

Teilprojekt B5: **Lichtinduzierter Energie- und Ladungstransfer in geordneten Molekülaggregaten**

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

Dienstanschrift: **Fritz-Haber-Institut** **Hahn-Meitner-Institut**  
**Abt. PC** **Abt. CD**  
**Faradayweg 4-6** **Glienicker Str. 100,**  
**14195 Berlin** **14109 Berlin**

Kommunikation: Tel: 0049 30 8062 2200 Fax: 0049 30 8062 2434  
e-mail: Willig@HMI.de

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

Keywords: **electron transfer, TiO<sub>2</sub>, AgBr, Perylene, J-Aggregate**

### **Survey of results from the years 1995-1998**

In the last three years the major topic was photo-induced electron-transfer from large chemisorbed organic chromophores into the conduction band of semiconductors. This is the primary process in the photographic process and also in a new efficient dye-sensitized electrochemical solar cell. Suitable organic chromophores were chemically modified and specific semiconductor electrodes were prepared to facilitate clear cut experimental results. A nano-crystalline sponge-like anatase TiO<sub>2</sub> electrode was prepared that can accommodate many adsorbed chromophore units thus leading to strong transient absorption signals. The perylene chromophore was modified such that dimer formation was prevented by bulky side groups and strong adsorption achieved via a chemical anchor group. The first excited singlet of the perylene chromophore was the donor in the system and the conduction band of anatase TiO<sub>2</sub> the acceptor. After wet chemistry anchoring of the chromophores on the surface of TiO<sub>2</sub> the sample was transferred to a UHV chamber where optical femtosecond spectroscopy was carried out between room temperature and 22 K. The sample behaved strictly reversible under the laser beam. Since the corresponding spectra are well separated time resolved electron transfer was measured as rise of the product state, i.e. the radical cation, and as decay of the reactant state, i.e. the excited singlet of the perylene chromophore. The two different

measurements yielded an identical time constant for electron transfer. The time constant of electron transfer was independent of temperature in this heterogeneous system down to 22 K as was expected from the validity of the broad band approximation. Time constants of 30 fs and 40 fs were measured for the perylene chromophore with two different anchor groups inserted between the rim of the chromophore and the TiO<sub>2</sub> surface. The absorption curves corresponding to the two different anchor groups showed a very different broadening compared to the spectrum of the chromophore in the gas phase or any solvent environment. This inhomogeneous broadening was much stronger than the homogeneous broadening due to the fast electron transfer times. When attached to the shorter anchor group the chromophore was exposed to a greater variation in the local fields and thus the respective spectrum showed a greater inhomogeneous broadening.

The second experimental model system was J-aggregates (minute ordered solid) of a commercially employed dye adsorbed on the (111) surface of AgBr. The time-constant of electron transfer was determined from time-resolved fluorescence and dye bleaching measurements in dependence on temperature. Temperature dependence was found in accordance with phonon occupancy. Electron transfer was slightly temperature activated since the donor level of the dye aggregate was located slightly below the conduction band edge of AgBr. The ground state oxidation potentials of dye monomers and J-aggregates were determined with optically probed electrochemistry. Energetic data obtained with different experimental methods were added up to yield the energetic position of the lower edge of the AgBr conduction band at -1.2 eV (NHE) in good agreement with data available in the literature.

Electron transfer in the above two different experimental model systems did not follow the conventional Marcus-Levich-Jortner picture of thermally activated electron transfer. In the first case electron transfer from adsorbed dye molecules occurred much faster than the redistribution of vibrational excess energy. In the second case the electron donor was a solid state type dye species, i.e. J-aggregate, where excitons and charge carriers do not couple to the intramolecular vibrational modes but only to low energy solid state type phonons. Accordingly, the reorganisation energy remained negligible in this case.

## Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1995 - 1998

Im Berichtszeitraum wurde die Geschwindigkeit des photoinduzierten Elektron-Transfers aus adsorbierten organischen Chromophoren in das Leitungsband eines Halbleiters untersucht. Dies ist der Primärprozeß sowohl in der Ag/Br-Photographie als auch in einer neuartigen Farbstoff-Injektionssolarzelle. Zum Studium dieser Elektron-Transfer-Reaktion wurden geeignete Modellsysteme hergestellt bzw. ausgewählt. Ein System bestand aus einer porösen  $\text{TiO}_2$ -Schicht mit großer Oberfläche als Akzeptor und darauf adsorbierten Perylenchromophoren, die im ersten angeregten Singulettzustand als Elektronendonatoren wirken. Das Donorniveau des angeregten Chromophors liegt auf der Höhe des Leitungsbands im  $\text{TiO}_2$ . Eine Substitution des Perylenchromophors mit einer Ankergruppe ermöglichte eine starke Adsorption auf der Oberfläche von  $\text{TiO}_2$ . Eine weitere Substitution mit zwei voluminösen Seitengruppen verhindert die Bildung von Dimeren, so daß die Chromophoren nur als Monomere an der Oberfläche vorliegen. Um den komplizierenden Einfluß von Solvensmolekülen auszuschalten, wurden die Proben nach der Präparation in eine UHV-Kammer transferiert. Dort erfolgte die optische Femtosekunden-Spektroskopie zwischen Raumtemperatur und 22 K. Das System verhielt sich im UHV reversibel unter Laserbestrahlung. Aufgrund der guten spektralen Trennung konnte die Geschwindigkeit des Elektron-Transfers sowohl aus dem zeitlichen Abfall der Absorption des angeregten (Reaktanden-) Zustands als auch aus dem zeitlichen Anstieg der Absorption des oxidierten (Produkt-) Zustands bestimmt werden. Aus beiden Messungen ergab sich eine identische Zeitkonstante für den Elektronen-Transfer. Da der erste angeregte Singulettzustand des Perylens etwa 0,5eV über der Leitungsbandunterkante liegt, zeigte die Geschwindigkeit des Elektronen-Transfers erwartungsgemäß keine Abhängigkeit von der Temperatur. Für den Perylenchromophor auf  $\text{TiO}_2$  Anatas wurde bei zwei verschiedenen langen Ankergruppen eine Elektrontransferzeit von 40 fs bzw. 30 fs gemessen. Stationäre Absorptionsspektren zeigten bei 2 K eine unterschiedlich starke Verbreiterung der spezifischen Schwingungsbanden des Perylens, die in beiden Fällen weit über die homogene Verbreiterung entsprechend 40 fs bzw. 30 fs Elektrontransferzeit hinausgingen. Die unterschiedliche inhomogene Verbreiterung wird durch die unterschiedlichen Ankergruppen hervorgerufen. Dazu kann sowohl eine spezifische Auswahl von unterschiedlichen Adsorptionsplätzen durch die beiden verschiedenen

Ankergruppen beitragen als auch deren unterschiedliche Länge und unterschiedliches lokales Potential. Entsprechend wurde mit der kürzeren Ankergruppe, bei der der Perylenchromophor stärker den unterschiedlichen lokalen Feldern ausgesetzt ist, eine größere inhomogene Verbreiterung gefunden als mit der längeren Ankergruppe.

Als zweites experimentelles Modellsystem wurden J-Aggregate von kommerziell in der Photographie verwendeten Farbstoffen auf AgBr Mikrokristallen ausgewählt. Hier wurde die Geschwindigkeit des Elektrontransfers aus dem zeitlichen Abfall der Fluoreszenz sowie der Ausbeute für das Ausbleichen der adsorbierten J-Aggregat-Fluoreszenz zwischen Raumtemperatur und 4 K bestimmt. Durch Anpassen einer Phononbesetzung konnte die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Für die untersuchten J-Aggregate geschah die Elektroneninjektion bergauf in das Leitungsband von AgBr und nahm schwach mit steigender Temperatur zu. Mit optisch detektierter zyklischer Voltametrie wurde das Oxidationspotential bestimmt, erstens für das Farbstoffmonomer in Lösung und zweitens für das J-Aggregat adsorbiert auf einer Platin-Elektrode. Eine Addition der mit verschiedenen Meßmethoden gewonnenen Energiedaten führte sowohl beim Monomer als auch beim J-Aggregat zu einem nahezu identischen Wert für die Unterkante des Leitungsbands im AgBr bei -1.2 V (NHE), wobei letzterer gut mit Angaben in der Literatur übereinstimmte.

In den beiden verschiedenen experimentellen Systemen, in denen in diesem Projekt heterogener Elektrontransfer untersucht wurde, konnte die bekannte Theorie für nicht-adiabatischen, aktivierten Elektrontransfer nach Levich-Jortner-Marcus nicht zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse angewandt werden. Im ersten Fall verlief der ultraschnelle Elektrontransfer aus den adsorbierten, monomeren Perylenchromophoren aktivierungsfrei und war schneller als die Umverteilungszeit der Schwingungsenergie im Chromophoren. Im zweiten Fall war der langsamere Elektrontransfer aus den adsorbierten J-Aggregaten nicht an die intramolekularen Schwingungen gekoppelt und zeigte eine Aktivierungsenergie entsprechend der temperaturabhängigen Besetzung eines kollektiven Festkörperphonons im J-Aggregat.

**Bericht aus dem letzten Berichtszeitraum (01.01.1995 - 31.12.1998)**

(Schwarzburg, Burfeindt, Trösken, Hannappel, Mahrt, Storck, Willig)

Extrem schneller Elektrontransfer geschieht vom besetzten Orbital eines Moleküls zu unbesetzten elektronischen Zuständen eines Festkörpers sobald der Abstand hinreichend klein wird. Wenn letzterer sehr klein wird, wie z.B. im Falle von kleinen Molekülen nahe einer Metalloberfläche, so fällt die Transferzeit in den Bereich weniger fs /1/ und kann nicht mehr direkt mit Laserspektroskopie zeitaufgelöst werden. Mit größer werdendem Abstand verlängert sich die Elektrontransferzeit. Zeitaufgelöste Experimente zum Elektrontransfer von kleinen Molekülen an Metalloberflächen werden daher gerne mit dazwischengeschobenen dielektrischen Adsorptionsschichten wie z.B. Alkanketten durchgeführt /2/. Besser definierte Abstände kann man durch das Einführen von an der Festkörperoberfläche chemisorbierten Abstandsgruppen erreichen, die kovalent an einen Chromophor gebunden sind. Im Rahmen des Projekts B5 wurde der photoinduzierte Elektron-Transfer aus adsorbierten Farbstoffen in das leere Leitungsband eines Halbleiters untersucht. Dies ist der Primärprozeß in der Ag/Br-Photographie /3/ und in der farbstoffsensibilisierten Solarzelle /4/. Theoretische und experimentelle Ergebnisse haben gezeigt, daß für eine zuverlässige Messung eines solchen Prozesses Femtosekunden-Zeitauflösung notwendig ist /BHS 96/. In diesem Projekt wurde mittels optischer Femtosekunden Laserspektroskopie der fundamentale Elektron-Injektionsprozeß an mehreren Modellsystemen untersucht. Als definiertes Monomersystem wurde ein modifizierter Perylenchromophor mit Abstandsgruppe als Donatormolekül und TiO<sub>2</sub> als Halbleiter gewählt. Der erste angeregte Singulettzustand des Perylenmoleküls liegt energetisch deutlich oberhalb der Leitungsbandkante des TiO<sub>2</sub>-Halbleiters, so daß eine große Anzahl möglicher Akzeptorzustände innerhalb eines weiten Energiebereichs existiert. Es gibt dann keinen Einfluß der Franck-Condon-Faktoren zwischen dem Reaktanden und dem Produkt, und die Elektroninjektion wird temperaturunabhängig /Wil 95/. Dies stellt eine Vereinfachung gegenüber einem Donator-Akzeptor-Molekülpaar dar. Bei letzterem muß die Energie des Akzeptor- und Donatorniveaus bezüglich der Reorganisationsenergie genau angepaßt sein, damit der Prozeß nahezu temperaturunabhängig wird /Wil 95/.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, eignet sich das Perylenmolekül besonders gut als Modellsystem für die spektroskopische Untersuchung der Elektroninjektion. Das Absorptionsspektrum des Grundzustands, des angeregten und des oxidierten Zustands zeigt relativ schmale Banden, die

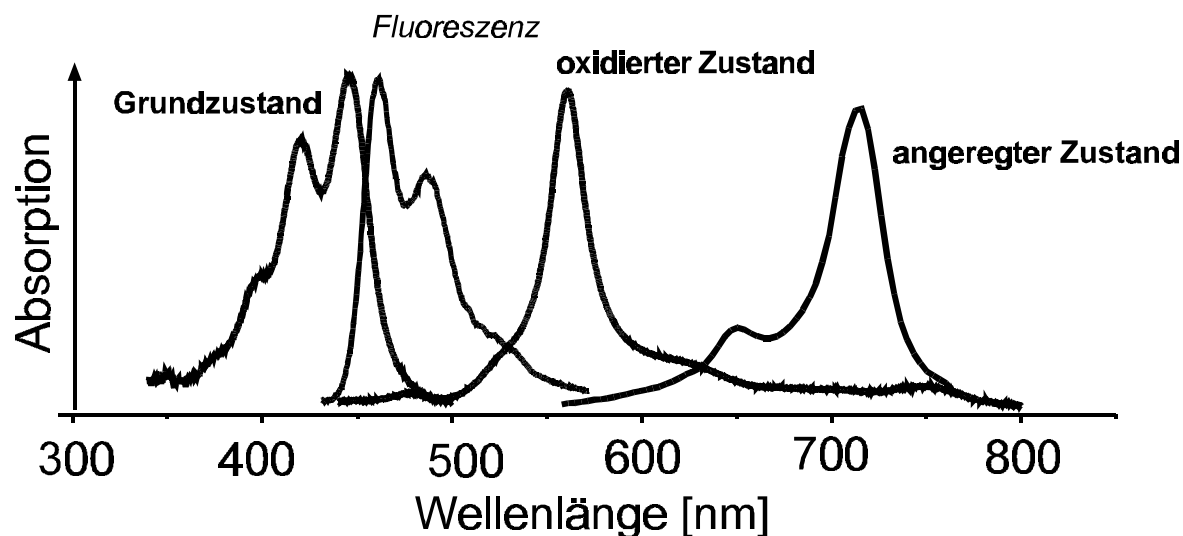


Abb. 1: Stationäres Absorptionsspektrum vom Perylenchromophor im Grund-, oxidierten und im angeregten Zustand. Ebenfalls gezeigt ist das Fluoreszenzspektrum.

spektral deutlich voneinander getrennt sind. Der Perylenchromophor wurde chemisch so modifiziert, daß er über eine Ankergruppe an eine  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche gebunden werden kann. Um die Bildung von Dimeren oder größeren Aggregaten auf der Oberfläche zu verhindern, wurde er mit zwei voluminösen Tertiärbutyl-Gruppen als „Abstandhalter“ kovalent verknüpft [BHS 96]. Es wurden Perylenmoleküle mit zwei unterschiedlichen Ankergruppen synthetisiert.

Bei der 2,5-Di-tertiär-butyl-perylen-9-methyl-phosphonsäure (Dye I) wird der Abstand zwischen  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche und Chromophor durch die bindende Phosphonsäure-Gruppe und eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe bestimmt. Im Fall der 2,5-Di-tertiär-butyl-perylen-9-Carbonsäure (Dye II) ist die Carbonsäuregruppe direkt an den Perylenchromophor gebunden, so daß der Abstand geringer ist.

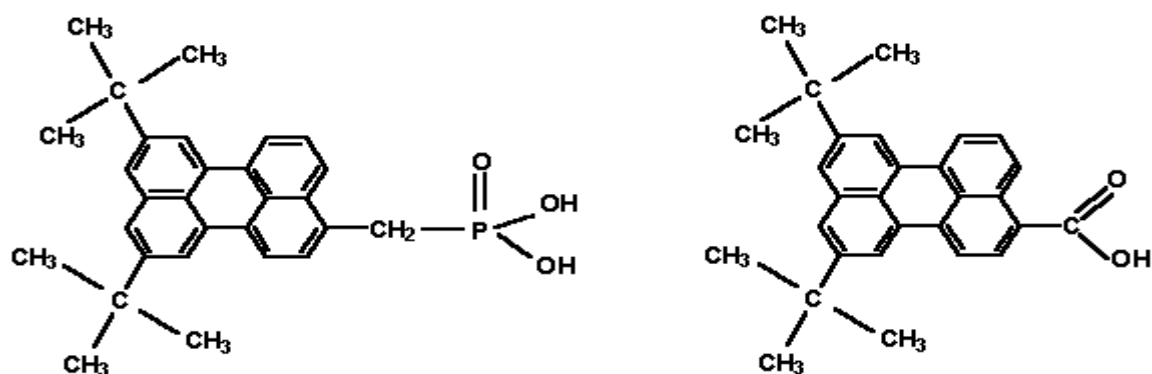


Abb. 2

Dye I

Dye II

Als Akzeptorhalbleiter wurden nanostrukturierte Anatas TiO<sub>2</sub>-Filme verwendet. An der um mehr als einen Faktor 500 gegenüber einem Einkristall vergrößerten Oberfläche einer solchen schwammartigen TiO<sub>2</sub>-Schicht (Dicke etwa 4µm) liefert die große Zahl von adsorbierten Farbstoffmolekülen ein Meßsignal ausreichender Intensität. Nach der Adsorption des Farbstoffs am Halbleiter aus der Lösung wurde die Probe möglichst schnell in eine UHV-Kammer gebracht. Dies gewährleistet eine definierte Umgebung, in der eine Zerstörung von Farbstoffmolekülen durch Nebenreaktion mit Lösungsmittelmolekülen ausgeschlossen werden kann. Das System verhält sich im UHV reversibel unter Laserbestrahlung.

Die Untersuchung der Dynamik des Elektron-Transfers für das oben beschriebene System erfolgte mittels Femtosekunden-Laserspektroskopie. Als Meßmethoden wurden die transiente Absorptionsspektroskopie („pump & probe“-Verfahren) und die Fluorescence-Up-Conversion eingesetzt /BHS96/. Die Absorptionsspektren der adsorbierten Farbstoffe wurden stationär gemessen. Das für die zeitaufgelöste Spektroskopie verwendete Ti-Saphir-Lasersystem liefert Femtosekunden Lichtpulse bei einer Wellenlänge von 800 - 834nm, einer Energie von 4 - 6µJ, 100 - 200kHz Repetitionsrate und einer Pulslänge von 60fs - 180fs (fwhm).

Für die Fluorescence-Up-Conversion wurde etwa 4% des Laserlicht mit Hilfe einer Glasplatte abgeteilt und zur Frequenzverdopplung in einem LBO-Kristall (Dicke 0.7mm) verwendet. Die frequenzverdoppelten Lichtpulse ( $\lambda = 414\text{nm}$ , 5nJ - 20nJ) dienten als Anregungslicht. Das Fluoreszenzlicht wurde mit Hilfe einer Reflexionsoptik kollimiert und zusammen mit dem

restlichen, zeitlich verzögerten Laserlicht ( $\lambda=828\text{nm}$ ,  $3.5\mu\text{J}$ ) in einem BBO-Kristall überlagert, der als Mischkristall diente. Nach der Trennung des hoch-konvertierten Lichts von allen anderen Strahlungsanteilen mit Hilfe eines Doppelmonochromators erfolgte die Aufnahme mit Hilfe der single-photon-counting Technik.

Für die transiente Absorptionsspektroskopie wurde ein OPA verwendet, der mit der gesamten Laserleistung betrieben wurde. Dieser liefert sowohl Weißlicht, welches als Abtastlicht diente, als auch Anregungslicht mit einer Wellenlänge von  $450\text{nm}$ . Letzteres wurde durch die Verdopplung der Frequenz des Idler-Lichts in einem BBO-Kristall bei  $900\text{nm}$  erzeugt. Typische Anregungsenergien lagen zwischen  $10$  und  $20\text{nJ}$ . Nachdem das Weißlicht die Probe passiert hatte, wurde es in einem Monochromator diskriminiert und mit einer Si-Photodiode unter Verwendung der Lock-in-Technik detektiert.



Beide Perylenderivate (Dye I und Dye II) zeigen in Lösung sehr ähnliche stationäre Absorptionsspektren, die dem Absorptionsspektrum des unsubstituierten Perylenmoleküls in Lösung bis auf eine geringe Verbreiterung der einzelnen Banden entsprechen. Die auf der

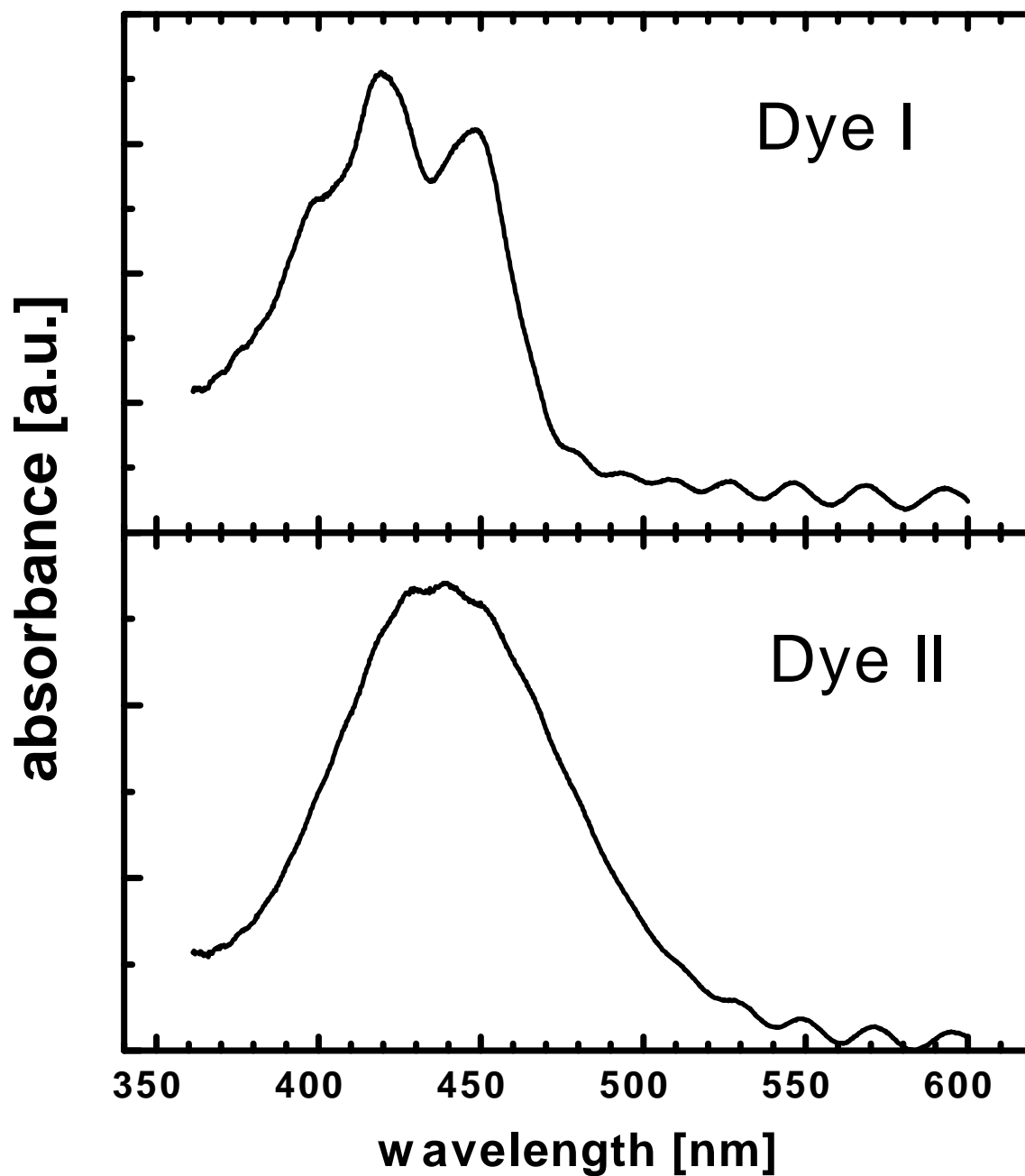


Abb. 3: Absorptionsspektren der beschichteten TiO<sub>2</sub>-Proben für Dye I (oben) und Dye II (unten)

TiO<sub>2</sub>-Oberfläche adsorbierten Moleküle weisen dagegen deutlich verbreiterte Absorptionsspektren auf (Abb. 3). Im Fall von Dye II ist die Verbreiterung so stark, daß sich praktisch keine Schwingungsstruktur mehr erkennen läßt.

Die spektrale Verbreiterung läßt sich in einen homogenen und inhomogenen Anteil zerlegen: Ein schneller Elektronentransfer führt zu einer Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Zustands und damit aufgrund der Unschärferelation zu einer Vergrößerung der homogenen Linienbreite. Bei den hier beobachteten Elektron-Transferzeiten von 40fs für Dye I und 30fs für Dye II (siehe unten) liegt die errechnete Breite bei ca. 130cm<sup>-1</sup> bzw. 180cm<sup>-1</sup>. Dieser Wert reicht nicht aus, um die starke Verbreiterung in den Absorptionsspektren von Dye I bzw. Dye II zu erklären.

Der inhomogene Anteil der Linienverbreiterung kann wie folgt beschrieben werden: In Abhängigkeit von der lokalen Umgebung bzw. der Felder am adsorbierten Chromophor verändert sich die Übergangsenergie für die Absorption aus dem elektronischen Grundzustand. Die Verteilung verschiedenartiger Adsorptionsplätze führt durch die Superposition der Absorptionsspektren der einzelnen Perylenmoleküle zu einem verbreiterten Gesamtspektrum. Da die homogene Linienverbreiterung bei beiden Farbstoffen vergleichbar gering ist (siehe oben), muß die enorme Verbreiterung des Absorptionsspektrums bei Dye II auf eine deutlich stärkere inhomogene Verbreiterung zurückzuführen sein. Zeitaufgelöste Lochbrennexperimente an beiden Systemen bestätigen diese Annahme (nicht gezeigt).

Die stärkere inhomogene Verbreiterung bei Dye II kann durch den geringeren Bindungsabstand zur TiO<sub>2</sub>-Oberfläche verursacht werden. Dadurch wirken sich Unterschiede in der dielektrischen Funktion der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche, welche für die unterschiedlichen Absorptionsenergien einzelner adsorbierter Moleküle verantwortlich ist, auf das  $\pi$ -Elektronen-System des Perylenmoleküls deutlicher aus als bei Dye I mit dem größeren Bindungsabstand. Weitere Experimente zeigen, daß Dye I stärker und selektiver auf TiO<sub>2</sub> adsorbiert ist als Dye II.

Aufgrund der guten Trennung der Spektren konnte der Elektron-Transfer-Schritt sowohl als Zerfall des Reaktanzustands über die Absorption des angeregten Zustands (Excited-State) als auch als Aufbau des Produktzustands über die Absorption des oxidierten Zustands (Kation) gemessen werden.

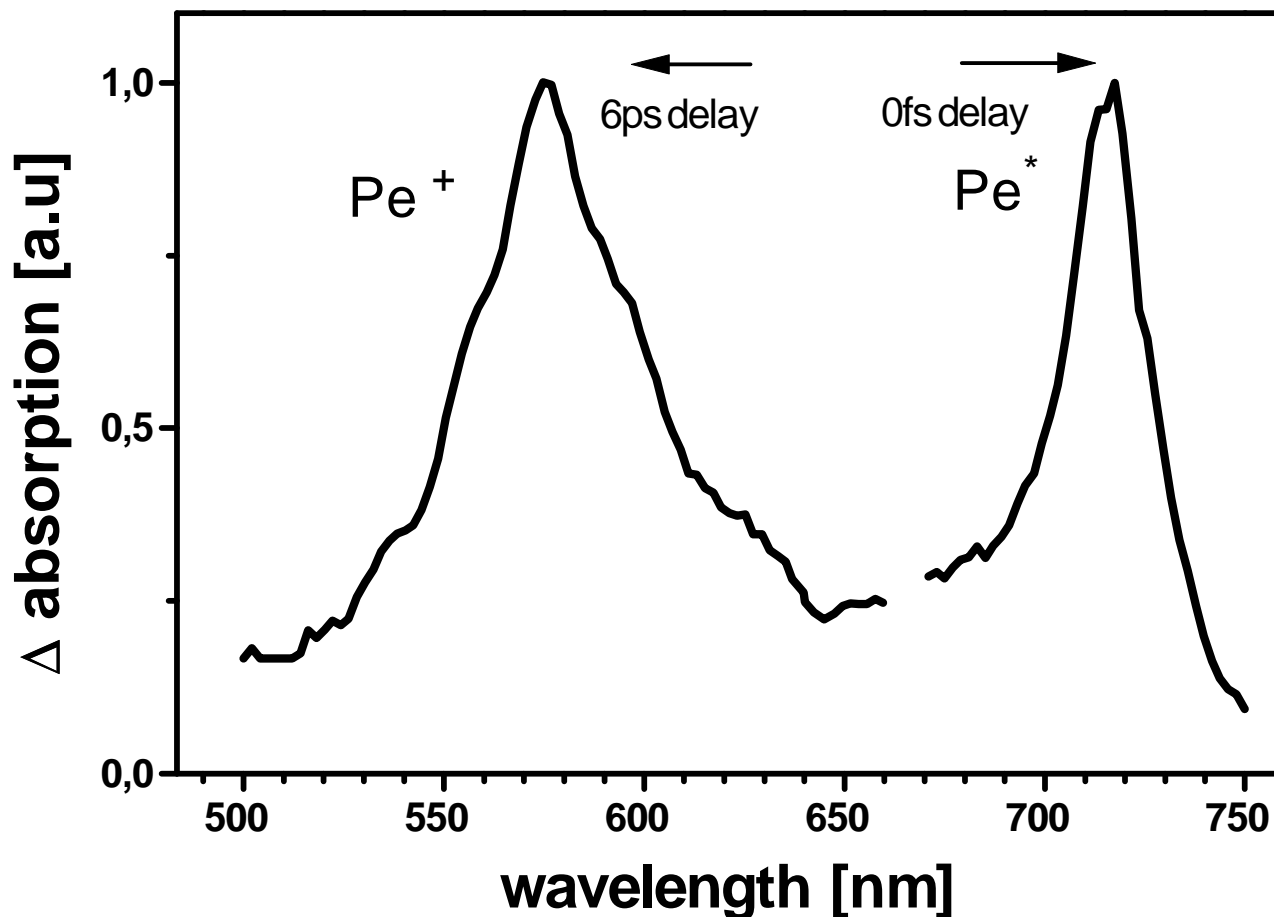


Abb. 4: Transientes Absorptionsspektrum von Dye I adsorbiert auf einer  $4\mu\text{m}$   $\text{TiO}_2$ -Schicht zu zwei verschiedenen Zeitpunkten nach dem Anregungspuls. Das Maximum der Kationabsorptionsbande ( $Pe^+$ ) und der Excited-State-Absorptionsbande ( $Pe^*$ ) befinden sich bei einer Wellenlänge von 575nm bzw. 715nm.

Das Absorptionsspektrum des adsorbierten Perylenmoleküls (Dye I) ist in Abb. 4 zu zwei verschiedenen Zeitpunkten nach dem Anregungspuls gezeigt. Deutlich ist die Absorptionsbande des angeregten Perylenmoleküls (Excited-State  $Pe^*$ ) direkt nach der Anregung, sowie die Bande des oxidierten Moleküls (Kationabsorption  $Pe^+$ ) nach 6ps zu erkennen. Das zeitliche Verhalten der Absorptionsbande des oxidierten Zustands ist in Abb. 5 bei 575nm (Maximum der Absorptionsbande) gezeigt.

In Abb. 6 ist das zeitliche Verhalten der Absorption des angeregten Zustands (Reaktanzenzustand) bei 715nm gezeigt. Der Anstieg der Kationabsorption (vgl. Abb. 5) wurde mit einer einfachen Modellfunktion simuliert. Diese besteht aus der Faltung der

Systemfunktion mit einem einfachen exponentiellen Anstieg und einem einfachen exponentiellen Zerfall. Die aus dem Fit ermittelte Anstiegszeit von 40fs (+/- 7fs) ist die Elektron-Transferzeit. Es können noch weitere schwache Komponenten mit längerer Anstiegszeit durch die relativ schnelle Rekombination verdeckt sein. Aufgrund der Stärke des

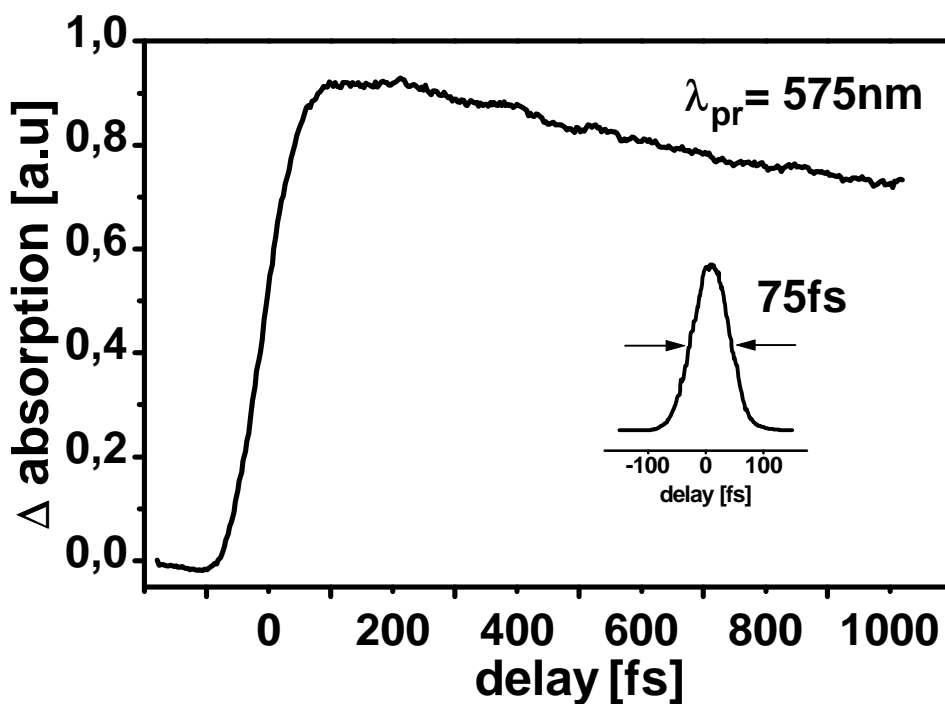


Abb. 5: Entwicklung der Absorption des Produkt (Kation) -zustands von Dye I adsorbiert auf  $TiO_2$ . Der Systempuls ist als Einschub gezeigt.

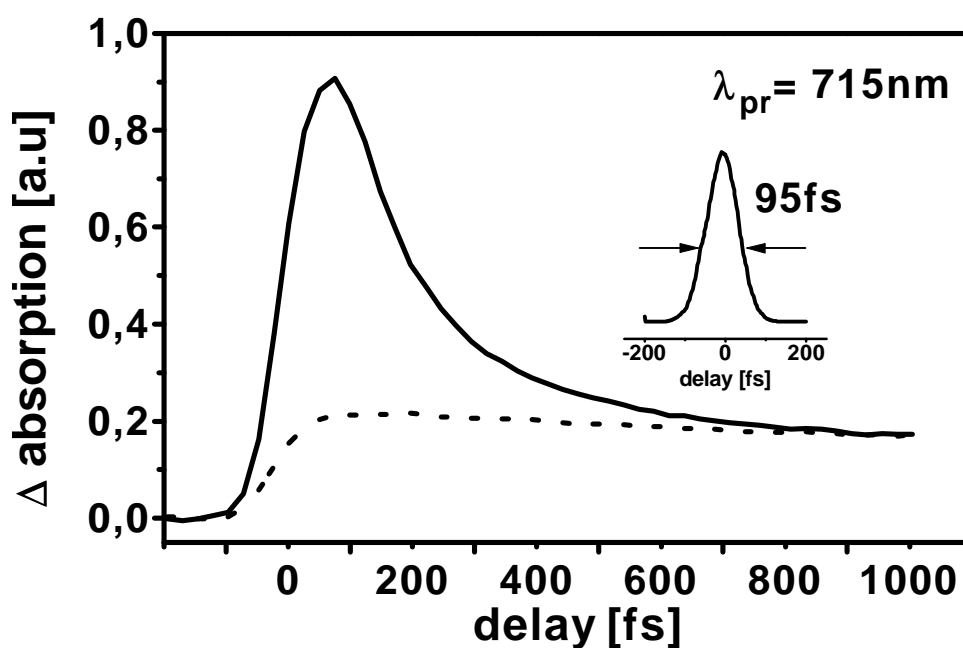


Abb. 6: Entwicklung der Absorption des Reaktanden (Excited-State) -zustands von Dye I auf  $TiO_2$ . Die gestrichelt gezeichnete Kurve mit großer Abklingzeit ist der Anteil des oxidierten Zustands bei 715nm (vgl. Abb. 1). Der Einschub zeigt die Systemfunktion.

Absorptionssignals kann aber davon ausgegangen werden, daß es sich bei dem Anstieg mit 40fs um die Hauptkomponente handelt. Ebenso wurde ein Fit für den Zerfall der Excited-State-Absorption bei 715nm durchgeführt. Abb. 1 zeigt für diese eine spektrale Überlappung mit der Kationabsorption. Das Signal bei 715nm ist die Überlagerung des Zerfalls des Reaktanzzustands und des Anstiegs des Produktzustands. Letzterer ist in Abb. 6 durch die gestrichelte Linie dargestellt. In den Fit für das Signal bei 715nm geht neben der Dynamik des Reaktanzzustands auch die Entwicklung der Kationabsorption ein. Die Zerfallskomponente des Signals bei 715nm wurde mit einer einfachen exponentiellen Funktion angepaßt. Als Zerfallskonstante wurde ein Wert von  $40\text{fs} \pm 25\text{fs}$  ermittelt. Dieser ist konsistent mit der aus dem Produktanstieg ermittelten Elektron-Transferzeit von  $40\text{fs}$  /BRZ98/.

Der Zerfall des angeregten Zustands des Chromophors läßt sich auch als Löschung der Fluoreszenz messen. Abb. 7 zeigt den Fluoreszenzzerfall bei 485nm. Erwartungsgemäß wird ein sehr schnelles Abklingen der Fluoreszenz beobachtet. Da die Systempulsbreite bei dieser Meßmethode bei 240fs lag, ist die Zeitauflösung der Fluorescence Up-Conversion-Technik hier gering. Daher kann für die Abklingkonstante nur ein Wert von 180fs als obere Grenze

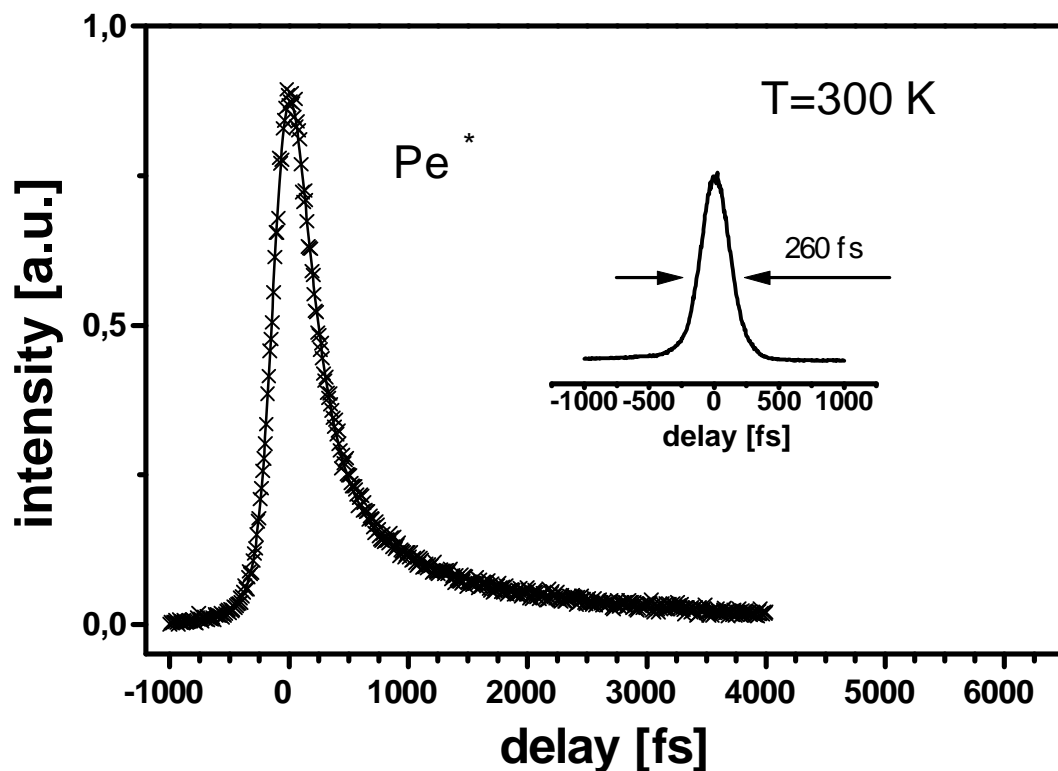


Abb. 7: Zerfall der Fluoreszenz bei 485nm. Die Systemfunktion ist als Einschub gezeigt.

angegeben werden. Das Fluoreszenzsignal liefert somit keine zusätzliche Information über die Elektron-Transferdynamik.

Mit Ausnahme der Fluoreszenz wurden die gleichen Messungen mit Dye II durchgeführt, die eine etwas kürzere Elektron-Transferzeit von 30fs ergaben. Bei scheinbar identischer Probenpräparation kann eine leichte Variation in der gemessenen Elektron-Transferzeit auftreten. Letzteres wird auf eine Variation in der präparierten Oberflächenschicht von TiO<sub>2</sub> zurückgeführt.

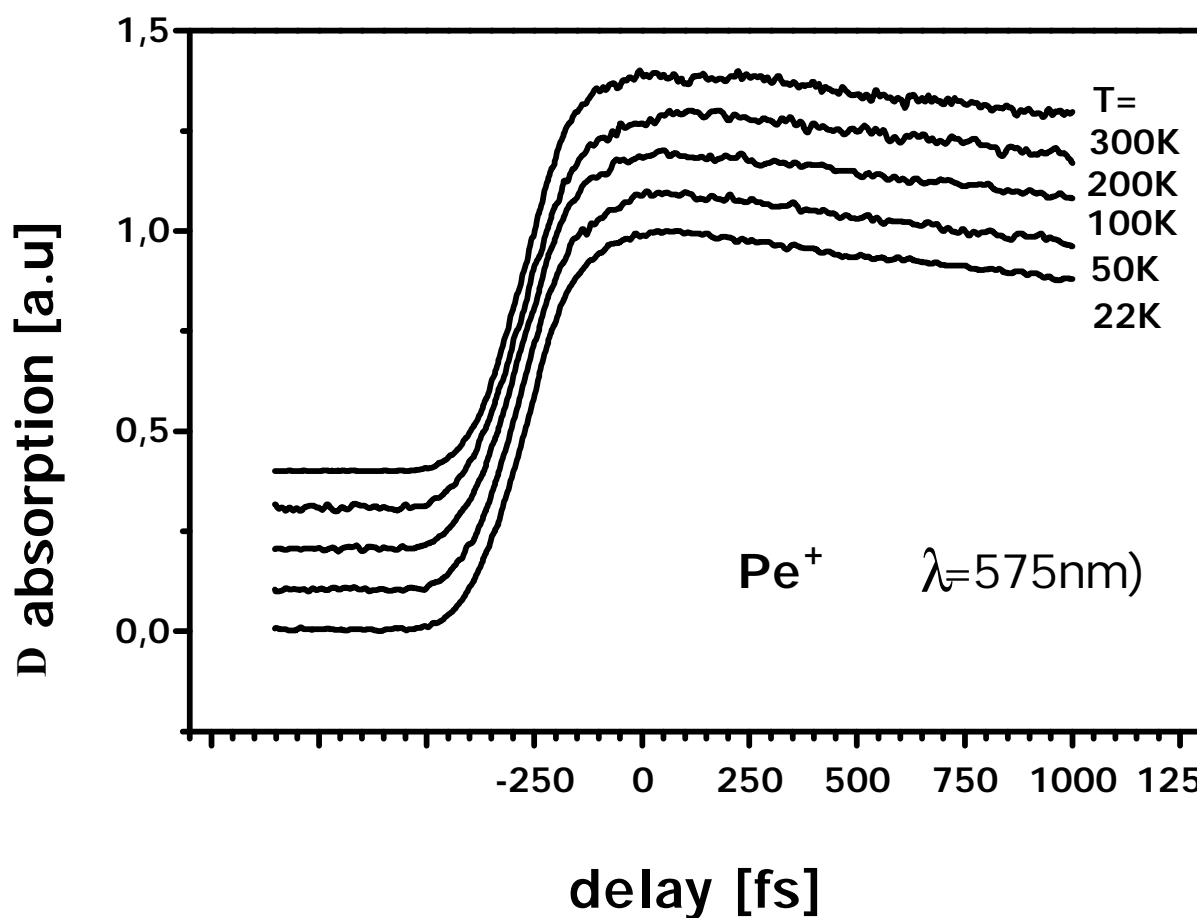


Abb. 8: Entwicklung der Kation-Absorption bei verschiedenen Temperaturen für Dye I adsorbiert auf TiO<sub>2</sub>.

Abb. 8 zeigt den Anstieg der Kationabsorption bei verschiedenen Temperaturen für Dye I. Es läßt sich keine Temperaturabhängigkeit zwischen Raumtemperatur und 22K erkennen. Die realen Proben Temperaturen können bei den tiefsten Werten etwas höher sein als die gemessenen. Die Temperaturunabhängigkeit der Elektron-Transfer-Reaktion wird für nicht-

adiabatischen Elektron-Transfer bei diesem System erwartet /Wil 95/. Bei einer breiten Energieverteilung von elektronischen Akzeptorniveaus wird der Elektron-Transfer temperaturunabhängig. Alle Franck-Condon-Faktoren stehen für die Reaktion zur Verfügung. Maßgeblich hierfür ist die Lage des Donorniveaus, das mehr als die zweifache Reorganisationsenergie oberhalb der Leitungsbandkante liegen muß. Dies bedeutet, daß sich der angeregte Donor-Zustand des adsorbierten Perylens etwa 0,5eV oberhalb der Leitungsbandkante des TiO<sub>2</sub> befindet.

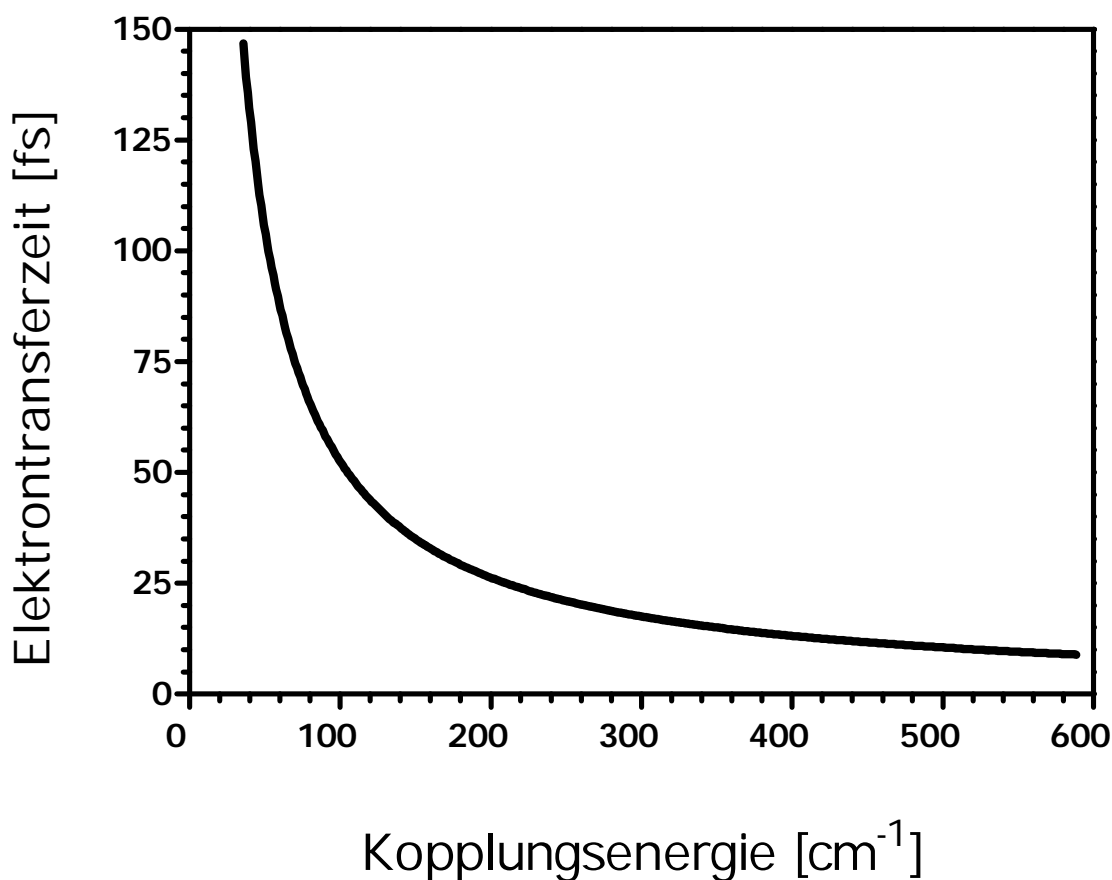


Abb.: 9 Darstellung der Elektron-Transferzeit in Abhängigkeit von der Wechselwirkungsenergie entsprechend der Unschärferelation

In Abb. 9 ist der Zusammenhang zwischen elektronischer Wechselwirkungsenergie und Elektron-Transferzeit entsprechend der Unschärferelation dargestellt, wie er aus einem einfachen theoretischen Modell abgeleitet worden ist. Die elektronische Wechselwirkungsenergie kann als homogene Linienverbreiterung des Donorniveaus

interpretiert werden. Es besteht eine stärkere Abhängigkeit der Elektron-Transferzeit von der elektronischen Kopplung im Bereich niedriger Kopplungsenergien.

Die elektronische Wechselwirkungsenergie zwischen Farbstoffmolekül und Halbleiter läßt sich aus dem Elektron-Transfer-Integral ableiten. Für die hier gemessenen Elektron-Transferzeiten von 30fs bzw. 40fs ergeben sich für reine elektronische Wechselwirkung  $130 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $180 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Werte sind zwei Größenordnungen höher, als es bisher für Donor-Akzeptor-Molekülpaare im Abstand von ca.  $5 \text{ \AA}$  angenommen wurde. Sie sollten auch für die Elektrochemie gültig sein.

Aus J-Aggregaten des Kalium-[2ethyl-[3,3'-bis[3(1propanolsulfont)]-5,5'dimethyl]-thiacarbocyanin] (Dye 5) wurde der Elektron-Transfer in AgBr-Mikrokristalle untersucht. Dieser Prozeß ist für die Photographie von Bedeutung, da das transferierte Elektron im AgBr von  $\text{Ag}^+$ -Ionen eingefangen wird und damit zur Bildung eines Silberkeims und schließlich zur Schwärzung des Films führt.

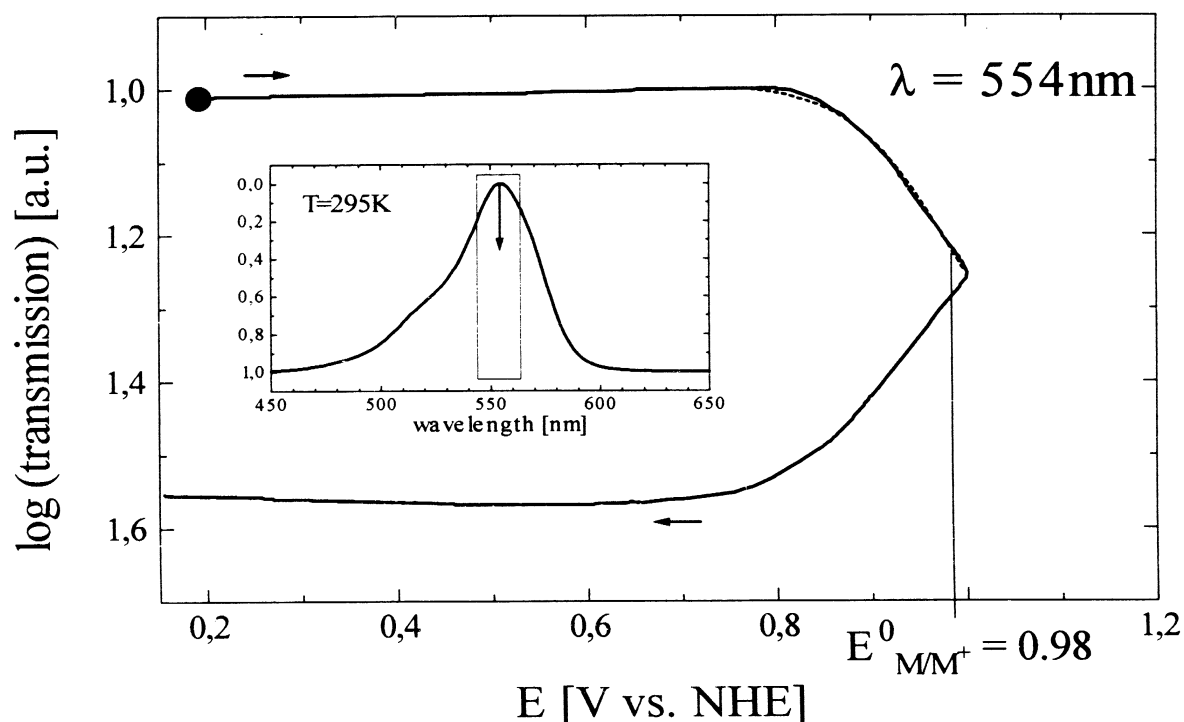


Abb. 10: ODCV einer Dye 5 -Lösung in Acetonitril. Transmissionsspektrum der verwendeten Lösung (Einsatz). Durch Anlegen einer äußeren Spannung werden die Monomere irreversibel oxidiert und deren Absorption nimmt ab. Die gestrichelte Kurve zeigt einen Fit, der für das Oxidationspotential einen Wert von  $E^0=0,98\text{V}$  (vs. NHE) liefert.



Abb. 10 zeigt die Transmissionsabhängigkeit im Maximum der stationären Absorption (554nm) des Dye5-Monomers in Lösung in Abhängigkeit von der angelegten Spannung bei einer Scan-Rate von 5mV/s. Bei der gestrichelten Kurve handelt es sich um einen Fit nach einem Modell für eine irreversible Redox-Reaktion in der stationären Polarographie. Das optische Signal entspricht hier einer Integration des Stroms. Es wurde ein Oxidationspotential von  $E^0=0,98V$  (vs. NHE) bestimmt, das gut mit dem über Second Harmonic Alternating Current Voltametry (SHAV) gemessenen Wert von 0,993V (NHE) übereinstimmt.

Für die Messungen an den J-Aggregaten von Dye 5 erfolgte die Präparation der Aggregate auf einer Platinoberfläche. Zur optischen Transmissionsmessung wurde das eingestrahlte Licht an der Platinoberfläche reflektiert, so daß es vor der Detektion zweimal durch die auf dessen Oberfläche befindlichen J-Aggregate dringt. Abb. 11 zeigt die ODCV der J-Aggregate auf Platin im Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 660nm.

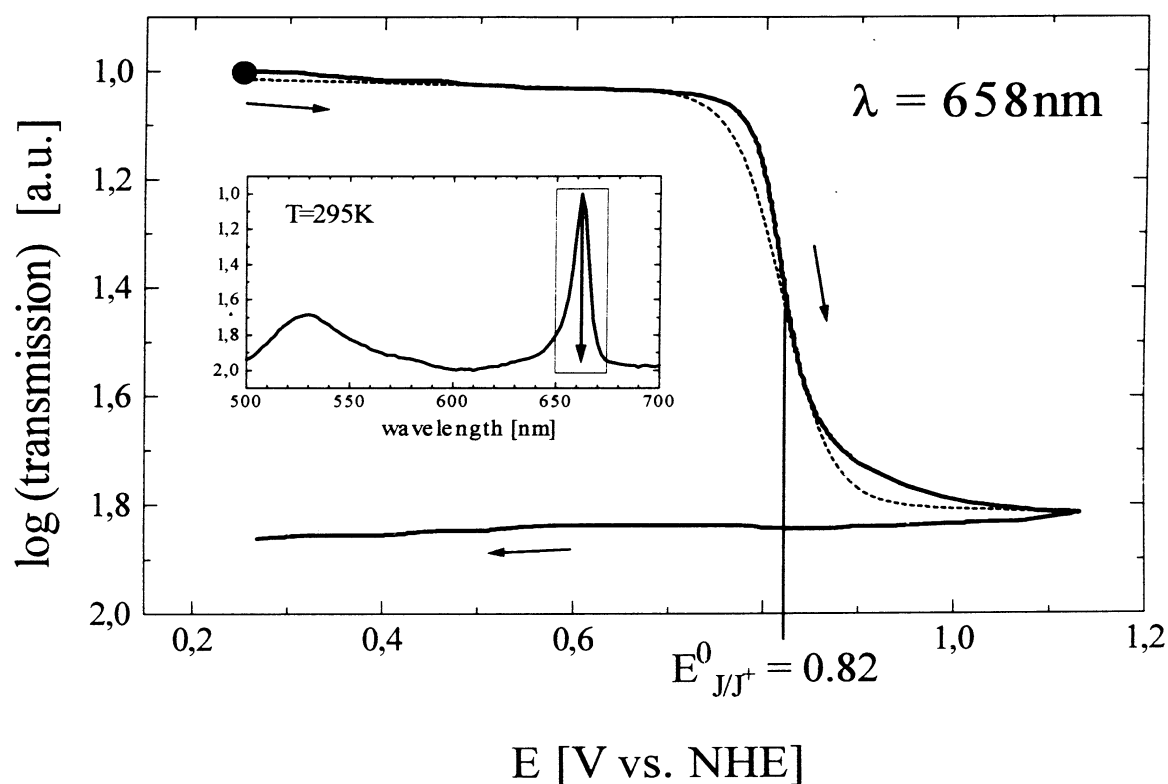


Abb. 11: ODCV von J-Aggregaten auf Platin in LiCl-Lösung im Absorptionsmaximum bei 660nm (siehe eingesetztes Bild); Die gestrichelte Kurve zeigt eine Anpassung mit einem Modell.

Die gestrichelte Kurve entspricht einem einfachen Modell, nach dem die Elektronenbesetzung im Metall und in den adsorbierten Molekülen im Gleichgewicht ist. Da die Reaktion jedoch irreversibel verläuft, kann dieses Modell nur als grobe Näherung dienen. Zur Bestimmung des Oxidationspotentials reicht es aus. Es ergibt sich für  $E^0$  ein Wert von 0,82V(NHE). Bei hinreichend negativer Spannung konnten die J-Aggregate vollständig regeneriert werden.

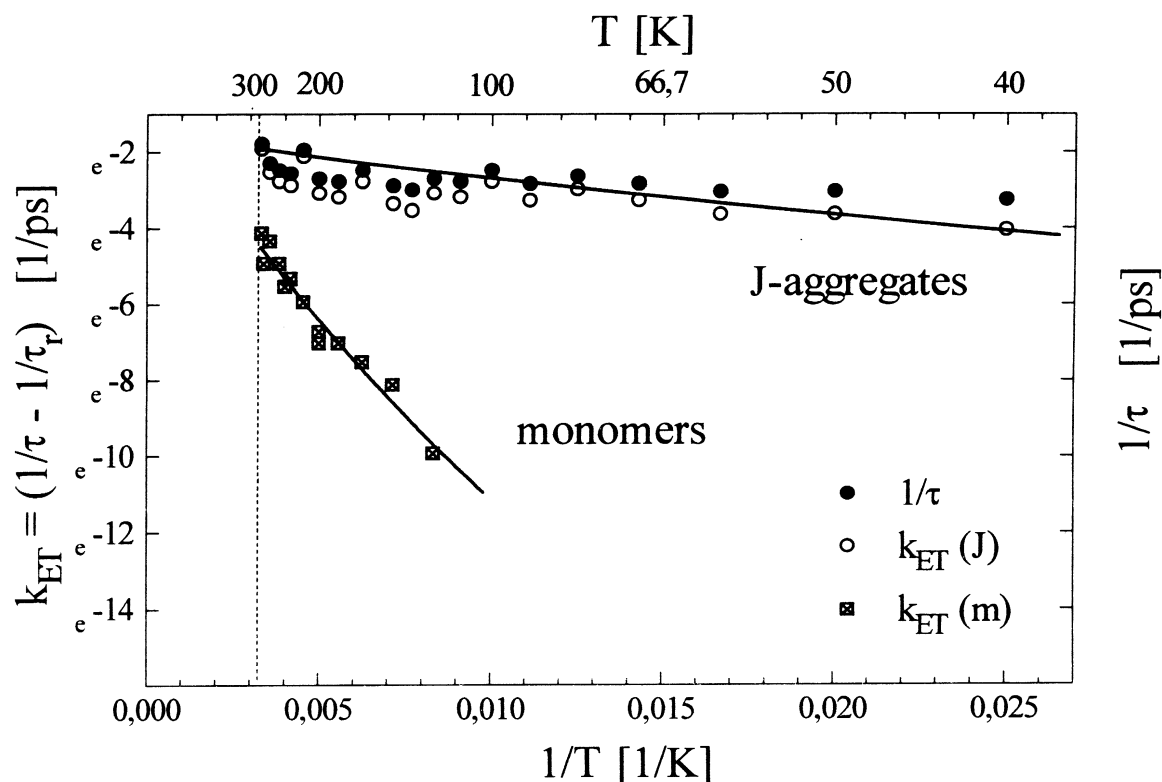


Abb. 12: Elektron-Transferraten vom Monomer und J-Aggregat in AgBr bei verschiedenen Temperaturen

Für das auf AgBr adsorbierte J-Aggregat des Dye5 und einen verwandten Farbstoffs Dye3 wurden durch zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen die Elektron-Transferzeiten bestimmt. In Abb. 12 sind die ET-Ratenkonstanten  $k_{ET}$  bei verschiedenen Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur gezeigt. Mit Hilfe eines Modells wurde ermittelt, daß der langsame Elektrontransfer aus den adsorbierten J-Aggregaten nicht an die intramolekularen Schwingungen koppelt. Die Aktivierungsenergie ergab sich als die temperaturabhängige Besetzung eines kollektiven Festkörperphonons im J-Aggregat.

Durch die Kombination der mit der ODCV gewonnen Oxidationspotentiale mit den Ergebnissen der stationären und zeitaufgelösten spektroskopischen Messungen läßt sich die

Leitungsbandunterkante des AgBr bestimmen und somit die Konsistenz der einzelnen Messungen überprüfen.

Addiert man die aus stationären spektroskopischen Daten bestimmte Anregungsenergie zum Oxidationspotential im Grundzustand, so ergibt sich für das Oxidationspotential des Monomers (Dye 5) auf AgBr im angeregten Zustand  $E_{M^*/M^+}^{\text{ox}} = -1,20\text{eV}$  und für dessen J-Aggregat  $E_{J^*/J^+}^{\text{ox}} = -1,08\text{eV}$ . In Abb. 13 sind die Oxidationspotentiale im Grund- und angeregten Zustand für Dye 3, Dye 5 und das Dye 5-J-Aggregat bei Raumtemperatur gezeigt, sowie zum Vergleich die Bandkanten von AgBr (rechts).

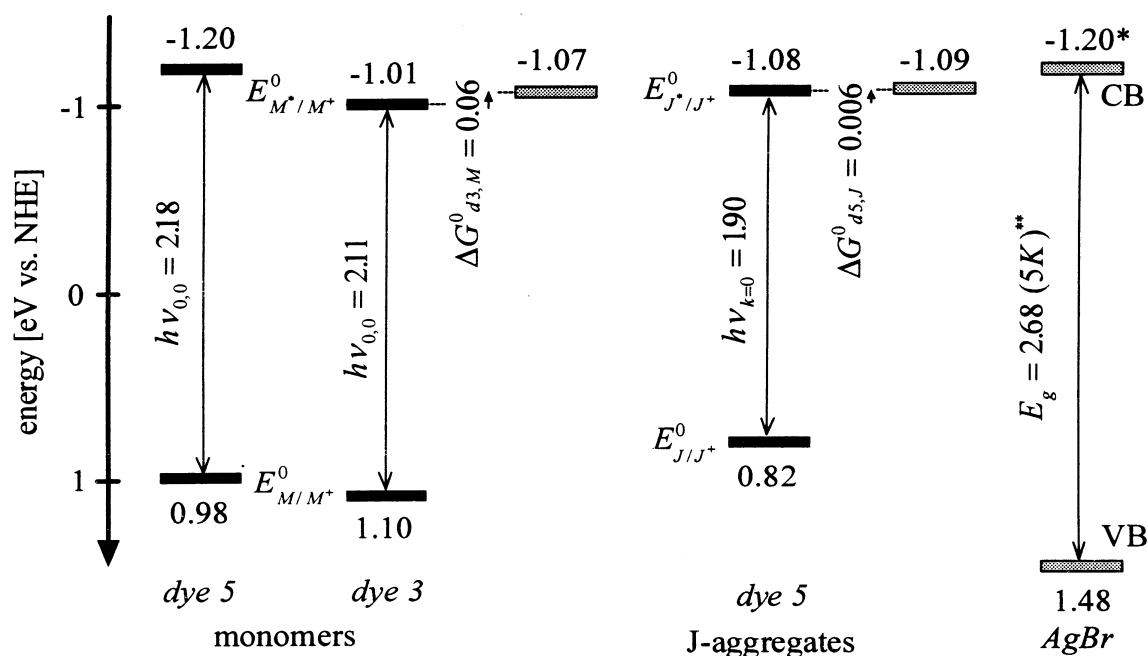


Abb. 13: Oxidationspotentiale im Grund- und angeregten Zustand

Im J-Aggregat ist gegenüber dem Monomer die reduktive Verschiebung des Oxidationspotentials im Grundzustand geringer als die Rotverschiebung der Anregungsenergie. Für Dye 3 wurde eine Anregungsenergie von 2,11eV bestimmt und für das Oxidationspotential in Lösung ein Wert von  $E_{D3,M}^{\text{ox}} = 1.099\text{V}$  (NHE) der Arbeit von Lenhard entnommen [5]. Aus der Temperaturabhängigkeit des Elektron-Transfers (siehe oben) ergibt sich die freie Standardreaktionsenthalpie für das Dye 3-Monomer zu  $\Delta G_0 = 63\text{meV}$  (Bergaufreaktion). Der Wert liegt für das Dye 5-J-Aggregat bei  $\Delta G_0 = 6\text{meV}$ . An Dye5-Monomeren wurden keine

zeitaufgelösten Messungen durchgeführt, so daß für diese Spezies kein Wert vorliegt. Addiert man die Standardreaktionsenthalpie zu den Energien der angeregten Zustände, so erhält man für die Leitungsbandunterkante des AgBr  $E_{\text{AgBr}}^{\text{CB}} = -1.07\text{eV}$  (NHE) aus den Daten des Dye3-Monomers und  $E_{\text{AgBr}}^{\text{CB}} = -1.09\text{eV}$  (NHE) aus den Daten der Dye5-J-Aggregate. Dieser aus der Kombination zweier verschiedener Meßmethoden gewonnene Wert steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur /6/. Dort gibt der Autor für die Energie des Leitungsbands einen Wert von  $E_{\text{AgBr}}^{\text{CB}} = 3,30\text{eV}$  im Vakuum bei Raumtemperatur an. Mit der Umrechnung von der elektrochemischen Skala mit  $4,5\text{eV}$  (Vakuum) = 0V (NHE) ergibt sich  $E_{\text{AgBr}}^{\text{CB}} = -1,20\text{eV}$  (NHE).

#### Literatur

- 1 P. Nordlander, J.C. Tully, Phys. Rev. Lett. **61**, 990 (1988); A.G. Borisov, R. Zimny, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, Phys. Rev. A **53**, 2457 (1996)
- 2 N.-H. Ge, C. M. Wong, R. L. Lingle Jr., J. D. McNeill, K. J. Gaffney, C. B. Harris, Science **279**, 202 (1998)
- 3 The theory of the photographic process, 4.-th Edition, ed. T. H. James, Macmillan Publishing Co., New York 1977
- 4 M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphrey-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. **115**, 6382 (1993)
- 5 J. Lenhard, J. Imag. Sci. **30**, 27 (1986)
- 6 C. R. Berry, J. Photogr. Sci. **18**, 169 (1970); Photogr. Sci. Eng. **13**, 93 (1975)

#### Material zum Teilprojekt

##### Publikationen

##### 1995

- Trö 95 B. Trösken  
*Elektrontransfer im photographischen Primärprozeß*  
Dissertation, TU-Berlin (1995)
- TWS 95a B. Trösken, F. Willig, K. Schwarzburg, A. Ehret, and M. Spitler  
*Electron transfer quenching of excited J-aggregate dyes on AgBr microcrystals between 300K and 5K*  
J. Phys. Chem. **99**, 5152 (1995)

TWS 95b B. Trösken, F. Willig, K. Schwarzburg, A. Ehret, and M. Spitler  
*Experiments concerning the primary step in photography. Excited J-aggregates on AgBr microcrystals*  
Advanced Materials **7**, 448 (1995)

Wil 95 F. Willig  
*Dye-sensitized electron injection into semiconductor electrodes, chapter V*  
Surface Electron Transfer Processes, R.J.D. Miller, G. McLendon, A. Nozik, W. Schmickler, and F. Willig, VCH, New York, p.167-309 (1995)

### 1996

BHS 96 B. Burfeindt, Th. Hannappel, W. Storck, and F. Willig  
*Measurement of temperature-independent femtosecond interfacial electron transfer from an anchored donor to a semiconductor as acceptor*  
J. Phys. Chem. **B 100**, 16463 (1996)

### 1997

HBS 97 Th. Hannappel, B. Burfeindt, W. Storck, and F. Willig  
*Measurement of ultrafast photo-induced electron transfer from chemically anchored Ru-dye molecules into empty states in a colloidal anatase TiO<sub>2</sub> film*  
J. Phys. Chem. **B 101**, 6799 (1997)

SEK 97 M. Spitler, A. Ehret, R. Kietzmann, F. Willig  
*Energetic Threshold for Spectral Sensitization of AgBr by Monomeric Cyanine Dyes*  
J. Phys. Chem. **B 101**, 2552 (1997)

WBS 97 F. Willig, B. Burfeindt, K. Schwarzburg, Th. Hannappel, and W. Storck  
*Experimental results and basic considerations concerning injection and transport of electrons in the dye-sensitized colloidal sponge-type anatase TiO<sub>2</sub> electrode*  
Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci.) **109**, 415 (1997)

WiS 97 F. Willig and M. Spitler  
*Energetics and Dynamics of Sensitized Dyes on Silver Halide Surfaces*  
J. Imaging Science a. Technology **41**, 272 (1997)

### 1998

BHZ 98 B. Burfeindt, T. Hannappel, C. Zimmermann, B. Trösken, S. Ramakrishna, W. Storck, and F. Willig  
*Time-resolved electron injection from adsorbed dyes into AgBr and other wide band gap semiconductors*  
Proceedings of ICPS-98, 160 (1998)

- BRZ 98 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*  
Ultrafast Phenomena XI, eds. T. Elsaesser, J.G. Fujimoto, D.A. Wiersma, W. Zinth, 636 (1998)
- BZR 98 B. Burfeindt, C. Zimmermann, S. Ramakrishna, T. Hannappel, B. Meißner, W. Storck, and F. Willig  
*Femtosecond electron transfer from the excited state of chemically anchored chromophores into the empty conduction band of nan-crystalline sponge-like TiO<sub>2</sub> films*  
Z. physikal. Chemie, in print
- HZM 98 T. Hannappel, C. Zimmermann, B. Meissner, B. Burfeindt, W. Storck, and F. Willig  
*Reply to the Comment on „Measurement of ultrafast photo-induced electron transfer from chemically anchored Ru-dye molecules into empty states in a colloidal anatase TiO<sub>2</sub> film“*  
J. Phys. Chem. **B 102**, 3651 (1998)
- WTS 98 F. Willig, B. Trösken, and K. Schwarzburg  
*Photo-electrochemical measurement of the oxidation potential of J-aggregate of a thiocarbocyanine dye adsorbed on a metal electrode. Comparison with the data obtained from temperature dependent electron transfer to AgBr.*  
J. Phys Chem. to be published

#### **Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes in der Förderperiode 95-98**

Prof. F. Willig, Dr. B. Burfeindt, Dr. B. Trösken, Dr. K. Schwarzburg, Dr. T. Hannappel,  
Dr. J. Mahrt, Dr. M. Misra