

## Ricardo Scherer: Soft X-ray Emission and Resonant Inelastic Scattering Study of Polycyclic Hydrocarbons. 2002

Diese Arbeit beinhaltet die ausführliche Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen, und zwar Tetrazen, Perylen und Coronen. Die bei Raumtemperatur auf Si-wafer im Hochvakuum aufgedampften organischen Schichten, die eine Dicke bis hin zu mehreren hundert Nanometer aufwiesen, wurden mittels Weichröntgenemissionsspektroskopie und NEXAFS-Spektroskopie untersucht. Insbesondere wurde die Methode der resonanten inelastischen Röntgenstreuung angewendet, um eine mögliche Bandstruktur oder selektiv nur Molekülorbitale einer bestimmten Symmetrie zu messen. Bei der Weichröntgenspektroskopie werden Innerschalen Elektronen angeregt in unbesetzte Zustände. Der darauffolgende fluoreszierende Zerfall des entstandenen Loches wird energiedispersiv gemessen. Es wurde zu diesem Zweck von uns ein neues Weichröntgenemissionsspektrometer konstruiert, das einige Verbesserungen aufweist gegenüber dem vorher genutztem Spektrometer. Ein Ziel der Arbeit war es herauszufinden ob sich in diesen organischen Schichten eine Bandstruktur ausbildet oder nicht. Die beobachteten diskreten Strukturen in den NEXAFS-Spektren aller Proben, die  $C1s \rightarrow p^*$  Übergängen entsprachen, konnten durch Vergleich mit der Literatur, chemisch verschobenen Bindungsenergien der  $C1s$ -Elektronen verschiedener C-Atome im Molekül zugeordnet werden. Durch selektive Anregung auf den jeweiligen diskreten Resonanzen und Messung des entstehenden Fluoreszenzspektrums (SXE-Spektrum) mit dem SXE-Spektrometer konnte die atomare, lokale Valenzbandzustandsdichte, dieser zuvor resonant angeregten C-Atome aufgezeichnet werden. Um die RIXS-Spektren zu verstehen wurden MO-Rechnungen für den Grundzustand, basierend auf der Hartree-Fock-Methode für alle Moleküle durchgeführt. Die SXE-Spektren wurden daraufhin unter strenger Einhaltung der Symmetrie Auswahlregeln, die für die jeweiligen MOs gelten, simuliert. Gute Übereinstimmung konnte gefunden werden zwischen Experiment und Simulation. Anzeichen für eine mögliche Banddispersion konnten nur schwach beobachtet werden im Valenzbandbereich der  $p$ -Zustände. Zusammenfassend kann man also sagen, dass Molekülsymmetrie und deren Eigenschaften innerhalb aller untersuchten organischen Proben erhalten geblieben ist und nur eine schwache Banddispersion, und somit Festkörpereigenschaft, beobachtet werden konnte.

---

This thesis comprises a detailed study of the electronic properties of the polycyclic hydrocarbons tetracene, perylene and coronene. The at room temperature grown organic layers consisted of a up to several hundred nanometer thickness, and have been studied with the experimental techniques soft x-ray emission spectroscopy (SXES) and NEXAFS-spectroscopy by means of synchrotron radiation. In particular, resonant inelastic scattering (RIXS) was employed in order to obtain possible band structure or MO-symmetry information of the studied systems. The studied materials consist of large organic molecules, evaporated under high vacuum on silicon wafers. The goal was to figure out, whether inside these organic layers the hydrocarbon molecules polymerize and form a band structure or if the hydrocarbon molecules do not interact with each other and retain their original molecular like symmetry and behavior. The discrete peaks in the hydrocarbon NEXAFS-spectra could be assigned by comparison with the literature to chemical shifted  $C1s \rightarrow p^*$  transitions, caused by different chemical surrounded C-atoms. Hence, due to excitation on a certain  $p^*$ -resonance only  $C1s$ -electrons of equal C-atoms can be excited, which leads to a site selective excitation. The fluorescent decay of the created hole, which is as well localized on these former excited C-atoms was recorded energy dispersed in the SXE-spectrometer. This method is usually referred to as SXE. Therefore, the local MO-density was recorded. Hartree-Fock based ground state MO-calculations have been performed for each molecule, in order to simulate the SXE-spectra. Good agreement between experiment and simulation was shown, under the strict retainment of symmetry selection rules along the transitions. This result states, that the different hydrocarbon molecules conserve their symmetry and structure in an up to several hundred nanometer thick organic layer. Only in the region of the valence band maximum ( $p$ -states) weak

indications for a band dispersion could be observed.