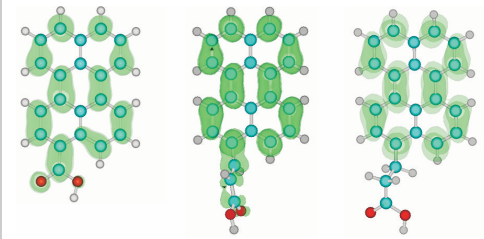
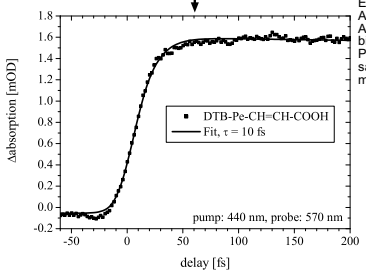
zu Ziel 2

ET-Kinetik in Abhängigkeit von der chemischen Struktur der Brücke

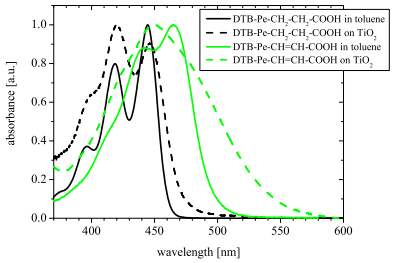


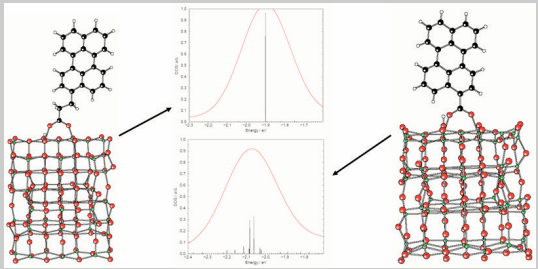
Schematische Darstellung der LUMOs (quadrierte Eigenzustände) für TB-Perylen-carbonsäure, -acrylsäure und -propionsäure (von links nach rechts).
ZINDO/1-optimierte Geometrien, elektronische Struktur: ZINDO/S.

τ_{ET} =13 fs τ_{ET} =10 fs τ_{ET} =60 fs



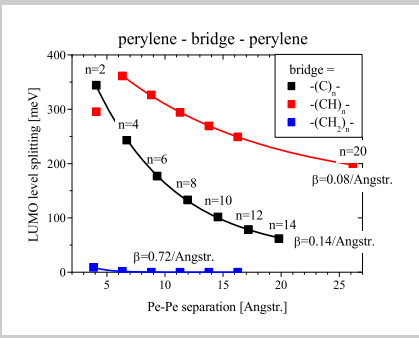
ET durch "molekularen Draht":
Anstieg der Kation-Absorption von Perylen-Acrylsäure (sp²-hybridisierte Brücke) adsorbiert auf TiO_2 nach Anregung mit einem 15 fs-Pumppuls. Im Vergleich zur Perylen-Propionsäure (sp3-hybridisierte Brücke, ähnliche Geometrie) ist der ET um den Faktor 6 beschleunigt.

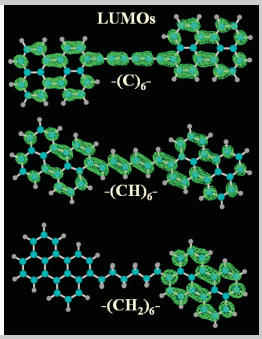




System	Γ_{eff} / meV	τ_{eff} / fs	τ_{exp} / fs
Pe-cooh@TiO_2	99	6.3	13
Pe-chch-cooh@TiO_2	81	7.7	7
Pe-ch2ch2-cooh@TiO_2	18	34.7	57

Theoretische Abschätzung der ET-Zeit mittels Cluster-DFT-Rechnungen. Mit zunehmender elektronischer Kopplung zwischen Adsorbat und Halbleiter mischen molekulare Eigenzustände mit den Eigenzuständen des Festkörpers. Aus der Breite Γ (homogene Linienverbreiterung) der partiellen Zustandsdichte des Adsorbats im Bereich des molekularen angeregten Zustands lässt sich die ET-Kinetik abschätzen ($\tau = h/2\pi\Gamma$).
Vorläufige Ergebnisse von P. Persson, Univ. Uppsala.

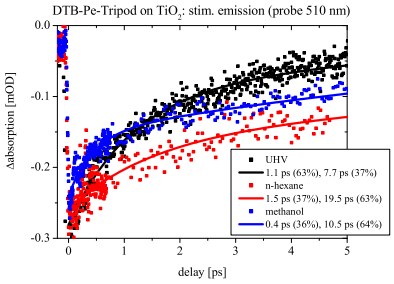




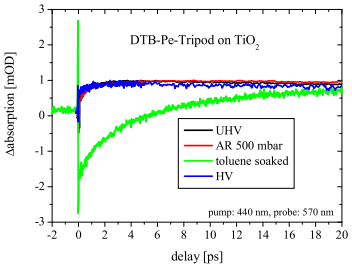
Abschätzung der Abstandsabhängigkeit der elektronischen Kopplung durch sp³-, sp²- und sp-hybridisierte Brücken aus der Aufspaltung der Energieeigenwerte.
Semi-empirische MO-Rechnungen: Geometrie-Optimierung: ZINDO/1, elektronische Struktur: ZINDO/S.

zu Ziel 3

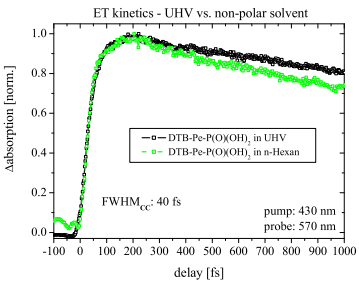
Vorarbeiten zur Lösungsmittelabhängigkeit von ET-Reaktionen



Zerfall der stimulierten Emission von DTB-Perylen-Tripod aufgrund ET in Ultrahochvakuum (UHV), polarem Lösungsmittel (Methanol) und unpolarem Lösungsmittel (n-Hexan).

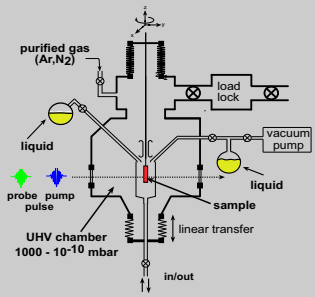


Transiente Absorption bei 570 nm (Superposition von Kation-Absorption (positives Signal) und stimulierter Emission (neg. Signal)) von DTB-Perylen-Tripod adsorbiert auf TiO_2 nach Anregung mit 435 nm.
Mittels der im TP entwickelten UHV-Lösungsmittel-Kammer wurde die ET-Kinetik in UHV, Inertgas (Ar), Lösungsmittel (Toluol) und abschliessend in Hochvakuum (HV) untersucht.



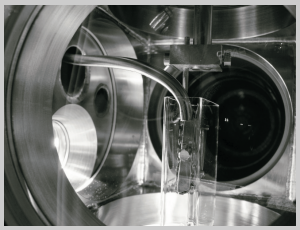
Anstieg der Perylen-Kation-Absorption von DTB-Perylen-P(O)$(OH)_2$ auf TiO_2 in UHV und n-Hexan. Mit der gegebenen Zeitauflösung ist kein Unterschied in der Kinetik der Elektroninjektion messbar. Die Kinetik der Reduktion des Kations (Rekombination) hingegen zeigt bereits innerhalb der ersten ps eine Abhängigkeit von der Umgebung.

UHV - Lösungsmittel - Messkammersystem



Zyklen von
UHV - Inertgasumgebung - UHV
und
UHV - Lösungsmittelumgebung - UHV
möglich

Verschiebungen in der energet. Lage von Donor- und Brückenzuständen bei Einbringen eines Lösungsmittels im Vergleich zur UHV-Umgebung und der daraus resultierende Einfluss auf die Dynamik des ET-Prozesses sind direkt in dieser Kammer messbar.



Ansicht der UHV-Lösungsmittelkammer mit versenkbarer Glasküvette, Probenhalterung und Zulauf für das einzubringende Lösungsmittel.

Inspiriert von Apparaturen zur Anwendung der Methoden der Oberflächenphysik in der Elektrochemie wurde in der Arbeitsgruppe 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. Der Wechsel vom UHV zu Gasatmosphäre oder Solvensumgebung geschieht ohne eine Veränderung in der Probenposition gegenüber dem Laserstrahl. Die Kammer ist ausgestattet mit einem dispersionsarmen Fenster, das die Anwendung von Superkontinuum-Probe-Pulsen mit hoher Zeitauflösung innerhalb einer Vakuumkammer ermöglicht.

F. Willig, R. Ernstorfer, T. Hannapppel, S. Kubala, Patent angemeldet.
R. Ernstorfer, Patent angemeldet.