
Spektroskopie an Perylen-Derivaten
und deren Oligomere in
Helium-Nanotröpfchen

Dissertation
Fakultät für Physik
Universität Bielefeld

vorgelegt von
Markus Wewer

Januar 2004

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Experimentelle Grundlagen	7
2.1	Übersicht	7
2.2	Erzeugung und Eigenschaften von Helium Nanotröpfchen . . .	7
2.3	Einlagerung von Atomen und Molekülen in Helium-Tröpfchen	14
2.4	Spektroskopie an Atomen und Molekülen in Helium-Tröpfchen	17
3	Experimenteller Aufbau	23
3.1	Die Molekularstrahlapparatur	23
3.2	Messung von Anregungsspektren	27
3.3	Verwendete Lasersysteme	27
3.4	Meßelektronik und Datenaufnahme	29
4	Spektroskopie von Pentazen in Helium-Nanotröpfchen	31
4.1	Motivation	31
4.2	Kollektive Anregungen in Helium-Nanotröpfchen	31
4.3	Spektroskopie von Tetrazen und Pentazen	35
4.4	Hochauflösende Spektren von Tetrazen und Pentazen	42
4.5	Zusammenfassung	49
5	Spektroskopie von PTCDA in Helium-Nanotröpfchen	50
5.1	Motivation	50
5.2	Das PTCDA Molekül	50
5.3	Spektroskopie einzelner PTCDA Moleküle	53
5.3.1	Vergleich mit Absorptionsspektren von PTCDA in Lösung	57
5.3.2	Die Vibrationen des PTCDA Moleküls	59
5.4	Spektroskopie von PTCDA Oligomeren	70
5.4.1	Exzitonen	71
5.4.2	Vibrationen des PTCDA Dimers	77
5.5	Poissonverteilungen	79
5.6	Zusammenfassung	80
6	Spektroskopie von MePTCDI in Helium-Nanotröpfchen	82
6.1	Motivation	82
6.2	Das MePTCDI Molekül	82
6.3	Spektroskopie einzelner MePTCDI Moleküle	83
6.3.1	Vergleich mit einem Absorptionsspektrum von MePTCDI in Lösung	86

6.3.2	Die Vibrationen des MePTCDI Moleküls	88
6.4	Spektroskopie von MePTCDI Oligomeren	93
6.4.1	Exzitonen	94
6.4.2	Vibrationen des MePTCDI Dimers	98
6.5	Zusammenfassung	99
7	Zusammenfassung und Ausblick	101
L	Literatur	104

1 Einleitung

Helium-Nanotröpfchen

Helium mit seinen beiden Isotopen ${}^3\text{He}$ und ${}^4\text{He}$ ist das einzige Element, dass bis zum absoluten Nullpunkt unter Normaldruck flüssig bleibt. Eine Verfestigung der beiden Isotope findet erst unterhalb von $T=1\text{ K}$ bei Drücken oberhalb von $P \approx 30\text{ bar}$ statt. Die beiden Isotope des Helium Atoms besitzen eine geringe Masse, so dass die kinetische Energie der Nullpunktbewegung in dem Wechselwirkungspotential sehr hoch ist. Bei einer starken Abkühlung unter Normaldruck der beiden Flüssigkeiten treten aufgrund der unterschiedlichen Quantenstatistik, ${}^4\text{He}$ ist ein Boson und ${}^3\text{He}$ ein Fermion, Übergänge von der normalflüssigen in die superfluide Phase bei $T_\lambda = 2,17\text{ K}$ im ${}^4\text{He}$ - und $T_c = 2,7\text{ mK}$ im ${}^3\text{He}$ Isotop auf. Bei der ${}^4\text{He}$ -Flüssigkeit zeichnet sich der Übergang durch eine Singularität in der Wärmekapazität aus. Eine weitere Eigenschaft der Supraflüssigkeit ist eine verschwindende Viskosität und eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit. Das Auftreten von mehreren superfluiden Phasen im ${}^3\text{He}$ -Isotop liegt an einer Bildung von spingekoppelten Atompaaaren, den Cooper-Paaren.

Eine Möglichkeit des Nachweises der Supraflüssigkeit des Heliums ist die Bestimmung der Elementaranregungen in der Flüssigkeit. Experimentell erhält man diese Anregungsspektren durch inelastische Streuung thermischer Neutronen an der Flüssigkeit. Aus dem Energie- und Impulsübertrag der Neutronen lässt sich die Energie der Elementaranregung in Abhängigkeit von ihrem Wellenvektor bestimmen. Hieraus erhält man die Dispersionskurve, die für die Supraflüssigkeit charakteristische lokale Extrema, das Maxon und das Roton aufweist.

Die makroskopischen Eigenschaften der Supraflüssigkeit des Heliums sind sehr intensiv untersucht worden. Ein prinzipielles Problem bei der Einlagerung von Atomen oder Molekülen im flüssigen Helium liegt in der schlechten Löslichkeit der Atome oder Moleküle in der Flüssigkeit. Eine Folge ist, dass sich die eingelagerten Teilchen selbst zu größeren Agglomeraten zusammenschließen und sich bevorzugt entweder auf der Oberfläche oder an den Wänden ansammeln. Mit der Erkenntnis dotierte Helium-Nanotröpfchen erzeugen zu können und dem Nachweis der Supraflüssigkeit dieser Tropfen [HMT⁺96], entstand eine neue Möglichkeit der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen einem Atom oder Molekül mit der supraflüssigen Heliummatrix. Die Helium-Tröpfchen werden in einer Düsenstrahlexpansion erzeugt. Die in der Expansion durch Mehrfachstöße gebildeten Cluster werden ab einer Größe von 10^3 Atomen als Helium-Tröpfchen bezeichnet. Diese können durch vollständig inelastische Stöße mit Fremtteilchen wie Elektronen, Molekülen

oder Atomen dotiert werden [TV98]. Die Temperatur der Helium-Tröpfchen wurde in einem Modell mit $T_{Tropfen} = 0,32$ K [BS90] theoretisch vorausgesagt und experimentell mit $T_{Tropfen} = 0,38$ K [HHTV97] bestätigt. Der Nachweis der Supraflüssigkeit der Helium-Tröpfchen gelang durch die rotationsaufgelöste Spektroskopie eingelagerter Glyoxal Moleküle [HMT⁺96]. Die Dotierung von Fremdteilchen in die supraflüssigen Helium-Tröpfchen ist kontrollierbarer als in der Helium-Flüssigkeit.

Die Spektroskopie eingelagerter Moleküle im Helium-Tröpfchen zeigte, dass die Anregungsspektren sehr schmale Absorptionslinien der einzelnen Übergänge aufwiesen. Als Sondenmoleküle wurden solche Moleküle gewählt, dessen Absorptionsspektren aus der Spektroskopie am freien Molekül oder aus der Matrix-Isolationsspektroskopie gut bekannt waren. Ein direkter Vergleich der Spektren spiegelt den Einfluss des umgebenden Helium-Tröpfchens wieder, so dass indirekt auf die Eigenschaften des Helium-Tröpfchens geschlossen werden kann. Die Art der Moleküle und die spektroskopischen Techniken reichen von der Infrarot-Spektroskopie kleiner Moleküle [NM99a] bis hin zur Entvölkerungsspektroskopie [Har97] oder der *Laser-induzierten-Fluoreszenz* (LIF)-Spektroskopie von Atomen und großen biologischen Molekülen [SV01]. Desweiteren wurden die Stark-Spektroskopie [KMM02] und zur Untersuchung der Dynamik von Alkali-Atomen auf der Oberfläche der Tropfen die Femtosekunden Pump-Probe Spektroskopie angewandt [SMH⁺99]. Die Spektroskopie an eingelagerten Teilchen in Helium-Tröpfchen wird auch als *Helium-Nanodroplet Isolation Spectroscopy* (HENDI) bezeichnet.

Es zeigte sich, dass im Helium-Tröpfchen neuartige Strukturen von schwach gebundenen van der Waals- und Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexe entstehen können, die nicht in herkömmlichen Molekularstrahlexperimenten gefunden werden. Die kleinen Cluster von eingelagerten HCN- [NM99a] und Wassermolekülen [NM00] oder Natrium Atomen [SCSS04] bilden dabei selbstorganisierte Strukturen, die in der Gasphase nicht auftreten.

Perylen-Derivate

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Ergebnisse der LIF-Spektroskopie an den organischen Molekülen Tetrazen, Pentazen, 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) und Dimethyl 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurediimid (MePTCDI) vorgestellt. Die elektronischen Eigenschaften der Moleküle Tetrazen und Pentazen sind aus der Spektroskopie an Molekularstrahlen sehr gut bekannt. An den Spektren kann durch einen direkten Vergleich mit den Gasphasen Spekten auf den Einfluss der umgebenden Matrix geschlossen werden. Die Messungen an den Perylen-Derivaten PTCDA [WS04] und MePTCDI im Helium-Tröpfchen liefern erste hochaufgelöste Schwin-

gungsspektren dieser Moleküle.

Perylen-Derivate spielen eine fundamentale Rolle in der Entwicklung von organischen halbleitenden Substanzen. Insbesondere das Molekül PTCDA kristallisierte sich als eine Modells substanz heraus, da es sich sehr gut auf verschiedenen Oberflächen aufdampfen lässt und wohl definierte Strukturen auf diesen ausbildet [For97]. Die physikalische Ursache des Auftretens von halbleitenden Eigenschaften in Kristallen dieser Moleküle liegt in der Erzeugung von Frenkel und Charge Transfer Exzitonen. Die Anregung ist nur über wenige benachbarte Moleküle lokalisiert. Spektroskopisch treten diese Zustände in den Absorptionsspektren als breite unstrukturierte Bänder im sichtbaren Frequenzbereich auf.

Es stellte sich die Frage, ob es gelingt durch die Einlagerung mehrerer PTCDA Moleküle solche exzitonischen Übergänge auch im Helium-Tröpfchen nachzuweisen. Aufgrund der sehr kalten Umgebung der Moleküle durch die Helium-Tröpfchen lassen sich klar getrennte Absorptionszustände in den Anregungsspektren erhoffen. Ein Vergleich mit theoretischen Rechnungen zu Exzitonenzuständen kann zu einem besseren Verständnis der Bildung der Exzitonen in diesen halbleitenden Materialien führen.

Gliederung der Arbeit

Im zweiten Kapitel werden die wesentlichen Grundlagen zur Erzeugung der Helium-Tröpfchen und ihre Eigenschaften vorgestellt. In Kapitel 3 wird der Aufbau der Molekularstrahlapparatur, die verwendeten Lasersysteme und die Datenaufnahme beschrieben. Kapitel 4 befasst sich mit der Spektroskopie organischer Moleküle im Helium-Tröpfchen. Insbesondere die hochaufgelösten Spektren der Moleküle Tetrazen und Pentazen werden vorgestellt und analysiert. Im Kapitel 5 und 6 werden die Messungen an den Perylen-Derivaten PTCDA und MePTCDI sowohl an den Monomeren als auch an deren Komplexen im Helium-Tröpfchen dargestellt. Diese werden mit verschiedenen spektroskopischen Ergebnissen dieser Moleküle in Lösung und als Film auf verschiedenen Oberflächen verglichen. Die Arbeit schließt in Kapitel 7 mit einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und einem Ausblick.

Um Missverständnisse zu vermeiden, soll auf Folgendes hingewiesen werden: Die in dieser Arbeit erzeugten Tröpfchen bestehen aus dem Helium Isotop ${}^4\text{He}$. Die Anregungsfrequenzen in den Spektren sind in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben. Teilweise werden zur Angabe von spektralen Linienbreiten und -verschiebungen die Frequenzen in [MHz] oder [GHz] verwendet, wobei gilt: $1 \text{ cm}^{-1} = 29,9979 \text{ GHz}$. Die Energien sind in Kelvin [K], mit

1. Einleitung

1 K=0,69501 cm⁻¹ und in eV mit 1 eV=8056,54 cm⁻¹, die Abstände und Teilchendichten in [Å] mit 1 Å =10⁻¹⁰ m und die Massen der Moleküle und Atome in [amu] mit 1 amu=1,6605·10⁻²⁷ kg angegeben.

2 Experimentelle Grundlagen

2.1 Übersicht

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die elektronischen Eigenschaften von den in Helium-Nanotröpfchen gelösten Moleküle Tetrazen, Pentazen, 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) und Dimethyl 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurediimid (MePTCDI) mit der Methode der *Laser-induzierten-Fluoreszenz* (LIF) untersucht. Mit schmalbandigen cw-Farbstofflasern wurden sowohl Monomere als auch höhere Oligomere der Moleküle PTCDA und MePTCDI im Heliumtropfen spektroskopiert. Aus den Absorptionsspektren lassen sich einerseits Informationen über die Wechselwirkung zwischen eingelagertem Molekül und der Heliumumgebung als auch andererseits über die vibronischen Eigenschaften der Moleküle selbst schließen.

Die Helium-Tröpfchen werden in einer Düsenstrahlexpansion von Helium bei hohen Drücken und niedrigen Düsentemperaturen aus einer kleinen Düsenöffnung in das Vakuum erzeugt. Die entstehenden Tropfen sammeln auf ihrem weiteren Weg in einer Ofenzelle die Moleküle durch inelastische Stöße auf. Anschließend wird der dotierte Tröpfchenstrahl mit einem Laserstrahl gekreuzt. Die Absorption eines Photons führt zu einer Anregung des Moleküls im Helium-Tröpfchen aus dem elektronischen Grundzustand in einen angeregten elektronischen Zustand.

Die Erzeugung und die Eigenschaften der Helium-Tröpfchen wie Temperatur, Geschwindigkeits- und Größenverteilung sowie das Einlagern von Fremdteilchen ist in den letzten Jahren ausführlich untersucht worden. Die Beschreibung der Eigenschaften und der Erzeugung von Helium-Tröpfchen wird im Folgenden auf das Wesentliche reduziert. Die Einlagerung der Moleküle und deren Komplexe wird ausführlicher diskutiert, da anhand dieser Methode die Größe der Komplexe im Helium-Tröpfchen bestimmt werden kann. Das letzte Kapitel soll die besonderen Vorteile der Spektroskopie an Molekülen in Helium-Tröpfchen in Kombination mit schmalbandigen Lasern verdeutlichen. Sie liefert grundlegende Informationen sowohl über die Eigenschaften der Helium-Tröpfchen als auch über die eingelagerten Moleküle und deren Komplexe.

2.2 Erzeugung und Eigenschaften von Helium Nanotröpfchen

Das Gas verlässt während der Expansion den Vorratsbehälter unter idealen Bedingungen ohne Kondensation oder Stöße mit der Wand durch die

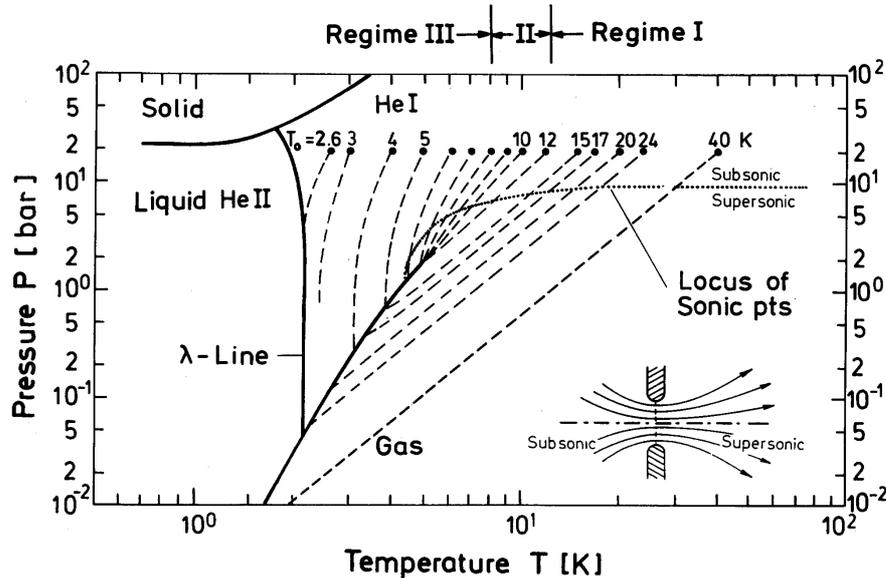


Abbildung 1: Druck-Temperatur-Phasendiagramm von Helium in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die gestrichelten Linien zeigen die Expansion aus einer $5\ \mu\text{m}$ Düse bei verschiedenen Anfangsbedingungen P_0 und T_0 entlang verschiedener Isentropen (aus [BKN⁺90]).

Düse und durchläuft eine (adiabatische) isentrope Expansion. In Abbildung 1 ist ein Druck-Temperatur-Phasendiagramm dargestellt [BKN⁺90]. Anhand dieses Phasendiagramms werden die besonderen Eigenschaften des Heliums deutlich. Aufgrund der schwachen van der Waals-Wechselwirkung der Helium-Atome besitzen sie bei sehr niedrigen Temperaturen eine annähernd gleiche potentielle und kinetische Energie und führen demzufolge eine starke Nullpunktsbewegung aus. Eine Konsequenz ist, dass Helium unter Normaldruck bis zu Temperaturen $T \rightarrow 0$ flüssig bleibt und sich erst bei einem Druck von ca. 25 bar verfestigt. Damit ist Helium das einzige Element, das keinen Tripelpunkt besitzt. Allerdings gibt es bei einer Temperatur $T_\lambda = 2,172\ \text{K}$ unter Normaldruck einen einzigartigen Phasenübergang von dem normalflüssigen in den supraflüssigen Zustand. Im Druck-Temperatur Phasendiagramm ist die normalflüssige Phase von der supraflüssigen durch die sogenannte λ -Linie getrennt.

Im Phasendiagramm sind verschiedene Startbedingungen für die Expansion des Gases aus einer $5\ \mu\text{m}$ Düse eingezeichnet. Der Stagnationsdruck vor der Düse beträgt jeweils $P_0 = 20\ \text{bar}$ und es sind durch die gestrichelten Linien

die Isentropen der Expansion bei verschiedenen Düsentemperaturen dargestellt. Die Startbereiche der Expansion können in drei Teile unterteilt werden. Das Regime I ist der Bereich der unterkritischen Expansion, in der die Isentropen die Phasenlinie aus der Gasphase in die flüssige Phase schneiden. In diesem Bereich verhält sich das Helium wie ein ideales Gas und die Isentropen sind durch die Geraden:

$$p \cdot T^{-\gamma/(\gamma-1)} = p_0 \cdot T_0^{-\gamma/(\gamma-1)} \quad (1)$$

gegeben, wobei γ der Adiabatenkoeffizient ist und das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten c_P bei konstantem Druck und c_V bei konstantem Volumen angibt. Treffen die Geraden der Isentropen auf die Phasengrenze zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase, so entstehen Helium-Tröpfchen durch Kondensation aus der Gasphase. Erfolgt die Expansion bei sehr niedrigen Düsentemperaturen aus dem Regime III, so bezeichnet man diese als überkritische Expansion. Hier weichen die Isentropen aufgrund des steilen Anstiegs der Wärmekapazität an der λ -Linie sehr stark von dem Verhalten eines idealen Gases ab. Sie sind daher gekrümmt und schneiden die Phasenlinie aus der flüssigen Seite kommend. In der Düse befindet sich zum Zeitpunkt der Expansion bereits flüssiges Helium und die Tropfenbildung entsteht durch eine Zerstäubung beim Austritt der Flüssigkeit aus der Düse. Das Regime II wird als der Bereich der kritischen Expansion bezeichnet. Die Isentropen passieren in der Nähe des kritischen Punktes bei $T_c = 5,2 \text{ K}$ und $p_c = 2,2 \text{ bar}$ die Phasenlinie. Hier findet ein Übergang des Tröpfchenbildungsprozesses von der Gasphasenkondensation zur Flüssigkeitsexpansion statt. Die in dieser Arbeit erzeugten Tropfen wurden ausschließlich in einer unterkritischen Expansion erzeugt.

Weitere wichtige Charakteristika der Helium-Tröpfchen sind deren Größe, die Geschwindigkeitsverteilung im Strahl und dessen Temperatur. Je weiter die Expansion des Helium-Gases bis zum Erreichen der Phasenlinie fortgeschritten ist, desto kleiner werden die Tropfen. Allgemein ist die mittlere Clustergröße in Düsenstrahlexperimenten von drei Parametern, dem Stagnationsdruck P_0 , der Düsentemperatur T_0 und der Düsenöffnung d , abhängig. Das Skalierungsgesetz [Hab94] für die mittlere Größe \bar{N} der Cluster in Abhängigkeit der drei Startparameter der Expansion ist durch:

$$\bar{N} \propto \frac{P_0 \cdot d^{1,5}}{T_0^{2,4}} \quad (2)$$

gegeben. Die Clustergröße ist eine Größenverteilung, die einer Log-Normalverteilung entspricht. Sie konnte experimentell aus der Ablenkung des Clu-

2. Experimentelle Grundlagen

sterstrahls nach Streuung an einem Sekundärstrahl bestimmt werden:

$$P_N(N) = \frac{1}{N\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(\ln N - \mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (3)$$

wobei μ die Position des Maximums und σ die Breite der Verteilung angeben. Aus Streuexperimenten ergibt sich für den Tröpfchenstrahl der empirische Zusammenhang von mittlerer Tröpfchengröße \bar{N} und der Halbwertsbreite der Verteilung [LST93]:

$$\Delta N_{1/2} = 0,88 \cdot \bar{N}. \quad (4)$$

Abbildung 2 zeigt die mittlere Tropfengröße und den mittleren Tropfendurchmesser in Abhängigkeit von der Düsentemperatur sowie dem Stagnationsdruck bei einer Expansion aus einer $5\ \mu\text{m}$ Düse. Gut zu erkennen ist der Bereich der kritischen Expansion, der bei einer Tropfengröße von $2 \cdot 10^4$ Helium-Atomen einsetzt. Der Durchmesser der Tropfen variiert je nach den Startbedingungen zwischen 10 und $10^7\ \text{\AA}$.

Bei einer Düsenstrahlexpansion kühlt der sich bildende Cluster durch Mehrfachstöße stark ab und die Cluster können ihre Geschwindigkeit aneinander angleichen. Cluster, die um mehr als den Kollimationswinkel von der z-Achse herausgestreut werden, können einen Skimmer nicht mehr passieren. Aus einer breiten Geschwindigkeitsverteilung, die durch eine modifizierte Maxwell-Boltzmannverteilung [Sco88] gegeben ist, wird eine schmale Verteilung der Geschwindigkeit der Cluster erreicht:

$$f(v) \propto v^3 e^{-\frac{(v-u)^2}{\alpha^2}}, \quad (5)$$

wobei v die Geschwindigkeit der Cluster um die mittlere Geschwindigkeit u und α ein Maß für die Breite der Verteilung ist. Sie ist gegeben durch:

$$\alpha = \sqrt{2kT_{\parallel}/m_{He}}, \quad (6)$$

wobei T_{\parallel} die parallele Temperatur des Clusterstrahls und m_{He} die Masse eines Helium-Atoms ist. Oft gibt man für die Geschwindigkeitsverteilung ein Geschwindigkeitsverhältnis, das sogenannte *speed ratio* S , an:

$$S = \frac{u}{\alpha}. \quad (7)$$

Aus massenspektroskopischen Messungen und deren Flugzeitverteilungen konnten Buchenau *et al.* [BKN⁺90] bei Düsentemperaturen von $5\text{--}20\ \text{K}$, einem Düsendurchmesser von $5\ \mu\text{m}$ und einem Stagnationsdruck von $20\ \text{bar}$ Werte für $S=100\text{--}200$ ermitteln, was einer Breite von $0,5\text{--}1\%$ entspricht.

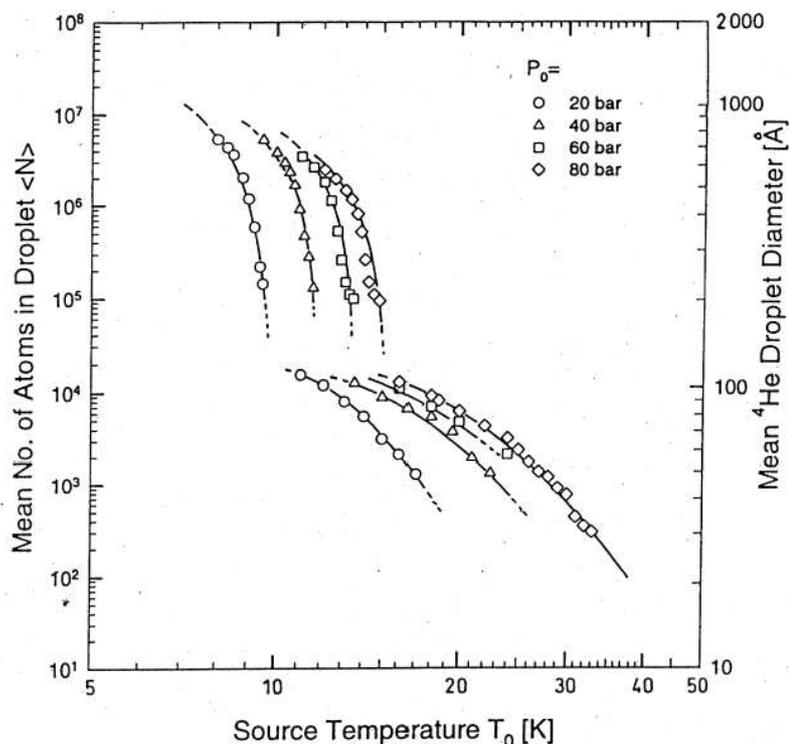


Abbildung 2: Darstellung der mittleren Tröpfchengröße und des mittleren Tröpfchendurchmessers in Abhängigkeit der Düsentemperatur. Der Düsendurchmesser beträgt wiederum $5 \mu\text{m}$ [FHH⁺03].

Die mittlere Geschwindigkeit der Cluster beträgt zwischen $\bar{v} = 500 \text{ m/s}$ für eine Tropfengröße von $\bar{N} < 1000$ und $\bar{v} = 350 \text{ m/s}$ für $\bar{N} \approx 20000$.

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Helium-Tröpfchen ist deren Temperatur und die Möglichkeit der Dotierung mit Fremdatomen oder Molekülen. Die Simulation der rotationsaufgelösten Spektren an den Sondenmolekülen wie SF_6 [HMTV95], [HMTV96b] und OCS führte zu einer Temperatur der Tropfen von 380 mK . Die Tropfen kühlen ab, indem einzelne Helium-Atome von der Oberfläche abdampfen. Jedes Atom, das den Tropfen verlässt, entzieht ihm einen Energiebetrag von etwa $E_0 = 7 \text{ K}$, der Bindungsenergie eines Helium-Atoms an den Tropfen. Der Tropfen erreicht seine Endtempe-

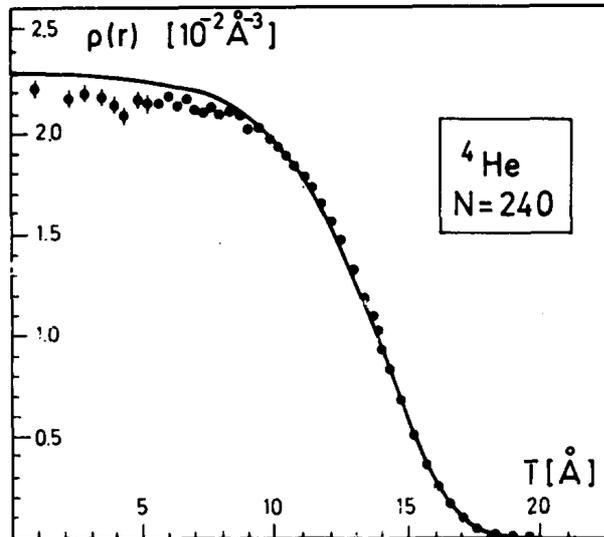


Abbildung 3: Radiales Dichteprofil undotierter Helium-Tröpfchen für eine Größe von 240 Atomen nach Dichtefunktionalrechnungen aus [ST87].

ratur nach einigen 10^{-6} s [BS90]. Entscheidende Hinweise auf die Superfluidität der Tropfen lieferten Absorptionsmessungen des elektronischen $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs des Glyoxal Moleküls im Helium-Tröpfchen. Aus der Form des Phononenflügels und einer charakteristischen Lücke zwischen diesem und dem rein elektronischen Übergang des Moleküls sowie der freien Rotation der Moleküle im Helium-Tröpfchen konnte eindeutig auf deren Superfluidität geschlossen werden. Eine genauere Beschreibung der Spektroskopie an Molekülen in Helium-Tröpfchen folgt in Kap. 2.4.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Helium-Tröpfchen, deren Dichteprofil, konnte aus Streuexperimenten gewonnen werden. Die Messung der klassischen integralen Streuquerschnitte der Tropfen zeigte, dass die Teilchendichte der Tropfen im Mittel kleiner ist als die entsprechenden Dichten der Flüssigkeiten [HTD98]. Abbildung 3 zeigt ein mittels Dichtefunktionalrechnungen erzeugtes Dichteprofil eines Helium-Tröpfchens bestehend aus $N=240$ Atomen [ST87]. Man erkennt, dass die Dichte im Innern der Tropfen gleich der Dichte des flüssigen Heliums ist ($\rho = 0,0219 \text{ \AA}^{-3}$). Eine insgesamt geringere Dichte des Tropfens als die Dichte des flüssigen Heliums resultiert aus der sanften Abnahme der Dichte an der Tropfenoberfläche innerhalb einiger \AA . Nimmt man einen sphärischen Tropfen an, so erhält man eine Proportionalität des Tropfenradius zu $N^{1/3}$. Mit den gegebenen Teilchendichten ρ erhält

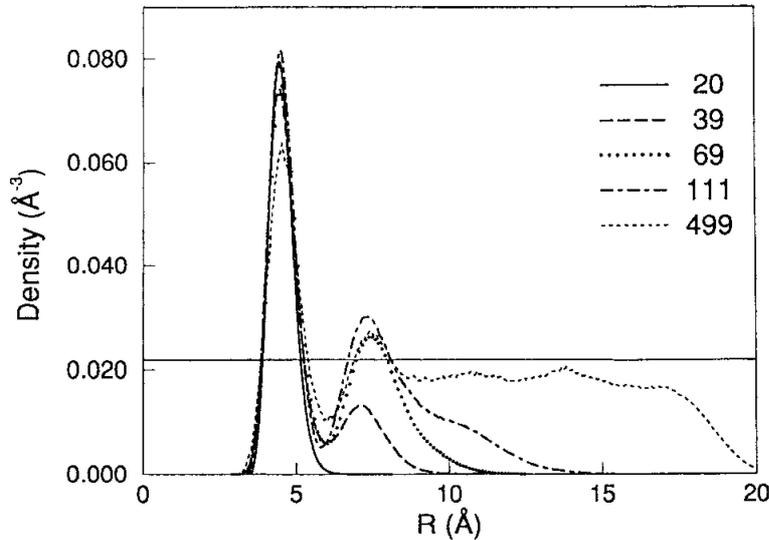


Abbildung 4: Radiales Dichteprofil eines mit dem Molekül SF_6 dotierten Helium-Tröpfchens für verschiedene Tröpfchengrößen $N=20, \dots, 499$ aus einer Quanten-Monte-Carlo-Simulation [BW93]. Die durchgezogene Linie ist die Teilchendichte des flüssigen Heliums. Das Molekül ist im Innern des Tröpfchens bei $R < 1\text{\AA}$ lokalisiert.

man für den Radius der Tropfen:

$$R = 2,22 \text{\AA} \cdot N^{1/3}. \quad (8)$$

Wird ein Fremdteilchen in den Tropfen eingelagert, so ändert sich das Dichteprofil deutlich. Abbildung 4 zeigt ein mittels einer Quanten-Monte-Carlo-Simulation berechnetes radiales Dichteprofil eines mit dem Molekül SF_6 dotierten Tropfens. Die Rechnung zeigt, dass sich das Molekül in das Zentrum des Tropfens einlagert und von mehreren Schalen erhöhter Helium-Dichte umgeben ist. Diese *Schneeball*-Strukturen resultieren aus einer attraktiven Wechselwirkung der Moleküle mit der Heliumumgebung. In der ersten Schale ist die Heliumdichte um einen Faktor vier größer als in den weiteren Schalen, dessen Dichte nach außen immer geringer wird. Experimentell wurde diese Schalenstruktur anhand von Anregungsspektren an SF_6 dotierten Helium-Tröpfchen bestätigt [HPS⁺99]. Neuere *Path Integral Rechnungen* zeigen [KHP⁺00], dass die Wechselwirkung der Atome oder Moleküle mit der ersten Schale erhöhter Helium-Dichte nicht a priori die Superfluidität des Tropfens aufheben.

Eine Ausnahme hinsichtlich des Einlagerungsortes bilden Alkali-Atome, die aufgrund der repulsiven Wechselwirkung des äußeren Elektrons mit dem Helium Blasen bilden. Dotiert man Helium-Tröpfchen mit Alkali-Atomen, so werden diese nicht im Zentrum des Tropfens gelöst, sondern bilden eine Mulde auf der Oberfläche aus [SHC⁺96].

2.3 Einlagerung von Atomen und Molekülen in Helium-Tröpfchen

Atome oder Moleküle lassen sich in Helium-Tröpfchen durch vollständig inelastische Stöße in einer Streukammer oder in einer separaten Streuzelle einlagern. Eine weitere Möglichkeit der Dotierung der Tröpfchen mit schwer zu verdampfenden Metallatomen ist die Methode der Laserverdampfung [CMS03].

Sind die eingelagerten Atome oder Moleküle Materialien mit einem hohen Dampfdruck, wird als Streuzelle ein Ofen oder Ofensystem verwendet. Innerhalb des Ofens lässt sich über den Partialdruck eine konstante Teilchendichte n einstellen. Stößt ein Helium-Tröpfchen im Flug durch die Ofenzelle mit einem Fremdteilchen, so ist sein Einfangquerschnitt σ_{cap} in guter Näherung gleich dem geometrischen Querschnitt σ_{geom} der Tropfen und damit [LST93]:

$$\sigma_{cap} \propto N^{2/3}. \quad (9)$$

Legt das Helium-Tröpfchen die Strecke dz in der Ofenzelle zurück, so ist die Wahrscheinlichkeit für den Einfang eines Fremdteilchens gegeben durch:

$$P_{cap}dz = \sigma_{cap}ndz. \quad (10)$$

Es sei $P_k(z)$ die Wahrscheinlichkeit, dass ein Helium-Tröpfchen in der Strecke z gerade k Teilchen aufgenommen hat, so gilt nach der Flugstrecke dz :

$$P_k(z)dz = P_{k-1}(z)\sigma_{cap}ndz - P_k(z)\sigma_{cap}ndz, \quad (11)$$

wobei der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung die Wahrscheinlichkeit für die Aufnahme eines weiteren Teilchens in dem Helium-Tröpfchen darstellt, in dem sich bereits $k-1$ Teilchen befinden. Der letzte Term berücksichtigt den Einfang eines weiteren Teilchens im Tropfen, der bereits k Teilchen enthält. Die Lösung dieses gekoppelten Differentialgleichungssystems für $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ Fremdteilchen ist durch eine Poissonverteilung gegeben:

$$P_k(z) = \frac{(\sigma_{cap}nz)^k}{k!} \cdot \exp(-\sigma_{cap}nz). \quad (12)$$

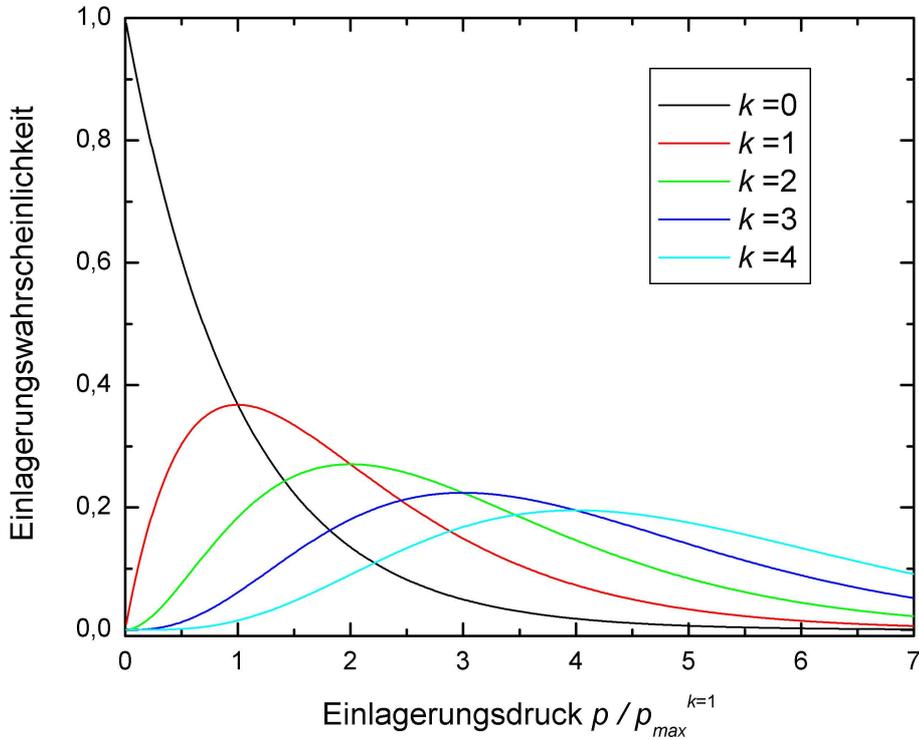


Abbildung 5: Poissonverteilungen für die Einlagerung mehrerer Moleküle in den Helium-Tropfen als Funktion des Partialdrucks p in Vielfachen des optimalen Drucks p_{max} des Monomers ($k=1$).

Anhand des idealen Gasgesetzes $p = nk_B T_{Ofen}$ ist der Einlagerungsdruck für k Teilchen gleich

$$p(k) = k \cdot \frac{k_B T_{Ofen}}{\sigma_{cap} L}. \quad (13)$$

Wie in Abbildung 5 ersichtlich wird, ist eine Eigenschaft der Poissonstatistik, dass selbst bei optimalen Einlagerungsbedingungen für ein Fremdteilchen nur $P_1 = e^{-1} \simeq 37\%$ der Helium-Tröpfchen mit genau einem Teilchen dotiert sind und gleichzeitig $P_2 = e^{-2} \simeq 14\%$ ein zweites Teilchen aufgenommen haben. Für kleine Dichten n des Streugases und damit für kleine Partialdrücke ist die Einlagerungswahrscheinlichkeit

$$P_k \propto p^k. \quad (14)$$

Experimentell wird mit dem Laser auf einer Absorptionslinie des zu untersuchenden Komplexes eingestrahlt und das Fluoreszenzlicht in Abhängigkeit

des Partialdrucks in der Ofenzelle gemessen. Spektroskopisch wurden so erfolgreich eine Mehrzahl von Komplexen kleinerer Moleküle identifiziert [LST95, NM99b]. Die Poissonverteilungen sind somit ein wichtiges Hilfsmittel, um die Größe des eingelagerten atomaren oder molekularen Komplexes zu untersuchen.

Der Einlagerungsprozeß

Bei der Herleitung der Poissonstatistik wurde angenommen, dass sich der Einfangquerschnitt σ_{cap} bei dem Einfang mehrerer Fremdteilchen nicht ändert. Hierbei wird jedoch dem Helium-Tröpfchen Energie zugeführt, die den Tropfen erhitzt und durch Abdampfen einiger Helium-Atome wieder freigesetzt wird. Nach etwa 10^{-7} s ist der Cluster erneut auf seine ursprüngliche Temperatur von 380 mK abgekühlt [BS90]. Aufgrund des Kühlprozesses durch Abdampfen einiger Helium-Atome von der Oberfläche des Tropfens, ist die Temperatur des dotierten Tropfens unabhängig von der Art der Moleküle. Für relativ große Tropfen von $N > 1000$ Atomen ist die Bindungsenergie eines einzelnen Helium-Atoms in guter Näherung unabhängig von der Tropfengröße N [CK95]. Die Helium-Atome besitzen eine Bindungsenergie von $E_{bind}^{He} = 7,15 \text{ K} = 5,0 \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund von Gleichung 9 erkennt man, dass mit einer Größenabnahme auch eine Abnahme des Einfangquerschnitts für die Fremdteilchen einhergeht. Die im Mittel in den Tropfen deponierte Energie setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen:

$$E_{ges}(T_S) = \langle E_{kin} \rangle_{T_S} + E_i(T_S) + E_{bind} + E_{comp}, \quad (15)$$

wobei $\langle E_{kin} \rangle_{T_S}$ der mittleren kinetischen Energie der Relativgeschwindigkeit des Streugasteilchens bei dem Stoß, $E_i(T_S)$ der mittleren Energie des Streugasteilchens, E_{bind} der Bindungsenergie des Teilchens an dem Tropfen und E_{comp} der Bindungsenergie des atomaren/molekularen Komplexes im Helium-Tröpfchen bei der Einlagerung von mehreren Fremdteilchen entspricht.

Die Stoßenergie, die aus der Relativbewegung von Helium-Tröpfchen und Streugasteilchen resultiert, setzt sich unter der Annahme eines senkrechten Stoßes und einer sehr viel kleineren Masse des streuenden Teilchens im Vergleich zur Masse des Helium-Tröpfchens $m_{Teilchen} \ll m_{He}$ aus folgenden Anteilen zusammen:

$$\langle E_{kin} \rangle_{T_S} \approx \frac{1}{2} m_{Teilchen} (w^2 + v_{He}^2) = k_B T_S + \frac{1}{2} m_{Teilchen} v_{He}^2, \quad (16)$$

wobei w und v_{He} die Geschwindigkeiten des Streugasteilchens und des Helium-Tröpfchens sind. Bei der Einlagerung eines SF_6 -Moleküls wird eine mittlere kinetische Energie $E_{kin} = 1200 \text{ cm}^{-1}$ in den Tropfen deponiert. Bei der

Einlagerung der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle Pentazen ($C_{24}H_{14}$), PTCDA ($C_{24}H_8O_6$) und MePTCDI ($C_{26}H_{14}N_2O_4$) beträgt die mittlere Stoßenergie $E_{kin}=2800\text{ cm}^{-1}$, 3500 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} für die Moleküle. Infolge dessen werden im Fall des SF_6 -Moleküls 240, des Pentazen Moleküls 560, des PTCDA Moleküls 700 und des MePTCDI Moleküls 740 Helium-Atome von dem Tropfen abgedampft.

Moleküle besitzen aufgrund ihrer Rotations- und Schwingungsanregungen zusätzliche innere Energie E_i . Die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade thermalisieren im Tropfen, was zu einem weiteren Abdampfen von einzelnen Helium-Atomen führt. Für das Molekül SF_6 wurde eine Energie von ca. 900 cm^{-1} abgeschätzt [Pör01]. Nach dem Einfang des Moleküls wird es im Tropfen gelöst, und die Bindungsenergie E_{bind} wird freigesetzt und an den Tropfen übertragen. Für SF_6 wurde diese zu 430 cm^{-1} bestimmt [Dal94]. Bisher existieren keine Rechnungen hinsichtlich der Bindungsenergie der Moleküle Pentazen, PTCDA und MePTCDI an den Helium-Tröpfchen.

Der letzte Term von Gleichung 15 berücksichtigt den Einfang mehrerer Fremdteilchen durch den Tropfen. Es können sich molekulare Komplexe im Innern des Tropfens bilden [HMTV96b], und die hierbei freigesetzte Bindungsenergie wird erneut an den Tropfen übertragen. Handelt es sich bei den eingelagerten Komplexen um kovalent gebundene Moleküle, dessen Bindungsenergie im Bereich von einigen eV liegt, so kann dies zu einem vollständigem Verdampfen des Tropfens führen.

2.4 Spektroskopie an Atomen und Molekülen in Helium-Tröpfchen

Die Helium-Tröpfchen als Matrix zur Molekülspektroskopie besitzen einige Vorteile zu der Spektroskopie von Molekülen in festen Kryomatrizen wie Ar , Ne oder N_2 , da Helium auch für $T \rightarrow 0$ flüssig bleibt. Infolgedessen sind die Helium-Tröpfchen eine besonders weiche, isentrope und sehr kalte Matrix, so dass im Gegensatz zur Spektroskopie von Molekülen in festen Edelgasmatrizen die Spektren keine inhomogenen Verbreiterungen aufgrund der verschiedenen Einlagerungsplätze in der Matrix aufweisen. Die molekularen Spektren in Helium-Tröpfchen zeigen im Vergleich zu den Spektren in festen Matrizen sehr scharfe Linien der molekularen Übergänge. Die Moleküle eignen sich daher als Sondenteilchen in den Helium-Tröpfchen und geben so detaillierte Informationen über die Heliumumgebung und ihrer Wechselwirkung mit dem Molekül preis. Andererseits ermöglicht die sehr kalte Heliumumgebung die hochauflösende Spektroskopie von größeren Molekülen und ihrer Komplexe. Eine große Anzahl von Molekülen und Molekülkomplexen im Helium-

Tröpfchen wurden in den letzten Jahren mit unterschiedlichen spektroskopischen Verfahren untersucht. Als erstes Molekül wurde von der *Scoles* Gruppe die ν_3 -Käfigschwingung des SF_6 -Moleküls in Helium-Tröpfchen spektroskopiert [GSS92]. Sie benutzten einen Linien-abstimmbaren CO_2 Laser und erhielten ein Infrarot-Absorptionsspektrum, das sehr scharfe Absorptionslinien von $\delta\nu < 0,25 \text{ cm}^{-1}$ aufwies und somit einen ersten Hinweis auf ein ungewöhnliches Verhalten der Helium-Tröpfchen gab. Die Ergebnisse konnten bestätigt und verbessert werden, indem ein durchstimmbarer Infrarot-Diodenlaser mit einer spektralen Auflösung von 100 MHz ($0,03 \text{ cm}^{-1}$) verwendet wurde [HMTV95]. Das Spektrum des Moleküls zeigte die gleiche Rotationsstruktur wie das des Moleküls in der Gasphase. Aufgrund der Wechselwirkung des Moleküls mit der flüssigen Heliumumgebung sind die Rotationskonstanten gegenüber der Gasphase reduziert. Simulationsrechnungen zeigten, dass die Symmetrien bei diesen kleinen Molekülen erhalten sind und sie daher im Helium-Tröpfchen quasi frei rotieren können. Dieses wurde mit der theoretisch erwarteten Superfluidität der Helium-Tröpfchen in Zusammenhang gebracht [SKC89]. Aus diesen rotationsaufgelösten Spektren konnte auf die Tröpfchentemperatur geschlossen werden. Aus der Intensitätsverteilung der Rotationslinien ergab sich eine Tröpfchentemperatur von $T_{rot} = 380 \text{ mK}$ [HHTV97, HPS⁺99]. Es wurde eine reduzierte Rotationskonstante um einen Faktor 2,8 gemessen, der als ein erhöhtes effektives Trägheitsmoment des rotierenden Moleküls im Helium interpretiert wurde. In einem ersten Erklärungsversuch rotieren acht feste Helium-Atome mit dem SF_6 -Molekül mit. Dieses klassische Bild lieferte erstaunliche Übereinstimmung mit dem Experiment [HMTV95]. Quantenmechanische Diffusions-Monte-Carlo-Rechnungen des Systems aus einem SF_6 -Molekül und eines Helium-Tröpfchens zeigen, dass durch die Kopplung der Drehimpulse von Molekül und Tröpfchen einzelne Helium-Atome der Rotation des SF_6 -Moleküls adiabatisch folgen können. Sie passen sich instantan der langsamen Bewegung des Moleküls an [LFW99]. Aus den Rechnungen ergibt sich, dass nur Atome aus der ersten Schale der Rotation folgen können [LFW99]. Ein weiteres Modell, das zur Erklärung der reduzierten gemessenen Intensitäten der Rotationskonstanten kleiner Moleküle im Helium-Tropfen herangezogen wird, ist das *hydrodynamische Modell* [CCR⁺99, LC02]. In diesem Modell wird die Annahme gemacht, dass die Helium Teilchendichte des Tropfens adiabatisch der Rotation des Moleküls folgen kann. Neben der radialen Auslenkung der Helium-Atome aus der ersten Schale werden hier zusätzlich die Teilchenströme um das Molekül herum berücksichtigt. Mit Hilfe dieses Modells wurden die erhöhten effektiven Trägheitsmomente der Moleküle HCN , DCN , $HCCH$, $HCCCH_3$, OCS , $HCCCN$ und $(HCN)_2$ im Heliumtropfen mit denen der freien Moleküle verglichen [CCR⁺99]. Es stellte sich heraus, dass die berechneten veränderten

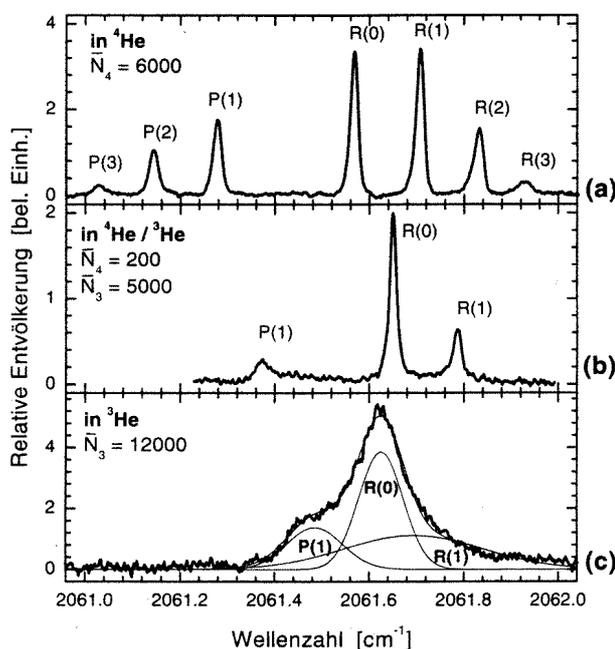


Abbildung 6: Anregungsspektrum des linearen Moleküls OCS in a) reinen ${}^4\text{He}$ -, b) in gemischten ${}^4\text{He}/{}^3\text{He}$ - und in c) reinen ${}^3\text{He}$ -Tropfen [GTV98]. Die mittleren Tropfengrößen sind in den einzelnen Spektren angegeben.

Trägheitsmomente im Helium-Tropfen im *hydrodynamischen Modell* entscheidend von der Heliumdichte im Tropfen abhängen [LC02].

Ein weiteres Molekül, das im Helium-Tröpfchen untersucht wurde, ist das lineare Molekül OCS. Gemessen wurde die antisymmetrische ν_3 -Streckschwingung im Spektralbereich von $5\ \mu\text{m}$. Wegen seiner Linearität ergibt sich ein einfaches Anregungsspektrum aus einem P- und R-Zweig mit nur einigen wenigen thermisch besetzten Rotationsniveaus. Um den Einfluss der Heliumumgebung auf das Spektrum zu testen, wurden nicht nur reine ${}^4\text{He}$ -, sondern auch gemischte ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ - und reine ${}^3\text{He}$ -Tröpfchen erzeugt und die entsprechenden Anregungsspektren für das OCS-Molekül gemessen [GTV98]. Abbildung 6 zeigt die Rotationsspektren des OCS-Moleküls in den verschiedenen Tröpfchen. Der Q-Zweig ist in der Gasphase aus Symmetriegründen verboten und tritt auch nicht in dem Spektrum im ${}^4\text{He}$ -Tröpfchen auf, d.h., auch bei diesem Molekül bleibt seine Symmetrie im Helium-Tröpfchen erhalten. Um einen Vergleich zu einem Spektrum des OCS-Moleküls in einer normalen Flüssigkeit zu erhalten, wurden die OCS-Moleküle in ${}^3\text{He}$ -Tröpfchen eingelagert. Aus den relativen Linienintensitäten lässt sich eine

Tröpfchentemperatur der ^3He -Tröpfchen von $T_{rot}=0,15$ K ableiten. Die ^3He -Tröpfchen haben eine Größe von ca. 5000 Helium-Atomen und sind in einem normalflüssigen Zustand [GTV98]. Man erhält breite Absorptionsspektren, wie sie für Anregungsspektren in einer normalflüssigen Matrix typisch sind. Aufgrund der Zerstörung der quantenmechanischen Phaseninformation bei der Rotation durch Stöße mit den Flüssigkeitspartikeln werden die Spektren breit und einzelne Rotationslinien können nicht mehr aufgelöst werden. Durch die Addition einzelner ^4He -Atome, die das eingelagerte Molekül umgeben, zu einem mit OCS dotierten ^3He -Tropfen konnte der Übergang der beiden Systeme experimentell untersucht werden. Ab einer Anzahl von etwa 60 ^4He -Atomen um das eingelagerte Molekül ist eine Rotationsstruktur in den Anregungsspektren erkennbar, die ab einer Anzahl von 100 ^4He -Atomen deutlich ausgeprägt ist [GTV98].

Spektroskopisch wurden auch die Alkaliatome Natrium, Kalium und Lithium [SHC⁺96] im Helium-Tröpfchen untersucht. Aufgrund ihrer repulsiven Wechselwirkung mit der Heliumumgebung befinden sich diese auf der Oberfläche der Tropfen. Die Spektren zeigen eine blauverschobene asymmetrische Verbreiterung der entsprechenden atomaren Übergänge, was mit Hilfe des Blasenmodells erklärt werden konnte. Dieses Modell wurde für die Erklärung der Absorptions- und Emissionsspektren von Atomen wie Barium, Cäsium und Magnesium in einer superfluiden ^4He -Flüssigkeit verwendet [TSKY93]. Eine ausführliche Interpretation der Spektren der Alkali Atome angelagert an Helium-Tröpfchen befindet sich in [SHES95a, SHES95b]. Die Untersuchung von Erdalkali -Atomen wie Strontium, Calcium und Barium [SML97, SML99] folgte in unserer Bielefelder Arbeitsgruppe. Auch sie wiesen ein starkes blauverschobenes asymmetrisches Absorptionsspektrum auf, was mit dem Blasenmodell erklärt werden konnte.

Ein weiterer Schwerpunkt unserer Arbeitsgruppe in Zusammenarbeit mit dem Max-Born Institut in Berlin liegt in der Untersuchung der Dynamik von Alkali-Molekülen auf Helium-Tröpfchen [SMH⁺99]. Auch die Anlagerung von Alkali-Clustern bis zu einer Anzahl von 20 in dem Fall von Natrium und Kalium, konnten massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Diese Cluster befinden sich in Hochspin-Zuständen, denn aufgrund der hohen Bindungsenergie kovalent gebundener Alkalicluster würde der gesamte Tropfen verdampfen [SCSS04]. Da die in dieser Arbeit untersuchten organischen Moleküle im Zentrum des Helium-Tröpfchens gelöst sind, wird hier auf eine ausführliche Diskussion dieser Ergebnisse verzichtet.

Im Folgenden soll demonstriert werden, wie sich sogar sehr große biologische Moleküle in den Helium-Tröpfchen einlagern lassen. Der Unterschied zu den entsprechenden Gasphasenspektren wird herausgestellt. Ein Beispiel

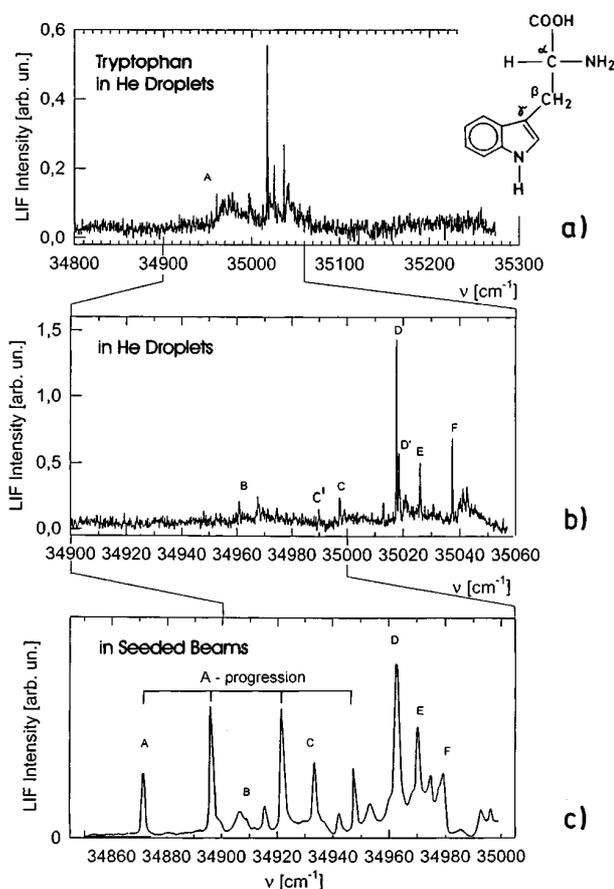


Abbildung 7: Anregungsspektrum der Aminosäure Tryptophan a), b) in Helium-Tröpfchen und c) im Molekularstrahl [PWI⁺88]. Ein-gezeichnet sind die spektralen Banden der unterschiedlichen Konformere (A-F) und die Strukturformel [LTV99].

einer Spektroskopie eines großen biologischen Moleküls, dem Tryptophan, in Helium-Tröpfchen zeigt Abbildung 7. Die Struktur des Moleküls ist in der rechten oberen Ecke dargestellt. In den Spektren ist klar zu erkennen, dass die im Molekularstrahl identifizierten Konformere auch im Helium-Tröpfchen vorhanden sind. Sie weisen allesamt im Helium-Tröpfchen schmalere Linien auf, deren Auflösung allein durch den anregenden Laser begrenzt sind. Genauere Informationen konnten über die Wechselwirkung der einzelnen Konformere mit der Heliumumgebung nicht gewonnen werden, da eine rotationsaufgelöste Messung mit sehr schmalbandigen Lasern nicht durchgeführt wurde. Eine Auflistung aller bislang mittels elektronischer Anregungsspektroskopie

2. Experimentelle Grundlagen

untersuchten großen Moleküle findet man in Ref. [SV01]. Die gewonnenen Spektren zeigen allesamt deutlich schmalere Strukturen als die vergleichbaren Spektren in Molekularstrahlexperimenten. Folglich scheint die Methode der *Helium Nanodroplet Isolation Spectroscopy* (HENDI) eine universelle, für die hochauflösende Molekülspektroskopie sehr gut geeignete Methode zu sein.

3 Experimenteller Aufbau

Die Erzeugung der Helium-Tröpfchen und deren Dotierung mit Molekülen wurde an einer Molekularstrahlapparatur durchgeführt. Die Methode der Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF) wurde an dem System Helium-Tröpfchen-Molekül angewandt, um elektronische Anregungsspektren des Moleküls oder deren Oligomere im Helium-Tröpfchen zu erhalten. Im Folgenden wird sowohl die Molekularstrahlapparatur als auch die verwendeten Lasersysteme und der optische Aufbau dargestellt. Der Meßelektronik, Datenaufnahme und -verarbeitung ist ein eigenes Kapitel gewidmet.

3.1 Die Molekularstrahlapparatur

Die verwendete Vakuumapparatur besteht im Wesentlichen aus vier differentiellen Pumpstufen. Abbildung 8 zeigt den schematischen experimentellen Aufbau mit Angabe der einzelnen Vakuumkammern. Die drei ersten Kammern sind entsprechend ihrer Funktionsweise als Quellenkammer, Ofenkammer und Anregungskammer benannt. Den Abschluß des Experimentes bildet ein Langmuir-Taylor Oberflächenionisationsdetektor zum Nachweis von Alkali- und Erdalkali-Atomen dotierten Helium-Tröpfchen. Die ersten beiden Kammern werden durch ein System von Öldiffusionspumpen mit entsprechenden Vorpumpen und die dritte Kammer aus einer Kombination aus Turbomolekular- und Vorpumpe gepumpt. Tabelle 1 zeigt die gemäß der Anzeigeräte (Ionisationsvakuummeter: IonVac IM 210) gemessenen Drücke in den einzelnen Kammern ohne und mit Helium-Tröpfchenstrahl für typische Expansionsbedingungen $T_0 = 17\text{ K}$, $P_0=55\text{ bar}$ und einer Düsenöffnung von $d = 10\text{ }\mu\text{m}$, was einer Tropfengröße von etwa 20000 Helium-Atomen entspricht.

Kammer	Basisdruck ohne Strahl	Basisdruck mit Strahl
Quellenkammer	$8 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$	$3 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$
Ofenkammer	$1 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$	$2 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$
Streukammer	$1 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$	$1 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$
Detektorkammer	$2 \cdot 10^{-8}\text{ mbar}$	$3 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$

Tabelle 1: Typische Enddrücke in den einzelnen Vakuumkammern mit und ohne Helium-Tröpfchenstrahl

Die Quellenkammer wird von einer Öldiffusionspumpe (Leybold DIP 8000) mit einer nominellen Pumpleistung von $8000\text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ gepumpt, als Vorpumpensystem dient eine Kombination aus Roots- (Leybold Ruvac WA501) und

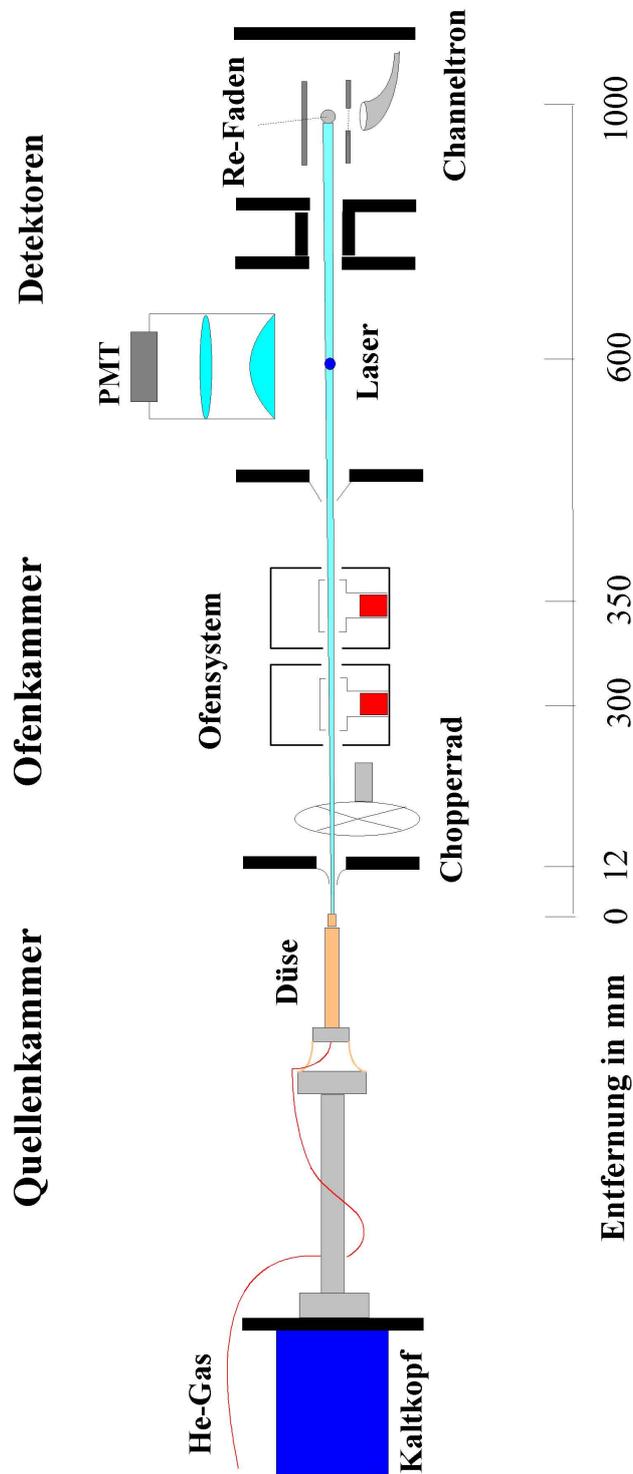


Abbildung 8: Schematischer Aufbau der Helium-Tröpfchenapparatur.

Drehschieberpumpe (Leybold Trivac 65B) mit nominellen Pumpleistungen von $500 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ und $65 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Wie in Kapitel 2.2 erwähnt, wird zur Erzeugung der Helium-Tröpfchen gasförmiges Helium hoher Reinheit (99,99999%) unter hohem Druck bei tiefen Temperaturen durch eine kleine Düse in das Vakuum expandiert. Die Düse wird mit Hilfe einer zweistufigen Kühlmaschine (CTI, Modell 350 CP) mit Helium als Kühlmittel gekühlt und in einem Delrinring gelagert, der an einem Verschiebetisch befestigt ist und eine Justage in zwei Raumrichtungen der Düse und somit des Tröpfchenstrahls ermöglicht. Wahlweise kann ein Wasserstoffkonverter in das Gaszuleitungssystem zur Erzeugung von *para*-Wasserstoffclustern [Web01] eingebracht werden. Eine detaillierte schematische Ansicht des Kühlkopfes mit Gaszuleitungssystem und Düsenbefestigung findet sich in der Diplomarbeit von A. Haegele [Hae99]. Als Düsen werden Platinblenden mit Durchmessern von $10 \pm 1 \mu\text{m}$ (Firma: Plano) verwendet. Die Temperatur der Düse wird durch eine Widerstandsheizung variiert. Diese wird durch ein Silizium-Halbleiterelement (DT-471-SD) und einem Kontrollgerät (Lake Shore, 330) gemessen, das durch eine PID-Steuerung über den Heizstrom die Düsentemperatur regelt.

Aus dem Kegel der Überschall-expansion wird durch einen Skimmer aus Nickel mit Durchmessern von $200\text{-}400 \mu\text{m}$ (Beam dynamics) der Helium-Tröpfchenstrahl ausgeschält, so dass der überwiegende Teil des Gasanfalls in der Quellenkammer anfällt. Der Abstand zwischen Düse und Skimmer beträgt 12 mm.

In der nächsten Kammer wird der Tröpfchenstrahl mit den zu spektroskopierenden Atomen oder Molekülen dotiert. Die Ofenkammer wird von einer Öldiffusionspumpe (Balzers DIF 250) in Verbindung mit einer Drehschieberpumpe (Pfeiffer-Balzers DUO 030 A) mit Saugleistungen von $3200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ und $30 \text{ m}^3/\text{h}$ evakuiert. Die Öldiffusionspumpe ist von dem zu evakuierenden Volumen durch eine Schalendampfsperre getrennt, um eine Verunreinigung des Dotierungsvolumens mit Ölteilchen zu verhindern. Die Dotierung des Tröpfchenstrahls mit Fremdatomen oder -molekülen geschieht in zwei voneinander getrennten Verdampferöfen. Eine genaue Beschreibung und Darstellung der Funktionsweise findet man in meiner Diplomarbeit [Wew99]. Das Ofensystem besteht im Wesentlichen aus einem Hitzeschild aus Kupfer mit aufgelöteten Kühlschlangen, zwei Heizungen aus Tantaldraht ($\varnothing = 0,4 \text{ mm}$) und zwei Edelstahlöfen, in dem die zu verdampfenden Materialien eingelagert werden. Die Ein- und Austrittslöcher für den Helium-Tröpfchenstrahl an dem Hitzeschild und in den Ofensystemen sind jeweils 3 mm und 2 mm groß. Die Temperatur der Verdampferöfen wird mittels eines NiCr:Ni Thermodrahtes in Verbindung mit einem Temperaturmessgerät (Schwille DPM 635) gemessen. Um elektronische Anregungsspektren mit Hilfe der Lock-In-Technik aufnehmen zu können, muss der Tröpfchenstrahl, bevor er die Anregungs-

kammer erreicht, periodisch *zerhackt* werden. Das periodische Öffnen und schließen des Strahls leistet ein rotierender Chopper mit einer Tastfrequenz von 1:1, der direkt vor dem Hitzeschild platziert ist.

Die dritte Kammer ist die Anregungskammer, an der eine Turbomolekularpumpe (Alcatel, CFF 450 Turbo) in Kombination mit einer Drehschieberpumpe (Leybold Trivac D40B) mit Saugleistungen von jeweils $500 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ und $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ angeschlossen ist. Die Kammer ist wiederum durch einen Edelstahlskimmer ($\varnothing = 4 \text{ mm}$) von der Ofenkammer getrennt. Der Laserstrahl wird senkrecht zum Tröpfchenstrahl durch ein Einkoppelfenster und ein Blenden-system geleitet. Direkt über dem Kreuzungspunkt beider Strahlen befindet sich eine Abbildungsoptik für den Photomultiplier (Hamamatsu:R5600U-01), bestehend aus einem asphärischen Kondensator ($\varnothing = 50 \text{ mm}$, $f = 22 \text{ mm}$) und einer Bikonvex Linse ($\varnothing = 40 \text{ mm}$, $f = 50 \text{ mm}$). Vor dem Photomultiplier befindet sich ein Schieber für den Einsatz verschiedener Filter. An den Ein- bzw. Auskoppelfenster des Laserstrahls ist ein Blenden-system in zwei Stahlrohrarmen von etwa 400 mm Länge und einem Innendurchmesser von 20 mm angebracht, um das Streulicht des Lasers zu reduzieren. Die etwa 30 Blenden in den Rohren bestehen aus geschwärzten Messing mit koaxial angeordneten Öffnungen von $\varnothing = 5 \text{ mm}$ bis $\varnothing = 14 \text{ mm}$ Durchmesser.

Den Abschluss des Experiments bildet der Langmuir-Taylor Oberflächenionisationsdetektor zum Nachweis von Alkali- und Erdalkaliatomen dotierten Helium-Tröpfchen. Die Kammer wird mittels einer Ionengetterpumpe (Varian, Star Cell) mit einem Saugvermögen von $75 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ gepumpt. Eine genaue Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise des Detektors findet sich in [Wew99]. Die mit den Alkali- und Erdalkaliatomen dotierten Tröpfchen werden mit einer hohen Effizienz nachgewiesen [SWML00]. Die Druckdifferenz beim Öffnen und Schließen des Quellenkammerventils bietet eine gute Möglichkeit zur Justage des Heliumgasstrahls und des Helium-Tröpfchenstrahls. Die Gaslast, die in der Detektorkammer anfällt, dient hierbei als ein gutes Maß für die Bestimmung des Tröpfchenflusses. Desweiteren ist es möglich mit dem LT-Detektor Strahlabschwächungsspektren für Alkali dotierte Helium-Tröpfchen aufzunehmen [CHSS98].

Bei den typischen Expansionsbedingungen $T_0 = 17 \text{ K}$, $P_0 = 55 \text{ bar}$ und einer Düsenöffnung von $d = 10 \mu\text{m}$ ist der Druckanstieg in der Detektorkammer $\Delta p_{LT} = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ groß. Mit der Saugleistung von $75 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ der Ionengetterpumpe und dem Korrekturfaktor von $6,3$ für das Ionisationsvakuummeter für Helium lässt sich der Fluss des Strahls abschätzen zu:

$$\phi = S \cdot \Delta p_{LT} \approx 5,25 \cdot 10^{15} \text{ Atome/s} \cdot \text{cm}^2. \quad (17)$$

Berücksichtigt man noch die mittlere Tröpfchengröße von $\bar{N} \approx 20000$ Atome

bei diesen Expansionsbedingungen, so erhält man einen Tröpfchenfluss von etwa 10^{11} Tröpfchen/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$).

3.2 Messung von Anregungsspektren

Die Messung elektronischer Anregungsspektren von Molekülen in Helium-Tröpfchen wird im Rahmen dieser Arbeit mit zwei cw-Ringlasersystemen durchgeführt. Hierbei lassen sich die entsprechenden Anregungsspektren anhand des Nachweises der integralen *Laser-induzierten Fluoreszenz* (LIF) in einem Photomultiplier aufnehmen. Der Laserstrahl kreuzt den Helium-Tröpfchenstrahl in der Streukammer und das nach der elektronischen Anregung wieder freiwerdende Photon wird mit Hilfe einer Sammeloptik auf die aktive Fläche des Photomultipliers fokussiert. Aufgrund des erzeugten Streulichtes in der Streukammer durch den anregenden Laser wird die Lock-In Technik zur Erhöhung des Signal zu Rausch Verhältnisses benutzt. Eine periodische Unterbrechung des Helium-Tröpfchenstrahls durch den in der Ofenkammer platzierten Chopper liefert ein Triggersignal entweder an einen digitalen Lock-In Verstärker (Scientific Instruments SR 850 DSP) oder an einen in der elektronischen Werkstatt entwickelten dualen Zähler.

Die spektrale Abhängigkeit des Anregungsspektrums wird dadurch gemessen, dass der verwendete Laser über einen großen Frequenzbereich durchgestimmt und das resultierende Fluoreszenzlicht eines elektronischen Übergangs mit dem Photomultiplier gemessen wird.

3.3 Verwendete Lasersysteme

Ein schematischer Aufbau der Lasersysteme, der Wellenlängenmessung und der Laserleistungsbestimmung ist in Abbildung 9 dargestellt. Die hochauflösenden Lasersysteme bestehen jeweils aus einem cw-Ringfarbstofflaser (Coherent 699), der durch einen Ar^+ -Ionen Laser (Innova 200 und Innova 90) mit 5 W oder 8 W gepumpt werden. Verschiedene Farbstoffe mit den entsprechenden Spiegelsätzen in den Farbstofflasern ermöglichen einen weiten kontinuierlich durchstimmbaren Frequenzbereich der Laser. Die verwendeten Farbstoffe waren für die Wellenlängenbereiche im Sichtbaren von 420-475 nm Stilben 3, von 470-495 nm Coumarin 102, von 535-580 nm Rhodamin 110 und von 570-615 nm Rhodamin 6G geeignet. In diesen Wellenlängenbereichen ist es möglich, die Farbstofflaser im Ein-Moden-Betrieb durch den Einbau von optischen Elementen zu betreiben. Hierbei wird die Laserwellenlänge auf die Transmissionsflanke eines Interferometers stabilisiert. Ein Regelsignal treibt die nötigen optischen Komponenten (Galvos, Etalons und Piezokristall) an,

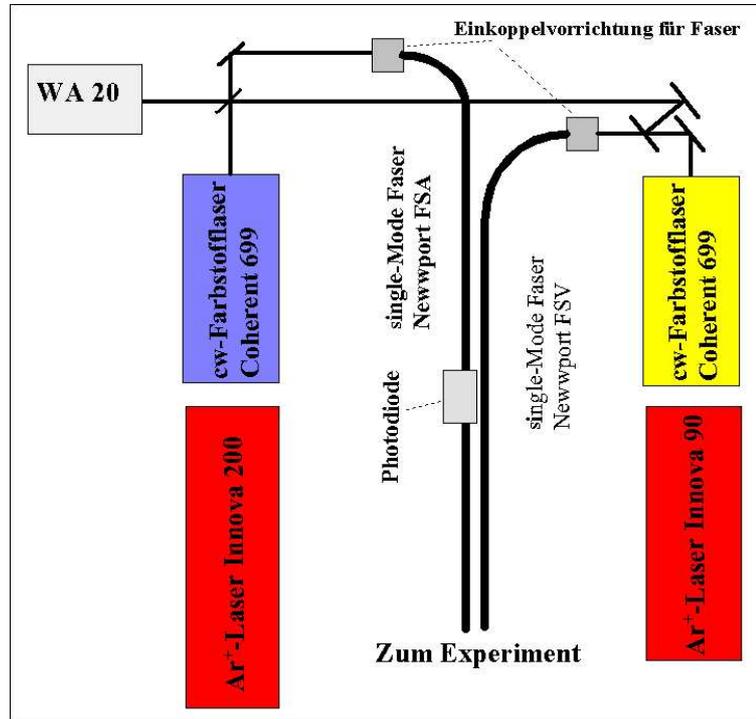


Abbildung 9: Schematischer Aufbau der Lasersysteme.

die eine richtige Resonatorlänge für die gewünschte Laserwellenlänge garantieren. Zum Durchstimmen wird die Transmissionskurve des Referenzinterferometers und damit die gewünschte Laserwellenlänge durch planparallele, drehbare Glasplatten in dem Referenz-Interferometer verschoben. Soll der Laser im Mehr-Moden Betrieb durchgestimmt werden, fällt die aufwändige Justage durch die zusätzlich nötigen optischen Elemente im Resonator für den Einmoden-Betrieb weg und das Durchstimmen des Lasers erfolgt durch eine Drehung des Lyot-Filters im Ringresonator mit Hilfe eines rechnergesteuerten Schrittmotors. Im Einmoden Betrieb erlauben die stabilisierenden optischen und elektronischen Elemente einen Scanbereich von etwa 15 GHz. Die spektrale Linienbreite des Lasers ist hier weniger als 1 MHz. Im Mehrmoden Betrieb ist die Laserwellenlänge im gesamten optisch aktiven Bereich des Laserfarbstoffes innerhalb eines Scans durchstimmbare. Die spektrale Linienbreite des Lasers erhöht sich allerdings auf einige GHz. Die Ausgangsleistung der Farbstofflaser ist abhängig von den benutzten Farbstoffen und der Laserwellenlänge. Typische Ausgangsleistungen sind bei 450 nm (Stilben 3) 200 mW, 480 nm 150 mW (Coumarin 102), 550 nm (Rhodamin 110) 600 mW und bei 590 nm (Rhodamin 6G) 700 mW. Für die Bestimmung der Laserwel-

lenlänge steht ein kommerzielles Wellenlängenmeßgerät (Burleigh WA-20) mit einer absoluten Genauigkeit von 500 MHz zur Verfügung.

Der Laserstrahl wird anschließend in eine Einmodenfaser eingekoppelt und zum Experiment geführt. Das Faserende befindet sich in einem dreidimensional verstellbaren Faserhalter der Firma Newport, der wiederum auf einem verkippten Tisch (OWIS) montiert ist. Desweiteren ist es möglich, eine Laser-Faser Einkoppelvorrichtung (Launchmaster, York) zu benutzen, die in Kombination mit dem Laserleistungssignal aus der Faser, das mit einer Photodiode gemessen wird, eine optimale Einkopplung des Laserlichtes erlaubt.

Als Einmodenfasern werden zwei verschiedene Fasertypen der Firma Newport für die entsprechenden Wellenlängen bei 480 nm (Newport, Modell F-SA, Kerndurchmesser $3,4\ \mu\text{m}$) und 600 nm (Newport, Modell F-SV, Kerndurchmesser $4,3\ \mu\text{m}$) verwendet. Das andere Faserende befindet sich wiederum in einem dreidimensionalen Faserhalter. Um den austretenden Laserstrahl zu fokussieren, befindet sich ein 20x-Mikroskop (Newport, Modell: M20x) direkt hinter dem Faserende. Der Laserstrahl passiert anschließend ein Einkoppelfenster sowie das geschwärzte Blendensystem und kreuzt den dotierten Helium-Tröpfchenstrahl. Der Durchmesser des Laserstrahls am Kreuzungspunkt beträgt 2 mm.

3.4 Meßelektronik und Datenaufnahme

Die bei einer Messung anfallenden Messdaten können simultan mit einem Laborrechner aufgenommen und visuell dargestellt werden. Eine genaue Beschreibung des Messprogramms und seiner Funktionsweise ist in der Diplomarbeit von *Kai Multhaupt* dargestellt [Mul02]. Im Folgenden soll nur kurz auf die Datenaufnahme und die Experimentsteuerung eingegangen werden.

Für die Charakterisierung der Helium-Tröpfchen können während des Experiments die Temperatur der Düse und der Stagnationsdruck von dem Messprogramm ausgelesen werden. Desweiteren ist es möglich, die Temperatur der Verdampferöfen für die Aufnahme von Poissonkurven einzulesen. Die Signale der einzelnen Messgrößen werden an die einzelnen Karten übermittelt. Abbildung 10 zeigt schematisch, welche Messgröße von welcher Karte eingelesen wird. Man erkennt, dass insgesamt nur fünf ISA-Karten für das Auslesen der wichtigsten experimentellen Größen benutzt werden. Für die Aufnahme von Anregungsspektren ist es möglich, die beiden Schrittmotoren für den Mehr-Moden Scan der Laser (Stepper I und Stepper II) anzusteuern. Bei dem Ein-Moden Scan wird der Laser von einer externen Elektronik angesprochen, die wiederum von dem Messprogramm über das DAC gesteuert wird. Die Wellenlänge des Lasers wird simultan eingelesen und kann im Messprogramm

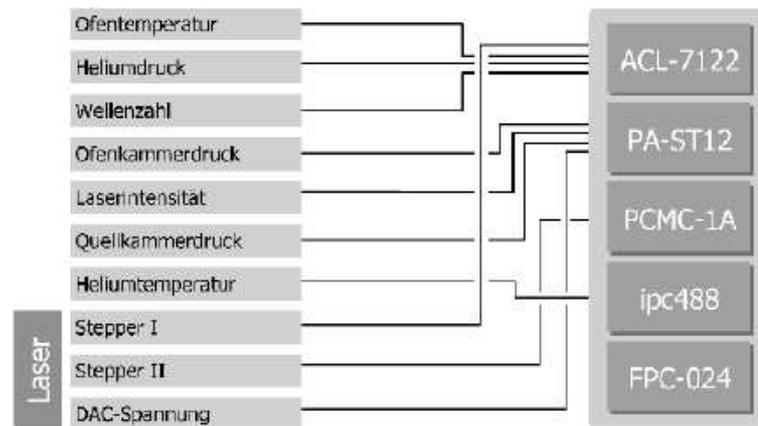


Abbildung 10: Schematische Darstellung der ISA-Kartenbelegung [Mul02].

grafisch dargestellt werden.

Das Laser-induzierte Fluoreszenz Signal des Photomultipliers kann mit Hilfe eines kommerziellen digitalen Lock-In Verstärker (Stanford Research Systems, Modell: SR 850 DSP), der durch einen TTL-Puls der Chopperadsteuerung getriggert wird, aufgenommen werden. Desweiteren kann ein in der Elektronikwerkstatt angefertigter digitaler Lock-In Zähler (Dual Counter 100 MHz) verwendet werden. Das Signal vom Photomultiplier wird über einen schnellen Pulsverstärker auf einen Diskriminator zur Umwandlung der Pulse vom Photomultiplier in Normpulse gegeben. Diese werden von dem Dualzähler, der mit TTL-Pulsen der Chopperradsteuerung getriggert wird, gezählt. Die vom Zähler ermittelten Zählraten werden über I/O-Ports zweier Karten eingelesen. Die Laserleistung wird mittels einer Photodiode, die an der Einmodenfaser angebracht ist, gemessen. Die relative Photodiodenspannung wird über einen A/D-Wandler vom Messprogramm erfasst, um eine Normierung der Spektren auf die Laserleistung zu ermöglichen. Insgesamt ist es möglich während einer Messung gleichzeitig mehrere eingelesenen Messgrößen im Meßprogramm grafisch darzustellen.

4 Spektroskopie von Pentazen in Helium-Nanotröpfchen

4.1 Motivation

Im Rahmen dieses Kapitels werden die Moleküle Tetrazen ($C_{18}H_{12}$) und Pentazen ($C_{24}H_{14}$) vorgestellt. Die Spektroskopie dieser großen organischen Moleküle im Helium-Nanotröpfchen werden dargestellt und analysiert. Die Messungen zum Pentazen und Tetrazen im Helium-Tropfen wurden als erstes in der Gruppe von *J. P. Toennies* in Göttingen durchgeführt. Es zeigte sich, dass bei der elektronischen Anregung dieser Moleküle die Spektren ebenfalls sehr schmale Linien aufweisen. Die Spektroskopie der Moleküle ist gut bekannt aus geseedeten Molekülstrahlexperimenten. An ihnen kann die Wechselwirkung mit der Heliumumgebung im Vergleich zur Gasphase studiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden erste rotationsaufgelöste Spektren der 0-0-Übergänge der Moleküle Tetrazen und Pentazen vorgestellt.

4.2 Kollektive Anregungen in Helium-Nanotröpfchen

Aus der elektronischen Spektroskopie von Molekülen in Tieftemperatur Matrizen ist bekannt, dass die molekularen Absorptionslinien Seitenbänder aufweisen. Diese Seitenbänder spiegeln den Einfluss der umgebenden Matrix wieder. Die rein molekularen Übergänge werden dabei als *Zero Phonon Lines* (ZPL) bezeichnet und die Seitenbänder als *Phonon Wings* (PW). Aufgrund der Änderung der äußeren Elektronendichteverteilung bei der elektronischen Anregung des Moleküls kommt es zu einer Kopplung an die Freiheitsgrade der umgebenden Matrix. In der Matrix können somit zusätzlich z. Bsp. Phononen erzeugt oder vernichtet werden. Abbildung 11 zeigt schematisch die elektronische Anregung eines Moleküls in der Gasphase und nach Einlagerung in eine Matrix. Aufgrund der Wechselwirkung bei der elektronischen Anregung des Moleküls mit der umgebenden Matrix verschieben sich die einzelnen Energieniveaus im Vergleich zu der Gasphase.

Wie schon in Kapitel 2.4 erwähnt, besitzen die Helium-Tröpfchen eine Temperatur von 380 mK. Kühlt man flüssiges Helium ab, so beobachtet man bei Normaldruck einen Phasenübergang an dem Lambda Punkt bei $T_\lambda=2,17$ K (s. Phasendiagramm in Kap. 2.1) von der normalflüssigen Phase He I zur supraflüssigen Phase He II. Eine mikroskopische Deutung der Superfluidität und ihrer Eigenschaft ist bis heute noch nicht eindeutig geklärt.

Eine wesentliche Frage in Bezug auf die Eigenschaften der Helium-Tröpfchen war, ob diese superfluid sind und wie man eine eventuelle Superfluidität der Tropfen experimentell nachweisen kann. Aus den Anregungsspektren von

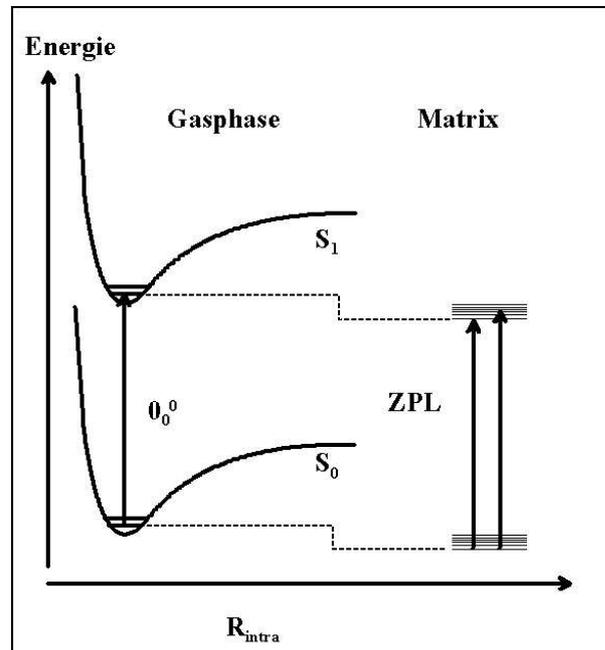


Abbildung 11: Schematische Darstellungen einer elektronischen Anregung $S_1 \leftarrow S_0$ eines Moleküls in der Gasphase und in einer Matrix. R_{intra} bezeichnet einen beliebigen intramolekularen Abstand. Eingezeichnet als Pfeile sind der 0_0^0 -Übergang in der Gasphase, der rein molekulare Übergang (ZPL) und die möglichen Phononen-Anregungen (PW) in der Matrix. Die Verschiebung der molekularen Energieniveaus durch die umgebende Matrix ist angedeutet.

Schwingungen kleiner Moleküle mit Infrarot-Lasern wird eine ähnliche Rotationsstruktur wie in der Gasphase beobachtet. Die quasi frei rotierenden Moleküle im Tropfen haben demnach eine schwache Wechselwirkung mit der sie umgebenden Helium-Matrix. Dieses ließe sich als eine verschwindende Viskosität bei der Rotation der Moleküle in dem Tropfen interpretieren und somit einen direkten Hinweis auf die Superfluidität der Helium-Tröpfchen liefern. Allerdings ist aus der Spektroskopie kleiner Moleküle in festen Matrizen bekannt, dass man auch dort das Spektrum eines freien Rotators erhält, wenn die Größe des rotierenden Moleküls kleiner als der Käfig ist, der aus den Matrixatomen gebildet wird.

In flüssigem Helium weist man deren Superfluidität direkt durch inelastische Neutronenstreuung nach. Hierbei nutzt man, dass die Superfluidität

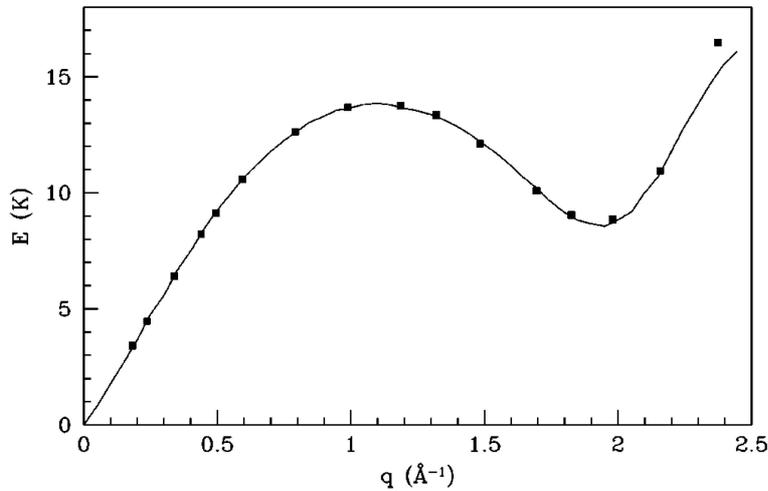


Abbildung 12: Dispersionskurve von flüssigem ${}^4\text{He}$. Die durchgezogene Linie sind gemessene und die Punkte errechnete Werte. Aufgetragen ist die Energie der Quasiteilchen gegenüber dem Wellenvektor [GTA03].

von ${}^4\text{He}$ eng mit dem Spektrum der Elementaranregung in der Flüssigkeit, d.h. ihrer Dispersionskurve verknüpft ist. Die Aufgabe bestand darin, diese Elementaranregungen experimentell nachzuweisen. Allerdings ist dies nicht mit der inelastischen Neutronenstreuung möglich, da die Dichte im Strahl zu gering ist. Abbildung 12 zeigt die Dispersionskurve der Elementaranregungen in supraflüssigem $L^4\text{He}$ [GTA03]. In dem Graphen sind eingezeichnet als Linie experimentell bestimmte und als Punkte berechnete Werte der Dispersionskurve. Hierbei bezeichnet E die Energie der Quasiteilchen mit dem Wellenvektor \vec{q} . In einer isotropen Flüssigkeit hängt das Anregungsspektrum nur von $|\vec{q}|$ ab. Es zeigt einen linearen Verlauf für kleine Wellenvektoren, dem Phononenspektrum, gefolgt von einem Maximum (Maxon) und dem Roton-Minimum. Die Ausbildung des Roton Minimums mit seiner hohen Zustandsdichte ist dabei wesentlich für das Auftreten der Superfluidität [uSH00].

Abbildung 13 zeigt das Anregungsspektrum von Glyoxal, das mit einem gepulsten Farbstofflaser mit einer spektralen Breite von $0,5\text{ cm}^{-1}$ und mit Hilfe der Strahlabschwächung des Massenspektrometersignals gemessen wurde [HMTV96a]. Der 0-0-Übergang des Glyoxal Moleküls liegt im Helium-Tröpfchen bei $21942,8\text{ cm}^{-1}$ und ist demnach um $31,33\text{ cm}^{-1}$ zu niedrigerer Frequenz aufgrund der Wechselwirkung mit der Heliumumgebung verschoben. Neben der scharfen Linie der ZPL sind zwei weitere kleine Linien zu er-

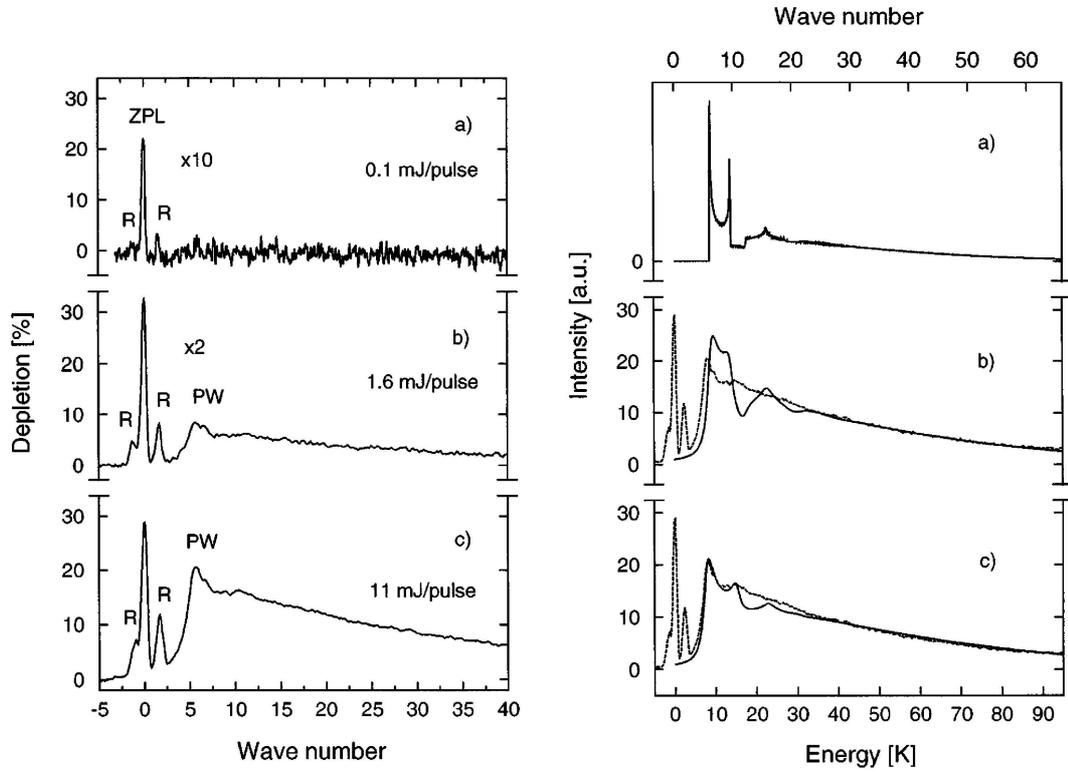


Abbildung 13: Rechts: Anregungsspektrum von Glyoxal, gemessen mit einem gepulsten Farbstofflaser mit unterschiedlichen Energien. Der elektronische 0_0^0 -Übergang liegt bei $21942,8 \text{ cm}^{-1}$ (ZPL). Links: a) Berechnetes Spektrum aus der Dispersionskurve, b) Vergleich zwischen dem berechneten Spektrum, verbreitert mit einem Lorentz Profil (FWHM=2 K) aus a) mit dem gemessenen PW, c) mit leicht veränderte Dispersionskurve [HMTV96a]

kennen, die durch die Rotationsstruktur des Anregungsspektrums zustande kommen. Der Phononenflügel tritt auf der hochenergetischen Seite des Spektrums auf, da bei der Tröpfchentemperatur von 380 mK im Grundzustand keine Volumenmoden besetzt sind [BS90]. Man erkennt, dass die Intensität des Phononenflügels (PW) bei höher werdenden Anregungsenergien des Farbstofflasers ansteigt. Der Phononenflügel ist durch eine energetische Lücke von etwa $\approx 4 \text{ cm}^{-1}$ (5,8 K) von der ZPL getrennt. Die Intensität des PW steigt auf ein Maximum bei etwa $E=5,6 \text{ cm}^{-1}$ (8,1 K) an, um dann allmählich bei höheren Anregungsenergien abzufallen. Ein weiteres schwach ausgeprägtes

Maximum befindet sich bei $E=10,3\text{ cm}^{-1}$ (14,8 K). Rechts neben den Anregungsspektren ist im oberen Teilbild die Zustandsdichte gegen die Anregungsenergie aufgetragen, die aus der Dispersionskurve ermittelt worden ist [HMTV96a]. Um eine gute Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem aus der Dispersionskurve errechneten Spektrum zu erhalten, wurde das berechnete Spektrum mit einem Lorentz Profil verbreitert (FWHM=2 K) (Teilbild b). Desweiteren wurde die Dispersionskurve leicht modifiziert mit $E_{\text{Roton}}=7,8\text{ K}$ (8,7 K) und $E_{\text{Maxon}}=15,1\text{ K}$ (13,7 K), wobei die Werte in Klammern die Werte für flüssiges Helium sind [HMTV96a]. Dieses ist damit zu erklären, dass sich die Dispersionskurve von superfluiden Helium unter hohen Drücken verschiebt. Bei einem Druck von 20 bar liegt die Energie des Rotons bei $E_{\text{Roton}}=7,4\text{ K}$ und die des Maxons bei $E_{\text{Maxon}}=14,8\text{ K}$ [TGSS88]. Die Erhöhung des Binnendrucks im Helium-Tröpfchen entsteht durch eine erhöhte Teilchendichte um das Molekül (s. Kap. 2.2).

Aufgrund der Struktur des Phononenflügels mit der charakteristischen Lücke und ihrer Deutung mit Hilfe der Dispersionskurve von superfluiden Helium mit ihren charakteristischen Maxon- und Roton-Energien war der erste experimentelle Hinweis der Superfluidität der Helium-Tröpfchen gelungen. Auch in den elektronischen Spektren anderer untersuchter Moleküle im Helium-Tröpfchen wie Porphin, Phatlocyanine [SV01] und die in dieser Arbeit näher untersuchten Moleküle Tetrazen, Pentazen, PTCDA und MePTCDI weisen eine ähnliche Struktur des Phononenflügels auf. Es handelt sich hierbei also um eine generelle Eigenschaft bei der Anregung von Molekülen in den Helium-Tröpfchen.

4.3 Spektroskopie von Tetrazen und Pentazen

Tetrazen und Pentazen sind planare Moleküle bestehend aus vier oder fünf Kohlenstoffringen in linearer Anordnung, die in Abbildung 14 schematisch dargestellt sind. Die molekularen Gewichte der beiden Moleküle sind $m_{\text{Tetrazen}}=228,3\text{ amu}$ und $m_{\text{Pentazen}}=278,3\text{ amu}$. Die lineare Ausdehnung der Moleküle ist für Tetrazen $d\approx 7,6\text{ \AA}$ und für Pentazen $d\approx 9,5\text{ \AA}$.

Die beiden Materialien sind bei Sigma-Aldrich erhältlich und werden ohne weitere Reinigung verwendet. Für die Einlagerung von im Mittel einem organischen Molekül muss Tetrazen auf ca. 403 K und Pentazen auf 455 K aufgeheizt werden. Der elektronische Ursprung des $S_1 \leftarrow S_0$ Übergangs liegt bei Tetrazen in der Gasphase bei $22396,53\text{ cm}^{-1}$ [vHMD87] und bei Pentazen bei $18648,996\text{ cm}^{-1}$ [HHMH98]. Die Übergänge der Moleküle weisen in der Gasphase eine hohe Oszillatorenstärke auf.

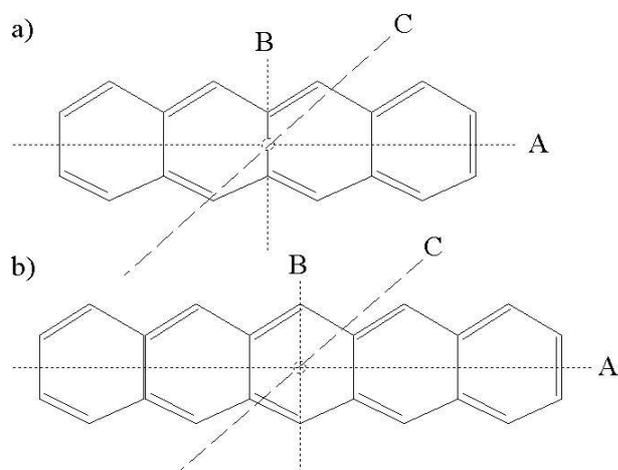


Abbildung 14: Schematische Darstellungen der Strukturen der organischen Moleküle a) Tetrazen und b) Pentazen. Gestrichelt eingezeichnet sind die drei Hauptträgheitsachsen A, B und C.

Das Tetrazen Molekül im Helium-Tröpfchen

Abbildung 15 zeigt ein Anregungsspektrum von Tetrazen im Helium-Tröpfchen. Das Spektrum wurde mit einem gepulstem Farbstofflaser von *M. Hartmann* in Göttingen gemessen. Gut zu erkennen sind die schmalen ZPL mit ihren Phononenflügeln an der hochenergetischen Seite. Der 0-0-Übergang im Helium-Tröpfchen liegt bei $22293,4 \text{ cm}^{-1}$ und ist demnach um $\Delta\nu=103 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zur Gasphase zu niedriger Energie hin verschoben. Zu höheren Energien erkennt man Vibrationsübergänge totalsymmetrischer Schwingungen ($1a_g$) im elektronisch angeregtem S_1 -Zustand. Die Zahlen im Spektrum geben die Energien der relativen Abstände der Schwingungen zum 0-0-Übergang an. Die Werte in den eckigen Klammern sind die Schwingungsfrequenzen des S_1 -Zustands in dem freien Molekül [AEJ81] und man erkennt, dass die Vibrationszustände von Tetrazen im Helium-Tröpfchen wenig durch die Heliumumgebung gestört werden.

Abbildung 16 zeigt ein LIF-Spektrum des 0-0-Übergangs des Tetrazen Moleküls in Helium-Tröpfchen mit einer Auflösung von $0,05 \text{ cm}^{-1}$. Das Spektrum wurde von *F. Meier* mit dem cw-Farbstofflaser aufgenommen [Mei]. Der molekulare Übergang ist im Gegensatz zur Gasphase in zwei molekulare Übergänge α und β aufgespalten, die um etwa 1 cm^{-1} voneinander getrennt sind. Andere organische Moleküle wie Indol, 3-Methylindol, Nata [LLTV01] und Tryptophan [LTV99] zeigen ähnliche Aufspaltungen der ZPL

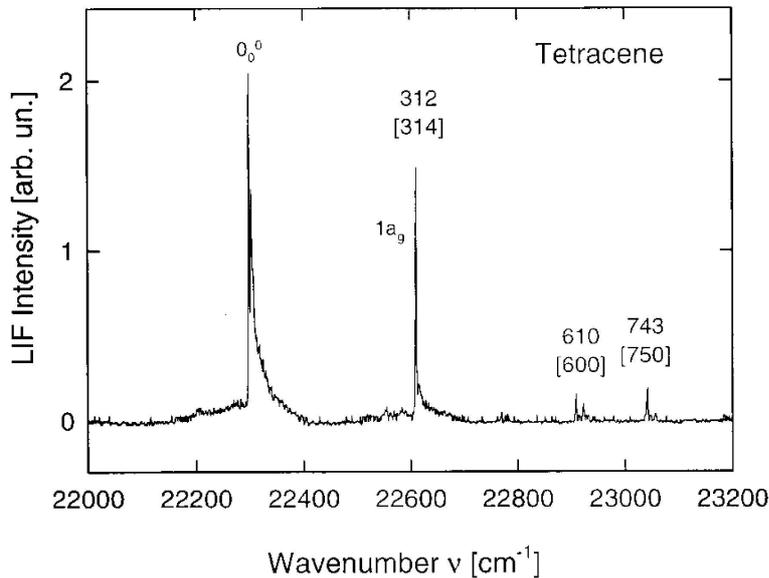


Abbildung 15: LIF-Spektrum des 0_0^0 -Übergangs und der ersten Schwingungsmoden des Tetracen Moleküls in Helium-Tröpfchen bei einer Anregung mit einem gepulsten Farbstofflaser [HLTV01]. Die Frequenzen relativ zum 0-0-Übergang sind eingezeichnet; die Zahlen in Klammern sind die entsprechenden Schwingungsfrequenzen des freien Moleküls [AEJ80]. [AEJ81].

in Helium-Tröpfchen. Die spektralen Linienbreiten der α und β Linien sind $\delta\nu < 0,5 \text{ cm}^{-1}$ und durch die spektrale Auflösung des cw-Farbstofflasers im Mehrmoden Betrieb eingeschränkt. Das entsprechende Spektrum im Einmoden-Betrieb des Lasers mit einer Frequenzauflösung von einigen MHz wird in Kapitel 4.4 vorgestellt. Die Ursache der Aufspaltung der ZPL des Tetracen Moleküls in Helium-Tröpfchen wurde viel diskutiert [Pör01, PVH03]. Isotopeneffekte oder eine mögliche Rotationsstruktur als Ursache der Aufspaltung der ZPL konnte ausgeschlossen werden (s. Kap 4.4).

Die Messung der Aufspaltung mit einem gepulstem Farbstofflasersystem [HLTV01] ermöglichte die Bestimmung der Lebensdauer der Linien im angeregten S_1 -Zustand. Für die α -Linie wurde $\tau_{\alpha} = 23(3) \text{ ns}$ und $\tau_{\beta} = 35(3) \text{ ns}$ gemessen. Dies lässt sich nur damit erklären, dass die Zustände in S_1 verschieden sind. Die Lebensdauer im freien Molekül wurde zu $\tau = 20(2) \text{ ns}$ [HLTV01] bestimmt und entspricht der Lebensdauer des α Zustandes im Helium-Tröpfchen. Desweiteren wurden Lochbrennexperimente mit zwei gepulsten Farb-

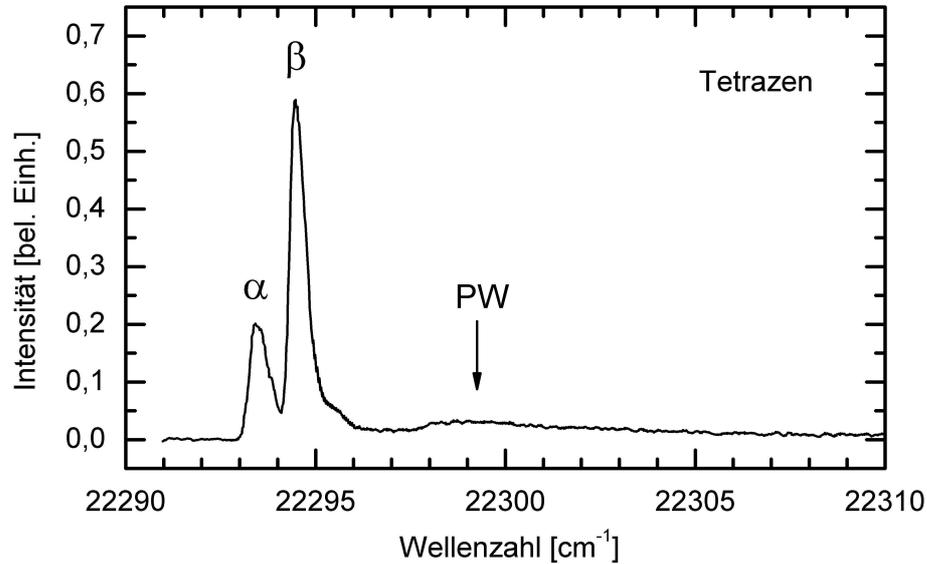


Abbildung 16: LIF-Spektrum des 0-0-Übergangs gemessen mit dem cw-Farbstofflaser. Der molekulare Übergang spaltet in zwei Linien α und β auf, die von einem Phononenflügel (PW) auf der hochenergetischen Seite begleitet werden [Mei].

stofflasern durchgeführt. Die Messungen zeigten, dass auch der elektronische Grundzustand des Tetrazen Moleküls im Helium-Tröpfchen aufgespalten ist [Lin99]. Abbildung 17 zeigt schematisch die Aufspaltung der beiden Zustände S_1 und S_0 in die Zustände α und β . Da beide Zustände im elektronischen Grundzustand thermisch besetzt sind, kann man die Aufspaltung der Niveaus abschätzen mit $E_\alpha - E_\beta < k_B T_{\text{Tröpfchen}}$ zu $E_\alpha - E_\beta < 0,26 \text{ cm}^{-1}$.

Drei Modelle sind in [HLTV01] diskutiert, um die Aufspaltung der ZPL anhand der Anlagerung von Helium-Atomen zu erklären. Das van der Waals-Potential entlang der molekularen Längsachse besitzt zwei lokale Minima, die in etwa $2,5 \text{ \AA}$ voneinander getrennt sind. Der mittlere Abstand zweier Helium-Atome im flüssigen Helium beträgt allerdings $3,5 \text{ \AA}$, so dass die Vermutung nahe liegt, dass es energetisch günstig ist, nur ein Potentialminimum mit einem Helium-Atom zu besetzen. Im Modell I werden zwei Helium-Atome ober- und unterhalb der Molekülebene in einem der Potentialminima platziert. Die Aufspaltung resultiert dann aus der kleinen Potentialdifferenz, wenn sich die Atome direkt oder diagonal gegenüber befinden. Im Modell II tunnelt ein lokalisiertes Helium-Atom zwischen den beiden Potentialminima hin und her. Eine Berechnung der Tunnelaufspaltung von $2,3 \text{ cm}^{-1}$ besitzt eine ähnliche Größenordnung wie die abgeschätzte Aufspaltung von $0,26 \text{ cm}^{-1}$

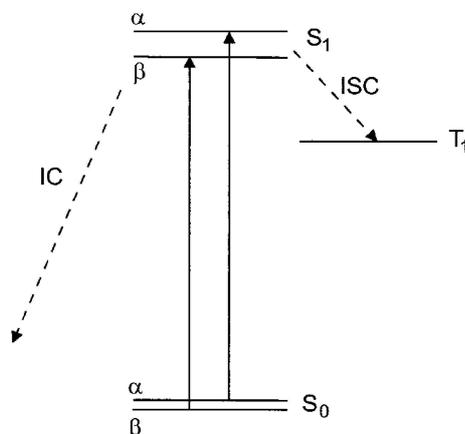


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Linienaufspaltung der ZPL des Tetrazen Moleküls in Helium-Tröpfchen in die Zustände α und β . Angedeutet sind die zur Fluoreszenz aus dem S_1 -Zustand konkurrierenden Prozesse über intersystem crossing (ISC) in den dunklen Tripletts-Zustand T_1 und über innere Konversion (IC) in den Grundzustand S_0 [HLTV01].

des Grundzustands. Das Modell III kombiniert beide Modelle, wobei sich auf beiden Seiten des Tetrazen Moleküls gegenüber lokalisierte Helium-Atome befinden, die hin und her tunneln können. Insgesamt sind diese Modelle jedoch nur eine grobe Näherung der realen Situation, denn es werden keine kollektiven Effekte der Heliumumgebung um das Molekül berücksichtigt. Neuere Monte-Carlo Rechnungen von *Birgitta Whaley* [HW03] deuten darauf hin, dass sich lokalisierte Helium-Atome an großen aromatischen Molekülen im Helium-Tröpfchen nicht nur alleine durch eine Aufspaltung der ZPL bemerkbar machen, sondern auch für Strukturen auf den Phononenflügeln wie sie bei Tetrazen, Pentazen, Porphin und Phtalocyanine im Helium-Tröpfchen auftreten, verantwortlich sind [HLTV02]. Eine nähere Betrachtung der Strukturen auf den Phononenflügeln aromatischer Moleküle in Helium-Tröpfchen folgt in Kapitel 5.3 und 6.3.

Das Pentazen Molekül

In Abbildung 14 ist das planare Molekül Pentazen mit seinen fünf Kohlenstoffringen schematisch dargestellt. Das elektronische Übergangsdipolmoment ist entlang der B-Achse orientiert [HHMH98]. In Abbildung 18 ist ein LIF-Übersichtsspektrum des Moleküls im Helium-Tröpfchen einer mittleren Größe

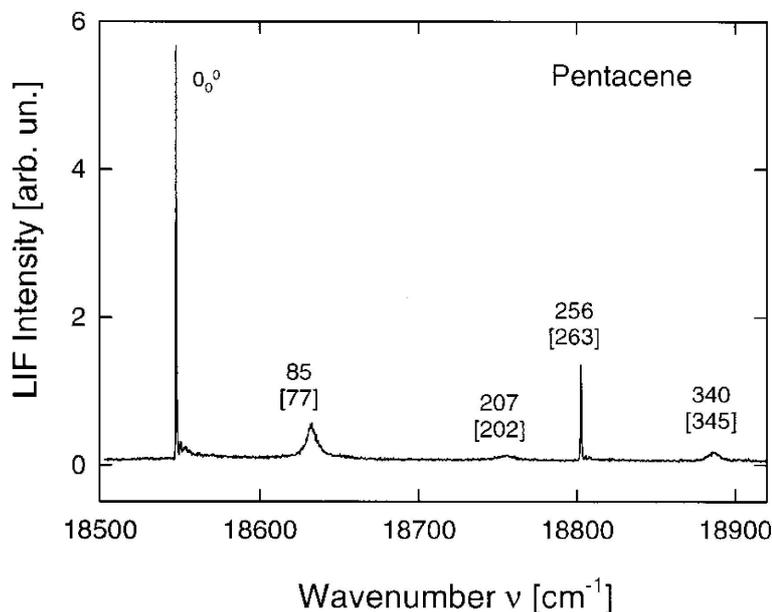


Abbildung 18: LIF-Spektrum des 0_0^0 -Übergangs und der ersten Schwingungsmoden des Pentazen Moleküls in Helium-Tröpfchen bei einer Anregung mit einem gepulsten Farbstofflaser [HLTV01]. Die Frequenzen relativ zum 0_0^0 -Übergang sind eingezeichnet; die Zahlen in Klammern sind die entsprechenden Schwingungsfrequenzen des freien Moleküls [AEJ80].

von $\bar{N}=15000$ dargestellt [HLTV01]. Das Spektrum wurde wiederum mit einem gepulstem Farbstofflaser aufgenommen und es zeichnet sich ebenfalls durch einen schmalen und intensiven $0-0$ -Übergang aus. Dieser Übergang liegt bei $\nu_0=18545,0(5) \text{ cm}^{-1}$ und ist somit um 104 cm^{-1} zu niedriger Energie im Vergleich zum $0-0$ -Übergang des freien Moleküls verschoben. In den untersuchten Spektralbereich von 18530 cm^{-1} bis 18920 cm^{-1} treten vier weitere Linien im Spektrum auf. Sie können ähnlich wie im Fall von Tetrazen und Glyoxal einzelnen Schwingungen des Moleküls zugeordnet werden. Die Zahlen geben die Frequenzen im Helium-Tröpfchen und in den eckigen Klammern die des freien Moleküls im Bezug zum $0-0$ -Übergang des Moleküls wieder [AEJ80]. Gut zu erkennen ist, dass sich die Schwingungsfrequenzen bei der Einlagerung des Pentazen Moleküls nur gering gegenüber die des freien Moleküls ändern. Der elektronische Übergang bei 256 cm^{-1} zeigt eine ähnlich scharfe ZPL wie der $0-0$ -Übergang. Die drei übrigen beobachteten vibronischen Übergänge bei $\nu'=85, 207, 340 \text{ cm}^{-1}$ sind dagegen stark verbreitert.

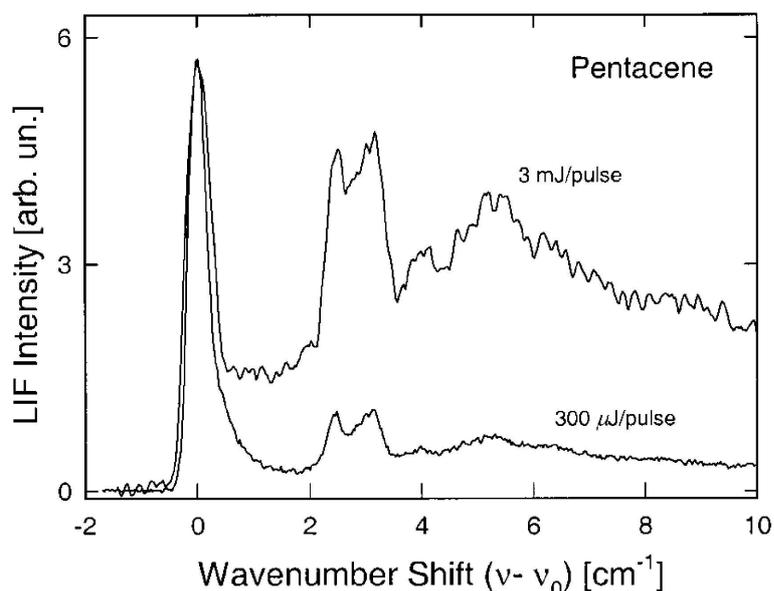


Abbildung 19: LIF-Spektrum des 0_0^0 -Übergangs und des Phononenflügels bei der Anregung mit einem gepulstem Farbstofflaser mit verschiedenen Anregungsenergien [HLTV01].

Der Übergang bei $\nu'=85\text{ cm}^{-1}$ besitzt eine volle Halbwertsbreite von $\Delta\nu=7\text{ cm}^{-1}$. Da das Anregungsspektrum von Pentazen im Helium-Tröpfchen sehr ähnlich dem Spektrum des freien Moleküls ist, konnte man die Interpretation des Gasphasenspektrums [AEJ80] übertragen. Die drei vibronischen Übergänge bei $\nu'=85, 207, 340\text{ cm}^{-1}$ konnten den Anregungen der Schmetterlingsmode zugeordnet werden. Diese Mode ist eine Schwingung der beiden Molekülhälften um eine Achse durch die beiden zentralen Kohlenstoffatome, ähnlich der Flügelbewegung eines Schmetterlings. Interessanterweise treten diese Schwingungsübergänge des Pentazen Moleküls eingelagert in feste Edelgasmatrizen aber nicht auf [AEJ80]. Dies wird damit erklärt, dass diese Schwingungen sehr stark durch die feste Matrix behindert werden. Die Tatsache, dass sich diese Schwingung im Helium-Tröpfchen anregen lässt, verdeutlicht, dass die Behinderung der Molekülbewegung im Helium-Tröpfchen sehr gering ist. Die supraflüssigen Helium-Tröpfchen bilden eine *weichere* Umgebung als feste Edelgas- oder organische Matrizen. Abbildung 19 zeigt ein LIF-Spektrum in dem Bereich der ZPL und des PW, das mit einem gepulstem Farbstofflaser gemessen wurde.

Dargestellt sind Spektren der ZPL und des PW bei verschiedenen Anregungsenergien des Lasers [HLTV01]. Der wesentliche Unterschied zum Te-

trozen besteht darin, dass sich die ZPL nicht aufspaltet. Begleitet wird die ZPL auf ihrer höher energetischen Seite von einem Phononenflügel, der zwei ausgeprägte Maxima bei $\Delta\nu=2,5\text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu=3,1\text{ cm}^{-1}$ bezogen auf die ZPL aufweist. Eine schwächere Struktur ist bei $\Delta\nu=4,0\text{ cm}^{-1}$, gefolgt von einem Maximum bei $5,1\text{ cm}^{-1}$, zu erkennen. Die Position des Maximums bei $5,1\text{ cm}^{-1}$ stimmt mit dem des Glyoxal Moleküls im Helium-Tröpfchen überein und kann entsprechend der Interpretation der Form des Phononenflügels der Superfluidität des Helium-Tröpfchens zugeschrieben werden.

Das Fehlen einer Aufspaltung der ZPL wie bei dem Tetrazen Molekül ist bisher noch nicht eindeutig verstanden. Spektroskopische Untersuchungen an Naphtalin, einem weiteren planaren organischem Molekül, zeigten auch keine Aufspaltung der ZPL [Lin99]. Ein Erklärungsversuch könnte sein, dass wenn man das Potential des Moleküls Pentazen-Helium betrachtet, so weist dieses in Analogie zu den Potentialen Pentazen-Neon/Argon/Krypton nur ein tiefes Minimum in der x-y Ebene parallel zur Molekülebene auf [Har97]. Desweiteren zeigt der energetische Grundzustand des Potentials für die Vibration keine Tunnelaufspaltung entlang der A-Achse (s.Fig.14)[LJ87]. Man kann annehmen, dass bei der Einlagerung von Pentazen im Helium-Tröpfchen keine Tunnelaufspaltung entlang der Molekülebene auftritt. Betrachtet man jedoch das Naphtalin-Helium, so ist der Grundzustand aufgespalten [LTV99]. Das Fehlen der Aufspaltung der ZPL wird hier damit erklärt, dass die Größe der Aufspaltung unterhalb der Auflösung des anregenden Lasers liegt. Die Spektroskopie größerer organischer, nicht symmetrischer Moleküle wie Indol, 3-Methylindol und N-Acetyl-L-Tryptophanamide (NATA) im Helium-Tröpfchen zeigte ebenfalls Aufspaltungen der ZPL. Die Linienaufspaltung beträgt für die einzelnen Moleküle zwischen $0,5\text{ cm}^{-1}$ und $1,7\text{ cm}^{-1}$.

Es kann also vermutet werden, dass die Anzahl der aufgrund des Matrixeffektes auftretenden Aufspaltungen der ZPL mit der Asymmetrie und der Komplexität der Moleküle zunimmt.

4.4 Hochauflösende Spektren von Tetrazen und Pentazen

An kleineren organischen Molekülen wie SF_6 und Glyoxal konnte eine Rotationsstruktur in den Spektren im Helium-Tröpfchen aufgelöst werden. Es gelang einerseits die Temperatur der Tropfen anhand der Intensität der Rotationslinien der eingelagerten Moleküle zu bestimmen und andererseits lieferten die aufgelösten Rotationslinien aufgrund der Beobachtung, dass sich die Moleküle wie ungestörte Rotoren mit der gleichen Symmetrie wie in der Gasphase verhalten, einen ersten Hinweis auf die Superfluidität der Tropfen.

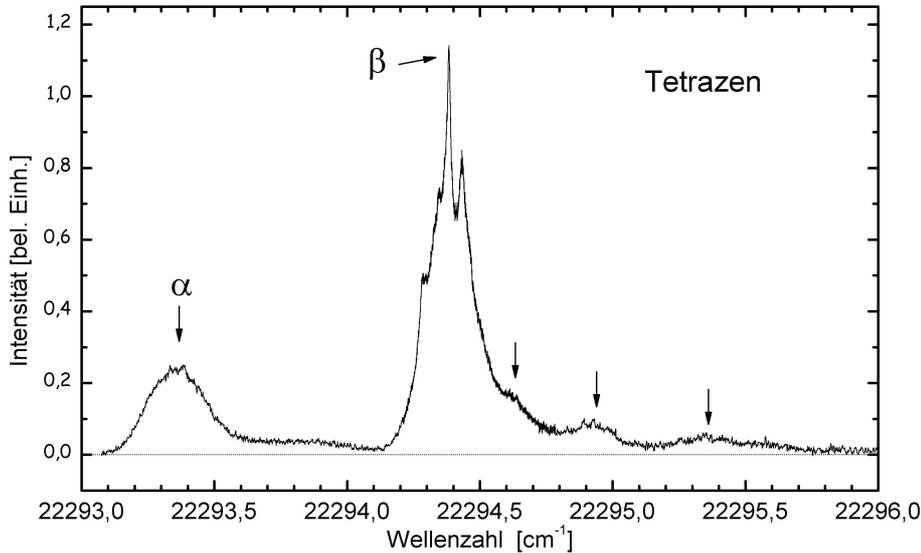


Abbildung 20: LIF-Spektrum des 0-0-Übergangs des Tetrazen Moleküls im Helium-Tröpfchen der mittleren Größe von 15000 Atomen, gemessen mit dem kontinuierlichen Farbstofflaser [Mei].

Die Frage stellt sich, ob die elektronische Spektroskopie mit hinreichend schmalbandigen Lasern an größeren organischen Molekülen wie Tetrazen und Pentazen auch eine rotationsaufgelöste Struktur der ZPL zeigt, wie es bei den Molekülen SF_6 und Glyoxal beobachtet wird. Hinreichend schmalbandige Laser für diese Art der Spektroskopie sind Einmoden kontinuierliche Farbstofflaser oder kontinuierliche Titan:Saphir Laser. Erste hochauflösende Messungen an dem Molekül Tetrazen sind in unserer Gruppe in Bielefeld in Zusammenarbeit mit dem MPI Göttingen durchgeführt worden. In Abbildung 20 ist das hochauflösende Anregungsspektrum von Tetrazen im Helium-Tröpfchen dargestellt.

Die Helium-Tröpfchen wurden bei einer Düsentemperatur von $T_0=19$ K, einem Stagnationsdruck von $P_0=50$ bar und einem Düsendurchmesser von $10 \mu\text{m}$ erzeugt, was einer mittleren Tropfengröße von $\bar{N}=15000$ Atomen entspricht. Gut zu erkennen ist die Aufspaltung der ZPL in eine α und β Linie. Die α Linie zeigt keine weitere Aufspaltung durch die höhere spektrale Auflösung. Die genaue Position der α Linie konnte zu:

$$\nu_0(\alpha) = 22293,36(2) \text{ cm}^{-1}$$

bestimmt werden. Eine schwache Schulter tritt auf der roten Flanke der Linie auf. Die spektrale Linienbreite beträgt:

4. Spektroskopie von Pentazen in Helium-Nanotröpfchen

$$\Delta\nu_0(\alpha) = 0,25 \text{ cm}^{-1} = 7,5 \text{ GHz (FWHM)}.$$

Im Gegensatz zur α Linie besitzt die β Linie eine Feinstruktur. Die genaue Position der β Linie ist bei:

$$\nu(\beta) = 22294,38(3) \text{ cm}^{-1},$$

und demnach um:

$$\Delta\nu(\beta) = -103,17 \text{ cm}^{-1}$$

rotverschoben zum Ursprung der 0_0^0 -Bande in der Gasphase bei $\nu_0^{(gas)} = 22396,53(2) \text{ cm}^{-1}$ [vHMD87]. Die spektrale Breite der β Linie lässt sich aus der Breite der intensivsten aufgelösten Linie anpassen zu:

$$\delta\nu(\beta) = 0,017(2) \text{ cm}^{-1} = 0,50(6) \text{ GHz}.$$

Weitere Strukturen sind auf der hochenergetischen Seite der β Linie, durch Pfeile in Abbildung 20 gekennzeichnet, bei 5,9(3) GHz, 16,1(3) GHz und 28,9(3) GHz zu erkennen. Diese Übergänge lassen sich den Isotopomeren $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{17}\text{H}_{12}$ des Tetrazen Moleküls zuordnen [Pör01].

Bevor eine genaue Untersuchung der Feinstruktur folgt, soll das hochaufgelöste Spektrum des Pentazen-Moleküls im Helium-Tröpfchen vorgestellt werden. Aus Messungen mit einem gepulstem Farbstofflaser war der 0-0-Übergang im Helium-Tröpfchen bekannt. Er liegt bei $\nu_0 = 18545,0(5) \text{ cm}^{-1}$ und ist damit um 104 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben. Abbildung 21 zeigt ein hochauflösendes LIF-Spektrum des 0-0-Übergangs des Pentazen-Moleküls im Helium-Tröpfchen. Die Einzelspektren wurden mit dem kontinuierlichen Farbstofflaser mit Rhodamine 110 als Farbstoff gemessen. Das Spektrum wurde bei einer Düsentemperatur von 20 K, einem Stagnationsdruck von 52 bar und einem Düsendurchmesser von $10 \mu\text{m}$ aufgenommen, was einer mittleren Tropfengröße von $\bar{N} \approx 13000$ Atomen entspricht. Die Ofentemperatur zur Dotierung der Helium-Tropfen mit einem Tetrazen Molekül betrug 202°C . Man erkennt, dass die ZPL des Pentazen Moleküls im Helium-Tröpfchen eine Aufspaltung ähnlich der Aufspaltung der ZPL des Tetrazen Moleküls aufweist. Der 0-0-Übergang liegt bei:

$$\nu_0 = 18544,95(6) \text{ cm}^{-1}$$

und ist demnach um $104,04(4) \text{ cm}^{-1}$ gegenüber der Gasphase rotverschoben [HHMH98]. Die spektrale Linienbreite der intensivste Linie der ZPL konnte zu:

$$\delta\nu = 0,18 \text{ cm}^{-1} = 0,54 \text{ GHz}$$

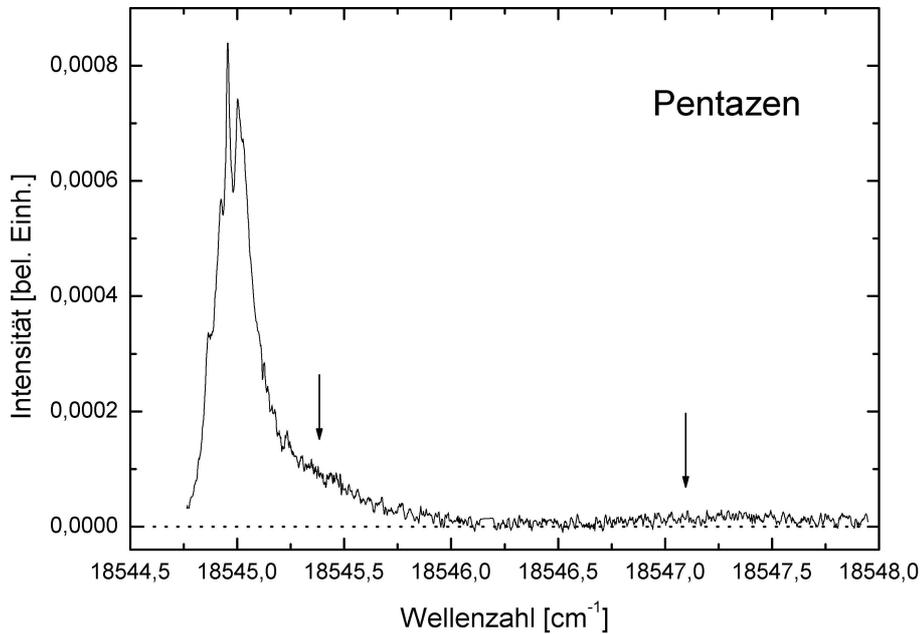


Abbildung 21: LIF-Spektrum des 0-0 Übergangs von Pentazen eingelagert im Helium-Tröpfchen der mittleren Größe 15000 Atomen, gemessen mit dem hochauflösenden kontinuierlichen Farbstofflaser. Die Pfeile deuten zwei schwache Strukturen an.

angepasst werden. Die transversale Doppler-Verbreiterung im Tröpfchenstrahl lässt sich anhand der Blenden der Apparatur (s. Abbildung 8) abschätzen zu 5 MHz und kann demnach hier als Verbreiterungsmechanismus vernachlässigt werden.

Durch die elektronische Anregung der Moleküle im Helium-Tröpfchen wird ein Dipol im Molekül erzeugt, der in der umgebenden Matrix der Polarisierbarkeit α wiederum Dipole induziert. Die attraktive Wechselwirkung zwischen dem Dipol des Moleküls und den induzierten Dipolen in der umgebenden Matrix führt zu einer Absenkung der Energie des Moleküls und damit zu einer Rotverschiebung des Spektrums. Wechselwirkt nur ein Edelgas Atom mit dem Molekül, so ist die Frequenzverschiebung gegeben durch:

$$\Delta\nu \propto \frac{\alpha|\mu|^2}{R^6}, \quad (18)$$

wobei R der Abstand vom Atom zum Molekül und μ das Übergangsdipolmoment ist. Die gemessenen Frequenzverschiebungen des 0-0-Übergangs in Abhängigkeit von der Tropfengröße der beiden Moleküle Tetrazen und Pentazen lässt sich mit Hilfe des excluded volume-Modells erklären [JBH93]. In

einem Tropfen mit dem Radius $R_T \propto N^{1/3}$ und Dichte $\rho(R)$ erfährt das eingelagerte Molekül eine Frequenzverschiebung von:

$$\Delta\nu \propto \int_0^{R_T} \rho(R) \frac{\alpha|\mu|^2}{R^6} d^3R. \quad (19)$$

Dies lässt sich auch interpretieren als als eine Verschiebung $\Delta\nu(\infty)$ des Moleküls in einer unendlich ausgedehnten Edelgas Umgebung minus des Beitrags vom Tropfenrand R_T bis zum Unendlichen:

$$\Delta\nu = \Delta\nu(\infty) - c \cdot \int_{R_T}^{\infty} \rho(R) \frac{\alpha|\mu|^2}{R^6} d^3R = \Delta\nu(\infty) - c \cdot \frac{4\pi\bar{\rho}}{3} \cdot \frac{\alpha|\mu|^2}{R_T^3}, \quad (20)$$

mit der Proportionalitätskonstanten c und unter der Annahme einer homogenen Dichte $\rho(R) = \bar{\rho}$ des Mediums. Damit erhält man die sogenannte Clustergrößen Gleichung für die Frequenzverschiebung $\Delta\nu$ als Funktion der Clustergröße N :

$$\Delta\nu(N) = \Delta\nu(\infty) - \frac{c'}{N} \quad (21)$$

mit einer modifizierten Proportionalitätskonstanten c' .

Durch die Tröpfchengrößenverteilung im Molekularstrahl erhält man damit eine inhomogene Verbreiterung der Absorptionslinien. Mit einer Breite ΔN (FWHM) der Log-Normalverteilung der Tröpfchengröße zu:

$$\delta\nu = \Delta\nu\left(\bar{N} - \frac{\Delta N}{2}\right) - \Delta\nu\left(\bar{N} + \frac{\Delta N}{2}\right) = c' \cdot \frac{\Delta N}{N^2 - \left(\frac{\Delta N}{2}\right)^2}. \quad (22)$$

Die Halbwertsbreite der Log-Normalverteilung wurde experimentell zu $\Delta N = 0,88 \cdot \bar{N}$ bestimmt [LST93]. In sehr grober Näherung ist $\left(\frac{\Delta N}{2}\right)^2 \ll \bar{N}^2$ und somit gilt:

$$\delta\nu \approx c' \cdot \frac{\Delta N}{\bar{N}^2} = c' \cdot \frac{0,88}{\bar{N}}. \quad (23)$$

Variiert man die Tröpfchengröße und misst die Frequenzverschiebung bei der Anregung der Moleküle, so kann der Proportionalitätsfaktor c' ermittelt werden. Für SF_6 und Glyoxal wurden diese zu $c'=2,7 \text{ cm}^{-1}$ [HPS⁺99] und $c'=61 \text{ cm}^{-1}$ [Pör01] bestimmt. Betrachtet man das Verhältnis der Matrixverschiebungen dieser beiden Moleküle

$$\frac{\Delta\nu(\text{Glyoxal})}{\Delta\nu(\text{SF}_6)} = \frac{-31,32 \text{ cm}^{-1}}{-1,41 \text{ cm}^{-1}} \approx 22 \quad (24)$$

und vergleicht dies mit dem Verhältnis der Proportionalitätskonstanten

$$\frac{c'(\text{Glyoxal})}{c'(\text{SF}_6)} = \frac{61 \text{ cm}^{-1}}{2,7 \text{ cm}^{-1}} \approx 27, \quad (25)$$

so stellt man fest, dass sich diese nahezu gleichen. Wirft man einen Blick auf die Matrixverschiebungen für Tetrazen $\Delta\nu=103,03\text{ cm}^{-1}$ und Pentazen $\Delta\nu=104,04(4)\text{ cm}^{-1}$ und vergleicht diese mit den Verschiebungen der Moleküle Glyoxal und SF_6 , so erhält man einen Proportionalitätsfaktor für Tetrazen $c'=200(10)\text{ cm}^{-1}$ und für Pentazen $c'=200,87(65)\text{ cm}^{-1}$. Für eine Tröpfchengröße von $\bar{N} \approx 10000$ Atomen erhält man für Tetrazen und Pentazen eine effektive Verbreiterung der einzelnen Spektrallinien von $\delta\nu=0,017\text{ cm}^{-1}$ und $\delta\nu=0,0177\text{ cm}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert für Tetrazen $\delta\nu=0,017\text{ cm}^{-1}$ und Pentazen $\delta\nu=0,018\text{ cm}^{-1}$.

In Abbildung 21 sind durch zwei Pfeile zwei schwache Strukturen bei $0,4\text{ cm}^{-1}$ und $2,5\text{ cm}^{-1}$ angedeutet. Die Linie bei $0,4\text{ cm}^{-1}$ kann wie bei dem Tetrazen Molekül verschiedenen Pentazen Isotopomeren, die ein ^{13}C -Atom enthalten, zugeordnet werden. Die Struktur bei $2,5\text{ cm}^{-1}$ wurde bereits in Kapitel 4.3 anhand des Breitbandspektrums erwähnt und dessen Ursache wird in nachfolgenden Kapiteln noch näher erläutert.

Vergleicht man die beiden hochaufgelösten Spektren von Tetrazen und Pentazen etwas genauer, so erkennt man, dass die Feinstruktur der ZPL von Pentazen sehr ähnlich die der β Linie ist. Abbildung 22 zeigt die Feinstruktur der beiden Linien, wobei beide Spektren gegen die relative Frequenz $\nu - \nu_0$ der entsprechenden 0-0-Übergänge aufgetragen sind.

Insgesamt sind fünf deutliche Linien in den Feinstrukturen der einzelnen Spektren zu erkennen. Der Betrag der Abstände der einzelnen Linien zum 0-0-Übergang der Moleküle ist bei dem Pentazen um ca. 90 MHz gegenüber dem Tetrazen Molekül verringert. erstaunlich ist, dass die relativen Intensitäten der ersten vier Linien exakt übereinstimmen. *N. Pörtner* hat im Rahmen seiner Doktorarbeit hochauflösende Spektren von Tetrazen und Tetrazen-Argon mit Hilfe eines verdoppelten Titan:Saphir Lasers gemessen. Es wurde versucht, die Feinstruktur der β Linie und die des 0-0-Übergangs Tetrazen-Ar mit einer simulierten Rotationsstruktur der freien Moleküle, ähnlich den rotationsaufgelöstem Spektrum des Glyoxal Molekül im Helium-Tröpfchen, anzupassen [Pör01]. Sowohl die Struktur als auch die Intensität der einzelnen Linien in der Feinstruktur der Spektren konnte nicht reproduziert werden. Die Verringerung des Betrags der Abstände der einzelnen Linien im Bezug zum 0-0-Übergang im Fall des Pentazen Moleküls von 90 MHz könnte darauf zurückzuführen sein, dass das Pentazen eine größere Masse und somit ein größeres Trägheitsmoment besitzt. Dieses würde zu kleineren Rotationsabständen im Spektrum führen.

Neueste Polarisationsmessungen senkrecht und parallel zum Helium-Tröpfchenstrahl mit Tetrazen als eingelagertes Molekül deuten eine Ausrichtung der Moleküle im Laborsystem an [PVH03]. Es wird vorgeschlagen, dass die Ausrichtung der Moleküle im Laborsystem durch den Einlagerungsprozeß des

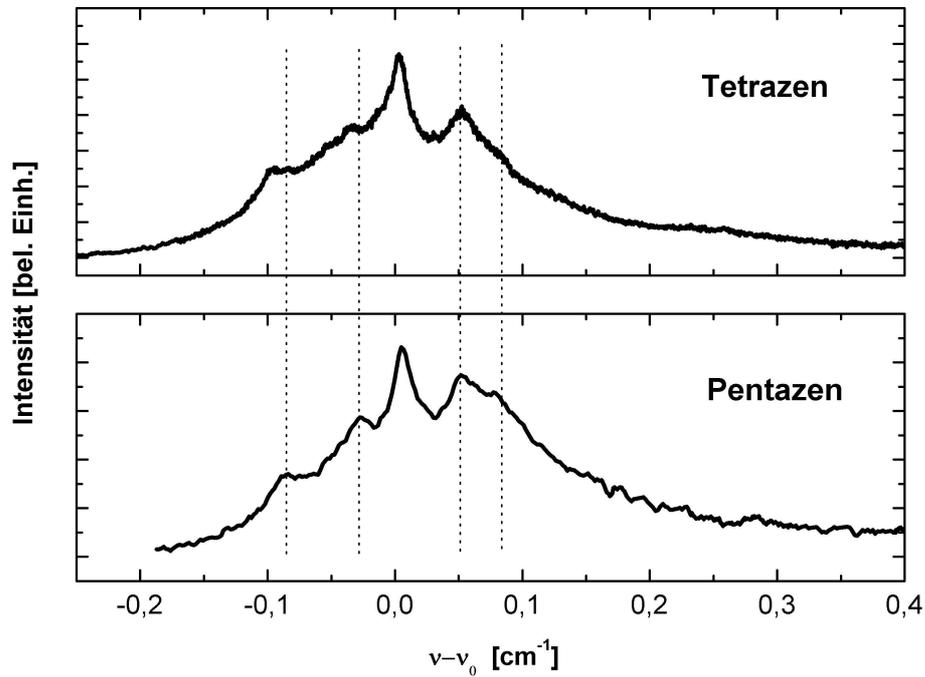


Abbildung 22: Vergleich der beiden hochauflösenden Spektren von Tetrazen und Pentazen im Helium-Tröpfchen. Die relative Frequenz $\nu - \nu_0$ bezieht sich auf die jeweils intensivste Linien der ZPL der einzelnen Moleküle.

Tetrazen Moleküls verursacht wird. Dabei nimmt man an, dass die Helium-Tröpfchen einen hohen Eigendrehimpuls besitzen. Es kommt bei der Dotierung zu einer Kopplung des Eigendrehimpuls des Tropfens und den bei der Einlagerung auf das Molekül übertragenden Drehimpuls. Insgesamt wird ein Drehimpulsübertrag für den Gesamtdrehimpuls von $\langle L \rangle = 4600 \hbar$ abgeschätzt [PVH03]. Durch das große Eigenvolumen der Moleküle im Innern der Tropfen kann es zu einer Deformation des Tropfens kommen, der nicht mehr eine sphärische, sondern eine ellipsoide Gestalt bekäme. Es könnte damit zu einer Kopplung der Translationszustände des Teilchens im effektiven Potential des Tröpfchens mit $\Delta l \neq 0$ kommen. Somit ließe sich die Feinstruktur in den Absorptionslinien von Tetrazen und Pentazen nicht mehr mit dem Hamilton-Operator des freien Teilchens beschreiben.

4.5 Zusammenfassung

Die elektronischen Anregungsspektren der organischen Moleküle Tetrazen und Pentazen zeichnen sich durch scharfe Linien (ZPL) mit breiten Phononenflügeln (PW) auf der hochenergetischen Seite im Spektren aus. Die ZPLs der rein molekularen Anregungen sind bei Tetrazen um $\Delta\nu=103,17\text{ cm}^{-1}$ und bei Pentazen um $\Delta\nu=100,04(4)\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zum 0-0-Übergang in der Gasphase zu niedrigerer Energie verschoben. Durch einen Vergleich mit den Spektren in der Gasphase lassen sich den einzelnen vibronischen Übergängen bestimmte Schwingungsenergien des Moleküls zuordnen. Im Gegensatz zum Tetrazen weist die ZPL des Pentazen im Helium-Tröpfchen keine Aufspaltung in zwei getrennte Linien auf. Die Aufspaltung der ZPL im Tetrazen wird der Lokalisation eines Helium-Atoms aus der ersten Schale des umgebenden Tropfens an das Molekül zugeordnet.

Hochauflösende Messungen des 0-0-Übergangs der beiden Moleküle im Helium-Tröpfchen wurden mit einem kontinuierlichen Farbstofflaser durchgeführt. Die Vermutung, ein aufgelöstes Rotationsspektrum, ähnlich dem des Glyoxal Moleküls im Helium-Tröpfchen, zu bekommen, konnte nicht bestätigt werden. Eine genaue Analyse der hochaufgelösten β -Linie der ZPL des Tetrazen und der ZPL des Pentazen Moleküls lieferte überraschenderweise fast gleiche Feinstrukturen hinsichtlich der Linienposition und Intensität. Die Art der Feinstruktur scheint demnach eine allgemeine Eigenschaft großer organischer Moleküle im Helium-Tröpfchen zu sein. Erste Ansätze von *Pörtner et al.* [PVH03] lassen vermuten, dass eine Ausrichtung der Moleküle im Laborsystem die sphärische Gestalt des Tropfens in eine ellipsoide ändern. Somit wäre eine Simulation des Spektrums mit dem Hamilton-Operator des freien Moleküls nicht mehr möglich. Warum aber die Art der Feinstrukturaufspaltung der ZPL bei beiden Molekülen fast gleich ist, bleibt ungeklärt.

5 Spektroskopie von PTCDA in Helium-Nanotröpfchen

5.1 Motivation

Die Spektroskopie an organischen Molekülen wie Glyoxal, Tetrazen oder Pentazen in Helium-Tröpfchen haben gezeigt, dass sich diese Moleküle im Helium-Tröpfchen einlagern lassen und deren Spektren detaillierte Informationen über die Absorptionseigenschaften des Moleküls im Helium-Tröpfchen selbst und über die Wechselwirkung zwischen Tropfen und Gastmolekül geben. Die Helium-Nanotröpfchen bieten aufgrund ihrer sehr tiefen Temperatur von 380 mK und der damit einhergehenden Superfluidität eine ideale Matrix für die hochauflösende Spektroskopie von einzelnen Molekülen oder sogar Komplexen wie einer langen Kette kleiner polarer Moleküle [NM99a]. Die LIF-Spektren der organischen Moleküle im Helium-Tröpfchen wiesen schmale Linien auf, deren Identifikation durch einen Vergleich der Spektren mit den entsprechenden Gasphasenspektren der freien Moleküle gelang.

Im Folgenden soll das organische Molekül 3,4,9,10 Perylentetracarbonsäure Dianhydrid (PTCDA) vorgestellt werden. Es werden erste LIF-Messungen des PTCDA Monomers und deren Oligomere im Helium-Tröpfchen gezeigt. Das Spektrum des PTCDA Monomers im Helium-Tröpfchen wird mit Absorptionsspektren von PTCDA in Lösung und mit Ramanspektren dünner PTCDA Filmen auf verschiedenen metallischen Oberflächen verglichen. Die einzelnen Linien im Spektrum können durch einen Vergleich mit berechneten Schwingungsmoden des freien Moleküls charakteristischen Schwingungsmoden zugeordnet werden.

Im zweiten Teil wird demonstriert, dass sich auch Dimere und Oligomere in den Helium-Tröpfchen einlagern lassen. Es treten breite Absorptionsbänder und schmale Linien auf, die unterschiedlichen geometrischen Strukturen der Komplexe zugeordnet werden können. Die breiten Absorptionen werden dann mit Absorptionmessungen von PTCDA Schichten auf verschiedenen Oberflächen und mit ersten theoretischen Rechnungen verglichen. Es kann gezeigt werden, dass schon im PTCDA Dimer Exciton Zustände angeregt werden. Neben den breiten Absorptionsübergängen treten auch schmale Linien im Spektrum auf, die unterschiedlichen geometrischen Strukturen des PTCDA Dimers zugeordnet werden.

5.2 Das PTCDA Molekül

Das Perylen Derivat PTCDA ist ein Prototyp eines organischen Halbleiters. Aufgrund seines niedrigen Dampfdrucks können sehr gut wohldefinier-

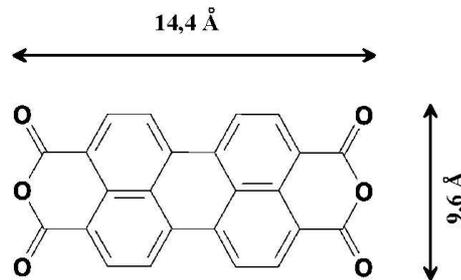


Abbildung 23: Schematisch dargestellt ist die Struktur des PTCDA Moleküls.

te Schichten auf verschiedenen Oberflächen hergestellt werden. Das Anwendungsfeld dieser PTCDA Schichten erstreckt sich von der Entwicklung neuartigen organischen Leuchtdioden (OLED) über organische Feldeffekttransistoren bis hin zum neuartigen Lasermedium [For97]. Abbildung 23 zeigt schematisch die Struktur des PTCDA Moleküls. Es hat die Summenformel $C_{24}H_8O_6$ mit einem Molekulargewicht von 392.3 amu. Es besitzt eine planare Struktur mit dem Perylen Molekül als Herzstück, an dessen Enden Sauerstoff Atome in einer Anhydrid Form vorliegen. PTCDA zeichnet sich durch seinen hohen Dampfdruck und seine thermische Stabilität bei Temperaturen bis 500°C aus. Es eignet sich deshalb gut als Aufdampfmaterial auf unterschiedliche Oberflächen. Mit Hilfe von oberflächensensitiven Methoden wie Rastertunnelmikroskopie (RTM) [NCG⁺03] und niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) [CSA95] konnte festgestellt werden, dass die Moleküle flach auf dem Substrat liegen und sehr regelmäßige Strukturen bilden. Im Gegensatz zu den umfangreichen strukturellen Untersuchungen an PTCDA-Schichten gibt es bisher sehr wenige spektroskopische Experimente, die sich sowohl mit einzelnen PTCDA Molekülen als auch an dünnen PTCDA Schichten gewachsen auf metallischen Oberflächen beschäftigen. Um die Emissions- und Absorptionseigenschaften von PTCDA Monomeren zu studieren, werden diese in verschiedenen Lösungen wie Chloroform CH_2Cl_2 oder Dimethylsulfid DMSO gelöst. Eine andere Möglichkeit bietet die Spektroskopie sehr dünner amorpher Schichten bei tiefen Temperaturen. Abbildung 24 vergleicht Emissions- und Absorptionsspektren von amorphem PTCDA Schichten auf Quarzglas mit denen in einer Chloroform Lösung [GLPW97, Leo02]. Die Messungen an den amorphen Schichten auf dem Quarzglas wurden bei einer konstanten Temperatur $T = 10\text{ K}$ durchgeführt. Man erkennt eine starke Absorption des PTCDA Moleküls im Spektralbereich von 18000 cm^{-1} bis 24000 cm^{-1} . In dem Lösungsspektrum wird sowohl im Emissions- als auch

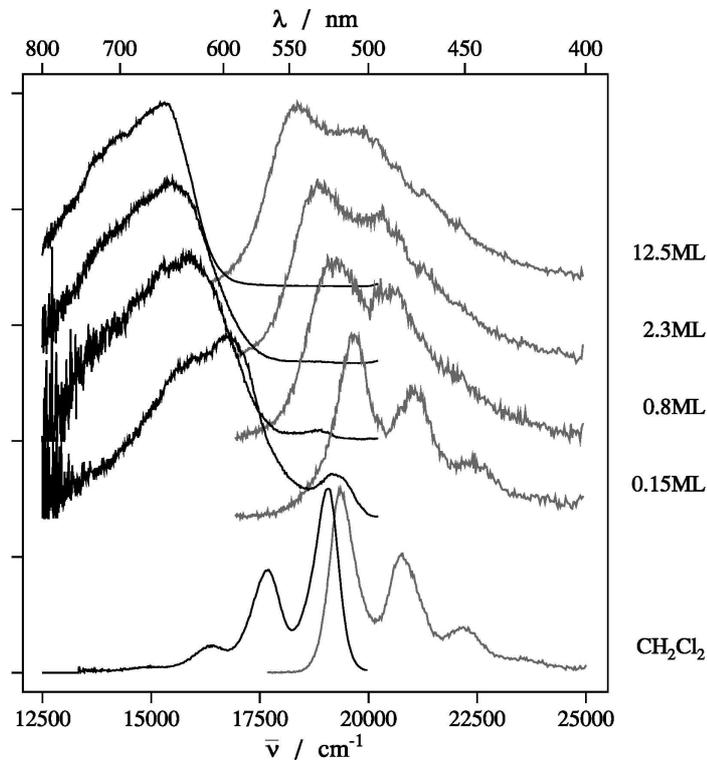


Abbildung 24: Emissions- (schwarz) und Absorptionsspektren (grau) von amorphen PTCDA Schichten gewachsen auf Quarz Glas. Zum Vergleich sind im unteren Bereich des Bildes Emissions- und Absorptionsspektren von PTCDA in Chloroform dargestellt [GLPW97, Leo02].

im Absorptionsspektrum eine Unterstruktur sichtbar. Diese Unterstruktur bleibt im Absorptionsspektrum bei einer geringen Bedeckung von 0,15 ML PTCDA erhalten, die dann bei größeren Aufdampfschichten stark verbreitert und zu niedrigeren Energien verschoben wird. Gut zu erkennen ist der Einfluss sowohl der Quarzglas-Oberfläche als auch die Schichtdicke auf den 0-0-Übergang des Moleküls. Es ist bekannt, dass die Absorptionsspektren von Molekülen in Lösung und in dünnen amorphen Schichten erhebliche Verschiebungen aufgrund der dielektrischen Umgebung der Moleküle zum freien Molekül aufweisen.

5.3 Spektroskopie einzelner PTCDA Moleküle

Die Einlagerung der PTCDA Moleküle in Helium-Tröpfchen geschieht durch das Verdampfen des PTCDA Pulvers in der Ofenkammer (s. Kap. 3.1). Hierzu wurde das Pulver (Sigma Aldrich) ohne weitere Reinigung in die Verdampferöfen gegeben. Aus der Beschichtung von metallischen Oberflächen mit Knudsen Zellen war bekannt, dass eine Bedampfung der Oberfläche bei einer Temperatur von 420°C einsetzte und zu einer Wachstumsrate von 0,2 ML/min führte [TSS⁺00]. Es stellte sich heraus, dass die optimale Verdampfungstemperatur für das Dotieren von im Mittel einem PTCDA Molekül in den Helium-Tröpfchen bei einer Temperatur von 350°C lag, also 70°C tiefer als bei der Bedampfung von Oberflächen mit Hilfe einer Knudsen Zelle. Aus den Absorptionsspektren von PTCDA in Lösung und als amorphe Filme auf einer Quartzglas-Oberfläche hatte sich gezeigt, dass der 0-0-Übergang des PTCDA Moleküls in dem Spektralbereich von 18500 cm⁻¹ bis 25000 cm⁻¹ im Helium-Tröpfchen liegen muss. Die Pumpleistung des Ar⁺-Lasers betrug 5 W und die Ausgangsleistung des Ringlasers bei den Farbstoffen Coumarin 102 120 mW und bei Stilben 3 180 mW. Mit den beiden Farbstoffen konnte ein Spektralbereich von 20200 cm⁻¹ bis 24000 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 0,05 cm⁻¹ abgedeckt werden. Die Leistung am Kreuzungspunkt Laser/Helium-Tröpfchenstrahl betrug zwischen 50 und 90 mW. Abbildung 25 zeigt das LIF-Spektrum vom PTCDA-Monomer im Helium-Tröpfchen. Es treten eine Vielzahl von Anregungslinien in dem dargestellten Spektralbereich von 20400 cm⁻¹ bis 23400 cm⁻¹ auf. Die Helium-Tröpfchen wurden bei einer Düsentemperatur von $T_{Düse}=17$ K, einem Stagnationsdruck von $P_{Stagnation}=55$ bar und einem Düsendurchmesser von $d = 10 \mu m$, die zu einer mittleren Tropfengröße von $\bar{N}=20000$ Atomen führten, erzeugt.

Der 0-0-Übergang des PTCDA Monomers im Helium-Tröpfchen konnte mit Hilfe eines Vergleichs mit einem Ramanspektrum des PTCDA Kristalls [TPD⁺00] (s. Abbildung 29) bei:

$$\nu_0=20988 \text{ cm}^{-1}$$

identifiziert werden. Leider existieren keine aufgelösten Gasphasenspektren in der Literatur des PTCDA Monomers wie im Fall des Tetrazens oder Pentazens, so dass die Verschiebung des 0-0-Übergangs durch die Heliumumgebung unklar bleibt. Es weisen die bisher im Helium-Tröpfchen untersuchten organischen Moleküle sowohl Verschiebungen zu niedrigerer Energie wie Tetrazen, Pentazen und Glyoxal als auch zu höherer Energie wie 3-Methylindol [SV01] auf. Den besten Vergleich liefert sicherlich das Perylen Molekül, dessen 0-0-Übergang in der Gasphase [FJT⁺85] und im Helium-Tröpfchen [Hig99] spektroskopiert wurde. Der 0-0-Übergang vom Perylen im Helium-Tröpfchen

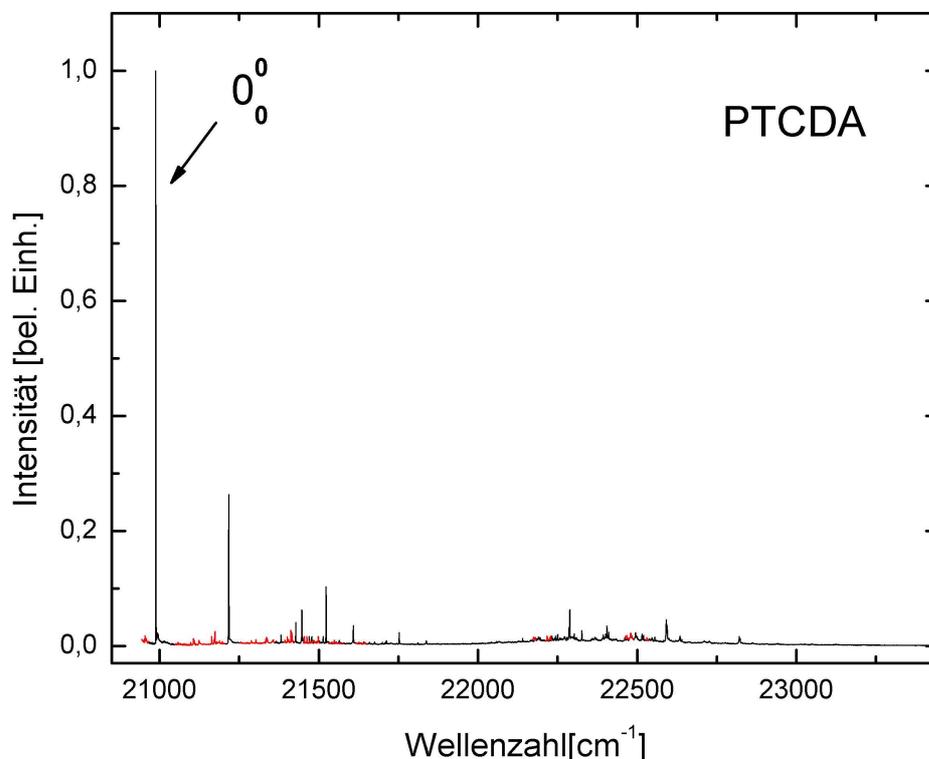


Abbildung 25: LIF-Spektrum vom PTCDA-Monomer (schwarz) in Helium-Tröpfchen einer Größe von $\bar{N}=20000$, eingezeichnet ist der 0_0^0 -Übergang bei 20988 cm^{-1} . Einzelne Linien im Spektrum konnten PTCDA Dimeren (rot) zugeordnet werden (s. Kap. 5.4.2).

liegt bei 24023 cm^{-1} [Hig99] und ist somit um 47 cm^{-1} [FJT⁺85] zu niedrigerer Frequenz verschoben. *Gustav et al.* benutzten QCFF-(Quantum Chemical extension of Consistent Force Field) Methoden, um die 0-0-Übergänge, die vibronische Struktur der $S_0 \rightarrow S_1$ Absorption und der $S_1 \rightarrow S_0$ Fluoreszenz mehrerer Perylen-Derivate zu bestimmen [GLP97]. Der 0-0-Übergang des PTCDA Moleküls errechnete sich zu 21348 cm^{-1} und wäre somit im Helium-Tröpfchen um 360 cm^{-1} zu niedrigerer Energie verschoben. Leider geben die Autoren keine absolute Genauigkeit ihrer Rechnungen an. Eine daraus resultierende Verschiebung des 0-0-Übergangs im Helium-Tröpfchen von 360 cm^{-1} ist sicherlich als zu hoch anzusehen.

Abbildung 26 zeigt die ZPL und den Phononenflügel des PTCDA Moleküls im Helium-Tröpfchen. Die ZPL ist leicht asymmetrisch verbreitert und besitzt eine Linienbreite von $0,7 \text{ cm}^{-1}$. Der Phononenflügel auf der höher

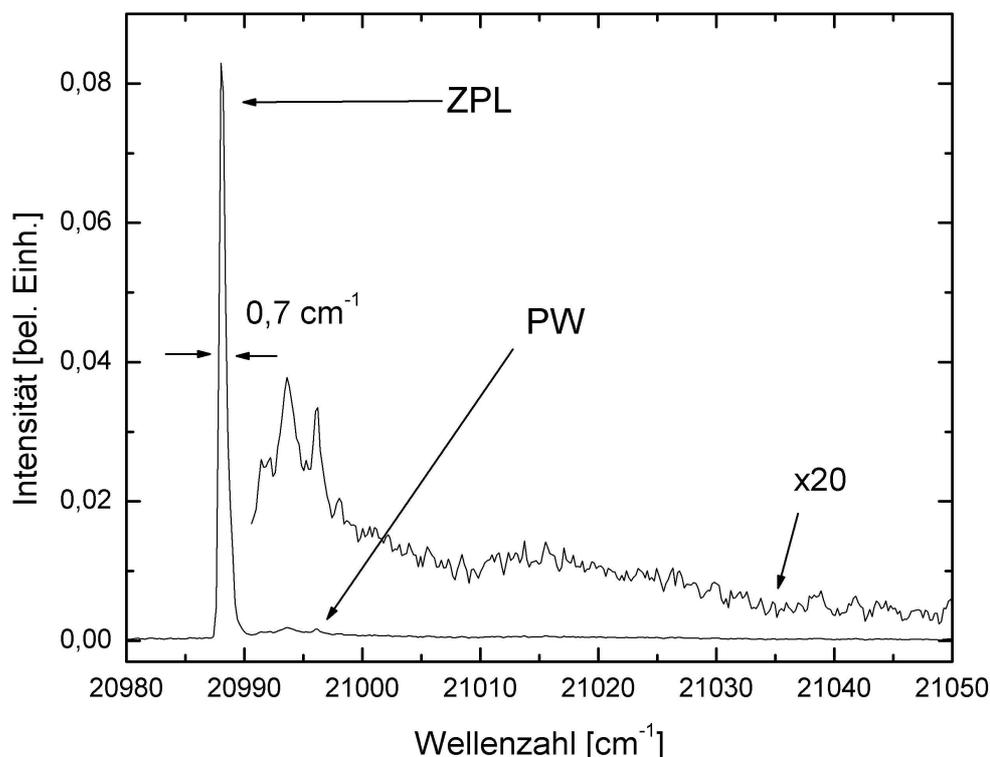


Abbildung 26: Struktur der ZPL und des PW des PTCDA Moleküls im Helium-Tröpfchen einer mittleren Größe von $\bar{N}=20000$. Die ZPL ist leicht asymmetrisch verbreitert mit einer Breite von $0,7 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM). Der PW wurde um einen Faktor 20 hochskaliert.

energetischen Seite ist wiederum durch eine energetische Lücke von der ZPL getrennt, und wurde zur Veranschaulichung mit einem Faktor 20 multipliziert. Der PW zeichnet sich durch eine breite Struktur aus, dessen Maxima analog den Maxima des PW des Glyoxal Moleküls im Helium-Tröpfchen der Roton- und Maxon-Energie aus der Dispersionskurve des superfluiden Heliums (s. Kap. 2.4) entspricht. Die Intensität des PW ist gegenüber den Messungen der organischen Moleküle Tetrazen, Pentazen, Phtalozyanin und den Indol-Derivaten im Helium-Tröpfchen mit einem gepulstem Farbstofflaser aufgrund der geringen Leistungsdichte des kontinuierlichen Farbstofflaser stark unterdrückt. Die integrierte Intensität des PW entspricht in etwa 10% der ZPL.

Einzelne Linien werden auf dem PW bei $\Delta\nu=3,4 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu=5,6 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu=8,2 \text{ cm}^{-1}$ sichtbar. Entsprechend der Argumentation aus [HLTV02]

werden diese Anregungsenergien Vibrationsenergien eines oder mehrerer Helium-Atome zugeordnet, die in den ersten Schalen um das Molekül lokalisiert sind. Diese Vibrationsfrequenzen sind für jedes Molekül spezifisch und variieren für die Moleküle Tetrazen, Pentazen, Porphin und Phthalocyanin zwischen $\Delta\nu=1,8-6,3 \text{ cm}^{-1}$. Das Fehlen einer ähnlich scharfen Struktur auf dem PW des Glyoxal Moleküls (s. Abbildung 13) wird darauf zurückgeführt, dass aufgrund des größeren van der Waals Potentials der organischen Moleküle einige Helium-Atome aus der ersten Schale mit dem Molekül so stark gebunden sind, dass sie völlig auf der Oberfläche des Moleküls lokalisiert sind. Betrachtet man nur ein einzelnes Helium-Atom aus der ersten Schale, so können die Energiezustände des Systems mit Hilfe eines 1D oder 2D Kastenpotenzials abgeschätzt werden [HLTV02]:

$$E_1 = \frac{n^2 h^2}{8Ml^2} \quad (26)$$

$$E_2 = \frac{(n^2 + m^2)h^2}{8Ml^2}, \quad (27)$$

wobei $n=1,2,\dots$ und $m=1,2,\dots$ die Quantenzahlen, h die Planck Konstante, $M=4$ u die Masse eines Helium-Atoms und l die Länge des Kastens ist. Für $l=8 \text{ \AA}$ erhält man aus dieser sehr vereinfachenden Annahme eine Energiedifferenz von $\Delta E_1=2 \text{ cm}^{-1}$ zwischen dem Grund- und dem ersten angeregten Zustand, was gut mit den beobachteten Vibrationsenergien von $\Delta\nu=1,8-6,3 \text{ cm}^{-1}$ übereinstimmt. Nimmt man desweiteren an, dass der mittlere Abstand zweier Atome $3,6 \text{ \AA}$ im flüssigen Helium beträgt, so kann man aufgrund der Ausdehnung der Moleküle Tetrazen, Pentazen und PTCDA entsprechend 3, 4 und 13 Helium-Atome anlagern. Anhand Gleichung 28 wird deutlich, dass es dann zu einem Anwachsen der effektiven Masse kommen muss, um eine in etwa gleich bleibende Position der Absorptionslinien auf dem PW zu erklären. Aus diesen Überlegungen folgt, dass jede Schwingungsmoden eine kollektive Bewegung mehrerer Helium-Atome beinhaltet, so dass die effektive Masse zwar anwächst, aber durch die Ausdehnung des Kastens, die Schwingungsenergien der einzelnen Moden in etwa gleich bleiben.

Der hier beschriebene Effekt ist nicht für die Aufspaltung der ZPL des Tetrazen und der Indol-Derivate verantwortlich (s. Kap. 4.3). Die Erklärung der Aufspaltung der ZPL beruhte auf der Annahme, dass lediglich ein oder zwei Helium-Atome nahe des Moleküls gebunden sind, das zu Isomeren bezüglich der Lokalisation der Helium-Atome führt und damit zur geringen Aufspaltung von $1-2 \text{ cm}^{-1}$.

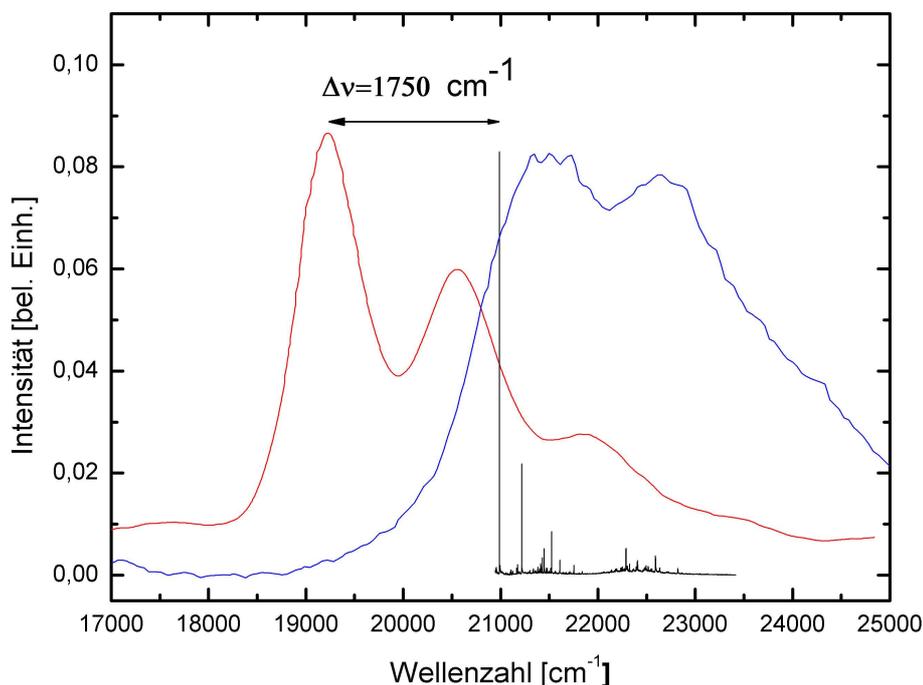


Abbildung 27: Vergleich zwischen einem Absorptionsspektrum von PTCDA in einer $0,25 \mu\text{mol}$ DMSO Lösung [BBF⁺96] (rot), einer Zelle [RS04] (blau) und einem LIF-Spektrum (schwarz) in Helium-Tröpfchen. Der 0-0 Übergang im Helium-Tröpfchen ist gegenüber dem in der Lösung um $\Delta\nu = 1750 \text{ cm}^{-1}$ verschoben.

5.3.1 Vergleich mit Absorptionsspektren von PTCDA in Lösung

Um die spektroskopischen Eigenschaften isolierter PTCDA Moleküle zu untersuchen, werden Absorptionmessungen an stark verdünnten Lösungen durchgeführt [BBF⁺96]. Abbildung 27 zeigt ein Absorptionsspektrum von PTCDA in einer $0,25 \mu\text{mol}$ DMSO Lösung. Der Vergleich mit dem LIF-Spektrum im Helium-Tröpfchen demonstriert den enormen Vorteil der HENDI-Spektroskopie. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung der Heliumumgebung mit dem eingelagerten Molekül ist der 0-0-Übergang gegenüber dem Gasphasenübergang weniger stark verschoben. Die starke Rotverschiebung des 0-0-Übergangs im Lösungsspektrum zum LIF-Spektrum im Helium-Tröpfchen von $\Delta\nu = 1750 \text{ cm}^{-1}$ ist demnach auf den starken Einfluss des polaren Lösungsmittels zurückzuführen. Das Absorptionsspektrum des Moleküls in einer Zelle [RS04] ist auch in Abbildung 27 eingezeichnet. Aufgrund der starken Verbrei-

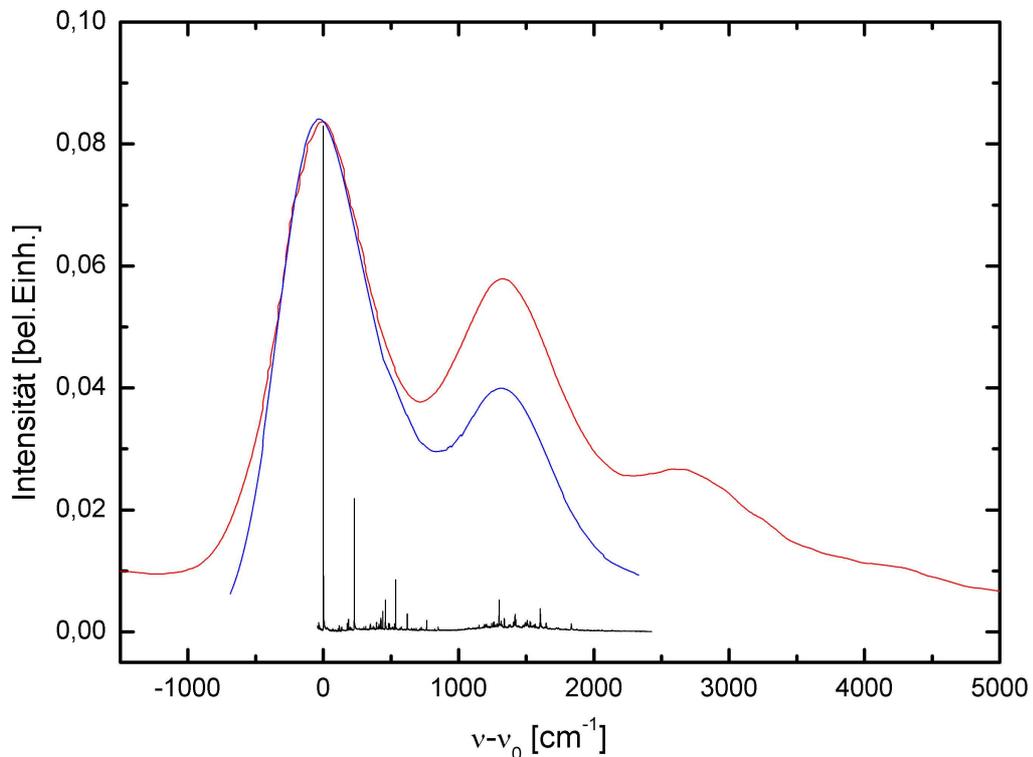


Abbildung 28: Vergleich zwischen dem mit einer Gauß-Funktion (FWHM=600 cm⁻¹) gefaltetem LIF-Spektrum von PTCDA im Helium-Tröpfchen mit dem Lösungsspektrum aus Abbildung 27. Um die Positionen der vibronischen Banden zuordnen zu können, wurden die entsprechenden 0-0-Übergänge in der Lösung und im Helium-Tröpfchen auf Null gesetzt.

terung des Spektrums kann keine exakte Angabe über die Verschiebung des 0-0-Übergangs im Helium-Tropfen zur Gasphase gemacht werden. Es ist gut zu erkennen, dass aufgrund der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels die elektronischen Übergangsenergien erheblich zu niedrigeren Energien verschoben sind. Während die vibronischen Übergänge vom $S_0 \leftarrow S_1$ im Lösungsspektrum als breite, nicht aufgelöste Banden im Spektrum auftreten, sind die einzelnen Vibrationsfrequenzen im Helium-Tröpfchen klar getrennt. Ein direkter Vergleich beider Spektren ist in Abbildung 28 gegeben. Das LIF-Spektrum wurde mit einem Gauß Profil (FWHM=600 cm⁻¹) gefaltet. Man erkennt, dass sich die erste Bande im Lösungsspektrum aus Verbreiterungen einzelner Vibrationsübergänge aus dem $S_0 \leftarrow S_1$ des PTCDA Monomers zusammen-

setzen. Die Intensität der zweiten Bande im verbreiterten LIF-Spektrum ist um einen Faktor 0,6 gegenüber dem Lösungsspektrum reduziert. Ursachen hierfür könnten sein, dass:

- nicht alle Vibrationslinien und deren Kombinationsmoden aufgrund geringerer Intensität im LIF-Spektrum erfasst werden. Diese Linien könnten im Rauschen des Spektrums liegen.
- bei der LIF-Spektroskopie nur strahlende Übergänge detektiert werden können. *Quenching* oder eine Anregung von langlebigen Zuständen könnten die Messung verfälschen.
- aufgrund der schlechten Löslichkeit der Moleküle in dem Lösungsspektrum nicht garantiert ist, dass nur Monomere zur Absorption beitragen. Denn eine Erhöhung der Konzentration und damit das Vorhandensein von Aggregaten von PTCDA Molekülen in der Lösung, führt zu einer Erhöhung der zweiten Bande im Lösungsspektrum [BBF⁺96].

Eine genauere Betrachtung der Intensitätsverhältnisse der Moden erfolgt ausführlicher in Kapitel 5.3.2, wo sie mit berechneten Intensitäten verglichen werden.

5.3.2 Die Vibrationen des PTCDA Moleküls

In Abbildung 25 erkennt man eine Vielzahl von vibronischen Übergängen auf der hochenergetischen Seite des Spektrums. Eine genaue Identifikation dieser Linien gelingt mit einem Vergleich von Raman aktiven Moden dünner PTCDA Filme auf verschiedenen Oberflächen in Verbindung mit errechneten Vibrationsmoden des freien Moleküls. An dem Molekül PTCDA als Prototyp eines organischen Halbleiters sind von mehreren Gruppen mit Hilfe der Ramanspektroskopie Vibrationsenergien bestimmt worden. Erste Messungen wurden von *Akers et al.* [AAHL87] an 200 nm PTCDA auf Quartz und 25 nm auf Silber Oberflächen durchgeführt. Es folgten detaillierte Messungen von den Gruppen um *D.R.T. Zahn* [STD⁺00, KSWZ01] und *E. Umbach* [TSS⁺00, WMG⁺03], die sowohl Spektroskopie als auch DFTB-Rechnungen der einzelnen Vibrationsenergien an freien PTCDA Molekülen durchführten.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Methode der LIF-Spektroskopie im Helium-Tröpfchen und der Ramanspektroskopie an dünnen Filmen besteht darin, dass man mit der LIF Spektroskopie an einem Helium-Tröpfchenstrahl vom 0_0^0 -Zustand Vibrationsenergien in einem angeregten Zustand erhält, wohingegen bei der Ramanspektroskopie die Vibrationsenergien im

Grundzustand ermittelt werden. Ein Vergleich der beiden Methoden ist dennoch gerechtfertigt, da Emissionsspektren an dem Molekül Perylen im Helium-Tröpfchen gezeigt haben, dass die Vibrationszustände im Grundzustand sich nur um wenige Wellenzahlen von den Vibrationsenergien im ersten angeregten Zustand unterscheiden [Hig99]. Desweiteren unterstützen Rechnungen von *Scholz et al.* [SKK⁺00] und *Gustav et al.* [GLP97] bezüglich der Vibrationsenergien in den beiden Zuständen S_0 und S_1 für ein isoliertes PTCDA Molekül diese Annahme.

Abbildung 29 zeigt einen Vergleich zwischen dem LIF Spektrum von PTCDA im Helium-Tröpfchen und einem Ramanspektrum von 20 ML PTCDA auf einer (110)-Ag Oberfläche [Sch03a]. Das LIF-Spektrum des Moleküls im Helium-Tröpfchen zeichnet sich durch eine sehr gute Auflösung der einzelnen Linien mit einer Linienbreite (FWHM) von $\approx 1 \text{ cm}^{-1}$ aus. Die Linienbreite im Ramanspektrum ist dagegen ungefähr $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$. Ein genauer Vergleich zwischen gemessenen und errechneten Vibrationsfrequenzen sowohl durch Raman Spektroskopie im S_0 als auch im S_1 -Zustand ist in Tabelle 2 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass sich das LIF-Spektrum des PTCDA Moleküls im Helium-Tröpfchen mit errechneten und gemessenen Schwingungsfrequenzen erklären lässt. Die Moden mit niedrigen Frequenzen im Monomer Spektrum im Helium-Tröpfchen sind um $\approx 5 \text{ cm}^{-1}$ zu niedrigeren Energien verschoben (siehe auch Teilbild a) aus Abbildung 29). Für die Moden höherer Frequenz ($> 1300 \text{ cm}^{-1}$) wird die direkte Zuordnung schwieriger und dementsprechend die Verschiebung der Schwingungsfrequenzen größer. Desweiteren erkennt man in Tabelle 2 höhere Harmonische und einige Kombinationsmoden intensiver Schwingungen. Besonders häufig ist die sehr intensive Atmungsschwingung bei $229,5 \text{ cm}^{-1}$ als Kombinationsmode vertreten.

Die Intensitäten der Peakflächen wurde durch eine Anpassung mit einer Lorentzkurve ermittelt und deren Fehler mit 10% abgeschätzt. Der Vergleich mit den berechneten Frequenzen aus [SKK⁺00] zeigt, dass diese mit den niedrigen Frequenzen im LIF-Spektrum im Helium-Tröpfchen innerhalb der Genauigkeit der Rechnungen übereinstimmen. Betrachtet man die relativen Flächen unter den einzelnen Moden, so erhält man bei einem Vergleich mit den entsprechend höheren Harmonischen direkt die vibronische Kopplungskonstante g_j^2 der entsprechenden Schwingung. Da die vibronische Energie viel größer als die thermische Energie ($T=380 \text{ mK}$) des PTCDA Moleküls ist, kann man für einen Dipol-erlaubten HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital)-LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital) Übergang annehmen, dass der optische Übergang vom niedrigsten vibronischen Level des Grundzustands $|0_g\rangle$ startet. Die Übergänge in die vibronischen Zustände des ersten angeregten Zustands $|\nu_e\rangle$ müssen mit den Franck-Condon Faktoren gewich-

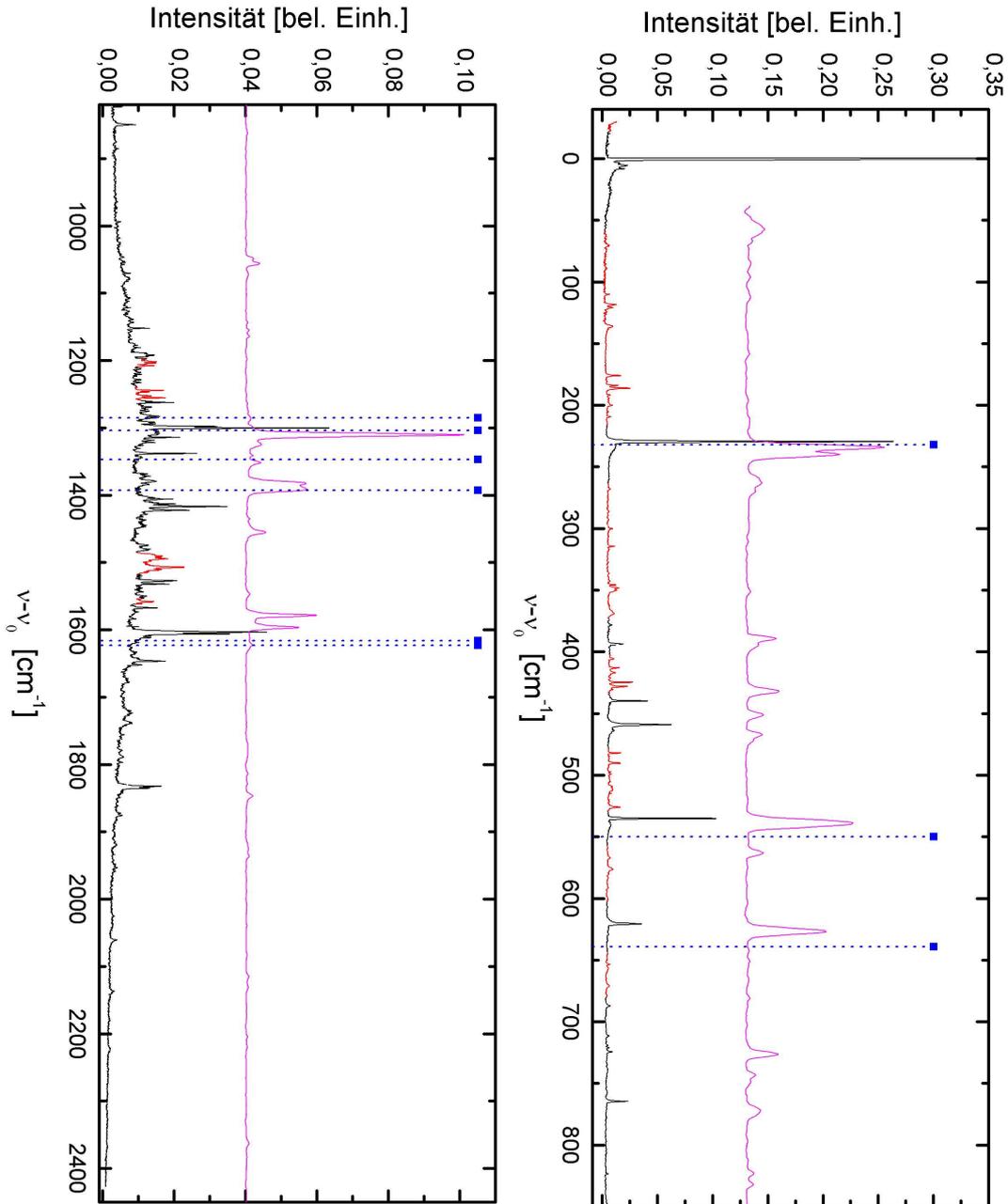


Abbildung 29: Vergleich zwischen dem LIF Spektrum im Helium-Tröpfchen (schwarz), einem Ramanspektrum (magenta): 20 ML auf Ag(110) [Sch03a] und errechneten Vibrationsmoden im S_1 -Zustand (blau) [SKK⁺00] des PTCDA Moleküls. Rot eingefärbt sind Dimer Absorptionen (s. Kap. 5.3.2).

5. Spektroskopie von PTCDA in Helium-Nanotröpfchen

Intensität	cm ⁻¹	[GLP97]	[SKK+00]	[TPD+00]	Charakteristik der Mode
0.401	229.5	236.6	232	232.9	Atmungsschwingung entlang der langen molekularen Achse
0.004	378.3	-	383	388.2	$\delta_{C-O-C}, \delta_{C-O}$
0.0229	393.6	-	-	-	-
0.0421	439.9	-	-	-	-
0.116	459	-	-	-	2 x 229.5
0.115	535.25	557.4	550	538.6	ν_{C-C} radial
0.069	620.8	-	639	625.6	$\delta_{C-O-C}, \delta_{C-C}, \nu_{C-C}$, tangential
0.0072	687.1	-	-	-	3 x 229.5
0.0097	724.1	-	-	725.7	$\delta_{C-C}, \delta_{C-H}, \delta_{O-C-C}$
0.318	764.4	-	-	-	229.5 + 535.25
0.0032	823.2	-	-	-	-
0.0148	849.8	-	-	-	229.5 + 620.7
0.0015	994	-	-	-	2 x 229.5 + 535.25
0.0023	1070.5	-	-	-	2 x 535.25
0.0085	1152.2	-	1140	1159	δ_{C-H}
0.0209	1192.2	-	-	-	-
0.0155	1262.4	-	-	-	-
0.0121	1284.8	-	-	-	-
0.0495	1298.1	-	-	-	-
0.0937	1300.3	1342.2	1285	1302.3	δ_{C-H}
0.0172	1314.3	-	1304	1321	δ_{C-C}
0.0192	1338.1	-	1347	1335	δ_{C-C}
0.0101	1379.2	-	1393	-	-
0.0137	1405.6	1401.3	-	-	-
0.0167	1413.2	-	-	-	-
0.056	1417	-	-	1383.6	δ_{C-H}, ν_{C-C}
0.0284	1422.6	1460.3	-	-	-
0.0293	1527.3	-	-	-	1297.8 + 229.5
0.014	1532.2	-	-	-	1300.3 + 229.5
0.0075	1567.2	-	-	-	-
0.002	1583.8	-	-	1589.1	ν_{C-C}, δ_{C-H}
0.124	1603.5	-	1616	-	ν_{C-C}, δ_{C-H}
0.0555	1606.3	1673.5	1623	1572	-
0.0384	1646	-	-	-	-
0.0076	1651.3	-	-	-	-
0.0403	1832.6	-	-	-	1603.5 + 229.5
0.0203	1835.2	-	-	-	1606.3 + 229.5
0.0021	1871.7	-	-	-	1297.8 + 535.25
0.0051	1875.7	-	-	-	1300 + 535.25
0.0007	1919.3	-	-	-	-
0.0008	1953.4	-	-	-	-
0.0005	2060.6	-	-	-	-
0.0035	2136.6	-	-	-	1603.5 + 535.25
0.0018	2138.8	-	-	-	1606.3 + 535.25
0.0008	2176.7	-	-	-	-
0.0005	2221.6	-	-	-	1603.5 + 620.7
0.0007	2226.3	-	-	-	1606.3 + 620.7
0.0003	2367.6	-	-	-	1832.6 + 535.25
0.0001	2370	-	-	-	1835.2 + 535.25

Tabelle 2: Vergleich der Vibrationsfrequenzen: Spalten 1 und 2 geben die integrierte Intensität der Übergänge und die relativen Positionen der LIF Messung im Helium-Tröpfchen an. Spalten 3 und 4 liefern berechnete Frequenzen des freien Moleküls und Spalte 5 Raman Frequenzen des PTCDA Kristalls.

tet werden:

$$|\langle \nu_e | 0_g \rangle|^2 = e^{-g^2} \frac{g^{2j}}{j!} = P_j(g^2), \quad (28)$$

wobei P_j eine Poissonverteilung über die vibronischen Zustände mit dem Argument g^2 darstellt. Höher Harmonische können benutzt werden, um Gleichung 28 zu überprüfen. Für die Fläche der ersten Harmonischen der Frequenz $\nu=229,5 \text{ cm}^{-1}$ bei 459 cm^{-1} erwartet man:

$$\frac{g_1^2}{2!} = \frac{0,401^2}{2!} = 0,08, \quad (29)$$

was in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert von 0,116 ist. Für die erste Harmonische von $535,35 \text{ cm}^{-1}$ bei $1070,5 \text{ cm}^{-1}$ erhält man einen Wert von $g^4/2!=0,0066$ im Vergleich zum gemessenen Wert von 0,0023.

In [SKK⁺00] sind die Intensitäten der stärksten Moden berechnet worden. Tabelle 3 zeigt einen Vergleich zwischen den Intensitäten der Moden im LIF-Spektrum des Moleküls im Helium-Tröpfchen und den berechneten Werten.

Wellenzahl	Intensität	[SKK ⁺ 00]	[SKK ⁺ 00]
229.5	0.401	232	0.287
535.25	0.115	550	0.064
620.8	0.069	639	0.053
1298.2	0.0495	1285	0.436
1300.3	0.0937		
1379.2	0.0101	1393	0.025
1603.5	0.124	1616	0.140
1606.3	0.0555	1623	0.110

Tabelle 3: Vergleich zwischen berechneten [SKK⁺00] und gemessenen Intensitäten der Moden.

Die Intensitäten der Moden niedriger Frequenz stimmen im Rahmen der Genauigkeit der Rechnung mit den berechneten Frequenzen überein. Die Moden höherer Frequenz sind insbesondere im Bereich zwischen 1300 bis 1400 cm^{-1} stark unterdrückt.

Schematische Darstellung der Moden

PTCDA ist ein planares Molekül und es besitzt drei rotationssymmetrische Achsen, wie an der Struktur des Moleküls aus Abbildung 23 zu erkennen ist. Desweiteren zeigen drei Ebenen Spiegelsymmetrien ($\sigma(xy)$, $\sigma(xz)$, $\sigma(yz)$)

und es gibt ein Inversionszentrum I . Dementsprechend können alle molekularen Orbitale durch die irreduzible Darstellung der D_{2h} Punktgruppe dargestellt werden. Gewöhnlich werden die Orbitale als Kleinbuchstaben und die Zustände als Großbuchstaben bezeichnet. Die Symmetrie des HOMO ist $a_u(xyz)$ und des LUMO ist $b_{1g}(yz)$ mit den Zuständen A_u und B_{1g} [Sal03]. Die HOMO und LUMO Zustände von Perylen-Derivaten sind bestimmt durch das ausgedehnte, konjugierte π -Elektronen System, das aus atomaren $2p_z$ -Wellenfunktionen zusammengesetzt ist [SKK⁺00]. Übergänge zwischen dem LUMO und dem HOMO sind generell Dipol erlaubt und besitzen die niedrigste Energie. Die Symmetrie und Orientierung des Übergangsdipolmoments kann aus dem direktem Produkt der irreduziblen Darstellungen der beiden Zustände abgeleitet werden:

$$A_u \otimes B_{1g} = B_{1u}(x).$$

Hieraus folgt, dass das Übergangsdipolmoment entlang der langen molekularen Achse orientiert ist. Mit Hilfe von DFTB-Rechnungen kann die Ladungsdichte in den beiden Zuständen bestimmt werden. Abbildung 30 zeigt die Elektronendichteverteilung des $A_u(xyz)$ HOMO im oberen und des $B_{1g}(yz)$ im unteren Teilbild bei einem Abstand von einem Bohr Radius über der Zeichenebene [SKK⁺00]. Die Position der Atome im Molekül ist durch Kreuze dargestellt. Sowohl der HOMO- als auch der LUMO-Zustand besteht aus zusammengesetzten π -Orbitalen. Es tragen die Wasserstoffatome nicht zur Ladungsverteilung bei. Die größte elektronische Ladungsdichte ist $|\rho_{max}| = 10^{-1,5}e/a_b^3$, wobei die Ladungsdichte Kontouren in logarithmischer Abstufung von $|\rho| = 10^{-2,0}$ bis $10^{-5,5}e/a_b^3$ dargestellt sind.

Ein Molekül, das aus N Atomen besteht, besitzt $3N$ Freiheitsgrade. Für ein nicht lineares Molekül werden drei Freiheitsgrade für Translation und Rotation verbraucht, so dass insgesamt $3N-6$ Freiheitsgrade für die Vibration übrig bleiben. Es ist möglich die Vibrationen zu klassifizieren, ohne die molekulare Dynamik der Moleküle zu betrachten. Jede Vibration wird eine Symmetrie besitzen, die einer der irreduziblen Darstellungen der molekularen Punktgruppe entspricht. PTCDA gehört zur D_{2h} Punktgruppe, die durch zwei senkrechte C_2 Achsen und durch eine horizontale Spiegelebene ausgezeichnet ist, die senkrecht zur Molekülebene liegt. Desweiteren existiert ein Inversionszentrum, so dass die Vibrationen entweder symmetrisch (gekennzeichnet mit g) oder antisymmetrisch (gekennzeichnet mit u) sein können. Insgesamt erhält man für das PTCDA also [Sal03]:

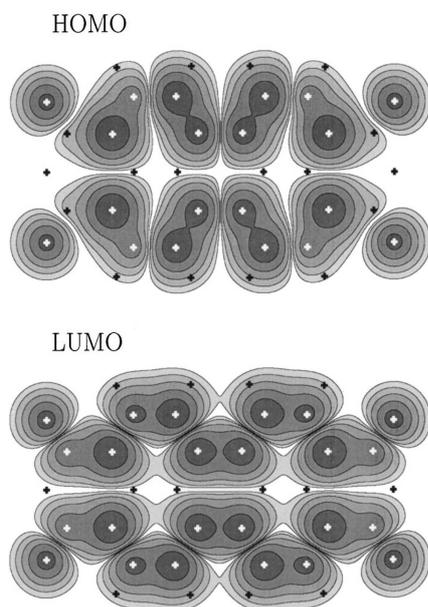


Abbildung 30: Elektronendichteverteilung des HOMO (oberes Teilbild) und des LUMO (unteres Teilbild) Zustand [SKK⁺00]

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{PTCDA} &= 19A_g + 18B_{1g} + 10B_{2g} \\
 &\quad + 10B_{1u} + 18B_{2u} + 18B_{3u} + 8A_u \\
 &= 108 \text{ interne Vibrationen.}
 \end{aligned}
 \tag{30}$$

A_g bezeichnet eine totalsymmetrische Schwingung und eine B_{1g} eine Schwingung geringerer Symmetrie. Aufgrund der Symmetriebeschränkung und Resonanzbedingungen sind total symmetrische Schwingungen im Anregungsspektrum am intensivsten.

In Tabelle 2 ist der Charakter der errechneten Schwingung angegeben [TPD⁺00], wobei die griechischen Buchstaben δ und ν Deformations- und Streckschwingungen bezeichnen. Zur Veranschaulichung der Vibrationen des Moleküls werden sogenannte *Deformationsbilder* errechnet. Abbildung 31 zeigt Deformationsbilder für die wichtigsten A_g -Moden des PTCDA Moleküls [SKK⁺00]. Gut zu erkennen ist, dass die erste Mode bei $229,5 \text{ cm}^{-1}$ eine Atmungsschwingung entlang der langen molekularen Achse ist. Die nächsten intensiven Vibrationsmoden treten bei $535,25 \text{ cm}^{-1}$ und $620,8 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die Mode bei $535,25 \text{ cm}^{-1}$ kann als eine annähernd in Phase radiale Auslenkung und die Mode bei $620,8 \text{ cm}^{-1}$ als tangentielle Auslenkung des Moleküls verstanden werden. Bei den drei Moden zwischen 1200 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} sind

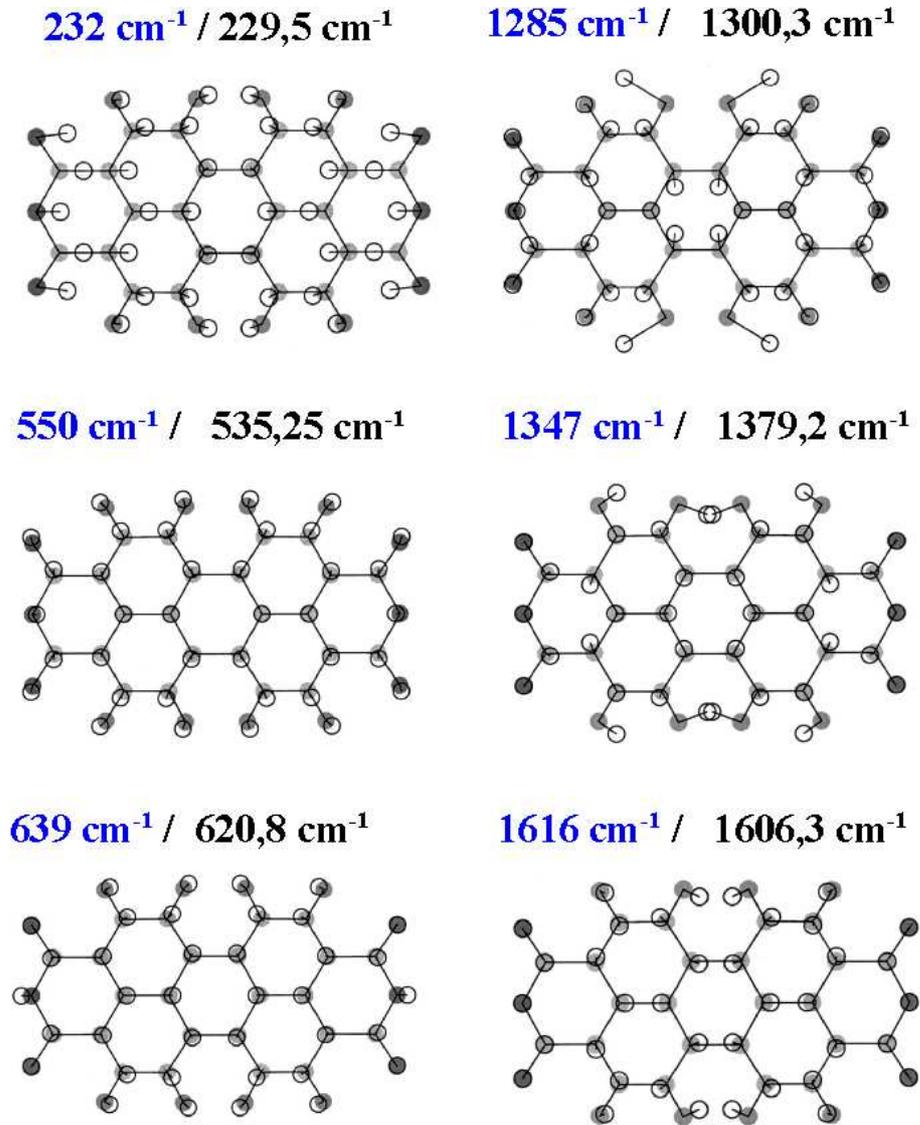


Abbildung 31: Deformationsbilder der wichtigsten A_g -Moden. Verglichen werden die errechneten Frequenzen (blau) und die gemessenen im Helium-Tröpfchen (schwarz). Offene Kreise gehören zu der Geometrie des deformierten Moleküls und geschlossene graue Kreise zur Geometrie des Grundzustands des Moleküls. Die Intensität der Auslenkung wurde um einen Faktor 40 erhöht [SKK⁺00].

Auslenkungen der C-C-Bindungen für das Erscheinungsbild der Schwingung verantwortlich. Die Moden bei $1300,3\text{ cm}^{-1}$ und $1379,2\text{ cm}^{-1}$ besitzen starke Anteile von C-H Biegeschwingungen in der molekularen Ebene, wohingegen die Mode bei $1606,3\text{ cm}^{-1}$ im Wesentlichen eine Schwingung der beiden Molekülhälften gegeneinander darstellt.

Vergleich mit Ramanspektren an PTCDA Filmen

Mit Hilfe der Ramanspektroskopie können die Vibrationsmoden des PTCDA Moleküls bestimmt werden. Mehrere Gruppen haben bei unterschiedlichen PTCDA Schichtdicken auf verschiedenen Oberflächen Ramanmessungen durchgeführt. Hergestellt werden diese Schichten von wenigen Monolagen (ML) bis mehreren nm Dicke auf metallischen Oberflächen durch die Methode der *Organic Molecular Beam Deposition* (OMBD). In einer UHV Kammer werden mit einer Knudsen Zelle Aufdampfzraten des PTCDA Moleküls von $0,3\text{ nm/min}$ erreicht [Sal03]. Als metallische Oberflächen werden Gold [AAHL87] und Silber [WMG⁺03] und als Vertreter der Halbleiter Gallium Arsenid oder Silizium [KST⁺01] verwendet. Werden die Moleküle zu einem Kristall oder einem Film zusammengebracht, so ändert sich die Zahl der Normalkoordinaten entsprechend zu $Z(3N)$, wobei Z die Anzahl der Moleküle in der Einheitszelle ist. Sind die Moleküle in der Einheitszelle identisch, so muss sich aufgrund des Pauli Prinzips jeder Vibrationszustand in Z Levels aufspalten. Anschaulich kann es als eine gleich- oder gegenphasige Kopplung der Vibrationen in der Einheitszelle verstanden werden. Dieser Effekt wird als die *Davidov Aufspaltung* bezeichnet. Im Fall des PTCDA befinden sich zwei Moleküle in der Einheitszelle, so dass jede Linie in zwei Linien aufgespalten werden kann. Typische Werte für die Davidov Aufspaltung der einzelnen Vibrationslinien im PTCDA Kristall liegen in der Größenordnung von 1 cm^{-1} bis 15 cm^{-1} [TPD⁺00]. Wagner *et al.* haben Aufspaltungen der niederfrequenten Moden bei 233 cm^{-1} und 624 cm^{-1} von 5 cm^{-1} und 3 cm^{-1} an 4 ML PTCDA auf einer orientierten Ag(111) Oberfläche gemessen [WMG⁺03]. Die Größe der Aufspaltung bei einer Variation der Oberflächentemperatur kann darüber Aufschluss geben, wie stark die Wechselwirkung der beiden Moleküle in der Einheitszelle ist und in welcher Kristallstruktur die PTCDA Moleküle im Film vorliegen. Für die Mode bei 1300 cm^{-1} konnten Salvan *et al.* bei einer Filmdicke von 40 nm auf einer orientierten Si(110)-Oberfläche bei verschiedenen Oberflächentemperaturen eine starke Asymmetrie der Linie messen [STD⁺00]. Eine Anpassung mit zwei Lorentz Profilen lieferte eine Aufspaltung von $3,8\text{ cm}^{-1}$. Eine erste Vermutung ist, dass es sich auch hier um eine Davidov Aufspaltung handeln könnte. In einem PTCDA Kristall beträgt die Davidov Aufspaltung dieser Mode lediglich $1,7\text{ cm}^{-1}$. Betracht-

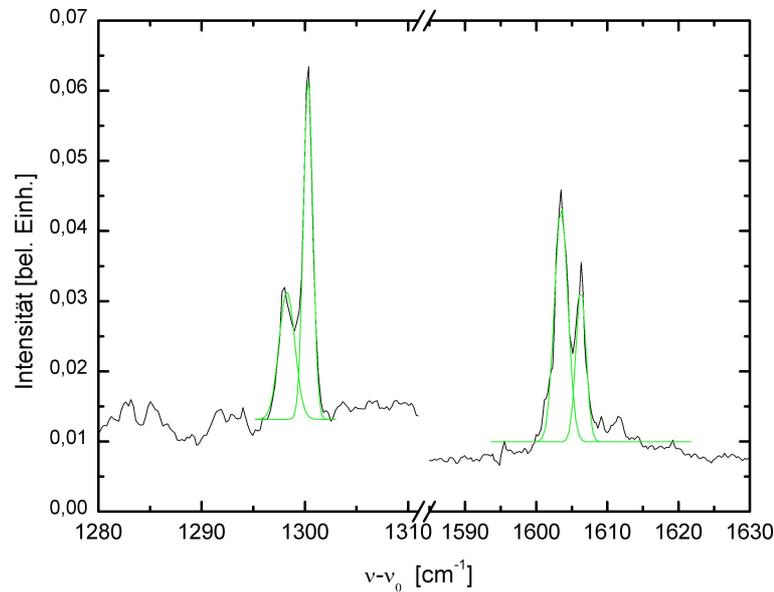


Abbildung 32: Aufspaltung der Moden bei 1300 cm^{-1} und 1605 cm^{-1} im LIF-Spektrum des PTCDA Monomers. Grün eingezeichnet sind angepasste Gaußkurven.

tet man das LIF-Spektrum des PTCDA Monomers im Helium-Tröpfchen genauer, so stellt man Linienaufspaltungen an den beiden Moden bei ca. 1300 cm^{-1} und 1605 cm^{-1} fest. In Abbildung 32 wurden die zwei klar getrennten Linien jeweils mit zwei Gauß Profilen angepasst. Die Aufspaltung der Linie bei 1300 cm^{-1} beträgt $2,2 \text{ cm}^{-1}$ und bei 1605 cm^{-1} $2,8 \text{ cm}^{-1}$. Da im Helium-Tröpfchen isolierte PTCDA Moleküle spektroskopiert werden, kann die Ursache des Auftretens zweier Linien nicht eine Davidov Aufspaltung sein. Eine der Linien könnte zwar eine Kombination der Moden bei 459 cm^{-1} und der ersten Harmonischen der Linie bei $535,25$ mit $1070,5 \text{ cm}^{-1}$ sein, dieses kann aber aufgrund der hohen Intensität beider Linien ausgeschlossen werden. Die Ursache der Aufspaltung dieser intensiven Moden bei 1300 cm^{-1} und 1606 cm^{-1} kann in diesem Zusammenhang nicht geklärt werden und erfordert weitere theoretische Rechnungen.

Die Ramanspektroskopie ist auch ein wertvolles Hilfsmittel, um die Wechselwirkung einzelner PTCDA Moleküle im Vergleich mit mehreren ML mit der metallischen Oberfläche zu untersuchen. Von besonderem Interesse ist das spektrale Verhalten der beiden Linien um 1310 cm^{-1} und 1570 cm^{-1} , die den beiden Linien bei 1300 cm^{-1} und 1605 cm^{-1} im Helium-Tröpfchen entspre-

chen (s. Tabelle 2). Bei diesen Moden schwingt das innere Kohlenstoff Gerüst, das eine starke Wechselwirkung mit der metallischen Oberfläche hervorruft. Wagner *et al.* [WMG⁺03] untersuchten die Verschiebungen dieser Linien bei Schichtdicken von 1-4 ML PTCDA auf einer orientierten Ag(111)-Oberfläche. Beide Moden zeigten Blauverschiebungen von $1310\text{ cm}^{-1}-12\text{ cm}^{-1}=1298\text{ cm}^{-1}$ und von $1575\text{ cm}^{-1}-2\text{ cm}^{-1}=1573\text{ cm}^{-1}$, wenn man die Bedeckung der Oberfläche von 4 auf 1 ML herabsetzt. Die Tatsache möglicher Verschiebungen einzelner Vibrationsmoden muss also bei einem Vergleich von Raman aktiven Moden von dünnen organischen Filmen mit den Vibrationsmoden des PTCDA Moleküls im Helium-Tröpfchen berücksichtigt werden. Der enorme Vorteil der Spektroskopie des PTCDA im Helium-Tröpfchen liegt einerseits in der weichen Heliumumgebung, die nur geringe Verschiebungen der einzelnen Moden im Vergleich zum freien Molekül hervorruft und andererseits in der spektralen Auflösung aufgrund der niedrigen Tropfentemperatur von 380 mK. Während bei der Ramanspektroskopie die einzelnen Moden Linienbreiten von $\approx 10\text{ cm}^{-1}$ aufweisen, liegen diese im Helium bei $\approx 1\text{ cm}^{-1}$. Daher ist es möglich Unterstrukturen einzelner Moden aufzulösen, die mit Methoden der Ramanspektroskopie nicht sichtbar werden.

Vergleich mit Perylen

Als ein Perylen Derivat zeigt das PTCDA Molekül eine starke Analogie zur Geometrie des Perylen Moleküls. Da dieses Molekül bereits in der Gasphase [FJT⁺85], im Helium-Tröpfchen [Hig99] und mit Hilfe der Ramanspektroskopie [HSO98] untersucht wurde, lohnt es sich, die einzelnen Ergebnisse mit denen der LIF-Spektroskopie des PTCDA Moleküls im Helium-Tröpfchen zu vergleichen. Wie schon erwähnt, ist der 0-0-Übergang des Perylen im Helium-Tröpfchen gegenüber der Gasphase um 47 cm^{-1} zu niedrigerer Frequenz verschoben. In dem LIF-Spektrum des Perylen Moleküls in der Gasphase treten sechs Vibrationsübergänge mit signifikanter Frank-Condon Intensität bei 352, 426, 548, 1292, 1398 und 1603 cm^{-1} auf. Die entsprechenden Vibrationsfrequenzen des Moleküls im Helium-Tröpfchen sind um weniger als 7 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben, wobei eine Verschiebung von ca. 5 cm^{-1} typisch war [Hig99, HRC⁺]. Diese können den Frequenzen 229,5, 535,25, 620,8, 1300,3, 1413,2, und $1603,5\text{ cm}^{-1}$ des PTCDA Moleküls im Helium-Tröpfchen zugeordnet werden. Für die starke Abweichung der ersten drei Frequenzen ist die zusätzliche Carboxyl Gruppe im PTCDA Molekül verantwortlich. Denn bei diesen Moden sind hauptsächlich die äußeren Atome des Moleküls an der Schwingung beteiligt. Die Moden bei $1300,3\text{ cm}^{-1}$ und bei $1413,2\text{ cm}^{-1}$ des PTCDA Moleküls im Helium-Tröpfchen sind um $8,3\text{ cm}^{-1}$ und $15,2\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Frequenzen gegenüber den Moden in der

Gasphase des Perylen Moleküls verschoben. Die Mode bei $1603,5\text{ cm}^{-1}$ liegt sogar bei annähernd der gleichen Frequenz. Dieses kann anschaulich anhand der Deformationsbilder aus Abbildung 31 erklärt werden. Bei diesen drei Moden sind hauptsächlich die inneren C-C und äußeren C-H Bindungen des Perylen Gerüsts an der Schwingung beteiligt.

Mit Hilfe der Emissionsspektren des Perylen Moleküls in der Gasphase kann auch die große Abweichung der Frequenz $1603,5\text{ cm}^{-1}$ zu der zugeordneten Frequenz im Ramanspektrum bei 1572 cm^{-1} erklärt werden. Die zugehörige Vibrationsmode im Grundzustand des Perylen Moleküls in der Gasphase liegt bei 1580 cm^{-1} und ist dementsprechend ebenfalls um 23 cm^{-1} zu niedriger Frequenz verschoben.

5.4 Spektroskopie von PTCDA Oligomeren

Organische Materialien, die als aufgedampfter Film halbleitende Eigenschaften aufweisen, erzeugten ein großes Interesse in der Industrie und der Wissenschaft [For97]. In den letzten Jahren ist es als erstem der Firma Pioneer [Sch99] gelungen, organische Leuchtdioden (OLEDs) herzustellen. Um eine Optimierung dieser OLEDs zu erreichen, ist es notwendig die grundlegenden physikalischen Prozesse wie Ladungstrennung, Absorptions- und Emissionsempfindlichkeit des isolierten Moleküls, dünner Schichten und des organischen Kristalls zu kennen. In diesem Zusammenhang wurden Absorptionsmessungen [GLPW97], Photolumineszenzmessungen [KSWZ01] und Elektroabsorptionsmessungen [HSBF95] an PTCDA Kristallen und dünnen PTCDA Schichten durchgeführt. Das physikalische Modell der Erzeugung von Ladungsträgern in diesen Schichten beruht auf der Bildung von Exzitonen. Man unterscheidet hier zwischen Frenkel und Charge Transfer (CT) Exzitonen. Diese Exzitonen sind im Gegensatz zu den im normalen Festkörper auftretenden Wannier-Mott Exzitonen, dessen Abstand sehr viel größer als der Abstand nächster Nachbarmoleküle ist, in einem Molekül (Frenkel) oder über die nächsten Nachbarn (CT-Exziton) lokalisiert. Eine Voraussetzung der Anwendbarkeit dieser Theorie ist, dass die Wechselwirkung der Moleküle im Kristallgitter schwach gegenüber den intramolekularen Wechselwirkungen ist. Dies ist in organischen Kristallen aufgrund der schwachen van der Waals Bindung im Gegensatz zur kovalenten Bindung in gewöhnlichen Halbleitermaterialien gegeben. In einem organischen Kristall behalten die einzelnen Moleküle einen Großteil ihrer isolierten Eigenschaften. Dies ist die Basis der Theorie für Exzitonen mit einem kleinen Radius. Eine weitere wichtige Eigenschaft der Perylen-Derivate liegt in deren Kristallstruktur. Die PTCDA Moleküle liegen im Kristall in z-Richtung quasi flach übereinander mit einem mittleren Abstand von $3,37\text{ \AA}$ [LFK⁺84], der klein gegenüber den Ausdeh-

nungen des Moleküls ist (s. Abbildung 23). Es kommt daher zu einem starken Überlapp der π -Wellenfunktionen benachbarter Moleküle in solch einem *Stapel* von PTCDA Molekülen. Theoretische Modelle sagen voraus, dass schon im PTCDA Dimer Exziton-Zustände [HSJG99] auftreten können.

5.4.1 Exzitonen

Die Möglichkeit der sukzessiven Aufnahme von mehreren PTCDA Molekülen in den Helium-Tröpfchen lässt hoffen, dass solche *Stapel* von PTCDA Molekülen im Helium-Tröpfchen entstehen. Dieses würde bedeuten, dass man Exzitonen bei einer Temperatur von ≈ 380 mK spektroskopieren könnte. Wie in Kapitel 2.3 erwähnt, folgt das Aufsammeln der Moleküle einer Poisson-statistik, die abhängig von der Streulänge, der Tropfengröße und dem in der Streugaszelle vorherrschenden Partialdruck ist. Eine Erhöhung der Verdampfungstemperatur im Ofen führt zu einer höheren Wahrscheinlichkeit der Dotierung der Helium-Tröpfchen mit mehreren PTCDA Molekülen. Abbildung 33 zeigt ein LIF-Spektrum bei einer Tropfengröße von 20000 Helium-Atomen und einer Ofentemperatur von 390°C . Der untersuchte Spektralbereich erstreckt sich von 20300 cm^{-1} bis 24000 cm^{-1} . Wie schon in Abbildung 25 andeutungsweise zu erkennen ist, unterliegt den schmalen Monomerlinien eine breite Struktur. Mit wachsender Temperatur wird diese deutlicher, was auf eine Absorption von PTCDA Dimeren oder Oligomeren hindeutet. Zur Veranschaulichung sind die Monomerlinien aus dem Spektrum entfernt worden. Es sind drei breite Strukturen bei 20800 cm^{-1} , 21380 cm^{-1} und 22190 cm^{-1} zu erkennen. In Abbildung 33a) und b) sind die drei breiten Absorptionen einerseits mit Lorentz- und andererseits Gaußfunktionen angepasst worden. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Man er-

	Position [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	Amplitude
Lorentz	20800	400	0,61
	21380	500	0,2
	22190	600	1
Gauß	20810	420	0,67
	21416	420	0,36
	22198	580	1

Tabelle 4: Parameter der Anpassungen aus Abbildung 33. Angegeben sind die Positionen, die Breiten und die Amplituden der jeweiligen Maxima.

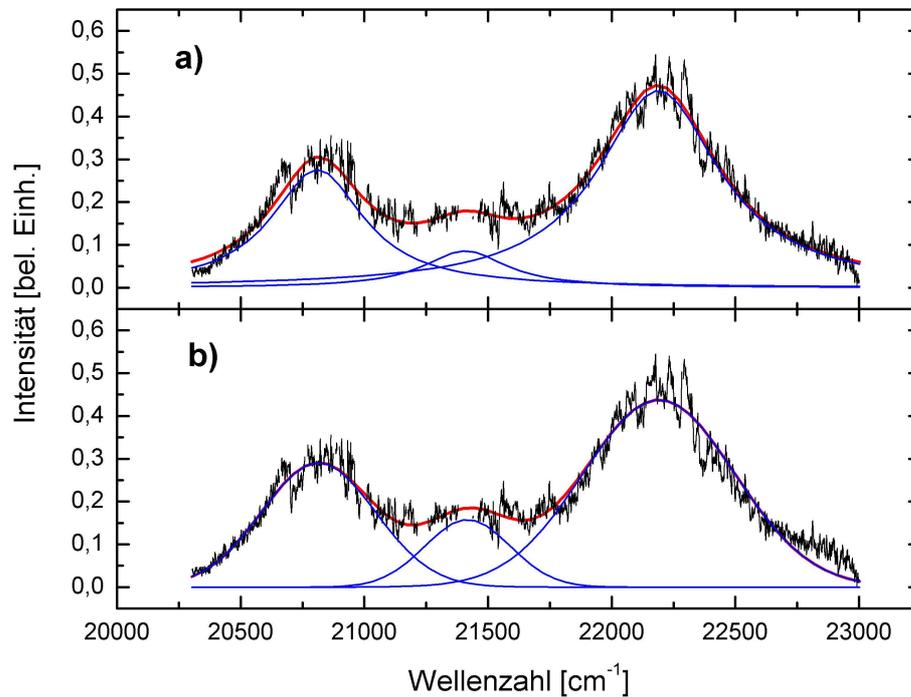


Abbildung 33: Breite Absorptionsbänder : a) mit einem Lorentz Profil und b) mit einem Gauß Profil angepasst. Die Temperatur des Verdampferofens betrug 390°C.

kennt, dass die Anpassung mit Lorentzkurven den Verlauf der Absorptionen, insbesondere den abnehmenden Teil der Maxima und den blauen Ausläufer des intensivsten Maximums, besser wiedergibt. Eine mögliche Interpretation der Absorptionsbänder könnte eine Anregung von Exzitonzuständen der Stapelstruktur der Moleküle im Innern des Helium-Tröpfchens sein. Nimmt man an, dass es sich um eine Lorentzkurve handelt, so handelt es sich um eine homogene Linienbreite und man kann aus der FWHM der Absorptionslinien eine Lebensdauer der Zustände von 10 fs errechnen. Dieses würde bedeuten, dass es zu einer sehr schnellen Umverteilung der Anregung in der Stapelstruktur der PTCDA Moleküle im Innern des Tropfens kommen muss und einer anschließenden Fluoreszenz. Es kann hier leider nicht eindeutig geklärt werden, welcher Zustand nach der Rekombination in dem PTCDA Komplex strahlt. *Kobitski et al.* [KSWZ01] führten Photolumineszenz Messungen an dünnen PTCDA Filmen auf einer orientierten Silizium Oberfläche durch, um den Relaxationsmechanismus der Exziton Zustände in diesen dünnen Filmen zu verstehen. Aufgrund der inhomogen verbreiterten Linien in den Spektren,

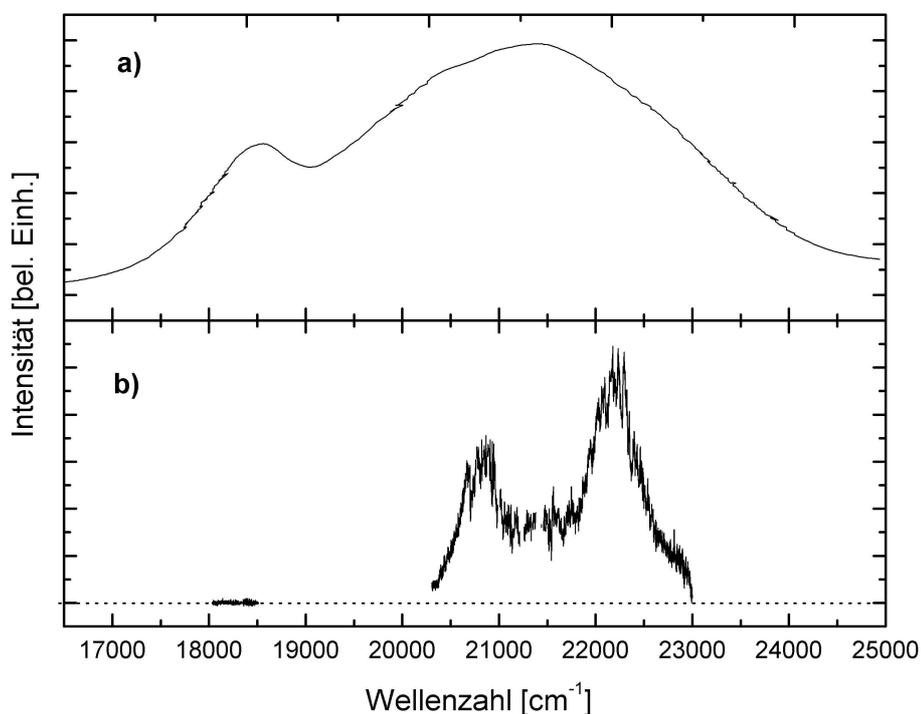


Abbildung 34: Vergleich zwischen einem Absorptionsspektrum eines a) 200 nm dicken Films auf einer Quartz Oberfläche [AAHL87] und b) eines LIF-Spektrums von Oligomeren im Helium-Tröpfchen.

konnten diese mit Gauss Profilen angepasst werden. Eine direkte Bestimmung der Lebensdauer dieser Zustände gelingt mit der Messung der Abklingzeit der Fluoreszenz. Es wurden Zerfallszeiten der einzelnen Zustände von 10 ns bis 50 ns gemessen.

Ein direkter Vergleich zwischen dem Absorptionsspektrum eines 200 nm dicken Films auf einer Quartz Oberfläche und dem Absorptionsspektrum im Helium-Tröpfchen zeigt Abbildung 34. Der aufgelöste Peak um 17800 cm^{-1} im Absorptionsspektrum des PTCDA Films wird dem niedrigsten Charge Transfer Übergang zugeordnet. Nachgewiesen wird dieser Übergang mit Hilfe von Elektroabsorptionsmessungen, bei denen mit und ohne einer Anwesenheit eines konstanten Feldes die Änderung der Absorption gemessen wird. Elektroabsorptionsmessungen zeigten, dass der Zustand bei 17800 cm^{-1} einen CT Charakter besitzt [HSBF95]. Eine nachfolgende Theorie von *Hennesy et al.* [HSJG99] schlägt ein Exziton-Phonon-CT Dimer Modell vor, das ein monomerartige Frenkel- und benachbarte CT-Zustände beinhaltet. Anhand des

Modells konnte das Absorptionsspektrum eines 100 nm dicken PTCDA Films erfolgreich angepasst werden. Einen direkten Vergleich zwischen Elektroabsorption und reiner Absorption zeigt, dass die breite Absorption in Abbildung 33 um 21000 cm^{-1} aus nicht aufgelösten Exziton Zuständen besteht [Leo02]. Interessanterweise zeigen sie eine ähnliche Schwingungsprogression wie die des Monomers in Lösung von ca. 1500 cm^{-1} .

Die Unterschiede zwischen dem Absorptionsspektrum eines 200 nm dicken Films auf Quartz und dem Absorptionsspektrum der PTCDA Oligomere im Helium-Tröpfchen sind einerseits das Fehlen des Übergangs bei 17800 cm^{-1} und das Auftreten der nun aufgelösten Strukturen um 21000 cm^{-1} . Desweiteren ist eine Modulation von ca. 50 cm^{-1} auf der Absorption zu erkennen. Leider stand kein passender Anregungslaser für den fehlenden Frequenzbereich von 20200 cm^{-1} bis 18500 cm^{-1} im Spektrum zur Verfügung. Eine Reihe von theoretischen Ansätzen über die Art und die Position einzelner Exziton Zustände wird in der Literatur diskutiert [MP00, HSF⁺00, VSS02]. Ein Vergleich mit dem LIF-Spektrum im Helium-Tröpfchen ist schwierig, denn die Verschiebung der Übergänge durch den Kristall und der Einfluss weit entfernter Moleküle auf zwei oder drei bei dem Übergang beteiligter Moleküle ist nicht genau bekannt. Abbildung 35 zeigt die LIF-Spektren des intensivsten Maximums bei 22190 cm^{-1} bei verschiedenen PTCDA Ofentemperaturen. Erhöht man den Druck in der Streukammer, was mit einer Erhöhung der Ofentemperatur korrespondiert und somit der erhöhten Aufsammlerwahrscheinlichkeit von mehreren PTCDA Molekülen entspricht, so stellt man fest, dass das Maximum der Absorption bei 22190 cm^{-1} zu niedrigeren Energien schiebt. Denselben Effekt der Verschiebung der Absorptionsmaxima wird in Abbildung 24 deutlich. Nimmt man die Absorption des PTCDA Monomers, so schiebt die Absorption des 0-0 Übergangs dünner PTCDA Schichten im Vergleich zum Helium-Tröpfchen um 1100 cm^{-1} bei einer Bedeckung von 0,15 ML bis 2500 cm^{-1} bei 12 ML. [GLPW97, Leo02]. Vergleicht man diese enorme spektrale Verschiebung der Monomer Absorption des PTCDA Moleküls auf dünnen Schichten im Vergleich zur Monomer Absorption im Helium-Tröpfchen, so ist es denkbar, dass die im Kristall und in dicken Schichten auftretende Absorption bei 17800 cm^{-1} der Absorption bei 20800 cm^{-1} im Helium-Tröpfchen zugeordnet werden kann.

In Kapitel 5.5 wird anhand der Poissonkurven gezeigt, dass bereits das PTCDA Dimer für das Auftreten diese breiten Strukturen verantwortlich ist. Rechnungen zu den Exziton-Übergängen bereits in freien PTCDA Dimeren in einer Stapelstruktur wurden von Scholz *et al.* [Sch03b] durchgeführt. Als Basis für die Bestimmung der elektronischen Orbitale und deren Absorptionsenergien wurde die Struktur des Dimers entsprechend den kristallographischen Daten des α -PTCDA der Einheitszelle angepasst. Der Abstand

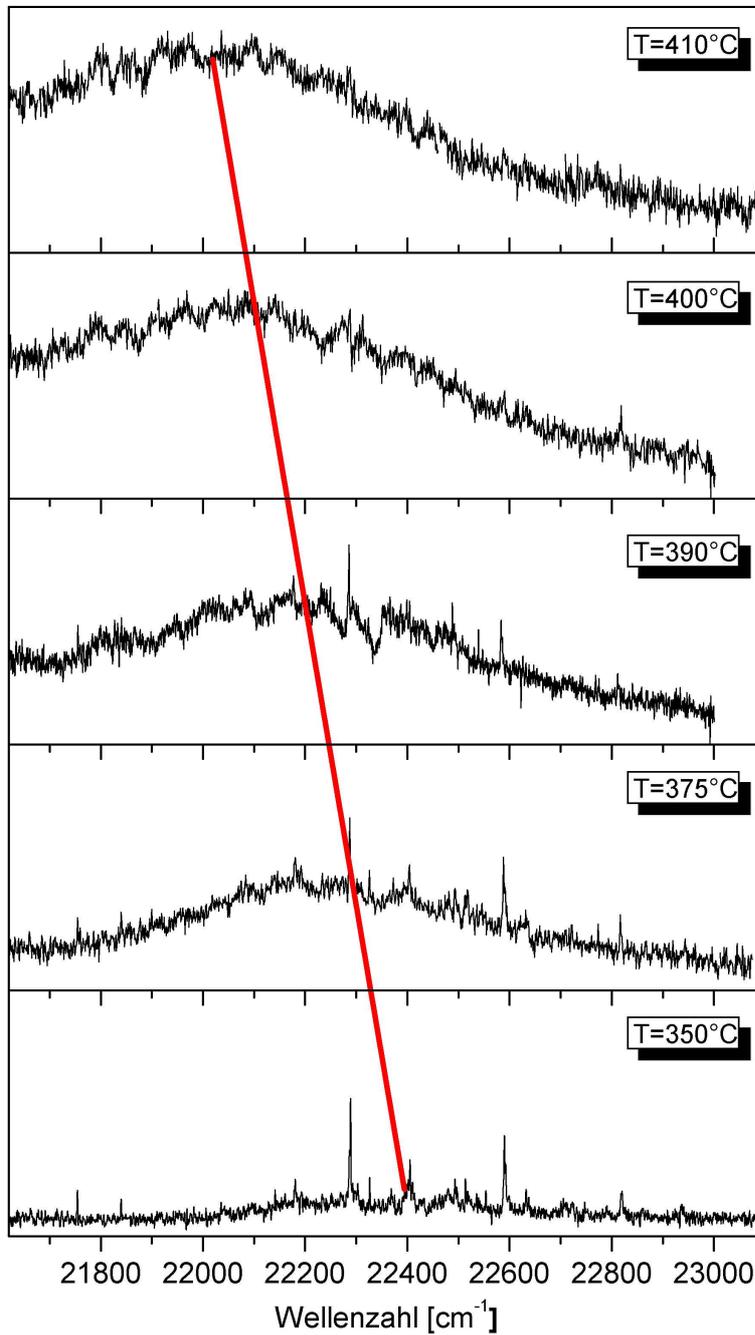


Abbildung 35: LIF-Spektren des intensivsten Peaks bei 21910 cm^{-1} bei verschiedenen Ofentemperaturen. Die rot eingezeichnete Linie soll die Verschiebung des Maximums zu niedriger Frequenz andeuten.

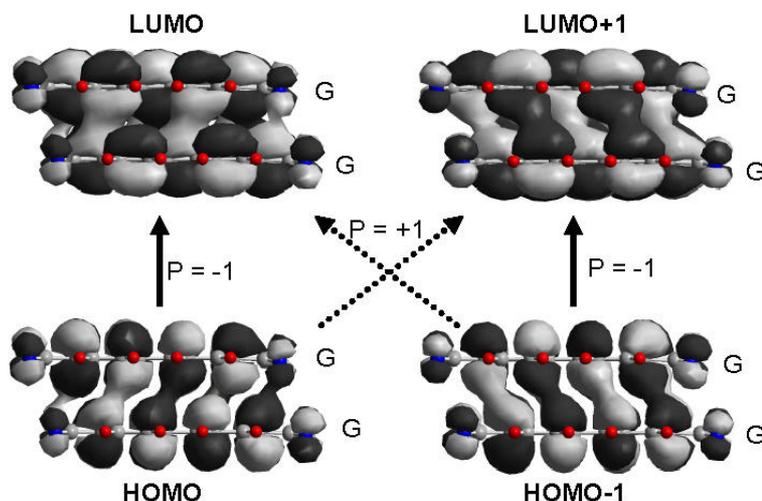


Abbildung 36: Berechnete Orbitale des komplanaren PTCDA Dimers. Die Dipol erlaubten Übergänge sind mit durchgehenden und die Dipol verbotenen Übergänge mit gestrichelten Pfeilen dargestellt. Regionen mit positiver Wellenfunktion sind in grauen und mit negativer in schwarzen Konturen dargestellt [Kob03].

der PTCDA Moleküle senkrecht zu den molekularen Achsen betrug $3,76 \text{ \AA}$. Abbildung 36 zeigt die Orbitale eines solchen Dimers für die Dipol erlaubten Übergänge $P = +1$ vom HOMO zum LUMO und vom HOMO-1 zum LUMO+1 Zustand. Man erkennt, dass die Orbitale vollkommen delokalisiert über beide Moleküle sind. Mit Hilfe der zeitabhängigen Dichtefunktional Theorie (*time dependent density functional theory*) TD-DFT konnte die Verschiebung des 0-0-Übergangs des Frenkel Exzitons relativ zum Monomer bestimmt werden. Eine erste Abschätzung lieferte eine Verschiebung von 330 cm^{-1} [Sch03b], die im Vergleich zu der Verschiebung im Helium-Tröpfchen mit 190 cm^{-1} etwas zu hoch liegt. Dieses könnte an einem größeren Abstand der einzelnen PTCDA Moleküle im Helium-Tröpfchen im Vergleich zum Abstand im α -PTCDA liegen. Die Rotverschiebung des Übergangs skaliert mit einem exponentiellen Abfall des Überlapps der π -Orbitale zwischen den beiden Molekülen. Dementsprechend können kleine geometrische Veränderungen im Dimer zu einer wesentlich geringeren Verschiebung im Vergleich zu dem berechneten Übergang führen.

Betrachtet man die Intensitäten der einzelnen Übergänge im Helium-Tröpfchen, so stellt man fest, dass der erste Übergang um einen Faktor 0,61 kleiner ist als der bei einer höheren Energie. Berechnete Intensitätsverhält-

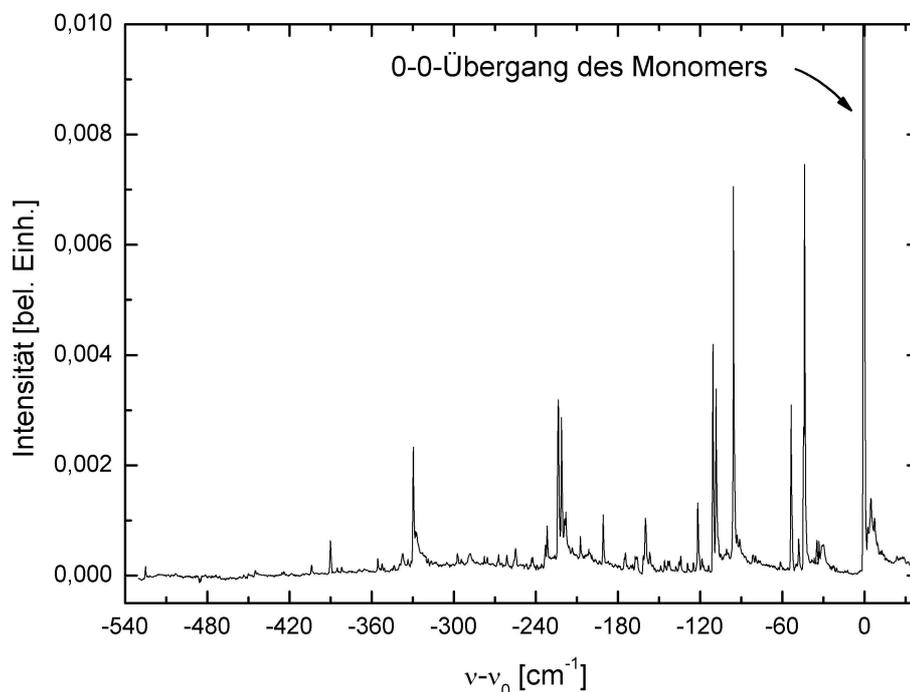


Abbildung 37: Schmale Absorptionslinien des PTCDA Dimers. Angegeben sind die relativen Frequenzen zum 0-0-Übergang des PTCDA Monomers im Helium-Tröpfchen. Die Temperatur des Verdampferofens betrug 390°C.

nisse für die ersten beiden vibronischen Bänder des Frenkel Excitons ergaben einen um den Faktor 0,5 kleineren Wert für den energetisch niedrigeren Zustand [Sch03b]. Die höhere Intensität des ersten Übergangs im Helium-Tröpfchen im Vergleich zum α -PTCDA könnte einerseits darin begründet sein, dass es im Kristall effizienter ist, Oszillatorenstärke zu den höher Harmonischen zu schieben als im freien Dimer. Andererseits scheinen die höher Harmonischen, wie es im PTCDA Monomer deutlich wurde, eine geringere Fluoreszenzausbeute zu haben.

5.4.2 Vibrationen des PTCDA Dimers

Bei einer Erhöhung der Ofentemperatur treten im Spektrum allerdings nicht nur breite Absorptionsübergänge hervor, sondern auch schmale Linien, die im Vergleich zum 0-0-Übergang des Monomers um wenige 100 cm^{-1} zu niedriger Frequenz verschoben sind. Abbildung 37 zeigt diese schmalen Übergänge in Bezug zum 0-0-Übergang des Monomers. Gemessen wurde das Spektrum

bei einer mittleren Tropfengröße von 20000 Atomen und bei einer Ofentemperatur von 390°C. Der untersuchte Spektralbereich von 20250 cm⁻¹ bis zum 0-0-Übergang des Monomers weist eine Vielzahl scharfer Linien auf. Mit Hilfe der Poissonstatistik (s. Abbildung 38) können diese scharfen Linien eindeutig reinen Dimer-Übergängen zugeordnet werden. Tabelle 5 zeigt in der zweiten Spalte die Position der intensivsten Übergänge. Die LIF-Spektroskopie an-

Nummer	Position [cm ⁻¹]
1	-44
2	-53,6
3	-95,7
4	-108,4
5	-110,6
6	-121,8
7	-160
8	-191
9	-221,5
10	-223,7
11	-329,5

Tabelle 5: Linienpositionen der scharfen Dimer Übergänge. Die zweite Spalte gibt die relative Frequenz zum 0-0-Übergang des PTCDA Monomers im Helium-Tröpfchen an.

derer aromatischer Dimere wie das reine Naphtalene [Sai92], deren Derivate [DMC01a] und Mischungen [DMC01b] im Überschallstrahl haben gezeigt, dass diese ebenfalls scharfe Absorptionslinien um einige hundert Wellenzahlen rotverschoben zum 0-0-Übergang des entsprechenden Monomers aufweisen. Ein Vergleich mit *ab initio* Rechnungen dieser Moleküle hat gezeigt, dass diese Dimer Absorptionen einer T-Geometrie oder gekreuzten parallelen Strukturen des jeweiligen Dimers zugeordnet werden können. Es fehlen allerdings entsprechende Rechnungen für das PTCDA Dimer in der Literatur, was eine eindeutige Zuordnung dieser Linien zu solchen Strukturen nicht zulässt.

Betrachtet man Abbildung 37 genauer, so erkennt man Aufspaltungen der Linien bei 110 cm⁻¹ und 223 cm⁻¹ um 2,2 cm⁻¹. Eine Vibrationsprogression des van der Waals gebundenen Dimers von ca. 110 cm⁻¹ konnte identifiziert werden (s. Tabelle 5). Auffällig ist, dass diese scharfen Linien als Begleiter an jeder Vibrationsmode des PTCDA Monomers zu finden sind. Dieses bedeutet, dass die Vibrationen der Einzelmoleküle nicht durch die van der Waals Bindung im Dimer gestört wird.

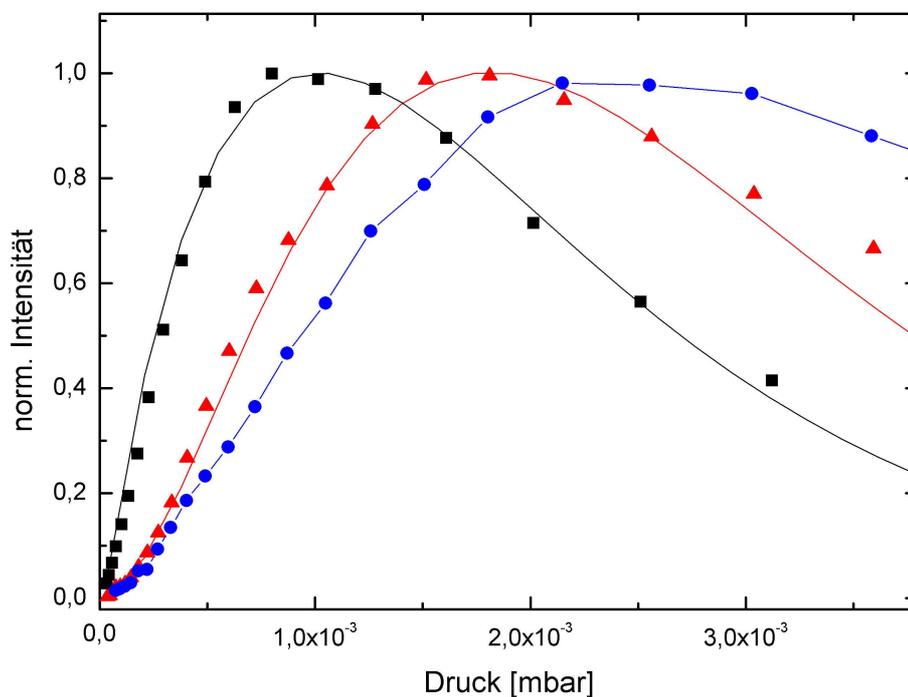


Abbildung 38: Dargestellt sind die Poissonkurven des PTCDA Monomers bei $\nu = 21217,5 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz), des Dimers bei $\nu = 21173,5 \text{ cm}^{-1}$ (rot) und eines Exzitonzustandes bei $\nu = 21148 \text{ cm}^{-1}$ (blau).

5.5 Poissonverteilungen

Die in Kapitel 2.3 beschriebene Poissonstatistik lässt sich dazu nutzen, den einzelnen Absorptionsübergängen Komplexen einer bestimmten Größe k zuzuordnen. Abbildung 38 zeigt die Druckabhängigkeit der einzelnen Absorptionsbanden. Die Punkte entsprechen den gemessenen Werten und die durchgezogenen Linien den Anpassungen gemäß der Poissonstatistik. Bei der Messung wurde der Farbstofflaser fest auf einer Frequenz der zu untersuchenden Absorptionslinie oder Bande eingestellt. Die Intensitäten wurden jeweils auf eins normiert. Da keine Dampfdruckkurven für das PTCDA zur Verfügung standen, mussten für die Umrechnung der Ofentemperatur in Partialdruck einige Annahmen gemacht werden. Allgemein gilt für den Dampfdruck der meisten Substanzen die kinetische Dampfdruckformel:

$$P = AT_{Ofen}^{3/2} \exp(-b/T_{Ofen}), \quad (31)$$

wobei A eine molekülabhängige Konstante und $b = H_0/R$ das Verhältnis aus Sublimationsenthalpie und allgemeiner Gaskonstante ist. In der Literatur sind für organische Moleküle b Werte um 10000 K und für A um 2000 gefunden worden [KL98]. Aus Messungen an Alkali und Erdalkaliatomen im Helium-Tröpfchen war bekannt, dass der optimale Druck in der Ofenzelle für die Dotierung mit genau einem Atom bei ca. $2 \cdot 10^{-4}$ mbar liegt. Dieser Wert wurde als Referenzwert für eine optimale Dotierung des PTCDA Monomers im Helium-Tröpfchen angenommen. Nun wurde eine optimale Monomer Anpassung bei der als eine Monomer Absorption bekannte Linie bei variierenden Parametern A und b durchgeführt. Die Parameter zur Umrechnung der Ofentemperatur zum Dampfdruck wurden dann für die weiteren Messungen an den unbekannt Absorptionen beibehalten. Als beste Umrechnungsparameter ergaben sich für A ca. 1000 und für b 15100 K. Die schwarze Kurve zeigt die Poissonkurve für die Monomerabsorption auf der Vibrationsmode bei $21217,5 \text{ cm}^{-1}$. Man erkennt deutlich einen linearen Anstieg bis zu dem angenommenen Maximum bei $2 \cdot 10^{-4}$ mbar. Die Absorption auf einer schmalen Dimerlinie, die um 44 cm^{-1} rotverschoben zur Monomerlinie liegt, kann sehr schön mit einer Poissonkurve der Ordnung $k=2$ angepasst werden. Betrachtet man die breite Absorption, hier bei 21148 cm^{-1} , so erkennt man, dass diese sich nicht mit einer Poissonkurve anpassen lässt. Sie folgt zunächst einem quadratischen Anstieg, besitzt jedoch ein zu höheren Drücken hin verschobenes Maximum. Die Interpretation ist, dass das Ausbilden eines exzitonischen Zustands bereits im Dimer stattfindet und mit einer Zugabe von weiteren PTCDA Molekülen verstärkt wird.

5.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass das PTCDA Molekül und seine Oligomere im Helium-Tröpfchen spektroskopiert werden können. Der 0-0-Übergang des PTCDA Monomers liegt im Helium-Tröpfchen bei 20988 cm^{-1} und besitzt eine Linienbreite von $0,7 \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund der superfluiden Eigenschaft des Tropfens ist auch er begleitet von einem Phononenflügel mit seinem charakteristischen Maxima und Minima, die der Maxon- und Roton-Energie der supraflüssigen Heliumumgebung entsprechen. Überlagert sind dem Phononenflügel charakteristische scharfe Übergänge, die auch bei anderen organischen Molekülen wie Tetrazen, Pentazen, Porphin und den Indol-Derivaten im Helium-Tröpfchen beobachtet wurden. Diese Absorptionslinien werden Vibrationsmoden lokalisierter Helium-Atome aus der ersten Schale um das Molekül zugeordnet. Der enorme Vorteil der Spektroskopie des PTCDA Moleküls im Helium-Tröpfchen wird mit einem Vergleich mit einem Lösungsspektrum deutlich. Es ist zu erkennen, dass der 0-0-Übergang in der Lösung stark

zu niedrigerer Energie verschoben ist. Die breiten vibronischen Banden im Lösungsspektrum können sehr schön im LIF-Spektrum im Helium-Tröpfchen aufgelöst werden. Die einzelnen vibronischen Übergänge konnten mit Hilfe von DFT-Rechnungen charakteristischen Schwingungsmoden des Moleküls zugeordnet werden. Desweiteren zeigte ein Vergleich mit der Ramanspektroskopie dünner PTCDA Filme, dass die vibronischen Übergänge im Helium-Tröpfchen um ca. 4 cm^{-1} zu niedriger Energie hin verschoben sind. Es zeigte sich, dass sich einzelne Moden in zwei Linien aufspalten. Diese Linienaufspaltung wird aufgrund der schlechteren Auflösung in den Ramanspektren nicht sichtbar. Die LIF-Messungen des PTCDA Moleküls im Helium-Tröpfchen geben ein erstes und zugleich vollständiges Bild über die Absorptionseigenschaften des PTCDA Monomers im Helium-Tröpfchen.

Der zweite Teil befasst sich mit der Einlagerung von Dimeren und Oligomeren im Helium-Tröpfchen. Die Einlagerung der Moleküle folgt einer Poissonstatistik, mit deren Hilfe die einzelnen Übergänge breiten exzitonischen und schmalen Dimer Übergängen zugeordnet werden konnten. Die breiten Übergänge wurden einer stapelförmigen Geometrie des Dimers zugeordnet, in dem durch den starken Überlapp der π -Orbitale der Einzelmoleküle ein Exziton angeregt werden kann. Vergleiche mit einem Absorptionsspektrum eines 200 nm dicken Films auf einer Quartz Oberfläche und Rechnungen haben gezeigt, dass die Absorptionen im Film wiederum stark zu niedrigeren Energien verschoben sind. Insgesamt sind jedoch noch genauere Rechnungen nötig, um die exakte Geometrie der an den Absorptionsübergängen beteiligten Dimere zu verstehen.

Im letzten Teil dieses Kapitel wurden die schmalen Absorptionsübergänge, die um wenige 100 cm^{-1} rotverschoben zum 0-0-Übergang des Monomers im Helium-Tröpfchen auftreten, unterschiedlichen Geometrien des reinen PTCDA Dimers zugeordnet, denn vergleichbare Absorptionseigenschaften solcher Dimerstrukturen treten in ähnlichen Molekülen in einem Überschallstrahl in LIF-Spektren auf. Für eine Zuordnung der Linien zu unterschiedlichen Dimer Geometrien fehlen allerdings noch die entsprechenden Rechnungen.

6 Spektroskopie von MePTCDI in Helium-Nanotröpfchen

6.1 Motivation

In diesem Kapitel wird das Molekül 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurediimid (MePTCDI) als ein weiterer Vertreter der Klasse der organisch halbleitenden Moleküllkristalle untersucht. Aus Lösungsspektren ist bekannt, dass die vibronische Struktur des Moleküls ähnlich der des PTCDA Moleküls ist. Im Gegensatz zum PTCDA ist das Absorptionsspektrum eines dicken Films auf einer metallischen Oberfläche bei dem MePTCDI Molekül verschieden.

Es sollen im Folgenden Messungen an dem Molekül, eingelagert im Helium-Tropfen, vorgestellt werden. Im ersten Teil wird das LIF-Spektrum des MePTCDI Monomers im Helium-Tröpfchen diskutiert. Hierzu kann es wiederum mit einem Lösungsspektrum, Ramanspektren und errechneten Vibrationsmoden verglichen werden. Desweiteren ist es auch im Fall des MePTCDI möglich, Oligomere in den Tropfen einzulagern. Die LIF-Spektren werden mit den Absorptionsspektren von Filmen auf verschiedenen Oberflächen verglichen. In den einzelnen Kapiteln wird noch einmal Bezug genommen auf die entsprechenden PTCDA Spektren im Helium-Tröpfchen.

6.2 Das MePTCDI Molekül

Das MePTCDI Moleküle gehört zu der Klasse der Perylen-Derivate, die eine entscheidende Rolle in der Entwicklung von organischen Leuchtdioden, Solarzellen bis hin zu Lasern spielen. Abbildung 39 zeigt die Struktur des MePTCDI Moleküls. Im Gegensatz zum PTCDA Molekül werden die Sau-

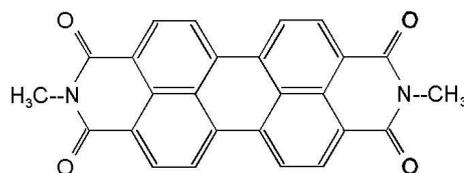


Abbildung 39: Struktur des MePTCDI Moleküls

erstoffatome der zwischen den äußeren Carboxylgruppen durch zwei Methylgruppen ersetzt. Es hat die Summenformel $C_{26}H_{14}N_2O_4$ und ein Molekulargewicht von $m=418,41$ amu. Ebenso wie das PTCDA Molekül sind bisher keine spektroskopischen Untersuchungen an freien Molekülen durchgeführt worden. Will man die Absorptionseigenschaften dieser Moleküle ermitteln,

so werden sie in einer Lösung gelöst und spektroskopiert. Hierbei zeigt sich im Vergleich mit dem PTCDA Molekül, dass aus ähnlichen Lösungsspektren beider Moleküle unterschiedliche Absorptionsspektren für Filme auf einer metallischen Oberfläche entstehen. Abbildung 40 zeigt ein Absorptionsspektrum des MePTCDI Moleküls in einer 0,5 μmol Chloroform Lösung. In den unteren Teilbildern sind Absorptionsspektren dünner Filme der Moleküle PTCDA und MePTCDI dargestellt [HSF⁺00]. Das Lösungsspektrum aus a) hat die gleiche Form wie das PTCDA Lösungsspektrum aus Abbildung 27. Ange deutet sind die $S_1 \leftarrow S_0$ und $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergänge des MePTCDI Moleküls. Im Gegensatz zu dem strukturierten Lösungsspektrum besitzt das Absorptionsspektrum aus b) ein deutliches Maximum bei tieferen Energien und hat bei höheren Energien drei weitere Absorptionsmaxima. Vergleicht man dieses mit dem Absorptionsspektrum aus c), so ist das PTCDA Spektrum bei höheren Energien breit und unstrukturiert. Desweiteren zeigt es keine Polarisationsabhängigkeit in den Spektren. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Perylen-Derivate ähnliche Monomer Absorptionsspektren besitzen, sich aber deutlich von den Absorptionsspektren an einem Kristall unterscheiden. Dieser Unterschied liegt darin begründet, dass der sterische Effekt der Moleküle im Kristall eine unterschiedliche Orientierung der Moleküle zueinander verursacht.

6.3 Spektroskopie einzelner MePTCDI Moleküle

Das Einlagern der MePTCDI Moleküle wird in der Ofenkammer in dem Verdampferofen durchgeführt. MePTCDI liegt als dunkelrotes Pulver (Firma: Syntex) vor. Aus der Bedampfung von Oberflächen mit Hilfe von Knudsen Zellen weiß man, dass MePTCDI einen hohen Dampfdruck und eine hohe thermische Stabilität besitzt [Sal03]. Die LIF-Spektren des MePTCDI Monomers im Helium-Tropfen sind bei einer Ofentemperatur von 320°C aufgenommen worden. Die Helium-Tröpfchen werden bei den Expansionsbedingungen von 17 K, 55 bar und einem Düsendurchmesser von 10 μm erzeugt, was zu einer Tropfengröße von 20000 Atomen führt. Aus den Absorptionsmessungen an MePTCDI in Chloroform [HSF⁺00] und sehr dünner Filme [GLPW97] ist bekannt, dass die Absorption des Monomers im Spektralbereich von 18000 cm^{-1} bis 22500 cm^{-1} liegen muss. Abbildung 41 zeigt das LIF-Spektrum des MePTCDI Monomers im Helium-Tröpfchen. Der intensive 0-0-Übergang liegt bei:

$$\nu_0 = 20571,6 \text{ cm}^{-1}.$$

Rot eingezeichnet sind die scharfen Dimerlinien, die wie im PTCDA Spektrum rotverschoben zum 0-0-Übergang auftreten und mit demselben Fre-

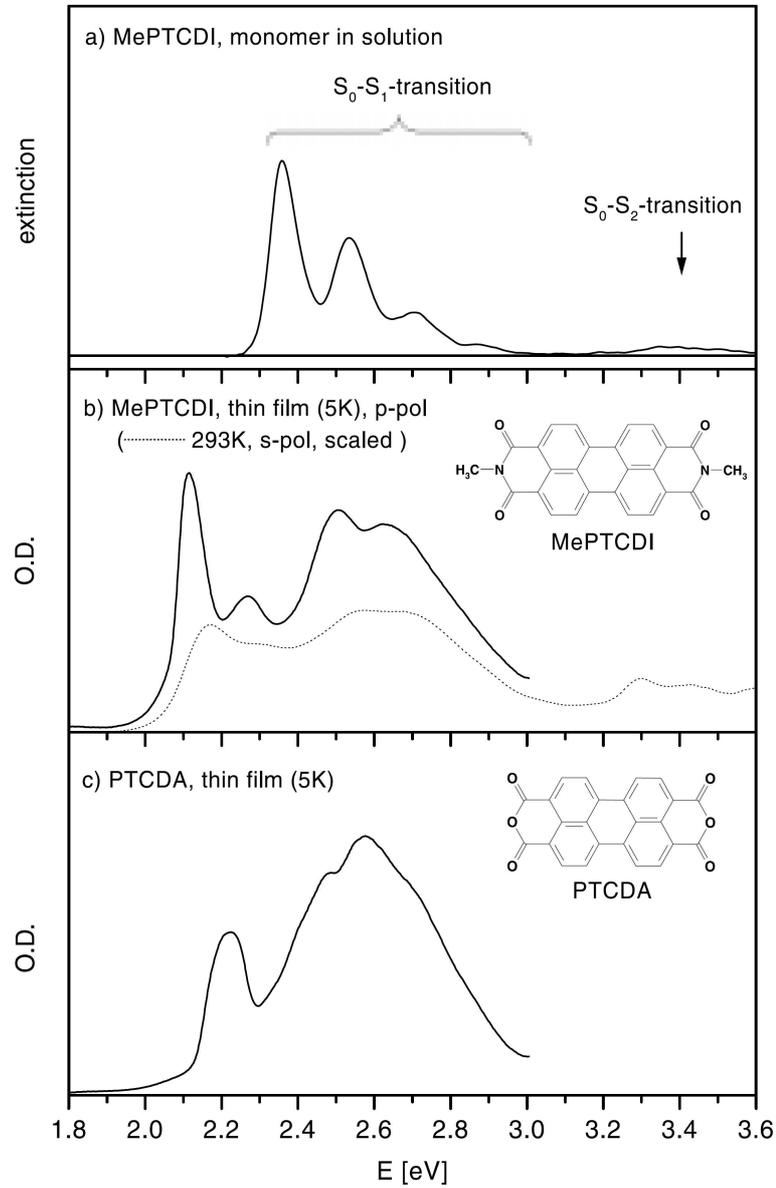


Abbildung 40: Absorptionsspektrum des MePTCDI Moleküls a) in einer 0,25 μmol Chloroform Lösung und b) an einem Film. Im unteren Teilbild ist zum Vergleich ein PTCDA Absorptionsspektrum an einem Film bei gleichen Bedingungen dargestellt [HSF⁺00].

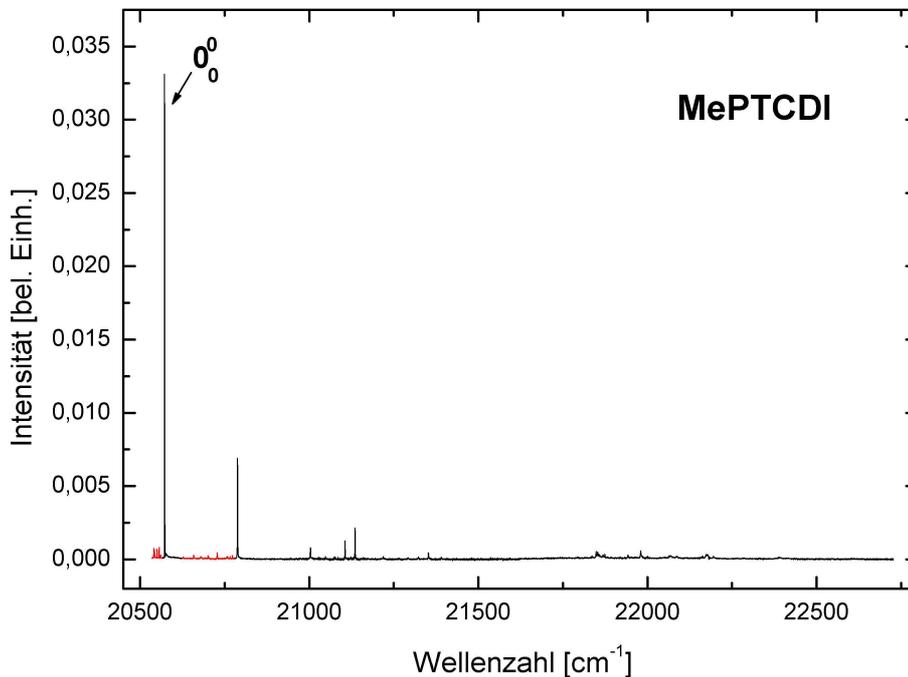


Abbildung 41: LIF-Spektrum des MePTCDI Monomers im Helium-Tröpfchen einer mittleren Größe von $\bar{N}=20000$. Der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang liegt bei $20571,6 \text{ cm}^{-1}$. Rot markiert sind Dimer Übergänge

quenzabstand an den intensiven Vibrationsbanden des MePTCDI Monomers wiederzufinden sind. Zu höheren Energien sind eine Vielzahl von Vibrationsmoden des Moleküls zu erkennen. Leider existieren keine Gasphasen Messungen des MePTCDI Moleküls, so dass der Einfluss der Heliumumgebung auf den wahren 0-0-Übergang des Moleküls nicht getestet werden kann. Mit Hilfe von QCFF-Methoden haben *Gustav et al.* den 0-0-Übergang des MePTCDI Moleküls in der Gasphase zu 21330 cm^{-1} [GLP97] ermittelt. Dieses würde eine Verschiebung des 0-0-Übergangs von $-758,6 \text{ cm}^{-1}$ im Helium-Tröpfchen bedeuten. Vergleicht man die Position des 0-0-Übergangs des PTCDA Moleküls mit dem des MePTCDI im Helium-Tröpfchen, so ist der 0-0-Übergang des MePTCDI Moleküls um $416,6 \text{ cm}^{-1}$ zu niedriger Energie verschoben. Die 0-0-Übergänge anderer organische Moleküle wie Tetrazen und Penta-zen schieben gegenüber der Gasphase um ca. 100 cm^{-1} , so dass man davon ausgehen kann, dass der berechnete Gasphasenwert von *Gustav et al.* für das MePTCDI Molekül zu groß ist. In Abbildung 42 ist die ZPL und der PW des 0-0-Übergangs des MePTCDI Moleküls im Helium-Tröpfchen dargestellt.

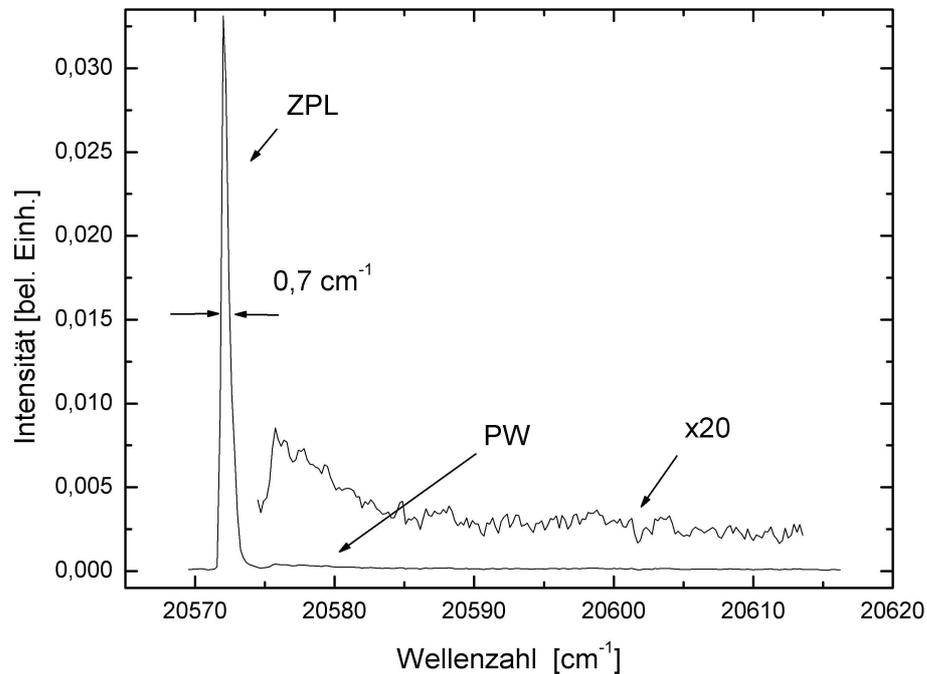


Abbildung 42: ZPL und PW des MePTCDI Moleküls im Helium-Tröpfchen einer mittleren Größe von $\bar{N}=20000$. Die ZPL ist leicht asymmetrisch verbreitert mit einer Linienbreite von $0,7 \text{ cm}^{-1}$ (FWHM).

Die ZPL ist leicht asymmetrisch verbreitert und hat eine Linienbreite von $0,7 \text{ cm}^{-1}$. Die Intensität des PW ist zur besseren Anschauung um einen Faktor 20 hochskaliert worden. Auf dem Phononenflügel werden einzelne schwache Strukturen bei $\Delta\nu=4,3 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu=6,4 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu=8,0 \text{ cm}^{-1}$ sichtbar. Die Absorptionslinien auf dem PW entsprechen denen des PTCDA Moleküls im Helium-Tröpfchen (s. Abbildung 26). Diese Strukturen können ähnlich der Diskussion aus Kapitel 5.3 Vibrationsmoden angelagerter Helium-Atome aus der ersten Schale des umgebenden Moleküls zugeordnet werden.

6.3.1 Vergleich mit einem Absorptionsspektrum von MePTCDI in Lösung

In Abbildung 40 ist bereits ein Lösungsspektrum von MePTCDI in $0,5 \mu\text{mol}$ Chloroform dargestellt. Einen direkten Vergleich mit dem LIF-Spektrum im Helium-Tröpfchen zeigt Abbildung 43. Die Verschiebung des 0-0-Übergangs in der Lösung im Gegensatz zum LIF-Spektrum im Helium-Tröpfchen beträgt

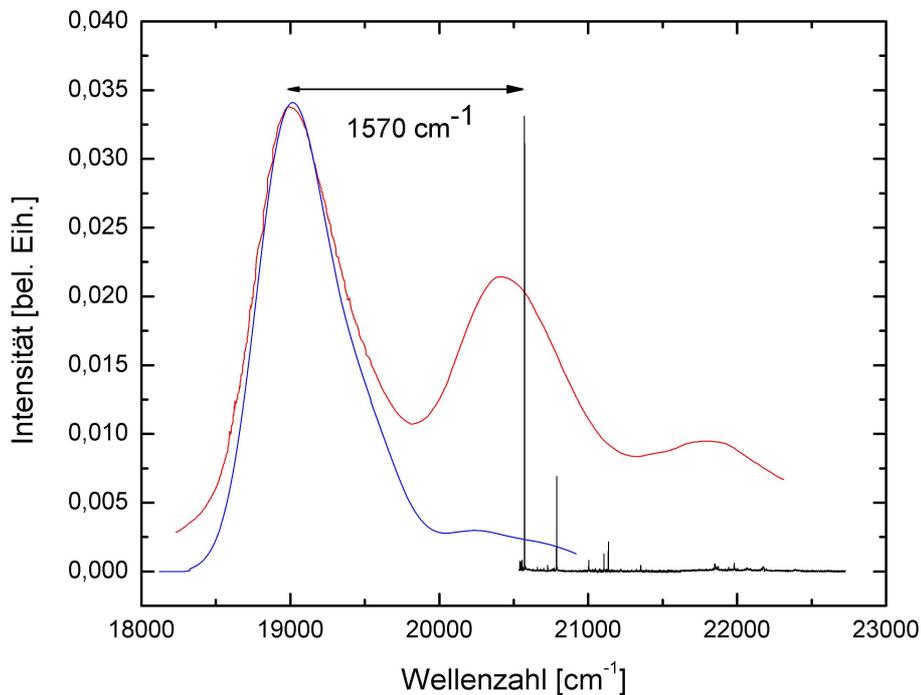


Abbildung 43: Absorptionsspektrum des MePTCDI Moleküls in einer $0,5 \mu\text{mol}$ Lösung (rot) [Hof00] und das LIF-Spektrum im Helium-Tröpfchen (schwarz). In blau eingezeichnet ist ein mit einem Gauß Profil ($\text{FWHM}=700 \text{ cm}^{-1}$) gefaltetes LIF-Spektrum des MePTCDI Moleküls im Helium-Tropfen. Zum besseren Vergleich mit dem Lösungsspektrum wurde es um 1750 cm^{-1} zu niedriger Frequenz verschoben.

-1570 cm^{-1} . Desweiteren ist ein mit einem Gauß Profil ($\text{FWHM}=700 \text{ cm}^{-1}$) verbreitertes LIF-Spektrum des MePTCDI Moleküls im Helium-Tropfen eingezeichnet. Um dieses besser mit dem Lösungsspektrum vergleichen zu können, ist es um 1570 cm^{-1} zu niedriger Frequenz verschoben worden. Schön zu erkennen ist erneut der große Einfluss auf die Absorptionsübergänge durch das Lösungsmittel. Auch die zweite Bande besitzt dieselbe Verschiebung in der Lösung wie der 0-0-Übergang. Die Vibrationen höherer Frequenzen von 21800 cm^{-1} bis 23000 cm^{-1} sind im LIF-Spektrum stark unterdrückt, so dass die Verbreiterung des Spektrums wie bei dem PTCDA Molekül aus Abbildung 28 nicht exakt wiedergibt.

6.3.2 Die Vibrationen des MePTCDI Moleküls

Im weiteren Verlauf der Untersuchung der einzelnen Schwingungsmoden des MePTCDI Moleküls im Helium-Tröpfchen werden diese mit Raman aktiven Moden eines MePTCDI Kristalls und dünner Schichten auf verschiedenen metallischen Oberflächen verglichen. Im Gegensatz zum PTCDA Molekül findet man in der Literatur weniger Arbeiten hinsichtlich der Vibrationseigenschaften des Moleküls. Es sind *Aroca et al* [GGA89], die als erstes Raman Spektren und eine erste Zuordnung der beobachteten Linien zu den Schwingungsmoden des Moleküls vorstellten [GGA89]. Die Zuordnung der Moden geschah empirisch und eine genaue theoretische Betrachtung fehlte. Neuerere Messungen wurden in der Gruppe von D.R.T. Zahn [KSP⁺03, HCS⁺01], insbesondere von *Georgeta Salvan*, an einen MePTCDI Kristall und an dünnen Filmen auf GaAs durchgeführt. Hier wurden auch erste Rechnungen mit Hilfe von Gaussian 98 zu den Schwingungsmoden des freien MePTCDI Moleküls vorgestellt. Die Analyse der Schwingungsmoden des Moleküls im Helium-Tröpfchen folgt der Interpretation von *Salvan et al.* [Sal03].

Abbildung 44 zeigt einen Vergleich mit den prominentesten Frequenzen eines Ramanspektrums an einem MePTCDI Kristall. Die einzelnen Vibrationsübergänge im Helium-Tröpfchen zeichnen sich, wie im PTCDA Spektrum, durch eine sehr schmale Linienbreite (FWHM=1 cm⁻¹) aus. Ein genauerer Vergleich zwischen den Vibrationsmoden des MePTCDI Moleküls im Helium-Tröpfchen, den gemessenen Ramanfrequenzen im MePTCDI Kristall und berechneten Frequenzen des freien Moleküls liefert die Tabelle 6. In der ersten Spalte sind die relativen Intensitäten bezogen auf die Intensität des 0-0-Übergangs im Helium-Tröpfchen dargestellt. Es folgen in der zweiten Spalte die Frequenzen im Helium-Tröpfchen, in der dritten und vierten Spalte errechnete Frequenzen im S₁ und im S₀ Zustand des freien MePTCDI Moleküls [GLP97, Sal03]. In der fünften Spalte sind die entsprechenden Frequenzen im Ramanspektrum an einen MePTCDI Kristall aufgetragen. Die letzte Spalte charakterisiert die Mode anhand der dominantesten Schwingungen im Molekül. Wie schon in Abbildung 44 und nun genauer in Tabelle 6 zu erkennen ist, können die Absorptionslinien im LIF-Spektrum des MePTCDI Moleküls im Helium-Tropfen den entsprechenden Moden im Ramanspektrum des MePTCDI Kristalls zugeordnet werden. Insbesondere für die Moden niedriger Frequenz sind die Absorptionsübergänge um ca. 5 cm⁻¹ zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Betrachtet man die Mode bei 215.85 cm⁻¹, so stellt man fest, dass sie denselben Charakter wie die Mode bei 229.5 cm⁻¹ im PTCDA Molekül im Helium-Tropfen besitzt. Sie kann interpretiert werden als eine Atmungsmode entlang der molekularen Achse des gesamten Moleküls. Desweiteren ist sie auch die intensivste Vibrationsmode

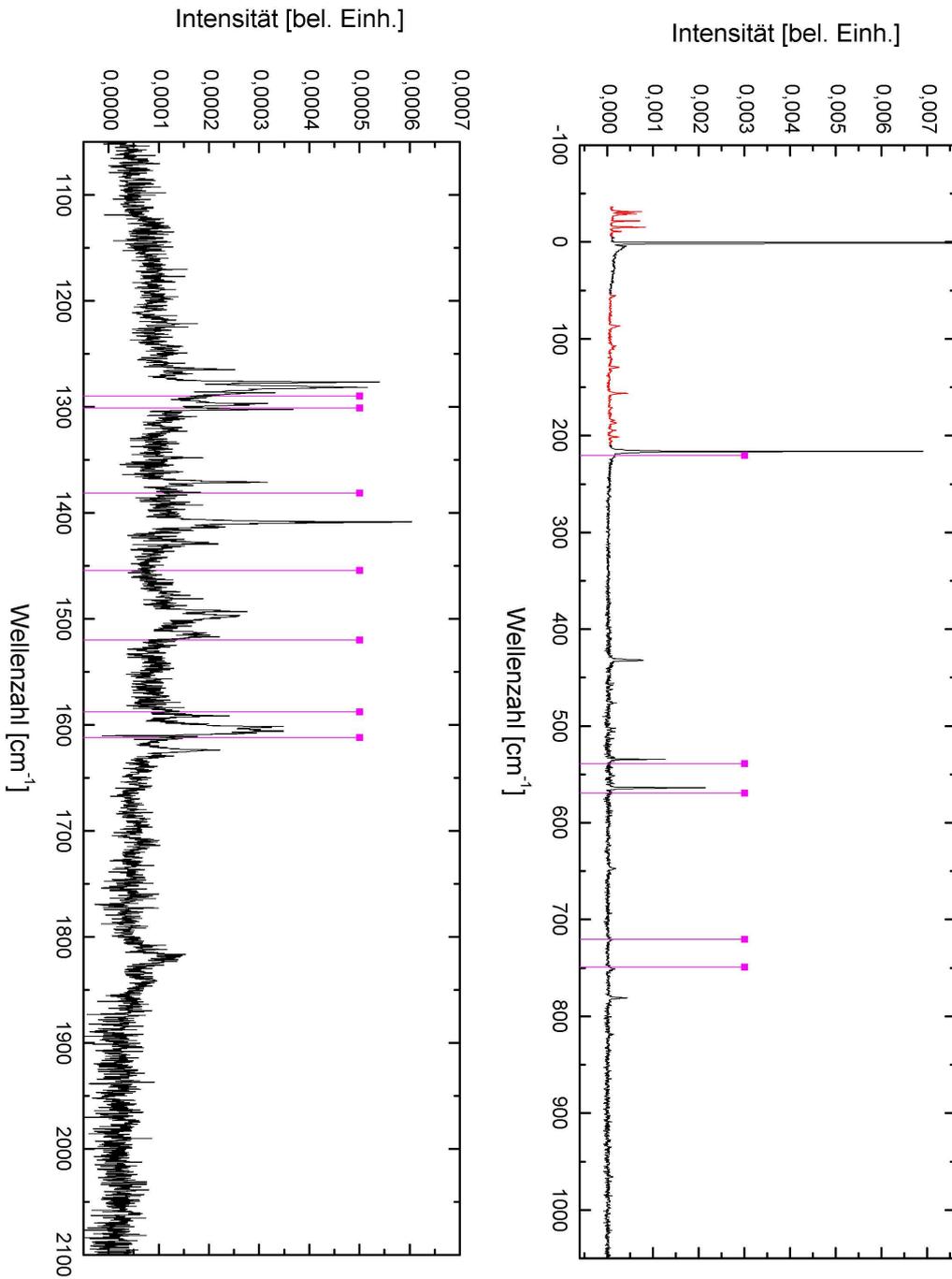


Abbildung 44: Vergleich zwischen dem LIF-Spektrum des MePTCDI Monomers im Helium-Tröpfchen (schwarz) und den prominentesten Frequenzen im Ramanspektrum (magenta) eines MePTCDI Kristalls [Sal03]. Rot eingefärbt sind die Dimer Übergänge (s. Kapitel 6.4.2).

6. Spektroskopie von MePTCDI in Helium-Nanotröpfchen

Intensität	cm ⁻¹	ref. [GLP97]	ref. [Sal03]	ref. [Sal03]	Charakteristik der Mode
0.273	215.85	225.4	220	220.5	Atmungsschwingung entlang der langen molekularen Achse
0.065	431.54	-	-	-	2 x 215.85
0.038	534	-	542	538.9	$\delta_{C=O}$ radial
0.112	563.4	589.0	580	569.3	$\delta_{C-C}, \delta_{C-H}, \delta_{CH_3}$
0.01	646.9	-	-	-	3x215.85
0.0092	720.3	-	733	720.4	$\delta_{C-C}, \delta_{C-N-C}, \delta_{C-H}$
0.016	750.6	-	-	-	215.85+534
0.028	780.52	-	-	-	215.85 + 563.4
0.0074	818.28	-	-	-	-
0.0002	1176.5	-	1205	1181.7	δ_{C-H}
0.0071	1264.1	-	-	-	-
0.021	1276.2	-	-	-	-
0.023	1280.9	-	-	-	-
0.0035	1286.9	-	1320	1290	$\delta_{C-H}, \delta_{CH_3}, \nu_{C-N}$
0.173	1297	1347.2	1347	1301.4	δ_{C-H}, ν_{C-C}
0.0071	1301.9	-	-	-	-
0.0034	1347.5	-	-	-	-
0.0103	1370.5	-	1383	1370	$\delta_{C-H}, \delta_{CH_3}, \delta_{C-N-C}$
0.0307	1408.2	1413.7	1391	1381.4	δ_{C-H}, ν_{C-C}
0.0075	1412.6	-	-	-	-
0.0067	1427.9	-	-	-	-
0.0148	1480.6	-	-	-	215.85+1264.1
0.0148	1492.5	-	-	-	215.85+1276.2
0.120	1497.1	-	-	-	215.85+1280.9
0.0155	1514.8	-	-	-	215.85+1297
0.0283	1516.5	-	-	-	215.85+1301.9
0.0064	1591	-	1554	1520	δ_{C-H}, ν_{C-C}
0.0124	1601.6	1673.9	1591	1570.3	$\delta_{C-C}, \delta_{C-H}$
0.029	1605	-	-	-	-
0.0106	1623.5	-	-	-	215.85+1408.2
0.0017	1818.3	-	-	-	2x215.85+1601.5

Tabelle 6: Vergleich der Vibrationsfrequenzen: Spalten 1 und 2 geben die integrierte Intensität der Übergänge und die relativen Positionen der LIF Messung im Helium-Tröpfchen an. Spalte 3 gibt die errechneten Frequenzen in S_1 und Spalte 4 die Gaussian 98-Rechnungen in S_0 an. In Spalte 5 sind gemessene Raman Frequenzen des MePTCDI Kristalls eingetragen.

im Spektrum. Die Frequenz dieser Mode ist um einen Faktor 0.94 kleiner als die entsprechende Mode im PTCDA Spektrum. Dieser Faktor liegt sehr nahe an dem Skalierungsfaktor zweier linearer harmonischer Oszillatoren mit gleicher Federkonstante, aber unterschiedlicher Masse ($m_{MePTCDI}=418.41$ amu und $m_{PTCDA}=392.3$ amu):

$$\frac{\omega_{MePTCDI}}{\omega_{PTCDA}} = \sqrt{\frac{m_{MePTCDI}}{m_{PTCDA}}} = 0.97. \quad (32)$$

Der Einfluss der Methyl Endgruppe im MePTCDI wird bei den höheren

Moden deutlich, bei denen das innere Gerüst den größten Anteil der Schwingung ausmacht. Insbesondere die Moden um 1300 cm^{-1} spalten sich in eine Vielzahl von Linien auf. In dem Bereich von 1272 cm^{-1} - 1302 cm^{-1} sind fünf Linien deutlich aufgelöst. Diese Linien können allerdings nur zwei Frequenzen im Ramanspektrum zugeordnet werden. Eine ähnlich starke Aufspaltung einzelner Absorptionslinien ist um 1600 cm^{-1} zu erkennen. Die Ursache der Aufspaltung und die erhöhte Linienaufspaltung in diesem Frequenzbereich im Fall des MePTCDI im Vergleich zum PTCDA kann nicht genau verstanden werden. Exaktere Rechnungen könnten eine Erklärung dieses Effektes geben.

Aus Tabelle 6 wird ersichtlich, dass das Absorptionsspektrum des MePTCDI Moleküls im Helium-Tröpfchen neben den fundamentalen Schwingungsmoden auch noch eine Vielzahl von Kombinationsschwingungen und Obertönen aufweist. Mit der Intensitätsverteilung der Obertöne der intensivsten Schwingung bei 215.85 cm^{-1} kann die Gültigkeit von Gleichung 30 überprüft werden. Für die erste Harmonische bei 431.54 cm^{-1} erwartet man:

$$\frac{g_1^2}{2!} = \frac{0.273^2}{2!} = 0.037, \quad (33)$$

im Vergleich zu 0.065. Vergleicht man dies mit dem Ergebnis des PTCDA Moleküls, so sind die berechneten Intensitätsflächen unter den Linien der ersten Harmonischen der intensivsten Schwingung um einen Faktor 1,4 und 1,7 zu gering. Allerdings kann die Gleichung als qualitativ gültig angesehen werden.

Charakteristik der einzelnen Moden

Das Molekül MePTCDI weicht von einer planaren Struktur aufgrund der zwei dreidimensionalen Methylgruppen ab (s. Abbildung 39). Zwei relative Anordnungen der Methylgruppen sind möglich: a) die Wasserstoff Atome der einzelnen Methylgruppen stehen sich genau gegenüber und b) sie sind um 180° gegeneinander verdreht, so dass das Molekül ein Inversionszentrum besitzt. Beide Molekülkonfigurationen können durch eine Rotation um 180° in sich selbst dargestellt werden. Das MePTCDI Molekül kann demnach zu der Punktgruppe a) C_{2v} oder b) C_{2h} gehören. Allerdings sind die elektronischen Energiezustände und die Vibrationsenergien kaum durch die unterschiedliche Geometrie beeinflusst [Sal03]. Betrachtet man im Folgenden das MePTCDI Molekül als ein Mitglied der C_{2h} Punktgruppe, um die spektroskopischen Ergebnisse besser mit denen des PTCDA Moleküls vergleichen zu können, so erhält man aus dem Produkt der irreduziblen Darstellung des

HOMO und LUMO Zustands des MePTCDI Moleküls die Symmetrie und Orientierung des Übergangsdipolmoments: $A_u \otimes B_g = B_u(x)$. Es folgt, dass das Übergangsdipolmoment im MePTCDI Molekül, genau wie im PTCDA, entlang der langen molekularen Achse liegt. Insgesamt erhält man aus den $N=46$ Atomen im MePTCDI $3N-6$ interne Normalschwingungen des Moleküls:

$$\begin{aligned} \Gamma_{MePTCDI} &= 44A_g + 22B_g + 23A_u + 43B_u \\ &= 132 \text{ interne Vibrationen} \end{aligned} \quad (34)$$

Die im Helium-Tröpfchen sichtbar werdenden Vibrationsmoden können den totalsymmetrischen A_g -Moden des Moleküls zugeordnet werden. Wiederum liefern die Rechnungen zu den einzelnen Moden des MePTCDI Moleküls Deformationsbilder [Sal03]. Anhand derer wird deutlich, dass die Moden höherer Frequenz (1200 cm^{-1} bis 1610 cm^{-1}) bestimmt sind durch eine Schwingung des inneren Perylen Gerüsts. Moden dieser Art treten im Ramanpektrum des MePTCDI Kristalls oder auf GaAs mit einer hohen Intensität bei 1290 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} und 1571 cm^{-1} auf. Die entsprechenden Moden liegen im Helium-Tröpfchen bei $1286,9 \text{ cm}^{-1}$, 1297 cm^{-1} und $1601,6 \text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man dies mit den Ergebnissen der Moden des PTCDA Moleküls im Helium-Tröpfchen, so haben die Frequenzen bei 1297 cm^{-1} , $1408,2 \text{ cm}^{-1}$ und bei $1601,6 \text{ cm}^{-1}$ ihr Analogon bei $1300,3 \text{ cm}^{-1}$, $1413,2 \text{ cm}^{-1}$ und $1603,5 \text{ cm}^{-1}$. Insgesamt sind diese Moden im MePTCDI Molekül im Helium-Tröpfchen um weniger als 5 cm^{-1} gegenüber den Moden im PTCDA Molekül im Helium-Tröpfchen verschoben. Desweiteren ist auch eine Aufspaltung wie im PTCDA Molekül der Moden bei 1300 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} im MePTCDI Molekül im Helium-Tröpfchen zu erkennen. Die Aufspaltung dieser Moden in zwei Moden im PTCDA Molekül betrug ca. $2,5 \text{ cm}^{-1}$ (s. Kapitel 5.3.2). Betrachtet man das LIF-Spektrum des MePTCDI Moleküls aus Abbildung 44 genauer, so stellt man eine Aufspaltung der Mode bei 1286 cm^{-1} in drei Moden fest, deren genaue Frequenzen bei $1276,2 \text{ cm}^{-1}$, $1280,9 \text{ cm}^{-1}$ und $1286,9 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Auch die Linie um 1600 cm^{-1} spaltet in zwei Linien bei $1601,6 \text{ cm}^{-1}$ und 1605 cm^{-1} auf. Insgesamt sind im MePTCDI die Aufspaltungen der einzelnen Linien um ca. 1 cm^{-1} bis 2 cm^{-1} größer als im PTCDA Molekül. Ähnliche Aufspaltungen der Linien werden aufgrund der schlechten Auflösung in den Ramanspektren des MePTCDI Moleküls nicht beobachtet. Man kann vermuten, dass die Anzahl und die Größe der Aufspaltung dieser wichtigen Moden mit der Komplexität der Perylen-Derivate zunimmt. Eine eindeutige Zuordnung der Linien zu bestimmten Moden ist in diesem Zusammenhang jedoch nicht möglich.

PTCDA und MePTCDI Schichten von wenigen ML formen sogenannte Fischgräten-Strukturen auf vielen Oberflächen aus, die auch die Kristall-

struktur des zugehörigen Festkörpers ist [For97]. Diese Eigenschaft des Formens der Fischgräten-Struktur im organischen Festkörper resultiert aus der Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie benachbarter Moleküle, die aus dem Quadrupolfeld des einzelnen Moleküls herrührt. Es war eine ungeklärte Frage, warum ein so großes Molekül wie PTCDA als dünner Film auf einer Silber Oberfläche; es bedeckt immerhin 15 Silber Atome; auch diese Fischgräten Struktur unabhängig von der Ausrichtung der Oberfläche ausbildet. *Eremtchenko et al.* [EST03] schlagen vor, dass die Bindung dieser großen organischen Moleküle bestimmt ist durch das konjugierte π -Elektronen System des inneren Perylen Gerüsts und nicht durch die äußeren Sauerstoff Atome. Der Beweis liegt in einem Vergleich zwischen Raman aktiven und berechneten Vibrationsmoden des Moleküls mit einem *High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy* (HREELS)-Spektrum. In den HREELS Spektren dünner PTCDA Filme auf einer Ag(111) Oberfläche treten vier Raman aktive A_g -Moden auf, die aufgrund der Auswahlregel für die HREELS Spektroskopie nicht auftreten dürften (nur IR-Moden des Moleküls sollten sichtbar werden). Es zeigte sich durch einen Vergleich mit berechneten Ramanfrequenzen, dass diese vier Moden zu der Klasse von sechs Moden gehören, die durch das innere Perylen Gerüst bestimmt sind. Anschaulich wird durch die Vibration Elektronendichte des inneren Teils des Moleküls verändert. Nimmt man an, dass der innere Teil des Moleküls die Bindung zur Oberfläche ausmacht, so wird die durch die Vibration veränderte Elektronendichte durch die Elektronen der Metalloberfläche kompensiert. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Mechanismus sehr gut für die vier verstärkten Moden im HREELS Spektrum zutrifft. Eine Kombination aus Ramanspektroskopie, Theorie und HREELS Spektroskopie liefert also einen starken Hinweis auf die Lokalisation der Bindung zwischen dem Molekül und der metallischen Oberfläche.

Betrachtet man das Ramanspektrum des MePTCDI Kristalls genauer, so treten um 1000 cm^{-1} CH_3 -Schaukelmoden mit nicht unerheblicher Intensität auf. Das Fehlen dieser Moden im LIF-Spektrum des Moleküls im Helium-Tröpfchen lässt darauf schließen, dass diese Moden im Helium-Tröpfchen stark unterdrückt sind. Dieses könnte ein Effekt der erhöhten Heliumdichte der ersten Schalen um das Molekül sein.

6.4 Spektroskopie von MePTCDI Oligomeren

Erhöht man die Temperatur des MePTCDI Verdampferofens, so werden sukzessiv mehrere Moleküle in den Tropfen eingelagert. Die Frage besteht darin, ob die eingelagerten MePTCDI Komplexe ähnliche Absorptionseigenschaften wie die des PTCDA Moleküls aufweisen. Hierbei soll im Folgenden wieder

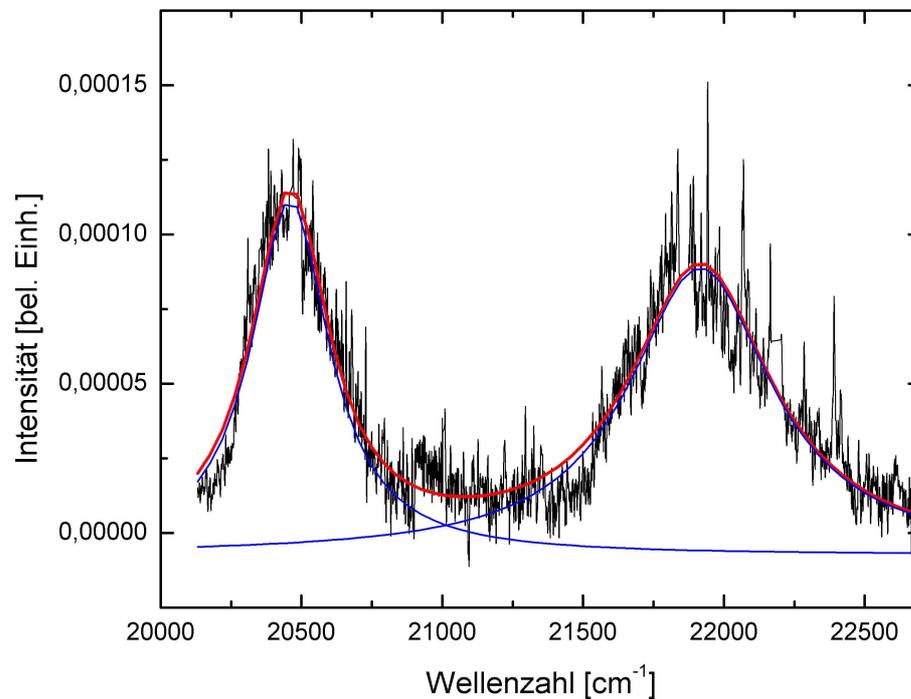


Abbildung 45: Breite Absorptionsbanden im LIF-Spektrum bei einer Dotierung des Tropfens mit mehreren MePTCDI Molekülen (schwarz). Eingezeichnet ist ein Lorentzfit der beiden Absorptionsmaxima (blau und rot).

zwischen schmalen Dimerlinien und breiten exzitonischen Absorptionen unterschieden werden.

6.4.1 Exzitonen

Abbildung 45 zeigt ein LIF-Spektrum mehrerer eingelagerter MePTCDI Moleküle im Helium-Tröpfchen. Die Temperatur im Verdampferofen betrug 330°C . Zur Veranschaulichung sind die scharfen Monomerlinien aus dem Spektrum entfernt worden. Anschließend wurde das Spektrum mit zwei Lorentzkurven angepasst, die einzeln in Blau und deren Summe in Rot dargestellt sind. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 7 dargestellt. Das Spektrum zeichnet sich durch zwei Maxima bei 20460 cm^{-1} und 21960 cm^{-1} aus, wobei die Intensität des zweiten Maximums um einen Faktor 0,80 gegenüber der Intensität des ersten verringert ist. Die Linienbreiten der Absorptionsübergänge sind $\text{FWHM}=335\text{ cm}^{-1}$ und $\text{FWHM}=460\text{ cm}^{-1}$. Betrachtet man das Spektrum in Abbildung 45 etwas genauer, so kann man einen

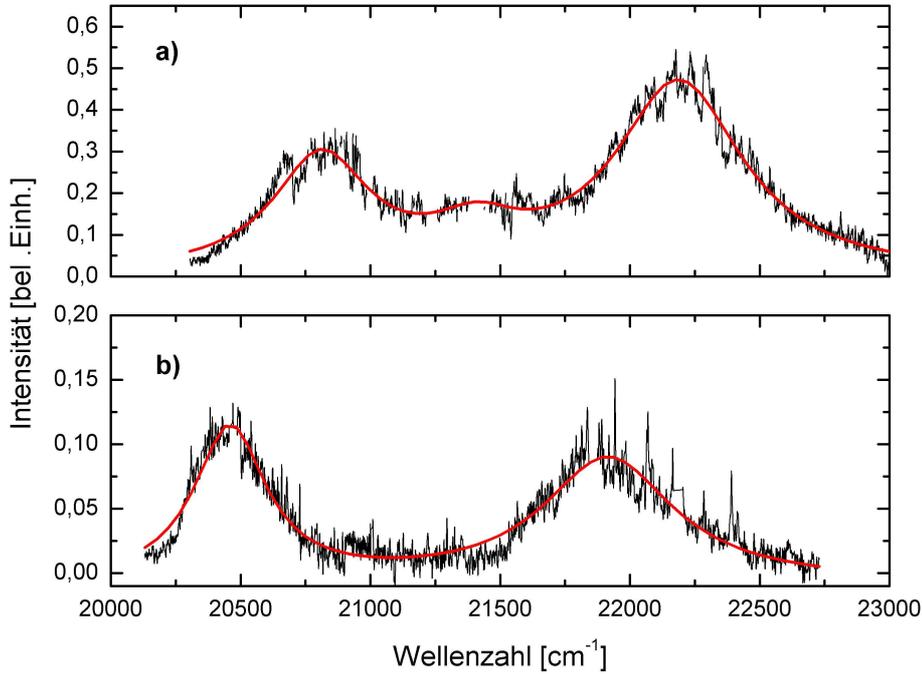


Abbildung 46: Breite Exziton Übergänge des PTCDA a) und MePTCDI b) im Helium-Tröpfchen.

schwachen Peak bei ca. 21000 cm^{-1} ausmachen. Ein Vergleich des Spektrums mit dem des PTCDA Moleküls im Helium-Tröpfchen ist in Abbildung 46 dargestellt. Man erkennt, dass die einzelnen Absorptionsmaxima im Spektrum des MePTCDI Moleküls jeweils um ca. 300 cm^{-1} zu niedrigerer Frequenz verschoben sind. Dieser Frequenzunterschied ist etwas geringer als der der 0-0-Übergänge der beiden Moleküle im Helium-Tröpfchen von 20988 cm^{-1} - $20571,6\text{ cm}^{-1}=416,4\text{ cm}^{-1}$. Auffällig ist weiterhin, dass der Frequenzabstand zwischen dem 0-0-Übergang des Monomers im Helium-Tröpfchen und dem

	Position [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	Amplitude
Lorentz	20460	335	1
	21910	615	0,8

Tabelle 7: Parameter der Anpassungen aus Abbildung 45. Angegeben sind die Positionen, die Breiten und die Amplituden der jeweiligen Maxima.

	Position [cm^{-1}]	FWHM [cm^{-1}]	Amplitude
MePTCDI	20460	335	1
	21910	615	0,8
PTCDA	20800	400	0,67
	21380	500	0,36
	22190	600	1

Tabelle 8: Vergleich der Anpassungen der breiten Absorptionsübergänge der Moleküle MePTCDI und PTCDA im Helium-Tröpfchen

ersten Absorptionsmaximum bei der Einlagerung von mehreren MePTCDI Molekülen um etwa 110 cm^{-1} zu niedriger Frequenz verschoben ist. Wie in Kapitel 5.4.1 erörtert, sagten erste DFT-Rechnungen an freien PTCDA Dimeren einen Exziton Zustand voraus, der gegenüber dem 0-0-Übergang des Monomers um ca. 330 cm^{-1} zu niedrigerer Frequenz verschoben sein sollte. Im Helium-Tröpfchen wurde eine etwas kleinere Verschiebung von 190 cm^{-1} gemessen, die mit einem erhöhten Abstand der beiden Moleküle im Helium-Tröpfchen erklärt werden konnte. Die Frequenzverschiebung des exzitonischen ersten Zustands im Helium-Tröpfchen des MePTCDI ist mit 110 cm^{-1} noch deutlich weniger im Vergleich zum PTCDA zu dem 0-0-Übergang des Monomers im Helium-Tröpfchen verschoben. Desweiteren ist die Amplitude des ersten Absorptionsmaximums größer als das des zweiten. In Tabelle 8 sind die einzelnen Frequenzen der exzitonischen Übergänge der beiden Moleküle PTCDA und MePTCDI zusammengefasst. Leider stehen im Fall des MePTCDI keine theoretisch berechneten Exziton Übergänge für Gasphasen-Dimere wie im Fall des PTCDA Moleküls zur Verfügung. Das Absorptionsspektrum des MePTCDI Kristalls wurde von *M. Hoffmann* in seiner Doktorarbeit mit Hilfe eines Modells beschrieben, in dem er eine Mischung zwischen Frenkel und CT-Zuständen annahm [Hof00]. Mit Hilfe dieses Modells gelingt ihm eine erfolgreiche Anpassung der Absorptionsspektren der organischen Kristalle PTCDA und MePTCDI [HSF⁺00]. Das Absorptionsspektrum des Films (s. Abbildung 40) besitzt ausgeprägte Maxima bei 2,118 eV, 2,265 eV und zwei nicht aufgelöste Strukturen zwischen 2,4 eV und 2,8 eV. Die ersten beiden Peaks entsprechen einer Absorptionsfrequenz von ca. 17080 cm^{-1} und 18270 cm^{-1} . Auffällig ist auch hier der Frequenzabstand des ersten exzitonischen Peaks mit dem ersten vibronischen Peak von 1270 cm^{-1} . Dieser Abstand entspricht dem der dominantesten Schwingungsübergänge des Monomers, in denen hauptsächlich das innere Perylen Gerüst schwingt. Die Absorptionsspektren von wenigen ML MePTCDI auf Si(111) zeigen ein monomerartiges Absorptionsspektrum mit den charakte-

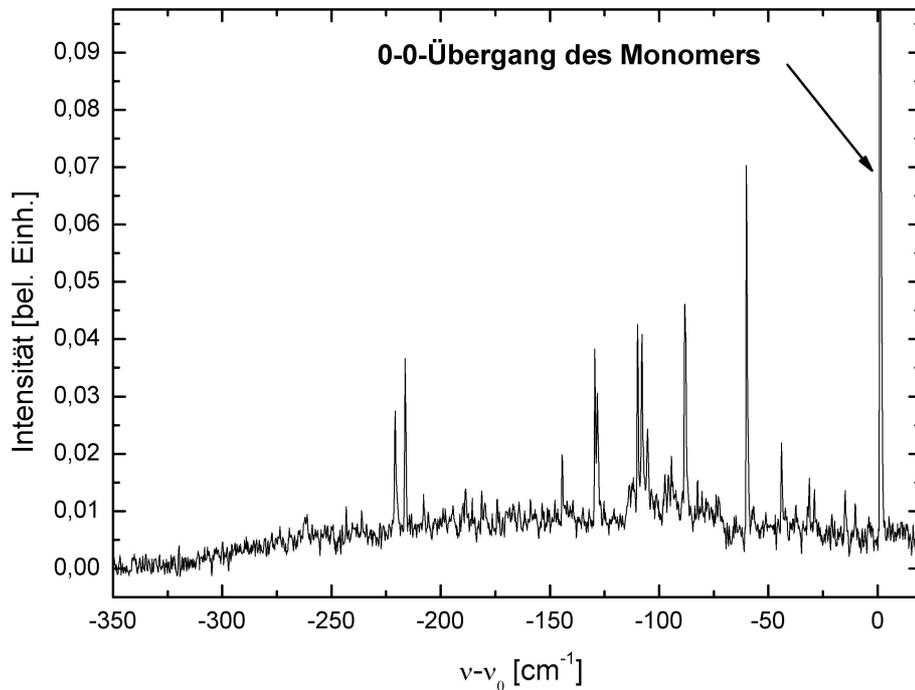


Abbildung 47: Schmale Absorptionslinien des MePTCDI Dimers. Angegeben sind die relativen Frequenzen zum 0-0-Übergang des MePTCDI Monomers im Helium-Tröpfchen. Die Ofentemperatur betrug 340°C

ristischen Frequenzabständen, wie sie auch in der Lösung beobachtet werden [GLPW97]. Der 0-0-Übergang des Absorptionsspektrums von 1 ML MePTCDI auf Si(111) liegt bei 17750 cm^{-1} und schiebt nur geringfügig zu niedrigeren Frequenzen bei einer langsamen Erhöhung der Schichtdicke auf 30 ML. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem 0-0-Übergang des MePTCDI Moleküls im Helium-Tröpfchen, so ist er um 2820 cm^{-1} zu niedrigerer Frequenz verschoben.

Abschließend kann man sagen, dass bei der Einlagerung von mehreren MePTCDI Molekülen ein deutlicher Unterschied in den Absorptionsspektren zu den Spektren mehrerer PTCDA Moleküle im Helium-Tröpfchen auftreten. Dieses entspricht den unterschiedlichen Absorptionsspektren der beiden Kristalle. Aus sehr ähnlichen Monomer Absorptionsspektren werden sehr unterschiedliche Absorptionsspektren mehrerer organischer Moleküle in dem Tropfen.

6.4.2 Vibrationen des MePTCDI Dimers

In Abbildung 47 treten weitere schmale Absorptionslinien im Spektrum bei niedrigerer Anregungsfrequenz des Lasers auf. Das Spektrum wurde bei einer Tropfengröße von 20000 Atomen und einer Ofentemperatur von $T_{Ofen}=340^{\circ}\text{C}$ aufgenommen. Der Laser wurde in dem Frequenzbereich von 20250 cm^{-1} bis 20600 cm^{-1} durchgestimmt. Aufgetragen ist die Intensität des LIF-Signals gegenüber der relativen Frequenz zum 0-0-Übergang des Monomers bei $20571,6\text{ cm}^{-1}$. Im Spektrum sind eine Vielzahl von scharfen Linien zu erkennen, die wie im Fall des PTCDA Moleküls unterschiedlichen Geometrien des MePTCDI Dimers zugeordnet werden sollen.

Die genauen Übergänge relativ zum 0-0-Übergang des Monomers und ein Vergleich mit den relativen Absorptionsübergängen des PTCDA Dimers im Helium-Tröpfchen werden in Abbildung 48 und in Tabelle 9 miteinander verglichen. Die relativen Frequenzabstände der Dimerlinien sind wiederum als

Nummer	Position MePTCDI [cm^{-1}]	Position PTCDA [cm^{-1}]
1	-44,5	-44
2	-60,4	-53,6
3	-88,5	-95,7
4	-105,4	
5	-108,1	-108,4
6	-110	-110,6
7	-128,3	-121,8
8	-129,5	
9	-144,2	-160
10	-188,9	-191
11	216,6	-221,5
12	-221,25	-223,7

Tabelle 9: Vergleich der Linienpositionen der schmalen MePTCDI und PTCDA Dimer Übergänge im Helium-Tröpfchen. Die zweite Spalte gibt die relativen Frequenzen zum 0-0-Übergang des jeweiligen Monomers im Helium-Tröpfchen an.

Begleiter an den intensivsten Schwingungsmoden des MePTCDI Monomers im Spektrum zu erkennen. Eine Aufspaltung der Linien bei etwa 110 cm^{-1} und 220 cm^{-1} ist in beiden Dimeren vorhanden. Für eine genauere Analyse der Absorptionslinien sind Rechnungen zu verschiedenen Geometrien der Dimere notwendig, die zur Zeit leider noch nicht zur Verfügung stehen.

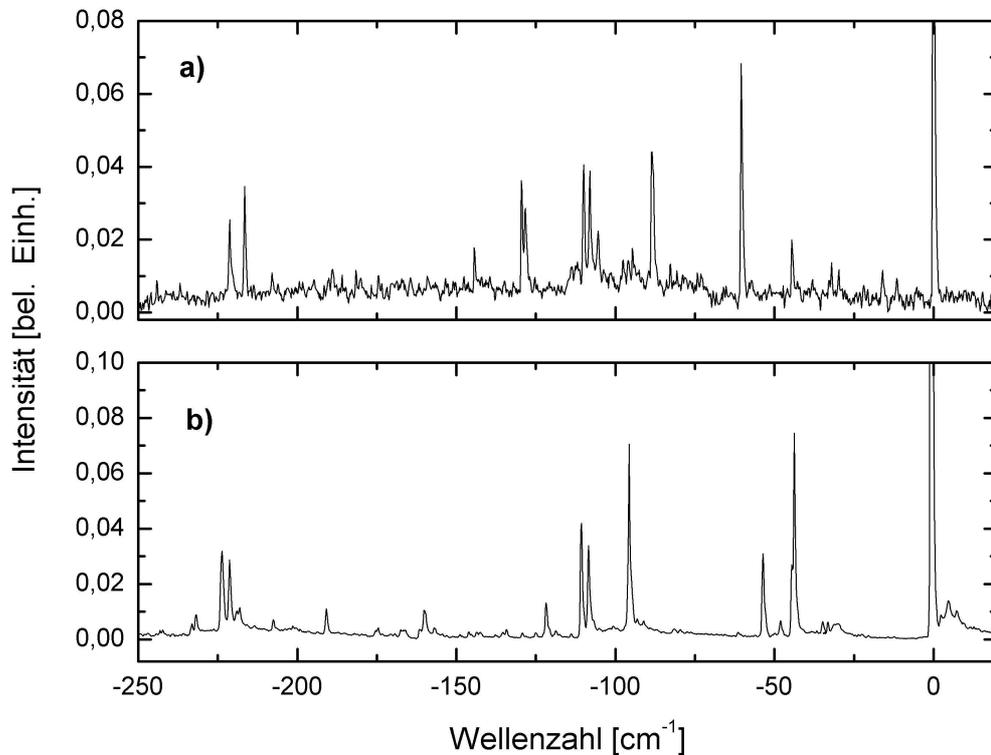


Abbildung 48: Schmale Absorptionslinien des MePTCDI a) und des PT-CDA Dimers b) im Helium-Tröpfchen. Angegeben sind die relativen Frequenzen zum 0-0-Übergang des Monomers des jeweiligen Moleküls im Helium-Tröpfchen.

6.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass sich auch das Molekül MePTCDI in dem Helium-Tröpfchen einlagern und erfolgreich spektroskopieren lässt. Im ersten Teil wurden die spektroskopischen Ergebnisse des MePTCDI Monomers im Helium-Tröpfchen vorgestellt. Der intensive 0-0-Übergang des Monomers liegt bei $\nu_0=20471,6 \text{ cm}^{-1}$ und besitzt ebenso wie der des PT-CDA Moleküls im Helium-Tröpfchen eine sehr schmale Linienbreite von $\text{FWHM}=0,7 \text{ cm}^{-1}$. Wie bisher alle spektroskopisch untersuchten größeren organischen Moleküle wird die ZPL des molekularen Übergangs aufgrund der supraflüssigen Eigenschaft des Tropfens von einem PW begleitet. Es werden auch hier einzelne Linien auf dem Flügel sichtbar, die wiederum Vibrationsfrequenzen lokalisierten Helium-Atomen aus der ersten Schale zugeordnet werden können. Desweiteren ist eine vollständige Interpretation der schma-

len Vibrationsmoden im hochfrequenten Teil des LIF-Spektrums durch einen Vergleich mit Ramanspektren des Molekülkristalls als Film auf verschiedenen metallischen Oberflächen und mit DFT-Rechnungen des freien Moleküls gelungen.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wurden breite exzitonische Anregungen mehrerer eingelagerter MePTCDI Moleküle im Helium-Tröpfchen und schmale Absorptions Übergänge des MePTCDI Dimers vorgestellt. Das LIF-Spektrum mit den breiten exzitonischen Übergangsfrequenzen wurde mit dem des PTCDA Moleküls verglichen. Die Gestalt der beiden Spektren unterscheidet sich deutlich. Dieses entspricht den verschiedenen Absorptionsspektren der beiden Kristalle. Darüberhinaus treten in den LIF-Spektren schmale Dimerlinien rotverschoben zu dem 0-0-Übergang des Monomers im Helium-Tröpfchen auf. Diese Übergangsfrequenzen werden Vibrationsmoden des reinen MePTCDI Dimers unterschiedlicher Geometrie zugeordnet. Für eine genauere Analyse der Spektren sind allerdings Rechnungen zu den Vibrationsfrequenzen der Dimere unterschiedlicher Geometrien nötig.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die ersten hochauflösenden spektroskopischen Untersuchungen mit Hilfe der *Laser-induzierten Fluoreszenz* an den organischen Molekülen Pentazen, PTCDA und MePTCDI im Helium-Tröpfchen durchgeführt. Bei der elektronischen Anregung dieser organischen Moleküle im Helium-Tröpfchen beobachtet man Banden, die aus sehr schmalen Linien *Null Phononen Linien* (ZPL) und *Phononenflügeln* (PW) bestehen. Die schmalen Linien sind die rein molekularen Übergänge des Moleküls im Helium-Tröpfchen. Der Phononenflügel spiegelt die Wechselwirkung bei der Anregung der Moleküle mit dem superfluiden Helium-Tröpfchen wieder.

Die Moleküle Tetrazen und Pentazen weisen Frequenzverschiebungen des rein molekularen 0-0-Übergangs von $103,17 \text{ cm}^{-1}$ und $104,04 \text{ cm}^{-1}$ zu niedrigeren Frequenzen im Vergleich zum freien Molekül auf. Das hochaufgelöste Spektrum des 0-0-Übergangs des Pentazen Moleküls zeigte eine ähnliche Struktur wie das entsprechende Spektrum des Tetrazen Moleküls im Helium-Tröpfchen. Diese Struktur entspricht der Beobachtung, dass sich die Moleküle Tetrazen und Tetrazen-Argon im Helium-Tröpfchen nicht mehr durch den Hamilton-Operator des freien Moleküls darstellen lassen [Pör01], wie es noch im Fall des kleineren Glyoxal Moleküls möglich war.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde demonstriert, dass sich auch größere organische Moleküle und deren Komplexe in den Helium-Tröpfchen einlagern und spektroskopieren lassen. Die Absorptionsspektren des PTCDA und MePTCDI Monomers weisen intensive 0-0-Übergänge im Helium-Tröpfchen bei 20988 cm^{-1} und $20571,6 \text{ cm}^{-1}$ mit schmalen Linienbreiten auf. Die 0-0-Übergänge sind im Vergleich zu den bisher in der Literatur bekannten Übergängen in Lösungen kaum gegenüber der Gasphase verschoben. Ein Vergleich mit Ramanspektren an dünnen Filmen und DFTB-Rechnungen dieser Moleküle erlaubte eine eindeutige Zuordnung einzelner Schwingungsmoden im Spektrum der Moleküle im Helium-Tröpfchen. Allerdings sind für die weitere Identifikation nicht zugeordneter Moden in den Spektren und insbesondere der aufgespalteten Linien um 1300 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} exaktere Rechnungen notwendig. Aufgrund der geringen Frequenzverschiebung der Moden wird deutlich, dass der Helium-Tropfen einen sehr geringen Einfluss auf die Schwingung der Moleküle hat. Insgesamt liefert die Spektroskopie an diesen Molekülen im Helium-Tröpfchen erste experimentell bestimmte angeregte Vibrationsniveaus der Moleküle PTCDA und MePTCDI. Eine Zusammenfassung des Spektroskopie des PTCDA Monomers im Helium-Tropfen findet man in [WS04].

Desweiteren zeigen die Anregungsspektren der Oligomere der Moleküle

PTCDA und MePTCDI scharfe Dimer- und breite Exziton-Übergänge im Helium-Tröpfchen. Die schmalen Linien der Dimer-Übergänge sind um einige Wellenzahlen rotverschoben zum 0-0-Übergang des Monomers. Sie werden unterschiedlichen T-förmigen oder gekreuzten Geometrien der Dimere zugeordnet. Die breiten Absorptionsübergänge im Spektrum werden Übergängen in exzitonischen Zuständen *sandwich*-ähnlicher Strukturen der Oligomere zugeordnet. Diese Art von Übergängen sind schon in den entsprechenden Dimer Zuständen vorhanden, wie es in verschiedenen Theorien zu den Exziton-Zuständen in diesen organischen Materialien vorhergesagt wurde [HSJG99]. Die Bildung von höheren Oligomeren im Helium-Tröpfchen führt zu einer Rotverschiebung der Übergänge im Absorptionsspektrum. Die Ergebnisse zeigen, dass die Methode der HENDI es ermöglicht zwischen rein molekularen und exzitonischen Übergängen in PTCDA und MePTCDI Komplexen zu unterscheiden. Die Ergebnisse geben einen ersten Einblick in die optischen Eigenschaften der Oligomere dieser Perylen-Derivate im Helium-Tropfen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Spektroskopie von PTCDA Oligomeren findet man in [WS03].

Ausblick

Die Messungen dieser Arbeit haben gezeigt, dass der Einfluss der Heliumumgebung auf die elektronischen Anregungsspektren organischer Moleküle einer Größe von mehr als 45 Atomen gering ist. Die dargestellten Spektren waren bestimmt durch den Spektralbereich der verwendeten Lasersysteme. Mit Hilfe eines gepulsten Farbstofflasers und einer entsprechenden Verdopplereinheit könnte ein wesentlich größerer Spektralbereich abgedeckt werden. Desweiteren sind zeitaufgelöste Messungen elektronischer Übergänge möglich. Um die Dynamik in der Anregung in den Oligomeren in den Helium-Tröpfchen zu untersuchen könnten Pump-Probe-Techniken mit Hilfe von Femtosekunden Lasern angewandt werden.

Die Untersuchung der elektronischen Anregung anderer Moleküle und deren Komplexe aus der Klasse der halbleitenden organischen Materialien sollten spektroskopiert werden. Sehr interessante Moleküle sind die Oligothiophene 6T und 4T, denn die Absorptionsspektren dünner Filme dieser Moleküle weisen eine aufgelöste Schwingungsstruktur auf. Es stellt sich die Frage in wie weit diese Struktur auch in den Spektren dieser Moleküle im Helium-Tröpfchen auftritt. Sicherlich ist es auch weiterhin interessant die 0-0-Übergänge und die Vibrationsstruktur solcher Moleküle zu bestimmen.

Eine weitere Klasse von Molekülen sind die Cyanin Farbstoffe, dessen Aggregate in Lösungen starke Resonanzen aufweisen. Diese sogenannten J-Bänder sind von der monomerischen Absorption spektral getrennt. Da es

möglich ist, im Helium-Tröpfchen die Größe der Komplexe zu identifizieren, die an der elektronischen Anregung beteiligt sind, liefert eine Spektroskopie der J-Bänder dieser Moleküle im Helium-Tröpfchen Aufschluss über die Größe der bei der Anregung beteiligten Moleküle.

Die Dotierung der Tröpfchen durch sanftere Techniken wie MALDI, Elektrospray, LILBD (Laser Induced liquid beam ionization) und verschiedene Laser Desorptionstechniken könnten auch einen einzigartigen Zugang zu sehr fragilen biologischen Molekülen bei sehr tiefen Temperaturen liefern.

Literatur

- [AAHL87] K. Akers, R. Aroca, A.M. Hor, and R.O. Loutfy. Molecular Organization in Perylenetetra-carboxylic Dianhydride Films. *J. Phys. Chem.*, 91:2954–2959, 1987.
- [AEJ80] A. Amirav, U. Even, and J. Jortner. *Chem. Phys. Lett.*, 72:21, 1980.
- [AEJ81] A. Amirav, U. Even, and J. Jortner. Energetics and intramolecular dynamics of the isolated ultracold tetracene molecule in its first excited singlet state. *J. Chem. Phys.*, 75:3770, 1981.
- [BBF⁺96] V. Bulovic, P.E. Burrows, S.R. Forrest, J.A. Cronin, and M.E. Thompson. Study of localized and extended excitons in 3,4,9,10-perylenetetra-carboxylic dianhydride (PTCDA), I. spectroscopy properties of thin films and solutions. *Chem. Phys.*, 210:1–12, 1996.
- [BKN⁺90] H. Buchenau, E. L. Knuth, J. Northby, J. P. Toennies, and C. Winkler. Mass Spectra and Time-of-Flight Distribution of Helium Cluster Beams. *J. Chem. Phys.*, 92:6875, (1990).
- [BS90] D. M. Brink and S. Stringari. Density of states and evaporation rate of helium cluster. *Z. Phys. D*, 15:257, 1990.
- [BW93] R.N. Barnett and K.B. Whaley. Molecules in helium clusters: SF_6He_N . *J. Chem. Phys.*, 99:9730, (1993).
- [CCR⁺99] C. Callegari, A. Conjusteau, I. Reinhard, K. K. Lehmann, and G. Scoles. Superfluid Hydrodynamic Model for the Enhanced Moments of Inertia of Molecules in Liquid 4He . *Phys. Rev. Lett.*, 83:5058, 1999.
- [CHSS98] C. Callegari, J. Higgins, F. Stienkemeier, and G. Scoles. Beam Depletion Spectroscopy of Alkali Atoms Li, Na, K Attached to Highly Quantum Clusters. *J. Phys. Chem. A*, 102:95, 1998.
- [CK95] A. Chin and E. Krotscheck. Systematics of pure and doped 4He clusters. *Phys. Rev. B*, 52(8):10405, 1995.
- [CMS03] P. Claas, S.O. Mende, and F. Stienkemeier. Characterization of laser ablation as a means for doping helium nanodroplets. *Rev. Sci. Instr.*, 74(9):4071, 2003.

- [CSA95] G. E. Collins, T. J. Schuerlein, and N. R. Armstrong. Ordered Ultrathin Films of Perylenetetracarboxylic Dianhydride (PTC-DA) and Dimethylperylenebis(dicarboximide) (Me-PTCDI) on Cu(100): Characterization of Structure and Surface Stoichiometry by LEED, TDMS, and XPS. *J. Phys. Chem.*, 99(30):11770, 1995.
- [Dal94] F. Dalfovo. Atomic and molecular impurities in ^4He clusters. *Z. Phys. D*, 29(64):10405, 1994.
- [DMC01a] Aloke Das, K. K. Mahato, and Tapas Chakrabortya. Jet spectroscopy of van der Waals dimers of 1-methoxynaphthalene: A laser induced fluorescence study. *J. Chem. Phys.*, 114(19):8310, 2001.
- [DMC01b] Aloke Das, K. K. Mahato, and Tapas Chakrabortya. Observation of exciplex emission from the mixed dimer of naphthalene and 2-methoxynaphthalene: A laser-induced fluorescence study in supersonic jet. *J. Chem. Phys.*, 114(14):6107, 2001.
- [EST03] M. Eremtchenko, J. A. Schäfer, and F. S. Tautz. Understanding and tuning the epitaxy of large aromatic adsorbates by molecular design. *Nature*, 425:602–605, 2003.
- [FHH⁺03] M. Farnik, J. Harms, U. Henne, B. Samellin, and J. P. Toennies. in Vorbereitung. (2003).
- [FJT⁺85] B. Fourmann, C. Jouvét, A. Trame, J. M. LeBars, and P. Millie. *Chem. Phys.*, 92, 1985.
- [For97] S.R. Forrest. Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques. *Chem. Rev.*, 97:1793–1896, 1997.
- [GGA89] U. Guhathakurta-Ghosh and Ricardo Aroca. Surface Enhanced Raman Scattering and Surface-Enhanced Resonant Raman Scattering Studies of Perylenetetracarboxylic Derivatives on Ag-Coated Sn Spheres and Ag and Au Island Films. *J. Phys. Chem.*, 93:6125, 1989.
- [GLP97] K. Gustav, M. Leonhardt, and H. Port. Theoretical Investigations on Absorption and Fluorescence of Perylene and its Tetracarboxylic Derivatives. *Monatsh. Chemie*, 128:105, 1997.

- [GLPW97] U. Gomez, M. Leonhardt, H. Port, and H.C. Wolf. Optical properties of amorphous ultrathin films of perylene derivatives. *Chem. Phys. Lett.*, 268:1–6, 1997.
- [GSS92] S. Goyal, D.L. Schutt, and G. Scoles. Vibrational Spectroscopy of Sulfur Hexafluoride Attached to Helium Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 69(6):933, 1992.
- [GTA03] L. Giacomazzi, F. Toigo, and F. Ancilotto. Dynamics of liquid ^4He in confined geometries from time-dependent density functional calculations. *Phys. Rev. B*, 67:104501, 2003.
- [GTV98] S. Grebenev, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. Superfluidity within a small Helium-4 Cluster: The microscopic Andronikashvili experiment. *Science*, 279:2083–2086, March 1998.
- [Hab94] H. Haberland. *Clusters of Atoms and Molecules*, volume 32. Springer Series in Chemical Physics, 1994.
- [Hae99] A Haegele. Aufbau einer Quelle zur Erzeugung von dotierten Helium-Clustern. *Diplomarbeit, Universität Bielefeld*, 1999.
- [Har97] M. Hartmann. Hochauflösende Spektroskopie von Molekülen in $^4\text{Helium}$ - und $^3\text{Helium}$ -Cluster. *Dissertation, MPI Göttingen*, 1997.
- [HCS+01] T. Hasche, T. W. Canzler, R. Scholz, M. Hoffmann, K. Schmidt, Th. Frauenheim, and K. Leo. Coherent External and Internal Phonons in Quasi-One-Dimensional Organic Molecular Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 86:4060, 2001.
- [HHMH98] E. Heinecke, D. Hartmann, R. Müller, and A. Hese. Laser spectroscopy of free pentacene molecules (I): The rotational structure of the vibrationless $S_1 \leftarrow S_0$ transition. *J. Chem. Phys.*, 109(3):906, 1998.
- [HHTV97] J. Harms, M. Hartmann, J.P. Toennies, and A.V. Vilesov. Rotational Structure of the IR Spectra of Single SF_6 Molecules in Liquid ^4He and ^3He Droplets. *J. Mol. Spectr.*, 185(1):204, 1997.
- [Hig99] J. Higgins. Helium Cluster Isolation Spectroscopy. *Dissertation, Princeton University*, 1999.

-
- [HLTV01] M. Hartmann, A. Lindinger, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. Hole-Burning Studies of the Splitting in the Ground and Excited Vibronic States of Tetracene in Helium Droplets. *J. Chem. Phys. A*, 105:6369, 2001.
- [HLTV02] M. Hartmann, A. Lindinger, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. The phonon wings in the ($S_1 \leftarrow S_0$) spectra of tetracene, pentacene, porphin and phthalocyanine in liquid helium droplets. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4:4839, 2002.
- [HMT⁺96] M. Hartmann, F. Mielke, J.P. Toennies, A.F. Vilesov, and G. Benedek. Direct Observation of Elementary Excitations in superfluid He Droplets. *Phys. Rev. Lett.*, 76:4560, (1996).
- [HMTV95] M. Hartmann, R.E. Miller, J.P. Toennies, and A.F. Vilesov. Rotationally Resolved Spectroscopy of SF₆ in Liquid Helium Cluster: A Molecular Probe of Cluster Temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 75:1566, (1995).
- [HMTV96a] M. Hartmann, F. Mielke, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. Direct Spectroscopic Observation of Elementary Excitations in Superfluid He Droplets. *Phys. Rev. Lett.*, 76:4560, 1996.
- [HMTV96b] M. Hartmann, R.E. Miller, J.P. Toennies, and A.F. Vilesov. High-Resolution Molecular Spectroscopy of van der Waals Clusters in Liquid Helium Droplets. *Science*, 272:1631, 1996.
- [Hof00] M. Hoffmann. Frenkel and Charge-Transfer Excitons in Quasi-One-Dimensional Molecular Crystals with Strong Intermolecular Orbital Overlap. *Dissertation, TU Dresden*, 2000.
- [HPS⁺99] M. Hartmann, N. Pörtner, B. Sartakov, J.P. Toennies, and A.F. Vilesov. High resolution infrared spectroscopy of single SF₆ molecules in helium droplets. I. Size effects in ⁴He droplets. *J. Chem. Phys.*, 110(11):5109, (1999).
- [HRC⁺] J. Higgins, J. Reho, C. Callegari, F. Stienkemeier, W. Ernst, K. Lehmann, and G. Scoles. Spectroscopy in, on, and off a Beam of Superfluid Helium Nanodroplets. (*in: Atomic and Molecular Beams, The State of the Art 2000, R. Campargue (ed.), Springer, 2000*), pages 723–754.
- [HSBF95] E.I. Haskal, Z. Shen, P.E. Burrows, and S.R. Forrest. Excitons and exciton confinement in crystalline organic thin films grown

- by organic molecular-beam deposition. *Phys. Rev. B*, 51:4449–4462, February 1995.
- [HSF⁺00] M. Hoffmann, K. Schmidt, T. Fritz, T. Hasche, V.M. Agronovich, and K. Leo. The lowest energy Frenkel and charge-transfer excitons in quasi-one-dimensional structures: applications to MePTCDI and PTCDA crystals. *Chem. Phys.*, 258:73–96, 2000.
- [HSJG99] M.H. Hennessy, Z.G. Soos, R.A. Pascal Jr., and A. Girlando. Vibronic structure of PTCDA stacks: the exciton-phonon-charge-transfer dimer. *Chem. Phys.*, 245:199–212, 1999.
- [HSO98] Y. Yamakita H. Shinohara and K. Ohno. Raman spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons. Comparison of calculated Raman intensity distributions with observed spectra for naphthalene, anthracene, pyrene, and perylene. *J. Mol. Struct.*, 442(1-3):221, 1998.
- [HTD98] J. Harms, J.P. Toennies, and F. Dalvovo. Density of Superfluid Helium Droplets. *Phys. Rev. B*, 58:3341, (1998).
- [HW03] P. Huang and K. B. Whaley. Localized helium excitations in ⁴He_N-benzene clusters. *Phys. Rev. B*, 67:155419, 2003.
- [JBH93] J. Jortner and N. Ben-Horin. Spectroscopic cluster size effects. *J. Chem. Phys.*, 98(12):9346, 1993.
- [KHP⁺00] Yongkyung Kwon, Patrick Huang, Mehul V. Patel, Dörte Blume, and K. Birgitta Whaley. Quantum solvation and molecular rotations in superfluid clusters. *J. Chem. Phys.*, 113(16):6469, 2000.
- [KL98] Ch. Kloc and R. A. Laudise. Vapour pressures of organic semiconductors: α -hexathiophene and α -quaterthiophene. *J. Cryst. Growth*, 193:563, 1998.
- [KMM02] J. Küpper, J. M. Merritt, and R. E. Miller. Free radicals in superfluid liquid helium nanodroplets: A pyrolysis source for the production of propargyl radical. *J. Chem. Phys.* 117, 647 (2002), 117:647, 2002.
- [Kob03] A. Yu. Kobitski. Time-resolved Photoluminescence and Theoretical Study of Excitons in PTCDA. *Dissertation, TU Chemnitz*, 2003.

-
- [KSP⁺03] T. U. Kampen, G. Salvan, A. Paraian, C. Himcinschi, A. Yu. Kobitski, M. Friedrich, and D. R. T. Zahn. Orientation of perylene derivatives on semiconductor surfaces. *Applied Surface Science*, page 501, 2003.
- [KST⁺01] T.U. Kampen, G. Salvan, T. Tenne, R. Scholz, and D.R.T. Zahn. Groth of organic films on passivated semiconductor surfaces: gallium arsenide versus silicon. *Appl. Surf. Sci.*, 175-176:326, 2001.
- [KSWZ01] A. Y. Kobitski, G. Salvan, H.P. Wagner, and D.R.T. Zahn. Time-resolved photoluminescence characterisation of thin PT-CDA films on Si(100). *Appl. Surf. Science*, 179:209 – 212, 2001.
- [LC02] K. K. Lehmann and C. Callegari. Quantum hydrodynamic model for the enhanced moments of inertia of molecules in helium nanodroplets: Application to SF_6 . *J. Chem. Phys.*, 117(4):1595, 2002.
- [Leo02] M. Leonhardt. Uhv-Aufdampfschichten von PTCDA: Korrelation von optischer Spektroskopie und Schichtaufbau. *Dissertation, Universität Stuttgart*, 2002.
- [LFK⁺84] A. J. Lovinger, S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, and T. Venkatesan. Structural and morphological investigation of the development of electrical conductivity in ion-irradiated thin films of an organic material. *J. Appl. Phys.*, 55:476, 1984.
- [LFW99] E. Lee, D. Farrelly, and K.B. Whaley. Rotational Level Structure of SF_6 -Doped 4He_N Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 83(19):3812, 1999.
- [Lin99] A. Lindinger. *Dissertation, MPI Göttingen*, 1999.
- [LJ87] S. Leutwyler and J. Jortner. The adsorption of rare-gas atoms on microspheres of large aromatic molecules. *J Phys. Chem.*, 91:5558, 1987.
- [LLTV01] A. Lindinger, E. Lugovoj, J. P. Toennies, and A. F. Vilesov. Splitting of the Zero Phonon Lines of Indole, 3-Methyl Indole, Tryptamine and N-Acetyl Tryptophan Amide in Helium Droplets. *Z. Phys. Chemie*, 215(3):401, 2001.

- [LST93] M. Lewerenz, B. Schillig, and J. P. Toennies. A new scattering deflection method for determining and selecting the sizes of large liquid helium clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 206:381, (1993).
- [LST95] M. Lewerenz, B. Schilling, and J. P. Toennies. Successive capture and coagulation of atoms and molecules to small clusters in large liquid helium clusters. *J. Chem. Phys.*, 102(20):8191–8207, 1995.
- [LTV99] Albrecht Lindinger, J. Peter Toennies, and Andrei F. Vilesov. High resolution vibronic spectra of the amino acids tryptophan and tyrosine in 0.38 K cold helium droplets. *J. Chem. Phys.*, 110(3):1429, 1999.
- [Mei] F. Meier. *unpublished results*.
- [MP00] G. Mazur and P. Petelenz. Charge transfer excitons in perylenetetracarboxylic dianhydride-microelectrostatic calculations. *Chem. Phys. Lett.*, 324:161–165, 2000.
- [Mul02] K. Multhaup. Implementierung eines rechnergestützten Systems zur Experimentsteuerung und Datenaufnahme. *Diplomarbeit, Universität Bielefeld*, 2002.
- [NCG⁺03] N. Nicoara, O. Custance, D. Granados, J. M. García, J. M. Gomez-Rodriguez, A. M. Baro, and J Méndez. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy on organic PTCDA films deposited on sulfur passivated GaAs(001). *Journal of Physics Condensed Matter*, 15(38):2619–2630, 2003.
- [NM99a] K. Nauta and R. E. Miller. Nonequilibrium self-assembly of long chains of polar molecules in superfluid helium. *Science*, 283:1895–1897, 1999.
- [NM99b] K. Nauta and R. E. Miller. Solvent mediated vibrational relaxation: Superfluid helium droplet spectroscopy of HCN dimer. *J. Chem. Phys.*, 111(8):3426–3433, 1999.
- [NM00] K. Nauta and R.E. Miller. Formation of cyclic water hexamer in liquid helium: The smallest piece of ice. *Science*, 287:293–295, 2000.
- [Pör01] N. Pörtner. Hochauflösende Spektroskopie von Molekülen in ^4He und ^3He -Tröpfchen. *Dissertation, MPI Göttingen*, 2001.

-
- [PVH03] N. Poertner, A. F. Vilesov, and M. Havenith. Spontaneous alignment of tetracene molecules in ^4He droplets. *Chem. Phys. Lett.*, 368:458, 2003.
- [PWI+88] L.A. Phillips, S.P. Wepp, S.J. Martinez III, G.R. Flemming, and D.H. Levi. *J. Am. Chem. Soc.*, 110:1352, 1988.
- [RS04] M. Radcliff and G. Scoles. *private Mitteilung*, 2004.
- [Sai92] Size and excess vibrational energy dependence of excimer formation in naphthalene clusters. *H. Saigusa and S. Sun and E. C. Lim*, 96:2083, 1992.
- [Sal03] G. Salvan. Metal/Organic/Inorganic Semiconductor Heterostructures Charaterized by Vibrational Spectroscopy. *Dissertation, T.U. Dresden*, 2003.
- [Sch99] R. Scharf. Leuchtende Polymere - Displays mit Zukunft. *Physikalische Blätter*, 55(6):37, 1999.
- [Sch03a] M. Schneider. Private Mitteilung. 2003.
- [Sch03b] R. Scholz. Spectroscopic Properties of Perylene Derivatives. *Habilitationsschrift, Technische Universität Chemnitz*, 2003.
- [Sco88] G. Scoles. *Atomic and Molecular Beam Methods*, volume 1. Oxford University Press, (1988).
- [SCSS04] C. P. Schulz, P. Claas, D. Schumacher, and F. Stienkemeier. Formation and Stability of High Spin Alkali Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, accepted, 2004.
- [SHC+96] F. Stienkemeier, J. Higgins, C. Callegari, S.I. Kanorsky, W. E. Ernst, and G. Scoles. Spectroscopy of Alkali Atoms (Li, Na, K) Attached to Large Helium Clusters. *Z. Phys. D.*, 38:253, 1996.
- [SHES95a] F. Stienkemeier, J. Higgins, W. E. Ernst, and G. Scoles. Laser spectroscopy of alkali-doped helium clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3592, 1995.
- [SHES95b] F. Stienkemeier, J. Higgins, W. E. Ernst, and G. Scoles. Spectroscopy of alkali atoms and molecules attached to liquid He clusters. *Z. Phys. B*, 98:413, 1995.

- [SKC89] P. Sindzingre, M.L. Klein, and D.M. Ceperly. Path-integral Monte Carlo study of low-temperature ^4He clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 63:1601, 1989.
- [SKK⁺00] R. Scholz, A. Y. Kobitski, T.U. Kampen, M. Schreiber, and D.R.T. Zahn. Resonant Raman spectroscopy of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride epitaxial films. *Phys. Rev. B*, 61(20):13659–13669, 2000.
- [SMH⁺99] F. Stienkemeier, F. Meier, A. Hägele, H. O. Lutz, E. Schreiber, C. P. Schulz, and I. V. Hertel. Coherence and relaxation in potassium-doped helium droplets studied by femtosecond pump-probe spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 83(12):2320, 1999.
- [SML97] F. Stienkemeier, F. Meier, and H. O. Lutz. Alkaline earth metals (Ca, Sr) attached to liquid helium droplets: Inside or out? *J. Chem. Phys.*, 107(24):10816, 1997.
- [SML99] F. Stienkemeier, F. Meier, and H. O. Lutz. Spectroscopy of barium attached to superfluid helium clusters. *Eur. Phys. J. D*, 9:313, 1999.
- [ST87] S. Stringari and J. Treiner. Systematics of Liquid Helium Clusters. *J. Chem. Phys.*, 87:5021, (1987).
- [STD⁺00] G. Salvan, D.A. Tenne, A. Das, T.U. Kampen, and M. Thompson. Influence of deposition temperature on the structure of 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride thin films on H-passivated silicon probed by Raman spectroscopy. *Organic Electronics*, 1:49–56, 2000.
- [SV01] F. Stienkemeier and A. F. Vilesov. Electronic spectroscopy in He droplets. *J. Chem. Phys.*, 115(17):10119–10137, 2001.
- [SWML00] F. Stienkemeier, M. Wewer, F. Meier, and H. O. Lutz. Langmuir-Taylor Surface Ionization of Alkali (Li, Na, K) and Alkaline Earth (Ca, Sr, Ba) Atoms Attached to Helium Droplets. *Rev. Sci. Instr.*, 71:3480, 2000.
- [TGSS88] E. F. Talbot, H. R. Glyde, W. G. Stirling, and E. C. Svensson. Temperature dependence of $S(Q,\omega)$ in liquid ^4He under pressure. *Phys. Rev. B*, 38:11229, 1988.

-
- [TPD⁺00] D.A. Tenne, S. Park, A. Das, T.U. Kampen, and D.R.T. Zahn. Single crystals of the organic semiconductor perylene tetracarboxylic dianhydride studied by Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 61:14564, 2000.
- [TSKY93] Y. Takahashi, K. Sano, T. Kinoshita, and T. Yabuzaki. Spectroscopy of alkali atoms and molecules in superfluid helium. *Phys.Rev.Lett.*, 71:1035, 1993.
- [TSS⁺00] F. S. Tautz, S. Sloboshanin, J. A. Schaefer, R. Scholz, V. Shklover, M. Sokolowski, and E. Umbach. Vibrational properties of ultrathin PTCDA films on Ag_N(110). *Phys. Rev. B*, 61(24):16933, 2000.
- [TV98] J. P. Toennies and A. F. Vilesov. Spectroscopy of atoms and molecules in liquid helium. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 49:1–41, 1998.
- [uSH00] C. Enss und S. Hunklinger. *Tieftemperaturphysik*. Springer Verlag, 2000.
- [vHMD87] W.M. van Herpen, W.L. Merts, and A. Dymanus. Rotationally resolved laser spectroscopy of tetracene and its van der Waals complexes with inert gas atoms. *J. Chem. Phys.*, 87:182, 1987.
- [VSS02] I. Vragovic, R. Scholz, and M. Schreiber. Model calculation of the optical properties of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) thin films. *Europhys. Lett.*, 57(2):288–294, 2002.
- [Web01] J. Weber. Entwicklung und Erprobung eines Konverters zur Erzeugung von para-Wasserstoff-Clustern. *Diplomarbeit, Universität Bielefeld*, 2001.
- [Wew99] M. Wewer. Aufbau und Erprobung eines Langmuir-Taylor Detektors Zum Nachweis dotierter Helium Cluster. *Diplomarbeit, Universität Bielefeld*, 1999.
- [WMG⁺03] V. Wagner, T. Muck, J. Geurts, M. Schneider, and E. Umbach. Raman analysis of the first monolayers of PTCDA on Ag(111). *Appl. Surf. Sci.*, 212-213:520–524, 2003.
- [WS03] M. Wewer and F. Stienkemeier. Molecular vs. Excitonic Transitions in PTCDA Dimers and Oligomers Studied by Helium

Nanodroplet Isolation Spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 67:125201, 2003.

- [WS04] M. Wewer and F. Stienkemeier. Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy of 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic-dianhydrid (PTCDA) in helium nanodroplets. *J. Chem. Phys.*, 120(3):1239–1244, 2004.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen und Fertigstellen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich bedanke mich vor allem bei Hochsch.-Doz. Dr. Frank Stienkemeier, der es mir ermöglichte in seiner Arbeitsgruppe diese Dissertation durchzuführen. Während meiner Doktorandenzeit hat er mich ständig mit kreativen und nützlichen Ratschlägen unterstützt. Hierfür herzlichen Dank.

Mein besonderer Dank gilt den Mitstreitern an der Helium-Tröpfchenmaschine. Hier seien besonders erwähnt Fabian Meier, Jens Weber, Christian Pott, Kai Multhaupt, Oliver Bünermann und Stefan Cunovic.

Ebenfalls möchte ich mich bei den übrigen Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe, insbesondere Dirk Schumacher, Patrick Claas, Georg Droppelmann, Sven Mende und Andreas Branding die mir ständig hilfsbereit bei experimentellen und theoretischen Fragen geholfen haben.

Allen Mitarbeitern und Kollegen der gesamten Etage D0 danke ich für das freundschaftliche und offene Arbeitsklima.

Bei den Mitarbeitern der elektronischen und mechanischen Werkstatt möchte ich mich für das Fertigstellen vieler mechanischer und elektronischer Teile der Apparatur bedanken.

Mein Dank gilt meiner Familie für die vielfältige Unterstützung während der gesamten Zeit. Besonders bei meiner Schwester Bettina und bei Lisa Christoph möchte ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt und die Stellen der Arbeit, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht habe. Entsprechendes gilt für Darstellungen und Zeichnungen.

Bielefeld, den

Markus Wewer