

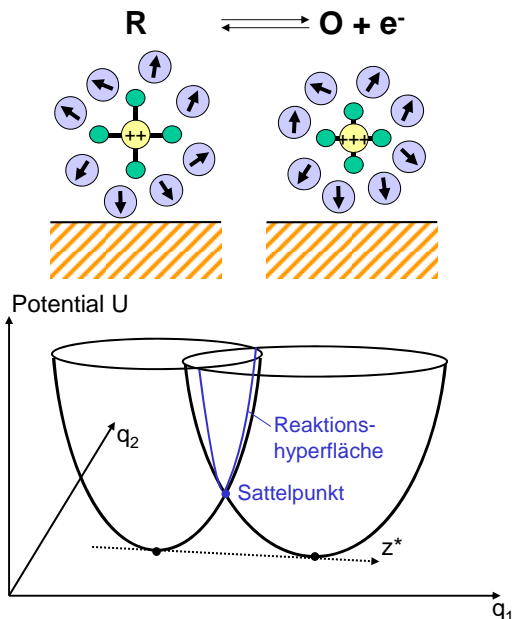
Elektronentransfer in der äußeren Sphäre

Grundidee:
schneller Elektronentransfer
 durch Tunnelprozesse
 +
langsame thermisch-aktivierte Reorganisation des Komplexes
 (Bindung von Liganden, Solvation)

Zeitlicher Verlauf bestimmt durch Frank-Condon Prinzip:

- Bewegung des Systems bis zu Punkt auf Schnittfläche („Reaktionshyperfläche“)
- Elektronentransfer
- Bewegung zu neuer Gleichgewichtslage

Adiabatischer Elektronentransfer:
 Immer wenn System Schnittfläche überquert erfolgt Übergang $R \leftrightarrow O$
 (sonst: nichtadiabat. El. Transfer)



Elektronische Struktur der Elektrode

Physikalische Interpretation

$D(\varepsilon) \cdot (1 - f_{FD}(\varepsilon)) =$ Wahrsch. unbesetztes Energieniveau ε auf Elektrode zu finden

$$W^R(\varepsilon, \eta) \equiv c \cdot (4\pi\lambda k_B T)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{(\lambda + \varepsilon - e_0\eta)^2}{4\lambda k_B T}\right) = \text{(normalisierte) Wahrsch. einen besetzten (reduzierten) Energiezustand } \varepsilon \text{ in Lösung zu finden.}$$

max. bei: $\varepsilon = -\lambda + e_0\eta$

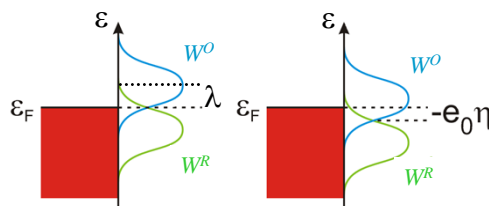
$$\rightarrow j_a \propto \int W(\varepsilon, \text{unbesetzt}) \cdot W^R(\varepsilon, \eta) d\varepsilon$$

Analog:

$$W^O(\varepsilon, \eta) \equiv c \cdot (4\pi\lambda k_B T)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{(\lambda - \varepsilon + e_0\eta)^2}{4\lambda k_B T}\right) = \text{(normalisierte) Wahrsch. einen unbesetzten (oxidierten) Energiezustand } \varepsilon \text{ in Lösung zu finden.}$$

max. bei: $\varepsilon = \lambda + e_0\eta$

→ Gerischer-Diagramm:



$\lambda =$ Reorganisationsenergie

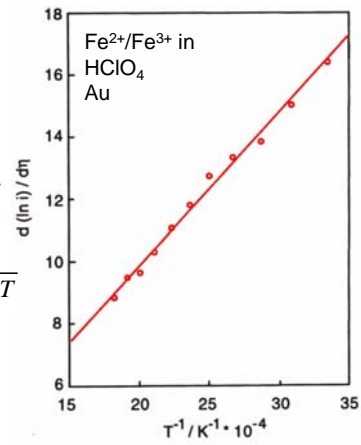
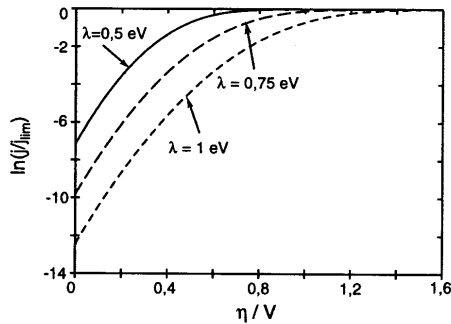
Ergebnisse

$$k_B T < |e_0 \eta| \ll \lambda : j_a \approx F A c \pi D k_B T \cdot \exp\left(-\frac{\lambda - 2e_0 \eta}{4k_B T}\right)$$

$$\frac{d(\ln j)}{d\eta} = \frac{\alpha e_0}{k_B T} \approx \frac{1}{2} \frac{e_0}{k_B T}$$

→ Ladungstransferkoeffizient $\alpha \approx 1/2$
unabhängig von Temperatur
(für outer-sphere Reaktion)

$$|e_0 \eta| \gg \lambda : \text{Grenzstromdichte } j_a \approx j_{\text{lim}} = F A c D_F \sqrt{4\pi\lambda k_B T}$$



L.A. Curtiss, et al., J. Electrochem. Soc. 138, 2033 (1991)

Abstandsabhängigkeit der Reaktion

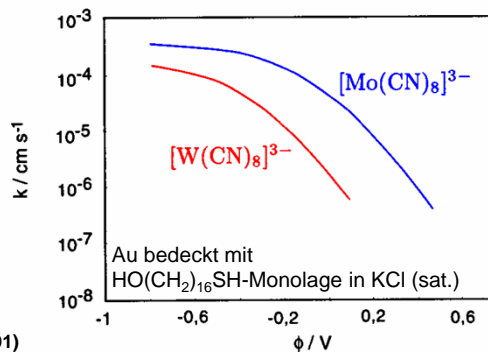
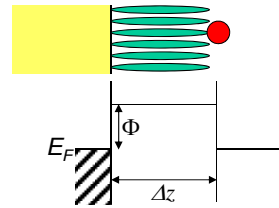
Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen:

$$W_T(\Delta z) \propto \exp(-A' \cdot \sqrt{\Phi} \cdot \Delta z)$$

$$A' \equiv 2\sqrt{2m_e} / \hbar \approx 1 \text{ \AA}^{-1} eV^{-1/2}$$

→ bei $\Delta z \approx 20 \text{ \AA}$ stark verlangsamte Reaktionsrate

→ Untersuchungen bei hohen Überspannungen:
erwartete Sättigung der Stromdichte



C. Miller, M. Grätzel, J. Phys. Chem. 95, 5225 (1991)

Elektronentransfer durch redox-aktive Moleküle

Resonantes Tunneln, falls Redox-Zustände in Potentialfenster

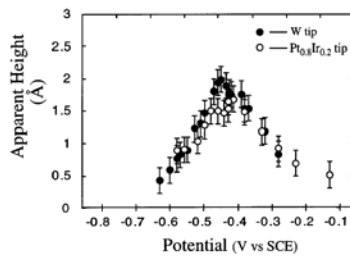
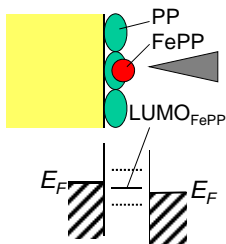
Beispiel:

Transfer durch Kontakt

Graphit / Fe-Porphyrin / STM-Spitze

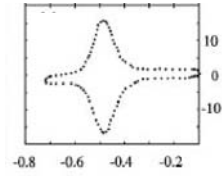
Potentialänderung verschiebt (bei konst. Tunnelspannung U_{bias}) Zustände des Moleküls bez. E_F in Probe und Spitze

→ erhöhter Transport im Bereich des Redoxpotentials (Breite der Resonanz abh. von Wechselwirkung mit Lösung und Substrat)

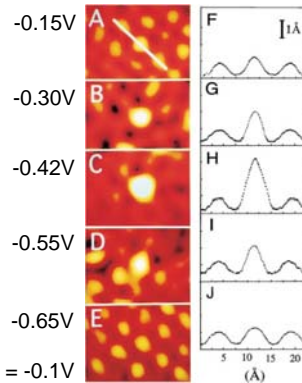


N.J.Tao, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4066 (1996).

$U_{\text{bias}} = -0.1\text{V}$



Potential (V vs. SCE)



Elektronentransfer in molekularen Schaltern

Elektronische Bauelemente auf Basis redox-aktiver Moleküle

Beispiel:

Catenan-System

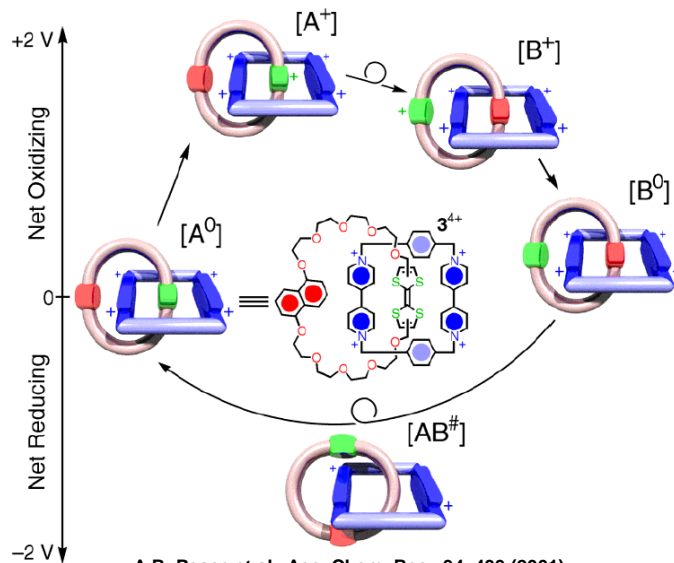
Redox-induzierter Schaltprozess:

Oxidation

$[A^0] \rightarrow [B^0]$

Reduktion

$[B^0] \rightarrow [A^0]$



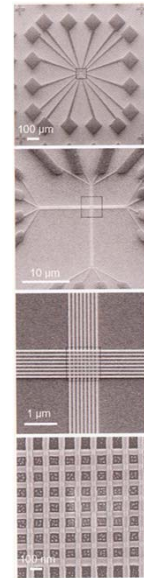
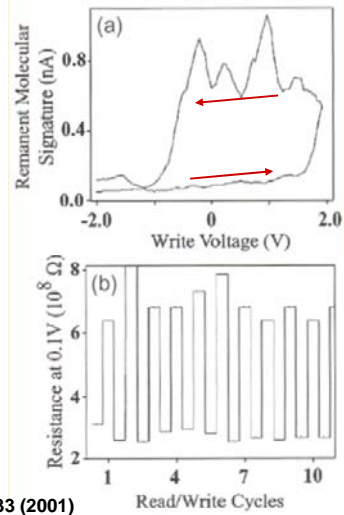
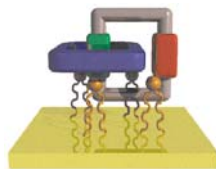
A.R. Pease et al., *Acc. Chem. Res.*, 34, 433 (2001)

Elektronentransfer in molekularen Schaltern

Metall/Molekül/Metall Kontakt

elektrochemische Oxidation und Nachweis

→ Hystereseschleife



A.R. Pease et al., *Acc. Chem. Res.*, 34, 433 (2001)