Surface Electron Transfer Dynamics in the Presence of Organic Chromophores

von

Lars Gundlach

im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

Berlin, 2005

Tag der Disputation:	12.07.2005
Erstgutachter:	Prof. Dr. Frank Willig
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Martin Wolf
Drittgutachter:	Prof. Dr. Ulrich Höfer
	Prof. Dr. Thomas Fauster
Befürwortender Professor:	Prof. Dr. Nikolaus Schwentner

Lars Gundlach

Surface Electron Transfer Dynamics in the Presence of Organic Chromophores

Kurzzusammenfassung

Die Dynamik des heterogenen Elektrontransfers (ET) zwischen optisch angeregten, organischen Molekülen und Einkristalloberflächen wurde mit Hilfe der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoelektronen-Spektroskopie (TR-2PPE) untersucht. Den Schwerpunkt dieser Arbeit bilden verschiedene, chemisch modifizierte Perylen Farbstoffe, die auf der (110) Oberfläche von Rutil TiO_2 adsorbiert wurden. Es wurden jedoch auch andere Kombinationen aus organischen Adsorbaten und Halbleiter- sowie Metalleinkristallen untersucht. Die für die Untersuchung des heterogenen ET nötige Zeitauflösung wurde mit Hilfe zweier, parallel betriebener nicht-kollinearer optisch parametrischer Verstärker (NOPA) erreicht. Beide NOPA wurden bei 150 kHz betrieben und lieferten eine Kreuzkorrelation von 35 fs FWHM. Die Präparation der Adsorbatschicht erfolgte durch Chemisorption aus einer Lösung in einer speziellen Präparationskammer, in der es möglich war zwischen UHV und Inertgas Atmosphäre zu wechseln. Die sauberen, sowie die adsorbatbedeckten Oberflächen wurden mit Hilfe üblicher Methoden der Oberflächenphysik, wie UPS, XPS und LEED, untersucht. Zusätzlich wurden transiente Absorptionsmessungen an einigen Proben durchgeführt zum Vergleich mit den TR-2PPE Messungen. Die geordneten, organischen Adsorbatschichten, mit einer Bedeckung unter einer Monolage, die sich auf den TiO_2 Oberflächen bildeten, ermöglichten es, die Bindungsgeometrie in Abhängigkeit der beiden verwendeten Ankergruppen (Carboxyl- und Phosphonsäure) zu untersuchen. Die Bindungsgeometrie wurde mit Hilfe der winkel- und polarisationsabhängigen 2PPE und unter Verwendung der Fresnel Gleichungen ermittelt. Zeitabhängige 2PPE Messungen an Perylen Chromophoren, die mit langen, steifen Abstandsgruppen ausgestattet waren, zeigten die zu erwartenden, langen Injektionszeiten, im Gegensatz zu früheren Messungen an den gleichen Molekülen, die in schwammartigen Kolloidschichten adsorbiert waren und mittels transienter Absorptionsspektroskopie untersucht wurden. Die Messungen an den Kolloidschichten zeigten nicht zu erwartende, kurze Injektionszeiten, die durch die engen Poren in den Kolloidschichten bedingt waren. TR-2PPE Messungen an Perylen Chromophoren, die mit kurzen Abstandsgruppen ausgestattet waren, ermöglichten es, den Elektronentransport der injizierten Elektronen in dem oberflächennahen Bereich des TiO_2 Substrats zu untersuchen. Um diese Transportdynamik näher zu untersuchen, wurden Messungen an Cate-

chol bedeckten TiO_2 Einkristallen und an Perylen bedeckten Silbereinkristallen vorgenommen. Die Auswertung dieser Messungen mit Hilfe von optischen Bloch Gleichungen und Ratenmodellen ermöglichte es, die Injektionszeiten für verschiedene Perylenderivate aus den TR-2PPE Messungen zu erhalten. Die Injektionszeiten werden mit denen aus früheren transienten Absorptionsmessungen unserer Gruppe verglichen. Des weiteren wurde bei den TR-2PPE Messungen an dem Perylen bedeckten Silbereinkristall ein Zustand beobachtet, der einem adsorbatinduziertem Bildladungszustand zugeordnet werden kann. Auf der saubere TiO_2 Oberfläche konnte die Lebenszeit eines Oberflächenzustands gemessen werden. Die mittels 2PPE gemessenen Energieverteilungen der injizierten Elektronen gibt das vollständige Elektrontransferspektrum wieder. Es entspricht einer kompletten Marcus Kurve die bei heterogenem Elektrontransfer im so genannten "wide band limit" realisiert wird. Die gemessenen Elektrontransferzeiten sind daher nur durch die elektronische Kopplungsstärke und die elektronische Zustandsdichte im Festkörper bestimmt.

Lars Gundlach

Surface Electron Transfer Dynamics in the Presence of Organic Chromophores

Abstract

The dynamics of heterogeneous electron transfer between photoexcited organic adsorbate molecules and single crystal surfaces are investigated by means of time-resolved two-photon photoemission spectroscopy (TR-2PPE). Whereas, the focus of this work is set on different chemically modified perylene chromophores attached to the (110) surface of TiO_2 rutile crystals, other combinations of organic molecules on semiconductor and metal surfaces are investigated. The necessary time resolution for TR-2PPE measurements is achieved via a novel setup consisting of two non-collinear optical parametric amplifiers operated simultaneously at a repetition rate of 150 kHz delivering a crosscorrelation function with 35 fs FWHM. The preparation of the adlayers is performed by chemisorption from solution in a special preparation chamber allowing for switching between ultra-high vacuum and inert gas conditions. The adsorbate covered as well as the bare single crystal surfaces are characterized by means of standard surface science techniques like UPS, XPS and LEED. Transient absorption spectroscopy is carried out on some of the samples for comparison with the TR-2PPE experiments. The well ordered organic adsorbate layers with sub-monolayer coverages formed on the surface of TiO_2 enable the determination of the binding geometry of the molecules for two different anchor groups, i.e. carboxylic and phosphonic acid. The adsorption geometry is deduced from angular and polarization dependent 2PPE measurements by applying Fresnel equations. Time dependent 2PPE measurements of perylene chromophores equipped with long rigid spacer groups yield the expected slow injection times in contrast to earlier measurements of the same molecules attached to colloidal TiO_2 films via transient absorption spectroscopy. The latter gave unreasonable short injection times as a result of the narrow pores in the colloidal film. TR-2PPE measurements of perylene chromophores equipped with short anchor groups enable the investigation of electron transport in the surface region of TiO_2 after injection of the electron. To further elucidate these transport processes, reference measurements were carried out on a catechol covered TiO_2 surface and on a perylene covered Ag(110) surface. The fit to the TR-2PPE measurements of these samples by means of optical Bloch equations and rate equations enabled the extraction of the injection times for perylene attached to the TiO_2 surface via short anchor/spacer groups. The resulting time constants are compared with those of earlier measurements carried out in our

group. TR-2PPE measurements on the perylene chromophore attached to a silver surface give rise to an adsorbate induced image potential state not present on the bare surface. Furthermore, the lifetime of a surface state on the bare surface of $TiO_2(110)$ is resolved via TR-2PPE. Complete electron transfer spectra were measured for the first time as energy distributions of the 2PPE signals. These spectra represent the whole Marcus curve that is realized for heterogenous electron transfer in the wide band limit. The measured electron transfer times are thus controlled only by the strength of electronic coupling and the density of electronic acceptor states in the solid.

Contents

Publications

1. L. Gundlach, R. Ernstorfer, E. Riedle, R. Eichberger, and F. Willig, *Femtosecond two-photon photoemission at 150 kHz utilizing two noncollinear optical parametric amplifiers for measuring ultrafast electron dynamics*, Appl. Phys. B **80** (2005) 727

2. L. Gundlach, R. Ernstorfer, C. Zimmermann, R. Eichberger, S. Felber, L. Töben, E. Galoppini, Q. Wei, and F. Willig, *Heterogeneous electron transfer probed with femtosecond two-photon photoemission spectroscopy*, in: M. M. Martin, J. T. Heynes (Eds.), Femtochemistry and Femtobiology, Ultrafast Events in Molecular Science, Elsevier, 529-532, 2004.

3. L. Gundlach, S. Felber, W. Storck, E. Galoppini, Q. Wei, and F. Willig, *Femtosecond two-photon photoemission probing electron injection from the excited singlet state of perylene attached to a long rigid tripod anchor-cumspacer on rutile* TiO_2*(110)*, Res. Chem. Intermed. **31**, 39-46, 2005.

4. L. Gundlach, R. Ernstorfer, and F. Willig, *Escape dynamics of photogenerated electrons at the surface of* TiO_2, Phys. Rev. B., submitted, 2005.

5. L. Töben, L. Gundlach, R. Ernstorfer, R. Eichberger, T. Hannappel, and F. Willig, *Dynamics of electron scattering between bulk states and the* C_1 *surface state of InP(100)*, Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 067601

6. L. Töben, L. Gundlach, T. Hannappel, R. Ernstorfer, R. Eichberger, and F. Willig, *Dynamics of electron scattering between bulk states and the* C_1 *surface state of InP(100)*, Appl. Phys. A **78** (2004) 239

7. L. Töben, T. Hannappel, R. Eichberger, K. Möller, L. Gundlach, R. Ernstorfer, and F. Willig, *Two-photon photoemission as a probe of unoccupied and occupied surface states of InP(100)*, J. Cryst. Growth. **248C** (2003) 206.

8. R. Ernstorfer, L. Töben, L. Gundlach, S. Felber, E. Galoppini, Q. Wei, R. Eichberger, W. Storck, C. Zimmermann and F. Willig, *Femtosecond electron injection from optically populated donor states into the conduction band of semiconductors*, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **5223**, 110, 2003.

9. R. Ernstorfer, L. Gundlach, S. Felber, R. Eichberger, C. Zimmermann, W. Storck and F. Willig, *Ultrafast molecule to semiconductor electron transfer via different anchor groups in ultrahigh vacuum*, in: T. Kobayashi, T. Okada, T. Kobayashi, K. A. Nelson, S. De Silvestri (Eds.), Ultrafast Phenomena XIV, Springer, 2005.

10. R. Ernstorfer, L. Gundlach, S. Felber, W. Storck, R. Eichberger, C. Zimmermann and F. Willig, *Ultrafast electron transfer via abridgeextended donor orbital*, in: T. Kobayashi, T. Okada, T. Kobayashi, K. A. Nelson, S. De Silvestri (Eds.), Ultrafast Phenomena XIV, Springer, 2005.

11. R. Ernstorfer, L. Gundlach, S. Felber, C. Zimmermann, R. Eichberger, Q. Wei, E. Galoppini, and F. Willig, *Influence of molecular spacers on ultrafast heterogeneous electron transfer*, in: M. M. Martin, J. T. Heynes (Eds.), Femtochemistry and Femtobiology, Ultrafast Events in Molecular Science, Elsevier, 521, 2004.

12. R. Ernstorfer, L. Gundlach, C. Zimmermann, F. Willig, R. Eichberger, and E. Riedle, *Generation of sub-20 fs tunable visible pulses from a 100 kHz NOPA for measuring ultrafast heterogeneous electron transfer*, Ultrafast Optics IV, 389, 2004.

13. M. Neges, K. Schwarzburg, L. Gundlach, L. Toeben and F. Willig, *Measuring and modeling hot electron dynamics for third generation solar cells*, in: Technical Digest. 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference 26-30 January 2004. Bangkok, Thailand. PVSEC-14., 761-762, 2004.

14. J. Piel, E. Riedle, L. Gundlach, R. Ernstorfer, and R. Eichberger, *Tunable sub-20 fs visible pulses at 100 kHz repetition rate*, as manuscript.

List of Figures

List of Tables

Acronyms

2PPE	two-photon photoemission at coincidence of pump and probe pulse
AC	autocorrelation
BBO	β-barium borate
CB	conduction band
CC	cross-correlation
CT	charge transfer
DFT	density functional theory
DOS	density of states
DTB	di-tertiary-butyl
EA	electron affinity
ET	electron transfer
FWHM	full width half maximum
GVD	group velocity dispersion
GVM	group velocity mismatch
HOMO	highest occupied molecular orbital
IP	ionization potential
IR	infrared
JDOS	joint density of states
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
NIR	near infrared
NOPA	non-collinear optical parametric amplification/amplifier
OPA	(collinear) optical parametric amplification/amplifier
Pe	perylene
Pe'	di-tertiary-butyl-perylene
SAM	self-assembly of monolayer
SHG	second harmonic generation
TDDFT	time-dependent density functional theory
TR-2PPE	Time-resolved two-photon photoemission
TTB	tetra-tertiary-butyl
UHV	ultrahigh vacuum
UPS	ultraviolet photoelectron spectroscopy
UV	ultraviolet
VB	valence band

VL vacuum level

XPS X-ray photoelectron spectroscopy

Abbreviations

E_*	effective barrier height
E_{Fermi}	Fermi energy
E_n	eigenvalue of state n
$E_{probe}(t)$	probe field
$E_{pump}(t)$	pump field
E_{Vac}, E_V	vacuum energy
e	electron charge
FC	Franck-Condon-weighted density of states
ΔG^+	activation energy
ΔG^0	standard Gibbs free energy
h	Planck's constant
$\hbar$	$h/2\pi$
k_B	Boltzmann constant
k_{ET}	rate of electron transfer
λ	reorganization energy
m_e	free electron mass
$\boldsymbol{\mu}$	transition dipole
t_0	time zero, coincidence of pump and probe pulse
T_1	energy/population relaxation time
T_2	dephasing time
T_2^*	"pure" dephasing time
t_d	delay time
V_R	electronic coupling matrix element