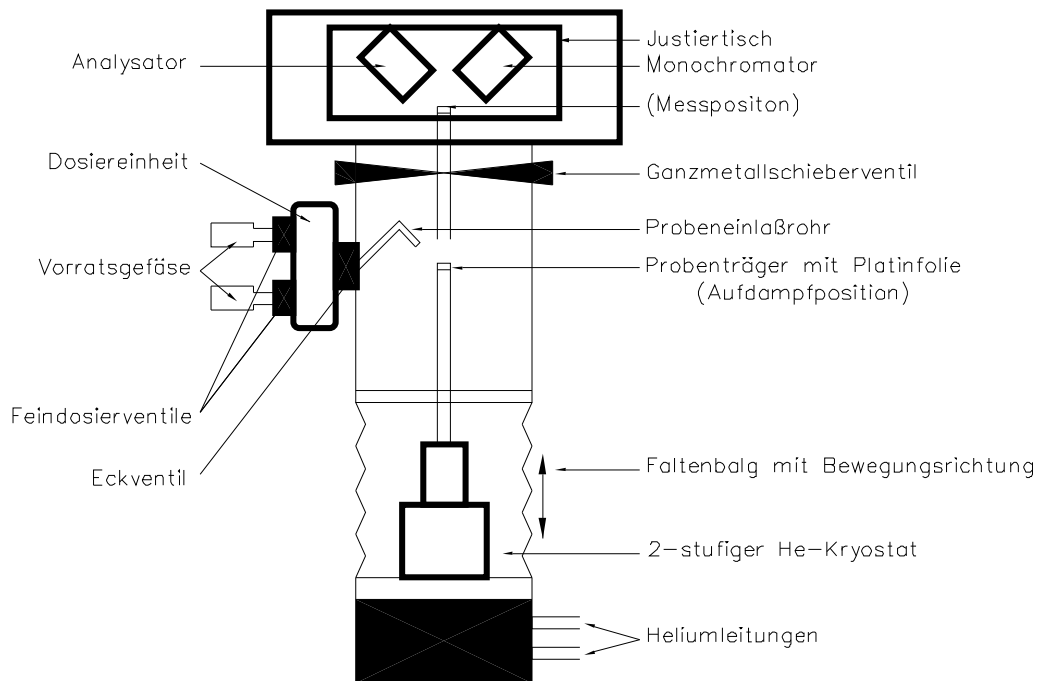


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der EELS-Apparatur mit Gaseinlaßsystem.

45 l-Ionenpumpe erzeugt, mit der bei laufendem Kryostaten Minimaldrücke bis hinab zu  $10^{-9}$  Torr erreicht werden.

Die Probenpräparation und der damit verbundenen experimentelle Aufbau erfolgt je nach Dampfdruck der zu untersuchenden Substanz unterschiedlich. Handelt es sich um eine flüssige oder gasförmige Substanz mit hohem Dampfdruck, wird die Substanz über ein Gaseinlaßsystem in die Vorkammer eingelassen und schlägt sich auf dem Probenträger nieder. Ein Feststoff mit niedrigem Dampfdruck kann zur Präparation über einen beweglichen, heizbaren Tiegel in die Vorkammer eingeschleust und direkt vor dem Probenträger positioniert werden. Beide Verfahren und die entsprechenden experimentellen Aufbauten werden im folgenden Abschnitt genauer erläutert.

## 3.2 Probenträger und Probenpräparation

Am Kryostaten ist eine Verlängerung aus Kupfer montiert, die vollständig mit einem Strahlenschild aus eloxiertem Aluminium ummantelt ist. Am Ende der Verlängerung ist eine Saphirscheibe angebracht, über die mit zwei Kupferklemmen als Probenträger eine polykristalline Platinfolie gespannt ist. Die Platinfolie ist bis auf die Kupferklemmen von den übrigen Bauteilen der Anlage elektrisch isoliert. Stromzuleitungen an den Klemmen ermöglichen es, an der Platinfolie ein beliebiges Potential anzulegen



und diese durch einen ausreichend starken Heizstrom zur Reinigung auszuglühen. Dabei führt das Ausglühen der mit organischem Probenmaterial bedeckten Platinfolie zu einer fortschreitenden Carbonisierung.

Der Kryostat und eine an der Kupferverlängerung angebrachte Heizung ermöglichen es, die Temperatur des Probenträgers im Bereich zwischen 20 K und Raumtemperatur zu variieren. Die Messung der Temperatur erfolgt über eine Siliziumdiode, die in einen Kupferblock eingelassen ist, der thermischen Kontakt zur Saphirscheibe hat.

Ist die Probe flüssig oder gasförmig und weist einen hohen Dampfdruck auf, so erfolgt die Filmpräparation über das Gaseinlaßsystem, das mit einem Ganzmetalleckventil an die Vorkammer angeschlossen ist. In der Vorkammer ist an diesem Eckventil ein kupfernes Aufdampfrohr angebracht, das einen Abstand von etwa 3 cm zum Probenträger aufweist, wenn dieser sich bei ausgefahrenem Faltenbalg in Aufdampfposition befindet. Das Gaseinlaßsystem besteht aus zwei Vorratsgefäßen zur Beherrschung der Proben, die durch Feindosierventile von der volumenkalibrierten Dosiereinheit [60] separiert sind. An die Dosiereinheit ist zur Druckmessung ein Membran-Vakuummeter mit kapazitivem Wegaufnehmer (Baratron) angeschlossen. Zur Präparation wird zunächst das Feindosierventil für die entsprechende Probe geöffnet und eine bestimmte Gasmenge, die über die Druckzunahme bestimmt wird, in die Dosiereinheit eingelassen. Zur Bedampfung des Probenträgers wird dann das Eckventil zur Vorkammer geöffnet und bei Erreichen des gewünschten Druckabfalls wieder geschlossen. Nach dem Präparationsvorgang wird das Gaseinlaßsystem mittels einer 2 l-Ionenpumpe evakuiert.

Filme von Feststoffen mit niedrigem Dampfdruck können nicht mithilfe des Gaseinlaßsystems erzeugt werden, so daß zur Untersuchung solcher Substanzen eine neue Probenpräparationstechnik konzipiert wurde. Dazu wurde ein zusätzliches Schleusensystem aufgebaut, das von der Vorkammer durch ein Schieberventil mit Vitondichtung getrennt ist und durch eine 20 l-Ionenpumpe evakuiert wird (Abb. (3.2)). Es besteht im wesentlichen aus einem Faltenbalg, der entlang von Führungsschienen auf und ab bewegt werden kann und einen Edelstahlstab enthält, an dessen Ende ein heizbarer Probentiegel montiert ist. Wird die im Tiegel befindliche Probe geheizt, kann über eine Quarzwaage im Schleusensystem die Abscheiderate festgestellt werden. Sobald diese konstant ist, wird das Ventil zwischen Schleusensystem und Hauptkammer geöffnet und der Probentiegel für eine bestimmte Zeit direkt vor die Substratoberfläche positioniert. Zur Beendigung des Aufdampfvorgangs wird die Probenheizung abgeschaltet, der Tiegel aus der Vorkammer wieder ins Schleusensystem zurückgefahren und das Schieberventil geschlossen. Die aufgedampfte Schichtdicke ergibt sich dann aus dem Produkt der Aufdampfzeit und der Abscheiderate. Alternativ dazu kann zur Filmpräparation auch nur das Ventil zwischen Schleuse und Vorkammer geöffnet und nach einer bestimmten Zeit wieder geschlossen werden. Die Dicke der aufgedampften Filme läßt sich dann über die Druckzunahme in der Vorkammer mit einem Modell abschätzen, das auf Überlegungen aus der kinetischen Gastheorie beruht (vgl. Kap.

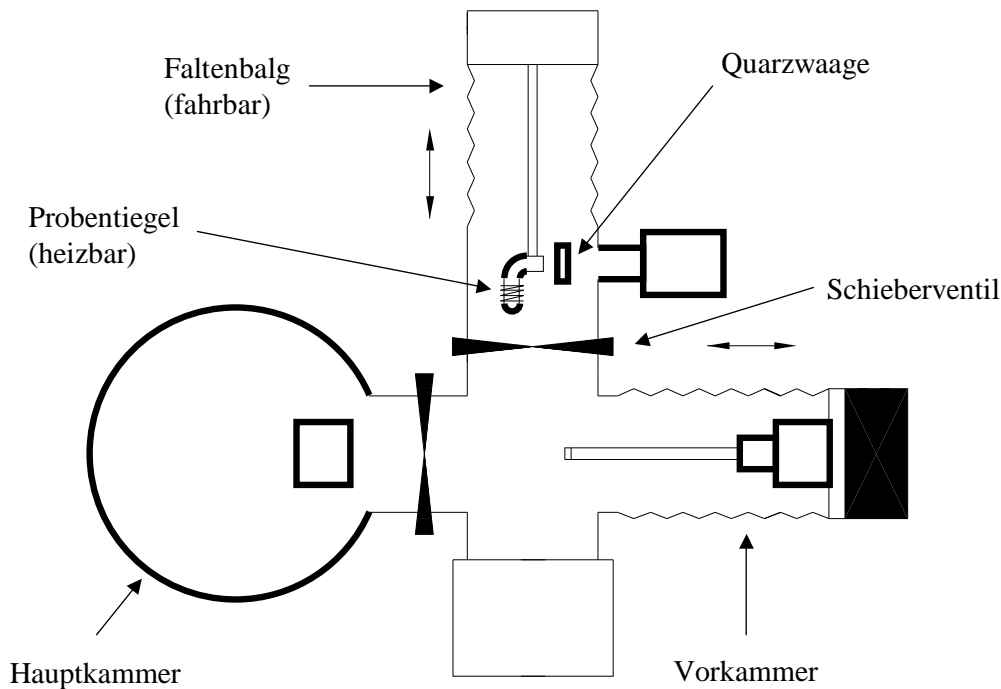


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Schleusensystems.

(5.2.1)). Ein wesentlicher Vorteil des experimentellen Aufbaus des Schleusensystems liegt darin, daß der Tiegel schnell und einfach befüllt werden kann, ohne dabei den Druck in den übrigen UHV-Kammern zu verschlechtern.

### 3.3 Das Spektrometer

Die wesentlichen Bestandteile des EEL-Spektrometers (Abb. (3.3)) sind der Monochromator, in dem die Elektronen erzeugt, monochromatisiert und auf die Probe fokussiert werden, und der Analysator, in dem die am Probenträger gestreuten Elektronen nach ihrer Restenergie selektiert und detektiert werden.

Die Elektronen werden in einem Repeller-Typ-Kathoden-Emissionssystem [61] erzeugt. Dieses besteht aus einer Wolfram-Haarnadelkathode, die thermische Elektronen emittiert, einem dahinter befindlichem Blech, dem Repeller, auf das bezüglich der Kathode ein negatives Potential angelegt wird, um die Elektronen in die entgegengesetzte Richtung zu treiben, und drei Aperturblenden ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ), die die Elektronen auf den Eintrittspalt des ersten Deflektors fokussieren. Die zwei mit Deckelplatten versehenen energiedispersiven zylindrischen Deflektoranalysatoren werden als Vor- und

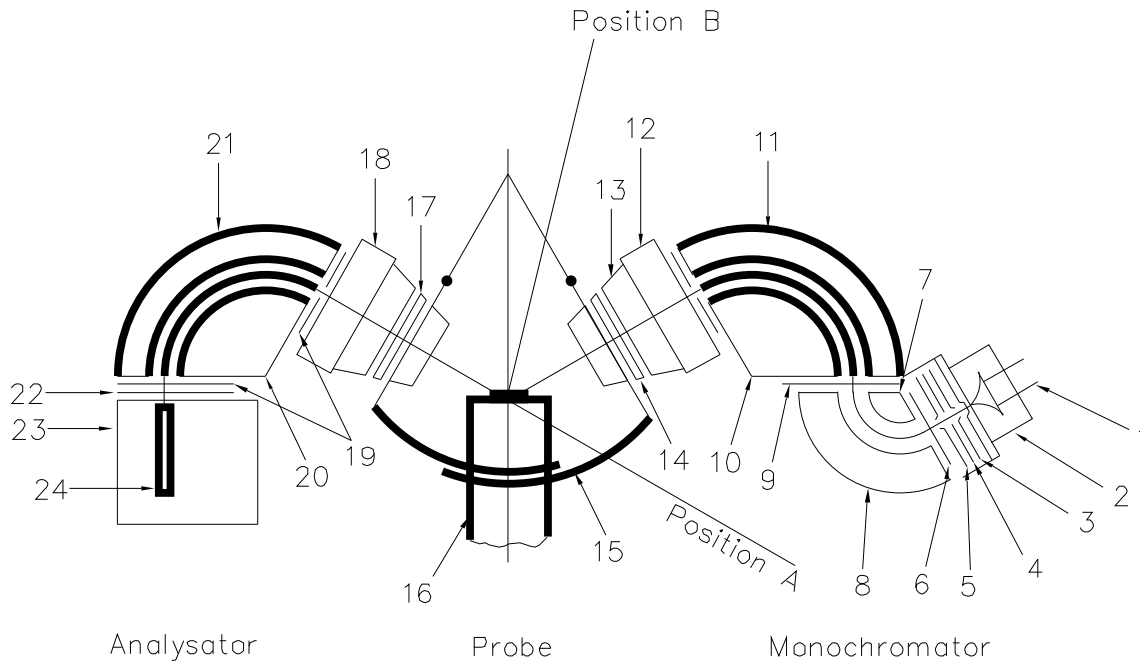


Abbildung 3.3: Das EEL-Spektrometer.

- |                                |   |
|--------------------------------|---|
| 1. Wolfram-Haarnadelkathode    | 13. $B_1$ -Blende   |
| 2. Repeller                    | 14. $B_2$ -Blende   |
| 3. $A_1$ -Blende               | 15. Streukammer   |
| 4. $A_2$ -Blende               | 16. Kaltkopfprobenhalter mit Probe                                |
| 5. $A_3$ -Blende               | 17. $B_3$ -Blende   |
| 6. Vormonochromator-Eingang    | 18. $B_4$ -Blende   |
| 7. Vormonochromator-Innen      | 19. Ein- und Austrittsblende<br>des Analysators (kurzgeschlossen) |
| 8. Vormonochromator-Außen      | 20. Analysator-Innen  |
| 9. Hauptmonochromator-Eingang  | 21. Analysator-Außen  |
| 10. Hauptmonochromator-Innen   | 22. Channeltron-Blende  |
| 11. Hauptmonochromator-Außen   | 23. Channeltron-Gehäuse   |
| 12. Hauptmonochromator-Ausgang | 24. Channeltron   |

Tabelle 3.1: Die Spektrometerelemente.

Hauptmonochromator bezeichnet. An die Deckelplatten wird ein negatives Potential angelegt, um die vertikale Aufweitung des Elektronenstrahls zu verhindern. Die Elektronen passieren Vor- und Hauptmonochromator mit einer Durchtrittsenergie in der Größenordnung von etwa 0.5 eV. Dadurch wird eine hohe Spektrometerauflösung von etwa 10 meV erreicht. Die am Ausgang des Hauptmonochromators angebrachten Blenden ( $B_1$ ,  $B_2$ ) dienen dazu, den Elektronenstrahl auf die Probe zu fokussieren. Die Elektronen werden zur Probe hin beschleunigt, indem diese geerdet wird und an den Monochromator eine negative Spannung angelegt wird, die sogenannte Systemspannung. Die an der Probe gestreuten Elektronen gelangen durch zwei Blenden ( $B_3$ ,  $B_4$ ), die baugleich mit den Fokussierblenden am Hauptmonochromator sind, in den zylindrischen Deflektoranalysator des Analysators, der ebenfalls mit Deckelplatten versehen ist. Die energieselektierten Elektronen werden durch ein dahinter befindliches Channeltron detektiert. Um Störungen der langsamen Elektronen durch inhomogene Oberflächenpotentiale zu vermeiden, sind alle Spektrometerteile graphitiert. Die an den einzelnen Elementen anliegenden Potentiale werden von einer Spannungsquelle erzeugt, die über einen Computer mit dem Programm 'Mess2' [62] eingestellt, das bei der Spektrenaufnahme ebenfalls die Daten aquiriert.

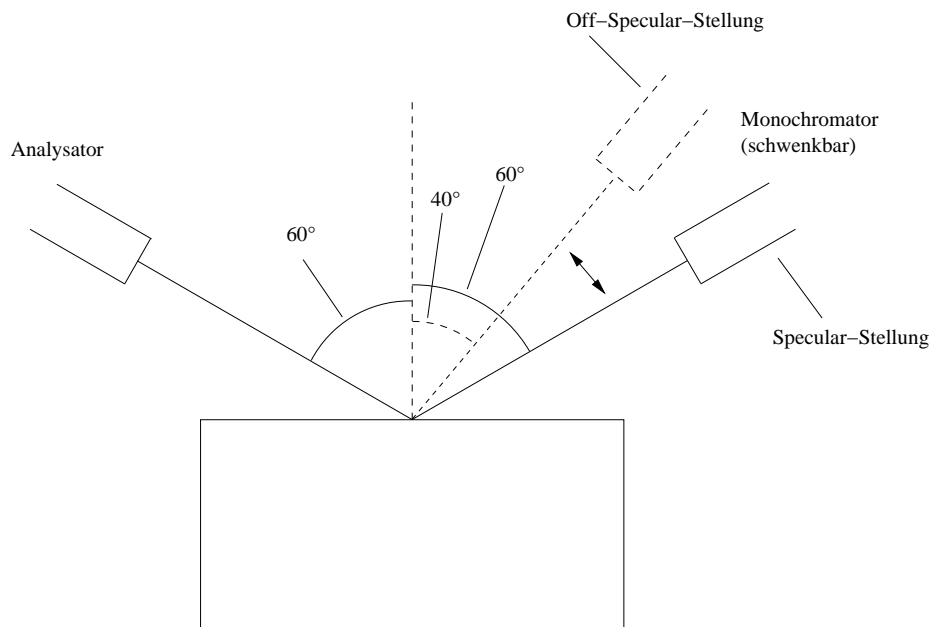


Abbildung 3.4: *Specular-* und *Off-Specular-*Stellung des Spektrometers.

Das Spektrometer ist auf einem Justiertisch montiert, der aus nichtmagnetischem Edelstahl gefertigt ist und die Veränderung der Position des gesamten Spektrometers relativ zur Probe in der xy-Ebene erlaubt. Der Analysator schließt mit der Probennormalen

einen Winkel von  $60^\circ$  ein, während die Stellung des Monochromators über einen Winkelbereich von  $34^\circ$  bis  $120^\circ$  zur Probennormalen variiert werden kann (Positionen A und B in Abb. (3.3)). Als *Specular*-Stellung wird die Position bezeichnet, bei der Analysator und Monochromator im  $60^\circ$ -Winkel zur Probennormalen stehen. In der *Off-Specular*-Stellung wird der Monochromator aus dieser Position herausgedreht und bildet mit der Probennormalen einen Winkel von  $40^\circ$  (Abb. (3.4)).

# Kapitel 4

## Thiophen und Bithiophen

### 4.1 Einleitung

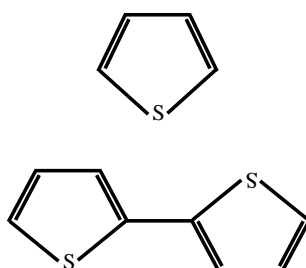


Abbildung 4.1: Strukturformeln von Thiophen (oben) und Bithiophen (unten).

Thiophen und die aus ihm gebildeten Oligomere sind seit langem Gegenstand unterschiedlichster thermodynamischer, spektroskopischer und theoretischer Untersuchungen. Der Einfachheit halber werden die Substanzen im folgenden mit  $nT$  bezeichnet, wobei  $n$  die Anzahl der Thiopheneinheiten bezeichnet, aus denen das Molekül besteht.

Um Materialeigenschaften sicher vorhersagen zu können, ist eine Kenntnis der Abhängigkeit elektronischer Eigenschaften von der Kettenlänge  $n$  unerlässlich. Für eine aussagekräftige Korrelation zwischen Kettenlänge und energetischer Lage der elektronischen Zustände ist die Betrachtung gleicher vibronischer Übergänge in den einzelnen Oligomeren jedoch essentiell, was Experimente mit hoher Auflösung erfordert. Unter den optischen Spektroskopiemethoden zur Untersuchung der elektronischen Niveaus von Thiophen und seinen Oligomeren finden sich Fluoreszenz- und Absorptionsexperimente [19,21–24]. Da die meisten  $nT$  aber keine Phosphoreszenz zeigen [19], musste zur Bestimmung der Energien der Triplettzustände auf andere Verfahren zurückgegriffen werden. Dazu zählen EELS- [8, 9, 14, 63, 64], sowie PAC- (**P**hoto**A**coustic

Calorimetry) [21] und PD-PES-Messungen (**PhotoDetachment PhotoElectron Spectroscopy**) [20]. Allerdings konnte der unterste Tripletzustand von 1T nicht sicher anhand des adiabatischen Übergangs lokalisiert werden. Ebenso war der zweite Tripletzustand von 2T noch unbekannt. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit EELS-Experimente im Bereich elektronischer Anregungen durchgeführt, um die untersten beiden Tripletzustände dieser Substanzen zu lokalisieren.

In der Vergangenheit wurde wiederholt versucht, die Abhängigkeit der Singulett- und Triplet-Energien der Oligothiophene von ihrer Kettenlänge mit dem FEMO-Modell (**Free Electron Molecular Orbital**) zu beschreiben [20–24]. Dieses Modell wurde ursprünglich für Polyene entwickelt [65] und geht davon aus, daß sich die  $\pi$ -Elektronen eines durchkonjugierten Systems entlang eines eindimensionalen molekularen Netzwerks als stehende Welle frei bewegen können. Der im Rahmen dieser Arbeit erhaltene Wert für den  $T_1$ -Zustand von 1T stellt eine wichtige Erweiterung des schon bestehenden Datensatzes der Tripletenergien von  $nT$  dar und führt zu einer neuen Bewertung der einzelnen Varianten dieses Modells und der mit ihm erhaltenen Ergebnisse, auf die später noch detaillierter eingegangen wird (s. Kap. (4.8.4)). In diesem Zusammenhang muß auch die Eignung der bisherigen zur Berechnung elektronischer Zustände von 1T und seinen Oligomeren herangezogenen quantenchemischen Verfahren betrachtet werden. Zu 1T wurden unter anderem umfangreiche CASSCF-, CASSI-, CASPT2- [66], SAC/SAC-CI- [67] und MRD-CI-Rechnungen [64] durchgeführt. Zu 2T und 3T existieren Konformationsanalysen und Berechnungen des Grundzustands und der ersten angeregte Singulett- und Tripletzustände auf AM1- und ZINDO/S-Niveau [68]. Die vibronische Strukturen der  $S_0 \rightarrow S_1$ - und  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge von 1T bis 4T wurden mittels des QFCC/PI+CISD-Verfahren berechnet [69]. Für 3T bis 6T liegen CNDO/S-SDCI- und SCI- Rechnungen der Übergänge jeweils vom Grundzustand zu den zwei tiefsten Singulettzuständen vor [24]. Die Energien der tiefsten Singulett für 2T bis 8T wurden mit dem INDO/CI-Verfahren berechnet [27], für 2T bis 6T wurden die  $S_0 \rightarrow S_1$ -,  $S_0 \rightarrow T_1$ - und  $T_1 \rightarrow T_n$ -Übergänge auf INDO/MRD-CI-Niveau berechnet [26]. Die theoretischen Ergebnisse des FEMO-Modells und der INDO-Rechnungen zu den  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergängen werden unter Vergleich mit dem neuen erweiterten experimentellen Datensatz in Kap. 4.8.5 diskutiert.

Da bekannt ist, daß der Ordnungszustand eines molekularen Festkörpers oft einen Einfluß auf die elektronischen Anregungsspektren ausübt [18], sind das Phasenverhalten und die dabei auftretenden Strukturen in Filmen und Festkörpern von besonderem Interesse. Die feste Phase von 1T wurde bereits mittels Differenzthermoanalyse und Beugungsmethoden untersucht [70–72].

Die bisher bekannten neun 1T-Phasen, von denen drei metastabil sind, zeigt Abb. (4.1). Gemeinsames Merkmal aller kristallinen Phasen ist die rotatorische Bewegung von 1T in seiner Molekülebene. Ursache dafür ist die Form des Moleküls, dessen van-der-Waals-Umhüllende sich als Zylinder mit einem Radius von 3.4 Å und einer Höhe von 3.5 Å bis 3.6 Å beschreiben läßt, wodurch eine Drehung um eine Achse senk-

T/K	~ 42    112.35    138.5    170.7    175.03    235.02						
Übergang	T <sub>g</sub> 1.    2.    1.    2.    Schmelzen						
Phase (stabil)	V <sub>g</sub>	V	IV	III	II	I	Fl.
Phase (metastabil)	II <sub>2g</sub>	II <sub>2</sub>	II <sub>1</sub>				
Übergang	T <sub>g</sub> 1.    2.    2.    Schmelzen						
T/K	~37    90.76    139.2    175.03    235.02						

Abbildung 4.2: Phasendiagramm 1T [70].

recht zur Molekülebene erleichtert wird. Eine Übersicht über die bisher bekannten Strukturdaten der einzelnen Phasen gibt Tabelle 4.1. Neben Beugungsexperimenten

Phase	Gitter	Raumgruppe
I	orthorombisch	Cmca
II	(inkommensurabel)	-
II <sub>1</sub>	(inkommensurabel)	-
II <sub>2</sub>	-	-
III	orthorombisch	Pnma
IV	(inkommensurabel)	-
V	orthorombisch	P2 <sub>1</sub> ma

Tabelle 4.1: Strukturdaten 1T [70].

und differenzthermoanalytischen Untersuchungen stellt auch die IR-Spektroskopie eine empfindliche Methode zur Charakterisierung struktureller Unterschiede in Festkörpern und Filmen dar [73]. Aufgrund der hohen experimentellen Auflösung können auch geringe Bandenverschiebungen und -Aufspaltungen, die Rückschlüsse auf eventuelle Phasenumwandlungen zulassen, detektiert werden. Im Falle des Filmwachstums auf metallischen Einkristalloberflächen können IR-Experimente in Reflexionsgeome-



trie (RAIRS, **R**eflection **A**bsorption **I**nfra**R**ed **S**pectroscopy) eingesetzt werden, um Strukturinformationen zu erhalten.

Die hier vorgestellten Untersuchungen an Thiophenfilmen umfassen schwingungsspektroskopische Experimente anhand von RAIRS und EELS, die dem Nachweis unterschiedlicher Ordnungszustände in den Multilagenfilmen von 1T dienen. Diese Ergebnisse bilden die Basis für die Untersuchung des Einflusses der kondensierten Phase auf die elektronischen Anregungsenergien, wobei insbesondere der Bereich der tiefliegenden Triplettzustände von Interesse ist.

## 4.2 Experimentelles

Thiophen wurde entsprechend der Vorschrift aus [74] gereinigt und anschließend in der Dosiereinheit mit flüssigem Stickstoff eingefroren, das überstehende Gas abgepumpt und die Probe danach wieder aufgetaut. Diese sogenannten *freeze-pump-thaw*-Zyklen wurden so oft wiederholt, bis beim Auftauen keine Gasentwicklung aus der flüssigen Phase mehr festgestellt werden konnte. Bithiophen wurde durch zweifache Vakuumsublimation gereinigt.

Die RAIR-spektroskopischen Untersuchungen wurden am Surface Science Research Centre der University of Liverpool an einem mit einem Mattson 6020 FT-IR-Spektrometer und einem MCT-Schmalband-Detektor ausgestatteten UHV-System durchgeführt. Die Probe wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die als Substrat benutzte (111)-Oberfläche eines Pt-Einkristalls wurde durch Zyklen von Sputtern mit Ar-Ionen (500 eV, 7  $\mu$ A) und anschließendem Erhitzen auf Temperaturen von oberhalb 900 K gereinigt und die Oberfläche mittels LEED (**L**ow **E**lectron **E**nergy **D**iffraction) auf Unreinheiten überprüft. Die 1T-Filme wurden durch Aufdampfen mit Einlaßdrücken zwischen  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar und  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar erzeugt. Eine vor dem Kristall angebrachte Verschlussblende ermöglichte die Durchführung von Molekularstrahlexperimenten. Desorptionsverhalten und eventuelle Zersetzungsprodukte wurden massenspektrometrisch beobachtet.

Zur Präparation der Filme für die EELS-Experimente wurde zunächst eine bestimmte Gasmenge in das volumenkalibrierte Präparationssystem der in Köln vorhandenen Apparatur eingelassen. Anschließend wurde Thiophen beziehungsweise Bithiophen in die Vorkammer eingelassen, bis der gewünschte Druckabfall im Präparationssystem erreicht war. Der Druck wurde dabei mit einem Baratron gemessen. Der Aufdampfvorgang wurde möglichst schnell durchgeführt, um fehlerhafte Druckmessungen im Präparationssystem durch Adsorption der Substanz an den Metallinnenwänden minimal zu halten. Der Druck in der Vorkammer betrug während des Einlassens zwischen  $2 \cdot 10^{-8}$  Torr und  $5 \cdot 10^{-8}$  Torr. Alle Spektren wurden bei einer Temperatur von 33 K aufgenommen. Die Abscheidetemperatur wurde zwischen 33 K und 140 K variiert, bei

höheren Temperaturen wurde der Film zunächst zehn Minuten getempert und anschließend wieder auf 33 K gekühlt. Konstruktionsbedingt weisen Spektren, deren Filme bei höheren Temperaturen präpariert wurden, eine höhere Wasserverunreinigung auf. Sobald der Vorkammerdruck unter einen Wert von  $8 \cdot 10^{-8}$  Torr gefallen war, wurde die Schleuse zwischen Vor- und Hauptkammer geöffnet und der Film in Meßposition gebracht. Monochromator und Analysator des Spektrometers bildeten bei Spektren, die in Spiegelgeometrie aufgenommen wurden, mit der Probennormalen einen Winkel von  $60^\circ$  (*Specular*-Stellung). Davon abweichende Messgeometrien, bei denen der Monochromator um  $20^\circ$  zur Probennormalen gedreht wurde, werden als *Off-Specular*-Stellung bezeichnet. Die Probenströme nach Bedampfung lagen je nach Schichtdicke zwischen 0,1 und 0,4 nA. Die Auflösung für den elastischen Peak betrug 8 meV bis 12 meV (FWHM). Die in den Spektren angegebenen Energieverluste beziehen sich auf das Maximum des elastischen Peaks und haben eine Genauigkeit von 1 meV bis 2 meV. Zur Abschätzung der Schichtdicke der 1T-Filme wurde der Wert für die Gasmenge zur Bildung einer Monolage aus früheren Arbeiten zu Benzol [47, 59] aufgrund der ähnlichen Größe beider Moleküle übernommen. In Kap. 4.3.2 wird gezeigt, daß diese Näherung gerechtfertigt ist. Für 2T wurde die zur Ausbildung einer Monolage nötige Gasmenge durch Vergleich der Molekülgröße mit der von 1T unter der Annahme einer Absorptionsgeometrie parallel zur Oberfläche zur Hälfte des Wertes von 1T abgeschätzt.

## 4.3 Wachstum von Thiophenfilmen

### 4.3.1 RAIRS-Messungen an Thiophenfilmen

Mit den RAIR-Spektren sollten das Adsorptionsverhalten und Wachstum von 1T-Filmen in Abhängigkeit von Bedeckungsgrad und Substrattemperatur untersucht werden. Um die Haftwahrscheinlichkeiten und eventuelle Zersetzungsreaktionen bei der Abscheidung der Filme abzuschätzen, wurde ein Molekularstrahlexperiment durchgeführt. Dazu wurde 1T zunächst bei geschlossener Verschlußblende in die UHV-Kammer geleitet, so daß keine Substanz auf die Substratoberfläche ( $T=125$  K) gelangen konnte. Das führte zu einem starken Ansteigen der für Thiophen charakteristischen massenspektrometrischen Signale bei  $m/z = 54$  und  $m/z = 84$ . Nach einiger Zeit wurde die Verschlußblende vor dem Kristall entfernt. Die so ermöglichte Adsorption von 1T auf der Substratoberfläche führte zu einem Abfall der beiden Signale von 1T im Massenspektrometer und des Drucks in der UHV-Kammer, aus dem eine Haftwahrscheinlichkeit von etwa  $2/3$  ermittelt werden konnte. Das Überschreiten des Bedeckungsgrades einer Monoschicht wurde an einem leichten Anstieg der 1T-Signale im Massenspektrometer und des Drucks festgestellt, was auf eine verringerte Haftwahrscheinlichkeit beim Aufbau der Multilagen zurückzuführen ist. Während der

Molekularstrahlexperimente wurde kein Anstieg des massenspektrometrischen Signals für Wasserstoff beobachtet, woraus geschlossen werden kann, daß 1T sich auf dem Pt-Kristall bei 125 K nicht zersetzt.

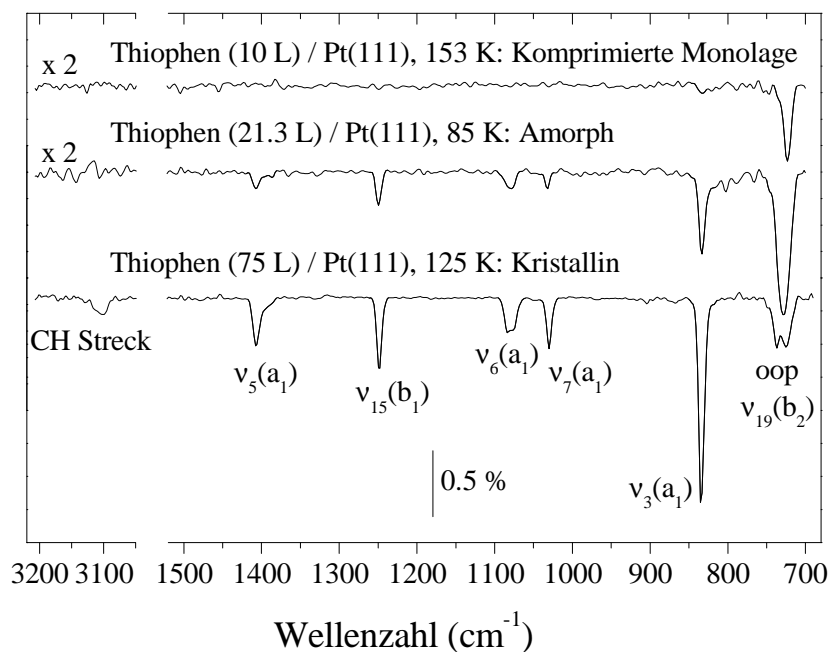


Abbildung 4.3: RAIR-Spektren von 1T-Filmen auf Pt(111) bei verschiedenen Temperaturen.

Abb (4.3) zeigt die RAIR-Spektren von drei 1T-Filmen verschiedener Dicke, die bei unterschiedlichen Temperaturen präpariert wurden. Die unterschiedlichen Präparationsbedingungen führen in den Spektren vor allem im Bereich von  $700\text{ cm}^{-1}$  bis  $900\text{ cm}^{-1}$ , nämlich bei der CH-Deformationsmode  $\nu_{19}(b_2)$  und der Ringstretschwingung  $\nu_3(a_1)$ , zu starken Veränderungen, während die Intensitätsverteilung der anderen Signale nahezu unverändert bleibt. Das Spektrum eines bei 85 K präparierten 1T-Films wird von den zwei Moden  $\nu_{19}(b_2)$  bei etwa  $729\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_3(a_1)$  bei  $834\text{ cm}^{-1}$  dominiert. Dabei weist das Signal von  $\nu_{19}(b_2)$  die höhere Intensität und Halbwertsbreite auf. Weiterhin werden noch vier Banden detektiert, deren Intensitäten miteinander in etwa vergleichbar und deutlich geringer sind als die von  $\nu_3(a_1)$ . Dabei handelt es sich um die Moden  $\nu_7(a_1)$ ,  $\nu_6(a_1)$ ,  $\nu_{15}(b_1)$  und  $\nu_5(a_1)$ . Aus der Ähnlichkeit dieses Spektrums mit denen von 1T in der flüssigen Phase [75] und in Matrix [76] wird geschlossen, daß der bei 85 K präparierte Film eine amorphe Struktur aufweist. Die Erhöhung der Schichtdicke und der Substrattemperatur auf 125 K bei der Präparation des Films führen im Spektrum neben der erwarteten höheren Intensität von  $\nu_7(a_1)$ ,  $\nu_6(a_1)$ ,  $\nu_{15}(b_1)$  und  $\nu_5(a_1)$  zu einer Umkehrung des Intensitätsverhältnisses zwischen

$\nu_{19}(b_2)$  und  $\nu_3(a_1)$ . Weiterhin spaltet  $\nu_{19}(b_2)$  in ein Dublett auf. Diese Aufspaltung ist für die Bildung einer kristallinen Phase charakteristisch [76], woraus gefolgert wird, daß dieser Film eine geordnete Struktur aufweist. Das Tempern eines dicken 1T-Films bei Temperaturen oberhalb von 135 K führt zu einem Spektrum mit einer intensiven Bande von  $\nu_{19}(b_2)$  und einem sehr schwachen Signal von  $\nu_3(a_1)$ . Andere Moden werden nicht beobachtet. Der Vergleich mit einem EEL-Spektrum aus früheren Untersuchungen [77] läßt den Schluß zu, daß ab dieser Temperatur die Multilage desorbiert und sich eine komprimierte Monolage bildet, bei der die 1T-Moleküle mit der Pt(111)-Oberfläche einen Winkel von  $40^\circ$  einschließen, wie aus NEXAFS-Untersuchungen bekannt ist [77].

Die IRRAS-Spektren zeigen, daß die Variation der Präparationsbedingungen das Intensitätsverhältnis von  $\nu_{19}(b_2)$  zu  $\nu_3(a_1)$  und die Bandenlage der  $\nu_{19}(b_2)$ -Mode beeinflussen. Daraus folgt, daß  $\nu_{19}(b_2)$  empfindlich durch den Ordnungszustand der festen Phase beeinflusst wird. Eigene Transmissions-IR-Experimente von 1T-Filmen auf ZnSe-Substratoberflächen [78] (vgl. Tab. (4.2)) können die in den IRRAS-Experimenten gefundene Bandenlage nicht bestätigen, weiterhin stimmen beide Messungen nicht mit dem Wert für  $\nu_{19}(b_2)$  überein, der für den 1T-Festkörper bei Transmissionsexperimenten unter einer anderen Geometrie gefunden wurde [76]. Die Unterschiede zwischen den Messungen an Filmen einerseits und denen am Festkörper andererseits sind höchstwahrscheinlich auf die Linienaufspaltung von  $\nu_{19}(b_2)$  in fester Phase durch das Kristallfeld zurückzuführen, auf die hier nicht näher eingegangen wird, da zum einen nicht alle Strukturdaten von 1T bekannt sind (vgl. Kap. (4.1) und [70]), zum anderen die Ordnungsstrukturen eines extrem dünnen festen Films von 1T nicht unbedingt mit denen übereinstimmen müssen, die im Festkörper angetroffen werden. Allerdings stehen die Ergebnisse beider Experimente nicht unbedingt im Widerspruch zueinander, da in Abhängigkeit der Meßgeometrie, also Reflexion oder Transmission, bevorzugt longitudinale beziehungsweise transversale optische Moden angeregt werden können [79, 80].

Da die verschiedenen Ordnungsstrukturen der 1T-Filme offensichtlich durch die Form und Intensität der  $\nu_{19}(b_2)$ -Mode charakterisiert werden können, wurden Spektren von 1T-Filmen verschiedener Dicke bei einer Substrattemperatur von 125 K aufgenommen. Der für die Schwingungen  $\nu_3(a_1)$  und  $\nu_{19}(b_2)$  relevante Bereich ist in Abb. (4.4) dargestellt. Auf den ersten Blick wird ersichtlich, daß die  $\nu_3(a_1)$ -Bande mit steigender Schichtdicke kontinuierlich anwächst, während sich die Form der  $\nu_{19}(b_2)$ -Mode mit dem Bedeckungsgrad stark verändert. Zwecks einer genaueren Analyse wurden die Intensitäten der Banden durch Kurvenintegration ermittelt und gegen den Bedeckungsgrad aufgetragen. Die Werte für  $\nu_{19}(b_2)$  wurden dabei durch Integration über das gesamte Signal ermittelt, da eine Aufschlüsselung in die einzelnen Bestandteile aufgrund ihrer starken Überlappung nicht ohne größere Fehler möglich war. Abb. (4.5) stellt die Ergebnisse grafisch dar. Dabei werden in der Auftragung anhand der spezifischen Intensitätsverhältnisse drei Bereiche identifiziert, die sich durch unterschiedliches Filmwachstum auszeichnen und in Abb. (4.5) mit (A), (B) und (C) bezeichnet sind. Im

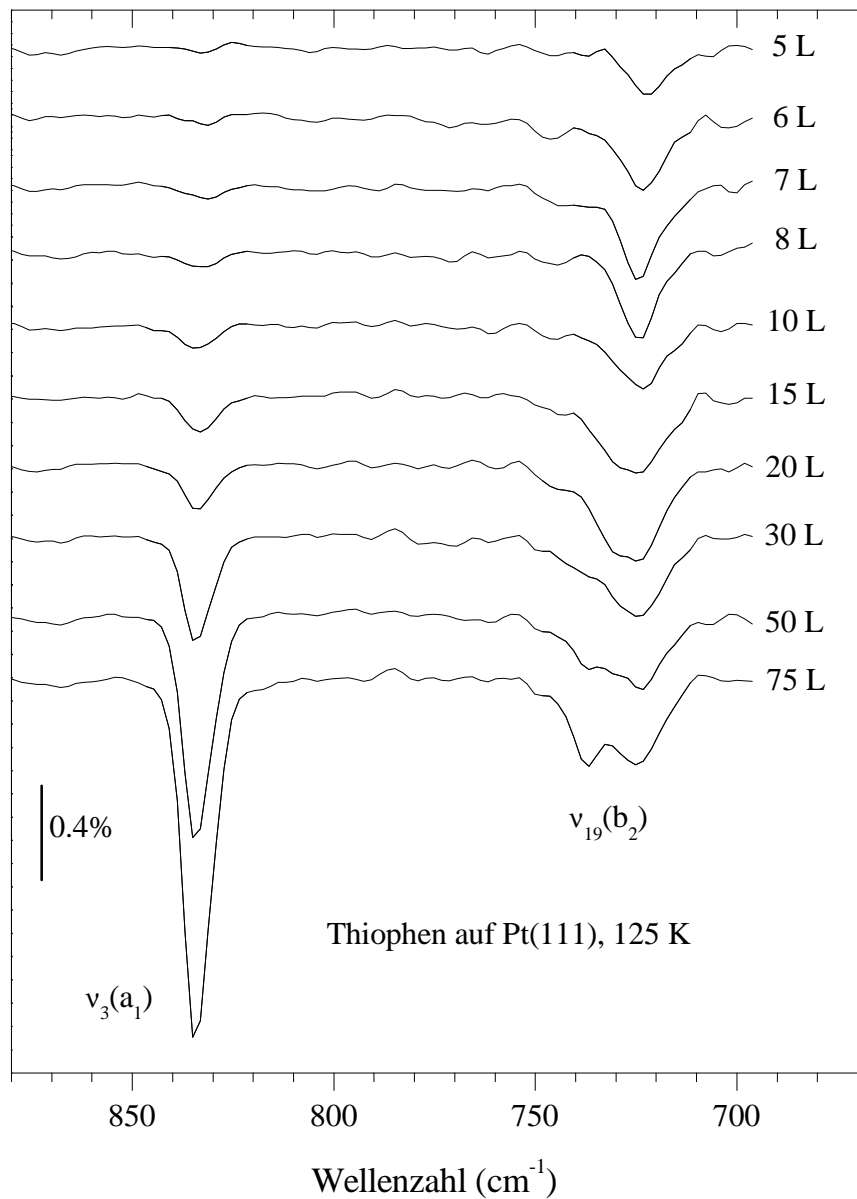


Abbildung 4.4: IRRAS-Spektren von 1T-Filmen auf Pt(111) bei 125 K unterschiedlichen Bedeckungsgrads. Ausschnitt im Bereich von  $\nu_3(a_1)$  und  $\nu_{19}(b_2)$ .

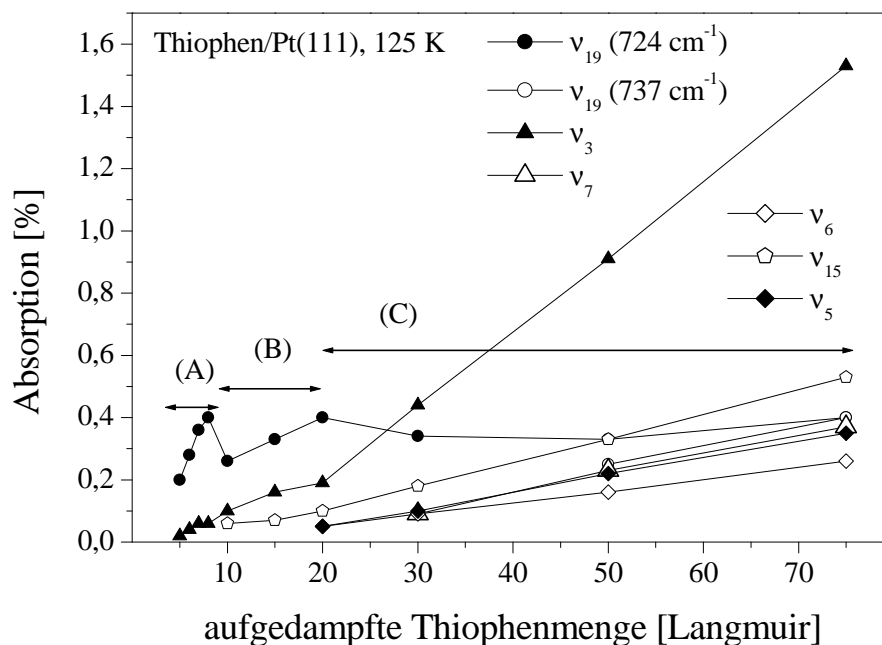


Abbildung 4.5: Bandenintensitäten in den IRRAS-Spektren von 1T-Filmen auf Pt(111) bei 125 K in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad.

ersten Bereich (A) bildet sich eine komprimierte Monoschicht. Die Extrapolationen der Kurven für  $\nu_3(a_1)$  und  $\nu_{19}(b_2)$  ergeben eine Intensität von null bei etwa 3 L. Demzufolge bildet sich die komprimierte Monolage erst nach Aufdampfen einer gewissen 1T-Menge. Signale geringerer aufgedampfter 1T-Mengen wurden in diesem Experiment nicht detektiert. Nach früheren Untersuchungen [77] bildet sich bei geringer Bedeckung jedoch eine relaxierte Monoschicht, bei der die 1T-Moleküle parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Entsprechend ist eine Menge von etwa 3 L notwendig, um die relaxierte Monoschicht zu vervollständigen. Bei einer aufgedampften Menge von 8 L wird bei der  $\nu_{19}(b_2)$ -Bande ein Intensitätsabfall von etwa 30 % und das Herauswachsen einer Schulter bei  $728\text{ cm}^{-1}$  festgestellt, deren Intensität mit zunehmendem Bedeckungsgrad wächst. Das entsprechende Spektrum ist dem eines amorphen Films sehr ähnlich. Daraus wird geschlossen, daß die komprimierte Monolage bei 8 L vollständig ausgebildet ist. Die Intensitätsabnahme des  $\nu_{19}(b_2)$ -Signals mit zunehmendem Bedeckungsgrad läßt sich nach der Oberflächenauswahlregel [4] durch eine zumindest partielle Zerstörung der komprimierten Monolage erklären. Offensichtlich wird durch zusätzliche Adsorption von 1T (Bereich (B)) die Struktur der komprimierten Monolage zwar ungünstiger, jedoch reicht die vorhandene Substanzmenge zur Ausbildung von Domänen mit kristalliner Struktur noch nicht aus. Diese wird in dieser Messung erst ab einer Substanzmenge von 20 L beobachtet (Bereich (C)) und anhand der hohen Intensität von  $\nu_3(a_1)$  und des Auftretens der Bande bei  $737\text{ cm}^{-1}$  identifiziert. Das für eine amorphe Phase charakteristische Signal bei und oberhalb von  $724\text{ cm}^{-1}$  ist

möglichlicherweise auf eine Unordnung auf der Filmoberfläche zurückzuführen.

### 4.3.2 EEL-Schwingungsspektren von Thiophenfilmen

Die Aufnahme von EEL-Schwingungsspektren diene zunächst der Identifikation der aufgedampften Substanz, um eine Zersetzung während der Präparation ausschließen zu können. Weiterhin sollten 1T-Filme mit verschiedenen Ordnungszuständen erzeugt und charakterisiert werden, wie schon vorher bei den RAIRS-Experimenten erfolgt. Ein wesentlicher Unterschied zu den RAIRS-Experimenten ist die Substratoberfläche. Bei den EELS-Experimenten wurde keine (111)-Oberfläche eines Pt-Einkristalls, sondern eine polykristalline Pt-Folie verwendet, die aufgrund des Reinigens durch Ausglühen carbonisiert und dadurch chemisch weitestgehend inert ist. Folglich werden Moleküle auf diesem Substrat physisorbiert und nicht chemisorbiert.

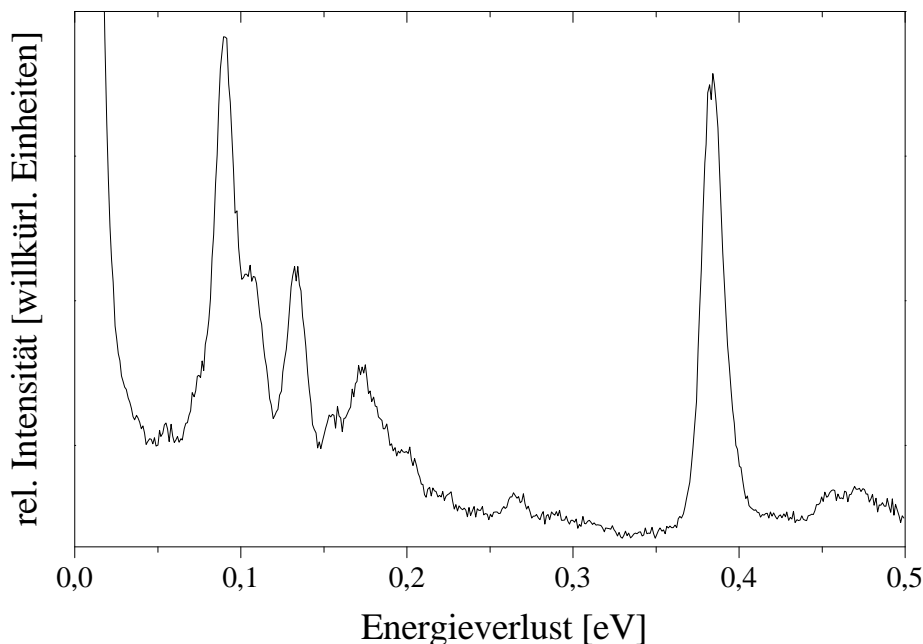


Abbildung 4.6: Schwingungsspektrum eines bei 33 K aufgedampften Multilagenfilms von Thiophen (3 mTorr  $\equiv$  10 Lagen, *Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV).

Abb. 4.6 zeigt das in *Specular*-Geometrie aufgenommene Schwingungsspektrum eines bei 33 K aufgedampften Multilagenfilms von Thiophen im Bereich der Fundamentalmode. Insgesamt lassen sich zwölf Verlustsignale bestimmen, von denen vier besonders stark hervortreten. Die Gegenüberstellung mit den Ergebnissen IR-spektroskopischer Untersuchungen in Tab. 4.2 zeigt, daß im EELS-Experiment aufgrund der

$C_{2v}$	Nr.	Beschreibung	Gasphase [81]	Festkörper [76]	$N_2$ -Matrix [76]	Ar-Matrix [76]	DFT [76]	RAIRS Diese Arbeit	IR Diese Arbeit	EELS Diese Arbeit
$a_1$	$\nu_1$	C-H-Streck	3125.6m	3120.3sh	3121.3w	3132.9s	3175			
	$\nu_2$	C-H-Streck	3097s	3105.2s	3106.8s	3109.9m	3146			3100 (384)
	$\nu_5$	Ring-Streck	1409.7s	1411.1s/m	1411.9m	1409.4m/s	1408	1407	1410	1400 (173)
	$\nu_4$	Ring-Streck	1364vw	1361.9w	1363.2w	1362vw	1350			
	$\nu_6$	Ring-Streck	1081.9s	1082.4m/s	1083.4m	1082.1m	1057	1080 am. 1078/1083 kr.	1080 am. 1077/1085 kr.	1070 (133)
	$\nu_7$	C-H-Def. i.p.	1036.4s	1034.7m/s	1034.9m	1034.5m	1030	1031	1033 am. 1030 kr.	
	$\nu_3$	Ring-Streck	839.5vs	837.2vs 831sh	835.8vs	836.1s	823	834	832	850 (106)
	$\nu_8$	Ring-Def. i.p.	608.8w	606.8w	607.3w	607.3vw	600			ca. 600 (74)
$a_2$	$\nu_9$	C-H-Def. o.o.p.	900	908.3w	907.7vw	905.6vw	882			
	$\nu_{10}$	C-H-Def. o.o.p.	683.5	702.5m	701.1m	693.8m	651			
	$\nu_{11}$	Ring-Def. o.o.p.	564.4	568.4vw	566.6vw	-	554			ca. 600 (74)
$b_1$	$\nu_{12}$	C-H-Streck		3086.6sh	3093.8vw	3099.3sh	3170			
	$\nu_{13}$	C-H-Streck	3087s	3078.9m	3082.2m	3076.9	3137			
	$\nu_{14}$	Ring-Streck	1510vw	1505.7w	1507w	1506.6vw	1507			
	$\nu_{15}$	C-H-Def. i.p.	1255.8s 1251.2sh	1253.9s	1254.4s/m	1253.9s/m	1227	1249	1249	1270 (157)
	$\nu_{16}$	C-H-Def. i.p.	1085		1094.4sh	1093.4sh	1061			
	$\nu_{17}$	Ring-Streck+Def.	872.8m	871.5w	872.4w	871.5w	860			
	$\nu_{18}$	Ring-Def. i.p.	753.5	749.2w	735.3sh	736.7sh	733			
$b_2$	$\nu_{20}$	C-H-Def o.o.p.	866	879.9sh	882.3sh	879.9sh	840			
	$\nu_{19}$	C-H-Def o.o.p.	711.7vs	735.6s	727.4vs	721.2vs	671	724-726 kML 728-729 am. 725/737 kr.	718-722 am. 714/720 kr.	730 (91)
	$\nu_{21}$	Ring-Def. o.o.p.	452.3w	454.8w/m	454.7w	-	443			440 (55)

Tabelle 4.2: Fundamentalschwingungen 1T. Energien in  $\text{cm}^{-1}$  (meV).



geringeren Auflösung nicht alle optisch beobachteten Schwingungen getrennt voneinander detektiert werden können. Das Signal bei 55 meV wird der Mode  $\nu_{21}(b_2)$  zugeordnet, die Schulter bei etwa 74 meV den Schwingungen  $\nu_{11}(a_2)$  und  $\nu_8(a_1)$  und die intensive Bande bei 91 meV der Mode  $\nu_{19}(b_2)$  und einem kleineren Beitrag von  $\nu_{18}(b_1)$ . Das nächste Signal zeigt ein Maximum bei 106 meV. Der Vergleich mit dem optischen Spektrum legt nahe, daß die Hauptintensität auf den Beitrag der  $\nu_3(a_1)$ -Schwingung zurückzuführen ist,  $\nu_{17}(b_1)$  und  $\nu_{20}(b_2)$  können nicht identifiziert werden. Die Banden bei 133 meV, 157 meV und 173 meV lassen sich eindeutig den Moden  $\nu_6(a_1)$ ,  $\nu_{15}(b_1)$  und  $\nu_5(a_1)$  zuordnen. Ein zusätzlich auftretendes schwächeres, breites Signal bei 200 meV wird bei den optischen Referenzmessungen nicht beobachtet. Der Peak bei 264 meV ist auf eine Verunreinigung des Films durch CO zurückzuführen. Die intensive Bande bei 384 meV kommt durch die Anregung der C-H-Streckschwingungen  $\nu_{13}(b_1)$ ,  $\nu_{12}(b_1)$ ,  $\nu_2(a_1)$  und  $\nu_1(a_1)$  zustande. Auch hier lassen sich die einzelnen Moden nicht auflösen, der Hauptbeitrag der Signalintensität wird analog zum IR-Spektrum  $\nu_2(a_1)$  zugeschrieben. Die beiden breiten Peaks bei 456 meV und 473 meV sind auf Mehrfachverluste der gestreuten Elektronen zurückzuführen.

Um die Schichtdicke der 1T-Filme abschätzen zu können, wurden in Specular-Geometrie Spektren von bei 33 K aufgedampften Thiophenfilmen verschiedener Substanzmenge aufgenommen (Abb. (4.7)). Bei Abscheidung von 0.2 mTorr 1T treten ein sehr starkes Signal bei 89 meV und zwei schwache bei 135 meV und 384 meV auf. Bei einer Dosierung von 0.45 mTorr werden zwei zusätzliche Peaks bei 155 meV und 173 meV detektiert, weiterhin kommt es bei etwa 110 meV zur Ausbildung einer Schulter. Das gleiche spektrale Verhalten weist ein Film auf, der durch Abscheiden einer 1T-Menge von 0.65 mTorr erzeugt wurde. Ein weiteres Signal bei 57 meV und eine schwach ausgeprägte Schulter bei ungefähr 70 meV lassen sich zusätzlich zu den schon vorhandenen Peaks beim Übergang zu einer Dosierung von 1 mTorr ausmachen. Weiterhin ist die Schulter, die bei einer Dosierung von 0.45 mTorr bei etwa 110 meV detektiert wurde, nun stärker ausgeprägt und etwas rotverschoben bei etwa 106 meV. Der Film mit einer Bedeckung von 1.5 mTorr zeigt keine neuen Signale und weist den gleichen spektralen Habitus auf wie der durch Dosierung von 3 mTorr erzeugt (vgl. Abb. (4.6)). Allgemein wird beim Gang zu höheren Schichtdicken eine Intensitätszunahme der Signale bei 106 meV, 133 meV, 157 meV, 173 meV und 384 meV beobachtet, wobei die beiden Peaks bei 133 meV und 384 meV besonders stark anwachsen.

Zur weiteren Analyse wurden die absoluten Intensitäten des elastischen Peaks und der Schwingungsbanden gegen die aufgedampfte Gasmenge aufgetragen (Abb. (4.8)) und (4.9)). Die starke Intensität des elastischen Peaks bei geringer Schichtdicke deutet auf eine hochgeordnete Molekülschicht hin und ist typisch für eine Monolage. Die starke Intensitätsabnahme mit zunehmender aufgedampfter Gasmenge ist auf das Aufwachsen einer ungeordneten Schicht zurückzuführen. Ab einer Dosierung von 0.45 mTorr nimmt auch die Intensität der  $\nu_{19}(b_2)$ -Mode bei 91 meV mit steigendem Bedeckungs-

grad ab und zeigt somit ein für dipolerlaubte Banden typisches Verhalten bei Zunahme der Unordnung der unter *Specular*-Geometrie untersuchten Probe. Im Gegensatz dazu ist das Signal der CH-Streckschwingungen bei 383 meV, die durch Stoßstreuung angeregt werden, recht schnell gesättigt und zeigt ab einer aufgedampften Gasmenge von 0.45 mTorr so gut wie keine Schichtdickenabhängigkeit. Aus diesen Beobachtungen läßt sich schließen, daß sich bei geringem Bedeckungsgrad zunächst eine hochgeordnete Schicht bildet, die spätestens oberhalb einer aufgedampften Gasmenge von 0.45 mTorr abgeschlossen ist. Dabei deutet die hohe Intensität der  $\nu_{19}(b_2)$ -Mode für die Monolage auf eine Absorption parallel zur Substratoberfläche hin. Frühere Arbeiten zu Benzol [17, 47, 59] haben gezeigt, daß dort eine aufgedampfte Gasmenge von 0.3 mTorr etwa einer Monolage entspricht. Aufgrund der ähnlichen Molekülgrößen von 1T und Benzol und den Schlußfolgerungen aus den Spektren der Abb. (4.7) wird dieser Wert für die Abschätzung der Schichtdicke im Fall von 1T übernommen.

Da aus den vorangegangenen RAIRS-Experimenten bekannt ist, daß im wesentlichen nur die  $\nu_{19}(b_2)$ -Mode in ihrer Lage von der Filmdicke beeinflusst wird, wurden die ermittelten Maxima der Signale für die verschiedenen Filme in Abb. (4.10) gegen die Schichtdicke aufgetragen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Bandenlagen liegen jedoch in der Größenordnung der experimentellen Ungenauigkeit, so daß eine Schichtdickenabhängigkeit der  $\nu_{19}(b_2)$ -Mode mit diesem Experiment nicht bestätigt werden kann.

Zur Erzeugung von Proben mit verschiedenen Ordnungszuständen wurden dicke 1T-Filme bei verschiedenen Temperaturen aufgedampft, zehn Minuten getempert und anschließend zunächst in *Specular*- und dann in *Off-Specular*-Stellung spektroskopiert (Abb. (4.11)). Bei *Specular*-Geometrie und 120 K Aufdampftemperatur gewinnen im Vergleich zum bei 33 K erzeugten Film (Abb. (4.6)) die meisten anderen Signale relativ zur Bande bei 91 meV deutlich an Intensität, ansonsten lassen sich keine bemerkenswerten Unterschiede feststellen. Das in *Off-Specular*-Geometrie aufgenommene Spektrum weist eine weitere Intensitätsabnahme des Peaks bei 91 meV relativ zu den anderen Signalen auf, zeigt aber keine wesentlichen Veränderungen gegenüber dem in *Specular*-Stellung aufgenommenen. Das in *Specular*-Geometrie erhaltene Spektrum des bei 130 K erzeugten Films zeigt keine Veränderungen zu seinem Analogon bei 120 K, während in *Off-Specular*-Geometrie eventuell ein leichter Intensitätsverlust der Bande bei 91 meV gegenüber den anderen Signalen beobachtet werden kann. Dieser Unterschied ist bei 135 K deutlicher zu erkennen. In *Specular*-Geometrie weist  $\nu_{19}(b_2)$  eine erhöhte Intensität auf. Dahingegen zeigt das in *Off-Specular*-Stellung aufgenommene Spektrum gegenüber dem des bei 130 K erzeugten Films keine so drastische Veränderung. Sowohl das in *Specular*- als auch das in *Off-Specular*-Stellung erhaltene Spektrum des bei 140 K aufgedampften Films zeigen eine deutliche Zunahme der Intensität der Bande bei 91 meV gegenüber den anderen Signalen im Vergleich zu den Spektren der bei tieferen Temperaturen erzeugten Filme.

Die bei 135 K und 140 K höhere Intensität der  $\nu_{19}(b_2)$ -Mode in *Specular*-Geometrie

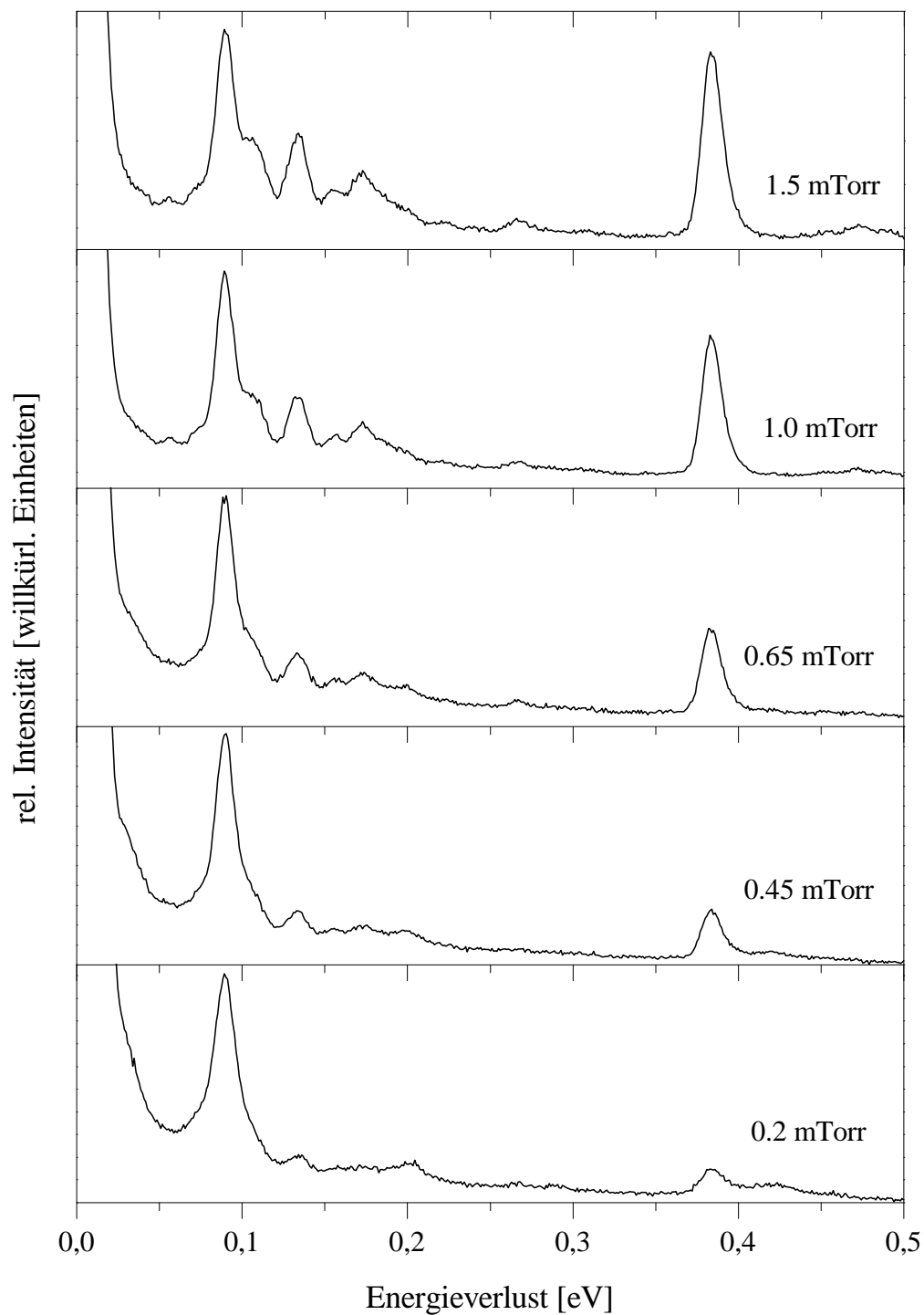


Abbildung 4.7: Spektren von bei 33 K aufgedampften Thiophenfilmen verschiedener Schichtdicke (*Specular*-Geometrie,  $E_0=6.5$  eV).

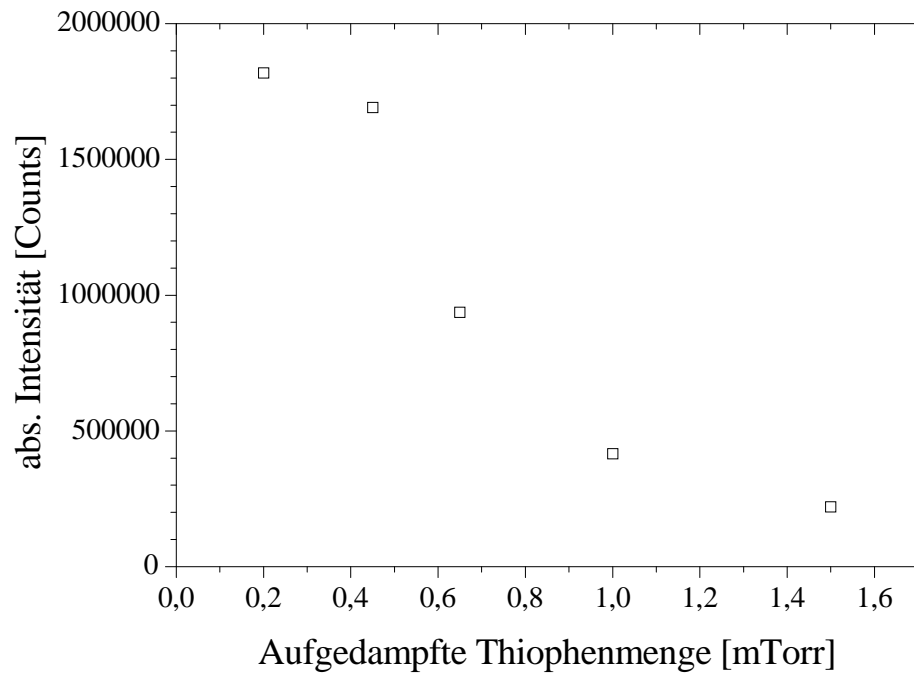


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der absoluten Intensität des elastischen Peaks vom Bedeckungsgrad.

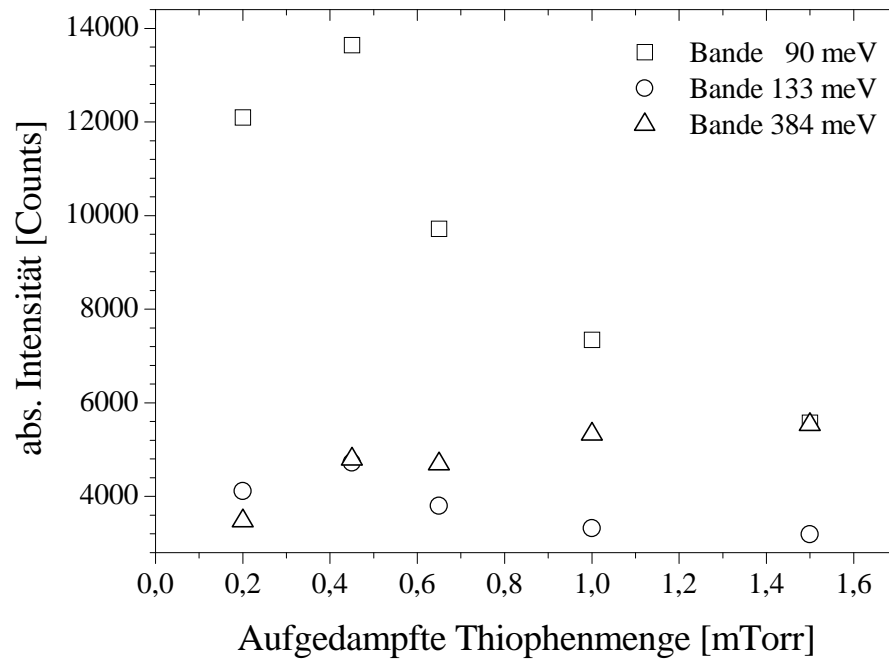


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der absoluten Intensitäten der Schwingungsmoden vom Bedeckungsgrad.

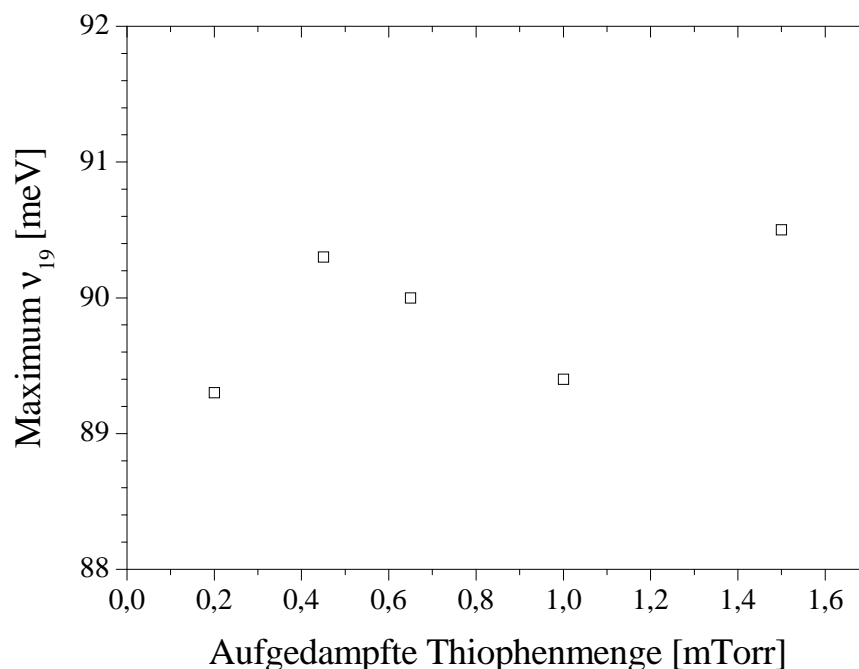


Abbildung 4.10: Lage des Maximums der  $\nu_{19}(b_2)$ -Bande in Abhängigkeit von der Filmdicke.

deutet wie bei den zuvor diskutierten RAIRS-Experimenten auf eine geordnete Struktur innerhalb des Films hin. Auch bei Benzol wird für die dipolerlaubte Anregung der  $\nu_5(a_1)$ -Mode bei geordneten Filmen in *Specular*-Stellung eine höhere Intensität festgestellt als in *Off-Specular*-Geometrie [17], jedoch ist dort der Effekt wesentlich stärker ausgeprägt, als hier im Fall von 1T beobachtet. Andererseits ist das Intensitätsmuster des in *Specular*-Stellung spektroskopierten Films, der bei 140 K aufgedampft wurde, in etwa dem der bei *Specular*-Geometrie erhaltenen Spektren von dünneren Thiophenfilmen bei 33 K (1.0 mTorr und 0.65 mTorr, vgl. Abb. 4.7) vergleichbar, woraus geschlossen werden kann, daß die beobachteten Veränderungen auf den Beginn der Desorption der Multilagen zurückzuführen sind. Diese Vermutung wird auch durch die bereits beschriebenen Ergebnisse der RAIRS-Experimente gestützt (Kap.(4.3.1)).

Wie bei den Experimenten zur Schichtdickenabhängigkeit wurde die Lage der  $\nu_{19}(b_2)$ -Bande auch auf ihre Temperaturabhängigkeit untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. (4.12) dargestellt. Die Rotverschiebung mit steigender Temperatur liegt wie bei Variation der Schichtdicke innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen, so daß auch hier keine eindeutige Tendenz festgestellt werden kann.

Die EEL-Spektren der bei verschiedenen Temperaturen aufgedampften 1T-Filme zeigen abgesehen von denen des bei 140 K erzeugten Film keine signifikante Winkelabhängigkeit. Dementsprechend können amorphe von kristallinen Phasen nicht unterschieden werden, obwohl sich bei höheren Substrattemperaturen entsprechend dem

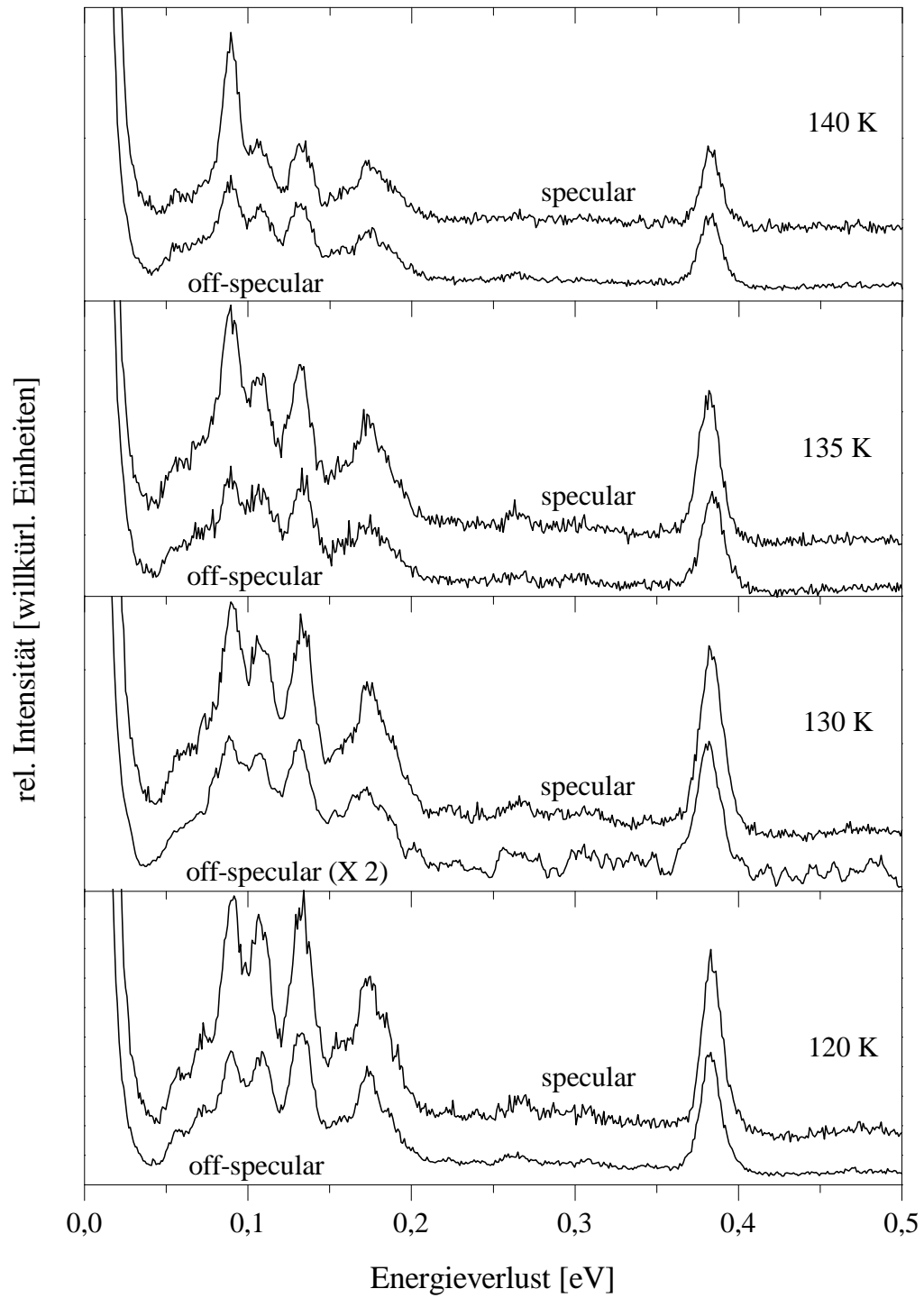


Abbildung 4.11: Spektren von bei verschiedenen Temperaturen aufgedampften und getemperten Thiophenfilmen (3 Lagen,  $E_0=10.5$  eV).

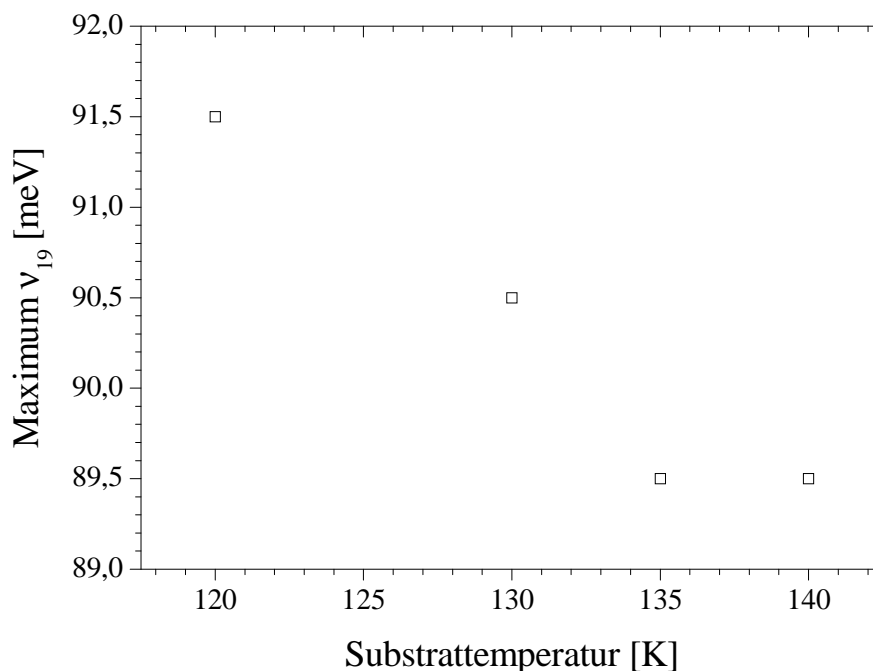


Abbildung 4.12: Lage des Maximums der  $\nu_{19}(b_2)$ -Bande in Abhängigkeit von der Temperatur.

Phasendiagramm (vgl. Abb. (4.1)) geordnete Strukturen bilden sollten, wie auch in den RAIRS-Experimenten nachgewiesen wurde (vgl. Kap. (4.3.1)). Dieser scheinbar paradoxe Befund läßt sich durch die quasi-statistische Verteilung der Schwefelatome in einer molekular geordneten Struktur erklären, die durch die niedrige Barriere der Rotationsbewegung der 1T-Ringe um die Achse senkrecht zu ihrer Molekülebene in fester Phase hervorgerufen wird und NMR-spektroskopisch bis zu Temperaturen von etwa 40 K beobachtet werden kann [71]. Da der Schwefel aber als schwerstes Atom im Molekül den größten Anteil zur Wechselwirkung mit den Elektronen beiträgt, ist zu vermuten, daß die Periodizität einer kristallinen Struktur mit einem Elektronenstreuungsexperiment nicht mehr erkannt wird.

## 4.4 Schwingungsspektren von Bithiophenfilmen

Schwingungsspektren von Bithiophenfilmen dienen primär dazu, die Unversehrtheit der Substanz während der Filmpräparation zu kontrollieren. Abb. 4.13 zeigt das in *Specular*-Stellung aufgenommene Schwingungsspektrum eines bei 33 K aufgedampften Multilagenfilms von 2T, das dem des Monomeren sehr ähnlich ist. Die Schwingungen von 2T lassen sich grob in vier Gruppen einteilen [82]:

- (i) Schwingungen bis zu einer Energie von etwa 80 meV, die auf Ring-Deformations- beziehungsweise -Torsionsbewegungen zurückzuführen sind.
- (ii) Der Bereich von 80 meV bis 115 meV, der die stark dipolerlaubten *out-of-plane*-C-H-Biegeschwingungen ( $\gamma$ ), die *in-plane*-C-S- und die weniger dipolaktiven Ring-Deformations-Moden enthält.
- (iii) Schwingungen im Bereich von 115 meV bis 200 meV, die im wesentlichen *in-plane*-Moden ( $\delta$ ) der Ringatome umfassen.
- (iv) C-H-Streckschwingungen zwischen 380 meV und 390 meV, die größtenteils Raman-aktiv sind.

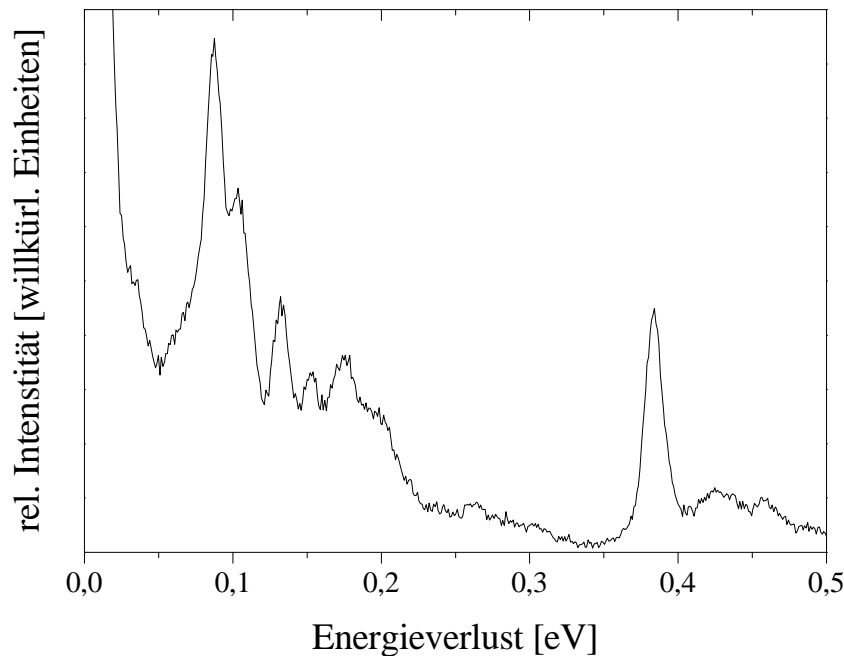


Abbildung 4.13: Schwingungsspektrum eines Films von Bithiophen der Dicke von 20 Lagen bei 33 K (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV).

Somit können das stärkste Signal bei 88 meV und die etwas weniger intensive Bande bei 103 meV als  $\gamma$ -C-H-Moden identifiziert werden, die zusätzlich einen Beitrag der C-S-Streckmoden enthalten. Der etwas schwächere Peak bei 132 meV entspricht hauptsächlich *in-plane*-C-C-Streckschwingungen, wohingegen die Verlustsignale von 146 meV bis 163 meV auf *in-plane*-C-C-Streck- und *in-plane*-C-C-H-Biegeschwingungen zurückzuführen sind. In diesem Bereich ist auch die Ring-Ring-Streckmode zwischen den beiden Thiophenuntereinheiten zu erwarten. Die komplexere Signalstruktur zwischen 165 meV und 200 meV wird durch die Anregung von C-C- und C=C-Streckschwingungen hervorgerufen, von denen einige vorwiegend Raman-aktiv



sind. Der intensive Peak bei 384 meV wird durch stoßgestreute Elektronen verursacht, die die Raman-aktiven C-H-Streckmoden anregen [82]. Eine Gegenüberstellung der erhaltenen Meßergebnisse mit einem anderen EELS-Experiment, quantenmechanischen Rechnungen und eine Zuordnung der Schwingungen ist in Tab. 4.3 gegeben. Der Vergleich mit dem Spektrum von 1T (vgl. Abb. 4.6, Tab. 4.2) zeigt, daß alle auftretenden Signale bis auf die Banden bei 175 meV und 384 meV etwas rotverschoben sind. Weiterhin tritt im 2T-Spektrum der Peak bei 103 meV klarer hervor als das Signal bei 106 meV im 1T-Spektrum. Außerdem lassen sich Unterschiede im Intensitätsmuster feststellen. Analog zum Monomerenspektrum ist auch hier die C-H-Deformationsschwingung bei 88 meV das intensivste Signal, aber relativ dazu verlieren alle anderen Banden bis auf die bei 103 meV etwa die Hälfte ihrer Intensität im Vergleich zum 1T-Spektrum. Mit diesem Schwingungsspektrum kann 2T sicher identifiziert und eine Zersetzung bei der Filmpräparation ausgeschlossen werden.

DFT [83]	HF G92 [84]	EELS [82]	Diese Arbeit	Zuordnung [84]
5.1	4.6			Torsion
11.9	13.5			Ring-Def.
29.3	35.0	35	31	Ring-Tors.
37.6	35.5		bis	Ring-Tors.
46.2	44.9	45	44	Ring-Def.
58.1	58.9	58	60	Ring-Tors.
67.0	65.3	65	bis	Ring-Tors.
70.5	70.8		68	Ring-Tors.
72.6	73.3	75		Ring-Tors.
75.1	76.0			Ring-Def.
82.7	84.2	86		Ring-Def.
84.3	86.3		88	$\gamma$ (C-H)
91.8	94.0	92		Ring-Def.
92.2	94.2			Ring-Def.
97.8	103.0	103	103	$\gamma$ (C-H)
98.1	104.1			(C-S)-Streck
105.5	105.3			$\gamma$ (C-H)
106.7	106.7	109		(C-S)-Streck
111.2	111.6			$\gamma$ (C-H)
111.8	111.7			$\gamma$ (C-H)
112.3	112.2			(C-S)-Streck
128.9	130.1	132	132	(C-C)-Streck (C-C-H)-Biege
130.7	130.4			(C-C)-Streck
148.5	150.6	150	153	(C=C)-Streck (C-C-H)-Biege
152.1	152.3	154		(Ring-Ring)-Streck
164.6	157.2	158		(C-C-H)-Streck
166.1	165.7	169		(C=C)-Streck (C-C-H)-Biege
179.0	179.0	176	175	(C-C)-Streck
184.5	181.7	182		(C=C)-Streck
188.3	187.2	186		(C=C)-Streck
198.0	195.2	194	197	(C=C)-Streck
	384.4	384	384	(C-H)-Streck
	386.1			(C=C)-Streck
	389.2			(C=C)-Streck

Tabelle 4.3: Schwingungen im EEL-Spektrum des amorphen Multilagenfilms von 2T und Vergleich mit anderen Messungen und Rechnungen. Energien in meV.

## 4.5 Elektronische Spektren von Thiophen

Abb. 4.14 zeigt das unter Spiegelgeometrie aufgenommene Spektrum eines bei 33 K erzeugten Multilagenfilms von Thiophen im Verlustbereich von 2.5 eV bis 6.5 eV. Das erste Signal ist flach, breit und erscheint hier strukturlos. Es setzt bei ungefähr 3.2 eV ein und weist bei etwa 3.9 eV ein Maximum auf. Diese Bande wird dem  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang ( $^1A_1 \rightarrow ^3B_2$ ) zugeordnet, der in früheren, zum Teil niedriger aufgelösten Messungen in der Gasphase bei 3.7 eV [9] beziehungsweise 3.75 eV [8, 14] lokalisiert wurde. Die folgende Bande mit einem Ansatz bei etwa 4.4 eV ist intensiver und weist eine klar erkennbare Schwingungsstruktur auf. Sie kann dem  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergang ( $^1A_1 \rightarrow ^3A_1$ ) zugeordnet werden, der in zurückliegenden Untersuchungen bei 4.6 eV [9] beziehungsweise 4.62 eV [8] detektiert wurde. Das stärkste Signal beginnt bei etwa 5 eV, weist auf seiner niederenergetischen Flanke bei 5.08 eV und 5.23 eV zwei Schultern auf und hat ein Maximum bei etwa 5.65 eV. Theoretische Untersuchungen sagen für diesen spektralen Bereich zwei Singulett-Singulett-Übergänge voraus ( $2^1A_1$  bei 5.33 eV und  $1^1B_2$  bei 5.72 eV laut [66] beziehungsweise  $2^1A_1$  bei 5.41 eV und  $1^1B_2$  bei 5.72 eV laut [67]), die auch bei MCD-Untersuchungen (5.26 eV und 5.64 eV [85]) und EELS-Experimenten (5.33 eV und 5.72 eV, Maxima [14]) beobachtet werden konnten. Die beiden Übergänge können in diesem EELS-Experiment nicht getrennt aufgelöst werden. Die hier beobachtete Schulter bei 5.23 eV stimmt allerdings gut mit dem bei den MCD-Untersuchungen beobachteten Wert überein und wird daher dem  $2^1A_1$ -Zustand zugeordnet, während das Maximum bei 5.65 eV dem  $1^1B_2$ -Zustand zugeordnet wird. Optische Messungen bestätigen die Zuordnungen der  $2^1A_1$ - und  $1^1B_2$ -Zustände und liefern Werte von 4.94 eV ((0-0)-Übergang des Fluoreszenzspektrums von 1T in Dioxan [21]) und 5.37 eV (Absorptionsmaximum des UV-Spektrums von 1T in Acetonitril [19]). Die Signale bei 5.98 eV, 6.19 eV und 6.41 eV sind auf eine Verunreinigung des Films durch CO zurückzuführen.

Zur exakten Bestimmung der Energien des (0-0)-Übergänge des  $S_0 \rightarrow T_1$ - und des  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergangs wurde nach möglicherweise vorhandener Feinstruktur in den Spektren der  $T_1$ - und  $T_2$ -Banden gesucht. Dazu wurden Ausschnittspektren mit der höchstmöglichen Auflösung aufgenommen. Die  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande (Abb. (4.15)) weist nun zwei erkennbare Maxima bei 3.23 eV und 3.30 eV und eine nicht genau zu lokalisierende Schulter bei 3.36 eV bis 3.38 eV auf. Das erste Maximum ist vermutlich als 0-0-Übergang zu identifizieren. Im höherenergetischen Bereich wird die Bande allerdings sehr diffus und es können keine weiteren Schwingungsniveaus aufgelöst werden. Abb. (4.16) zeigt die Feinstruktur der  $S_0 \rightarrow T_2$ -Bande. Es sind zunächst zwei schwache Signale bei 4.37 eV und 4.41 eV erkennbar, die sich jedoch nicht wesentlich vom Rauschen abheben, so daß eine eindeutige Zuordnung anhand dieser Messung nicht möglich ist. Es folgen stärkere Banden bei 4.47 eV, 4.58 eV und 4.69 eV, von denen das erste Signal bei 4.47 eV vermutlich als 0-0-Übergang anzusehen ist. Die Ergebnisse früherer und in dieser Arbeit durchgeführter Messungen sind in den Tab. (4.9) und (4.11) zusammengestellt. Die Feinstruktur in der  $S_0 \rightarrow T_2$ -Bande wurde bereits kürz-

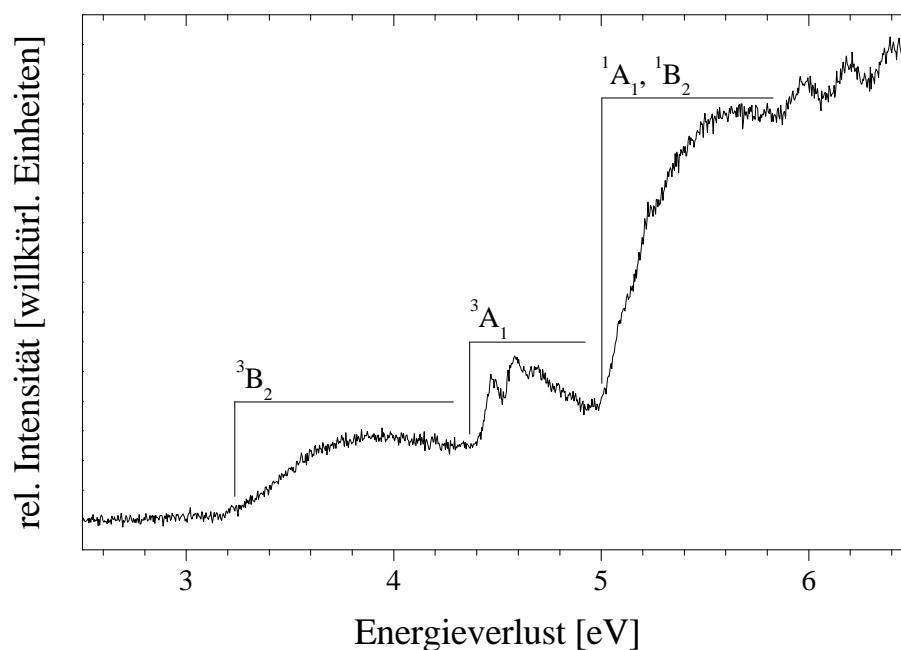


Abbildung 4.14: Elektronisches Spektrum eines bei 33 K aufgedampften 10 Lagen dicken Films von 1T (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV).

lich in einer höher aufgelösten Messung in der Gasphase beobachtet (Abb. (4.17) [14]). Dieses Spektrum zeigt jedoch nur ein schwaches Signal zu Beginn der Bande, das bei 4.38 eV auftritt, während die ersten beiden intensiven Signale bei 4.50 eV und 4.62 eV liegen. Gegenüber der Gasphase ist die Bande somit in fester Phase um 0.03 eV rotverschoben. Im Gegensatz zu [14] werden die beiden schwachen Signale bei 4.37 eV und 4.41 eV hier nicht als Teile der Schwingungsprogression des  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergangs betrachtet. Die Unterschiede bezüglich der schwachen Banden werden im Zusammenhang mit quantenchemischen Rechnungen zu 1T in Kap. (4.7) und Kap. (4.8.2) noch eingehender diskutiert.

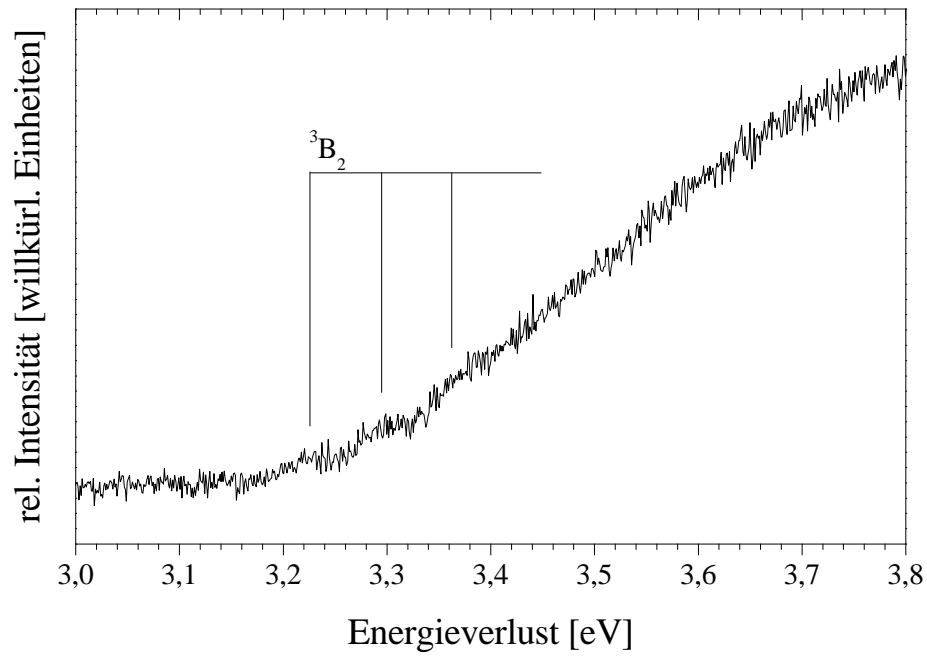


Abbildung 4.15: Spektrum der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande eines bei 33 K aufgedampften 10 Lagen dicken Films von 1T (*Specular*-Geometrie,  $E_0=6.5$  eV).

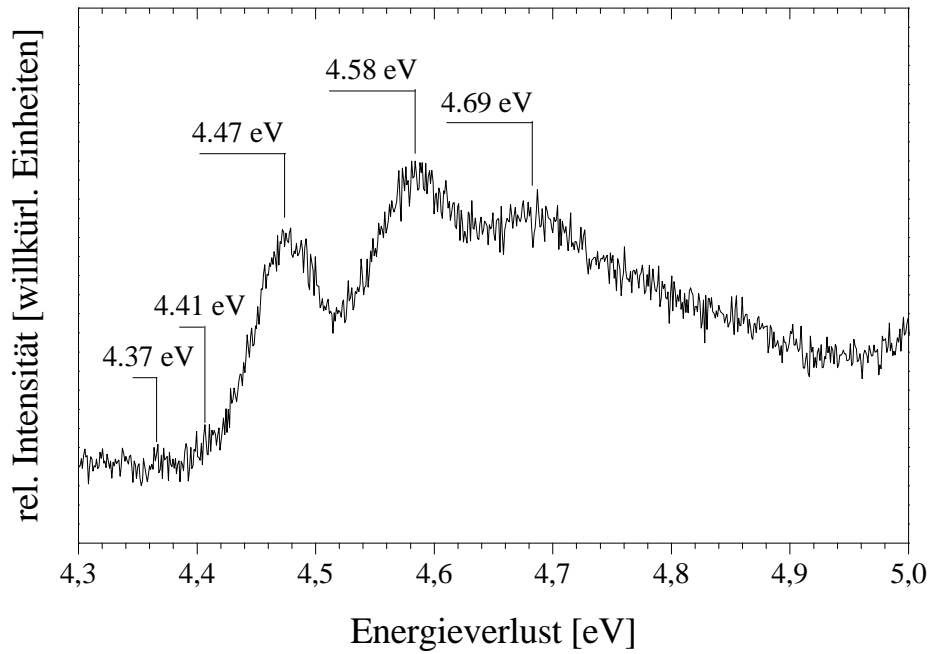


Abbildung 4.16: Spektrum der  $S_0 \rightarrow T_2$ -Bande eines bei 33 K aufgedampften 10 Lagen dicken Films von 1T (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV).

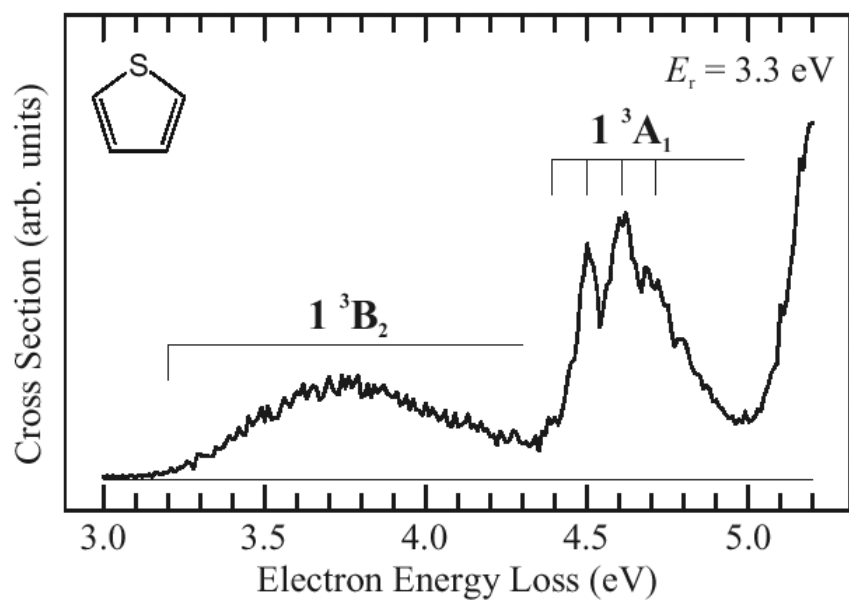


Abbildung 4.17: EEL-Gasphasenspektrum von 1T [14].

## 4.6 Elektronische Spektren von Bithiophen

Abb. (4.18) zeigt das Spektrum eines bei 33 K erzeugten Multilagenfilms von 2T. Das niederenergetischste Signal wird dem  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang zugeordnet. Es handelt sich hierbei um eine schwache Bande mit Ursprung bei etwa 2.37 eV ohne Schwingungsstruktur. Es folgt ein weitaus intensiveres Signal, das bei 3.57 eV einsetzt und ein Maximum bei 4.14 eV aufweist. Auf der ansteigenden Flanke sind mehrere breite Schultern (bei 3.74 eV, 3.83 eV und 3.96 eV) zu beobachten. Herausstechendes Merkmal dieser Bande ist eine markante Stufe in der Intensitätsverteilung bei 4.12 eV.

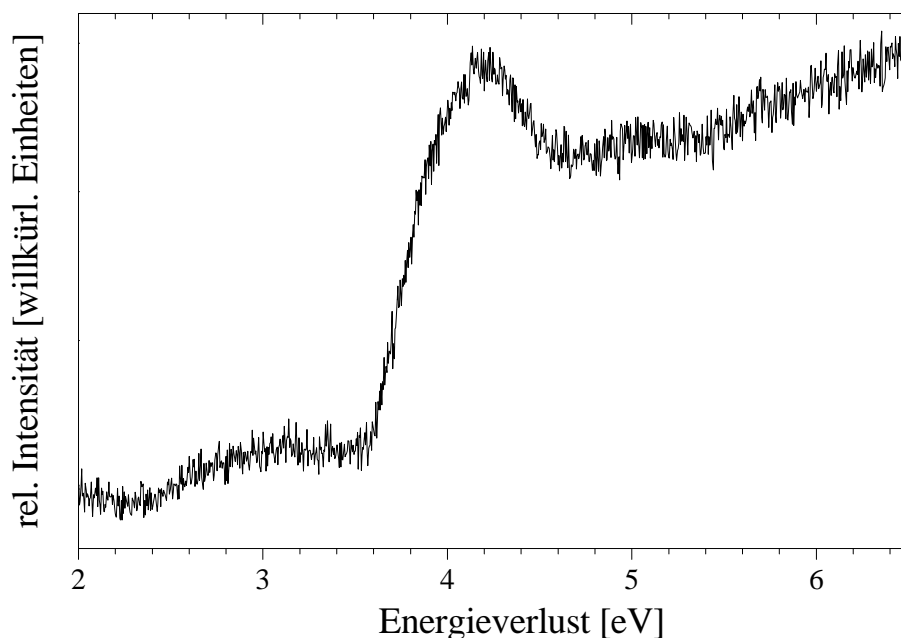


Abbildung 4.18: Spektrum eines bei 33 K aufgedampften 20 Lagen dicken Films von 2T (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV).

Zu einer genaueren Analyse der Bande wurde ein UV-Spektrum von 2T aufgenommen und mit dem EEL-Spektrum verglichen (Abb. (4.19)). Durch den bathochromen Effekt des Lösemittels ist das Signal im UV-Spektrum gegenüber dem EEL-Spektrum leicht rotverschoben. Im UV-Spektrum werden Schultern bei 3.75 eV, 3.80 eV, 3.92 eV und 4.00 eV beobachtet. Das Maximum der Bande liegt bei 4.11 eV. Werden UV- und EEL-Spektrum dermaßen aufgetragen, daß ihre jeweiligen Maxima zur Deckung kommen, so zeigt der Vergleich, daß die Hauptintensität des starken Signals im EEL-Spektrum dem  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang zugerechnet werden kann. Weiterhin entsprechen die im EEL-Spektrum beobachteten Schultern denen des UV-Spektrums. Es wird jedoch ebenfalls ersichtlich, daß die Intensität am Bandenansatz des EEL-Spektrums nicht von diesem

Übergang stammen kann. Vielmehr muß es sich dabei um den  $T_2$ -Zustand handeln, der bisher noch nicht beobachtet werden konnte.

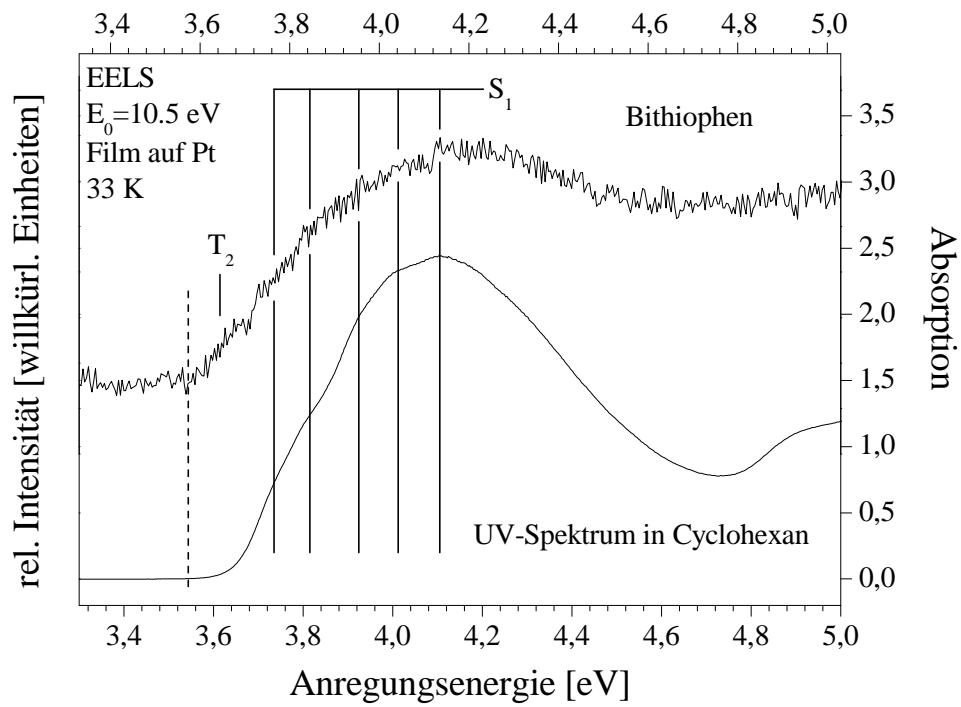


Abbildung 4.19: Vergleich von EEL- und UV-Spektrum von 2T im Bereich des  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs.



## 4.7 Rechnungen zu Thiophen

Der im Bereich von 3.23 eV bis 3.55 eV beobachtete  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang von 1T weist eine Feinstruktur auf, die nach nur wenigen Schwingungsquanten sehr diffus wird. Um diese Struktur besser deuten zu können, wurden quantenchemische Rechnungen zu den Geometrien und Schwingungsfrequenzen des Grund- und des ersten angeregten Triplettzustands von 1T durchgeführt, auf deren Grundlage anschließend das Spektrum im entsprechenden Bereich nach der Methode von Zgierski simuliert wurde [86]. Diese Rechnungen wurden ebenfalls für den  $T_2$ -Zustand durchgeführt, um den Unterschied zwischen der  $S_0 \rightarrow T_1$ - und der  $S_0 \rightarrow T_2$ -Bande, die eine ausgeprägte Struktur aufweist, besser zu verstehen. Für einen elektronischen Übergang vom Zustand  $n$  zum Zustand  $m$  wird dazu zunächst für jede Schwingungsmode  $i$  mit der Frequenz  $\omega_i$  der Displacement-Parameter  $B_i$  berechnet, der die Aktivität dieser Schwingung im Spektrum bestimmt:

$$B_i = \left(\frac{\omega_i}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} Q_{in}^m \quad (4.1)$$

Dabei ist  $Q_i^m$  folgendermaßen definiert:

$$Q_i^m = [\vec{x}_n - \vec{x}_m] \underline{M}^{\frac{1}{2}} \vec{L}_i^m \quad (4.2)$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{x}_m, \vec{x}_n &= 3N\text{-dimensionale Vektoren der Gleichgewichtskoordinaten,} \\ &\text{ausgedrückt in kartesischen Koordinaten, der Zustände } m, n \\ \underline{M} &= 3N \times 3N\text{-Diagonalmatrix der Atommassen} \\ \vec{L}_i^m &= 3N\text{-dimensionaler Vektor, der die Normalkoordinate } Q_i^m \\ &\text{in massengewichteten kartesischen Koordinaten wiedergibt} \end{aligned}$$

Veränderungen der Schwingungsfrequenzen zwischen den Zuständen  $m$  und  $n$  werden hierbei vernachlässigt. Die Franck-Condon-Faktoren werden somit ausschließlich von den Displacement-Parametern bestimmt, so daß die Intensität  $I_v^{n-m}$  der Bande mit der Schwingungsquantenzahl  $v = (v_1, v_2, \dots, v_v)$  gegeben ist durch

$$I_v^{n-m} \propto \prod_{i=1}^n \frac{(B_i^{2v_i})}{2^{v_i} v_i!} \quad (4.3)$$

Werden die so erhaltenen Intensitäten gegen ihre Frequenzen aufgetragen, dann erhält man ein Strichspektrum, aus dem sich das endgültige Spektrum ergibt, indem jedem vibronischen Übergang eine Lorentzbande mit einer homogenen Halbwertsbreite  $\Gamma$  zugeschrieben wird.

Alle zur Simulation der Spektren der  $S_0 \rightarrow T_1$ - und  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergänge von 1T benötigten quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 98 [87] auf UNIX-Großrechnern des Rechenzentrums der Universität zu Köln durchgeführt. Analog zu einer früheren Simulation des Spektrums von Cyclopentadien, die für die  $S_0 \rightarrow S_1$ - und  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergänge zu einer guten Übereinstimmung mit dem Experiment geführt hatte [86], wurden die Geometrien und Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes auf RHF-Niveau, die der angeregten Zustände mit der RCIS-Methode berechnet. Alle Rechnungen wurden mit fünf verschiedenen Basissätzen durchgeführt. Zur Skalierung der Schwingungsfrequenzen wurden die für den Grundzustand berechneten Frequenzen gegen die in Gasphase gefundenen Werte ([81], vgl. auch Tab. (4.2)) aufgetragen und mit einem Faktor multipliziert, so daß eine lineare Regression eine Gerade mit der Steigung von 1 ergab. Die so bestimmten Skalierungsfaktoren für die verschiedenen Basissätze sind in Tab. (4.4) angegeben. Aus den Geometrien des

Basissatz	Skalierungsfaktor
6-31+G(2d,2p)	0.920
6-311+G(d,p)	0.924
cc-pVTZ	0.92719
6-311+G(2d,2p)	0.922
AUG-cc-pVDZ	0.927

Tabelle 4.4: Skalierungsfaktoren für berechnete Schwingungsfrequenzen von 1T.

Grund- und des angeregten Zustands und den Schwingungsfrequenzen des angeregten Zustands wurden mittels des Programms DISPLACE [88] die auch als B-Werte bezeichneten Displacement-Parameter der einzelnen Schwingungen berechnet. Aus den B-Werten und den Schwingungsfrequenzen des angeregten Zustands wurde anschließend unter Verwendung des Programms INTEN [89] ein Strichspektrum generiert. Durch das Programm LORENTZ [89] wurde auf jedes Signal im Strichspektrum ein Lorentzprofil mit homogener Halbwertsbreite von  $\Gamma=200 \text{ cm}^{-1}$  gelegt und die Summe aller Kurven gebildet.  $\Gamma$  wurde deswegen so groß gewählt, weil die Auflösung von EEL-Spektren, die hier simuliert werden sollten, grundsätzlich geringer ist als die in optischen Experimenten erzielte und so die beste Reproduktion des Spektrum erzielt wurde.

Die aus den quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Geometrien sind in den Tab. (4.5) und (4.6) angegeben. Da alle Zustände planar sind und  $C_{2v}$ -Symmetrie aufweisen, reichen zur vollständigen Bestimmung der Struktur fünf Bindungsabstände und fünf Bindungswinkel aus, deren Bezeichnungen in Abb. (4.20) dargestellt sind.

Unabhängig vom Basissatz wird für 1T beim Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Triplettzustand  $T_1$  eine Verlängerung der beiden C-S-Bindungen (A) und der beiden C-C-Bindungen (B) berechnet, während die C-C-Bindung (C) eine

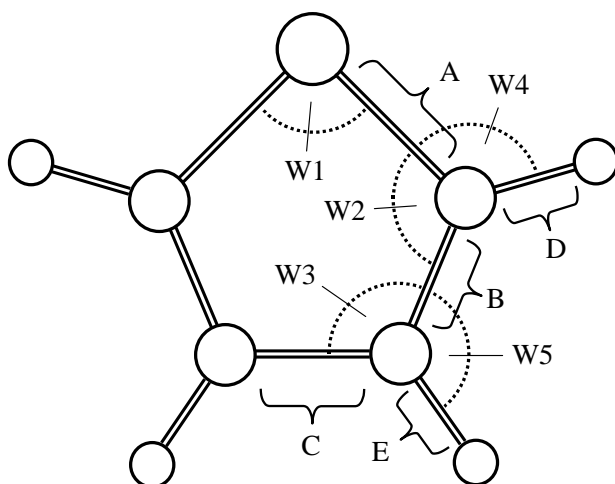


Abbildung 4.20: Bezeichnung der Strukturparameter für die aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Geometrien für 1T.

Verkürzung erfährt. Den erhaltenen Werten nach zu urteilen handelt es sich beim  $T_1$ -Zustand bei (B) um eine C-C-Einfach-, bei (C) um eine C-C-Doppelbindung, wobei die Einstufung der Bindungen sich jeweils nach den für den Grundzustand errechneten Werten orientiert. Daraus kann geschlossen werden, daß beim  $T_1$ -Zustand die ungepaarten Elektronen bei den C-Atomen lokalisiert sind, die direkt an den Schwefel gebunden sind. Beim  $T_2$ -Zustand sind alle Bindungen gegenüber dem Grundzustand aufgeweitet. Dabei fallen die Verlängerung der C-S-Bindung (A) und der C-C-Bindung (B) beim  $T_2$ -Zustand gegenüber der im  $T_1$ -Zustand geringer und die der C-C-Bindung (C) höher aus. Der Wert für (B) liegt zwischen dem für eine C-C-Einfach- und eine C-C-Doppelbindung, während der für (C) über dem für eine C-C-Einfachbindung liegt. Demnach ist für den  $T_2$ -Zustand eine so starke Lokalisierung wie beim  $T_1$ -Zustand aus den Bindungslängen nicht ersichtlich, vermutlich sind die ungepaarten Elektronen hier über die C-C-Bindungen (B) verschmiert.

Basissatz und Zustand	Parameter										
	A	B	C	D	E	W1	W2	W3	W4	W5	
6-31+G(2d,2p)	S <sub>0</sub>	1.723	1.347	1.435	1.069	1.072	91.5	111.7	112.5	120.4	123.6
	T <sub>1</sub>	1.777	1.447	1.354	1.068	1.072	89.1	112.3	113.2	120.9	122.0
	T <sub>2</sub>	1.759	1.389	1.511	1.067	1.070	91.9	112.5	111.5	120.2	124.7
6-311+G(d,p)	S <sub>0</sub>	1.724	1.346	1.436	1.071	1.073	91.3	111.8	112.5	120.4	123.7
	T <sub>1</sub>	1.777	1.448	1.353	1.070	1.073	89.0	112.3	113.1	120.9	122.0
	T <sub>2</sub>	1.761	1.391	1.515	1.069	1.071	91.8	112.7	111.4	120.1	124.7
cc-pVTZ	S <sub>0</sub>	1.719	1.343	1.431	1.069	1.072	91.5	111.7	112.6	120.6	123.7
	T <sub>1</sub>	1.773	1.446	1.349	1.067	1.071	89.1	112.3	113.2	121.1	122.1
	T <sub>2</sub>	1.754	1.386	1.507	1.067	1.067	92.0	112.5	111.5	120.3	124.8
6-311+G(2d,2p)	S <sub>0</sub>	1.720	1.343	1.432	1.068	1.071	91.4	111.7	112.6	120.5	123.6
	T <sub>1</sub>	1.775	1.444	1.350	1.066	1.070	89.0	112.3	113.2	121.0	122.1
	T <sub>2</sub>	1.756	1.386	1.506	1.066	1.068	91.9	112.5	111.6	120.3	124.7
AUG-cc-pVDZ	S <sub>0</sub>	1.730	1.351	1.438	1.077	1.079	91.4	111.7	112.6	120.4	123.6
	T <sub>1</sub>	1.783	1.450	1.358	1.076	1.079	89.1	112.3	113.2	120.9	122.0
	T <sub>2</sub>	1.766	1.393	1.514	1.075	1.077	91.8	112.5	111.5	120.2	124.7

Tabelle 4.5: Strukturparameter für 1T aus quantenchemischen Rechnungen. Alle Bindungslängen in Å.

Basissatz und Zustand		$\nu_8$ (B)	$\nu_3$ (B)	$\nu_7$ (B)	$\nu_6$ (B)	$\nu_4$ (B)	$\nu_5$ (B)	$\nu_2$ (B)	$\nu_1$ (B)
6-31+G(2d,2p)	S <sub>0</sub>	652	879	1098	1194	1516	1561	3374	3411
	T <sub>1</sub>	592 (1.91)	824 (1.02)	1103 (1.20)	1192 (0.67)	1394 (1.32)	1597 (1.23)	3383 (0.00)	3416 (0.15)
	T <sub>2</sub>	585 (0.63)	830 (1.09)	946 (1.19)	1190 (0.31)	1443 (0.29)	1667 (0.47)	3398 (0.04)	3427 (0.07)
6-311+G(d,p)	S <sub>0</sub>	655	884	1097	1196	1515	1569	3364	3398
	T <sub>1</sub>	595 (1.90)	830 (1.00)	1105 (1.16)	1189 (0.68)	1396 (1.35)	1595 (1.26)	3373 (0.00)	3405 (0.14)
	T <sub>2</sub>	588 (0.66)	833 (1.10)	953 (1.31)	1190 (0.33)	1442 (0.30)	1668 (0.51)	3387 (0.00)	3415 (0.14)
cc-pVTZ	S <sub>0</sub>	654	884	1098	1195	1518	1561	3359	3396
	T <sub>1</sub>	594 (1.94)	829 (1.02)	1103 (1.23)	1193 (0.69)	1392 (1.34)	1600 (1.18)	3368 (0.00)	3404 (0.17)
	T <sub>2</sub>	586 (0.64)	837 (1.11)	943 (1.16)	1191 (0.32)	1444 (0.29)	1671 (0.49)	3383 (0.02)	3412 (0.14)
6-311+G(2d,2p)	S <sub>0</sub>	652	879	1097	1197	1520	1559	3369	3407
	T <sub>1</sub>	594 (1.94)	822 (1.03)	1103 (1.22)	1195 (0.74)	1394 (1.32)	1599 (1.17)	3379 (0.01)	3414 (0.16)
	T <sub>2</sub>	586 (0.65)	830 (1.05)	944 (1.17)	1194 (0.32)	1447 (0.28)	1664 (0.49)	3394 (0.04)	3423 (0.08)
AUG-cc-pVDZ	S <sub>0</sub>	651	881	1097	1182	1506	1573	3375	3410
	T <sub>1</sub>	589 (1.85)	824 (1.01)	1102 (1.15)	1180 (0.56)	1391 (1.34)	1595 (1.25)	3384 (0.00)	3409 (0.14)
	T <sub>2</sub>	583 (0.64)	831 (1.04)	950 (1.25)	1175 (0.32)	1428 (0.34)	1675 (0.49)	3397 (0.02)	3425 (0.14)

Tabelle 4.6: Frequenzen und B-Werte für 1T aus quantenchemischen Rechnungen. Alle Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ .

Die simulierten Spektren des  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergangs zeigen für alle fünf Basissätze annähernd die gleiche Struktur. Daher wird hier nur das Ergebnis der CIS/6-31+G(2d,2p)-Rechnung (Abb. (4.22)) gezeigt. Die restlichen simulierten Spektren sind in Anhang (A) zu finden. Auf der niederenergetischen Flanke der Bande können drei mehr oder weniger prominente Peaks ausgemacht werden, bevor sich ein diffuses Maximum anschließt. Die dritte Struktur hat allerdings bereits mehr den Charakter einer breiten Schulter. Dieses Ergebnis deckt sich sehr gut mit der experimentell beobachteten Struktur der Bande. Wie die Strichspektren zeigen, liegen die Frequenzen der vibronischen Anregungen sehr dicht beieinander. Außerdem werden die Spektren hauptsächlich durch die hohe Aktivität der niederfrequenten Schwingung  $\nu_8(a_1)$  (Abb. (4.21)) dominiert. Diese Schwingung beschreibt im wesentlichen eine Ringdeformation mit Aufweitung und Kompression entlang der zweizähligen Drehachse des Moleküls. Diese Bewegung deckt sich näherungsweise mit der Geometrieänderung bei Anregung in den  $T_1$ -Zustand, wodurch die hohe Franck-Condon-Aktivität zu erklären ist.

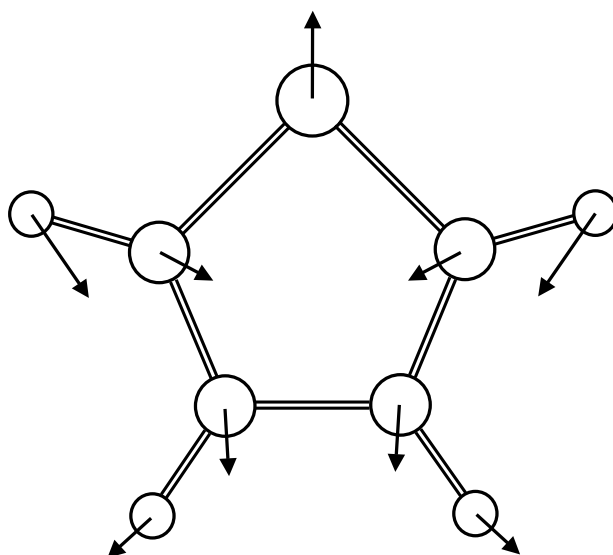


Abbildung 4.21:  $\nu_8(a_1)$ -Mode von 1T im  $T_1$ -Zustand.

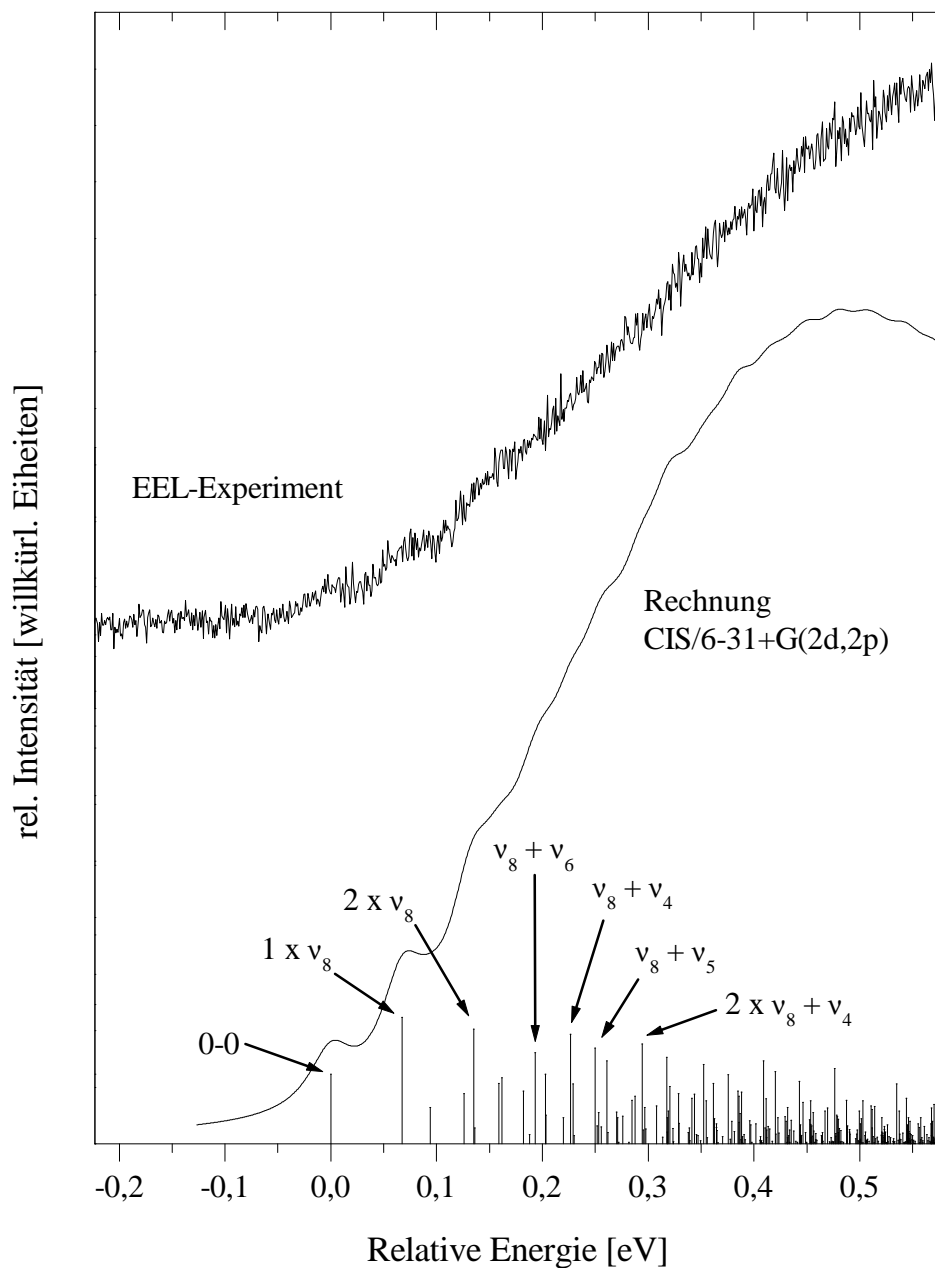


Abbildung 4.22: EEL-Spektrum der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/6-31+G(2d,2p)).

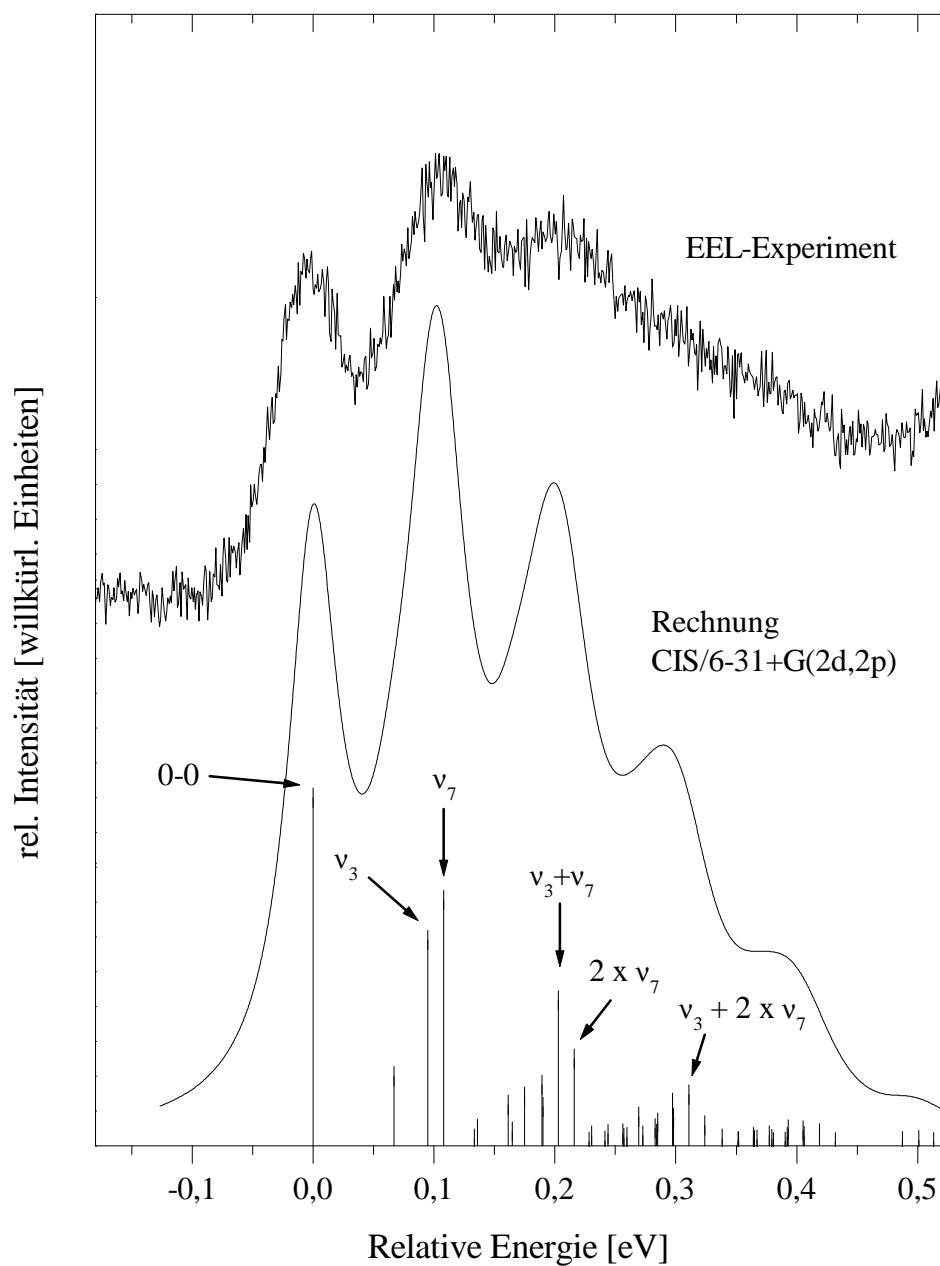


Abbildung 4.23: EEL-Spektrum der  $S_0 \rightarrow T_2$ -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/6-31+G(2d,2p)).



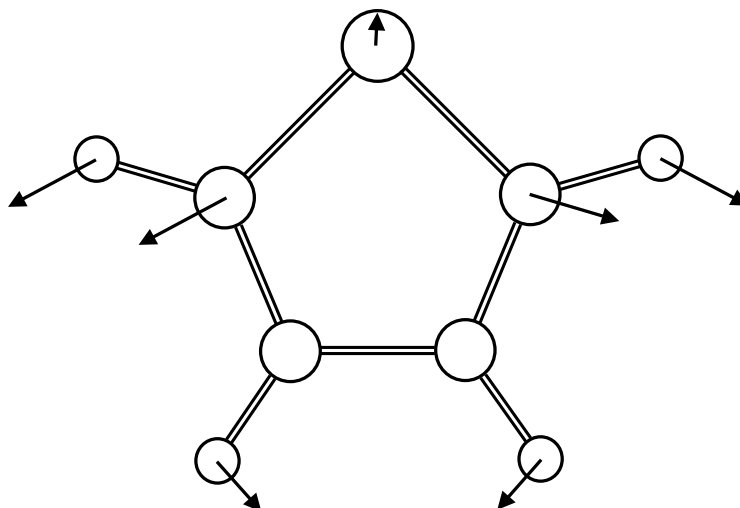
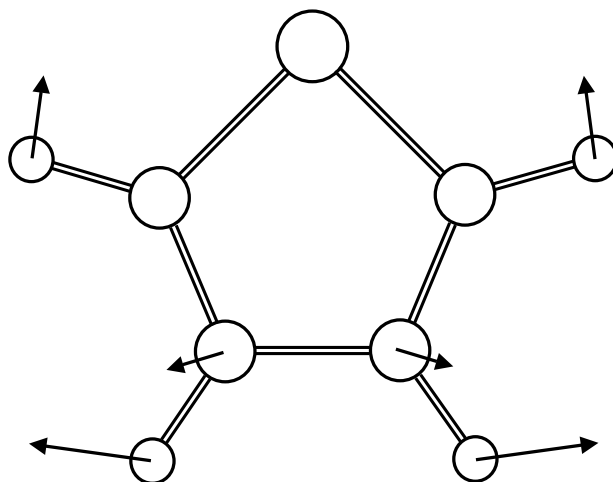


Abbildung 4.24:  $\nu_3(a_1)$ -Mode von 1T im  $T_2$ -Zustand.

Die simulierten Spektren des  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergangs (Abb. (4.23)) und Anhang (A)) werden im Gegensatz zum  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang im wesentlichen von den Schwingungen  $\nu_3(a_1)$  und  $\nu_7(a_1)$  und deren Mehrfachanregungen beziehungsweise Kombinationsbanden dominiert, andere Schwingungsmoden spielen eine eher untergeordnete Rolle. Wieder liefern die einzelnen Basissätze vergleichbare Ergebnisse, so daß auch hier exemplarisch nur eine Rechnung gezeigt wird. Die beiden aktiven Moden besitzen Frequenzen, die relativ dicht beieinander liegen, so daß sie im EEL-Spektrum nicht aufgelöst werden, sondern zu einem einzigen, ausgeprägten Maximum führen.  $\nu_3(a_1)$  (Abb. (4.24)) entspricht im wesentlichen einer Ringatmungsmode, während  $\nu_7(a_1)$  (Abb. (4.25)) hauptsächlich die Streckbewegung der langen C-C-Einfachbindung des  $T_2$ -Zustands beinhaltet. Die Aktivität dieser beiden Moden resultiert aus der bereits beschriebenen allgemeinen Aufweitung des Rings bei Anregung des  $T_2$ -Zustands.

Alle berechneten Spektren zeigen im höherenergetischen Bereich Struktur, die im EEL-Spektrum nicht erkannt werden kann. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der Vernachlässigung der beim EELS-Experiment in kondensierter Phase auftretenden Mehrfachstreuung, die die Verbreiterung von Signalen auf der hochenergetischen Flanke einer Bande bewirkt. Der Vergleich mit dem EEL-Spektrum zeigt, daß die intensiven Signale des  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergangs bei 4.47 eV, 4.58 eV und 4.69 eV von der Rechnung richtig wiedergegeben werden, die schwachen Peaks bei 4.37 eV und 4.41 eV in der Simulation jedoch nicht auftauchen. Übergänge aus angeregten Schwingungsniveaus des Grundzustands in das Schwingungsgrundniveau des  $T_2$ -Zustands müssen aufgrund der mit der Boltzmann-Verteilung berechneten Besetzungsverhältnisse ausgeschlossen werden. Bei 33 K ergeben sich für die Energiedifferenzen 0.06 eV (= 4.47 eV - 4.41 eV) und 0.1 eV (= 4.47 eV - 4.37 eV) Besetzungsverhältnisse von  $7 \cdot 10^{-10}$  beziehungsweise  $5 \cdot 10^{-16}$ . Demgegenüber wird bei Raumtemperatur für eine

Abbildung 4.25:  $\nu_7(a_1)$ -Mode von 1T im  $T_2$ -Zustand.

Energiedifferenz von 0.12 eV ( $=4.50 \text{ eV} - 4.38 \text{ eV}$ ), wie sie in Gasphasen beobachtet wurde (vgl. Abb.(4.17 [14]), ein Besetzungsverhältnis von 0.009 erhalten, so daß dort durchaus eine Anregung aus einem angeregtem Schwingungsniveau des Grundzustands denkbar ist, wie sie bei Benzol schon beobachtet wurde [90].

## 4.8 Diskussion der Ergebnisse

### 4.8.1 Struktur von Thiophenfilmen

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Schwingungsspektren von 1T stehen in guter Übereinstimmung mit den bisher vorhandenen Daten aus IR- und anderen EELS-Experimenten (Tab. (4.2)). Die RAIRS-Experimente zeigen, daß feste 1T-Phasen mit jeweils verschiedenen Strukturen sowohl aufgrund des Intensitätsverhältnisses der *in-plane*- und der *out-of-plane*-Schwingungen als auch aufgrund von Veränderungen der Lage und des Erscheinungsbildes der  $\nu_{19}(b_2)$ -Bande voneinander unterschieden werden können. Die Ausbildung einer Phase mit kristalliner Struktur wird bei einer Temperatur von 125 K erst ab einem Substanzangebot von 20 L beobachtet. Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon vorher bei Benzol beobachtet [91, 92], wo ein Kristallisationsvorgang bei Bedeckungsgraden unterhalb von 6 Monoschichten erst bei relativ hohen Temperaturen einsetzt, nämlich wenn die Moleküle eine hinreichend große Mobilität besitzen, um Kristallisationskeime zu bilden. Dies weist auf eine allgemeine Tendenz hin, daß in molekularen Festkörpern eine gewisse Clustergröße zur Ausbildung einer stabilen kristallinen Struktur notwendig ist. Bei Benzol wurde festgestellt, daß die Oberfläche dünner Filme ungeordnet ist [91]. Ein analoges Verhalten legt das

Auftreten des Signals bei  $724\text{ cm}^{-1}$  für die hier untersuchten 1T-Filme nahe (vgl. Abb. (4.4)).

Ein Signal der relaxierten Monoschicht wird im RAIRS-Experiment trotz der verwendeten chemisch aktiven Pt(111)-Oberfläche nicht beobachtet, obwohl in früheren EELS-Experimenten für  $\nu_{19}(b_2)$  eine aufgrund der Chemisorption stark rotverschobene Bande bei etwa  $800\text{ cm}^{-1}$  gefunden wurde [77]. Mithilfe der Oberflächenauswahlregel [4] und der in den amorphen Filmen auftretenden Intensitäten läßt sich abschätzen, daß das Signal für  $\nu_{19}(b_2)$  auch in der relaxierten Monolage oberhalb des Rauschens liegen sollte. Hierbei werden allerdings intensitätsmindernde Effekte durch intermolekulare oder Molekül-Substrat-Wechselwirkungen vernachlässigt. Das Ausbleiben des Signals deutet demzufolge darauf hin, daß die Intensität der  $\nu_{19}(b_2)$ -Bande durch die spezifische Kopplung mit dem Substrat, hervorgerufen durch die Chemisorption unter Beteiligung der  $\pi$ -Elektronen, stark herabgesetzt wird. Auch für andere Systeme wurde gezeigt, daß Effekte, die auf Elektronen-Phononen-Kopplung zurückzuführen sind, eine drastische Intensitätsminderung IR-aktiver Banden bewirken können, wenn das Molekül unmittelbaren Kontakt zur Metalloberfläche hat [93]. Speziell bei parallel zur Oberfläche adsorbierten ungesättigten Verbindungen kann die Intensität der *out-of-plane*-C-H-Streckmode (hier  $\nu_{19}(b_2)$ ) auch dann stark verringert sein, wenn das Molekül durch die Chemisorption eine starke Geometrieverzerrung erleidet. Andererseits kann die hohe Intensität der  $\nu_{19}(b_2)$ -Schwingung im EELS-Spektrum durch Beiträge der Stoßstreuung erklärt werden, bei der die Anregung durch andere Mechanismen als durch Dipolwechselwirkung hervorgerufen wird [4]. Ein weiterer Unterschied zwischen EELS und RAIRS bezüglich der Anregung chemisorbierter Spezies ist die Eindringtiefe des elektrischen Feldes in das Substrat und entsprechend die unterschiedliche Stärke der Elektronen-Phononen-Kopplung bei beiden Methoden [94].

Daß die Oberflächenauswahlregel trotz der beschriebenen Kopplungsphänomene zur Interpretation der 1T-Spektren bei höherer Bedeckung herangezogen werden kann, zeigt der Vergleich der Intensitäten des amorphen Films mit denen der komprimierten Monolage für die  $\nu_3(a_1)$ - und  $\nu_{19}(b_2)$ -Banden. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß 1T in der komprimierten Monolage einen Winkel von  $40^\circ$  zur Oberfläche einnimmt [77]. Ausgehend von einer reinen  $\cos^2\theta$ -Abhängigkeit der Intensität vom Neigungswinkel des Moleküls zur Substratoberfläche wird beim Übergang von  $54.7^\circ$  für die ungeordnete Phase zu  $40^\circ$  in der komprimierten Monolage eine Intensitätszunahme der *out-of-plane*-Schwingungsbanden um den Faktor 1.79 erwartet, während die Intensitäten der *in-plane*-Moden um den Faktor 0.61 abnehmen sollten. Das aus Integration für den amorphen Film erhaltene Intensitätsverhältnis  $\nu_{19}(b_2):\nu_3(a_1)$  beträgt 4.2:1, woraus sich für die komprimierte Monolage ein Wert von 12.2:1 vorherzusagen läßt. Tatsächlich wird ein Intensitätsverhältnis von 11:1 beobachtet. Obwohl also die Veränderungen von Lage und Form der  $\nu_{19}(b_2)$ -Bande zeigen, daß die intermolekularen Wechselwirkungen in der amorphen Phase und der komprimierten Monoschicht unterschiedlich sind, betrifft die resultierende Intensitätsumverteilung jedoch ausschließlich das  $\nu_{19}(b_2)$ -Signal. Dementsprechend können die integrierten Intensi-

täten der Spektren für 1T, das nicht stark an die Oberfläche gebunden ist, durchaus mit Hilfe der Oberflächenauswahlregel diskutiert werden.

Aufgrund der experimentellen Vorgaben wird bei den EELS-Experimenten nicht die gleiche Auflösung wie in optischen Experimenten erreicht, dennoch ist eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den in anderen Untersuchungen beobachteten Schwingungen sowohl bei 1T als auch bei 2T möglich. Die EEL-Spektren von 1T-Filmen verschiedener Schichtdicke (Abb. (4.7)) zeigen ein sich kontinuierlich veränderndes Intensitätsmuster, aber keine wesentliche Abhängigkeit der Signallagen von der Filmstärke. Eine Temperaturabhängigkeit der Spektren dicker Filme von 1T kann nicht eindeutig nachgewiesen werden, da die Veränderungen der Spektren in dieser Messreihe eher auf die einsetzende Desorption der Multilage zurückzuführen sind (vgl. Abb. (4.11)). Ebensowenig lassen sich im EELS-Experiment kristalline von amorphen 1T-Filmen unterscheiden, da keine signifikante Winkelabhängigkeit der Schwingungsspektren von bei verschiedenen Temperaturen aufgedampften Filme festgestellt werden kann (vgl. Abb. (4.11)), obwohl die Filme bei den entsprechenden Temperaturen dem Phasendiagramm (vgl. Abb. 4.1) und den RAIRS-Ergebnissen nach geordnete Phasen bilden sollten. Eine mögliche Erklärung dieser Tatsache kann die statistische Verteilung der Anordnungen der 1T-Ringe in fester Phase sein [70, 71]. In diesem Falle würde eine durch eine Kristallstruktur gegebene Periodizität durch ein Elektronenstreuexperiment nicht mehr erkannt, da der Schwefel, der als weitaus schwerstes Atom im Molekül den größten Beitrag zur Wechselwirkung mit den Elektronen liefert, einer statistischen Verteilung unterläge. Demnach kann die Struktur der 1T-Filme anhand der EEL-Spektren im Bereich der Schwingungsanregung nicht eindeutig nachgewiesen werden. Aufgrund dieser Tatsache und der unerwartet diffusen Struktur der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande war der Nachweis von Effekten der molekularen Umgebung auf die Anregungsenergie im Fall von 1T somit im Rahmen dieser Arbeit nicht zu erbringen.

### 4.8.2 Triplettzustände in Thiophen und Bithiophen

Die gute Übereinstimmung zwischen den EELS-Experimenten und den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen zur Simulation der Spektren zeigt, daß der (0-0)- $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang in 1T nun sicher lokalisiert ist. Gleichzeitig muß daraus geschlossen werden, daß ein früherer, aus einer schwachen Phosphoreszenz erhaltener Wert von 3.42 eV [19] falsch und vermutlich einer Verunreinigung zuzuschreiben ist. Mit dem neuen Wert für die Anregungsenergie des  $T_1$ -Zustands von 1T kann nun ein besserer Satz von experimentellen Daten zur Beschreibung der Kettenlängenabhängigkeit der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergangsenergien vorgeschlagen werden. Bei allen Daten handelt es sich um adiabatische Übergänge in fester Phase, die aus EELS-Experimenten an Filmen und Phosphoreszenz-Erreßerspektren an Kristallen erhalten wurden (vgl. Tab. (4.11)).

Auch für den  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergang von 1T ergibt sich eine gute Übereinstimmung des

Experiments mit der Rechnung, die die intensiven vibronischen Banden gut reproduziert. Allerdings gibt die Rechnung die schwache Struktur am Bandenfuß nicht richtig wieder. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten dieser Struktur könnte in der vibronischen Kopplung der beiden untersten Triplettzustände liegen, wie sie auch bei Benzol zwischen dem  ${}^3B_{1u}$ - und dem  ${}^3E_{1u}$ -Zustand unter Beteiligung der  $e_{2g}$ -Mode beobachtet wird [16]. Im Gegensatz zum  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3B_{1u}$ -Übergang beim Benzol ist jedoch der  ${}^1A_1 \rightarrow {}^3A_1$ -Übergang beim Thiophen symmetriee erlaubt. Ebenso wenig stimmt diese Struktur mit der bei früheren Messungen in Gasphase gefundenen [14] überein, wo eine schwache Schulter bei 4.38 eV als (0-0)-Übergang identifiziert wird. Da diese Messungen jedoch bei wesentlich höherer Temperatur durchgeführt wurden, kann dieses Signal auch durch eine Hot-Band zustandekommen. Bei der Gasphasenmessung beträgt der Abstand zum nächsten Signal 120 meV. Das Einsetzen dieses Wertes in die Boltzmann-Verteilung zur Ermittlung des Populationsverhältnisses zweier Energieniveaus mit genau diesem Abstand ergibt einen Wert von 1:0.01, was die Größenordnung der Intensität der beiden Signale richtig wiedergibt. Solche Hotbands wurden auch im Spektrum von Benzol bei Raumtemperatur beobachtet [90]. Zur genauen Klärung der Herkunft der schwachen Struktur am Bandenfuß des  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergangs sind jedoch weitere Untersuchungen nötig.

Bei den Experimenten an 2T wurde erstmalig der  $T_2$ -Zustand beobachtet, der durch Vergleich von EEL- und UV-Spektrum wenig unterhalb des  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs lokalisiert werden konnte. Dieser Zustand war in früheren Messungen in Gasphase [20] trotz hoher experimenteller Auflösung nicht beobachtet worden. Eine mögliche Ursache dafür ist die Überlagerung mit dem intensiven Signal des  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs aufgrund einer Verschiebung der Lage des  $T_2$ -Zustands in der Gasphase gegenüber der Festphase.

### 4.8.3 Vergleich mit anderen 5-Ring-Systemen

Tab. 4.7 zeigt eine Auswahl der bisher vorhandenen Daten zu den Molekülen Cyclopentadien (CPD), Pyrrol (Py), Furan (Fu) und Thiophen (1T). Ebenfalls aufgeführt sind entsprechende Daten zu cis-Buta-1,3-dien (Bu) (Tab. (4.8)). Werden die Moleküle nach den Energien ihrer Zustände geordnet, so findet sich 1T zwischen CPD und Furan wieder. Bu und CPD weisen ähnlich tief liegende Triplettzustände auf, die bei den Heterocyclen Py und Fu deutlich höher liegen. Weiterhin fällt auf, daß sich die Reihenfolge der angeregten Singulettzustände  ${}^1B_2$  und  ${}^2A_1$  beim Übergang von Fu und Py zu 1T umkehrt. Eine qualitative Erklärung dafür kann auf der Grundlage von SAC-CI-Rechnungen gegeben werden, wenn angenommen wird, daß die Anregungsenergie des  ${}^2A_1$ -Zustands näherungsweise von den Energiedifferenzen der an der Hauptkonfigurationen beteiligten Orbitale abhängig ist. Im Vergleich zu den anderen Fünfringen wird in 1T das dem HOMO am nächsten liegende, besetzte  $\pi_1$ -Orbital durch die Wechselwirkung mit dem  $3p_z$ -Orbital des Schwefelatoms stärker destabili-

siert als das  $\pi_3^*$ -Orbital. Dementsprechend verringert sich die Orbitalenergiedifferenz  $\Delta E(\pi_3^* - \pi_1)$  beim 1T, was zur Absenkung des  $2^1A_1$ -Zustands und der eben erwähnten Umkehr der Reihenfolge der Zustände führt [67]. Diese Erklärung wird durch CASPT2-Rechnungen bestätigt [66].

Molekül	Phase	$1^3B_2$	$1^3A_1$	$1^1B_2$	$2^1A_1$
CPD	Gas [14]	2.55 (0-0) 3.15 (Max.)	4.58 (0-0)	4.82 (0-0) 5.22 (Max.)	
	Gas [95]	3.10 (Max.)		5.26 (Max.)	
	fest [15]	2.56 (0-0) 3.35 (Max.)		4.56 (0-0) 5.1 (Max.)	
1T	Gas [14]	3.74 (Max.)	4.38 (0-0) 4.62 (Max.)	5.61 (Max.)	5.43 (Max.)
	Gas [8]	3.75 (Max.)	4.62 (Max.)	5.93 (Max.)	5.48 (Max.)
	Gas [9]	3.7 (Max.)	4.6 (Max.)		
	Gas [64]	3.8 (Max.)	4.7 (Max.)	5.52 (Max.)	7.05 (Max.)
	fest (hier)	3.234 (0-0)	4.366 (0-0)	5.65 (Max.)	
Fu	Gas [14]	3.95 (Max.)	4.98 (0-0) 5.22 (Max.)	6.04 (Max.)	
	Gas [8]	3.99 (Max.)	5.22 (Max.)	6.06 (Max.)	6.44 (Max.)
	Gas [9]	4.0 (Max.)	5.2 (Max.)		
	Gas [96]	3.99 (Max.)	5.15 (Max.)	6.04 (Max.)	5.80 (Max.)
Py	Gas [14]	4.21 (Max.)	5.17 (Max.)	5.98 (Max.)	
	Gas [8]	4.21 (Max.)		5.89 (Max.)	
	Gas [9]	4.2 (Max.)	5.1 (Max.)		

Tabelle 4.7: Anregungsenergien weiterer 5-Ring-Systeme aus anderen EEL-Experimenten und dieser Arbeit. Alle Energien in eV.

$1^3B_u$	$1^3B_u$	$1^3A_g$	$2^1A_g$
		5.75 (0-0)	
3.24 (Max.)	4.92 (Max.)	5.91 (Max.)	

Tabelle 4.8: Anregungsenergien von Butadien in der Gasphase aus EEL-Experiment [14].

#### 4.8.4 Das FEMO-Modell

Bei der Untersuchung von Oligomeren und Polymeren wird zur Korrelation der Kettenlänge mit der Lage der Singulett- und Triplett-Energien häufig das FEMO-Modell

(Free Electron Molecular Orbital) herangezogen [20–24]. Ursprünglich für lineare Polyene entwickelt [65], beruht es auf der Annahme, daß sich  $\pi$ -Elektronen entlang eines eindimensionalen, molekularen Netzwerks als stehende Welle frei bewegen können. Die quantenchemische Behandlung dieses Problems reduziert sich somit auf die des Teilchens im eindimensionalen Kasten. Nach der deBroglie-Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{m_e v_e} \quad (4.4)$$

mit

$$\begin{aligned} h &= \text{Planck-Konstante} \\ m_e &= \text{Masse des Elektrons} \\ v_e &= \text{Geschwindigkeit des Elektrons} \end{aligned}$$

muß für eine stehende Welle in einem Kasten der Länge  $L$  gelten:

$$L = k \cdot \frac{\lambda}{2}. \quad (4.5)$$

Dabei ist  $k$  eine ganze Zahl. Für den HOMO-LUMO-Übergang ergibt sich dann eine Energiedifferenz von

$$\Delta E_{k \rightarrow k+1} = \frac{h^2}{8m_e L^2} \cdot [(k+1)^2 - k^2] \quad (4.6)$$

mit

$$\begin{aligned} k &= \frac{n_\pi}{2} \\ n_\pi &= \text{Anzahl der } \pi\text{-Elektronen.} \end{aligned}$$

Die in der neueren Literatur verwendeten erweiterten FEMO-Modelle (engl.: extended FEMO models) basieren alle auf dieser Grundlage und lassen sich in zwei verschiedene Formen mit zwei [23] beziehungsweise drei [21] Parametern einteilen. Das Zwei-Parameter-Modell hat die Form

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e L^2} \cdot (2 \cdot DB + 1) + V_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{2 \cdot DB}\right) \quad (4.7)$$

mit

$$\begin{aligned} DB &= \text{Anzahl der Doppelbindungen} \\ V_0 &= \text{konstanter Wert [eV].} \end{aligned}$$

Häufig findet man auch:

$$\Delta E = \frac{A}{n+1} + V_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (4.8)$$

Dabei sind

$$\begin{aligned} n &= 2 \cdot DB \\ A &= \frac{h^2}{8m_e} \cdot \frac{1}{d^2} \\ d &= \text{gemittelte C-C- und C=C-Bindungslänge.} \end{aligned}$$

Die Substitution  $n = 2 \cdot DB$  wird vor allem bei Oligomeren verwendet, die aus Fünfringen aufgebaut sind und somit zwei Doppelbindungen enthalten. In beiden Modellen hängt der Parameter  $A$  von der gemittelten Bindungslänge  $d$  im Molekül ab, deren Wert die Energiewerte  $E$  empfindlich beeinflusst. Üblicherweise wird für  $d$  in Anlehnung an frühere Untersuchungen zu Polyenen [65] ein Wert von  $1.4 \text{ \AA}$  eingesetzt, was dem Mittelwert aus einer Einfach- und einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen entspricht [21]. Der Parameter  $V_0$  entspricht dem Energiewert des Übergangs bei unendlich langer Kette und beschreibt die Tendenz zur Lokalisierung der Doppelbindung. Bei einem ideal delokalisierten und unendlich weit ausgedehnten System wäre demnach  $V_0=0$ .

Ausgehend von Gl. (4.7) läßt sich das Drei-Parameter-Modell beschreiben durch

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e L_{eff}^2} \cdot (n_\pi + 1) + V_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{n_\pi}\right) \quad (4.9)$$

Dabei ist

$$L_{eff} = \text{effektive Länge des konjugierten } \pi\text{-Systems}$$

Der Unterschied zum Zwei-Parameter-Modell besteht in der Einführung der effektiven Länge  $L_{eff}$ . Sie ist definiert als

$$L_{eff} = (n_\pi + l) \cdot d \quad (4.10)$$

mit

$$l = \text{Korrekturterm.}$$



Die physikalische Bedeutung der Größe  $L_{eff}$  besteht darin, daß die Länge des konjugierten  $\pi$ -Systems, in dem sich die Elektronen als stehende Welle frei bewegen können, nun nicht mehr als die Distanz zwischen den beiden terminalen C-Atomen des Oligomers angesehen wird. Damit soll den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen und Geometrien in den angeregten Zuständen Rechnung getragen werden. Wird der Korrekturterm  $l$  gleich 1 gesetzt, gelangt man wieder zum Zwei-Parameter-Modell.

#### 4.8.5 Eignung des FEMO-Modells und semiempirischer Rechnungen für die Beschreibung von $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergängen

Um die in den Gln. (4.7) beziehungsweise (4.9) auftretenden Größen aus experimentellen Daten sinnvoll zu bestimmen, müssen Energiewerte benutzt werden, die zum gleichen vibronischen Niveau gehören. Tab. (4.9) zeigt die Datensätze früherer Untersuchungen, die zur Ermittlung der FEMO-Parameter herangezogen wurden. Bis auf die einmalige Beobachtung eines schwachen Phosphoreszenzsignals bei 3.50 eV existieren zum  $T_1$ -Zustand des Monomers keine experimentellen Daten. Verglichen mit den Ergebnissen dieser Arbeit liegt der Wert zu hoch. Weiterhin sind nicht bei allen verwendeten Übergangsenergien die Schwingungszustände von Anfangs- und Endzustand bekannt. Somit muß die Qualität dieser Parameteranpassungen ernsthaft hinterfragt werden.

Mol.	Abs. <sup>a)</sup> $S_0 \rightarrow S_1$ [23]	Fluor. <sup>b)</sup> $S_1 \rightarrow S_0$ [24]	Rad. <sup>c)</sup> $nT^+$ [23]	TTA <sup>d)</sup> $T_1 \rightarrow T_n$ [23]	ESA <sup>e)</sup> $S_1 \rightarrow S_n$ [23]	PAC <sup>f)</sup> $S_0 \rightarrow T_1$ [21]	Abs.+ Fluor. <sup>g)</sup> $S_0 \rightarrow S_1$ [21]	Phosph.- Err. <sup>h)</sup> $S_0 \rightarrow T_1$ [22]
1T							4.93	
2T	4.05	3.67			2.50	2.23	3.71	2.25
3T	3.49	3.04	2.17	2.70	2.07	1.92	3.17	1.87
4T	3.16	2.75	1.88	2.21	1.75	1.81	2.86	1.67
5T	2.99	2.57	1.74	1.97	1.46	1.72	2.62	1.58
6T	2.85	2.45	1.59	1.82	1.38		2.50	
7T						1.60	2.14	

Tabelle 4.9: Energien verschiedener elektronischer Übergänge in Oligothiophenen. Alle Energien in eV. <sup>a)</sup> UV-Absorptionsmessungen, Peakmaximum, <sup>b)</sup> Fluoreszenzmessungen, erstes Maximum, <sup>c)</sup> Absorption der Radikale  $nT^+$ , Peakmaximum, <sup>d)</sup> Triplett-Triplett-Absorption, Peakmaximum, <sup>e)</sup> Excited State Absorption, Absorption aus  $S_1$ , Peakmaximum, <sup>f)</sup> Photo Acoustic Calorimetry, (0-0)- $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang, <sup>g)</sup> (0-0)- $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang aus Schnittpunkt von Absorptions- und Fluoreszenzkurve, <sup>h)</sup> Phosphoreszenzerregerspektren in fester Phase, (0-0)- $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang.

Tab. (4.10) zeigt aus früheren Anpassungen an die experimentellen Daten der entsprechenden Untersuchungen (vgl. Tab. (4.9)) erhaltene Parameter. Der Parameter  $V_0$  stellt dabei die Übergangsenergie eines unendlich langen Moleküls dar. Da diese bei idealer Delokalisierung nach dem quantenmechanischen Modell des frei beweglichen Teilchens im eindimensionalen Kasten gleich 0 sein sollte, beschreibt  $V_0$  gleichzeitig die Tendenz zur Lokalisierung der Doppelbindungen des Systems. Der Parameter  $d$  beziehungsweise sein Produkt mit der Anzahl der Doppelbindungen definiert die Länge des Kastens, in dem sich das Elektron frei bewegen kann. Je nach betrachteten Übergängen variieren die aus den Anpassungen erhaltenen Werte. So erscheint der Kasten bei der Triplet-Triplet- und Radikal-Absorption kleiner, bei der Absorption aus dem ersten angeregten Singulettzustand größer. Ein qualitatives Modell zur Erklärung dieser Längenvariation geht davon aus, daß beim Radikalkation die übrigen Elektronen ein stärkeres Coulomb-Feld und somit eine stärkere Anziehung erfahren, wodurch die Verkürzung des Kastens zustande kommt. Befindet sich ein Molekül im Tripletzustand, so besetzen die Elektronen mit parallelem Spin unterschiedliche Orbitale, die senkrecht zur Molekülebene liegen, was vermutlich ebenfalls zu einer Verkürzung des Kastens führt. Im Gegensatz dazu haben die Elektronen, wenn sich das Molekül im angeregten Singulettzustand befindet, einen größeren Abstand zum Kerngerüst, so daß der Kasten länger erscheint [23]. Die Einführung des Korrekturparameters  $l$  ermöglicht es, Änderungen der Kastenlänge zu berücksichtigen und dabei  $d$  konstant zu halten. So wird bei dieser Art der Anpassung für den Singulett-Triplet-Übergang ein verkürzter, für den Singulett-Singulett-Übergang ein verlängerter Kasten vorgefunden. Ursache dafür ist die Geometrieänderung der Moleküle in den unterschiedlichen angeregten Zuständen. So weist der erste angeregte Singulettzustand eine eher chinoidale Struktur auf, während die Bindungen im ersten angeregten Tripletzustand eher Einzelbindungscharakter haben, wodurch die Rotation der einzelnen Thiopheneinheiten gegeneinander erleichtert wird [19, 21]. Trotz der erwähnten Mängel der benutzten Datensätze liegen die aus den Anpassungen für  $d$  erhaltenen Werte durchaus in einem physikalisch sinnvollen Bereich.

Die in den Gln. (4.7) und (4.9) auftretenden Parameter wurden nun durch Anpassung an den verbesserten Datensatz bestimmt, der den aus Untersuchungen dieser Arbeit ermittelten Wertes für den  $(0-0)\text{-}S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang beinhaltet (vgl. Tab. (4.11)). Zur Anpassung wurde der Levenberg-Marquardt-Algorithmus [97] verwendet. Die erhaltenen Parameter sind in Tab. (4.12) aufgeführt und der Fit ist in Abb. (4.26) grafisch aufgetragen.

Bei den drei verschiedenen Anpassungen der FEMO-Modell-Parameter an die experimentellen Daten nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus wurde zunächst kein Parameter festgesetzt, anschließend der Korrekturterm  $l$  nach [21] auf den für die  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergänge ermittelten Wert von  $-0.418$ , und schließlich gleich 1 gesetzt, was der Zwei-Parameter-Form des FEMO-Modells entspricht. Bei keiner der Anpassungen konnte ein physikalisch sinnvoller Wert für den Bindungslängenparameter  $d$  gefunden werden. Selbst der niedrigste Wert von  $1.75 \text{ \AA}$  ist für eine C-C-Bindung viel zu hoch.

Quelle	Experiment	Moleküle	Übergang	$V_0$ [eV]	$d$ [Å]	$l$
[23]	Abs. <sup>a</sup>	2T-6T	$S_0 \rightarrow S_1$	2.167	1.39	-
[24]	Fluor. <sup>b</sup>	2T-6T	$S_0 \rightarrow S_1$	1.74	1.40	-
[23]	Fluor.*	2T-6T	$S_0 \rightarrow S_1$	1.750	1.41	-
[23]	Rad. <sup>c</sup>	2T-6T		0.797	1.370	-
[23]	TTA <sup>d</sup>	2T-6T	$T_1 \rightarrow T_n$	0.942	1.28	-
[23]	ESA <sup>e</sup>	2T-6T	$S_1 \rightarrow S_n$	0.747	1.490	-
[21]	PAC <sup>f</sup>	2T-7T	$S_0 \rightarrow T_1$	1.429	1.4025	-0.418
[21]	Fluor. <sup>g</sup>	2T-7T	$S_0 \rightarrow S_1$	1.873	1.4025	1.347

Tabelle 4.10: Fitparameter und effektive Bindungslängen für nT nach dem FEMO-Modell aus früheren Anpassungen. Zugrundeliegende Datensätze und Experimente vgl. Tab. (4.9), \* Datensatz nicht angegeben.

Oli-gomer	Zuordnung	EELS <sup>a)</sup>	EELS <sup>b)</sup>	EELS <sup>c)</sup>	verzögerte Fluor. <sup>d)</sup>	PD-PES <sup>e)</sup>	EELS <sup>f)</sup>	
1T	$S_0 \rightarrow T_1$	0-0					<b>3.23</b>	
		0-1					3.30	
		0-1					3.38	
		max	3.75	3.7	3.75			
		$S_0 \rightarrow T_2$	0-0	4.38				4.47
		0-1	4.50				4.47	
		0-2	4.62				4.58	
		max		4.6	4.62			
2T	$S_0 \rightarrow T_1$	0-0			<b>2.26</b>	2.28		
3T	$S_0 \rightarrow T_1$	0-0				<b>1.88</b>	1.92	
		$S_0 \rightarrow T_2$	0-0				3.4	
4T	$S_0 \rightarrow T_1$	0-0				<b>1.67</b>	1.76	
		$S_0 \rightarrow T_2$	0-0				3.13	
5T	$S_0 \rightarrow T_1$	0-0				<b>1.58</b>		

Tabelle 4.11: Experimentell bestimmte Triplettenenergien für nT [eV]. **Fettdruck:** Für Anpassung an FEMO-Modell benutzte Daten, <sup>a)</sup> Gasphase [98], <sup>b)</sup> Gasphase [9], <sup>c)</sup> Gasphase [8], <sup>d)</sup> Kristall [22], <sup>e)</sup> Gasphase [20], <sup>f)</sup> fester Film, diese Arbeit.

$d$ [Angs]	$V_0$ [eV]	$l$	$\chi^2$
1.8	1.07	0.88	0.0003
2.57	1.41	-0.418 (gesetzt)	0.01
1.75	1.02	1 (gesetzt)	0.0002

Tabelle 4.12: Erhaltene FEMO-Modell-Parameter aus Anpassung an die Werte aus Tab. (4.11) durch Levenberg-Marquardt-Algorithmus [97].

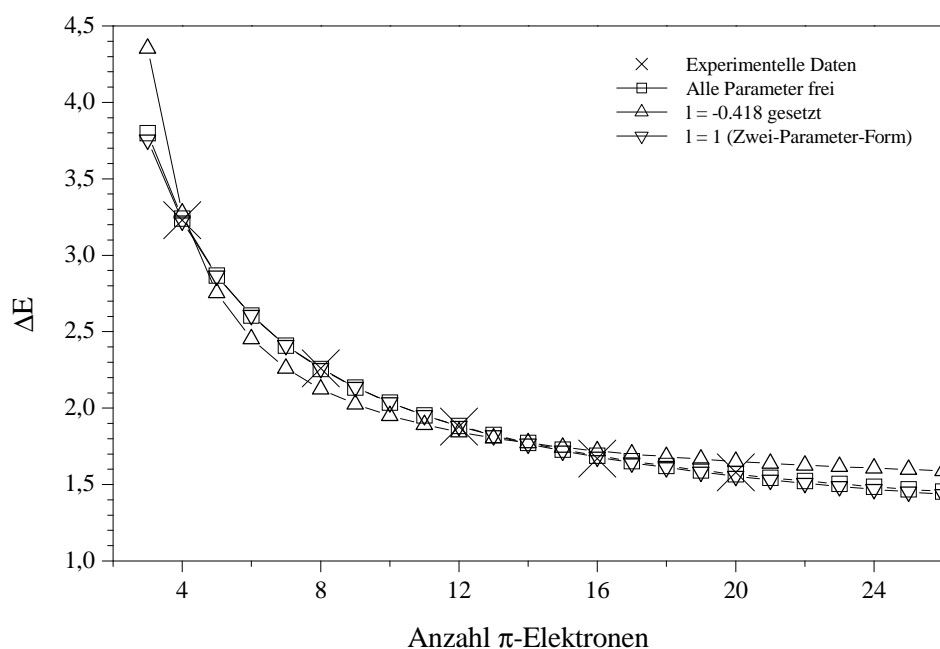


Abbildung 4.26: FEMO-Fit für den (0-0)- $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang in nT.

Auch durch die Verwendung anderer Algorithmen ließen sich keine Parameter finden, die eine gute Anpassung an die vorhandenen Energiewerte liefern und gleichzeitig physikalisch sinnvoll sind. Daraus muß gefolgert werden, daß das FEMO-Modell die Kettenlängenabhängigkeit der Singulett-Triplett-Übergänge für Oligothiophene nicht adäquat beschreibt. Seine Berechtigung liegt eher in der Nutzung als rein empirische Fitformel, während den erhaltenen Parametern keine strenge physikalische Bedeutung zugemessen werden darf.

Quantenchemische Berechnungen auf INDO/MRD-CI-Basis [26], die auch für Poly-paraphenylvinyl-Oligomere durchgeführt wurden [25], ließen vermuten, daß der Grund dafür in der stärkeren Lokalisierung der Triplettanregung gegenüber der des Singulettzustands liegt, wie aus der schnellen Konvergenz der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergangs-Energien mit zunehmende Kettenlänge geschlossen wurde. Praktisch wird diese Annahme durch ODMR-Experimente gestützt, aus denen gefolgert wurde, daß sich die Triplettanre-

gung über einen Bereich von nicht wesentlich mehr als einen Thiophenring erstreckt [99] und daß der mittlere Spin-Spin-Abstand im Triplettzustand in Oligothiophenen nur eine sehr schwache Abhängigkeit von der Kettenlänge zeigt [100]. Ein Vergleich der experimentell ermittelten adiabatischen  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergangsenergien mit den auf INDO/MRD-CI-Niveau berechneten vertikalen  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergangsenergien für Oligothiophene, wie er in Abb. (4.27) dargestellt ist, zeigt jedoch, daß das Konvergenzverhalten durch die Rechnungen falsch wiedergegeben wird. Scheinbar neigen se-

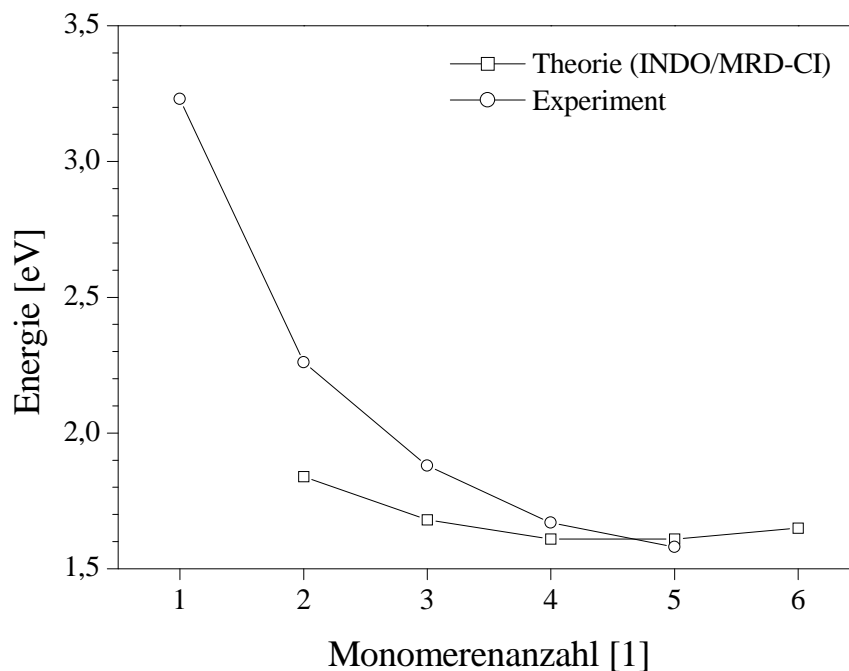


Abbildung 4.27: Vergleich zwischen experimentellen und INDO/MRD-CI-Energien für  $nT$  in Abhängigkeit von der Monomerenanzahl.

miempirische Rechnungen dazu, die Lokalisierung angeregter Zustände überzubetonen, da sie keine Wechselwirkungen zwischen räumlich weit voneinander entfernten Atomen berücksichtigen. Demnach ist für eine genaue Vorhersage von Singulett-Triplett-Anregungsenergien bei Oligomeren ein anderes Modell nötig, das die Elektronenkorrelation richtig beschreibt. Dazu muß auf hochwertige theoretische Verfahren zurückgegriffen werden.

# Kapitel 5

## Pyren

### 5.1 Einleitung

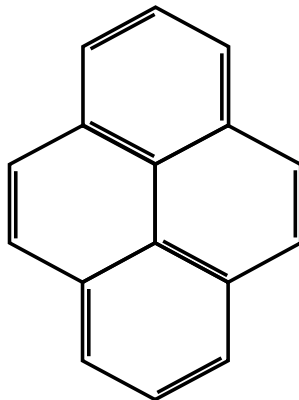


Abbildung 5.1: Strukturformel des Pyrens.

Der Einfluß der molekularen Umgebung auf die elektronischen Zustände einer Substanz stellt eine grundlegende Frage bei spektroskopischen Untersuchungen dar. Solche Umgebungseffekte können aber auch die Eigenschaften von Materialien beeinflussen. Insbesondere im Falle der Triplettzustände, die bei photophysikalischen Vorgängen eine wichtige Rolle spielen, sind diese Effekte bis heute nicht ausreichend untersucht. Ein möglicher Ansatzpunkt zur Beschreibung und Erklärung dieser Einflüsse ist der Vergleich von Daten spektroskopischer Experimente an Proben, deren molekulare Umgebung durch entsprechende Wahl der Präparationsverfahren variiert werden kann. Pyren ist eine interessante Modellsubstanz für eine solche Untersuchung, weil es in zwei verschiedenen Kristallmodifikationen auftritt und sehr empfindlich auf die Polarität seiner Umgebung reagiert und somit als Sonde für seine mikroskopische Umgebung eingesetzt werden kann [101, 102].

Die zwei kristallinen Modifikationen von Pyren weisen beide dimere Strukturen auf, unterscheiden sich jedoch in der molekularen Überlappung voneinander [29–32], wie mittels Röntgenbeugung [103–107] und Neutronenstreuexperimenten [108] gezeigt wurde. Die elektronischen Zustände beider Modifikationen wurden bereits mit einer Vielzahl spektroskopischer Methoden untersucht. So konnten Mechanismus und Dynamik der Excimerenbildung vor allem durch Fluoreszenzuntersuchungen aufgeklärt werden [29–32, 109]. Die Detektion des Phasenübergangs zwischen beiden kristallinen Modifikationen mittels optischer Methoden erfolgte durch Messung von Absorption, Fluoreszenz und verzögerter Fluoreszenz [110–112]. Die Polarisation der optisch erlaubten elektronischen Übergänge von Pyren wurden durch Absorptions-, Fluoreszenz- und EEL-Spektroskopie an Kristallen [11, 113, 114] und Absorptionsmessungen von Pyren in Cyclodextrin und gestreckten PVA-Filmen bestimmt [115, 116]. Besonderes Interesse galt dem spinverbotenen  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang, dessen Lage sich mittels Laser-Intrakavitäts-Absorptionsspektroskopie [117] und durch Messung der verzögerten Fluoreszenz [112, 118–120] bestimmen ließ. Weitere Triplettzustände konnten durch Triplett-Triplett-Absorptionsspektroskopie lokalisiert werden [121–124]. Des weiteren liegen für Pyren in der Gasphase hochenergetische EELS-[10], Fluoreszenz- [125] und Absorptionsmessungen in flüssigen und eingefrorenen Lösemitteln wie n-Heptan [113], n-Hexan [126], Ethanol [127] und iso-Oktan [128] vor. Darüber hinaus existieren schwingungsspektroskopische Untersuchungen zu Pyren in kristalliner Form und in verschiedenen Lösemitteln [129–131], in nematischen Flüssigkeiten [132, 132] und in gestreckten PE-Filmen [133].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente sollten vor allem dazu dienen, den Einfluß der Modifikation beziehungsweise Struktur der untersuchten kondensierten Phase auf die energetische Lage der untersten Triplettzustände zu untersuchen. Um die Struktur der untersuchten Multilagenfilme zu beeinflussen, wurden diese bei unterschiedlichen Substrattemperaturen aufgedampft und getempert. Anhand von EEL-Schwingungsspektren ließ sich dabei das Wachstum der Filme verfolgen. Anschließend wurden die untersten angeregten Singulett- und Triplettzustände mittels EELS lokalisiert.

## 5.2 Experimentelles

Pyren wurde durch zweifache Vakuumsublimation gereinigt und anschließend in das Schleusensystem eingebracht. Das Schleusensystem wurde nach Evakuierung über Nacht ausgeheizt, um eventuell vorhandenes Wasser an den Systemwänden und in der Probe zu entfernen. Dabei wurde die Temperatur auf einen relativ geringen Wert von etwa 60°C eingestellt, um ein Verdampfen der Probe zu vermeiden.

Der experimentelle Aufbau des Schleusensystems ermöglicht zwei verschiedene Prä-

parationsverfahren zur Erzeugung von Pyrenfilmen. Das erste besteht darin, das Ventil zwischen Schleusensystem und Vorkammer für eine bestimmte Zeit zu öffnen und danach wieder zu schließen. Dabei stieg der Druck in der Vorkammer auf einen Wert von  $5 \cdot 10^{-8}$  Torr an. Diese Methode erlaubt ein sehr kontrolliertes Aufdampfen. Eine quantitative Abschätzung der Schichtdicke der auf diese Weise erzeugten Filme erfolgt in Kap. (5.2.1). Beim zweiten Präparationsverfahren wird der Tiegel mit der Substanz direkt vor das Substrat positioniert. So werden eine relativ hohe Abscheiderate und ein schnelles Filmwachstum erreicht, was im Falle des Pyrens jedoch nur zur Erzeugung dicker Filme geeignet ist, deren exakte Schichtdicke nicht bekannt ist. Je nach Verweilzeit des Tiegels in der Präparationskammer erreicht der Druck dort Werte von  $1 \cdot 10^{-7}$  Torr und mehr. Anschließend wird der Tiegel wieder in das Schleusensystem gebracht und das Ventil zur Präparationskammer geschlossen. Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, wurden die im folgenden Text diskutierten Filme durch Öffnen des Ventils zwischen Schleusensystem und Vorkammer für eine bestimmte Zeit erzeugt. Ansonsten entsprechen alle experimentellen Bedingungen bezüglich Aufdampftemperatur, Temperzeit und Aufnahme der Spektren den schon zur Präparation von Thiophenfilmen angeführten Werten (vgl. Kap. (4.2)).

### 5.2.1 Abschätzung der Schichtdicke

Zur Abschätzung der Schichtdicke der durch kontrolliertes Aufdampfen erzeugten Pyrenfilme wird auf ein Modell zurückgegriffen, das auf der kinetischen Gastheorie basiert und mit dem sich die Aufbauzeit einer monomolekularen Schicht berechnen läßt. Dazu ist zunächst die Kenntnis der *Adsorptionsrate* nötig, die als Anzahl der Moleküle definiert ist, die die pro Zeit- und Flächeneinheit am Adsorbens haften bleiben. Um sie bestimmen zu können, muß die Wandstromdichte  $j_a$  berechnet werden, die die Anzahl der Stöße eines Gases mit einer Oberfläche pro Zeit- und Flächeneinheit angibt. Mit der mittleren Zahl der Stöße  $\bar{Z}_{AW}$ , einer Größe aus der kinetischen Gastheorie und der Maxwell-Boltzmann-Funktion als Verteilungsfunktion für die Geschwindigkeit der Moleküle wird für die Wandstromdichte  $j_a$  [134] der folgende Ausdruck erhalten:

$$j_a = n \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (5.1)$$

Dabei ist  $T$  die Temperatur des Gases in  $[K]$ ,  $m$  die Masse des Teilchens in  $[kg]$  und  $n$  die Teilchenzahldichte in  $[m^{-3}]$ . Mit der mittleren Geschwindigkeit eines Gasteilchens  $\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$  läßt sich Gl. (5.1) umformen zu

$$j_a = \frac{n \cdot \bar{c}}{4} [m^{-2}s^{-1}] \quad (5.2)$$



Das Produkt der Wandstromdichte  $j_a$  mit der Haftwahrscheinlichkeit  $H$  liefert die Anzahl der Moleküle pro Flächenelement, die beim Stoß mit der Oberfläche pro Zeiteinheit haften bleiben, die als *flächenbezogene Adsorptionsrate* bezeichnet wird:

$$j_{Ad} = H \cdot j_a = H \cdot \frac{n \cdot \bar{c}}{4} \quad [m^{-2}s^{-1}] \quad (5.3)$$

Dabei ist  $H$  eine Funktion des Bedeckungsgrades  $\theta$  und der Temperatur  $T_W$  der Substratoberfläche mit Werten zwischen 0 und 1. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Teilchen, das aus der Gasphase auf eine feste Oberfläche trifft, festgehalten ( $H$ ) beziehungsweise reflektiert ( $1-H$ ) wird.

Neben der Adsorption müssen jedoch auch Desorptionsvorgänge berücksichtigt werden, bei denen sich Teilchen von der Oberfläche lösen und wieder in die Gasphase eintreten können. Zur Desorption benötigen die an der Oberfläche adsorbierten Teilchen eine kinetische Energie  $E_{kin} \geq E_{Des}$ . Der Anteil  $d\tilde{n}$  der Teilchen, der über die zur Desorption notwendige Energie verfügt, wird durch die Boltzmann-Verteilung gegeben. Die Desorptionsrate ergibt sich als Produkt aus der Anzahl der Teilchen, die eine ausreichende Energie besitzen, und der Frequenz  $\nu_0$ , mit der sie von der Oberfläche wegschwingen [135]:

$$j_{Des} = \tilde{n}\nu_0 \exp\left(-\frac{E_{Des}}{RT_W}\right) \quad [m^{-2}s^{-1}] \quad (5.4)$$

Mit:

$$\begin{aligned} \tilde{n} &= \text{Flächenanzahldichte } [m^{-2}] \\ T_W &= \text{Temperatur der Adsorbens-Oberfläche } [K] \\ E_{Des} &= \text{Desorptionsenergie } [J \cdot mol^{-1}] \\ R &= \text{universale Gaskonstante } [J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]. \end{aligned}$$

Aus Gl. (5.4) kann ein Ausdruck für die mittlere Verweilzeit abgeleitet werden:

$$\tau = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{E_{Des}}{RT_W}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{Des}}{RT_W}\right) \quad (5.5)$$

Eine Erniedrigung der Adsorbentemperatur  $T_W$  verringert die Desorption also beträchtlich. Berechnungen, bei denen ein dreidimensionaler Oszillator zur Abschätzung von  $\nu_0$  zugrundegelegt wurde, ergaben jedoch eine Streuung der Werte um sieben Größenordnungen [136].

Um die mittlere Verweilzeit  $\tau$  der Pyrenmoleküle auf der Substratoberfläche ermitteln zu können, muß die Desorptionsenergie bekannt sein. Ausgehend von der Annahme,

daß Pyren in mehreren Schichten am Adsorbens physisorbiert wird, wirken innerhalb der äußeren Schichten ausschließlich Adsorptionskräfte zwischen gleichen Teilchen. Die Adsorption kann also als Umkehrung der Sublimation angesehen und als Desorptionsenergie die Sublimationsenthalpie zugrundegelegt werden.

Für Pyren mit einer Sublimationsenthalpie von  $97,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [137] ergibt sich bei einer Oberflächentemperatur von 180 K mit  $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  eine mittlere Verweilzeit von

$$\tau = 8.13 \cdot 10^7 \text{ a.}$$

Desorptionsvorgänge können somit vernachlässigt werden.

Die dichtestmögliche Aneinanderlagerung der adsorbierten Teilchen an der Oberfläche mit der Dicke eines Moleküls wird als *monomolekulare Schicht* bezeichnet, auch *Monoschicht* genannt. Sie wird durch die flächenbezogene Anzahldichte  $\tilde{n}_{mono}$  charakterisiert. Da sich bei den Abscheideversuchen viele Schichten einer organischen Verbindung übereinandern aufbauen, ist zur Bestimmung ihrer Anzahl eine quantitative Abschätzung von  $\tilde{n}_{mono}$  notwendig. Dazu wird vereinfachend davon ausgegangen, daß jedes Molekül den Rauminhalt eines Würfels mit einer bestimmten Kantenlänge einnimmt. Für die flächenbezogene Anzahldichte ergibt sich dann folgender Ausdruck:

$$\tilde{n}_{mono} = \left( \frac{\rho N_A}{M_{molar}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (5.6)$$

$$\begin{aligned} \rho &= \text{Dichte der festen Substanz } [kg \cdot m^{-3}] \\ N_A &= \text{Avogadro-Konstante } [mol^{-1}] \\ M_{molar} &= \text{Molmasse der Substanz } [kg \cdot mol^{-1}]. \end{aligned}$$

Werden Desorptionsprozesse vernachlässigt, gilt für die Monozeit:

$$j_{Ad} \cdot t_{mono} = \tilde{n}_{mono} \quad (5.7)$$

Mit Hilfe des Ausdrucks für die Adsorptionsrate  $j_{Ad}$ , der idealen Gasgleichung  $p = nkT$  und der mittleren thermischen Geschwindigkeit eines Teilchens ergibt sich unter der Annahme einer Haftwahrscheinlichkeit von  $H = 1$  für die Monozeit:

$$t_{mono} = \frac{\tilde{n}_{mono}}{p \cdot N_a} \sqrt{2\pi M_{molar} RT}. \quad (5.8)$$

Ausgehend von einer Dichte von  $\rho = 1271 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , einer Molmasse von  $M_{molar} = 0.252.3 \text{ kg}$ , einer Substanztemperatur von  $T_{Pyren} = 300 \text{ K}$  und einem Aufampfdruck von  $p_{Pyren} = 6.6 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$  ( $\equiv 5 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}$ ) wird für Pyren eine Monozeit von

$$t_{mono} = 33.2 \text{ s}$$

erhalten, die eine gute Kontrolle über die Schichtdicke des aufzudampfenden Films ermöglicht.

### 5.3 EEL-Schwingungsspektren von Pyrenfilmen

Die EEL-schwingungsspektroskopischen Untersuchung der Pyrenfilme verfolgt mehrere Ziele. Zunächst kann die Reinheit der aufgedampften Substanz überprüft und kontrolliert werden, ob eventuelle Zersetzungsreaktionen stattgefunden haben. Weiterhin lässt sich mit ihrer Hilfe die Schichtdicke der erzeugten Filme abschätzen und somit die Aufdampfgeschwindigkeit beider Präparationsmethoden miteinander vergleichen. Schließlich erlaubt eine detailliertere Analyse der Spektren Rückschlüsse auf den Ordnungszustand des entsprechenden Films.

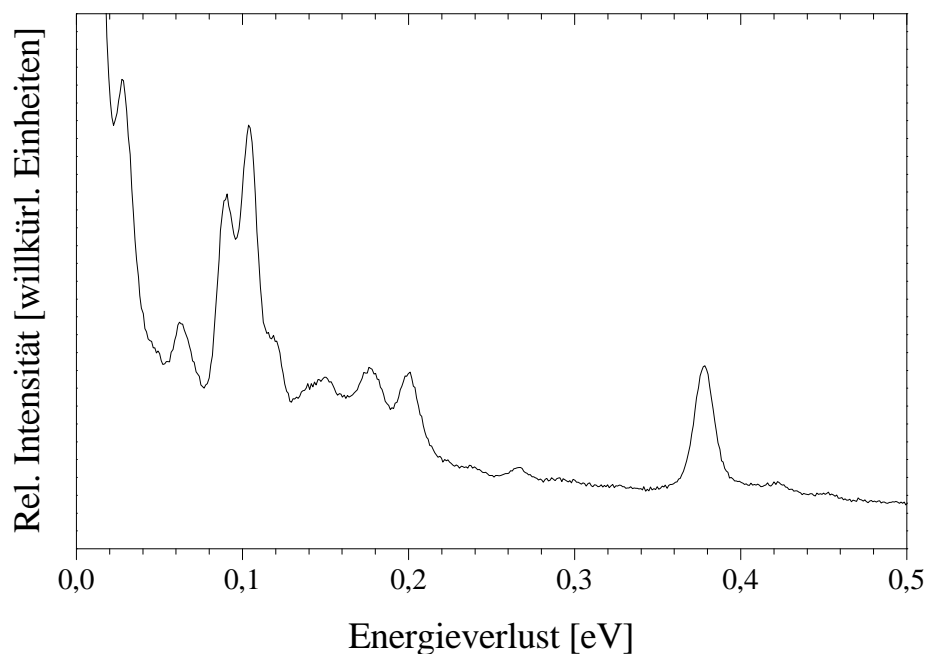


Abbildung 5.2: Schwingungsspektrum eines durch Öffnen des Ventils erzeugten Multilagenfilms von Pyren auf Pt bei 20 K (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$ ).

Pyren weist  $D_{2h}$ -Symmetrie auf und besitzt 72 Normalmoden, von denen 36 Raman-aktiv ( $13a_g+4b_{1g}+7b_{2g}+12b_{3g}$ ) und 31 IR-aktiv sind ( $12b_{1u}+12b_{2u}+7b_{3u}$ ). Abb. (5.2)

zeigt das in Spiegelgeometrie aufgenommene Schwingungsspektrum eines bei 33 K durch Öffnen des Ventils zwischen Schleusensystem und Präparationskammer aufgedampften Multilagenfilms von Pyren.

Aufgrund der Vielzahl der Schwingungen und der experimentellen Auflösung werden die einzelnen Moden nicht getrennt voneinander beobachtet. Prinzipiell können im EEL-Spektrum alle möglichen Schwingungen eines Moleküls angeregt werden, da neben der Dipolstreuung auch die Stoßstreuung zur Intensität beiträgt. Dennoch werden die beobachteten Banden zunächst versuchsweise mit den in IR-Spektren auftretenden Signalen verglichen (Tab. (5.1)). Dabei wurde weitestgehend auf das Aufführen von Kombinationsbanden, die in den IR-Spektren besonders schwache Intensitäten zeigen, verzichtet. Inwieweit die Beschränkung auf IR-aktive Banden zulässig ist, zeigt die spätere Diskussion.

Um die Schichtdicke der erzeugten Pyrenfilme zu ermitteln und die in Kap. (5.2.1) berechnete Monozeit zu bewerten, wurden Schwingungsspektren verschieden dicker Pyrenfilme in einem Verlustbereich von 0 bis 1 eV gemessen. Die Variation der Schichtdicke erfolgte dabei durch Öffnen des Ventils zwischen Schleusensystem und Präparationskammer für unterschiedlich lange Zeit. Weiterhin wurde darauf geachtet, bei dieser Meßreihe die experimentellen Bedingungen möglichst konstant zu halten. So lag das Maximum des am reinen Substrat gemessenen elastischen Peaks vor den jeweiligen Messungen immer zwischen  $450000 \text{ counts s}^{-1}$  und  $480000 \text{ counts s}^{-1}$ , was den direkten Vergleich der absoluten Intensitäten miteinander ermöglicht. Die in *Specular*-Geometrie aufgenommenen Schwingungsspektren von bei 33 K aufgedampften Pyrenfilmen unterschiedlicher Dicke und die zugehörigen elastischen Peaks für die bedampfte Substratoberfläche sind in Abb. (5.3) wiedergegeben. Das Spektrum des dünnsten Films (Aufdampfzeit 60 s) weist vier für Pyren charakteristische Verlustsignale bei 91 meV ( $730 \text{ cm}^{-1}$ ), 105 meV ( $850 \text{ cm}^{-1}$ ), 201 meV ( $1620 \text{ cm}^{-1}$ ) und 378 meV ( $3050 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Der elastische Peak auf der bedampften Fläche ist mit etwa  $190000 \text{ counts s}^{-1}$  im Vergleich zum Wert von  $480000 \text{ counts s}^{-1}$  für das unbedampfte Substrat noch recht intensiv. Die hohe Reflektivität legt nahe, daß der erzeugte Film eine gewisse Ordnung aufweist und das in Spiegelstellung aufgenommene Spektrum daher durch dipolerlaubte Banden dominiert wird. Die ersten beiden Signale bei 91 meV und 105 meV sind wesentlich intensiver als die anderen beiden und werden durch Vergleich mit den vorhandenen Daten (s. Tab. (5.1)) als *out-of-plane*-Schwingungen mit  $b_{3u}$ -Symmetrie identifiziert. Die hohen Intensitäten der *out-of-plane*-Moden und des elastischen Peaks lassen darauf schließen, daß die Dicke dieses Films in etwa einer Monolage Pyren entspricht, das parallel zur Substratoberfläche adsorbiert ist. Diese hier ermittelte Monozeit ist doppelt so hoch wie die in Kap. (5.2.1) vorhergesagte. Gründe dafür sind die Einfachheit des Modells und Ungenauigkeiten bei der Druckmessung, die nicht an der Substratoberfläche selbst, sondern in der Pumpe der Präparationskammer stattfindet. Ein Verdopplung der Aufdampfzeit führt zum Herauswachsen eines weiteren Signals bei 28 meV, das einer anderen  $b_{3u}$ -Schwingung zugeordnet werden kann, und zur Ausbildung eines schwachen, brei-

Tabelle 5.1: IR-aktive Fundamentalmoden des Pyrens. Alle Energien in  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>a</sup>  $\text{CHCl}_3$ -Lösung. <sup>b</sup> Nur bei 20 K beobachtet. <sup>c</sup> In [133] als Kombinationsbande  $842(b_{3u})+221(b_{2g})$  interpretiert.

Symmetrie	Kristall [138]	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung [133]	PE-Folie [133]	EELS Diese Arbeit	Beschreibung [130]
$b_{1u}$	496	498	498	510 (63 meV)	Ring-Def.
	674	667 <sup>a</sup>	677 <sup>b</sup>		
	819	821	821		
		1002	1002		
	1062	1063 <sup>c</sup>	1061 <sup>c</sup>		C-H-Biege
	1095	1095	1095		C-H-Biege
	1241	1243	1242		Ring-Def.
	1446	1449	1448	1420 (176 meV)	Ring-Streck
	1462				Ring-Streck
		1600	1600		
	3039	3043	3040	3050 (378 meV)	C-H-Streck
	3080	3082	3080		C-H-Streck
	3098	3103	3102		C-H-Streck
	$b_{2u}$	351	353	352	370 (46 meV)
540		542	542		Ring-Def.
		955	955		
1185		1184	1182		Ring-Def.
		1192	1191		
1206				1200 (149 meV)	Ring-Def.
1272		1276 <sup>a</sup>	1272		
1312		1312	1311		Ring-Streck
1433		1434	1433	1420 (176 meV)	Ring-Streck
1484		1487	1485		
		1610	1611	1620 (201 meV)	
$b_{3u}$	124 [129]				
	219 [129]	220	219	230 (28meV)	
	484 [129]	489	487	510 (63 meV)	Ring-Def.
	710 [130]	713 <sup>a</sup>	711		C-H-Def.
	748 [130]	744 <sup>a</sup>	744	730 (91 meV)	C-H-Def.
	845 [130]	847	842	850 (105 meV)	Ring-Def.
	963 [130]	969	962	970 (120 meV)	C-H-Def.

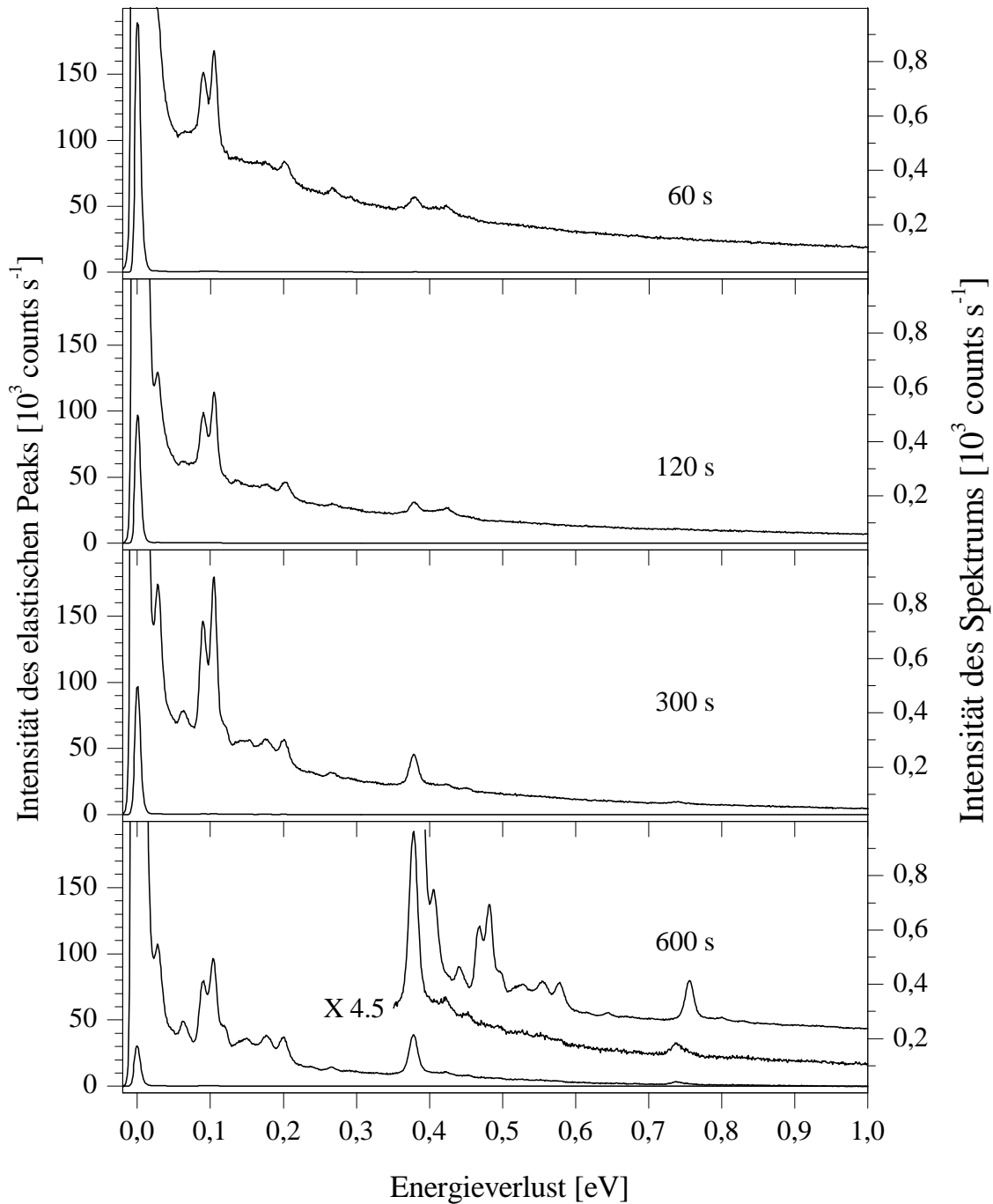


Abbildung 5.3: Schwingungsspektren von bei 33 K aufgedampften Pyrenfilmen unterschiedlicher Dicke. Die entsprechenden Aufdampfzeiten sind den Spektren angegeben (*Specular-Geometrie*,  $E_0=10.5 \text{ eV}$ ).

ten Signals bei etwa 63 meV führt. Der elastische Peak ist mit  $97000 \text{ counts s}^{-1}$  auf etwa ein fünftel seines ursprünglichen Wertes ( $450000 \text{ counts s}^{-1}$ ) geschrumpft. Erst ab einer Aufdampfzeit von 300 s werden neben einer Zunahme der Intensität aller bisher vorhandenen Signale weitere Banden bei 120 meV (Schulter), 130 meV bis 150 meV, 175 meV sowie Signale oberhalb der C-H-Streckschwingung beobachtet. Letztere beruhen auf Mehrfachstreuung und werden im unteren Bild (600 s) vergrößert dargestellt. Der elastische Peak hat mit etwa  $96000 \text{ counts s}^{-1}$  um vier fünftel gegenüber seinem Ursprungswert ( $450000 \text{ counts s}^{-1}$ ) abgenommen. Aufgrund dieser Befunde kann spätestens bei diesem Bedeckungsgrad davon ausgegangen werden, daß sich ein Multilagenfilm ausgebildet hat. Das Ausdehnen der Aufdampfzeit auf 600 s bewirkt im spektralen Habitus keine wesentlichen Veränderungen. Während die Signale bei 28 meV, 91 meV und 105 meV leicht an Intensität verlieren, bleiben alle anderen unverändert. Lediglich das Signal bei 738 meV gewinnt leicht an Intensität. Die in allen Spektren auftretenden Signale bei 266 meV und 423 meV sind auf Verunreinigungen der Filme durch CO und Wasser zurückzuführen. Zur Analyse des Mehrfachverlustbereichs oberhalb von 380 meV wurde das Spektrum für eine Aufdampfzeit von 600 s (Abb. (5.3)) derart mit sich selbst überlagert, daß die Maxima des elastischen Peaks und der C-H-Streckbande bei 380 meV miteinander zur Deckung kommen. Der zur besseren Sichtbarkeit um den Faktor 4.5 vergrößerte relevante Teil des Spektrums läßt zwar eine schwache Struktur erkennen, allerdings kann diese nur teilweise mit dem Fundamentalbereich zur Deckung gebracht werden. Die relativen Intensitäten der Banden bei 28 meV, 63 meV, 91 meV und 105 meV sind gegenüber dem Fundamentalbereich in Kombination mit der C-H-Streckschwingung deutlich reduziert. Diese Energieverluste sind daher in der Tat IR-Aktiven Schwingungen zuzuordnen [58]. Bei den übrigen Banden im Fundamentalbereich muß davon ausgegangen werden, daß nicht dipolaktive Anregungen beteiligt sind. Die Bande bei 423 meV ist auf eine Verunreinigung durch Wasser zurückzuführen. Weiterhin wird deutlich, daß es sich bei dem Signal bei 738 meV nicht um eine Zweifachanregung der C-H-Streckschwingung, sondern um einen Oberton derselbigen handelt.

Abb. (5.4) zeigt das in Spiegelstellung aufgenommene Spektrum eines Pyrenfilms, der bei 20 K durch Positionieren des Probenriegels direkt vor das Substrat erzeugt wurde. Die Aufdampfzeit betrug 10 s. Der Vergleich mit den Spektren aus Abb. (5.3) zeigt, daß es sich hierbei trotz der kurzen Aufdampfzeit um einen Multilagenfilm handelt. Dies wird auch durch das Verhältnis der Intensitäten der elastischen Peaks von 8:1 für die reine ( $160000 \text{ counts s}^{-1}$ ) und bedampfte Substratoberfläche ( $20000 \text{ counts s}^{-1}$ ) deutlich. Diese Methode eignet sich daher bei Substanzen, die einen gleichen oder höheren Dampfdruck als Pyren aufweisen, nur zur Erzeugung dicker Filme, da eine kontrollierte Abscheidung in diesen Fall nicht möglich ist.

Abb. (5.5) zeigt vier in *Specular*-Stellung aufgenommene Schwingungsspektren von Multilagenfilmen von Pyren, die unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen erzeugt wurden. Film A hat eine Dicke von etwa zehn Lagen und wurde bei einer Substrattemperatur von 33 K aufgedampft. Der spektrale Habitus entspricht dem eines

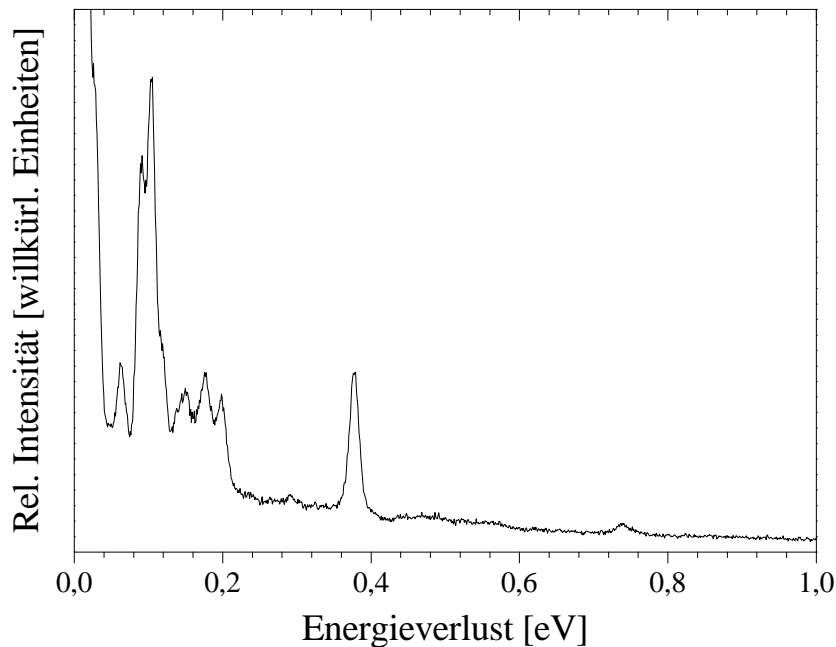


Abbildung 5.4: Schwingungsspektrum eines bei 20 K durch Positionierung des Probenriegels direkt vor das Substrat erzeugten Pyrenfilms (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV). Aufdampfzeit 10 s.

amorphen Films (vgl. Abb. (5.3)). Film B wurde bei gleicher Substrattemperatur und doppeltem Gasdruck erzeugt. Entsprechend Gl. (5.8) wird die Schichtdicke dieses Films auf etwa 20 Lagen geschätzt. Im Vergleich zum Spektrum des dünneren Films (Abb. (5.5A)) haben die Banden bei 91 meV und 105 meV an Intensität verloren, während das Signal bei 378 meV etwas stärker hervortritt. Ausgehend von der Annahme, daß die Banden bei 91 meV und 105 meV dipolerlaubt sind, während das C-H-Streck-Signal bei 378 meV durch Stoßstreuung angeregt wird, kann daraus geschlossen werden, daß die Verdopplung der Schichtdicke in diesem Fall zu einem Ordnungsverlust führt. Möglicherweise kann aufgrund der günstigen Wechselwirkung des ausgedehnten  $\pi$ -Systems mit der Oberfläche auch bei tiefer Substrattemperatur ein geordneter Film erzeugt werden, solange eine bestimmte Schichtdicke nicht überschritten wird. Die bei zehn Lagen nur als Schulter bei etwa 119 meV erkennbare Bande tritt nun deutlich hervor und hat ein bei 118 meV lokalisierbares Maximum. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit kann beim Übergang zur doppelten Schichtdicke keine Veränderung der Bandenlagen festgestellt werden. Abb. (5.5C) zeigt das Spektrum eines etwa 20 Lagen dicken Films, der bei einer Substrattemperatur von 140 K aufgedampft wurde. Im Vergleich zum kalt aufgedampften Film (Abb. (5.5B)) hat die relative Intensität der Signale bei 91 meV und 105 meV leicht abgenommen, während die der Bande bei 378 meV weiter zugenommen hat. Das Spektrum eines bei 180 K aufgedampften Films gleicher Dicke (Abb. (5.5D)) zeigt gegenüber dem bei 140 K



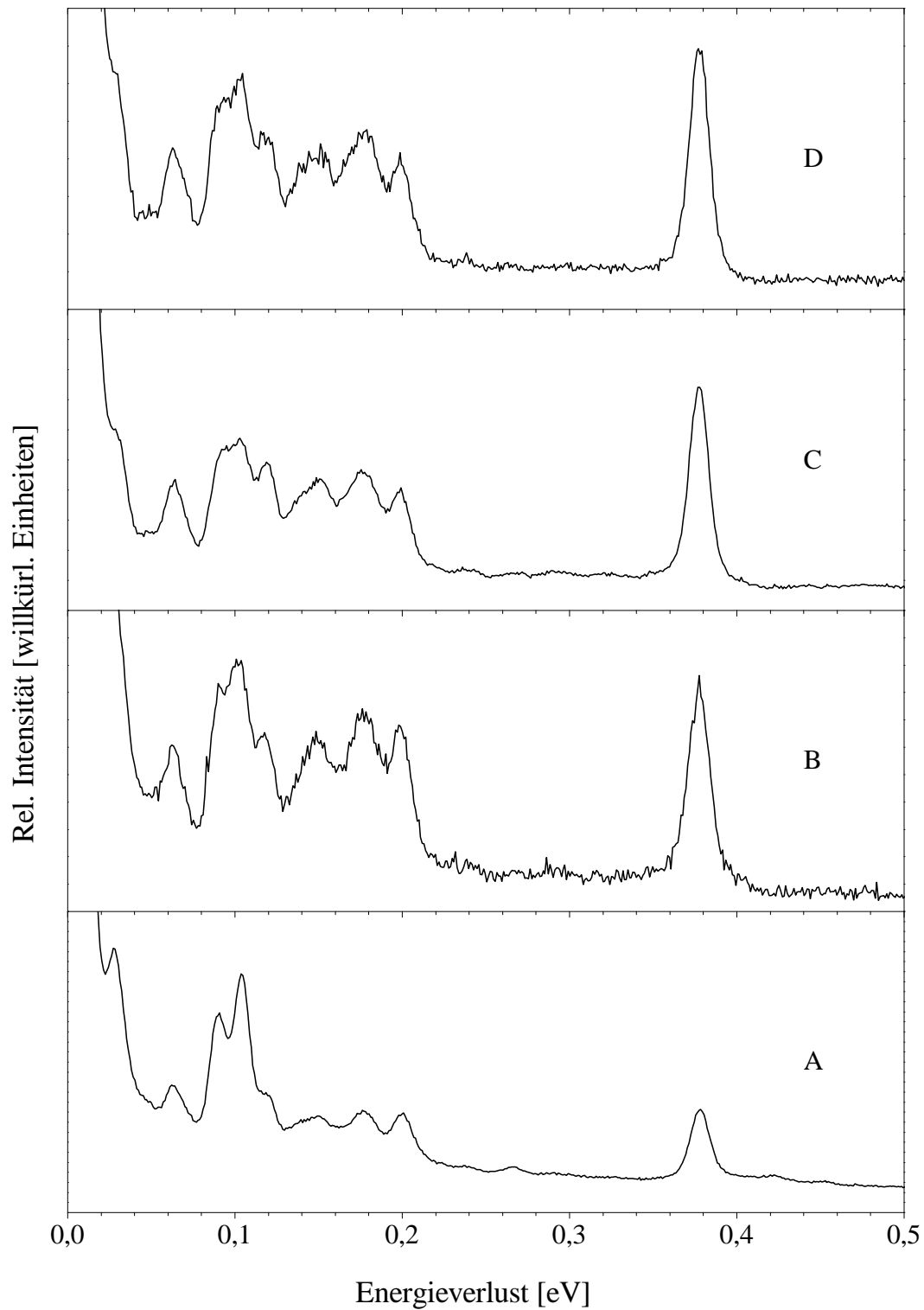


Abbildung 5.5: Schwingungsspektren (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV) von Multilagenfilmen von Pyren, aufgedampft unter verschiedenen Bedingungen (Einzelheiten siehe Text).

erzeugten keine Veränderungen.

Zwischen den Spektren der bei verschiedenen Substrattemperaturen aufgedampften Filme gleicher Dicke können keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden. Die Signale der 20 Lagen dicken Filme zeigen im Rahmen der experimentellen Auflösung keine Temperaturabhängigkeit. Ebenso wenig kann ein einheitlicher Trend in der Veränderung der Bandenintensitäten erkannt werden. Obwohl frühere optische Untersuchungen zeigen, daß bei Temperaturen von 180 K oder darüber geordnete Pyrenfilme entstehen [139], kann ein Phasenübergang EEL-schwingungsspektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Die Gründe für das Ausbleiben signifikanter Veränderungen der Schwingungsspektren mit der Temperatur werden in Kap. (5.5) diskutiert.

## 5.4 Elektronische EEL-Spektren von Pyren

### 5.4.1 Elektronisches Übersichtsspektrum eines kalt aufgedampften Pyrenfilms

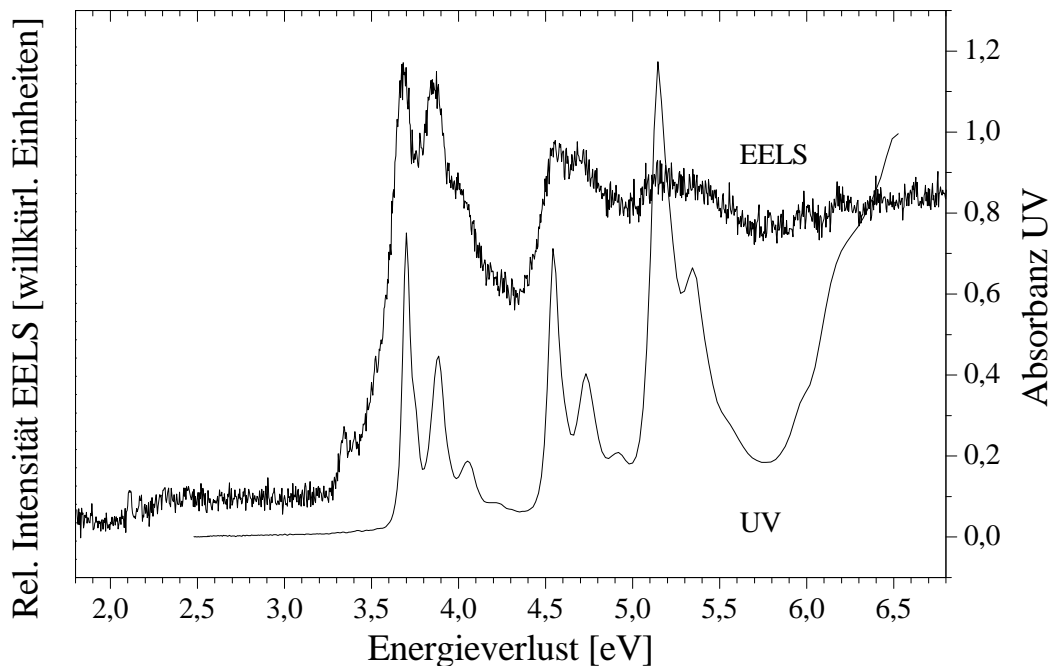


Abbildung 5.6: Elektronisches Spektrum eines bei 33 K erzeugten 10 Lagen dicken Pyrenfilms (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV, Schrittweite 4 meV) und UV-Spektrum von Pyren in Cyclohexan ( $10^{-5}$  m).

In Abb. (5.6) sind das EEL-Spektrum eines bei 33 K aufgedampften zehn Lagen dicken Pyrenfilms und das UV-Spektrum von Pyren in Cyclohexan ( $C_{Pyren} = 10^{-5}m$ ) einander gegenübergestellt. Das niederenergetischste Signal im EEL-Spektrum beginnt bei etwa 2.1 eV und besteht aus zwei ausgeprägten Maxima sowie breiteren, flacheren Signalen, deren Lagen aus diesem Spektrum nicht eindeutig bestimmt werden können. Es handelt sich dabei um den  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang. Die nächste Bande ist etwas intensiver als der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang und liegt zwischen 3.3 eV und 3.5 eV. Vorangegangene Untersuchungen lokalisieren in dieser Region den  $S_0 \rightarrow S_1$ - oder  ${}^1L_b$ -Übergang, dessen Lage je nach Experiment, Aggregatzustand, Modifikation und Temperatur leicht variiert [31, 109, 113, 125, 127, 128, 140]. Ältere semiempirische Rechnungen sagen voraus, daß in diesem Bereich ebenfalls der  $T_2$ -Zustand des Pyrens lokalisiert ist [141]. Dies wird durch experimentelle Ergebnisse aus Triplett-Triplett-Absorptionsmessungen gestützt [121]. Eine eindeutige Zuordnung der Banden ist jedoch anhand des Spektrums in Abb. (5.6) aufgrund mangelnder Auflösung nicht möglich. Die folgenden Signale im Bereich von 3.5 eV bis 4.3 lassen sich dem  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang ( ${}^1L_a$ ) zuordnen. Es schließen sich der  ${}^1B_b$ -Übergang mit Peaks bei 4.56 eV und 4.69 eV und der  ${}^1B_a$ -Übergang mit Banden bei 5.14 eV und 5.34 eV an. Die Peaks bei 5.99 eV, 6.19 eV und 6.42 eV sind auf eine Verunreinigung des Films durch CO zurückzuführen. Im Bereich der Singulett-Anregungen von etwa 3 eV bis etwa 5.7 eV zeigen UV- und EEL-Spektrum ein ähnliches Erscheinungsbild. In diesem UV-Spektrum werden weder die Singulett-Triplett-Übergänge noch der sehr schwache  $S_0 \rightarrow S_1$ - beziehungsweise  ${}^1L_b$ -Übergang beobachtet, sondern nur die intensiveren Singulett-Singulett-Übergänge. Die Substrattemperatur beim Aufdampfen des Films und die Ähnlichkeit mit dem Lösemittelspektrum lassen den Schluß zu, daß der Film eine amorphe Struktur aufweist.

#### 5.4.2 EEL-Ausschnittsspektren eines kalt aufgedampften Pyrenfilms

Zur genaueren Lokalisierung der einzelnen elektronischen Übergänge wurden EEL-Spektren mit der kleinstmöglichen Schrittweite von 1 meV aufgenommen (Abb. (5.7)). Der obere Teil der Abbildung zeigt den Verlustbereich von 1.8 eV bis 4.3 eV. Aus diesem Spektrum läßt sich die genaue Lage der ersten beiden vibronischen Peaks des  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs zu 3.69 eV und 3.86 eV bestimmen. Die Bandenform des folgenden Signals läßt keine genaue Lokalisierung zu, so daß die Lage dieser Schulter bei etwa 4.0 eV geschätzt wird. Der mittlere Teil von Abb. (5.7) gibt den Verlustbereich von 2.0 eV bis 2.3 eV wieder. Trotz des relativ schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses sind zwei Banden zu erkennen, deren energetische Lagen durch eine Gausskurvenanpassung zu 2.11 eV und 2.16 eV bestimmt wurden. Das erste Signal wird dabei der (0-0)-Bande des  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergangs zugeordnet, der in anderen optischen Messungen an Kristallen je nach Modifikation und Temperatur zwischen 2.080 eV [112] und 2.094 eV [31, 120] beziehungsweise bei 2.093 eV [117] lokalisiert wurde. Der untere

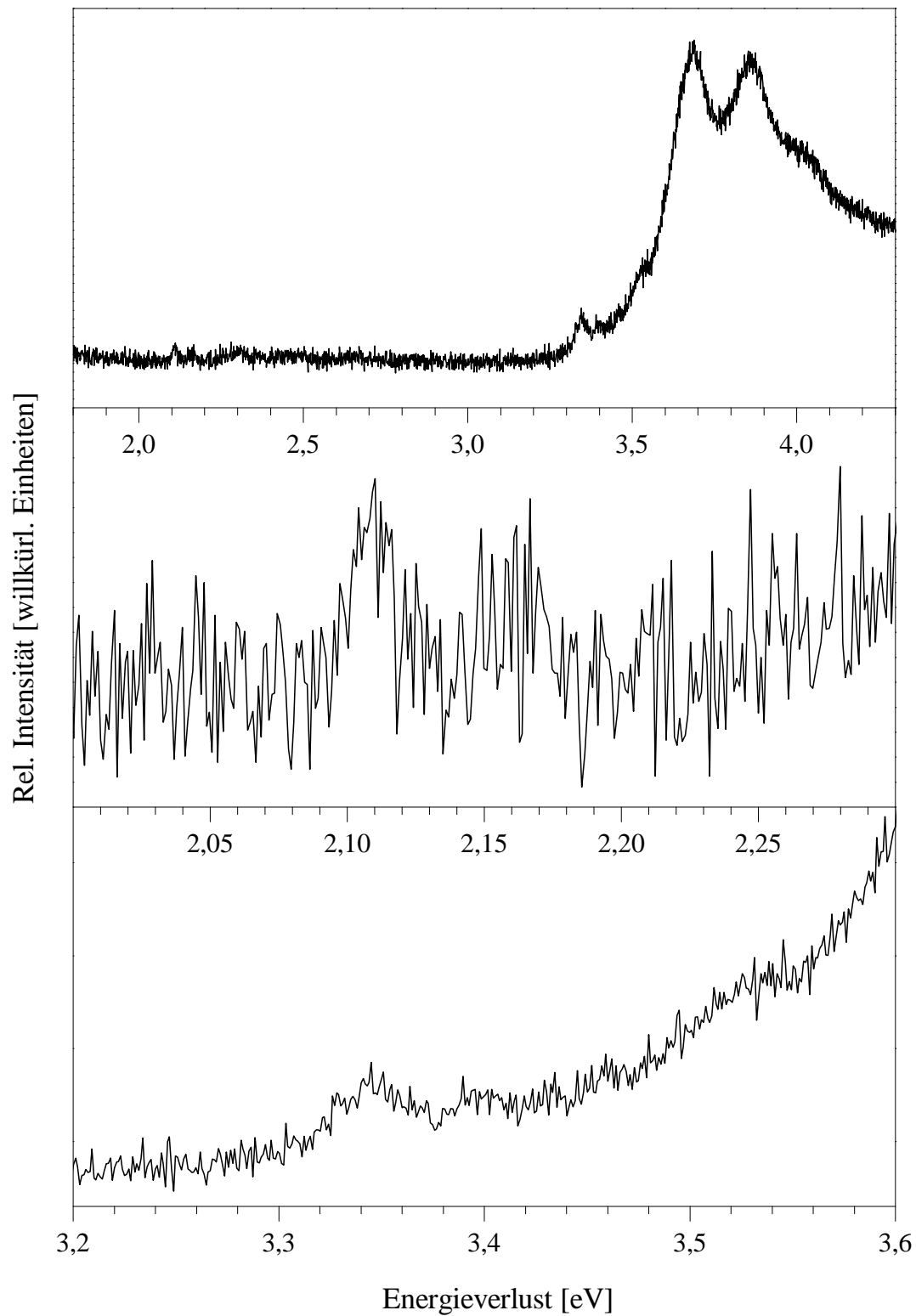


Abbildung 5.7: Elektronische Spektren eines bei 33 K erzeugten 10 Lagen dicken Pyrenfilms (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV).

Teil von Abb. (5.7) zeigt den Verlustbereich von 3.2 eV bis 3.6 eV. Der erste schwache Peak weist ein Maximum bei 3.345 eV auf. Es folgen vier schwächere Signale, die sich nur wenig vom Rauschen abheben. Daher ist die Bestimmung ihrer energetischen Lage mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Sie liegen bei 3.399 eV, 3.433 eV, 3.460 eV und 3.534 eV und weisen damit zum ersten Peak bei 3.345 eV Abstände von 54 meV, 88 meV, 115 meV und 186 meV auf. Fluoreszenzexperimente an der kristallinen Hochtemperaturphase liefern für den adiabatischen  $^1L_b$ -Übergang einen Wert von 3.311 eV bei 4 K [31]. Ähnliche Untersuchungen bei 115 K beziehungsweise 295 K lokalisieren den Übergang bei 3.298 eV und detektieren zusätzliche Progressionsmitglieder in Abständen von  $(50 \pm 7)$  meV,  $(100 \pm 7)$  meV und  $(186 \pm 7)$  meV [109]. Früheren Triplet-Triplet-Absorptionsmessungen von Pyren in PMM zufolge ist in diesem Bereich ebenfalls der  $T_2$ -Zustand lokalisiert. So wurden für den  $^3B_{2u}^+ \rightarrow ^3B_{2u}^+$ -Übergang Signale bei 1.277 eV, 1.376 eV, 1.426 eV, 1.587 eV und 1.674 eV gefunden und eine Oszillatorstärke von etwa  $10^{-3}$  ermittelt [121]. Dieser Übergang ist damit mit Abstand der schwächste aller beobachteten Triplett-Triplett-Übergänge. Ausgehend von einem Wert von 2.11 eV für den  $T_1$ -Zustand sollten demnach Peaks bei 3.387 eV, 3.486 eV, 3.536 eV und 3.784 eV zu erwarten sein. Einen weiteren Hinweis bieten frühere eigene UV-Absorptionsmessungen von Pyrenfilmen (Abb. (5.11) [139]), die ergaben, daß das als  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang identifizierte Signal bei 3.310 eV nur bei kristallinen Filmen auftritt, während es in der amorphen Phase nicht beobachtet werden kann. Anhand der Lage des ersten Übergangs und der UV-Absorptionsmessungen wird das hier auftretende Signal bei 3.345 eV dem  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergang zugeordnet. Die hier beobachtete Progression weicht dabei von der in den Triplett-Triplett-Absorptionsmessungen gefundenen ab, da es sich um unterschiedliche Übergänge handelt.

### 5.4.3 EEL-Ausschnittsspektren getempertter Pyrenfilme

Um den Einfluß der Struktur der kondensierten Phase auf die Lage der elektronischen Übergänge zu untersuchen, wurden Pyrenfilme bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden und zehn Minuten getempert, bevor sie zur Messung wieder auf die apparativ tiefstmögliche Temperatur gekühlt wurden. Anschließend wurden die Filme in den für die Singulett-Singulett- und Singulett-Triplett-Übergänge relevanten Energieverlustbereichen EEL-spektroskopisch untersucht. Abb. (5.8) zeigt die Spektren von bei 33K, 140 K und 180 K aufgedampften Filmen von 1.8 eV bis 4.3 eV. In allen drei Spektren sind die  $S_0 \rightarrow T_1$ -,  $S_0 \rightarrow S_1$ - und  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergänge und deren temperaturbedingte Veränderungen zwar zu sehen, zu einer genauen Bestimmung ihrer Lage wird aufgrund der schwachen Intensitäten allerdings auf verfeinerte Spektren zurückgegriffen. Es lassen sich jedoch deutliche Veränderungen des  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs erkennen. Das Spektrum des bei 33 K erzeugten Films wurde schon in Kap. (5.4.2) diskutiert. Beim Übergang zu einer Substrattemperatur von 140 K läßt sich gegenüber dem bei tieferer Temperatur aufgedampften Film eine Verbreiterung der Singu-

lettbanden feststellen, deren Peakmaxima bei 3.690 eV beziehungsweise 3.857 eV liegen. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit kann hier also keine Verschiebung festgestellt werden. Die bei etwa 4 eV beobachtete Schulter im Spektrum des bei 33 K erzeugten Films wird nun nicht mehr detektiert. Der bei einer Substrattemperatur von 180 K aufgedampfte Pyrenfilm weist auf der ansteigenden Flanke des  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs zusätzlich eine Schulter bei etwa 3.58 eV auf. In früheren UV-Polarisations-Absorptionsmessungen an Kristallen wurden ähnliche Banden bei 3.51 eV und 3.54 eV beobachtet [113]. Weiterhin tritt eine Verschiebung der beiden sich anschließenden Banden auf, deren Maxima nun bei 3.72 eV und 3.88 eV lokalisiert sind.

In Abb. (5.9) sind die Spektren von bei 33K, 140 K und 180 K aufgedampften Filmen im Verlustbereich des  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergangs einander gegenübergestellt. Trotz des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses lassen sich im Spektrum des bei niedrigster Temperatur abgeschiedenen Films durch Gaußkurvenanpassung zwei Signale bei  $(2.109 \pm 0.002)$  eV und  $(2.161 \pm 0.002)$  eV ausmachen, von denen das erste als (0-0)-Bande des  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergangs gedeutet wird. Die Spektren der bei einer Substrattemperatur von 140 K beziehungsweise 180 K erzeugten Pyrenfilme weisen gegenüber dem des kalt erzeugten keine Veränderungen bezüglich der Lage der einzelnen Signale oder deren Intensitätsverhältnisse zueinander auf. Aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses werden in den Spektren der bei höherer Temperatur erzeugten Filme jeweils neben den ersten beiden ein schwächeres drittes Signal detektiert, dessen Lage vorher nicht bestimmt werden konnte. Somit sind im Spektrum des bei 140 K erzeugten Films Banden bei  $(2.107 \pm 0.002)$  eV,  $(2.156 \pm 0.002)$  eV und  $(2.208 \pm 0.002)$  eV lokalisiert, die im Spektrum des bei 180 K aufgedampften Films bei  $(2.108 \pm 0.002)$  eV,  $(2.158 \pm 0.002)$  eV und  $(2.207 \pm 0.002)$  eV auftreten. Vorangegangene optische Experimente liefern für den 0-0-Übergang der kristallinen Hochtemperaturphase Werte von 2.092 eV [119] beziehungsweise 2.094 eV [31, 120] und für die kristalline Tieftemperaturphase 2.085 eV bei 120 K und 2.080 eV bei 4 K [112]. Eine genauere Betrachtung des (0-0)-Übergangs in den Spektren der bei 140 K und 180 K erzeugten Pyrenfilme läßt tatsächlich eine gewisse Asymmetrie der Bande erkennen, die auf eine leichte Verbreiterung an der ansteigenden Flanke zurückzuführen ist und deren Ursache möglicherweise in dem Herauswachsen einer für die kristalline Hochtemperaturphase charakteristischen Bande liegt. Für eine quantitative Analyse sind der Effekt jedoch zu schwach und das Signal-Rausch-Verhältnis des Spektrums der amorphen Phase zu schlecht. Weiterhin ist die Verbreiterung der niederenergetischen Flanke im Spektrum des bei 140 K aufgedampften Films stärker ausgeprägt als in dem des bei 180 K erzeugten, obwohl mit höherer Substrattemperatur auch eine weiter fortgeschrittene Kristallisation zu erwarten ist. Daraus muß geschlossen werden, daß bei diesen Temperversuchen keine vollständige Kristallisation der Pyrenfilme erreicht werden konnte, sondern höchstens die Bildung teilkristalliner Bereiche, wobei über das Ausmaß der geordneten Strukturen keine quantitative Aussage gemacht werden kann.

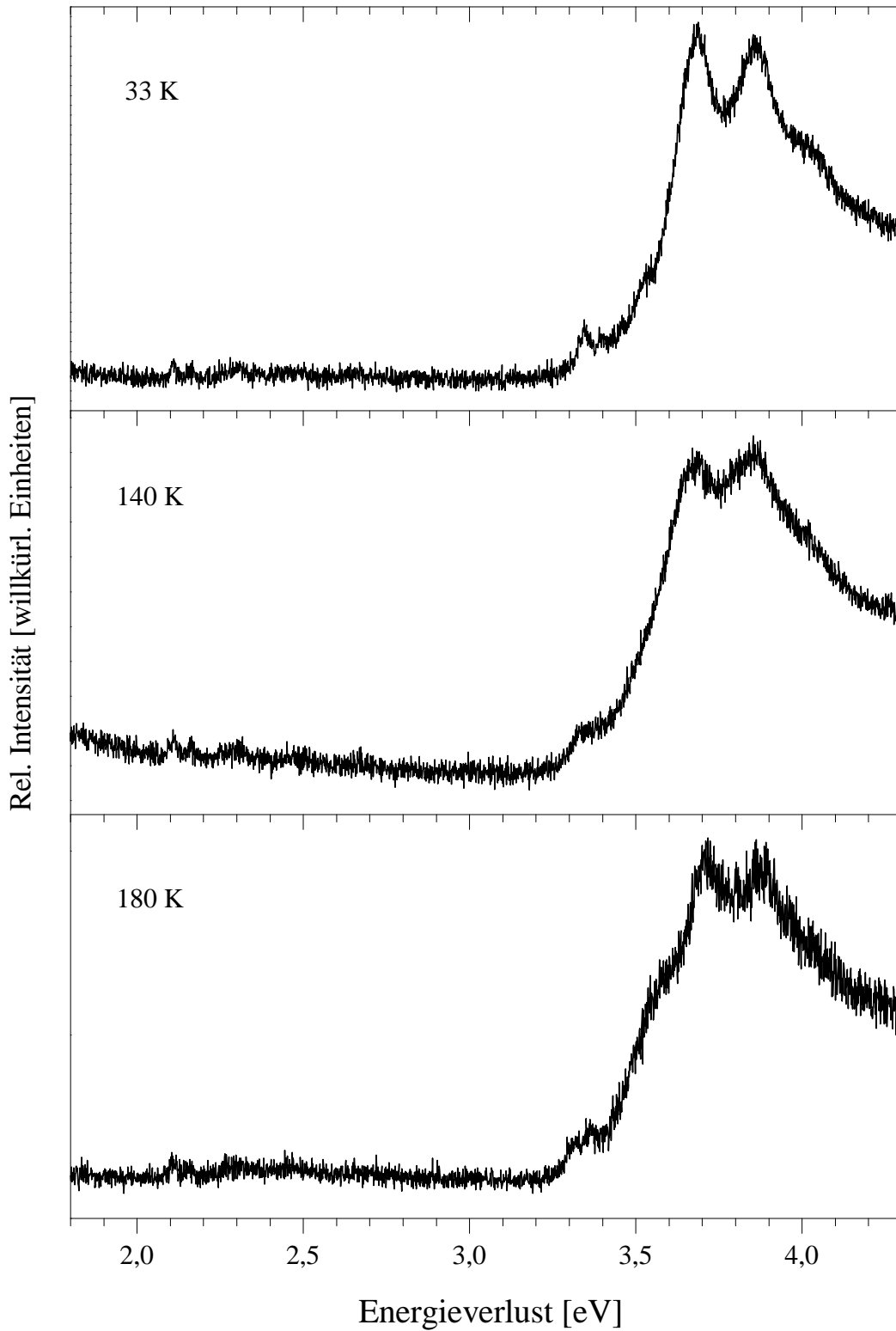


Abbildung 5.8: Elektronische Spektren von bei verschiedenen Substrattemperaturen erzeugten und getemperten Pyrenfilmen einer Dicke von 10 Lagen (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV).

Abb. (5.10) zeigt die Spektren der bei verschiedenen Temperaturen aufgedampften Pyrenfilme im Bereich des  $S_0 \rightarrow S_1$ - und des  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergangs. Das Spektrum des bei einer Substrattemperatur von 33 K erzeugten Films wurde schon ausführlich in Kap. (5.4.2) diskutiert. Im Spektrum des bei 140 K erzeugten Films wird das erste Signal bei  $(3.310 \pm 0.002)$  eV detektiert. Gegenüber dem ersten Signal im Spektrum des kalt aufgedampften Films liegt es damit etwa 90 meV tiefer. Es schließt sich ein flaches, strukturloses Plateau an, dem ab etwa 3.41 eV die ansteigende Flanke des  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs folgt, dessen Maximum in diesem Spektrenausschnitt nicht zu sehen ist. Auch die ansteigende Flanke weist keine Struktur auf. Beim Übergang zu einer Substrattemperatur von 180 K gewinnt das Spektrum im betrachteten Ausschnitt etwas an Struktur. Das erste Signal wird bei  $(3.314 \pm 0.002)$  eV detektiert, gefolgt von einer Bande bei  $(3.365 \pm 0.002)$  eV. Die niederenergetische Seite des  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs, deren Beginn bei etwa 3.41 eV ausgemacht wird, weist bei ungefähr 3.55 eV eine schwach ausgeprägte Schulter auf. Die Signale in den Spektren der bei höheren Substrattemperaturen aufgedampften Filme weichen nur schwach voneinander ab, wobei das Spektrum des bei 180 K aufgedampften Film gegenüber dem des bei 140 K erzeugten mehr Struktur aufweist. Der wesentliche Unterschied dieser Spektren gegenüber dem des kalt aufgedampften Films ist die Lage des ersten Signals, das bei den heiß aufgedampften Filmen etwa 90 meV niedriger detektiert wird. Frühere Untersuchungen an Benzol lokalisieren den  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang in amorpher Phase bei 3.665 eV [47], in kristalliner Phase wird er bei 3.676 eV beobachtet [47, 142]. Beim Übergang von amorpher zu kristalliner Phase wird der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang bei Benzol also um 11 meV verschoben.

Die Größenordnung des hier für Pyren beobachteten Wertes von 90 meV legt daher nahe, daß es sich dabei nicht um eine Verschiebung eines Übergangs handelt, die durch Änderungen des Ordnungszustands der untersuchten Phase hervorgerufen wurde, sondern eher um zwei Signale verschiedenen Ursprungs. Der Vergleich mit experimentellen Daten vorangegangener optischer Untersuchungen legt nahe, daß es sich bei dem Signal bei etwa 3.31 eV um den für die kristalline Hochtemperaturmodifikation charakteristischen  $S_0 \rightarrow S_1$ - oder  ${}^1L_b$ -Übergang handelt, der mittels Fluoreszenzspektroskopie bei Raumtemperatur bei 3.298 eV [109], bei der unterkühlten Phase bei 3.311 eV [31] und in Absorptionsuntersuchungen bei 136 K je nach Polarisationsrichtung bei 3.304 eV beziehungsweise 3.307 eV lokalisiert wurde [111]. Der Abstand der beiden Signale im Spektrum des bei 180 K aufgedampften Films von etwa 51 meV stimmt gut mit dem der ersten beiden vibronischen Progressionsmitglieder überein, die im Fluoreszenzerregerexperiment an der kristallinen Hochtemperaturphase beobachtet wurden [109]. Offensichtlich wird der  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang bei tiefer Temperatur nicht beobachtet, was im Einklang mit eigenen früheren optischen Absorptionsmessungen steht (Abb. 5.11 [139]). Das Erscheinen dieser schwachen Signale bei höheren Substrattemperaturen ist ein weiteres Indiz für die Bildung teilkristalliner Bereiche. Weiterhin ist anzunehmen, daß das Signal bei  $(3.345 \pm 0.002)$  eV und die ihm folgenden im Spektrum des bei 33 K aufgedampften Films dem  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang zuzuord-



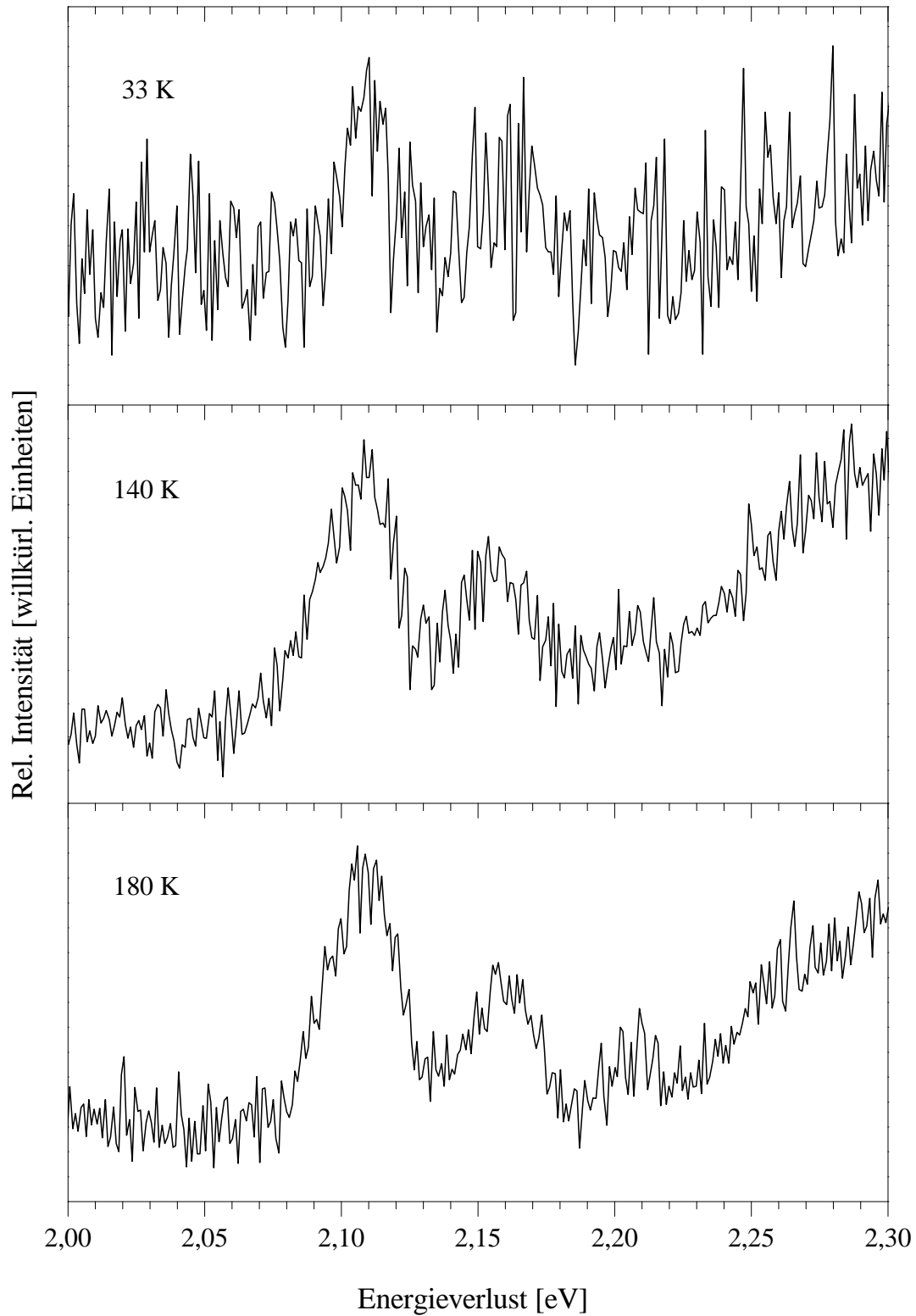


Abbildung 5.9: Elektronische Spektren von bei verschiedenen Substrattemperaturen erzeugten und getemperten Pyrenfilmen einer Dicke von 10 Lagen (*Specular-Geometrie*,  $E_0=10.5$  eV).

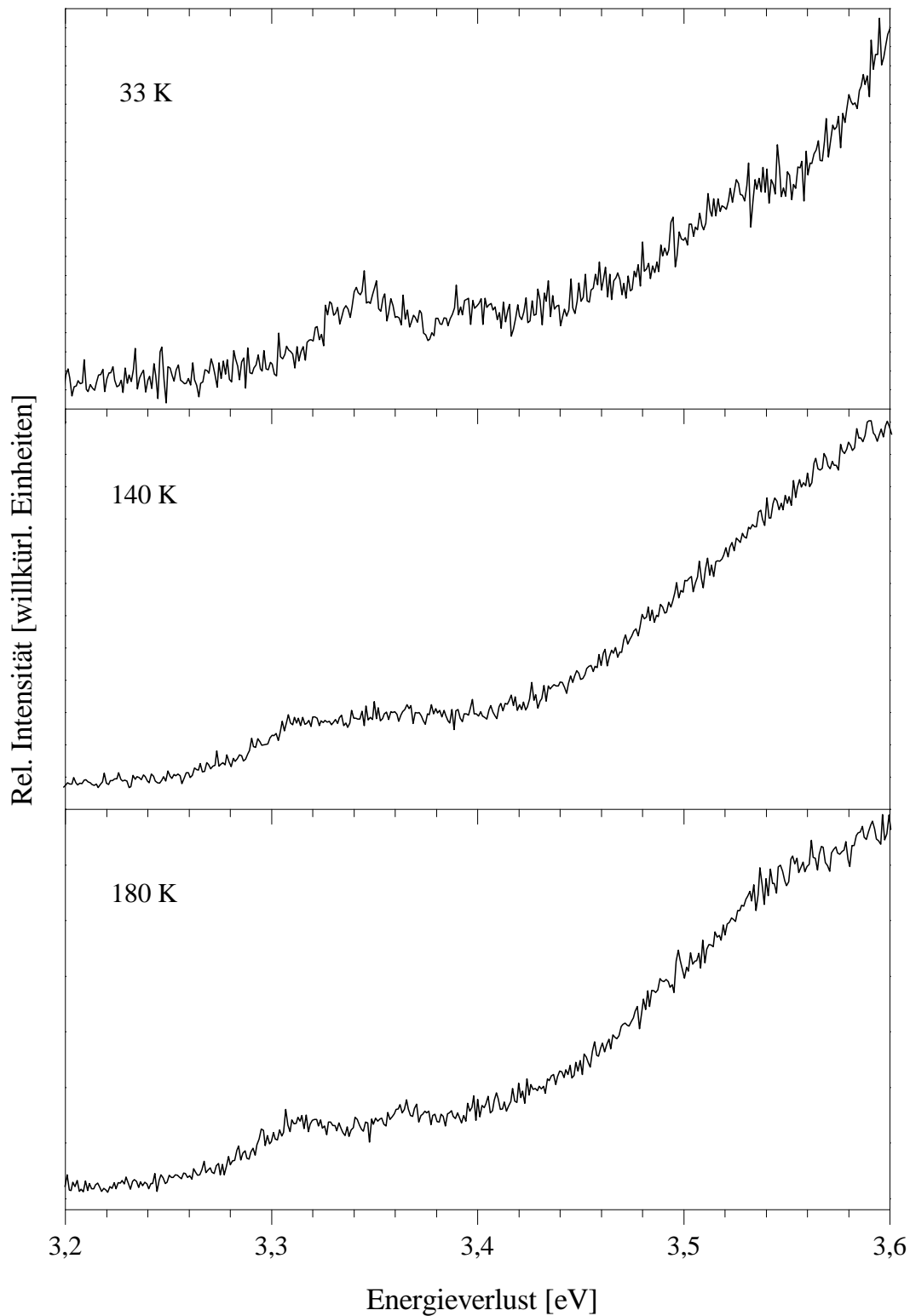


Abbildung 5.10: Elektronische Spektren von bei verschiedenen Substrattemperaturen erzeugten und getemperten Pyrenfilmen einer Dicke von 10 Lagen (*Specular-Geometrie*,  $E_0=10.5$  eV).

nen sind, die bei höheren Aufdampftemperaturen vom intensiveren  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang überlagert werden. Die mittels EELS im Rahmen dieser Arbeit an Pyrenfilmen detektierten elektronischen Übergänge sind in Tab. (5.2) zusammengestellt.

Übergang	33 K	140 K	180 K
$S_0 \rightarrow T_1$	2.110	2.107	2.108
	2.160	2.156	2.158
		2.208	2.207
$S_0 \rightarrow S_1$	-	3.310	3.314
			3.365
$S_0 \rightarrow T_2$	3.345	-	-
$S_0 \rightarrow S_2$	3.685	3.690	3.724
	3.857	3.857	3.875

Tabelle 5.2: Durch EELS im Rahmen dieser Arbeit bestimmte elektronische Übergänge des Pyrens. Alle Energien in eV.

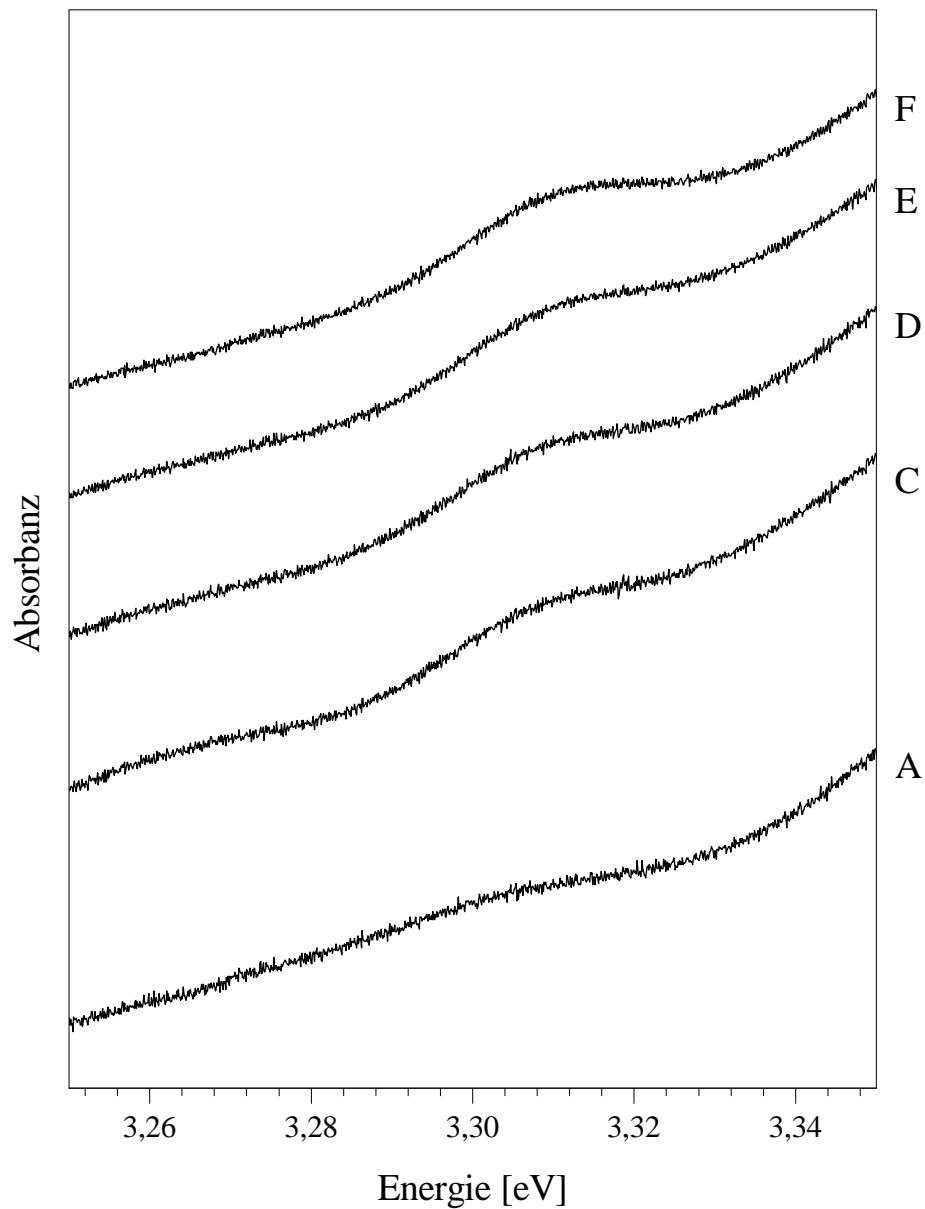


Abbildung 5.11: UV-Absorptionsspektren an einem 206 Lagen dicken Pyrenfilm [139]. A: Bei 146 K frisch aufgedampfter Film. C: Film bei 260 K getempert und anschließend auf 150 K gekühlt. D: Film mit  $6 \text{ K h}^{-1}$  auf 130 K gekühlt. E: Film mit  $6 \text{ K h}^{-1}$  auf 103 K gekühlt. F: Film 10 h bei 102 K getempert.

## 5.5 Diskussion der Ergebnisse

Mit den EELS-Experimenten an Pyrenfilmen sollte der Einfluß der molekularen Umgebung auf die energetische Lage spinverbotener elektronischer Übergänge untersucht werden. Die Aufnahme von EEL-Schwingungsspektren diente dabei neben der Identifikation der aufgedampften Substanz zunächst der Bestimmung der Schichtdicke der erzeugten Filme. Das auf Überlegungen der kinetischen Gastheorie beruhende Modell zur Berechnung der Aufdampftrate schätzt die Größenordnung der Filmdicke richtig ab, liefert jedoch im Vergleich zu den aus EEL-Schwingungsspektren erhaltenen Werten Ergebnisse, die etwa um den Faktor 2 zu hoch sind. Gründe dafür sind zum einen die Ungenauigkeit der Bestimmung des Drucks, der über den Strom der Ionenpumpe der Präparationskammer gemessen wird, und die Einfachheit des Modells. So stellt sich die Frage, ob die Annahme einer Haftwahrscheinlichkeit von 1 gerechtfertigt ist. Weiterhin sollten EEL-Schwingungsspektren Aufschluß darüber geben, ob die Variation der Substrattemperatur bei der Erzeugung der Filme zu einer Phasenumwandlung und damit zu einer Veränderung der molekularen Umgebung führt. Eine Veränderung der Ordnungszustände innerhalb der untersuchten Filme konnte bis zu einer Substrattemperatur von 180 K EEL-schwingungsspektroskopisch jedoch nicht nachgewiesen werden.

Eine vergleichende Übersicht über die Ergebnisse der Untersuchung der elektronischen Übergänge und bereits vorhandene Daten gibt Tab. (5.3). Anhand der EEL-Spektren konnte der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang von Pyren für die amorphe Phase bei 2.11 eV lokalisiert werden und zeigt damit gegenüber dem in EPA-Glas (Isopentan, Diethylether und Ethanol im Verhältnis 2:2:1) gefundenen Wert von 2.112 eV [143] praktisch keine Verschiebung, während er etwa 16 meV über dem für die kristalline Hochtemperaturphase gefundenen Wert liegt. Dementsprechend muß die beobachtete Rotverschiebung beim Übergang zur kristallinen Hochtemperaturmodifikation auf die veränderte molekulare Umgebung und insbesondere auf anisotrope Wechselwirkungen der Pyren-Moleküle untereinander zurückzuführen sein, die in der amorphen Phase und der EPA-Glas-Matrix nicht zustande kommen. Der Übergang zur Tieftemperaturmodifikation ist mit einer weiteren Energieabnahme des  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergangs verbunden. Die strukturelle Veränderung dieses Phasenübergangs besteht in einer unterschiedlichen molekularen Überlappung und einer Verringerung des Abstands der jeweils paarweise zueinander angeordneten Moleküle. Aus dieser Geometrie- beziehungsweise Abstandsabhängigkeit der Übergangsenergie wird geschlossen, daß in der amorphen Phase im Vergleich zu den geordneten Modifikationen selbst die Nahordnung der Moleküle gestört sein muß, so daß zu vermuten ist, daß dort keine Dimere oder vergleichbare Strukturen vorhanden sind. Die beobachtete Energieabsenkung beim Übergang von einer ungeordneten zu einer geordneten Phase kann mit einem recht einfachen Modell erklärt werden. Für einen kristalline Feststoff mit zwei Molekülen pro Elementarzelle kann die Anregungsenergie eines Übergangs  $\Delta E(\vec{k})$  durch Gl. (5.9) beschrieben werden [144, 145]:

$$\Delta E(\vec{k}) = \Delta E_g - D - L_{11}(\vec{k}) \pm L_{12}(\vec{k}) \quad (5.9)$$

Dabei sind:

- $\vec{k}$  = Wellenvektor
- $\Delta E_g$  = Anregungsenergie in der Gasphase
- $D$  = nicht-resonante Wechselwirkungen zwischen angeregtem Molekül und Umgebung
- $L_{11}(\vec{k})$  = resonante Wechselwirkung zwischen äquivalenten Molekülen
- $L_{12}(\vec{k})$  = resonante Wechselwirkung zwischen nicht-äquivalenten Molekülen

Dabei wurden die Vorzeichen entsprechend [145] gewählt. Der  $D$ -Term enthält neben anderen Beiträgen die Dispersionswechselwirkung eines Moleküls mit seiner nicht-angeregten Umgebung bei Anregung in einen höheren elektronischen Zustand. Es handelt sich dabei um nicht-resonante Wechselwirkungen, da nicht-identische Subsysteme, nämlich Molekül und Medium, miteinander wechselwirken [47]. Weiterhin findet die resonante Wechselwirkung zwischen zwei identischen Subsystemen, hier zum Beispiel einem Molekülpaar, in den  $L$ -Termen Berücksichtigung. Bei einem idealen Kristall mit zwei Molekülen pro Elementarzelle werden dementsprechend die resonanten Wechselwirkungen zwischen Molekülen auf äquivalenten Gitterplätzen durch  $L_{11}(\vec{k})$ , die zwischen Molekülen auf nicht-äquivalenten Gitterplätzen durch  $L_{12}(\vec{k})$  dargestellt. Die durch  $D$ - und  $L$ -Terme hervorgerufene Veränderung der elektronischen Anregungsenergie beim Übergang von der Gas- in die kristalline Festphase führt zu einer Bandstruktur, die neben einer Verschiebung eine Aufspaltung der vibronischen Zustände, die sogenannte *Davydov*-Aufspaltung, aufweist (Abb. (5.12)).

In einer einfachen Näherung, die auch als *diagonale Unordnung* bezeichnet wird, werden resonante Wechselwirkungen vernachlässigt, so daß die Änderung der Anregungsenergie beim Übergang vom amorphen Feststoff zu einer kristallinen Struktur nur noch auf die nicht-resonanten Wechselwirkungen zurückgeführt wird. Diese Näherung hat sich für schwach wechselwirkende Systeme, wie Molekülkristalle, als brauchbar herausgestellt [145]. Bei dipolerlaubten Banden wird der  $D$ -Term aus Gl. (5.9) oft durch einen Ausdruck folgender Form angenähert [18, 145]:

$$D_i \approx f \cdot \alpha \cdot \sum_{i \neq k} r_{ik}^{-6} \quad (5.10)$$

Dabei sind

- $D_i$  = Dispersionsenergie des  $i$ -ten Moleküls
- $f$  = Oszillatorstärke des Übergangs
- $\alpha$  = Polarisierbarkeit des umgebenden Mediums
- $r_{ik}^{-6}$  = intermolekulare Abstände

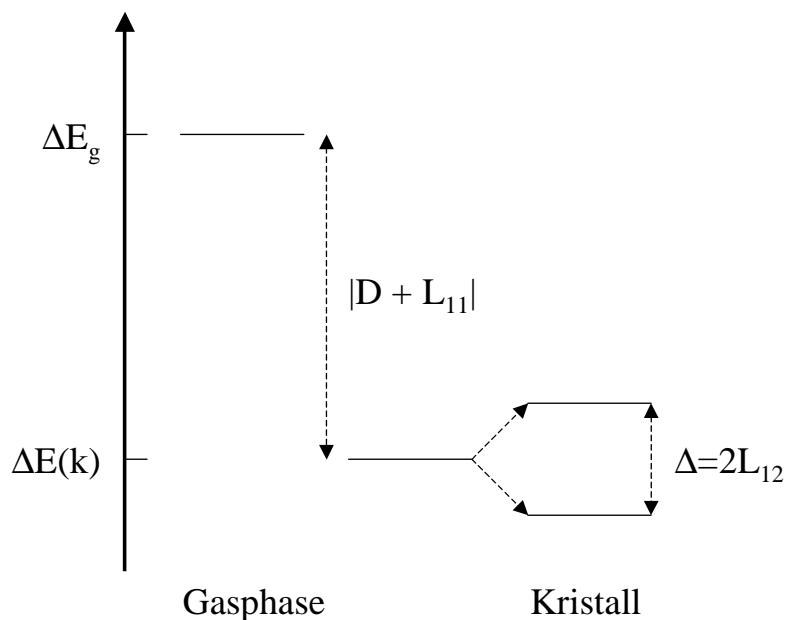


Abbildung 5.12: Anregungsenergien in einem kristallinen molekularen Festkörper [145].

Demnach läßt sich die Abhängigkeit des  $D$ -Terms auf einen einzigen Parameter, nämlich den intermolekularen Abstand, zurückführen, und zwar mit einer Proportionalität von  $r^{-6}$ . Ebenso ist der Term  $L_{11}$ , der zur Bandenverschiebung beiträgt, eine Funktion des intermolekularen Abstands und zu  $r^{-3}$  proportional [146]. Dipolverbotene Übergänge weisen eine geringere Oszillatorstärke auf, so daß im Rahmen der Näherung von Gl. (5.10) der Einfluß des  $D$ -Terms bei der Änderung der Energieverschiebung schwächer sein sollte. Für beide Fälle sagt das Modell jedoch bei einer Vergrößerung der intermolekularen Abstände eine Verringerung der Energieabsenkung beim Übergang von der Gas- in die kristalline Festphase voraus. Diese einfache Näherung steht im Einklang mit der Rotverschiebung des  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergangs von Pyren beim Übergang von der kristallinen Hochtemperatur- zur Tieftemperaturphase, bei der die intermolekularen Abstände der die Dimerenpaare bildenden Moleküle von  $3.53 \text{ \AA}$  auf  $3.44 \text{ \AA}$  abnehmen [106]. Bei Messungen der verzögerten Fluoreszenz konnte für den  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang von Pyren eine Davydov-Aufspaltung von  $(0.2 \pm 0.007) \text{ meV}$  gemessen werden [119]. Da die Davydov-Aufspaltung ein direktes Maß für den Term  $L_{12}$  darstellt und in der Regel davon ausgegangen wird, daß der Wert von  $L_{11}$  die gleiche Größenordnung hat [145], ist auch hier die Näherung der diagonalen Unordnung gerechtfertigt. Diese einfache Theorie liefert jedoch nur richtige Ergebnisse, wenn die Wechselwirkungen zwischen den induzierten Dipolen den  $D$ -Term dominieren, da nur dann die Beiträge der nicht-dispersiven Wechselwirkungen vernachlässigbar sind. Dies ist normalerweise bei spinerlaubten Übergängen unpolarer Moleküle in einem unpolaren

Medium der Fall. Die höhere Polarisierbarkeit eines angeregten Zustands gegenüber dem Grundzustand führt im allgemeinen durch dispersive Wechselwirkungen mit dem Medium zu einer stärkeren Stabilisierung als beim Grundzustand und damit letztlich zu einer Absenkung der Anregungsenergie. Daß die Näherung aus Gl. (5.10) nicht immer gerechtfertigt ist, zeigen frühere Untersuchungen an Benzol. Dort wurde der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang in verschiedenen Gläsern gemessen. In Cyclohexan liegt der 0-0-Übergang bei 4.2 K bei 3.658 eV [147], in Tetrachlorkohlenstoff und Dioxan bei 90 K betragen die Energien 3.639 eV und 3.655 eV [148] und in EPA bei 77 K 3.654 eV [149]. In diesen Medien liegt die Anregungsenergie damit tiefer als in der Gasphase und in der amorphen Phase, wo sie jeweils 3.665 eV beträgt [47, 150]. Beim Übergang zur kristallinen Phase tritt eine Blauverschiebung zu 3.676 eV auf [47, 142], wohingegen die  $S_0 \rightarrow S_2$ -Bande beim gleichen Phasenübergang eine Rotverschiebung aufweist. Um dieses Verhalten adäquat zu beschreiben, müssen die sonst vernachlässigten gegenseitigen Wechselwirkungen verschiedener Multipolmomente, deren Wechselwirkungen mit induzierten Dipolmomenten, Kopplungsterme höherer Ordnung und nicht-resonante Austauschwechselwirkungen, die besonders beim Triplettübergang an Bedeutung gewinnen [47, 92], berücksichtigt werden [146, 151, 152]. Bei Benzol ist der Effekt der dispersiven Wechselwirkungen offensichtlich so gering, daß diese anderen, entgegengerichteten Beiträge sichtbar werden. Bei Pyren ist dies offenbar nicht der Fall. Die beobachtete Verschiebung, deren Betrag zwei- bis dreimal so groß ist wie die bei Benzol, wird offenbar hauptsächlich durch Dispersionswechselwirkungen hervorgerufen.

Bei der Untersuchung der amorphen Phase konnte weiterhin erstmals der  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergang direkt beobachtet und lokalisiert werden, da er in dieser Modifikation nicht vom  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang überlagert wird, wie es bei den geordneten Strukturen der Fall ist. Wie bei den EEL-schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zeigt eine genauere Analyse der elektronischen Übergänge allerdings, daß bei Substrattemperaturen bis zu 180 K nur eine partielle Kristallisation der amorphen Phase eintritt, die an der schwachen Verbreiterung der niederenergetischen Flanke des  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergangs im Vergleich zur entsprechenden Bande der amorphen Phase zu erkennen ist. Selbst diese schwachen kristallinen Anteile genügen, um zum Auftreten eines sehr schwachen  $S_0 \rightarrow S_2$ -Signals zu führen.

Das Ausbleiben der Kristallisation der amorphen Phase bei den hier durchgeführten Temperversuche kann verschiedene Ursachen haben. Dabei wird mit dem Begriff 'amorph' eine glasartige Struktur ohne Fernordnung beschrieben, bei der die Koordinaten der einzelnen Moleküle gegenüber denen der entsprechenden geordneten, kristallinen Phase statistischen Schwankungen unterliegen. Bisher ist über den Mechanismus und die Kinetik von Phasenumwandlungen in Molekülkristallen wenig bekannt, es wird aber allgemein angenommen, daß der erste Schritt zur Ausbildung einer geordneten Phase die Bildung von Mikrokristalliten ist [153]. Im Fall von Benzol [91, 92] und Thiophen (vgl. Kap. (4.8.1)) ist bekannt, daß dazu eine bestimmte Substanzmenge nicht unterschritten werden darf. Zehn Monolagen sind bei diesen Verbindun-



Übergang		Messbedingungen und Energie									
$S_0 \rightarrow T_1$	Benzol-Lösung RT ? (k.A.) 2.093 [117]	EPA-Glas 77 K ? (k.A.) 2.112 [143]	amorphe Phase			TT-Kristall			HT-Kristall		
			20 K 2.110	140 K 2.107	180 K 2.108	4 K 2.080	120 K 2.085	125 K 2.092	140 K 2.094	300 K 2.088	
$S_0 \rightarrow S_1$	teilkristalliner HT-Film 140 K 3.310 Diese Arbeit	kristalliner HT-Film 10 K 3.311 [31]	amorphe Phase			HT-Kristall			HT-Kristall		
			180 K 3.314	115 K - 295 K 3.298	120 K [112]	77 K 3.299*	136 K 3.304*	140 K [112,120]	170 K 3.7	300 K [112]	
$S_0 \rightarrow T_2$	amorphe Phase 20 K 3.345 Diese Arbeit										
$S_0 \rightarrow S_2$	amorphe Phase 20 K 3.685	HT-Kristall 170 K 3.7									
		[11]									
$T_1 \rightarrow T_2$	feste Lösung (PMM) 77 K, 295 K 1.277 [121]										

Tabelle 5.3: Experimentell bestimmte elektronische Übergänge des Pyrens. Vergleich zwischen Literaturdaten und hier ermittelten Werten. Alle Energien in eV. \* Übergänge unterschiedlich polarisiert. k.A.: keine Angabe.

gen ausreichend, um ungehinderte Kristallisation zu erreichen. Bei Pyren dagegen müssen zur Ausbildung vollständiger kristalliner Strukturen vermutlich noch dickere Filme erzeugt werden. Von früheren Untersuchungen an Benzol ist bekannt, daß die äußere Schicht kristalliner Filme ungeordnet aufwächst [91]. Wenn die kristalline Struktur einer Substanz wie bei Pyren dimer ist, kann vermutet werden, daß zur Erzeugung kristalliner Schichten doppelt so viele Moleküle notwendig sind wie bei einer monomeren Struktur. Bei vorgegebener Stoffmenge nach Abschluß eines Aufdampfvorgangs verschlechtert sich somit automatisch das Verhältnis von geordnetem Festkörper zu ungeordneter Randschicht, so daß zur Ausbildung geordneter Strukturen möglicherweise wesentlich dickere Filme nötig sind. Weiterhin erfordert die Bildung von Mikrokristalliten eine gewisse Energie, denn die Moleküle müssen sich entweder in kondensierter Phase von einer ungeordneten in eine geordnete Struktur umlagern oder sich auf der Substratoberfläche bewegen können, um zusammenzufinden. Die Energiezufuhr erfolgte hier durch Erhöhung der Temperatur der Substratoberfläche auf einen Grenzwert von bis zu 180 K, dessen Überschreitung zu einer teilweisen Desorption der aufgedampften Substanz führte. Diese Temperatur war offenbar nicht ausreichend, um einen vollständigen Phasenübergang zu Mikrokristalliten der Hochtemperaturmodifikation zu erreichen, wie sie in vorangegangenen Untersuchungen durch Aufdampfen auf einer Si-Oberfläche erzeugt wurden [31]. Nach einem älteren Modell, das ursprünglich für Phasenübergänge in anorganischen Materialien konzipiert wurde, unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen Arten von Phasenübergängen [154]. Bei einem *displaziven* Übergang findet der Übergang von einer Struktur in die andere fließend und ohne Unterbrechung statt. Das setzt voraus, daß sich Anfangs- und Endstruktur in ihrem Aufbau nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Phasengrenze durch den Festkörper bewegt, entspricht dabei der Geschwindigkeit, mit der die thermische Energie durch die entsprechende Phase geleitet wird und kann als recht hoch angesehen werden. Dagegen wird bei einem *rekonstruktiven* Übergang eine neue Phase gebildet, die sich strukturell stark von der ursprünglichen unterscheidet und eine völlige Neuordnung erfordert. Dementsprechend ist zum Einleiten dieses Vorgangs auch eine hohe Energiebarriere zu überwinden. Bis heute sind die Mechanismen von Phasenübergängen größtenteils unerforscht, da die meisten Untersuchungsmethoden zeitliche und räumliche Mittelwerte liefern, aber wenig über den Vorgang selbst und seine Dynamik aussagen. Nach dem beschriebenen Modell handelt es sich beim Übergang des kristallinen Pyrens von der Hochtemperaturphase zur Tieftemperaturphase um einen displaziven Übergang, während die Bildung einer geordneten Struktur aus den amorphen Filmen als rekonstruktiver Übergang angesehen werden kann. Da es sich bei Pyren um ein relativ großes Molekül handelt, ist denkbar, daß zur Kristallisation wesentlich höhere Temperaturen nötig sind, um die damit verbundene Energiebarriere zu überwinden, wenn davon ausgegangen wird, daß in der geordneten Struktur keine Dimere vorgebildet sind. Die Beobachtung einer partiellen Kristallisation der amorphen Phase wirft die Frage auf, inwiefern Größe und Anzahl der Mikrokristallite den Phasenübergang beeinflussen. Ebenfalls unklar ist der Einfluß der Substratoberfläche auf den Vorgang

der Kristallisation, da dazu im Fall des Pyrens bis heute keine systematischen Untersuchungen existieren. Es kann also keine Aussage darüber gemacht werden, ob die Verwendung einer polykristallinen Pt-Folie die Bildung von Mikrokristalliten grundsätzlich verhindert oder ob dazu wohldefinierte Oberflächen vorhanden sein müssen.

# Kapitel 6

## Phthalocyanin

### 6.1 Einleitung

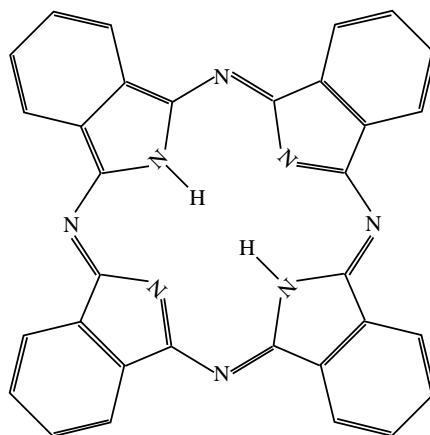


Abbildung 6.1: Strukturformel des Phthalocyanins (H<sub>2</sub>Pc).

Phthalocyanine (Pc's) und ähnliche Verbindungen erlangten in letzter Zeit aufgrund ihrer Eigenschaften als potentielle Sensibilisatoren zum Einsatz in der photodynamischen Krebstherapie (PDT) bei der Bekämpfung kleiner oberflächlicher Tumore Aufmerksamkeit [37]. In einem als Typ II bezeichneten Reaktionsmechanismus wird durch den Sensibilisator molekularer Sauerstoff angeregt ( ${}^3\Sigma_g^- O_2 \rightarrow {}^1\Delta_g O_2$ ), der letztendlich die Zerstörung des Tumorgewebes bewirkt. Dabei ist nach heutigem Wissen die Lage des untersten Triplettzustands des Sensibilisators für die Anregung von Sauerstoff und damit für die Effizienz der PDT von entscheidender Bedeutung [37]. Trotzdem konnte bis heute die Lage des untersten Triplettzustands von Phthalocyanin (H<sub>2</sub>Pc) nicht direkt nachgewiesen werden. Daher stellt H<sub>2</sub>Pc eine interessante Substanz zur Untersuchung mittels EEL-Spektroskopie dar. Weiterhin wird H<sub>2</sub>Pc aufgrund

seiner thermischen und chemischen Stabilität und der intensiven Farbe großtechnisch hauptsächlich als Pigment eingesetzt.  $H_2Pc$ , seine Derivate und die entsprechenden Metallkomplexe weisen zudem interessante nichtlineare optische und elektronische Eigenschaften auf, die sie zu einer möglichen Alternative zu anorganischen Materialien bei der Herstellung elektronischer und optoelektronischer Bauteile wie Schwachstromleiter, Feldeffekttransistoren, organischer LEDs (OLEDs) oder Solarzellen machen [33, 34, 155, 156]. Dementsprechend häufig waren die Phthalocyanine (Pc's) Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. So wurde die Struktur der verschiedenen kristallinen Modifikationen mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt [157]. Sowohl zum kristallinen Feststoff als auch zur kondensierten Phase auf verschiedenen Oberflächen existieren IR-spektroskopische Untersuchungen [158–161]. Die Detektion der optisch erlaubten elektronischen Anregungen in Lösung, fester und kondensierter Phase erfolgte durch Absorptions- und Emissionsspektroskopie im Wellenlängenbereich von NIR bis VUV [33, 162–164], während die Triplettzustände der Metall-Pc's mittels Phosphoreszenzexperimenten lokalisiert wurden [165, 166]. Da die freie Base  $H_2Pc$  im Gegensatz zu den Metallkomplexen keine Phosphoreszenz zeigt, konnte die Lage ihres untersten Triplettzustands nur über indirekte Methoden (SOSDF, Singlet-Oxygen Sensitized Delayed Fluorescence) [38, 39]) bestimmt werden und ist daher mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Das Interesse an Pc's als Bausteine für elektronische und optoelektronische Bauteile führte vor allem in letzter Zeit dazu, daß Wachstum, Struktur beziehungsweise Morphologie und Eigenschaften von dünnen Pc-Filmen mittels unterschiedlicher Methoden charakterisiert wurden [35, 36, 167–173]. Schließlich liegen auch quantenchemische Rechnungen zu den strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der Pc's vor [34, 37, 174, 175].

Ziel der EEL-spektroskopischen Untersuchung von  $H_2Pc$  war die Lokalisierung seines untersten Triplettzustands. Dies stellte in zweifacher Hinsicht eine besondere Herausforderung dar. Zum einen mußte eine Präparationstechnik entwickelt werden, die trotz des niedrigen Dampfdrucks der Substanz das kontrollierte Aufdampfen dünner Schichten in angemessener Zeit ermöglicht. Zum anderen liegt der hier interessierende Triplettzustand energetisch im Bereich der Mehrfachanregung von Schwingungen des elektronischen Grundzustands. Daher müssen die erhaltenen Spektren einer sorgfältigen Analyse unterzogen werden, um den spinverbotenen Übergang von den Obertonschwingungsanregungen zu trennen.

## 6.2 Experimentelles

Das von der Firma Aldrich mit einem Reinheitsgrad von 98 % erworbene  $H_2Pc$  wurde ohne vorherige Reinigung in das Schleusensystem eingebracht, das anschließend über Nacht bei einer Temperatur von etwa  $100^\circ\text{C}$  ausgeheizt wurde, um Wasser an den Systemwänden und leichtflüchtigere Verunreinigungen in der Probe zu entfernen.

Die Präparation der H<sub>2</sub>Pc-Filme erfolgte mit Hilfe einer Quarzwaage. Zunächst wurde diese in Betrieb genommen und auf Funktionsfähigkeit und Signalstabilität geprüft. Anschließend wurde der Probeniegel direkt vor den Meßkristall positioniert, so daß die relative Anordnung beider Geräte möglichst derjenigen von Tiegel und Substratoberfläche beim Aufdampfen des Films entspricht. Dann wurde mittels eines Netzteils der Strom der Probenheizung so eingeregelt, daß die Quarzwaage eine zeitlich konstante Aufdampftrate von  $(0.2 \pm 0.02)$  Schichten pro Sekunde anzeigte. Danach wurde das Ventil zwischen Schleuse und Vorkammer geöffnet und der Tiegel für eine bestimmte Zeit genau vor die Substratoberfläche gebracht. Nach Ablauf der gewünschten Zeit wurde der Probenheizstrom ausgeschaltet, der Tiegel wieder in das Schleusensystem gebracht und das Ventil zur Präparationskammer geschlossen. Die übrigen experimentellen Bedingungen bezüglich Aufdampftemperatur, Temperzeit und Aufnahme der Spektren wurden wie im Fall der Thiophenfilme (vgl. Kap. (4.2)) gewählt.

### 6.3 Schwingungsspektren von Phthalocyanin

Bei den Untersuchungen an Thiophen (Kap. (4)) und Pyren (Kap. (5)) diente die EEL-Schwingungsspektroskopie vor allem der Schichtdickeneichung und der Kontrolle der Unversehrtheit der aufgedampften Substanz. Durch den Einsatz der Quarzwaage kann jedoch nun die Dicke der aufgedampften Filme relativ schnell und genau bestimmt werden. Weiterhin kann aufgrund der thermischen Stabilität von H<sub>2</sub>Pc ausgeschlossen werden, daß bei den hier auftretenden Temperaturen eine Zersetzung stattfindet. Dennoch ist die Aufnahme von Schwingungsspektren sinnvoll, denn erst auf ihrer Grundlage ist eine detaillierte Analyse der elektronischen Spektren möglich, da zur Lokalisierung des tiefliegenden ersten Tripletzustands die Mehrfach- und Obertonanregung der Schwingungen verstanden sein muß.

In Abb. (6.2) sind drei verschiedene Schwingungsspektren von Phthalocyanin wiedergegeben. Der obere Teil zeigt ein bei Raumtemperatur aufgenommenes IR-Spektrum von H<sub>2</sub>Pc in KBr im Bereich von 0.05 eV bis 0.5 eV. Ein Vergleich mit vorhandenen Literaturdaten [161] liefert eine recht gute Übereinstimmung. Insgesamt werden 22 Signale beobachtet, die auf die Schwingungen von H<sub>2</sub>Pc zurückzuführen sind. Die Signale bei 290 meV, 293 meV und 427 meV werden durch Verunreinigungen der Atmosphäre im Spektrometer und des Films hervorgerufen, wobei die ersten beiden Signale von CO<sub>2</sub> stammen, das andere von Wasser. Die beiden unteren Teile von Abb. (6.2) zeigen die EEL-Schwingungsspektren dünner H<sub>2</sub>Pc-Filme, die bei Substrattemperaturen von 33 K (Mitte) beziehungsweise 310 K (unten) aufgedampft wurden. Aufgrund der geringeren experimentellen Auflösung werden in den EEL-Spektren nicht alle im IR-Spektrum auftretenden Signale getrennt voneinander beobachtet. Beide Spektren sind einander ähnlich, weisen jedoch einige charakteristische Unterschiede auf. Das im Spektrum des bei 310 K aufgedampften Films auftretende Signal bei 457 meV wird im Spektrum des bei 33 K erzeugten Films nicht detektiert. Weiterhin ist der

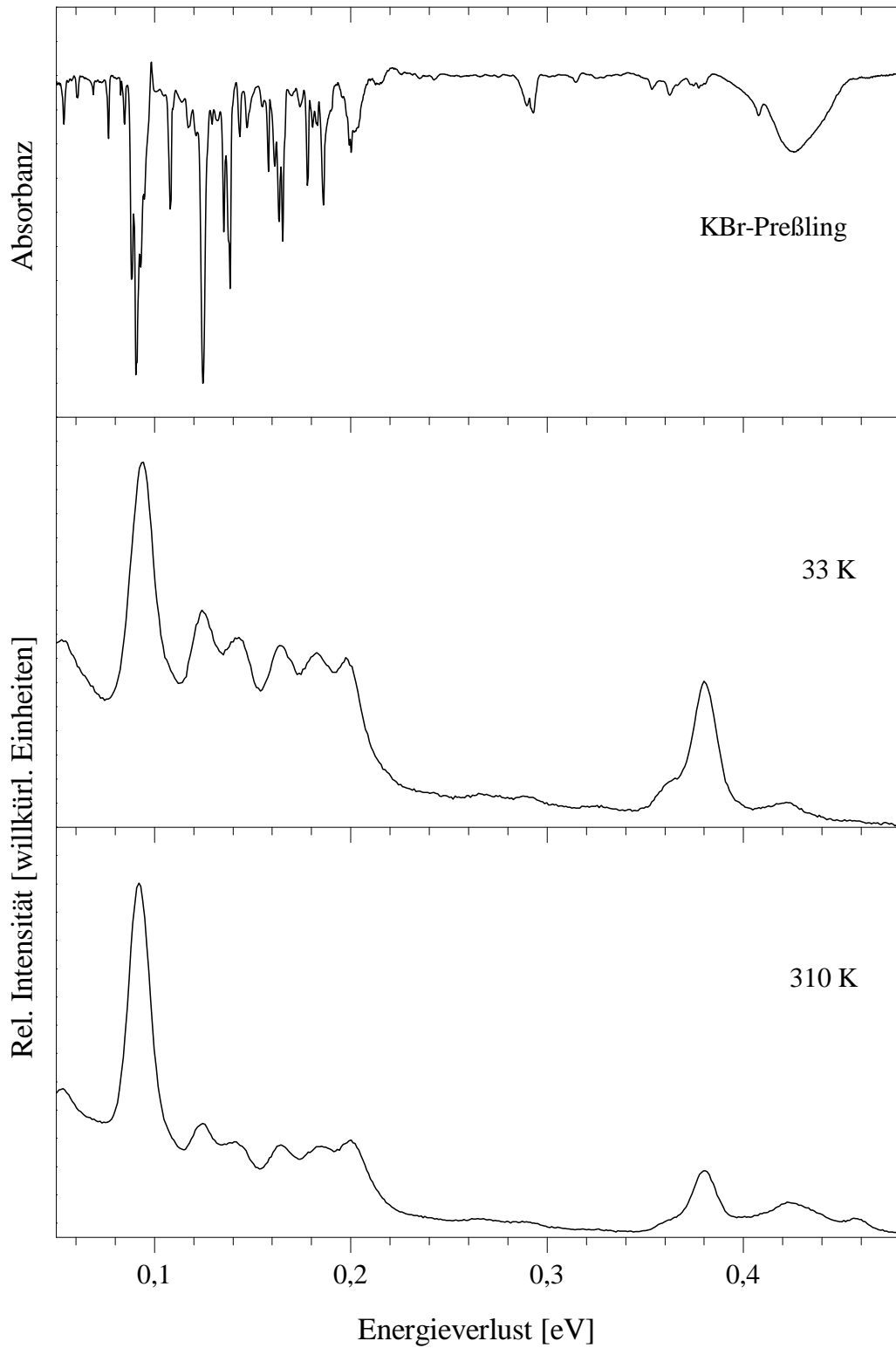


Abbildung 6.2: Schwingungsspektren von  $\text{H}_2\text{Pc}$ . Oben: IR-Spektrum von  $\text{H}_2\text{Pc}$  in KBr. Mitte und unten: EEL-Spektren bei verschiedenen Temperaturen erzeugter Filme einer Dicke von jeweils 5 Monolagen (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV).

warm aufgedampfte Film konstruktionsbedingt stärker durch Wasser verunreinigt, daher erscheint die Bande bei 424 meV in dem Spektrum auch intensiver. Das zweite Wassersignal ist auf die freie O-H-Streckschwingung von Wassermolekülen an der Filmoberfläche zurückzuführen (im Englischen als 'dangling stretching vibration' bezeichnet) [176–178]. Der wesentliche Unterschied ist jedoch die deutliche Zunahme der relativen Intensität des Signals bei etwa 92 meV (94 meV bei 33 K) gegenüber allen anderen Signalen beim Übergang zu höherer Substrattemperatur. Da dieses Signal der stark IR-aktiven *out-of-plane*-C-H-Schwingung zugeordnet wird, kann daraus geschlossen werden, daß der heiß aufgedampfte Film eine höher geordnete Struktur aufweist als der kalt erzeugte Film. Eine Übersicht über die detektierten Signale zeigt Tab. (6.1).

Zu einer genauen Analyse wurde der Mehrfachverlustbereich der Schwingungsspektren mit dem um 380 meV zu höheren Energien verschobenen Fundamentalschwingungsbereich verglichen (siehe auch Kap. (5.3)). Zusätzlich wurde der Mehrfachverlustbereich nach dem in Kap. (2.1.4) erläuterten Verfahren simuliert. Dabei wurden für den bei 33 K erzeugten Film die Kombinationen der Fundamentalschwingungen mit zwei höherenergetischen Signalen berücksichtigt, nämlich der C-H-Streckbande bei 380 meV und dem Wassersignal bei 424 meV. Für den bei 310 K erzeugten Film wurden zusätzlich noch die Kombinationen der Fundamentalschwingungen mit dem Wassersignal bei 457 meV miteinbezogen. Zur Simulation wurden die basislinienkorrigierten Spektren um die entsprechenden Energien verschoben. Ihre relative Skalierung zueinander ergab sich aus dem Intensitätsverhältnis der Banden, mit denen sie kombiniert wurden. Die Intensitäten der Signale bei 380 meV, 424 meV und 457 meV wurden durch Gausskurvenanpassung ermittelt.

Der Vergleich von Fundamentalschwingungs- und Mehrfachverlustbereich im Spektrum des bei 33 K aufgedampften Films (Abb. (6.3) oben und Mitte) zeigt, daß die schwache Struktur oberhalb der C-H-Streck-Bande bei 380 meV im Bereich von etwa 470 meV bis 590 meV dem Habitus der Signale zwischen etwa 90 meV und 210 meV sehr ähnlich ist. Die Kombination der *out-of-plane*-C-H-Schwingung mit der C-H-Streckschwingung ( $92 \text{ meV} + 380 \text{ meV} = 471 \text{ meV}$ ) weist im Vergleich zum Fundamentbereich eine gegenüber den anderen Signalen verringerte Intensität auf, was auf ihre starke Dipolaktivität hinweist. Offenbar gibt der Bereich des Spektrums zwischen 470 meV und 590 meV somit die Anregung einer C-H-Streckschwingung und einer weiteren Gerüstschwingung, deren Anregungsenergie zwischen 90 meV und 210 meV liegt, durch zwei aufeinanderfolgende inelastische Streuprozesse wieder. Das Signal bei 744 meV kann eindeutig als C-H-Oberton identifiziert werden, das aufgrund der Asymmetrie der Potentialkurve gegenüber der Zweifachanregung, die als Schulter bei  $2 \times 380 \text{ meV} = 760 \text{ meV}$  erscheint, um 16 meV rotverschoben ist. Die breite Bande mit einem Maximum um 810 meV ist auf die Anregung der O-H-Streckschwingung und der C-H-Streckschwingung zurückzuführen ( $424 \text{ meV} + 380 \text{ meV} = 804 \text{ meV}$ ). Wahrscheinlich enthält sie zusätzlich einen Beitrag aus der Anregung des ersten Obertons der O-H-Streckschwingung ( $< 2 \times 424 \text{ meV} = 848 \text{ meV}$ ). Eine Zweifachanregung



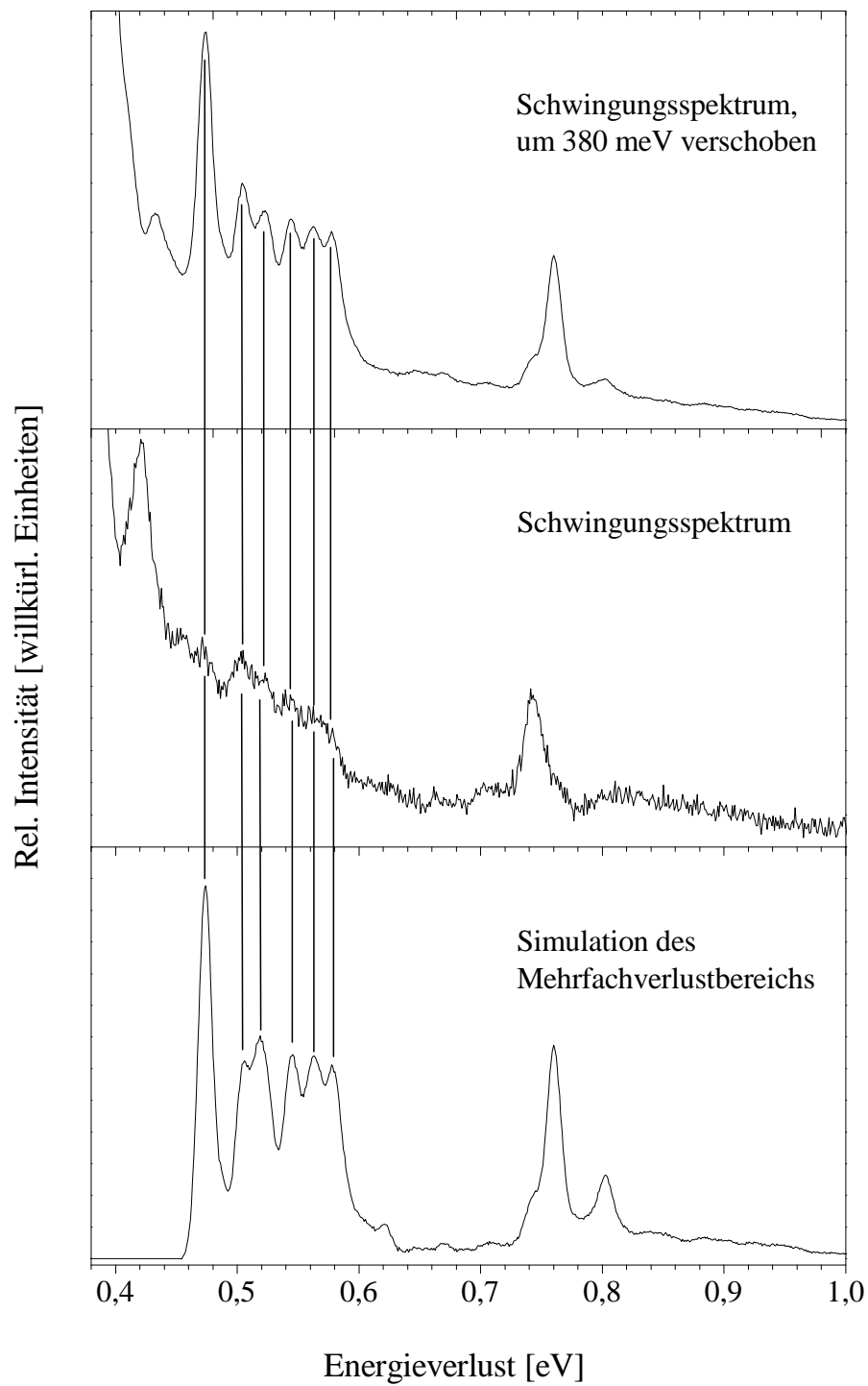


Abbildung 6.3: Mehrfachverlustbereich im Schwingungsspektrum eines bei 33 K erzeugten  $\text{H}_2\text{Pc}$ -Films einer Dicke von 5 Monolagen (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV), Simulation des Mehrfachverlustbereichs (siehe Text).

der O-H-Streckschwingung sollte aufgrund der geringen Intensität des Signals eher eine untergeordnete Rolle spielen. Obwohl eine Zuordnung der Signale im Mehrfachverlustbereich oberhalb der C-H-Streckschwingung bis zu 1 eV durch den Vergleich mit dem Fundamentalschwingungsbereich möglich ist, ist prinzipiell auch die Kombination der Fundamentalschwingungen mit dem Wassersignal bei 423 meV möglich. Diese Zweifachanregung wird bei der Simulation des Mehrfachverlustbereichs (Abb. (6.3) unten) berücksichtigt. Da die Intensität der C-H-Streckschwingung wesentlich höher ist als die der O-H-Streckschwingung, wird der Habitus der Simulation des Mehrfachverlustbereichs durch die Kombination der Fundamentalmoden mit der C-H-Streckschwingung dominiert. Die Simulation weist eine starke Ähnlichkeit zum Fundamentbereich auf und zeigt eine ähnlich gute Übereinstimmung mit dem Mehrfachverlustbereich des Spektrums. Auffällig ist allerdings, daß die Kombination der C-H-Streckschwingung und der O-H-Streckschwingung ( $380 \text{ meV} + 423 \text{ meV} = 803 \text{ meV}$ ) in der Simulation des Mehrfachverlustbereichs zu intensiv und zu scharf wiedergegeben wird. Dies liegt vermutlich zum einen daran, daß die tatsächlichen Bandenformen der C-H- und O-H-Streckschwingungen nicht berücksichtigt wurden. Zum anderen kann die zu hohe Intensität des  $(\nu_{CH} + \nu_{OH})$ -Signals im simulierten Spektrum darauf hindeuten, daß die O-H-Streckschwingung einen gewissen Anteil an Dipolstreue trägt und damit tatsächlich zum Mehrfachstreubereich weniger beiträgt. Ansonsten ergeben sich keine neuen Erkenntnisse.

Der Mehrfachverlustbereich des bei 310 K aufgedampften Films läßt sich dahingegen nicht mehr so einfach interpretieren wie der des kalt aufgedampften Films. Eine Zuordnung der Signale oberhalb der C-H-Streckschwingung bis 1 eV durch Vergleich mit dem Fundamentalschwingungsbereich (Abb. (6.4) oben und Mitte) führt hier nicht zum Erfolg, da sich keine Übereinstimmungen zwischen beiden spektralen Bereichen erkennen lassen. Die Simulation des Mehrfachverlustbereichs (Abb. (6.4) unten) zeigt eine ausgeprägte Struktur und weist nun keine Ähnlichkeit mehr zum Fundamentalschwingungsbereich auf, da aufgrund der höheren Intensitäten der Signale bei 424 meV und 457 meV auch die Kombinationsanregungen einer Fundamentalschwingung mit jeweils einem Wassersignal an Intensität gewinnen. Der C-H-Streck-Bande bei 380 meV schließen sich zwei Wassersignale bei 424 meV und 457 meV an, von denen das erste deutlich intensiver ist als das beim kalt erzeugtem Film beobachtete. Daraus muß geschlossen werden, daß der heiß aufgedampfte Film wesentlich stärker durch Wasser verunreinigt ist als der kalt aufgedampfte. Es folgt ein breiterer Peak mit einem Maximum bei etwa 505 meV, dessen Maximum damit um 380 meV gegenüber der Bande bei 125 meV verschoben ist. Vermutlich enthält er noch einen Beitrag aus der Anregung der *out-of-plane*-C-H-Streckschwingung bei 92 meV und der Wasserbande bei 424 meV. Die Breite des Signals bei 505 meV wird von der Simulation jedoch nicht richtig wiedergegeben, da das Modell nur die Intensitäten und Lagen der Maxima der an den Zweifachanregungen beteiligten Banden berücksichtigt, nicht aber ihre Form. Alle Kombinationsanregungen, an denen die *out-of-plane*-C-H-Streckschwingung beteiligt ist ( $92 \text{ meV} + 380 \text{ meV} = 472 \text{ meV}$ ,  $92 \text{ meV} + 424 \text{ meV}$

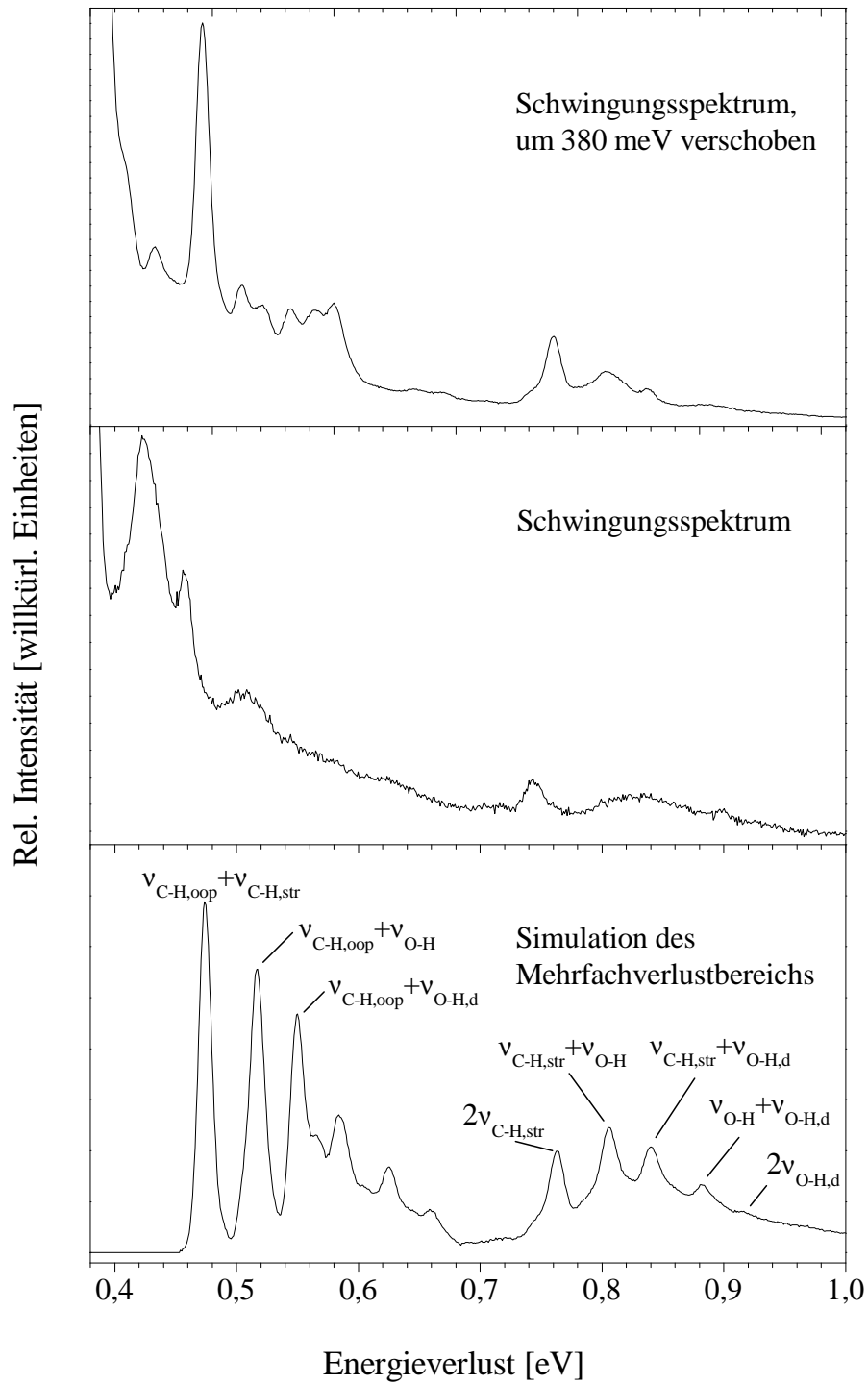


Abbildung 6.4: Mehrfachverlustbereich im Schwingungsspektrum eines bei 310 K erzeugten  $\text{H}_2\text{Pc}$ -Films einer Dicke von 5 Monolagen (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV), Simulation des Mehrfachverlustbereichs (siehe Text).

= 516 meV,  $92 \text{ meV} + 457 \text{ meV} = 549 \text{ meV}$ ), werden in der Simulation zu intensiv wiedergegeben, was erneut auf den ausgesprochenen Dipolcharakter dieser Schwingung hinweist. Bis zum Oberton der C-H-Streckschwingung bei 744 meV fällt das Spektrum ab und weist nur schwache Strukturen mit flachen Maxima auf, deren Lagen nicht genau bestimmt werden können. In diesem Bereich weist das Spektrum keine ausgeprägte Ähnlichkeit zur Simulation auf. Die Lage des Bereichs, über den sich die intensiven Signale der Simulation erstrecken, wird jedoch richtig wiedergegeben. Die Signale bei 584 meV, 625 meV und 659 meV sind im Vergleich zum Spektrum viel zu intensiv und setzen sich aus Überlagerungen verschiedener Zweifachanregungen zusammen.

Auch im Spektrum des heiß aufgedampften  $\text{H}_2\text{Pc}$ -Films wird der Oberton der C-H-Streckschwingung bei 744 meV beobachtet, dem sich das schwache Signal der Zweifachanregung der C-H-Streckschwingung bei 760 meV anschließt, das in der Simulation wesentlich intensiver erscheint als im Spektrum. Das breite Signal im Bereich von 780 meV bis 890 meV weist ein flaches Maximum bei etwa 830 meV auf. Die Simulation gibt diesen Bereich zu stark strukturiert wieder, da das Modell die Breite des Wassersignals bei 424 meV nicht berücksichtigt. Es ist jedoch erkennbar, daß zu diesem Signal mehrere Kombinationsanregungen beitragen. Dazu zählen die Anregung der C-H-Streckschwingung und der O-H-Streckschwingung ( $380 \text{ meV} + 424 \text{ meV} = 804 \text{ meV}$ ), die Anregung der C-H- und der freien O-H-Streckschwingung ( $380 \text{ meV} + 457 \text{ meV} = 837 \text{ meV}$ ), die Zweifachanregung der O-H-Streckschwingung ( $\leq 2 \times 424 \text{ meV} = 848 \text{ meV}$ ) und die Anregung der O-H- und der freien O-H-Streckschwingung ( $424 \text{ meV} + 457 \text{ meV} = 881 \text{ meV}$ ). Die schwache Bande bei 894 meV deckt sich nicht mit den Signalen der Simulation und ist daher auf die Anregung des Obertons des Wassersignals bei 457 meV zurückzuführen.

EELS (33K) Diese Arbeit	EELS (310 K) Diese Arbeit	IR (in KBr) Diese Arbeit	Literatur [161]
53	53	53.9 (435)	53.8 (433)
		60.5 (488)	60.9 (492)
		68.9 (556)	68.8 (555)
		76.5 (617)	76.3 (615)
		84.9 (685)	84.9 (685)
		88.3 (712)	89.3 (720)
94	92	90.4 (729)	90.4 (729)
			91.1 (735) N-H-Streck [161]
		108.1 (872)	108.1 (873)
		117.4 (947)	117.8 (950)
124	125	124.6 (1005)	124.6 (1003)
		135.4 (1092)	136 (1097)
		138.5 (1117)	138.5 (1117)
143	142	143.6 (1158)	143.7 (1159)
		147.2 (1187)	147.4 (1189)
		158.1 (1275)	158.3 (1277)
		161.2 (1300)	161.6 (1303)
164	164	163.7 (1320)	163.9 (1322)
		165.3 (1333)	165.4 (1334)
		177.9 (1455)	178.7 (1441)
183	184	186.1 (1501)	186.7 (1506)
			190.8 (1539) N-H-Biege (ip) [161]
198	200	200.2 (1615)	200.5 (1617)
		314.8	
362	362	362.5	
380	380		
			405.8 (3273) N-H-Biege (oop) [161]
504 380+124	505 (Max.) 380+125 92 + 424		
524 380+143			
744 380 <sup>2</sup>	744 380 <sup>2</sup>		
	760 2×360		
804 (Max.) 424 + 380 424 <sup>2</sup>	780 - 890 380 + 424 424 <sup>2</sup> 2×424 424 + 457		
	895 457 <sup>2</sup>		

Tabelle 6.1: Schwingungen von H<sub>2</sub>Pc. Alle Energien in meV.

## 6.4 Elektronische Spektren von Phthalocyanin

Zur Lokalisierung des untersten Triplettzustands von  $\text{H}_2\text{Pc}$  wurden zunächst EEL-Spektren im Verlustbereich von 0 eV bis 2 eV mit einer Schrittweite von 4 meV aufgenommen. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang von  $\text{H}_2\text{Pc}$  und entsprechenden Metallkomplexen zwischen etwa 0.98 eV und 1.32 eV liegt [38, 165, 166]. Die Abbildungen (6.5) und (6.6) zeigen die bei verschiedenen Energien im Restenergie- ( $E_r$ ) und Detektormodus ( $E_0$ ) aufgenommenen Spektren von bei 33 K erzeugten  $\text{H}_2\text{Pc}$ -Filmen einer Dicke von jeweils 5 Monolagen. Mit zunehmender Energie nehmen die Intensitäten aller Schwingungen relativ zur *out-of-plane*-Schwingung bei 94 meV zu. Ab einer Restenergie von 3 eV beziehungsweise bei Primärenergien von 6.5 eV und 10.5 eV ist in den Spektren der Oberton der C-H-Streckschwingung bei 744 meV deutlich zu erkennen. Prinzipiell sollte die Anregung tiefliegender Triplettzustände durch Elektronen mit niedriger kinetischer Energie bevorzugt sein. Da aber bei den niederenergetischen Spektren kein wesentlicher Intensitätszuwachs im Bereich um 1 eV festgestellt werden kann und die langsamen Elektronen anfälliger gegen Störungen sind, wurden die weiteren Experimente bei einer Primärenergie von 10 eV durchgeführt.

Zu einer genaueren Analyse wurden mit der kleinstmöglichen Schrittweite von 1 meV Spektren von jeweils 5 Monolagen dicken  $\text{H}_2\text{Pc}$ -Filmen aufgenommen, die bei 33 K beziehungsweise 310 K aufgedampft wurden (6.7). Das erste Signal im Spektrum des kalt aufgedampften Films ist der Oberton der C-H-Streckschwingung bei 744 meV. Es folgen ein breiteres Signal mit einem Maximum bei etwa 805 meV, das auf die Anregung der O-H-Streckschwingung und der C-H-Streckschwingung zurückzuführen ist ( $424 \text{ meV} + 380 \text{ meV} = 804 \text{ meV}$ ), und eine schwache Bande bei 1.093 eV. Es schließt sich eine breite, strukturlose Bande von 1.15 eV bis 1.35 eV an, deren Maximum sich nicht genau bestimmen läßt. Der Peak bei 1.815 eV wird dem  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang zugeordnet [160, 179]. Der spektrale Habitus des bei 310 K erzeugten Films ähnelt dem der kalt aufgedampften Probe. So werden auch hier der erste und der zweite Oberton der C-H-Streckschwingung bei 744 meV und 1093 meV beobachtet. Die breitere Bande mit einem Maximum bei 830 meV (C-H-Streckschwingung und O-H-Streckschwingung ( $380 \text{ meV} + 424 \text{ meV} = 804 \text{ meV}$ ), Oberton- und die Zweifachanregung der O-H-Streckschwingung ( $\leq 2 \times 424 \text{ meV} = 848 \text{ meV}$ ), Anregung der beiden Wassersignale bei 424 meV und 457 meV ( $= 881 \text{ meV}$ )) ist allerdings deutlich intensiver als der beim kalten Film bei 805 meV beobachtete Peak. Weiterhin werden auf der abfallenden Flanke zwei Schultern bei 894 meV und 935 meV beobachtet. Das erste Signal kann eindeutig der Obertonanregung des Wassersignals bei 457 meV zugeordnet werden. Die Schulter bei 935 meV könnte aufgrund ihrer energetischen Lage zwar auf die Kombinationsanregung des Obertons des Wassersignals bei 424 meV und der *out-of-plane*-C-H-Biegeschwingung bei 92 meV hervorgerufen werden, allerdings müßte dann die Dipolanregung hier einen stärkeren Beitrag leisten, als er zuvor im Mehrfachverlustbereich von 500 meV bis 700 meV beobachtet wurde (vgl. Abb.

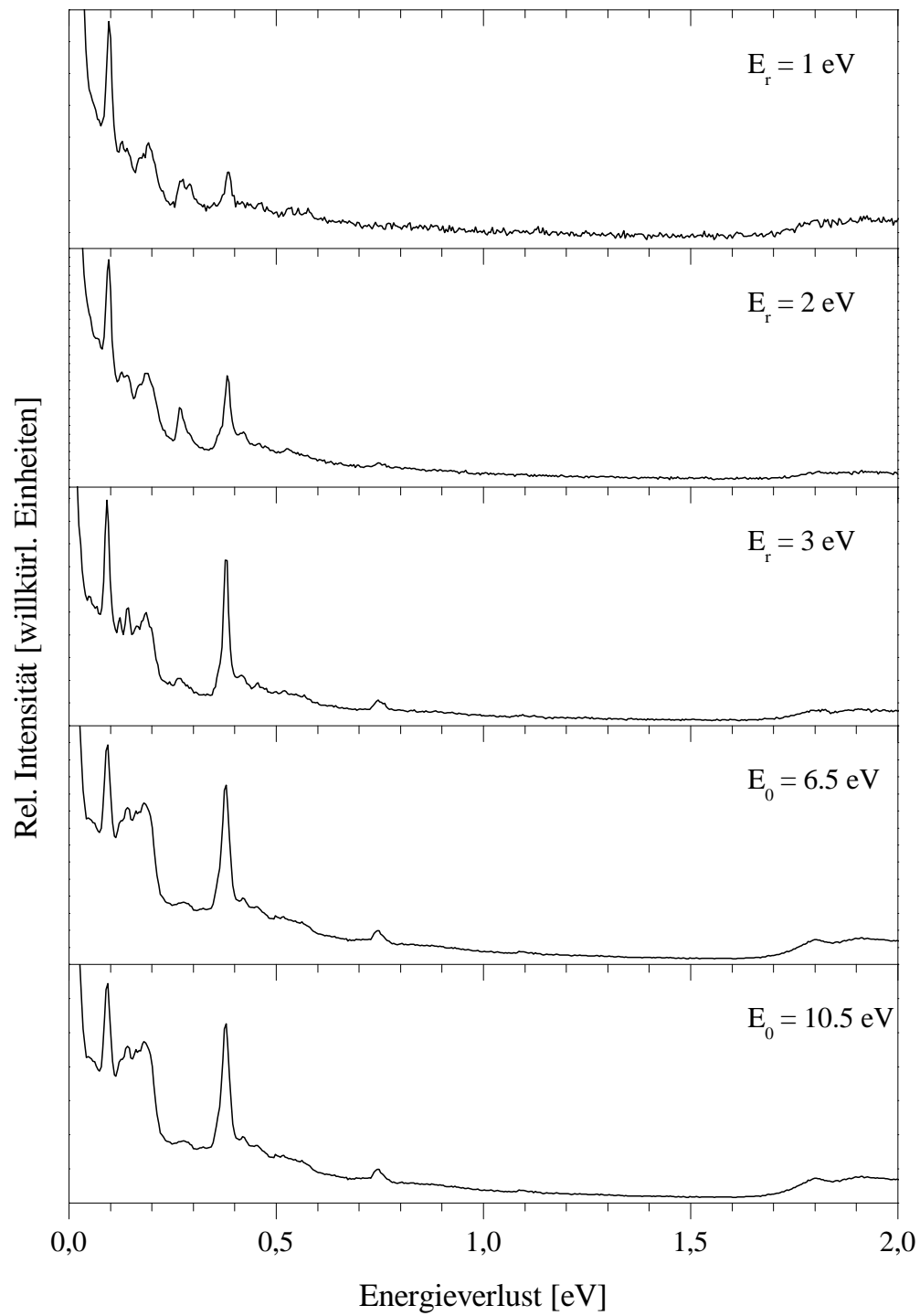


Abbildung 6.5: Elektronische Spektren von bei 33 K erzeugten H<sub>2</sub>Pc-Filmen einer Dicke von 5 Monolagen bei verschiedenen Energien in verschiedenen Modi (*Specular-Geometrie*).

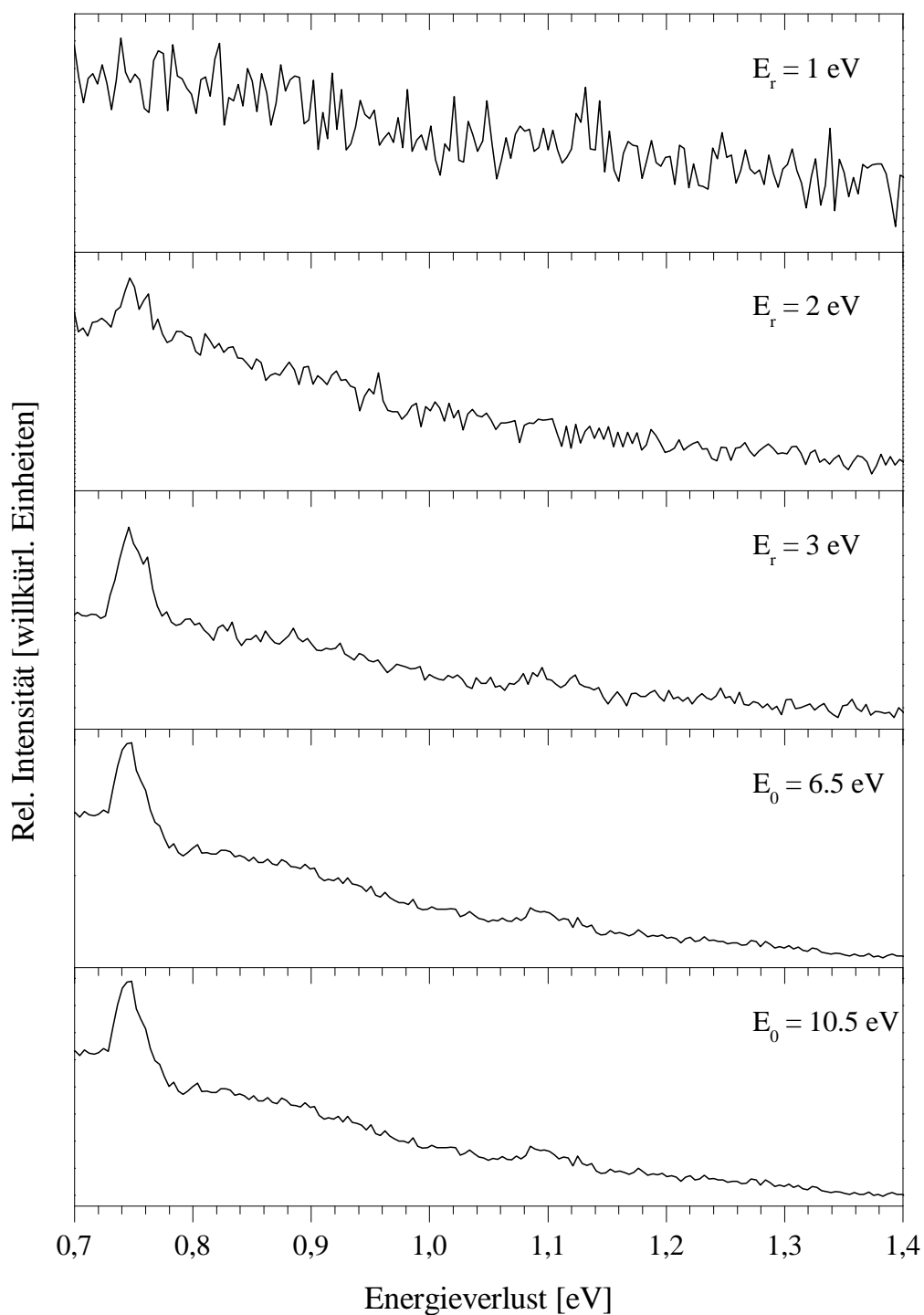


Abbildung 6.6: Ausschnitte elektronischer Spektren von bei 33 K erzeugten  $\text{H}_2\text{Pc}$ -Filmen einer Dicke von 5 Monolagen bei verschiedenen Energien in verschiedenen Modi (*Specular-Geometrie*).



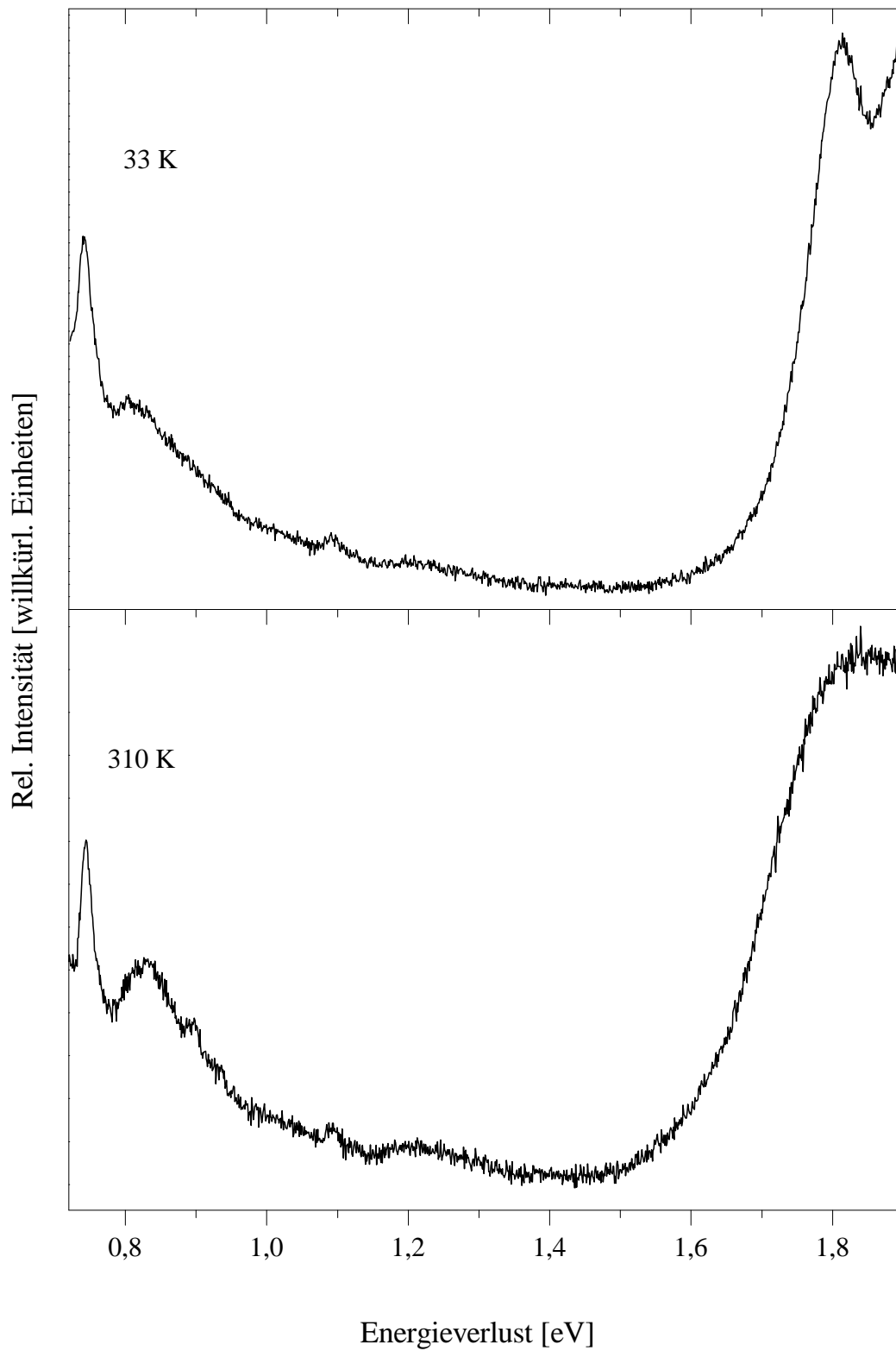


Abbildung 6.7: Elektronische Spektren von bei verschiedenen Temperaturen erzeugten H<sub>2</sub>Pc-Filmen einer Dicke von 5 Monolagen im Verlustbereich von 0.7 eV bis 1.9 eV (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV).

(6.4)). Daher bleibt die Zuordnung dieser Bande unsicher. Das breite Signal zwischen 1.15 eV und 1.35 eV hat hier gegenüber dem Spektrum des kalt aufgedampften Films ein wenig an Intensität gewonnen, so daß das Maximum zu etwa 1.21 eV bestimmt werden kann. Der  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang ist nun nicht mehr so gut aufgelöst wie im Spektrum des kalt aufgedampften Films und weist ein Maximum bei etwa 1.84 eV auf. Diese Verbreiterung der Bande ist für Kristallspektren charakteristisch [36] und weist darauf hin, daß sich bei dieser Substrattemperatur geordnete Strukturen ausbilden.

Um die Signale oberhalb von 744 meV besser zuordnen zu können, wurden die elektronischen Spektren der bei 33 K und 310 K erzeugten Filme der gleichen Analyse unterzogen, wie sie schon zuvor für den Mehrfachverlustbereich der Schwingungsspektren durchgeführt worden war (vgl. Kap. (6.3)). Bei der Simulation des Mehrfachverlustbereichs wurden für den kalt erzeugten Film die Kombination des gesamten Verlustspektrums jeweils mit der C-H-Streckbande bei 380 meV, des Wassersignal bei 424 meV und des ersten Obertons der C-H-Streckschwingung bei 744 meV berücksichtigt. Beim warm aufgedampften Film wurde zusätzlich die Kombination des gesamten Verlustbereichs mit dem Wassersignal bei 457 meV miteinbezogen. Die entsprechenden Auftragungen sind in den Abb. (6.8) und (6.9) gezeigt. Es ist anzumerken, daß die Simulation in diesem Bereich nicht als vollständig anzusehen ist, da höhere als Zweifachverluste nicht explizit berücksichtigt werden. Allerdings sollte die Intensität von Zweifachverlusten deutlich höher als diejenige von Dreifachverlusten sein und dadurch dominieren. Die schwachen Strukturen des kalt aufgedampften Films von 850 meV bis 950 meV werden durch den Vergleich mit den Fundamentalschwingungsbereich als Kombinationsschwingungen des ersten Obertons der C-H-Streckschwingung bei 744 meV und einer Fundamentalmode gedeutet und werden auch von der Simulation richtig wiedergegeben. Das nächste Signal ist der Peak bei 1.093 eV, der dem zweiten Oberton der C-H-Streckschwingung zugeordnet wird. An dessen hochenergetischen Bandenfuß ist eine schwache Schulter bei etwa 1.127 eV zu erkennen, die auf die Zweifachanregung der C-H-Streckschwingung und ihres ersten Obertons zurückzuführen ist ( $380 \text{ meV} + 744 \text{ meV} = 1124 \text{ meV}$ ) und in der Simulation zu intensiv auftritt. Es schließt sich ein breites, flaches Signal im Bereich von 1.15 eV bis 1.35 eV an, das keine Struktur aufweist und nicht in der Simulation auftaucht. Sein Ursprung kann sowohl in der Kombinationsanregung der vorher detektierten Signale als auch im  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang liegen. Der energetischen Lage der Bande nach kann es sich dabei um zwei verschiedene Dreifachanregungen handeln, nämlich um die Anregung der C-H-Streckschwingung bei 380 meV mit der zweifachen Anregung des Wassersignals mit Maximum bei 424 meV ( $\nu(CH, str) + 2 \cdot \nu(OH)$ ) und um die dreifache Anregung des Wassersignals ( $3 \cdot \nu(OH)$ , vgl. auch Abb. (6.8)). Nach den statistischen Überlegungen aus Kap (2.1.4) ergeben sich für die Kombination  $\nu(CH, str) + 2 \cdot \nu(OH)$  drei verschiedene Anregungsmöglichkeiten, während es bei der Kombination  $3 \cdot \nu(OH)$  nur eine ist. Weiterhin wird für die Dreifachanregung  $\nu(CH, str) + 2 \cdot \nu(OH)$  ein intensiveres Signal erwartet als für die andere, da sich aufgrund der höheren Intensität der C-H-Streckschwingung gegenüber der O-H-

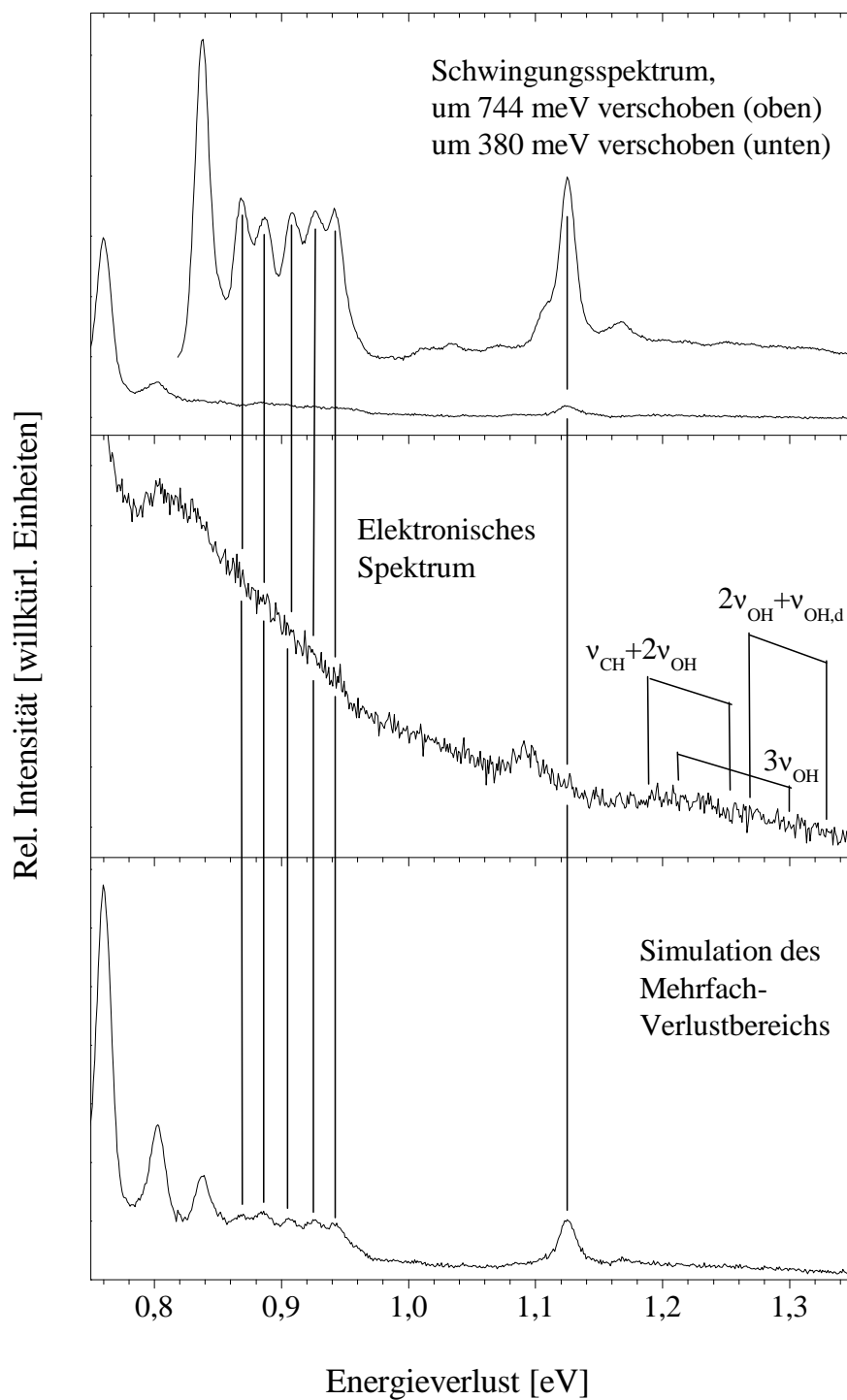


Abbildung 6.8: Elektronisches Spektrum eines bei 33 K erzeugten 5 Monolagen dicken  $\text{H}_2\text{Pc}$ -Films (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV), Simulation des Mehrfachstrebereichs (siehe Text).

Streckschwingung eine höhere Streuwahrscheinlichkeit ergibt, die sich in der Simulation in einem höheren Gewichtungsfaktor widerspiegelt. Grundsätzlich wird aber für eine Dreifachanregung ein Signal erwartet, dessen Intensität deutlich geringer ausfällt als für eine Zweifachanregung [58]. Daher sollten aus den Dreifachstreuungen Banden resultieren, die wesentlich intensitätsschwächer sind als die der Bande bei 1.127 eV, die der Zweifachanregung der C-H-Streckschwingung und ihres Obertons entspricht. Diesen Überlegungen zufolge kann die Intensität des breiten Signals im Bereich zwischen 1.15 eV und 1.35 eV nicht durch Dreifachanregungen erklärt werden, so daß es sich dabei möglicherweise um den  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang handelt.

Analog dazu lassen sich die Signale im Spektrum des bei 310 K erzeugten Films zuordnen (Abb. (6.9)). Allerdings zeigt der Bereich zwischen 850 meV und 950 meV keine Ähnlichkeit mehr mit dem Fundamentalschwingungsbereich, da die abfallende Flanke des breiten Signals mit Maximum bei 830 meV von den zwei Schultern bei 894 meV und 935 meV dominiert wird. Die Simulation weist in diesem Bereich eine intensive Struktur auf, die durch die Kombination der C-H-Streckbande mit sich selbst und den beiden Wassersignalen bei 424 meV und 457 meV zustandekommt, im Spektrum selbst aber nicht beobachtet wird. Das nächste dort auftretende Signal ist der zweite Oberton der C-H-Streckschwingung bei 1.091 eV. Die schwache Bande bei etwa 1.125 eV ist auf die Zweifachanregung der C-H-Streckschwingung und ihres ersten Obertons zurückzuführen ( $380 \text{ meV} + 744 \text{ meV} = 1124 \text{ meV}$ ), wie die Simulation und die verschobenen Schwingungsspektren zeigen. Es schließt sich eine breite Bande zwischen 1.15 eV und 1.35 eV an, die auch schon im Spektrum des kalt aufgedampften Spektrums detektiert wurde, hier aber intensiver erscheint. Auch in der Simulation wird in diesem Bereich eine Intensitätszunahme festgestellt. Grund dafür ist die höhere Intensität der Wassersignale bei 424 meV und 457 meV, die zu einer stärkeren Gewichtung der Zweifachanregungen führen, die diese Schwingung beinhalten. Deutlich zu sehen sind die Kombinationsanregungen des ersten Obertons der C-H-Streckschwingung mit jeweils einem der beiden Wassersignale ( $744 \text{ meV} + 424 \text{ meV} = 1168 \text{ meV}$ ,  $744 \text{ meV} + 457 \text{ meV} = 1201 \text{ meV}$ ). Weitere Beiträge stammen von den Anregungen der O-H-Streckschwingung jeweils mit ihrer eigenen ersten Obertonschwingung, dem ersten Oberton der C-H-Streckschwingung, und dem Oberton des zweiten Wassersignals bei 457 meV. Allerdings können, wie bereits bei der Analyse der Spektren des kalt aufgedampften Films, nennenswerte Beiträge durch Dreifachanregungen ausgeschlossen werden. Die im Bereich von 1.15 eV bis 1.35 eV im Spektrum detektierte Intensität ist jedoch höher als die durch die Simulation wiedergegebene. Die Tatsache, daß die Gesamtintensität dieser breiten Bande nicht durch Mehrfachanregungen der verschiedenen Schwingungen erklärt werden kann, ist ein weiteres Indiz dafür, daß der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang in diesem Bereich lokalisiert ist. Die in den elektronischen Spektren auftretenden Signale und deren Zuordnung sind in Tab. (6.2) zusammengestellt.

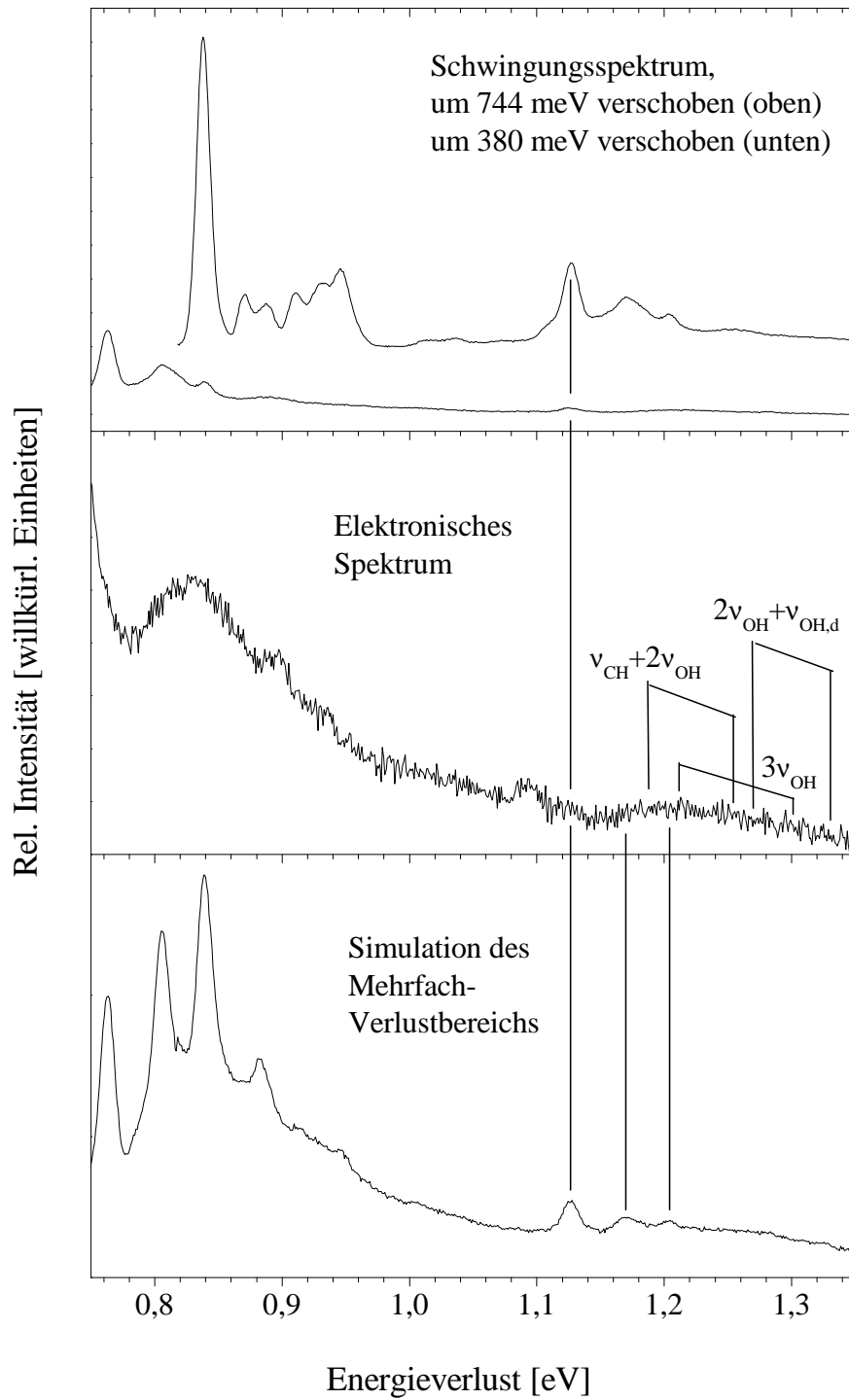


Abbildung 6.9: Elektronisches Spektrum eines bei 310 K erzeugten 5 Monolagen dicken  $\text{H}_2\text{Pc}$ -Films (*Specular*-Geometrie,  $E_0=10.5$  eV), Simulation des Mehrfachstreubereichs (siehe Text).

Signal bei 33 K	Zuordnung	Signal bei 310 K	Zuordnung
744	$\nu(CH, str)^2$	744	$\nu(CH, str)^2$
805	$\nu(CH, str) + \nu(OH)$	831	$\nu(CH, str) + \nu(OH)$ $\nu(OH)^2$ $\nu(CH, str) + \nu(OH, d)$
		894	$\nu(OH, d)^2$
		935	$\nu(OH)^2 + \nu(CH, oop)$
1093	$\nu(CH, str)^3$	1093	$\nu(CH, str)^3$
1150-1350	$\nu(CH, str) + \nu(OH)^2$ $\nu(CH, str)^2 + \nu(OH)$ $S_0 \rightarrow T_1$	1150-1350	$\nu(CH, str) + \nu(OH)^2$ $\nu(CH, str)^2 + \nu(OH)$ $\nu(CH, str) + \nu(OH, d)^2$ $\nu(CH, str)^2 + \nu(OH, d)$ $S_0 \rightarrow T_1$

Tabelle 6.2: Zuordnung der Signale in den elektronischen Spektren der bei 33 K und 310 K aufgedampften H<sub>2</sub>Pc-Filme der Dicke von 5 Monolagen. Alle Energien in meV. Bezeichnung der Schwingungen:  $\nu(CH, oop)$  *out-of-plane*-C-H-Schwingung (92 meV),  $\nu(CH, str)$  C-H-Streckschwingung (380 meV),  $\nu(OH)$  O-H-Streckschwingung (424 meV),  $\nu(OH, d)$  freie O-H-Streckschwingung (457 meV),  $\nu(V)^a$  ( $a - 1$ )-ter Oberton der Schwingung  $\nu(V)$ .

## 6.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Experimente an  $H_2Pc$  im Rahmen dieser Arbeit zeigen, daß der Aufbau des Schleusensystems das kontrollierte Aufdampfen dünner Filme extrem schwerflüchtiger Verbindungen im UHV und somit deren EEL-spektroskopische Untersuchungen ermöglicht. Damit ist dieser experimentellen Methode eine erheblich größere Anzahl an Substanzen zugänglich als zuvor. Die Ergebnisse der EEL-schwingungsspektroskopischen Untersuchungen und die Verbreiterung der  $S_0 \rightarrow S_1$ -Bande legen nahe, daß die Wahl der Substrattemperatur die Struktur der erzeugten Filme beeinflusst. So wird bei einer Aufdampfperatur von 33 K eine amorphe Phase erhalten, während sich bei 310 K geordnete Strukturen ausbilden, was im Einklang mit früheren Untersuchungen steht [35, 36]. Prinzipiell stellt die EEL-Spektroskopie auch einen direkten Zugang zu den Triplettzuständen von Atomen und Molekülen dar, da die Auswahlregeln der optischen Spektroskopie hier aufgehoben sind. Bisher konnte der erste Triplettzustand von  $H_2Pc$  nur mittels indirekter Methoden nachgewiesen werden, da die Substanz im Gegensatz zu ihren Metallkomplexen keine Phosphoreszenz zeigt. Die Ergebnisse vor-

Molekül	$T_1$	Quelle
Octahexadecyl-Pc	0.989	[38]
Tetra- <i>t</i> -Butyl-Pc	0.989	[38]
PdPc	1.252	[165]
PtPc	1.313	[165]
CuPc	1.164	[165]
	1.107	[166]
VOPc	1.054-1.091	[165]
MgPc	$\approx 1.16$	[165]
ZnPc	1.135	[165]
	1.078	[166]
CdPc	1.131	[165]

Tabelle 6.3: Triplettzustände von  $H_2Pc$  und seinen Metallkomplexen. Alle Energien in eV.

angegangener Untersuchungen (Tab. (6.3)) lassen vermuten, daß der  $T_1$ -Zustand von  $H_2Pc$  eine Energie von etwa 1 eV hat. Um diesen tiefliegenden elektronischen Übergang von Mehrfachschwingungsanregungen trennen zu können, wurde der betreffende Bereich des elektronischen Spektrums nach dem in Kap. (2.1.4) vorgestellten Verfahren analysiert. Dabei ließen sich die Intensitäten der im elektronischen Verlustbereich auftretenden Signale nur teilweise durch die Mehrfachanregungen von Schwingungen und deren Obertönen erklären. Da die Verunreinigung der Filme durch Wasser, die in den Spektren zu intensiven Signalen führt, die intensitätsschwache und strukturlose  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande überdecken, konnte der  $T_1$ -Zustand nicht sicher lokalisiert werden.

Grundlage für weitere spektroskopische Untersuchungen zum  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang mit dieser Untersuchungsmethode sind mittlerweile durchgeführte apparative Modifikationen, die ein Ausheizen der Präparationskammer bei höheren Temperaturen unter UHV-Bedingungen ermöglichen.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Aquisition neuer experimenteller Daten zu Energien spinverbotener Übergänge in Molekülfilmen in Abhängigkeit von deren Struktur. Dazu erfolgten Experimente an dünnen Schichten von Thiophen, Bithiophen, Pyren und Phthalocyanin.

In EEL-Spektren dünner Thiophenfilme konnte die Feinstruktur der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande erstmals aufgelöst und der 0-0-Übergang lokalisiert werden. Die Simulation dieser Anregung auf der Grundlage quantenchemischer Rechnungen zeigt, daß der Verlust der Struktur in der Bande nach nur wenigen Schwingungsquanten auf die hohe Franck-Condon-Aktivität einer niederfrequenten Mode zurückzuführen ist.

Eine Unterscheidung von geordneten und ungeordneten Filmen ist anhand der EEL-Experimente nicht möglich. Grund dafür ist vermutlich die durch die niedrige Rotationsbarriere im Festkörper bedingte statistische Position des Schwefelatoms in einer sonst wohldefinierten Kristallstruktur. Somit wird in der Elektronenstreuung keine Periodizität mehr erkannt, da der Schwefel als weitaus schwerstes Atom stärker zur Streuung beiträgt als alle anderen. Die Untersuchungen an Bithiophen ermöglichten erstmals die Beobachtung des  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergangs. Dabei konnte der  $T_2$ -Zustand durch einen Vergleich von EEL- und optischem Spektrum lokalisiert werden.

Die aus den Untersuchungen an Thiophen erhaltenen genauen experimentellen Daten bilden die Grundlage für eine kritische Beurteilung des FEMO-Modells, das die Triplettenergien von Polymeren durch Extrapolation aus den experimentellen Daten der Oligomere prognostiziert. Obwohl das Modell für Singulett-Singulett-Übergänge brauchbare Daten liefert, wird die Lage der Triplettzustände nur bei Parameterwerten richtig vorhergesagt, die physikalisch nicht sinnvoll sind. Für eine genaue Extrapolation von Triplettenergien müssen Verfahren verwendet werden, die die Elektronenwechselwirkung explizit berücksichtigen.

Die an der Kölner EELS-Anlage durchgeführten apparativen Modifikationen ermöglichen die kontrollierte Erzeugung dünner Filme schwerflüchtiger organischer Verbindungen.

dungen. Damit wird die Anzahl der Substanzen, die dieser Untersuchungsmethode zugänglich sind, wesentlich erweitert. Dies wurde für die Untersuchung von Pyren und Phthalocyanin ausgenutzt.

Die EEL-Spektren von Pyrenfilmen ermöglichen die Lokalisierung des  $T_1$ -Zustands für die amorphe Phase. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnte keine vollständige Kristallisation der amorphen Phase beobachtet werden. Mögliche Ursachen dafür sind eine zu geringe Schichtdicke der getemperten Filme, eine zu geringe Substrattemperatur beim Tempern, und der Einfluß des Substrats selbst auf den Kristallisationsvorgang. Die starke Verschiebung des  $T_1$ -Zustands beim Übergang von der amorphen zur HT-kristallinen Phase ist dabei höchstwahrscheinlich auf anisotrope dispersive Wechselwirkungen zurückzuführen und legt den Schluß nahe, daß die Nahordnung der amorphen Phase so gestört ist, daß keine Dimerenpaare oder ähnliche Strukturen vorgebildet sind. Schließlich konnte bei den Untersuchungen der amorphen Phase der äußerst intensitätsschwache  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergang beobachtet werden, der schon bei einer Teilkristallisation von der  $S_0 \rightarrow S_1$ -Bande überdeckt wird.

Sowohl die Schwingungs- als auch die elektronischen EEL-Spektren von Phthalocyanin zeigen, daß sich beim Übergang zu höheren Substrattemperaturen geordnete Strukturen ausbilden. Eine genauere Analyse des Mehrfachverlustbereich der Spektren läßt darauf schließen, daß der  $T_1$ -Zustand des Moleküls im Bereich zwischen 1.15 eV und 1.35 eV lokalisiert ist. Eine präzisere Angabe ist jedoch nicht möglich, da der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang kaum Struktur aufweist und sich zudem mit Mehrfachverlustsignalen überlagert, deren Herkunft teilweise auf Verunreinigungen der untersuchten Filme durch Wasser zurückzuführen ist.

Insgesamt konnte gezeigt werden, daß die EEL-Spektroskopie sich prinzipiell dazu eignet, den Einfluß der molekularen Umgebung auf die energetische Lage spinverbotener elektronischer Anregungen zu untersuchen, da diese Methode einen direkten Zugang zu den Triplettzuständen liefert und die mit der verwendeten Apparatur vorhandenen instrumentellen Voraussetzungen die Aufnahme hochaufgelöster Spektren ermöglichen.

# **Anhang A**

## **Spektrensimitation**

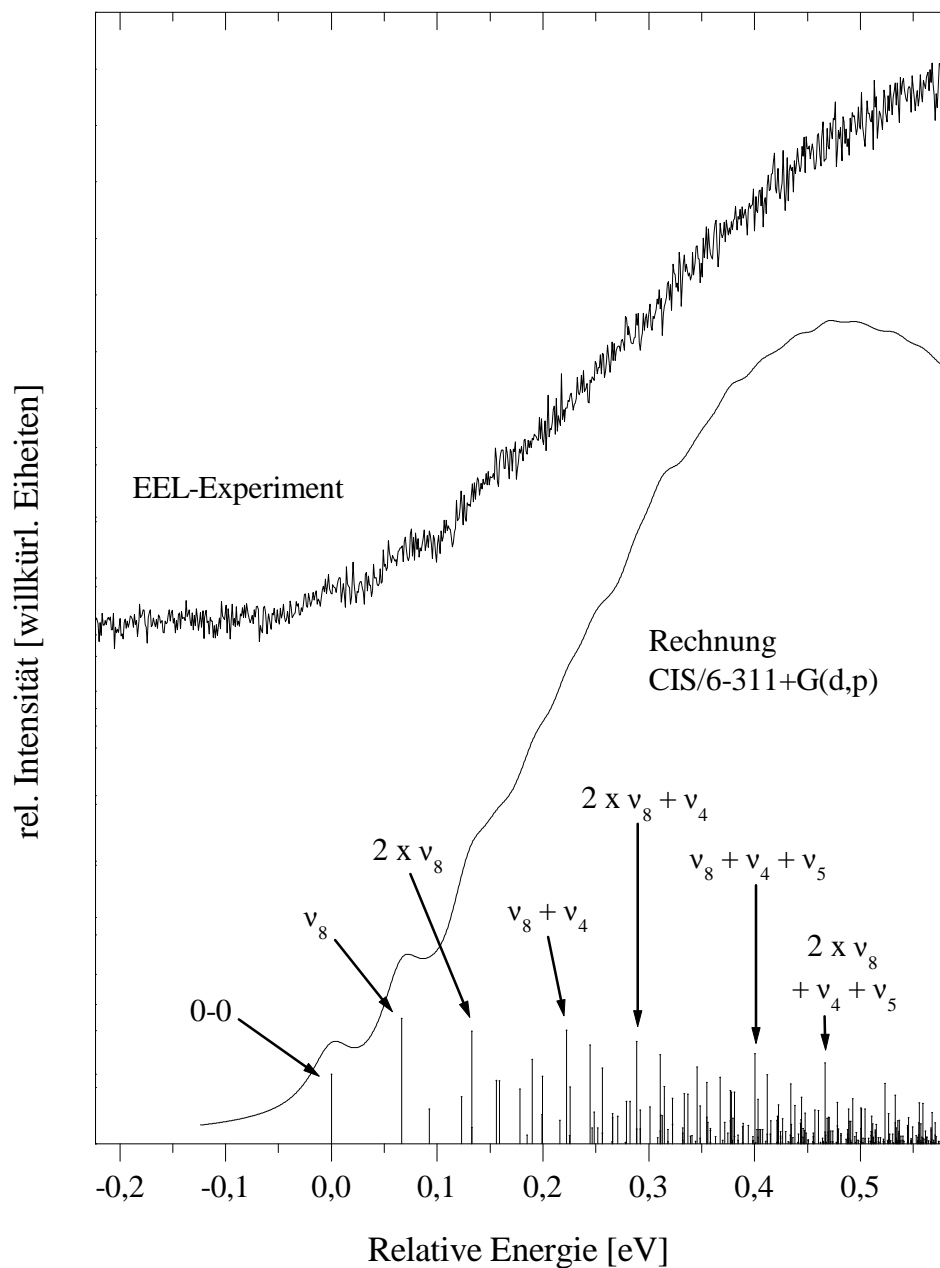


Abbildung A.1: EEL-Spektrum der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/6-311+G(d,p)).

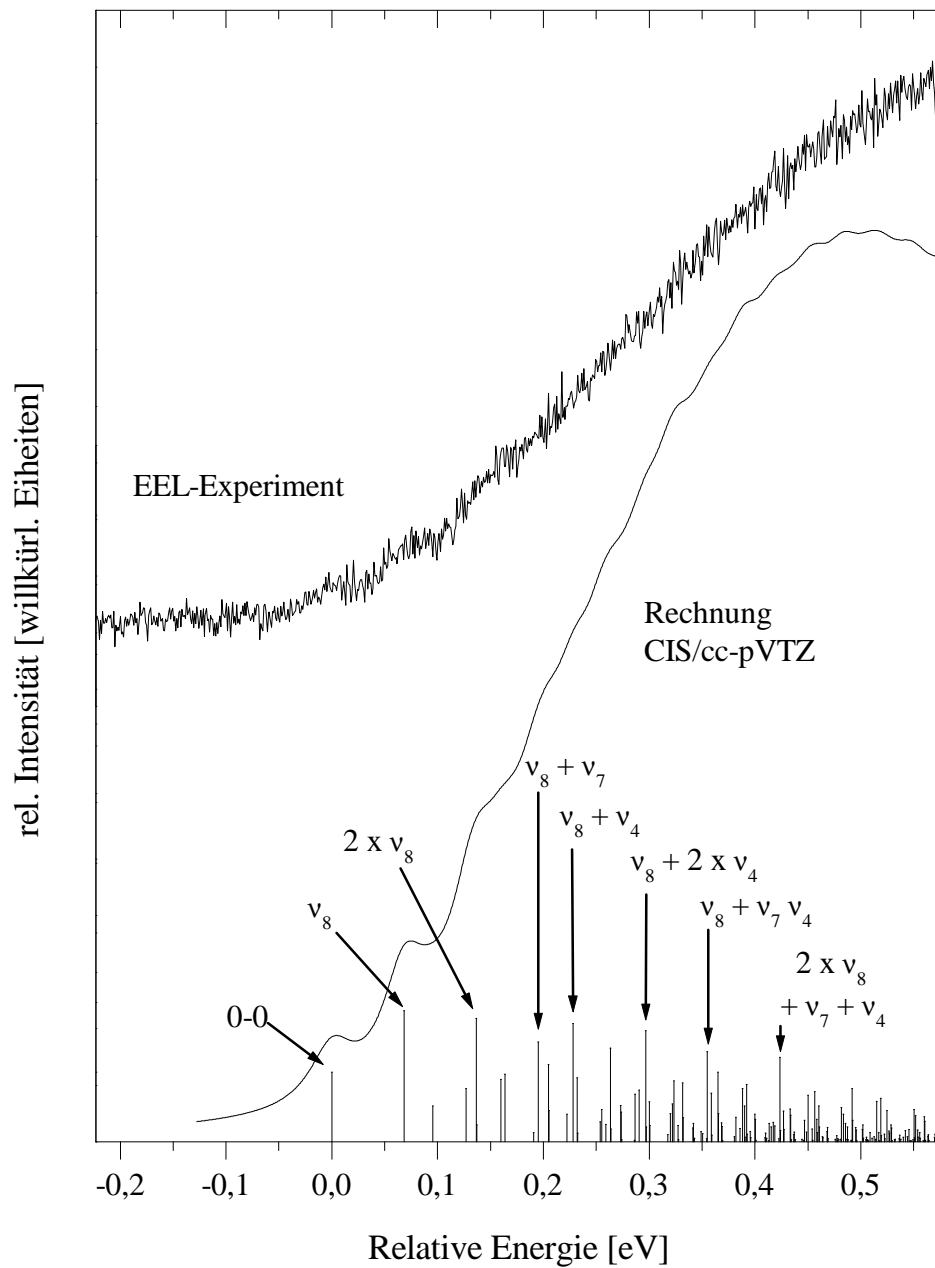


Abbildung A.2: EEL-Spektrum der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/cc-pVTZ).

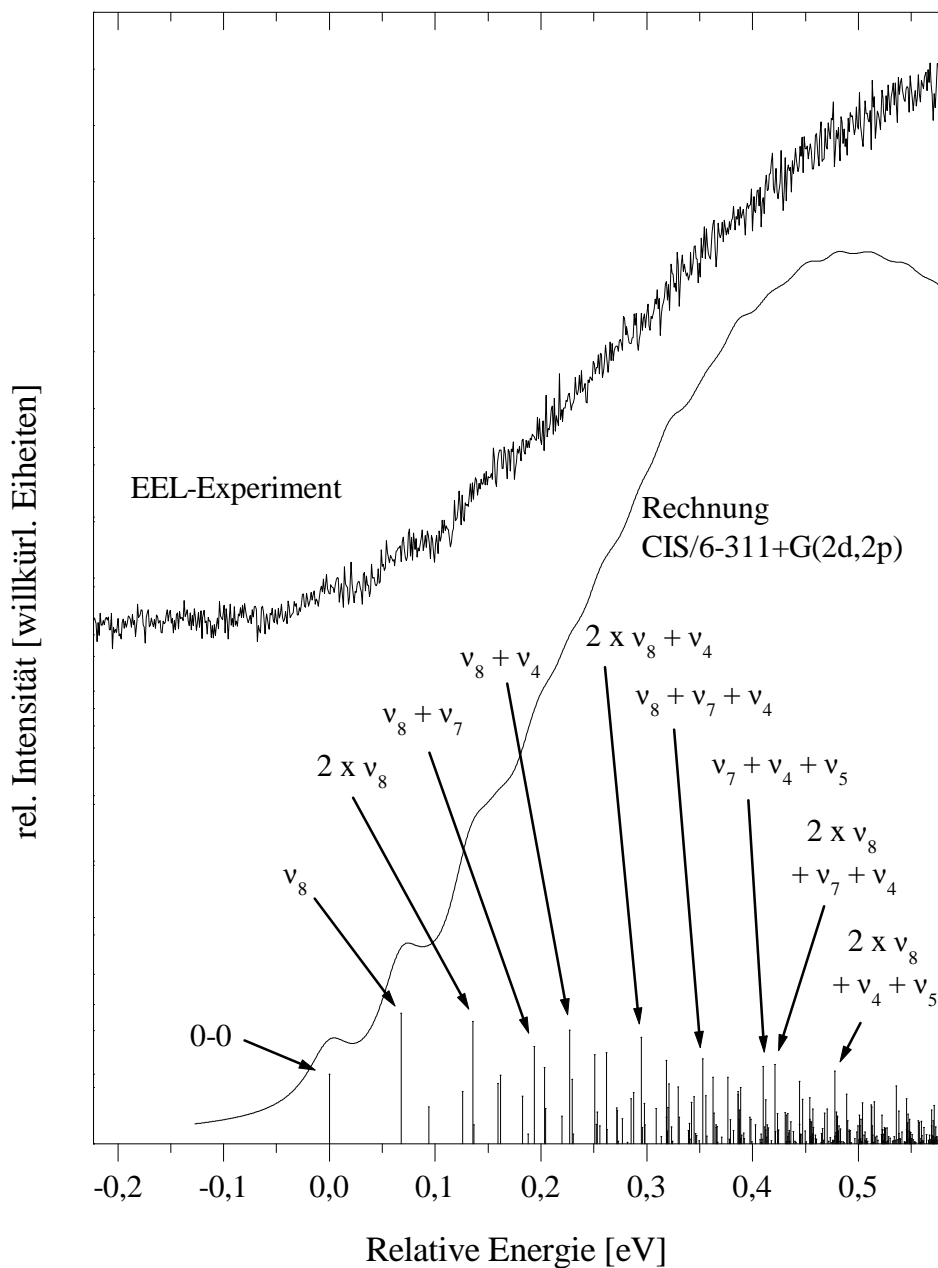


Abbildung A.3: EEL-Spektrum der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/6-311+G(2d,2p)).

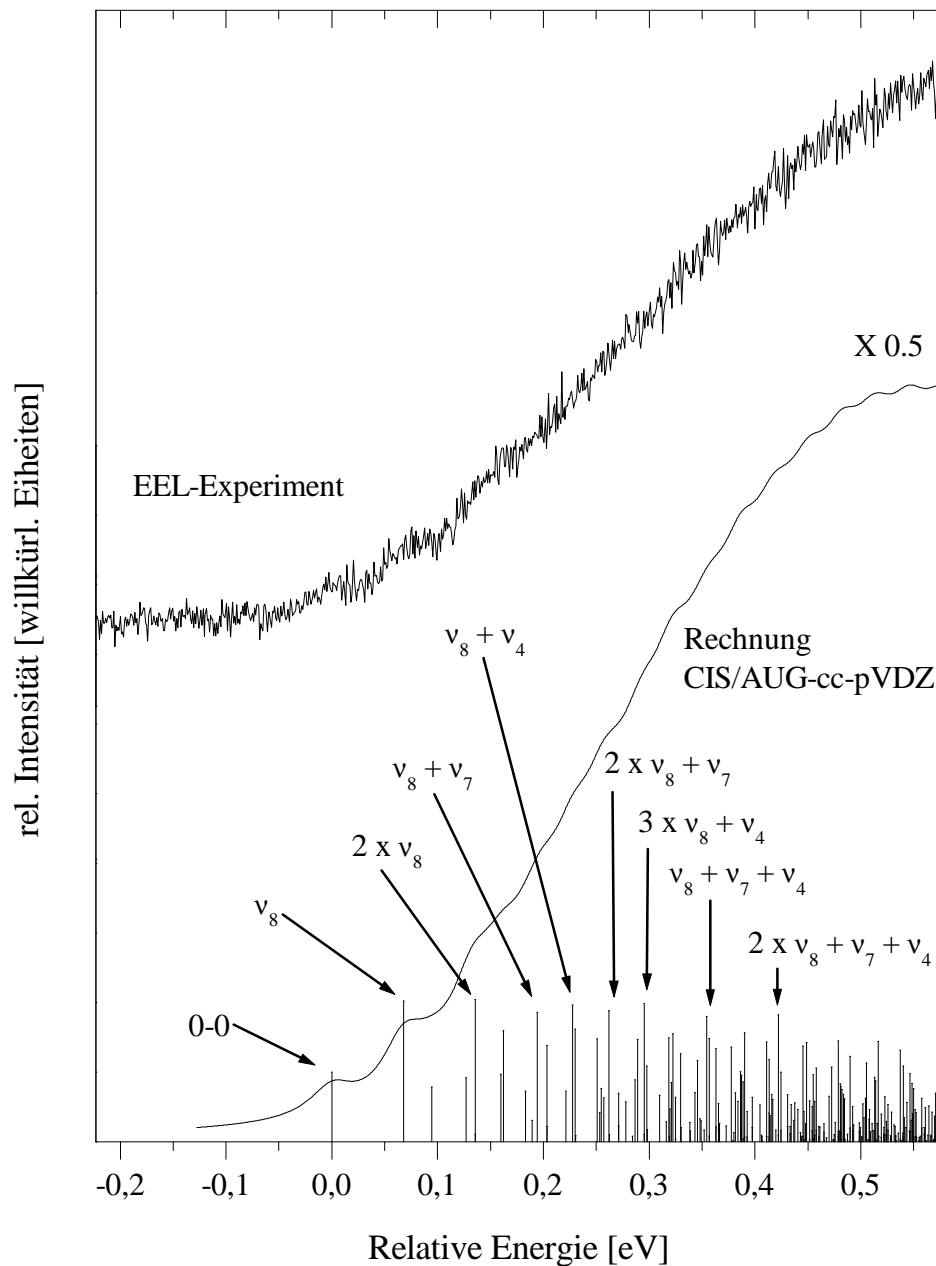


Abbildung A.4: EEL-Spektrum der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/AUG-cc-pVDZ).

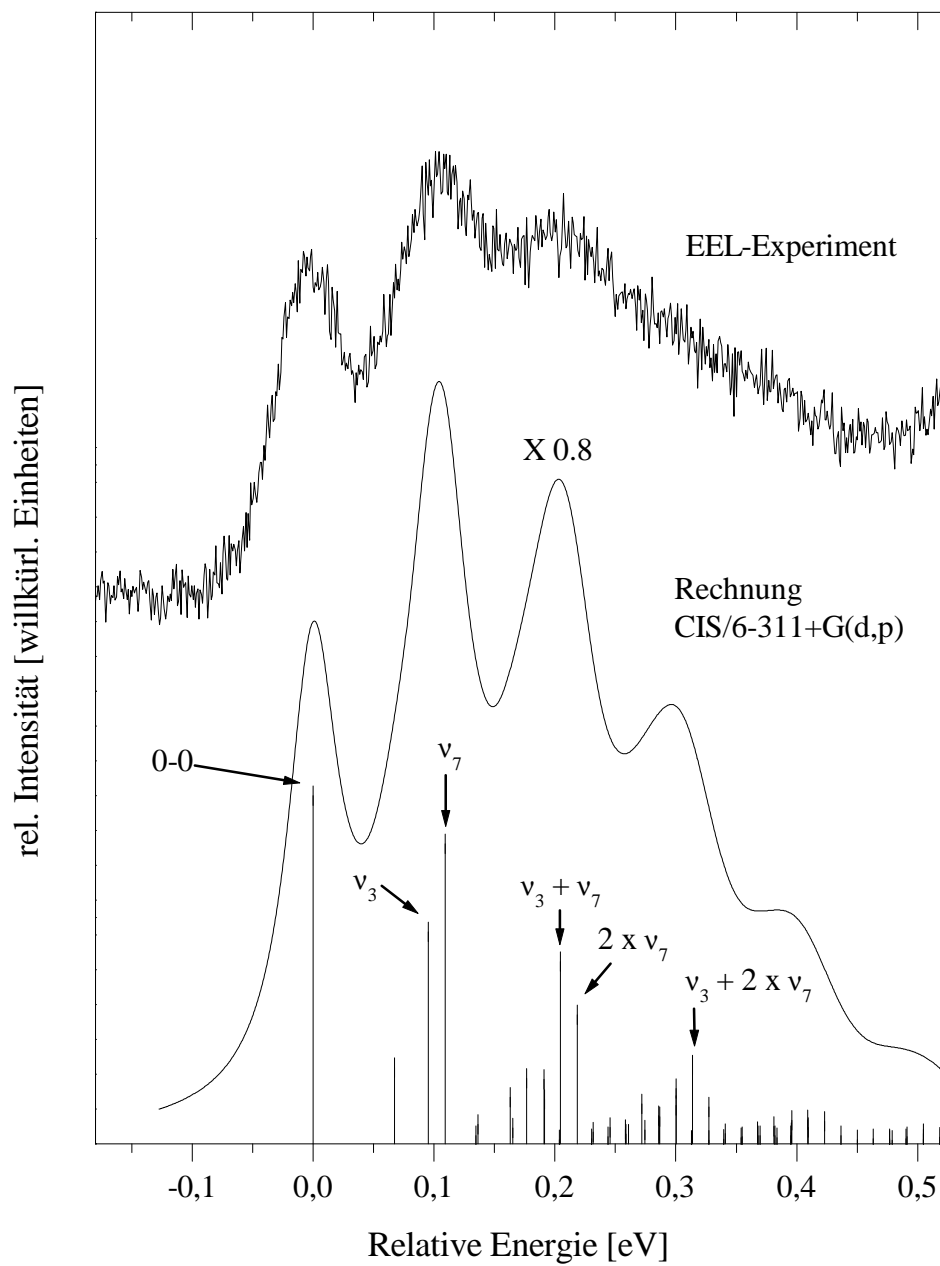


Abbildung A.5: EEL-Spektrum der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/6-311+G(d,p)).



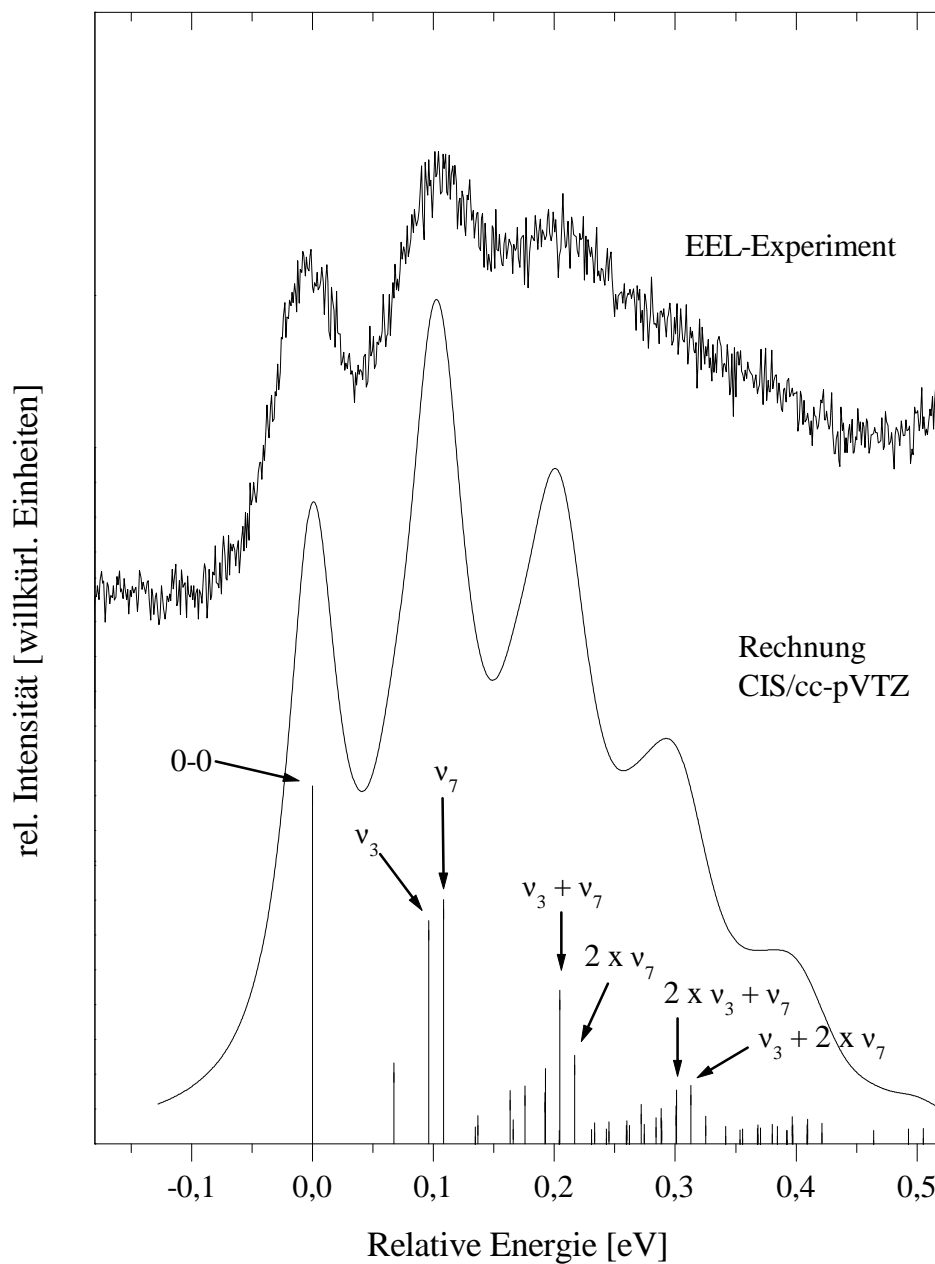


Abbildung A.6: EEL-Spektrum der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/cc-pVTZ).

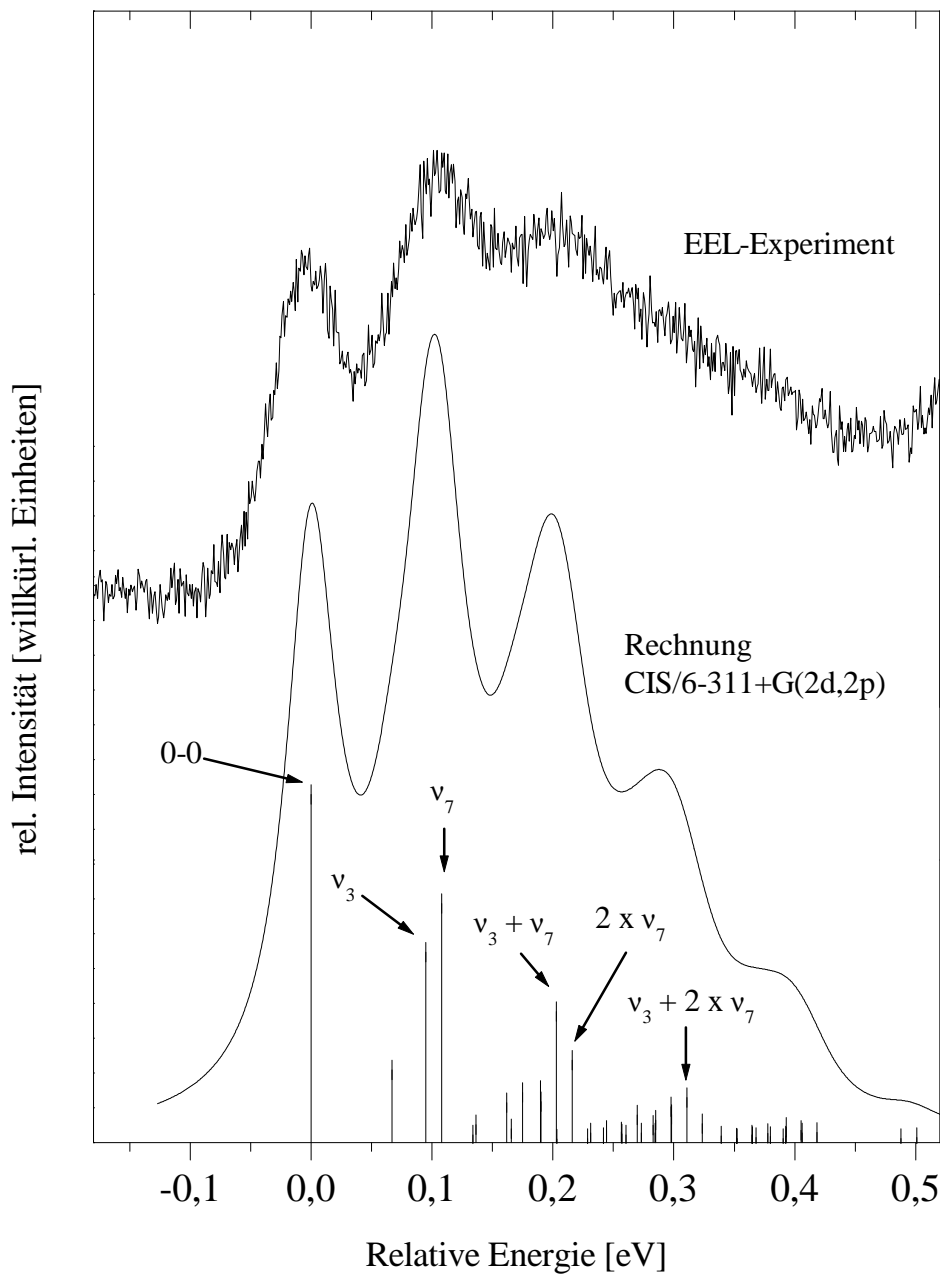


Abbildung A.7: EEL-Spektrum der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/6-311+G(2d,2p)).

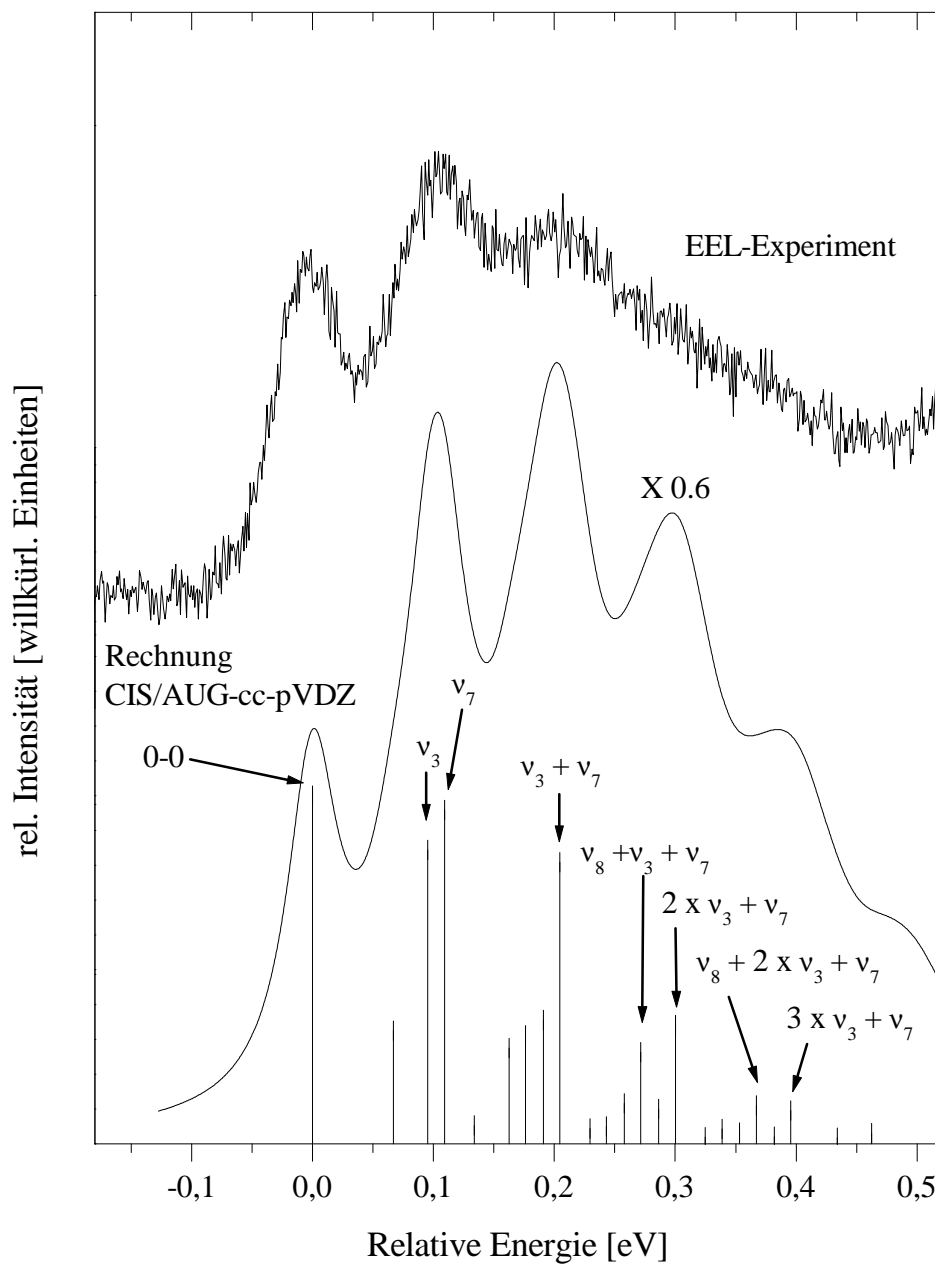


Abbildung A.8: EEL-Spektrum der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande und Vergleich mit berechneter Schwingungsstruktur (CIS/AUG-cc-pVDZ).

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Allan, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. **48**, 219 (1989).
- [2] K. Takayanagi, *Electron-Molecule Collisions*, Plenum Press, New York (1984).
- [3] G. Schulz, Rev. Mod. Phys. **45**, 423 (1973).
- [4] H. Ibach, D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, New York (1982).
- [5] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim (1985).
- [6] J. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, VCH, Weinheim (1993).
- [7] W. M. Flicker, O. A. Mosher, A. Kuppermann, J. Chem. Phys. **64**, 1315 (1976).
- [8] W. M. Flicker, O. A. Mosher, A. Kuppermann, Chem. Phys. Lett. **38**, 489 (1976).
- [9] E. H. van Veen, Chem. Phys. Lett. **41**, 535 (1976).
- [10] H. Venghaus, H.-J. Hinz, J. Chem. Phys. **64**, 30 (1976).
- [11] H. Venghaus, Phys. Stat. Sol. **54**, 671 (1972).
- [12] H. Kurreck, Angew. Chem. **105**, 1472 (1993).
- [13] M. Klessinger, Pure and Appl. Chem. **69**, 773 (1997).
- [14] K. Asmis, Doktorarbeit, University of Fribourg (1996).
- [15] P. Swiderek, M. Michaud, L. Sanche, J. Chem. Phys. **98**, 8397 (1993).
- [16] P. Swiderek, M. Michaud, L. Sanche, J. Chem. Phys. **105**, 6724 (1996).
- [17] P. Swiderek, H. Winterling, Chem. Phys. **229**, 295 (1998).

- [18] E. A. Silinsh, *Organic Molecular Crystals*, Springer Series in Solid State Sciences, Springer, Berlin (1980).
- [19] R. S. Becker, J. S. de Melo, A. L. Macanita, F. Elisei, *J. Phys. Chem.* **100**, 18683 (1996).
- [20] S. Rentsch, J. P. Yang, W. Paa, E. Birckner, J. Schiedt, R. Weinkauff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1707 (1999).
- [21] J. S. de Melo, L. M. Silva, L. G. Arnaut, R. S. Becker, *J. Chem. Phys.* **111**, 5427 (1999).
- [22] P. Landwehr, H. Port, H. C. Wolf, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 125 (1996).
- [23] D. Grebner, M. Helbig, S. Rentsch, *J. Phys. Chem.* **99**, 16991 (1995).
- [24] R. Colditz, D. Grebner, M. Helbig, S. Rentsch, *Chem. Phys.* **201**, 309 (1995).
- [25] D. Beljonne, Z. Shuai, R. H. Friend, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **102**, 2042 (1995).
- [26] D. Beljonne, J. Cornil, R. Friend, R. A. J. Janssen, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6453 (1996).
- [27] D. Beljonne, Z. Shuai, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **98**, 8819 (1993).
- [28] K. Naß, D. Lenoir, A. Kettrup, *Angew. Chem.* **16**, 107 (1995).
- [29] R. Seyfang, E. Betz, H. Port, W. Schrof, H. Wolf, *J. Lumin.* **34**, 57 (1985).
- [30] H. Port, R. Seyfang, H. Wolf, *Journal de Physique* **46**, 391 (1985).
- [31] H. Port, P. Fischer, R. Seyfang, *J. Lumin.* **45**, 260 (1990).
- [32] R. Seyfang, H. Port, P. Fischer, H. Wolf, *J. Lumin.* **51**, 197 (1992).
- [33] J. Mizuguchi, S. Matsumoto, *J. Phys. Chem. A* **103**, 614 (1999).
- [34] K. Toyota, J. Hasegawa, H. Nakatsuji, *J. Phys. Chem. A* **101**, 446 (1997).
- [35] S. M. Bayliss, S. Heutz, G. Rumbles, T. S. Jones, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3673 (1999).
- [36] S. Heutz, S. M. Bayliss, R. L. Middleton, G. Rumbles, T. S. Jones, *J. Phys. Chem. B* **104**, 7124 (2000).
- [37] M. Ochsner, *Eur. J. Med. Chem.* **31**, 939 (1996).
- [38] D. Baigel, A. A. Gorman, I. Hamblett, T. J. Hill, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **43**, 229 (1998).

- [39] S. T. Murphy, K. Kondo, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3751 (1999).
- [40] B. Persson, *Surf. Sci.* **92**, 265 (1980).
- [41] B. Persson, *Solid State Commun.* **24**, 573 (1977).
- [42] Z. Lenac, M. Sunic, D. Sokcevic, R. Brako, *Surf. Sci.* **80**, 602 (1979).
- [43] D. Sokcevic, Z. Lenac, R. Brako, *Z. Physik B* **28**, 273 (1977).
- [44] S. Andersson, B. Persson, T. Gustafson, E. Plummer, *Solid State Commun.* **34**, 473 (1980).
- [45] P. Avouris, J. Demuth, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 49 (1984).
- [46] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [47] H. Winterling, *Elektronenstoßspektroskopische Untersuchungen an dünnen festen Filmen von Benzol und Cyclopropan*, Doktorarbeit, Universität zu Köln (1998).
- [48] F. Netzer, J. Mathew, *Solid State Commun.* **29**, 209 (1979).
- [49] G. Rubloff, *Solid State Commun.* **26**, 573 (1978).
- [50] P. Swiderek, *Elektronenstoß-Spektroskopie an Molekülen in festem Zustand*, Habilitationsschrift, Universität zu Köln (1998).
- [51] F. Read, R. Hall, *Electron-Molecule Collisions*, Plenum Press, New York (1984).
- [52] S. Tong, C. Li, D. Mills, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 806 (1981).
- [53] J.W.Gadzuk, *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*, Kap. Excitation Mechanisms in Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces, Plenum Press, New York (1987).
- [54] R.E.Palmer, P. Rous, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 383 (1992).
- [55] K.D.Jordan, P. Burrow, *Acc. Chem. Res.* **11**, 341 (1978).
- [56] L. Sanche, M. Michaud, *Phys. Rev. B* **30**, 6078 (1984).
- [57] B. Göötz, H. Winterling, P. Swiderek, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **105**, 1 (1999).
- [58] P. Swiderek, A. Mann, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **122**, 37 (2002).

- [59] O. Kröhl, *Elektronenstoßspektroskopie an dünnen festen Filmen von Benzol, Nitrobenzol und 2-Indanon*, Doktorarbeit, Universität zu Köln (2000).
- [60] S. Schürfeld, *Aufbau einer Elektronen-Energie-Verlust-Apparatur*, Doktorarbeit, Universität zu Köln (1997).
- [61] E. Erhardt, L. Langhans, F. Lindner, H. Taylor, Phys. Rev. **174**, 222 (1968).
- [62] A. Mann, *Mess2*, Computerprogramm zur Steuerung der EELS-Anlage.
- [63] D. Oeter, H.-J. Egelhaaf, C. Ziegler, D. Oelkrug, W. Göpel, J. Chem. Phys. **101**, 6344 (1994).
- [64] M. H. Palmer, I. C. Walker, M. F. Guest, Chem. Phys. **241**, 275 (1999).
- [65] H. Kuhn, J. Chem. Phys. **17**, 1198 (1949).
- [66] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, M. Fülcher, B. O. Roos, Chem. Phys. Lett. **211**, 125 (1993).
- [67] J. Wan, M. Hada, M. Ehara, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. **114**, 842 (2001).
- [68] M. Belletête, N. di Césare, M. Leclerc, G. Durocher, Chem. Phys. Lett. **250**, 31 (1996).
- [69] F. Negri, M. Z. Zgierski, J. Chem. Phys. **100**, 2571 (1993).
- [70] F. Dunstetter, D. André, A. Gonthier-Vassal, H. Szwarc, N. R. and M.-F. Loutie, Chem. Phys. **175**, 475 (1993).
- [71] D. Andre, H. Szwarc, Phase Trans. **31**, 59 (1991).
- [72] D. Andre, P. Figuiere, R. Fournes, M. Ghelfenstein, D. Labarre, H. Szwarc, J. Phys. Chem. Solids **45**, 299 (1984).
- [73] L. Genzel, D. Haarer, J. Küppers, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopf, Darmstadt (1995).
- [74] W. W. C. Quigley, H. D. Yamamoto, P. A. Aegerter, G. J. Simpson, M. E. Bussel, Langmuir **12**, 1500 (1996).
- [75] M. Rico, J. M. Orza, J. Morcillo, Spectrochim. Acta **21**, 689 (1965).
- [76] S. N. Cesaro, S. Dobos, A. Stirling, Vib. Spec. **20**, 59 (1999).
- [77] J. Stöhr, J. L. Gland, E. B. Kollin, R. J. Koestner, A. L. Johnson, E. E. Muettterties, F. Sette, Phys. Rev. Lett. **53**, 2161 (1984).

- [78] C. Jaeggle, *Bericht zum Spezialpraktikum in physikalischer Chemie*, Universität zu Köln (2001).
- [79] D. W. Berreman, *Phys. Rev.* **130**, 2193 (1963).
- [80] L. H. Jones, B. I. Swanson, *J. Phys. Chem.* **95**, 2701 (1991).
- [81] T. D. Klotz, R. D. Chirico, W. V. Steel, *Spectrochim. Acta A* **50**, 765 (1994).
- [82] R. Duschek, R. I. R. Blyth, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, *Surf. Sci.* **439**, 211 (1999).
- [83] M. Scahtzmayer, G. Koller, I. Kardinal, M. G. Ramsey, S. Stafström, F. P. Netzer, *J. Chem. Phys.* **110**, 8060 (1999).
- [84] S. Irle, H. Lischka, *J. Mol. Struct.* **364**, 15 (1996).
- [85] R. Hakansson, B. Norden, E. W. Thulstrup, *Chem. Phys. Lett.* **50**, 305 (1977).
- [86] M. Z. Zgierski, F. Zerbetto, *J. Chem. Phys.* **99**, 3721 (1993).
- [87] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98 (Revision A.7)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
- [88] P. Swiderek, *displace*, Computerprogramm (2001).
- [89] T. Busalla, *Bericht zum Spezialpraktikum in physikalischer Chemie*, Universität zu Köln (1994).
- [90] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden (1995).
- [91] P. Jakob, D. Menzel, *J. Chem. Phys.* **105**, 3838 (1996).
- [92] P. Swiderek, H. Winterling, *Chem. Phys.* **229**, 295 (1998).
- [93] P. Rudolf, R. Raval, P. Dumas, G. P. Williams, *SPIE* 3775 182 (1999).



- [94] B. N. J. Persson, Phys. Rev. B **44**, 3277 (1991).
- [95] R. P. Frueholz, W. M. Flicker, O. A. Mosher, A. Kuppermann, J. Chem. Phys. **70**, 2003 (1979).
- [96] M. H. Palmer, I. C. Walker, C. C. Ballard, M. F. Guest, Chem. Phys. **192**, 111 (1995).
- [97] Microcal, *Origin 6.0*, Computerprogramm zur Datenauswertung (1999).
- [98] M. Allan, unveröffentlicht.
- [99] L. S. Swanson, J. Shinar, K. Yoshino, Phys. Rev. Lett. **65**, 1140 (1990).
- [100] M. Bennati, A. Grupp, P. Bäuerle, M. Mehring, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **256**, 751 (1994).
- [101] F. M. Winnik, Chem. Rev. **93**, 587 (1993).
- [102] P. V. Kamat, Chem. Rev. **93**, 267 (1993).
- [103] J. M. Robertson, J. White (1947).
- [104] Y. Kai, F. Hama, N. Yasuoka, N. Kasai, Acta Cryst. **B34**, 1263 (1978).
- [105] C. S. Frampton, K. S. Knight, N. Shankland, K. Shankland, J. Mol. Struct. **520**, 29 (2000).
- [106] W. Jones, S. Ramdas, J. Thomas, Chemical Physics Letters **54**, 490 (1978).
- [107] A. Camerman, J. Trotter, Acta Cryst. **18**, 636 (1965).
- [108] A. C. Hazell, F. K. Larsen, M. S. Lehmann, Acta Cryst. **B28**, 2977 (1972).
- [109] R. Seyfang, H. Port, H. Wolf, J. Lumin. **42**, 127 (1988).
- [110] D. Fischer, G. Naundorf, W. Klöpffer, Z. Naturforsch. **28a**, 973 (1973).
- [111] K. Mizuno, A. Matsui, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 3260 (1983).
- [112] H. Port, K. Mistelberger, J. Lumin. **12/13**, 351 (1976).
- [113] J. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. **38**, 86 (1965).
- [114] J. Ferguson, J. Chem. Phys. **28**, 765 (1958).
- [115] N. Kobayashi, S. Minato, T. Osa, Makromol. Chem. **184**, 2123 (1983).
- [116] T. Yoshinaga, H. Hiratsuka, Y. Tanizaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **50**, 3096 (1977).

- [117] H. Bettermann, *Spectrochim. Acta* **50A**, 1073 (1994).
- [118] P. Avakian, E. Abramson, *J. Chem. Phys.* **43**, 821 (1965).
- [119] S. Arnold, W. B. Whitten, A. C. Damask, *Phys. Rev. B* **3**, 3452 (1971).
- [120] J. L. Fave, M. Schott, V. Ern, *Chem. Phys. Lett.* **38**, 149 (1976).
- [121] J. Langelaar, J. W. van Beek, H. ten Brink, J. D. W. van Voorst, *Chem. Phys. Lett.* **7**, 368 (1970).
- [122] A. Bree, V. V. B. Vilkos, *Spectrochim. Acta* **27A**, 2333 (1971).
- [123] T. G. Pavlopoulos, *J. Chem. Phys.* **52**, 3307 (1970).
- [124] W. Heinzelmann, H. Labhart, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 20 (1969).
- [125] N. A. Borisevich, L. B. Vodovatov, G. G. D'yachenko, V. A. Petukhov, M. A. Semenov, *Optics and Spectroscopy* **78**, 213 (1994).
- [126] M. E. Abu-Zeid, J. R. Lopez, P. Martinez, J. C. Acevedo, R. Groff, *Chem. Phys. Lett.* **46**, 558 (1977).
- [127] H. Zimmermann, N. Joop, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **65**, 138 (1961).
- [128] R. S. Becker, I. Singh, E. Jackson, *J. Chem. Phys.* **38**, 2144 (1963).
- [129] A. Bree, A. Kydd, T. N. Misra, *Spectrochim. Acta* **27A**, 2315 (1971).
- [130] S. Califano, G. Abbondanza, *J. Chem. Phys.* **39**, 1016 (1963).
- [131] R. Mecke, W. E. Klee, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **65**, 327 (1961).
- [132] M. B. B. Jordanov, *J. Mol. Struct.* **245**, 29 (1991).
- [133] J. G. Radziszewski, J. Michl, *J. Phys. Chem.* **85**, 2934 (1981).
- [134] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden (1988).
- [135] J. Frenkel, *Z. Phys.* **26**, 117 (1924).
- [136] S. Y. B. Bendow, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 804 (1972).
- [137] K. Naß, D. Lenoir, A. Kettrup, *Angew. Chem.* 107 (1995).
- [138] S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, J. Brunvoll, J. C. Whitmer, P. Klæboe, J. E. Gustavsen, *Z. Naturforsch.* **34a**, 876 (1979).

- [139] H. Haberkern, *UV-sektroskopische Untersuchungen zu Wachstum und Struktur dünner Pyrenfilme*, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1999).
- [140] C. W. Ashpole, S. J. Formosinho, *J. Mol. Spec.* **53**, 489 (1974).
- [141] P. Swiderek, G. Hohlneicher, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **262**, 187 (1992).
- [142] D. M. Burland, G. Castro, G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **52**, 4100 (1970).
- [143] R. Hochstrasser, S. Lower, *J. Chem. Phys.* **40**, 1041 (1964).
- [144] A. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, McGraw Hill (1962), (Übersetzg. durch M.Kasha und M. Oppenheimer).
- [145] H. Bässler, *Phys. Stat. Sol.* **107**, 9 (1981).
- [146] A. Stone, *Theory of Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford (1996).
- [147] H. Sponer, Y. Kanda, L. A. Blackwells, *Spectrochim. Acta* **16**, 1135 (1960).
- [148] Y. Kanda, R. Shimada, *Spectrochim. Acta* **17**, 7 (1961).
- [149] H. Shull, *J. Chem. Phys.* **17**, 295 (1949).
- [150] D. G. Wilden, J. Comer, *J. Phys. B* **13**, 627 (1980).
- [151] G. Chalasinski, M. Szczesniak, *Chem. Rev.* **94**, 1723 (1994).
- [152] B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz, *Chem. Rev.* **94**, 1887 (1994).
- [153] J. Dunitz, *Acta Cryst.* **B51**, 619 (1995).
- [154] M. Buerger, *Phase Transformations in Solids*, Wiley, New York (1951).
- [155] J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* 615 (1935).
- [156] J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* 1195 (1936).
- [157] S. Matsumoto, K. Matsuhama, J. Mizuguchi, *Acta Cryst.* **C55**, 131 (1999).
- [158] T. Onishi, T. Uyematsu, H. Watanabe, K. Tamaru, *Spectrochim. Acta* **23A**, 730 (1967).
- [159] H. Wagner, C. Hamann, *Spectrochim. Acta* **25A**, 335 (1969).
- [160] J. H. Sharp, M. Lardon, *J. Phys. Chem.* **72**, 3230 (1968).
- [161] M. P. Sammes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 160 (1972).
- [162] G. H. Heilmeyer, G. Warfield, *J. Chem. Phys.* **38**, 893 (1962).

- [163] B. H. Schechtman, W. E. Spicer, *J. Mol. Spec.* **33**, 28 (1970).
- [164] T. Harazono, I. Takagishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66**, 1016 (1993).
- [165] P. S. Vincett, E. M. Voigt, K. E. Rieckhoff, *J. Chem. Phys.* **55**, 4131 (1971).
- [166] K. Yoshino, M. Hikada, K. Tatsuno, K. Kaneto, Y. Inuishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **34**, 441 (1973).
- [167] Z. Bao, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Adv. Mat.* **9**, 42 (1997).
- [168] A. Yamashita, T. Hayashi, *Adv. Mat.* **8**, 791 (1996).
- [169] M. J. Cook, *Pure Appl. Chem.* **71**, 2145 (1999).
- [170] J. R. Fryer, *J. Phys. D: Appl. Phys* **26**, B137 (1993).
- [171] S. Tokito, J. Sakata, Y. Taga, *Thin Solid Films* **256**, 182 (1995).
- [172] S. Zhu, C. Banks, D. O. Frazier, B. Penn, H. Abdeldayem, R. Hicks, H. D. Burns, G. W. Thompson, *J. Cryst. Growth* **211**, 308 (2000).
- [173] F. Schauer, I. Zhivkov, S. Nespurek, *J. Non-Cryst. Sol.* **266-269**, 999 (2000).
- [174] E. Orti, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8669 (1992).
- [175] P. N. Day, Z. Wang, R. Pachter, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **455**, 33 (1998).
- [176] B. Rowland, N. Kadagathur, J. Devlin, V. Buch, T. Feldman, M. Wojcik, *J. Chem. Phys.* **102**, 8328 (1995).
- [177] P. Jenniskens, S. Banham, D. Blake, M. McCoustra, *J. Chem. Phys.* **107**, 1232 (1997).
- [178] H. Haberkern, S. Haq, P. Swiderek, *Surf. Sci.* **490**, 160 (2001).
- [179] J. Assour, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 651 (1965).

## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Lage spinverbotener Anregungen in Abhängigkeit von der Struktur dünner Molekülfilme untersucht. Dazu wurden dünne Schichten von Thiophen, Bithiophen, Pyren und Phthalocyanin im UHV unter verschiedenen Präparationsbedingungen erzeugt und anschließend mittels EEL-Spektroskopie untersucht. Anhand der Experimente an Thiophen konnte die  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande erstmals aufgelöst und deren 0-0-Übergang mittels quantenchemischer Rechnungen sicher lokalisiert werden. Weiterhin ermöglichten die Untersuchungen an Bithiophen erstmals die Beobachtung des  $S_0 \rightarrow T_2$ -Übergangs. Die neuen Messdaten zu Thiophen erlauben eine kritische Beurteilung des FEMO-Modells, das oft zur Vorhersage der Anregungsenergien von Oligomeren in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge benutzt wird, in Bezug auf die Anwendbarkeit auf Triplettenergien. Zur Erzeugung dünner Schichten schwerflüchtiger organischer Verbindungen wurde eine neue Präparationstechnik konzipiert. Die Untersuchungen an Pyren lieferten Werte für die Lage des  $T_1$ - und den  $T_2$ -Zustands in der amorphen Phase. Die Blauverschiebung der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Bande im Vergleich zu ihrer Lage in der HT-kristallinen Phase wurde auf anisotrope dispersive Wechselwirkungen zurückgeführt. Eine detaillierte Analyse des Mehrfachverlustbereichs der Spektren von Phthalocyanin zeigt, dass der  $T_1$ -Zustand vermutlich im Bereich zwischen 1.15 eV und 1.35 eV lokalisiert ist. Eine genauere Angabe ist aufgrund mangelnder Struktur der Bande nicht möglich.

## Abstract

In this work the energetic position of spin-forbidden transitions of molecules in differently structured condensed phases was examined. To this end thin films of thiophene, bithiophene, pyrene and phthalocyanine were prepared in UHV under different conditions and then examined by means of electron energy loss spectroscopy. In the case of thiophene the fine structure of the  $S_0 \rightarrow T_1$ -band was resolved for the first time and its 0-0-transition could be located with the assistance of quantum chemical calculations. Furthermore the  $S_0 \rightarrow T_2$ -transition of bithiophene was observed for the first time. Based on the new experimental data, the FEMO model, which is often used to calculate the dependence of the excitation energies of oligomers on their chain length, is critically analysed with respect to its application to triplet state energies. In order to be able to generate films of non-volatile organic molecular solids, a new preparation technique was conceived involving a modification of the experimental setup. The experiments on pyrene allow the localisation of the  $T_1$ - and the  $T_2$ -state in the amorphous phase. The blueshift of the  $S_0 \rightarrow T_1$ -band with respect to its position in the ht-crystalline phase is assigned to anisotropic interactions. A detailed analysis of the multiple scattering spectral region of the spectra of phthalocyanine shows that the  $T_1$ -state is probably located between 1.15 eV and 1.35 eV. A more exact value cannot be given because of the lack of structure within the band.

# Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Frau Priv.-Doz. Dr. Petra Swiderek betreut worden.

Zur Wahrung der Priorität sind folgende Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

H. Haberkern, S. Haq und P. Swiderek, Surf. Sci. **490**, 160 (2001)

Köln, den 25. März 2002

(Helge Haberkern)

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name Helge Haberkern  
Geburtsdatum 07.11.1971  
Geburtsort Metz (Frankreich)

## Schulbildung

05 / 1991 Abitur, Beisenkamp-Gymnasium, Hamm / Westfalen

## Wehrdienst

07 / 1991 - 06 / 1992 Wehrdienst, Hannover

## Studium

04 / 1993 Beginn des Chemiestudiums, Universität zu Köln (Dipl.Chem.)  
12 / 1995 Vordiplom  
03 / 1999 - 04 / 1999 Diplomprüfung  
05 / 1998 - 02 / 1999 Diplomarbeit am Lehrstuhl II des Instituts für Physikalische Chemie,  
Professor Dr. Hohlneicher, Universität zu Köln

## Promotion

03 / 1999 Beginn der Promotion am Lehrstuhl II des Instituts für Physikalische Chemie,  
PD Dr. P. Swiderek, Universität zu Köln  
04 / 1999 Beginn der Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter  
05 / 2002 Promotionsabschluss