

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

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. F. Willig**

Dienstanschrift: **Hahn-Meitner-Institut
Abt. Dynamik von Grenzflächenreaktionen
Glienicker Str. 100
14109 Berlin**

Kommunikation: Tel.: 030/ 8062 2200, Fax: 030/ 8062 2434
Email: willig@hmi.de

Teilprojektleiter: **Dr. R. Eichberger**

Dienstanschrift: **Hahn-Meitner-Institut
Abt. Dynamik von Grenzflächenreaktionen
Glienicker Str. 100
14109 Berlin**

Kommunikation: Tel.: 030 8062 2854, Fax: 030 8062 2434
Email: eichberger@hmi.de

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

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

Summary of the results in the period 2001 - 2003

The results obtained in this project are summarized as the following five points:

1. Identification of the energetic position of the molecular donor orbital with respect to the semiconductor conduction band
2. Determination of the dynamics of heterogeneous electron transfer for the case of the “wide band limit”
3. Apparatus development, i.e. generation of tunable sub-15 fs laser pulses at 100 kHz repetition rate with NOPAs
4. Covalent coupling of the perylene chromophore to different molecular anchor-cum-spacer groups
5. Characterization of the binding configuration of the carboxylic anchor group at the TiO₂ surface

Zusammenfassung der Ergebnisse aus dem Zeitraum 2001-2003

Die im Teilprojekt erzielten Ergebnisse lassen sich in den folgenden fünf

Punkten zusammenfassen:

1. Bestimmung der energetischen Lage des molekularen Donororbitals gegenüber dem Leitungsband des Halbleiters
2. Messung der Dynamik des heterogenen Elektrontransfers im Ultrahochvakuum für den Fall des “wide band limit”
3. Apparative Entwicklungen, u.a. Erzeugung von durchstimmbaren sub-15 fs Laserpulsen bei 100 kHz Repetitionsrate mit NOPAs
4. Kovalente Kopplung des Perylenchromophors an verschiedene molekulare Anker-Abstandsgruppen
5. Charakterisierung der Bindung der Carboxylankergruppe an die TiO₂ Oberfläche

Bericht über den Zeitraum 2001-2003

Periodische Modulationen in der transienten Absorption des angeregten Singulettzustands und des ionisierten Zustands des Chromophoren Perylen haben gezeigt, dass ein Schwingungswellenpaket sowohl in der Lösungsumgebung als auch nahe der TiO₂ Oberfläche länger als eine ps erhalten bleibt /ZWR01/. Es blieb die Frage offen, ob im Falle des Perylen durch hinreichend schnellen Elektrontransfer ein Schwingungswellenpaket im Produktzustand, d.h. im ionisierten Molekül, erzeugt wird. Um diese Frage zu beantworten wurde die Elektrontransferdynamik in Abhängigkeit von der Stärke der elektronischen Kopplung im Detail untersucht. Eine systematische Veränderung der Kopplungsstärke wurde durch Anker-Abstandsgruppen verschiedener Länge realisiert. Der Perylenchromophor wurde durch kovalente Bindung eines sperrigen Moleküls ohne elektronische Wechselwirkung auf beiden Seiten gegen eine Dimerbildung auf der Halbleiteroberfläche geschützt. Perylen ist als Chromophor für Untersuchungen mit transienter Absorption besonders gut geeignet, da es spektral gut getrennte Absorptionsspektren für die verschiedenen Reaktionszustände aufweist, insbesondere den elektronischen Grundzustand, den ersten angeregten Singulettzustand und den ionisierten Zustand /WZR00/ [1]. Die Messungen mit verschiedenem Reaktionsabstand des Chromophoren von der Halbleiteroberfläche haben eine steile exponentielle Abhängigkeit der Elektrontransferzeit vom Abstand ergeben. Es zeigte sich weiterhin, dass im Produktzustand beim Perylen durch sehr schnellen Elektrontransfer kein Schwingungswellenpaket erzeugt wird. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Veränderung der Kernkoordinaten beim Übergang vom Grundzustand zum ionisierten Zustand hinreichend klein sein muss /EGF03/.

1. Elektronische Niveaus an der Grenzfläche

Zur Realisierung des sogenannten "wide band limit" beim Elektrontransfer muss das molekulare Donororbital hinreichend weit oberhalb der Unterkante des Leitungsbands liegen /MMN95, RWM00/. Im Falle des "wide band limit" stehen elektronische Akzeptorniveaus über einen hinreichend weiten Energiebereich zur Verfügung, so dass das Elektrontransferspektrum, d.h. alle beim Elektrontransfer möglichen Franck-Condon Faktoren, gleichzeitig realisiert ist. Dann wird die Elektrontransferzeit allein von der elektronischen Kopplung kontrolliert, da bei der Summation der Einfluss der einzelnen Franck-Condon Faktoren der einzelne Franck-Condon Faktor herausfällt /RWM00/. Die energetische Breite des gesamten Elektrontransferspektrums hängt von der Änderung der Kernkoordinaten beim Übergang vom Donorzustand (angeregtes Singulett des Perylens) zum Produktzustand (ionisiertes Perylen) ab. Aus optischen und Ionisierungsspektren [2] von Perylen kann man von einer Breite in der Größenordnung 0.5 eV ausgehen. Es ist also entscheidend für die Realisierung der nur von der elektronischen Kopplung limitierten

Elektrontransferzeit, dass das molekulare Donororbital des Perylen mehr als 0.5 eV oberhalb der unteren Leitungsbandkante des TiO₂ liegt. Zur Untersuchung wurden spektroskopische Methoden der Oberflächenphysik herangezogen, insbesondere UPS und Femtosekunden Zweiphotonen-Photoemission (2PPE). Bei geeignetem Vorgehen kann UPS nicht nur an der Einkristalloberfläche sondern auch bei nm-strukturierten TiO₂ Schichten eingesetzt werden /EGF03, ETG03/. Das UPS Differenzspektrum (Abb. 1) von einer mit DTB-Perylen-COOH besetzten und von einer reinen nm-strukturierten TiO₂ Schicht ergibt die beiden obersten Ionisierungsenergien des Perylens (HOMO und HOMO-1) mit nur geringer Verschiebung gegenüber den entsprechenden Daten für das isolierte Perylenmolekül in der Gasphase [2]. Zieht man von der Ionisierungsenergie die Anregungsenergie für den ¹S₀ ← ¹S₁ Übergang ab, so ergibt sich die energetische Lage des Donororbitals des Perylens beim Elektrontransfer aus dem Schwingungsgrundzustand relativ zur Fermienergie des Halbleiters, dessen Lage wiederum gegenüber der unteren Bandkante für das verwendete TiO₂ bekannt ist. Das Donororbital des Perylen wird 0.9 eV oberhalb der unteren Leitungsbandkante gefunden (strichpunktierte Linie in Abb. 1).

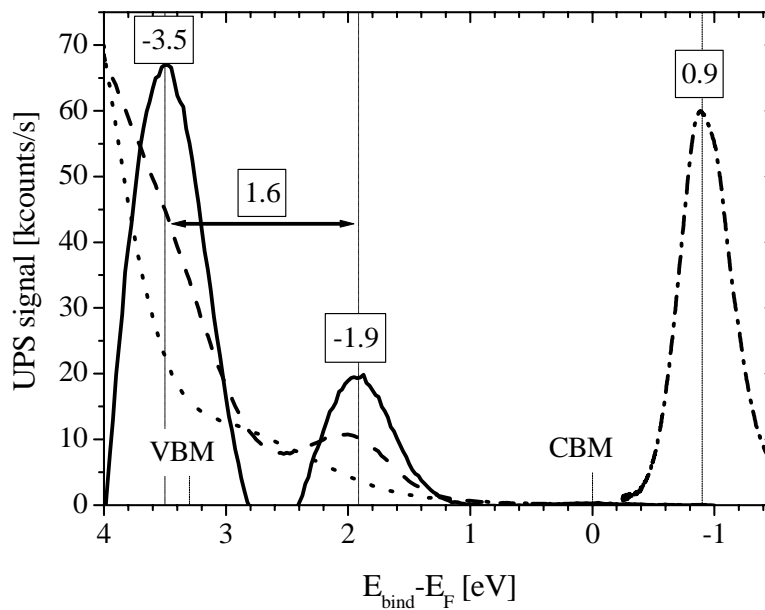


Abb. 1. UPS-Spektren von DTB-Pe-COOH-sensibilisierten (gestrichelte Linie) und ungefärbtem (punctierte Linie) nano-strukturiertem TiO₂ um den Bereich der Bandlücke. Das Differenzspektrum (durchgezogene Linie, um den Faktor 3 vergrößert) zeigt die höchsten besetzten molekularen Zustände HOMO und HOMO-1 im Abstand von 1,6 eV. Die Lage des ¹S₁ Zustands kann durch Addition des Absorptionsspektrums zur Ionisationsenergie des HOMO zu etwa 0.9 eV oberhalb des Leitungsbandminimums (CBM) abgeschätzt werden.

Damit ist beim Elektrontransfer in diesem System das ‘wide band limit’ erfüllt. UPS Messungen an der Rutil TiO_2 (110) Fläche haben ein ganz ähnliches Ergebnis geliefert. Anregung mit verschiedener Polarisation haben überdies bei 2PPE Messungen gezeigt, dass der Perylenchromophor bei einer starren Anker-Abstandsgruppe, wie erwartet aus der Molekülstruktur, mit seiner langen Achse senkrecht auf der Rutiloberfläche steht /GEZ03/.

2. Abstandsabhängige Dynamik des heterogenen Elektrontransfers

Bei kurzem Reaktionsabstand, welcher sich aus dem Abstand zwischen dem Rand des Perylenchromophors und den Oberflächenatomen des TiO_2 ergibt, sollte der Elektrontransfer extrem schnell im Bereich einiger Femtosekunden werden. Dieser Fall ist besonders interessant für die Rolle der in diesem Projekt besonders interessierenden Schwingungswellenpakete, da bei schnellem Elektrontransfer eine direkte Erzeugung im molekularen Produktzustand erfolgt [3]. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass eine hinreichend starke Veränderung der Kernkoordinaten zwischen dem Reaktanden und dem Produkt vorliegt. Zusätzlich tritt eine Erzeugung eines Schwingungswellenpakets bereits im Reaktanden auf, wenn ein entsprechend kurzer Laserpuls zur optischen Anregung verwendet wird /ZWR01/. Die beiden Fälle können unterschieden werden, wenn man Elektrontransfer mit demselben Chromophoren bei verschiedenen Reaktionsabständen misst, d.h. für verschieden lange Lebensdauer des Donorzustands und damit gleichzeitig verschieden schnellen Elektrontransfer.

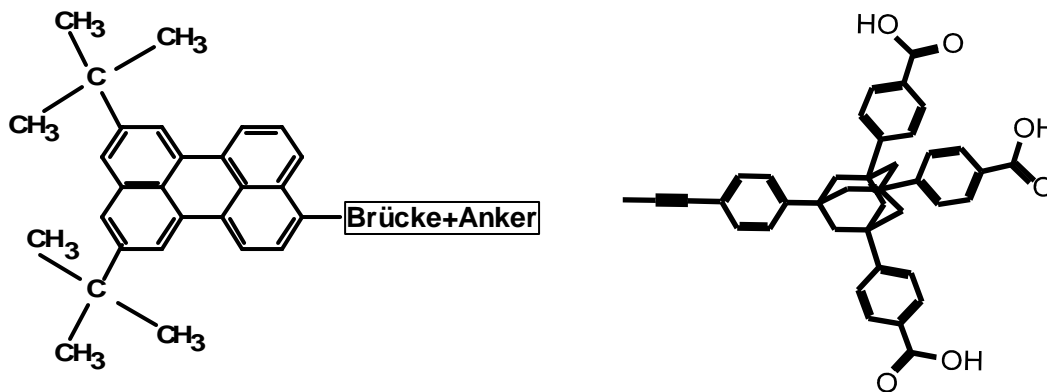


Abb. 2. Schema der untersuchten Perylen-Chromophoren (links) und des sog. Tripod-Moleküls (rechts).

Langsamer Elektrontransfer wurde über eine lange starre Anker-Abstandsgruppe, den sogenannten Tripod [4] realisiert, der von der Gruppe E. Galoppini (Rutgers Universität) zur Verfügung gestellt und in unserem Labor mit obigem Perylenchromophor kovalent verknüpft

wurde (Abb. 2). Schneller Elektrontransfer wurde durch Anbindung des Perylen direkt über eine Carboxylgruppe an die TiO_2 Oberfläche realisiert. Um einen Trend feststellen zu können, wurden Anker-Abstandsgruppen zwischen diesen beiden Extremen synthetisiert und die entsprechende Elektroneninjektion zeitaufgelöst vermessen. Das Messergebnis mit der langen Anker-Abstandsgruppe ist in Abb. 3 dargestellt. Durch den starren Abstandhalter mit einer abstossenden Elektronenaffinität, d.h. oberhalb des freien Elektrons im Vakuum, wird die elektronische Wechselwirkung so abgeschwächt, dass die Elektrontransferzeit 4 ps beträgt. Die zusätzlich auftretenden schnelleren Zeitkonstanten für Elektroneninjektion kann man nicht idealen Konfigurationen des Perylenchromophoren gegenüber der TiO_2 Oberfläche in der nm-strukturierten Schicht zuschreiben. Messungen der Elektroneninjektion durch dasselbe Molekül (Abb. 2) über 2PPE an einer planen Rutil TiO_2 Einkristalloberfläche haben keine schnellen Zeitkonstanten sondern nur die langsame Injektion mit 4 ps ergeben /GEZ03/.

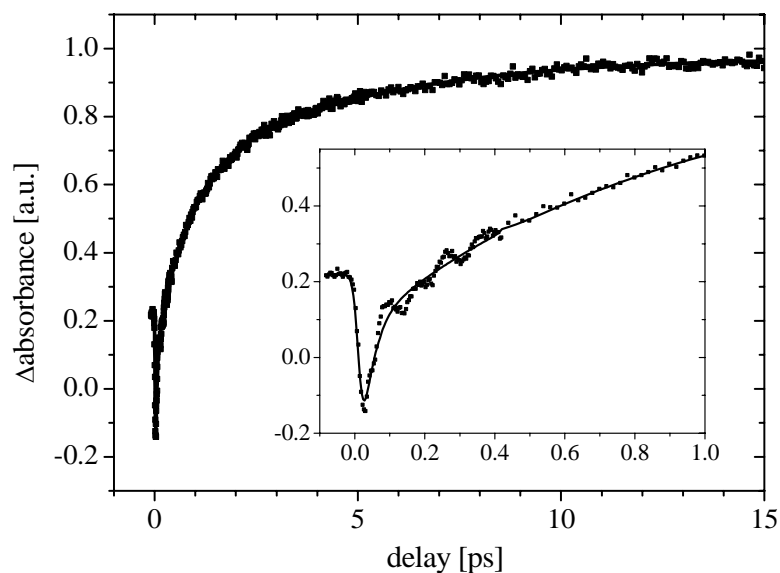


Abb. 3. Transiente Absorption bei 570 nm von DTB-Pe-Tripod, adsorbiert an nano-strukturiertem TiO_2 nach Anregung um 440 nm. Das Signal, die Superposition von Kation-Absorption und stimulierter Emission, zeigt multi-exponentielle Dynamik. Innerhalb der ersten 600 fs zeigt die Transiente Oszillationen, die Normalmoden des Perylenchromophoren zugeordnet werden können.

Um die höhere Zeitauflösung unserer transienten Absorption gegenüber unserer 2PPE auch bei dieser Geometrie nutzen zu können, hat unsere Gruppe in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. R. J. D. Miller, Toronto, eine "fast scan" Datenerfassung entwickelt, mit der die Empfindlichkeit der transienten Absorptionsmessung bis zu einem Faktor 100 gegenüber der üblichen Aufzeichnung über Lock-in Technik verbessert werden kann.

Im Einklang mit früheren Beobachtungen [ZWR01], weist die Messkurve in Abb. 3 charakteristische periodische Modulationen auf, deren Fouriertransformation bekannte Normalmoden [5] des Perylenchromophoren ergibt. Das zugehörige Schwingungswellenpaket wird im ersten angeregten Singulettzustand, d.h. dem Donorzustand, durch den kurzen Laserpuls erzeugt und verbleibt auch im Produktzustand, dem ionisierten Perylen, aktiv [ZWR01]. Der andere Fall einer möglichen Erzeugung eines Schwingungswellenpakets im Produktzustand auf Grund extrem schnellen Elektrontransfers ist durch Messungen mit verschiedenen kurzen Anker-Abstandsgruppen untersucht worden. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 wiedergegeben.

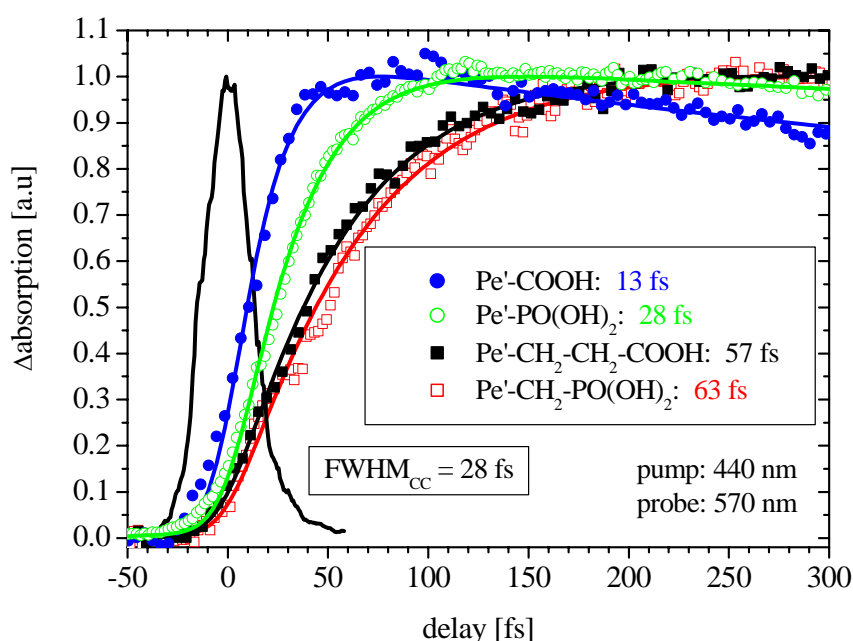


Abb. 4. Dynamik des ET für verschiedene Abstands- und Ankergruppen, geprobt als Anstieg der Pe^+ -Absorption nach Anregung des 1S_1 -Niveaus mit einem 15 fs Pump-Puls.

Bei kürzeren Abstandsgruppen des Chromophors sollten an der TiO_2 Oberfläche aufgrund des schnelleren Elektrontransfers die zeitlichen Modulationen dagegen sehr viel schwächer ausgeprägt sein. Es wurde daher zusätzlich die Elektrontransferzeit vom molekularen Donor Perylen in das Leitungsband von TiO_2 für weitere Ankergruppen, $-COOH$ und $-PO(OH)_2$, und für verschiedene zusätzliche gesättigte Abstandgruppen, $(-CH_2)_n$ mit $n = 1, 2$, unter UHV-Bedingungen für nm-strukturierte TiO_2 (Anatas) Schichten mit hoher Zeitauflösung bestimmt [EGF03]. Dazu wurden der zeitabhängige Anstieg der Besetzung des ionisierten

Perylens (Produkt) bei 570 nm gemessen (Abb. 4). Ergänzend dazu wurde für einzelne Moleküle auch die Abnahme der Besetzung im 1S_1 Donorzustand des Perylens (Reaktant) über transiente Absorption gemessen. Die kürzeste Transferzeit von unter 15 fs konnte für die direkte Anbindung des Perylens über die $-COOH$ Ankergruppe und damit die stärkste elektronische Kopplung bestimmt werden. Der Austausch der Karbonsäure- durch eine Phosphonsäuregruppe zur Anbindung des Perylens an die TiO_2 Oberfläche ergab eine deutliche Zunahme der Transferzeit auf etwa 30 fs. Das Einfügen zusätzlicher Methylengruppen als Brücke zwischen Perylen Chromophor und Ankergruppe führte zu einer Verlängerung der Injektionszeiten auf etwa 60 fs im Fall der Propionsäure und der Methylene phosphonsäure. Die Ergebnisse zeigen, dass die Transferzeiten in etwa um den Faktor zwei je eingefügter Methylgruppe zunehmen.

Auf der Basis der ermittelten Zeitkonstanten für die Elektroninjektion von unterschiedlich stark gekoppelten Perylenchromophoren in das TiO_2 Leitungsband kann erstmals für den Fall alleiniger Kontrolle der Elektrontransferzeit durch die elektronische Kopplung im UHV eine Abstandsabhängigkeit des heterogenen Elektrontransfers abgeschätzt werden, Abb 5.

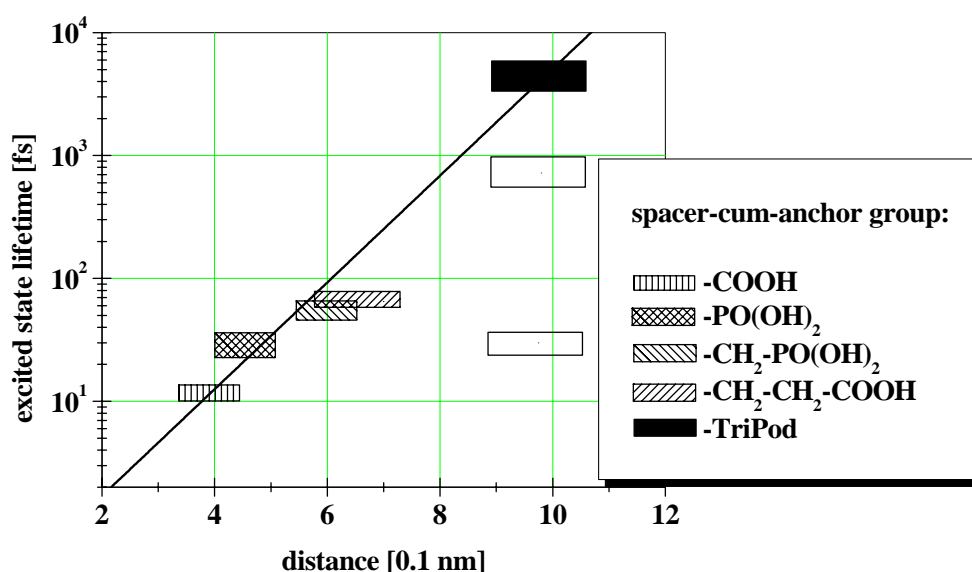


Abb. 5. Dynamik des heterogenen ET in Abhängigkeit vom Abstand des Chromophoren von der Oberfläche für elektronisch gesättigte Abstandsgruppen. Der Abstand aus der optimierten Geometrie einer semi-empirischen MO-Rechnung (ZINDO1) wurde als der Abstand zwischen Perylen-Gerüst und Oberflächenebene bestimmt.

Dabei repräsentiert die Linie in Abb. 5 eine exponentielle Abstandsabhängigkeit mit einem Abstandsparameter von $(0.1 \text{ nm})^{-1}$ /EGF03/. Der Abstand zwischen dem Rand des Chromophors und den Oberflächenatomen des Halbleiters wurde aus semi-empirischen MO-Rechnungen der jeweiligen Konfiguration entnommen. Wie bereits erwähnt, wurde für das DTB-Perylen-Tripod Molekül ein multiexponentielles Anstiegsverhalten in der Absorption des ionisierten Chromophors gemessen. Da aber die kurzen Transferzeiten Adsorptions-Konfigurationen zuzuordnen sind, welche nicht der Elektronübertragung über den durch die Tripodgruppe definierten Abstand entsprechen, wurde in der Darstellung nur die lange Injektionszeit von 4,3 ps in Betracht gezogen. Es ist bemerkenswert, dass die experimentell gefundene Abstandsabhängigkeit nur eine geringfügige Abweichung von diesem exponentiellen Verhalten zeigt, wenn nur die langsamste Transferzeit von 4.3 ps berücksichtigt wird. Der Einfluss der chemischen Struktur der Brücke auf das Transferverhalten wurde durch Messungen an einem über eine Acrylsäuregruppe adsorbierten Perylen im Vergleich zur DTB-Perylen-Propionsäure untersucht. Der Unterschied zwischen beiden Anker-Abstandsgruppen liegt in der Konjugation der molekularen Brücken, wobei die Acrylsäure eine ungesättigte C-C -Bindung im Gegensatz zur Propionsäure beinhaltet.

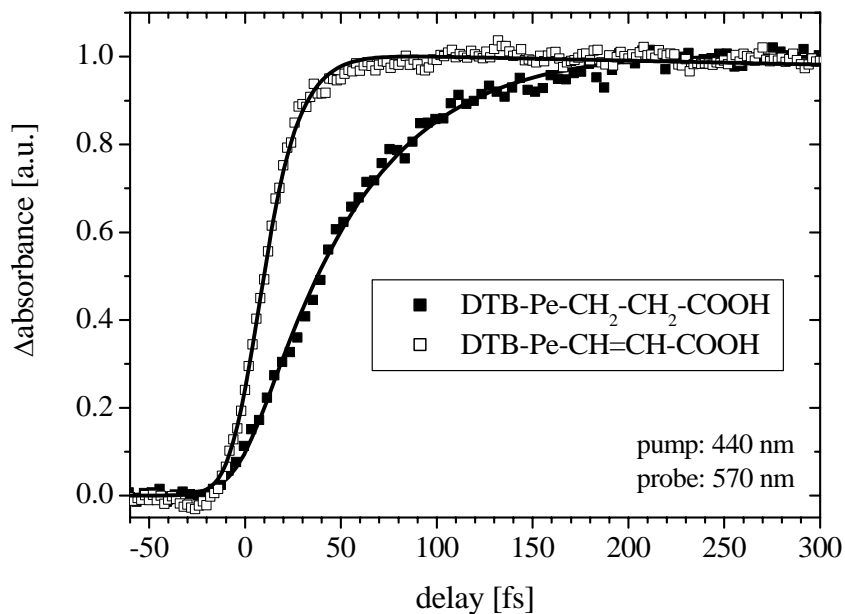


Abb. 6. Anstieg der Kation-Absorption von auf Anatas adsorbierter DTB-Pe-Propionsäure (■) und DTB-Pe-Acrylsäure (□).

Die transiente Absorptionsmessung des Anstieges der Kationabsorption bei 570 nm (Abb. 6) an beiden Molekülen zeigt ein deutlich voneinander abweichendes Transferverhalten. Während die Injektionszeit für die DTB-Pe-Propionsäure wie bereits beschrieben bei 57 fs liegt, konnte bei der DTB-Pe-Acrylsäure ein extrem schneller Transfer im Bereich <15 fs gemessen werden, vergleichbar mit der Zeitkonstante für den Elektrontransfer bei DTB-Pe-Karbonsäure. Aus semi-empirischen MO-Rechnungen wird deutlich, wie stark die elektronische Wellenfunktion im Fall der ungesättigten C-C-Bindungen bei der Acrylsäure vom Perylenchromophor bis auf die molekulare Brücke ausgedehnt ist (Abb. 7).

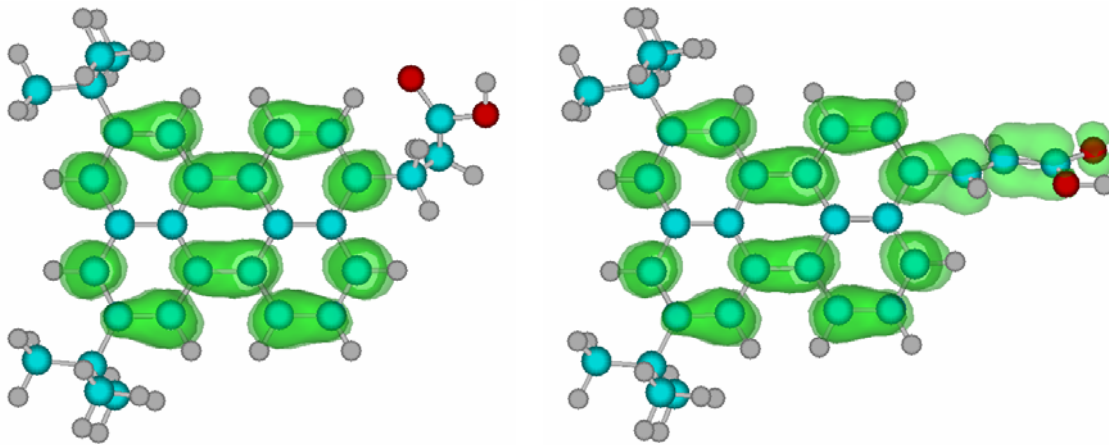


Abb. 7. Schematische Darstellung der quadrierten Wellenfunktionen (ZINDO) der LUMOs von DTB-Pe- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (DTB-Pe-Propionsäure, links) und DTB-Pe- CH=CH-COOH (DTB-Pe-Acrylsäure, rechts). Die Konjugation der Brücke bei der Acrylsäure führt zu einer deutlichen Ausdehnung des LUMOs bis in die Carboxylgruppe.

Das Ausbleiben eines Schwingungswellenpakets selbst für niederenergetische Moden im ionisierten Perylen bei extrem schnellem Elektrontransfer mit 15 fs Zeitkonstanten weist darauf hin, dass die Kernkoordinaten sich im ionisierten Perylen gegenüber denen im Perylengrundzustand praktisch nicht unterscheiden (verschwindende Reorganisationsenergie). Diese Interpretation wird durch die bisher vorliegenden Strukturberechnungen bestätigt [6]. Der Fall muss aber noch eingehender untersucht werden. Es ist naheliegend, dieses Verhalten von Perylen mit einem anderen Chromophor, ebenfalls im “wide band limit” zu vergleichen, bei dem eine grosse Reorganisationsenergie vorliegt. Mit diesen beiden Grenzfällen wollen wir die Rolle von Schwingungswellenpaketen bei der Dynamik von heterogenem

Elektrontransfer klären. Bei Zugabe einer Solvensumgebung sollte im “wide band limit” sehr deutlich eine Geschwindigkeitslimitierung durch Solvensreorganisation (Marcus-Sumi limit) nachweisbar werden. Dies soll mit der Rolle von molekularen Schwingungen verglichen werden.

3. Bestimmung der Bindung der Ankergruppe an TiO_2 über IR Spektroskopie

Mit Hilfe von FT-IR-Absorptionsmessungen konnte die Art der Bindung bei Verwendung von Karbonsäure-Ankergruppen bestimmt werden. In Abb. 6 ist deutlich zu erkennen, wie die C=O Dehnungsschwingung bei etwa 1675 cm^{-1} im DTB-Perylen-Karbonsäure infolge des Adsorptionsprozesses auf der TiO_2 Oberfläche verschwindet, während sie bei der vergleichenden Messung an der Substanz in Pulverform eindeutig zu beobachten ist. Dies lässt auf eine bi-dentate Kopplung über beide Sauerstoffatome in der Karbonsäure-Ankergruppe an die Titanatome in der Halbleiteroberfläche schließen. Dies ist in Übereinstimmung mit theoretischen Arbeiten zur Adsorption von Karbonsäuren an TiO_2 -Oberflächen [7].

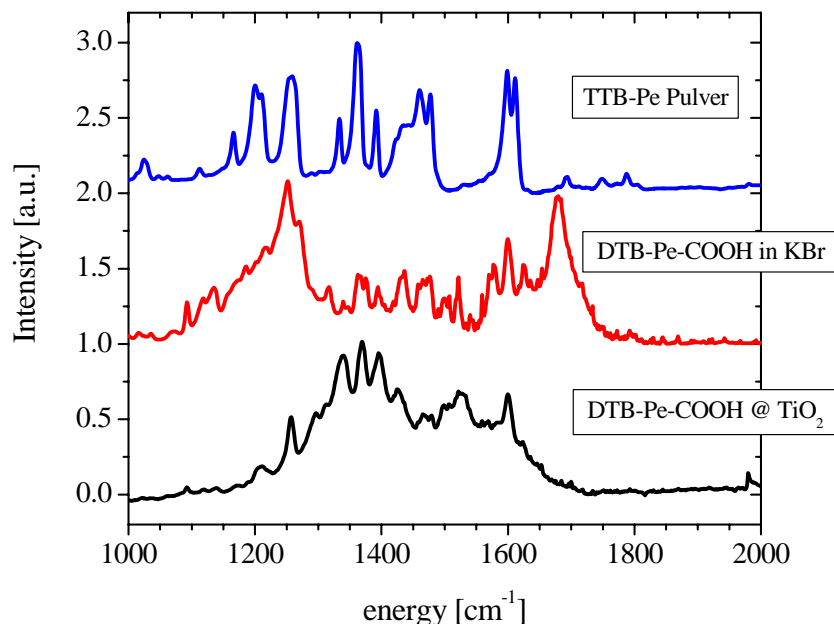


Abb. 6. IR-Absorptionsspektrum von Tetrateriärbutyl-Pe (TTB-Pe), DTB-Pe-COOH und das Differenzspektrum von DTB-Pe-COOH-gefärbtem und ungefärbtem kolloidalem Anatas.

4. Apparative Entwicklungen

Um bei den Messungen sekundäre Effekte auszuschließen, sollten Laserpulse bei möglichst geringer Photonendichte und folglich hohen Repetitionsraten eingesetzt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass aufgrund der verwendeten geringen Laserpulsenergien die kommerziellen und in der Literatur bekannten Methoden zur fs-Pulserzeugung und zum Puls-shaping im 1 kHz Bereich nicht ohne weiteres auf ein 100 kHz-Lasersystem übertragen werden konnten. Es mussten im Lauf der Förderperiode eine Vielzahl optischer und elektrischer Komponenten neu entwickelt werden. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe Prof. Riedle (LMU München), ist ein Non-collinear **Optical-Parametric Amplifier (NOPA)** für den Betrieb bei 100 kHz Repetitionsrate konstruiert worden /EGZ03, PRG04/. Es können nun erstmals NOPAs bei sehr geringen Eingangs-Pulsenergien im μJ -Bereich betrieben werden. Der für dieses Projekt erforderliche Wellenlängenbereich 470-740 nm kann routinemäßig mit sub-20 fs Pulsen adressiert werden (Perylen $^1\text{S}_1$ - $^1\text{S}_n$ Übergang im Bereich 700-750 nm, S^+ - S^{+*} Übergang im Bereich 550-600 nm). Über Frequenzverdopplung des NOPA-Ausgangssignals bei etwa 850 nm steht insbesondere die für die Anregung des Perylen im Grundzustand wichtige Wellenlänge von etwa 430 nm ebenfalls im sub-15 fs Bereich mit einer spektralen Bandbreite von etwa 1400 cm^{-1} zur Verfügung ($^1\text{S}_0$ - $^1\text{S}_1$ Übergang des Perylens im Bereich 400-480 nm). Durch Parallelbetrieb von zwei NOPAs können nunmehr zwei stabile, von einander unabhängig durchstimmbare sub-15 fs Anregungsquellen für pump-probe Messungen eingesetzt werden. Die erreichbaren spektralen Bandbreiten stellen über den geplanten Einsatz adaptiver Optik zur weiteren Pulsverkürzung den sub-10 fs Bereich in Aussicht. Mit der hier zur Verfügung stehenden spektralen Bandbreite erwarten wir, dass sich alle relevanten Schwingungsmoden von Perylen und anderen Chromophoren kohärent anregen lassen. Nach den oben beschriebenen Neuerungen kann ein systematischer Vergleich der Elektrontransferdynamik in Hinblick auf die Rolle von Schwingungswellenpaketen für die Grenzfälle vernachlässigbarer und grosser Reorganisationsenergie durchgeführt werden. Über eine im Aufbau befindliche Rückkopplungsschleife soll als weiteres Ziel das Schwingungswellenpaket über "pulse shaping" beeinflusst und mit dem im Theorieprojekt C3 entwickelten Rückkopplungs-Szenarios verglichen werden. Dazu musste zunächst zur Charakterisierung der ultrakurzen Pulse neben der üblichen Autokorrelationstechnik ein **SPIDER**-Aufbau (**S**pectral **P**hase

Interferometry for **D**irect **E**lectric **F**ield **R**econstruction) konstruiert werden, der eine Analyse des Phasenverlaufs der erzeugten Laserpulse ermöglicht. Auch dieser Aufbau ist für die Bedingungen eines 100 kHz-Lasersystems und die damit verbundenen geringen Pulsenergien in der Arbeitsgruppe neu entwickelt worden. Über den Einsatz eines verformbaren Spiegels als Endspiegel in der Prismensequenz zur Pulskomprimierung oder zur Pulsformung hinsichtlich der Beeinflussung von Schwingungswellenpaketen können die Pulse in ihrer Phase auch gezielt verändert werden. In Vorversuchen wurde die programmgestützte Ansteuerung des adaptiven Spiegels zur gezielten Pulsformung erfolgreich erprobt und soll nun mit einer Rückkopplungsschleife kombiniert werden. In Kooperation mit Prof. R. J. D. Miller, Toronto, ist eine neue Variante einer optischen Verzögerungsstrecke entwickelt worden, die eine scan-Frequenz von über 100 Hz und hohe Abtastraten bei der transienten Absorption ermöglicht /GEM03/. Die jüngsten Experimente ermöglichen gegenüber der bisherigen Datenaufnahme mit Lock-in Detektion eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses bis zu einem Faktor 100. Die erhöhte Nachweisempfindlichkeit ist entscheidend für die bevorstehende Untersuchung des Einflusses von Schwingungswellenpaketen auf den Elektrontransfer mit geformten Laserpulsen.

UHV-Messkammer zur Einführung einer Solvensumgebung.

In der Arbeitsgruppe wurde eine UHV Kammer entwickelt /EHK03/, in der ausgehend von UHV Bedingungen eine Halbleiteroberfläche nach Einführung eines Inertgases mit einer Lösung in Kontakt gebracht werden kann. Anschließend kann die Lösung entfernt und wieder zu UHV Bedingungen zurückgekehrt werden. Für dieses Teilprojekt wird diese Kammer erstens zur Anbindung der molekularen Systeme aus der Lösung an die Oberfläche der oxidischen Halbleiter eingesetzt und zweitens zur Untersuchung der so präparierten Oberfläche mit Femtosekunden Spektroskopie im UHV. Der Wechsel vom UHV zu Gasatmosphäre oder Solvensumgebung geschieht ohne eine Veränderung in der Position der Halbleiteroberfläche gegenüber dem Laserstrahl. Die Kammer wurde kürzlich mit einem dispersionsarmen Fenster ausgestattet, das die Anwendung von Superkontinuum-Probe-Pulsen mit hoher Zeitauflösung innerhalb einer Vakuumkammer ermöglicht.

Literatur

- [1] T. M. Halasinski, J. L. Weisman, R. Ruitkamp, T. J. Lee, F. Salama, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A* **107**, 3660 (1996)
- [2] R. Boschi, J. N. Murrell, W. Schmidt, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **54**, 116 (1972)
- [3] J. M. Jean, *J. Chem. Phys.* **104**, 5638 (1996); S. Engleitner, M. Seel, W. Zinth, *J. Phys. Chem. A* **103**, 3013 (1999)
- [4] E. Galoppini, W. Guo, P. Qu and G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4342 (2001)
- [5] K. K. Ong, J. O. Jensen, H. F. Hameka, *Theo. Chem.* **459**, 131 (1999)
- [6] N. P. Persson, private communication.
- [7] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **104**, 1300 (2000)
- [8] P. Persson, A. Stashans, R. Bergström, S. Lunell, *Int. J. Quant. Chem.* **70**, 1055 (1998)

Eigene Publikationen im Rahmen des Teilprojekts

- /BRZ98/ B. Burfeindt, S. Ramakrishna, C. Zimmermann, B. Meißner, T. Hannappel, W. Storck, 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, 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)
- /EGF 03/ a) R. Ernstorfer, L. Gundlach, S. Felber, C. Zimmermann, R. Eichberger, Q. Wei, E. Galoppini, F. Willig, *Conference Proceedings Femtochemistry VI*, in print; b) R. Ernstorfer, L. Gundlach, S. Felber, C. Zimmermann, R. Eichberger, Q. Wei, E. Galoppini, F. Willig, in preparation.
- /EGZ03/ R. Ernstorfer, L. Gundlach, C. Zimmermann, F. Willig, R. Eichberger, E. Riedle, *Generation of sub-20 fs tunable visible pulses from a 100 kHz NOPA for measuring ultrafast heterogeneous electron transfer*, *Ultrafast Optics Proceedings, Vienna*, in print.

- /EHK03/ R. Ernstorfer, T. Hannappel, S. Kubala, F. Willig, Patent angemeldet.
- /ETG03/ R. Ernstorfer, L. Töben, L. Gundlach, S. Felber, E. Galoppini, Q. Wei, R. Eichberger, W. Storck, C. Zimmermann, F. Willig, *Femtosecond electron injection from optically populated donor states into the conduction band of semiconductors*, Proceedings of SPIE, Vol. **5223** (2003), in print.
- /GEM03/ L. Gundlach, R. Ernstorfer, R. Eichberger, R. J. D. Miller, F. Willig, in preparation.
- /GEZ03/ L. Gundlach, R. Ernstorfer, C. Zimmermann, R. Eichberger, S. Felber, L. Töben, E. Galoppini, Q. Wei, F. Willig, *Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer Probed with Photoemission Spectroscopy*, Conference Proceedings Femtochemistry VI, in print.
- /HAN97/ Th. Hannappel, Dissertation, Technische Universität Berlin 1997
- /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)
- /MMN95/ D. Miller, G. McLendon, A. Nozik, W. Schmickler, F. Willig, *Surface Electron Transfer Processes*, chapter 5 (VCH Publishers, New York 1995)
- /PRG04/ J. Piel, E. Riedle, L. Gundlach, R. Ernstorfer, R. Eichberger, Opt. Lett., in preparation.
- /RWI00/ S. Ramakrishna, 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)
- /RAW00/ S. Ramakrishna, F. Willig, V. May, *Theory of Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer: Decay into Finite Electron-Vibrational Quasicontinuum*, **J. Chem. Phys.**, 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 wave packets*, Phys. Rev. B **62**, R 16330 (2000)

- M/RWM02/ S. Ramakrishna, F. Willig, V. May, *Theory of ultrafast photoinduced electron transfer: Decay of vibrational coherence into a finite electronic-vibrational quasicontinuum*, J. Chem. Phys. **115**, 2743 (2002)
- /RWMa02/ S. Ramakrishna, F. Willig, V. May, *Bridge mediated ultrafast heterogeneous electron transfer*, Chem. Phys. Lett. **351**, 242 (2002)
- /RWM3/ S. Ramakrishna, F. Willig, V. May, A. Knorr, *Femtosecond Spectroscopy of Heterogeneous Electron Transfer: Extraction of Excited-State Population Dynamics from Pump-Probe Signals*, J. Phys. Chem. B **107**, 607 (2003)
- /SEF01/ K. Schwarzburg, R. Ernstorfer, S. Felber, F. Willig, *Coord. Chem. Rev.*, submitted.
- /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)
- /ZWI00/ 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)
- /ZWR01/ C. Zimmermann, F. Willig, S. Ramakrishna, B. Burfeindt, B. Pettinger, R. Eichberger, W. Storck, *Experimental Fingerprints of Vibrational Wave-Packet Motion during Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer*, J. Phys. Chem. B **105**, 9245 (2001)

Mitarbeiter:

Willig, F., Eichberger, R., Hannappel, T., Felber, S., Ernstorfer, R.