

Das Absorptionsspektrum von kristallinem Hexacen

J. Preuß und V. Zanker

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität München

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

The Absorptionspectrum of Crystalline Hexagene

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

Hexacen ($C_{26}H_{16}$) ist ein Homologes der linearen Acene mit sechs linear anellierten Ringen (Molekulargewicht: 328). Mit zunehmender Ringzahl steigt die Reaktivität der Acene rasch an, und die präparative Reindarstellung wird daher relativ schwierig^{1–3}. Neben der Stabilität nimmt auch die Löslichkeit ab, so daß die Ermittlung des quantitativen Lösungsspektrums, speziell bei Hexacen, bisher Schwierigkeiten bereitete⁴.

Durch den Einsatz eines Mikrospektralphotometers, mit dessen Hilfe bereits die Kristallspektren von Anthracen, Tetracen und Pentacen gemessen wurden, und dessen Aufbau an anderer Stelle beschrieben ist⁵, gelang es uns, nun auch von sublimierten Hexacen-Einkristallen ein Spektrum zu erhalten. Die Kristalle wurden dabei aus einer Substanzprobe ausgewählt, die uns von anderer Seite überlassen wurde. Wie aus Röntgenstrukturuntersuchungen⁶ bekannt ist, zeigen die plättchenförmigen Kristalle ihre (001)-Fläche.

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

In Abb. 1 sind die Spektren des Hexacens von zwei aufeinander senkrechten Polarisationsrichtungen mit maximaler bzw. minimaler Absorption der langwelligeren Bande bei $11\,800\text{ cm}^{-1}$ angegeben. Sie zeigen das typische Bild der Acenspektren^{5,7}, wobei in diesem Falle die langwellige Bande bei $11\,800\text{ cm}^{-1}$ (1L_a -Bande nach Platt⁸ bzw. p-Bande nach Clar¹) im Vergleich zum Lösungsspektrum² stark bathochrom verschoben ist. Die Davidov-Aufspaltung konnte dabei zu 950 cm^{-1} ermittelt werden; sie ist für den 0-0-Übergang etwas kleiner als für Pentacen. Perkampus und Pohl⁷ haben für verschiedene Acene die Davidov-Aufspaltung gegen die Absorptionswellenlänge aufgetragen und erhielten unter der Voraussetzung gleicher Oszillatorenstärken der längstwelligen Übergänge im Einklang mit einer Dipol-Dipol-Näherung eine Gerade. Wird diese Gerade auf die Absorptionswellenlänge der 1L_a -Bande

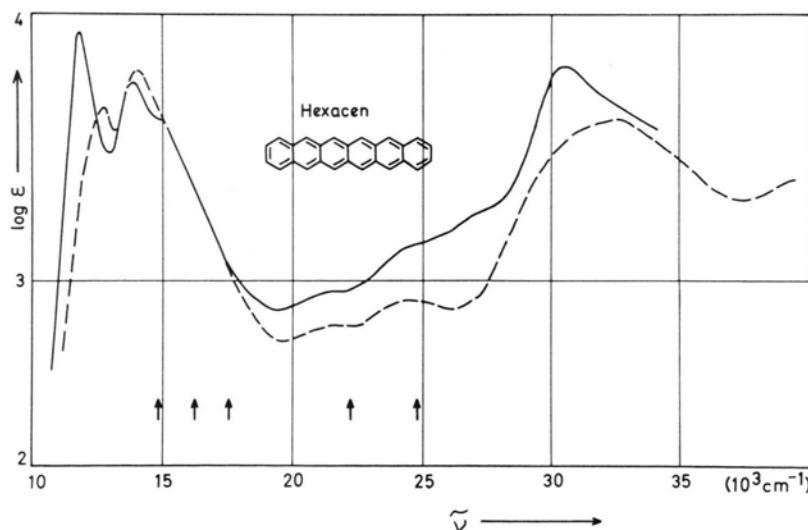


Abb. 1. Hexacen, Kristallspektrum. Schichtdicke $0,47\text{ }\mu$. Die Polarisationsrichtungen der E -Vektoren stehen senkrecht aufeinander und entsprechen maximaler bzw. minimaler Absorption. Die Pfeile kennzeichnen die Bandenlagen nach Lang und Zander².

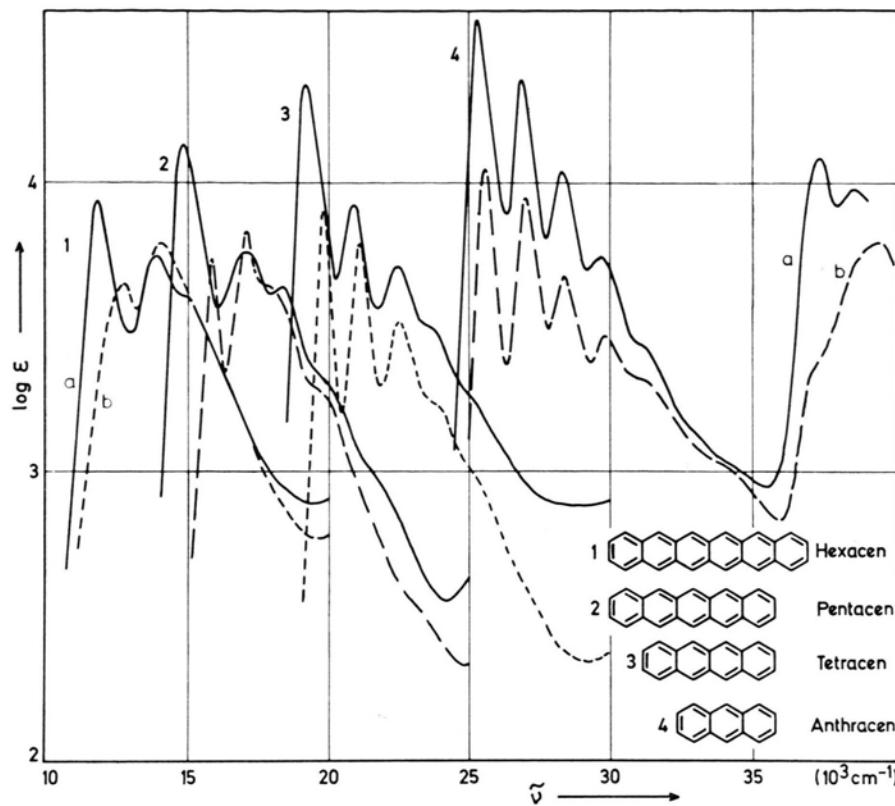


Abb. 2.
Vergleich der $^1\text{L}_\alpha$ -Banden
der Kristallspektren von
verschiedenen Acenen.
 E -Vektoren senkrecht zu
einander.

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

Das Intensitätsverhältnis der beiden $0-0$ -Komponenten beträgt $2:1$. Die Änderung des Polarisationsverhältnisses der Schwingungsbande muß mit einer Überlagerung mit der $^1\text{L}_\beta$ - bzw. α -Bande erklärt werden, die bei Tetracen und Pentacen in der entsprechenden Lage nachgewiesen wurde⁵.

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

Die in Abb. 1 dargestellten Spektren wurden an verschiedenen Kristallen unterschiedlicher Dicke in guter Übereinstimmung gemessen⁹. Die Schichtdicke der Kristalle war nur in einem Falle zuverlässig bestimmbar (Leitz-Auflichtinterferenzmikroskop).

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

In Abb. 2 sind zum Vergleich die $^1\text{L}_\alpha$ -Banden aller bisher gemessenen Acene zusammengestellt. Im Gegensatz zu den Lösungsspektren, bei denen die Intensitäten mit zunehmender Ringzahl ansteigen⁴, fallen im Kristallspektrum die Extinktionskoeffizienten kontinuierlich ab. In gleicher Weise verringert sich auch das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten. Während für Anthracen $\epsilon_a = 37\,000$ mit einem Intensitätsverhältnis $\epsilon_a/\epsilon_b = 3,3:1$ ist, wird bei Hexacen $\epsilon_a = 8700$ mit $\epsilon_a/\epsilon_b = 2:1$. Die Orientierungen der Moleküle in den Kristallpackungen bestätigen, soweit die Werte vorliegen¹⁰, eine Verkleinerung der beobachteten Polarisationsverhältnisse.

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

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