Untersuchung der ultraschnellen Elektronentransferdynamik an organisch/anorganischen Grenzflächen unter Einsatz von Femtosekunden-spektroskopie im Ultrahochvakuum

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik

der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin

Antje Neubauer

geboren am 19. April 1978 in Königs Wusterhausen

Gutachter: Prof. Dr. Christian Pettenkofer

Gutachter: Prof. Dr. Dieter Schmeißer

Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Rettig

Tag der mündlichen Prüfung: 16.06.2009

Wenn man’s nur versucht, so geht’s.

Das heißt: mitunter, doch nicht stets.

Wilhelm Busch (1832-1908)

Abstract

The photoinduced heterogeneous electron transfer dynamics of organic/inorganic hybrid systems was investigated in ultra-high vacuum via fs-resolved transient absorption spectroscopy. The ultrafast injection dynamics and early recombination dynamics were of particular interest with regard to photovoltaic applications to yield ultrafast electron injection accompanied by a deceleration of recombination dynamics. For that, spectral signatures of systematically varied perylene derivative structures chemically bound to TiO_2 (anatase) colloidal films via a carboxylic acid anchor group were studied. Starting with a single C-C double bond the distance between the aromatic rings of the perylene and the carboxylic acid anchor group was successively extended towards five conjugated C-C double bonds. The change of the molecular structure was accompanied by changes of several photophysical properties. Therefore, prior to the fs-transient absorption measurements of the hybrid systems the electronic states of the dyes were studied in detail with stationary absorption and fluorescence spectroscopy in solution and with semi-empirical calculations in the gas phase. For spectral assignment of the transient absorption signals to the ground, the cationic and the excited state absorption the new experimental realization of the white light generation was essential.

For the injection dynamics the transients of the excited and cationic states absorption of the hybrid systems were analyzed by specifically taking a superposition of these two absorption bands into account. For all hybrid systems investigated here, injection times were measured to be shorter than 200 fs. These values slightly increased with increasing bridge lengths. The ultrafast electron injection was explained by strong electronic coupling between the excited state of the molecule and the electronic states of the semiconductor conduction band. This was also supported by steady-state absorption measurements of the hybrid systems in ambient atmosphere and by the semi-empirical calculations of the unbound molecules in the gas phase, the latter showing delocalization of the LUMO electron density over the entire bridge for all bridge lengths.

Early recombination dynamics was studied by the time-dependent recovery of the ground state bleaching. In contrast to the injection dynamics, a strong slowdown of the recombination dynamics was observed with increasing bridge lengths. Within the first nanosecond, the recovery of the ground state bleaching occurred to about 50, 70 and 90 per cent for the hybrid systems with one, three and five C-C double bonds, respectively. This behavior was mainly explained by an increasing spatial separation of the semiconductor and the molecular orbitals of the dye cations, which were important for the back reaction of electron transfer.

Kurzzusammenfassung

Mittels fs-aufgelöster transienter Absorptionsspektroskopie im Ultrahochvakuum (UHV) wurde die lichtinduzierte, heterogene Elektronentransferdynamik organisch/anorganischer Hybridsysteme untersucht. Im Mittelpunkt standen dabei Untersuchungen der Dynamik der Elektroneninjektion und der Rekombination in Abhängigkeit von der Struktur einer Reihe systematisch veränderter Perylenderivate, die chemisch über eine Carbonsäure-Ankergruppe auf TiO_2(Anatas)-Kolloidschichten gebunden wurden. Die molekulare Brücke zwischen der Ankergruppe und dem Perylengrundchromophor dieser Farbstoffmoleküle wurde dabei sukzessive von einer bis auf fünf konjugierte C-C-Doppelbindungen verlängert. Diese Hybridsysteme sollten im Hinblick auf photovoltaische Anwendungen die Vorteile einer schnellen Elektroneninjektion und einer langsamen Rekombinationsdynamik vereinen. Die Änderung der Struktur der Farbstoffmoleküle war verbunden mit Änderungen der photophysikalischen und elektronischen Eigenschaften der Moleküle, die im Vorfeld der transienten Absorptionsmessungen der Hybridsysteme im UHV mittels stationärer Absorptions- und Fluoreszenzmessungen in Lösung sowie mit Hilfe semiempirischer Rechnungen in der Gasphase detailliert untersucht wurden. Für die spektrale Zuordnung der Signalbeiträge des Grundzustandes, des Kations und des angeregten Zustandes für die zeitaufgelösten transienten Absorptionsmessungen der Hybridsysteme war die neue, experimentelle Realisierung eines Weißlichtaufbaus essentiell.

Unter Berücksichtigung der Überlagerung der transienten Absorptionsbanden des angeregten Zustandes und des Kations konnten für die Elektroneninjektion der untersuchten Hybridsysteme ultraschnelle Injektionszeiten mit Zeitkonstanten kleiner 200 fs bestimmt werden. Die ultraschnelle Elektroneninjektion zeigte nur eine leichte Abhängigkeit von der Länge der Brücke und konnte durch eine starke, elektronische Kopplung zwischen dem angeregten Zustand der Moleküle und dem Leitungsband des Halbleiters erklärt werden. Diese Hypothese konnte durch stationäre Absorptionsmessungen der Hybridsysteme sowie anhand semiempirischer Berechnungen der ungebundenen Moleküle in der Gasphase unterlegt werden. Letztere ergaben, dass unabhängig von der Länge der Brücke die Elektronendichte der LUMOs über die gesamte Brücke delokalisiert war.

Im Gegensatz zur Injektionsdynamik wurde eine deutliche Verlangsamung der Rekombination mit zunehmender Länge der konjugierten C-C-Doppelbindungskette beobachtet. Im Bereich bis ca. 1 Nanosekunde regenerierte sich die Besetzung des Grundzustandes auf ca. 50, 70 bzw. 90% für die Hybridsysteme mit einer, drei bzw. fünf konjugierten C-C-Doppelbindungen in der Brücke. Diese Verlangsamung der Rekombinationsdynamik wurde hauptsächlich auf einen zunehmenden räumlichen Abstand zwischen dem Halbleiter und den bei der Rekombination wechselwirkenden Molekülorbitalen der Farbstoffkationen zurückgeführt.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1
2. Physikalische Grundlagen 5
2.1. UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie von Molekülen 5
2.1.1. Photophysikalische Prozesse von Molekülen 5
2.1.2. Stationäre UV/Vis-Absorptionsspektroskopie 8
2.1.3. Stationäre Fluoreszenzspektroskopie 11
2.2. Elektronentransfer 16
2.2.1. Homogener Elektronentransfer 17
2.2.2. Heterogener Elektronentransfer 23
3. Experimentelles System und Methoden 25
3.1. Farbstoff-Halbleiter-System 25
3.1.1. Titandioxid-Halbleiter 26
3.1.2. Perylenfarbstoffe 29
3.1.3. Farbstoff-Halbleiter-Hybridsystem 37
3.2. Experimentelle Methoden 43
3.2.1. Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzmessungen 43
3.2.2. Transiente Absorptionsmessungen 44
4. Ergebnisse und Diskussion 55
4.1. Charakterisierung der Perylenderivate 56
4.1.1. Photophysikalische Eigenschaften in Lösung 56
4.1.2. Molekülkationen und angeregte Zustände in Lösung 75
4.1.3. Elektronische Zustände der ungebundenen Moleküle in der Gasphase 87
4.2. Heterogener Elektronentransfer der Hybridsysteme 103
4.2.1. Stationäre Absorptionsmessungen der Hybridsysteme 103
4.2.2. Spektrale Charakterisierung des ultraschnellen HETs 111
4.2.3. Injektionsdynamik und Rekombination 123
5. Zusammenfassung 141
6. Anhang 145
6.1. Zusätzliche experimentelle und theoretische Details 145
6.1.1. Probenpräparation der ZnO-Kolloidschichten 145
6.1.2. Absorptionsdaten in Methanol 146
6.1.3. Quantenchemische Rechnungen 147
6.2. Literaturverzeichnis 152

Abbildungsverzeichnis

1. Schematische Darstellung eines Farbstoff/Halbleiter-Hybridsystems 2
2. Jabłoński-Diagramm zur Veranschaulichung der photophysikalischen Anregungs- und Desaktivierungsprozesse 7
3. Aktivierungsmechanismen für Elektronentransferprozesse 17
4. Diabatischer und Adiabatischer Elektronentransfer 19
5. Energieprofil einer Elektronentransferreaktion 19
6. Schema des heterogenen (diabatischen) Elektronentransfers von einem organischen Molekül zum Halbleiter 24
7. Einheitszellen der beiden TiO_2-Modifikationen Rutil und Anatas 27
8. REM- und TEM-Aufnahmen der TiO_2(Anatas)-Kolloide 28
9. Strukturformeln von Alizarin, Brenzcatechin und des N3-Farbstoffs 30
10. UV/Vis- und Fluoreszenzspektren von Perylen in Toluol 31
11. Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindung **DTB-Pe-mP** 33
12. Strukturformeln und Abkürzungen der untersuchten Perylenderivate 35
13. Wichtige Bindungsmoden der Carbonsäure auf Anatas-Oberflächen 38
14. Schematischer Aufbau zur Messung der fs-aufgelösten transienten Absorptionsänderung 45
15. Prismensequenz zur zeitlichen Komprimierung der Pulse 48
16. Typisches Spektrum des Weißlichtkontinuums 50
17. Schematische Anordnung im NOPA 51
18. 2D-Spektrum der Zweiphotonenabsorption eines TiO_2(Rutil)-Einkristalls mit und ohne Korrektur der Zeitnullpunktsdispersion 52
19. Korrekturkurve der Zeitnullpunktsdispersion 53
20. Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Moleküle **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** 57
21. Strukturformeln von Toluol, Dichlormethan und Methanol 59
22. Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindung **DTB-Pe-C5-Ester** 60
23. Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen **DTB-Pe-C5** und **DTB-Pe-C5m** 60
24. Stationäre Absorptionsspektren der Verbindungen **DTB-Pe-Cx** in Methanol 63
25. Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektren der Verbindung **DTB-Pe-C7** ... 68
26. Energien der Fluoreszenzbanden der Verbindungen **DTB-Pe-Cx** 70
27. Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen **DTB-Pe-Cx** 70

28. Stationäre Absorptionsspektren der Kationen **[DTB-Pe-C3e]+** und **[DTB-Pe-C3]+** in konz. Schwefelsäure 76
29. Stationäre Absorptionsspektren der Kationen **[DTB-Pe-C3e]+** und **[DTB-Pe-C3]+** in $SbCl_5$/DCM 76
30. Stationäre Absorptionsspektren von **DTB-Pe-C5** und **DTB-Pe-C11** in $SbCl_5$/DCM 78
31. Transiente Absorptionsspektren des angeregten Zustandes von Perylen, **DTB-Perylen** und **DTB-Pe-C3e** in Methanol 79
32. Transiente Absorptionsspektren des angeregten Zustandes von **DTB-Pe-C3e** in Methanol nach verschiedenen Verzögerungszeiten 80
33. Transienten der Verbindungen **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** bei 650 und 710 nm 81
34. Transiente Absorptionsspektren des angeregten Zustandes von **DTB-Pe-C3**, **DTB-Pe-C5** und **DTB-Pe-C5m** in Methanol 82
35. Transiente Absorptionsspektren des angeregten Zustandes von **DTB-Pe-C11** in Methanol nach verschiedenen Verzögerungszeiten 83
36. Transienten der Verbindung **DTB-Pe-C11** bei 660 und 710 nm 84
37. Grundzustandsabsorption, Fluoreszenz, Absorption des Kations sowie des angeregten Zustandes der Verbindungen **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** 85
38. Übersicht zur Konfiguration der Zustände S_0 und S_1 des neutralen Moleküls **DM-Pe-C3** sowie des D_0-Zustandes des Molekülkations **[DM-Pe-C3]+** 88
39. Grenzmolekülorbitale der Verbindungen **DM-Pe-C3** und **DM-Pe-C11** 92
40. Nummerierung der C- und O-Atome in den Molekülen **DM-Pe-C3** und **DM-Pe-C11** 96
41. Dipolmomente μ_{GZ} und μ_{S1} der Moleküle **DM-Pe-Cx** in der Gasphase 97
42. β-LUMOs der Kationen **[DM-Pe-Cx]+** 100
43. Stationäre Absorptionsspektren der Hybridsysteme **DTB-Pe-C3e**/TiO_2, **DTB-Pe-C3**/TiO_2, **DTB-Pe-C3e**/ZnO und **DTB-Pe-C3**/ZnO 104
44. Stationäre Absorptionsspektren der Hybridsysteme **DTB-Pe-C5**/TiO_2, **DTB-Pe-C5m**/TiO_2 und **DTB-Pe-C9m**/TiO_2 107
45. Vergleich der stationären Absorptionsspektren der Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 und der Verbindungen **DTB-Pe-Cx** in Toluol 109
46. Schema der Anregungs- und Detektionsprozesse bei der transienten Absorption mittels Weißlichtkontinuum als Probe-Puls 111
47. Transiente 2D-Absorptionsspektren und Schnitte der 2D-Spektren der Hybridsysteme **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 und **DTB-Pe-C3**/TiO_2 im UHV 113
48. Signalintensität in Abhängigkeit von der Echtzeit der Messung 116
49. Transiente 2D-Absorptionsspektren und Schnitte der 2D-Spektren der Hybridsysteme **DTB-Pe-C5**/TiO_2, **DTB-Pe-C7**/TiO_2 und **DTB-Pe-C11**/TiO_2 im UHV 118
50. Schema des Ratenmodells zur Bestimmung von k_{inj} 123

51. Transienten des Hybridsystems **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 im UHV 126
52. Transiente des Hybridsystems **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 bei λ_{probe} = 560 nm im UHV und Kreuzkorrelationssignal (SiC-Diode)..... 127
53. Transienten der Hybridsysteme **DTB-Pe-C3**/TiO_2 und **DTB-Pe-C5**/TiO_2 128
54. Transienten der Hybridsysteme **DTB-Pe-C7**/TiO_2 und **DTB-Pe-C11**/TiO_2..... 129
55. Schema einiger möglicher Rekombinationskanäle..... 131
56. Stationäre Absorptionsspektren der Hybridsysteme **DTB-Pe-C3**/TiO_2, **DTB-Pe-C7**/TiO_2 und **DTB-Pe-C11**/TiO_2 zur Veranschaulichung der spektralen Lage der Anregungs- und Probe-Wellenlängen..... 132
57. Transienten der Hybridsysteme **DTB-Pe-C3**/TiO_2, **DTB-Pe-C7**/TiO_2 und **DTB-Pe-C11**/TiO_2 bei λ_{probe} = 560 nm im UHV..... 133
58. LUMOs der neutralen Moleküle **DM-Pe-C5**, **DM-Pe-C7** und **DM-Pe-C11** 135
59. β-LUMOs der Molekülkationen **[DM-Pe-C5]+**, **[DM-Pe-C7]+** und **[DM-Pe-C11]+** 137

A1. TEM-Aufnahmen eines ZnO-Kolloids 145
A2. Strukturformel der Verbindung **DM-Pe-C3** 148
A3. Grenzorbitale derVerbindung **DM-Pe-C3**: HOMO-4 bis LUMO+4 150

Tabellenverzeichnis

1. Eigenschaften der TiO_2-Modifikationen Rutil und Anatas 27
2. Absorptions- und Fluoreszenzdaten der ungebundenen Moleküle **DTB-Pe-Cx**.... 65
3. Energien und Zustandsanalyse der Moleküle **DM-Pe-Cx** in der Gasphase .....…91
4. Bindungsabstände und Diederwinkel für die Moleküle **DM-Pe-C3** und **DM-Pe-C11** 95
5. Energien und Oszillatorstärken der niedrigsten elektronischen Zustände der Molekülkationen **[DM-Pe-Cx]+** 99

A1. Absorptionsdaten der Moleküle **DTB-Pe-Cx** in Methanol..... 146
A2. Bildungswärmen und Dipolmomente des Grundzustandes für die neutralen Verbindungen **DM-Pe-Cx**..... 147
A3. Zustandsanalyse für die Verbindung **DM-Pe-C3** 149
A4. Bildungswärmen und Dipolmomente des Grundzustandes für Molekülkationen **[DM-Pe-Cx]+** 151

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
AZ	angeregter Zustand
BBO	β-Bariumborat
CC	Kreuzkorrelation
CI	Konfigurationswechselwirkung (configuration interaction)
D	Donor
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
D_n	Dublettzustände
DOS	Zustandsdichte (density of states)
ET	Elektronentransfer
EtOH	Ethanol
FC	FRANCK-CONDON
$FCWD$	FRANCK-CONDON-gewichtete Zustandsdichte (FRANCK-CONDON weighted density of states)
FWHM	Halbwertsbreite (full width at half maximum)
GVD	Gruppengeschwindigkeitsdispersion (group velocity dispersion)
GZ	Grundzustand
HET	heterogener Elektronentransfer
IC	interne Konversion (internal conversion)
ICT	intramolekularer Ladungstransfer (intramolecular charge transfer)
IR	Infrarot
ISC	intersystem crossing
NIR	nahes Infrarot
MeOH	Methanol
MO	Molekülorbital
NMR	kernmagnetische Resonanz (nuclear magnetic resonance)
NOPA	nicht-kollinear optisch parametrischer Verstärker (non-collinear optical parametric amplifier)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RHF	restricted HARTREE-FOCK
S_n	Singulettzustände
SHG	Frequenzverdopplung (second harmonic generation)
SP	„single point“-Berechnungen
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (time-dependent density functional theory)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
T_n	Triplettzustände
UHF	unrestricted HARTREE-FOCK
UHV	Ultrahochvakuum
UV/Vis	ultraviolett/sichtbar (ultraviolet/visible)
VR	Schwingungsrelaxation (vibrational relaxation)
willk. Einh.	willkürliche Einheiten
WL	Weißlichtkontinuum

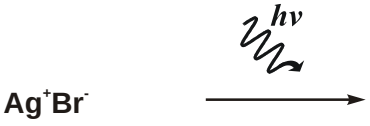
1. Einleitung

Elektronentransferprozesse spielen in biologischen, chemischen und physikalischen Systemen eine wichtige Rolle.[1] Einige prominente Beispiele sind Photosynthese, Photokatalyse und Farbstoffsolarzellen. Als Elektronentransfer wird dabei der Elementarschritt der Übertragung eines Elektrons von einem Donor (**D**) auf einen Akzeptor (**A**) bezeichnet:

(1)

In Abhängigkeit von den am Elektronentransfer (ET) beteiligten Donoren und Akzeptoren wird zwischen homogenem und heterogenem Elektronentransfer unterschieden. Homogener ET findet zwischen Spezies gleicher Natur statt, z.B. zwischen zwei organischen Molekülen. Beim heterogenen Elektronentransfer (HET) erfolgt die Übertragung des Elektrons dagegen zwischen Spezies verschiedener Natur, z.B. von einem organischen Molekül zu einem Halbleiter.

Heterogener Elektronentransfer ist vor allem in künstlichen Systemen von großer Bedeutung. Eine der am längsten bekannten Anwendungen von lichtinduziertem HET ist die Photographie,[2,3] bei der im Primärprozess ein Elektron von einem Bromid- auf ein Silberion des Silberbromidkristallgitters unter Bildung von elementarem Silber übertragen wird:



(2)

In den letzten Jahren erfreuten sich heterogene Elektronentransferprozesse eines regen Interesses, vor allem aufgrund von möglichen Anwendungen in der molekularen Elektronik und in Farbstoffsolarzellen. Letztere zeigen relativ hohe Effizienzen bei niedrigen Kosten im Vergleich zu herkömmlichen, z.B. siliziumbasierten Solarzellen. Die zurzeit höchste Effizienz einer Farbstoffsolarzelle (etwa 10%) wurde für ein Hybridsystem berichtet, das aus an TiO_2-Kolloide chemisch gebundenen Rutheniumkomplexen besteht und von einem nasschemischen Redoxsystem umgeben ist.[4]

Bei heterogenen Elektronentransferreaktionen spielt eine ganze Reihe von komplexen Teilprozessen eine Rolle. Ein wichtiger Aspekt für effizienten HET ist die relative Lage der elektronischen Zustände von Farbstoff und Halbleiter zueinander.[5,6] In den meisten Fällen, in denen HET beobachtet wird, befindet sich der elektronische Grundzustand des Farbstoffs energetisch innerhalb der Bandlücke des Halbleiters und der angeregte

Zustand oberhalb der Leitungsbandkante (Abb. 1). Elektroneninjektion, d.h. die Übertragung eines Elektrons vom Farbstoff zum Halbleiter, erfolgt aus dem angeregten Zustand des Farbstoffs (**D***), nachdem dieser durch Lichtabsorption bevölkert wurde. Die Rückreaktion, der Elektronenübergang vom Halbleiter auf das entstandene Farbstoffkation (D^+), wird als Rekombination bezeichnet. Im Hinblick auf photovoltaische Bauelemente stellt schnelle Rekombination einen unerwünschten Konkurrenzkanal zum Transport der Ladung durch den Halbleiter dar. Stark vereinfacht auf die Injektions- und Rekombinationsdynamik sind für eine effektive Ladungstrennung eine schnelle Elektroneninjektion sowie eine langsame Rekombination wünschenswert.

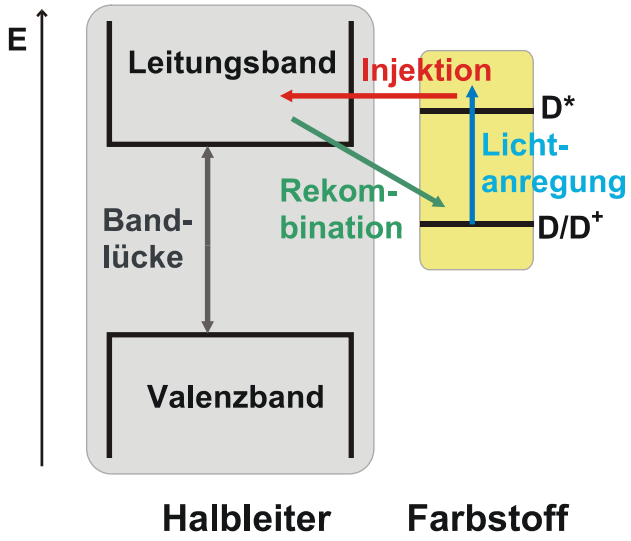


Abbildung 1. *Schematische Darstellung eines Farbstoff/Halbleiter-Hybridsystems. Nach der Lichtanregung des Farbstoffmoleküls findet aus dessen elektronisch angeregtem Zustand (**D***) Elektroneninjektion in das Leitungsband des Halbleiters statt. Bei der Rückreaktion rekombinieren Elektronen aus dem Leitungsband des Halbleiters mit dem Kation des Farbstoffs (D^+).*

Eine Vielzahl von weiteren Aspekten, die hinsichtlich möglicher Anwendungen von HET in photovoltaischen Bauelementen oder für ein fundamentales Verständnis der komplexen, heterogenen Elektronentransferprozesse von Bedeutung sind, wurden und werden in der derzeitigen Forschung untersucht.[7] Dies sind z.B.:

- Eigenschaften des **Halbleiters**: Bandlücke, Zustandsdichte, Partikelgröße, Transporteigenschaften usw.
- Eigenschaften der **Farbstoffmoleküle**: Ankergruppen, elektronische Struktur, Toxizität usw.
- Eigenschaften des **Hybridsystems**: Injektionsdynamik, Rekombination, Excimerbildung, Stabilität usw.

In dieser Arbeit wurden Farbstoff/Halbleiter-Hybridsysteme hinsichtlich ihrer Injektions- und Rekombinationsdynamik im Femto- bis Pikosekundenbereich im Ultrahochvakuum (UHV) untersucht. In der Literatur wird für viele Systeme ein direkter Zusammenhang

zwischen Injektion und Rekombination beschrieben, d.h. eine schnelle Injektionsdynamik ist verknüpft mit einer schnellen Rekombinationsdynamik.[8] In früheren Untersuchungen eines Perylenderivats mit einer einzelnen C-C-Doppelbindung als Brücke und einer Carbonsäuregruppe als Ankergruppe wurden im Vergleich zu einer analogen Perylenverbindung mit einer C-C-Einfachbindung als Brücke jedoch eine schnelle Injektionsdynamik und eine langsamere Rekombinationsdynamik beobachtet.[9-11] Dies wurde mit unterschiedlich starker elektronischer Kopplung erklärt.[9,12]

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden in dieser Arbeit neu synthetisierte Perylenderivate untersucht, die sukzessiv verlängerte, konjugierte C-C-Doppelbindungsketten mit bis zu fünf Doppelbindungen als Brücke beinhalteten. Für diese, an kolloidale TiO_2-Schichten gebundenen Perylenderivate wurden eine schnelle Injektionsdynamik und eine mit zunehmender Brückenlänge langsamere Rekombinationsdynamik erwartet. Zielstellung dieser Arbeit war die Untersuchung des tatsächlichen Zusammenhangs zwischen der elektronischen Struktur der Perylenfarbstoffe mit verlängerter, konjugierter C-C-Doppelbindungskette als Brücke und ihrer Injektions- und Rekombinationsdynamik an TiO_2(Anatas)-Kolloidschichten. Im Mittelpunkt der Arbeit stand die experimentelle Untersuchung der Perylenfarbstoff/TiO_2-Hybridsysteme, insbesondere ihre Elektronentransferdynamik mittels Femtosekunden(fs)-aufgelöster transienter Absorptionsspektroskopie im Ultrahochvakuum. Für die Interpretation der transienten Absorptionsdaten im Hinblick auf die Injektions- und Rekombinationsdynamik bestand ein zentraler Aspekt in der Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Perylenfarbstoffe. Diese wurden mit Hilfe von stationärer Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie in Lösung sowie durch den Vergleich mit semiempirischen Rechnungen dieser Moleküle in der Gasphase beleuchtet.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich folgendermaßen: Im nachfolgenden Kapitel werden die physikalischen und theoretischen Grundlagen der stationären UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie organischer Moleküle in Lösung sowie des Elektronentransfers erläutert. Anschließend wird in Kapitel 3 das experimentelle Farbstoff/Halbleiter-Hybridsystem beschrieben. Dabei wird speziell auf den aktuellen Stand der Forschung zur Elektroneninjektion und Rekombination eingegangen. Zusätzlich erfolgt in Kapitel 3 die Beschreibung der experimentellen Methoden, insbesondere der fs-aufgelösten transienten Absorptionsspektroskopie. Im Kapitel 4 werden die Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Im ersten Teil steht dabei die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der ungebundenen Farbstoffe im Mittelpunkt, während der zweite Teil des Kapitels die stationären und zeitaufgelösten Untersuchungen der Elektroneninjektion und Rekombination der Perylenfarbstoff/Halbleiter-Hybridsysteme umfasst. Abschließend werden die Beobachtungen und Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

2. Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige der physikalischen Grundlagen erläutert, auf die sich die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen stützen. Da in dieser Arbeit sowohl die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der organischen Farbstoffmoleküle als auch die Elektronentransferdynamik der an den Halbleiter gebundenen Farbstoffe im Mittelpunkt der Untersuchungen standen, unterteilt sich dieses Kapitel folgendermaßen: Im ersten Abschnitt werden die photophysikalischen Grundlagen der stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie von organischen Molekülen in Lösung beschrieben. Der Fokus liegt dabei auf der Erläuterung wichtiger, bekannter Prinzipien, auf die bei der Analyse der Ergebnisse in Kapitel 4 zurückgegriffen wird. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels (Abschn. 2.2) werden generelle Aspekte des Elektronentransfers erläutert. Grundlegende Prinzipien von Elektronentransferreaktionen werden basierend auf der umfangreichen Literatur zu homogenem Elektronentransfer zusammengefasst (Abschn. 2.2.1). Darauf aufbauend werden in Abschn. 2.2.2 die wichtigsten Unterschiede für heterogene Elektronentransferreaktionen dargestellt. Auf den aktuellen Stand der Forschung wird im Kapitel 3 bei der Beschreibung des experimentellen Systems eingegangen.

2.1. UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie von Molekülen

2.1.1. Photophysikalische Prozesse von Molekülen

Allgemeines zur Wechselwirkung von Licht mit Molekülen[13,14]

Bei der Wechselwirkung mit Materie kann Licht nur in Form von Photonen absorbiert oder emittiert werden. Die Photonenenergie ist dabei $E = h \cdot \nu$, wobei h die PLANCKsche Konstante und ν die Schwingungsfrequenz des Lichts ist. Da die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum eine Konstante (c_0 = 2.998·10^8 m·s^{-1}) ist, lässt sich folgender Zusammenhang zwischen der Photonenenergie E und der Wellenlänge λ im Vakuum formulieren:

$$E = h \cdot \frac{c_0}{\lambda} . \qquad (3)$$

Aus historischen Gründen werden in der optischen Molekülspektroskopie die gemessenen Spektren häufig wellenlängenabhängig dargestellt, wobei eine Angabe in energieproportionalen Einheiten, z.B. als Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ in cm^{-1}, aussagekräftiger ist.

Die bei der Absorption aufgenommene bzw. bei der Emission von Licht abgegebene Photonenenergie muss der Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen des Moleküls entsprechen. Dies sind i.d.R. diskrete Übergänge zwischen den Energieniveaus der Molekülorbitale (MO). Die Anregung eines Elektrons aus den höchsten besetzten Molekülorbitalen (nichtbindender, σ- oder π-Charakter) in niedrige unbesetzte MOs (σ*- oder π*-Charakter) erfordert Energiequanten im Bereich von ca. 10000-70000 cm^{-1} (ca. 1-9 eV).

Die Gesamtenergie des Moleküls setzt sich zusammen aus der elektronischen Energie E_{el}, der Schwingungsenergie E_{vib}, der Rotationsenergie E_{rot} sowie der Translationsenergie E_{trans}:

$$E_{ges} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans} \,. \tag{4}$$

Da die Rotations- und Translationsenergien bei Raumtemperatur nur sehr geringe Beiträge zur Gesamtenergie liefern, werden diese Terme häufig vernachlässigt. Die Schwingungsenergien haben Beträge von ca. 500-4000 cm^{-1} (0.06-0.5 eV) und sind damit im Vergleich zu den elektronischen Beiträgen relativ gering.

Anregungs- und Desaktivierungsprozesse[13-15]

Für die Veranschaulichung der Anregungs- und Desaktivierungsprozesse in organischen Molekülen wird häufig das JABŁOŃSKI-Diagramm gewählt (Abb. 2). Diese Darstellung wird auf die elektronischen Übergänge und Kernschwingungsniveaus reduziert und entsprechend einem energetischen Bezugsniveau aufgetragen. Aus diesem Grunde entsprechen die elektronischen Übergänge im JABŁOŃSKI-Diagramm Energiedifferenzen und sind abhängig von der elektronischen Natur der beteiligten Orbitale (σ, π, n, π^*, σ^*).

In Abb. 2 ist das JABŁOŃSKI-Diagramm eines neutralen, organischen Moleküls dargestellt. Der elektronische Grundzustand (GZ) besitzt vollbesetzte MOs mit bindendem σ- oder π-Charakter, vollbesetzte nichtbindende (n) MOs und leere antibindende π^*- und σ^*-MOs. Da alle Elektronen gepaart sind, ergibt sich ein Gesamtspin von 0 für den elektronischen GZ des neutralen Moleküls und damit eine Spinmultiplizität von 1; es handelt sich um einen Singulettzustand, der mit S_0 abgekürzt wird. Das Schwingungsniveau 0 des elektronischen Grundzustandes S_0 ist durch eine dicke, horizontale Linie und die höheren Schwingungszustände 1 bis 3 sind mit dünnen, horizontalen Linien dargestellt; höhere Schwingungsniveaus werden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

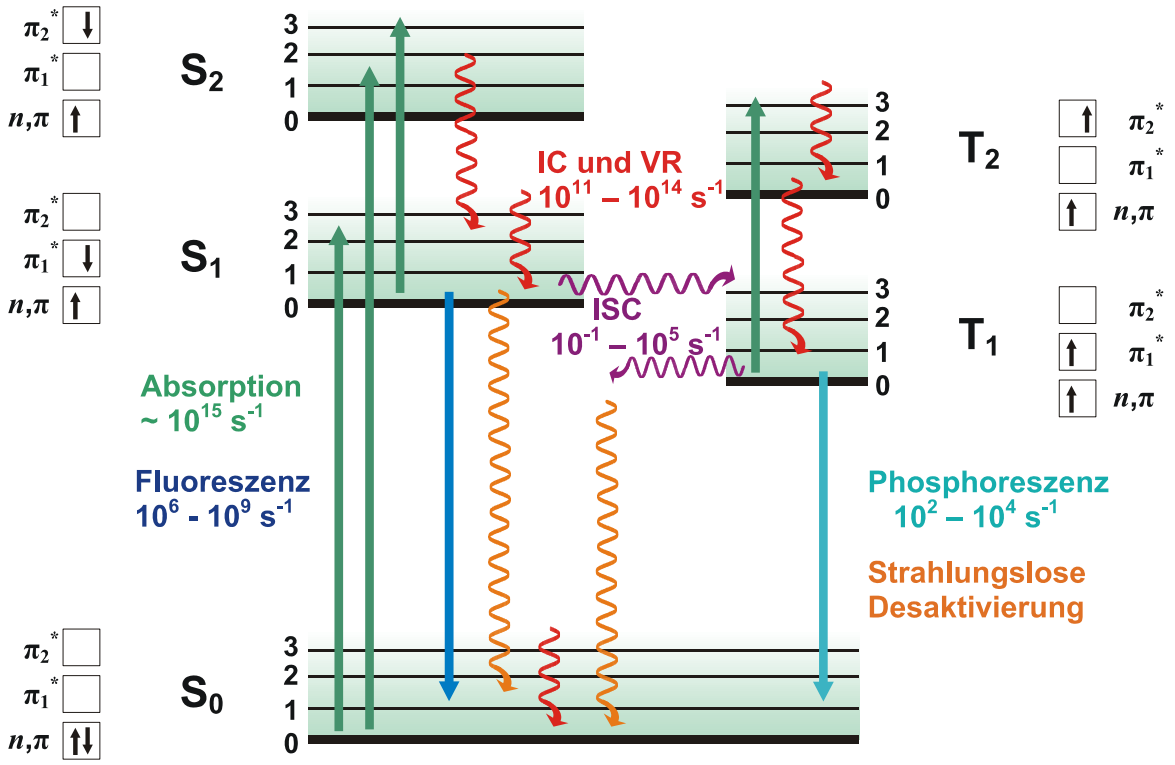


Abbildung 2. *JABŁOŃSKI-Diagramm zur Veranschaulichung der photophysikalischen Anregungs- und Desaktivierungsprozesse in neutralen, organischen Molekülen.*

Entsprechend der BOLTZMANN-Verteilung befinden sich im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T von der Gesamtzahl der Moleküle N im Mittel

$$N_j = \frac{N}{Z} \cdot e^{-\frac{E_j}{k_B \cdot T}} \quad \text{mit} \quad Z = \sum_j e^{-\frac{E_j}{k_B \cdot T}} \tag{5}$$

Moleküle im Zustand mit der Energie E_j, wobei k_B die BOLTZMANN-Konstante und Z die Zustandssumme ist. Für die ungestörten Moleküle, d.h. ohne Einwirkung äußerer Einflüsse (z.B. durch Licht oder durch chemische Reaktionen), befinden sich bei Raumtemperatur mehr als 99.9% der Moleküle im Schwingungsgrundzustand oder Schwingungszustand 0 des elektronischen Grundzustandes S_0 und weniger als 0.1% der Moleküle im Schwingungszustand 1 des elektronischen Grundzustandes. Eine Besetzung höher angeregter elektronischer Zustände erfolgt bei Raumtemperatur im thermischen Gleichgewicht praktisch nicht.

Durch Absorption von Licht kann der elektronische Übergang von dem Schwingungsniveau 0 des S_0-Zustandes zu den angeregten Singulettzuständen S_1, S_2 usw. erfolgen. Nach der Lichtanregung des Grundzustandes können weitere Anregungsprozesse, z.B. Absorption des ersten, angeregten Singulettzustandes S_1 zu höher angeregten Zuständen

(S_2, S_3 … S_n), oder Desaktivierungsprozesse stattfinden. Die Desaktivierungsprozesse können strahlend oder strahlungslos sein.

Bei den strahlenden Desaktivierungsprozessen unterscheidet man Fluoreszenz und Phosphoreszenz aufgrund der unterschiedlichen Spinmultiplizität der strahlenden angeregten Zustände. Sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz entspringen meist den niedrigsten angeregten Zuständen (Regel von KASHA[16]), d.h. Fluoreszenz erfolgt vom niedrigsten, angeregten Singulettzustand S_1 zum Singulettgrundzustand S_0. Die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz k_r liegt dabei im Bereich von 10^6-10^9 s^{-1} (Abb. 2).

Die strahlungslosen Desaktivierungsprozesse sind den strahlenden Prozessen häufig vorgelagert und konkurrieren zusätzlich mit diesen: Die Anregung durch Absorption erfolgt meist in höhere Schwingungsniveaus oder sogar in elektronisch höher angeregte Zustände. Es folgen schnelle strahlungslose Desaktivierungsprozesse ($k_{IC} \approx 10^{11}$-10^{14} s^{-1}) wie Schwingungsrelaxation (*engl.* vibrational relaxation, VR) oder interne Konversion (*engl.* internal conversion, IC), die z.B. durch Abgabe von Wärme an die Umgebung oder Wärmedissipation innerhalb größerer Moleküle zum Schwingungsgrundzustand des S_1-Zustandes führen. Abgesehen von den Schwingungsrelaxationen und den strahlungslosen Übergängen zwischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität ist der strahlungslose Übergang zwischen Zuständen verschiedener Spinmultiplizität möglich, das „intersystem crossing“ (ISC). Die Relaxation in den Grundzustand kann in Konkurrenz zu den beiden strahlenden Desaktivierungsprozessen ebenfalls durch strahlungslose Desaktivierung erfolgen. So sind neben interner Konversion und „intersystem crossing“ Löschprozesse, photochemische Reaktionen, Energietransfer oder Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel möglich.

2.1.2. Stationäre UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Übergangsmoment[13,14,17]

Zusätzlich zu der oben genannten Bedingung, dass die von dem Molekül aufgenommene Photonenenergie der Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen des Moleküls entsprechen muss, ist eine Voraussetzung für Absorption die Wechselwirkung des Lichts mit dem Übergangsmoment $M_{j\to i}$ des Moleküls. Das Übergangsmoment gibt die Änderung der Ladungsverteilung an, die mit dem Übergang eines Elektrons vom Zustand j in den Zustand i verbunden ist und ist definiert über die Gleichung:

$$M_{j\to i} = \int \varphi_j R \varphi_i dV \,. \tag{6}$$

In Gl. 6 sind φ_j und φ_i die Wellenfunktionen der Zustände j und i, R der Dipolmomentoperator und dV das infinitesimale Volumenelement. Die Wahrscheinlichkeit P für den Übergang von dem Zustand j in den Zustand i ist abhängig vom Skalarprodukt aus dem Vektor des elektrischen Feldes des Lichtes und dem Übergangsmoment. Dies führt dazu, dass nur die Elektronenübergänge eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzen („erlaubt" sind), für die $M_{j\rightarrow i} \neq 0$ ist, d.h. die mit einer Änderung des Dipolmomentes verbunden sind. Elektronenübergänge, deren Übergangsmoment Null ist, sind „verboten".

Als Konsequenz der theoretischen Formulierung des Übergangsmomentes lassen sich die Auswahlregeln ableiten, die eine relativ einfache Beschreibung der Voraussetzungen geben, wann Übergänge erlaubt oder verboten sind.

Auswahlregeln und FRANCK-CONDON-Prinzip[13,14]

Die Auswahlregeln geben an, ob ein spektroskopischer Übergang tatsächlich stattfindet. Folgende Auswahlregeln spielen insbesondere für elektrische Dipolübergänge eine Rolle:

- Spinauswahlregel: Elektronenübergänge zwischen Zuständen mit unterschiedlicher Spinmultiplizität sind streng verboten.
- Symmetrieauswahlregel: Elektronenübergänge zwischen φ_j und φ_i sind erlaubt, wenn die Symmetrieeigenschaften des Skalarproduktes $\varphi_j \cdot \varphi_i$ die gleichen sind wie die Symmetrieeigenschaften einer Komponente des Dipolmomentoperators R. Bei Annahme eines totalsymmetrischen Ausgangszustandes φ_j (i. Allg. für den GZ eines Moleküls gegeben), ist der Elektronenübergang von φ_j aus nur erlaubt, wenn das Übergangsmomentintegral (Gl. 6) totalsymmetrisch ist. Ein Spezialfall der Symmetrieauswahlregel ist die LAPORTE-Regel, die für Moleküle mit einem Inversionszentrum besagt, dass Elektronenübergänge zwischen Zuständen mit gleicher Parität verboten und mit ungleicher Parität erlaubt sind.
- Überlappungsauswahlregel: Elektronenübergänge sind „überlappungsverboten", wenn das Produkt $\varphi_j^* \varphi_i$ überall gleich Null ist. Diese Regel besitzt nur schwache Gültigkeit. Jedoch ist das Übergangsmoment sehr klein, wenn die Amplitude des MOs φ_j dort groß ist, wo φ_i eine Knotenebene aufweist und umgekehrt. Beispiele sind $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge sowie Charge-Transfer-Übergänge.

Ausnahmen dieser Regeln können in einigen Fällen auftreten. Die Spinauswahlregel wird z.B. durch die Spin-Bahn-Kopplung, die Symmetrieauswahlregel z.B. durch vibronische Kopplung gelockert. Bei letzterer koppeln die Schwingungswellenfunktionen mit den elektronischen Wellenfunktionen. Dies führt dazu, dass „symmetrieverbotene" Übergänge mit geringer Bandenintensität beobachtet werden können.

Da der elektronische Übergang in Molekülen mit der Änderung des Schwingungsgrundzustandes gekoppelt ist, gelten zwischen den Potenzialkurven zweier elektronischer Zustände eines Moleküls keine strengen Auswahlregeln. Der Übergang folgt vielmehr dem sog. FRANCK-CONDON-Prinzip (FC-Prinzip). Das FC-Prinzip beruht auf der viel

größeren Masse der Kerne im Vergleich zur Elektronenmasse (Anwendung der BORN-OPPENHEIMER-Näherung[1]) und besagt, dass der Kernabstand während des vergleichsweise schnellen elektronischen Überganges erhalten bleibt (vertikale Übergänge) und sich erst anschließend durch Schwingungsrelaxation entsprechend der Potenzialkurve des neuen Zustandes ändert. Dementsprechend werden höhere Intensitäten für Übergänge gefunden, deren Schwingungswellenfunktionen stärker überlappen. Die Änderung der relativen Intensität des 0-0-Überganges, also des elektronischen Überganges aus dem Schwingungsniveau 0 des Ausgangszustandes in den Schwingungszustand 0 des Endzustandes, ist demnach ein Maß für die Änderung der Kernabstände der Moleküle im GZ und im elektronisch angeregten Zustand.

Absorption und Oszillatorstärke[13]

Dringt Licht in ein Medium unter Intensitätsverlust ein, bezeichnet man diesen Vorgang als Lichtabsorption. Quantitativ lässt sich der infinitesimale Intensitätsverlust $-dI$ durch einen proportionalen Zusammenhang zur Konzentration c der absorbierenden Spezies, zur infinitesimalen Schichtdicke dx sowie zur Intensität des Lichtes I beschreiben:

$$-dI \sim c \cdot I \cdot dx \,. \tag{7}$$

Durch Integration und Umformung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus ergibt sich das LAMBERT-BEERsche-Gesetz in der Form:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_x} = \varepsilon_{abs} \cdot c \cdot d \,, \tag{8}$$

wobei I_0 und I_x die Intensität des einfallenden bzw. des austretenden Lichtstrahls sind, ε_{abs} der molare dekadische Absorptionskoeffizient sowie d die Schichtdicke ist. Dieser Zusammenhang zwischen der Absorbanz A (Nomenklatur nach IUPAC-Empfehlungen[18]) bei einer bestimmten Wellenlänge λ und der Konzentration c sowie der Schichtdicke d gilt streng nur bei senkrechtem Einfall eines parallelen Lichtbündels auf die ebene Fläche der zu untersuchenden Spezies und bei geringen Konzentrationen. Weitere Abweichungen können z.B. durch Abschwächung des Lichts infolge von Streuung oder Reflexion zustande kommen.

Die Wahrscheinlichkeit des elektronischen Überganges wird häufig in Form des Maximalwerts $\varepsilon_{abs}{}^{max}$ des molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten diskutiert. Die

[1] Die Elektronen bewegen sich wegen ihrer deutlich kleineren Masse viel schneller als die Atomkerne. Für eine Zeit, die im Verhältnis zur Elektronenbewegung lang ist, befinden sich die Kerne praktisch in Ruhe. Die Elektronen „spüren“ die Kerne lediglich als elektrostatisches Potenzial. Ändern sich die Kernkoordinaten, so passen sich die Elektronen ohne Verzögerung dem geänderten Potenzial an. Die auf BORN und OPPENHEIMER zurückgehende Näherung separiert somit die Kernkoordinaten von denen der Elektronen.

Verwendung der Oszillatorstärke f, eine dimensionslose Größe, ist jedoch physikalisch sinnvoller. Für den elektronischen Übergang aus dem GZ in den angeregten Zustand (AZ) gilt:

$$f_{GZ\to AZ} = \frac{8\pi^2 \cdot m_e \cdot c_0 \cdot \tilde{\nu}_{GZ\to AZ} \cdot g}{3h \cdot e^2} \left|\mathrm{M}_{GZ\to AZ}\right|^2, \tag{9}$$

wobei m_e die Elektronenmasse, $\tilde{\nu}_{GZ\to AZ}$ die mittlere Wellenzahl des Überganges aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand, g der Entartungsgrad des angeregten Zustandes, sowie $M_{GZ\to AZ}$ das mittlere, elektronische Übergangsmoment ist.

Experimentell ist f aus der Fläche unter der Absorptionsbande zugänglich:[19,20]

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon_{abs} d\tilde{\nu} \,. \tag{10}$$

Während Absorptionsspektren von Atomen aus scharfen Linien bestehen, weisen UV/Vis-Absorptionsspektren besonders von starren Molekülen und in der Gasphase eine Schwingungsfeinstruktur auf. Die Schwingungsfeinstruktur der Absorptionsbanden in Lösung ist meist bei tiefen Temperaturen stärker ausgeprägt. Bei Raumtemperatur kommt es aufgrund von Rotationen der Moleküle, thermischen Effekten und Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen häufig zum Verlust der Schwingungsfeinstruktur. Außerdem liegen insbesondere bei größeren Molekülen die einzelnen Schwingungsfrequenzen sehr dicht beieinander und führen so ebenfalls zum Verlust der Schwingungsfeinstruktur.

2.1.3. Stationäre Fluoreszenzspektroskopie

Allgemein versteht man unter Fluoreszenz von Molekülen, die Aussendung oder Emission von Licht, die aufgrund des Überganges des Moleküls in einen elektronisch angeregten Zustand durch Lichtabsorption und anschließender Relaxation zum elektronischen Grundzustand ohne Spinumkehr erfolgt. Insofern lässt sich die Fluoreszenz als Umkehrung der Absorption verstehen, für die dieselben Voraussetzungen gelten (Übergangsmoment, Auswahlregeln etc.). Aus diesem Grunde zeigen stationäre Absorptionsspektren des $S_0 \rightarrow S_1$-Überganges und Fluoreszenzspektren starrer Moleküle häufig Spiegelbildsymmetrie (z.B. Perylen, vgl. Abschn. 3.1.2, S. 31). Diese Beobachtung basiert auf den Übergangswahrscheinlichkeiten entsprechend dem FC-Prinzip (s.o.) zwischen den Schwingungsniveaus der beiden beteiligten Zustände. Während die Absorption aus dem Schwingungsniveau Null des Grundzustandes entsteht und zu den verschiedenen Schwingungsniveaus des S_1-Zustandes führt, resultiert die Fluoreszenz aus dem Schwingungsniveau Null des S_1-Zustandes in die verschiedenen Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes. Wenn sich die Potenzialkurven

des Grundzustandes und des angeregten Zustandes ähneln, was häufig der Fall ist, wenn keine Photoreaktionen stattfinden, sind auch die Übergänge 0-0, 0-1, 0-2 etc. für die Absorption und die Fluoreszenz ähnlich wahrscheinlich.

Jedoch gibt es im Vergleich zur Absorption einige gravierende Unterschiede bzw. Besonderheiten der Fluoreszenz, auf die im Folgenden eingegangen wird.

Emissions- und Anregungsspektren[14]

Prinzipiell sind zwei Arten von Fluoreszenzspektren zu unterscheiden: Wird die Intensität der Fluoreszenz bei konstanter Anregungswellenlänge und in Abhängigkeit von der Emissionswellenlänge gemessen, so bezeichnet man das erhaltene Spektrum als ein Emissionsspektrum, das i.d.R. als Fluoreszenzspektrum bezeichnet wird. Bei Variation der Anregungswellenlänge (und bei konstanter Emissionswellenlänge) erhält man dagegen ein Anregungsspektrum. Für reine Substanzen entspricht das Anregungsspektrum dem Absorptionsspektrum (bei geringen Konzentrationen bzw. endlichen Schichtdicken und unter Ausschluss von Selbstabsorptionseffekten), d.h. die gemessene Intensität ist dem molaren Absorptionskoeffizienten ε_{abs} proportional.

Die „wahren“ Emissionsspektren geben die relativen Intensitäten des emittierten Lichtes $F(\tilde{\nu})$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ wieder. In der Regel werden jedoch Spektren gemessen, die wellenlängenabhängige Effekte aufweisen. Diese können z.B. in einer mit der Wellenlänge variierenden Empfindlichkeit des Detektors oder in unterschiedlichen Lichtintensitäten der Strahlungsquelle ihre Ursache haben.

Die Messung der Emissionsspektren erfolgt im Allgemeinen in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ bei einer konstanten Wellenlängenauflösung. Für die Umrechnung einer Wellenlänge λ_1 in die entsprechende Wellenzahl $\tilde{\nu}_1$ muss lediglich der reziproke Wert von λ_1 gebildet werden. Zur Umwandlung der Spektren in z.B. die energieproportionale Wellenzahlenskala muss dagegen berücksichtigt werden, dass gleiche Wellenlängenteile unterschiedliche Wellenzahlenteile enthalten. Entsprechend müssen die Intensitäten jeweils mit λ^2 multipliziert werden:[21]

$$F(\tilde{\nu}) = \lambda^2 F(\lambda). \tag{11}$$

Fluoreszenzquantenausbeute und -lebensdauer[13,14,20,21]

Die Fluoreszenzquantenausbeute φ_{fluo} (*engl.* quantum yield) ist ein Maß für die Stärke der Fluoreszenz und kann durch folgende Gleichung definiert werden:

$$\varphi_{fluo} = \frac{\text{Zahl der emittierten Photonen}}{\text{Zahl der absorbierten Photonen}} \quad . \tag{12}$$

Einer der häufigsten Wege zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute ist der Vergleich mit Fluoreszenzstandards. Die Quantenausbeuten von Fluoreszenzstandards müssen sowohl bekannt als auch möglichst unabhängig von der Anregungswellenlänge λ_{exc} sein. Die Berechnung der Fluoreszenzquantenausbeute φ_{fluo} der Probe (Index p) erfolgt dabei durch Vergleich der über den gesamten Wellenlängenbereich integrierten Intensitäten der Emission von Probe und Standard (Index s) entsprechend der Gleichung:[19]

$$\varphi_{fluo_p} = \varphi_{fluo_s} \cdot \frac{\int F_p(\lambda) d\lambda}{\int F_s(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{A_s}{A_p} \cdot \frac{n_p^2}{n_s^2} \, . \tag{13}$$

Gl. 13 berücksichtigt zusätzlich zur Fluoreszenzquantenausbeute des Standards φ_{fluo_s} die Absorbanz des Standards bzw. der Probe (A_s bzw. A_p) bei der Anregungswellenlänge sowie die Brechungsindizes der beiden Lösungen (n_s und n_p). Zur Vermeidung von inneren Filtereffekten oder Selbstabsorption sollten nur sehr verdünnte Lösungen der Probe und des Standards zur Bestimmung von φ_{fluo} verwendet werden.

Die Fluoreszenzlebensdauer τ_{exp} des angeregten Zustandes ist definiert als die Zeit, nach der die Konzentration der Spezies im angeregten Zustand auf $1/e$ gesunken ist. τ_{exp} wird auch als die experimentelle Fluoreszenzlebensdauer im Gegensatz zur natürlichen Lebensdauer τ_r bezeichnet, wobei letztere als Kehrwert der Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstante k_r definiert ist (Gl. 14) und die experimentelle Lebensdauer τ_{exp} dem Kehrwert der Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller in Abb. 2 (S. 7) enthaltener Desaktivierungsprozesse des ersten angeregten Singulettzustandes entspricht (Gl. 15).

$$\tau_r = \frac{1}{k_r} \tag{14}$$

$$\tau_{exp} = \frac{1}{k_r + k_{IC} + k_{ISC} + k_q[Q]} = \frac{1}{k_r + k_{nr}} = \frac{1}{k_0} \tag{15}$$

In Gl. 15 ist k_{nr} die Summe aus den Geschwindigkeitskonstanten der internen Konversion k_{IC}, des „intersystem crossing“ k_{ISC} sowie aus dem Produkt der Geschwindigkeits-

konstanten der Löschprozesses k_q und der Löscherkonzentration $[Q]$. Die Geschwindigkeitskonstante k_0 gibt die Summe der Geschwindigkeitskonstanten aller strahlenden und strahlungslosen Prozesse an.

Zwischen der Fluoreszenzquantenausbeute φ_{fluo} und der experimentellen Fluoreszenzlebensdauer τ_{exp} besteht dabei folgender Zusammenhang:

$$\varphi_{fluo} = k_r \cdot \tau_{exp} \ . \tag{16}$$

Lösungsmitteleinflüsse auf Emissionsspektren[15,21]

Die Energie der Emission ist aufgrund des schnellen Zerfalls zum niedrigsten Schwingungsniveau des S_1-Zustandes nach der Absorption und aufgrund des Überganges zu höheren Schwingungsniveaus des Grundzustandes bei der Fluoreszenz typischerweise kleiner als die der Absorption. Der Energieunterschied zwischen den Maxima der Absorption $\tilde{\nu}_{abs}^{\ max}$ und der Fluoreszenz $\tilde{\nu}_{fluo}^{\ max}$ wird auch als die STOKES-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{Stokes}$ bezeichnet:

$$h \cdot c_0 \cdot \Delta\tilde{\nu}_{Stokes} = h \cdot c_0 \cdot (\tilde{\nu}_{abs}^{max} - \tilde{\nu}_{fluo}^{max}) \ . \tag{17}$$

Für die STOKES-Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{Stokes}$ gibt es in der Literatur weitere Definitionen. So wird $\Delta\tilde{\nu}_{Stokes}$ z.B. von BERLMAN[22] auch als Differenz der Wellenzahl der Symmetrielinie zwischen Absorptions- und Fluoreszenzbande und der Wellenzahl des Schwerpunktes der Fluoreszenzbande definiert.

Aus dem JABŁOŃSKI-Diagramm (Abb. 2, S. 7) ist für die Energie des 0-0-Überganges von Absorption und Fluoreszenz Energiegleichheit zu erwarten. Häufig wird jedoch auch für diesen Übergang eine Energiedifferenz beobachtet. Folglich liegen weitere Ursachen für die STOKES-Verschiebung in den Einflüssen der Umgebung auf das Molekül begründet. Damit stellt $\Delta\tilde{\nu}_{Stokes}$ ein quantitatives Maß für die energetische Stabilisierung des fluoreszierenden, angeregten Zustandes gegenüber dem Grundzustand dar. Neben Reaktionen im angeregten Zustand, Komplexbildungen oder Energietransfer üben dabei Lösungsmitteleffekte einen großen Einfluss aus.

Fluoreszierende Moleküle besitzen häufig im elektronisch angeregten Zustand ein höheres Dipolmoment als im Grundzustand ($\mu_{AZ} > \mu_{GZ}$). Aufgrund dessen ordnen sich die Lösungsmittelmoleküle nach der Anregung um das Molekül mit μ_{AZ} neu an bzw. relaxieren um μ_{AZ}. Dadurch wird die Energie des angeregten Zustandes abgesenkt; die Emission erfolgt bei längeren Wellenlängen. Diesem Effekt kommt mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels immer größere Bedeutung zu. Da die Fluoreszenzlebensdauern gewöhnlich größer sind als die bei Raumtemperatur für die Umorientierung flüssiger

Lösungsmittel benötigte Zeit, spiegeln die stationären Emissionsspektren die Eigenschaften des relaxierten Zustandes wider.

Die beschriebenen Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit dem fluoreszierenden Molekül gehören zu den sog. „allgemeinen“ Wechselwirkungen. Unter „allgemeinen“ Wechselwirkungen ist dabei der kollektive Einfluss des Lösungsmittels mit der Dielektrizitätskonstante ε und dem Brechungsindex n zu verstehen. Weitere Eigenschaften, die zu den „allgemeinen“ Wechselwirkungen gezählt werden können und Einfluss auf die Intensität der Fluoreszenz nehmen, sind z.B. der pH-Wert der Lösung oder die Lösungsmittelviskosität.

Zusätzlich zu den „allgemeinen“ werden auch „spezifische“ Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit dem fluoreszierenden Molekül beobachtet. Die Ursachen der „spezifischen“ Wechselwirkungen sind ebenfalls vielfältig. So zählen Wasserstoffbrückenbindungen, Komplexbildungen und Exciplexbildungen mit Lösungsmittelmolekülen zu den „spezifischen“ Wechselwirkungen.

Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Effekte „allgemeiner“ Wechselwirkungen auf die Emissionsspektren wurde von LIPPERT und MATAGA entwickelt.[23-25] Gl. 18 beschreibt die STOKES-Verschiebung als Funktion der Orientierungspolarisation Δf (Gl. 19) des Lösungsmittels.

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{\nu}_{Stokes} &= \tilde{\nu}_{abs} - \tilde{\nu}_{fluo} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{2}{hca^3}(\mu_{AZ}^{Stokes} - \mu_{GZ})^2\,\Delta f + C \\ &= m_{Stokes}\Delta f + C\end{aligned} \tag{18}$$

$$\Delta f = f(\varepsilon) - f(n^2) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \tag{19}$$

Folgende Konstanten wurden in Gl. 18 und 19 verwendet: ε_0 - die elektrische Feldkonstante, h - die PLANCKsche Konstante, c_0 - die Lichtgeschwindigkeit und C - eine lösungsmittelunabhängige Konstante. μ_{AZ}^{Stokes} ist das Dipolmoment des relaxierten angeregten Zustandes. Gemäß der ONSAGER-Theorie[26] werden die fluoreszierenden Moleküle als Punktdipol in einem kontinuierlichen Medium mit dem Brechungsindex n und einer einheitlichen Dielektrizitätskonstante ε und als kugelförmiger Hohlraum mit dem Radius a betrachtet. Neben diesen Annahmen werden auch die in den Lösungsmittelmolekülen induzierten Dipolmomente vernachlässigt.

2.2. Elektronentransfer

Die Elektronentransferreaktion, die mit der Übertragung eines Elektrons von einem Donor auf einen Akzeptor verbunden ist, stellt eine der einfachsten chemischen Reaktionen dar. Sie erfordert häufig keinerlei Brechung oder Bildung von chemischen Bindungen, jedoch ist sie verbunden mit Änderungen der elektronischen Struktur der beteiligten Spezies und somit mit Änderungen von Bindungswinkeln und Bindungslängen sowie der Umgebung der Spezies. Aufgrund der großen Bandbreite von ET-Prozessen in chemischen, biologischen und physikalischen Systemen sind ET-Reaktionen Gegenstand intensiver Forschung. Die Forschungs- und Anwendungsgebiete umfassen z.B. Photosynthese, Solarenergieumwandlung oder Chemolumineszenz. In den letzten Jahrzehnten sind dazu eine ganze Reihe von Übersichtsartikeln erschienen, auf die an dieser Stelle verwiesen wird.[1,27-34]

Vor über 50 Jahren entwickelte MARCUS ein theoretisches Modell zur Beschreibung von Elektronentransferreaktionen.[35] Ursprünglich für den Elektronentransfer bei Isotopenaustausch von sog. Außensphären-Komplexreaktionen beschrieben, d.h. ET-Reaktionen mit schwachen Wechselwirkungen zwischen der Donor- und der Akzeptorspezies, wurde die ET-Theorie seither ständig weiterentwickelt: So wurde sie z.B. ebenfalls von MARCUS[36] für den ET an Elektroden angewendet, HUSH[37] entwickelte sie weiter für optischen ET und neben der klassischen Beschreibung von MARCUS sind sowohl quantenmechanische Beschreibungen von JORTNER[38] als auch sog. semiklassische Beschreibungen von HOPFIELD[39] zu erwähnen. Nach dem GERISCHER-Modell[40] flossen insbesondere Betrachtungen aus der Elektrochemie von Elektroden in die Beschreibung von HET-Reaktionen ein. Grundlegende Bedeutung hatte die ET-Theorie von MARCUS, für deren Entwicklung er 1992 den Chemie-Nobelpreis erhielt, u.a. aufgrund ihrer direkten Verknüpfung von kinetischen mit thermodynamischen Größen.

Im ersten Abschnitt werden grundlegende Prinzipien von Elektronentransferreaktionen anhand des homogenen Elektronentransfers (Abschn. 2.2.1) erläutert. Anschließend wird auf wesentliche Unterschiede bei der Beschreibung von heterogenem Elektronentransfer (Abschn. 2.2.2) eingegangen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei neben der Definition von Begrifflichkeiten auf einem Kernpunkt der theoretischen Beschreibung von ET-Reaktionen: der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante (*engl.* rate constant) des Elektronentransfers k_{ET} und ihrer für diese Arbeit wesentlichen Verknüpfung mit dem Konzept der elektronischen Kopplung zwischen Donor und Akzeptor.

2.2.1. Homogener Elektronentransfer

Klassifizierung von Elektronentransferreaktionen[13,31,41,42]

Basierend auf den verschiedenen Aktivierungsmechanismen werden drei Typen von ET-Reaktionen unterschieden: thermischer, optischer und lichtinduzierter Elektronentransfer. In Abb. 3 sind die verschiedenen Aktivierungsmechanismen schematisch dargestellt. Die abgebildeten Parabeln sind dabei Schnitte entlang einer geeigneten Reaktionskoordinate durch die multidimensionale Energiehyperfläche (*engl.* hypersurface oder potential energy surface) und werden als Potenzialkurven (*engl*. potential energy curve) bezeichnet.

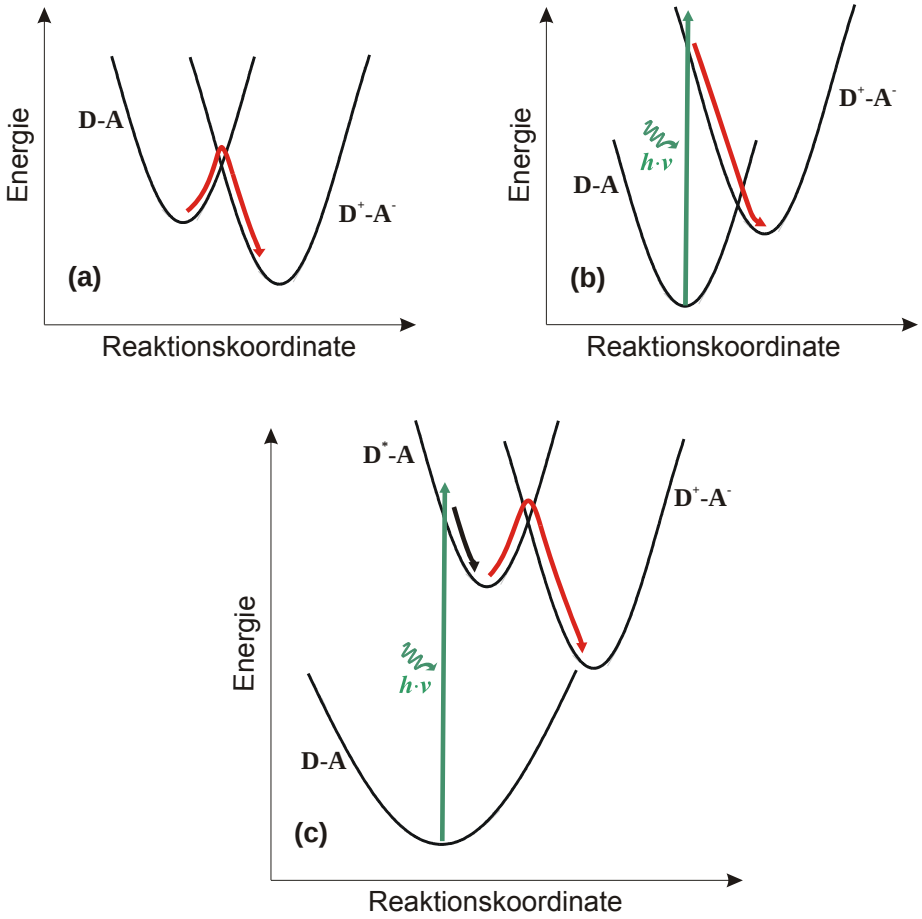


Abbildung 3. *Drei mögliche Aktivierungsmechanismen für Elektronentransferprozesse: (a) thermisch, (b) optisch und (c) lichtinduziert. Dargestellt sind jeweils die Potenzialkurven des Reaktanden-Donor-Akzeptor-Komplexes (linke Kurve) und des Produkt-Donor-Akzeptor-Komplexes (rechte Kurve).*[41]

Beim thermischen Elektronentransfer (Abb. 3 a) erfolgt die Übertragung des Elektrons vom Donor zum Akzeptor von der Grundzustandspotenzialkurve des Reaktanden-Donor-Akzeptor-Komplexes (linke Potenzialkurve: **D-A**) über eine Aktivierungsbarriere und einen klassischen Übergangszustand zu dem Produkt-Donor-Akzeptor-Komplex (rechte Potenzialkurve: **D^+-A^-**). Redoxreaktionen verlaufen häufig nach diesem Reaktionstyp.

Durch Lichtanregung erfolgt beim optischen ET (Abb. 3 b) der Übergang des Elektrons aus der Grundzustandspotenzialkurve von **D-A** direkt in einen schwingungsangeregten Zustand der Potenzialkurve des Produkt-Komplexes $\mathbf{D^+\text{-}A^-}$ und relaxiert zur Gleichgewichtskonfiguration. Der Reaktionsweg des optischen ETs stellt häufig den Mechanismus der Rückreaktion thermischer ET-Reaktionen dar.

Während thermischer Elektronentransfer entlang der beiden energetisch niedrigsten adiabatischen (s.u.) Zustände erfolgt, sind am lichtinduzierten ET (Abb. 3 c) höhere Energiezustände oder angeregte Zustände beteiligt: Wie beim optischen ET wird durch Absorption von Licht einer geeigneten Frequenz ν das Elektron angeregt, allerdings in einen elektronisch (und vibronisch) angeregten Zustand des Reaktanden-Komplexes **D*-A**. Der anschließende Übergang zwischen den beiden Potenzialhyperflächen des angeregten Zustandes **D***-**A** und des Produktzustandes $\mathbf{D^+}$-$\mathbf{A^-}$ wird als Ladungstrennung (roter Reaktionspfad in Abb. 3 c), die Rückkehr in den Grundzustand **D**-**A** (ohne Abb.) als Ladungsrekombination bezeichnet.

Eine weitere Klassifizierungsmöglichkeit für Elektronentransferreaktionen besteht in der Unterscheidung aufgrund der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Energiehyperflächen. Dabei werden zwei Grenzsituationen beschrieben: diabatischer[1] und adiabatischer Elektronentransfer.

Zur Unterscheidung der beiden Grenzsituationen werden die beiden Potenzialkurven, z.B. nach der Lichtanregung für den lichtinduzierten Elektronentransfer (Abb. 3 c), also **D***-**A** und $\mathbf{D^+}$-$\mathbf{A^-}$, in der Nähe des Kreuzungspunktes (Abb. 4) betrachtet: Dabei können die beiden Potenzialkurven und damit Donor und Akzeptor schwach (Abb. 4 a) oder stark miteinander koppeln (Abb. 4 b). Dies führt zu einer geringen Aufspaltung der Potenzialkurven (schwach vermiedene Kreuzung) und einer plötzlichen Änderung der Eigenschaften vom Reaktanden- zum Produktzustand bei der diabatischen ET-Reaktion. Bei der adiabatischen ET-Reaktion kommt es dagegen aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen den beiden Reaktanden zu einer großen Aufspaltung der Zustände (stark vermiedene Kreuzung), entlang dieser Reaktionskoordinate findet eine graduelle Änderung vom Reaktanden- zum Produktzustand statt. Der Elektronenübergang vom Ausgangs- zum Endzustand findet aufgrund der unterschiedlich starken Aufspaltung bei der diabatischen ET-Reaktion auf verschiedenen Energiehyperflächen statt, im Unterschied dazu bei der adiabatischen ET-Reaktion auf einer einzigen Hyperfläche.

[1] Häufig wird in der Literatur der Begriff „nicht-adiabatisch“ (non-adiabatic) an der Stelle von „diabatisch“ (diabatic) verwendet. Laut IUPAC-Empfehlungen ("Glossary of Terms used in Photochemistry", *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2223-2286) ist der Begriff „diabatisch“ zu bevorzugen und wird hier verwendet.

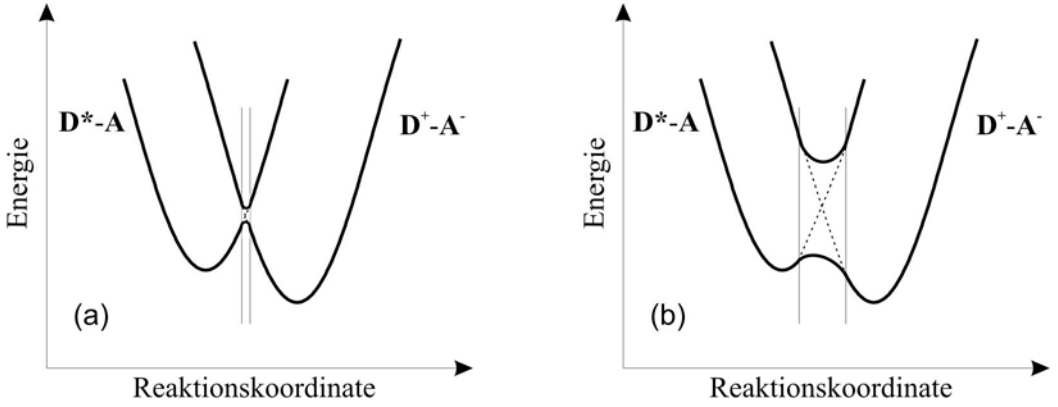


Abbildung 4. *Veranschaulichung der Wechselwirkung zwischen den Potenzialkurven der Reaktanden und der Produkte: (a) schwach vermiedene Kreuzung im Falle diabatischer Elektronentransferreaktionen und (b) stark vermiedene Kreuzung bei adiabatischen Elektronentransferreaktionen.*[13,42]

Elektronentransfertheorie[13,31,33]

Zur Veranschaulichung der klassischen Elektronentransfertheorie von MARCUS für Systeme mit schwachen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (diabatischer ET) sind in Abb. 5 die beiden GZ-Potenzialkurven des Reaktanden-Komplexes **D-A** und des Produkt-Komplexes $\mathbf{D^+\text{-}A^-}$ entlang der Reaktionskoordinate dargestellt. Für die Reaktion muss dem System Energie in Form von Reorganisationsenergie λ zugeführt werden, die sowohl die inneren Schwingungen des **D-A**-Komplexes (λ_i) als auch die für die Umorientierung des Lösungsmittels (λ_o) benötigte Energie beinhaltet (Gl. 20). Letztere liefert den Hauptbeitrag zur Reorganisationsenergie.

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \,. \tag{20}$$

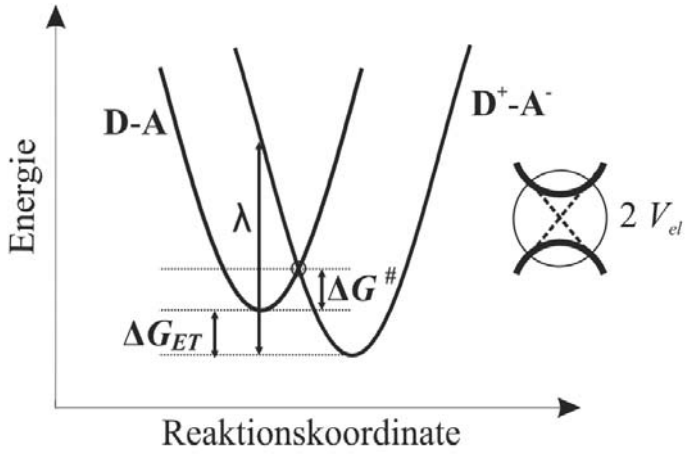


Abbildung 5. *Energieprofil einer Elektronentransferreaktion zur Veranschaulichung der thermodynamischen Größen.*[13,33]

Der Gesamtenergiegewinn der Reaktion, die freie (Standard-)Reaktionsenergie ΔG_{ET} entspricht dem Energieunterschied der Minima der beiden Potenzialkurven und die freie Aktivierungsenergie $\Delta G^{\#}$ der Differenz zwischen der freien Energie des Übergangszustandes und des Reaktanden-**D-A**-Komplexes. Zwischen den beiden Potenzialkurven tritt ferner eine elektronische Wechselwirkung auf, die zur Aufspaltung der Potenzialkurven im Bereich der Kreuzung führt. Die Aufspaltung entspricht der doppelten Energie des elektronischen Kopplungselements V_{el} (Abb. 5).

Die Geschwindigkeitskonstante k_{ET}, die auch als Kehrwert der Zeit interpretiert werden kann, die das Elektron benötigt, um von der Reaktanden-**D-A**-Potenzialkurve auf die Produkt-**D$^+$-A$^-$**-Potenzialkurve überzugehen, kann entsprechend der Gleichung

$$k_{ET} = \nu_0 \cdot \kappa_{el} \cdot e^{-\frac{\Delta G^{\#}}{RT}} \tag{21}$$

formuliert werden. ν_0 ist dabei die Frequenz mit der sich die Kerne zur Bildung des Übergangszustandes umorientieren. κ_{el} ist der elektronische Übergangskoeffizient (*engl.* transmission coefficient) bzw. die gemittelte Übergangswahrscheinlichkeit für den ET bei Durchgang des Systems durch die Kreuzungsregion in Abb. 5. R und T sind die Gaskonstante bzw. die Temperatur.

Starke Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor und somit hinreichend große Aufspaltung der Zustände im Kreuzungsbereich (adiabatischer ET) haben zur Konsequenz, dass die Reaktion auf nur einer Energiehyperfläche verläuft und resultieren in einer Übergangswahrscheinlichkeit von $\kappa_{el} \approx 1$ für Systeme, die die Konfiguration des aktivierten Komplexes (Übergangszustand) erreicht haben. Aus Gl. 21 folgt somit für adiabatischen ET:

$$k_{ET} = \nu_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G^{\#}}{RT}} . \tag{22}$$

Für diabatische ET-Reaktionen gilt $\kappa_{el} \ll 1$ und $\nu_0 \kappa_{el} = \nu_{\mathrm{el}}$, wobei ν_{el} die „Hopping"-Frequenz des Elektrons im aktivierten Komplex ist. Für diabatischen ET ergibt sich k_{ET} aus Gl. 23[43] mit ν_{el} entsprechend dem LANDAU-ZENER-Formalismus (Gl. 24).[44,45]

$$k_{ET} = \nu_{el} \cdot e^{-\frac{\Delta G^{\#}}{RT}} \tag{23}$$

$$\nu_{el} = \frac{2\,V_{el}^2}{h} \sqrt{\frac{\pi^3}{\lambda RT}} \tag{24}$$

Die Begriffe diabatisches bzw. adiabatisches Limit beziehen sich im Kontext des aktivierten Komplexes oder Übergangszustandes auf die Bedingungen $\nu_{el} \ll \nu_0$ bzw. $\nu_{el} \gg \nu_0$.

MARCUS leitete folgenden wichtigen Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenergie $\Delta G^{\#}$ und der freien Reaktionsenergie ΔG_{ET} ab:

$$\Delta G^{\#} = \frac{\lambda}{4}\left(1 + \frac{\Delta G_{ET}}{\lambda}\right)^2 . \tag{25}$$

Die kinetische Größe der Geschwindigkeitskonstante k_{ET} aus Gl. 21 ist somit abhängig von der thermodynamischen Größe der freien Reaktionsenergie ΔG_{ET}.

Beim diabatischen ET ist das elektronische Kopplungselement V_{el} relativ klein und der ET ist mit einer (im Gegensatz zum adiabatischen ET) geringen Übergangswahrscheinlichkeit verbunden ($\kappa_{el} \ll 1$). Die Geschwindigkeitskonstante des ETs k_{ET} wird unter der Voraussetzung des diabatischen Limits in der quantenmechanischen Behandlung entsprechend FERMIs goldener Regel als

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} V_{el}^2 FCWD \tag{26}$$

formuliert. In Gl. 26 ist $FCWD$ die sog. FRANCK-CONDON-gewichtete Zustandsdichte (*engl.* FRANCK-CONDON weighted density of states) und $\hbar = h/2\pi$. Die $FCWD$ beinhaltet die Überlappung zwischen den vibronischen Wellenfunktionen der Reaktanden- und der Produktzustände. Klassisch kann die $FCWD$ durch die in Abb. 5 dargestellten Größen ausgedrückt werden. Dabei vereinfacht sich die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} aus Gl. 26 zu:

$$k_{ET} = \sqrt{\frac{4\pi^3}{h^2 \lambda k_B T}} V_{el}^2 \, e^{-\frac{(\Delta G_{ET} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}} . \tag{27}$$

Abstandsabhängigkeit[41,46-48]

Elektronentransfer kann trotz großer Abstände zwischen Donor und Akzeptor mit hohen Raten erfolgen. Dieses Phänomen beruht auf dem sog. Tunneleffekt. Betrachtet man das Donor-Akzeptor-Paar ohne Einflüsse eines umgebenden Mediums, d.h. im Vakuum, so ist die elektronische Kopplung zwischen **D** und **A** abhängig von der direkten Überlappung der Wellenfunktionen des Donors und des Akzeptors, der sog. „Through-space"-Überlappung. Das (quadratische) elektronische Kopplungselement V_{el}^2 sowie die Geschwindigkeitskonstante des ETs k_{ET} zeigen näherungsweise eine exponentielle Abhängigkeit vom Abstand D zwischen Donor und Akzeptor:

$$V_{el}^2 \propto e^{-\beta_{el} D} \qquad \text{bzw.} \tag{28}$$

$$k_{ET} \propto e^{-\beta D} \ . \tag{29}$$

Der Koeffizient β_{el} im Exponenten von Gl. 28 reflektiert sowohl die Höhe der Energiebarriere als auch deren Form. Zusätzlich zu der in V_{el} einfließenden Abstandsabhängigkeit umfasst der Koeffizient in Gl. 29 die Abstandsabhängigkeit von $FCWD$. β ist deshalb etwas größer als β_{el}, jedoch wird häufig dieselbe Größenordung angenommen. Aufgrund relativ großer β_{el}-Werte für „Through-space" Wechselwirkungen von äquivalenten π-Orbitalen werden nur geringe Reichweiten des ETs von z.B. < 6 Å erzielt. Größere Reichweiten werden beim sog. „Through-bond"-Kopplungsmechanismus oder Superaustausch-Mechanismus (*engl.* super-exchange mechanism) erreicht. Beim „Through-bond"-Kopplungsmechanismus vermitteln z.B. σ- oder σ*-Orbitale von Lösungsmittelmolekülen oder von einer gesättigten kovalenten Brücke zwischen Donor und Akzeptor den Elektronentransfer.

Im Unterschied zum Superaustausch-Mechanismus, bei dem die Brücke (Umgebung oder kovalente Bindung zwischen **D** und **A**) eine Energiebarriere darstellt, ist beim sog. „Hopping"-Mechanismus die Energiebarriere praktisch nicht vorhanden und das Elektron kann sich entlang dieser Brücke zufällig und reversibel vor- und zurückbewegen bzw. bei kaskadenförmiger Andordung „wandert" es irreversibel zum Akzeptor.

2.2.2. Heterogener Elektronentransfer

Viele der prinzipiellen Betrachtungen für homogene Elektronentransferreaktionen, die im Abschn. 2.2.1 erläutert wurden, gelten ebenfalls für heterogene Elektronentransferreaktionen. In diesem Abschnitt wird deshalb auf die wichtigen Unterschiede der heterogenen ET-Reaktionen im Vergleich zu den homogenen ET-Reaktionen eingegangen.

Ein wesentlicher Unterschied zum homogenen Elektronentransfer liegt natürlich in den Eigenschaften der beteiligten Spezies begründet. Beim homogenen Elektronentransfer zwischen z.B. zwei organischen Molekülen wird davon ausgegangen, dass es sich bei den beteiligten elektronischen Zuständen der Donor- und Akzeptormoleküle um diskrete Energieniveaus handelt. Beim heterogenen Elektronentransfer von einem organischen Farbstoffmolekül zu einem Halbleiter (Elektroneninjektion) gilt dagegen die Annahme von diskreten Energieniveaus zwar beim Donor, das Leitungsband des als Akzeptor dienenden Halbleiters besitzt jedoch ein Quasi-Kontinuum von elektronischen Zuständen.[49-51] Bei der Rückreaktion des HETs, der Rekombination, erfolgt die Wechselwirkung umgekehrt aus dem Leitungsband des Halbleiters zu einem diskreten Energieniveau des kationischen, molekularen Akzeptors.

Aufgrund der hohen, elektronischen Zustandsdichte im Leitungsband des Halbleiters ergibt sich im Vergleich zu einem diskreten Akzeptorniveau für einen molekularen Akzeptor (homogener ET) eine unterschiedliche quantitative Betrachtung für HET-Reaktionen.[49] Beim adiabatischen HET gibt es eine starke Wechselwirkung zwischen den Zuständen des Farbstoffs und dem Halbleiter, die wie beim homogenen Elektronentransfer zu einer großen Aufspaltung bzw. zu einer starken elektronischen Kopplung führt (vgl. Abb. 4 b, S. 19). Die Elektronenübertragung erfolgt entlang der Reaktionskoordinate auf einer sich kontinuierlich ändernden Energiehyperfläche und über einen Übergangszustand. Die Geschwindigkeitskonstante des heterogenen Elektronentransfers wird ebenfalls durch die Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt (s. S. 19). Adiabatischer Elektronentransfer erfolgt im Femtosekundenbereich, wenn im Vergleich zur kinetischen Energie der Kerne die Energiebarriere relativ klein ist.[49,52]

Beim diabatischen Elektronentransfer dagegen wird die Übergangswahrscheinlichkeit am Übergangszustand kleiner (vgl. S. 19f), jedoch existiert durch direkten Elektronentransfer vom Farbstoff in den Halbleiter ein neuer Reaktionskanal. Dieser ist unabhängig von der Kernkonfiguration des Moleküls und führt zu schnellem (diabatischem) HET. Die elektronische Kopplung zwischen Farbstoff und Halbleiter ist beim diabatischen HET ebenso wie beim diabatischen homogenen ET schwach.

Im sog. "wide band limit", d.h. der Energieunterschied zwischen dem injizierenden Zustand des molekularen Donors und der Leitungsbandkante des Halbleiters ist größer als die Reorganisationsenergie, können die Schwingungszustände des Donors unabhängig von der Konfiguration der Kerne mit der elektronischen Zustandsdichte des Leitungsbandes des Halbleiters koppeln.[49,50] Schematisch ist dies für Edukt- und Produktzustände des Moleküls in Abb. 6 veranschaulicht. In Analogie zum homogenen Elektronentransfer (z.B. Abb. 5, S. 19) ist in Abb. 6 der injizierende Zustand des Donormoleküls (meist der angeregte Zustand) als einzelne Potenzialkurve **D*** dargestellt. Die Vielzahl der möglichen Produktzustände des Moleküls (D^+), welche durch die Kopplung des Donorniveaus mit dem Quasi-Kontinuum an Zuständen im Leitungsband des Halbleiters zustande kommt, ist durch mehrere, vertikal verschobene Potenzialkurven symbolisiert.[50,53-55]

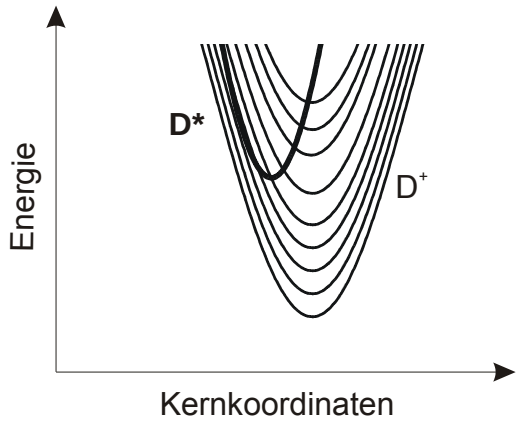


Abbildung 6. *Schematische Darstellung von diabatischem, heterogenem Elektronentransfer. Der injizierende Zustand des organischen Donormoleküls (meist der angeregte Zustand)* ***D**** *ist als einzelne Parabel gezeigt. Die Schwingungsniveaus sind nicht dargestellt. Aufgrund des Quasi-Kontinuums an elektronischen Zuständen im Leitungsband des Halbleiters gibt es eine Vielzahl an Produktzuständen des Molekülkations* D^+*, welche durch die vertikal verschobenen Parabeln symbolisiert ist.*

Für die Geschwindigkeitskonstante des diabatischen, heterogenen Elektronentransfers k_{ET} bedeutet dies, dass der FRANCK-CONDON-Faktor der $FCWD$ aus Gl. 26 sich zu 1 aufsummiert.[50] Die Geschwindigkeitskonstante des HETs ist demzufolge lediglich abhängig von der elektronischen Kopplung und der Zustandsdichte DOS:[51]

$$k_{ET} = 8\pi\hbar V_{el}^2 DOS \,. \tag{30}$$

Die Situation ändert sich entsprechend, wenn die Energiedifferenz zwischen dem Donorzustand des Moleküls und der Leitungsbandkante abnimmt: Das "wide band limit" ist nicht mehr erfüllt und der Donorzustand des Moleküls kann nur noch mit einem Teil der Zustandsdichte des Leitungsbandes des Halbleiters direkt koppeln.

3. Experimentelles System und Methoden

In diesem Kapitel werden die untersuchten Farbstoff-Halbleiter-Hybridsysteme sowie die experimentellen Methoden zur Untersuchung dieser Systeme beschrieben.

Der erste Teil dieses Kapitels ist unterteilt in die Beschreibung: (i) der verwendeten TiO_2 (Anatas)-Kolloidschichten, (ii) der Perylenfarbstoffe und (iii) des Perylenfarbstoff/TiO_2-Hybridsystems. Im dritten Teil wird dabei zusätzlich ein kurzer Überblick über bisherige experimentelle und theoretische Untersuchungen gegeben.

Im zweiten Teil dieses Kapitels werden apparative Details sowie die experimentelle Vorgehensweise zu den stationären Absorptions- und Fluoreszenzmessungen und den fs-aufgelösten transienten Absorptionsmessungen erläutert. Bei der Beschreibung der transienten Absorptionsspektroskopie, die zur Untersuchung der HET-Dynamik der Farbstoff-Halbleiter-Hybridsysteme im Ultrahochvakuum durchgeführt wurde, wird insbesondere auf die Erzeugung der kurzen Pulse in den unterschiedlichen Spektralbereichen eingegangen.

3.1. Farbstoff-Halbleiter-System

Aufgrund der bereits in der Einleitung erwähnten Anwendungen von heterogenen Elektronentransferprozessen in Farbstoffsolarzellen und in der molekularen Elektronik gibt es eine ganze Reihe an experimentell und theoretisch untersuchten Farbstoff-Halbleiter-Hybridsystemen. Eine der wichtigsten Eigenschaften für eine geeignete Wahl von Farbstoff-Halbleiter-Kombinationen zur Untersuchung des HETs ist dabei die Lage der elektronischen Niveaus des Farbstoffs bzgl. der Leitungsbandkante des Halbleiters. Für eine Vielzahl von Untersuchungen wurde TiO_2[6,9-12,56-66] als Elektronenakzeptor gewählt. TiO_2 (Anatas)-Kolloidschichten fanden dabei für die ersten Farbstoffsolarzellen (auch sog. GRÄTZEL-Zellen)[67] Anwendung. Eine ganze Reihe von Untersuchungen zum HET wurde auch an anderen Metalloxiden wie z.B. ZnO,[68-74] SnO_2[75-77] oder ZrO_2[71,78-81] durchgeführt. Zusätzlich zu den verschiedenen Halbleitern sind in der Literatur eine Vielzahl von Farbstoffmolekülen, wie Ruthenium-Komplexe,[76,82-88] Rhenium-Komplexe,[76] Perylenderivate,[9-12,59,60,89-91] Alizarin,[52,62,63,92] Brenzcatechin (*engl.* catechol)[10,61,92-95] u.a., hinsichtlich ihrer ET-Eigenschaften und möglicher Anwendungen in Farbstoffsolarzellen untersucht worden. Neben den für mögliche Anwendungen erwünschten spektralen Eigenschaften wurden dabei u.a. die Bindung an den Halbleiter oder die Abstandsabhängigkeit untersucht. Für einen umfassenden Überblick wird an dieser Stelle

auf eine Reihe von Übersichtsartikeln verwiesen.[7] Im Folgenden wird insbesondere auf das hier gewählte Farbstoff-Halbleiter-Hybridsystem (Abschn. 3.1.3) aus Perylenderivaten (Abschn. 3.1.2) und dem TiO_2-Halbleiter (Abschn. 3.1.1) eingegangen.

3.1.1. Titandioxid-Halbleiter

Titandioxid TiO_2 ist ein sehr vielseitig eingesetztes und gut untersuchtes Metalloxid. Einige wichtige Beispiele aus dem breiten Anwendungsspektrum von TiO_2 sind die heterogene Photokatalyse,[96] die bereits mehrfach erwähnten Farbstoffsolarzellen,[67] der Einsatz von TiO_2 als Weißpigment sowie die lichtinduzierte Degradation organischer Verbindungen. Aufgrund der Vielzahl an Anwendungen gibt es in der Literatur eine ganze Reihe von Fragestellungen, die sich mit den Eigenschaften von TiO_2 und den für die Anwendungen relevanten Prozessen beschäftigen. In diesem Abschnitt werden einige grundlegende Eigenschaften des TiO_2 zusammengefasst und es wird kurz auf die Präparation der verwendeten TiO_2-Kolloidschichten eingegangen. Für weitere Details und einen ausführlichen Überblick zu diesem Halbleiter sei hier auf den 2003 erschienenen Übersichtsartikel von DIEBOLD[97] und darin enthaltene Literaturzitate verwiesen.

Eigenschaften von TiO_2

Neben amorphem TiO_2 existieren hauptsächlich drei Modifikationen dieses Halbleitermaterials: Rutil, Anatas und Brookit.[97,98] Für die meisten Anwendungen (s.o.) spielen hauptsächlich Rutil und Anatas eine Rolle. Aus diesem Grund wird im Folgenden lediglich auf diese beiden Modifikationen eingegangen.

Im Rutil, der thermodynamisch stabilsten Form des TiO_2, ist jedes Ti-Ion oktaedrisch von 6 O-Ionen und jedes O-Ion trigonal-planar von 3 Ti-Ionen umgeben (Abb. 7, oben links). Die Rutil-Struktur kann als eine leicht verzerrte hexagonal-dichteste Packung von O-Ionen beschrieben werden, deren oktaedrische Lücken zur Hälfte mit Ti-Ionen gefüllt sind, welche eine raumzentrierte tetragonale Elementarzelle bilden. Die Oktaeder sind untereinander in einer Raumrichtung kantenverknüpft und bilden über die Oktaederecken ein dreidimensionales Netzwerk (Abb. 7, oben rechts).

In Anatas bilden die O-Ionen eine kubisch-dichteste Packung, deren oktaedrische Lücken ebenfalls zur Hälfte mit Ti-Ionen gefüllt sind. Die beiden Modifikationen, Rutil und Anatas, unterscheiden sich außerdem in der Zahl der gemeinsamen Oktaederkanten. So besitzt im Rutil jedes TiO_6-Oktaeder mit zwei anderen Oktaedern gemeinsame Kanten und im Anatas mit vier Oktaedern gemeinsame Kanten. In Tab. 1 sind einige, ausgewählte Eigenschaften von Rutil und Anatas zusammengestellt.

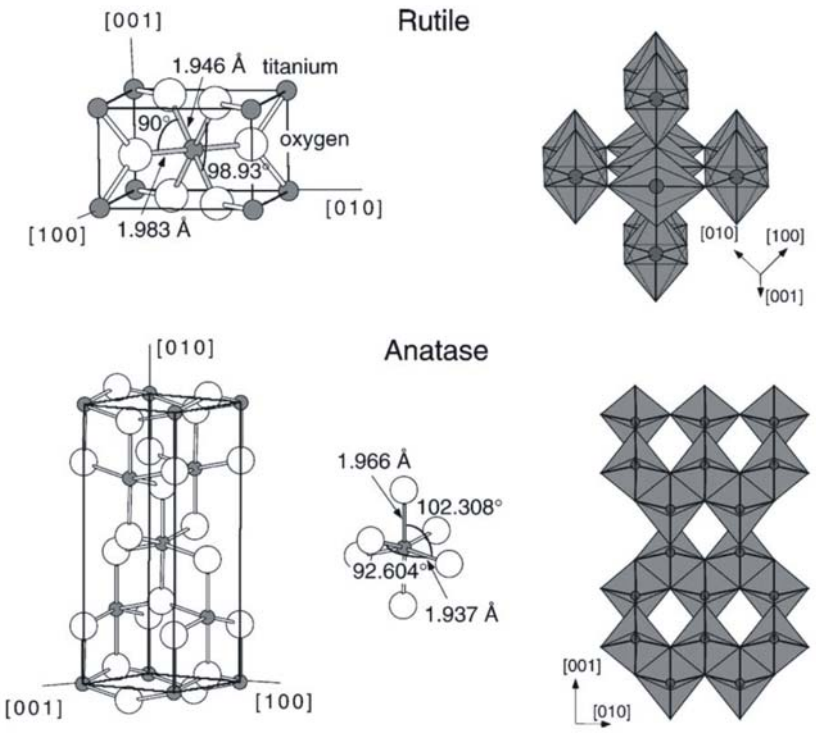


Abbildung 7. *Linke Seite: Einheitszellen von Rutil und Anatas. In beiden Modifikationen bestehen die Basiseinheiten aus leicht verzerrten Oktaedern, bei denen die Ti-Ionen sechsfach koordiniert von O-Ionen umgeben sind. Die dreidimensionale Anordnung dieser Oktaeder ist auf der rechten Seite dargestellt (aus Lit. [97]).*

Eine für die Verwendung von TiO_2 in Farbstoffsolarzellen wichtige Eigenschaft ist die Größe der Bandlücke. Mit Bandlücken von 3.2 eV für Anatas und 3.0 eV für Rutil (Tab. 1) gehört TiO_2 zu den Halbleitern mit großer Bandlücke (*engl.* wide band gap). Für Anatas wird eine um den Faktor 10 größere Beweglichkeit der Elektronen im Vergleich zu Rutil beobachtet (Tab. 1).[98,99]

Tabelle 1. *Einige Eigenschaften der beiden wichtigsten Modifikationen von TiO_2: Rutil und Anatas (aus [97] und darin enthaltenen Literaturhinweisen).*

		Rutil	**Anatas**
Kristallstruktur		tetragonal $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$	tetragonal $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$
Gitterkonstanten	*a (=b)*	4.58 Å	3.73 Å
	c	2.95 Å	9.37 Å
Beweglichkeit der Elektronen		~ 1 $cm^2/V\,s$	~ 10 $cm^2/V\,s$
Bandlücke (indirekt)		3.0 eV	3.2 eV

In Farbstoffsolarzellen werden häufig Mischungen der beiden Modifikationen Anatas und Rutil verwendet, da insbesondere bei hohen Temperaturen (700-1000°C) die Umwandlung von Anatas in das thermodynamisch stabilere Rutil erfolgt. Weitere Faktoren, welche die Bildung von Rutil beeinflussen, sind z.B. die Kristallitgröße und der Anteil an Verunreinigungen.[99]

Verwendete Anatas-Kolloidschichten

Die verwendeten Anatas-Kolloidschichten wurden in der Arbeitsgruppe in Anlehnung an die Präparation der in den sog. GRÄTZEL-Zellen verwendeten Kolloidschichten[67,82] hergestellt. Die Präparation ist in der Literatur[59,100] beschrieben und wird deshalb hier nur kurz zusammengefasst: Die Darstellung der Kolloide beruhte auf der Hydrolyse von Ti(IV)-isopropylat in durch Salpetersäure (HNO_3) angesäuerter wässriger Lösung und unter Zugabe von Isopropanol. Nachdem aus der Suspension das gebildete und zugegebene Isopropanol durch Destillation vollständig entfernt wurde, wurde das erhaltene weißlich trübe Sol bei 450°C autoklaviert.

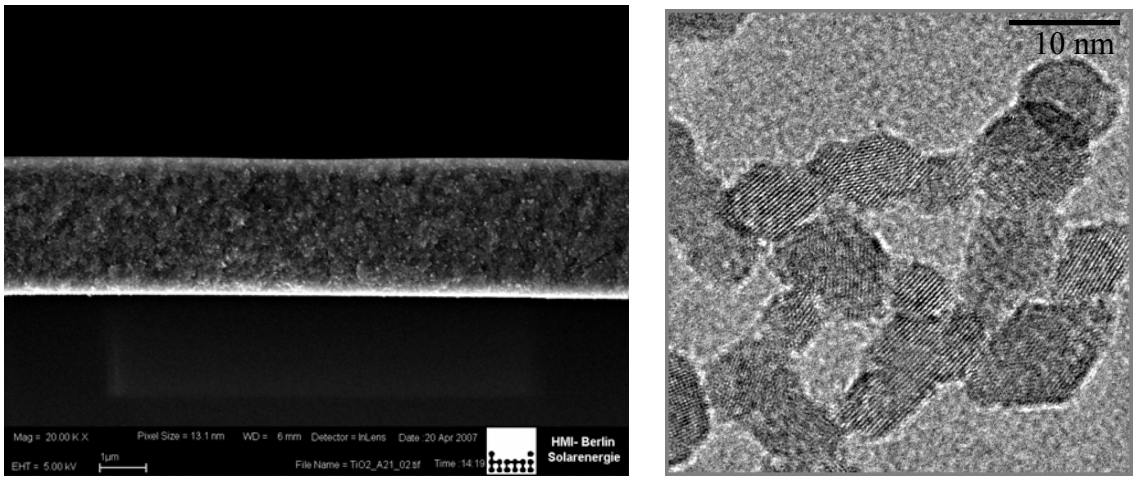


Abbildung 8. *Links: REM-Aufnahme einer ca. 3 µm dicken, porösen Anatas-Kolloid-schicht auf 50 µm dickem Glassubstrat. Rechts: TEM-Aufnahme der TiO_2-Kolloide nach Autoklavieren.*

Die aus Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Bildern ermittelten Durchmesser der Anataskolloide betrugen dabei typischerweise ca. 10 nm (Abb. 8, rechte Seite). Die kolloidale Lösung wurde mit einer Polyethylenglykol-Mischung versetzt. Von dieser weißen Paste wurden ca. 30 µm dicke Filme unter Verwendung eines Filmapplikators (Erichsen, Coatmaster 509MC) auf das 50 µm dicke, alkalifreie Glassubstrat (Schott, Glastyp AF 45) aufgebracht. Anschließend wurden die TiO_2-Schichten in einem Muffelofen auf 450°C erhitzt. Die auf diese Weise hergestellten transparenten Filme hatten Dicken von typischerweise 3 µm (s. Rasterelektronenmikroskop (REM)-Bild in Abb. 8, linke Seite). Frühere, detaillierte Untersuchungen der auf diese Weise

präparierten Kolloidschichten zeigten, dass bei dieser Prozedur hauptsächlich Anatas (Anteil > 97 %) gebildet wird.[100]

3.1.2. Perylenfarbstoffe

Die Untersuchung der Dynamik von heterogenen Elektronentransferreaktionen stellt an die untersuchten Modellsysteme eine ganze Reihe von Anforderungen. Die an den Halbleiter gebundenen Farbstoffe dienen zur Absorption des Lichts und als Elektronendonator für den HET-Prozess. Bei der Wahl eines geeigneten Farbstoffs spielt eine ganze Reihe von Faktoren[6,101] eine wichtige Rolle:

- die Lage der elektronischen Zustände des Farbstoffs gegenüber den energetischen Niveaus des Halbleiters
- eine hinreichende photochemische und thermische Stabilität der Farbstoffe
- die Art der Bindung des Farbstoffs an den Halbleiter
- die elektronische Struktur der Farbstoffe, z.B. die spektrale Separation der Absorptionsbanden der am Elektronentransfer beteiligten Zustände (Grundzustand, angeregter Zustand, Grundzustand des Kations) oder das Auftreten von „intersystem crossing“ als möglicher Relaxationskanal

Die in der Literatur zur Untersuchung von heterogenen Elektronentransferreaktionen eingesetzten Farbstoffe können in zwei Gruppen unterteilt werden: (i) rein organische Moleküle und (ii) Übergangsmetall-Komplexverbindungen.

Bei der ersten Gruppe, den rein organischen Molekülen, besteht das Chromophor, d.h. der optisch aktive Teil des Farbstoffs, aus konjugierten Systemen. So gibt es eine ganze Reihe von Untersuchungen an Alizarin,[52,62,63,92] Brenzcatechin[10,61,92-95] (s. Abb. 9) und Perylenverbindungen (Abb. 10, S. 31).[9-12,59,60,89-91] Für die Untersuchungen des HETs haben diese organischen Moleküle den Vorteil, dass im relevanten Zeitfenster der Elektroneninjektion lediglich Singulettzustände der Moleküle beteiligt sind.

Die zweite Gruppe, die Übergangsmetallkomplexe, besteht aus einem Übergangsmetallzentrum, z.B. Ruthenium,[57,76,82-88] das durch koordinative Komplexbindungen von einer Ligandensphäre konjugierter, organischer Moleküle umgeben ist. Letztere sind häufig Bipyridylderivate, wie dies im sog. N3-Farbstoff (Abb. 9) der Fall ist. Dieser Komplex ist ein sehr stabiler Farbstoff, der in der Farbstoffsolarzelle (gebunden an TiO_2 (Anatas)-Kolloidschichten) sehr hohe Quanteneffizienzen im Bereich des sichtbaren Lichts liefert.[102,103] Diese Klasse von Farbstoffen zeigt jedoch bei der Untersuchung der Dynamik des HETs ein sehr komplexes Verhalten, das z.B. aufgrund der Beteiligung von Triplettzuständen[83] sowie durch die spektrale Überlagerung der einzelnen Zustände hervorgerufen wird.[57]

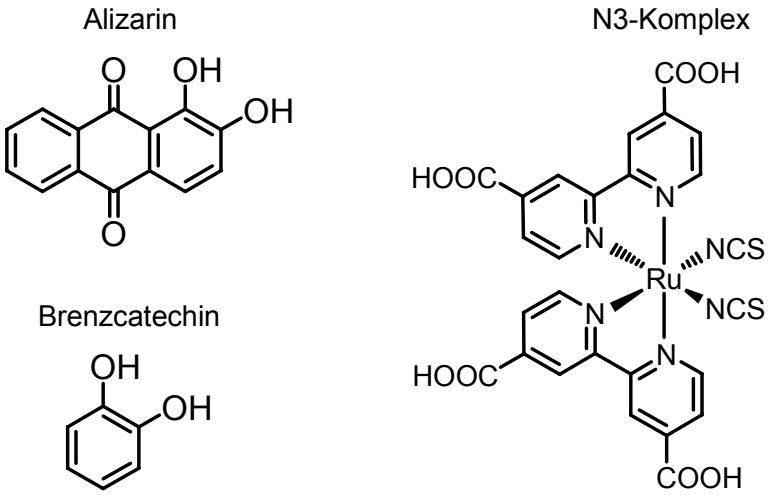


Abbildung 9. *Strukturformeln von Alizarin (1,2-Dihydroxy-anthrachinon), Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol) und dem sog. N3-Farbstoff (cis-Bis(isothiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)-Komplex).*

Für Farbstoffe, die als Grundgerüst Perylen besitzen und aufgrund von elektronisch gesättigten Substituenten (z.B. CH_2-Gruppen) relativ geringe elektronische Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen des Perylens und der Halbleiteroberfläche aufweisen, konnte in früheren Untersuchungen gezeigt werden, dass die Anforderungen an ein Modellsystem zur Untersuchung der HET-Dynamik bei diesen Perylenverbindungen in hohem Maße erfüllt werden.[9,10,55,56,58,101,104] Dies ist ein wichtiger Grund dafür, dass für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen Perylenderivate gewählt wurden.

In den folgenden Unterabschnitten werden wichtige Eigenschaften (i) des unsubstituierten Perylens sowie (ii) einiger bereits untersuchter Perylenderivate erläutert und (iii) die in dieser Arbeit untersuchten Perylenderivate, ihre Synthese sowie ihre Adsorption an die kolloidalen TiO_2-Schichten beschrieben.

Perylen als Grundchromophor

Perylen als Grundchromophor der in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe besteht aus fünf kondensierten, aromatischen Ringen (Abb. 10). Unsubstituiertes Perylen war und ist Gegenstand einer ganzen Reihe von experimentellen und theoretischen Untersuchungen.[105-130]

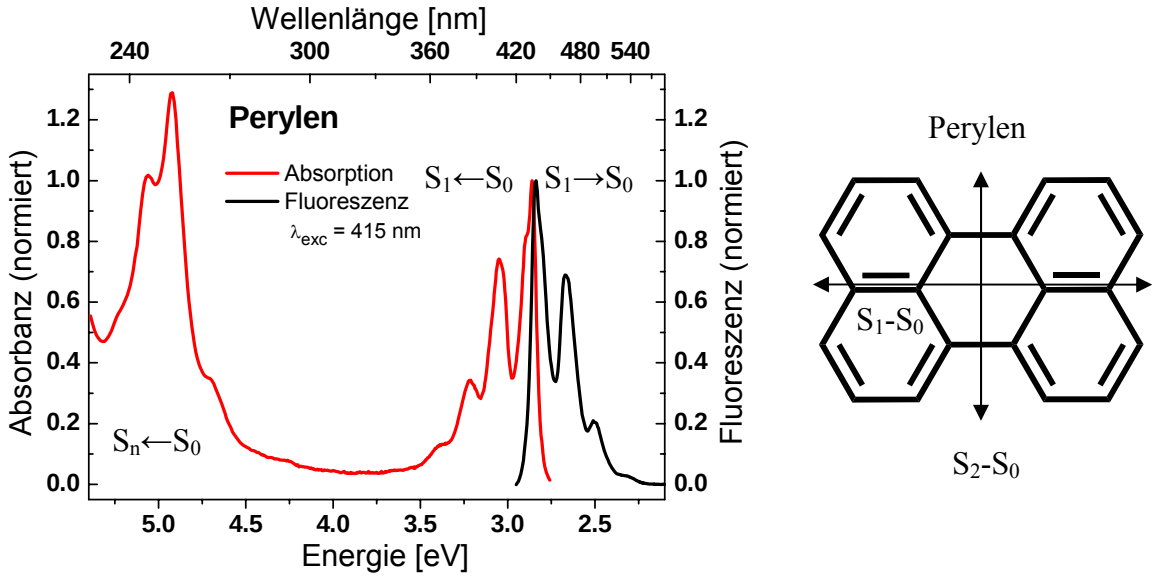


Abbildung 10. Linke Seite: *Stationäre UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Perylen in Toluol. Absorptions- und Fluoreszenzbande des S_1-Überganges zeigen annähernd Spiegelbildsymmetrie. (Normierung bzgl. des 0-0-Überganges der $S_0 \rightarrow S_1$-Bande)* Rechte Seite: *Strukturformel von Perylen. Der $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang ist entlang der langen Molekülachse, der $S_0 \rightarrow S_2$-Übergang sowie die intensive Absorptionsbande bei ca. 250 nm (mit $S_n \leftarrow S_0$ gekennzeichnet) ist entlang der kurzen Molekülachse polarisiert.*[22,113,131]

Anhand von Absorptionsspektren in Ne-Matrix und TD-DFT (*engl.* time-dependent density functional theory – zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie) haben HALASINSKI *et al.*[127] eine detaillierte Zuordnung der Absorptionsbanden zu den entsprechenden Schwingungsmoden des Perylenmoleküls vorgenommen. In der Ne-Matrix weist der $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang die am stärksten strukturierte Absorptionsbande auf.[122,127] Aufgrund der D_{2h}-Symmetriepunktgruppe von Perylen und der ^1A_g-Symmetrie des Grundzustandes des neutralen Perylens, wurde die Absorptionsbande des Grundzustandes zum ersten angeregten Zustand bei ca. 419 nm (2.96 eV) einem B_{3u}-Übergang ($S_1(B_{3u}) \leftarrow S_0(A_g)$) zugeordnet. Dieser beinhaltet sechs fundamentale Schwingungsmoden (348, 543, 1098, 1293, 1395 und 1601 cm^{-1}).[12,124,127] Der elektronische Übergang entspricht dabei der Einelektronenanregung vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Perylens, wobei in Abhängigkeit von der verwendeten Methode der Anteil des HOMO→LUMO-Überganges an dem $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang von 0.99[120] bis 0.62[12] variiert. Beide π-MOs sind dabei über das gesamte

Molekül delokalisiert. Aufgrund des hohen Anteils des HOMO→LUMO-Überganges werden der angeregte Zustand und das energetische Niveau des LUMOs häufig gleichgesetzt. Der erste angeregte Zustand des Perylens ist sowohl vom nächst höheren optisch aktiven angeregten Zustand als auch von der Grundzustandsabsorption des Perylenkations gut separiert.

Das Absorptionsspektrum des Perylenkations ist gegenüber dem Absorptionsspektrum des neutralen Perylens rot verschoben. Das Maximum der Grundzustandsabsorption des Perylenkations liegt (in Lösung bzw. Argonmatrix) etwa bei 540 bis 525 nm (2.30 bis 2.36 eV).[107,109,112,115,118,123,127] Dieser erlaubte Übergang erfolgt im Gegensatz zur Grundzustandsabsorption der neutralen Spezies vom Dublettgrundzustand des Perylenkations zu einem höher angeregten Dublettzustand und besitzt entsprechend der Zuordnung $D_0(A_u)\rightarrow D_5(B_{3g})$ eine B_{3u}-Symmetrie.[127]

Aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel verbreitern sich die Schwingungsbanden der in Lösung gemessenen Absorptionsspektren deutlich. Für starre Chromophorgerüste wie in Perylen zeigt sie jedoch stark ausgeprägte Schwingungsstruktur (s. Abb. 10). Das Fluoreszenzspektrum des Perylens zeigt Spiegelbildsymmetrie zur $S_0\rightarrow S_1$-Absorptionsbande.

Eine weitere für die Untersuchung von HET-Prozessen wichtige Eigenschaft, die Aufschluss über mögliche Konkurrenzkanäle zur Elektroneninjektion gibt, ist die Fluoreszenzquantenausbeute φ_{fluo} (vgl. Abschn. 2.1.3, S.13). Diese ist für unsubstituiertes Perylen sowohl in der Gasphase als auch in Lösung sehr groß, d.h. neben dem strahlenden Prozess der Fluoreszenz ist der Anteil an strahlungslosen Relaxationsprozessen und an „intersystem crossing“ gering. So werden in der Literatur[15,20] Fluoreszenzquantenausbeuten von 0.98 in *n*-Hexan oder Cyclohexan, 0.87 in Ethanol sowie 0.89 in Benzol angegeben. Die Fluoreszenzlebensdauern τ_{exp} werden in Abhängigkeit vom Lösungsmittel mit Werten von 4.9 ns (in Benzol) bis 6.4 ns (in Cyclohexan) angegeben,[15] d.h. die Lebensdauer des angeregten Zustandes ist im Vergleich zur Injektionszeit beim heterogenen Elektronentransfer, die im Femtosekundenbereich liegt, um viele Größenordnungen höher.

Die Absorptionsbande des ersten angeregten Zustandes von Perylen besitzt ein Maximum bei ca. 700 nm (1.77 eV) und eine Schulter mit deutlich geringerer Intensität bei ca. 650 nm (1.91 eV), wobei die beobachteten Absorptionsbanden in Abhängigkeit vom Lösungsmittel leicht variieren.[111,114,124,126,132] Zu berücksichtigen ist dabei, dass bei höheren Konzentrationen (> 10^{-5} M)[126] Perylen zur Bildung von Excimeren in Sandwichanordnung neigt, die eine Absorptionsbande bei ca. 590 nm (2.10 eV) zeigen.[111,124,126]

Perylenderivate

Da sich das Perylengrundchromophor aufgrund der oben beschriebenen Eigenschaften, wie der elektronischen Lage des Grundzustandes, des angeregten Zustandes und des Grundzustandes des Kations, der hohen Fluoreszenzquantenausbeute sowie der langen Lebensdauer des angeregten Zustandes im Vergleich zur Geschwindigkeitskonstante der Elektroneninjektion, besonders gut als Modellsystem zur Untersuchung von HET-Prozessen eignet, wurden eine Reihe von modifizierten Perylenen zur Klärung grundlegender Fragestellungen des Mechanismus des HETs eingesetzt.[9-11,58-60,133] Auf die Eigenschaften der Farbstoff-Halbleiter-Hybridsysteme wird in diesem Zusammenhang im Abschn. 3.1.3 (ab S. 37) eingegangen. An dieser Stelle werden einige wichtige, elektronische Eigenschaften der in der Literatur verwendeten, ungebundenen Perylenfarbstoffe beschrieben.

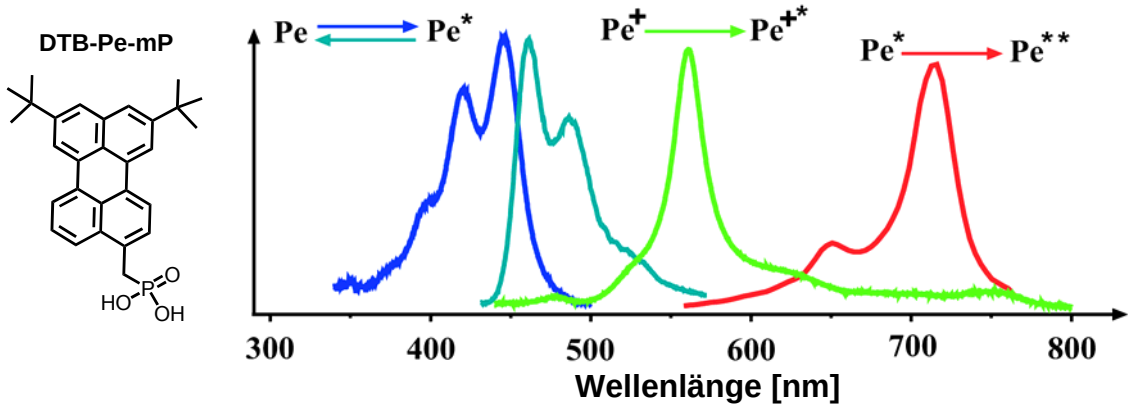


Abbildung 11. *Die Absorptionsspektren des Grundzustandes (blau) und des angeregten Zustandes (rot) der neutralen Spezies, des Grundzustandes der oxidierten Spezies (grün) sowie das Fluoreszenzspektrum der neutralen Spezies in Lösung (türkis) (aus Lit.* [58]*).*

Für die Untersuchungen des HETs wurde das Perylengrundgerüst (verwendete Abkürzung: **Pe**) durch Substituenten verändert: Zwei Wasserstoffatome wurden durch *tert*-Butylgruppen (**DTB**) und ein weiteres durch eine sog. Brückengruppe mit einer Säurefunktion (Phosphonsäure -P(O)$(OH)_2$ wie bei der Verbindung **DTB-Pe-mP** in Abb. 11 oder einer Carbonsäure -COOH) als Ankergruppe substituiert.[9-11,58-60,133] Die *tert*-Butylgruppen sollten dabei die Bildung der vom Perylen her bekannten Excimere (s.o.) verhindern. Über die Säuregruppe erfolgte die chemische Bindung des Farbstoffs an den Halbleiter. Aufgrund der Substituenten fand eine leichte Rotverschiebung der Absorptionsspektren des Grundzustandes, des angeregten Zustandes, des Kations sowie des Fluoreszenzspektrums statt. Die gute Separierbarkeit der Zustände blieb dabei erhalten (s. Abb. 11), was dazu führte, dass die am HET beteiligten Zustände des Moleküls **DTB-Pe-mP** einzeln spektroskopisch adressierbar waren.[58]

Die Rotverschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzbanden in Lösung korreliert dabei mit der Stärke der elektronischen Wechselwirkung zwischen dem Perylenchromophor und der Brücken- bzw. Ankergruppen: Perylenderivate, deren Ankergruppe durch CH_2-Gruppen, d.h. sp^3-hybridisierte Kohlenstoffatome, elektronisch vom Perylengerüst entkoppelt sind, zeigten nur sehr geringfügige Unterschiede in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren. Waren dagegen sp^2- oder sp-hybridisierte C-Atome in der Brücke, z.B. eine C-C-Doppel- oder -Dreifachbindung oder ein Phenylring, so wurde aufgrund der größeren Ausdehnung der beteiligten Molekülorbitale eine stärkere Rotverschiebung beobachtet.[9,11,12,55,56,58]

Verwendete Perylenfarbstoffe

Ausgangspunkt für die Verwendung von Perylenderivaten mit einer Polyenkette als Brücke[1] waren frühere Untersuchungen der beiden Perylenderivate **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** (Abb. 12) mit einer C-C-**E**infachbindung (Abkürzung: **e**) bzw. mit einer C-C-Doppelbindung als kurze Brücke und einer Carboxylgruppe als Ankergruppe.[9-12,60] Für diese beiden Verbindungen wurden sowohl die Grundzustandsabsorption der Moleküle in Lösung (Lösungsmittelgemisch Toluol/Methanol) und adsorbiert an TiO_2 (Anatas)-Kolloidschichten bereits beschrieben als auch quantenchemische Rechnungen in der Gasphase durchgeführt.[9,11,12] Zusätzlich wurde die Dynamik des heterogenen Elektronentransfers dieser beiden Perylenderivate nach Adsorption an TiO_2 (Anatas)-Kolloidschichten bzw. TiO_2 (Rutil)-Einkristallen bei einzelnen Wellenlängen untersucht.[9-11] Hierbei sind jedoch einige Fragen offen geblieben, die weitere Untersuchungen der spektroskopischen Eigenschaften der beiden Verbindungen **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3**, z.B. den Einfluss der Umgebung auf das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten in Lösung bzw. bei Adsorption an Halbleitermaterialien, erforderten.

Wie bei den in der Literatur[9-11,58-60,133] beschriebenen Perylenderivaten ist das Perylengrundchromophor der hier untersuchten Verbindungen an drei Positionen mit Alkyl- bzw. Alkenylgruppen substituiert. Die tertiären Butylgruppen befinden sich an den Positionen 8 und 11 des Perylengerüsts. Die Nummerierung wird in Abb. 12 exemplarisch für das Molekül **DTB-Pe-C11** gezeigt. Der dritte Substituent an der Position 3 des Perylengerüsts ist die Brückengruppe mit der Carbonsäure-Ankergruppe. Die Zahlen in den Abkürzungen der Namen geben jeweils die Anzahl der C-Atome in dieser Seitenkette an, einschließlich des Kohlenstoffatoms der Ankergruppe. Im Falle der Verbindungen **DTB-Pe-C5m** und **DTB-Pe-C9m** befindet sich in benachbarter Position zur Carboxylgruppe (*β*-Position) eine Methylgruppe ($-CH_3$: **m**).

[1] Die Verwendung des Begriffes Brückengruppe oder Brücke bezieht sich hier auf sämtliche CH- oder CH_2-Gruppen zwischen dem Perylengrundgerüst und der Ankergruppe und wird in dieser Arbeit unabhängig von der Ausdehnung der Elektronendichte verwendet.

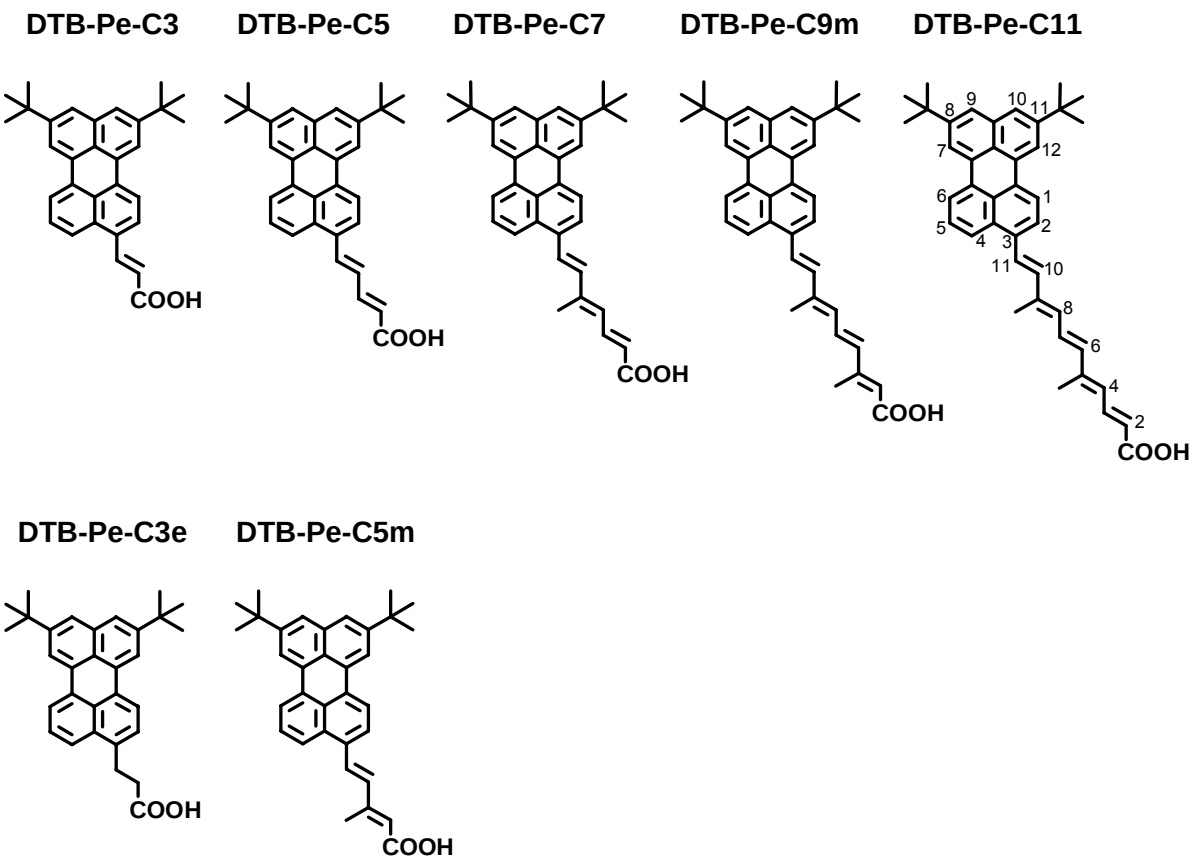


Abbildung 12. *Strukturformeln und Abkürzungen der untersuchten Perylenderivate.*

Synthese der Perylenfarbstoffe und ihre Adsorption an TiO_2-Kolloidschichten

Sämtliche der untersuchten Perylenverbindungen (Abb. 12) wurden in der Arbeitsgruppe synthetisiert und charakterisiert. Die Synthese der beiden Verbindungen 3-(8,11-Di-*tert*-butyl-perylen-3-yl)acrylsäure (**DTB-Pe-C3**) sowie 3-(8,11-Di-*tert*-butyl-perylen-3-yl)propionsäure (**DTB-Pe-C3e**) wird in der Literatur beschrieben.[58] Die Doppelbindungen in den all-*trans*-Verbindungen 5-(8,11-Di-*tert*-butyl-perylen-3-yl)penta-2,4-diensäure (**DTB-Pe-C5**), 5-(8,11-Di-*tert*-butyl-perylen-3-yl)-3-methyl-penta-2,4-diensäure (**DTB-Pe-C5m**), 7-(8,11-Di-*tert*-butyl-perylen-3-yl)-5-methyl-hepta-2,4,6-triensäure (**DTB-Pe-C7**), 9-(8,11-Di-*tert*-butyl-perylen-3-yl)-3,7-di-methyl-nona-2,4,6,8-tetraensäure (**DTB-Pe-C9m**) und 11-(8,11-Di-*tert*-butyl-perylen-3-yl)-5,9-dimethyl-undeca-2,4,6,8,10-pentaensäure (**DTB-Pe-C11**) wurden durch sukzessive WITTIG-HORNER-Reaktion und/oder KNOEVENAGEL-Kondensation aufgebaut.[134] Die Reinigung der Substanzen erfolgte mittels Säulenchromatographie auf Kieselgel. Die Charakterisierung der Verbindungen wurde anhand von Kernmagnetresonanz (NMR)- und massenspektrometrischen Messungen vorgenommen. Aufgrund dieser Spektren kann die Reinheit der stets isomerenreinen Verbindungen mit größer als 95% angegeben werden.

Bei den Perylenverbindungen mit geringer Fluoreszenzquantenausbeute wurden mit Hilfe von Fluoreszenzanregungsspektren Spuren an fluoreszierenden Verunreinigungen festgestellt (vgl. Abschn. 4.1.1, S. 68). Eine weitere Reinigung war jedoch nicht möglich, da die Anwendung der Säulenchromatographie zu einer gleichzeitigen Zersetzung der Substanz auf dem Kieselgel führte (Kontrolle mittels 2D-Dünnschichtchromatographie).

Direkt vor der chemischen Adsorption der Perylenfarbstoffe an die kolloidalen TiO_2-Schichten wurden die TiO_2-Substrate für 45 min in einem Muffelofen auf 430°C erhitzt. Die unter einem leichten Argonstrom abgekühlten Schichten wurden mit den Farbstoffen bedeckt, indem sie für 50 min in einer 10^{-5} M Toluollösung des Perylenfarbstoffs kontinuierlich geschüttelt wurden (IKA, Schüttler MS3). Anschließend wurden sie zur Entfernung anhängender, ungebundener Farbstoffmoleküle für 10 min in reinem Toluol gespült. Das verwendete Toluol war zuvor über Natrium getrocknet und frisch von violettem Natrium/Benzophenon destilliert worden.

Die mit Farbstoff bedeckten TiO_2-Filme (**DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Proben) wurden zur Durchführung der stationären Absorptionsmessungen für zwei Stunden in einem Exsikkator evakuiert ($p \sim 10^{-4}$ mbar), um Lösungsmittelreste möglichst vollständig zu entfernen. Zur Durchführung der transienten Absorptionsmessungen wurden die **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Proben nach der Montage auf einen Probenträger direkt in die Ultrahochvakuum-Messkammer mit einem Basisdruck von $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ mbar eingeschleust. Die transienten Absorptionsmessungen der **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Hybridsysteme wurden im Vakuum durchgeführt, um die für TiO_2 bekannte Zersetzung von organischen Molekülen unter Einwirkung von UV-Licht und in Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff zu vermeiden und ausreichende Stabilität der Proben zu erreichen.[96,97]

3.1.3. Farbstoff-Halbleiter-Hybridsystem

Nach der Erläuterung wichtiger Eigenschaften der einzelnen Komponenten (Perylenfarbstoffe und TiO_2-Halbleiter) in den beiden vorangegangenen Abschnitten, werden in diesem Abschnitt wichtige Aspekte des Farbstoff-Halbleiter-Hybridsystems betrachtet. Anhand der Literatur wird die Bindungssituation zwischen den Farbstoffen und dem Halbleiter sowie die damit im Zusammenhang stehende elektronische Wechselwirkung diskutiert. Anschließend werden die experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Dynamik der ultraschnellen HET-Reaktionen beleuchtet. Dabei wird insbesondere auf wichtige Aspekte der Elektroneninjektion und Rekombination eingegangen, da dies die beiden Teilschritte des HETs sind, die für diese Arbeit von besonderer Relevanz sind.

Bindung des Farbstoffs an den TiO_2-Halbleiter

Wie in Abschn. 2.2.2 bereits erläutert wurde, spielt bei der Dynamik des HETs vom Farbstoff zum Halbleiter (und umgekehrt) neben der energetischen Lage des Donorniveaus des Moleküls und des Leitungsbandminimums des Halbleiters die elektronische Kopplung zwischen dem Molekül und dem Halbleiter und damit auch die Bindung eine entscheidende Rolle.

Sowohl bei den rein organischen Molekülen als auch bei den Übergangsmetallkomplexverbindungen erfolgt die chemische Bindung über Ankergruppen, die Sauerstoffatome enthalten, z.B. Hydroxyl-, Carbonsäure- bzw. Phosphonsäuregruppen.[6,135] Erfolgt die Bindung an das TiO_2 über zwei Hydroxylgruppen ist die elektronische Kopplung zwischen Farbstoff und Halbleiter sehr stark. Die elektronische Kopplung nimmt bei der Bindung über eine Carbonsäuregruppe ab und ist noch geringer bei der Bindung über eine Phosphonsäuregruppe.

Zur Bindungssituation der Carbonsäuregruppe an TiO_2 gibt es eine ganze Reihe von experimentellen[136-139] und theoretischen Untersuchungen.[6,12,140-142] Die experimentelle Charakterisierung der Bindung erfolgte häufig durch Infrarot (IR)-[136], Raman-[139] oder Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie.[138] Diese liefern über die Anregung bestimmter Schwingungsmoden der Carboxylgruppe vor und nach der Bindung an die Oberfläche bzw. durch die Änderung der chemischen Umgebung der Oberflächen-Ti-, oder -O-Atome Hinweise auf die Art der Bindung der Carbonsäuregruppe an die Halbleiteroberfläche. Ferner stellen theoretische Berechnungen dieser Systeme eine wichtige Ergänzung der experimentellen Methoden dar, um die stabilsten Bindungsmoden und die elektronischen Systeme der Farbstoff-Halbleiter-Hybridsysteme zu verifizieren. In Abb. 13 sind die beiden wichtigsten Bindungsmoden von Carbonsäurederivaten auf der Anatas-Oberfläche dargestellt: Dabei handelt es sich um eine dissoziative bzw. eine molekulare Adsorption.

Die Bildung der verschiedenen Bindungsmoden ist von mehreren Faktoren wie z.B. von der Struktur der Farbstoffe oder vom pH-Wert der Lösung abhängig.[135,140]

Dissoziative Adsorption **Molekulare Adsorption**

Abbildung 13. *Dargestellt sind die beiden wichtigsten Bindungsmoden der Carbonsäure-Ankergruppe auf der Anatas-Oberfläche. Angegeben sind jeweils die Konnektivitäten zwischen den Atomen. Links: Dissoziative Adsorption über beide Sauerstoffatome der Carboxylgruppe. Der dissozierte Wasserstoff wird über ein Sauerstoffatom der TiO_2-Oberfläche gebunden. Der Rest R steht (bei starren Molekülen) senkrecht auf der Oberfläche. Rechts: Molekulare Adsorption über das Carbonyl-Sauerstoffatom. Das Wasserstoffatom bleibt in der Hydroxylgruppe und richtet sich zu einem Sauerstoffatom der TiO_2-Oberfläche unter Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung aus. Der Rest R ist bzgl. der Oberfläche gewinkelt.*[12,133,135,137,140]

Ein wesentlicher Aspekt der verschiedenen Bindungsmoden der Ankergruppe an die Oberfläche ist die daraus resultierende geometrische Anordnung: Die dissoziative Adsorption zwischen einer planen Oberfläche und der Molekülachse eines starren Restes R führt zu einer senkrechten Anordnung, während die molekulare Adsorption über die Carbonylgruppe (-C=O) zu einer gewinkelten Anordnung führt.[12] Auf einer TiO_2 (Rutil (110))-Einkristalloberfläche wurde für die Verbindung **DTB-Pe-C3** (Abb. 12, S. 35) mittels polarisationsabhängiger Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie gefunden, dass die lange Molekülachse senkrecht zur Oberfläche stand.[133]

In den kolloidalen Anatasschichten spielt diese Art der Orientierung jedoch nur eine untergeordnete Rolle, da durch die Bindung an die Kolloide eine statistische Verteilung der Moleküle in den kolloidalen Schichten zu erwarten ist. Die Art der Bindung bzw. die Stärke der Wechselwirkung spielt jedoch sehr wohl eine wesentliche Rolle, da für den Elektronentransfer die Stärke der elektronischen Kopplung zwischen Donor und Akzeptor von großer Bedeutung ist.

So wurde eine Reihe von theoretischen Untersuchungen[11,143] u.a. an den an TiO_2 gebundenen Perylenderivaten **DTB-Pe-C3** und **DTB-Pe-C3e** durchgeführt und mit experimentellen Daten[9,10] verglichen. Dabei wurde eine qualitative Übereinstimmung zwischen den experimentellen Geschwindigkeitskonstanten aus transienten Absorptionsmessungen und den theoretisch berechneten Geschwindigkeitskonstanten aus den simulierten, stationären Absorptionsmessungen gefunden. Letztere beruhten auf der Verknüpfung zwischen der Verbreiterung der Absorptionsbande aufgrund der kurzen

Lebensdauer des angeregten Zustandes des Donormoleküls bei ultraschnellem HET (*engl.* 'lifetime broadening', Γ) und der Geschwindigkeitskonstante k_{ET} des HETs unter Anwendung des ANDERSON-NEWNS-Modells[144] entsprechend der Beziehung:

$$k_{ET} \equiv 2\Gamma \quad . \tag{31}$$

Über eine ähnliche Beziehung wurde von PERSSON *et al.*[12] anhand von TD-DFT-Rechnungen für dieselben, auf einem Anatascluster gebundenen Perylenmoleküle ebenfalls gute qualitative Übereinstimmung mit den zeitaufgelösten Messungen gefunden. Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Berechnungen war, dass die Rotverschiebung der Absorptionsspektren und damit auch die Injektionsraten eine starke Abhängigkeit von den verschiedenen Bindungsmoden aufwiesen.[12,145]

Aktueller Stand der Forschung - Elektroneninjektion und Rekombination

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt bereits der Zusammenhang zwischen der elektronischen Kopplung und den Injektionszeiten anhand der aktuellen Literatur erläutert wurde, wird in diesem Abschnitt auf experimentelle und theoretische Arbeiten zur heterogenen Elektronentransferdynamik eingegangen. Da an TiO_2 gebundene Rutheniumkomplexe besondere Relevanz für Farbstoffsolarzellen haben, wurde eine Vielzahl von Experimenten zur Elektroneninjektion und Rekombination an diesen Hybridsystemen durchgeführt.[7,67,82,146,147] Aufgrund der Beteiligung von Triplettzuständen[5,76] ist die Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der Elektronentransferdynamik deutlich komplexer als für rein organische Farbstoffe. Aus diesem Grunde wurden eine ganze Reihe von Untersuchungen an organischen Modellsystemen wie z.B. Alizarin,[52,62,79,92,148] Bi-Isonicotinsäure[141,149-152] oder Perylenderivaten[11,12,55,56,58-60,133] durchgeführt. Häufig wurde dabei TiO_2 als Akzeptor verwendet, wobei insbesondere in den letzten Jahren eine Vielzahl weiterer Halbleitermaterialien[69-74,76-79,153,154] wie z.B. ZnO, SnO_2 oder ZrO_2 untersucht wurde. Im Hinblick auf die in dieser Arbeit relevanten Prozesse werden im Folgenden zwei Schwerpunkte näher erläutert: (i) die Ursachen für ultraschnelle Elektroneninjektion sowie (ii) die Einflussfaktoren der Rekombinationsdynamik. Für weitere Aspekte sei an dieser Stelle auf die umfassenden Übersichtsartikel [6,7] und darin enthaltene Literaturzitate verwiesen.

i) Ursachen für ultraschnelle Elektroneninjektion

Die in der Literatur angegebenen Injektionszeiten τ_{inj}, d.h. die Zeiten für den Elektronentransfer vom molekularen Donor zum Halbleiter, variieren innerhalb einer relativ großen Zeitspanne von wenigen Femtosekunden bis in den mittleren Pikosekundenbereich.[5,56,59-62,71,76,133,150] Für die an TiO_2 gebundenen Rutheniumkomplexe werden dabei häufig zwei Injektionszeiten beobachtet, wobei die schnelle Komponente im ultraschnellen Bereich von < 100 fs und die langsamere Komponente im Pikosekundenbereich liegt. Die ultrakurze Injektionszeit wird dabei auf die Injektion aus dem unrelaxierten, angeregten Zustand zurückgeführt.[5,58,65,83] Die langsamere Komponente entspricht der Elektroneninjektion aus dem relaxierten, angeregten Zustand. Die Anteile der beiden Komponenten sind dabei abhängig von verschiedenen Einflussfaktoren wie z.B. der Anregungswellenlänge, den energetischen Verhältnissen im Farbstoff oder dem pH-Wert der Lösung.[5] Aufgrund der Bedeutung der Konkurrenzsituation von Elektroneninjektion und Schwingungsrelaxation im Molekül wurden dazu einige Experimente durchgeführt. So wurde von WILLIG und Mitarbeitern[55,58] für ein an TiO_2 gebundenes Perylenderivat beobachtet, dass ein im angeregten Zustand des neutralen Moleküls durch Anregung mit einem fs-Laserpuls erzeugtes Wellenpaket nach der Elektroneninjektion im kationischen Zustand erhalten bleibt und demzufolge die Elektroneninjektion vom unrelaxierten, angeregten Zustand aus erfolgte. Am Beispiel des Perylenderivats **DTB-Pe-mP** (Abb. 11, S. 33) konnte die Komplementarität der zeitaufgelösten Signale des angeregten Zustandes, des kationischen Zustandes sowie der Intrabandabsorption der in den TiO_2-Halbleiter injizierten Elektronen gezeigt werden.[55,58,104]

Nicht nur für die Übergangsmetallkomplexe sondern auch für die organischen Moleküle Alizarin,[62,63] Bi-Isonicotinsäure[150] oder Brenzcatechin[10,61] wurden ultraschnelle Injektionszeiten gefunden. Die experimentell bestimmten Injektionszeiten werden dabei mit 6 fs oder kürzer angegeben. Trotz der ähnlichen elektronischen Struktur von Alizarin und Brenzcatechin und ihrer Bindung über zwei Hydroxylgruppen unterscheiden sich die Injektionsmechanismen dieser beiden Moleküle in das Leitungsband des TiO_2-Halbleiters erheblich. Bei Alizarin ist der herkömmliche, zweistufige Mechanismus vorherrschend: (1) ein elektronischer Übergang des Moleküls wird angeregt und (2) aus dem angeregten Zustand des Moleküls erfolgt Elektroneninjektion in das Leitungsband des Halbleiters (vgl. Abb. 1, S. 2). Dagegen wird bei der Bindung des Brenzcatechins an TiO_2 ein neuer Brenzcatechin→Ti-Übergang beobachtet, der im ungebundenen Brenzcatechin nicht vorhanden ist. Bei diesem Hybridsystem wird durch die Lichtanregung direkt Elektronendichte in den Halbleiter übertragen (*engl.* direct optical electron transfer).[92] Während die Beschreibung des Grenzfalles des zweistufigen Mechanismus für lange (unkonjugierte) Brücken und bei schwacher, elektronischer Kopplung zwischen dem

Chromophor und dem Halbleiter zutrifft, ist dagegen bei stärkerer Kopplung oder kurzen Brücken zumindest teilweise der einstufige Mechanismus der direkten, optischen Elektroneninjektion beteiligt.

Als Ursache für die ultraschnellen Injektionszeiten werden zwei mögliche Erklärungen verfolgt: Zum einen wird eine starke, elektronische Kopplung zwischen dem Chromophor und dem Halbleiter diskutiert, die zu adiabatischem Elektronentransfer und damit zu effizienter, ultraschneller Elektroneninjektion führt. Zum anderen wird die große Zustandsdichte im Leitungsband des als Akzeptor dienenden TiO_2-Halbleiters als Ursache der effizienten Injektion diskutiert, die auch bei schwacher elektronischer Kopplung (diabatischer Elektronentransfer) zu schnellen Injektionszeiten führen kann.[55,57,76] In diesem Zusammenhang haben theoretische Untersuchungen von DUNCAN *et al.*[6,52] gezeigt, dass für an TiO_2 gebundenes Alizarin, dessen angeregter Zustand an der Leitungsbandkante des TiO_2-Halbleiters lokalisiert ist, sich die ultraschnelle Injektionszeit von 7.9 fs (experimentell: 6 fs[62]) anhand von zwei Komponenten mit Injektionszeiten von 7.1 fs aus dem adiabatischen Mechanismus und 13 fs aus dem diabatischen Mechanismus beschreiben lässt.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Elektronentransferrate von der elektronischen Kopplung wurden ferner sowohl der Einfluss unterschiedlicher Ankergruppen[5,9,10,59] (Carbonsäure, Phosphonsäure oder Hydroxylgruppen) als auch verschiedener Brückeneinheiten zwischen Chromophor und Ankergruppe analysiert.[5,65,135,155-158] Für längere Brücken wurde dabei häufig eine Abstandsabhängigkeit entsprechend der Beziehung in Gl. 29 (S. 22) ermittelt. Für kürzere Abstände wird jedoch eine Abweichung von diesem Zusammenhang gefunden, deren Ursache noch nicht eindeutig geklärt ist. Zu beachten ist dabei, dass bei vielen untersuchten Verbindungen mit gesättigten Brücken verschiedene Geometrien der Moleküle möglich sind und ein eindeutig bestimmter Abstand zwischen dem Donor und dem Akzeptor nicht immer gegeben ist.

ii) Einflussfaktoren der Rekombination

Im Gegensatz zur Rekombination des Farbstoffkations in der sog. GRÄTZEL-Zelle, bei der sich der neutrale Farbstoff durch Elektronenübertragung aus einem im umgebenden Lösungsmittel enthaltenen Redoxpaar regeneriert,[4] wird hier nur die Rekombination des Farbstoffkations mit Elektronen aus dem Halbleiter betrachtet (Rekombination = Rückreaktion der Elektroneninjektion), da die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Injektions- und Rekombinationsdynamik im Ultrahochvakuum stattfanden (Abschn. 3.2.2, ab S.44).

Für die Rekombination (Rückreaktion der Elektroneninjektion) wird in der Literatur ein großer Zeitbereich von einigen hundert Femtosekunden bis einigen Sekunden

angegeben.[8,9,64,75,104,146,159-161] Eine Vielzahl von Faktoren wird als Ursache für diese großen Unterschiede diskutiert.

Sowohl Prozesse im Halbleiter als auch Eigenschaften der Farbstoffmoleküle spielen dabei als Einflussfaktoren eine wesentliche Rolle: So können Rekombinationsprozesse mit nicht-thermalisierten sowie mit thermalisierten Elektronen aus dem Halbleiter stattfinden. Die Rekombination mit thermalisierten Elektronen kann bei den Kolloiden z.B. aus Zuständen nahe der Leitungsbandkante sowie aus Oberflächen- oder Defektzuständen innerhalb der Bandlücke des Halbleiters erfolgen.[75] Im TiO_2 sind diese Störstellen Ti^{3+}-Zustände, die infolge von Elektronendonatordefekten, wie z.B. Sauerstofffehlstellen, Einlagerung von Protonen oder anderen Kationen, auftreten können. Werden mehrere Elektronen pro Kolloid injiziert, also bei hohen Lichtintensitäten, ist die Rekombinationsrate abhängig von der Lichtintensität. Des Weiteren wird eine starke Abhängigkeit der Rekombinationsprozesse von der Elektronendichte des verwendeten Halbleitermaterials sowie eine Beschleunigung der Rekombinationsdynamik bei Anlegen einer äußeren Spannung beobachtet.[146,160,162]

Neben den Prozessen im Halbleiter spielen die Eigenschaften des Farbstoffs eine große Rolle für die Rekombinationsdynamik. Ein wesentlicher Aspekt ist die elektronische Struktur des Farbstoffkations. Mit zunehmendem, räumlichen Abstand zwischen Farbstoffkation und dem Halbleiter wird eine deutliche Verlangsamung der Rekombinationsdynamik beobachtet.[163,164]

Häufig wird ein enger Zusammenhang der Dynamik zwischen Elektroneninjektion und Rekombination (Rückreaktion) beschrieben, da die elektronische Kopplung zwischen dem Donor und dem Akzeptor eine wichtige Rolle spielt und die Veränderung des einen Prozesses oft den anderen Prozess ebenfalls beeinflusst.[5]

Besonders interessant für effizientere photovoltaische Anwendungen sind in diesem Zusammenhang jedoch Farbstoff-Halbleiter-Hybridsysteme, die eine schnelle Elektroneninjektionsdynamik und eine langsame Rekombinationsdynamik zeigen. Für die beiden Perylenderivate **DTB-Pe-C3** und **DTB-Pe-C3e** wurde in früheren Untersuchungen[9-11] beobachtet, dass für das Molekül **DTB-Pe-C3**, welches eine C-C-Doppelbindung als Brücke besitzt, eine deutlich schnellere Injektion in den TiO_2-Halbleiter (τ_{inj}= 10 fs) als für **DTB-Pe-C3e** (τ_{inj}= 58 fs) (eine C-C-Einfachbindung als Brücke) erfolgte. Demgegenüber wurde eine ähnliche Dynamik der Rekombination dieser beiden Hybridsysteme beobachtet.[9] Dies wurde anhand von theoretischen Untersuchungen auf eine unterschiedlich starke elektronische Kopplung zwischen dem angeregten Zustand des neutralen Farbstoffs mit dem Halbleiter[9,12] und ähnlicher elektronischer Kopplung zwischen dem Grundzustand des Farbstoffkations und dem Halbleiter zurückgeführt.[9]

3.2. Experimentelle Methoden

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Details der verwendeten Untersuchungsmethoden beschrieben. Zur Charakterisierung der Farbstoffe in Lösung wurden stationäre Absorptions- und Fluoreszenzmessungen durchgeführt (Abschn. 3.2.1), deren physikalischer Hintergrund bereits im Abschn. 2.1 erläutert wurde. Die Untersuchungen der Dynamik des heterogenen Elektronentransfers wurden unter Verwendung von Femtosekunden (fs)-aufgelöster transienter Absorptionsspektroskopie durchgeführt. Die experimentellen Einzelheiten dieser Pump-Probe-Technik sind in Abschn. 3.2.2 erklärt.

3.2.1. Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzmessungen

Die stationären UV/Vis-Absorptionsmessungen in Lösung wurden mit einem ATI UNICAM Spektrometer (UV-4) durchgeführt. Für die Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie wurden folgende Lösungsmittel verwendet: Methanol (MeOH) und Dichlormethan (DCM) von MERCK (Uvasol-Qualität) sowie Toluol von SIGMA ALDRICH (spektrophotometrischer Reinheitsgrad). Die Lösungen wurden jeweils frisch hergestellt und in Absorptionsküvetten aus Quarz (Dicke = 1 cm) vermessen. Für die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten wurden Lösungen mit Konzentrationen im Bereich von $5 \cdot 10^{-6}$ M verwendet.

Für die stationären UV/Vis-Absorptionsmessungen der an TiO_2 gebundenen Perylenfarbstoffe wurde ein PERKIN ELMER UV/Vis-Spektrometer (Lambda 35) verwendet. Dazu wurde im Probenstrahlengang eine Lochblende mit einem Durchmesser von ca. 5 mm angebracht. Der Nullabgleich erfolgte jeweils gegen Luft. Die farbstoffsensibilisierte TiO_2-Probe wurde auf der Lochblende positioniert, nachdem sie lichtgeschützt in einem Exsikkator ($p \sim 10^{-4}$ mbar) weitgehend von Lösungsmittelresten befreit wurde. Die Absorbanz betrug dabei in Abhängigkeit vom verwendeten Farbstoff und der Dicke der Anatas(TiO_2)-Schichten typischerweise zwischen 0.5 und 1.8.

Für die Messung der Kationenspektren nach der Oxidation mit dem Oxidationsmittel $SbCl_5$ wurden 2-2.5 ml einer ca. 10^{-5} -10^{-4} M Dichlormethanlösung des Perylenderivats in einer Quarzküvette mit Rührfisch vorgelegt. Nach der Messung des Absorptionsspektrums der neutralen Spezies wurde ca. 1 ml einer 0.1 M $SbCl_5$-Lösung in Dichlormethan zugegeben.

Die stationären Fluoreszenzmessungen wurden mit einem SLM AMINCO-BOWMAN AB 2 Spektrofluorimeter durchgeführt. Die Detektion aller Emissionsspektren erfolgten auf einer Wellenlängenskala als Quanten pro Nanometer. Die Spektren wurden entsprechend der Instrumentenempfindlichkeit korrigiert. Für die Konvertierung zur Energieskala in Wellenzahlen (cm^{-1}) bzw. in Elektronenvolt wurden die Spektren ferner λ^2-korrigiert (s.S.13).[21]

Als Standard für die Messungen der Fluoreszenzquantenausbeuten φ_{fluo} wurden Chininbisulfat in 0.05 M Schwefelsäure (H_2SO_4) (φ_{fluo} = 0.52)[165] und Rhodamin 6G in Ethanol (EtOH) (φ_{fluo} = 0.94)[166] verwendet. Die Absorbanz der Probelösungen wurde auf ca. 0.1 eingestellt, um Störungen durch beispielsweise innere Filtereffekte zu minimieren.[21]

3.2.2. Transiente Absorptionsmessungen

Die Transiente Absorptionsspektroskopie gehört zu den sog. Pump-Probe-Techniken.[167] Diese basieren auf dem Prinzip, dass ein Anregungspuls (*engl.* pump pulse) das System verändert und ein zweiter, zeitlich verzögerter Abtastpuls (*engl.* probe pulse) die zeitliche Änderung des Systems nach der Anregung abfragt. Beispielsweise kann der Pump-Puls die zu untersuchenden Moleküle aus dem Grundzustand in einen höheren elektronischen Zustand anregen und der Probe-Puls die Änderung der Besetzung des angeregten Zustandes über die Änderung der Absorption bzw. der Transmission messen.

Für die Absorptionswechselwirkung mit den Molekülen gelten grundsätzlich dieselben Prinzipien wie für die stationäre Absorption, die bereits im Abschn. 2.1.2 erläutert wurden. In diesem Abschnitt wird der experimentelle Aufbau für die in dieser Arbeit durchgeführten fs-aufgelösten transienten Absorptionsmessungen vorgestellt, der für die Untersuchungen der Injektions- und Rekombinationsdynamik der Perylenfarbstoff/TiO_2-Halbleiter-Hybridsysteme im Ultrahochvakuum verwendet wurde. Nachdem ein kurzer Überblick zu dem experimentellen Aufbau der transienten Absorptionsmessungen gegeben wurde, werden einige wichtige Prozesse erläutert, die insbesondere für die Messung von fs-aufgelösten Spektren von Relevanz waren. Zur Messung der transienten Absorptionsspektren wurde das Lasersystem für diese Arbeit um einen Weißlichtaufbau erweitert. Bei anderen Teilen des apparativen Aufbaus wird auf die ausführliche Beschreibung des Systems in den Arbeiten von R. ERNSTORFER[9] und L. GUNDLACH[10] verwiesen.

Insbesondere wird in diesem Abschnitt auf die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (*engl.* group velocity dispersion, GVD) sowie die Selbstphasenmodulation, die Weißlichtgenerierung und die Erzeugung kurzer Pulse mittels nicht-kollinear optisch parametrischem Verstärker (*engl.* non-collinear optical parametric amplifier, NOPA) eingegangen. Außerdem werden die Korrektur der Zeitnullpunktsdispersion und die Bestimmung der Zeitauflösung der Experimente beschrieben.

Experimenteller Aufbau für fs-aufgelöste transiente Absorptions-messungen

Der apparative Aufbau zur Messung der zeitaufgelösten transienten Absorptionsänderung ist schematisch in Abb. 14 dargestellt.

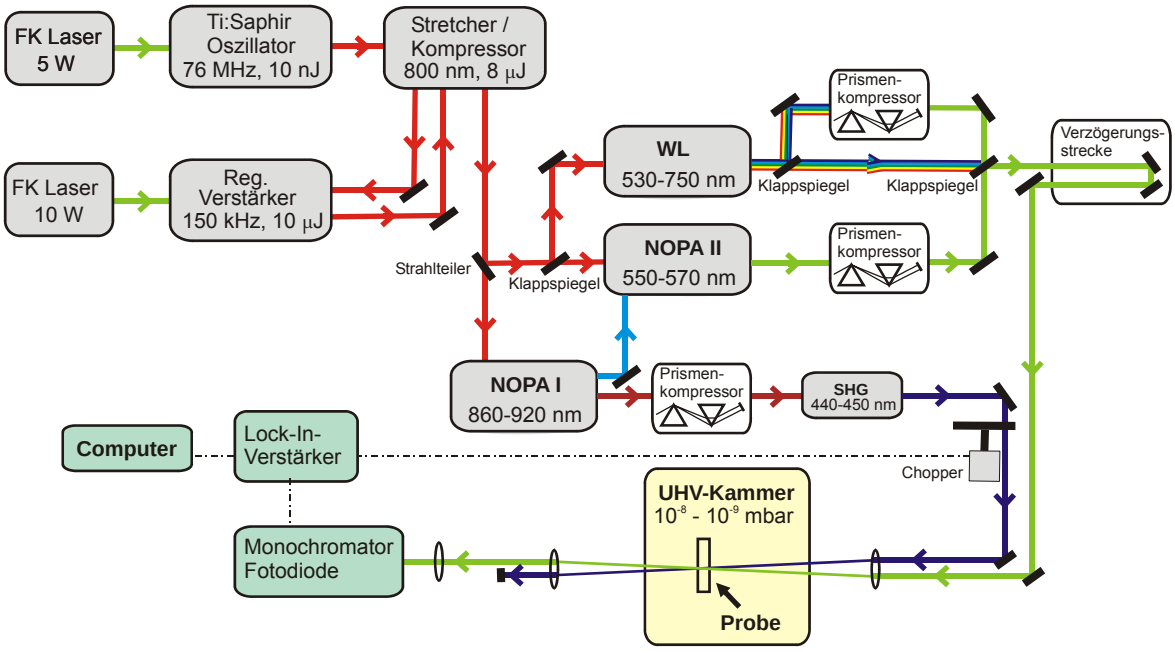


Abbildung 14. *Schematischer Aufbau zur Messung der fs-aufgelösten transienten Absorptionsänderung.*

Das Femtosekunden-Lasersystem basiert auf einem kommerziell erhältlichen Ti:Saphir-Verstärkersystem (Coherent, Seed: Mira 900, Verstärker: RegA 9050), welches mit einer Repetitionsrate von 150 kHz betrieben wurde. Sowohl der Ti:Saphir-Oszillator als auch der regenerative Verstärker werden dabei mit Dauerstrich-Festkörperlasern gepumpt (Coherent, Verdi 5 W bzw. 10 W). Mit einer nachgeschalteten Gitterkompressionseinheit erhielt man verstärkte Pulse von typischerweise 8 µJ Pulsenergie bei einer zentralen Wellenlänge λ = 800 nm und Impulsdauern von ca. 70 fs Halbwertsbreite (*engl.* full width at half maximum, FWHM).

Diese Pulse wurden über einen Strahlteiler im Verhältnis 90:10 aufgeteilt. Die Hauptkomponente wurde zur Erzeugung von Pulsen einer zentralen Wellenlänge von ca. 450 nm mit Impulsdauern von etwa 13-17 fs FWHM genutzt (s.u.). Dies erfolgte unter Verwendung eines nicht-kollinear optisch parametrischen Verstärkers (NOPA I) im Infraroten (IR) und anschließender Frequenzverdopplung (*engl.* second harmonic generation, SHG).[9,10,168] Dazu wurden die IR-Pulse mit Quarzprismen komprimiert und durch Fokussierung in einen 100 µm dicken Typ I BBO-Kristall (β-Bariumborat) frequenz-

verdoppelt. Diese Pulse wurden als Anregungspulse verwendet und besaßen Pulsenergien von typischerweise 10 nJ.

Der kleinere Anteil des 800 nm Strahles wurde zur Erzeugung der Abtastpulse genutzt. Dazu wurde der Strahl in einen 2 mm dicken Saphirkristall zur Generierung eines Weißlichtkontinuums (WL in Abb. 14) fokussiert. Eine genauere Beschreibung der dabei relevanten Prozesse wird ab S. 49 gegeben. Das generierte Weißlicht wurde je nach Anwendung in den unterschiedlichen Experimenten auf drei verschiedene Weisen genutzt:

Zur Aufnahme der transienten Absorptionsspektren sowie der transienten 2D-Spektren wurde das Weißlichtkontinuum für den Wellenlängenbereich von ca. 520-750 nm optimiert und ohne Kompression verwendet. Die fundamentale Wellenlänge (λ = 800 nm) wurde dabei mit einem dielektrischen Spiegel selektiv reflektiert. Zeitlich kurze Probe-Pulse wurden mit einem Prismenkompressor (Quarzprismen) erzeugt (s.u.). Das Weißlichtspektrum wurde dazu durch räumliche Einengung auf einen spektralen Bereich von ca. 540-580 nm eingeschränkt. Zusätzlich stand zur Generierung des Abtastpulses ein weiterer NOPA (NOPA II) zur Verfügung. Dazu wurde der Pump-Strahl des NOPA I (400 nm) als Pump-Strahl für den parametrischen Prozess in NOPA II erneut genutzt.[9,10,169] Auch diese Pulse wurden über eine Prismenstrecke aus Quarzprismen komprimiert. Die verschiedenen Wege zur Erzeugung dieser Probe-Pulse waren dabei über Klappspiegel zugänglich.

Für die Messungen wurden Probe-Pulsenergien von ca. 0.3 nJ verwendet. Anregungs- und Abtastpuls wurden unter Verwendung eines Parabolspiegels auf die Probe in der UHV-Kammer fokussiert. Die Spotgrößen betrugen dabei typischerweise 120 µm für den Anregungspuls bzw. 90 µm für den Abtastpuls. Für die transienten Absorptionsmessungen der Farbstoff/Halbleiter-Hybridsysteme war die Probe in einer UHV-Kammer mit einem Basisdruck von ca. $3 \cdot 10^{-9}$ mbar auf einem Probenträger positioniert. Die UHV-Kammer war mit einem Spezialfenster ausgestattet, das lediglich eine Dicke von 140 µm aufwies und auf einen kommerziell erhältlichen Blindflansch aufgeklebt war. Der Eintritt der Laserpulse erfolgte durch zwei von insgesamt vier etwa 2 mm großen Löchern in dem Blindflansch, die durch das aufgeklebte Glas abgedichtet waren.[9,170] Nach dem Verlassen der UHV-Kammer wurde der Anregungspuls geblockt und der Abtastpuls mittels Monochromator (Oriel, 74000) und Photodiode detektiert.

Zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurden die Signale mit Hilfe der Lock-In-Technik aufgenommen. Der Anregungspuls wurde dabei mit einer Frequenz von 400 Hz durch Verwendung eines optischen "Choppers" (New Focus, 3501) amplitudenmoduliert, so dass nur die Absorptionsänderung gemessen wurde, die durch die

Anregung des Pump-Pulses erzeugt wurde. Ferner wurde die zeitliche Verzögerung zwischen Anregung durch den Pump-Puls und Abtasten der Signaländerung durch den Probe-Puls über eine motorbetriebene Verzögerungsstrecke realisiert, die der Probe-Puls zu durchlaufen hatte. Die zeitabhängigen Absorptionsspektren wurden bei festgehaltener Verzögerungsstrecke (t_{delay} = konstant) aufgenommen. Für die Aufnahme des Weißlicht-kontinuums, welches für die Normierung der zeitabhängigen Absorptionsspektren erforderlich war, wurde der Probe-Puls „gechoppt“, bei gleichzeitig geblocktem Pump-Puls. Die Daten des Lock-In-Verstärkers (Stanford Research Systems, SR830), der Verzögerungsstrecke sowie des Monochromators wurden mit dem Programm LABVIEW verarbeitet.

Gruppengeschwindigkeitsdispersion und Selbstphasenmodulation

Aus der Unschärferelation ergibt sich zwischen der Pulsdauer (FWHM) $\Delta\tau$ und der spektralen Bandbreite $\Delta\nu$ die Verknüpfung

$$\Delta\tau \cdot \Delta\nu \leq a\,. \tag{32}$$

Die Konstante a hängt dabei von der Pulsform ab und beträgt z.B. für einen gaußförmigen Puls ≈ 0.44.[171] Als Konsequenz aus Gl. 32 folgt, dass Laserpulse im Femtosekunden-bereich eine endliche spektrale Bandbreite besitzen. Dies spielt bei der Ausbreitung der Laserpulse in dispersiven Medien eine entscheidende Rolle:

Die Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ einer Lichtwelle bei Ausbreitung in einem Medium lässt sich als Produkt der Weglänge z und der Wellenzahl k, welche frequenzabhängig ist, beschreiben:[172]

$$\Delta\varphi = k(\omega)\cdot z \tag{33}$$

$$\text{mit}\quad k(\omega) = k(\omega_0) + \left.\frac{dk}{d\omega}\right|_{\omega_0}(\omega-\omega_0) + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2k}{d\omega^2}\right|_{\omega_0}(\omega-\omega_0)^2 + \ldots \tag{34}$$

In Gl. 34 sind ω und ω_0 die Lichtfrequenz bzw. Mittenfrequenz des Laserpulses. Die erste Ableitung der Wellenzahl k gibt das Inverse der sog. Gruppengeschwindigkeit v_g an (Gl. 35), für die sich in dispersiven Medien mit dem Brechungsindex $n(\omega,I)$ über den Zusammenhang $k = \omega\cdot n/c_0$ folgende Gleichung ergibt:[167]

$$v_g = \left.\frac{d\omega}{dk}\right|_{k_0} = \frac{c_0}{n}\left(1 - \frac{\omega}{n}\left.\frac{dn}{d\omega}\right|_{\omega_0}\right) \tag{35}$$

Die zweite Ableitung der Wellenzahl k ist die Gruppengeschwindigkeitsdispersion:

$$\text{GVD:} \quad \frac{d\mathrm{v}_g}{d\omega} = \frac{1}{\mathrm{v}_g}\frac{d^2\omega}{dk^2} \tag{36}$$

Aufgrund der Gruppengeschwindigkeitsdispersion werden beim Durchgang des Laserpulses durch ein dispersives Medium die verschiedenen Frequenzanteile unterschiedlich zeitlich verzögert. Bei normaler Dispersion, d.h. $dn/d\lambda < 0$, haben die energiereicheren (blauen) Anteile des Laserpulses eine kleinere Geschwindigkeit als die energieärmeren (roten) Anteile. Der Laserpuls läuft zeitlich auseinander. Dieses Phänomen, der sog. „Up-Chirp“, kann durch negative Dispersion („Down-Chirp“) kompensiert werden. Negative Dispersion kann z.B. durch eine Prismensequenz erreicht werden.[173] Eine Möglichkeit der Anordnung der Prismensequenz, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Abb. 15 schematisch dargestellt ist.

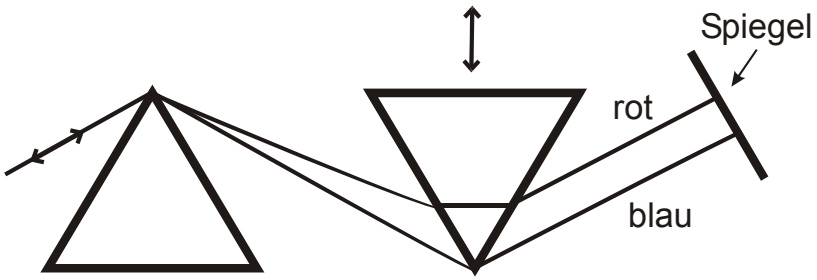


Abbildung 15. *Prismensequenz zur zeitlichen Komprimierung der Pulse durch negative Gruppengeschwindigkeitsdispersion. Im ersten Prisma werden die energiereichen (blauen) spektralen Anteile stärker gebrochen als die energiearmen (roten) Anteile. Aus diesem Grunde durchlaufen letztere im zweiten Prisma einen längeren Glasweg, wodurch die roten Anteile gegenüber den blauen Anteilen verzögert werden. Durch Verschieben des zweiten Prismas kann der Glasweg, den der Puls zu durchlaufen hat, variiert werden, so dass sich damit die Dispersion einstellen lässt.*

Der Laserpuls wird beim Durchgang durch ein dispersives Medium nicht nur zeitlich breiter (GVD), sondern auch spektral breiter. Diesen Effekt bezeichnet mal als Selbstphasenmodulation. Die Selbstphasenmodulation beruht auf der Zeit- bzw. Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindexes $n(\omega,I)$ (optischer KERR-Effekt), der bei großen Intensitäten neben einem Term der linearen Dispersion n_0 einen nichtlinearen Anteil n_2 beinhaltet:[167]

$$n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2 I(t)\,. \tag{37}$$

In Gl. 37 hängen dabei die beiden Koeffizienten mit der Suszeptibilität χ erster bzw. dritter Ordnung zusammen:

$$n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} \tag{38}$$

$$n_2 = \frac{\chi^{(3)}}{2n_0 \cdot \varepsilon_0} \ . \tag{39}$$

In Gl. 39 ist ε_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. Aufgrund der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (Gl. 36), die zur Abhängigkeit der Gruppengeschwindigkeit v_g von der Frequenz ω (Gl. 35) führt, hängt die Phase φ von der Intensität $I(t)$ ab:[167]

$$\varphi = \omega t - k\, z = \omega\left(t - \frac{n_0 z}{c} \right) - A \cdot I(t) \tag{40}$$

$$\text{mit } A = \frac{n_2 \omega z}{c} .$$

Aufgrund des nichtlinearen Anteils des Brechungsindexes n_2 wird ω während des Pulsanstieges kleiner und am Ende des Pulses größer. Der Laserpuls wird also spektral breiter.

Weißlichtkontinuum

Die Messung der zeitaufgelösten Absorptionsspektren wurde durch die Erzeugung eines Weißlichtkontinuums realisiert, das als Probe-Puls verwendet wurde. Die Generierung eines Weißlicht- oder Superkontinuums, d.h. eine immense spektrale Verbreiterung eines Laserpulses, wurde erstmals von ALFANO und SHAPIRO 1970 beschrieben.[174] Bei dieser Methode wird ein Laserstrahl mit einer geringen spektralen Breite, aber mit hoher Intensität, in ein dispersives Medium fokussiert. Eine ganze Reihe verschiedenster Materialien kann zur Erzeugung eines Weißlichtkontinuums verwendet werden, z.B. Wasser, optische Fasern oder Festkörper wie CaF_2 oder Saphir.[175,176] Das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten ist ebenfalls groß. So wird Weißlicht z.B. zur Untersuchung von molekularer Rotation, Isomerisierung, Elektronen- oder Energietransfer genutzt.

Für das Phänomen der Weißlichtgenerierung spielt eine Vielzahl von nichtlinearen optischen Effekten eine wesentliche Rolle. So sind parametrische Vierwellenmischung, stimulierte Ramanstreuung sowie impulsiv stimulierte Ramanstreuung und Selbstphasenmodulation zur Erklärung dieses Phänomens essentiell.[175-177]

Ein weiterer wichtiger Effekt bei der Weißlichtgenerierung ist die Selbstfokussierung. Ebenso wie für die Selbstphasenmodulation ist für die Selbstfokussierung die Intensitätsabhängigkeit der Brechungsindizes (Gl. 37) verantwortlich. Da der Brechungsindex $n(\omega,I)$ aufgrund der radialen Abhängigkeit der Intensität $I(r)$ einen radialen

Gradienten hat, wird der Laserstrahl im nichtlinearen Medium fokussiert. Hohe Intensitäten werden dabei stärker fokussiert als kleine.[167]

Für den in dieser Arbeit realisierten Aufbau zur Erzeugung des Weißlichtkontinuums wurde ein 2 mm dicker Saphirkristall als nichtlineares Medium verwendet. Dazu wurden Laserpulse der fundamentalen Wellenlänge (800 nm) mit Energien von ca. 400 nJ mittels einer Linse (Brennweite f = 25 mm) in den Kristall fokussiert. Nach der Rekollimierung durch eine weitere Linse (f = 25 mm) lieferte dieser Aufbau typischerweise Weißlicht-spektren im Bereich von 500-750 nm (Abb. 16), wobei die Fundamentale durch einen dielektrischen Spiegel selektiv reflektiert wurde.

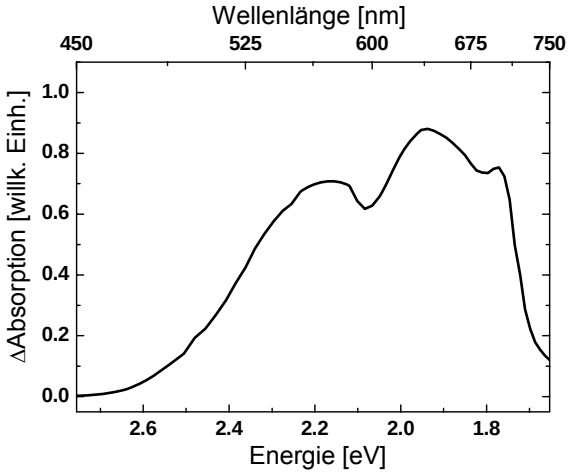


Abbildung 16. *Typisches Spektrum des Weißlichtkontinuums für die Messung der transienten Absorptionsspektren.*

Erzeugung ultrakurzer Pulse mittels NOPA

Da die für den Anregungspuls benötigte Wellenlänge bei ca. 450 nm in einem schwer zugänglichen spektralen Bereich liegt, wurde dieser durch Frequenzverdopplung eines IR-Pulses bei 900 nm generiert (Abb. 14). Der IR-Puls wurde über einen nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärker erzeugt.[169]

Bei einem optisch parametrischen Prozess in einem nichtlinearen Kristall wird ein Photon mit der Energie $\hbar\omega_P$ (Pump-Photon des parametrischen Prozesses) aufgespalten in ein Signalphoton ($\hbar\omega_S$) und ein sog. Idler-Photon ($\hbar\omega_I$).[167,177] Sowohl die Energieerhaltung als auch die Impulserhaltung müssen dabei erfüllt werden:

$$\hbar\omega_P = \hbar\omega_S + \hbar\omega_I \qquad \text{und} \tag{41}$$

$$\hbar k_P = \hbar k_S + \hbar k_I \quad . \tag{42}$$

Thermische Fluktuationen sind bereits ausreichend, um den parametrischen Prozess auszulösen (Superfluoreszenz). Im parametrischen Verstärker wird zusätzlich ein

Signalphoton aus dem Weißlichtkontinuum durch die Anpassungsbedingungen des nichtlinearen Kristalls „extrahiert“ und dadurch hoch verstärkt. Neben der Phasengeschwindigkeit $v_{Ph} = \omega / k$ der drei am Prozess beteiligten Pulse muss ebenfalls die Gruppengeschwindigkeit v_g (Gl. 35) übereinstimmen (Phasen- und Gruppengeschwindigkeitsanpassung). Aufgrund der GVD (s.o.) ist dies für kurze Laserpulse nur in dünnen Kristallen möglich. Bei Verwendung einer nicht-kollinearen Anordnung (Abb. 17), wie sie im NOPA erfolgt, ist die Phasenanpassung auch für dickere Kristalle realisierbar.

Beim NOPA-Prozess entspricht der Winkel Σ zwischen dem Signal- und dem Idlerpuls:[178,179]

$$\Sigma = \sigma(1 + \frac{\lambda_I}{\lambda_S}) , \tag{43}$$

wobei σ der Winkel zwischen dem Pump-Puls des parametrischen Prozesses und dem Signalpuls ist (Abb. 17). Die Gruppengeschwindigkeitsanpassung wird durch eine geeignete Wahl des Winkels σ entsprechend der Beziehung:

$$v_g^I = \cos\Sigma \cdot v_g^S \tag{44}$$

erreicht. Die Phasenanpassung erfolgt über die Wahl eines geeigneten Einfallswinkels gegen die optische Achse des Kristalls.

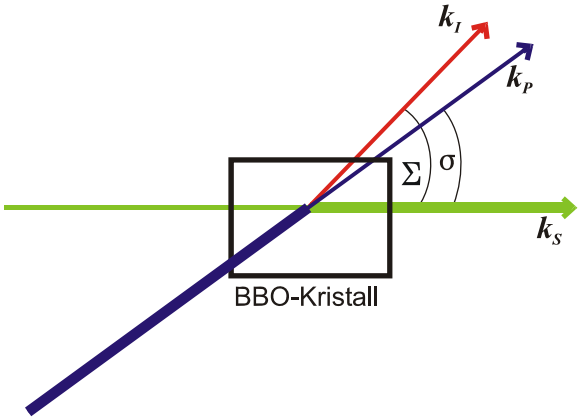


Abbildung 17. *Schematische Anordnung im NOPA. Im NOPA I aus Abb. 14 ist der Pump-Puls des parametrischen Prozesses (k_P) die frequenzverdoppelte Fundamentale (ca. 400 nm) und der Signalpuls (k_S) ein in einem Saphirkristall erzeugtes Weißlichtkontinuum. Bei genügend hoher Intensität des Pump-Pulses ist der Kegel der parametrischen Superfluoreszenz von k_P zu beobachten. Die Wellenlänge des Idlerpulses (k_I) ist abhängig von dem verstärkten Wellenlängenbereich aus dem Kontinuum.*

Zeitnullpunktsdispersion und Bestimmung der Zeitauflösung

Bei der Verwendung des Weißlichtkontinuums als Probe-Puls kommt es, wie bereits erläutert wurde, aufgrund der GVD zu unterschiedlichen Laufzeitdifferenzen für die einzelnen spektralen Komponenten. Dies führt ebenfalls zu einer Wellenlängenabhängigkeit des Zeitnullpunktes zwischen dem Anregungspuls und dem Probe-Puls (Weißlichtkontinuum). Diese sog. Zeitnullpunktsdispersion musste für die Auswertung der Weißlichtspektren korrigiert werden.

Für die Korrektur der wellenlängenabhängigen Zeitnullpunktsdispersion wurde der Effekt der Zweiphotonenabsorption im Rutil verwendet.[180,181] Bei der Zweiphotonenabsorption wird ausgenutzt, dass die Energie der Einzelphotonen (sowohl des Pump- als auch des Probe-Pulses) nicht ausreicht, die Bandlücke des TiO_2 zu überwinden. Der Übergang kann nur durch die gleichzeitige Absorption zweier Photonen angeregt werden.[167]

Aus dem instantanen Anstieg des Zweiphotonenabsorptionssignals konnte auf diese Weise sowohl die Zeitnullpunktsdispersion korrigiert als auch die Zeitauflösung des Experimentes bestimmt werden. Dafür wurden von einem zusätzlich zu den Proben auf dem Probenhalter montierten TiO_2(Rutil (110))-Einkristall transiente 2D-Spektren aufgenommen, d.h. in dem Wellenlängenbereich von 520-750 nm wurden transiente Absorptionsspektren in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen dem Pump- und dem Probe-Puls bei den verschiedenen Wellenlängen (Schrittweite des Monochromators: 5 nm) gemessen. Die gemittelten transienten 2D-Spektren eines ca. 0.5 mm dicken Rutil-Einkristalls sind in Abb. 18 a dargestellt.

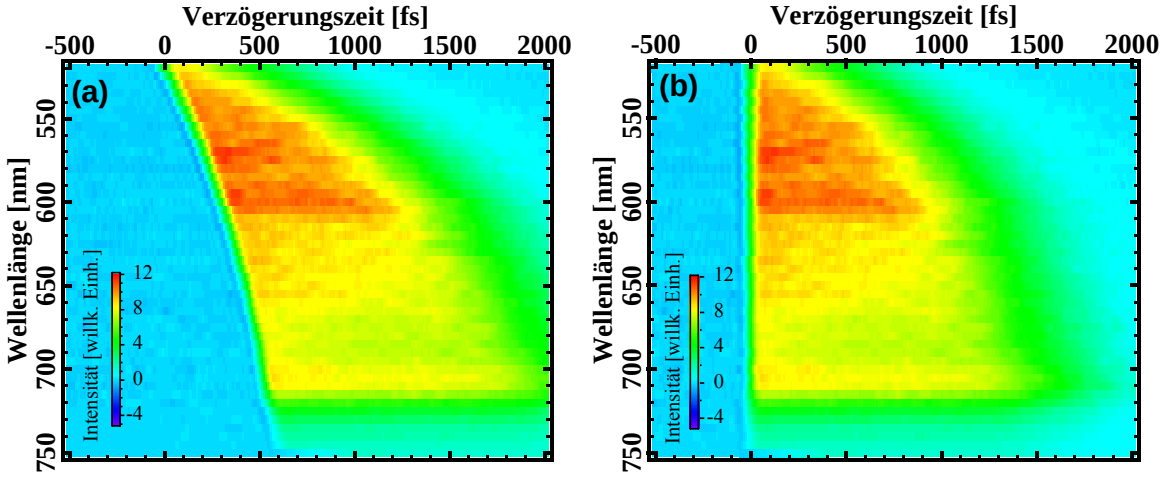


Abbildung 18. *2D-Spektrum der Zweiphotonenabsorption eines TiO_2(Rutil)-Einkristalls (a) ohne und (b) mit Korrektur der Zeitnullpunktsdispersion.*

Die Daten aus den 2D-Spektren wurden mit dem Programm IGOR PRO[182] ausgewertet. Nach Normierung und Fit der einzelnen Transienten wurde eine Korrekturkurve für die Zeitnullpunktsbestimmung erhalten. Für das in Abb. 18 a gezeigte transiente 2D-

Spektrum des Rutils ist die ermittelte Korrekturkurve in Abb. 19 dargestellt. Die Korrektur des 2D-Spektrums anhand dieser Korrekturkurve wird in Abb. 18 b gezeigt. Für sämtliche 2D-Spektren der **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Proben wurde die jeweils am Rutil gemessene Korrekturkurve zugrunde gelegt. Zur Bestimmung der Zeitauflösung wurde der instantane Anstieg der Zweiphotonenabsorption des Rutils angefittet. Die Kreuzkorrelation von Anregungs- und Abtastpuls bei den verschiedenen Wellenlängen betrug dabei typischerweise 40-100 fs.

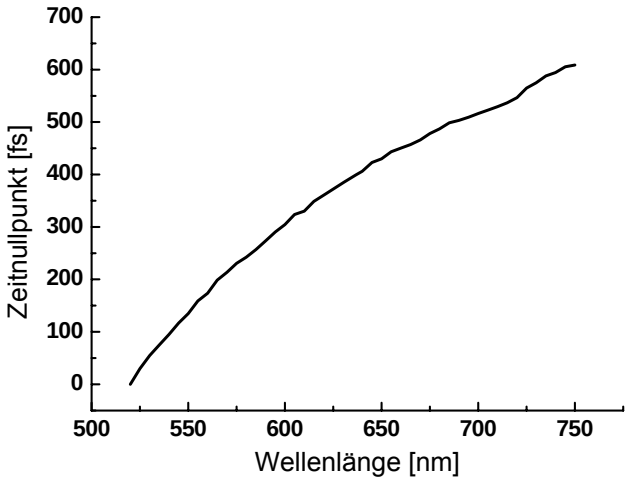


Abbildung 19. *Korrekturkurve der Zeitnullpunktsdispersion aufgrund der Zweiphotonenabsorption eines Rutil-Einkristalls.*

Die Pulsdauern der mittels Prismenstrecke zeitlich komprimierten Pulse der beiden NOPAs wurden durch Autokorrelation bestimmt. Der verwendete Autokorrelator, basierend auf dem Prinzip eines Michelson-Interferometers, wird in der Arbeit von R. ERNSTORFER beschrieben.[9] Ein anfänglich verwendeter, federgesteuerter Retroreflektor (APE, Scan Delay 15) dieser Apparatur wurde im Laufe dieser Arbeit gegen einen piezogesteuerten Retroreflektor (Fa. Piezosystem Jena) ausgetauscht, der mit einer 10 Hz Sinusfunktion, generiert von einem externen Funktionsgenerator (HP, 33120A), angesteuert wurde. Die Kalibrierung erfolgte anhand des Interferogramms eines He-Ne-Lasers. Für die Detektion der Autokorrelation wurde eine SiC-Photodiode unter Ausnutzung des Effektes der durch Zweiphotonenabsorption induzierten Photoleitfähigkeit verwendet.[183] Die Autokorrelation des Pump-Pulses bei der zentralen Wellenlänge von ca. 450 nm betrug i.d.R. 13-17 fs (FWHM).

Die Kreuzkorrelation der beiden kurzen Pulse wurde ebenfalls mit einer SiC-Photodiode gemessen[9] und betrug für den Pump-Puls bei ca. 450 nm und den Probe-Puls bei ca. 560 nm (NOPA II oder eingeengtes Weißlicht) typischerweise 30-40 fs FWHM.

4. Ergebnisse und Diskussion

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die systematische Untersuchung des lichtinduzierten heterogenen Elektronentransfers von organischen Perylenderivaten mit sukzessive verlängerter C-C-Doppelbindungskette, die an TiO_2 (Anatas)-Kolloidschichten chemisch gebunden waren. Insbesondere wurde die Dynamik der Elektroneninjektion und der Rekombination in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Brücke durch Femtosekunden-aufgelöste transiente Absorptionsspektroskopie im Ultrahochvakuum untersucht.

In Anbetracht der Komplexität der untersuchten Hybridsysteme lag der Schwerpunkt hierbei auf einer möglichst differenzierten Analyse der Auswirkungen der systematisch veränderten Brücke auf die Dynamik des heterogenen Elektronentransfers. Insbesondere sollte der Einfluss des sukzessiv erweiterten aromatischen Systems der Moleküle **DTB-Pe-Cx** (Strukturformeln in Abb. 12, S. 35) auf die elektronische Struktur der Moleküle selbst und damit ebenfalls auf die elektronische Kopplung dieser Farbstoffe mit dem TiO_2-Halbleiter untersucht werden. Erst auf der Grundlage der Erkenntnisse zur spektralen Lage der einzelnen am HET beteiligten elektronischen Übergänge, zur Ausdehnung der Elektronendichte der Molekülorbitale sowie zu zusätzlichen Desaktivierungsprozessen in Konkurrenz zur Elektroneninjektion und zum Einfluss des Halbleiters als umgebendes Medium ist ein detailliertes Verständnis der Elektronentransferdynamik in Abhängigkeit von der systematisch veränderten Struktureinheit möglich.

Aus diesem Grund wird im ersten Teil dieses Kapitels (4.1) auf die photophysikalischen und elektronischen Eigenschaften der ungebundenen Perylenmoleküle eingegangen. Dabei werden stationäre Absorptions- und Fluoreszenzmessungen in Lösung (Abschn. 4.1.1) und die nasschemische Oxidation der neutralen Moleküle zum Kation sowie der angeregte Zustand der Moleküle mittels transienter Absorptionsspektroskopie diskutiert (Abschn. 4.1.2). Die Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden der verschiedenen Spezies (Grundzustandsabsorption des neutralen Moleküls und Absorption des Kations) wird in Abschn. 4.1.3 anhand quantenchemischer Berechnungen der Moleküle in der Gasphase vorgenommen.

Im zweiten Teil dieses Kapitels (4.2) werden die Untersuchungen zum heterogenen Elektronentransfer der Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2, d.h. der chemisch auf kolloidalen TiO_2 (Anatas)-Schichten gebundenen Perylenmoleküle, beschrieben. Dabei wird anhand stationärer Absorptionsmessungen sowohl der Einfluss des Halbleiters durch Vergleich mit auf ZnO-Kolloidschichten gebundenen Molekülen als auch der Einfluss der Struktur

der Moleküle diskutiert (Abschn. 4.2.1). Ein wesentlicher Schwerpunkt bei der Untersuchung des heterogenen Elektronentransfers der **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Hybridsysteme lag auf der Messung der fs-aufgelösten transienten Absorptionsspektren (Abschn. 4.2.2). Diese geben Aufschluss über die elektronischen Zustände der auf der Oberfläche chemisch gebundenen Moleküle. Die Dynamik des heterogenen Elektronentransfers wird abschließend für die beiden Prozesse der Elektroneninjektion in den Halbleiter sowie der Rekombination eines Elektrons aus dem Halbleiter mit dem Molekülkation in Abschn. 4.2.3 diskutiert.

4.1. Charakterisierung der Perylenderivate

In Abschn. 3.1.3 wurde bereits die Verwendung von chemisch an TiO_2-Oberflächen gebundenen Perylenverbindungen als Modellsysteme zur Untersuchung des heterogenen Elektronentransfers beschrieben. Für die Untersuchung der heterogenen Elektronentransferdynamik besteht ein wesentlicher Vorzug des Perylens gegenüber vielen anderen Farbstoffmolekülen darin, dass die Absorptionsbanden des Grundzustandes, des angeregten Zustandes und des Kations spektral gut separiert sind. Zur Messung der Dynamik der Reaktanden- und der Produktzustände des HETs ist es wichtig, dass die Absorptionsbanden der verschiedenen Zustände einzeln spektroskopisch adressierbar sind.

Bei einer Änderung des π-Systems der Perylenmoleküle, wie es für die neuen Verbindungen **DTB-Pe-C5** bis **DTB-Pe-C11** (Abb. 12, S. 35) durch Verlängerung der C-C-Doppelbindungsketten erfolgte, war eine damit einhergehende Absenkung der elektronischen Zustände zu erwarten, so wie dies beispielsweise für die Verbindung **DTB-Pe-C3** im Vergleich zu **DTB-Pe-C3e** beobachtet wurde.[9,12] Im Folgenden wird beschrieben, inwieweit sich die veränderten Strukturen der Moleküle auf die zuvor gut separierten elektronischen Zustände der ungebundenen Moleküle auswirkten.

4.1.1. Photophysikalische Eigenschaften in Lösung

Mit Hilfe von stationären UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln wurden die Auswirkungen folgender Punkte auf die elektronischen Zustände der ungebundenen Perylenfarbstoffe untersucht. Hier werden (i) der Einfluss des Lösungsmittels am Beispiel der Verbindungen mit keiner, einer und zwei C-C-Doppelbindungen in der Brücke (**DTB-Pe-Cx** mit x = 3e, 3, 5, 5m) und (ii) der Einfluss der systematisch verlängerten C-C-Doppelbindungskette in den Verbindungen **DTB-Pe-C3** bis **DTB-Pe-C11** diskutiert.

Einfluss des Lösungsmittels auf die stationären Absorptions- und Fluoreszenzbanden der Perylenderivate

In Abb. 20 werden die normierten, stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektren[1] der Perylenderivate **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt.

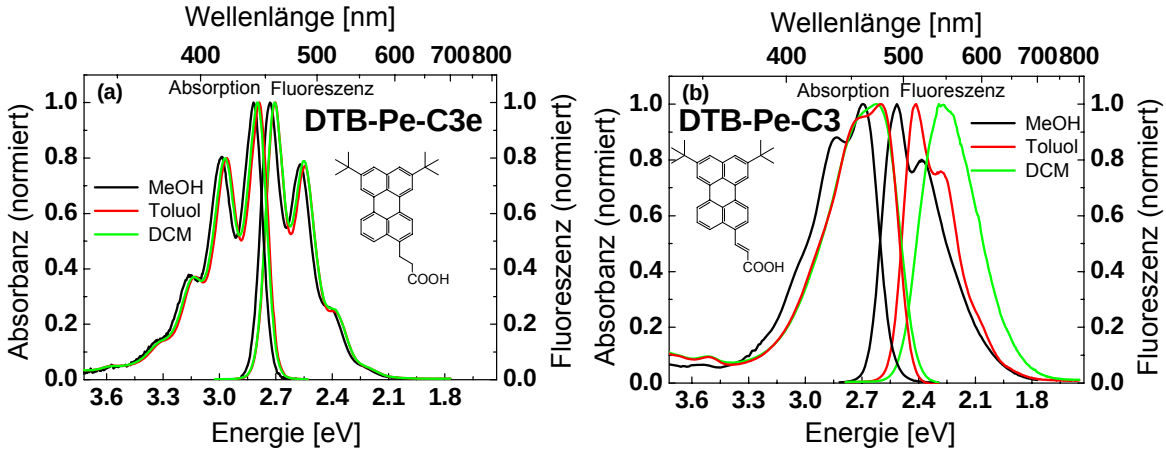


Abbildung 20. *Normierte stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren (λ_{exc} = 415 bzw. 435 nm) der Verbindungen (a) **DTB-Pe-C3e** und (b) **DTB-Pe-C3** in den Lösungsmitteln Methanol (MeOH), Toluol und Dichlormethan (DCM).*

Die Verbindung **DTB-Pe-C3e** (Abb. 20 a) zeigt das für das Grundchromophor Perylen typische Absorptions- und Fluoreszenzverhalten (vgl. Abb. 10, S. 31).[15,22] Die vibronischen Schwingungsstrukturen sowohl der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande als auch der Fluoreszenzbande sind deutlich ausgeprägt und zeigen annähernd Spiegelbildsymmetrie. Dies bedeutet, dass sich die beiden Potenzialkurven des Grundzustandes (S_0) und des angeregten Zustandes (S_1) ähneln. Beide Übergänge, Absorption und Fluoreszenz, sind sowohl für Perylen als auch für das Molekül **DTB-Pe-C3e** weitestgehend lösungsmittelunabhängig. Die Absorptionsspektren der Verbindung **DTB-Pe-C3e** zeigen lediglich eine leichte bathochrome[2] Verschiebung von 150 cm^{-1} (0.02 eV) für die Absorption bzw. 190 cm^{-1} (0.02 eV) für die Fluoreszenz beim Übergang von Methanol zu Dichlormethan und Toluol (Abb. 20 a).

Strukturell unterscheiden sich das unsubstituierte Perylen und die Verbindung **DTB-Pe-C3e** deutlich voneinander: drei Wasserstoffatome des Aromaten sind durch die beiden tertiären Butylgruppen sowie durch eine Ethylkette mit endständiger Carbonsäure substituiert. Die beiden tertiären Butylgruppen bewirken eine geringere Affinität zur

[1] In sämtlichen normierten, stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurde, wenn nicht anders angegeben, jeweils das Maximum der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande bzw. das Maximum der Fluoreszenzbande auf 1 normiert.

[2] Folgende Begriffe werden zur Beschreibung des Einflusses des Lösungsmittels verwendet: Die *bathochrome* Verschiebung ist eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach größeren Wellenlängen (auch sog. *Rotverschiebung*). Die *hypsochrome* Verschiebung beschreibt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kleineren Wellenlängen (sog. *Blauverschiebung*).

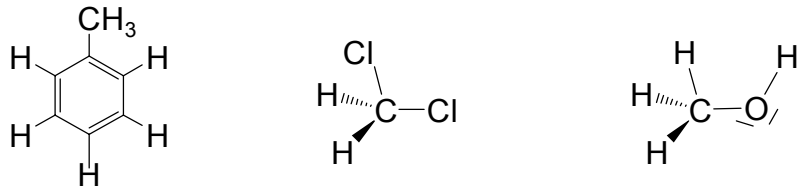
Bildung der vom Perylen her bekannten Dimere und Excimere[111,124,126] in Sandwich-Anordnung.[58] Über die Ankergruppe -COOH können die **DTB-Pe-C3e**-Moleküle im Gegensatz zum unsubstituierten Perylen chemisch an die Oberflächen gebunden werden. Die elektronischen Eigenschaften der Verbindung **DTB-Pe-C3e** ändern sich durch diese Substituenten jedoch nur geringfügig. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Kohlenstoffatome der drei Seitenketten sp^3-hybridisiert sind und zwischen diesen sp^3-hybridisierten C-Atomen und den sp^2-hybridisierten C-Atomen des Aromaten eine elektronische Knotenebene existiert. Aufgrund dieser findet praktisch keine Delokalisierung der Elektronendichte der an den Übergängen beteiligten Molekülorbitale außerhalb des aromatischen Perylengrundchromophors statt.[12] Dennoch wird durch die Alkylsubstituenten am Aromaten eine geringe Rotverschiebung von ca. 310 cm^{-1} (0.04 eV) der energetisch niedrigsten Absorptionsbande bei 440 nm (2.82 eV) von **DTB-Pe-C3e** in Methanol (Abb. 20 a) gegenüber den Literaturdaten des unsubstituierten Perylens (z.B. 434 nm (2.86 eV) in EtOH/MeOH = 4/1[105] oder *n*-Heptan[110]) hervorgerufen. Diese leichte Rotverschiebung durch die am Aromaten substituierten Alkylketten ist ein bekannter Effekt.[15] Die STOKES-Verschiebung, d.h. der Energieunterschied zwischen dem Absorptions- und dem Fluoreszenzmaximum,[21] ist mit ca. 750 cm^{-1} (0.09 eV) in Methanol (Abb. 20 a) ebenfalls nur gering, jedoch etwas größer als beim unsubstituierten Perylen (250 cm^{-1} (0.03 eV) in *n*-Heptan[110]). Die molaren, dekadischen Absorptionskoeffizienten ε_{abs} der beiden Substanzen sind praktisch gleich und betragen ca. $3.3 \cdot 10^4$ M^{-1} cm^{-1} für Perylen (in Toluol bei 434 nm)[126] und für **DTB-Pe-C3e** (in Methanol, s. Abb. 24 a, S. 63).

Im Gegensatz zu dem nahezu lösungsmittelunabhängigen Verhalten der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindung **DTB-Pe-C3e** sind die in Abb. 20 b gezeigten Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **DTB-Pe-C3** vom Lösungsmittel abhängig. Die Polarität der verwendeten Lösungsmittel steigt dabei in der Reihenfolge Toluol (unpolar, $\Delta f = 0.01$), Dichlormethan (relativ polar, $\Delta f = 0.22$) und Methanol (polar, $\Delta f = 0.31$) entsprechend der in Abschn. 2.1.3 (S. 14) vorgestellten Δf-Skala (sog. Orientierungspolarisation des Lösungsmittels).

Die Ausprägung der Schwingungsfeinstruktur der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande und der Fluoreszenzbande der Verbindung **DTB-Pe-C3** nimmt im Vergleich zu **DTB-Pe-C3e** deutlich ab (Abb. 20). Insbesondere bei der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande in den beiden Lösungsmitteln Toluol und Dichlormethan sowie bei der Fluoreszenzbande in Dichlormethan ist für **DTB-Pe-C3** kaum eine Schwingungsfeinstruktur erkennbar (Abb. 20 b). Die energetische Lage und die Verbreiterung der FRANCK-CONDON-Übergänge der Absorptionsspektren in den beiden Lösungsmitteln Toluol und Dichlormethan ändern sich dabei praktisch nicht. Die Fluoreszenzspektren weisen dagegen eine starke bathochrome Verschiebung und damit auch eine Zunahme der STOKES-Verschiebung bei gleichzeitiger

Verbreiterung der Fluoreszenzbanden mit steigender Lösungsmittelpolarität auf (Toluol < DCM). Dagegen verhalten sich die Fluoreszenzspektren in Methanol abweichend vom Polaritätstrend. Obwohl es von den drei verwendeten Lösungsmitteln die größte Polarität besitzt (Δf = 0.31), weisen nicht nur die Fluoreszenz-, sondern auch die Absorptionsspektren eine hypsochrome Verschiebung im Vergleich mit den z.B. in Toluol gemessenen Spektren auf (s. Abb. 20 b: $\Delta\tilde{\nu}$ = 700-850 cm^{-1} (0.09-0.10 eV) für die Absorption; $\Delta\tilde{\nu}$ = 700-1100 cm^{-1} (0.09-0.13 eV) für die Fluoreszenz).

Neben den unterschiedlichen Polaritäten der drei Lösungsmittel Toluol, Dichlormethan und Methanol spielt deshalb offensichtlich auch die unterschiedliche molekulare Struktur dieser Lösungsmittel eine wesentliche Rolle. So besitzen die Methanolmoleküle Hydroxylgruppen (-OH), die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Toluol- und Dichlormethanmoleküle beinhalten dagegen ausschließlich an Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoffatome (Abb. 21), deren intermolekulare Wechselwirkungen sich auf van-der-Waals- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beschränken. Methanol wird deshalb auch als protisches Lösungsmittel bezeichnet, während Toluol und Dichlormethan zu den aprotischen Lösungsmitteln gehören.



Toluol | Dichlormethan (DCM) | Methanol (MeOH)

Abbildung 21. *Strukturformeln der verwendeten Lösungsmittel. Toluol und Dichlormethan gehören zu den aprotischen, Methanol zu den protischen Lösungsmitteln.*

Das vom Polaritätstrend in Methanol abweichende Verhalten der Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurde für ähnliche Perylenderivate bereits beobachtet.[101] Als Ursache wurde eine Dimerbildung über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylgruppen zweier Farbstoffmoleküle in dem aprotischen Lösungsmittel Toluol diskutiert. Die Grundlage der Annahme der Dimerbildung in den aprotischen Lösungsmitteln bildete dabei die von Carbonsäuren seit langem bekannte, relativ hohe Assoziationstendenz durch Wasserstoffbrückenbindungen.[184] Dagegen wurde argumentiert, dass Monomere nur in den protischen Lösungsmitteln wie Methanol vorhanden wären.[101]

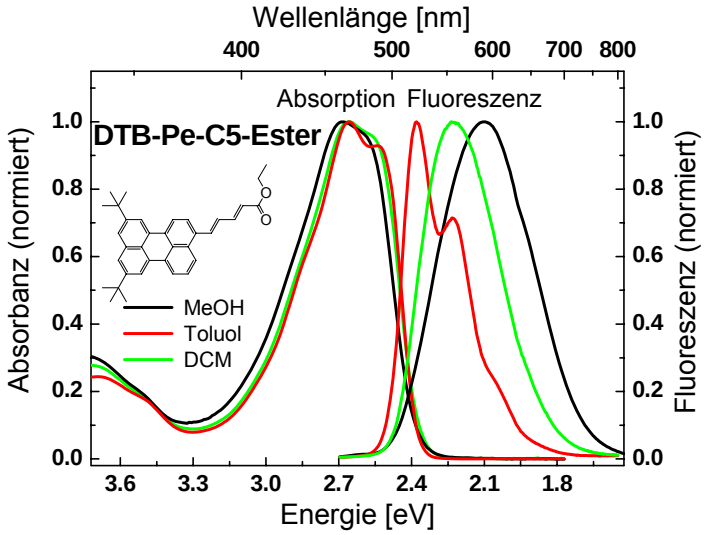


Abbildung 22. *Normierte stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren (λ_{exc} = 450 nm) der Verbindung 5-(8,11-Di-tert-butyl-perylen-3-yl)penta-2,4-dien-säureethylester* ***DTB-Pe-C5-Ester*** *in den Lösungsmitteln Methanol, Toluol und Dichlormethan.*

Diese Erklärung erscheint zwar plausibel, jedoch wurde hier ebenfalls das lösungsmittelabhängige Verhalten der Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Ethylesters der Verbindung **DTB-Pe-C5** untersucht. In der Verbindung **DTB-Pe-C5-Ester** (Abb. 22) ist die Bildung von Dimeren über Wasserstoffbrückenbindungen einer Carbonsäure nicht möglich. Beim direkten Vergleich von **DTB-Pe-C5** (Abb. 23 a) und **DTB-Pe-C5-Ester** wäre entsprechend der Hypothese der Ausbildung von Dimeren über die Carbonsäuren zu erwarten, dass sich die in Toluol und Dichlormethan gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren für die beiden Verbindungen unterscheiden und eine deutliche Blauverschiebung insbesondere der Fluoreszenzspektren für **DTB-Pe-C5-Ester** im Vergleich zu **DTB-Pe-C5** zu beobachten sein müsste, während sich die Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Methanol nur geringfügig ändern sollten.

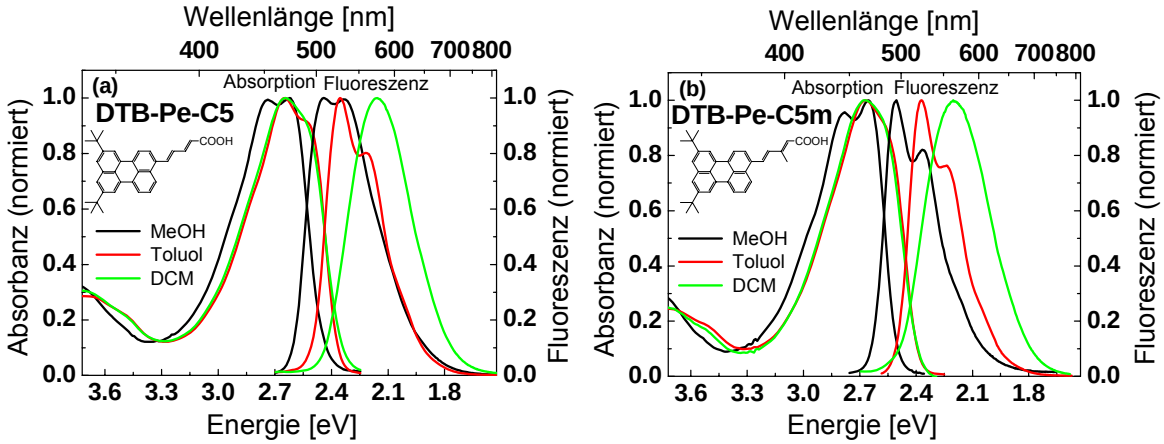


Abbildung 23. *Normierte stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektren (λ_{exc} = 450 nm) der Verbindungen* ***DTB-Pe-C5*** *(a) und* ***DTB-Pe-C5m*** *(b) in den Lösungsmitteln Methanol, Toluol und Dichlormethan.*

Im Gegensatz zu den beiden Verbindungen **DTB-Pe-C5** und **DTB-Pe-C5m** (Abb. 23 a und b), für die ein analoges lösungsmittelabhängiges Verhalten wie für die Verbindung **DTB-Pe-C3** (Abb. 20 b) sowohl für die Absorptions- als auch die Fluoreszenzspektren beobachtet wurde, konnte für die Fluoreszenzspektren des Esters **DTB-Pe-C5-Ester** (Abb. 22) ein Trend entsprechend der steigenden Polarität aller drei Lösungsmittel beobachtet werden: Die Fluoreszenzbanden verschieben sich von Toluol zu Methanol zu niedrigeren Energien (ca. 535 nm (2.32 eV) in Toluol, 555 nm (2.23 eV) in DCM und 590 nm (2.10 eV) in MeOH), die Ausbildung der vibronischen Schwingungsfeinstruktur nimmt ab und die Halbwertsbreiten der Fluoreszenzbanden nehmen zu ($\Delta\tilde{\nu}_{½}$~ 2150 cm^{-1} (0.27 eV) in Toluol, 2450 cm^{-1} (0.30 eV) in DCM, 3000 cm^{-1} (0.37 eV) in MeOH). Beim Vergleich der Fluoreszenzspektren der Verbindung **DTB-Pe-C5-Ester** (Abb. 22) mit denen der Verbindung **DTB-Pe-C5** (Abb. 23 a) ist besonders die starke Rotverschiebung ($\Delta\tilde{\nu}$ = 2240 cm^{-1} (0.28 eV)) des Spektrums in Methanol von ca. 521 nm (2.38 eV) für **DTB-Pe-C5** zu 590 nm (2.10 eV) für **DTB-Pe-C5-Ester** auffällig. Für die Fluoreszenzbanden in Toluol und DCM wird dagegen nur eine relativ geringe Blauverschiebung von $\Delta\tilde{\nu}$ = 210 cm^{-1} (0.03 eV) bzw. 600 cm^{-1} (0.07 eV) beobachtet. Die Absorptionsspektren zeigten eine leichte Rotverschiebung von ca. 390 cm^{-1} (0.05 eV) in Methanol (von **DTB-Pe-C5** zu **DTB-Pe-C5-Ester**) gegenüber einer (sehr geringen) Blauverschiebung von ca. 90 cm^{-1} (0.01 eV) in Toluol und Dichlormethan.

Zusammengefasst lässt die beobachtete Rotverschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Methanol gegenüber der leichten Blauverschiebung in Toluol und Dichlormethan des Esters im Vergleich zur Verbindung **DTB-Pe-C5** die in Lit. [101] diskutierte Dimerbildung über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonsäuren zweier Perylenderivate als unwahrscheinlich erscheinen. Demnach lagen in sämtlichen hier untersuchten Lösungsmitteln bei den verwendeten Konzentrationen von ca. $5 \cdot 10^{-6}$ M die Farbstoffmoleküle als Monomere vor. In Methanol führten die zwischen den Carbonsäuren der Perylenderivate und den Hydroxylgruppen der Lösungsmittelmoleküle ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen dazu, dass sich die Absorptions- und Fluoreszenzspektren abweichend von dem entsprechend der Polaritätsskala erwarteten Trend verhalten. Für den Ester **DTB-Pe-C5-Ester**, dessen Carboxylgruppe -C(O)OR im Gegensatz zu den freien Carbonsäuren keine OH-Gruppe aufweist, verhalten sich die Fluoreszenzspektren entsprechend der Polaritätsskala (Toluol < DCM < MEOH).

Bislang wurde anhand der Absorptions- und Fluoreszenzspektren aus Abb. 20, 22 und 23 der Einfluss der Lösungsmittel bzw. ihre unterschiedlichen Wechselwirkungen (Polarität und Wasserstoffbrückenbindungen) mit den Molekülen diskutiert. Ein wichtiger Parameter, der seitens der Moleküle für die Wechselwirkung mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität eine entscheidende Rolle spielt, ist das Dipolmoment des Moleküls. Die

nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich auf die beiden aprotischen Lösungsmittel Toluol und Dichlormethan. Die Beobachtung der Verbreiterung der Fluoreszenzbanden sowie der Zunahme der STOKES-Verschiebung mit größerer Polarität für die Verbindungen **DTB-Pe-C3**, **DTB-Pe-C5** und **DTB-Pe-C5m** können im Vergleich zur Verbindung **DTB-Pe-C3e** mit einem höheren Dipolmoment μ_{GZ} des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes μ_{AZ} erklärt werden.[21] Zusätzlich nehmen die Dipolmomente im ersten angeregten Zustand gegenüber dem des Grundzustandes zu ($\mu_{GZ} < \mu_{AZ}$). Auf eine quantitative Analyse der Dipolmomente des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes der Moleküle wird im Abschn. 4.1.3 mit Hilfe der semiempirischen Rechnungen ausführlicher eingegangen.

Die Ausbildung des größeren Dipolmomentes im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand der Verbindungen **DTB-Pe-C3**, **DTB-Pe-C5** und **DTB-Pe-C5m** gegenüber der Verbindung **DTB-Pe-C3e** kann auf die C-C-Doppelbindungen in der Brückengruppe zurückgeführt werden. Für **DTB-Pe-C3** und **DTB-Pe-C3e** ist die Doppelbindung der einzige strukturelle Unterschied. Die C-C-Doppelbindung führt zu einer Delokalisierung der Elektronendichte vom Perylengrundchromophor auf die Brückengruppe. Dies bedeutet auch eine Verringerung der Energielücke zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand und erklärt die beobachtete Rotverschiebung der Absorptionsbanden von **DTB-Pe-C3** im Vergleich zu **DTB-Pe-C3e** (Abb. 20 a und b). Diese beiden Aspekte, die stärkere Delokalisierung der Elektronendichte und die Rotverschiebung der Absorptionsbande, stehen in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen dieser beiden Verbindungen auf der TiO_2-Oberfläche,[9,10] die eine elektronische Kopplung zwischen dem Perylenchromophor und dem Halbleiter für die Verbindung **DTB-Pe-C3** im Gegensatz zu **DTB-Pe-C3e** zeigten.

Die Wechselwirkungen zwischen den untersuchten Perylenderivaten und den Lösungsmitteln können somit in zwei Gruppen unterteilt werden: Spezifische Wechselwirkungen (s. S. 15) aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem protischen Lösungsmittel Methanol und der Carbonsäurefunktion der Moleküle sowie allgemeine Wechselwirkungen aufgrund der Polarität der Lösungsmittel. Die unterschiedliche Polarität der Lösungsmittel (aprotische) führt dazu, dass Zustände mit größerem Dipolmoment in polareren Lösungsmitteln stärker (energetisch) stabilisiert werden. Diese energetische Absenkung der Niveaus der Moleküle spielt vor allem bei den Molekülen eine wichtige Rolle, deren Perylengerüst über die C-C-Doppelbindungen mit der Carbonsäuregruppe elektronisch koppelt (**DTB-Pe-Cx** mit x = 3, 5 und 5m). Die aus den Absorptions- und Fluoreszenzspektren abgeleiteten relativ großen Dipolmomente dieser Moleküle sind dabei auf die Donorfunktion des Perylenteils der Moleküle und die Akzeptorfunktion der Carboxylgruppe zurückzuführen.

Einfluss der systematisch verlängerten C-C-Doppelbindungskette

Der Einfluss der Länge der konjugierten C-C-Doppelbindungskette auf die photophysikalischen und die elektronischen Eigenschaften der Moleküle **DTB-Pe-Cx** in Lösung wird im Folgenden anhand (i) der stationären UV/Vis-Absorptionsmessungen und (ii) der Untersuchungen der stationären Fluoreszenzeigenschaften in Methanol sowie (iii) der beobachteten, mit zunehmender Kettenlänge drastisch sinkenden Fluoreszenzquantenausbeuten diskutiert.

i) Stationäre UV/Vis-Absorptionsmessungen

Die stationären UV/Vis-Absorptionsspektren in Abb. 24 weisen mit zunehmender Anzahl von C-C-Doppelbindungen in der Brücke systematische Änderungen auf. Folgende Beobachtungen mit zunehmender Länge der Brücke werden hier diskutiert: (i) die Änderung der Schwingungsfeinstruktur der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande, (ii) die Zunahme der molaren Absorptionskoeffizienten bzw. der Oszillatorstärken, (iii) das Auftreten höherer $S_0 \rightarrow S_n$-Absorptionsbanden sowie (iv) die systematische Rotverschiebung der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande.

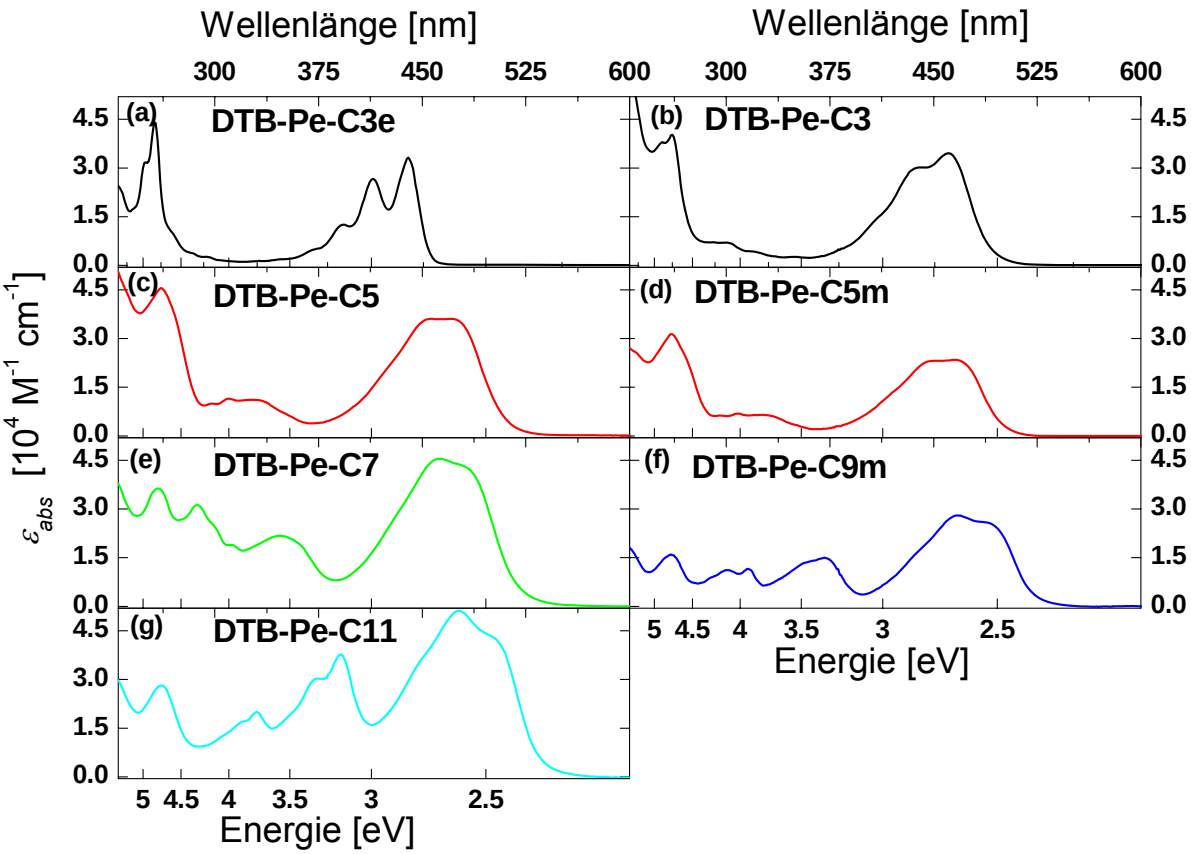


Abbildung 24. *(a-g) Stationäre UV/Vis-Absorptionsspektren der Perylenfarbstoffe* ***DTB-Pe-Cx*** *(x = 3, 5, 5m, 7, 9m und 11) in Methanol. (Die entsprechenden Zahlenwerte sind im Anhang in Tab. A1 (S. 146) zusammengefasst.)*

Mit zunehmender Länge der konjugierten C-C-Doppelbindungskette in der Brücke wurde eine Zunahme der Intensität des 0-1- gegenüber der des 0-0-Überganges der Schwingungsfeinstruktur der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande und damit eine Änderung der FRANCK-CONDON-Übergangswahrscheinlichkeiten beobachtet: So wurde für die Verbindungen **DTB-Pe-C3** und **DTB-Pe-C5m** die größte Übergangswahrscheinlichkeit für den 0-0-Übergang gefunden (Abb. 24 b und d). Dabei nimmt das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten vom 0-0- zum 0-1-Übergang von 1.15 auf 1.01 ab. (Die entsprechenden Werte der molaren, dekadischen Absorptionskoeffizienten zu den Abb. 24 a-g sind im Anhang in der Tab. A 1 (S. 146) zusammengefasst.) Für **DTB-Pe-C5** haben diese beiden Übergange (0-0 und 0-1) gleiche Intensitäten (ε_{abs} = $3.61 \cdot 10^4$ M^{-1} cm^{-1} bei 470 und 454 nm, Abb. 24 c). Die $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande der höheren Homologen **DTB-Pe-C7**, **DTB-Pe-C9m** und **DTB-Pe-C11** weisen sogar kleinere Intensitäten des 0-0-Überganges gegenüber dem 0-1-Übergang auf (Abb. 24 e-g). Das Verhältnis der Intensitäten nimmt dabei weiterhin ab: 0.95 für **DTB-Pe-C7**, 0.94 für **DTB-Pe-C9m** und 0.85 für **DTB-Pe-C11.** Diese Beobachtung der Zunahme der Intensität des 0-1-Überganges relativ zum 0-0-Übergang kann folgendermaßen interpretiert werden: Je länger die C-C-Doppelbindungskette am Perylengerüst wird, desto größer ist die mit dem $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsübergang verbundene Änderung der Kernkoordinaten des angeregten Zustandes gegenüber den Kernkoordinaten des Grundzustandes des jeweiligen Moleküls.

Zusätzlich zur systematischen Änderung der Schwingungsfeinstruktur mit zunehmender C-C-Doppelbindungsanzahl in der Brücke erhöhen sich die molaren Absorptionskoeffizienten und die daraus bestimmten Oszillatorstärken f der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande (s. Tab. 2). Die Oszillatorstärke ist dabei ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des elektronischen Überganges zwischen den beiden Zuständen (s. Abschn. 2.1.2, S. 10). Die Oszillatorstärken f der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande nehmen von 0.45 für die Verbindung **DTB-Pe-C3** auf 0.80 für **DTB-Pe-C11** zu (Tab. 2). Im Gegensatz zum Trend der steigenden Oszillatorstärken mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette stehen die Oszillatorstärken für **DTB-Pe-C5m** sowie **DTB-Pe-C9m** (0.33 bzw. 0.41, s. Tab. 2). Beide Moleküle besitzen jeweils eine Methylgruppe in β-Position zur Carboxylgruppe. Diese Methylgruppen wurden ebenso wie die Methylgruppen in den Brücken der Verbindungen **DTB-Pe-C7** und **DTB-Pe-C11** (Abb. 12, S. 35) aus synthetischen Gründen zum diastereoselektiven Aufbau der *all-trans*-Konfiguration sowie zur Stabilisierung der C-C-Doppelbindungen gegenüber einer Dimerisierung eingeführt. *trans*-Konfiguration einer Doppelbindung heißt dabei, dass sich die beiden Substituenten mit den höchsten Prioritäten (dies sind bei den hier untersuchten Verbindungen die größten Substituenten) auf gegenüberliegenden Seiten der Doppelbindung befinden. Vergleicht man die Verbindungen **DTB-Pe-C5m** und **DTB-Pe-C5**, die bis auf die Methylgruppe in β-Position zur Carboxyl-

gruppe identisch sind, so unterscheiden sich zusätzlich zum Absorptionskoeffizienten bzw. zur Oszillatorstärke lediglich die Schwingungsfeinstrukturen der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande (und Fluoreszenzbande) in Methanol (s. Abb. 23, S. 60). Wie bereits oben beschrieben wurde, ist bei der Verbindung **DTB-Pe-C5m** der 0-0-Übergang der Übergang mit der größten Übergangswahrscheinlichkeit, während bei der Verbindung **DTB-Pe-C5** der 0-0- und der 0-1-Übergang der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande (und Fluoreszenzbande) gleich wahrscheinlich sind. Vermutlich spielen für die Verbindung **DTB-Pe-C5m** (und **DTB-Pe-C9m**) sterische Wechselwirkungen zwischen der Methylgruppe (β-Position) und der Carbonsäure bzw. den zur Carbonsäure Wasserstoffbrücken bildenden Methanolmolekülen eine entscheidende Rolle.

Tabelle 2. *Absorptionsmaxima λ_{abs}, Halbwertsbreiten $\Delta\tilde{\nu}_{½}$ und Oszillatorstärken f der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbanden sowie Fluoreszenzmaxima λ_{fluo}, STOKES-Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{Stokes}$ und Fluoreszenzquantenausbeuten φ_{fluo} der untersuchten Moleküle im Lösungsmittel Methanol.*

Molekül	λ_{abs} [a)]	$\Delta\tilde{\nu}_{½}$ [a)]	f [b)]	λ_{fluo} [a)]	$\Delta\tilde{\nu}_{½}$ [a)]	$\Delta\tilde{\nu}_{Stokes}$	φ_{fluo} [c)]
DTB-Pe-C3e	437 nm (2.84 eV)	2490 cm^{-1} (0.31 eV)	0.36	459 nm (2.70 eV)	2280 cm^{-1} (0.28 eV)	1100 cm^{-1} (0.14 eV)	0.83 ± 0.09
DTB-Pe-C3	453 nm (2.74 eV)	3020 cm^{-1} (0.37 eV)	0.45	500 nm (2.48 eV)	2850 cm^{-1} (0.35 eV)	2080 cm^{-1} (0.26 eV)	0.69 ± 0.10
DTB-Pe-C5	464 nm (2.67 eV)	3480 cm^{-1} (0.43 eV)	0.54	521 nm (2.38 eV)	3080 cm^{-1} (0.38 eV)	2360 cm^{-1} (0.29 eV)	0.58 ± 0.11
DTB-Pe-C5m	459 nm (2.70 eV)	3280 cm^{-1} (0.41 eV)	0.33	503 nm (2.46 eV)	2570 cm^{-1} (0.32 eV)	1900 cm^{-1} (0.24 eV)	0.37 ± 0.05
DTB-Pe-C7	469 nm (2.65 eV)	3330 cm^{-1} (0.41 eV)	0.65	615 nm (2.02 eV)	4250 cm^{-1} (0.53 eV)	5080 cm^{-1} (0.63 eV)	< 0.05 [d)]
DTB-Pe-C9m	476 nm (2.61 eV)	3360 cm^{-1} (0.42 eV)	0.41	[e)]			< 0.005 [d)]
DTB-Pe-C11	482 nm (2.57 eV)	3610 cm^{-1} (0.45 eV)	0.80	[e)]			< 0.001 [d)]

a) Die Maxima λ_{abs}, λ_{fluo} und die Halbwertsbreiten $\Delta\tilde{\nu}_{½}$ wurden von der Umhüllenden der Absorptions- bzw. Fluoreszenzbanden bestimmt (ohne Berücksichtigung der Schwingungsfeinstruktur). *b)* Die Oszillatorstärke f wurde anhand von Gl. 10 (S. 11) bestimmt. *c)* φ_{fluo} wurde entsprechend Gl. 13 (S. 13) unter Verwendung von Rhodamin 6G und Chininbisulfat als Standards (s. S. 43) bestimmt. *d)* Angegeben ist die obere Grenze von φ_{fluo} aufgrund der detektierbaren Gesamtfluoreszenz. *e)* Aufgrund der starken Überlagerung der Fluoreszenzbanden mit geringen Konzentrationen an Verunreinigung war eine genaue Bestimmung der energetischen Lage der Fluoreszenzbande nicht möglich.

Neben den steigenden Oszillatorstärken der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande mit zunehmender Brückenlänge der Verbindungen **DTB-Pe-Cx** (x = 3e, 3, 5, 7 und 11) sind in den Absorptionsspektren in Abb. 24 (S. 63) weitere $S_0 \rightarrow S_n$-Absorptionsübergänge zu höher angeregten Zuständen zu beobachten. Dabei verringert sich mit zunehmender Länge der

Brücke der energetische Abstand zwischen der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande und der nächsthöheren $S_0 \rightarrow S_n$-Absorptionsbande mit relativ großem Absorptionskoeffizienten. Beispielsweise tritt für **DTB-Pe-C3** (Abb. 24 b) zwischen den beiden vom Perylen ($S_0 \rightarrow S_1$: 434 nm (2.86 eV) und $S_0 \rightarrow S_n$: 252 nm (4.92 eV), s. Abb. 10, S. 31) her bekannten Absorptionsbanden bei 460 nm (2.69 eV) und 261 nm (4.75 eV) (Abb. 24 b) eine Absorptionsbande bei ca. 302 nm (4.11 eV) auf. Die Energiedifferenz $\Delta E_{(\mathrm{Sn\text{-}S1})}$ zwischen der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande und der nächsthöheren, beobachtbaren $S_0 \rightarrow S_n$-Absorptionsbande beträgt damit ca. ≈ 1.4 eV. Im Gegensatz dazu liegt z.B. für **DTB-Pe-C11** die nächsthöhere, beobachtbare $S_0 \rightarrow S_n$-Absorptionsbande bei ca. 390 nm (3.17 eV) (Abb. 24 g). Damit verringert sich $\Delta E_{(\mathrm{Sn\text{-}S1})}$ auf ca. 0.7 eV.

Diese beiden Beobachtungen, die Zunahme der molaren Absorptionskoeffizienten (und Oszillatorstärken) der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande sowie das Auftreten weiterer, höher angeregter $S_0 \rightarrow S_n$-Absorptionsbanden mit zunehmender C-C-Doppelbindungsanzahl in der Brücke, werden dahingehend interpretiert, dass aufgrund der Zunahme der Zahl der C-Atome der Brücke (und damit der Freiheitsgrade) die Kopplung zwischen den elektronischen und den Schwingungszuständen erhöht wird. Als Folge werden beim Perylengrundchromophor verbotene elektronische Übergänge erlaubt bzw. der bereits erlaubte Übergang ($S_0 \rightarrow S_1$) gewinnt an Intensität.

Mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette weist die $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande der Moleküle **DTB-Pe-Cx** eine systematische Rotverschiebung auf. Diese Rotverschiebung wird sowohl für den 0-0-Übergang (s. Abb. 24, S. 63) als auch für die Umhüllende der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande beobachtet (λ_{abs} in Tab. 2). Sie lässt sich mit der sukzessiven Erweiterung des Perylenchromophors durch die konjugierten C-C-Doppelbindungen in der Brücke erklären. Aufgrund der größeren Ausdehnung des elektronischen π-Systems wird der Energieunterschied zwischen dem HOMO- und dem LUMO-Energieniveau in den Molekülen mit längerer Brücke kleiner.

Auf der Grundlage der systematischen Rotverschiebung der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande mit zunehmender Kettenlänge sowie der großen Ähnlichkeit dieser Bande für die untersuchten Verbindungen **DTB-Pe-Cx** (x = 3, 5, 5m, 7, 9m und 11) ist zu vermuten, dass die elektronischen Verhältnisse des $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsüberganges des unsubstituierten Perylens (hauptsächlich HOMO→LUMO-Übergang,[12,120] vgl. Abschn. 3.1.2, S. 31) in den Perylenderivaten **DTB-Pe-Cx** dominierend erhalten bleiben. Dieses Ergebnis ist von besonderer Wichtigkeit für die Untersuchungen des heterogenen Elektronentransfers der Moleküle auf der Oberfläche (Abschn. 4.2), da der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsübergang der Übergang ist, welcher bei dem lichtinduzierten HET angeregt wird. Da die Absorptionsmessungen jedoch nur indirekt Aussagen über die elektronischen Verhältnisse in den untersuch-

ten Molekülen zulassen, wird im Abschn. 4.1.3 anhand semiempirischer Rechnungen in der Gasphase speziell auf die Konfiguration der $S_0 \rightarrow S_1$-Übergänge eingegangen.

ii) Stationäre Fluoreszenzmessungen

Ebenso wie die stationären Absorptionsmessungen (s.o.) zeigen die Fluoreszenzbanden der Perylenderivate **DTB-Pe-Cx** deutliche Änderungen mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette. Insbesondere wird hier (i) die zusätzlich zur Fluoreszenzbande der Verbindung im Emissionsspektrum auftretende Fluoreszenz diskutiert und (ii) auf die Rotverschiebung der Fluoreszenzbanden eingegangen.

Die Zuordnung sämtlicher in den Abb. 20 (S. 57) und Abb. 23 (S. 60) gezeigten Fluoreszenz- bzw. Emissionsspektren erfolgte anhand der ebenfalls gemessenen Anregungsspektren. Für die in den drei Lösungsmitteln Toluol, Dichlormethan und Methanol gemessenen Emissionsspektren der Verbindungen **DTB-Pe-C3e**, **DTB-Pe-C3**, **DTB-Pe-C5** sowie **DTB-Pe-C5m** waren die Anregungsspektren unabhängig von der Emissionswellenlänge und die Lage der Banden entsprach denen der stationären Absorptionsspektren im jeweiligen Lösungsmittel. Dies steht in Einklang mit den Erwartungen bei der Untersuchung einer einzelnen Spezies.

Gegenüber der für die Verbindungen **DTB-Pe-Cx** (x = 3, 5 und 5m) beobachteten Blauverschiebung der in Methanol gemessenen Fluoreszenzspektren im Vergleich zu den in Toluol gemessenen, zeigte das Fluoreszenzspektrum (λ_{exc} = 475 nm) der Verbindung **DTB-Pe-C7** in Methanol eine deutliche Rotverschiebung sowie eine zusätzliche Schulter in der Flanke des blauen Spektralbereichs der Fluoreszenzbande (Abb. 25 a). Diese Fluoreszenzbande konnte anhand des Anregungsspektrums bei λ_{em} = 595 nm (Abb. 25 b: schwarze, gestrichelte Linie), dessen energetische Lage der Banden mit denen des Absorptionsspektrums übereinstimmten,[1] der Verbindung **DTB-Pe-C7** zugeordnet werden. Zusätzlich wurde bei einer Anregung von λ_{exc} = 430 nm (Abb. 25 b: pinke Linie), d.h. die Anregung erfolgte in der blauen Flanke der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande, eine weitere Fluoreszenzbande beobachtet. Anhand der Anregungsspektren bei λ_{em} = 460 nm (Abb. 25 b: orange Linie) und λ_{em} = 490 nm (Abb. 25 b: blaue Linie) konnte festgestellt werden, dass diese zusätzliche Fluoreszenzbande von einer anderen Verbindung als **DTB-Pe-C7** herrührte. Ähnliche Fluoreszenzbanden wurden analog für **DTB-Pe-C9m** und **DTB-Pe-C11** beobachtet (nicht gezeigt). Bei den letzten beiden Verbindungen war aufgrund der starken Überlagerung der verschiedenen Fluoreszenzbanden keine eindeutige Bestimmung der energetischen Lage dieser Banden möglich.

[1] Der schmale Peak im Anregungsspektrum (λ_{em} = 595 nm) bei ca. 298 nm resultiert aus einer Überlagerung der entsprechenden Absorptionsbande bei ca. 280 nm und dem Anregungspeak (2. Ordnung, $\lambda_{em}/2$). In den Anregungsspektren λ_{em} = 460 und 490 nm sind die jeweiligen Anregungspeaks (1. Ordnung) im roten Spektralbereich der $S_0 \rightarrow S_1$-Bande ebenfalls sichtbar.

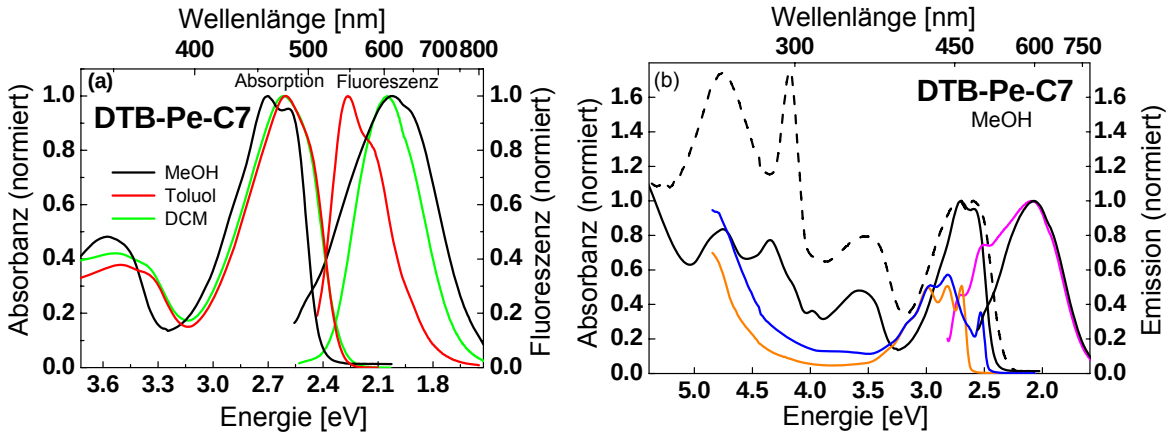


Abbildung 25. *Normierte Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektren von* ***DTB-Pe-C7****: (a) Absorptions- und Fluoreszenzspektren (λ_{exc} = 475 nm) in Methanol, Toluol und Dichlormethan. (b) Lösungsmittel Methanol: Absorptions- und Fluoreszenzspektren (λ_{exc} = 475 nm; dieselben Spektren wie in (a): schwarze, durchgezogene Linien), Anregungsspektrum (λ_{em} = 595 nm; schwarze, gestrichelte Linie), Fluoreszenzspektrum (λ_{exc} = 430 nm; pinke Linie) sowie Anregungsspektren (Schulter bei 393 nm auf 0.3 normiert) bei λ_{em} = 460 nm (orange Linie) und bei λ_{em} = 490 nm (blaue Linie).*

Diese zusätzlichen Fluoreszenzbanden rührten wahrscheinlich von geringen Mengen stark fluoreszierender Verunreinigungen her. Eine genaue Abschätzung des Anteils an den Verunreinigungen gestaltet sich aufgrund der unbekannten Fluoreszenzquantenausbeuten sowohl der Verbindungen **DTB-Pe-Cx** als auch der Verunreinigungen schwierig. Jedoch wird aus folgenden Gründen von einem sehr geringen Anteil an Verunreinigung ausgegangen: Im Absorptionsspektrum sind keine zusätzlichen Banden sichtbar (z.B. für die Verunreinigung in **DTB-Pe-C7** bei ca. 390 bis 450 nm). Die Fluoreszenzquantenausbeuten, die in Tab. 2 (S. 65) zusammengefasst sind, nehmen mit zunehmender C-C-Doppelbindungskette in der Brücke drastisch ab. Auch wenn eine exakte Angabe für die Verbindungen **DTB-Pe-Cx** (x = 7, 9m und 11) aufgrund der Überlagerung der beiden Fluoreszenzen nicht möglich ist, so sind die gemessenen Gesamt-Fluoreszenzquantenausbeuten aus **DTB-Pe-Cx** und der Verunreinigung für **DTB-Pe-C7** < 0.05, für **DTB-Pe-C9m** < 0.005 und für **DTB-Pe-C11** < 0.001 (s. Tab. 2, S. 65) und damit deutlich kleiner als für die kürzerkettigen Perylenderivate **DTB-Pe-Cx** (x = 3e, 3, 5, 5m), für die φ_{fluo}-Werte zwischen 0.83 (**DTB-Pe-C3e**) und 0.37 (**DTB-Pe-C5m**) ermittelt wurden. (Eine detaillierte Diskussion zu den mit zunehmender C-C-Doppelbindungskette abnehmenden Fluoreszenzquantenausbeuten erfolgt im folgenden Unterabschnitt.) Der relativ hohe Anteil an durch die Verunreinigung hervorgerufener Fluoreszenz in den Fluoreszenzspektren gegenüber der Fluoreszenz der Verbindungen **DTB-Pe-Cx** (x = 7, 9m und 11) ist aufgrund dieser niedrigen Fluoreszenzquantenausbeuten der Moleküle **DTB-Pe-Cx** zu verstehen. Handelt es sich bei den Verunreinigungen um z.B. kürzerkettige Perylenderivate, was man anhand der Anregungsspektren vermuten könnte, so hätten diese

deutlich größere Fluoreszenzquantenausbeuten und wären auch in kleinen Konzentrationen in den Fluoreszenzspektren sichtbar.

Ähnliche Eigenschaften der untersuchten Perylenderivate und der Verunreinigungen könnten ebenfalls ein wesentlicher Grund dafür sein, dass eine weitere Reinigung über z.B. Säulenchromatographie nicht möglich war. Zusätzlich wurde beobachtet, dass an Kieselgel eine Zersetzung der Moleküle stattfand (2D-DC-Kontrolle). Aufgrund der NMR-Spektren, die keine zusätzlichen Peaks zeigten, wurde die Konzentration an Verunreinigungen aber auf jeden Fall < 5% abgeschätzt.

Die Beobachtung zusätzlicher Fluoreszenzbanden wurde für ähnliche organische Verbindungen, z.B. an Anthracen gekoppelte methylsubstituierte Polyene, in der Literatur beschrieben.[185] Holl *et al.* fanden dabei ebenfalls mit zunehmender Anzahl an C-C-Doppelbindungen zusätzliche mit der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande überlappende Fluoreszenzbanden. Diese wurden durch weitere Reinigung der untersuchten Moleküle mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und anschließendem Vergleich der Fluoreszenzspektren der isolierten Spezies mit den bekannten Spektren der kürzerkettigen Moleküle, den jeweiligen Verbindungen mit kürzeren C-C-Doppelbindungen zugeordnet. Die abgeschätzten Konzentrationen der Verunreinigungen wurden dort auf ca. 1-3% beziffert.

Mit zunehmender C-C-Doppelbindungskettenlänge verschieben sich die Fluoreszenzbanden der Verbindungen **DTB-Pe-Cx** (x = 3e, 3, 5, 5m, 7) in allen drei Lösungsmitteln zu niedrigeren Energien (s. Abb. 26). In den beiden Lösungsmitteln Toluol und Dichlormethan ist dabei für die Verbindungen **DTB-Pe-C3**, **DTB-Pe-C5/m** und **DTB-Pe-C7** eine lineare Abhängigkeit von der Anzahl der C-C-Doppelbindungen zu beobachten (s. Abb. 26 b). Dabei sinken die Energien der Banden pro Doppelbindung um ca. 0.08 eV bzw. 0.11 eV. Dagegen ist die in Methanol gemessene Fluoreszenzbande der Verbindung **DTB-Pe-C7** deutlich energetisch abgesenkt (vgl. Abb. 25 a und Abb. 26 a). Wie oben bereits erläutert wurde, sind für die energetische Lage der Fluoreszenzbanden das Zusammenspiel mehrerer Faktoren ausschlaggebend, so z.B. die Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Lösungsmittel, die Polarität des Lösungsmittels sowie das Dipolmoment des angeregten Zustandes des Moleküls. Wahrscheinlich übt bei der Verbindung **DTB-Pe-C7** die Polarität des Lösungsmittels Methanol einen stärkeren Effekt aus als die Wasserstoffbrückenbindungen mit der Carboxylsäure.

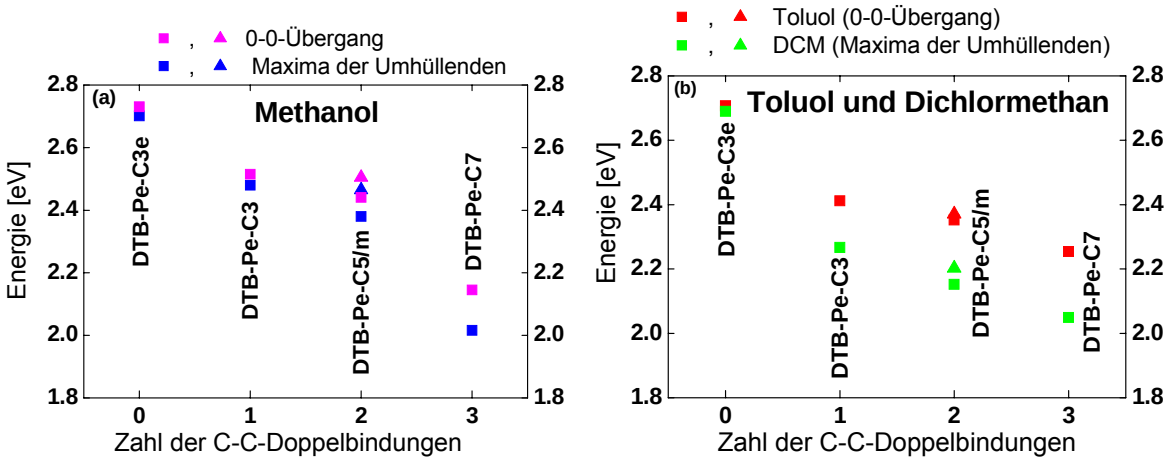


Abbildung 26. *Energien der Fluoreszenzbanden der Verbindungen* ***DTB-Pe-Cx*** *in Abhängigkeit von der Anzahl der C-C-Doppelbindungen in der Brücke: (a) im Lösungsmittel Methanol: Angegeben ist jeweils der 0-0-Übergang (pinke Symbole) sowie das Maximum der Umhüllenden der Bande (blaue Symbole) und (b) in den Lösungsmitteln Toluol (rot) und Dichlormethan (grün). (Für* ***DTB-Pe-C5m*** *wurden jeweils Dreiecke verwendet.)*

iii) Diskussion der Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeuten

Wie bereits erwähnt, verringert sich die im Lösungsmittel Methanol bestimmte Fluoreszenzquantenausbeute φ_{fluo} mit zunehmender C-C-Doppelbindungsanzahl in der Brücke deutlich (Tab. 2, S. 65 bzw. Abb. 27). Lediglich für **DTB-Pe-C3e** wurde ein vergleichbarer φ_{fluo}-Wert von 0.83 in Methanol wie für das unsubstituierte Perylen bestimmt, dessen Fluoreszenzquantenausbeute im Lösungsmittel Ethanol in der Literatur mit 0.87[186] angegeben wird. Mögliche Ursachen und Auswirkungen hinsichtlich des heterogenen Elektronentransfers werden im Folgenden diskutiert.

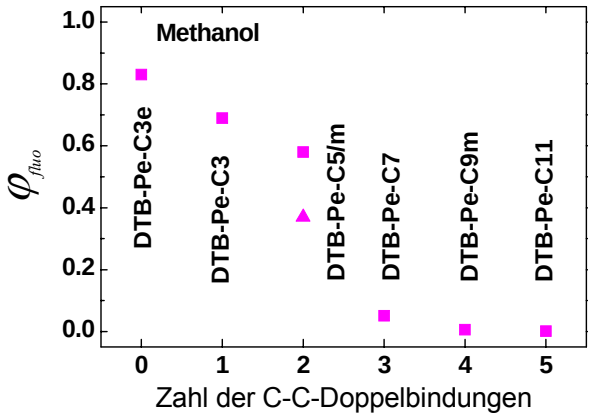


Abbildung 27. *Fluoreszenzquantenausbeuten der Verbindungen* ***DTB-Pe-Cx*** *in Methanol in Abhängigkeit von der Anzahl der C-C-Doppelbindungen in der Brücke (Werte aus Tab. 2, S. 65). (Für* ***DTB-Pe-C5m*** *wurden Dreiecke verwendet.)*

Aus Gl. 16 (S. 14) geht hervor, dass die Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute mit einer Abnahme der Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz k_r und/oder mit einer Verringerung der Fluoreszenzlebensdauer τ_{exp} verknüpft ist.

Bei dem ersten Szenario, d.h. die geringe Quantenausbeute geht auf eine kleine Fluoreszenzgeschwindigkeitskonstante k_r zurück, besitzt der Fluoreszenzübergang entsprechend Gl. 45[15] einen stark verbotenen Charakter.

$$k_r = \frac{64\pi^4}{3h} \cdot n^3 \cdot \tilde{\nu}_{\max}^3 \cdot \mathrm{M}^2 \tag{45}$$

In Gl. 45 ist n der Brechungsindex der Lösung, M das elektronische Übergangsmoment, h die PLANCKsche Konstante und $\tilde{\nu}_{\max}$ das Maximum der Fluoreszenzbande in Wellenzahlen. Bei dem zweiten Szenario geht die Abnahme von φ_{fluo} mit der Abnahme der Lebensdauer des angeregten Zustandes τ_{exp} einher. Entsprechend Gl. 15 (S. 13) entspricht die experimentelle Fluoreszenzlebensdauer τ_{exp} dem Kehrwert der Summe aller an der Entvölkerung des ersten angeregten Singulettzustandes beteiligten Prozesse (vgl. JABŁOŃSKI-Diagramm in Abb. 2, S. 7).

Aus den Untersuchungen des angeregten Zustandes des Moleküls **DTB-Pe-C11** in Methanol mittels transienter Absorption (s. Abschn. 4.1.2) geht hervor, dass im Vergleich zu der Fluoreszenzlebensdauer des unsubstituierten Perylens (τ_{exp} = 4.9 ns in Benzol)[15] bzw. der Verbindung **DTB-Pe-C3** (τ_{exp} = 3.2 ns in Toluol)[9] die Lebensdauer des angeregten Zustandes ca. um den Faktor 100 kleiner wird (τ_{exp} = 30 ps). Damit gehen die abnehmenden Fluoreszenzquantenausbeuten größtenteils auf die kürzeren Lebensdauern des angeregten Zustandes zurück. Da die Fluoreszenzquantenausbeuten sogar niedriger sind als Faktor 100 könnte dies ein Hinweis darauf sein, dass möglicherweise auch eine Änderung des Übergangsdipolmomentes und damit k_r eine Rolle spielt.

Aus dem Vergleich der Fluoreszenzquantenausbeuten der kurzen und langen C-C-Doppelbindungssysteme **DTB-Pe-Cx** (Tab. 2, S. 65 bzw. Abb. 27) ergibt sich, dass die verlängerten C-C-Doppelbindungsketten den entscheidenden Einfluss auf die drastische Abnahme der φ_{fluo}-Werte haben. Für ein besseres Verständnis der Ursachen werden hier kurz wichtige Eigenschaften der Polyene erläutert: Unverzweigte, konjugierte C-C-Doppelbindungsketten oder lineare Polyene spielen in der Natur vor allem in Form des Retinals für den Sehprozess oder in Form von Carotinoiden für die Photosynthese eine bedeutende Rolle. Aus diesem Grunde gibt es in der Literatur eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Untersuchungen von Polyenen, welche u.a. in den Übersichtsartikeln [187-189] zusammengestellt sind. Einige wichtige Eigenschaften der Polyene, die darin beschrieben wurden, sind: (i) ein starker Absorptionsübergang

($1^1A_g \rightarrow 1^1B_u \equiv S_0 \rightarrow S_2$) im nahen Ultravioletten oder Sichtbaren mit einer Oszillatorstärke von eins bis zwei (steigend mit größerer Kettenlänge) und mit abnehmender Energie bei zunehmender Kettenlänge (asymptotischer Wert von 18000 cm^{-1} (2.23 eV)), (ii) alternierende Bindungslängen auch für unendlich ausgedehnte C-C-Doppelbindungsketten, (iii) eine effektive vibronische Kopplung zwischen den niedrigsten angeregten Singulettzuständen sowie (iv) Fluoreszenz für die Kettenlängen von mehr als zwei Doppelbindungen aus dem S_1-Zustand (2^1A_g).

Die Fluoreszenzquantenausbeuten für die Polyene ändern sich in Abhängigkeit von der Kettenlänge, d.h. die stärkste Emission tritt für Tetraen mit vier C-C-Doppelbindungen auf. Für die längeren Polyene werden abnehmende Fluoreszenzquantenausbeuten mit zunehmender C-C-Doppelbindungskettenlänge beschrieben. Dieser Trend wurde mit der kleiner werdenden Energielücke zwischen dem S_1-Zustand und dem S_0-Grundzustand entsprechend dem „Energy Gap Law“[190,191] erklärt. Das „Energy Gap Law“ beschreibt u.a. den Zusammenhang zwischen der Zunahme der strahlungslosen Desaktivierungsprozesse bei kleinerer Energielücke zwischen Grund- und angeregtem Zustand.

Für Carotinoide, die aus einem Cyclohexenylring, konjugierten C-C-Doppelbindungsketten und einer funktionellen Gruppe bestehen, sind die in der Literatur beobachteten Fluoreszenzspektren und –quantenausbeuten ebenfalls abhängig von der Kettenlänge. Carotinoide mit weniger als sieben konjugierten C-C-Doppelbindungen zeigten hauptsächlich Fluoreszenz aus dem S_1-Zustand, während für sieben bis neun Doppelbindungen duale Fluoreszenz aus den S_1- und S_2-Zuständen und für die längeren Carotinoide eine schwache Fluoreszenz aus dem S_2-Zustand beobachtet wurde. Dies bedeutet, dass die Fluoreszenzintensität aus dem S_1-Zustand mit längerer C-C-Doppelbindungskette auch bei den Carotinoiden abnimmt.

Des Weiteren gibt es systematische Untersuchungen von Carotinoiden mit unterschiedlicher Länge und verschiedenen Akzeptorgruppen,[192,193] bei denen ebenfalls eine systematische Rotverschiebung der Absorptionsspektren mit zunehmender Kettenlänge (8, 9 und 10 C-C-Doppelbindungen) beobachtet wurde. Für eine Aldehydgruppe (-CHO), die ähnlich der Carbonsäuregruppe relativ starke Elektronenakzeptoreigenschaften aufweist, wurde dabei ein für intramolekularen Ladungstransfer (*engl.* intramolecular charge transfer, ICT) typisches Verhalten beobachtet. Für relativ kurze C-C-Doppelbindungsketten (z.B. fünf und sieben konjugierte Doppelbindungen in Lit. [194,195]), bei denen die Fluoreszenz aus dem S_1-Zustand über die Fluoreszenz aus dem S_2-Zustand dominiert, nahm die Fluoreszenzquantenausbeute mit zunehmender Kettenlänge ebenfalls ab. Die entsprechenden φ_{fluo}-Werte bewegten sich dabei im Bereich von ca. 10^{-3} bis 10^{-4}.

Die bei der Diskussion der zusätzlichen Fluoreszenzbanden bereits zitierten Untersuchungen an Anthracenderivaten[185] mit ein bis fünf konjugierten C-C-Doppelbindungen zeigten ebenfalls eine deutliche Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeuten mit zunehmender C-C-Doppelbindungsanzahl der Seitenkette. So nahmen die φ_{fluo}-Werte für die Anthracenverbindung mit einer Doppelbindung von 0.75 auf 0.0001 für die Verbindung mit fünf Doppelbindungen ab. Holl *et al.*[185] erklärten diese Beobachtungen mit einer Änderung des Charakters des niedrigsten angeregten Singulettzustandes von Anthracen-dominiertem Charakter für die Verbindungen mit einer bzw. zwei C-C-Doppelbindungen zu Polyen-dominiertem Charakter für die Anthracenverbindungen mit mehr als zwei C-C-Doppelbindungen in der Seitenkette.

In Analogie zu den Anthracenverbindungen aus Lit. [185] und zur oben beschriebenen elektronischen Struktur der Polyene und Carotinoide werden die abnehmenden Fluoreszenzquantenausbeuten der hier untersuchten Verbindungen **DTB-Pe-Cx** folgendermaßen interpretiert: Die Fluoreszenzquantenausbeuten sinken (i) aufgrund der Zunahme des Polyencharakters der Perylenverbindungen mit längerer C-C-Doppelbindungskette sowie (ii) aufgrund der geringeren Energielücke zwischen dem relaxierten angeregten Zustand und dem elektronischen Grundzustand. Die Zunahme des Polyencharakters kann dabei auf der Basis der Ausdehnung der Elektronendichte der am fluoreszierenden Übergang beteiligten Molekülorbitale auf die Polyenkette oder/und aufgrund der Beteiligung von auf der Polyenkette delokalisierten Molekülorbitalen (und kleinen elektronischen Koeffizienten auf dem Perylenmolekülteil) verstanden werden. Damit wäre auch eine größere Kopplung der elektronischen Zustände mit Schwingungen der Moleküle verbunden. Zusätzlich könnte dieser Effekt durch eine geringere Energielücke (energetische Absenkung der Fluoreszenzbande von **DTB-Pe-C7** in Methanol, s.o.) verstärkt werden.

Im Hinblick auf die Untersuchungen zur Dynamik des Elektronentransfers sollte u.a. die Eigenschaft des Perylens ausgenutzt werden, einen langlebigen angeregten Zustand auszubilden, der hauptsächlich strahlend, d.h. über Fluoreszenz (φ_{fluo} nahe 1), in den Grundzustand relaxiert. Dies ist dahingehend von Bedeutung, dass die strahlungslose oder strahlende Relaxation des angeregten Zustandes einen möglichen Konkurrenzkanal zur Elektroneninjektion darstellt. Die hier gemessenen sehr niedrigen Fluoreszenzquantenausbeuten für die Verbindungen **DTB-Pe-C7**, **DTB-Pe-C9m** und **DTB-Pe-C11** geben jedoch einen Hinweis darauf, dass die Lebensdauern des angeregten Zustandes für diese Verbindungen deutlich abnehmen (s.a. Abschn. 4.1.2). Dies wird bei der Diskussion zur Dynamik der Elektroneninjektion in Abschn. 4.2.3 berücksichtigt.

Schlussfolgerungen

Die Perylenderivate **DTB-Pe-Cx** wurden hinsichtlich ihrer Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht: Im Gegensatz zu der Verbindung **DTB-Pe-C3e** wurde für die Verbindungen **DTB-Pe-Cx** mit ein bis fünf C-C-Doppelbindungen in der Brücke eine starke Lösungsmittelabhängigkeit insbesondere der Fluoreszenzspektren gefunden.

Ausgehend von dem unterschiedlichen Verhalten der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Verbindungen **DTB-Pe-Cx** in protischen bzw. aprotischen Lösungsmitteln und dem Vergleich mit dem Ethylester der Verbindung **DTB-Pe-C5** wurde der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen im protischen Lösungsmittel Methanol diskutiert. Die Experimente zeigten, dass in sämtlichen der hier untersuchten Lösungsmittel und bei den verwendeten Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-6}$ M die untersuchten Perylenderivate als Monomere vorlagen.

Sowohl die Absorptions- als auch die Fluoreszenzspektren zeigten eine systematische Rotverschiebung mit zunehmender C-C-Doppelbindungskettenlänge der Brücke. Die in Methanol ermittelten, molaren Absorptionskoeffizienten zeigten mit zunehmender C-C-Doppelbindungsanzahl eine leichte Zunahme (Ausnahme: **DTB-Pe-C5m** und **DTB-Pe-C9m**), die Werte lagen jedoch für alle hier untersuchten Verbindungen in derselben Größenordnung (2.6 bis $5.1 \cdot 10^4$ M^{-1} cm^{-1}). Zusätzlich gewannen höher angeregte Zustände deutlich an Oszillatorstärke. Dagegen zeigten die Fluoreszenzquantenausbeuten eine deutliche Abnahme mit zunehmender C-C-Doppelbindungskettenlänge. Dafür ist hauptsächlich eine Zunahme des Polyencharakters mit zunehmender Länge der Brücke an dem Fluoreszenzübergang verantwortlich. Dies hat zur Folge, dass strahlungslose Prozesse bei der Relaxation des angeregten Zustandes in den Grundzustand zunehmen. Die abnehmende Energielücke zwischen relaxiertem angeregten Zustand und Grundzustand verstärkt diesen Effekt.

4.1.2. Molekülkationen und angeregte Zustände in Lösung

Aus den Untersuchungen der neutralen Perylenfarbstoffmoleküle in Lösung mittels stationärer UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie (vorheriger Abschnitt) konnten erste Einblicke in den elektronischen Übergang gewonnen werden, der für den heterogenen Elektronentransfer vom Farbstoffmolekül in den Halbleiter durch die Pump-Wellenlänge des Lasers optisch angeregt wird. Zur Beobachtung der Dynamik der Elektroneninjektion mit dem Probe-Puls (s. Abschn. 4.2.2) sind insbesondere der angeregte Zustand, aus dem der Elektronentransfer in das Leitungsband des Halbleiters erfolgt, sowie die Absorption des Molekülkations, das durch Elektroneninjektion entsteht, von besonderem Interesse. In diesem Abschnitt werden deshalb Untersuchungen zu den Molekülkationen **[DTB-Pe-Cx]+** und dem angeregten Zustand der neutralen Moleküle **DTB-Pe-Cx** in Lösung präsentiert.

Molekülkationen in Lösung

Zu den Untersuchungen der Molekülkationen und ihrer Absorptionsbanden in Lösung werden folgende Punkte diskutiert: (i) der Einfluss der Erweiterung des Chromophors mit einer C-C-Doppelbindung auf die spektrale Lage der Absorptionsbande (Vergleich von **[DTB-Pe-C3e]+** und **[DTB-Pe-C3]+**) sowie (ii) der Verlust der chemischen Stabilität der Moleküle für längere, konjugierte C-C-Doppelbindungsketten in der Brücke in Gegenwart starker Oxidationsmittel.

Für die Erzeugung des Kations des unsubstituierten Perylens und einiger Perylenderivate wird in der Literatur eine Vielzahl von Möglichkeiten beschrieben, wie z.B. chemische Umsetzung mit Oxidationsmitteln,[101,107-109,125,196-198] elektrochemische Oxidation,[199,200] intermolekularer Elektronentransfer in Lösung,[101,115] Photolyse in einer Ne-Matrix[123,127] oder Photoionisation auf einer TiO_2-Oberfläche[101] (vgl. S. 31f). Die energetische Lage des Absorptionsspektrums des unsubstituierten Perylenkations variiert dabei in Abhängigkeit von der Methode: So wird das Maximum des Absorptionsüberganges $D_0 \rightarrow D_5$ ($A_u \rightarrow B_{3g}$) in der Literatur im Bereich von 525 nm in Ne-Matrix[127] bis 543 nm in konz. H_2SO_4[107,109,128] angegeben. Die Absorptionskoeffizienten wurden in der Größenordnung von ca. 14000 M^{-1} cm^{-1} bestimmt.[107]

In dieser Arbeit wurden zur Bestimmung der spektralen Lage der Absorptionsbanden der Kationen sowohl die Photoionisation auf einer TiO_2-Oberfläche (vgl. Abschn. 4.2.2) als auch die nasschemische Oxidation mit zwei starken Oxidationsmitteln (konzentrierte Schwefelsäure und Antimonpentachlorid) gewählt. In Abb. 28 sind die Absorptionsspektren der in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Verbindungen **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** bei verschiedenen Reaktionszeiten gezeigt.

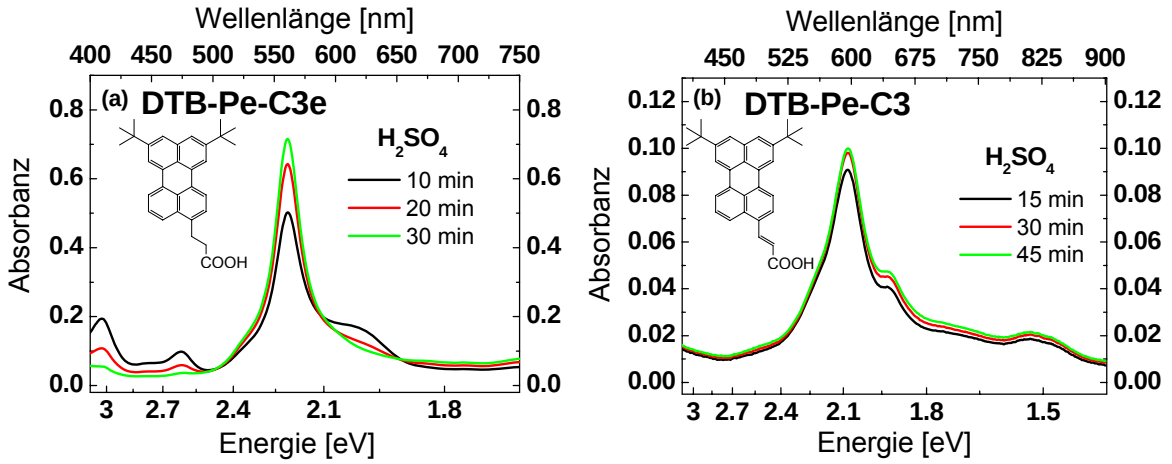


Abbildung 28. *Stationäre Absorptionsspektren der Verbindungen (a)* ***DTB-Pe-C3e*** *und (b)* ***DTB-Pe-C3*** *in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung der Kationen* ***[DTB-Pe-C3e]+*** *bzw.* ***[DTB-Pe-C3]+*** *nach verschiedenen Reaktionszeiten.*

Neben dem Hauptmaximum der Absorptionsspektren, das für **[DTB-Pe-C3e]+** bei 561 nm (2.21 eV) und für **[DTB-Pe-C3]+** bei 596 nm (2.08 eV) lag, wurden weitere Absorptionsbanden oder Schultern von Banden mit geringeren Intensitäten beobachtet. Da die verschiedenen Absorptionsbanden einer zeitlichen Entwicklung unterlagen, was ein Hinweis auf mögliche Nebenreaktionen sein könnte, wurde zum Vergleich ebenfalls die Oxidation mittels Antimonpentachlorid durchgeführt (Abb. 29). $SbCl_5$ ist ein im Vergleich zur konz. H_2SO_4 etwas schwächeres Oxidationsmittel, welches im leichten Überschuss zu einer verdünnten Dichlormethanlösung (c ~ 10^{-4} M) der Perylenverbindungen zugegeben wurde. Bei dieser Reaktion zeigte sich nach kurzer Reaktionszeit (ca. 2 Minuten) ein Hauptpeak bei 566 nm (2.19 eV) für **[DTB-Pe-C3e]+** (Abb. 29 a) bzw. bei 596 nm (2.08 eV) für **[DTB-Pe-C3]+** (Abb. 29 b). Bei längeren Reaktionszeiten bildeten sich viele weitere Absorptionsbanden.

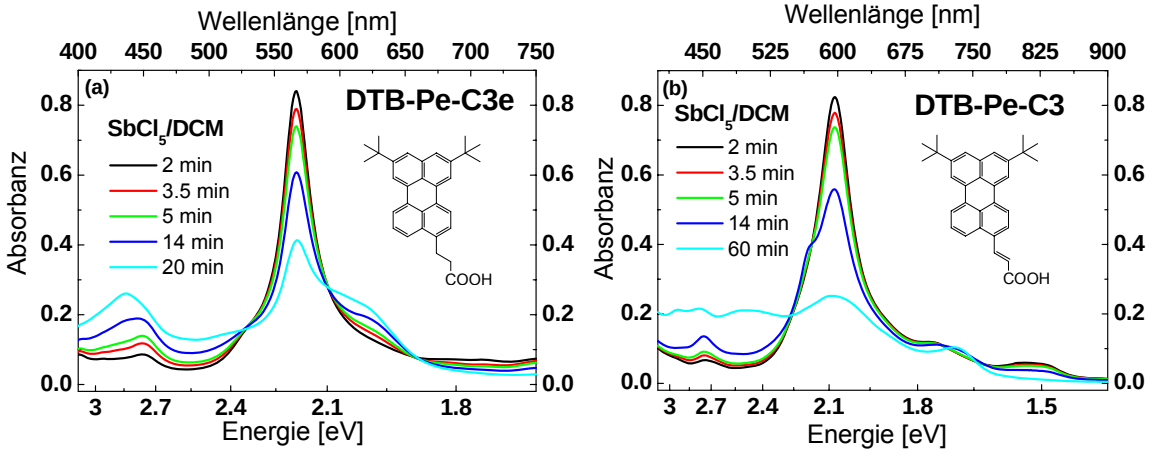


Abbildung 29. *Stationäre Absorptionsspektren der Verbindungen (a)* ***DTB-Pe-C3e*** *und (b)* ***DTB-Pe-C3*** *in $SbCl_5$/DCM-Lösung unter Bildung der Kationen* ***[DTB-Pe-C3e]+*** *bzw.* ***[DTB-Pe-C3]+*** *nach verschiedenen Reaktionszeiten.*

Die spektrale Lage der Hauptmaxima der Absorptionsspektren unterscheidet sich somit für das jeweilige Molekül in beiden Oxidationsmitteln kaum. Im Vergleich zum Kationenabsorptionsspektrum des unsubstituierten Perylens in konzentrierter H_2SO_4 (543 nm) ist das Spektrum von **[DTB-Pe-C3e]+** leicht rotverschoben (ΔE = 0.07 eV). Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit einer leichten Rotverschiebung des Kationenspektrums der Verbindung **DTB-Pe-mP** (s. S. 33) im Vergleich zum unsubstituierten Perylenkation.[58,101] Das Maximum des Absorptionsspektrums von **[DTB-Pe-mP]+** lag dabei ebenfalls bei ca. 560 nm (durch Oxidation mit konz. Schwefelsäure).

Durch Einführung der konjugierten C-C-Doppelbindung in **DTB-Pe-C3** tritt eine weitere Absenkung des $D_0 \rightarrow D_5$-Überganges um 0.13 eV im Vergleich zum Kation von **DTB-Pe-C3e** auf. Diese Rotverschiebung steht im Einklang mit der für die neutralen Moleküle beobachteten Rotverschiebung der Grundzustandsabsorption aufgrund der Erweiterung des Chromophors, die im Abschn. 4.1.1 bereits diskutiert wurde.

Die in den Absorptionsspektren beobachteten weiteren Banden in Abb. 28 und 29 zeigen, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen neben der gewünschten Oxidation zum Kation weitere chemische Reaktionen stattfanden. Für das unsubstituierte Perylen in konzentrierter Schwefelsäure werden neben der Bildung von Perylenkationen eine Dimerbildung der Kationen sowie Protonierung des Perylens beschrieben, welche zu weiteren Absorptionsbanden führen.[107,128,196] Dennoch waren die Kationenspezies von **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** in konzentrierter Schwefelsäure auch bei längeren Reaktionszeiten von etwa 30 min chemisch relativ stabil. Dagegen wiesen die Absorptionsspektren, die in $SbCl_5$/DCM gemessen wurden, nach Reaktionszeiten von mehr als 10 min unstrukturierte, breitere Absorptionsbanden auf, die auf unerwünschte Nebenreaktionen zurückgeführt werden. Diese Nebenreaktionen hatten anscheinend eine Zersetzung der gewünschten Kationenspezies zur Folge. Neben der Hauptbande bei 561 nm (bzw. 566 nm) für **[DTB-Pe-C3e]+** bzw. 596 nm für **[DTB-Pe-C3]+**, die dem elektronischen Übergang $D_0 \rightarrow D_5$ des jeweiligen Kations zugeordnet wurde, wird hier auf die einzelnen Spezies, die zu den zusätzlichen Absorptionsbanden in Abb. 28 und 29 führten, nicht eingegangen. Die gute Übereinstimmung der Lage der Absorptionsbanden für **[DTB-Pe-C3e]+** und **[DTB-Pe-C3]+** in konzentrierter Schwefelsäure und in $SbCl_5$/DCM-Lösung führt zu der Folgerung, dass es sich bei der Hauptbande tatsächlich um die Absorptionsbande der Kationen von **[DTB-Pe-C3e]+** bzw. **[DTB-Pe-C3]+** handelt.

Im Gegensatz dazu war es für die Perylenverbindungen **DTB-Pe-Cx** (x = 5, 5m, 7, 9m und 11) mit längeren, konjugierten C-C-Doppelbindungsketten aufgrund der schnellen Zersetzung dieser Verbindungen in beiden gewählten Oxidationsmitteln nicht möglich, dem jeweiligen Kation **[DTB-Pe-Cx]+** eindeutig eine Absorptionsbande zuzuordnen.

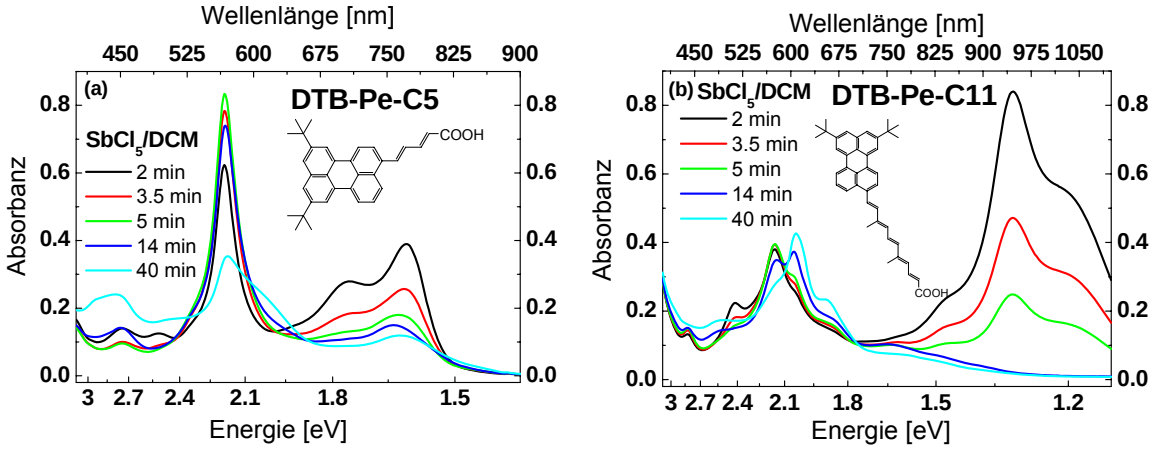


Abbildung 30. *Stationäre Absorptionsspektren von (a)* ***DTB-Pe-C5*** *und (b)* ***DTB-Pe-C11*** *in $SbCl_5$/DCM-Lösung nach verschiedenen Reaktionszeiten.*

Exemplarisch sind die Absorptionsspektren der Verbindungen **DTB-Pe-C5** und **DTB-Pe-C11** nach verschiedenen Reaktionszeiten in $SbCl_5$/DCM in Abb. 30 gezeigt. Bei sämtlichen Verbindungen mit längeren C-C-Ketten in der Brücke traten in der $SbCl_5$/DCM-Lösung strukturierte Absorptionsbanden auf, die im Vergleich zu der Absorptionsbande des $D_0 \rightarrow D_5$-Überganges des unsubstituierten Perylenkations und im Vergleich mit den Kationen **[DTB-Pe-C3e]+** und **[DTB-Pe-C3]+** (Abb. 28 und 29) eine sehr starke Rotverschiebung aufwiesen (Abb. 30). Die Intensität dieser Absorptionsbanden mit Maxima bei z.B. 772 nm für **DTB-Pe-C5** und 947 nm für **DTB-Pe-C11** sinkt schon nach kurzen Reaktionszeiten (< 5 min) deutlich, während weitere Absorptionsbanden z.B. bei 567 nm bzw. 576 nm an Intensität zunehmen. Ebenso wie bei **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** wird bei den Verbindungen **DTB-Pe-C5** und **DTB-Pe-C11** die Absorptionsbande des neutralen Moleküls bei ca. 457 nm (**DTB-Pe-C5**) bzw. 476 nm (**DTB-Pe-C11**) nicht beobachtet. Dementsprechend erfolgt eine Reaktion mit den Oxidationsmitteln (und unter Bildung eines Kations) für sämtliche hier untersuchten Perylenverbindungen schnell (< 2 min). Vermutlich findet nach der Oxidation zum Kation eine Chlorierung der C-C-Doppelbindungsketten statt, da Antimonpentachlorid auch als Chlorierungs-Reagenz bekannt ist.[201]

Für die Verbindungen **DTB-Pe-Cx** (x = 5, 5m, 7, 9m und 11) werden aufgrund der Untersuchungen in den beiden Oxidationsmitteln H_2SO_4 und $SbCl_5$ folgende Schlussfolgerungen gezogen: (i) Aufgrund der ausgedehnten, konjugierten C-C-Doppelbindungen in der Brücke sind die Verbindungen **DTB-Pe-Cx** gegenüber den hier verwendeten Oxidationsmitteln chemisch instabil. (ii) Die beobachtete Absorptionsbande bei z.B. 772 nm (**DTB-Pe-C5**) bzw. 947 nm (**DTB-Pe-C11**) in $SbCl_5$/DCM (Abb. 30) nach kurzen Reaktionszeiten könnte einem optischen Übergang vom D_0-Grundzustand des Kations zu einem niedrigeren angeregten Dublettzustand ($D_n < D_5$) entsprechen. Dies wäre mit einer Änderung der elektronischen Verhältnisse bei der Kationenabsorption verbunden. Eine

genauere Analyse möglicher elektronischer Übergänge in den Kationen wird in Abschn. 4.1.3 anhand der quantenchemischen Rechnungen beschrieben.

Untersuchung des angeregten Zustandes in Lösung

Die Untersuchung des elektronisch angeregten Zustandes der ungebundenen Moleküle erfolgte mit Hilfe von transienten Absorptionsmessungen. Die zentrale Anregungswellenlänge lag bei λ_{pump} = 450 nm mit einer spektralen Breite von ca. 23 nm (FWHM). Auf diese Weise wurde bei allen hier untersuchten Perylenderivaten **DTB-Pe-Cx** der $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang angeregt. Die Abtastung erfolgte mittels Weißlichtkontinuum als Probe-Puls. Im Mittelpunkt der Diskussion des angeregten Zustandes stehen hier: (i) der Einfluss der Substituenten am Perylengrundchromophor, (ii) der Einfluss der konjugierten C-C-Doppelbindungskette in der Brücke (**DTB-Pe-C3** bis **DTB-Pe-C11**) sowie (iii) die Lebensdauer des angeregten Zustandes am Beispiel der Verbindungen **DTB-Pe-C3e**, **DTB-Pe-C3** und **DTB-Pe-C11**.

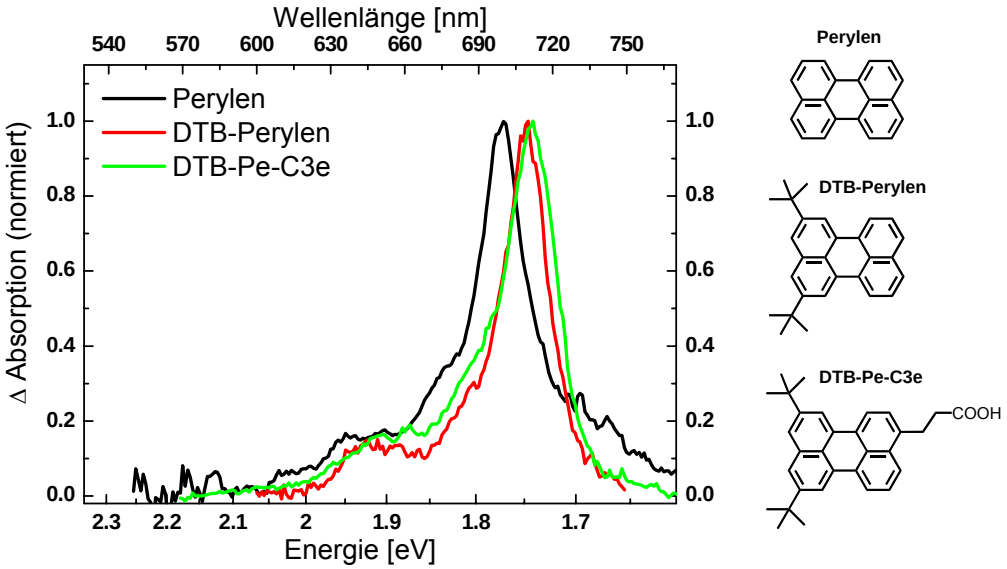


Abbildung 31. *Transiente Absorptionsspektren des angeregten Zustandes von Perylen,* ***DTB-Perylen*** *und* ***DTB-Pe-C3e*** *in Methanol bei einer Zeitverzögerung von 50 ps zwischen Anregungspuls (λ_{pump} = 450 nm) und Abtastpuls.*

Abb. 31 zeigt die transienten Absorptionsspektren des angeregten Zustandes des unsubstituierten Perylens sowie der beiden Perylenderivate **DTB-Perylen** und **DTB-Pe-C3e** im Lösungsmittel Methanol nach einer Zeitverzögerung von 50 ps zwischen Anregungs- und Abtastpuls. Nach dieser Verzögerungszeit sind mögliche Relaxationsprozesse zwischen den Schwingungsniveaus der elektronischen Zustände weitestgehend abgeschlossen, so dass keine weitere Verschiebung der energetischen Lage der Absorptionsbande des angeregten Zustandes für diese Moleküle auftritt (s.u.).[114] Die für das unsubstituierte Perylen bei 700 nm beobachtete Absorptionsbande steht in guter

Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur: In unterschiedlichen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Methoden wurde das Maximum dieser Absorptionsbande, die dem Übergang vom S_1-Zustand in ein Quasi-Kontinuum von Zuständen S_n[114] zugeordnet wurde, im Bereich von 695-714 nm beobachtet[111,114,115,124,129]. Neben der schmalen Hauptbande bei 700 nm wurden in Übereinstimmung mit der Literatur[124] weitere Absorptionsbanden bzw. Schultern im transienten Absorptionsspektrum bei ca. 730, 680, 652 und 636 nm beobachtet. Die Hauptbande des $S_1 \rightarrow S_n$-Spektrums bei 700 nm wurde dabei von MEYER und PLAZA[124] in Anlehnung an theoretische Rechnungen[113,116] der 0-0-Bande des $B_{3u}^+ \rightarrow A_g^-$-Überganges zugeordnet. Die Schulter bei ~730 nm wurde durch einen $B_{3u}^+ \rightarrow B_{1g}^-$-Übergang und die Schultern auf der blauen Seite der Hauptbande durch eine Superposition von $S_1 \rightarrow S_n$-Übergangen zu sowohl B_{1g}^-- als auch A_g^--Zuständen erklärt.

Die Substitution von zwei Wasserstoffatomen des Perylengrundgerüsts durch die beiden tertiären Butylgruppen führte in der Verbindung **DTB-Perylen** zu einer Rotverschiebung des angeregten Zustandes. Dabei verschob sich das Maximum der Absorptionsbande von 700 nm für Perylen auf 708 nm für **DTB-Perylen** (Abb. 31). Die Substitution eines weiteren Wasserstoffatoms durch die Propionsäure in **DTB-Pe-C3e** bewirkt dagegen nur noch eine sehr geringe Änderung im Absorptionsspektrum (λ_{max} = 710 nm). Die Schultern im transienten Absorptionsspektrum auf der blauen Seite des Hauptpeaks sind für die beiden Verbindungen **DTB-Perylen** und **DTB-Pe-C3e** ebenfalls leicht rotverschoben und liegen bei etwa 688, 665 sowie 645 nm. Damit zeigt auch der angeregte Zustand der Verbindung **DTB-Pe-C3e** ein ähnliches Verhalten wie die Verbindung **DTB-Pe-mP**, deren angeregter Zustand ebenfalls eine Hauptbande bei etwa 710 nm aufweist.[58,101]

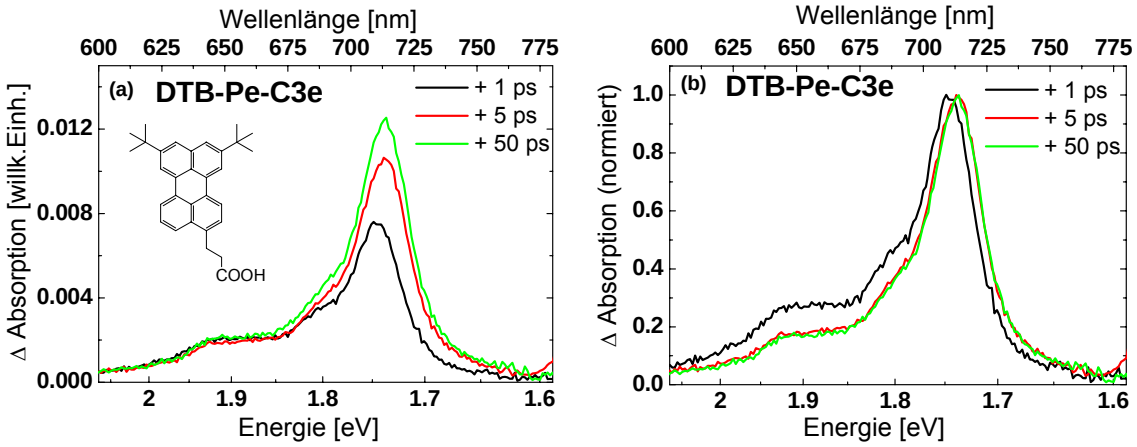


Abbildung 32. *Transiente Absorptionsspektren des angeregten Zustandes von* ***DTB-Pe-C3e*** *in Methanol nach verschiedenen Verzögerungszeiten: (a) ohne Normierung, (b) nach Normierung.*

Für die Verbindung **DTB-Pe-C3e** sind in Abb. 32 die transienten Absorptionsspektren des angeregten Zustandes bei verschiedenen Verzögerungszeiten dargestellt. Neben einer leichten Rotverschiebung des Absorptionsspektrums in den ersten ca. 5 ps, die auf der Schwingungsrelaxation im angeregten Zustand sowie auf interner Konversion von höher angeregten Zuständen beruht,[114] wurde außerdem ein Anstieg des Signals bei längeren Verzögerungszeiten beobachtet. Vermutlich sind für diesen langsamen Anstieg des transienten Absorptionssignals, das bei der Probe-Wellenlänge von 710 nm erst nach ca. 400 ps einen konstanten Wert erreichte (Abb. 33 a), neben Schwingungsrelaxation bzw. interner Konversion, die als molekül- bzw. probenspezifische Vorgänge zu benennen sind, messspezifische Prozesse wie z.B. durch die Laserpulse induzierte Temperatureffekte von Bedeutung. Da hier primär die Bestimmung der energetischen Lage des angeregten Zustandes der untersuchten Moleküle im Mittelpunkt stand, wurde diesem Effekt nicht weiter nachgegangen.

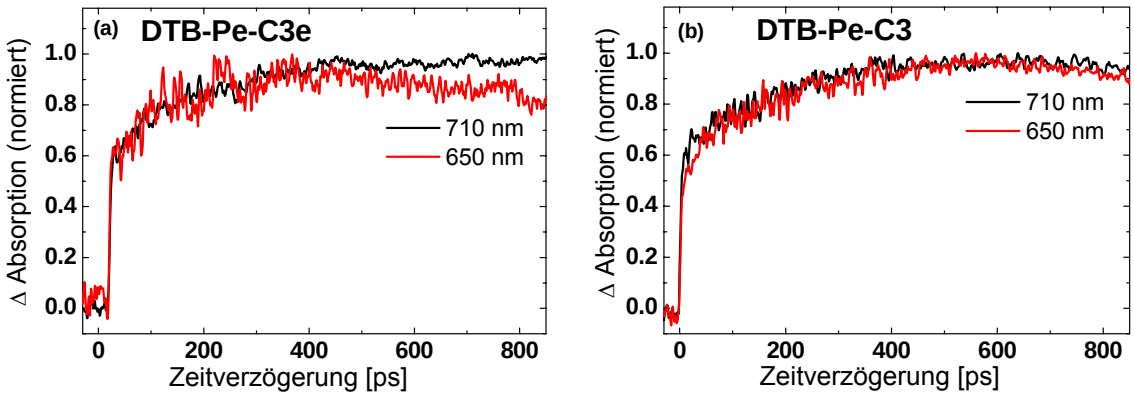


Abbildung 33. *Transienten der Verbindungen (a)* ***DTB-Pe-C3e*** *und (b)* ***DTB-Pe-C3*** *in Methanol bei 710 nm bzw. 650 nm. Die Anregung mit dem Pump-Puls erfolgte jeweils bei 450 nm.*

Die Absorptionsbanden des angeregten Zustandes der drei Verbindungen Perylen, **DTB-Perylen** und **DTB-Pe-C3e** aus Abb. 31 (S. 79) wiesen mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 360-400 cm^{-1} (0.04-0.05 eV) nur eine relativ geringe spektrale Breite des Hauptpeaks bei 700-710 nm auf. Dies steht im Einklang mit der Natur der elektronischen Zustände dieser Verbindungen, welche sowohl für Perylen als auch für **DTB-Perylen** und **DTB-Pe-C3e** auf dem Perylengrundchromophor lokalisiert sind. Im Gegensatz zur schmalen Absorptionsbande des angeregten Zustandes dieser drei Verbindungen zeigten die transienten Absorptionsspektren des angeregten Zustandes der Perylenderivate mit mindestens einer C-C-Doppelbindung in der Brücke eine starke Verbreiterung (Abb. 34): Für die Verbindung **DTB-Pe-C3** verschob sich das Maximum der Absorptionsbande zwar nur geringfügig auf ca. 715-720 nm, jedoch änderte sich die Halbwertsbreite der Absorptionsbande von etwa 400 cm^{-1} (0.05 eV) für **DTB-Pe-C3e** (Abb. 31) auf etwa 1800 cm^{-1} (0.22 eV) für **DTB-Pe-C3** (Abb. 34). Diese starke Verbreiterung der transienten

Absorptionsbande des angeregten Zustandes von **DTB-Pe-C3**, **DTB-Pe-C5** und **DTB-Pe-C5m** kann durch die im Abschn. 4.1.1 bereits vermuteten größeren Dipolmomente dieser Moleküle im Vergleich zum unsubstituierten Perylen oder zur Verbindung **DTB-Pe-C3e** verstanden werden (s. a. Abschn. 4.1.3). Die Carboxylgruppe wirkt als Akzeptor und das Perylengrundchromophor als Donor. Aufgrund der Ausbildung eines intramolekularen Charge-Transfer-Überganges zeigen die Absorptionsspektren breite, unstrukturierte Banden. Die Erweiterung des Perylengrundchromophors durch die konjugierten C-C-Doppelbindungsketten in den Verbindungen **DTB-Pe-C3**, **DTB-Pe-C5** und **DTB-Pe-C5m** führte also nur zu einer leichten energetischen Absenkung der höher angeregten Singulettzustände S_n gegenüber dem ersten angeregten Singulettzustand S_1, aber zu einer großen Änderung des Charge-Transfer-Charakters dieser Übergänge.

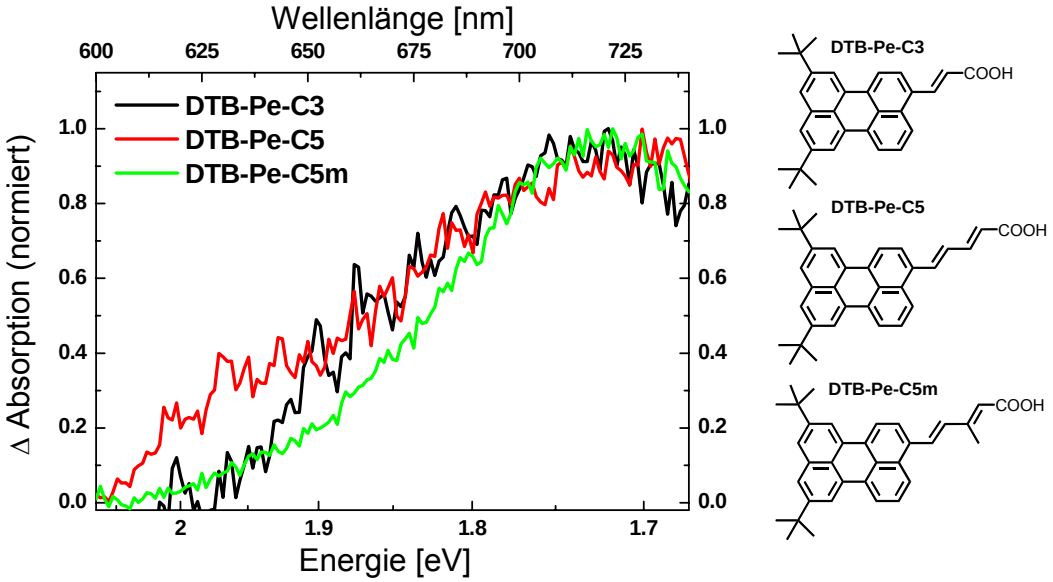


Abbildung 34. *Transiente Absorptionsspektren des angeregten Zustandes der Verbindungen* ***DTB-Pe-C3*** *und* ***DTB-Pe-C5*** *sowie* ***DTB-Pe-C5m*** *bei 50 ps Verzögerungszeit in Methanol. Die Anregung mit dem Pump-Puls erfolgte jeweils bei 450 nm.*

Für die transienten Absorptionsmessungen der angeregten Zustände der Verbindungen Perylen, **DTB-Perylen**, **DTB-Pe-C3e**, **DTB-Pe-C3**, **DTB-Pe-C5**, **DTB-Pe-C5m** sowie **DTB-Pe-C11** in Methanol wurden relativ geringe Konzentrationen von ca. $5 \cdot 10^{-6}$ M verwendet, da bei diesen Konzentrationen die vom Perylen[126] her bekannte Bildung von Excimeren ausgeschlossen werden kann. Für die beiden Verbindungen **DTB-Pe-C7** bzw. **DTB-Pe-C9m** konnten auch bei höheren Konzentrationen von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ M keine transienten Absorptionsspektren des angeregten Zustandes beobachtet werden.

Überraschenderweise war die beobachtete Absorption des angeregten Zustandes der Verbindung **DTB-Pe-C11** in Methanol gegenüber den Absorptionsbanden des angeregten Zustandes der Verbindungen **DTB-Pe-C3**, **DTB-Pe-C5** und **DTB-Pe-C5m** deutlich

blauverschoben. Das Absorptionsmaximum der Absorptionsbande lag bei etwa 660 nm (nach 1 ps Verzögerungszeit, s. Abb. 35 a) Die große Halbwertsbreite der Bande mit ca. 3150 cm^{-1} (0.39 eV) kann in Analogie zu den Verbindungen **DTB-Pe-Cx** (x = 3, 5, 5m) aufgrund eines relativ großen Dipolmomentes des Moleküls **DTB-Pe-C11** und einem damit verbundenen großen Charge-Transfer-Charakter des Überganges erklärt werden. Bei den Verzögerungszeiten von 5 bzw. 50 ps, bei denen die Gesamtabsorption des angeregten Zustandes der Verbindung **DTB-Pe-C11** bereits stark abnimmt, wird deutlich, dass sich in diesem Spektralbereich zwei Absorptionsbanden bei ca. 660 und 720 nm überlagern (Abb. 35 b). Aufgrund der im vorhergehenden Abschnitt diskutierten kleinen Mengen an Verunreinigungen in den Proben der Verbindungen **DTB-Pe-Cx** (x = 7, 9m und 11) könnte der Ursprung der transienten Absorptionsbande bei ca. 720 nm diese Verunreinigung sein.

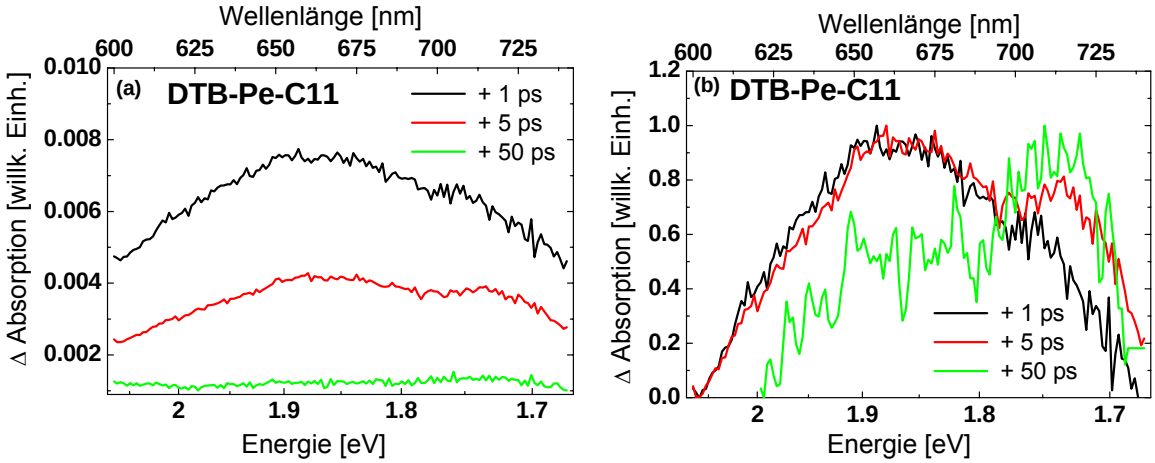


Abbildung 35. *Transiente Absorptionsspektren des angeregten Zustandes von* ***DTB-Pe-C11*** *in Methanol bei verschiedenen Verzögerungszeiten: (a) ohne Normierung, (b) nach Normierung.*

Die Lebensdauern der angeregten Zustände des unsubstituierten Perylens und der Perylenderivate mit kurzen Brücken **DTB-Pe-Cx** (x = 3e, 3, 5 und 5m) konnten mit dem verwendeten experimentellen Aufbau der transienten Absorption nicht bestimmt werden, da die Lebensdauern der angeregten Zustände dieser Verbindungen größer sind als die maximale Zeitverzögerung von ca. 1-1.5 ns zwischen Anregungs- und Abtastpuls: Für das unsubstituierte Perylen wurde in der Literatur[22] eine Fluoreszenzlebensdauer τ_{exp} in sauerstofffreier Cyclohexanlösung von 6.5 ns angegeben. Dieselbe Zeitkonstante wurde für den Zerfall der transienten Absorptionsbande des angeregten Zustandes von Perylen in Toluol bei 700 nm beobachtet.[111] Vergleichbare Werte für τ_{exp} wurden für die Perylenderivate **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** in Toluollösung beobachtet.[9] Die darin bestimmten Werte der Fluoreszenzlebensdauern sanken bei der Wellenlänge 480 nm von 4.9 ns für das unsubstituierte Perylen auf 3.7 ns für **DTB-Pe-C3e** bzw. 3.2 ns für **DTB-Pe-C3**.

Entsprechend den relativ langen Lebensdauern wurde hier für die Transienten der Verbindungen **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** bei 710 bzw. 650 nm nur eine geringe Abnahme der Intensität im Bereich bis ca. 1 ns beobachtet (Abb. 33 a und b, S. 81). Im Falle der Verbindung **DTB-Pe-C3e** entsprachen die beiden Wellenlängen 710 und 650 nm der Hauptbande der Absorption des angeregten Zustandes und einer dazu blauverschobenen, weiteren Absorptionsbande (vgl. Abb. 32, S. 80). Letztere zerfällt anscheinend etwas schneller als die Hauptbande (Abb. 33 a). Im Gegensatz dazu war für die Verbindung **DTB-Pe-C3** bei dieser Wellenlänge keine zusätzliche Absorptionsbande mit unterschiedlichem Zeitverhalten detektierbar.

Im Gegensatz zu den kürzerkettigen Verbindungen wurde für **DTB-Pe-C11** ein extrem schneller Zerfall der Absorptionsbande des angeregten Zustandes beobachtet. Die Transienten bei den Wellenlängen 660 und 710 nm sind in Abb. 36 gezeigt. Das Abklingen der Signalintensität wurde für beide Wellenlängen monoexponentiell mit einer Zerfallskonstante von ca. 30 ps gefittet.

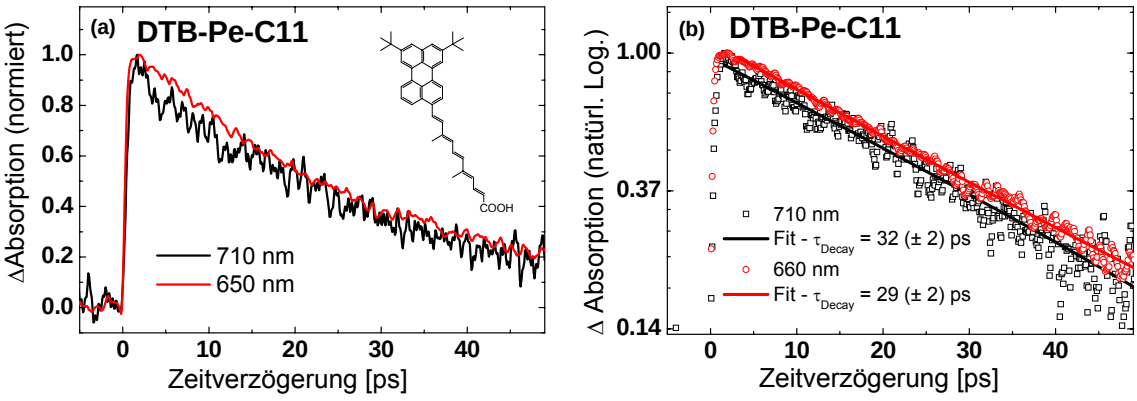


Abbildung 36. *Transienten bei 710 bzw. 660 nm der Verbindung* ***DTB-Pe-C11*** *in Methanol: (a) Lineare sowie (b) logarithmische Auftragung und monoexponentielle Fits des Zerfalls. Die Anregung mit dem Pump-Puls erfolgte bei 450 nm.*

In Abschn. 4.1.1 wurde bereits die Verknüpfung der Fluoreszenzquantenausbeute φ_{fluo} mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes diskutiert. Die hier für **DTB-Pe-C11** gemessene Zeitkonstante des angeregten Zustandes von ca. 30 ps (in Methanol) gegenüber der relativ langen Fluoreszenzlebensdauer von ca. 3.2 ns[9] für **DTB-Pe-C3** (in Toluol) zeigt somit, dass die stark sinkenden φ_{fluo}-Werte von ca. 0.7 für **DTB-Pe-C3** bzw. < 0.001 für **DTB-Pe-C11** (s. Tab. 2, S. 65) größtenteils auf der starken Abnahme der Lebensdauer des angeregten Zustandes beruht.

Schlussfolgerungen

Die Kationen der beiden Verbindungen **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** wurden durch chemische Umsetzung mit zwei verschiedenen Oxidationsmitteln in Lösung erzeugt. Die Absorptionsbande des Grundzustandes der Molekülkationen wies dabei eine Rotverschiebung von ca. 1050 cm^{-1} (0.13 eV) auf (560 nm für **DTB-Pe-C3e** bzw. 600 nm für **DTB-Pe-C3**), welche auf die Erweiterung des Perylengrundchromophors durch die C-C-Doppelbindung in der Brücke zurückgeführt wurde. Die Absorptionsbande wurde in Analogie zu der Absorptionsbande des unsubstituierten Perylens dem $D_0 \rightarrow D_5$-Übergang zugeordnet. Die transiente Absorptionsbande des angeregten Zustandes der beiden Verbindungen **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** in Methanol zeigte nur eine geringe Rotverschiebung von 710 zu ca. 715 nm. Allerdings führte die Einführung der C-C-Doppelbindung in Konjugation zum Perylenchromophor zu einer enormen Verbreiterung der Absorptionsbande des angeregten Zustandes. Diese Beobachtung kann aufgrund eines deutlich größeren Dipolmomentes der Verbindung **DTB-Pe-C3** und damit durch einen großen Charge-Transfer-Charakter der Absorptionsbande des angeregten Zustandes dieser Verbindung verstanden werden. Trotz dieser deutlichen Auswirkungen der strukturellen Unterschiede auf die elektronischen Zustände der beiden Verbindungen **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** konnte gezeigt werden, dass für diese Verbindungen der Modellcharakter des Perylenchromophors mit separierten Zuständen weitestgehend erhalten bleibt. Dabei ist die Überlappung der Absorptionsbanden des Kations und des angeregten Zustandes wegen der großen Verbreiterung insbesondere der Absorptionsbande des angeregten Zustandes für **DTB-Pe-C3** etwas größer (Abb. 37).

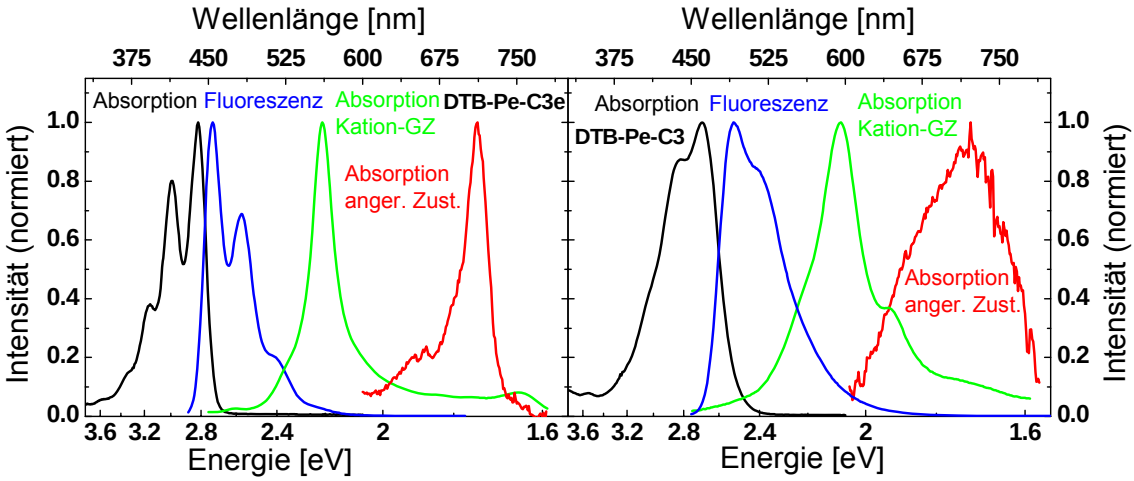


Abbildung 37. *Normierte Absorptions- und Fluoreszenzspektren von (a)* ***DTB-Pe-C3e*** *und (b)* ***DTB-Pe-C3****: stationäre Grundzustandsabsorption (schwarz), Fluoreszenz des ersten angeregten Singulettzustandes (blau) und transiente Absorption des ersten angeregten Singulettzustandes (rot) der neutralen Moleküle in Methanol sowie stationäre Absorption des Grundzustandes des Kations (grün) in konz.* H_2SO_4.[68]

Die Absorptionsbanden des $D_0 \rightarrow D_5$-Überganges für die Kationen der Verbindungen mit längeren konjugierten Doppelbindungsketten **DTB-Pe-Cx** (x = 5, 5m, 7, 9m, 11) konnten nicht eindeutig bestimmt werden, da die zur Erzeugung der Kationen gewählten Oxidationsmittel (konz. H_2SO_4 $SbCl_5$ in DCM) zur Zersetzung bzw. zu unerwünschten chemischen Reaktionen der Moleküle führten. Es entstanden breite, strukturierte und stark rotverschobene Absorptionsbanden, die ausgehend vom D_0-Zustand wahrscheinlich zu niedrigeren Dublettzuständen D_n ($n < 5$) führten.

Die angeregten Zustände der Verbindungen **DTB-Pe-C5**, **DTB-Pe-C5m** sowie **DTB-Pe-C11** zeigten wie die Verbindung **DTB-Pe-C3** eine große Halbwertsbreite der Absorptionsbanden. Im Gegensatz zu den relativ langen Lebensdauern der angeregten Zustände der kürzerkettigen Verbindungen **DTB-Pe-Cx** wurde für die transiente Absorptionsbande der Verbindung **DTB-Pe-C11** bei ca. 660 nm ein sehr schneller, monoexponentieller Zerfall mit einer Zeitkonstante von ca. 30 ps beobachtet. Diese kurze Lebensdauer des angeregten Zustandes steht in Übereinstimmung mit der im letzten Abschnitt diskutierten sehr niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute dieser Verbindung.

4.1.3. Elektronische Zustände der ungebundenen Moleküle in der Gasphase

In den beiden vorherigen Abschnitten dieses Kapitels wurden bereits die für den heterogenen Elektronentransfer relevanten elektronischen Zustände der Perylenderivate **DTB-Pe-Cx** (Abb. 12, S. 35) anhand ihrer photophysikalischen Eigenschaften in Lösung diskutiert. Die Zuordnung der Zustände zu den beobachteten Absorptions- und Fluoreszenzbanden erfolgte dabei in Analogie zu der in der Literatur bekannten Zustandsanalyse des unsubstituierten Perylens (vgl. Abschn. 3.1.2, ab S. 31). In diesem Abschnitt wird mit Hilfe semiempirischer Berechnungen für die ungebundenen Moleküle in der Gasphase der Einfluss der Länge der C-C-Doppelbindungskette auf die elektronischen Zustände und die am elektronischen Übergang beteiligten Molekülorbitale der neutralen Moleküle sowie der Molekülkationen beschrieben. Zur Reduzierung des Rechenaufwandes wurden die beiden tertiären Butylgruppen (-$C(CH_3)_3$) der experimentell untersuchten Perylenderivate **DTB-Pe-Cx** durch Methylgruppen (-CH_3) ersetzt. Die entsprechenden Verbindungen werden analog mit **DM-Pe-Cx** (**DM** = Dimethyl) abgekürzt.

Einführend werden am Beispiel des Moleküls **DM-Pe-C3** generelle Aspekte der hier durchgeführten Rechnungen erläutert. Dabei wird anhand des Vergleichs der Ergebnisse mit anderen theoretischen Methoden die Genauigkeit der hier verwendeten semiempirischen Methode diskutiert. Anschließend werden eine Zustandsanalyse auf der Basis der Methode der Konfigurationswechselwirkungen (*engl*. configuration interaction, CI) und unter Einbeziehung der Molekülorbitale für die neutralen Moleküle **DM-Pe-Cx** (x = 5, 5m, 7, 9m, 11) vorgenommen sowie die Dipolmomente der neutralen Verbindungen diskutiert. Zusätzlich wurden für die Molekülkationen **[DM-Pe-Cx]+** (x = 3e, 3, 5, 7, 11) die Zustände und die Molekülorbitale berechnet. Bei der Diskussion der Ergebnisse liegt ein besonderes Augenmerk auf dem Einfluss der Länge der konjugierten C-C-Doppelbindungskette.

Generelle Aspekte der Rechnungen am Beispiel von DM-Pe-C3

Die neutralen Moleküle **DM-Pe-Cx** sowie die einfach geladenen Molekülkationen **[DM-Pe-Cx]+** wurden geometrieoptimiert unter Verwendung des Programmpaketes AMPAC[202] und der semiempirischen Methode AM1.[203] Für die sog. „closed shell“-Systeme der neutralen Moleküle wurde die Geometrieoptimierung des jeweiligen Singulettgrundzustandes S_0 unter Verwendung der „restricted“ HARTREE-FOCK-Methode (RHF) durchgeführt, während für die „open shell”-Systeme der Molekülkationen die Geometrieoptimierung des Dublettgrundzustandes D_0 mittels der „unrestricted“ HARTREE-FOCK-Methode (UHF) erfolgte. Das Konvergenzkriterium war eine Gradientenminimierung (maximale Gradientenänderung:

0.0001). Basierend auf den geometrieoptimierten Strukturen wurden für die neutralen Moleküle unter Verwendung von Konfigurationswechselwirkungen „single point“ (SP)-Berechnungen mit 16 aktiven Molekülorbitalen durchgeführt. Die auf diese Weise erhaltenen Bildungswärmen sind dem Anhang 6.1.3 (Tab. A2, S. 147) zu entnehmen.

Für die Verbindung **DM-Pe-C3** wurde innerhalb der 20 niedrigsten Zustände lediglich für den Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ eine Oszillatorstärke $f > 0.1$ berechnet (vgl. Tab. A3, S. 149). Die Hauptkomponente (84%) des $S_0 \rightarrow S_1$-Überganges für das neutrale Molekül **DM-Pe-C3** entspricht der Anregung eines Elektrons aus dem HOMO in das LUMO (Abb. 38). Die restlichen Anteile an der Elektronenkonfiguration (16%) haben Einzelbeiträge kleiner 10% und werden aus diesem Grunde hier nicht betrachtet. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen der Verbindung **Pe-C3**,[12] die außer einer Acrylsäure an der Position 3 des Perylengerüsts keine weiteren Substituenten trägt. Für diese Verbindung und für das Molekül **Pe-C3e** fanden PERSSON *et al*.[12] Anteile von 0.62 des HOMO→LUMO-Überganges für die $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande unter Verwendung der Methode DFT/B3LYP und dem Basissatz 6-31G(d,p).

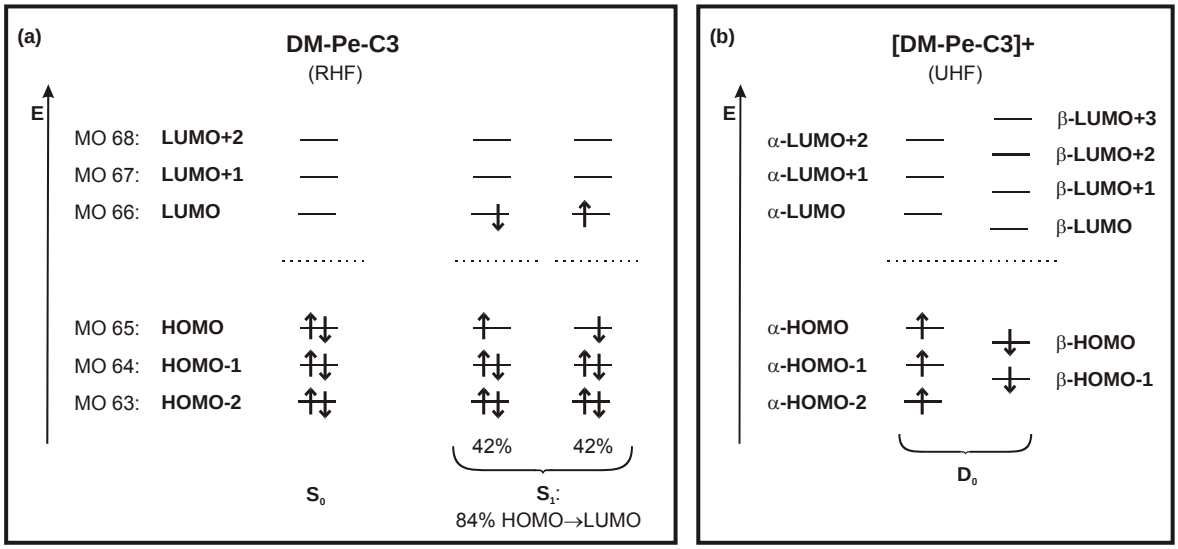


Abbildung 38. *Übersicht zur Konfiguration (a) des Singulettgrundzustandes S_0 und des ersten angeregten Singulettzustandes S_1 der neutralen Moleküle und (b) des Dublettgrundzustandes der Molekülkationen am Beispiel der Verbindung **DM-Pe-C3** bei Verwendung der Methode AM1. Die energetische Lage der Orbitale wurde in diesem Schema nicht berücksichtigt. Die einzelnen Beiträge der Elektronenübergänge zur Konfiguration sind in den Tab. 3 (S. 91) bzw. Tab. A3 (S. 149) aufgelistet.*

Für den $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang der Verbindung **DM-Pe-C3** in der Gasphase wurde hier eine relativ hohe Oszillatorstärke von 0.57 berechnet. Die Analyse der experimentell bestimmten Oszillatorstärke der Verbindung **DTB-Pe-C3** in Methanollösung ergab eine etwas geringere Oszillatorstärke von 0.45 (Tab. 2, S. 65). Die berechnete Energie des $S_0 \rightarrow S_1$-Überganges für das Molekül **DM-Pe-C3** in der Gasphase beträgt 3.12 eV

(400 nm). Für die Verbindung **DTB-Pe-C3** wurde für den 0-0-Übergang der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande in Methanol experimentell ein etwas niedrigerer energetischer Abstand $\Delta E_{(S1\text{-}S0)}$ bestimmt (z.B. 2.69 eV (460 nm), vgl. Tab. A1, S. 146 und Abschn. 4.1.1). Die Abweichung von ca. 0.4 eV ist dabei durch folgende Ursachen zu erklären: (i) Die Rechnungen wurden für die Gasphase durchgeführt; dagegen erfolgten die stationären Absorptionsmessungen in Lösung. Die chemische Umgebung hat, wie in Abschn. 4.1.1 gezeigt wurde, jedoch Einfluss auf die energetische Lage des Absorptionsüberganges. (ii) Die berechnete Energie ist abhängig von der verwendeten Methode der Rechnungen. (iii) Zusätzlich ist zu erwähnen, dass die Verbindungen nicht identisch sind, da die *tert*-Butylgruppen durch Methylgruppen ersetzt wurden. Jedoch ist dieser Effekt als sehr gering anzusehen, da die sp^3-hybridisierten Substituenten einen relativ geringen Einfluss auf die energetische Lage haben. Dies zeigte z.B. der Vergleich der stationären Absorptionsspektren der Verbindungen **DTB-Pe-C3e** und des unsubstituierten Perylens, für die der Energieunterschied der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande nur 0.04 eV betrug.

Zur Abschätzung der Größenordnung der Abhängigkeit von der Methode (Punkt ii) sollen für das unsubstituierte Perylen (D_{2h}-Symmetrie) kurz experimentelle und theoretische Daten aus der Literatur im Vergleich zur hier verwendeten Methode diskutiert werden. HALASINSKI *et al.*[127] bestimmten für die Energie des $S_0(^1A_g) \rightarrow S_1(^1B_{3u})$-Überganges experimentell in der Ne-Matrix 2.96 eV und theoretisch mittels BLYP, dem Basissatz 6-31G* und TD-DFT einen Wert von 2.64 eV. Der entsprechende Übergang wurde von PERSSON *et al.*[12] mit 2.89 eV angegeben. Mit der hier verwendeten Methode AM1 und SP-CI wurde für diesen Übergang des unsubstituierten Perylens eine Energie von 3.27 eV berechnet. Die Abweichungen der Energien der von PERSSON *et al.*[12] bzw. HALASINSKI *et al.*[127] durchgeführten DFT-Rechnungen und den hier verwendeten semiempirischen Rechnungen von dem experimentellen Wert liegen in derselben Größenordnung (ΔE = 0.08-0.32 eV).

Der guten Vergleichbarkeit der AM1 berechneten Energien der elektronischen Zustände stehen große Abweichungen der Orbitalenergien gegenüber: Aus den für **DM-Pe-C3** berechneten Energien des HOMOs, E_{HOMO} = -7.97 eV, und des LUMOs, E_{LUMO} = -1.45 eV (s. Anhang 6.1.3, Tab. A2, S. 147), ergibt sich eine Energiedifferenz von $\Delta E_{(HOMO\text{-}LUMO)}$ = 6.52 eV. Entsprechend KOOPMANS Theorem[204] sollte die Energiedifferenz $\Delta E_{(HOMO\text{-}LUMO)}$ näherungsweise der Energie des angeregten Zustandes bzgl. des Grundzustandes entsprechen. Zum Vergleich: Mit DFT-Rechnungen (Programm: TURBOMOLE 5.91, Methode: DFT/B3LYP, Basissatz: TZVP) der Verbindung **DM-Pe-C3** wurden die Orbitalenergien mit E_{HOMO} = -5.30 eV und E_{LUMO} = -2.57 eV[205] bestimmt. Dies führte zu einer wesentlich geringeren Energiedifferenz von $\Delta E_{(HOMO\text{-}LUMO)}$ = 2.73 eV, die deutlich näher am experimentellen Wert des Überganges liegt. Diese Diskrepanz zwischen den

mit AM1 berechneten Zustandsenergien und den Orbitalenergien stellt eine in der Literatur[206] bekannte Limitierung der Methode AM1 dar.

Da die hier mit AM1 berechneten Energien des S_1-Zustandes und die experimentellen Ergebnissen für die beiden Moleküle Perylen und **DM-Pe-C3** ähnlich groß sind, wird diese Methode hier im Weiteren angewendet. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Verbindungen **DM-Pe-Cx** (x = 3, 5, 5m, 7, 9m und 11) untereinander versprechen vergleichende Analysen mit dieser Methode belastbare Aussagen bzgl. systematischer Änderungen, z.B. der Verschiebung der energetischen Lage der Absorptionsbanden, mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette. Zusätzlich wurde der vergleichsweise geringere Rechenaufwand der semiempirischen Methode für Moleküle in dieser Größenordnung gegenüber hochqualitativen *ab initio*- oder DFT-Rechnungen berücksichtigt. Vor allem ging es bei den hier präsentierten Rechnungen darum, einen Einblick in die Änderungen der elektronischen Struktur der untersuchten Perylenderivate in Abhängigkeit von der Länge der C-C-Doppelbindungskette der Brücke zu gewinnen.

Zustandsanalyse der neutralen Verbindungen und Molekülorbitale

Die Zustände der geometrieoptimierten (AM1 RHF) Molekülstrukturen wurden unter Verwendung von Konfigurationswechselwirkungen mit Hilfe von „single point"-Berechnungen (AM1 CI 1SCF) berechnet und analysiert. Eine Zusammenstellung ausgewählter Singulettzustände S_n (Auswahlkriterium: Oszillatorstärke $f > 0.1$) der niedrigsten 20 Zustände ist für die Verbindungen **DM-Pe-Cx** in Tab. 3 enthalten (für eine detaillierte Beschreibung s. Anhang 6.1.3, ab S. 147). Diese liefert wichtige Erkenntnisse zu den elektronischen Eigenschaften der Verbindungen. Hinsichtlich ihrer Relevanz für die Untersuchungen des heterogenen Elektronentransfers der Farbstoff/Halbleiter-Hybridsysteme werden hier folgende Aspekte beschrieben und diskutiert: (i) die Konfigurationen und Molekülorbitale, die am $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang beteiligt sind sowie deren Energien (ii) die Oszillatorstärken der $S_0 \rightarrow S_1$- bzw. $S_0 \rightarrow S_n$-Übergänge, die für die Lichtanregung entscheidend sind.

Die CI-Analyse der Zustände (Tab. 3) der untersuchten Perylenderivate **DM-Pe-Cx** ergab, dass für alle hier untersuchten Perylenderivate die Hauptkonfiguration des S_1-Zustandes einem HOMO→LUMO-Übergang entspricht. Die Energie des S_1-Zustandes nimmt dabei mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette leicht ab von 3.12 eV für **DM-Pe-C3** zu 2.96 eV für **DM-Pe-C11** (ΔE = 0.16 eV). Diese Rotverschiebung mit zunehmender Brückenlänge steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der stationären Absorptionsbanden in Methanol (2.69 eV für **DTB-Pe-C3** bzw. 2.47 eV für **DTB-Pe-C11** , ΔE = 0.22 eV, s. Tab. A1 (S. 146) und Abschn. 4.1.1).

Tabelle 3. *Energien (ΔE bzgl. S_0) des ersten angeregten sowie der höher angeregten Singulettzustände der neutralen Perylenderivate mit Oszillatorstärken f größer 0.1 sowie deren Zustandsanalyse (CI-Analyse mit Anteilen >10%).*

Molekül	Zustand		Δ*E* [eV]	f	CI-Analyse
DM-Pe-C3	**S_1**	5	3.12	0.572	84% (HOMO→LUMO)
DM-Pe-C5	**S_1** **S_6**	4 18	3.02 4.18	0.747 0.117	84% (HOMO→LUMO) 30% (HOMO-2→LUMO) 18% (HOMO→LUMO+5)
DM-Pe-C5m	**S_1** **S_6**	4 18	3.05 4.17	0.705 0.128	84% (HOMO→LUMO) 34% (HOMO-2→LUMO) 16% (HOMO→LUMO+5)
DM-Pe-C7	**S_1** **S_3** **S_6**	4 10 18	2.97 3.71 4.06	0.900 0.128 0.266	80% (HOMO→LUMO) 28% (HOMO→LUMO+1) 22% (HOMO→LUMO+4) 34% (HOMO→LUMO+5)
DM-Pe-C9m	**S_1** **S_2** **S_6**	5 10 18	2.97 3.66 4.02	1.105 0.597 0.193	76% (HOMO→LUMO) 30% (HOMO→LUMO+1) 20% (HOMO-1→LUMO) 12% (HOMO-1→LUMO+1) 12% (HOMO→LUMO+2) 22% (HOMO→LUMO+5) 18% (HOMO→LUMO+6) 14% (HOMO-1→LUMO+1) 12% (HOMO-5→LUMO)
DM-Pe-C11	**S_1** **S_2**	5 10	2.96 3.54	1.370 0.911	70% (HOMO→LUMO) 30% (HOMO-1→LUMO) 28% (HOMO→LUMO+1) 18% (HOMO-1→LUMO+1

Die beiden am $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang beteiligten Molekülorbitale, das HOMO und das LUMO, weisen dabei eine ähnliche Elektronendichteverteilung hinsichtlich des Perylengrundchromophors auf wie die entsprechenden Molekülorbitale des unsubstituierten Perylens. Die delokalisierten π-MOs unterscheiden sich in der Lage der Knotenebenen und in der Verteilung der Koeffizienten auf den C-Atomen auf dem aromatischen Ringsystem praktisch nicht von der des unsubstituierten Perylens.[12,127] Aufgrund der Substituenten am Perylenchromophor der Verbindungen **DM-Pe-Cx** ist die D_{2h}-Symmetrie des unsubstituierten Perylens aufgehoben (C_1-Symmetrie). Die Substituenten beeinflussen jedoch die Größe der Koeffizienten. Zur Veranschaulichung sind in Abb. 39 exemplarisch für **DM-Pe-C3** und **DM-Pe-C11** die Molekülorbitale dargestellt, die an den in Tab. 3 angegebenen Zuständen S_1 bzw. S_1 und S_2 beteiligt sind (HOMO und LUMO bzw. für **DM-Pe-C11** zusätzlich HOMO-1 und LUMO+1). Das HOMO ist dabei für sämtliche Perylenderivate

DM-Pe-Cx (x = 3, 5, 5m, 7, 9m und 11) nur teilweise auf der C-C-Doppelbindungskette delokalisiert, dagegen ist die Elektronendichteverteilung des LUMOs auf die gesamte Brücke ausgedehnt (für x = 3 und 11 in Abb. 39 gezeigt).

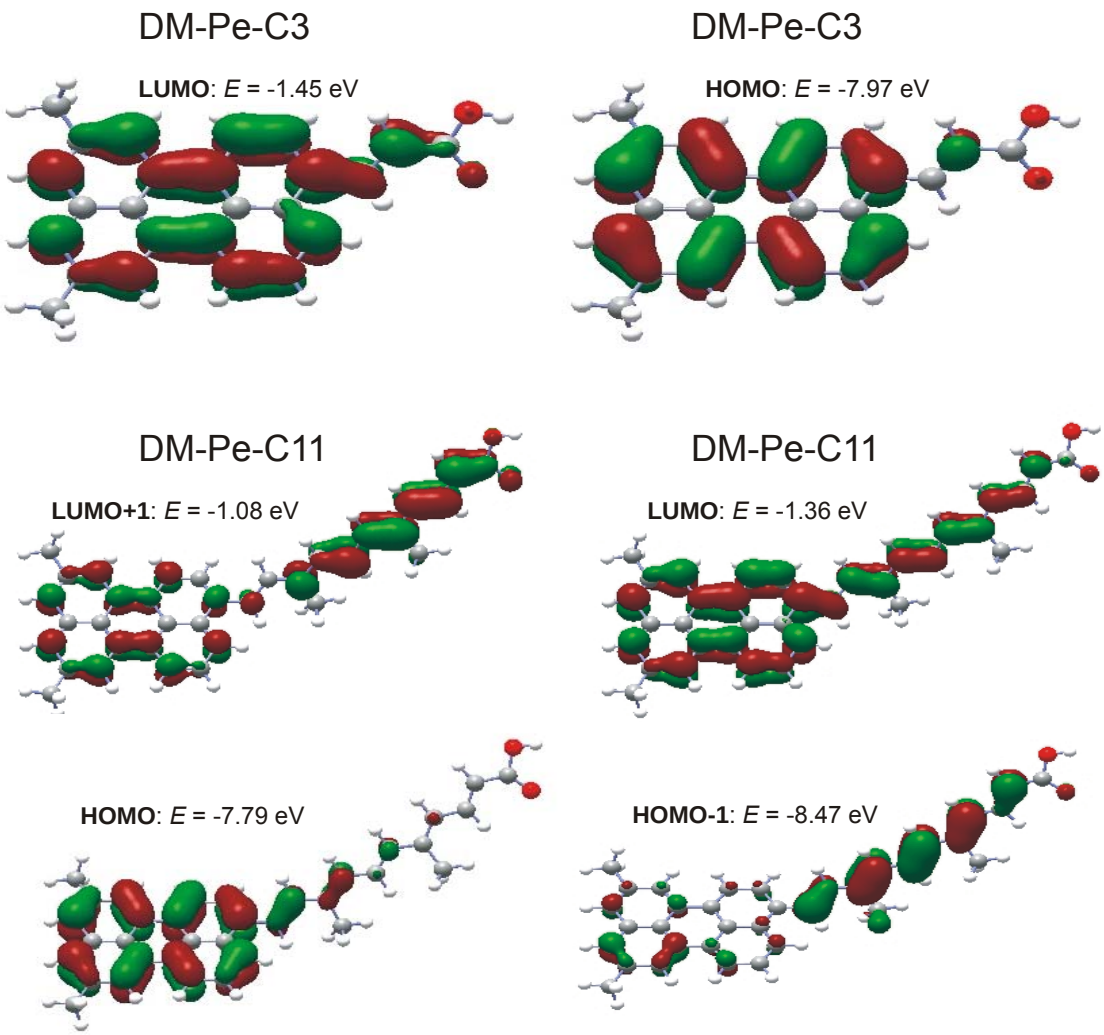


Abbildung 39. *Grenzmolekülorbitale der beiden Verbindungen* ***DM-Pe-C3*** *(HOMO, LUMO) und* ***DM-Pe-C11*** *(HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1). Die Molekülorbitale wurden mit der Methode AM1 RHF und SP-CI berechnet und mit Hilfe des Programmes AGUI[207] generiert.*

Die beobachteten stationären Absorptionsbanden (Abschn. 4.1.1), die bereits in Analogie zu der Absorptionsbande bei ca. 434 nm (2.86 eV) für das unsubstituierte Perylen dem $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang zugeordnet wurden, resultieren für alle Verbindungen **DTB-Pe-Cx** hauptsächlich auf dem HOMO→LUMO-Übergang. Dies bedeutet, dass auch für die langen Brücken das LUMO näherungsweise dem Zustand entspricht, aus dem die Elektroneninjektion in das Halbleiter-Leitungsband beim HET stattfindet. Da das jeweilige LUMO für alle Verbindungen **DM-Pe-Cx** aus Tab. 3 über die gesamte Brücke delokalisiert ist, was bereits in früheren Untersuchungen für die Moleküle **DTB-Pe-C3** bzw. **Pe-C3**

berechnet wurde,[9,12] wird angenommen, dass auch für die Verbindungen **DTB-Pe-Cx** mit langen Brücken eine ähnlich starke elektronische Wechselwirkung mit dem Halbleiter wie für das Molekül **DTB-Pe-C3** möglich ist.

Die in Lösung beobachtete leichte Rotverschiebung der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette (z.B. Abb. 24, S. 63) wird, wie bereits erwähnt, ebenfalls für die Energiedifferenzen $\Delta E_{(S1\text{-}S0)}$ beobachtet (Tab. 3). Die Auswirkungen der Rotverschiebung mit zunehmender Brückenlänge auf die relative Lage des Donorniveaus des Farbstoffs bzgl. der Leitungsbandkante des Halbleiters bei der Elektroneninjektion sind vermutlich sehr gering, da sich sowohl das energetische Niveau des HOMOs als auch das des LUMOs nur leicht anheben. Zwar ist, wie oben bereits erläutert wurde, die Genauigkeit der energetischen Lage der hier berechneten Molekülorbitale stark limitiert, jedoch scheint aufgrund eines ähnlichen Trends (leicht abnehmende Energiedifferenzen zwischen dem HOMO und dem LUMO von -0.09 eV bzw. dem S_0- und dem S_1-Zustand von -0.16 eV für **DM-Pe-C3** zu **DM-Pe-C11**, s. Abb. 39 bzw. Tab. 3) zumindest ein Vergleich der relativen Lage möglich: Die beobachtete leichte Rotverschiebung kann basierend auf den hier durchgeführten Rechnungen auf eine etwas stärkere Anhebung des energetischen Niveaus des HOMOs gegenüber einer leichten Anhebung des LUMOs zurückgeführt werden.

In früheren Untersuchungen wurde für das Hybridsystem **DTB-Pe-C1**/TiO_2 (keine molekulare Brücke zwischen dem Perylengrundchromophor und der Carbonsäure-Ankergruppe) die energetische Lage des HOMOs bzgl. der Leitungsbandkante des TiO_2-Halbleiters mittels Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie bestimmt und ausgehend davon die Lage des LUMO-Niveaus mit Hilfe des stationären Absorptionsspektrums der TiO_2-Kolloidschichten abgeschätzt.[9,59] Dabei wurde das Energieniveau des LUMOs etwa 0.9 eV oberhalb der Leitungsbandkante des TiO_2-Substrates bestimmt. Da die hier berechneten Energiedifferenzen mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette sehr geringe Werte aufweisen und sich das LUMO wahrscheinlich sogar leicht anhebt, ist zu vermuten, dass auch für die hier untersuchten Verbindungen mit langen Ketten alle FRANCK-CONDON-Faktoren für die Elektroneninjektion parallel realisiert sein sollten (vgl. Abschn. 2.2.2).

Die Oszillatorstärken f für den $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang zeigen einen ansteigenden Trend mit zunehmender C-C-Doppelbindungskettenlänge (Tab. 3). So nehmen die Werte für f von 0.57 für **DM-Pe-C3** auf 1.37 für **DM-Pe-C11** zu. Es sei daran erinnert, dass für die Lösung der Verbindungen **DTB-Pe-Cx** in Methanol mit zunehmender Brückenlänge ebenfalls ansteigende, molare Absorptionskoeffizienten bzw. Oszillatorstärken bestimmt wurden (Abschn. 4.1.1). Die Abweichung der beiden Verbindungen **DTB-Pe-Cx** (x = 5m und 9m) mit einer Methylgruppe in β-Position zur Carboxylgruppe von diesem Trend konnte durch

die hier durchgeführten Berechnungen der Moleküle in der Gasphase nicht bestätigt werden. Die Oszillatorstärke des $S_0 \rightarrow S_1$-Überganges für das Perylenderivat **DM-Pe-C5m** ist zwar mit 0.71 etwas geringer als für die Verbindung **DM-Pe-C5** (0.75), dennoch aber deutlich größer als für das Molekül **DM-Pe-C3** (0.57). Ebenso ordnet sich die Oszillatorstärke für die Verbindung **DM-Pe-C9m** in den systematisch mit zunehmender Kettenlänge steigenden Trend ein (Tab. 3). Dieses Ergebnis stützt die Vermutung, dass die experimentell bestimmten, geringeren Oszillatorstärken für die beiden Verbindungen **DTB-Pe-Cx** (x = 5m und 9m) (Abschn. 4.1.1) durch den sterischen Einfluss der Methylgruppe in Nachbarstellung zur Carboxylgruppe hinsichtlich der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel erklärt werden können.

In Übereinstimmung mit den stationären Absorptionsspektren in Lösung, für die mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette eine zunehmende Anzahl von Absorptionsbanden beobachtet wurde (Abb. 24, S. 63), werden zusätzlich zu dem $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang für längere Brücken mehrere höher angeregte Singulettzustände mit Oszillatorstärken > 0.1 gefunden (Tab. 3). Der Energieunterschied zum S_1-Zustand nimmt dabei mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette ab. So beträgt beispielsweise die Oszillatorstärke 0.91 für den $S_0 \rightarrow S_2$-Übergang der Verbindung **DM-Pe-C11** und ist damit zwar geringer als für den $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang (1.37), aber deutlich größer als der $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang der Verbindung **DM-Pe-C3** (0.57) mit kurzer Brücke. Dabei ist die energetische Lage des S_2-Zustandes nur um etwa 0.6 eV höher als der S_1-Zustand.

Dipolmomente der neutralen Verbindungen

Neben der spektralen Lage der einzelnen am heterogenen Elektronentransfer beteiligten Zustände des Moleküls spielt ebenfalls die spektrale Breite der Absorptionsbanden für die Untersuchungen der Elektroneninjektion mittels transienter Absorptionsmessungen eine wichtige Rolle. Bei einer großen Verbreiterung der Absorptionsbande des angeregten Zustandes oder/und der des Molekülkations kommt es zu einer stärkeren spektralen Überlagerung der einzelnen Absorptionsbanden, wie bereits in Abschn. 4.1.2 für die Verbindung **DTB-Pe-C3** beschrieben wurde. Diese starke Verbreiterung wurde mit einem zunehmenden Charge-Transfer-Charakter der Verbindung **DTB-Pe-C3** gegenüber der Verbindung **DTB-Pe-C3e** aufgrund der elektronischen Kopplung zwischen dem Perylengrundgerüst als Donor und der Carboxylsäure als Akzeptor erklärt. Die Hauptargumente waren dabei die aus der Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzspektren abgeleitete Annahme der größeren Dipolmomente des angeregten Zustandes gegenüber dem des Grundzustandes sowie die größeren Dipolmomente der Verbindungen **DTB-Pe-Cx** im Vergleich zu den Werten für die Verbindungen **DTB-Pe-C3e** bzw. des unsubstituierten Perylens (vgl. Abschn. 4.1.1). Unter zusätzlicher Berücksichtigung der mit der Methode

AM1 (RHF) berechneten Molekülgeometrien und Dipolmomente wird die Vermutung des zunehmenden Charge-Transfer-Charakters dieser Verbindungen im Folgenden eingehender erörtert.

Tabelle 4. *Ausgewählte Bindungsabstände und Diederwinkel für die Perylenderivate* ***DM-Pe-C3*** *und* ***DM-Pe-C11****. Die Nummerierung der C-Atome und O-Atome sind Abb. 40 zu entnehmen.*

DM-Pe-C3	**DM-Pe-C11**
Planarität des Perylengrundgerüsts	
∡(**C**6a, **C**12b, **C**12a, **C**6b) = -1.4° ∡(**C**1, **C**12b, **C**12a, **C**12) = -2.1°	∡(**C**6a, **C**12b, **C**12a, **C**6b) = -1.5° ∡(**C**1, **C**12b, **C**12a, **C**12) = -2.3°
Verdrillungswinkel zwischen Perylengrundgerüst und C-C-Doppelbindungskette	
∡(**C**2, **C**3, **C**15, **C**16) = 37°	∡(**C**2, **C**3, **C**15, **C**16) = 40°
Planarität der C-C-Doppelbindungskette	
∡(**C**15, **C**16, **C**17, **O**18) = -2° ∡(**C**15, **C**16, **C**17, **O**19) = 178°	∡(**C**15, **C**16, **C**17, **C**18) = -163° ∡(**C**17, **C**18, **C**19, **C**20) = +177° ∡(**C**19, **C**20, **C**21, **C**22) = +171° ∡(**C**21, **C**22, **C**23, **C**24) = -179° ∡(**C**23, **C**24, **C**25, **O**26) = -180° ∡(**C**23, **C**24, **C**25, **O**27) = 0°
Alternierende C-C-Doppelbindungskette	
(**C**3-**C**15) = 145 pm (**C**15=**C**16) = 134 pm (**C**16-**C**17) = 146 pm	(**C**3-**C**15) = 146 pm (**C**15=**C**16) = 134 pm (**C**16-**C**17) = 147 pm (**C**17=**C**18) = 135 pm (**C**18-**C**19) = 144 pm (**C**19=**C**20) = 135 pm (**C**20-**C**21) = 146 pm (**C**21=**C**22) = 135 pm (**C**22-**C**23) = 144 pm (**C**23=**C**24) = 135 pm (**C**24-**C**25) = 146 pm
Carboxylgruppe	
(**C**17=**O**18) = 124 pm (**C**17-**O**19) = 137 pm	(**C**25=**O**26) = 124 pm (**C**25-**O**27) = 137 pm

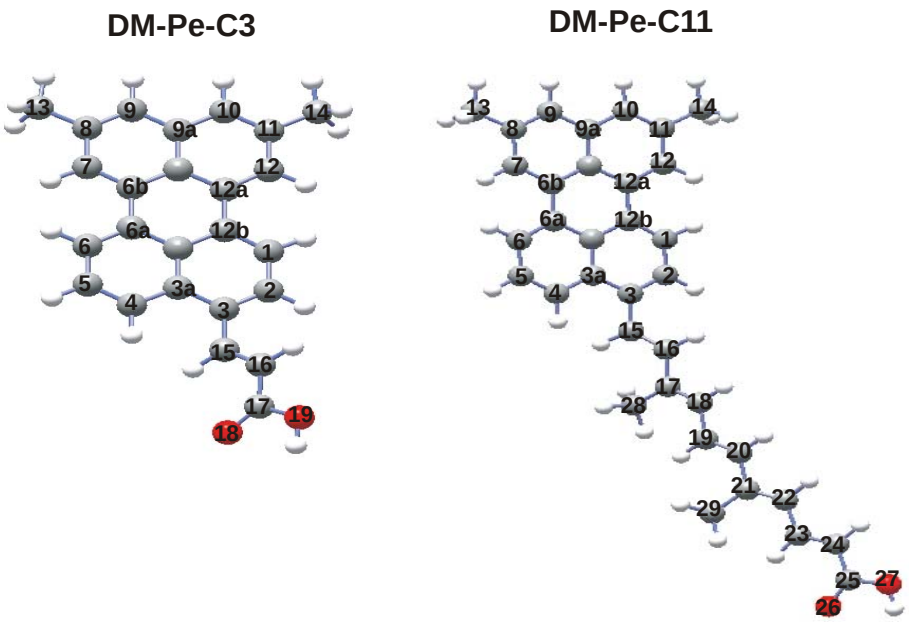


Abbildung 40. *Nummerierung der C- und O-Atome in den Verbindungen* ***DM-Pe-C3*** *und* ***DM-Pe-C11*** *für Tab. 4.*

Die optimierten Geometrien der Verbindungen **DM-Pe-Cx** werden hier exemplarisch anhand der beiden Derivate **DM-Pe-C3** und **DM-Pe-C11** diskutiert. Dabei wird anhand der in Tab. 4 zusammengestellten Geometrieparameter auf folgende Punkte eingegangen: (i) die Planarität des Perylengrundgerüsts und eine Verdrillung zwischen den aromatischen Ringen des Perylenchromophors und der konjugierten C-C-Doppelbindungskette sowie (ii) der Polyencharakter der Brücke.

Für die Verbindungen **DM-Pe-Cx** sind die beiden Naphthalineinheiten des Perylengrundchromophors nahezu planar: der berechnete Diederwinkel ∡(**C**6a, **C**12b, **C**12a, **C**6b), d.h. der Winkel zwischen den beiden Ebenen, die durch die Atome **C**6a, **C**12b, **C**12a und **C**12b, **C**12a, **C**6b aufgespannt werden, beträgt etwa -2° (Tab. 4). Damit liegt aufgrund der Substituenten am Perylengrundgerüst nur eine sehr geringe Verzerrung dieser Struktur vor.

Der berechnete Diederwinkel ∡(**C**2, **C**3, **C**15, **C**16), d.h. der Verdrillungswinkel zwischen dem Perylengrundgerüst und der C-C-Doppelbindungskette, beträgt für den Grundzustand der Moleküle **DM-Pe-Cx** etwa 40° (Tab. 4), unabhängig von der Länge der C-C-Doppelbindungskette. Der Vergleich mit DFT-Rechnungen[205] (Programm: TURBOMOLE 5.91, Methode: DFT/B3LYP, Basissatz: TZVP) für das Molekül **DM-Pe-C3**, für die ein Verdrillungswinkel von 27° berechnet wurde, zeigt dabei eine leichte Abhängigkeit dieses Winkels von der verwendeten quantenchemischen Methode.

Die berechneten Bindungslängen der konjugierten C-C-Doppelbindungsketten der optimierten Grundzustandsgeometrien zeigen für die hier untersuchten Perylenderivate

DM-Pe-Cx den für Polyene typischen alternierenden Charakter[187] der C-C-Bindungslängen: Sie betragen hier für die C-C-Einfachbindungen ca. 134-135 pm und für die C-C-Doppelbindungen ca. 144-147 pm (Tab. 4). Einige Diederwinkel der C-C-Doppelbindungskette z.B. für die Verbindung **DM-Pe-C11** zeigen jedoch eine Abweichung von 180° und damit eine Abweichung von der Planarität (Tab. 4).

Kurz zusammengefasst, bedeutet dies, dass (i) die Länge der C-C-Doppelbindungskette so gut wie keinen Einfluss auf die Geometrie des Perylengrundgerüsts hat, (ii) die Brückengruppe gegenüber dem Perylengrundgerüst verdrillt ist (nahezu unabhängig von ihrer Länge) und (iii) zusätzlich mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette diese eine stärkere Abweichung von der Planarität zeigt. Trotz dieser Geometrieparameter, die eine Erklärung für eine eingeschränkte Ausdehnung der Elektronendichte sein könnten, wurde für das LUMO eine Ausdehnung der Elektronendichte über die gesamte Brücke berechnet (Abb. 39, S. 92).

Zusätzlich zur Geometrie wurden mittels „single point“-Rechnungen (CI, 16 aktive Molekülorbitale) die Dipolmomente des Grundzustandes μ_{GZ} und des ersten angeregten Zustandes μ_{S1} berechnet. Diese sind in Abb. 41 in Abhängigkeit von der Länge der C-C-Doppelbindungskette dargestellt.

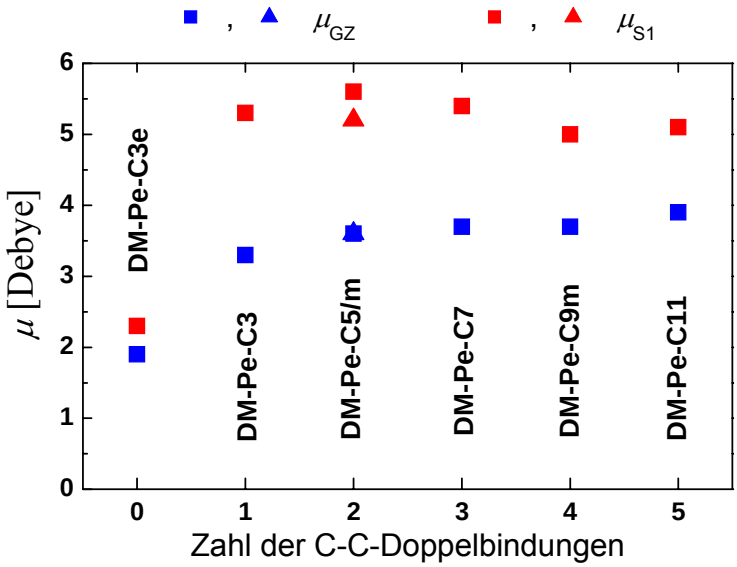


Abbildung 41. *Berechnete (AMPAC/AM1 SP-CI) Dipolmomente des Singulettgrundzustandes μ_{GZ} und des ersten angeregten Singulettzustandes μ_{S1} der Moleküle **DM-Pe-Cx** in der Gasphase. μ_{S1} bezieht sich auf den nicht-relaxierten S_1-Zustand. (Für die Dipolmomente der Moleküle **DM-Pe-C5m** wurden Dreiecke verwendet.)*

Die berechneten Dipolmomente der Moleküle in der Gasphase (Abb. 41) bestätigen die Annahmen, die in Abschn. 4.1.1 anhand der unterschiedlichen Lösungsmittelabhängigkeit insbesondere der Fluoreszenzspektren des Moleküls **DTB-Pe-C3e** im Vergleich zu den Verbindungen **DTB-Pe-Cx** (x = 3, 5, 5m, 7) getroffen wurden: (i) Die Dipolmomente des

Grund- und des ersten angeregten Zustandes der Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung in der Brücke sind deutlich größer als die der Verbindung **DM-Pe-C3e** (bzw. **DTB-Pe-C3e**). (ii) Die Dipolmomente des angeregten Zustandes der Verbindungen **DM-Pe-Cx** (bzw. **DTB-Pe-Cx**) sind signifikant größer als für den jeweiligen Grundzustand. Im Gegensatz dazu ist der Unterschied zwischen den beiden Dipolmomenten μ_{GZ} und μ_{S1} der Verbindung **DM-Pe-C3e** relativ gering. Bei dem Vergleich mit den stationären Untersuchungen in Lösung (Abschn. 4.1.1) ist zu beachten, dass es sich bei den hier berechneten Dipolmomenten des angeregten Zustandes um den nicht-relaxierten S_1-Zustand handelt. Dieser entspricht dem Zustand, der durch die FRANCK-CONDON-Anregung bei der Absorption erreicht wird. Die Dipolmomente des relaxierten angeregten Zustandes, der sich in den stationären Fluoreszenzspektren widerspiegelt und sich deutlich von dem des nicht-relaxierten angeregten Zustandes unterscheiden kann bzw. wesentlich stärker vom umgebenden Medium abhängt, werden hier nicht betrachtet.

Die Dipolmomente des Grundzustandes steigen mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette leicht an (3.3 D für **DM-Pe-C3** bis 3.9 D für **DM-Pe-C11**). Dies ist wahrscheinlich auf den größeren Abstand zwischen dem als Donor dienenden Perylengrundgerüst und der als Akzeptor dienenden Carbonsäure zurückzuführen. Die im Vergleich zu μ_{S1} der Verbindung **DM-Pe-C3e** großen Dipolmomente des angeregten Zustandes der Verbindungen **DM-Pe-Cx** mit mindestens einer C-C-Doppelbindung in der Brücke zeigen, dass die elektronische Wechselwirkung zwischen dem Perylengrundgerüst als Donor und der Carbonsäure als Akzeptor im angeregten Zustand ebenfalls stark sind. Dies legt nahe, dass bei der Bindung der Moleküle an die TiO_2-Oberfläche ebenfalls eine starke Wechselwirkung zwischen dem Perylenchromophor als Donor und dem Halbleiter als Akzeptor sehr wahrscheinlich ist. Dies wird im Abschn. 4.2.1 (ab S. 103) anhand der stationären Absorptionsmessungen der Farbstoff/Halbleiter-Hybridsysteme detaillierter dargestellt.

Elektronische Zustände und Molekülorbitale der Molekülkationen in der Gasphase

Da bei der Untersuchung der energetischen Lage der Molekülkationen **[DTB-Pe-Cx]+** in Lösung (Abschn. 4.1.2) mit zunehmender Brückenlänge eine starke Rotverschiebung der Absorptionsbande beobachtet wurde und zusätzlich Nebenreaktionen zur gewünschten Oxidation des Chromophors die Zuordnung der Absorptionsbanden erschwerten, werden hier die $D_0 \rightarrow D_n$-Übergänge der Molekülkationen **[DM-Pe-Cx]+** in der Gasphase diskutiert. Diese basieren auf der Geometrieoptimierung des jeweiligen Dublettgrundzustandes D_0 mit der Methode AM1 UHF (s.o.). Anschließend wird die Elektronendichteverteilung der β-

LUMOs der Kationen (s. Abb. 38, S. 88) diskutiert, welche für die Rekombination beim heterogenen Elektronentransfer besonders relevant sind.

In Tab. 5 sind die zehn niedrigsten Dublettzustände der Kationen **[DM-Pe-Cx]+** angegeben. Die Zustände mit Oszillatorstärken f größer 0.1 sind grau schraffiert.

Tabelle 5. *Zustandsenergien (ΔE bzgl. D_0) und Oszillatorstärken der zehn niedrigsten elektronischen Zustände der Molekülkationen **[DM-Pe-Cx]+**. Die Übergänge $D_0 \rightarrow D_n$ zu den angeregten Dublettzuständen mit Oszillatorstärken $f > 0.1$ sind grau unterlegt. Die berechneten Bildungswärmen des Dublettgrundzustandes D_0 sind im Anhang in Tab. A4 (S. 151) angegeben.*

Molekül	Zustand	Δ*E* [eV]	f	**Molekül**	Zustand	Δ*E* [eV]	f
[DM-Pe-C3e]+	D_0	0	-	**[DM-Pe-C3]+**	D_0	0	-
	D_1	1.55	0.002		D_1	1.50	0.007
	D_2	1.70	0.000		D_2	1.74	0.001
	D_3	1.95	0.038		D_3	1.93	0.079
	D_4	2.14	0.000		D_4	2.12	0.001
	D_5	2.34	0.537		D_5	2.30	0.580
	D_6	2.92	0.005		D_6	2.77	0.002
	Q_1	2.93	-		Q_1	2.88	-
	Q_2	3.08	-		Q_2	3.08	-
	D_7	3.15	0.001		Q_3	3.14	-
[DM-Pe-C5]+	D_0	0	-	**[DM-Pe-C7]+**	D_0	0	-
	D_1	1.47	0.022		D_1	1.32	0.112
	D_2	1.86	0.086		D_2	1.78	0.337
	D_3	1.91	0.146		D_3	1.90	0.004
	D_4	2.18	0.005		D_4	2.17	0.025
	D_5	2.30	0.615		D_5	2.22	0.111
	D_6	2.43	0.006		D_6	2.28	0.506
	Q_1	2.69	-		Q_1	2.39	-
	D_7	3.10	0.014		Q_2	2.86	-
	Q_2	3.12	-		D_7	2.87	0.016
[DM-Pe-C11]+	D_0	0	-				
	D_1	1.02	0.284				
	D_2	1.63	0.457				
	D_3	1.93	0.013				
	D_4	1.94	0.425				
	Q_1	2.05	-				
	D_5	2.19	0.226				
	D_6	2.27	0.097				
	D_7	2.55	0.041				
	Q_2	2.57	-				

Für die Molekülkationen **[DM-Pe-C3e]+** und **[DM-Pe-C3]+** wurde jeweils der $D_0 \rightarrow D_5$-Übergang als einziger Übergang mit erlaubtem Charakter bestimmt (f = 0.54 bzw. 0.58). Dies steht in Übereinstimmung mit theoretischen Untersuchungen des unsubstituierten Perylenkations, für das ebenfalls der $D_0 \rightarrow D_5$-Übergang der Absorptionsbande bei ca. 2.36 eV zugeordnet wurde.[127]

Im Gegensatz dazu wurden für die Perylenderivate **DM-Pe-Cx** (x = 5, 7 und 11) zusätzlich zu dem $D_0 \rightarrow D_5$-Übergang weitere $D_0 \rightarrow D_n$-Übergänge mit relativ großen Oszillatorstärken ($f > 0.1$) gefunden (Tab. 5). Die berechnete Energie des D_5-Zustandes verringert sich mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette nur geringfügig von 2.30 eV für **[DM-Pe-C3]+** auf 2.19 eV für **[DM-Pe-C11]+** bzgl. des D_0-Grundzustandes. Aufgrund der berechneten zusätzlichen erlaubten Absorptionsübergänge der Molekülkationen **[DM-Pe-C5]+**, **[DM-Pe-C7]+** und **[DM-Pe-C11]+**, die zum Teil bei deutlich niedrigeren Energien von ca. 1 bis 2 eV liegen, erscheint es wahrscheinlich, dass sich die Absorption der Molekülkationen mit längeren Brücken auf den spektralen Bereich bis etwa 1200 nm erweitert. Die stark rotverschobenen Absorptionsbanden in dem Oxidationsmittel $SbCl_5$/DCM (vgl. Abb. 30, S. 78) könnten folglich aus einem Absorptionsübergang $D_0 \rightarrow D_n$ ($n < 5$) des entsprechenden Molekülkations **[DM-Pe-Cx]+** herrühren. Hinsichtlich der spektralen Lage der transienten Kationenabsorptionsbande auf der TiO_2-Oberfläche erscheint somit eine Rotverschiebung der Bande mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette wahrscheinlich.

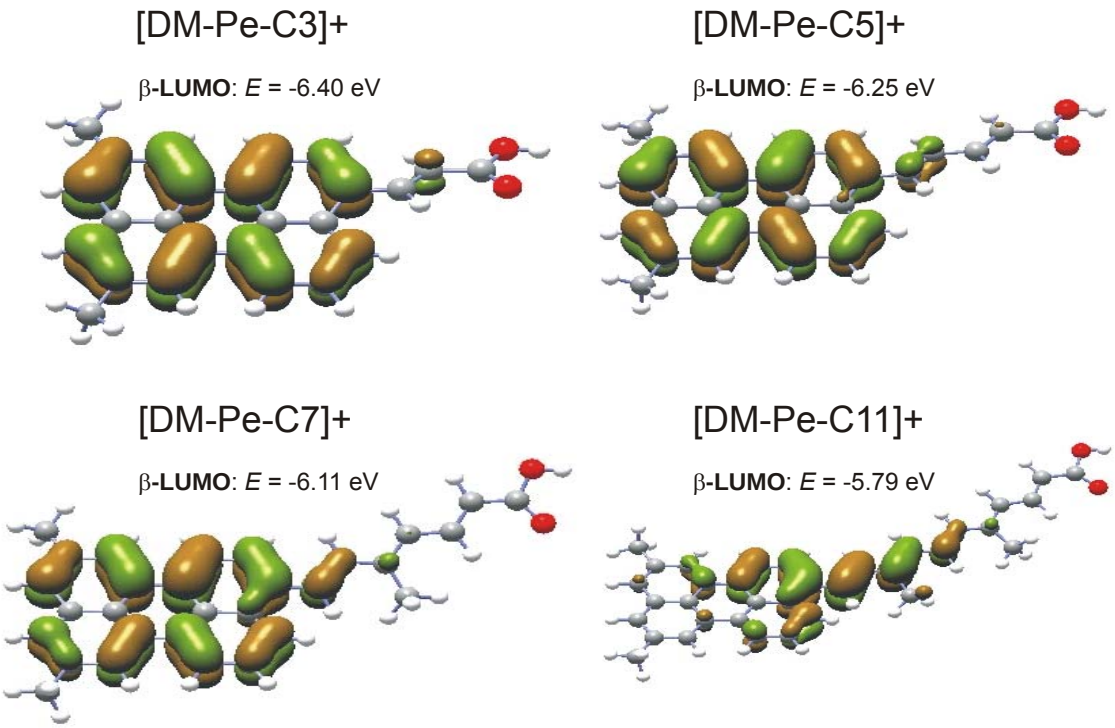


Abbildung 42. *β-LUMOs der Kationen* ***[DM-Pe-Cx]+*** *(x = 3, 5, 7 und 11). Die Berechnung der Orbitale erfolgte mit der Methode AM1 (UHF).*

In Abb. 42 sind die β-LUMOs der Molekülkationen **[DM-Pe-Cx]+** (x = 3, 5, 7 und 11) dargestellt und die entsprechenden Orbitalenergien angegeben (und s. Anhang 6.1.3, Tab. A4). Die deutlich kleineren elektronischen Koeffizienten des β-LUMOs des Kations **[DM-Pe-C3]+** an den C-Atomen der Brücke (Abb. 42) im Vergleich zum LUMO des neutralen Moleküls (Abb. 39, S. 92) stehen in Übereinstimmung mit früheren semi-

empirischen Berechnungen des Molekülkations **[DTB-Pe-C3]+** mit der Methode ZINDO/1 (UHF).[9]

Mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette erweitert sich die Delokalisierung des β-LUMOs zwar partiell auf die Brücke der Molekülkationen **[DM-Pe-Cx]+** (x = 5, 7 und 11), allerdings dehnt sich die Elektronendichte nicht über die gesamte Brücke aus (Abb. 42), wie dies für die LUMOs der neutralen Moleküle (RHF) berechnet wurde. Insbesondere für die Kationen **[DM-Pe-Cx]+** (x = 3, 5 und 7) nimmt die Anzahl der Brücken-C-Atome systematisch mit der Länge der Brücke zu, so dass im Hinblick auf die Hybridsysteme mit zunehmender Brückenlänge eine Vergrößerung des Abstandes zwischen den elektronischen Zuständen im Leitungsband des Halbleiters und den Molekülkationen zu erwarten ist. Eine genaue Bestimmung eines möglichen Abstandes ist allerdings aufgrund geringer Koeffizienten auf den Carbonsäure nahen Brücken-C-Atomen extrem schwierig.

Auffällig ist ferner, dass im Falle des Molekülkations **[DM-Pe-C11]+** der Perylencharakter des β-LUMOs deutlich abgenommen hat. Während die β-LUMOs der kürzerkettigen Molekülkationen **[DM-Pe-C3]+**, **[DM-Pe-C5]+** sowie **[DM-Pe-C7]+** (Abb. 42) größtenteils der Elektronendichteverteilung des Perylenkations entsprechen,[127] ist die Ausdehnung des β-LUMOs von **[DM-Pe-C11]+** größtenteils auf den unteren Naphthalinring beschränkt.

Schlussfolgerungen

Aus der Zustandsanalyse der neutralen Moleküle, die auf der Basis der geometrie-optimierten (AM1 RHF) Strukturen mittels „single point“-Berechnungen und unter Verwendung von Konfigurationswechselwirkungen durchgeführt wurden, ging hervor, dass für alle hier untersuchten, vereinfachten Perylenderivate **DM-Pe-Cx** der $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang hauptsächlich dem HOMO→LUMO-Übergang (70-84%) entspricht. Dies bedeutet, dass bei den Untersuchungen des heterogenen Elektronentransfers für alle Perylenderivate der gleiche Übergang angeregt wird.

Für die Kationen **[DM-Pe-C3e]+** und **[DM-Pe-C3]+** wurde in Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen des unsubstituierten Perylenkations[127] der $D_0 \rightarrow D_5$-Übergang als einziger Übergang mit großer Oszillatorstärke berechnet. Die Kationen der Verbindungen **[DM-Pe-Cx]+** (x = 5, 7 und 11) mit längerer C-C-Doppelbindungskette weisen zusätzlich erlaubte Übergänge $D_0 \rightarrow D_n$ zu niedrigeren Dublettzuständen auf ($n < 5$), die auch bei deutlich niedrigeren Energien liegen. Dies unterlegt die Vermutung in Abschn. 4.1.2, dass die stark rotverschobenen Absorptionsspektren der oxidierten Spezies von z.B. **DTB-Pe-C5** und **DTB-Pe-C11** der Absorption des Molekülkations zuzuordnen sind.

Das LUMO der neutralen Moleküle **DM-Pe-Cx** war dabei auch bei den Molekülen mit langer C-C-Doppelbindungskette über die gesamte Brücke delokalisiert. Dagegen zeigten die β-LUMOs der Molekülkationen **[DM-Pe-Cx]+** zwar eine partielle räumliche Ausdehnung auf die C-C-Doppelbindungskette, jedoch nahm für die Kationen **[DM-Pe-Cx]+** (x = 3, 5 und 7) mit zunehmender Länge der Brücke auch die elektronische Entkopplung zwischen dem Chromophor und der Carbonsäure-Ankergruppe zu. Hinsichtlich des heterogenen Elektronentransfers der Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 stützen die hier durchgeführten Rechnungen die Hypothese, dass ultraschnelle Elektroneninjektion aufgrund starker elektronischer Kopplung zwischen dem LUMO und den elektronischen Zuständen im Halbleiterleitungsband sowie mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette langsamere Rekombination zu erwarten sind. Letztere ist auf einen zunehmenden Abstand zwischen dem Halbleiter und dem Molekülkation (β-LUMO) mit zunehmender Länge der Brücke zurückzuführen.

4.2. Heterogener Elektronentransfer der Hybridsysteme

4.2.1. Stationäre Absorptionsmessungen der Hybridsysteme

Durch die Adsorption der Perylenfarbstoffe **DTB-Pe-Cx** an die TiO_2(Anatas)-Kolloidschichten werden verschiedene Eigenschaften der Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 im Vergleich zu den ungebundenen Molekülen beeinflusst. Anhand stationärer Absorptionsmessungen werden im Folgenden (i) der Einfluss der Lebensdauerverbreiterung und der chemischen Umgebung am Beispiel der an die TiO_2- und ZnO-Kolloide gebundenen Moleküle **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** diskutiert, (ii) die Bindung der Farbstoffe an das TiO_2-Substrat erörtert sowie (iii) der Einfluss der Länge der C-C-Doppelbindungskette in den **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Hybridsystemen beschrieben.

Einfluss der Lebensdauerverbreiterung und der chemischen Umgebung

Bevor in den nächsten beiden Unterabschnitten speziell auf den Einfluss der systematisch veränderten Struktur der Farbstoffmoleküle eingegangen wird, erscheint es sinnvoll, den Einfluss des Halbleiters auf die stationären Absorptionsspektren im Hinblick auf den heterogenen Elektronentransfer genauer zu untersuchen. Aufgrund der unterschiedlich starken elektronischen Kopplung zwischen dem Perylengrundchromophor und der Carbonsäure-Ankergruppe wurden zu diesem Zweck die Verbindungen **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** gewählt, von denen die stationären Absorptionsspektren bei Adsorption an TiO_2(Anatas)-Kolloidschichten bekannt waren.[9,11] Da eine wichtige Erkenntnis aus den detaillierten stationären Absorptionsmessungen der Moleküle **DTB-Pe-Cx** in Lösung die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsspektren war (Abschn. 4.1.1), wurden hier ZnO-Kolloidschichten (Probenpräparation s. Anhang S. 145) als weiteres Halbleitermaterial gewählt.[68]

In Kapitel 3 (S. 39) wurde bereits erläutert, dass es eine Reihe von Untersuchungen gibt, welche die Verbreiterung der stationären Absorptionsspektren der Hybridsysteme auf der Basis der Lebensdauerverbreiterung des angeregten Zustandes des Donormoleküls bei ultraschnellem HET diskutieren und eine gute qualitative Übereinstimmung der auf diese Weise ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Elektroneninjektion mit den experimentellen Daten zeigen.[11,12,143] Dabei wurde berücksichtigt, dass die Lebensdauerverbreiterung mit der Stärke der elektronischen Kopplung und der Zustandsdichte korreliert. Wie bereits erwähnt, werden die Absorptionsspektren ebenfalls durch Wechselwirkungen z.B. mit Lösungsmittelmolekülen beeinflusst. Zu vermuten ist daher, dass der beim HET als Akzeptor dienende Halbleiter zusätzlich zur Lebensdauer-

verbreiterung aufgrund der ultrakurzen Injektionszeit einen Einfluss auf die stationären Absorptionsspektren hat. Dies wird im Weiteren als chemische Umgebung[1] bezeichnet.

Im Abschn. 4.1.1 wurde die unterschiedliche Lösungsmittelabhängigkeit der Verbindungen **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** diskutiert. Diese Unterschiede wurden auf die geringere Ausdehnung der Elektronendichte sowie auf ein kleineres Dipolmoment des ungebundenen Moleküls **DTB-Pe-C3e** gegenüber der Verbindung **DTB-Pe-C3** zurückgeführt. Im Vergleich zu den stationären Absorptionsspektren der ungebundenen Moleküle in Lösung ändern sich bei den auf der Halbleiteroberfläche adsorbierten Molekülen sowohl die chemische Umgebung als auch die elektronische Kopplung zwischen dem Chromophor der Farbstoffe und dem Halbleiter.

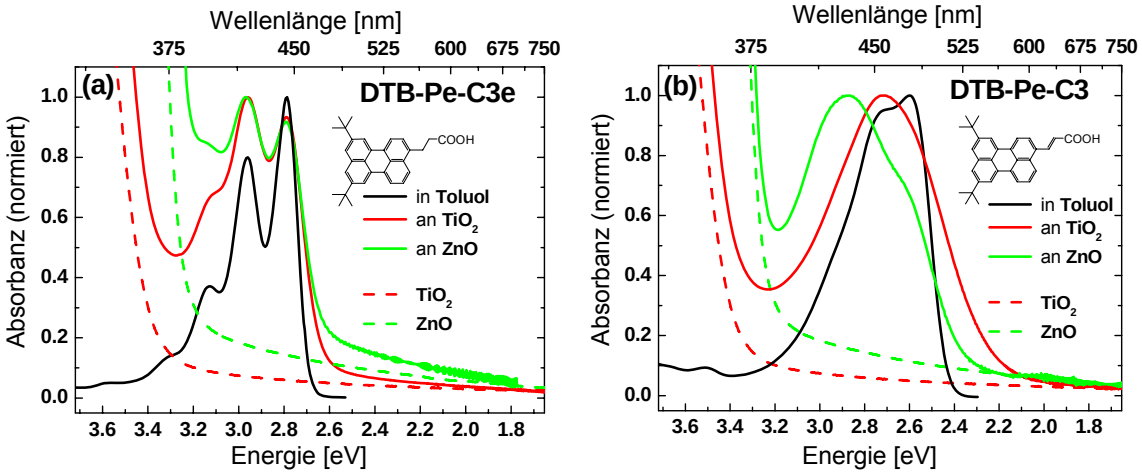


Abbildung 43. *Normierte stationäre Absorptionsspektren von (a)* ***DTB-Pe-C3e*** *und (b)* ***DTB-Pe-C3*** *in Toluol (schwarze Linie) und gebunden an TiO_2- bzw. ZnO-Kolloidschichten (rote bzw. grüne Linie) sowie stationäre Absorptionsspektren der TiO_2- bzw. ZnO-Kolloidschichten ohne Farbstoff (unterbrochene Linien).*

Die in Abb. 43 gezeigten stationären Absorptionsspektren der Hybridsysteme **DTB-Pe-C3e**/TiO_2, **DTB-Pe-C3e**/ZnO (a) sowie **DTB-Pe-C3**/TiO_2 und **DTB-Pe-C3**/ZnO (b) sind normiert auf die intensivste Schwingungsbande des $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsüberganges der Moleküle. Zum Vergleich sind ebenfalls die Abb. 20 (S. 57) entnommenen normierten Absorptionsspektren der beiden ungebundenen Moleküle in Toluol sowie der Halbleiter-Kolloidschichten ohne Farbstoffe (ohne Normierung) dargestellt. Bei der Verbindung **DTB-Pe-C3e** (Abb. 43 a) wird keine Änderung der energetischen Lage der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande bei der Adsorption an die Halbleiterkolloidschichten (TiO_2 und ZnO) im Vergleich zu

[1] Für den Begriff der „chemischen Umgebung“ gibt es in der Literatur keine einheitliche Verwendung. Hier sind mit „chemischer Umgebung“ sämtliche Einflüsse (ohne Elektronentransfer) auf die elektronischen Zustände der Moleküle gemeint, die vom Lösungsmittel oder vom Festkörper ausgehen können. In Analogie zu den allgemeinen und den spezifischen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel (s. S. 15) umfassen diese sowohl kollektive Umgebungsparameter (z.B. die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels oder des Festkörpers) als auch elektronische Wechselwirkungen (z.B. über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Lösungsmittel oder die Bindungen der Moleküle an den Festkörper).

den **DTB-Pe-C3e**-Molekülen in Toluol beobachtet: Der 0-0-Übergang der in Toluol gelösten sowie an TiO_2 und ZnO adsorbierten Moleküle liegt bei 445 nm (2.79 eV).

Die beobachtete Unempfindlichkeit der Absorption hinsichtlich der verschiedenen Halbleitermaterialien für die Verbindung **DTB-Pe-C3e** steht im Einklang mit der in Abschn. 4.1.1 beschriebenen Lösungsmittelunabhängigkeit dieser Verbindung, die durch die elektronische Knotenebene zwischen dem Perylenchromophor und der Carbonsäure-Ankergruppe aufgrund der sp^3-Hybridisierung der Brücken-C-Atome erklärt werden konnte. Im Gegensatz dazu wird für die Verbindung **DTB-Pe-C3** eine deutliche Blauverschiebung der Absorptionsbande des **DTB-Pe-C3**/ZnO-Hybridsystems (Abb. 43 b) gegenüber der Absorptionsbande des **DTB-Pe-C3**/TiO_2-Hybridsystems beobachtet und damit eine Abhängigkeit der elektronischen Lage der Absorptionsbande vom Halbleitermaterial. Sie steht ebenfalls in Übereinstimmung mit der Lösungsmittelabhängigkeit dieser Verbindung in Toluol bzw. Methanol (s. Abb. 20 b, S. 57). Diese wurde auf die Ausdehnung der Elektronendichte aufgrund der sp^2-Hybridisierung der Brücken-C-Atome zurückgeführt.

Bei beiden Verbindungen **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** ist eine Änderung der Schwingungsfeinstruktur für die in Lösung vorliegenden bzw. an die beiden Halbleiter adsorbierten Moleküle zu beobachten (Abb. 43). So besitzt der 0-0-Übergang in Toluol für beide Moleküle die höchste Intensität, während die Intensität des 0-0-Überganges gegenüber den höheren Schwingungsbanden bei Adsorption an die beiden Halbleiter abnimmt. Dies bedeutet, dass die Adsorption an die beiden Halbleiter wahrscheinlich eine Änderung der Kernkonfiguration des elektronischen Grund- bzw. des ersten angeregten Zustandes im Vergleich zu den Lösungen in Toluol bewirkt.

Ferner zeigen die stationären Absorptionsspektren in Abb. 43 a und b, dass sowohl die einzelnen Schwingungsbanden als auch die gesamte Absorptionsbande der adsorbierten Moleküle gegenüber den in Toluol gemessenen Absorptionsbanden verbreitert sind. Diese Verbreiterung wurde, wie bereits erwähnt, für die Absorptionsspektren der an TiO_2 adsorbierten Verbindungen **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** in früheren Untersuchungen mit der Lebensdauerverbreiterung korreliert.[11] Die stärkere Verbreiterung der strukturlosen Absorptionsbande des Hybridsystems **DTB-Pe-C3**/TiO_2 im Vergleich zu der des **DTB-Pe-C3e**/TiO_2-Hybridsystems wurde unter Verwendung der Beziehung von Gl. 31 (S. 39) mit einer schnelleren Injektionszeit für das **DTB-Pe-C3**/TiO_2-Hybridsystem korreliert und auf eine unterschiedlich starke elektronische Kopplung der beiden Moleküle zu den Zuständen des TiO_2-Leitungsbandes zurückgeführt.[9,11]

Der Vergleich der Absorptionsbande des **DTB-Pe-C3**/ZnO-Hybridsystems mit der strukturlosen Absorptionsbande des **DTB-Pe-C3**/TiO_2-Hybridsystems (Abb. 43 b) zeigte

neben der Struktur der Bande eine größere Halbwertsbreite (Umhüllende: ca. 5200 cm^{-1} (0.65 eV) für **DTB-Pe-C3**/ZnO bzw. 4800 cm^{-1} (0.60 eV) für **DTB-Pe-C3**/TiO_2). Dieser Effekt steht im Widerspruch zu dem anhand der Injektionszeiten erwarteten Trend der Lebensdauerverbreiterung, da zeitaufgelöste Untersuchungen der Elektroneninjektion der beiden Hybridsysteme **DTB-Pe-C3**/ZnO und **DTB-Pe-C3**/TiO_2 eine deutlich langsamere Dynamik für die ZnO-Probe zeigten (τ_{inj} = 200 fs für **DTB-Pe-C3**/ZnO bzw. 10 fs für **DTB-Pe-C3**/TiO_2).[9,68] Wahrscheinlich liefert die inhomogene Linienverbreiterung aufgrund der komplexen ZnO-Oberfläche einen wesentlichen Beitrag zur Verbreiterung der Absorptionsbande. (Da in dieser Arbeit die Untersuchung des Einflusses der systematisch veränderten Farbstoffmoleküle im Vordergrund steht, wird hier nicht weiter auf die Eigenschaften der ZnO-Oberfläche der Kolloide eingegangen.) Der beobachtete größere Beitrag der inhomogenen Linienverbreiterung für das **DTB-Pe-C3**/ZnO-Hybridsystem ist dagegen für das **DTB-Pe-C3e**/ZnO-Hybridsystem vernachlässigbar. Ebenso wie für die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsspektren aus Abb. 20 b (S. 57) ist zur Beobachtung dieses Effektes die elektronische Wechselwirkung zwischen dem Chromophor und der Carbonsäure-Ankergruppe bzw. dem Halbleiter, d.h. die sp^2-Hybridisierung der C-Atome der Brücke, notwendig. Die Änderung der energetischen Lage der Absorptionsbande für die **DTB-Pe-C3**/Halbleiter-Hybridsysteme aufgrund der Veränderung der chemischen Umgebung wird durch ähnliche elektronische Wechselwirkungen verständlich, wie sie bereits in Methanol bei der Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen diskutiert wurden (s. Abschn. 4.1.1).

Zusammengefasst konnte hier auf der Basis der stationären Absorptionsspektren der vier Hybridsysteme **DTB-Pe-C3e**/TiO_2, **DTB-Pe-C3**/TiO_2, **DTB-Pe-C3e**/ZnO und **DTB-Pe-C3**/ZnO gezeigt werden, dass bereits ohne die in der Literatur diskutierte Lebensdauerverbreiterung die chemische Umgebung der auf der Halbleiteroberfläche gebundenen Farbstoffmoleküle wesentlich zur spektralen Breite der Absorptionsbanden beiträgt. Eine eindeutige, quantitative Zuordnung der Größe dieser beiden Einflüsse ist aufgrund der engen Verzahnung der Wechselwirkungen zwischen Farbstoffmolekül und Halbleiter, die hier unter dem Begriff der „chemischen Umgebung“ zusammengefasst wurden, und der elektronischen Kopplung, die neben der Zustandsdichte des Halbleiters die Lebensdauerverbreiterung bestimmt, an dieser Stelle nicht möglich.

Bindung der Perylenfarbstoffe an die Anatas-Kolloidschichten

Ausgehend von den in der Literatur[12,133] diskutierten Bindungsverhältnissen für das **DTB-Pe-C3**/TiO_2-Hybridsystem werden an dieser Stelle am Beispiel der Hybridsysteme **DTB-Pe-C5**/TiO_2, **DTB-Pe-C5m**/TiO_2 und **DTB-Pe-C9m**/TiO_2 einige Aspekte der Bindung der hier untersuchten Hybridsysteme erörtert.

Im Abschn. 3.1.3 (ab S. 37) wurden bereits mögliche Bindungsmoden der Carbonsäuregruppe auf TiO_2-Oberflächen beschrieben. Aufgrund der theoretischen und experimentellen Untersuchungen werden eine dissoziative sowie eine molekulare Adsorption als die beiden wichtigsten Bindungsmoden einer Carbonsäure-Ankergruppe an der Anatas-Oberfläche betrachtet.[12,140] Ferner zeigten polarisationsabhängige Zweiphotonen-Photoemissionsmessungen für die auf einer Rutil(110)-Einkristalloberfläche gebundene Verbindung **DTB-Pe-C3** eine zur Kristalloberfläche senkrechte Anordnung der langen Molekülachse dieser Verbindung.[133]

Aufgrund der Ähnlichkeit der Struktur der Moleküle **DTB-Pe-C5** und **DTB-Pe-C3**, die sich lediglich um eine C-C-Doppelbindung in der Brücke unterscheiden, werden vergleichbare Bindungsverhältnisse in den beiden **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Hybridsystemen angenommen. Dies würde bedeuten, dass die Bindung der beiden Moleküle durch die Carbonsäure-Ankergruppe über die gleichen Bindungsmoden stattfindet und die Wechselwirkung zwischen den auf die Brücke ausgedehnten π-Systemen der Moleküle und dem Halbleiter ähnlich ist. Diese Vermutung wird durch die stationären Absorptionsspektren dieser beiden Hybridsysteme unterstützt, die beide eine unstrukturierte, breite $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande zeigten (s. Abb. 43 b bzw. Abb. 44).

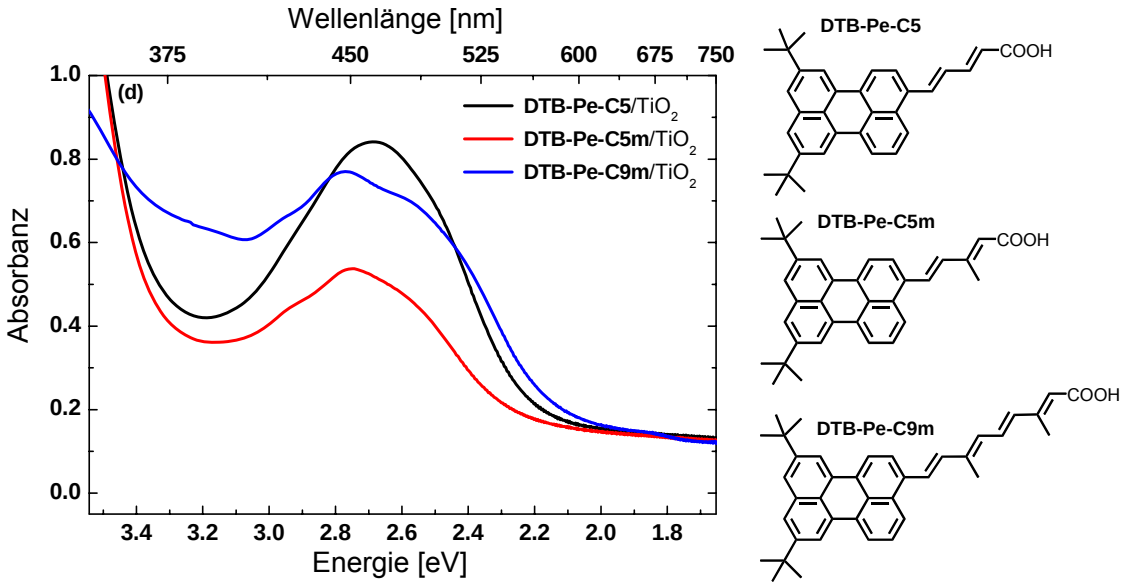


Abbildung 44. *Stationäre Absorptionsspektren der Hybridsysteme* ***DTB-Pe-C5****/TiO_2,* ***DTB-Pe-C5m****/TiO_2 und* ***DTB-Pe-C9m****/TiO_2.*

Im Gegensatz dazu wurde bei der Adsorption der Verbindungen **DTB-Pe-C5m** sowie **DTB-Pe-C9m** an die TiO_2-Kolloidschichten eine Schwingungsfeinstruktur der Absorptionsbande beobachtet (Abb. 44). Vergleicht man die maximalen Intensitäten der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbanden der Hybridsysteme bei gleicher Probenpräparation, so ist diese für das **DTB-Pe-C5m**/TiO_2-Hybridsystem mit 0.54 (Absorbanz) deutlich kleiner als für das **DTB-Pe-C5**/TiO_2-Hybridsystem (0.84). Legt man die Annahme zugrunde, dass die

molaren, dekadischen Absorptionskoeffizienten der beiden Farbstoffe in Lösung ($2.35 \cdot 10^4$ M^{-1} cm^{-1} für **DTB-Pe-C5m** bzw. $3.61 \cdot 10^4$ M^{-1} cm^{-1} für **DTB-Pe-C5** in Methanol, s. Anhang Tab. A1, S. 146) und nach Adsorption an der TiO_2-Oberfläche relativ zueinander ähnlich sind (0.65 in Methanol bzw. 0.64 bei Adsorption), so kann davon ausgegangen werden, dass eine ähnliche Bedeckung der Kolloidschichten durch Adsorption der beiden Verbindungen erfolgt war. Zu beachten ist dabei, dass die Probenpräparationen zwar möglichst unter denselben Bedingungen durchgeführt wurden, diese Abschätzungen jedoch durch die Fülle an Einflussfaktoren eine große Unsicherheit (geschätzter Fehler: 20-40%) beinhalteten.

Die unterschiedliche Ausprägung der Schwingungsfeinstruktur der beiden Hybridsysteme **DTB-Pe-C9m**/TiO_2 und **DTB-Pe-C5m**/TiO_2 im Vergleich zu **DTB-Pe-C5**/TiO_2 (Abb. 44) und **DTB-Pe-C3**/TiO_2 (Abb. 43 b, S. 104) ist möglicherweise auf eine schwächere elektronische Kopplung bzw. Bindung der Moleküle **DTB-Pe-Cxm** an den Halbleiter zurückzuführen. Die Methylgruppe in β-Position zur Ankergruppe spielt dabei eine ganz entscheidende Rolle. Vermutlich führen sterische Wechselwirkungen zwischen dieser Methylgruppe und der TiO_2-Oberfläche bei **DTB-Pe-C5m**/TiO_2 bzw. **DTB-Pe-C9m**/TiO_2 dazu, dass z.B. andere Bindungsmoden der Carbonsäure oder/und andere Adsorptionsplätze bevorzugt werden.

Durch die erläuterte, unterschiedliche Bindungssituation der beiden an TiO_2 gebundenen Moleküle **DTB-Pe-C5m** und **DTB-Pe-C9m** aufgrund der Methylgruppe in β-Position zur Ankergruppe wurden die Untersuchungen auf die Hybridsysteme **DTB-Pe-C3e**/TiO_2, **DTB-Pe-C3**/TiO_2, **DTB-Pe-C5**/TiO_2, **DTB-Pe-C7**/TiO_2 sowie **DTB-Pe-C11**/TiO_2 beschränkt.

Einfluss der C-C-Doppelbindungskettenlänge auf die energetische Lage der Farbstoffniveaus und die elektronische Kopplung

In Abschn. 4.1.1 wurde die systematische Rotverschiebung der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande der untersuchten Verbindungen **DTB-Pe-Cx** in Lösung mit zunehmender C-C-Doppelbindungskettenlänge gezeigt. Diese Verschiebung zu niedrigeren Energien des Überganges vom elektronischen Grundzustand zum ersten angeregten Zustand wurden anhand der Berechnungen in der Gasphase (Abschn. 4.1.3) mit einer leichten Anhebung der HOMO-Energien korreliert. Eine wichtige Frage bei der Adsorption der Moleküle an die TiO_2-Oberfläche war, ob diese systematische Rotverschiebung mit zunehmender C-C-Doppelbindungskettenlänge ebenfalls beobachtet werden kann. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass auch für die adsorbierten Moleküle eine ähnliche Situation bzgl. der energetischen Niveaus wie für die ungebundenen Moleküle vorliegt. Da in Abschn. 4.1.3 nur eine sehr geringe Anhebung der LUMO-Energien berechnet wurde, hätte dies zur

Konsequenz, dass sich der injizierende, elektronische Zustand des Moleküls relativ zur Leitungsbandkante des Halbleiters ebenfalls nur leicht anheben würde.

In Abb. 45 b sind die normierten Absorptionsspektren der **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Hybridsysteme (x = 3, 5, 7 und 11) und in Abb. 45 a zum Vergleich die der ungebundenen Moleküle im Lösungsmittel Toluol dargestellt. Es ist zu beobachten, dass ebenso wie im Lösungsmittel für die $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande eine systematische Rotverschiebung von **DTB-Pe-C3**/TiO_2 zu **DTB-Pe-C11**/TiO_2 erfolgt. Sämtliche der Absorptionsbanden der Hybridsysteme sind unstrukturiert und zeigen eine Verbreiterung gegenüber den Lösungsmittelspektren. Insbesondere wird für sämtliche der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbanden ein Ausläufer im roten Spektralbereich beobachtet, der für das **DTB-Pe-C3**/TiO_2-Hybridsystem bis etwa 600 nm (2.07 eV) und für das **DTB-Pe-C11**/TiO_2-Hybridsystem bis etwa 650 nm (1.91 eV) reicht. Bei höheren Energien, d.h. im energetischen Bereich zwischen der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande und der Bandkantenabsorption des TiO_2-Substrats, zeigen die Übergänge zu höher angeregten Zuständen eine Zunahme der Absorbanz (vgl. Abb. 45 a und b). Diese wurde bereits in Abschn. 4.1.1 mit der Zunahme der Schwingungskopplungen mit zunehmender Brückenlänge korreliert.

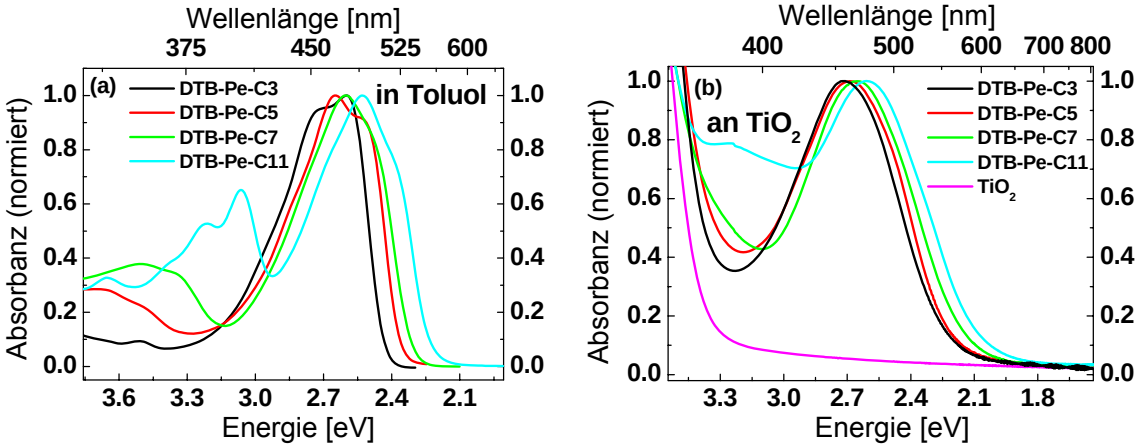


Abbildung 45. *Normierte stationäre Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen **DTB-Pe-C3**, **DTB-Pe-C5**, **DTB-Pe-C7** und **DTB-Pe-C11** (a) in Toluol und (b) adsorbiert an TiO_2-Kolloidschichten. In (b) wird ebenfalls das Absorptionsspektrum der TiO_2-Kolloidschicht ohne Farbstoffmoleküle gezeigt.*

Die unstrukturierten, stark verbreiterten $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbanden der untersuchten Hybridsysteme **DTB-Pe-C5**/TiO_2, **DTB-Pe-C7**/TiO_2 und **DTB-Pe-C11**/TiO_2 zeigen, dass ebenso wie für das Hybridsystem **DTB-Pe-C3**/TiO_2[11,59,68] eine starke Wechselwirkung mit dem Halbleiter erfolgt. In Analogie zu dem Hybridsystem **DTB-Pe-C3**/TiO_2 kann angenommen werden, dass sowohl die Lebensdauerverbreiterung als auch die chemische Umgebung die beobachteten Absorptionsspektren beeinflussen. Aufgrund der sehr großen Ähnlichkeit der Absorptionsspektren der Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx** unter-

einander (Abb. 45 b) versprechen diese Hybridsysteme eine schnelle Injektionsdynamik in Analogie zu den ultraschnellen Injektionszeiten des Hybridsystems **DTB-Pe-C3**/TiO_2.[9]

Schlussfolgerungen

Auf der Basis der stationären Absorptionsspektren der Moleküle **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3**, die jeweils an TiO_2- und ZnO-Kolloidschichten chemisch gebunden wurden, konnte zusätzlich zu einem in der Literatur[11,12,143] beschriebenen Beitrag der Lebensdauerverbreiterung der Einfluss der chemischen Umgebung auf die Absorptionsbanden gezeigt werden. Beide Beiträge, die jedoch nicht völlig unabhängig voneinander sind, wirkten sich dabei bei einer starken elektronischen Kopplung der Moleküle mit dem Halbleiter aufgrund der sp^2-Hybridisierung der Brücken-C-Atome besonders stark aus.

Bei der Adsorption der Moleküle an die TiO_2-Kolloidschichten stellte sich heraus, dass eine Methylgruppe in β-Position zur Carbonsäure-Ankergruppe (**DTB-Pe-C5m** und **DTB-Pe-C9m**) zu veränderten Bindungseigenschaften führt, die sich in der Ausprägung einer Schwingungsfeinstruktur der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbanden gegenüber einer strukturlosen Bande der Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 (x = 3, 5, 7, 11) äußerten. Es wird angenommen, dass es aufgrund sterischer Wechselwirkungen zu einer Schwächung der Bindung der Moleküle an die Halbleiteroberfläche und/oder zu einer Bevorzugung anderer Adsorptionsplätze kommt. Die Zuordnung der beobachteten Absorptionsbande zu dem $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang erfolgte anhand der energetischen Lage der Bande durch den Vergleich mit den Absorptionsmessungen in Lösung sowie den Berechnungen in der Gasphase.

Die strukturlose $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande der **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Hybridsysteme (x = 3, 5, 7, 11) zeigte eine systematische Rotverschiebung mit zunehmender C-C-Doppelbindungskettenlänge der Brücke in Analogie zu den stationären Absorptionsspektren der Moleküle in Lösung. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbanden und auf Basis der Ausdehnung der Elektronendichte der LUMOs (Abschn. 4.1.3) wird eine starke elektronische Kopplung zwischen den Molekülen und dem Leitungsband des TiO_2-Halbleiters angenommen.

4.2.2. Spektrale Charakterisierung des ultraschnellen HETs

In diesem Abschnitt erfolgt anhand von transienten 2D-Absorptionsspektren und daraus gewonnenen Absorptionsspektren bei verschiedenen Verzögerungszeiten die Charakterisierung der am heterogenen Elektronentransfer beteiligten elektronischen Zustände der **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Hybridsysteme. Auf der Basis der elektronischen Zustände der ungebundenen Farbstoffmoleküle (vgl. Kap. 4.1) werden dabei die Zustände der **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Hybridsysteme zugeordnet. Dafür werden zuerst die in den transienten Absorptionsspektren beobachtbaren elektronischen Übergänge schematisch veranschaulicht und anschließend anhand der beiden Hybridsysteme mit kurzen Brücken, **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 und **DTB-Pe-C3**/TiO_2, erläutert. Abschließend wird der Einfluss der Länge der C-C-Doppelbindungskette auf die energetische Lage der Zustände und den heterogenen Elektronentransfer in den **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Hybridsystemen diskutiert.

Veranschaulichung der elektronischen Übergänge in den DTB-Pe-Cx/TiO_2-Hybridsystemen

Die einzelnen Teilprozesse, die in den transienten Absorptionsmessungen anhand ihrer elektronischen Übergänge beobachtet werden können, sind in Abb. 46 schematisch veranschaulicht.

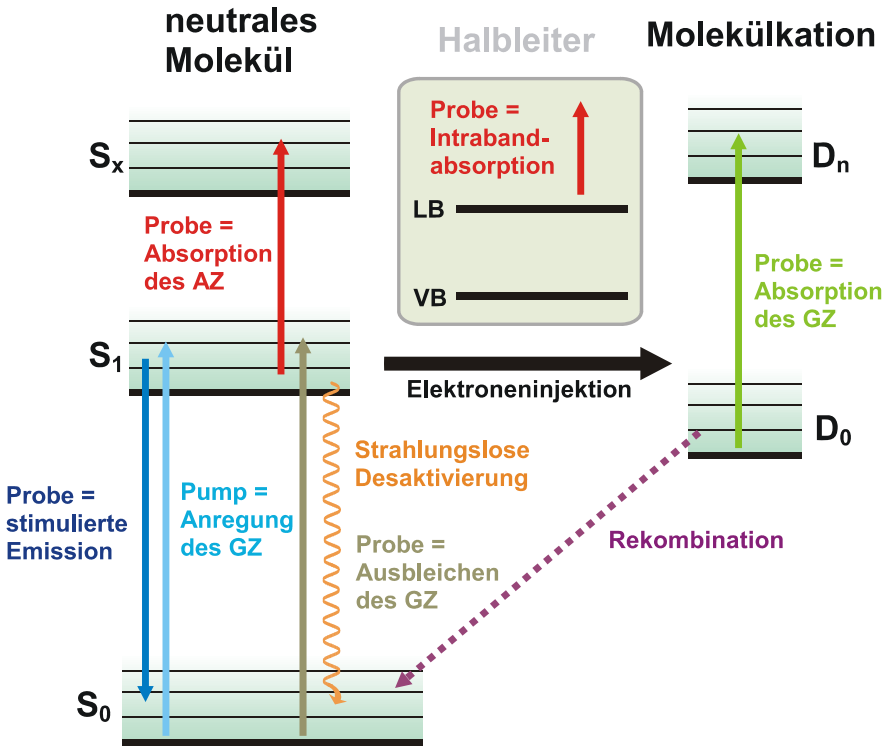


Abbildung 46. *Schema zur Veranschaulichung der in den Hybridsystemen* ***DTB-Pe-Cx****/TiO_2 angeregten bzw. detektierten Prozesse mittels der transienten Absorptionsmessungen nach Anregung mit λ_{pump} = 450 nm (2.76 eV) und Detektion mit Weißlichtkontinuum λ_{probe} = 520-750 nm (2.84-1.65 eV).*

An dieser Stelle werden die verschiedenen Beiträge der in Abb. 46 dargestellten Elementarprozesse zu den transienten Absorptionsspektren erläutert. Durch den Pump-Puls der Wellenlänge λ_{pump} = 450 nm (2.76 eV) wurde der elektronische Grundzustand des neutralen, an den Halbleiter gebundenen Moleküls angeregt (Abb. 46). Mit Hilfe des Probe-Pulses (λ_{probe} = 520-750 nm (2.84-1.65 eV)) konnte in dem Spektralbereich des Weißlichtkontinuums eine Vielzahl von Übergängen der untersuchten Hybridsysteme detektiert werden. Mit Hilfe der Lock-In-Technik wurde hier die Abnahme von Besetzungen eines Zustandes oder zusätzliche lichtemittierende Prozesse, die durch den Pump-Puls erzeugt wurden, als negative Signalintensität beobachtet. Demgegenüber wurden durch den Pump-Puls erzeugte Populationen eines absorbierenden Zustandes als positive Signalintensitäten detektiert:

Die Depopulation des Grundzustandes des neutralen Moleküls durch den Pump-Puls wurde mit Hilfe des Probe-Pulses als Ausbleichen des Grundzustandes (*engl.* ground state bleaching), d.h. als negative Signalintensität, aufgenommen. Die durch die Anregung mit dem Pump-Puls erzeugte Besetzung des ersten, angeregten Singulettzustandes (S_1) kann als stimulierte Emission (negative Signalintensität) oder als Absorption des angeregten Zustandes (positive Signalintensität) detektiert werden. Die Elektroneninjektion aus dem S_1-Zustand führt zur Erzeugung von Molekülkationen sowie zur Erzeugung injizierter Elektronen im Leitungsband des TiO_2-Halbleiters. Die Molekülkationen können durch das Abtasten der Grundzustandsabsorption ($D_0 \rightarrow D_n$) detektiert werden und die injizierten Elektronen liefern durch Intrabandabsorption im NIR-Bereich einen Beitrag zur detektierten Signalintensität.[57,208]

Dies bedeutet, dass der Prozess der Elektroneninjektion sowohl als Abnahme der Population des S_1-Zustandes zu beobachten ist, also als Abnahme der Absorption des angeregten Zustandes oder der stimulierten Emission, als auch als Zunahme der Absorption des Molekülkations.[56] Die Rückkehr in den elektronischen Grundzustand des neutralen Moleküls erfolgt im Falle der im Vakuum untersuchten **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Hybrid-systeme durch Rekombination eines Molekülkations mit Elektronen aus dem Halbleiter. Einen möglichen Konkurrenzkanal zur Regeneration des Grundzustandes des neutralen Moleküls stellen dabei strahlungslose Desaktivierungsprozesse innerhalb der Moleküle dar.

Zuordnung der elektronischen Zustände für die Hybridsysteme DTB-Pe-C3e/TiO_2 und DTB-Pe-C3/TiO_2

In Abb. 47 a-d sind die transienten 2D-Absorptionsspektren der im UHV untersuchten **DTB-Pe-C3e**/TiO_2- und **DTB-Pe-C3**/TiO_2-Hybridsysteme sowie die daraus gewonnenen Absorptionsspektren bei verschiedenen Verzögerungszeiten dargestellt (experimentelle

Details in Abschn. 3.2.2, ab S. 45). Bei beiden Proben wurde durch den Pump-Puls bei 450 nm der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsübergang des neutralen Moleküls angeregt. In den transienten 2D-Absorptionsspektren (Abb. 47 a und c) sind Bereiche negativer Intensitäten (Ausbleichen des Grundzustandes (GZ) oder stimulierte Emission) blau dargestellt. Intensitäten nahe Null, d.h. die detektierten Lichtintensitäten mit und ohne Anregung durch den Pump-Puls sind gleich groß, sind grün dargestellt, positive Signalintensitäten dagegen gelb bis rot (Kationenabsorption und Absorption des angeregten Zustandes (AZ)). Für die transienten Absorptionsspektren (Abb. 47 b und d) bei verschiedenen Verzögerungszeiten bildet die Nulllinie vor dem Zeitnullpunkt die Referenz für Bereiche positiver und negativer Signalintensität.

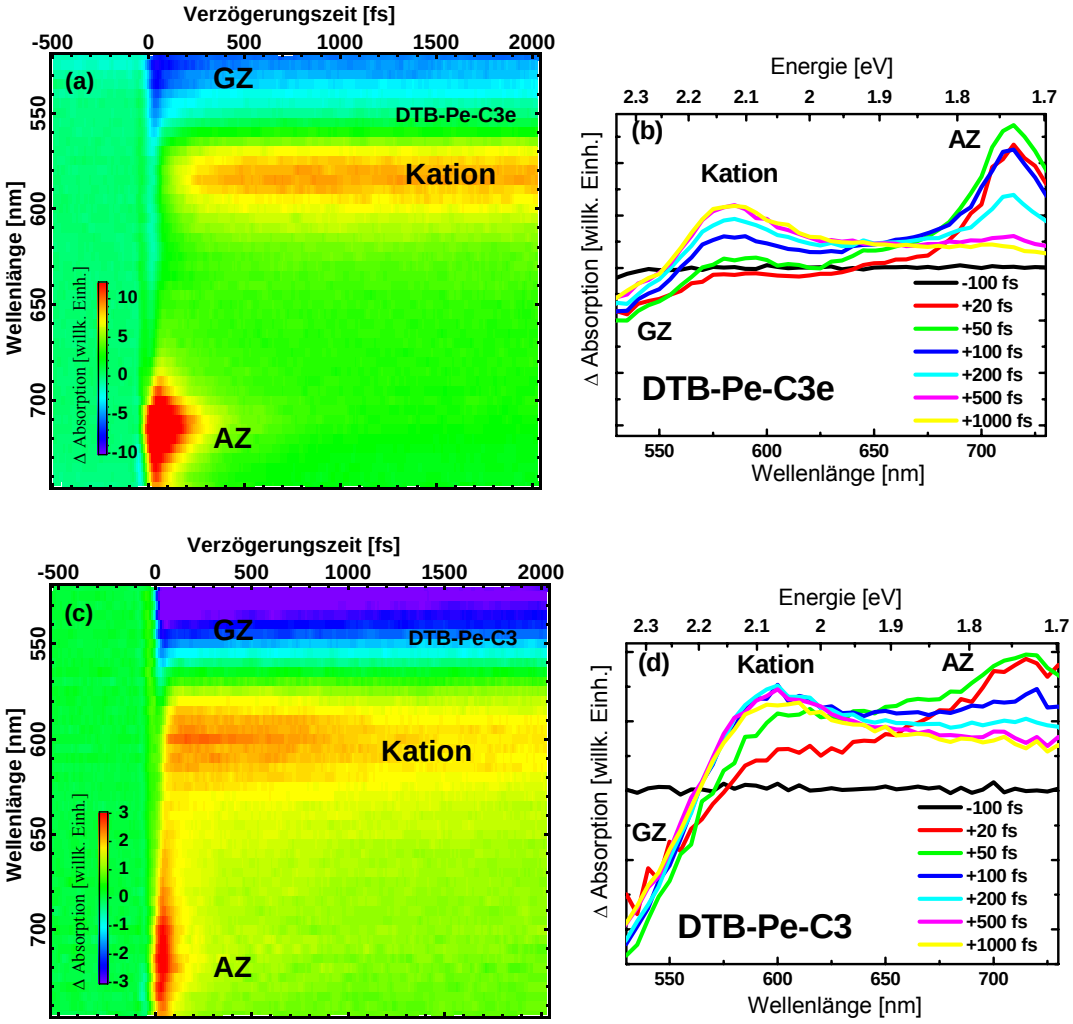


Abbildung 47. *Transiente 2D-Absorptionsspektren und Schnitte der 2D-Spektren bei verschiedenen Verzögerungszeiten der Hybridsysteme* ***DTB-Pe-C3e****/TiO_2 (a) bzw. (b) sowie* ***DTB-Pe-C3****/TiO_2 (c) bzw. (d) im UHV.*

Für das Hybridsystem **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 wurden zwei Zustände mit positiver Signalintensität und ein Bereich mit negativer Signalintensität beobachtet (Abb. 47 a und b). Die beiden transienten Absorptionsbanden mit positiven Signalintensitäten bei etwa 715 nm (1.73 eV) und 570 nm (2.18 eV) stimmen bis auf eine leichte Rotverschiebung

von ca. 0.02-0.07 eV in ihrer energetischen Lage mit den Absorptionen des angeregten Zustandes für die ungebundenen Moleküle in Lösung bei ca. 710 nm (1.75 eV) bzw. der Absorption des chemisch erzeugten Kations bei ca. 560 nm (2.21 eV) (vgl. Abschn. 4.1.2, ab S. 75) überein.

Für das Hybridsystem **DTB-Pe-C3**/TiO_2 können die transienten Absorptionsbanden bei 720 nm (1.72 eV) bzw. 600 nm (2.07 eV) aus Abb. 47 c und d durch Vergleich der entsprechenden Absorptionsbanden der ungebundenen Moleküle in Lösung (720 nm (1.72 eV) bzw. 596 nm (2.08 eV), vgl. Abb. 28, S.76 bzw. Abb. 31, S.79) ebenfalls der Absorption des angeregten Zustandes sowie der Kationenabsorption zugeordnet werden.

Die Kationenabsorptionsbande des Hybridsystems **DTB-Pe-C3**/TiO_2 ist demnach ebenfalls rotverschoben gegenüber der Absorptionsbande des Kations von **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 (600 nm (2.07 eV) bzw. 570 nm (2.18 eV)). Aufgrund der Übereinstimmung der Lage mit der jeweiligen Absorptionsbande der Moleküle in Lösung sowie der Korrelation mit den Berechnungen der ungebundenen Moleküle in der Gasphase kann diesem Übergang für beide Systeme der $D_0 \rightarrow D_5$-Übergang zugeordnet werden (vgl. Abschn. 4.1.3).

Die Bereiche negativer Signalintensität bei den transienten Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich < 550 nm (2.21 eV) (**DTB-Pe-C3e**/TiO_2) bzw. < 570 nm (2.18 eV) (**DTB-Pe-C3**/TiO_2) können, wie bereits erläutert, zwei mögliche Ursachen haben: (i) stimulierte Emission und (ii) Ausbleichen des Grundzustandes. Eine Schwierigkeit bei der Zuordnung der Banden war, dass aufgrund der Begrenzung des Weißlichts auf den Bereich > 520 nm (< 2.38 eV) lediglich Ausläufer dieser Banden beobachtet werden konnten.

Auf der Basis der energetischen Lage der stationären Absorptionsbanden der Hybridsysteme **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 und **DTB-Pe-C3**/TiO_2 und der relativ langen Lebensdauer des negativen Signals (>> 2 ps) wird die negative Absorptionsbande dem Ausbleichen des Grundzustandes zugeordnet. Aufgrund der spektralen Lage der Fluoreszenzspektren in Lösung wird ferner angenommen, dass insbesondere für das **DTB-Pe-C3e**/TiO_2-Hybridsystem ebenfalls stimulierte Emission zu dem Signal beitragen kann.

Komplementäres Zeitverhalten von angeregtem Zustand und Kationengrundzustand

Zusätzlich zur energetischen Lage der einzelnen am Elektronentransfer beteiligten elektronischen Zustände (s.o.) geht aus Abb. 47 a-d (S. 113) direkt das komplementäre Zeitverhalten des angeregten Zustandes und der Grundzustandsabsorption des Kations für die beiden Hybridsysteme **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 und **DTB-Pe-C3**/TiO_2 hervor.[68] Innerhalb der Systemfunktion des Experiments (Kreuzkorrelation ≈ 50-100 fs, s. Abschn. 3.2.2, S. 52) wurde für beide Hybridsysteme der angeregte Zustand erzeugt. Demzufolge wurde bei sehr kurzen Verzögerungszeiten (z.B. t_{delay} = 20 fs) innerhalb des spektralen Bereichs des Weißlichtkontinuums lediglich der angeregte Zustand sowie das Ausbleichen des Grundzustandes detektiert. Durch Elektroneninjektion wird das Kation erzeugt, dessen Grundzustandspopulation in dem Maße zunahm, in dem die Population des angeregten Zustandes abnahm. Auffällig dabei war, dass sich nach Ende des Systempulses ($t_{delay} \geq$ 100 fs) die transienten Absorptionsspektren bei den verschiedenen Verzögerungszeiten in einem Punkt schneiden (sog. isosbestischer Punkt). Für die beiden Hybridsysteme **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 und **DTB-Pe-C3**/TiO_2 lag der isosbestische Punkt bei etwa 650 nm (1.91 eV) bzw. 625 nm (1.98 eV) (s. Abb. 47 b und d, S. 113).[68] Das Auftreten eines isosbestischen Punktes bedeutet, dass neben der Bildung des Kations keine weiteren Nebenreaktionen ablaufen, also aus dem angeregten Zustand durch Elektroneninjektion direkt das Kation gebildet wurde. Die sehr schnelle Elektroneninjektion im **DTB-Pe-C3**/TiO_2-Hybridsystem (τ_{inj} = 10 fs[9,12]) führte dazu, dass sich das Kation zwar aus dem angeregten Zustand bildete, aber schon bei sehr kleinen Verzögerungszeiten (innerhalb der Systemfunktion) eine Absorption des Kations beobachtet wurde (Abb. 47 d, S. 113). Dagegen entstand das Kation im **DTB-Pe-C3e**/TiO_2-Hybridsystem entsprechend der längeren Injektionszeit (τ_{inj} = 57 fs[9,12]) deutlich langsamer (Abb. 47 b). Auf die Dynamik der Elektroneninjektion wird in Abschn. 4.2.3 noch genauer eingegangen.

Hier konnte somit für die beiden Hybridsysteme **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 und **DTB-Pe-C3**/TiO_2 gezeigt werden, dass in Übereinstimmung mit den Beobachtungen für die ungebunden Moleküle in Lösung (Abschn. 4.1.1 und 4.1.2) die einzelnen am heterogenen Elektronentransfer beteiligten Zustände der an TiO_2 gebundenen Moleküle direkt anhand der transienten Absorptionsspektren nachweisbar waren: (i) der angeregte Zustand (AZ), (ii) der Grundzustand des Kations (Kation) sowie (iii) das Ausbleichen des Grundzustandes (GZ). Zusätzlich zeigte das Auftreten des isosbestischen Punktes zwischen der Absorptionsbande des angeregten Zustandes und des Kations bzw. das komplementäre Zeitverhalten dieser beiden Zustände, dass für die beiden Hybridsysteme **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 und **DTB-Pe-C3**/TiO_2 eindeutig Elektroneninjektion stattfand.

Eine weitere wichtige Erkenntnis, die für das Hybridsystem **DTB-Pe-C3**/TiO_2 gewonnen wurde, war die stärkere Überlagerung der Absorptionsbande des angeregten Zustandes mit der des Kations, die insbesondere durch die Rotverschiebung der Absorptionsbande des Kations und der Verbreiterung der Absorptionsbande des angeregten Zustandes zustande kam. Diese Überlagerung ist bei der Auswertung der Transienten zur Bestimmung der Injektionszeiten (Abschn. 4.2.3) zu berücksichtigen.

Einfluss der C-C-Doppelbindungskettenlänge auf die elektronischen Zustände in den DTB-Pe-Cx/TiO_2-Hybridsystemen

Bevor anhand der transienten Absorptionsspektren die Lage der elektronischen Zustände in den **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Hybridsystemen mit erweiterter Brücke (x = 5, 7 und 11) diskutiert wird, soll an dieser Stelle auf die Stabilität der **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Proben bei den transienten Absorptionsmessungen im UHV eingegangen werden.

Sämtliche in dieser Arbeit diskutierten **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Proben (x = 3e, 3, 5, 7 und 11) zeigten ein ähnliches Verhalten bzgl. der Signalintensität in Abhängigkeit von der Echtzeit der Messung: Nach anfänglichem, schnellen Intensitätsverlust innerhalb von etwa 5 bis 20 Minuten wurde nahezu ein Signalplateau erreicht, das für einige Stunden nur noch leicht an Intensität verlor. Exemplarisch ist das Erreichen des Plateaus, in dessen Bereich alle hier gezeigten Messungen durchgeführt wurden, in Abb. 48 für die Signalintensitäten des Grundzustandsausbleichens (λ_{pump}= 450 nm, λ_{probe}= 560 nm) für die beiden Hybridsysteme **DTB-Pe-C3**/TiO_2 sowie **DTB-Pe-C11**/TiO_2 gezeigt. Für diese Messungen wurde die Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Abtastpuls über den gesamten Echtzeitbereich nicht variiert.

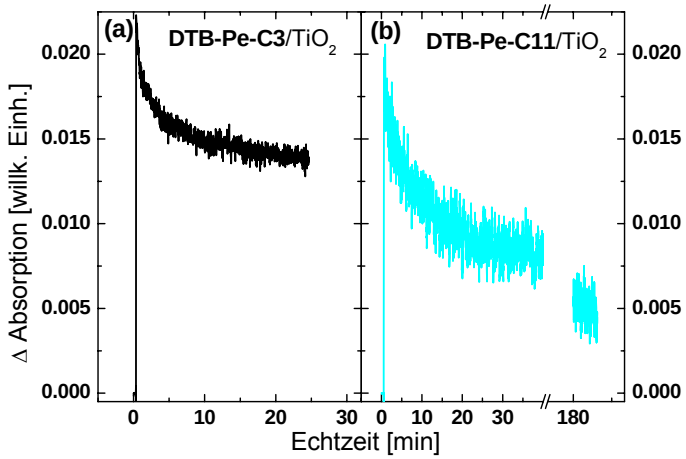


Abbildung 48. *Signalintensität (λ_{pump} = 450 nm, λ_{probe} = 560 nm) in Abhängigkeit von der Echtzeit der Messung bei konstanter Zeitverzögerung zwischen Anregungs- und Abtastpuls (t_{delay} = konstant) für die Hybridsysteme (a)* ***DTB-Pe-C3****/TiO_2 und (b)* ***DTB-Pe-C11****/TiO_2.*

Eine mögliche Erklärung für das anfängliche Absinken der Intensität des Signals ist, dass durch die Bestrahlung der Probe in der Vakuumkammer schwach gebundene oder verbliebene ungebundene Moleküle von der Oberfläche desorbierten bzw. das Chromophor für ein Teil der Moleküle irreversibel verändert wurde. Das lang anhaltende Intensitätsplateau zeigte für das Zeitfenster der transienten Absorptionsmessungen eine ausreichende Stabilität.

Für die Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 (x = 5, 7 und 11) mit zwei, drei und fünf C-C-Doppelbindungen in der Brücke werden in Abb. 49 die transienten 2D-Absorptionsspektren sowie die daraus gewonnenen transienten Absorptionsspektren gezeigt: Anhand des Vergleichs mit den stationären Absorptionsmessungen der drei Hybridsysteme **DTB-Pe-C5**/TiO_2, **DTB-Pe-C7**/TiO_2 und **DTB-Pe-C11**/TiO_2 (Abb. 45 b, S. 109) konnten die negativen Signalintensitäten dem Ausbleichen der Grundzustandsabsorption zugeordnet werden. Mit zunehmender C-C-Doppelbindungskettenlänge wurde dabei in Übereinstimmung mit den stationären Absorptionsspektren eine Rotverschiebung beobachtet (Abb. 49).

Die Zuordnung der Zustände für die Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 (x = 5, 7 und 11) im Bereich positiver Signalintensität in Abb. 49 gestaltete sich dagegen weitaus schwieriger: Bei dem **DTB-Pe-C5**/TiO_2-Hybridsystem wurde neben der transienten Absorption um 720 nm (1.72 eV) eine Schulter bei ca. 625 nm (1.98 eV) beobachtet (Abb. 49 b). Diese konnte durch Vergleich mit den transienten Absorptionsspektren des Hybridsystems **DTB-Pe-C3**/TiO_2 (Abb. 47 d, S. 113) als rotverschobene Absorptionsbande des Kations **[DTB-Pe-C5]+** interpretiert werden. Im Gegensatz zum Hybridsystem **DTB-Pe-C3e**/TiO_2, bei dem die Banden spektral einzeln auflösbar waren, tritt hier eine Überlagerung der Absorptionsbanden des angeregten Zustandes und des Kations auf, die sogar noch stärker als bei dem **DTB-Pe-C3**/TiO_2-Hybridsystem ist.

Durch den Vergleich der transienten Absorptionsspektren bei kurzen (innerhalb der Systemfunktion, z.B. t_{delay} = +20 fs) mit denen bei späten Verzögerungszeiten (z.B. t_{delay} = +500 fs) nimmt die Intensität der Schulter bei 625 nm (1.98 eV) relativ zu der Absorption bei 720 nm (1.72 eV) zu. Dies war ein direkter Hinweis darauf, dass auch für das **DTB-Pe-C5**/TiO_2-Hybridsystem Elektroneninjektion stattfand, da die Intensität bei ca. 625 nm aus dem Signal bei 720 nm erzeugt wurde. Eine detaillierte Analyse der zeitaufgelösten Messungen bei diesen Wellenlängen wird in Abschn. 4.2.3 vorgenommen.

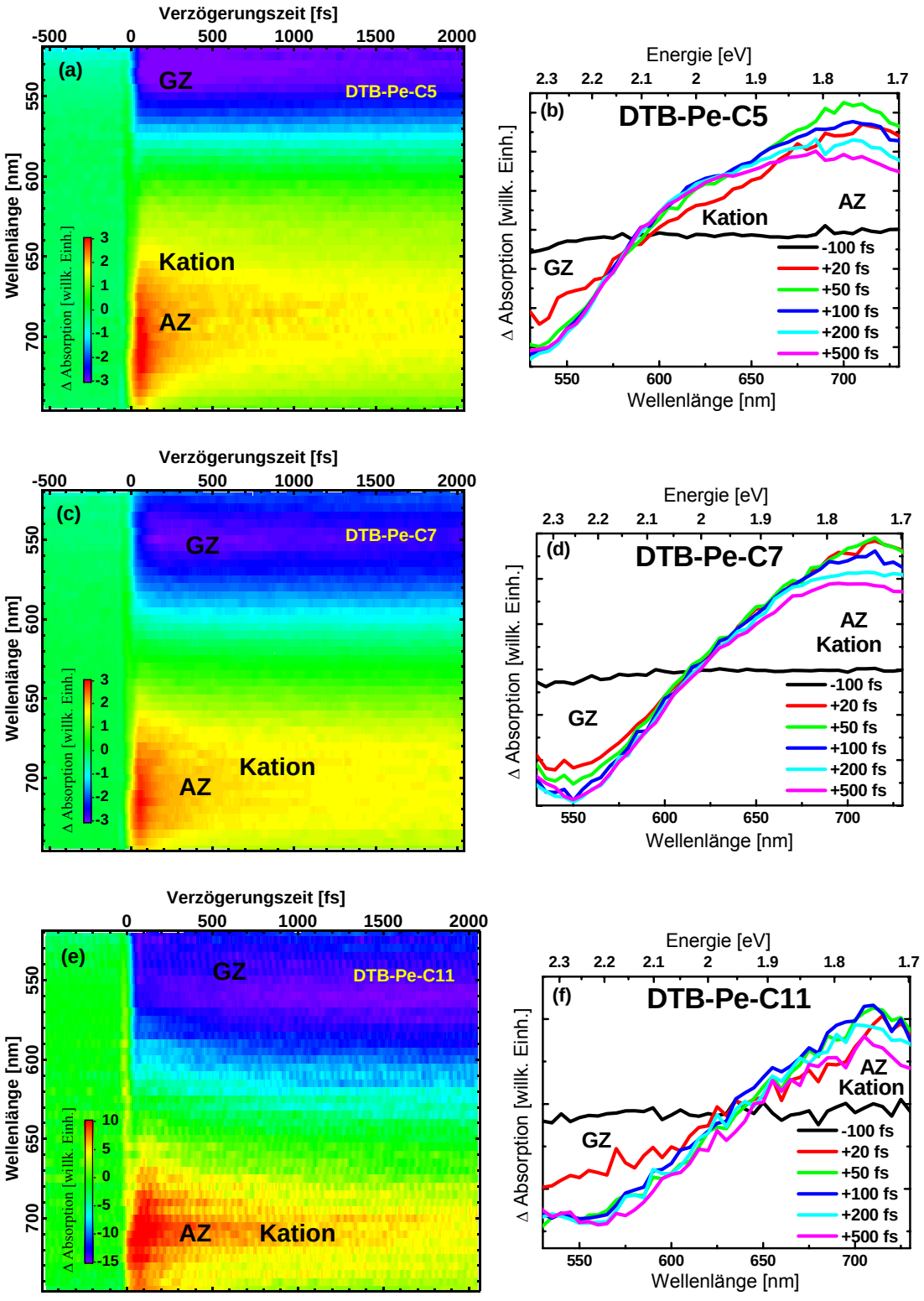


Abbildung 49. *Transiente 2D-Absorptionsspektren und transiente Absorptionsspektren bei verschiedenen Verzögerungszeiten der Hybridsysteme (a), (b)* ***DTB-Pe-C5****/TiO_2, (c), (d)* ***DTB-Pe-C7****/TiO_2 sowie (e), (f)* ***DTB-Pe-C11****/TiO_2 nach Anregung bei λ_{pump}= 450 nm und Detektion mit Weißlichtkontinuum (λ_{probe}= 520-750 nm) im UHV.*

Für die Zuordnung der beiden transienten Absorptionsbanden bei 625 und 720 nm für das Hybridsystem **DTB-Pe-C5**/TiO_2 sei daran erinnert, dass die Lage der Absorptionsbande für den angeregten Zustand der Verbindung **DTB-Pe-C5** in Lösung (s. Abb. 34, S. 82) mit der an der TiO_2-Oberfläche beobachteten übereinstimmt. Die Absorptionsbande für das Kation **[DTB-Pe-C5]+** konnte in Lösung dagegen nicht eindeutig bestimmt werden (s. Abschn. 4.1.2). Aus den Berechnungen für die Gasphase ging im Vergleich zu dem Kation **[DM-Pe-C3]+** für **[DM-Pe-C5]+** keine Änderung der energetischen Lage des $D_0 \rightarrow D_5$-Überganges für das Kation hervor (2.30 eV für beide Kationen, s. Tab. 5, S. 99), jedoch wies der $D_0 \rightarrow D_3$-Übergang eine größere Oszillatorstärke von ca. 0.146 bei einer Energie von 1.91 eV auf (ca. 0.4 eV niedriger). Die absoluten Werte weisen dabei relativ große Fehler auf, da die genaue Bestimmung der energetischen Lage der transienten Absorptionsbande des Hybridsystems wegen der Überlagerung der verschiedenen Banden schwierig ist und die quantenchemischen Berechnungen mit der semiempirischen Methode AM1 durchgeführt wurden.

Für das Hybridsystem **DTB-Pe-C5**/TiO_2 ist festzuhalten, dass eine Schulter bei 625 nm beobachtet wurde, die sich wie die Absorptionsbande des Kations der Hybridsysteme **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 und **DTB-Pe-C3**/TiO_2 aus der Absorptionsbande des angeregten Zustandes bildete, und deshalb der Absorption des Kations zugeordnet wird. Die Überlagerung der transienten Absorptionsspektren des angeregten Zustandes und der Absorption des Kations ist darüber hinaus eine mögliche Erklärung für die lange Lebensdauer der transienten Absorption im Wellenlängenbereich von ca. 650 nm (1.91 eV) bis 750 nm (1.65 eV) (Abb. 49 a).

Für die Hybridsysteme **DTB-Pe-C7**/TiO_2 und **DTB-Pe-C11**/TiO_2 wurde im gemessenen Spektralbereich neben dem Ausbleichen des Grundzustandes nur ein Bereich positiver Signalintensität beobachtet (Abb. 49 d bzw. f). Die Zuordnung dieses Bereichs zur Absorption zu einem bzw. zwei Zuständen (angeregter Zustand und Grundzustand des Kations) war nicht eindeutig möglich: Für die Verbindung **DTB-Pe-C7** konnte der angeregte Zustand in Lösung in dem Spektralbereich des verwendeten Weißlicht-kontinuums nicht beobachtet werden (s. Abschn. 4.1.2). Ähnliches gilt für das System **DTB-Pe-C11**/TiO_2, bei dem die beobachtete Absorptionsbande des angeregten Zustandes in Lösung bei 660 nm (1.88 eV) dem Hybridsystem nicht zugeordnet werden konnte (Abb. 35, S. 83).

Auf der Basis der transienten Absorptionsspektren aus Abb. 49 d und f können deshalb für die beiden Hybridsysteme **DTB-Pe-C7**/TiO_2 und **DTB-Pe-C11**/TiO_2 zwei Szenarien in Betracht gezogen werden: (i) Elektroneninjektion findet nach der Anregung durch den Pump-Puls statt oder (ii) es findet keine Elektroneninjektion in den Halbleiter statt. Diese beiden Möglichkeiten sollen im Folgenden diskutiert werden:

Beim ersten Szenario – Elektroneninjektion findet statt – können die transienten Absorptionsspektren aus Abb. 49 d und f wie folgt erklärt werden: Die Absorptionsbanden des Kations und des angeregten Zustandes verschieben sich im Vergleich zu den entsprechenden Banden der kürzerkettigen Hybridsysteme **DTB-Pe-C3**/TiO_2 und **DTB-Pe-C5**/TiO_2 zu niedrigeren Energien, in Analogie zur Verschiebung der Grundzustandsabsorptionsbande der neutralen Spezies. Dies führt zu einer Überlagerung der beiden Absorptionsbanden in den transienten Spektren. Aus dem angeregten Zustand wird durch Elektroneninjektion das Kation erzeugt. Die lange Lebensdauer der transienten Absorption im Bereich positiver Signalintensität kann auf die Kationenabsorption zurückgeführt werden.

Bei dem zweiten Szenario – Elektroneninjektion in den Halbleiter findet nicht statt – können die transienten Absorptionsspektren aus Abb. 49 d und f folgendermaßen interpretiert werden: Durch den Pump-Puls wird sowohl der Grundzustand depopuliert als auch der angeregte Zustand des Moleküls im Hybridsystem erzeugt. Ohne dass eine Elektroneninjektion aus dem angeregten Zustand in den Halbleiter stattfindet, relaxiert der angeregte Zustand, wobei sich der Grundzustand der neutralen Spezies regeneriert. Die lange Lebensdauer der transienten Absorption im Bereich positiver Signalintensität ist hier auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes zurückzuführen.

Die in Abschn. 4.1.3 diskutierten Untersuchungen der Molekülkationen in der Gasphase zeigten für **[DM-Pe-C7]+** sowie **[DM-Pe-C11]+** im Vergleich zu den kürzerkettigen Verbindungen, dass der erlaubte Charakter der Übergänge zu niedrigeren Dublettzuständen zunimmt (s. Tab. 5, S. 99). Dies bestätigt den für die Hybridsysteme **DTB-Pe-C3**/TiO_2 und **DTB-Pe-C5**/TiO_2 beobachteten Trend der Rotverschiebung des Kationenzustandes mit zunehmender C-C-Doppelbindungskettenlänge auch für die Hybridsysteme **DTB-Pe-C7**/TiO_2 und **DTB-Pe-C11**/TiO_2. Der $D_0 \rightarrow D_5$-Übergang, welcher der Kationenabsorption bei 600 nm (2.07 eV) für **[DTB-Pe-C3]+** zuzuordnen ist, senkt sich zwar nur um eine relativ geringe Energiedifferenz von 0.11 eV ab (2.30 eV für **[DM-Pe-C3]+** bzw. 2.19 eV für **[DM-Pe-C11]+**, s. Tab. 5, S. 99), jedoch nimmt der erlaubte Charakter von Übergängen zu niedrigeren Dublettzuständen deutlich zu, so besitzt beispielsweise der niedrigste Übergang ($D_0 \rightarrow D_1$) im Falle von **[DM-Pe-C11]+** bei einer Energie von 1.02 eV eine Oszillatorstärke von 0.28. Die Berechnungen der Moleküle in der Gasphase bzw. ihrer Kationen liefern somit Hinweise, dass sich die elektronischen Zustände mit zunehmender C-C-Doppelbindungskettenlänge deutlich rotverschieben.

Es gibt zwei wesentliche Argumente, die die Annahme stützen, dass Elektroneninjektion tatsächlich stattfindet: Zum einen wird für sämtliche untersuchte Hybridsysteme der $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang angeregt, der hauptsächlich der HOMO-LUMO-Konfiguration zuzurechnen ist (Abschn. 4.1.3), und dessen sinkende Energiedifferenz auf einer leichten

Anhebung der HOMO-Energie beruht. Da auch das LUMO-Niveau (zwar nur sehr gering) angehoben wird, erscheint die Annahme einer leichten Anhebung des injizierenden Zustandes im Vergleich zur Position der Leitungsbandkante des Halbleiters plausibel, so dass keine zusätzliche Energiebarriere für den HET für die Hybridsysteme mit langen Brücken zu erwarten wäre. Zum anderen wurde in den Experimenten zur Bestimmung der Injektionsdynamik immer dieselbe Anregungsenergie (λ_{pump}= 450 nm (2.76 eV)) verwendet, was bei ultraschnellem Elektronentransfer für eine größere Wahrscheinlichkeit der Injektion aus höher angeregten Schwingungszuständen spricht.

Trotz dieser Argumente für das Stattfinden von Elektroneninjektion konnte ein eindeutiger Nachweis für die Hybridsysteme **DTB-Pe-C7**/TiO_2 und **DTB-Pe-C11**/TiO_2 anhand der transienten Absorptionsspektren in dem untersuchten Spektralbereich nicht erbracht werden. Fest steht jedoch, dass der Modellcharakter des Perylens, insbesondere die separate Beobachtung der Absorptionsbanden für den Elektronentransfer, durch die Ausdehnung des Systems mit den konjugierten C-C-Doppelbindungsketten eingeschränkt wird. Bei der weiteren Analyse der zeitaufgelösten Messungen ist daher die Überlagerung der Absorptionsbanden zu berücksichtigen.

Schlussfolgerungen

Anhand der im UHV gemessenen transienten 2D-Absorptionsspektren war es für die Hybridsysteme **DTB-Pe-C3e**/TiO_2, **DTB-Pe-C3**/TiO_2 und **DTB-Pe-C5**/TiO_2 möglich, die verschiedenen spektralen Bereiche den einzelnen an der Elektroneninjektion beteiligten Zuständen zuzuordnen. Der angeregte Zustand, aus dem die Elektroneninjektion unter Bildung des Kations erfolgt, wird bei ca. 700-720 nm (1.77-1.72 eV) beobachtet. Dies konnte anhand des komplementären Zeitverhaltens der beiden Absorptionsbanden (Absorption des angeregten Zustandes des neutralen Moleküls und des Kationengrundzustandes) sowie durch das Auftreten eines isosbestischen Punktes gezeigt werden.

Ferner tritt mit zunehmender Anzahl von C-C-Doppelbindungen in der Brücke eine Verschiebung der Kationenabsorptionsbande zu niedrigeren Energien auf. Dadurch überlagern sich die für das Hybridsystem **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 spektral gut separierten Absorptionsbanden des Kationengrundzustandes und des angeregten Zustandes für die Hybridsysteme **DTB-Pe-C3**/TiO_2 und **DTB-Pe-C5**/TiO_2 stärker, so dass bei letzterem die Absorption des Kations lediglich als Schulter zu beobachten ist.

Für die beiden Hybridsysteme **DTB-Pe-C7**/TiO_2 und **DTB-Pe-C11**/TiO_2 konnten im spektralen Bereich des verwendeten Weißlichtkontinuums (520-750 nm (2.38-1.65 eV)) die beiden Absorptionsbanden des angeregten Zustandes und des Kations nicht separat aufgelöst werden. In Analogie zum beobachteten Trend einer Rotverschiebung der

Kationenabsorption bei den Hybridsystemen **DTB-Pe-C3e**/TiO_2, **DTB-Pe-C3**/TiO_2 und **DTB-Pe-C5**/TiO_2 wird auch bei diesen Hybridsystemen eine signifikante Überlagerung der beiden transienten Absorptionsbanden vermutet.

Mit zunehmender C-C-Doppelbindungskettenlänge in der Brücke zeigte die transiente Absorptionsbande mit negativer Signalintensität für die Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 (x = 3, 5, 7, 11) eine systematische Rotverschiebung, die auch schon in den stationären Absorptionsspektren beobachtet werden konnte.

Die Limitierung des Modellcharakters des Perylengrundchromophors für die Untersuchung der Elektroneninjektion zeigt sich mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette anhand der abnehmenden spektralen Separierbarkeit der Absorptionsbanden des angeregten Zustandes und des Kations.

4.2.3. Injektionsdynamik und Rekombination

In diesem Abschnitt werden auf der Grundlage der in Abschn. 4.2.2 ermittelten spektralen Lage der verschiedenen am heterogenen Elektronentransfer beteiligten Zustände die Injektionsdynamik und die Rekombination diskutiert. Zur detaillierten Auswertung der aus den transienten 2D-Absorptionsspektren gewonnenen Transienten wird zuerst ein Fitmodell für die Injektionsdynamik vorgestellt, welches die im vorherigen Abschnitt diskutierte Überlagerung der Zustände des Kations und des angeregten Zustandes der neutralen Spezies berücksichtigt. Anschließend wird dieses Modell für die untersuchten Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 zur Bestimmung der Zeitkonstanten verwendet. Auf der Grundlage der Transienten des Grundzustandsbleichens wird abschließend für die Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 (x = 3, 7 und 11) der Einfluss der Länge der C-C-Doppelbindungskette in der Brücke auf die Rekombination diskutiert.

Ratenmodell zur Auswertung der Injektionsdynamik

Die Dynamik der Injektion kann prinzipiell für spektral separierte Übergänge aus den Transienten des angeregten Zustandes, der stimulierten Emission (Zerfall der Population) sowie der Intrabandabsorption der injizierten Elektronen im Leitungsband des Halbleiters und der Kationenabsorption (Anstieg der Population) bestimmt werden. Für die hier untersuchten Hybridsysteme wurden die Injektionszeiten aus den Transienten (Schnitte der 2D-Spektren aus Abschn. 4.2.2) der Kationenabsorptionsbande sowie der Absorptionsbande des angeregten Zustandes bzw. aus der Überlagerung dieser beiden Zustände gewonnen. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Injektionszeiten wird hier anhand des **DTB-Pe-C3e**/TiO_2-Hybridsystems erläutert.

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Elektroneninjektion wurden Ratengleichungen verwendet. Für eine bessere Übersichtlichkeit ist ein gegenüber Abb. 46 (S. 111) vereinfachtes Schema zur Beschreibung des Ratenmodells in Abb. 50 dargestellt:

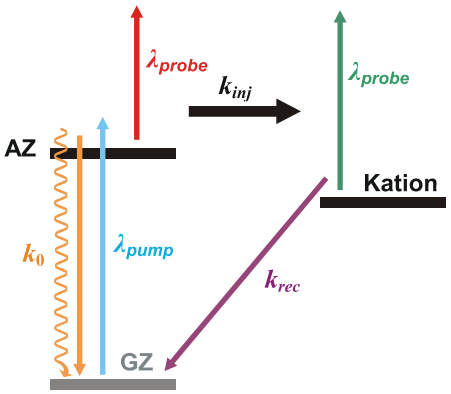


Abbildung 50. *Schema zur Veranschaulichung des Ratenmodells zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Elektroneninjektion* k_{inj}.

Durch den Pump-Puls kommt es zur Besetzung des angeregten Zustandes der neutralen Spezies. Elektroneninjektion (k_{inj}) führt zur Besetzung des elektronischen Grundzustandes des Kations (und zu injizierten Elektronen im Leitungsband) sowie zu einem Zerfall der Population des angeregten Zustandes. Weitere Möglichkeiten, die zum Zerfall des angeregten Zustandes beitragen können, sind strahlungslose bzw. strahlende Desaktivierungsprozesse, die in der Geschwindigkeitskonstante k_0 zusammengefasst sind (vgl. auch Abschn. 2.1.3, S. 13). Das Kation zerfällt aufgrund von Rekombination mit k_{rec} (mit Elektronen aus dem Halbleiter).

Entsprechend diesem Modell können folgende Ratengleichungen formuliert werden:[68,171]

$$I(t) = \frac{1}{w\sqrt{\pi/2}} \cdot e^{-4\ln(2)\cdot\frac{(t-t_0)^2}{w^2}} \tag{46}$$

$$\frac{dN_{AZ}}{dt} = A \cdot I(t) - k_{inj} N_{AZ} - k_0 N_{AZ} \tag{47}$$

$$\frac{dN_{Kation}}{dt} = k_{inj} N_{AZ} - k_{rec} N_{Kation} \tag{48}$$

In den Gl. 46-48 ist $I(t)$ die instantane Intensität des Systempulses (Antwortfunktion, *engl.* response function). t_0 ist der sog. Zeitnullpunkt (d.h. die Verzögerungszeit zwischen dem Pump- und dem Probe-Puls ist: $t_{Delay} = 0$) und w ist die Halbwertsbreite (FWHM) der Systemfunktion. N_{AZ} und N_{Kation} geben die Besetzung des angeregten Zustandes bzw. des Grundzustandes des Kations an. Die Geschwindigkeitskonstanten der Elektroneninjektion und der Rekombination entsprechen dabei den reziproken Zeitkonstanten: $k_{inj} = 1/\tau_{inj}$ bzw. $k_{rec} = 1/\tau_{rec}$.

Die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_{inj} und k_0 in Gl. 47 unterscheiden sich stark: Für das Hybridsystem **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 wurde in früheren Untersuchungen für k_{inj} ein Wert von 1/(58 fs) = $6 \cdot 10^{14}$ s^{-1} bzw. für k_0 der ungebundenen Moleküle in Lösung von 1/(3.7 ns) = $3 \cdot 10^8$ s^{-1} ermittelt.[9,12] Zusätzlich wurden in den beiden Abschn. 4.1.1 und 4.1.2 für die ungebundenen Moleküle in Lösung stark abnehmende Fluoreszenzquantenausbeuten mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette gefunden, die anhand der Verbindung **DTB-Pe-C11** mit einer abnehmenden Lebensdauer des angeregten Zustandes korreliert werden konnten. Dadurch nimmt zwar auch die Geschwindigkeitskonstante k_0 zu (1/(30 ps) = $3 \cdot 10^{10}$ s^{-1}), jedoch ist sie selbst im Falle der kürzesten Lebensdauer des angeregten Zustandes noch 2 Größenordnungen kleiner als die Geschwindigkeitskonstante der Elektroneninjektion. Auf dieser Grundlage (Annahme $k_{inj} \gg k_0$) vereinfacht sich Gl. 47 zu:

$$\frac{dN_{AZ}}{dt} = A \cdot I(t) - k_{inj} N_{AZ} \quad . \tag{49}$$

Die spektrale Überlagerung der transienten Absorptionsbanden der **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Hybridsysteme, die im vorhergehenden Abschnitt (4.2.2) diskutiert wurde, muss bei der Auswertung der Transienten im Spektralbereich von ca. 580 bis 750 nm zur Bestimmung der Injektionszeiten berücksichtigt werden. In Gl. 50 wird den Beiträgen der Signale des Kations S_{Kation} und des angeregten Zustandes S_{AZ} zum gemessenen Signal S_{ges} Rechnung getragen, indem die analytischen Lösungen der Ratengleichungen 48 und 49 summiert werden und ein Mischungsfaktor γ eingeführt wird.

$$S_{ges} = S_{Kation} + S_{AZ} = A_{Kation} \cdot (1-\gamma) \cdot \left(e^{-\frac{t}{\tau_{rec}}} - e^{-\frac{t}{\tau_{inj}}} \right) + A_{AZ} \cdot \gamma \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{inj}}} \tag{50}$$

Bei γ = 0 wird nur der Kationenzustand berücksichtigt, bei γ = 1 nur der angeregte Zustand. A_{Kation} und A_{AZ} geben die Amplituden der Signale der beiden Zustände an. Für das Fitten der Transienten wurde diese Superposition der analytischen Lösungen ferner mit der gaussförmigen Systemfunktion $I(t)$ gefaltet.

In Abb. 51 a-c sind die Transienten der Kationenabsorption des Hybridsystems **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 bei den Wellenlängen λ_{probe} = 560, 580 bzw. 600 nm (Anregung durch den Pump-Puls bei ca. 450 nm) dargestellt, welche aus den 2D-Absorptionsspektren (Abschn. 4.2.2) gewonnen wurden. Es werden sowohl die gemessenen Daten als auch die Fitkurve nach dem oben beschriebenen Modell gezeigt. In Abb. 51 d ist die entsprechende Transiente des angeregten Zustandes bei der Wellenlänge 715 nm dargestellt. Der jeweils angegebene Mischungsfaktor γ ist dabei für die Transiente im Maximum der Kationenabsorption (λ_{probe} = 580 nm) am kleinsten (γ = 0), d.h. es wurde bei diesem Fit lediglich die Absorption des Kations berücksichtigt. Dies steht im Einklang mit der guten spektralen Separierbarkeit der Absorptionsbande des Kations und des angeregten Zustandes für dieses Hybridsystem (vgl. Abschn. 4.1.2 und 4.2.2). Für die Wellenlänge λ_{probe} = 560 nm ist der Faktor γ ebenfalls sehr klein (0.06), während bei der energieärmeren Wellenlänge von λ_{probe} = 600 nm der Fitparameter zu γ = 0.21 bestimmt wurde. Die auf diese Weise aus dem Anstieg der Transienten ermittelte Injektionszeit τ_{inj} betrug dabei für die drei Wellenlängen jeweils 105-110 fs. Im Gegensatz dazu war der Mischungsfaktor bei der Wellenlänge λ_{probe} = 715 nm, die für dieses Hybridsystem dem Maximum der Absorptionsbande des angeregten Zustandes entspricht, mit 0.84 wesentlich größer. Die Injektionszeit, die bei dieser Transienten daher hauptsächlich aus dem Zerfall des Signals des angeregten Zustandes bestimmt wurde, betrug dabei 120 fs. Die aus den Schnitten der Kationenabsorptionsbande bzw. aus der Absorptionsbande des

angeregten Zustandes ermittelten Injektionszeiten stimmen damit weitestgehend überein. Die Rekombinationszeit τ_{rec} war für sämtliche in Abb. 51 gezeigte Transienten deutlich größer als 5 ps. Eine Abschätzung ist auf dieser für die Messung der Injektion gewählten Zeitskala nicht sinnvoll. Die Rekombination wird ab S. 130 genauer diskutiert.

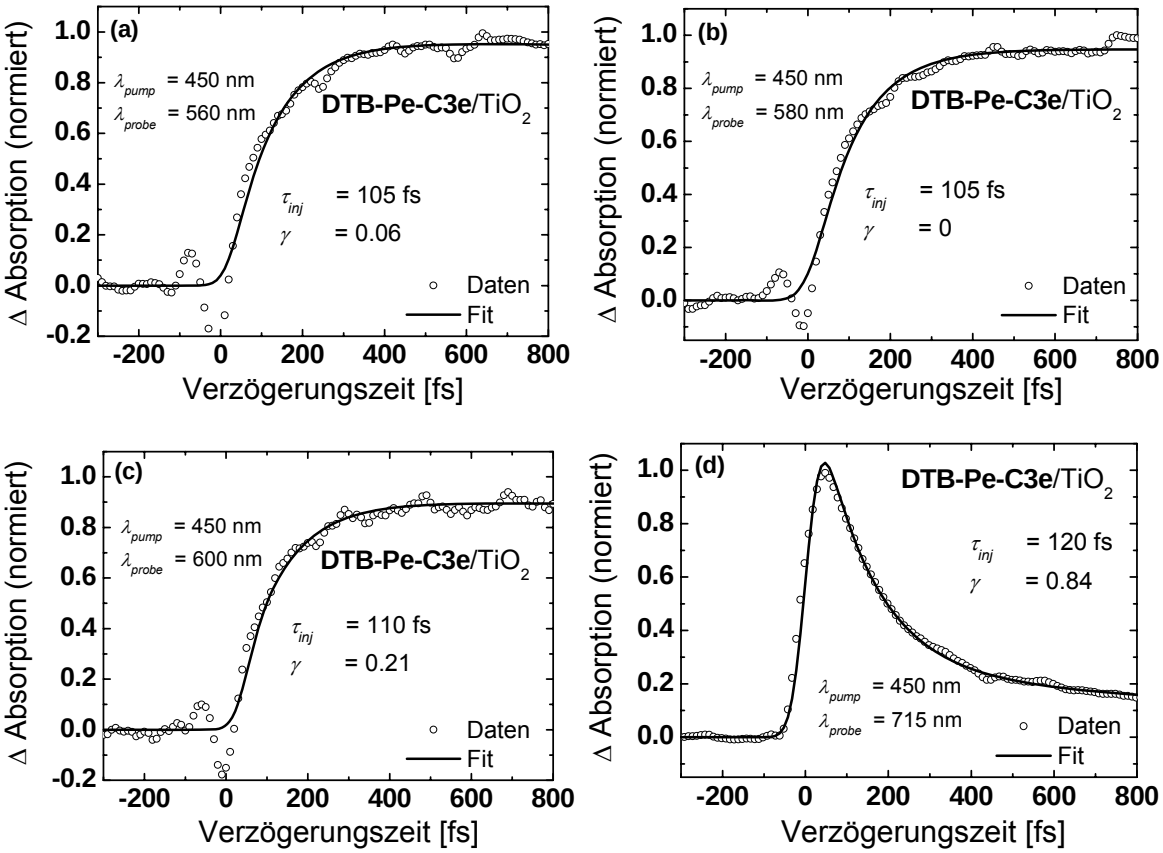


Abbildung 51. *Transienten des Hybridsystems* ***DTB-Pe-C3e****/TiO_2 nach Anregung bei 450 nm im UHV. Als Probe-Puls wurde das Weißlichtkontinuum verwendet. Dargestellt sind Schnitte bei verschiedenen Probe-Wellenlängen: Absorption (a-c) des Kations bei 560, 580 bzw. 600 nm, (d) des angeregten Zustandes bei 715 nm.*

Zur Abschätzung der Genauigkeit der hier ermittelten Injektionszeit werden die aus den Transienten in Abb. 51 bestimmten Werte sowohl mit den eigenen Messungen mit höherer Zeitauflösung als auch mit bisherigen Untersuchungen[9] an diesem Hybridsystem verglichen:

Die Transiente der Kationenabsorption des Hybridsystems **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 wurde nach Anregung mit dem Pump-Puls bei ca. 440 nm und bei einer Probe-Wellenlänge von ca. 560 nm (komprimierter NOPA II-Puls, s. Abschn. 3.2.2) detektiert (Abb. 52 a). Die für diese Messung bestimmte Kreuzkorrelation (CC) des Pump- und Probe-Pulses betrug ca. 35 fs (FWHM). Das mittels einer SiC-Diode ermittelte Kreuzkorrelationssignal war dabei annähernd gaussförmig (Abb. 52 b). Die durch den Fit der Transienten des Kationensignals mit der hohen Zeitauflösung bestimmte Injektionszeit betrug 65 (±10) fs. Dies steht in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen dieses Hybridsystems, bei

denen eine Injektionszeit von τ_{inj} = 58 fs ermittelt wurde.[9,10] Die Ursachen des Unterschiedes (< Faktor 2) zwischen der mit hoher Zeitauflösung bestimmten Injektionszeit (τ_{inj} = 65 fs) und der aus den Schnitten der transienten 2D-Absorptionsspektren gewonnenen Injektionszeit (ca. 110 fs) werden im Folgenden diskutiert.

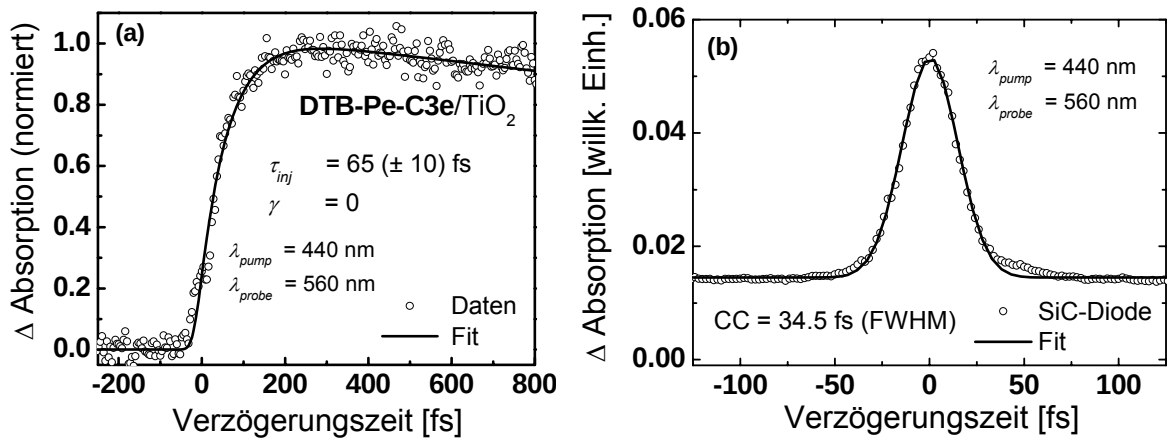


Abbildung 52. *(a) Transiente des Hybridsystems* ***DTB-Pe-C3e****/TiO_2 nach Anregung bei 440 nm und bei der Probe-Wellenlänge 560 nm (komprimierte NOPA-Pulse) im UHV. (b) Kreuzkorrelationssignal der beiden für (a) verwendeten Pulse, gemessen mit einer SiC-Diode.*

Eine wesentliche Ursache für die Diskrepanz zwischen den Injektionszeiten ist die Verzerrung des Signals durch einen relativ großen Beitrag des sog. kohärenten Artefaktes[175] (Kreuzphasenmodulation). Diese Modulation auf dem Signal im Bereich der Kreuzkorrelation erschwert einen genauen Fit der Anstiegszeiten, wie in Abb. 51 a-c ersichtlich ist. Im Falle der in Abb. 52 a gezeigten Messung ist das kohärente Artefakt dagegen wesentlich kleiner, da die Laserapparatur speziell für diese Pump- und Probe-Wellenlängen optimiert wurde (z.B. die Foki der Pulse) und die Signalintensität höher war. Zusätzlich zu der geringeren Statistik der Messungen aus Abb. 51 gegenüber der in Abb. 52 a gezeigten, ist ein weiterer wesentlicher Unterschied die Systemfunktion selbst und die Bestimmung der Systemfunktion: Für nahezu symmetrische Kreuzkorrelationen (z.B. Abb. 52 b) zeigten die beiden Methoden zur Ermittlung der Systempulse mittels SiC-Diode und Rutil-Einkristall eine gute Übereinstimmung. Unsymmetrische Kreuzkorrelationen, wie sie bei Verwendung eines sehr kurzen Pump-Pulses und des Weißlichtkontinuums als Probe-Puls auftraten, können jedoch mittels der Zweiphotonen-Absorption im Rutil-Einkristall nicht genau ermittelt werden, da die Zeitauflösung und der Zeitnullpunkt aus dem Anstieg des Signals bestimmt wird. Dies bedeutet, dass die mit Hilfe des Rutil-Einkristalls ermittelten Kreuzkorrelationen von ca. 40-100 fs niedriger sind, als die reale Systemfunktion und die tatsächliche Zeitauflösung des Experimentes wahrscheinlich etwas geringer war.

Injektionsdynamik der DTB-Pe-Cx/TiO_2-Hybridsysteme

Für die Auswertung der Transienten des Kations, des angeregten Zustandes bzw. der Überlagerung dieser beiden Zustände wurde für die Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 (x = 3, 5, 7 und 11) das oben beschriebene Fitmodell verwendet.

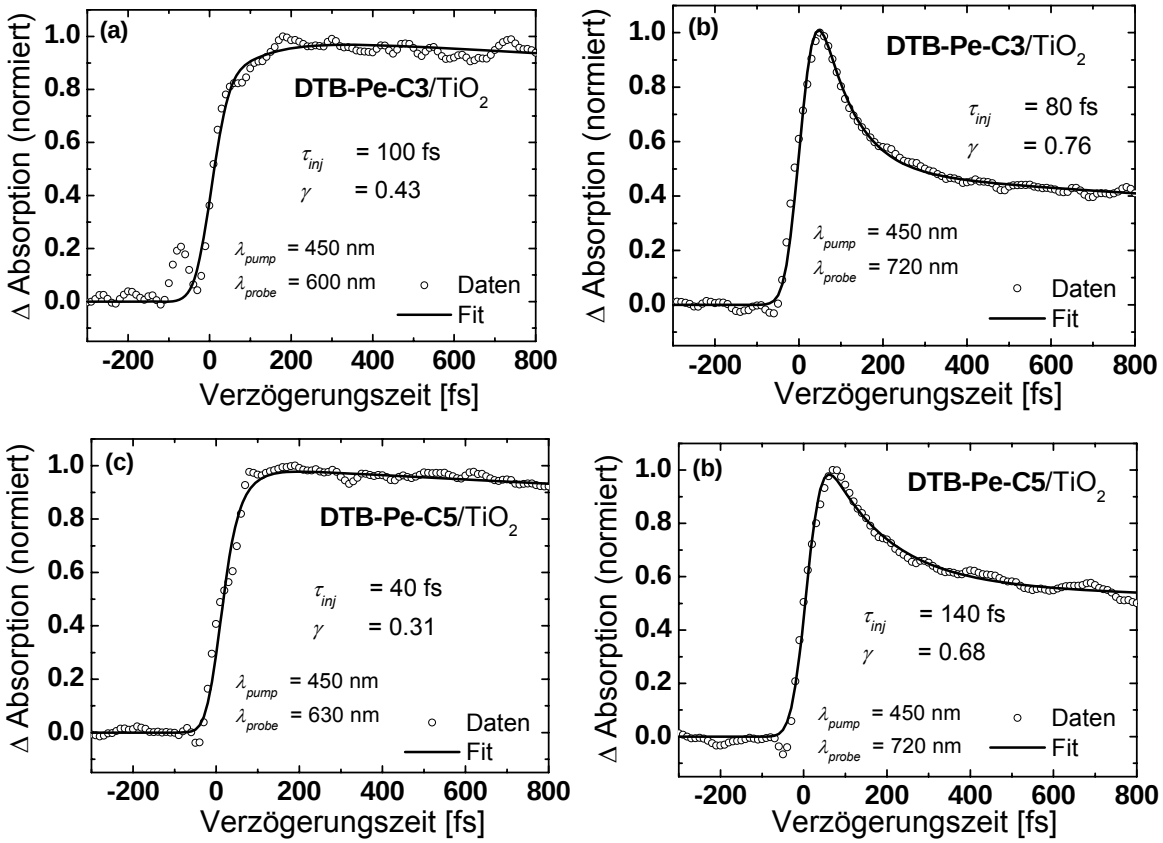


Abbildung 53. *Transienten der* ***DTB-Pe-C3****/TiO_2- und* ***DTB-Pe-C5****/TiO_2-Hybridsysteme nach Anregung bei 450 nm im UHV. (a) und (c): Die Probe-Wellenlänge entspricht der maximalen Absorption der Kationenabsorptionsbande. (b) und (d): Die Probe-Wellenlänge entspricht der maximalen Absorption des angeregten Zustandes.*

In Abb. 53 werden die Transienten bei 600 und 720 bzw. 630 und 720 nm für die beiden Hybridsysteme **DTB-Pe-C3**/TiO_2 sowie **DTB-Pe-C5**/TiO_2 gezeigt (Schnitte der 2D-Spektren aus Abb. 47 c, S. 113, und Abb. 49 a, S. 118). Die gewählten Probe-Wellenlängen entsprechen dabei den Maxima der Kationenabsorptionsbande bzw. des angeregten Zustandes des jeweiligen Hybridsystems. Insbesondere bei dem Hybridsystem **DTB-Pe-C5**/TiO_2 sind diese transienten Absorptionsbanden stark überlagert (s. Abschn. 4.2.2). Die unter Verwendung des oben beschriebenen Fitmodells ermittelten Injektionszeiten betragen dabei 100 bzw. 80 fs (**DTB-Pe-C3**/TiO_2) sowie 40 bzw. 140 fs (**DTB-Pe-C5**/TiO_2). Die große Diskrepanz zwischen den beiden Werten für das Hybridsystem **DTB-Pe-C5**/TiO_2 steht vermutlich im Zusammenhang mit den schon beschriebenen Effekten der starken Überlappung der transienten Absorptionsbanden des angeregten Zustandes und des Kations sowie der Verzerrung des Signals durch das kohärente Artefakt.

In Analogie zur am Beispiel des Hybridsystems **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 erläuterten Limitierung der genauen Zeitauflösung der Injektionszeiten für den Bereich bis etwa 120 fs können die Injektionszeiten der beiden Hybridsysteme **DTB-Pe-C3**/TiO_2 und **DTB-Pe-C5**/TiO_2 hier lediglich als < 120 fs angegeben werden. Wahrscheinlich sind die Injektionszeiten sogar deutlich kürzer. So wurde in früheren Untersuchungen für das Hybridsystem **DTB-Pe-C3**/TiO_2 eine Injektionszeit von ca. 10 fs ermittelt.[9] Eine ähnliche Injektionszeit (τ_{inj} = 13 fs) wurde mittels zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie an dem gleichen auf einem Rutil-Einkristall chemisch gebundenen Molekül bestimmt.[10]

Für die beiden Hybridsysteme **DTB-Pe-C7**/TiO_2 sowie **DTB-Pe-C11**/TiO_2 werden die Transienten bei 720 nm in Abb. 54 gezeigt. Bei dieser Probe-Wellenlänge überwiegt die Absorption des angeregten Zustandes, es wird jedoch eine Überlagerung mit der Kationenabsorptionsbande angenommen (Abschn. 4.2.2). Die aus den beiden Transienten ermittelten Injektionszeiten betragen 140 bzw. 170 fs.

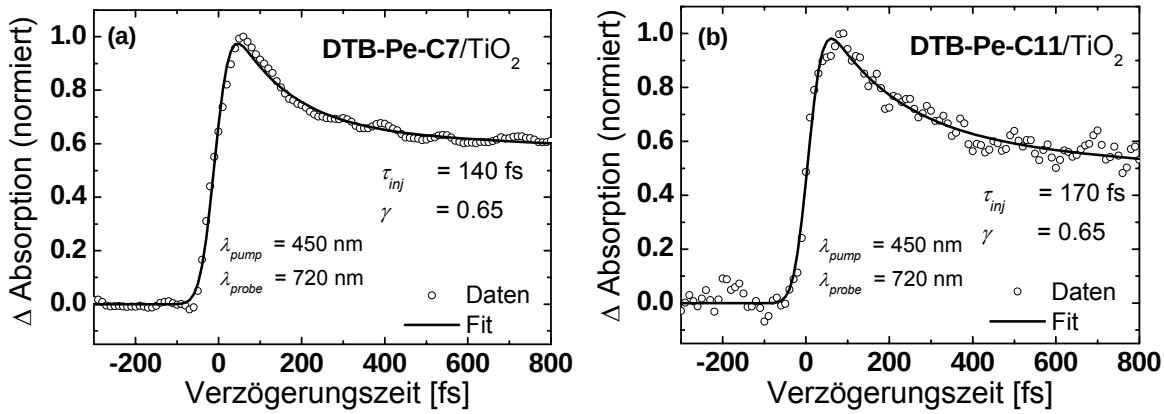


Abbildung 54. *Transienten der (a) **DTB-Pe-C7**/TiO_2- und (b) **DTB-Pe-C11**/TiO_2-Hybridsysteme nach Anregung bei 450 nm im UHV. Exemplarisch werden die Transienten der Probe-Wellenlänge λ_{probe} = 720 nm gezeigt, bei der für diese Hybridsysteme eine starke Überlagerung der Absorption des angeregten Zustandes und der des Kations angenommen wird.*

Ein Vergleich der Injektionszeiten, die aus der Überlagerung der Absorptionsbanden des angeregten Zustandes und des Kationenzustandes bei der Probe-Wellenlänge von 720 nm bestimmt wurden, zeigt mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette einen leicht ansteigenden Trend der Injektionszeiten (Werte der Fits: 80, 140, 140 und 170 fs für **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 mit x = 3, 5, 7 und 11). Sämtliche untersuchte Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 zeigten damit ultraschnelle Injektionszeiten von < 200 fs.

Generelle Aspekte der Rekombination

Bei dem Prozess der Elektroneninjektion aus dem angeregten Zustand der auf der Halbleiteroberfläche chemisch gebundenen Moleküle in das Leitungsband des TiO_2 findet eine Ladungstrennung statt. Nach erfolgter Elektroneninjektion stellt die Rückreaktion, d.h. die Rekombination von Elektronen aus dem Halbleiter mit den Farbstoffmolekülkationen, für die hier im Vakuum untersuchten Hybridsysteme den einzigen Regenerationskanal des neutralen Farbstoffmoleküls dar. In photovoltaischen Anwendungen des heterogenen Elektronentransfers dagegen, z.B. in der Farbstoffsolarzelle, ist diese Art der Regeneration des neutralen Farbstoffmoleküls ein Verlustmechanismus, der in Konkurrenz zum Ladungstransport steht und für die Anwendung zu minimieren ist.

Auf wichtige Einflussfaktoren der Rekombination wurde bereits in Abschn. 3.1.3 (ab S. 39) eingegangen. Die Untersuchung der Rekombination in den Hybridsystemen **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 in Abhängigkeit von der Struktur der Farbstoffe wird im folgenden Unterabschnitt (ab S. 131) beschrieben. Dabei wurde die Rekombinationsdynamik anhand der transienten Absorption des Grundzustandsausbleichens verfolgt. Neben dem Ausbleichen des Grundzustandes wird zur Untersuchung der Rekombination mittels zeitaufgelöster Spektroskopie häufig der Zerfall der Kationenabsorption des Farbstoffmoleküls herangezogen.[9,64,77,146,161] In beiden Fällen, Zerfall der Kationenabsorption und Regeneration des Grundzustandes, wird die Rekombination anhand des Farbstoffmoleküls beobachtet, d.h. es werden nur indirekt Informationen über die Prozesse des Elektrons innerhalb des Halbleiters erhalten. Die Vielzahl möglicher Prozesse der injizierten Elektronen im Halbleiter werden hier kurz anhand der schematischen Darstellung in Abb. 55 erläutert:

Die in den Halbleiter injizierten Elektronen können im Halbleiter eine Vielzahl von Prozessen durchlaufen. Die „heißen“ injizierten Elektronen im Leitungsband des Halbleiters thermalisieren entweder in Zustände nahe des Leitungsbandminimums (A) oder in Störstellen innerhalb der Bandlücke (B). Diese können Oberflächen- oder Volumenzustände sein. Die aus den möglichen Rekombinationskanälen der Elektronen im Halbleiter resultierenden unterschiedlichen Zeitkonstanten k_{recx} sind in Abb. 55 durch die verschiedenen Pfeile (grün) symbolisiert. Durch die Vielzahl an Rekombinationskanälen wird der weite Bereich der beobachteten Zeitkonstanten für die Rekombinationsdynamik verständlich (einige hundert Femtosekunden bis einige Sekunden).[8,9,64,75,146,160]

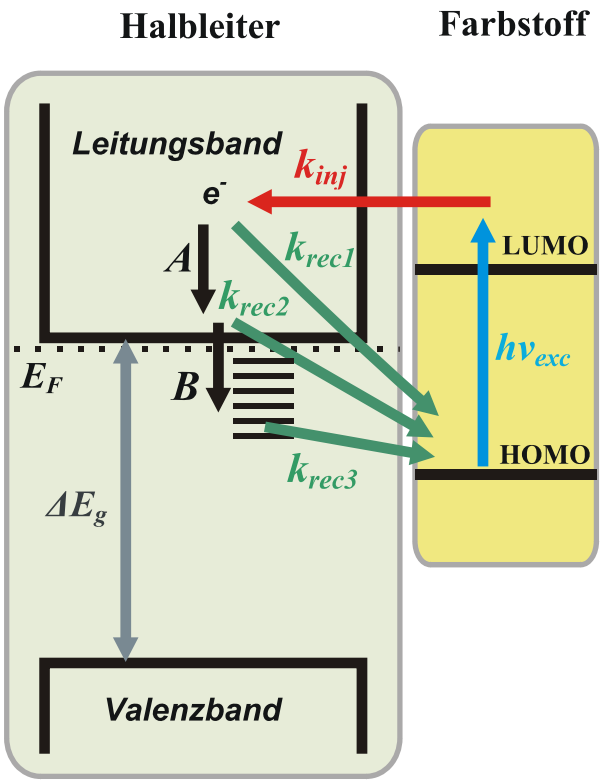


Abbildung 55. *Schematische Veranschaulichung einiger möglicher Rekombinationskanäle nach lichtinduzierter Elektroneninjektion. Rekombination mit dem Farbstoffkation kann z.B. mit nicht-thermalisierten Elektronen (k_{rec1}), nach oder während der Thermalisierung (A) der Elektronen (k_{rec2}) oder mit Elektronen aus Störstellen innerhalb der Bandlücke des Halbleiters erfolgen (k_{rec3}) (nach oder während Thermalisierung B).*

Rekombinationsdynamik in Abhängigkeit von der C-C-Doppelbindungskettenlänge in den DTB-Pe-Cx/TiO_2-Hybridsystemen

Die Rekombinationsdynamik kann mittels zeitaufgelöster Spektroskopie prinzipiell anhand des Zerfalls der Kationenabsorption, der Regeneration des Grundzustandsausbleichens sowie der Intrabandabsorption der injizierten Elektronen untersucht werden (vgl. Abb. 46, S. 111). Die spektrale Überlagerung der Absorptionsbande des Kations mit der des angeregten Zustandes für die hier untersuchten Hybridsysteme schränkt eine Beobachtung der Rekombinationsdynamik anhand des Zerfalls der Kationenabsorption stark ein. Da außerdem eine selektive Beobachtung der Intrabandabsorption der Elektronen im Halbleiter in dem verwendeten Spektralbereich des Weißlichtkontinuums (520-750 nm) nicht möglich ist, wurde die Rekombination hier durch Messung der Signale für das Ausbleichen des Grundzustandes untersucht. In Abb. 56 ist die Lage der gewählten Anregungs- und Abtastwellenlänge im Vergleich zu den stationären Grundzustandsabsorptionen der drei Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 (x = 3, 7 und 11) mit einer, drei bzw. fünf C-C-Doppelbindungen in der Brücke veranschaulicht.

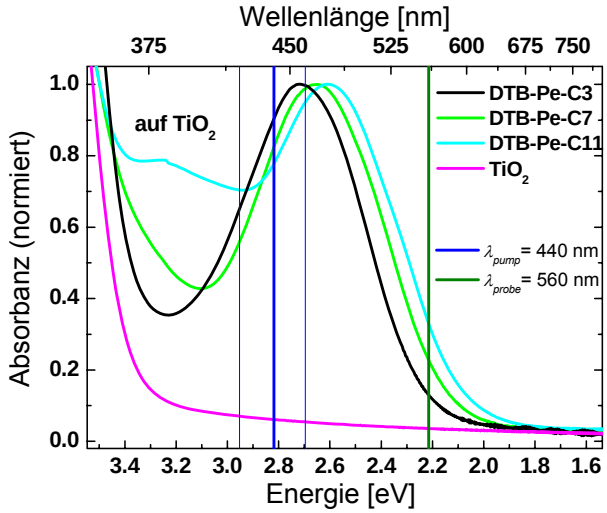


Abbildung 56. *Normierte stationäre Absorptionsspektren der Hybridsysteme* ***DTB-Pe-C3****/TiO_2,* ***DTB-Pe-C7****/TiO_2, und* ***DTB-Pe-C11****/TiO_2 (aus Abb. 45b, S. 109). Die dicken, vertikalen Linien zeigen die zentrale Wellenlänge des Pump- bzw. Probe-Pulses (blau bzw. dunkelgrün). Die dünnen blauen Linien zeigen die spektrale Begrenzung des Pump-Pulses (ca. 420-460 nm).*

In Abb. 56 ist ersichtlich, dass mit der Pump-Wellenlänge von 440 nm (2.82 eV) mit zunehmender Brückenlänge höhere Schwingungsniveaus der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande angeregt wurden. Aufgrund der Zunahme der Oszillatorstärke weiterer $S_0 \rightarrow S_n$-Absorptionsbanden (vgl. Abschn. 4.1.1 und 4.2.1) wurde für das Hybridsystem **DTB-Pe-C11**/TiO_2 außerdem teilweise der höhere Absorptionsübergang angeregt. Dies war insbesondere im blauen Spektralbereich des Pump-Pulses der Fall. Für alle drei Hybridsysteme wurde mit dem Probe-Puls der rote Ausläufer der Grundzustands-absorptionsbande detektiert.

Eine mögliche Intensitätsabhängigkeit der Rekombinationsdynamik, wie sie in der Literatur teilweise bei höheren Lichtintensitäten diskutiert wird,[146,160,162] wurde in dem gewählten Bereich nicht beobachtet. Für die hier gezeigten transienten Absorptions-messungen wurden Intensitäten des Pump-Pulses von ca. 80 µJ/cm^2 verwendet.

Das Grundzustandsausbleichen war für alle drei untersuchten Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 (x = 3, 7 und 11) mit einer, drei bzw. fünf C-C-Doppelbindungen in der Brücke instantan, d.h. innerhalb der Kreuzkorrelation (CC = 35 fs (FWHM)), mit negativer Signalintensität zu beobachten (Abb. 57 a). Innerhalb der ersten Pikosekunde zeigte lediglich das Hybridsystem **DTB-Pe-C3**/TiO_2 mit einer C-C-Doppelbindung in der Brücke einen leichten Anstieg des Signals (Regeneration). Die Ursache der zweiten Komponente im Aufbau des negativen Signals für das **DTB-Pe-C11**/TiO_2-Hybridsystem im Bereich bis ca. 200 fs konnte nicht eindeutig geklärt werden. Möglicherweise findet eine Überlagerung der Grundzustandsabsorption mit der Absorption des angeregten Zustandes statt, die im Abschn. 4.1.2 für die Verbindung **DTB-Pe-C11** in Methanollösung als breite Absorptions-

bande bei ca. 660 nm beobachtet wurde. In den transienten Absorptionsspektren für das **DTB-Pe-C11**/TiO_2-Hybridsystem (Abb. 49, S. 118) konnte diese Bande jedoch nicht beobachtet werden.

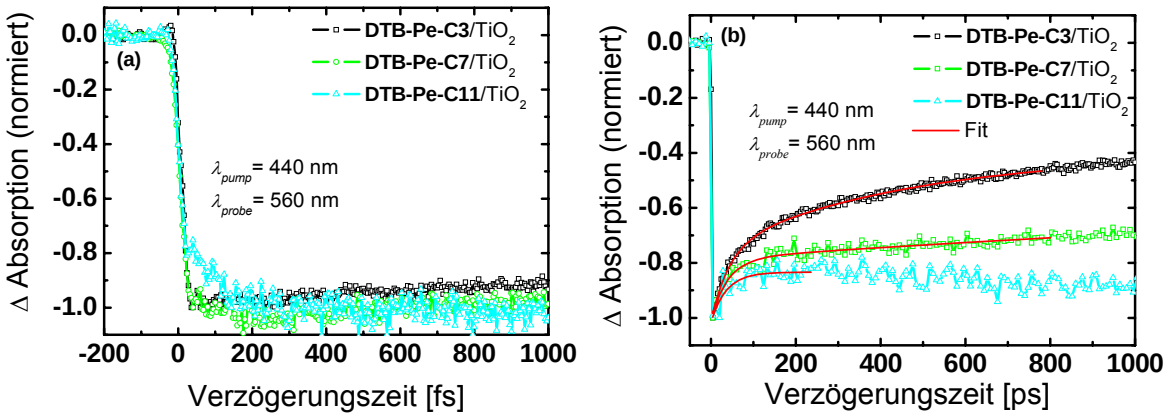


Abbildung 57. *Transienten der Hybridsysteme **DTB-Pe-C3**/TiO_2, **DTB-Pe-C7**/TiO_2, und **DTB-Pe-C11**/TiO_2 nach Anregung bei 440 nm (2.82 eV) und mit einer Probe-Wellenlänge von 560 nm (2.21 eV) im UHV. Bei dieser Probe-Wellenlänge wird das Ausbleichen des Grundzustandes detektiert. Dargestellt sind die Transienten bis (a) 1 ps bzw. (b) bis 1 ns.*

Deutliche Unterschiede der Transienten der drei Hybridsysteme sind dagegen für Verzögerungszeiten bis 1 ns zu beobachten (Abb. 57 b). Während die Transiente des Hybridsystems **DTB-Pe-C3**/TiO_2 bereits nach 1 ns auf weniger als 50% des ursprünglichen Signals angestiegen ist, sind es bei den Hybridsystemen **DTB-Pe-C7**/TiO_2 und **DTB-Pe-C11**/TiO_2 mit ca. 70% bzw. 90% deutlich weniger. Dies bedeutet, dass sich mit zunehmender C-C-Doppelbindungskettenlänge in der Brücke die Rekombination der Elektronen aus dem Halbleiter mit dem Kation des Farbstoffmoleküls deutlich verlangsamt. Aufgrund des apparativ eingeschränkten Messintervalls bis etwa 1 ns Verzögerungszeit und von deutlich längeren Komponenten in der Rekombinationsdynamik kann eine quantitative Auswertung der Rekombinationsraten hier nur eingeschränkt vorgenommen werden. Die deutliche Verlangsamung der Rekombinationsdynamik mit zunehmender Brückenlänge in den Hybridsystemen **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 (x = 3, 7 und 11) wird im folgenden Unterabschnitt detaillierter diskutiert.

Bei den Transienten bis 1 ns fällt auf (Abb. 57 b), dass sich der Anstieg des Signals aus mehreren Zeitkonstanten zusammensetzt. Dies kann durch die vielen möglichen Relaxationskanäle des Elektrons aus dem Halbleiter erklärt werden (s.o.) und steht in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen, die an dem Hybridsystem **DTB-Pe-C3**/TiO_2 durchgeführt wurden.[9] Beim Fitten dieser Transienten mit einer bi-exponentiellen Funktion wurden für die beiden Hybridsysteme **DTB-Pe-C3**/TiO_2 und **DTB-Pe-C7**/TiO_2 Zeitkonstanten von ca. 40 ps und 0.5 ns bzw. 40 ps und 3 ns ermittelt. Für das Hybridsystem **DTB-Pe-C11**/TiO_2 wird eine kurze Komponente von ebenfalls ca. 40 ps

gefunden. Letztere könnte zusätzlich zu einem Rekombinationskanal möglicherweise ihren Ursprung in dem Zerfall des angeregten Zustandes ohne Elektroneninjektion haben.

Diskussion der Injektions- und Rekombinationsdynamik der Hybridsysteme DTB-Pe-Cx/TiO_2

Im Folgenden werden einige Aspekte der Elektronentransferdynamik der hier untersuchten Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 genauer diskutiert: (i) Die adiabatische Elektroneninjektion, (ii) die Abstandsabhängigkeit der Rekombinationsdynamik und (iii) die Relevanz der Ergebnisse für photovoltaische Anwendungen.

i) Adiabatische Elektroneninjektion

Wie bereits in Abschn. 3.1.3 (ab S. 39) beschrieben wurde, werden in der Literatur zwei Ursachen für ultraschnelle Elektroneninjektion diskutiert.[55,76] Beim adiabatischen Elektronentransfer wird eine starke elektronische Kopplung zwischen dem Chromophor des Moleküls und dem als Akzeptor dienenden Halbleiter-Leitungsbandes als Ursache für ultraschnelle Elektroneninjektion diskutiert. Dagegen ist bei diabatischem Elektronentransfer (schwache elektronische Kopplung zwischen Chromophor und Halbleiter-Leitungsband) die große Zustandsdichte des TiO_2-Leitungsbandes die Ursache für ultraschnelle Injektionszeiten.

In früheren Untersuchungen an den Hybridsystemen **DTB-Pe-C3**/TiO_2 und **DTB-Pe-C1**/TiO_2 (analoge Perylenverbindung, bei der die COOH-Ankergruppe ohne Brücke am Perylengrundchromophor substituiert ist) wurde für diese Systeme ein adiabatischer Elektronentransfermechanismus diskutiert.[9,59] Dabei stützte sich die Argumentation im Wesentlichen auf folgende Punkte: Die stationären Absorptionsspektren der an TiO_2-Kolloidschichten gebundenen Moleküle zeigten einen roten Ausläufer, der zur Annahme einer Beteiligung von Charge-Transfer-Übergängen dieser Absorptionsbande führte. Die starke elektronische Kopplung (und damit adiabatischer Elektronentransfer) wurde auf eine starke Wechselwirkung zwischen dem angeregten Zustand (bzw. dem LUMO) der neutralen Moleküle und dem Halbleiter zurückgeführt. Entscheidend war dabei die Delokalisierung der Elektronendichte des LUMOs über das gesamte Molekül (einschließlich Brücke und Ankergruppe).

Für die hier untersuchten Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 (x = 3, 5, 7 und 11) konnte gezeigt werden, dass die stationären Absorptionsspektren ähnliche Eigenschaften der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande aufweisen wie die des Hybridsystems **DTB-Pe-C1**/TiO_2 (s. Lit. [9,59]), mit Ausnahme einer systematischen Rotverschiebung, die auf die sukzessive Erweiterung des aromatischen Systems der Brücke zurückgeführt werden kann. Für alle vier Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 wurde eine breite, strukturlose $S_0 \rightarrow S_1$-

Absorptionsbande beobachtet, die einen deutlichen Ausläufer der roten Flanke aufwies. Letztere kann ebenfalls dem Beitrag eines Charge-Transfer-Überganges zwischen den Molekülen und dem Halbleiter zugeordnet werden. Anhand des Vergleichs der stationären Absorptionsspektren des Hybridsystems **DTB-Pe-C3**/TiO_2 mit dem **DTB-Pe-C3**/ZnO-Hybridsystem (an ZnO-Kolloidschichten gebundene **DTB-Pe-C3**-Moleküle, Abb. 43, S. 104) wurde deutlich, dass die energetische Lage und die Verbreiterung der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande nicht nur von der Lebensdauerverbreiterung sondern auch von der chemischen Umgebung der an der Oberfläche gebundenen Moleküle bestimmt werden. Festzuhalten ist jedoch, dass beide Einflüsse besonders groß sind bei starker, elektronischer Wechselwirkung zwischen dem Molekül und der Ankergruppe, wie dies bei der sp^2-Hybridisierung der Brücken-C-Atome der Fall ist. Für das Molekül **DTB-Pe-C3** wurde bereits in früheren Untersuchungen[9] gezeigt, dass die starke Wechselwirkung dieses Moleküls mit dem TiO_2-Halbleiter durch die Delokalisierung der Elektronendichte des LUMOs möglich war und zu ultraschnellen Injektionszeiten führte. Für die Moleküle **DM-Pe-Cx** (x = 5, 7 und 11) konnte anhand der hier durchgeführten, semiempirischen Rechnungen gezeigt werden, dass auch bei sukzessive erweiterter C-C-Doppelbindungskette die Elektronendichte des LUMOs über das gesamte Molekül einschließlich der Brücke delokalisiert ist (Abschn. 4.1.3 und Abb. 58). Der partielle Charge-Transfer-Charakter der Absorptionsbande sowie die für alle **DTB-Pe-Cx**-Moleküle (x = 3, 5, 7 und 11) beobachtete Abhängigkeit der Absorptionsspektren von der chemischen Umgebung (Lösungsmittel vs. Halbleiter) sprechen deutlich für eine starke elektronische Kopplung zwischen diesen Molekülen und dem TiO_2-Halbleiter. Damit ist anzunehmen, dass für alle diese Hybridsysteme die Elektroneninjektion in den Halbleiter nach dem adiabatischen Elektronentransfermechanismus verläuft.

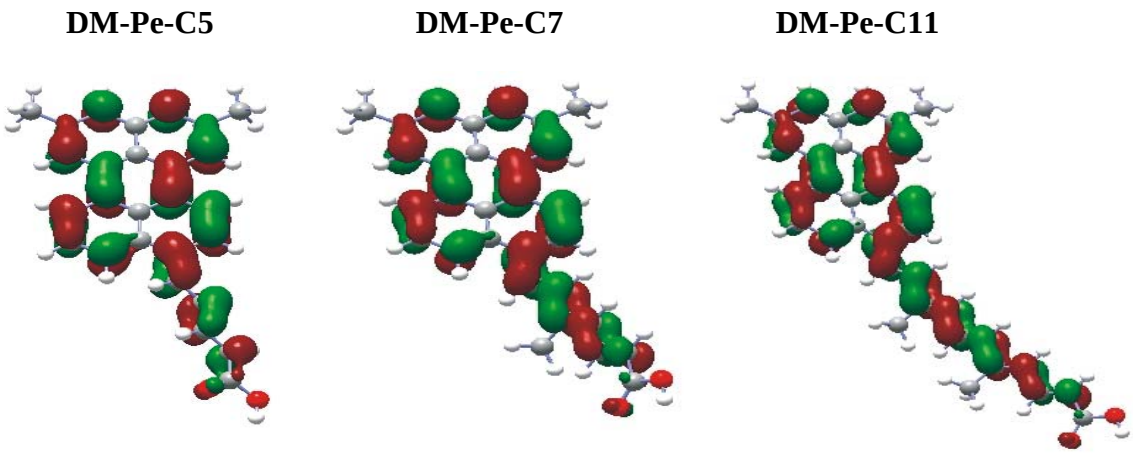


Abbildung 58. *Niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital (LUMO) der neutralen Moleküle* ***DM-Pe-C5****,* ***DTB-Pe-C7*** *und* ***DTB-Pe-C11*** *mit zwei, drei und fünf C-C-Doppelbindungen in der Brücke. Die Elektronendichte der LUMOs ist über das gesamte Molekül delokalisiert (vgl. Abschn. 4.1.3).*

ii) Abstandsabhängigkeit der Rekombinationsdynamik

Die Rekombination als Rückreaktion der Elektroneninjektion ist ein sehr komplexer Prozess. Die weite Streuung der Rekombinationszeiten wird häufig durch die Vielzahl von möglichen Rekombinationskanälen insbesondere aufgrund der Begrenzung der TiO_2-Kolloide erklärt.[75]

Bei den oben beschriebenen Untersuchungen zur Rekombination der Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 (x = 3, 7 und 11) wurde die Abhängigkeit der Rekombinationsdynamik von der Länge der C-C-Doppelbindungskette der Farbstoffmoleküle untersucht. Weitere Parameter wie die Lichtintensität bei Anregung, die Größe der TiO_2-Kolloide in den Schichten, die Umgebung (Vakuum) usw. wurden dabei innerhalb der experimentellen Möglichkeiten konstant gehalten. Hinsichtlich der Diskussion einer Abstandsabhängigkeit bei der Rekombinationsdynamik stellt sich die Frage nach der Festlegung des Abstandes zwischen dem Chromophor des Farbstoffs und dem Halbleiter. Im Gegensatz zur Elektroneninjektion, bei der sich die LUMOs über das gesamte Molekül ausdehnen (s.o.) und man somit nicht von einem (räumlichen) Abstand zwischen injizierendem Niveau des Moleküls und dem Halbleiter sprechen kann, wird bei der Rekombination auf der Basis der β-LUMOs der Kationen (s. semiempirische Berechnungen in Abschn. 4.1.3) von einer unterschiedlichen Ausdehnung der Molekülorbitale ausgegangen:

Die β-LUMOs der Kationen **[DM-Pe-Cx]+** (x = 3, 7 und 11) sind nur teilweise über die jeweilige Brücke delokalisiert (s. Abb. 59 und Abschn. 4.1.3). Die Brücke stellt somit insbesondere für die Hybridsysteme **DTB-Pe-C7**/TiO_2 und **DTB-Pe-C11**/TiO_2 eine elektronische Knotenebene zwischen den elektronischen Zuständen im Halbleiter und dem als Akzeptor dienenden Farbstoffkation dar. Folglich muss die elektronische Kopplung zwischen Farbstoff und Halbleiter abnehmen. Insbesondere nimmt der Abstand zwischen Chromophor und Ankergruppe von **[DM-Pe-C3]+** zu **[DM-Pe-C7]+** zu. Eine genaue Angabe der Abstände ist zwar aufgrund der abnehmenden, elektronischen Koeffizienten (s. Abb. 59) schwer möglich. Anhand der Molekülorbitale aus Abb. 59 lässt sich jedoch darauf schließen, dass der Teil der Brücke ohne Elektronendichte von **[DM-Pe-C3]+** zu **[DM-Pe-C7]+** etwa um zwei C-C-Doppel- und eine C-C-Einfachbindung zunimmt (ca. 3.7 Å). Zwischen den β-LUMOs der Kationen **[DM-Pe-C7]+** und **[DM-Pe-C11]+** wird ein solcher Unterschied jedoch nicht deutlich. Eindrucksvoll konnte allerdings anhand der transienten Absorptionsmessung der Regeneration des Grundzustandes im Bereich bis 1 ns eine deutliche Verlangsamung der Rekombination von einer zu drei und zu fünf C-C-Doppelbindungen in den Hybridsystemen **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 (x = 3, 7 und 11) beobachtet werden.

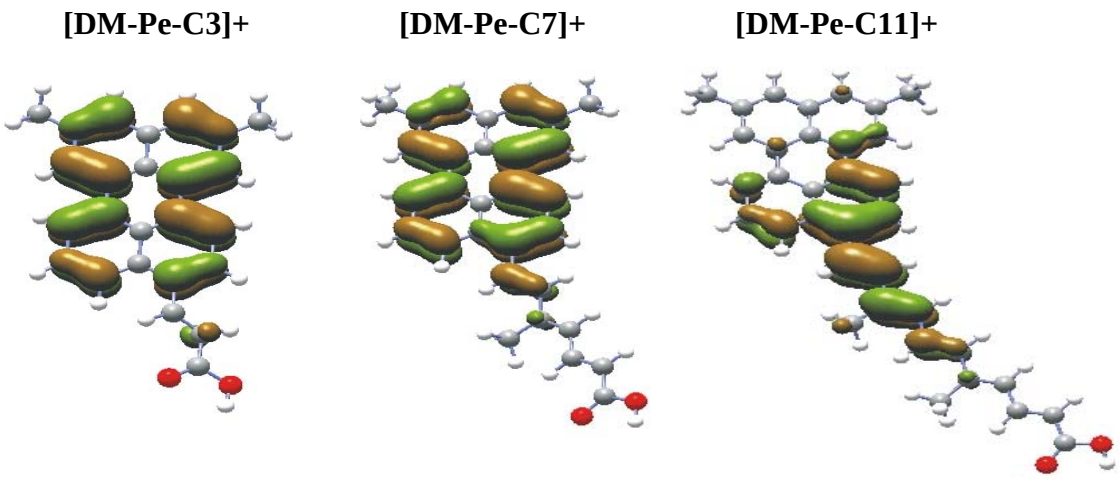


Abbildung 59. *β-LUMOs der Kationen **[DM-Pe-C3]+**, **[DM-Pe-C7]+** und **[DM-Pe-C11]+** mit einer, drei und fünf C-C-Doppelbindungen in der Brücke. Die Elektronendichte der β-LUMOs der Kationen ist nicht über das gesamte Molekül delokalisiert. Die Brücke kann insbesondere für **[DM-Pe-C7]+** und **[DM-Pe-C11]+** als elektronische Knotenebene zwischen dem Chromophor und dem Halbleiter betrachtet werden, aufgrund derer die elektronische Kopplung zwischen Halbleiter und Molekülkation abnimmt (s. Abschn. 4.1.3).*

Zusätzlich zur elektronischen Knotenebene der Brücken-C-Atome des β-LUMOs des Farbstoffkations ändern sich mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette die energetischen Niveaus der Farbstoffe. Auf Basis der quantenchemischen Berechnungen der ungebundenen Moleküle in der Gasphase wird vermutet, dass sich die Energie des HOMOs der neutralen Moleküle bzw. das β-LUMO der Molekülkationen mit zunehmender Brückenlänge energetisch (leicht) anhebt. Wie oben erläutert wurde, ist bei der Rekombination von schwacher elektronischer Kopplung der Farbstoffkationen mit dem Halbleiter auszugehen und damit von diabatischem Elektronentransfer. Im Kap. 2.2 wurde beschrieben, dass bei der diabatischen Elektronentransfertheorie von folgendem Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers k_{ET} und der freien Reaktionsenergie ΔG_{ET} ausgegangen wird (vgl. Gl. 27, S. 21):

$$k_{ET} \propto e^{-\frac{(\Delta G_{ET}+\lambda)^2}{4\lambda k_B T}} . \qquad (51)$$

Über ΔG_{ET} ist damit k_{ET} auch abhängig von der energetischen Lage des als Akzeptor dienenden Farbstoffs im Vergleich zum Halbleiter. Aufgrund der mit der Anhebung des Niveaus des Farbstoffkations verbundenen Zunahme von ΔG_{ET} würde dies ebenfalls zu einer Verlangsamung der Rekombination führen.[163,209] Eine Zunahme von ΔG_{ET} mit steigender Kettenlänge könnte somit auch bei den hier untersuchten Verbindungen zu der beobachteten Verlangsamung der Rekombination beitragen.

iii) Relevanz der Ergebnisse für photovoltaische Anwendungen

Für die in dieser Arbeit untersuchten organisch/anorganischen Hybridsysteme konnte gezeigt werden, dass die systematisch veränderte Länge einer konjugierten C-C-Doppelbindungskette als Brücke die Rekombination verlangsamt. Dabei konnte für diese Systeme eine schnelle Elektroneninjektion beobachtet werden. Diese Verknüpfung von schneller Injektion bei langsamerer Rekombination konnte durch die Einführung einer Struktureinheit realisiert werden, welche in diesem Sinne quasi als Diode fungiert. Bei der photovoltaischen Anwendung von organisch/anorganischen Hybridsystemen z.B. in Farbstoffsolarzellen ohne Elektrolyt stellt die Rekombination als Rückreaktion der Elektroneninjektion einen limitierenden Faktor dar. In diesem Zusammenhang wurde bereits beobachtet, dass die räumliche Separation des Farbstoffkations von der TiO_2-Oberfläche zu einer Verlangsamung der Rekombination führt.[163,164] Für Ruthenium-bipyridyl-Komplexe wurde dies z.B. für sog. Antennengruppen untersucht, d.h. aromatische Chromophore, die am Bipyridyl-Liganden substituiert waren.[164]

Zwar sind die hier untersuchten Perylenderivate, die als Modellsysteme zur systematischen Untersuchung des Einflusses der C-C-Doppelbindungskettenlänge gewählt wurden, aufgrund ihrer geringen Stabilität auf der TiO_2-Oberfläche bei Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff und unter Einwirkung von UV-Licht nicht für eine Anwendung geeignet, jedoch stellt die untersuchte Struktureinheit (die Polyenkette) selbst eine stabile Struktur dar. Als Beispiel dafür sei an das Vorkommen von Polyenketten in der Natur in Form von Carotinoiden erinnert.

Neben der verlangsamten Rekombination ist ein weiterer interessanter Aspekt der C-C-Doppelbindung, der für eine mögliche Adaptation dieser Struktureinheit in photovoltaischen Anwendungen wichtig ist, dass mit der Ausdehnung des konjugierten Systems eine Zunahme der Absorbanz verbunden ist. Dies konnte auch für die hier untersuchten Perylenderivate beobachtet werden. Zusätzlich wurden Übergänge zu höheren Absorptionsbanden mit signifikant erhöhter Absorbanz beobachtet, die zu einer Erweiterung des Spektralbereichs insbesondere des Hybridsystems **DTB-Pe-C11**/TiO_2 führte.

Schlussfolgerungen

Unter der Berücksichtigung der Überlagerung der Absorptionsbanden des Kations und des angeregten Zustandes wurden die im UHV gemessenen Transienten der Hybridsysteme bei verschiedenen Wellenlängen ausgewertet. Für sämtliche Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 (x = 3, 5, 7 und 11) wurde eine ultraschnelle Elektroneninjektion beobachtet. Die Injektionszeiten zeigten mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette einen leicht ansteigenden Trend, können allerdings für sämtliche untersuchte Hybridsysteme mit kleiner als 200 fs angegeben werden. Der Vergleich mit dem Hybridsystem **DTB-Pe-C3e**/TiO_2, für das in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen[9] eine Injektionszeit von 65 fs (Kreuzkorrelation: ca. 35 fs FWHM) bestimmt wurde, lassen sogar schnellere Injektionszeiten vermuten. Diese ultrakurzen Injektionszeiten wurden für die Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 (x = 3, 5, 7 und 11) dem adiabatischen Elektronentransfermechanismus zugeordnet.

Anhand des Grundzustandsausbleichens wurde eine deutliche Verlangsamung der Rekombination für die Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx** (x = 3, 7 und 11) mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette beobachtet. Diese wurden mit einem größeren Abstand zwischen dem Kation und dem Halbleiter anhand der im Abschn. 4.1.3 berechneten Molekülorbitale der ungebundenen Moleküle korreliert.

Aufgrund der verlangsamten Rekombinationsdynamik als Rückreaktion einer ultraschnellen Elektroneninjektion sowie aufgrund der beobachteten Zunahme der Absorbanz mit zunehmender Polyenkettenlänge erscheint die hier systematisch untersuchte Struktureinheit konjugierter C-C-Doppelbindungen interessant für die Adaptation an photovoltaische Anwendungen.

5. Zusammenfassung

Mit Hilfe systematisch veränderter Perylenderivate wurde der lichtinduzierte, heterogene Elektronentransfer von Farbstoffmolekülen in nano-strukturierte TiO_2(Anatas)-Schichten untersucht. Bei dieser elementaren chemischen Reaktion handelt es sich um den Übergang eines Elektrons aus den diskreten Energieniveaus des molekularen Donors in die hier als Akzeptor dienenden, elektronischen Zustände des Halbleiter-Leitungsbandes. Die hier durchgeführten Untersuchungen der organisch/anorganischen Hybridsysteme ordnen sich somit in das Grenzgebiet von Molekül- und Festkörperphysik ein. Die große Relevanz heterogener Elektronentransferprozesse in der molekularen Elektronik und in Farbstoffsolarzellen hat in den letzten Jahren zu einer Vielzahl von Arbeiten in diesem Forschungsgebiet geführt. Im Zusammenhang mit photovoltaischen Anwendungen sind solche Hybridsysteme wünschenswert, die sich durch eine effiziente und damit schnelle Elektroneninjektion sowie durch eine gegenüber der Ladungstrennung langsame Rekombination (Rückreaktion der Injektion) auszeichnen.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen Femtosekunden-aufgelöste Untersuchungen zur Dynamik der Elektroneninjektion sowie der Rekombination in Abhängigkeit von der Struktur der organischen Farbstoffe mittels transienter Absorptionsspektroskopie im Ultrahochvakuum. Die Perylenfarbstoffmoleküle wurden über eine Carboxylgruppe chemisch an die TiO_2-Oberfläche gebunden. Zur Vermeidung von Dimerbildung in Sandwichanordnung waren zwei Wasserstoffatome des Perylengrundgerüsts durch tertiäre Butylgruppen substituiert. Zwischen der Carbonsäure als Ankergruppe und dem Perylengrundchromophor wurde die molekulare Brücke dieser Farbstoffmoleküle ausgehend von einer C-C-Einfachbindung (**DTB-Pe-C3e**) bzw. einer C-C-Doppelbindung (**DTB-Pe-C3**) sukzessive auf bis zu fünf konjugierte C-C-Doppelbindungen (**DTB-Pe-C11**) verlängert.

Aufgrund des Einflusses der Strukturänderung der Brücke auf die am Elektronentransfer beteiligten, elektronischen Zustände der Perylenmoleküle bestand ein wesentlicher Teil dieser Arbeit in der Untersuchung der photophysikalischen und elektronischen Eigenschaften der ungebundenen Moleküle in Lösung bzw. mittels semiempirischer Rechnungen in der Gasphase. Weitere Untersuchungen der Farbstoff/Halbleiter-Hybridsysteme wurden mittels stationärer Absorptionsspektroskopie sowie transienter Absorptionsspektroskopie unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Für letztere war die Realisierung des Aufbaus eines Weißlichtkontinuums als Probe-Puls mit einer Zeitauflösung im Femtosekunden-Bereich von essentieller Bedeutung. Aus diesen Untersuchungen der ungebundenen Moleküle und der Hybridsysteme konnte eine Reihe

wichtiger, neuer Erkenntnisse gewonnen werden, die im Hinblick auf den heterogenen Elektronentransfer folgende Aspekte umfassen:

(i) **Lichtanregung der Farbstoffmoleküle**: Für sämtliche Perylenderivate **DTB-Pe-Cx** war der niedrigste erlaubte Absorptionsübergang der $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang, dessen Hauptkonfiguration jeweils aus dem HOMO→LUMO-Übergang bestand. Wie die stationären Absorptionsmessungen in Lösung und die semiempirischen Rechnungen mit der Methode AM1 in der Gasphase zeigten, stiegen die molaren Absorptionskoeffizienten sowie die Oszillatorstärken der $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionbande der ungebundenen Moleküle mit zunehmender Länge der konjugierten C-C-Doppelbindungskette leicht an. Abweichungen von diesem Trend zeigten lediglich die Verbindungen **DTB-Pe-C5m** und **DTB-Pe-C9m** mit jeweils einer Methylgruppe in β-Position zur Ankergruppe. Diese beiden Verbindungen wiesen ebenfalls Unterschiede bei der Bindung auf der TiO_2-Oberfläche im Vergleich zu den anderen Verbindungen **DTB-Pe-Cx** auf. Dies wurde anhand stationärer Absorptionsmessungen auf eine schwächere Bindung (vermutlich bedingt durch sterische Wechselwirkungen mit der Methylgruppe in β-Position zur Ankergruppe) zurückgeführt. Ferner zeigte die $S_0 \rightarrow S_1$-Absorptionsbande sowohl für die ungebundenen Moleküle in Lösung als auch für die an der TiO_2-Oberfläche gebundenen Moleküle eine systematische Rotverschiebung mit zunehmender Länge der Brücke. Zusätzlich nahmen die Oszillatorstärken der Absorptionsübergänge $S_0 \rightarrow S_n$ ($n > 1$) zu höher angeregten Zuständen mit länger werdender Brücke deutlich zu. Dies führte insbesondere für das Hybridsystem **DTB-Pe-C11**/TiO_2 mit fünf konjugierten C-C-Doppelbindungen in der Brücke zu einem deutlich größeren spektralen Bereich, der für die Absorption zugänglich war.

(ii) **Elektronisch angeregter Zustand der Farbstoffmoleküle**: Auf der Basis der semiempirischen Rechnungen wurde gezeigt, dass das LUMO der Verbindungen **DTB-Pe-Cx**, welches näherungsweise dem injizierenden Niveau der Farbstoffmoleküle entspricht, für sämtliche Verbindungen auf der gesamten Brücke delokalisiert war. Dementsprechend gab es eine starke elektronische Kopplung zwischen dem Chromophor der Moleküle und der Ankergruppe der ungebundenen Moleküle bzw. dem Halbleiter für die an der TiO_2-Oberfläche gebundenen Moleküle. Dies führte zu deutlich größeren Dipolmomenten der Verbindungen mit konjugierten C-C-Doppelbindungen gegenüber dem unsubstituierten Perylen bzw. der Verbindung **DTB-Pe-C3e** mit einer C-C-Einfachbindung in der Brücke und äußerte sich in einer starken Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzspektren in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Zusätzlich waren mit der Zunahme der Länge der C-C-Doppelbindungskette drastisch sinkende Fluoreszenzquantenausbeuten von 0.83 für **DTB-Pe-C3e** bzw. 0.69 für **DTB-Pe-C3** bis zu < 0.001 für **DTB-Pe-C11** zu beobachten. Die sinkenden Fluoreszenzquantenausbeuten konnten auf eine starke Abnahme der Lebensdauer des angeregten Zustandes zurückgeführt werden,

welche für **DTB-Pe-C11** mittels transienter Absorption zu ca. 30 ps bestimmt wurde. Für den heterogenen Elektronentransfer war jedoch entscheidend, dass diese vergleichsweise kurze Lebensdauer für **DTB-Pe-C11** dennoch um zwei Größenordnungen höher war, als die ermittelte Injektionszeit.

(iii) **Absorption der Farbstoffkationen**: Die Absorptionsbande des $D_0 \rightarrow D_5$-Überganges des Molekülkations wies ausgehend vom unsubstituierten Perylen über **DTB-Pe-C3e** und **DTB-Pe-C3** eine deutliche Rotverschiebung von ca. 560 auf 600 nm auf (ΔE = 0.15 eV). Mit zunehmender Kettenlänge stiegen außerdem die Oszillatorstärken der Absorptionsübergänge zu niedrigeren, angeregten Dublettzuständen, so dass z.B. die $D_0 \rightarrow D_1$- und $D_0 \rightarrow D_2$-Übergänge für **DTB-Pe-C11**, die bei deutlich niedrigeren Energien lagen, ebenfalls erlaubt waren. Für die beiden Hybridsysteme **DTB-Pe-C3e**/TiO_2 und **DTB-Pe-C3**/TiO_2 mit kurzer Brücke konnten anhand der mittels Weißlichtkontinuum als Probe-Puls gemessenen transienten Absorptionsspektren im Bereich von ca. 520-750 nm die einzelnen Banden des Grundzustandes (als Ausbleichen des Signals), des Kations sowie des angeregten Zustandes beobachtet werden. Dabei konnte durch das Auftreten eines isosbestischen Punktes gezeigt werden, dass die Umwandlung der Population des angeregten Zustandes in die Population des Kations (durch Elektroneninjektion in das Leitungsband des Halbleiters) ohne Nebenreaktionen erfolgte. Mit zunehmender Länge der Brücke wurde eine weitere Rotverschiebung der Kationenabsorptionsbande beobachtet. Dies führte dazu, dass eine spektrale Zuordnung der einzelnen Zustände für die längeren molekularen Brücken nicht mehr möglich war, so dass bei der Modellierung zur Analyse der Injektionsdynamik eine Überlagerung der Absorptionsbande des Kations mit der des angeregten Zustandes zugrunde gelegt wurde.

Auf der Basis dieser detaillierten Analyse der Eigenschaften der ungebundenen Moleküle und der Hybridsysteme konnten aus den zeitaufgelösten transienten Absorptionsmessungen der Hybridsysteme **DTB-Pe-Cx**/TiO_2 im Ultrahochvakuum folgende Schlüsse für die Dynamik des heterogenen Elektronentransfers gezogen werden:

(i) **Elektroneninjektion**: Anhand eines Fitmodells, das insbesondere die spektrale Überlagerung der Absorption des Kations und des angeregten Zustandes berücksichtigte, konnten für die **DTB-Pe-Cx**/TiO_2-Hybridsysteme ultrakurze Elektroneninjektionszeiten von < 200 fs ermittelt werden. Dabei stiegen die Injektionszeiten mit zunehmender Kettenlänge leicht an. Aufgrund der starken elektronischen Kopplung zwischen dem angeregten Zustand der Moleküle und dem Halbleiter wurden die ultraschnellen Injektionszeiten auf den adiabatischen Elektronentransfermechanismus zurückgeführt.

(ii) **Rekombination**: Die Messung der Besetzungsänderung des Grundzustandes zeigte mit zunehmender Anzahl an konjugierten C-C-Doppelbindungen in der Brücke für die

Hybridsysteme **DTB-Pe-C3**/TiO_2, **DTB-Pe-C7**/TiO_2 und **DTB-Pe-C11**/TiO_2 eine deutliche Verlangsamung der Rekombination. Diese Verlangsamung konnte anhand der semiempirischen Berechnungen der Molekülorbitale der Kationen durch eine Vergrößerung des räumlichen Abstandes zwischen dem Halbleiter und dem Kation mit zunehmender Kettenlänge erklärt werden.

Auf der kurzen Zeitskala (bis ca. 1 ns) konnte somit gezeigt werden, dass bei der hier untersuchten Struktureinheit in den Perylenfarbstoff/TiO_2-Hybridsystemen sowohl ultraschnelle Elektroneninjektion als auch mit zunehmender Länge der C-C-Doppelbindungskette die gewünschte Verlangsamung der Rekombination auftrat.

Weiterführende Erkenntnisse zu den Hybridsystemen könnten bei zukünftigen Untersuchungen durch zeitaufgelöste Messungen im nahen Infrarotbereich gewonnen werden. In diesem Spektralbereich liegen vermutlich sowohl die Kationenabsorptionsbanden der längerkettigen Moleküle als auch die Absorption der in den Halbleiter injizierten Ladungsträger. Letztere könnten Aufschluss über den Zusammenhang zwischen der Rekombination der Molekülkationen und der Elektronen aus dem Halbleiter geben. Im Hinblick auf die Anordnung der Moleküle auf dem Halbleiter, die einen großen Einfluss auf den tatsächlichen Abstand des Chromophors von der Halbleiteroberfläche hat, wären zusätzlich polarisationsabhängige, zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemissions-Messungen auf z.B. TiO_2-Einkristallen von Bedeutung. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Verfolgung der Rekombination im längeren Zeitintervall und in anderen Umgebungen. In diesem Zusammenhang wären theoretische Modellierungen der Hybridsysteme mit langen Brücken im Hinblick auf die Rekombinationsdynamik von großem Interesse. Diese müssten allerdings aufgrund der großen Komplexität der chemischen Umgebung und der vielfältigen Rekombinationskanäle einen wesentlich umfangreicheren Charakter aufweisen.

6. Anhang

Im ersten Teil (6.1) werden zusätzliche experimentelle Details (Präparation der ZnO-Kolloidschichten und photophysikalische Daten der Moleküle **DTB-Pe-Cx** in Lösung) und weitere Informationen zu den in Abschn. 4.1.3 diskutierten, quantenchemischen Rechnungen gegeben. Der zweite Teil (6.2) umfasst das Literaturverzeichnis.

6.1. Zusätzliche experimentelle und theoretische Details

6.1.1. Probenpräparation der ZnO-Kolloidschichten

Die kolloidalen ZnO (Wurtzit)-Schichten wurden in der Arbeitsgruppe durch Weiterentwicklung einer bekannten Methode[210] hergestellt. Die Durchmesser der ZnO-Kolloide, die aus TEM-Bildern (Abb. A1) ermittelt wurden, betrugen typischerweise ca. 30 nm. Die kolloidale Lösung wurde mit einer Polyethylenglykol-Mischung versetzt und als 15 µm dicke Filme unter Verwendung eines Filmapplikators (Erichsen, Coatmaster 509MC) auf ein 500 µm dickes, Quarzglassubstrat aufgebracht. Die ZnO-Kolloidschichten wurden in einem Muffelofen unter Luftatmosphäre auf ca. 400°C für eine Stunde erhitzt. Auf diese Weise wurden ca. 1-2 µm dicke kolloidale Schichten erhalten.

Nachdem die ZnO-Schichten unter einem leichten Argonstrom abgekühlt wurden, erfolgte die chemische Bindung der Farbstoffe, indem die Proben für eine Stunde in einer 10^{-4}-10^{-5} M Toluollösung des Perylenfarbstoffs kontinuierlich geschüttelt wurden (IKA, Schüttler MS3). Anschließend wurden sie zur Entfernung anhängender, ungebundener Farbstoffmoleküle für ca. 10 min in reinem Toluol gespült.

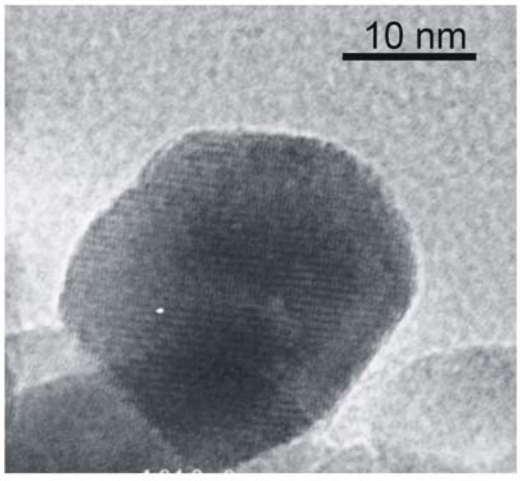


Abbildung A1. *TEM-Aufnahme eines ZnO-Kolloids.*

6.1.2. Absorptionsdaten in Methanol

In Tab. A1 sind die zu Abb. 24 (S. 63) gehörenden Absorptionsdaten zusammengestellt:

Tabelle A1. *Absorptionsdaten der $S_0 \rightarrow S_1$- und $S_0 \rightarrow S_n$-Absorptionsbanden der Moleküle* ***DTB-Pe-Cx*** *im Lösungsmittel Methanol. Die einzelnen Absorptionsbanden der Übergänge $S_0 \rightarrow S_1$ bzw. $S_0 \rightarrow S_n$ der jeweiligen Verbindung sind durch horizontale Linien getrennt. "max" und "sh" bezeichnen das Maximum bzw. eine Schulter der Absorptionsbande.*

Molekül	λ_{abs} [nm]	Energie [eV]	$\varepsilon_{abs}^{\lambda}$ [10^{-4} M^{-1} cm^{-1}]	Molekül	λ_{abs} [nm]	Energie [eV]	$\varepsilon_{abs}^{\lambda}$ [10^{-4} M^{-1} cm^{-1}]
DTB-Pe-C3e	440 (max)	2.82	3.32	**DTB-Pe-C7**	481	2.58	4.32
	415	2.99	2.66		463 (max)	2.68	4.55
	393	3.15	1.27		349 (max)	3.55	2.29
	371 (sh)	3.34	0.49		288 (max)	4.31	3.20
	256 (max)	4.84	4.40		259 (max)	4.79	3.68
	250	4.96	3.19				
DTB-Pe-C3	461 (max)	2.69	3.46	**DTB-Pe-C9m**	490 (sh)	2.53	2.65
	438	2.83	3.01		467 (max)	2.65	2.81
	408 (sh)	3.04	1.40		371 (max)	3.34	1.85
	302	4.11	0.70		316 (sh)	3.92	1.59
	261 (max)	4.75	4.03		302 (max)	4.12	1.57
	254	4.88	3.79		260 (max)	4.77	1.92
DTB-Pe-C5	470 (max)	2.64	3.61	**DTB-Pe-C11**	502 (sh)	2.47	4.33
	454 (max)	2.73	3.61		476 (max)	2.60	5.12
	425 (sh)	2.92	2.11		449 (sh)	2.76	3.67
	328	3.78	1.12		391 (max)	3.17	3.84
	310 (sh)	4.00	1.16		372 (sh)	3.33	3.10
	261 (max)	4.75	4.56		330 (max)	3.76	2.12
DTB-Pe-C5m	467 (max)	2.65	2.35		319 (sh)	3.89	1.83
	445	2.79	2.32		307 (sh)	4.04	1.45
	419 (sh)	2.96	1.31		261 (max)	4.75	2.91
	326	3.80	0.68				
	308 (sh)	4.03	0.72				
	261 (max)	4.75	3.12				

6.1.3. Quantenchemische Rechnungen

Neutrale Moleküle in der Gasphase

In diesem Unterabschnitt ist eine Auswahl von Ergebnissen der semiempirischen Berechnungen der neutralen Perylenderivate **DM-Pe-Cx** in der Gasphase mit Hilfe des Programmpaketes AMPAC und unter Verwendung der Methode AM1 (RHF) zusammengestellt. Die Strukturen wurden mittels AM1 (RHF) geometrieoptimiert („Opt“ in Tab. A2). Unter Verwendung der optimierten Strukturen wurden „single point“-Rechnungen mit Hilfe von Konfigurationswechselwirkungen mit 16 „aktiven“ Molekülorbitalen („SP-CI“) durchgeführt. Tab. A2 enthält die berechneten Bildungswärmen, die Dipolmomente des Grundzustandes sowie die HOMO- und LUMO-Energien. Zusätzlich wird in Tab. A3 exemplarisch für die Verbindung **DM-Pe-C3** eine detaillierte Auflistung der 20 niedrigsten, berechneten Zustände (Singulett- und Triplettzustände) angegeben. Die dazugehörenden 10 Grenzorbitale (HOMO-4 bis LUMO+4) werden in Abb. A3 gezeigt.

Tabelle A2. *Bildungswärmen und Dipolmomente des Grundzustandes für die Verbindungen* ***DM-Pe-Cx*** *sowie die Anzahl der besetzten Molekülorbitale und die berechneten LUMO- und HOMO-Energien.*

Molekül		Bildungswärme [kJ/mol]	μ_{GZ} [Debye]	bes. MO	LUMO / HOMO [eV]
DM-Pe-C3e	Opt SP-CI	-120.4 -157.5	1.8 1.9	66	-1.19 / -7.86
DM-Pe-C3	Opt SP-CI	-3.8 -51.5	3.2 3.3	65	-1.45 / -7.97
DM-Pe-C5	Opt SP-CI	50.6 12.3	3.4 3.6	70	-1.45 / -7.92
DM-Pe-C5-Ester	Opt SP-CI	54.5 16.7	2.6 2.9	76	-1.39 / -7.88
DM-Pe-C5m	Opt SP-CI	28.0 -11.8	3.3 3.6	73	-1.39 / -7.90
DM-Pe-C7	Opt SP-CI	81.5 51.0	3.4 3.7	78	-1.40 / -7.86
DM-Pe-C9m	Opt SP-CI	114.5 84.3	3.5 3.7	86	-1.36 / -7.81
DM-Pe-C11	Opt SP-CI	212.1 141.1	3.6 3.9	91	-1.36 / -7.79

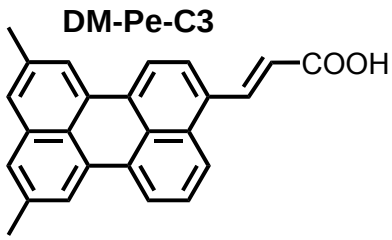


Abbildung A2. *Strukturformel der Verbindung* ***DM-Pe-C3****. Die tertiären Butylgruppen der experimentell untersuchten Verbindungen* ***DTB-Pe-Cx*** *(Abb. 12, S. 35) wurden für die Rechnungen durch Methylgruppen ersetzt.*

Die folgende Zustandsanalyse der niedrigsten 20 Zustände für das Molekül **DM-Pe-C3** (Abb. A2) wurde analog für alle untersuchten Perylenderivate durchgeführt und bildete für die Diskussion der Ergebnisse in Abschn. 4.1.3 die Grundlage. Zusätzlich zu den Energien der Zustände T_1 bis T_{12} (einschließlich S_1 bis S_7), die bzgl. der S_0-Energie als Energiedifferenzen ΔE angegeben sind, und den Oszillatorstärken f sind die berechneten Konfigurationen der Zustände (CI-Analyse) in Tab. A3 enthalten. Letztere gibt die Anteile der Konfigurationen und die beteiligten Molekülorbitale an. Dabei entsprechen die Abkürzungen der MOs dem Schema in Abb. 38 a (S. 88): Für **DM-Pe-C3** ist die Anzahl der besetzten Molekülorbitale 65, demzufolge entsprechen die MOs 64, 65, 66 und 67 den Bezeichnungen HOMO-1, HOMO, LUMO bzw. LUMO+1 usw. Die Singulettzustände sind grau unterlegt. Für sämtliche Verbindungen **DM-Pe-Cx** wurden in Tab. 3 (S. 91) die $S_0 \rightarrow S_n$-Übergänge mit Oszillatorstärken $f > 0.1$ angegeben. Bei der Verbindung **DM-Pe-C3** entspricht dies lediglich dem $S_0 \rightarrow S_1$-Übergang.

Tabelle A3. *Zustandsanalyse für die Verbindung* ***DM-Pe-C3****.*

Zustand		Δ*E* [eV]	f	CI-Analyse
$\mathbf{S_0}$	1	(-51.5 kJ/mol)	-	
$\mathbf{T_1}$	2	1.98	-	80% (HOMO→LUMO)
$\mathbf{T_2}$	3	2.93	-	36% (HOMO→LUMO+1) 30% (HOMO-2→LUMO) 12% (HOMO→LUMO+5)
$\mathbf{T_3}$	4	3.06	-	44% (HOMO→LUMO+4) 28% (HOMO-4→LUMO)
$\mathbf{S_1}$	5	3.12	0.572	84% (HOMO→LUMO)
$\mathbf{T_4}$	6	3.36	-	32% (HOMO→LUMO+3) 14% (HOMO→LUMO+2) 12% (HOMO-3→LUMO)
$\mathbf{T_5}$	7	3.44	-	34% (HOMO→LUMO+2) 20% (HOMO-1→LUMO)
$\mathbf{S_2}$	8	3.62	0.002	28% (HOMO→LUMO+2) 26% (HOMO-3→LUMO+2) 26% (HOMO→LUMO+3)
$\mathbf{S_3}$	9	3.71	0.000	28% (HOMO-1→LUMO) 24% (HOMO→LUMO+3) 22% (HOMO→LUMO+2)
$\mathbf{T_6}$	10	3.73	-	18% (HOMO-2→LUMO+1) 18% (HOMO→LUMO+5) 14% (HOMO→LUMO+2) 12% (HOMO-5→LUMO)
$\mathbf{T_7}$	11	3.80	-	34% (HOMO→LUMO+3) 32% (HOMO-1→LUMO)
$\mathbf{T_8}$	12	3.84	-	56% (HOMO-1→LUMO+3) 12% (HOMO-3→LUMO+2)
$\mathbf{T_9}$	13	3.85	-	52% (HOMO-3→LUMO) 14% (HOMO→LUMO+2)
$\mathbf{S_4}$	14	3.87	0.006	48% (HOMO→LUMO+1) 16% 2 x (HOMO→LUMO) 12% (HOMO→LUMO+5)
$\mathbf{T_{10}}$	15	3.98	-	62% (HOMO-3→LUMO+2) 16% (HOMO-1→LUMO+3)
$\mathbf{S_5}$	16	4.01	0.006	46% (HOMO→LUMO+4) 14% 2 x (HOMO→LUMO) 12% (HOMO-2→LUMO)
$\mathbf{T_{11}}$	17	4.07	-	16% (HOMO→LUMO+7) 12% (HOMO-7→LUMO) 12% (HOMO-4→LUMO+4)
$\mathbf{S_6}$	18	4.26	0.023	32% (HOMO-2→LUMO) 16% (HOMO-1→LUMO+3) 14% (HOMO-4→LUMO)
$\mathbf{S_7}$	19	4.40	0.017	46% (HOMO-4→LUMO) 12% (HOMO→LUMO+4)
$\mathbf{T_{12}}$	20	4.46	-	24% (HOMO-2→LUMO) 20% (HOMO→LUMO+1) 14% (HOMO-4→LUMO)

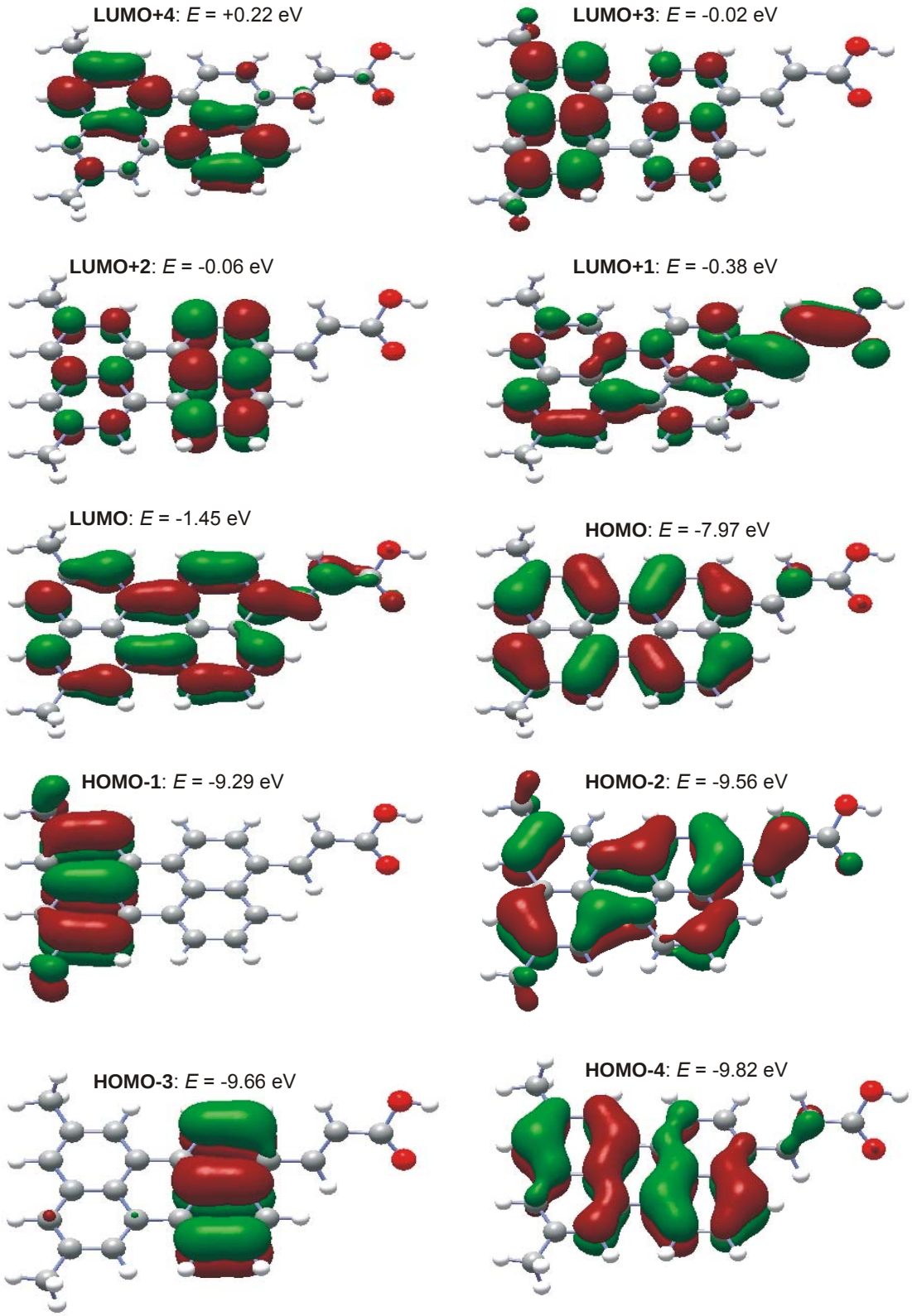


Abbildung A3. *Grenzorbitale der Verbindung* ***DM-Pe-C3****: die fünf höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO-4 bis HOMO) sowie die fünf niedrigsten unbesetzten (virtuellen) Molekülorbitale (LUMO bis LUMO+4).*

Molekülkationen in der Gasphase

Tab. A4 enthält die berechneten Bildungswärmen, die Dipolmomente des Dublettgrundzustandes sowie die HOMO- und LUMO-Energien der α- und β-Spin-Molekülorbitale der Molekülkationen **[DM-Pe-Cx]+**. Die Strukturen wurden mittels AM1 (UHF) geometrieoptimiert.

Tabelle A4. *Bildungswärmen und Dipolmomente des Grundzustandes für die Kationen* ***[DM-Pe-Cx]+*** *sowie die Anzahl der besetzten Molekülorbitale und die LUMO- und HOMO-Energien der α- und β-Spin-Molekülorbitale.*

Molekülkation	bes. MO: α-Spin/β-Spin	Bildungswärme [kJ/mol]	μ_{GZ} [Debye]	α-Spin / β-Spin LUMO α-Spin / β-Spin HOMO [eV]
[DM-Pe-C3e]+	66/65	558.5	6.5	-5.61 / -6.35 -11.93 / -12.58
[DM-Pe-C3]+	65/64	681.5	7.5	-5.71 / -6.40 -11.99 / -12.49
[DM-Pe-C5]+	70/69	719.2	9.0	-5.64 / -6.25 -11.78 / -12.03
[DM-Pe-C7]+	78/77	732.3	10.8	-5.56 / -6.11 -11.51 / -11.56
[DM-Pe-C11]+	91/90	778.7	3.5	-5.36 / -5.79 -10.99 / -11.23

6.2. Literaturverzeichnis

[1] Balzani, V. (Ed.) "*Electron Transfer in Chemistry*", Bnd. I-V (ges. Bnd.), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

[2] Baier, W. "*Quellendarstellungen zur Geschichte der Fotografie*", Fotokinoverlag, Leipzig, **1980**.

[3] Walther, W. "*Fotografische Verfahren mit Silberhalogeniden*", Fotokinoverlag, Leipzig, **1983**.

[4] Grätzel, M. "*Photoelectrochemical Cells*", *Nature* **2001**, *414*, 338-344.

[5] Anderson, N. A.; Lian, T. "*Ultrafast Electron Injection from Metal Polypyridyl Complexes to Metal-Oxide Nanocrystalline Thin Films*", *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1231-1246.

[6] Duncan, W. R.; Prezhdo, O. V. "*Theoretical Studies of Photoinduced Electron Transfer in Dye-Sensitized TiO_2*", *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 143-184.

[7] *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, Hefte 13-14.

[8] Durrant, J. R.; Haque, S. A.; Palomares, E. "*Towards Optimisation of Electron Transfer Processes in Dye Sensitised Solar Cells*", *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1247-1257.

[9] Ernstorfer, R. "*Spectroscopic Investigation of Photoinduced Heterogenous Electron Transfer*", **2004**, Dissertation, Freie Universität Berlin.

[10] Gundlach, L. "*Surface Electron Transfer Dynamics in the Presence of Organic Chromophores*", **2005**, Dissertation, Freie Universität Berlin.

[11] Wang, L.; Ernstorfer, R.; Willig, F.; May, V. "*Absorption Spectra Related to Heterogeneous Electron Transfer Reactions: The Perylene TiO_2 System*", *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9589-9595.

[12] Persson, P.; Lundqvist, M. J.; Ernstorfer, R.; Goddard III, W. A.; Willig, F. "*Quantum Chemical Calculations of the Influence of Anchor-Cum-Spacer Groups on Femtosecond Electron Transfer Times in Dye-Sensitized Semiconductor Nanocrystals*", *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 441-451.

[13] Becker, H. G. O. "*Einführung in die Photochemie*", 3. Ausg., Dt. Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**.

[14] Schmidt, W. "*Optische Spektroskopie*", VCH, Weinheim, **1994**.

[15] Birks, J. B. "*Photophysics of Aromatic Molecules*", Wiley, London, **1970**.

[16] Kasha, M. "*Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules*", *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14-19.

[17] Klessinger, M.; Michl, J. "*Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*", VCH, Weinheim, **1989**.

[18] "*Glossary of Terms used in Photochemistry (IUPAC Recommodations 1996)*", *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2223-2286.

[19] Morris, J. V.; Mahaney, M. A.; Huber, J. R. "*Fluorescence Quantum Yield Determinations. 9,10-Diphenylanthracene as a Reference Standard in Different Solvents*", *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 969-974.

[20] Parker, C. A. "*Photoluminescence of Solutions*", Elsevier Pub. Comp., Amsterdam, **1968**.

[21] Lakowicz, J. R. "*Principles of Fluorescence Spectroscopy*", 3. Ausg., Springer, New York, **2006**.

[22] Berlman, I. B. "*Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*", 2. Ausg., Academic Press, New York, **1971**.

[23] Lippert, E. "*Dipolmoment und Elektronenstruktur von angeregten Molekülen*", *Z. Naturforsch.* **1955**, *10a*, 541-545.

[24] Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. "*Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipole Moments of Excited Molecules*", *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1956**, *29*, 465-470.

[25] Lippert, E. "*Spektroskopische Bestimmung des Dipolmomentes aromatischer Verbindungen im ersten angeregten Singulettzustand*", *Z. Elektrochem.* **1957**, *61*, 962-975.

[26] Onsager, L. "*Electric Moments of Molecules in Liquides*", *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486-1493.

[27] Jortner, J.; Bixon, M. (Eds.) "*Adv. Chem. Phys.*" Bnd. 106/107 (ges. Bnd.), Wiley, **1999**.

[28] Fox, M. A.; Chanon, M. (Eds.) "*Photoinduced Electron Transfer*", Bnd. A-D (ges. Bnd.), Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, **1988**.

[29] Barbara, P. F.; Meyer, T. J.; Ratner, M. A. "*Contemporary Issues in Electron Transfer Research*", *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13148-13168.

[30] Kavarnos, G., J; Turro, N. J. "*Photosensitization by Reversible Electron Transfer: Theories, Experimental Evidence, and Examples*", *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401-449.

[31] Kavarnos, G. J. "*Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*", VCH Pub., New York, **1993**.

[32] Marcus, R. A. "*Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment*", *Nobel Lecture* **1992**.

[33] Marcus, R. A.; Sutin, N. "*Electron Transfers in Chemistry and Biology*", *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265-322.

[34] Adams, D. M.; Brus, L.; Chidsey, C. E. D.; Creager, S.; Creutz, C.; Kagan, C. R. *et al.* "*Charge Transfer on the Nanoscale: Current Status*", *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6668-6697.

[35] Marcus, R. A. "*On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I*", *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966-978.

[36] Marcus, R. A. "*On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions*", *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679-701.

[37] Hush, N. S. "*Homogeneous and Heterogeneous Optical and Thermal Electron Transfer*", *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005-1023.

[38] Jortner, J. "*Temperature Dependent Activation Energy for Electron Transfer between Biological Molecules*", *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4860-4867.

[39] Hopfield, J. J. "*Electron Transfer Between Biological Molecules by Thermally Activated Tunneling*", *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1974**, *71*, 3640-3644.

[40] Gerischer, H. "*Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern: III. Halbleiterelektroden*", *Z. Physik. Chem. Neue Folge* **1961**, *27*, 48-79.

[41] Paddon-Row, M. N. "*Covalently Linked Systems Based on Organic Components*" in Balzani, V. (Ed.) "*Electron Transfer in Chemistry*", Vol. III, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

[42] Newton, M. D. "*Electron Transfer: Theoretical Models and Computational Implementation*" in Balzani, V. (Ed.) "*Electron Transfer in Chemistry*", Vol. I, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

[43] Sutin, N. "*Electron Transfer Reactions in Solution: A Historical Perspective*" in Jortner, J.; Bixon, M. (Eds.) "*Adv. Chem. Phys.*" Vol. 106, Wiley, **1999**.

[44] Landau, L. "*Zur Theorie der Energieübertragung bei Stössen*", *Phys. Z. Sowj. U.* **1932**, *1*, 88-98.

[45] Zener, C. "*Non-Adiabatic Crossing of Energy Levels*", *Proc. R. Soc.Lond. A* **1932**, *137*, 696-702.

[46] Gray, H. B.; Winkler, J. R. "*Electron Transfer in Metalloproteins*" in Balzani, V. (Ed.) "*Electron Transfer in Chemistry*", Vol. III, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

[47] Moser, C. C.; Keske, J. M.; Warncke, K.; Farid, R. S.; Dutton, P. L. "*Nature of Biological Electron Transfer*", *Nature* **1992**, *355*, 796-802.

[48] Newton, M. D. "*Control of Electron Transfer Kinetics: Models for Medium Reorganization and Donor-Acceptor Coupling*" in Jortner, J.; Bixon, M. (Eds.) "*Adv. Chem. Phys.*" Vol. 106, Wiley, **1999**.

[49] Memming, R. "*Semiconductor Electrochemistry*", Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

[50] Miller, R. J. D.; McLendon, G. L.; Nozik, A. J.; Schmickler, W.; Willig, F. "*Surface Electron Transfer Processes*", VCH Pub., New York, **1995**.

[51] Lanzafame, J. M.; Miller, R. J. D.; Muenter, A. A.; Parkinson, B. A. "*Ultrafast Charge-Transfer Dynamics at SnS_2 Surfaces*", *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2820-2826.

[52] Duncan, W. R.; Stier, W.; Prezhdo, O. V. "*Ab Initio Nonadiabatic Molecular Dynamics of the Ultrafast Electron Injection across the Alizarin-TiO_2 Interface*", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7941-7951.

[53] Ramakrishna, S.; Willig, F.; May, V. "*Theory of Ultrafast Photoinduced Heterogeneous Electron Transfer: Decay of Vibrational Coherence into a Finite Electronical-Vibrational Quasicontinuum*", *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2743-2756.

[54] Ramakrishna, S.; Willig, F.; May, V.; Knorr, A. "*Femtosecond Spectroscopy of Heterogeneous Electron Transfer: Extraction of Excited-State Population Dynamics from Pump-Probe Signals*", *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 607-611.

[55] Willig, F.; Zimmermann, C.; Ramakrishna, S.; Storck, W. "*Ultrafast Dynamics of Light-Induced Electron Injection from a Molecular Donor into the Wide Conduction Band of a Semiconductor as Acceptor*", *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4565-4575.

[56] Burfeindt, B.; Hannappel, T.; Storck, W.; Willig, F. "*Measurement of Temperature-Independent Femtosecond Interfacial Electron Transfer from an Anchored Molecular Electron Donor to a Semiconductor as Acceptor*", *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16463-16465.

[57] Hannappel, T.; Burfeindt, B.; Storck, W.; Willig, F. "*Measurement of Ultrafast Photoinduces Electron Transfer from Chemically Anchored Ru-Dye Molecules into Empty Electronic States in a Colloidal Anatase TiO_2 Film*", *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6799-6802.

[58] Zimmermann, C.; Willig, F.; Ramakrishna, S.; Burfeindt, B.; Pettinger, B.; Eichberger, R. *et al.* "*Experimental Fingerprints of Vibrational Wave-Packet Motion during Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer*", *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9245-9253.

[59] Ernstorfer, R.; Gundlach, L.; Felber, S.; Storck, W.; Eichberger, R.; Willig, F. "*Role of Molecular Anchor Groups in Molecule-to-Semiconductor Electron Transfer*", *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25383-25391.

[60] Gundlach, L.; Ernstorfer, R.; Willig, F. "*Pathway-Dependent Electron Transfer for Rod-Shaped Perylene-Derived Molecules Adsorbed in Nanometer-Size TiO_2 Cavities*", *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13586-13594.

[61] Gundlach, L.; Ernstorfer, R.; Willig, F. "*Escape Dynamics of Photoexcited Electrons at Catechol:TiO_2(110)*", *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 035324.

[62] Huber, R.; Moser, J.-E.; Grätzel, M.; Wachtveitl, J. "*Real-Time Observation of Photoinduced Adiabatic Electron Transfer in Strongly Coupled Dye/Semiconductor Colloidal Systems with a 6 fs Time Constant*", *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6494-6499.

[63] Huber, R. "*Elektronentransfer an Farbstoff-Halbleiter-Grenzflächen*", **2002**, Dissertation an der Fakultät für Physik, LMU München.

[64] Benkö, G.; Hilgendorff, M.; Yartsev, A. P.; Sundström, V. "*Electron Injection and Recombination in Fluorescein 27-Sensitized TiO_2 Thin Films*", *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 967-974.

[65] Asbury, J. B.; Hao, E.; Wang, Y.; Lian, T. "*Bridge Length-Dependent Ultrafast Electron Transfer from Re Polypyridyl Complexes to Nanocrystalline TiO_2 Thin Films Studied by Femtosecond Infrared Spectroscopy*", *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11957-11964.

[66] Ellingson, R. J.; Asbury, J. B.; Ferrere, S.; Ghosh, H. N.; Sprague, J. R.; Lian, T. *et al.* "*Dynamics of Electron Injection in Nanocrystalline Titanium Dioxide Films*

Sensitized with [Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)$_2$(NCS)$_2$] by Infrared Transient Absorption", *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6455-6458.

[67] O'Regan, B.; Grätzel, M. "*A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO$_2$ Films*", *Nature* **1991**, *353*, 737-740.

[68] Szarko, J. M.; Neubauer, A.; Bartelt, A.; Socaciu-Siebert, L.; Birkner, F.; Schwarzburg, K. *et al.* "*The Ultrafast Temporal and Spectral Characterization of Electron Injection from Perylene Derivatives into ZnO and TiO$_2$ Colloidal Films*", *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10442-10552.

[69] Asbury, J. B.; Wang, Y.; Lian, T. "*Multiple-Exponential Electron Injection in Ru(dcbpy)$_2$(SCN)$_2$ Sensitized ZnO Nanocrystalline Thin Films*", *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6643-6647.

[70] Furube, A.; Katoh, R.; Yoshihara, T.; Hara, K.; Murata, S.; Arakawa, H. *et al.* "*Ultrafast Direct and Indirect Electron-Injection Processes in a Photoexcited Dye-Sensitized Nanocrystalline Zinc Oxide Film: The Importance of Exciplex Intermediates at the Surface*", *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12583-12592.

[71] Katoh, R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Hara, K.; Fujihashi, G.; Takano, S. *et al.* "*Efficiencies of Electron Injection from Excited N3 Dye into Nanocrystalline Semiconductor (ZrO$_2$, TiO$_2$, ZnO, Nb$_2$O$_5$, SnO$_2$, In$_2$O$_3$) Films*", *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4818-4822.

[72] Furube, A.; Katoh, R.; Hara, K.; Murata, S.; Arakawa, H.; Tachiya, M. "*Ultrafast Stepwise Electron Injection from Photoexcited Ru-Complex into Nanocrystalline ZnO Film via Intermediates at the Surface*", *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4162-4166.

[73] Rensmo, H.; Keis, K.; Lindström, H.; Solbrand, A.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. *et al.* "*High Light-to-Energy Conversion Efficiencies for Solar Cells Based on Nanostructured ZnO Electrodes*", *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2598-2601.

[74] Keis, K.; Lindgren, J.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A. "*Studies of the Adsorption Process of Ru Complexes in Nanoporous ZnO Electrodes*", *Langmuir* **2000**, *16*, 4688-4694.

[75] Katoh, R.; Furube, A.; Barzykin, A. V.; Arakawa, H.; Tachiya, M. "*Kinetics and Mechanism of Electron Injection and Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Semiconductors*", *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1195-1213.

[76] Asbury, J. B.; Hao, E.; Wang, Y.; Ghosh, H. N.; Lian, T. "*Ultrafast Electron Transfer Dynamics from Molecular Adsorbates to Semiconductor Nanocrystalline Thin Films*", *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4545-4557.

[77] Green, A. N. M.; Palomares, E.; Haque, S. A.; Kroon, J. M.; Durrant, J. R. "*Charge Transport versus Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells Employing Nanocrystalline TiO$_2$ and SnO$_2$ Films*", *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12525-12533.

[78] Wang, Y.; Asbury, J. B.; Lian, T. "*Ultrafast Excited-State Dynamics of Re(CO)$_3$Cl(dcbpy) in Solution and on Nanocrystalline TiO$_2$ and ZrO$_2$ Thin Films*", *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4291-4299.

[79] Huber, R.; Spörlein, S.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Wachtveitl, J. "*The Role of Surface States in the Ultrafast Photoinduced Electron Transfer from Sensitizing*

Dye Molecules to Semiconductor Colloids", *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8995-9003.

[80] Hoertz, P. G.; Carlisle, R. A.; Meyer, G. J.; Wang, D.; Piotrowiak, P.; Galoppini, E. "*Organic Rigid-Rod Linkers for Coupling Chromophores to Metal Oxide Nanoparticles*", *Nano Lett.* **2003**, *3*, 325-330.

[81] Dobson, K. D.; McQuillan, A. J. "*In Situ Infrared Spectroscopic Analysis of the Adsorption of Aliphatic Carboxylic Acids to TiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, and Ta_2O_5 from Aqueous Solutions*", *Spectrochim. Acta, Part A* **1999**, *55*, 1395-1405.

[82] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P. *et al.* "*Conversion of Light to Electricity by cis-X_2Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO_2 Electrodes*", *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382-6390.

[83] Kallioinen, J.; Benkö, G.; Sundström, V.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P. "*Electron Transfer from the Singlet and Triplet Excited States of $Ru(dcbpy)_2(NCS)_2$ into Nanocrystalline TiO_2 Thin Films*", *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4396-4404.

[84] Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Jirousek, M.; Liska, P.; Vlachopoulos, N. *et al.* "*Acid-Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania*", *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6298-6305.

[85] Wenger, B.; Grätzel, M.; Moser, J.-E. "*Rationale for Kinetic Heterogeneity of Ultrafast Light-Induced Electron Transfer from Ru(II) Complex Sensitizers to Nanocrystalline TiO_2*", *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12150-12151.

[86] Rice, C. R.; Ward, M. D.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. "*Catechol as an Efficient Anchoring Group for Attachement of Ruthenium-Polypyridine Photosensitisers to Solar Cells Based on Nanocrystalline TiO_2 Films*", *New J. Chem.* **2000**, *24*, 651-652.

[87] Ramakrishna, G.; Jose, D. A.; Kumar, D. K.; Das, A.; Palit, D. K.; Ghosh, H. N. "*Strongly Coupled Ruthenium-Polypyridyl Complexes for Efficient Electron Injection in Dye-Sensitized Semiconductor Nanoparticles*", *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15455-15453.

[88] Hara, K.; Horiuchi, H.; Katoh, R.; Singh, L. P.; Sugihara, H.; Sayama, K. *et al.* "*Effect of the Ligand Structure on the Efficiency of Electron Injection from Excited Ru-Phenanthroline Complexes to Nanocrystalline TiO_2 Films*", *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 374-379.

[89] Ferrere, S.; Gregg, B. A. "*New Perylenes for Dye Sensitization of TiO_2*", *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1155-1160.

[90] Zafer, C.; Kus, M.; Turkmen, G.; Dincalp, H.; Demic, S.; Kuban, B. *et al.* "*New Perylene Derivative Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells*", *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **2006**.

[91] Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. A. "*Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives*", *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4490-4493.

[92] Duncan, W. R.; Prezhdo, O. V. "*Electronic Structure and Spectra of Catechol and Alizarin in the Gas Phase and Attached to Titanium*", *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 365-373.

[93] Rego, L. G. C.; Batista, V. S. "*Quantum Dynamics Simulations of Interfacial Electron Transfer in Sensitized TiO_2 Semiconductors*", *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7989-7997.

[94] Wang, Y.; Hang, K.; Anderson, N. A.; Lian, T. "*Comparison of Electron Transfer Dynamics in Molecule-to-Nanoparticle and Intramolecular Charge Transfer Complexes*", *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9434-9440.

[95] Frei, H.; Fitzmaurice, D. J.; Grätzel, M. "*Surface Chelation of Semiconductors and Interfacial Electron Transfer*", *Langmuir* **1990**, *6*, 198-206.

[96] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. J. "*Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*", *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735-758.

[97] Diebold, U. "*The Surface Science of Titanium Dioxide*", *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53-229.

[98] Mo, S.-D.; Ching, W. Y. "*Electronic and Optical Properties of three Phases of Titanium Dioxide: Rutile, Anatase, and Brookite*", *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 13023-13032.

[99] Kavan, L.; Grätzel, M.; Gilbert, S. E.; Klemenz, C.; Scheel, H. J. "*Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase*", *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6716-6723.

[100] Meissner, B. "*Lichtinduzierte Ladungstrennung in der Farbstoffsolarzelle*", **1999**, Dissertation, Technische Universität Berlin.

[101] Burfeindt, B. "*Photoinduzierter Elektrontransfer aus adsorbierten Farbstoffmolekülen in einen Halbleiter mit großer Bandlücke*", **1997**, Dissertation, Technische Universität Berlin.

[102] Hagfeldt, A.; Grätzel, M. "*Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems*", *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49-68.

[103] Hagfeldt, A.; Grätzel, M. "*Molecular Photovoltaics*", *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269-277.

[104] Zimmermann, C. "*Untersuchungen zur Elektroninjektion und Rekombination an farbstoffsensibilisierten TiO_2-Schichten*", **1999**, Dissertation, Technische Universität Berlin.

[105] Clar, E. "*Absorption Spectra of Aromatic Hydrocarbons at Low Temperatures. LV-Aromatic Hydrocarbons*", *Spectrochim. Acta* **1950**, *4*, 116-121.

[106] Bowen, E. J.; Brocklehurst, B. "*The Emission Spectra of Aromatic Hydrocarbons in Crystalline Paraffins at -180°C*", *J. Chem. Soc.* **1955**, 4320-4331.

[107] Aalbersberg, W.; Hoijtink, G. J.; Mackor, E. L.; Weijland, W. P. "*The Formation of Hydrocarbon Positive Ions in Strong Proton Donors*", *J. Chem. Soc.* **1959**, 3049-3054.

[108] Balk, P.; Hoijtink, G. J.; Schreurs, J. W. H. "*Electonic Spectra of Mono- and Di-Negative Aromatic Ions*", *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **1957**, *76*, 813-823.

[109] Hoijtink, G. J.; Weijland, W. P. "*Properties of Hydrocarbon Monopositive Ions*", *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **1957**, *76*, 836-838.

[110] Tanaka, J. "*The Electronic Spectra of Aromatic Molecular Crystals. II. The Crystal Structure and Spectra of Perylene*", *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1963**, *36*, 1237-1249.

[111] Goldschmidt, C. R.; Ottolenghi, M. "*Laser Photolysis of Perylene Solutions*", *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3894-3897.

[112] Shida, T.; Iwata, S. "*Electronic Spectra of Ion Radials and Their Molecular Orbital Interpretation. III. Aromatic Hydrocarbons*", *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3473-3483.

[113] Tanizaki, Y.; Yoshinaga, T.; Hiratsuka, H. "*Assignment of Electronic Spectrum of Perylene*", *Spectrochim. Acta* **1978**, *34A*, 205-210.

[114] Rullière, C.; Declemy, A.; Kottis, P. "*Picosecond Spectroscopic Investigation of the Internal Conversion Rate of Excited Perylene in Solution*", *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *110*, 308-314.

[115] Mataga, N.; Asahi, T.; Kanda, Y.; Okada, T.; Kakitani, T. "*The Bell-Shaped Energy Gap Dependence of the Charge Recombination Reaction of Geminate Radical Ion Pairs Produced by Fluorescence Quenching Reaction in Acetonitrile Solution*", *Chem. Phys.* **1988**, *127*, 249-261.

[116] Matsunuma, S.; Akamatsu, N.; Kamisuki, T.; Adachi, Y.; Maeda, S.; Hirose, C. "$S_n \leftarrow S_1$ *and* $S_1 \rightarrow S_0$ *Resonance CARS Spectra of Perylene in the* S_1 *State*", *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2956-2961.

[117] Viruela-Martín, R.; Viruela-Martín, P. M.; Ortí, E. "*Theoretical Determination of the Geometric and Electronic Structures of Oligorylenes and Poli(peri-naphtalene)*", *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 8470-8480.

[118] Szczepanski, J.; Chapo, C.; Vala, M. "*Visible and Infrared Spectra of Matrix-Isolated Perylene Cations*", *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *205*, 434-439.

[119] Mahrt, J. "*Angeregte Dimere und Excimere des Perylens*", **1994**, Dissertation, Technische Universität Berlin.

[120] Karabunarliev, S.; Gherghel, L.; Koch, K.-H.; Baumgarten, M. "*Structure and Optical Absorption of Oligorylenes upon Doping*", *Chem. Phys.* **1994**, *189*, 53-65.

[121] Karabunarliev, S.; Baumgarten, M.; Müllen, K. "*Crossover to an Even-Parity Lowest Excited Singlet in Large Oligorylenes: A Theoretical Study*", *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7029-7034.

[122] Joblin, C.; Salama, F.; Allamandola, L. "*Absorption and Emission Spectroscopy of Perylene* ($C_{20}H_{12}$) *Isolated in Ne, Ar, and* N_2 *Matrices*", *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7287-7297.

[123] Joblin, C.; Salama, F.; Allamandola, L. "*Photoinduced Fluorescence from the Perylene Cation Isolated in Ne and Ar Matrices*", *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 9743-9745.

[124] Meyer, Y. H.; Plaza, P. "*Ultrafast Excited Singlet State Absorption/Gain Spectroscopy of Perylene in Solution*", *Chem. Phys.* **1995**, *200*, 235-243.

[125] Gumy, J.-C.; Vauthey, E. "*Investigation of the Excited-State Dynamics of Radical Ions in the Condensed Phase using the Picosecond Transient Grating Technique*", *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8575-8580.

[126] Katoh, R.; Sinha, S.; Murata, S.; Tachiya, M. "*Origin of the Stabilization Energy of Perylene Excimer as Studied by Fluorescence and Near-IR Transient Absorption Spectroscopy*", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, *145*, 23-34.

[127] Halasinski, T. M.; Weisman, J. L.; Ruiterkamp, R.; Lee, T. J.; Salama, F.; Head-Gordon, M. "*Electronic Absorption Spectra of Neutral Perylene ($C_{20}H_{12}$), Terrylene ($C_{30}H_{16}$), and Quaterrylene ($C_{40}H_{20}$) and Their Positive and Negative Ions: Ne Matrix-Isolation Spectroscopy and Time-Dependent Density Functional Theory Calculations*", *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3660-3669.

[128] Turner, J. M.; Karl, M. W.; Kauffman, J. F. "*Spectroscopic Signatures of Protonated Perylene in Concentrated Sulfuric Acid*", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, *163*, 433-438.

[129] Furube, A.; Murai, M.; Tamaki, Y.; Watanabe, S.; Katoh, R. "*Effect of Aggregation on the Excited-State Electronic Structure of Perylene Studied by Transient Absorption Spectroscopy*", *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6465-6471.

[130] Mohammed, O. F.; Banerji, N.; Lang, B.; Nibbering, E. T. J.; Vauthey, E. "*Photoinduced Bimolecular Electron Transfer Investigated by Femtosecond Time-Resolved Infrared Spectroscopy*", *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13767-13680.

[131] Valeur, B. "*Molecular Fluorescence*", Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.

[132] Katoh, R.; Katoh, E.; Nakashima, N.; Yuuki, M.; Kotani, M. "*Near-IR Absorption Spectrum of Aromatic Excimers*", *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7725-7728.

[133] Gundlach, L.; Szarko, J. M.; Socaciu-Siebert, L. D.; Neubauer, A.; Ernstorfer, R.; Willig, F. "*Different Orientations of Large Rigid Organic Chromophores at the Rutile TiO_2 Surface Controlled by Different Binding Geometries of Specific Anchor Groups*", *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 125320.

[134] Lettau, O.; Willig, F.; Fasting, C., *Manuskript in Vorbereitung*.

[135] Galoppini, E. "*Linkers for Anchoring Sensitizers to Semiconductor Nanoparticles*", *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283-1297.

[136] Argazzi, R.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Castellano, F. N.; Meyer, G. J. "*Enhanced Spectral Sensitivity from Ruthenium(II) Polypyridyl Based Photovoltaic Devices*", *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5741-5749.

[137] Weng, Y.-X.; Li, L.; Liu, Y.; Wang, L.; Yang, G.-Z. "*Surface-Binding Forms of Carboxylic Groups on Nanoparticulate TiO_2 Surface Studied by the Interface-Sensitive Transient Triplet-State Molecular Probe*", *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4356-4363.

[138] Patthey, L.; Rensmo, H.; Persson, P.; Westermark, K.; Vayssieres, L.; Stashans, A. *et al.* "*Adsorption of Bi-isonicotinic Acid on Rutile $TiO_2(110)$*", *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5913-5918.

[139] Umapathy, S.; Cartner, A. M.; Parker, A. W.; Hester, R. E. "*Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopic Studies of the Photosensitization of Colloidal Titanium Dioxide*", *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8880-8885.

[140] Vittadini, A.; Selloni, A.; Rotzinger, F. P.; Grätzel, M. "*Formic Acid Adsorption on Dry and Hydrated TiO_2 Anatase (101) Surfaces by DFT Calculations*", *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1300-1306.

[141] Odelius, M.; Persson, P.; Lunell, S. "*Bi-isonicotinic Acid on Rutile (110): Calculated Molecular and Electronic structure*", *Surf. Sci.* **2003**, *529*, 47-58.

[142] Persson, P.; Stashans, A.; Bergström, R.; Lunell, S. "*Periodic INDO Calculations of Organic Adsorbates on a TiO_2 Surface*", *Int. J. Quant. Chem.* **1998**, *70*, 1055-1066.

[143] Wang, L.; Willig, F.; May, V. "*Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer Reactions: Comparatice Theoretical Studies on Time- an Frequency-Domain Data*", *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 014712.

[144] Muscat, J. P.; Newns, D. M. "*Chemisorption on Metals*", *Prog. Surf. Sci.* **1978**, *9*, 1-43.

[145] Persson, P.; Lunell, S.; Ojamäe, L. "*Electronic Interactions between Aromatic Adsorbates and Metal Oxide Substrates Calculated from First Principles*", *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 469-474.

[146] Haque, S. A.; Tachibana, Y.; Willis, R. L.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Klug, D. R. *et al.* "*Parameters Influencing Charge Recombination Kinetics in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films*", *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 538-547.

[147] Grätzel, M. "*Dye-Sensitized Solar Cells*", *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2003**, *4*, 145-153.

[148] Huber, R.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Wachtveitl, J. "*Observation of Photoinduced Electron Transfer in Dye/Semiconductor Colloidal Systems with Different Coupling Strengths*", *Chem. Phys.* **2001**, *285*, 39-45.

[149] Schnadt, J.; Schiessling, J.; O'Shea, J. N.; Gray, S. M.; Patthey, L.; Johansson, M. K.-J. *et al.* "*Structural Study of Adsorption of Isonicotinic Acid and Related Molecules on Rutile TiO_2(110) I: XAS and STM*", *Surf. Sci.* **2003**, *540*, 39-54.

[150] Schnadt, J.; Brühwiler, P. A.; Patthey, L.; O'Shea, J. N.; Södergren, S.; Odelius, M. *et al.* "*Experimental Evidence for sub-3-fs Charge Transfer from an Aromatic Adsorbate to a Semiconductor*", *Nature* **2002**, *418*, 620-623.

[151] Stier, W.; Prezhdo, O. V. "*Nonadiabatic Molecular Dynamics Simulation of Light-Induced Electron Transfer from an Anchored Molecular Electron Donor to a Semiconductor Acceptor*", *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8047-8054.

[152] Stier, W.; Prezhdo, O. V. "*Non-Adiabatic Molecular Dynamics Simulation of Ultrafast Solar Cell Electron Transfer*", *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, *630*, 33-43.

[153] Yoshihara, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Murai, M.; Tamaki, Y.; Hara, K. *et al.* "*Quantitative Estimation of the Efficieny of Electron Injection from Excited Sensitizer Dye into Nanocrystalline ZnO Film*", *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2643-2647.

[154] Martinson, A. B. F.; McGarrah, J. E.; Parpia, M. O. K.; Hupp, J. T. "*Dynamics of Charge Transport and Recombination in ZnO Nanorod Array Dye-Sensitized Solar Cells*", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4655-4659.

[155] Smalley, J. F.; Finklea, H. O.; Chidsey, C. E. D.; Linford, M. R.; Creager, S. E.; Ferraris, J. P. *et al.* "*Heterogeneous Electron-Transfer Kinetics for Ruthenium and Ferrocene Redox Moieties through Alkanethiol Monolayers on Gold*", *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2004-2013.

[156] Yue, H.; Khoshtariya, D.; Waldeck, D. H.; Grochol, J.; Hildebrandt, P.; Murgida, D. H. "*On the Electron Transfer Mechanism Between Cytochrome c and Metal Electrodes. Evidence for Dynamic Control at Short Distances*", *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19906-19913.

[157] Sikes, H. D.; Smalley, J. F.; Dudek, S. P.; Cook, A. R.; Newton, M. D.; Chidsey, C. E. D. *et al.* "*Rapid Electron Tunneling Through Oligophenylenevinylene Bridges*", *Science* **2001**, *291*, 1519-1523.

[158] Anderson, N. A.; Ai, X.; Chen, D.; Mohler, D. L.; Lian, T. "*Bridge-Assisted Ultrafast Interfacial Electron Transfer to Nanocrystalline SnO_2 Thin Films*", *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14231-14239.

[159] Haque, S. A.; Handa, S.; Peter, K.; Palomares, E.; Thelakkat, M.; Durrant, J. R. "*Supermolecular Control of Charge Transfer in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Films: Towards a Quantitative Structure-Function Relationship*", *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5886-5890.

[160] Durrant, J. R. "*Modulating Interfacial Electron Transfer Dynamics in Dye Sensitised Nanocrystalline Metal Oxide Films*", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *148*, 5-10.

[161] Ghosh, H. N. "*Charge Transfer Emission in Coumarin 343 Sensitized TiO_2 Nanoparticle: A Direct Measurement of Back Electron Transfer*", *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10382-10387.

[162] Nelson, J.; Haque, S. A.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. "*Trap-Limited Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Metal Oxide Electrodes*", *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 205321.

[163] Clifford, J. N.; Palomares, E.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Nelson, J.; Li, X. *et al.* "*Molecular Control of Recombination Dynamics in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO_2 Films: Free Energy vs. Distance Dependence*", *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5225-5233.

[164] Karthikeyan, C. S.; Peter, K.; Wietasch, H.; Thelakkat, M. "*Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized TiO_2 Solar Cells via Control of Retardation of Recombination Using Novel Donor-Antenna Dyes*", *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* **2007**, *91*, 432-439.

[165] Meech, S. R.; Phillips, D. "*Photophysics of Some Common Fluorescence Standards*", *J. Photochem.* **1983**, *23*, 193-217.

[166] Fischer, M.; Georges, J. "*Fluorescence Quantum Yield of Rhodamine 6G in Ethanol as a Function of Concentration Using Thermal Lens Spectrometry*", *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 115-118.

[167] Demtröder, W. "*Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*", 5. Aufl., Springer, Heidelberg, **2007**.

[168] Piel, J.; Riedle, E.; Gundlach, L.; Ernstorfer, R.; Eichberger, R. "*Sub-20 fs Visible Pulses with 750 nJ Energy from a 100 kHz Noncollinear Optical Parametric Amplifier*", *Opt. Lett.* **2006**, *31*, 1-3.

[169] Gundlach, L.; Ernstorfer, R.; Riedle, E.; Eichberger, R.; Willig, F. "*Femtosecond Two-Photon Photoemission at 150 kHz Utilizimg two Noncollinear Optical Parametric Amplifiers for Measuring Ultrafast Electron Dynamics*", *Appl. Phys. B* **2005**, *80*, 727-731.

[170] Ernstorfer, R.; Hannappel, T.; Kubala, S.; Willig, F., *Device and Method for the Wet-Chemical Preparation of Highly Pure Solid Body Surface*, Patent WO/2005/090940, **2005**.

[171] Siegman, A. E. "*Lasers*", University Science Books, Sausalito, **1986**.

[172] Lauterborn, W.; Kurz, T. "*Coherent Optics: Fundamentals and Applications*", 2. Aufl., Springer, Heidelberg, **2003**.

[173] Fork, R. L.; Martinez, O. E.; Gordon, J. P. "*Negative Dispersion Using Pairs of Prisms*", *Opt. Lett.* **1984**, *9*, 150-152.

[174] Alfano, R. R.; Shapiro, S. L. "*Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses*", *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *24*, 592-594.

[175] Alfano, R. R. (Ed.) "*The Supercontinuum Laser Source*", Springer, New York, **1989**.

[176] "*Supercontinuum Generation*", *Appl. Phys. B* **2003**, *77*, Hefte 2-3.

[177] Cerullo, G.; De Silvestri, S. "*Ultrafast Optical Parametric Amplifiers*", *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 1-18.

[178] Wilhelm, T.; Piel, J.; Riedle, E. "*Sub-20-fs Pulses Tunable across the Visible from a Blue-Pumped Single-Pass Noncollinear Parametric Converter*", *Opt. Lett.* **1997**, *22*, 1494-1496.

[179] Riedle, E.; Beutter, M.; Lochbrunner, S.; Piel, J.; Schenkl, S.; Spörlein, S. *et al.* "*Generation of 10 to 50 fs Pulses Tunable through all of the Visible and the NIR*", *Appl. Phys. B* **2000**, *71*, 457-465.

[180] Penzkofer, A.; Falkenstein, W. "*Direct Determination of the Intensity of Picosecond Light Pulses by Two-Photon Absorption*", *Opt. Commun.* **1976**, *17*, 1-5.

[181] Sathy, P.; Penzkofer, A. "*Three-Photon Absorption and its Limitation of Third-Order Nonlinear Optical Effects in Rutile*", *Appl. Phys. B* **1995**, *61*, 127-134.

[182] IGOR Pro, 5.0 ed., WaveMetrics, PO Box 2088, Lake Oregon, 97035, **1988-2004**.

[183] Feurer, T.; Glass, A.; Sauerbrey, R. "*Two-Photon Photoconductivity in SiC Photodiodes and its Application to Autocorrelator Measurements of Femtosecond Optical Pulses*", *Appl. Phys. B* **1997**, *65*, 295-297.

[184] Staab, H. A. "*Einführung in die theoretische organische Chemie*", Weinheim, **1959**.

[185] Holl, N.; Emele, P.; Port, H.; Wolf, H. C.; Strobel, H.; Kesmarszky, T. *et al.* "*Lowest Excited Singlet States of α-9-Anthrylpolyenes*", *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *205*, 25-30.

[186] Melhuish, W. H. "*Quantum Efficiencies of Fluorescence of Organic Substances: Effect of Solvent and Concentration of the Fluorescent Solute*", *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 229-235.

[187] Orlandi, G.; Zerbetto, F.; Zgierski, M. Z. "*Theoretical Analysis of Spectra of Short Polyenes*", *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 867-891.

[188] Hudson, B.; Kohler, B. "*Linear Polyene Electronic Structure and Spectroscopy*", *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1974**, *25*, 437-460.

[189] Hudson, B. S.; Kohler, B. E.; Schulten, K. "*Linear Polyene Electronic Structure and Potential Surfaces*" in Lim, E. C. (Ed.) "*Excited States*", Vol. 6, Academic Press, New York, 1982, p. 1-95.

[190] Bixon, M.; Jortner, J.; Cortes, J.; Heitele, H.; Michel-Beyerle, M. E. "*Energy Gap Law for Nonradiative and Radiative Charge Transfer in Isolated and in Solvated Supermolecules*", *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7289-7299.

[191] Englman, R.; Jortner, J. "*The Energy Gap Law for Radiationless Transitions in Large Molecules*", *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145-164.

[192] Deng, Y.; Gao, G. Q.; He, Z. F.; Kispert, L. D. "*Effects of Polyene Chain Length and Acceptor Substituents on the Stability of Carotenoid Radical Cations*", *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5651-5656.

[193] He, Z.; Gosztola, D.; Deng, Y.; Gao, G.; Wasielewski, M. R.; Kispert, L. D. "*Effect of Terminal Groups, Polyene Chain Length, and Solvent on the First Excited Singlet States of Carotenoids*", *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6668-6673.

[194] Andersson, P. O.; Bachilo, S. M.; Chen, R.-L.; Gillbro, T. "*Solvent and Temperature Effects on Dual Fluorescence in a Series of Carotenes. Energy Gap Dependence of the Internal Conversion Rate*", *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16199-16209.

[195] Andersson, P. O.; Gillbro, T. "*Photophysics and Dynamics of the Lowest Excited Singlet State in Long Substituted Polyenes with Implications to the Very Long-Chain Limit*", *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2509-2519.

[196] Kimura, K.; Yamazaki, T.; Katsumata, S. "*Dimerization of the Perylene and Tetracene Radical Cations and Electronic Absorption Spectra of their Dimers*", *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 1768-1774.

[197] Jain, V. K.; Zaida, Z. H. "*Electronic Absorption Spectrum of Perylene Radical Cation Trapped in Boric Acid Film*", *Spectrochim. Acta* **1987**, *43A*, 1275-1279.

[198] Sato, Y.; Kinoshita, M.; Sano, M.; Akamatu, H. "*Magnetic and Optical Properties of Aromatic Hydrocarbon Cation Radical Salts*", *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1969**, *42*, 3051-3055.

[199] Micheletto, R.; Matsui, J.; Yoshimatsu, N.; Oyama, M.; Okazaki, S. "*Study of the Fluorescence of Perylene Cation Radical Salts with Near Field Optical Setup*", *Colloid Polym. Sci.* **2002**, *280*, 1067-1074.

[200] Ueno, K.; Kitamura, N. "*A Spectroelectrochemical Study on Perylene Cation Radical in Polymer Michrochannel-Microelectrode Chips*", *Analyst* **2003**, *128*, 1401-1405.

[201] Carey, F. A.; Sundberg, R. J. "*Organische Chemie*", VCH, Weinheim, **1995**.

[202] AMPAC, 6.55 ed., Semichem, PO Box 1649, Shawnee, KS 66222, **1997**.

[203] Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. P. "*AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model*", *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.

[204] Koopmans, T. "*Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms*", *Physica* **1934**, *1*, 104-113.

[205] Pritzsche, M., **2008** *persönliche Mitteilung*.

[206] Kunz, R. W. "*Molecular Modelling für Anwender*", Teubner, Stuttgart, **1991**.

[207] AGUI, 6.5 ed., Semichem, 7204 Mullen, Shawnee, KS 66216, **1997-1999**.

[208] Beckenridge, R. G.; Hosler, W. R. "*Electrical Properties of Titanium Dioxide Semiconductors*", *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 793-802.

[209] Kuciauskas, D.; Freund, M. S.; Gray, H. B.; Winkler, J. R.; Lewis, N. S. "*Electron Transfer Dynamics in Nanocrystalline Titanium Dioxide Solar Cells Sensitized with Ruthenium or Osmium Polypyridyl Complexes*", *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 392-403.

[210] Meulenkamp, E. "*Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles*", *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 5566-5572.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Christian Pettenkofer, der die Betreuung dieser Arbeit übernahm und sich damit auch auf die Welt der Moleküle einließ. Insbesondere möchte ich ihm für die vielen fachlichen Diskussionen und seinen Blickwinkel als Physiker danken.

Prof. Dr. Dieter Schmeißer danke ich für die Unterstützung dieser externen Promotion an der BTU Cottbus und die Begutachtung dieser Arbeit seitens der BTU Cottbus.

Prof. Dr. Wolfgang Rettig danke ich für die Übernahme des 3. Gutachtens und für hilfreiche Diskussionen zur der Molekülspektroskopie.

Zu danken habe ich ebenfalls Prof. Dr. Frank Willig, bei dem ich die spannende Arbeit in der Femtosekundenwelt des heterogenen Elektronentransfers begonnen habe.

Ich danke PD Dr. Thomas Hannappel für die Unterstützung und Motivation insbesondere in der Endphase dieser Arbeit sowie die fachlichen Diskussionen, die mir immer wieder halfen, diese Arbeit gedanklich ein Stück weiterzuentwickeln.

Dr. Rainer Eichberger danke ich für die Expertise für das Lasersystem. Ganz besonders danke ich Dr. Klaus Schwarzburg für die großartige Unterstützung mit sämtlichen Computerproblemen und -problematiken, insbesondere seine Labviewprogramme und Fitroutinen waren extrem nützlich.

Ganz besonderer Dank geht an Sven Kubala für seine große Hilfsbereitschaft in allen brenzligen Situationen und für die grandiose Unterstützung in sämtlichen UHV-Belangen.

Ich danke Ursula Michalczik für die Herstellung der TiO_2- und ZnO-Substrate und Ulrike Bloeck für die TEM- und REM-Messungen.

Ein ganz besonderes Dankeschön geht an die ‚Lasercrew': Dr. Jodi Szarko und Dr. Liana Socaciu-Siebert danke ich für die super Zusammenarbeit im Laserlabor, die vielen Diskussionen, 'Kakaogespräche' (wenn mal wieder gar nichts lief) und die langen Messnächte… Insbesondere danke ich auch Dr. Andreas Bartelt für die kurze, gemeinsame Zeit im Laserlabor und natürlich für die vielen inspirierenden, fachlichen Diskussionen. Mein Dank geht auch an Dr. Ralph Ernstorfer, Alexander Paarmann und Dr. Lars Gundlach, mit denen ich die ersten Schritte in der Femto-Welt wagte.

Mein besonderer Dank geht an die 'Leute aus dem Chemielabor': Dr. Silke Felber, Kathleen Kümmel, Dr. Guido Morbach, Olaf Lettau und (ganz besonders) Dr. Carlo Fasting, danke für die gute Zusammenarbeit und für die schönen Moleküle!

Ferner gilt mein Dank den bisher nicht genannten derzeitigen und ehemaligen 'SE4lern' für das gute Arbeitsklima und die stete Bereitschaft, sich über (nicht nur) fachliche

Themen auszutauschen. Insbesondere seien Dr. Erol Sagol, Nadine Szabo, Julian Tornow, Henning Döscher, Robert Schütz, Dr. Zadig Kollonitsch, Dr. Tobias Letzig und Dr. Chemseddine genannt.

Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfgang Rettig (HU Berlin) danke ich für die Möglichkeit, die Fluoreszenzmessungen und die Rechnungen durchzuführen. Insbesondere danke ich Dr. Wilfried Weigel für die vielen fachlichen Diskussionen zur Absorption und Fluoreszenz.

Meinen ehemaligen Kommilitonen Marc Pritzsche und Stephan Pritz danke ich (nicht nur) für die DFT-Rechnungen bzw. für das Korrekturlesen des Manuskripts dieser Arbeit. Ebenso danke ich Dr. Wolfgang Christen für hilfreiche Anmerkungen.

Ganz herzlich danke ich auch meinen Eltern, die immer bereit waren, mich zu unterstützen und zu motivieren.

Publikationsliste

● J. Szarko, A. Neubauer, A. Bartelt, L. Socaciu-Siebert, F. Birkner, K. Schwarzburg, T. Hannappel, R. Eichberger „*The Ultrafast Temporal and Spectral Characterization of Electron Injection from Perylene Derivatives into ZnO and TiO_2 Colloidal Films*“, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10442-10552.

Aufgrund der Begrenzung dieser Arbeit sind die Inhalte folgender Veröffentlichungen, zu denen ich beigetragen habe, hier nicht enthalten:

● L. Gundlach, J. Szarko, L. Socaciu-Siebert, A. Neubauer, R. Ernstorfer, F. Willig „*Different Orientations of Large Rigid Organic Chromophores at the Rutile TiO_2 Surface Controlled by Different Binding Geometries of Specific Anchor Groups*“, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 125320.

● J. Szarko, L. Socaciu-Siebert, A. Neubauer, T. Hannappel, R. Eichberger „*Electron Relaxation Dynamics at the In-rich (100) Surface of InP*“, *Ultrafast Phenomena in Semiconductors and Nanostructure Materials XII* **2008**, *Conf. Proc. Vol. 6892*.

Tagungsbeiträge

● A. Neubauer, L. Gundlach, R. Ernstorfer, S. Felber, R. Eichberger, F. Willig „*Time-Resolved Spacer Controlled Electron Transfer from a Chromophore to a Semiconductor*“, *DPG-Frühjahrstagung* **2005**, Berlin. (Posterpräsentation)

● A. Neubauer, L. Gundlach, R. Ernstorfer, S. Felber, R. Eichberger, F. Willig „*Spacer Controlled Ultrafast Electron Transfer Dynamics from a Perylene Chromophore to Different TiO_2 Surfaces*“, *Intern. Bunsen Disc. Meeting* **2005**, Meschede. (Poster-präsentation)

● A. Neubauer, L. Gundlach, L. Socaciu-Siebert, J. Szarko, R. Ernstorfer, S. Felber, G. Morbach, R. Eichberger, F. Willig „*Structural Influence of the Dye on the Dynamics of Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer in a Dye/Semiconductor System*“, *DPG-Frühjahrstagung* **2006**, Frankfurt. (Vortrag)

● A. Neubauer, L. Gundlach, J. Szarko, L. Socaciu-Siebert, R. Eichberger, G. Morbach, F. Willig „*Comparison of two Different Mechanisms for Light-Induced Electron Injection from Dye Molecules into Semiconductors*“, *Dt. Physikerinnentagung* **2006**, Berlin. (Vortrag)

● A. Neubauer, J. Szarko, C. Dinkel, G. Morbach, L. Socaciu-Siebert, R. Eichberger, F. Willig „*Effects of Different Bridge/Anchor Groups on the Mechanisms of Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer in a Dye/Semiconductor System*“, *DPG-Frühjahrs-tagung* **2007**, Düsseldorf. (Posterpräsentation)

● A. Neubauer, J. Szarko, R. Eichberger, O. Lettau, C. Dinkel „*Distance Dependence of the Dynamics of Ultrafast Heterogeneous Electron Transfer for Systematically Varied Dyes in a Dye/Semiconductor System*“, *Intern. Conf. Photochem.* **2007**, Köln. (Poster-präsentation)

● A. Neubauer, J. Szarko, A. Bartelt, R. Eichberger, O. Lettau, C. Fasting „Heterogeneous Electron Transfer Dynamics in Systematically Varied Perylene/TiO_2 Systems“, DPG-Frühjahrstagung **2008**, Darmstadt. (Vortrag)