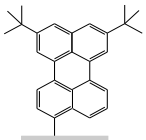
zu Ziel 1

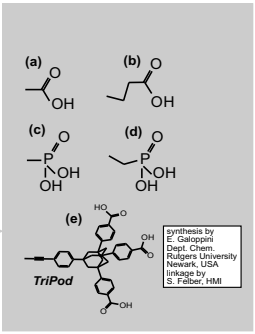
Abstandsabhängigkeit des heterogenen Elektrontransfer im Fall gesättigter Brückenmoleküle

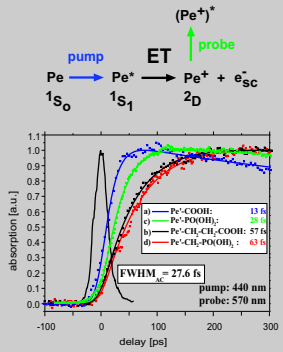
Struktur der Perylen-Verbindungen



Brücke + Anker

TiO_2

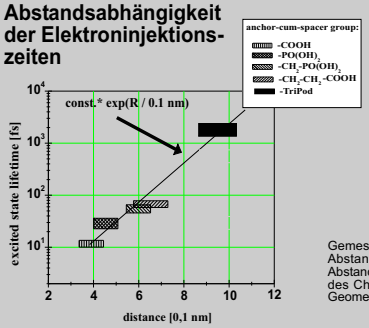




Anstieg der Perylen Kationabsorption für Chromophoren, angekoppelt über unterschiedliche Ankergruppen. Alle Transienten sind mit dergleichen Zeitauflösung gemessen worden. Die Perylenyl-phosphonsäure zeigt einen signifikant langsameren Elektrontransfer verglichen mit der Carbonsäure. Das Einfügen von Methylengruppen zeigt für beide Ankergruppen eine Zunahme der Injektionszeit. Es ist bemerkenswert, dass sich dieser Trend in der beginnenden Rekombinationsdynamik, d.h. dem Rücktransfer des injizierten Elektrons auf das Kation, wiederfinden lässt. Alle Transienten können mit einem monoexponentiellen Anstieg beschrieben werden.

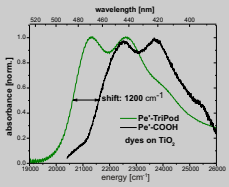
R. Ernstorfer, L. Gundlach, S. Felber, C. Zimmermann, R. Eichberger, Q. Wei, E. Galoppini, F. Willig, Conference Proceedings Femtochemistry VI, in print

Abstandsabhängigkeit der Elektroninjektions-zeiten

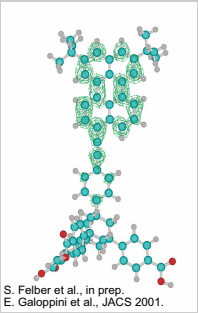


Gemessene Abhängigkeit der Elektrontransfer Zeitkonstanten vom Abstand zwischen dem Chromophor und der Oberfläche. Dieser Abstand wurde näherungsweise als Entfernung zwischen dem Rand des Chromophors und einem kleinen TiO_2 Cluster mit optimierter Geometrie durch MO Berechnungen bestimmt.

Realisierung eines langen, starren Abstandsmoleküls Pe'-Tripod

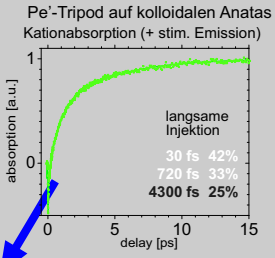


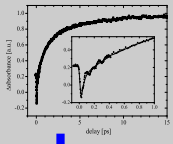
Stationäre Absorption von Pe'-Tripod im Vergleich zu Pe'-COOH, beide adsorbiert auf Anatas. Obwohl die Absorption des Pe'-Tripod signifikant rotverschoben ist, bleibt die charakteristische Schwingungsstruktur erhalten.



S. Felber et al., in prep.
E. Galoppini et al., JACS 2001.

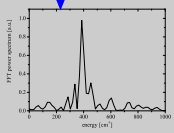
Transiente Absorption von Pe'-Tripod auf Anatas gemessen bei 570 nm. Durch das rotverschobene Emissionsspektrum ist der Anstieg der Kationabsorption überlagert von der stim. Emission. Die Transferdynamik zeigt ein multiexponentielles Verhalten. Der langsamste Beitrag hat eine Zeitkonstante von 4,3 ps.





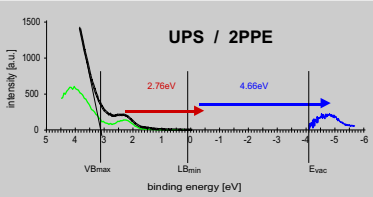
Detailausschnitt der Transienten mit signifikanten Oszillationen auf dem Signal, hervorgerufen durch Wellenpaketbewegung.

FFT



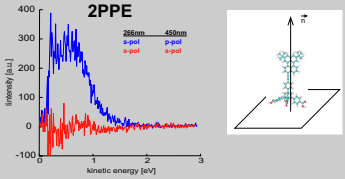
Mit Hilfe einer Fouriertransformation lässt sich das Schwingungsspektrum mit einer starken Mode bei etwa 400 cm-1 und schwächeren Nebenmoden bestimmen.

UPS / 2PPE



Lage der molekularen Niveaus des Perylens relativ zum Bandschema des TiO_2. Die Darstellung zeigt eine Kombination aus Grundzustands UPS Messungen und 2PPE Messungen des angeregten Zustandes.

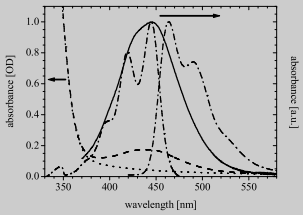
L. Gundlach, R. Ernstorfer, C. Zimmermann, R. Eichberger, S. Felber, L. Töben, E. Galoppini, Q. Wei, F. Willig, Conference Proceedings Femtochemistry VI, in print



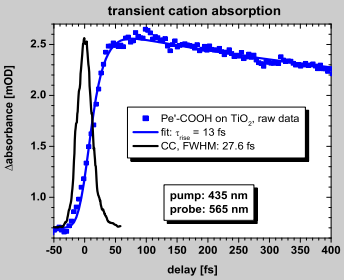
2PPE Differenzspektrum bei t=200fs für unterschiedliche Polarisationsrichtungen (der monochromatische Untergrund ist subtrahiert) Die starke Polarisationsabhängigkeit in Verbindung mit polarisationsabhängigen Absorptionsmesungen von Fuke et al. lassen schliessen, dass die Farbstoffmoleküle mit ihrer langen molekularen Achse normal zur Oberfläche ausgerichtet sind.

zu Ziel 2

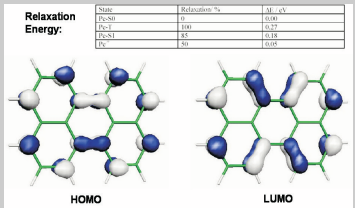
Der Fall starker elektronischer Kopplung



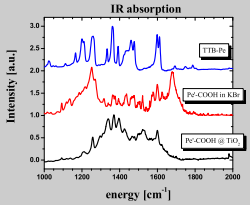
Perylenyl-Carbonsäure: stat. Absorptions- und Emissionsspektrum in Lösung im Vergleich zum Absorptionsspektrum des adsorbierten Farbstoffs auf TiO_2.

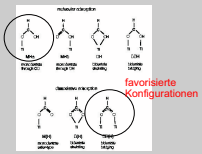


Anstieg der Perylen Kationabsorption nach Anregung mit einem sub-20-fs Pumppuls. Die Transiente kann durch einen monoexponentiellen Anstieg mit einer Zeitkonstante von 13 fs beschrieben werden. Innerhalb der ersten 500 fs kann auch die einsetzende Rekombination beobachtet werden.



DFT Rechnungen (B3LYP, TD-B3LYP, ZINDO) zur Energierelaxation des unsubstituierten Perylens. Die Berechnungen zeigen, dass der S0-S1 Übergang durch eine HOMO-LUMO-Anregung dominiert ist. Die energetischen Unterschiede zwischen dem S0 und dem S1 bzw. S^+ sind sehr gering. (P. Persson ,Uppsala)

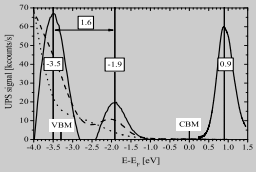


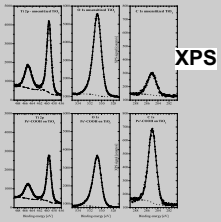


Different binding configurations, from Vittadini et al., JPCB 2000

Stationäres IR Absorptionsspektrum von Tetra-teriär-butyl-Perylen Pulver (TTB-Pe), Pe'-COOH in KBr und das Differenzspektrum von Pe'-COOH-gefärbtem und ungefärbtem nanokristallinen Anatas. Die dominante C=O Dehnungsschwingung der carboxylischen Ankergruppe ist bei den adsorbierten Molekülen verschwunden. Nach DFT Berechnungen (Vittadini et al.) zur Adsorption von Ameisensäure an Anatas(101) ist die bi-dentate Bindung die bevorzugte Konfiguration für dissoziative Adsorption.

Energy matching **am Farbstoff/Halbleiter Kontakt:**
(wide band limit)





Von der fallenden Flanke des UPS Spektrums kann das Valenzbandmaximum bei ungefähr -3.3 eV bestimmt werden. Da die Bandlücke ebenfalls 3.3 eV beträgt, liegen das Leitungsbandminimum (CBM) und das Ferminiveau übereinander, was auf einen hohen n-doping Level hinweisst.
Der molekulare Donorzustand wurde durch Addition der Anregungsenergie zum HOMO bei ungefähr 800 meV oberhalb des CBM ermittelt. Damit befindet sich dieses Elektrontransfersystem im ***wide-band-limit***, d.h. die Franck-Condon Faktoren für die Elektroninjektion sind alle parallel realisiert.