

Teilprojekt B5: Analyse und Kontrolle ultraschneller Photoreaktionen großer organischer Moleküle auf oxidischen Halbleitern

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Frank Willig**

Dienstanschrift: Hahn-Meitner-Institut Berlin (HMI)
Abt. Dynamik von Grenzflächenreaktionen (SE4),
Glienicke Straße 100, 14109 Berlin

Kommunikation: Tel: 0049 30 8062 2200 Fax: 0049 30 8062 2434
E-Mail: willig@hmi.de
Internet: <http://www.hmi.de/bereiche/SE/SE4/>

Teilprojektleiter: **Dr. Bernd Burfeindt (bis 30.03.1999)**

Dienstanschrift: Hahn-Meitner-Institut Berlin (HMI)
Abt. Dynamik von Grenzflächenreaktionen (SE4),
Glienicke Straße 100, 14109 Berlin

Kommunikation: Tel: 0049 30 8062 2200 Fax: 0049 30 8062 2434
E-Mail: burfeindt@hmi.de
Internet: <http://www.hmi.de/bereiche/SE/SE4/>

Fachgebiet und
Arbeitsrichtung: **Physikalische Chemie**
Photoreaktionen, zeitaufgelöste Spektroskopie

Keywords: wavepacket dynamics in aromatic chromophores, photoinduced ultrafast heterogeneous electron transfer, wavepacket modulated reaction rate

Summary of results in the period 1998-2000

Vibrational wavepackets were studied in the chromophore perylene substituted with different side groups that prevented the formation of dimers in solution and allowed for attaching the chromophore to the surface of an oxide semiconductor. Vibrational wavepackets were probed first in a solvent environment as periodic oscillations in transient absorption and stimulated emission signals. The Fourier Transform revealed frequencies of the well-known totally symmetric modes, e.g. 360 cm^{-1} and 420 cm^{-1} , of perylene. Slight frequency shift due to the side groups were verified by measuring the respective Raman spectra. The length of the molecular anchor- cum spacer group was tailored such that the electronic coupling between the large organic chromophore perylene and the surface of the semiconductor TiO_2 resulted in photoinduced heterogeneous electron transfer with a time constant of 80 femtoseconds. This is short compared to the wavepacket's lifetime in the range of 1 ps and comparable to or even longer than the vibrational periods in question. The survival of a vibrational wavepacket after the reaction, allowing for electron transfer from a hot vibrational state, was measured as corresponding periodic oscillations in the product state's transient absorption. The rise of the product state, i.e. the ionized chromophore, was measured in the form of a step function in time, indicating modulation of the electron transfer rate in correspondence with the motion of the vibrational wavepacket.

Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Förderperiode (Juli 1998-2000)

Im mit Seitengruppen substituierten Chromophor Perylen wurden Schwingungswellenpakete zunächst in Lösung an Hand von periodischen Oszillationen in transienten Absorptions- und stimulierten Emissionssignalen untersucht. Fourier Transformation ergab die Frequenzen bekannter total symmetrischer Schwingungen des Perylens. Leichte Frequenzverschiebungen auf Grund der eingeführten Seitengruppen wurden über Ramanspektren verifiziert. Die Seitengruppen verhinderten die Bildung von Dimeren, und eine Ankergruppe erlaubte eine chemische Anbindung an die Oberfläche des Halbleiters TiO_2 . Die Länge dieser Ankergruppe wurde so gewählt, dass photoinduzierter heterogener Elektrontransfer mit einer Zeitkonstanten von 80 Femtosekunden erreicht wurde. Diese Reaktionszeit ist kurz gegenüber der Zerfallszeit der Wellenpakete im Bereich von 1 Picosekunde und vergleichbar mit der Periode der Wellenpakete in der Potentialkurve. Periodische Oszillationen im

Absorptionssignal des Produktzustands, des ionisierten Perylens, zeigten, dass das Wellenpaket die Reaktion überlebt und damit die Möglichkeit eines Elektrontransfers aus heißen Schwingungszuständen. Stufen im zeitlichen Aufbau dieses Produktzustands deuten auf eine Modulation der Reaktionsrate auf Grund der Bewegung des Schwingungswellenpakets.

Bericht über die Förderperiode (Juli 1998-2000)

Das Ziel dieses Teilprojekts ist die Erprobung von Szenarios für kohärente Steuerung bzw. Kontrolle von photoinduzierten Reaktionen großer organischer Moleküle auf oxidischen Halbleitern. In der ersten Förderperiode war das vornehmliche Ziel, durch Auswahl einer geeigneten molekularen Anker- bzw. Abstandsgruppe einen großen aromatischen Chromophoren so an die Oberfläche eines oxidischen Halbleiters anzukoppeln, dass der Einfluss eines Schwingungswellenpakets im Chromophoren auf die Dynamik einer photoinduzierten heterogenen Elektrontransferreaktion experimentell untersucht werden konnte. Die elektronische Kopplung zwischen Chromophor und Halbleiter durfte für diese Untersuchungen nicht zu stark gewählt werden, z.B. nicht wie im Falle der Chemisorption kleiner Moleküle, da dann die experimentellen Signale überwiegend durch die elektronische Wechselwirkung bestimmt sind und die Reaktion bereits innerhalb eines kurzen Bruchteils der Umlaufzeit des Schwingungswellenpakets in seiner Potentialkurve abgeschlossen ist. Auf der anderen Seite durfte sie aber auch nicht zu schwach gewählt werden, da dann das Schwingungswellenpaket schnell gegenüber der Reaktionszeit zerfällt und sein Einfluß auf die Reaktion höchstens ganz zu Beginn der Reaktion nachweisbar wäre.

Als Chromophor wurde Perylen ausgewählt, bei dem sich die Absorptionsspektren aller für die photoinduzierte Elektrontransferreaktion wichtigen Zustände, d.h. des elektronischen Grundzustands, des ersten angeregten Singulettzustands und des ionisierten Chromophoren, deutlich spektral unterscheiden (**Abb. 1**).

Dies stellte eine günstige Voraussetzung dar für eine eindeutige Untersuchung des Reaktionsablaufs über transiente Absorptionsmessungen. Eine zweite günstige Voraussetzung für die ins Auge gefassten Messungen der Wellenpaketdynamik waren die bereits vorliegenden experimentellen /1,2/ und theoretischen /3/ Untersuchungen der Normalmoden des Chromophors Perylen.

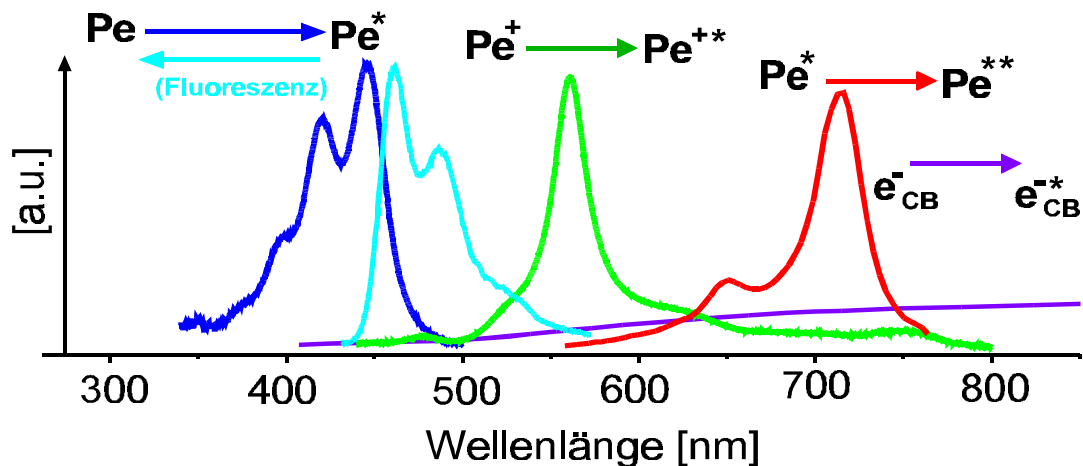


Abb.1: Absorptionsspektren des Perylenchromophors im Grund-, ersten angeregten Singulett- und Kationzustand sowie das Fluoreszenzspektrum und die Absorption der Elektronen im Halbleiter-Leitungsband

Bei dem oxidischen Halbleiter TiO_2 war eine wesentliche Voraussetzung für die geplanten transienten Absorptionsmessungen dadurch erfüllt, dass ein bereits ausführlich untersuchtes und erprobtes Verfahren /4/ vorlag, mit dem aus kristallinen kolloidalen Nanoteilchen der Modifikation Anatas eine schwammartige Schichtstruktur aufgebaut werden kann, bei der eine Schichtdicke von $1 \mu\text{m}$ eine etwa 100 mal größere Oberfläche für die Adsorption von Molekülen anbietet als eine ebene Festkörperoberfläche. Eine solche mit einer monomolekularen Schicht von Chromophoren bedeckte Schwammstruktur von einigen μm Dicke ergibt transiente Absorptionssignale des Chromophoren mit exzellentem Signal/Rausch-Verhältnis. Aus stationären Strommessungen war bekannt, dass Lichtabsorption durch adsorbierte Farbstoffe mit hoher Ausbeute zur Injektion von Elektronen in die Titandioxidkolloidteilchen führen kann /4/.

Zunächst wurde die Elektroneninjektion und Rekombination zur Festlegung der für das Experiment zulässigen Repetitionsrate der Laserpulsanregung bestimmt. Die Injektion von Elektronen aus dem Perylenchromophor in das TiO_2 Leitungsband wurde als zeitaufgelöster Aufbau der beiden Produktzustände, ionisierter Perylenchromophor und injiziertes Elektron, bei zwei verschiedenen Wellenlängen gemessen /WZR00/. Der Aufbau der Absorption des ionisierten Chromophoren wurde bei 575nm und der Aufbau der der injizierten Elektronen als Intrabandabsorption bei 1325nm gemessen. Der Anstieg beider Signale war innerhalb der Fehlerbalken identisch. Bei der Messung der Intrabandabsorption im nahen Infraroten ist das

Signal/Rausch Verhältnis schlechter und die Unsicherheit im Fit an die Meßkurve größer, (70+/-20)fs, steht aber dennoch in guter qualitativer Übereinstimmung mit dem Anstieg des Perylenkations (80+/-10)fs (**Abb. 2**). Zur Bestimmung der Rekombinationszeiten, von denen die zulässige Repetitionsrate der Laserpulsanregung im Experiment abhängt, wurde das zeitliche Abklingen der Kationabsorption und der in den Halbleiter injizierten Elektronen gemessen (**Abb. 3**).

Beide Signale zerfallen multi-exponentiell und sind bei einer Variation der Photonenzahl im Anregungspuls entsprechend 1.2 bis 30 nJ bei 434nm unabhängig von der Zahl der absorbierten Photonen /BZE00/.

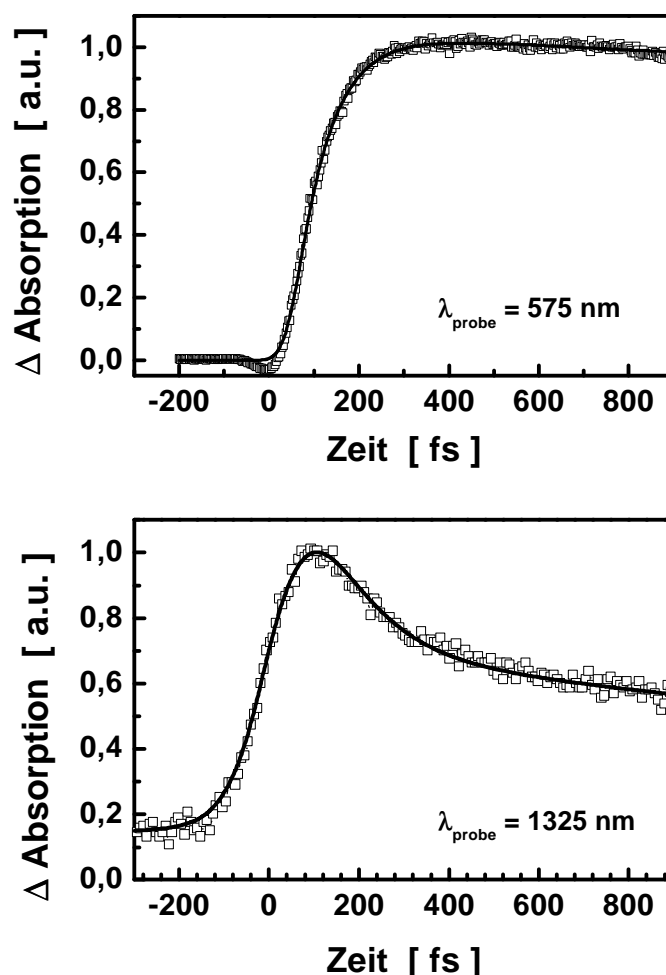


Abb.2: Bildung der Produktzustände der heterogenen Elektrontransferreaktion: Perylenkation (oben) und injizierte Leitungsbandelektronen (unten)

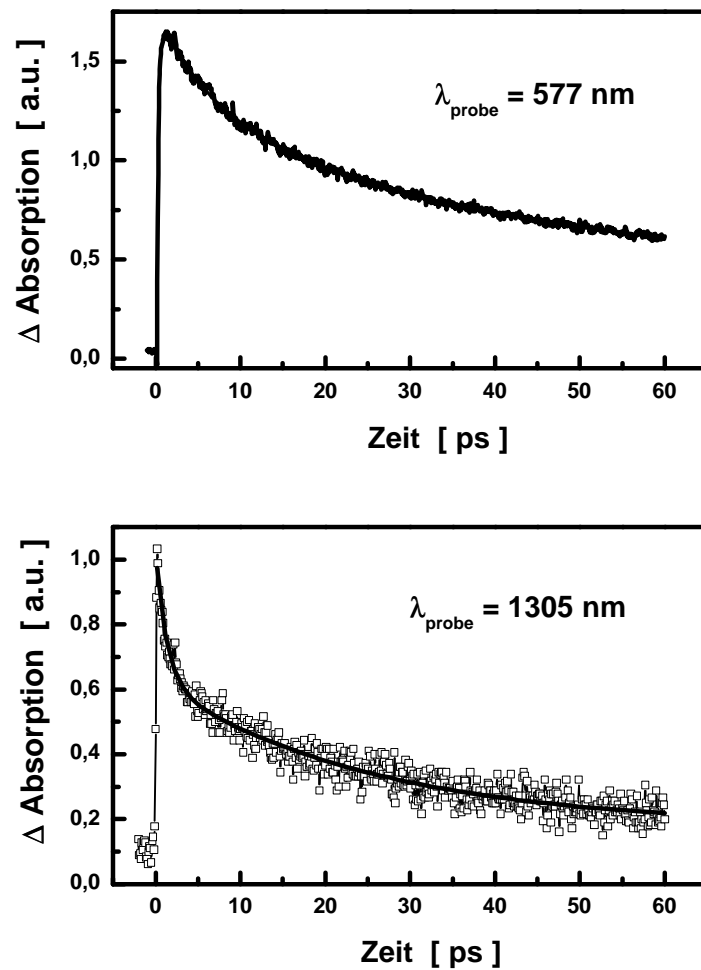


Abb.3: Messung des Rekombinationsverhaltens auf der Elektrode: Zerfall der Kationabsorption (oben) und der Absorption der Elektronen im Leitungsband (unten)

Das Experiment erfasst offenbar den Bereich von "geminate recombination". Der zeitliche Zerfall des ionisierten Perylens wurde langwellig vom Maximum zwischen 575nm bis 620nm bei verschiedenen Wellenlängen gemessen. Der Anstieg ist bei jeder Wellenlänge wie erwartet identisch. Es ist noch nicht klar, ob im ersten Abfall dieser Signale eine Umverteilung der anfänglichen Schwingungsbesetzung im ionisierten Chromophor erfasst werden kann. Die beiden Rekombinationssignale, mit denen Elektronen bzw. ionisierte Chromophore erfasst werden, unterscheiden sich im ersten Zeitfenster bis zu 5 ps, sind aber praktisch identisch im darauf folgenden Zeitfenster. Das Kation zerfällt zu 32% innerhalb von 4,9 ps, während etwa

46% der Intrabandabsorption der Elektronen bereits innerhalb von 1,3 ps abgeklungen sind. Dieser Unterschied wird einer Änderung des Absorptionskoeffizienten beim Übergang von heißen freien Elektronen zu Polaronzuständen an der unteren Leitungsbandkante bzw. zu Trapzuständen unter der Leitungsbandkante zugeschrieben. Das identische Langzeitverhalten beider Signale im Zeitfenster bis 30 ps wird durch den langsamsten Schritt in der Reaktionsfolge bestimmt, die schließlich zur eigentlichen Rekombinationsreaktion führt. Es tritt eine geringe Verlangsamung dieses langsamsten Reaktionsschritts auf, wenn die Temperatur in den Bereich von etwa 40K abgesenkt wird. Dieser langsamste Schritt hat danach eine sehr geringe Aktivierungsenergie. Hierfür kann der Transport der Elektronen an der Leitungsbandkante als Polaronen bis in die Nähe des ionisierten Perylenchromophors verantwortlich gemacht werden. Alternativ kann eine direkte Rekombinationsreaktion in der "inverted region" zum Grundzustand des Perylenchromophoren oder auch eine der Rekombination vorausgehende Besetzung eines Trapzustands durch das Elektron für die schwache Temperaturabhängigkeit verantwortlich sein.

Zur Vorbereitung der Untersuchung der Wellenpaketsdynamik bei der Elektronenübertragung wurden zunächst Transmissionsmessungen mit Femtosekunden-Auflösung am Perylenchromophor in Lösung durchgeführt. Da bereits aus Vorversuchen bekannt war, dass die Dimerbildung von Perylen durch Einführen von tertiären Tetrabutylgruppen vollständig unterdrückt wird, wurde für diese Messungen eine entsprechend synthetisierte Modifikation des Perylenchromophoren eingesetzt. Die Präparation eines Schwingungswellenpakets im Perylen erfolgte durch Anregung des ersten angeregten Singulettzustands in der Nähe des 0,0-Übergangs mit Laserpulsen von 20fs Halbwertsbreite. Es wurden dabei Oszillationen in der stimulierten Emission sowie in der transienten Absorption des angeregten Singulettzustands beobachtet (**Abb. 4, 5**) /ZWR00/.

Eine Fouriertransformation ergab die Frequenzen bekannter Normalmoden, die totalsymmetrischen Schwingungen des Perylenchromophoren entsprechen /3/. Die Oszillationen in den Transmissionsignalen entstehen aus der periodischen Modulationen der optischen Übergänge, die aus der Bewegung der Wellenpakete in den jeweiligen Potentialflächen herrühren. In **Abb. 4** ist die Fouriertransformation der Oszillationen in der stimulierten Emission den Frequenzen der Peaks einer Ramanmessung gegenübergestellt.

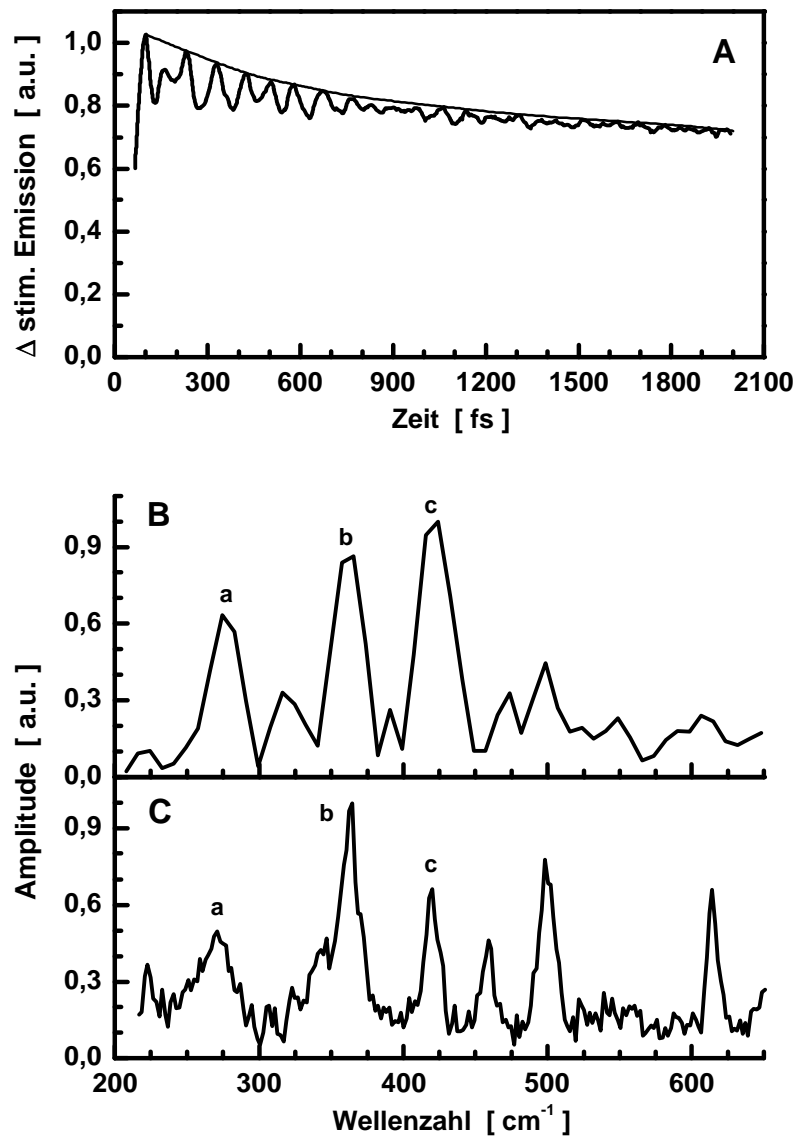


Abb.4: Messung der stimulierten Emission an Tetra-tertiärbutyl-perylen [4] in Toluol (oben). Fouriertransformation des Oszillationsanteils des transienten Emissionssignals (mitte) und Ramanspektrum dieser Perylensubstanz (unten).

Modenfrequenzen $a = 280 \text{ cm}^{-1}$, $b = 360 \text{ cm}^{-1}$ und $c = 420 \text{ cm}^{-1}$

Die Schwingungsfrequenzen sind im Grundzustand sehr ähnlich denen im ersten angeregten Singulettzustand. Bei Anregung mit einem 20fs Laserpuls wurden drei dominante Schwingungsfrequenzen bei etwa 280 cm^{-1} , 360 cm^{-1} und 420 cm^{-1} bestimmt.

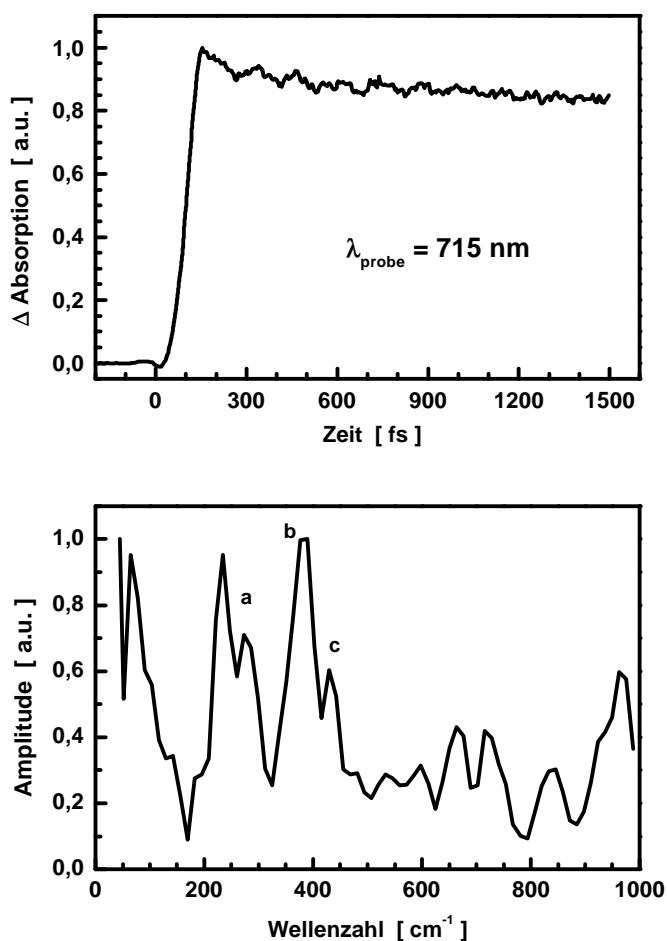


Abb.5: Messung der transienten Absorption aus dem ersten angeregten Singulettzustand des Perylenchromophors [1] in Toluol (oben). Fouriertransformation des Oszillationsanteils mit vergleichbarer Schwingungsstruktur wie bei Tetra-tertiärbutyl-perylen [4] (unten).

Während die zwei höherfrequenten Moden direkt dem Perylen Chromophoren zugeordnet werden können, resultiert die Mode bei 280 cm^{-1} offenbar aus der Substitution mit tertiären Tetrabutylgruppen.

Sowohl die prominente 360 cm^{-1} - wie auch die 420 cm^{-1} -Mode wird einer C-C-C-Biegeschwingung zugeordnet [3]. Mit einem 20 fs Laserpuls kann ein Wellenpaket für die im Perylen dominanten Moden mit Energien oberhalb von 1000 cm^{-1} nicht erzeugt werden. Da diese Moden nicht kohärent angeregt werden, tragen sie zum nicht modulierten Untergrund in den Signalen bei.

Bei Anregung mit einem 20fs Laserpuls konnten schwache Oszillationen auch im

Zerfall des angeregten Singulettzustands des Perylenchromophoren beobachtet werden, wenn dieser auf den TiO_2 Kolloidteilchen über Elektrontransfer mit einer Zeitkonstanten im Bereich von Femtosekunden zerfällt. Die meisten Messungen wurden mit der Ankergruppe $-\text{CH}_2-\text{H}_2\text{PO}_4$ [1] durchgeführt, die einen monoexponentiellen Zerfall entsprechend einer Elektronenübertragung mit einer Zeitkonstanten von 80fs zeigte. Es wurden auch Messungen mit anderen Anker- bzw. Abstandsgruppen durchgeführt (Abb. 6).

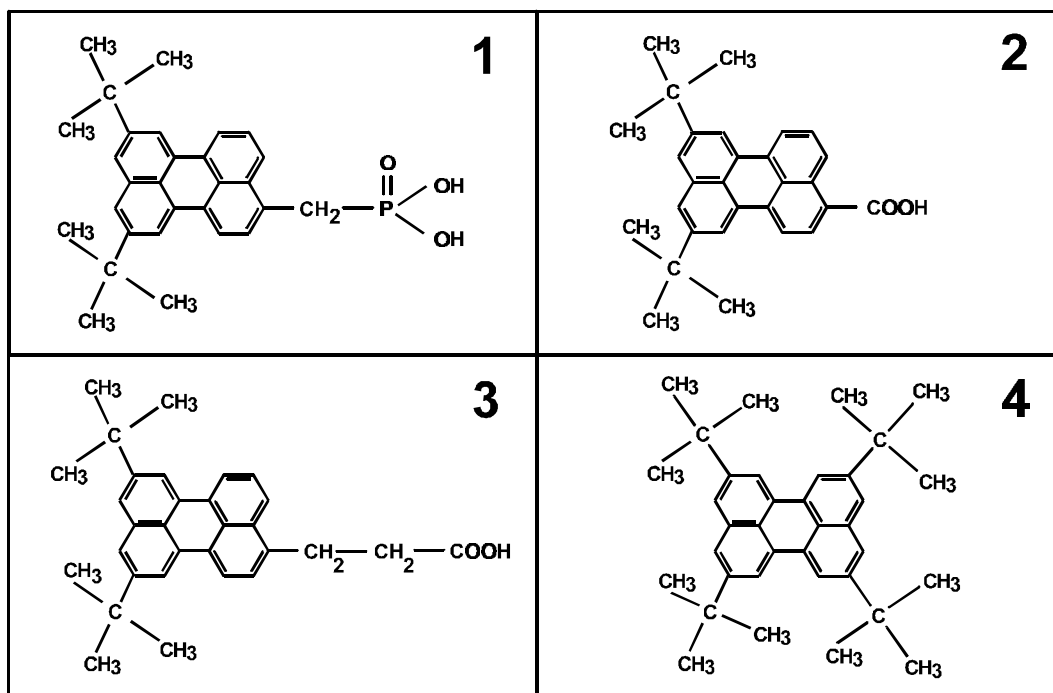


Abb.6: Chemische Struktur der untersuchten Perylenderivate

Damit sollten verschiedene Elektrontransferzeiten realisiert werden. Wie erwartet wurde mit der Ankergruppe $-\text{COOH}$ [2] eine kürzere Injektionszeit von etwa 30fs bei ebenfalls monoexponentiellem Anstiegsverhalten gemessen. Dagegen ergab sich mit der längeren, teilweise flexiblen Abstandsgruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ [3] ein zumindest bi-exponentieller Anstieg, der eine kurze und eine lange Zeitkonstante aufweist [ZSW00]. Dies wird verschiedenen Konfigurationen der flexiblen Abstandsgruppe zugeschrieben, die zu unterschiedlichen Abständen des Chromophorenrandes von den Oberflächenatomen des Halbleiters führen. Für diese Abstandsgruppe waren die Zeitkonstanten der Elektroneninjektion $t_1 = 44\text{fs}$ (57%) und $t_2 = 214\text{fs}$ (43%).

Mit einer Verlängerung der Abstandsgruppe wird danach die erwartete deutliche

Verlangsamung der Elektronenübertragung auf Grund der abgeschwächten elektronischen Wechselwirkung erzielt. Jedoch werden die Systeme dadurch kompliziert, dass eine zurückgebogene Konfiguration der flexiblen Abstandsgruppe zu einem kurzen Abstand zwischen Chromophorenrand und Oberflächenatomen des Halbleiters mit einer entsprechend kurzen Injektionszeit führt. Bei unterschiedlichen nebeneinander auftretenden Konfigurationen einer flexiblen Abstandsgruppe ergeben sich danach unterschiedliche elektronische Wechselwirkungen und damit nebeneinander unterschiedliche Zeitkonstanten für den Elektrontransfer. Die angestrebte Verknüpfung des Perylenchromophoren mit einer langen starren Abstandstruppe, die zu einem langsameren monoexponentiellen Elektrontransfer führen muß, führt auf synthetisches Neuland und konnte in dieser Förderungsperiode nicht mehr abgeschlossen werden.

Die transienten Absorptionssignale der Perylenchromophoren auf den TiO₂ Nanoteilchen waren in ihrem Zeitverhalten und ihrer Amplitude über Monate und Jahre streng reproduzierbar, wenn das experimentelle System im Ultrahochvakuum oder in einer abgeschmolzenen Ampulle ohne Lösungsmittel vermessen und aufbewahrt wurde. Die lange Lebensdauer der durch Elektrontransfer erzeugten ionisierten Perylenchromophore erlaubte die Messung der Oszillationen in der transienten Absorption dieses Produktzustands über mindestens eine Picosekunde. Die Fourieranalyse ergab nur wenig zu höheren Energien verschobene Normalmoden als bei den Messungen in der Lösung für den ersten angeregten Singulettzustand. Damit war der experimentelle Nachweis erbracht, dass die Lebendauer des Schwingungswellenpakets deutlich länger ist als die Elektrontransferzeit in diesem System (**Abb. 7**).

Dieser heterogene Elektrontransfer erfolgt also schneller als der Zerfall der angeregten Schwingungsniveaus. Man kann also nicht wie bei den bisher vorliegenden Theorien für heterogenen photoinduzierten Elektrontransfer von einer thermisch gemittelten Besetzung der Schwingungsniveaus im Chromophor zu Beginn des Elektrontransfers ausgehen.

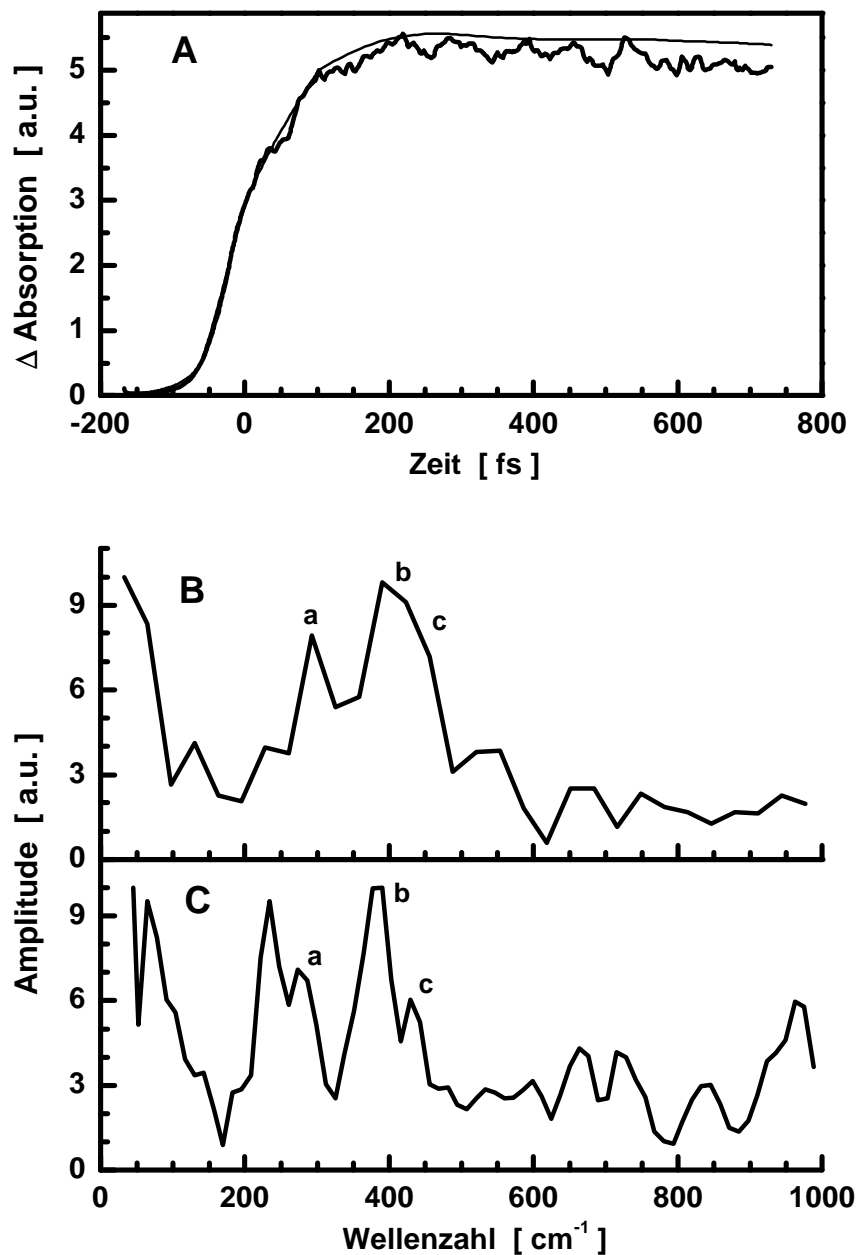


Abb.7: Oszillationsverhalten des transienten Absorptionssignals des ionisierten Perylenmoleküls auf der Elektrode (oben). Fouriertransformation des oszillierenden Anteils (mitte) und Vergleich mit dem Schwingungsspektrum der transienten Absorptionssmessung des ersten angeregten Singulettzustands am selben Perylenchromophor in Toluol (unten).

Die nur leichte Veränderung in den Modenfrequenzen beim Übergang vom neutralen zum ionisierten Chromophor läßt auf keine drastische Konfigurationsänderung im Molekülgerüst

beim Elektrontransfer schließen. Die dominierende Mode ist wie bei den Messungen in Lösung eine den ganzen Aromaten deformierende „in-plane“ C-C-C-Biegeschwingung, die hier bei etwa 390 cm^{-1} liegt. Auf Grund dieser Messergebnisse läßt sich nicht entscheiden, ob die den Elektrontransfer überlebenden Schwingungswellenpakete sich direkt an der Elektrontransferreaktion beteiligen oder dabei nur Zuschauer sind.

Ersterer Fall kann identifiziert werden an Hand der Beobachtung einer der Wellenpaketperiode entsprechende Stufenform im Anstieg des die Produktbildung anzeigenden Absorptionssignals. Rechnungen zeigen entsprechend den für ein elektronisches Zweiniveausystem (Donor-Akzeptorpaar) bekannten Grenzfällen des isoenergetischen Elektrontransfers bzw. des in der "inverted region" verlaufenden Elektrontransfers eine pulsierende Modulation des Elektrontransfers mit derselben Periode des Wellenpaketumlaufs in der Potentialkurve, die jedoch für diese beiden Fälle, hier entsprechend unterschiedlichen elektronischen Energieniveaus im Leitungsband, mit entgegengesetzter Phase ablaufen **/RWM00/**.

Dies kann man sich leicht an Hand der für diese beiden Fälle unterschiedlichen Lage der Kreuzungspunkte von Reaktand- und Produktparabel für das Wellenpaket in der Näherung eines klassischen Teilchens veranschaulichen. Für den aktivierungsfreien Fall befindet sich der Kreuzungspunkt zwischen den Umkehrpunkten der Wellenpaketbewegung auf der Reaktandparabel. Daraus ergibt sich in der Rechnung, ebenfalls in Übereinstimmung mit der Anschauung, eine Treppenfunktion mit dem halben Stufenabstand. Allerdings sind solche Treppenfunktionen nur zu erwarten, wenn das Donororbital des Chromophoren relativ dicht an der unteren Leitungsbandkante liegt. Beim Perylenchromophor gegenüber TiO_2 Anatas liegt es jedoch im Bereich unbesetzter elektronischer Zustände des Halbleiters weit oberhalb der Unterkante des Leitungsbands **/HAN97/**. In diesem Fall heben sich die unterschiedlichen Phasenbeziehungen bei der gepulsten Elektronenübertragungsrate aller unterschiedlichen Zweiniveaus insgesamt gegeneinander auf. Dies entspricht der für stationäre Zustände leicht einsehbaren vollständigen Summation über alle bei diesem sogenannten Breibandlimit realisierbaren Franck-Condon Faktoren. Entsprechend ergibt sich auch für die Modulation der Elektronenübertragung durch die Bewegung eines Schwingungswellenpakets eine Summation über alle Einzelbeiträge der fiktiven elektronischen Zweiniveaus eine Aufhebung ohne Pulsation der Elektronenübertragung und letztere wird allein durch die elektronische

Wechselwirkung kontrolliert /MMN95/. Voraussetzung für diese vollständige Aufhebung ist jedoch eine konstante Zustandsdichte der elektronischen Zustände im Halbleiter über den fraglichen Energiebereich, in dem die dominierenden Franck-Condon Zustände realisiert werden, der grob die doppelte Reorganisationsenergie überstreicht. Die Zustandsdichte ist jedoch im Leitungsband des Anatas TiO_2 /5,6/ im Bereich des Donororbitals des Perylens /HAN97/ keineswegs konstant. Hier zeigt die Zustandsdichte eine starke Energieabhängigkeit. Entsprechend erscheint die Suche nach einer verbleibenden Modulation der Elektrontransferreaktion in Gestalt einer Treppenform des Anstiegs des ionisierten Chromophors (Produktzustand) aussichtsreich. Zu dieser Frage durchgeführte Modellrechnungen haben diese Erwartung einer verbleibenden pulsierenden Elektronenübertragung bestätigt. Erste Messungen am heterogenen Elektrontransfersystem mit 80fs Zeitkonstanten haben in der Tat eine solche Stufenfunktion des Anstiegs entsprechend einem Schwingungswellenpaket mit einer Frequenz von etwa 460 cm^{-1} angezeigt (Abb. 8).

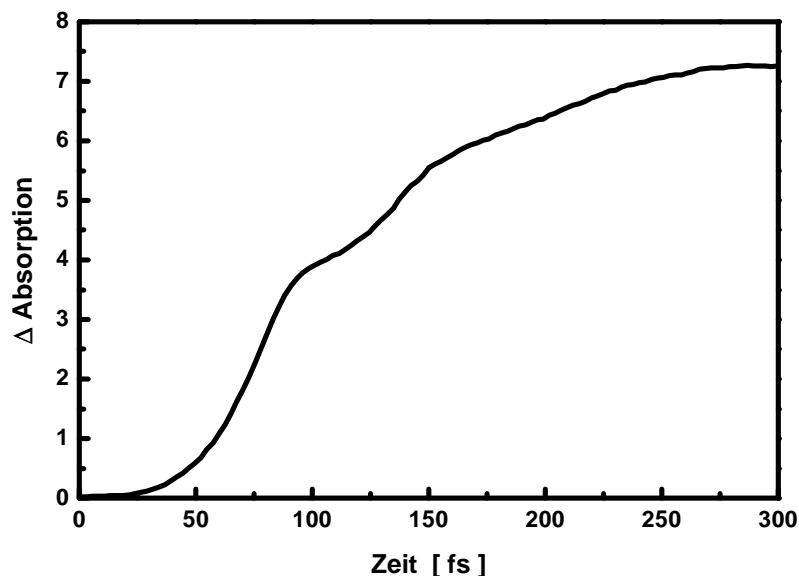


Abb.8: Modulation im Anstieg der Perylen-Kationabsorption während der heterogenen Elektrontransferreaktion

Nach unserem Wissen ist dies die erste beobachtete Stufenfunktion bei der Produktbildung in

einer Elektrontransferreaktion, bei der der Treppenabstand einer im Chromophoren auftretenden Normalmode entsprechen könnte. Generell ist zu erwarten, dass beide Effekte gleichzeitig auftreten. Erstens erreicht die Modulation des optischen Übergangs ihre maximale Amplitude im Plateaubereich des Produktsignals, wenn sie auf einen zeitabhängigen optischen Übergang zurückgeführt werden kann. Zweitens entsteht auf Grund der Wellenpaketbewegung eine periodische Modulation der Elektronenübertragung, wenn das Schwingungswellenpaket einen Kreuzungspunkt von Reaktanden- und Produktpotential erreicht. Letzteres führt zu einem stufenförmigen Anstieg, der im Bereich des Signalplateaus verschwindet.

Beide Effekte sollten sich in Zukunft noch besser voneinander trennen lassen, sobald die Synthese einer längeren starren Abstandsgruppe für den Perylenchromophoren erfolgreich verlaufen ist, so dass der langsamere Elektrontransfer die Beobachtung von mehr als drei Stufen im Produktanstieg zulassen sollte, vorausgesetzt dass die Lebensdauer des aktiven Schwingungswellenpakets lang genug ist. Die bisherigen Meßergebnisse bestärken die Erwartung, dass auch bei großen Molekülen die Suche nach einer kohärenten Kontrolle von Photoreaktionen aufgenommen und ein tieferes Verständnis des Reaktionsablaufs auf diese Weise erreicht werden kann.

Literatur

- /1/ A.H. Abdourazak, Z. Marcinow, A. Sygula, R. Sygula, and P.W. Rabideau, *J. Am. Soc.* **117**, 6410 (1995)
- /2/ J.W. Eastman, G.M. Androes, and M. Calvin, *J. Chem. Phys.* **36**, 1197 (1962)
- /3/ K.K. Ong, J. O. Jensen, and H.F. Hameka, *Theo. Chem.* **459**, 131 (1999)
- /4/ M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphrey-Baker, E. Müller, P. Liska, N.Vlachopoulos, and M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1215**, 6382 (1993)
- /5/ A. Petersson, M. Ratner, and H.O. Karlsson, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8498 (2000)
- /6/ Shang-Di Mo and W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* **51**, 13202 (1995)

- /MMN95/ D. Miller, G. McLendon, A. Nozik, W. Schmickler and F. Willig, *Surface Electron Transfer Processes*, chapter 5 (VCH Publishers, New York 1995)

- /HAN97/ Th. Hannappel, Dissertation, Technische Universität Berlin 1997
- /WZR00/ F. Willig, C. Zimmermann, S. Ramakrishna, W. Storck, *Ultrafast dynamics of light-induced electron injection from a molecular donor into the wide conduction band of a semiconductor as acceptor*, *Electrochimica Acta* 45, 4565 (2000)
- /BZE00/ N. Biswas, C. Zimmermann, R. Eichberger, and F. Willig, *Time-resolved recombination between ionized perylene and the geminate electron injected into a nano-structured TiO₂ film*, *J. Phys. Chem. B.*, submitted
- /ZWR00/ C. Zimmermann, F. Willig, S. Ramakrishna, B. Pettinger, B. Burfeindt, R. Eichberger, W. Storck, *Experiments on wavepacket motion during ultrafast heterogeneous electron transfer*, *J. Phys. Chem. B*, submitted
- /ZSW00/ C. Zimmermann, W. Storck, and F. Willig, *Influence of different spacer groups on femtosecond electron transfer of perylene in a nano-structured TiO₂ film*, *Chem. Phys. Lett.*, submitted
- /RWM00/ S. Ramakrishna, F. Willig, V. May, *Photoinduced ultrafast electron injection from a surface attached molecule: Control of electronic and vibronic distributions via vibrational wavepackets*, *Phys. Rev. B* **62**, R16330 (2000)

Material zum Bericht**1) Verzeichnis der eigenen Publikationen innerhalb der FP**

- /BRZ98/ B. Burfeindt, S. Ramakrishna, C. Zimmermann, B. Meißner, T. Hannappel, W. Storck, and F. Willig, *Measurements and theoretical modelling of ultrafast heterogeneous spacer-controlled electron transfer*, in *Ultrafast Phenomena XI*, eds. T. Elsaesser, J.G. Fujimoto, D.A. Wiersma, W. Zinth, 636 (1998)
- /BZR99/ B. Burfeindt, C. Zimmermann, S. Ramakrishna, T. Hannappel, B. Meißner, W. Storck, and F. Willig, *Femtosecond electron transfer from excited state of chemically anchored chromophores into the empty conduction band of nanocrystalline sponge-like TiO₂ films*, *Z. physikal. Chemie* **212**, 67 (1999)
- /MGW99/ H. Möckel, M. Giersig, F. Willig, *Formation of uniform size anatase nanocrystals from bis-(ammoniumlactato)-titanium dihydroxide by thermohydrolysis*, *J. Mater. Chem.* **9**, 3051 (1999)
- /RWI00/ S. Ramakrishna and F. Willig, *Pump-probe spectroscopy of ultrafast electron injection from the excited state of an anchored chromophore to a semiconductor surface in UHV: A theoretical model*, *J. Phys. Chem. B* **104**, 68 (2000)
- /ZW100/ C. Zimmermann, F. Willig, S. Ramakrishna, B. Pettinger, B. Burfeindt, N. Biswas, R. Eichberger, *Unique curve crossing and vibrational wavepacket behavior of femtosecond heterogeneous electron transfer*, in *Ultrafast Phenomena XII*, eds. T. Elsaesser, S. Mukamel, M.M. Murnane, N.F. Scherer, 453 (2000)
- /WZR00/ F. Willig, C. Zimmermann, S. Ramakrishna, W. Storck, *Ultrafast dynamics of light-induced electron injection from a molecular donor into the wide conduction band of a semiconductor as acceptor*, *Electrochimica Acta* **45**, 4565 (2000)
- /RWM00/ S. Ramakrishna, F. Willig, V. May, *Photoinduced ultrafast electron injection from a surface attached molecule: Control of electronic and vibronic distributions via vibrational wavepackets*, *Phys. Rev. B* **62**, R16330 (2000)

- /RAW00/ S. Ramakrishna, F. Willig, V. May, *Theory of Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer: Decay into Finite Electron-Vibrational Quasicontinuum*, J. Chem. Phys., submitted
- /ZWR00/ C. Zimmermann, F. Willig, S. Ramakrishna, B. Pettinger, B. Burfeindt, R. Eichberger, W. Storck, *Experiments on wavepacket motion during ultrafast heterogeneous electron transfer*, J. Phys. Chem. B, submitted
- /BZE00/ N. Biswas, C. Zimmermann, R. Eichberger, and F. Willig, *Time-resolved recombination between ionized perylene and the geminate electron injected into a nano-structured TiO₂ film*, J. Phys. Chem. B., submitted
- /ZSW00/ C. Zimmermann, W. Storck, and F. Willig, *Influence of different spacer groups on femtosecond electron transfer of perylene in a nano-structured TiO₂ film*, Chem. Phys. Lett., submitted

2) Promotionen innerhalb der FP

Carsten Zimmermann, Fachbereich 4 (Physik) an der TU Berlin, 31.01.2000

Thema: *Untersuchungen zur Elektroninjektion und Rekombination an farbstoffsensibilisierten TiO₂-Schichten*

3) Vorträge innerhalb der FP

Willig, F.:

Direct measurement of femtosecond electron transfer between molecules and semiconductors in UHV and in a solvent environment (E)

Symposium on Electronic Processes in Organic Condensed Matter. In Honour of the 80th Birthday of Professor Martin Pope, Rochester, NY, USA, 1.8.1998.

Willig, F.:

Time-resolved electron injection from adsorbed dyes into AgBr and other wide band gap semiconductors (E)

International Congress on Imaging Science ICPS98, Universität von Antwerpen, Belgien, 9.-12.9.1998

Willig, F.:

Femtosecond Electron Transfer from Adsorbed Molecules to Empty Electronic States of a Solid (E)

2nd NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, Tsukuba, Japan, 16.-17.03.1999

Willig, F.:

Femtosecond Electron Transfer from Adsorbed Molecules to Empty Electronic States of a Solid (E)

Bhaba Atomic Research Centre, Mumbai, Indien, 06.04.1999

Willig, F.:

Ultrafast Electron Exchange at the Surface of Semiconductors (E)

1. Gerischer-Symposium, Semiconductor Electrochemistry: Present and Future, Berlin, 23.-25.06.1999

Willig, F.:

Femtosecond Electron Transfer (E)

International Conference on Chemistry and 36th Annual Convention of Chemists, 11.-16.12.99, Indian Chemical Society, Calcutta, Indien, 13.12.99

Willig, F.; Zimmermann, C.; Ramakrishna, Sessa Shankar:

Coherent vibrational motion during the ultrafast light-induced heterogeneous electron transfer reaction

Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP-2000), Mumbai (Bombay), Indien, 12.-17.1.00

Willig, F.:

Ultraschneller heterogener Elektrontransfer

Kolloquium der Physikalischen und Theoretischen Chemie der Freien Universität Berlin, 2.2.2000

Willig, F.:

Ultrafast Electrontransfer between Molecules and Solids

Paul-Scherrer-Institut, Villigen, Schweiz, 23.3.00

Willig, F.:

Unique curve crossing and vibrational wavepacket behavior of femtosecond heterogeneous electron transfer

Department of Quantum Chemistry, Uppsala University, Schweden, 18.5.2000

Willig, F.:

Ultrafast heterogeneous electron transfer

Columbia University, New York, USA, 31.8.00

Willig, F.:

Dynamics of Light-induced Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer

Chemistry Department, University of Chicago, Chicago, USA, 15.1.01

Willig, F.:

Dynamics of Light-induced Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer

Seminar Series: Photonics Research Ontario, University of Toronto, Canada, 17.1.01

4) Reiseberichte

Dr. C. Zimmermann, 9.-13.7.2000, Charleston/USA

Die Teilnahme an der vom 9.-13.7.2000 in Charleston, SC/USA, durchgeführten Tagung „Twelfth International Conference on Ultrafast Phenomena“ ermöglichte einen umfassenden Überblick über den derzeitigen Stand der Wissenschaft bezüglich der Untersuchung ultraschneller Prozesse. Schwerpunkte der in einem Zyklus von zwei Jahren stattfindenden Tagung waren unter anderem die kohärente Kontrolle, technische Aspekte der Ultrakurzzeitspektroskopie (pulse shaping, Charakterisierung und Messtechniken), ultraschnelle Prozesse von Atomen, in Molekülen und Halbleitern sowie die Dynamik von Ladungstransferprozessen an Grenzflächen. Zu dieser Thematik wurde von Prof. F. Willig ein Vortrag mit dem Titel „Unique Curve Crossing and Vibrational Wavepacket Behaviour of Femtosecond Heterogeneous Electron Transfer“ gehalten. Am Rande der Tagung ergaben sich, unter anderem bei den Posterdiskussionen, eine Reihe von sehr interessanten Gesprächen, die wertvolle Ansätze für die weitere Arbeit im Rahmen des Teilprojekts erbrachten.