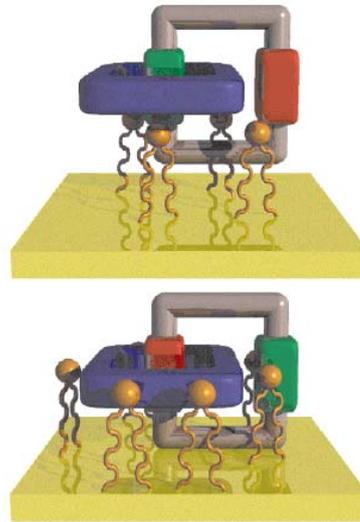


Outer-sphere Elektronentransfer

Themen:

- Marcus-Theorie
- Gerischer-Theorie
- Metall / Molekül / Metall Kontakte



Elektronentransfer in der äußeren Sphäre

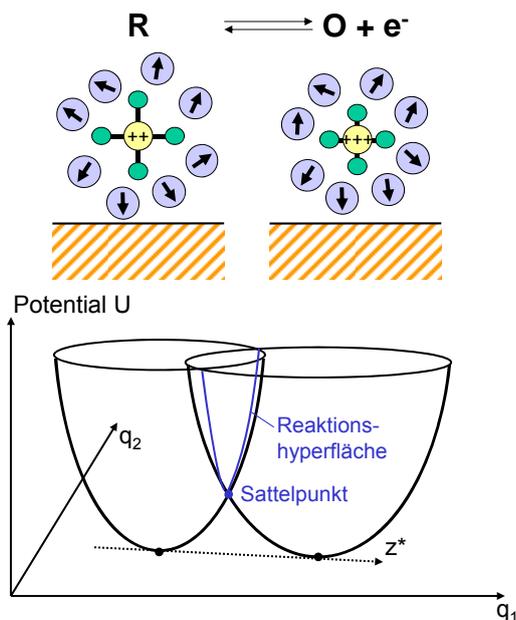
Grundidee:

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 Gleichgewichtsposition

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



Elektronentransfer in der äußeren Sphäre

Marcus Theorie

(halbklassische Theorie)

- Potentielle Energie als Funktion von Systemkoordinaten
- Harmonische Näherung
- Übergang auf (unabhängige) Normalkoordinaten q_i ($a=O, R$):

$$U^a(q_i) = U_0^a + \sum_i \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 (q_i - q_i^a)^2$$

$m_i \equiv$ effektive Masse; $\omega_i \equiv$ Frequenz

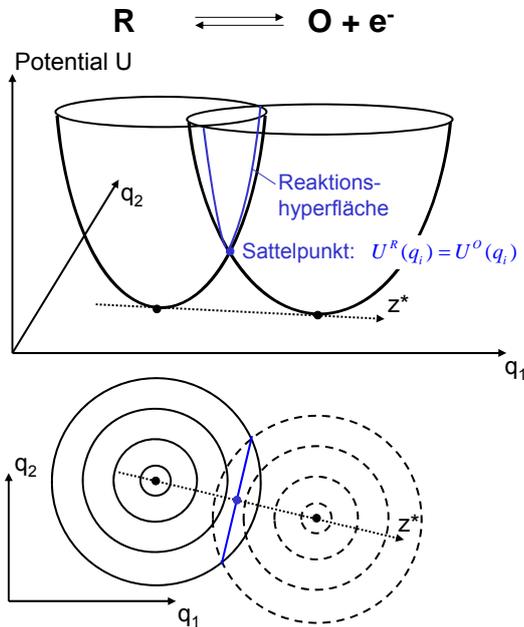
$q_i^a \equiv$ Gleichgewichtsposition in Zust. a

$U_0^a \equiv$ pot. Energie im Gleichgewicht

(Annahme: $\omega_i(O) = \omega_i(R)$)

- Reduktion auf 1D Problem
→ effektive Solvenskoordinate z^*
(mit zugehöriger Frequenz ω^* , effektiver Masse m^*)

$$U^a(z^*) = U_0^a + \frac{1}{2} m^* (\omega^*)^2 (z^* - z^a)^2$$



Elektronentransfer in der äußeren Sphäre

Berechnung von Position z^S des Sattelpunkts und zugehöriger Energie.

Sattelpunkt: $U^R(z^S) = U^O(z^S)$

$$U_0^R + \frac{1}{2} m^* (\omega^*)^2 (z^S - z^R)^2 = U_0^O + \frac{1}{2} m^* (\omega^*)^2 (z^S - z^O)^2$$

$$z^S = \frac{U_0^R - U_0^O + \frac{1}{2} m^* (\omega^*)^2 ((z^R)^2 - (z^O)^2)}{m^* (\omega^*)^2 (z^R - z^O)}$$

→ Aktivierungsenergien für Oxidation und Reduktion:

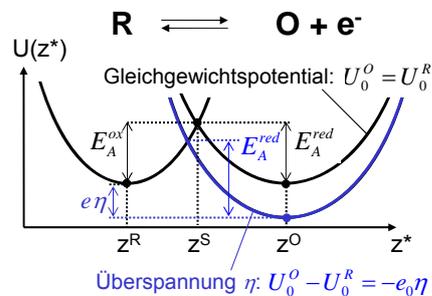
$$E_A^{ox} = \frac{1}{4\lambda} (\lambda + U_0^O - U_0^R)^2$$

$$E_A^{red} = \frac{1}{4\lambda} (\lambda + U_0^R - U_0^O)^2$$

Reorganisationsenergie:

$$\begin{aligned} \lambda &\equiv \frac{1}{2} m^* (\omega^*)^2 (z^R - z^O)^2 \\ &= \frac{1}{2} \sum_i m_i \omega_i^2 (q_i^R - q_i^O)^2 \end{aligned}$$

(kann über Modelle des Komplexes abgeschätzt werden)



Elektronentransfer in der äußeren Sphäre

Reaktionsraten: $k^a = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A^a}{k_B T}\right)$

Vorfaktor A:

- adiabatische Reaktion: vollständig bestimmt durch Dynamik der inneren/äußeren Sphäre
- nichtadiabatische Reaktion: abhängig von elektronischer Überlappung des Anfangs- und Endzustandes

→ $k_O = A \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - e_0 \eta)^2}{4\lambda k_B T}\right)$; $k_R = A \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda + e_0 \eta)^2}{4\lambda k_B T}\right)$

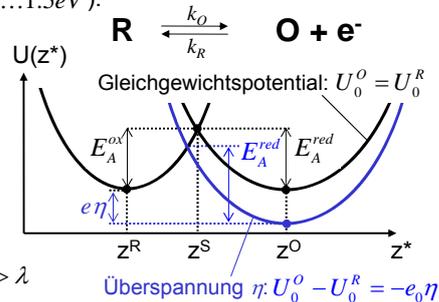
Kleine Überspannungen ($|e_0 \eta| \ll \lambda \approx 0.5 \dots 1.5 \text{ eV}$):

$k_O \approx A \cdot \exp\left(-\frac{\lambda - 2e_0 \eta}{4k_B T}\right)$

$k_R \approx A \cdot \exp\left(-\frac{\lambda + 2e_0 \eta}{4k_B T}\right)$

→ Butler-Volmer Gleichung:

- $\alpha = 1/2$ (mit Annahme $\omega^O = \omega^R$)
- Aktivierungsenergie $\Delta G_o^*(\varphi_0) = \lambda / 4$
- Problem: abnehmender Strom für $|e_0 \eta| > \lambda$



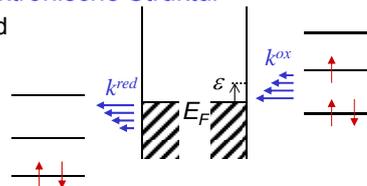
Elektronische Struktur der Elektrode

Verbessertes Modell → berücksichtige elektronische Struktur

Oxidation an Metall: e^- Transfer in Leitungsband

Marcus Theorie: $|e_0 \eta| = |U_0^R - U_0^O|$
enthält (variable) e^- Energie ε

→ Besser: $k^{ox}(\varepsilon) \propto \exp\left(-\frac{(\lambda - (e_0 \eta - \varepsilon))^2}{4\lambda k_B T}\right)$



$|e_0 \eta| < \lambda$: max. Transferrate bei E_F ($\varepsilon = 0$); Aber: Dies gilt nicht mehr für $|e_0 \eta| > \lambda$

Allgemeingültige Behandlung → summiere über alle ε :

Anzahl unbesetzter Zustände: $D(\varepsilon) \cdot (1 - f_{FD}(\varepsilon))$; $f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp(\varepsilon / k_B T) + 1}$

→ Rate und Stromdichte (bei $c^R = c^O = c$):

$$k^{ox}(\varepsilon) = A \cdot D(\varepsilon) \cdot (1 - f_{FD}(\varepsilon)) \exp\left(-\frac{(\lambda - (e_0 \eta - \varepsilon))^2}{4\lambda k_B T}\right)$$

$$j_a = cF \int k^{ox} d\varepsilon = cF \int A \cdot D(\varepsilon) \cdot (1 - f_{FD}(\varepsilon)) \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda + \varepsilon - e_0 \eta)^2}{4\lambda k_B T}\right) d\varepsilon$$

Analog:

$$j_c = cF \int k^{red} d\varepsilon = cF \int A \cdot D(\varepsilon) \cdot f_{FD}(\varepsilon) \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - \varepsilon + e_0 \eta)^2}{4\lambda k_B T}\right) d\varepsilon$$

Elektronische Struktur der Elektrode

Vereinfachende Näherung → Zustandsdichte nahe E_F konstant: $D(\varepsilon) \approx D(0) \equiv D_F$

$$|e_0\eta| \ll \lambda : j_a \approx FAc\pi D_F k_B T \cdot \exp\left(-\frac{\lambda - 2e_0\eta}{4k_B T}\right)$$

$$T \ll T_F \rightarrow f_{FD}(\varepsilon) \approx \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \text{ für } \varepsilon \begin{cases} < \\ > \end{cases} 0 \quad (\text{gute Näherung für } |e_0\eta| \gg k_B T)$$

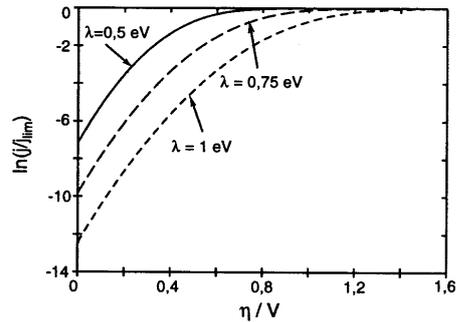
$$j_a \approx FAcD_F \sqrt{\pi\lambda k_B T} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\lambda - e_0\eta}{\sqrt{4\lambda k_B T}}\right)$$

$$\operatorname{erfc}(x) \equiv 1 - \operatorname{erf}(x)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-y^2) dy$$

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

Analog für kathodische Stromdichte j_c



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: $\varepsilon = -\lambda + e_0\eta$

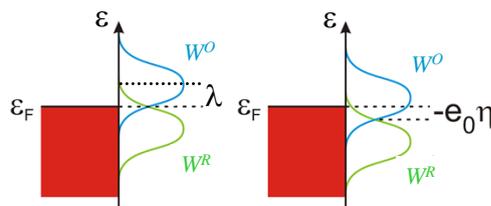
$$\rightarrow j_a \propto \int W(\varepsilon, \text{unbesetzt}) \cdot W^R(\varepsilon, \eta) d\varepsilon$$

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:



$$\lambda = \text{Reorganisationsenergie} = \frac{1}{4} \Delta E_{\text{Sattelpunkt}} (\eta=0)$$

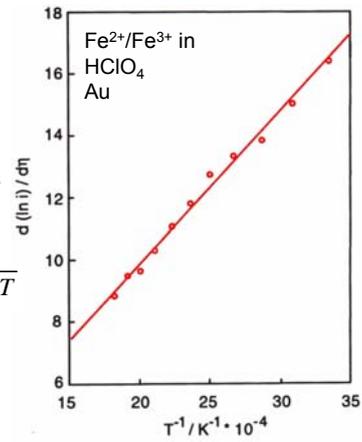
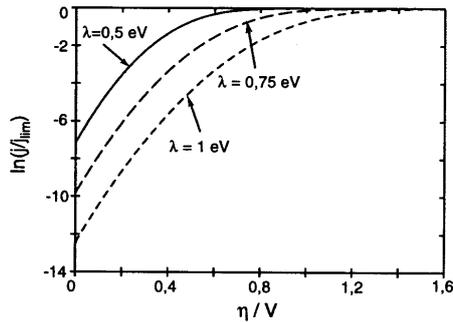
Ergebnisse

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

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

→ 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

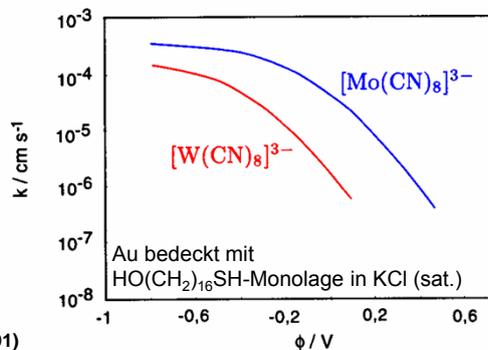
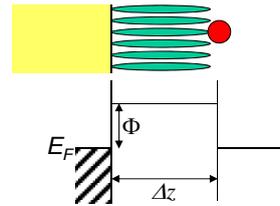
Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen:

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

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

→ 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

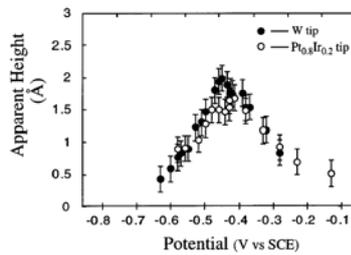
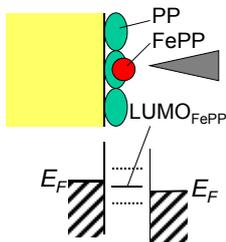
Beispiel:

Transfer durch Kontakt

Graphit / Fe-Porphyrin / STM-Spitze

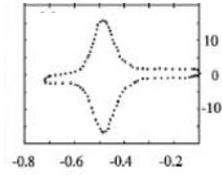
Potentialänderung verschiebt (bei konst. Tunnelspannung U_{bias}) Zustände des Moleküls bez. E_F in Probe und Spitze

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

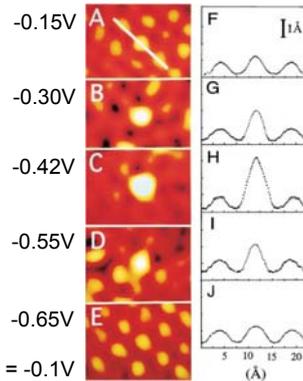


N.J.Tao, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4066 (1996).

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



Potential (V vs. SCE)



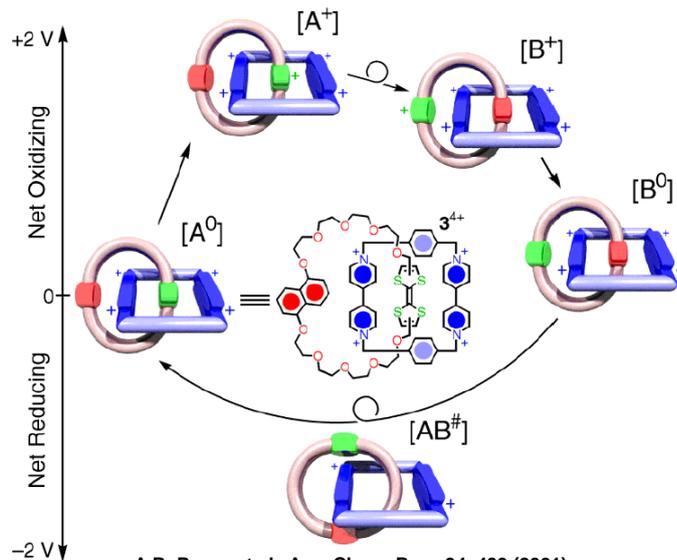
Elektronentransfer in molekularen Schaltern

Elektronische Bauelemente auf Basis redox-aktiver Moleküle

Beispiel:
Catenan-System

Redox-induzierter Schaltprozess:

Oxidation
[A⁰] → [B⁰]
Reduktion
[B⁰] → [A⁰]

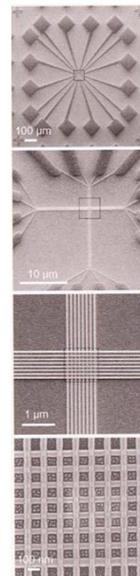
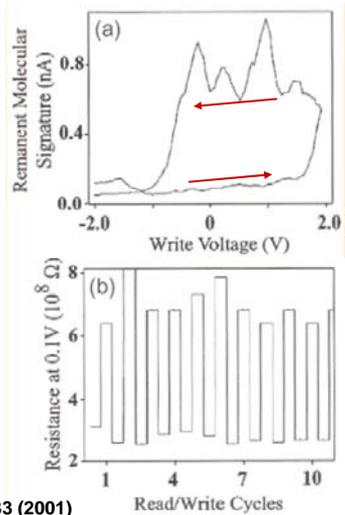
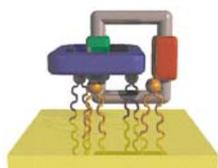


A.R. Pease et al., *Acc. Chem. Res.*, 34, 433 (2001)

Elektronentransfer in molekularen Schaltern

Metall/Molekül/Metall Kontakt

elektrochemische Oxidation und Nachweis
→ Hystereseschleife



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