

# Dynamische Lösungsmittleffekte bei Elektronentransferreaktionen

Von Hans Heitele\*

Elektronentransferprozesse in Lösung gehören zu den wichtigsten Reaktionen in Chemie und Biologie. Beispiele für sie sind die vielen Redoxreaktionen von Übergangsmetall-Ionen und -komplexen, zahlreiche präparativ wichtige Oxidationen und Reduktionen organischer Verbindungen, die Photosynthese und viele Stoffwechselvorgänge. Diese weite Verbreitung sowie ihre relative Einfachheit machen Elektronentransferreaktionen zu hervorragenden Modellen für die Untersuchung von chemischen Reaktionen in Lösung auf molekularer Ebene. Ein besonders wichtiger Aspekt der Reaktionskinetik in Lösung ist der Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wobei man statische und dynamische Lösungsmittleffekte unterscheidet. Die statischen Effekte beziehen sich auf die Stabilisierung der Edukte, des Übergangszustands und der Produkte, also darauf, wie das Lösungsmittel die freien Energien der genannten Spezies und die Aktivierungsenergie der Reaktion beeinflußt. Diese Interpretation von Lösungsmittleffekten bei allen Arten von chemischen Reaktionen ist heute allgemein verbreitet. Die Untersuchung des Einflusses der Lösungsmitteldynamik ist hingegen eine neuere Entwicklung. Üblicherweise geht man davon aus, daß die Übertragung eines Elektrons durch eine Polarisationsfluktuation im umgebenden Lösungsmittel ausgelöst wird. Die endliche Ansprechzeit der Orientierungspolarisation des Lösungsmittels bestimmt die Dynamik solcher Fluktuationen und kann unter bestimmten Bedingungen zum geschwindigkeitsbestimmenden Faktor der Reaktion werden. Ich möchte in diesem Aufsatz eine Übersicht über die neueren Entwicklungen in der Theorie und bei experimentellen Untersuchungen von Elektronentransferprozessen geben. Es wird sich dabei herausstellen, daß die Lösungsmitteldynamik wesentlichen Einfluß auf die Reaktionskinetik haben kann. Die zur Beschreibung erforderlichen Begriffsbildungen gelten nicht nur für Elektronentransferreaktionen, sondern sind auf viele andere chemische Vorgänge in Lösung anwendbar.

## 1. Einleitung

Elektronentransfer(ET)-Reaktionen in Lösung gehören zu den im letzten Jahrzehnt am intensivsten bearbeiteten Gebieten der chemischen Reaktionskinetik<sup>[1-12]</sup>. Fortschritte in der Synthese maßgeschneiderter künstlicher Elektronendonator-/acceptor-Systeme und die Verfügbarkeit spektroskopischer Methoden mit sehr hoher Zeitauflösung haben zu einer Fülle von neuen experimentellen Ergebnissen geführt. Dadurch hat sich das Verständnis der Abhängigkeit der ET-Geschwindigkeit von der freien Reaktionsenergie (Triebkraft der Reaktion)<sup>[13-17]</sup>, vom Donor-Acceptor-Abstand<sup>[14, 18-26]</sup> sowie von den statischen Eigenschaften des Lösungsmittels<sup>[27-32]</sup> erheblich verbessert. Einige Ergebnisse wie die energetische Steuerung der ET-Geschwindigkeit oder die „Überkreuzbeziehung“ (cross-relation) von R. Marcus haben bereits Eingang in Lehrbücher gefunden<sup>[33]</sup>.

Die Entwicklung der Ultrakurzzeitspektroskopie und intensive theoretische Forschung haben in neuerer Zeit das Interesse auf den Einfluß der Lösungsmitteldynamik auf den Elektronentransfer verlagert. Es wird immer deutlicher, daß viele der Grundannahmen der ET-Theorie ihre Gültigkeit verlieren, wenn die charakteristische Zeitskala des eigentlichen Elektronensprungs kürzer ist als die der Dynamik des umgebenden Lösungsmittels. In einem solchen Fall muß diese Dynamik bei der Analyse der Reaktion explizit berücksichtigt werden. Die Wechselwirkung einer großen Zahl von

Lösungsmittelmolekülen mit den reagierenden Spezies hat einen im wesentlichen stochastischen Charakter der Dynamik zur Folge.

Obwohl die Vorstellung einer stochastischen Bewegung über eine Aktivierungsbarriere spätestens seit den Arbeiten von Kramers im Jahre 1940<sup>[34]</sup> in der Reaktionskinetik bekannt ist, stellt ihre Anwendung auf ET-Reaktionen eine relativ neue Entwicklung dar. Einerseits ergibt sich hier die zusätzliche Schwierigkeit, daß es sowohl adiabatische als auch nichtadiabatische Reaktionen gibt, bei denen eine bzw. zwei Potentialhyperflächen (potential energy surfaces, PESs) beteiligt sind. Die richtige Beschreibung einer Reaktion hängt daher entscheidend vom Zusammenspiel zwischen der stochastischen Bewegung über die Aktivierungsbarriere und Übergängen zwischen verschiedenen PESs ab. Andererseits verspricht das verhältnismäßig gute Verständnis des ET einen detaillierten Einblick in die Mechanismen der dynamischen Wechselwirkung der reagierenden Spezies mit dem umgebenden Lösungsmittel. Darauf gründet sich die besondere Bedeutung der Untersuchungen an ET-Reaktionen als Testfall für einige der grundlegenden Vorstellungen zur Reaktionskinetik in kondensierter Phase.

Außer vielen Originalarbeiten (siehe Lit.<sup>[35-55]</sup> zur Theorie und Lit.<sup>[56-77]</sup> zu Experimenten) sind in letzter Zeit auch eine Reihe von Übersichten erschienen. Maroncelli et al.<sup>[78]</sup> und Simon<sup>[79]</sup> konzentrieren sich auf zeitaufgelöste Untersuchungen zur Dynamik polarer Lösungsmittel. Weaver und McManis<sup>[80]</sup> diskutieren neuere Ergebnisse bimolekularer Elektronenaustausch- (d.h. symmetrischer) Reaktionen. Barbara und Jarzeba<sup>[81]</sup> geben einen Überblick über ihre Arbeiten zu ultraschnellen ET-Reaktionen und zur Dyna-

[\*] Dr. H. Heitele

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der  
Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

mik der Solvatisierung angeregter Zustände. Bagchi<sup>[82]</sup> faßt vorwiegend theoretische Arbeiten über die Solvationsdynamik polarer Lösungsmittel zusammen und streift ET-Reaktionen nur kurz.

Trotz dieser fundierten Zusammenfassungen zum Stand der Forschung könnte ein Experimentator oder ein interessierter Laie nach einer allgemeineren Darstellung der grundlegenden theoretischen Aspekte sowie nach einer kritischen Beurteilung relevanter Experimente suchen. Dazu ist keine strenge Ableitung der Effekte notwendig. Diese Übersicht konzentriert sich daher auf qualitative Argumente unter Verwendung charakteristischer Längen- und Zeitskalen<sup>[39–41, 83–85]</sup> und macht dazu etliche Anleihen bei der grundlegenden Arbeit von Frauenfelder und Wolynes<sup>[83]</sup> über Reibungseffekte und Nichtadiabasie bei Reaktionen, die eine Aktivierungsbarriere aufweisen („aktivierte Reaktionen“).

Die Übersicht ist wie folgt gegliedert: In Abschnitt 2 werden allgemeine Vorstellungen zu ET-Reaktionen und deren Beschreibung im Rahmen der Theorie des Übergangszustands (TS) erläutert. Anschließend wird diskutiert, wie dielektrische Reibungseffekte bei ET-Reaktionen zustandekommen und wie diese die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Dazu werden zwei grundlegende Modelle verwendet. In Abschnitt 3 werden die elementaren Ideen von Kramers' Ansatz zur Überwindung einer Aktivierungsbarriere in Gegenwart von Reibung und die bei nichtadiabatischen Reaktionen notwendigen Ergänzungen ausgeführt. Im vierten Abschnitt werden die physikalischen Aspekte des (scheinbar) sehr unterschiedlichen Ansatzes von Sumi und Marcus<sup>[45]</sup> erklärt. Diese Theorien erfordern eine detaillierte Kenntnis der dynamischen dielektrischen Eigenchaften des verwendeten Lösungsmittels. Neuere Erkenntnisse über die dielektrische Relaxation polarer Flüssigkeiten werden kurz in Abschnitt 5 behandelt. Abschnitt 6 schließlich gibt einen kritischen, wenn auch unvollständigen Überblick über neuere Experimente und vergleicht sie mit den theoretischen Vorhersagen.

Bei ET-Reaktionen, die mit Bindungsbruch, Bindungsbildung oder erheblichen Konformationsänderungen („large amplitude motion“) einhergehen, wird die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion sehr oft vom Fortschreiten dieser Strukturänderungen und nicht vom ET selbst begrenzt. Wir werden diese Schwierigkeiten dadurch umgehen, daß wir uns auf ET-Reaktionen vom Outer-sphere-Typ<sup>[2, 4–6, 8]</sup> beschränken, bei denen die Reaktanten mit fester Geometrie in einem bestimmten Abstand fixiert bleiben.

## 2. Theorie des Übergangszustands (TS) und Elektronentransfer

Die TS-Theorie setzt voraus, daß sich das System im (Quasi-)Gleichgewicht zwischen dem Ausgangszustand und dem Aktivierungsmaximum befindet. Der Elektronentransfer selbst wird als geradlinige Überquerung der Aktivierungsbarriere entlang einer speziellen Koordinate betrachtet. Dabei muß beachtet werden, daß die Änderung des elektronischen Zustands des Systems zum geschwindigkeitsbestimmenden Faktor werden kann.

### 2.1. Potentialhyperflächen beim Elektronentransfer

Wie die meisten chemischen Reaktionen können auch ET-Prozesse als Bewegungen auf und Übergänge zwischen Potentialhyperflächen (PESs) beschrieben werden<sup>[1–7, 54]</sup>. Diese PESs stellen die potentielle Energie der Atomkerne des Gesamtsystems aus Elektronendonator, Elektronenacceptor und Lösungsmittelumgebung als Funktion der Kernkoordinaten dar. Lokale Minima auf den PESs entsprechen Edukten oder Produkten im (Quasi-)Gleichgewicht.

Im allgemeinen ist die potentielle Energie des gesamten Systems eine komplizierte Funktion einer sehr großen Zahl von Koordinaten, die Bindungslängen und -winkel in Donor und Acceptor (intramolekulare Koordinaten) sowie die Position und Orientierung der umgebenden Lösungsmittelmoleküle (Lösungsmittelkoordinaten) festlegen. Die explizite Berücksichtigung aller dieser Koordinaten ist in einer theoretischen Behandlung unmöglich. In den meisten Fällen werden sie summarisch in einem oder wenigen hochfrequenten (intramolekularen) Schwingungsfreiheitsgraden, die quantenmechanisch behandelt werden, und einer klassischen (Lösungsmittel-)Koordinate zusammengefaßt. Die Wahl der Lösungsmittelkoordinate wird in Abschnitt 2.2 behandelt, in dem auch erläutert wird, daß diese Reduktion der Zahl der Freiheitsgrade eine Umdeutung der PESs in Hyperflächen der freien Energie (free energy surfaces, FESs) notwendig macht.

Üblicherweise unterscheidet man diabatische und adiabatische PESs (bzw. FESs) (vgl. Abb. 1), was folgendermaßen begründet wird: Um überhaupt von Edukten und Produkten sprechen zu können, müssen diese Zustände wenigstens für kurze Zeit stabil sein. Man nimmt daher an, daß der Gesamt-Hamilton-Operator  $H$  des Systems in einen Anteil nullter Ordnung  $H_0$  und eine schwache Störung  $V$  zerlegt werden



Hans Heitele wurde 1956 in Friedrichshafen am Bodensee geboren. Er begann sein Chemiestudium an der Universität Konstanz und wechselte 1978 an die Technische Universität München, wo er 1986 bei Frau Prof. M. E. Michel-Beyerle mit einer Arbeit über den photoinduzierten Elektronentransfer promovierte. Seit 1986 arbeitet er an seiner Habilitation in Physikalischer Chemie.

kann. Die Edukte und Produkte sind Eigenfunktionen (stabile Zustände) von  $H_0$ , wobei das zu übertragende Elektron auf dem Donor bzw. dem Acceptor lokalisiert ist<sup>[86]</sup>.

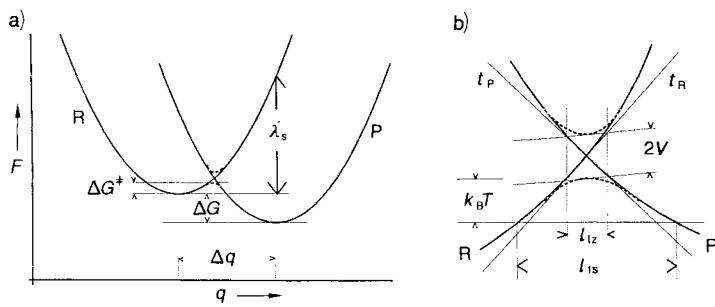


Abb. 1. a) FESs  $F$  als Funktionen einer verallgemeinerten Lösungsmittelkoordinate  $q$ . Durchgezogene Kurven: diabatischen FESs der Edukte R und Produkte P:  $F_R = 1/2 f_s q^2$ ,  $F_P = 1/2 f_s (q - \Delta q)^2 + \Delta G$ ; gestrichelte Kurven: adiabatische FESs im Landau-Zener-Bereich.  $\lambda_s$  = Solvensreorganisationenergie. b) Definition des Landau-Zener(LZ)-Bereichs (als Index ist LZ kleingeschrieben) und des Bereichs des Übergangszustands TS (als Index ist TS kleingeschrieben) sowie der entsprechenden Längen  $l_{1z}$  und  $l_{1s}$  ( $t_R$ ,  $t_P$ : Tangenten am Schnittpunkt der diabatischen FESs von R und P).

Born-Oppenheimer-Wellenfunktionen zu diesen Hamilton-Operatoren nullter Ordnung ergeben die diabatischen PESs  $U_R$  und  $U_P$  für die beiden Zustände. Die Verschiebung der Minima für Edukte und Produkte berücksichtigt die Änderungen der Gleichgewichtskoordinaten (intramolekular und im Lösungsmittel) bei Oxidation bzw. Reduktion der reagierenden Spezies. Bei einer Bewegung auf einer diabatischen PES ändert sich der elektronische Zustand des Systems nicht. Im diabatischen Bild wird der ET durch die Störung  $V$  ausgelöst, die die elektronischen Edukt- und Produktzustände ( $|R\rangle$  bzw.  $|P\rangle$ ) koppelt, wobei das Matrixelement  $V = \langle P|V|R\rangle$  die Stärke dieser elektronischen Kopplung charakterisiert.

Adiabatische PESs sind hingegen Lösungen des Gesamt-Hamilton-Operators im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung. Anders als bei diabatischen PESs geht auf einer adiabatischen PES der elektronische Zustand bei einer passenden Änderung der Kernkoordinaten stetig von dem der Edukte in den der Produkte über. Adiabatische Zustände können als Linearkombinationen diabatischer Zustände, die die Störung koppeln, beschrieben werden. In der vereinfachten Darstellung in Abbildung 1 b mit zwei Zuständen hebt die Störung die Durchschneidung der diabatischen PESs auf und führt statt dessen zu einer Aufspaltung um ungefähr  $2V$ .

Ein nützliches Kriterium für die weitere Diskussion ist die Größe des Bereichs mit deutlicher Wechselwirkung zwischen den diabatischen PESs der Edukte und Produkte. Eine grobe Abschätzung dieses Landau-Zener(LZ)-Bereichs erhält man aus einfachen geometrischen Überlegungen (vgl. Abb. 1 b), für die diabatischen PESs in der Nähe des Kreuzungspunkts durch ihre Tangenten approximiert werden. Eine nennenswerte Mischung der beiden elektronischen Zustände findet statt, wenn sich die Energien der entsprechenden diabatischen PESs um weniger als  $2V$  unterscheiden. Nach Abbildung 1 b ist das um das Barrierenmaximum auf einer Länge  $l_{1z}$  gemäß (1) der Fall.  $U'_R$  und  $U'_P$  bezeichnen die Steigungen

$$l_{1z} = \frac{2V}{|U'_R - U'_P|} \quad (1)$$

der diabatischen PESs am Kreuzungspunkt. Im nächsten Abschnitt wird die Koordinate definiert, entlang derer die Ableitungen zur Definition der Tangenten zu bilden sind.

## 2.2. Definition der Reaktionskoordinate $q$

Wir beginnen mit einer vereinfachten Beschreibung des ET, in der hochfrequente Schwingungen vernachlässigt werden. Im allgemeinen ist die Bewegung der Elektronen wesentlich schneller als die der Kerne, wodurch der eigentliche Elektronenübergang auf einen schmalen Bereich der PES beschränkt ist, in dem die Impulse und die potentielle Energie der Kerne nahezu erhalten bleiben (Franck-Condon-Prinzip). Damit dies möglich ist, muß die Kernkonfiguration vor der ET-Reaktion so geändert werden, daß sich die diabatischen PESs der Edukte und Produkte schneiden (vgl. Abb. 1), was eine Aktivierungsbarriere zur Folge hat. Diese schmale Reaktionszone ist nicht anderes als der LZ-Bereich aus Abschnitt 2.1.

Welche Umordnung der Kerne zu dieser Überkreuzung führt, ist ein wichtiger zu klärender Punkt. Gewöhnlich sucht man zur Konstruktion dieser Reaktionskoordinate den Weg niedrigster Energie auf der yielddimensionalen PES zwischen den Mulden für Edukte und Produkte<sup>[37]</sup>. Eine sehr bequeme, alternative Methode<sup>[54, 55, 87–95]</sup> definiert die Reaktionskoordinate  $q$  direkt als die vertikale Energielücke [Gl. (2)].  $U_R(X)$  und  $U_P(X)$  sind die Werte auf den mikrosko-

$$q(X) = U_R(X) - U_P(X) \quad (2)$$

pischen, yielddimensionalen, diabatischen PESs der Edukte und Produkte für eine Anordnung der Lösungsmittelmoleküle („Lösungsmittelkonfiguration“) mit den Koordinaten  $X$ . Im allgemeinen führen sehr viele verschiedene Konfigurationen zum gleichen Wert  $q(X)$ .

Die Energielücke  $q$  ist die Differenz zwischen den gesamten, überwiegend elektrostatischen Wechselwirkungsenergien der Edukte und der Produkte mit einer großen Zahl von Lösungsmittelmolekülen und hängt von deren Lage und Orientierung ab. In der Zeitabhängigkeit von  $q$  ( $q(X(t))$ ) spiegelt sich die sehr komplexe Dynamik  $X(t)$  der Lösungsmittelumgebung wider. Bewegungen entlang  $q$  vom Potentialminimum weg entsprechen im wesentlichen Schwankungen der dielektrischen Polarisation des Lösungsmittels aus dem Gleichgewicht. Allerdings besteht dieses Nichtgleichgewicht nur in bezug auf die Orientierungspolarisation permanenter Dipole; die elektronische Polarisation befindet sich immer im Gleichgewicht mit der augenblicklichen Ladungsverteilung in den Reaktanten.

Die gemäß Gleichung (2) definierte Reaktionskoordinate ändert am Schnittpunkt der diabatischen PESs das Vorzeichen und ist intuitiv eine nützliche Größe für die Beschreibung von Vorgängen, die in der Nähe dieses Schnittpunkts ablaufen. Die Brauchbarkeit und volle Leistungsfähigkeit der Definition in Gleichung (2) wird allerdings erst bei expliziter Berechnung der Bewegungen vieler Teilchen deutlich<sup>[54, 55, 87–95]</sup>.

Die Darstellung der potentiellen Energie als Funktion der Reaktionskoordinate  $q$  anstelle der mikroskopischen Koordinaten  $X$  entspricht nicht einfach einem eindimensionalen Schnitt durch die multidimensionalen PESs  $U_{R,P}(X)$ , son-

dern enthält vielmehr eine statistische Gewichtung aller Lösungsmittelkonfigurationen  $X$  zum gleichen Wert  $q(X)$ . Diese Vorgehensweise führt zu den in Abschnitt 2.1 erwähnten FESs, die wir im folgenden mit  $F_{R,P}(q)$  bezeichnen.

Die mikroskopische Konstruktion der diabatischen FESs  $F_{R,P}(q)$  kann folgendermaßen durchgeführt werden: Für eine feste Ladungsverteilung in den Reaktanten (Edukten oder Produkten entsprechend) liefert eine Moleküldynamikrechnung für die Lösungsmittelumgebung eine Gleichgewichtswahrscheinlichkeitsverteilung  $p_{R,P}(X)$  der Lösungsmittelkonfigurationen und daraus mit Gleichung (2) Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $p_{R,P}(q)$  für  $q(X)$ <sup>[54, 55, 87–95]</sup>. Mit diesen Verteilungsfunktionen werden die Funktionen  $F$  der diabatischen FESs gemäß den Gleichungen (3a) und (3b)

$$F_R(q) = -k_B T \ln[p_R(q)] \quad (3a)$$

$$F_P(q) = -k_B T \ln[p_P(q)] + \Delta G \quad (3b)$$

definiert ( $k_B$  = Boltzmann-Konstante,  $T$  = absolute Temperatur,  $\Delta G$  siehe Abschnitt 2.3). Sehr oft wird nicht klar genug zwischen den PESs  $U_{R,P}$  und den FESs  $F_{R,P}$  unterschieden<sup>[96]</sup>.

### 2.3. Charakterisierung der Aktivierungsbarriere

Der Einfachheit halber nimmt man üblicherweise an, daß die diabatischen FESs  $F_{R,P}(q)$  quadratische Funktionen der Reaktionskoordinate mit gleichen Kraftkonstanten  $f_s$  für Edukte und Produkte sind<sup>[97]</sup>. Kürzlich durchgeführte Monte-Carlo-Simulationen bestätigen diese Annahme erstaunlich gut<sup>[88]</sup>.

Mehrere für  $F_{R,P}(q)$  charakteristische Größen sind in Abbildung 1 dargestellt. Die freie Reaktionsenergie  $\Delta G^{(*)}$  ist die Differenz zwischen den freien Energien der Minima der Produkte und der Edukte. Im allgemeinen werden polare Spezies wegen der stärkeren Solvatation durch polare Lösungsmittel begünstigt. Daher erhöht eine polare Umgebung die Triebkraft einer Ladungstrennung und verringert die der Ladungsrekombination<sup>[31]</sup>. Eine weitere nützliche Größe ist die Solvensreorganisationsenergie  $\lambda_s = 1/2f_s\Delta q^2$  mit  $\Delta q$  als Verschiebung zwischen den Minima der freien Energie. Für  $\lambda_s$  gilt näherungsweise Gleichung (4)<sup>[98, 99]</sup> mit den effektiven Radien  $r_s$  der Reaktanten im Abstand  $d$  sowie dem Brechungsindex  $n$  und der statischen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_s$  des Lösungsmittels.  $\lambda_s$  in Gleichung (4) hat die Form des

$$\lambda_s = e^2 \cdot \left( \frac{1}{2r_+} + \frac{1}{2r_-} - \frac{1}{d} \right) \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (4)$$

Teils der Solvationsenergie (eines Ionenpaares), der von der Orientierungspolarisation des Lösungsmittels herröhrt. Die freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^*$  läßt sich gemäß (5) durch die

$$\Delta G^* \approx \frac{(\Delta G + \lambda_s)^2}{4\lambda_s} - V \quad (5)$$

[\*]  $G$  ist eigentlich das Symbol für die freie Enthalpie. Da es sich hier um Reaktionen in Lösung handelt, bei denen der Unterschied zwischen Energie und Enthalpie vernachlässigbar ist, und Rechnungen in der Regel Energien, Experimente Enthalpien liefern, wird auf eine scharfe Trennung der beiden Begriffe verzichtet.

freie Reaktionsenergie  $\Delta G$  und die Solvensreorganisationsenergie  $\lambda_s$  ausdrücken (man löse dazu die quadratische Gleichung für den Kreuzungspunkt). Die Aufspaltung  $V$  wird in  $\Delta G^*$  oft vernachlässigt.

Im folgenden werden wir den Bereich des Übergangszustands (TS-Bereich) vom LZ-Bereich aus Abschnitt 2.1 unterscheiden. Im TS-Bereich weicht die Energie um höchstens  $k_B T$  von der des Aktivierungsmaximums ab (vgl. Abb. 1b). Für viele Zwecke kann der TS-Bereich als (energetisch) eben angenommen werden, und sobald das System den TS-Bereich verlassen hat, ist es gewissermaßen thermisch stabilisiert. Wir charakterisieren diesen Bereich durch die Länge  $l_{ts}$ , die von der elektronischen Kopplung  $V$  abhängt (vgl. Abb. 2). Eine geringe Aufspaltung der diabatischen FESs führt zu einer scharfen Barrierenspitze (cusped barrier), eine starke zu einem breiten Maximum, das oft durch eine Parabel approximiert wird.

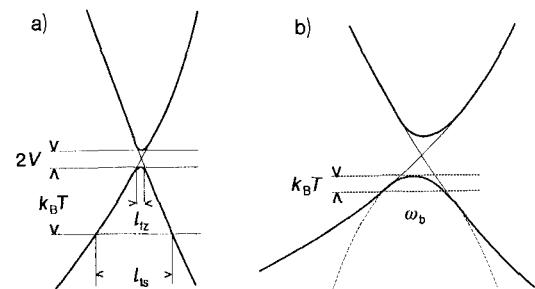


Abb. 2. Form der Barrierenspitze für unterschiedliche elektronische Kopplungen  $V$ . a) Nichtadiabatische Reaktion für  $V \ll k_B T$ . Eine stückweise lineare Näherung ergibt:  $l_{ts} = k_B T (1/|F_R| + 1/|F_P|) \approx 4k_B T / V^2 \lambda_s M \omega_0^2$  und  $l_{ts} = 2V / \sqrt{2\lambda_s M \omega_0^2}$ . Dabei gelte  $F_{R,P} \approx U_{R,P}$ . b) Stark adiabatische Reaktion. Für die parabolische Barriere mit der Kraftkonstante  $f_s = M \omega_0^2$  gilt:  $l_{ts} = \sqrt{8k_B T / M \omega_0^2}$ .

### 2.4. Die ET-Geschwindigkeit $k$ in der Theorie des Übergangszustands

Die Vorstellung vom ET als Bewegung auf FESs ist folgende: Die meiste Zeit befinden sich die Reaktanten in oder nahe am Gleichgewicht mit dem umgebenden Lösungsmittel, d. h. das System bewegt sich in der Nähe des Minimums auf der Edukt-FES. Hin und wieder treibt eine Fluktuation im Lösungsmittel das System die Aktivierungsbarriere hoch, wo sich Edukt- und Produkt-FES schneiden. Innerhalb des LZ-Bereichs um den Kreuzungspunkt kann ein Elektron vom Donor auf den Acceptor übergehen; mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit wird das System daher auf die Produkt-FES übergehen und sich anschließend auf deren Minimum zubewegen. Wir müssen also sowohl Änderungen in den Kernkoordinaten als auch in der elektronischen Struktur während der Reaktion berücksichtigen.

Die Ableitung der Reaktionsgeschwindigkeit im Rahmen der Theorie des Übergangszustands setzt die Gültigkeit folgender Annahmen voraus:

- Während der gesamten Reaktion weist das System eine Quasi-Gleichgewichtsverteilung entlang der Reaktionskoordinate innerhalb der Edukt-FES bis in den TS-Bereich auf. Dazu müssen Schwingungs- und Lösungsmittelrelaxation deutlich schneller als der ET sein.
- Die Bewegung durch den TS-Bereich entlang der Reaktionskoordinate ist gleichförmig. Trajektorien auf der

- FES, die zu einer Reaktion führen, überqueren die Barrierenspitze genau einmal.
- c) Sobald das System den TS-Bereich durchlaufen hat und eine Reaktion (mit der Wahrscheinlichkeit  $P$ ) eingetreten ist, wird die Überschußenergie so schnell dissipiert, daß das System auf der Produktseite bleibt.

Die ET-Geschwindigkeit  $k$  ist dann das Produkt dreier Faktoren [Gl. (6)]. Das sind erstens die Aufenthalts-

$$k = P \frac{k_B T}{h} \frac{1}{Z_0} e^{-\frac{\Delta G^+}{k_B T}} \approx P \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\frac{\Delta G^+}{k_B T}} = P k_{l_z} \quad (6)$$

wahrscheinlichkeit des Systems im TS-Bereich mit einer Bewegung in „Vorwärtsrichtung“, zweitens der Kehrwert der mittleren Zeit, die die geradlinige Durchquerung des TS-Bereichs erfordert, und drittens die elektronische Übergangswahrscheinlichkeit  $P$  von der Edukt- auf die Produkt-FES pro Durchgang durch den TS-Bereich<sup>[100-102]</sup>.  $Z_0$  ist die Zustandssumme einer klassischen eindimensionalen Bewegung mit der Schwingungsfrequenz  $\omega_0 = \sqrt{f_s/M}$  und der effektiven Masse  $M$  in der Nähe des Potentialminimums<sup>[97]</sup> ( $\hbar =$  Plancksches Wirkungsquantum). Ein typischer Wert für  $\omega_0$  ist  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ <sup>[103]</sup>.

Der Vorfaktor  $\omega_0/2\pi$  ist etwas irreführend, da er scheinbar die Anläufe des Systems an die Barriere pro Zeiteinheit zählt. Tatsächlich gilt Gleichung (6) aber gar nicht, wenn das System in der FES eine einfache Schwingung ausführt.  $\omega_0/2\pi$  ist einfach das Verhältnis  $k_B T/hZ_0$ .

## 2.5. Abschätzung der elektronischen Übergangswahrscheinlichkeit $P$

Es scheint einleuchtend, daß eine Änderung des elektronischen Zustands des Systems um so wahrscheinlicher wird, je länger sich das System im LZ-Bereich aufhält und je schneller der elektronische Übergang dort erfolgt, d. h.  $P$  hängt vom Verhältnis der Verweilzeit  $\tau_{l_z}$  des Systems im LZ-Bereich zur Dauer  $\tau_{\text{hop}}$  der Änderung der Elektronenverteilung zwischen Edukten und Produkten ab<sup>[1]</sup>. Die Verweilzeit ist gleich dem Verhältnis  $l_{l_z}/v_{\text{th}}$  mit  $v_{\text{th}}$  als thermischer Geschwindigkeit der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate durch den LZ-Bereich. Die Dauer des elektronischen Übergangs ist etwa  $\hbar/V$ . Mit  $l_{l_z}$  auch Gleichung (1) ist das Verhältnis  $\tau_{l_z}/\tau_{\text{hop}}$  daher direkt proportional zum Quadrat der elektronischen Kopplung  $V$  und umgekehrt proportional zur mittleren thermischen Geschwindigkeit  $v_{\text{th}}$  [Gl. (7)] mit

$$\frac{\tau_{l_z}}{\tau_{\text{hop}}} \approx \frac{l_{l_z}/v_{\text{th}}}{\hbar/V} = \frac{2V^2}{\hbar v_{\text{th}} |U_{R'} - U_{P'}|} := \gamma_{l_z} \quad (7)$$

$v_{\text{th}} = \sqrt{2k_B T/\pi M}$  und wird als (Landau-Zener-)Adiabasie-parameter  $\gamma_{l_z}$  bezeichnet<sup>[104]</sup>.

Bei genügend schwacher Kopplung  $V$  erhalten wir eine nichtadiabatische Reaktion mit  $\gamma_{l_z} \ll 1$ , bei der  $P$  proportional zu  $\gamma_{l_z}$  ist:  $P = 2\pi\gamma_{l_z}$ <sup>[105]</sup>. Mit  $l_{l_z}$  für eine scharfe Barriere (Abb. 2a) folgt der explizite Ausdruck (8) für  $k$ . Gleichung (8) läßt sich auch im Rahmen der nichtadiabatischen

$$k_{\text{na}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_s k_B T}} V^2 e^{-\frac{(\Delta G + \lambda_s)^2}{4\lambda_s k_B T}} \quad (8)$$

ET-Theorie<sup>[107-109]</sup>, die auf der zeitabhängigen Störungstheorie beruht, ableiten (man beachte auch den semiklassischen Trajektorienansatz in Lit.<sup>[155]</sup>). Das Kennzeichen nichtadiabatischer ET-Reaktionen ist die Proportionalität zu  $V^2$ . Im nichtadiabatischen Fall bewegt sich das System zu schnell für die Bildung des Produktzustands durch den LZ-Bereich, d. h. es wird nur selten ein Übergang auf die Produkt-FES erfolgen.

Im entgegengesetzten Fall starker Kopplung  $V$  mit  $\gamma_{l_z} \gg 1$  erhält man  $P = 1$  (adiabatische Reaktion). Jeder Durchgang durch den LZ-Bereich führt zu den Produkten. Die Verweilzeit reicht für die Bildung des elektronischen Zustands mit der niedrigeren Energie immer aus; die Reaktion spielt sich daher ausschließlich auf der unteren adiabatischen FES ab. Bei  $\gamma_{l_z}$ -Werten zwischen den beiden Extremen ist  $P$  eine geometrische Reihe<sup>[1, 110]</sup> in der Landau-Zener-Wahrscheinlichkeit  $p_{l_z}$  [Gl. (9)] mit  $p_{l_z} = 1 - e^{-\pi\gamma_{l_z}}$ <sup>[106]</sup>.

$$P = \frac{2p_{l_z}}{1 + p_{l_z}} \quad (9)$$

## 2.6. Ergänzende Bemerkungen

Die freien Reaktions- und Aktivierungsenergien [Gl. (5)] hängen von der relativen Stabilisierung der Edukte, des Übergangszustands und der Produkte durch das umgebende Lösungsmittel ab. Diese Stabilisierung geladener Teilchen wird hauptsächlich durch statische Eigenschaften des Lösungsmittels wie dessen Polarität und Brechungsindex bestimmt. Die Kraftkonstante  $f_s$  und die effektive Masse  $M$  in der Frequenz  $\omega_0$  sind ebenfalls Gleichgewichtseigenschaften<sup>[97]</sup> (siehe dazu auch Gleichung (25) in Abschnitt 5.1). Die Reaktionsgeschwindigkeit in Gleichung (6) hängt daher nur von statischen Eigenschaften des Lösungsmittels ab. Dessen Dynamik kann völlig außer acht gelassen werden.

## 3. Theorie aktivierter Reaktionen nach Kramers

Die rasch schwankende kollektive Wechselwirkung zwischen den reagierenden Spezies und dem umgebenden Lösungsmittel kann die Geschwindigkeit der energetischen (Des)aktivierung des Systems und den Charakter der Trajektorien über die Aktivierungsbarriere erheblich beeinflussen. Unter bestimmten Bedingungen sind die Grundannahmen der TS-Theorie in Abschnitt 2.4 nicht mehr erfüllt, so daß die aus dieser Theorie resultierende ET-Geschwindigkeit korrigiert werden muß.

### 3.1. Elektronentransfer, Zufallsbewegung und dielektrischer Response

Wir erkennen die Bedeutung der Lösungsmitteldynamik sofort, wenn wir uns daran erinnern, daß die Reaktionskoordinate  $q(X)$  eine Funktion einer großen Zahl von Koordinaten  $X$  ist, die die Position und Orientierung miteinander wechselwirkender Lösungsmittelmoleküle beschreiben. Die Projektion der völlig regellosen Bewegung vieler Lösungsmittelmoleküle auf eine einzige Reaktionskoordinate führt

zum Auftreten von Reibungs- und Zufallskräften in der Bewegungsgleichung für  $q$ .

Reibungs- und Zufallskräfte sind in zweierlei Hinsicht für die Dynamik entlang der Reaktionskoordinate von Bedeutung: 1) Sie sorgen für einen Energieaustausch zwischen der Reaktionskoordinate und den anderen (vorwiegend Lösungsmittel-) Freiheitsgraden, die als Wärmebad wirken. Ohne diesen Energiefluß könnte das System weder die erforderliche Aktivierungsenergie aufnehmen, noch die Überschüssenergie loswerden, sobald es über die Barriere auf die Produktseite gelangt. 2) Sie ändern den Charakter der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate und können zu einem Wechsel von deterministischer zu stochastischer Bewegung, die einer Brownschen Bewegung ähnelt, auf den FESs führen.

Angesichts der Komplexität dieser Bewegung wird sie üblicherweise phänomenologisch mit einer Langevin-Gleichung<sup>[111]</sup> für die Reaktionskoordinate beschrieben [Gl. (10)]<sup>[37, 112]</sup>. Der erste Term auf der rechten Seite ist die

$$M \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} = -\frac{\partial F_{R,P}(q)}{\partial q} - \zeta \frac{\partial q}{\partial t} + R(t) \quad (10)$$

Potentialkraft in der jeweiligen FES  $F_{R,P}$  (für parabolische FESs gilt:  $\partial F_R(q)/\partial q = M\omega_0^2 q$ ), der zweite die dielektrische Reibung mit der mikroskopischen Reibungskonstante  $\zeta$  und der dritte die Zufallskraft  $R(t)$ , die die schnell fluktuierende Lösungsmittelumgebung ausübt. Der Vielteilchenaspekt der Lösungsmitteldynamik steckt in der Reibungskonstante  $\zeta$  und in der Zufallskraft  $R(t)$ , die über ihre stochastischen Eigenschaften, d. h. ihre Momente und Autokorrelationsfunktionen, definiert wird<sup>[111–113]</sup>. Das Fluktuations-Dissipations-Theorem stellt einen engen Zusammenhang zwischen beiden Größen her<sup>[111–113]</sup>. Im folgenden wird vorausgesetzt, daß sie aus Experimenten oder aus anderen Theorien bekannt sind. Mehr dazu in Abschnitt 5.

Man darf jedoch nicht vergessen, daß die entlang der Reaktionskoordinate auftretende Reibung zunächst nichts mit der hydrodynamischen Reibung zu tun hat, die ein Molekül erfährt, wenn es sich in einer Flüssigkeit bewegt. Die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate spiegelt die Dynamik von Polarisationschwankungen wider und hängt daher vom dielektrischen Response ( $\equiv$  Antwort) des Lösungsmittels ab.

Im folgenden werden wir meistens annehmen, daß die zweite Ableitung auf der linken Seite von Gleichung (10) weggelassen werden kann. Diese Vernachlässigung von Träigkeitseffekten in der Lösungsmitteldynamik ist bei starker Reibung sicherlich gerechtfertigt und führt zu einer überdämpften Bewegung (etwa eines harmonischen Oszillators). Bei der dielektrischen Relaxation entspricht das dem wichtigen Spezialfall einer Debyeschen Flüssigkeit mit der gemäß (11) definierten frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_s + \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_s}{1 + i\omega\tau_d} \quad (11)$$

$\epsilon(\omega)$ <sup>[114, 115]</sup>, wobei  $\epsilon_s$  für die statische Dielektrizitätskonstante und  $\epsilon_\infty$  für die Dielektrizitätskonstante bei sehr hohen Frequenzen stehen (sehr oft gilt  $\epsilon_\infty \approx n^2$ ). Daraus ergibt sich für den dielektrischen Response eine exponentielle Zeitabhängigkeit mit der Debyeschen Relaxationszeit  $\tau_d$ . Nichts-

destotrotz ist die hier interessierende Zeitkonstante die longitudinale dielektrische Relaxationszeit (oder dielektrische Relaxationszeit bei konstanter Ladung),  $\tau_1$ , die über Gleichung (12) von  $\tau_d$  abhängt. Aus Gleichung (12) folgt, daß  $\tau_d$

$$\tau_1 = \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} \tau_d \quad (12)$$

in polaren Lösungsmitteln  $\tau_1$  um mehr als eine Größenordnung übersteigen kann (siehe Tabelle 1)! Beide Relaxationszeiten beruhen auf den gleichen molekularen Relaxationsmechanismen; sie unterscheiden sich lediglich durch die Randbedingungen, unter denen die Reaktion des Mediums gemessen wird.  $\tau_d$  ist die Responsezeit, wenn plötzlich ein konstantes elektrisches Feld angelegt wird (*E*-Sprung), wogegen  $\tau_1$  die Reaktion auf eine plötzlich „eingeschaltete“ äußere Ladung charakterisiert (*D*-Sprung)<sup>[116]</sup>. Nach Gleichung (2) beinhaltet die Reaktionskoordinate die Änderung der Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Molekül bei einer instantan auftretenden (virtuellen) Änderung der Ladungsverteilung in den Reaktanten. Folglich ist  $\tau_1$  die relevante Relaxationszeit<sup>[117]</sup>. Bei den gebräuchlichsten Flüssigkeiten liegt  $\tau_1$  zwischen 250 fs und 10 ps (vgl. Tabelle 1).  $\tau_1$  wird mit der Relaxationszeit einer überdämpf-

Tabelle 1.  $\tau_d$  und  $\tau_1$ -Werte (in ps) für einige gebräuchliche Lösungsmittel aus [67, 69].  $\tau_1$  und  $\tau_2$  mit den zugehörigen relativen Amplituden in Klammern (in Prozent) sind Anpassungsparameter zweier Exponentialfunktionen an die Funktion  $C(t)$  [Gl. (26)], die in TDSS-Experimenten bestimmt wurden [81, 144].

Lösungsmittel	$\tau_d$	$\tau_1$	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_s$
Acetonitril	3.3	ca. 0.2	0.07 (80) [b]	0.2 (20)	
Dichlormethan	1.5	ca. 0.4			
Methanol	48 [a]	8.2 [a]	1.2 (40)	9.6 (60)	6.2
Propanol	390 [a]	42 [a]	14 (30)	40 (70)	33
Aceton	3.3	0.3	0.3 (47)	1.0 (53)	0.7
Wasser	0.2	0.25 (50)	1.0 (50)	0.6	
Dimethylsulfoxid	2.4	0.3 (57)	2.3 (43)	1.2	

[a]  $\tau_d$  und  $\tau_1$  für Methanol und Propanol beziehen sich auf die dominierende, langsame Relaxationskomponente. [b] Die Daten für Acetonitril in [139] wurden mit einer Summe aus einer Gauß-Funktion mit einer Halbwertsbreite von 120 fs und einer Exponentialfunktion mit einer Abklingzeit von 200 fs angepaßt.

ten Schwingung gleichgesetzt, die man aus Gleichung (10) für eine parabelförmige FES erhält<sup>[50]</sup>. Daraus folgt die einfache Beziehung  $\zeta = M\omega_0^2 \tau_1$  zwischen der Reibungskonstante  $\zeta$  und  $\tau_1$  in einer Debye-Flüssigkeit.

### 3.2. Adiabatische Reaktionen

Der Einfluß der Reibung auf die Dynamik entlang der Reaktionskoordinate und auf die Adiabasie der Reaktion erfordert Korrekturen an der ET-Geschwindigkeit  $k(\zeta)$  im Vergleich zu der aus der TS-Theorie,  $k_{ts}$ , die wir als Verhältnis  $k(\zeta)/k_{ts}$  definieren. Zunächst wollen wir uns auf die eigentlichen adiabatischen Reaktionen beschränken, bei denen die Bewegung ausschließlich auf der unteren adiabatischen FES in Abbildung 1 stattfindet und stetig von Edukten zu Produkten führt. Das ist der Gültigkeitsbereich der Theorie von Kramers<sup>[34]</sup> mit Erweiterungen neueren Da-

tums<sup>[102, 112, 118–120]</sup>. Deren Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt und werden im folgenden näher erläutert.

Bei schwachen Reibungs-/Zufallskräften wird das System mehrfach zwischen den Minima für Edukte und Produkte oszillieren, bevor es endgültig in einem der beiden bleibt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dadurch begrenzt, wie schnell die erforderliche Aktivierungsenergie aufgebracht oder die Überschußenergie abgegeben wird, um das System in einer der beiden Potentialmulden festzuhalten (Grenzfall der Energiediffusion, Abb. 3a). Das wird durch einen Ener-

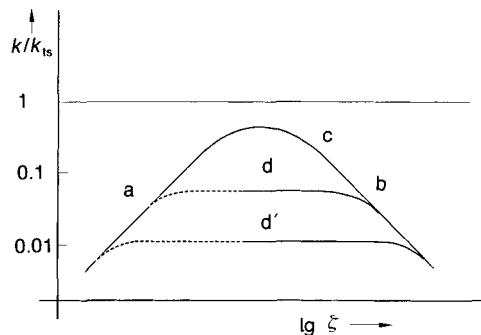


Abb. 3. Qualitative Abhängigkeit des Verhältnisses  $k(\zeta)/k_{ts}$  von der mikroskopischen dielektrischen Reibungskonstante  $\zeta$ , der das System bei seinem Weg über die Barriere ausgesetzt ist. a) Bereich der Energiediffusion. b) Bereich der räumlichen Diffusion. c) adiabatische Reaktion ( $P = 1$ ); d) und d') berücksichtigen den Einfluß der Nichtadiabatik ( $P < 1$ ) auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Gestrichelte Abschnitte werden hier nicht behandelt, wurden aber der Vollständigkeit halber hinzugefügt.

gieaustausch zwischen der Reaktionskoordinate und dem Wärmebad erreicht. Dieser Energiefluß ist näherungsweise gleich der Energiedissipation eines schwach gedämpften Oszillators und damit direkt proportional zur Reibungskonstante  $\zeta$ , d. h. man erwartet, daß  $k(\zeta)/k_{ts} \propto \zeta$ . Das entspricht in der Theorie unimolekularer Reaktionen dem Bereich niedriger Drücke. Die Proportionalitätskonstante<sup>[102]</sup> soll uns hier nicht weiter interessieren. Als Folge des langsamen Energieaustauschs stellt sich anders als in der TS-Theorie nie eine Boltzmann-Verteilung im Ausgangszustand ein. Statt dessen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auch unterhalb

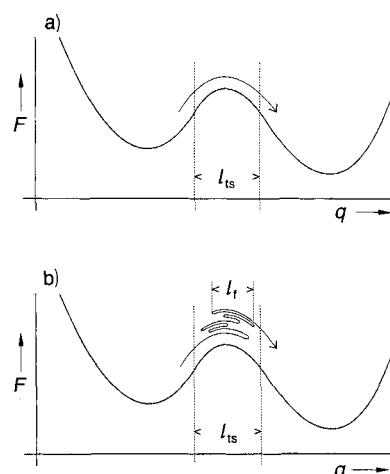


Abb. 4. Wirkung der Reibungs- und Zufallskräfte auf die Bewegung über die Aktivierungsbarriere: a) gleichförmige oder ballistische Überquerung bei schwacher Reibung, b) mehrfache Rückstreuung innerhalb des Übergangszustands bei starken Reibungs- und Zufallskräften ( $l_f \ll l_{ts}$ ).

des Übergangszustands im Vergleich zur Boltzmann-Verteilung deutlich verringert.

Bei zunehmenden Reibungs-/Zufallskräften wird die Bewegung entlang  $q$  immer ungeordneter. Ihre Richtung ändert sich unvorhersehbar und in immer kürzeren Abständen (charakterisiert durch die mittlere freie Weglänge  $l_f$ ) wie bei einer Brownschen Bewegung. Dadurch stellt sich in den Reaktanten sehr rasch eine Boltzmann-Verteilung ein. Wenn die freie Weglänge der Bewegung  $l_f$  jedoch kleiner als  $l_{ts}$  wird, wird ein sich derartig zufällig bewegendes System selbst innerhalb des TS-Bereichs wiederholt die Richtung ändern und die Barrierenspitze mehrfach überqueren, bevor es endgültig auf der Seite der Produkte bleibt (vgl. Abb. 4).

Diese „Rückstreuung“ verringert und bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit schließlich<sup>[1121]</sup>. Das Verhältnis  $k(\zeta)/k_{ts}$  ist dann näherungsweise gleich dem umgekehrten Verhältnis der Verweilzeiten  $\tau_{ts, diff}$  bei diffusiver und  $\tau_{ts, uni}$  bei gleichförmiger oder ballistischer Bewegung durch den TS-Bereich [spatial diffusion limit, Grenzfall der „räumlichen Diffusion“, Abb. 3b, Gl. (13)]. Die Verweilzeit  $\tau_{ts, diff}$  bei diffu-

$$\frac{k(\zeta)}{k_{ts}} \approx \left( \frac{\tau_{ts, diff}}{\tau_{ts, uni}} \right)^{-1} \quad (13)$$

sionsartiger Bewegung entspricht in etwa der Zeit, die ein Brownsches Teilchen (mit einer Diffusionskonstante  $D$ ) benötigt, um sich um die Länge  $l_{ts}$  fortzubewegen:  $\tau_{ts, diff} = l_{ts}^2/2D$ <sup>[1111]</sup>. Unter Verwendung der Einstein-Beziehung  $D = k_B T/\zeta$ <sup>[1111]</sup> und mit  $\tau_{ts, uni} = l_{ts}/v_{th}$  folgt daraus Gleichung (14). Diese einfache Abschätzung führt mit  $l_{ts}$  aus

$$\begin{aligned} \frac{k(\zeta)}{k_{ts}} \approx \left( \frac{\tau_{ts, diff}}{\tau_{ts, uni}} \right)^{-1} &= \left( \frac{l_{ts}^2/2D}{l_{ts}/v_{th}} \right)^{-1} = \frac{2k_B T}{v_{th} l_{ts}} \frac{1}{\zeta} \\ &= \frac{2k_B T}{v_{th} l_{ts}} \frac{1}{M \omega_0^2 \tau_1} \end{aligned} \quad (14)$$

Abbildung 2 zum richtigen Verhältnis  $k(\tau_1)/k_{ts} = \sqrt{\pi \lambda_s/4k_B T}$   $1/\omega_0 \tau_1$  für die scharfe Barriere (vgl. Abb. 2a) und liefert das Ergebnis  $\omega_b/\omega_0^2 \tau_1$ , für die parabelförmige Barriere (Abb. 2b) bis auf einen Faktor  $2/\sqrt{\pi} \approx 1.13$ . Der entscheidende Punkt ist die umgekehrte Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit zur Reibungskonstante  $\zeta$  bzw. zur Relaxationszeit  $\tau_1$ :  $k(\zeta)/k_{ts} \propto 1/\zeta, 1/\tau_1$ .

Im Bereich zwischen Energie- und räumlicher Diffusion resultiert eine nichtmonotone Reibungsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Abbildung 3c, d, d'). Der Grenzwert  $k(\zeta)/k_{ts} = 1$ , den die TS-Theorie vorhersagt, wird nie ganz, sondern nur in einem Bereich mittlerer Reibung (Kramers Turnover) näherungsweise erreicht. Die TS-Theorie ist daher dann eine hilfreiche Näherung, wenn die Reibung einerseits noch ausreicht, um eine schnelle Gleichgewichtseinstellung im Ausgangszustand zu erzielen, andererseits aber noch so schwach ist, daß die Bewegung durch den TS-Bereich nahezu gleichförmig oder ballistisch verläuft.

Welche Art der Bewegung im Einzelfall vorliegt, ist eine schwierig zu beantwortende Frage. Allerdings erscheint der Grenzfall der Energiediffusion bei ET-Reaktionen eher unwahrscheinlich. Das würde eine kollektive Schwingungsbewegung vieler Lösungsmittelmoleküle voraussetzen, was in einem derartig ungeordneten System wie einer Flüssigkeit nicht zu erwarten ist. Neuere Abschätzungen<sup>[141, 103]</sup> lassen

vermuten, daß die meisten Flüssigkeiten entweder dem Übergangsbereich oder dem Bereich der räumlichen Diffusion zuzuordnen sind. Wir können deshalb den Bereich der Energiediffusion im folgenden außer acht lassen.

### 3.3. Berücksichtigung der Nichtadiabasie

#### 3.3.1. Der modifizierte Landau-Zener-Parameter

Wenden wir uns als nächstes einer nichtadiabatischen Reaktion zu, bei der  $V \ll k_B T$  gilt. Diese Bedingung hat im allgemeinen eine scharfe Aktivierungsbarriere mit  $l_s \gg l_z$  zur Folge (Abb. 2a). Eine ausführliche Diskussion dieses Falles erfordert eine Unterscheidung in Abhängigkeit von der relativen Größe von  $l_f$ ,  $l_s$ ,  $l_z$  und  $p_{l_z}$  (siehe dazu Lit.<sup>[39–41, 84]</sup>). Experimentell sind allerdings mehrere dieser Fälle nahezu ununterscheidbar, so daß wir uns auf die großen Züge beschränken können.

Solange die TS-Theorie wenigstens näherungsweise gilt, wird durch eine schwache elektronische Kopplung die Reaktionsgeschwindigkeit um die elektronische Übergangswahrscheinlichkeit  $P$  als Faktor verringert [Gl. (6)]. Wie sich diese im Bereich räumlicher Diffusion auswirkt, ist zunächst nicht klar, da die Ableitung von  $P$  eine gleichförmige Bewegung durch den LZ-Bereich voraussetzt. Dennoch zeigt die Interpretation des Adiabasieparameters  $\gamma_{l_z}$  in Gleichung (7) als Verhältnis der Verweilzeit  $\tau_{l_z}$  und der Sprungzeit  $\tau_{\text{hop}}$ , daß letztendlich nicht die Art der Bewegung, sondern die gesamte Aufenthaltsdauer im LZ-Bereich entscheidend ist<sup>[39]</sup>.

Bei der Herleitung des entsprechenden Adiabasieparameters  $\kappa$  für diffusive Bewegung sind zwei Unterschiede zur gleichförmigen Bewegung zu berücksichtigen: 1) Die Abschätzung der Verweilzeit im LZ-Bereich muß den zufälligen Charakter der Bewegung beachten. 2) Da  $l_s \gg l_z$  gilt, wird das System mehrmals den LZ-Bereich verlassen und erneut betreten, bevor es endgültig den TS-Bereich verläßt und auf der Edukt- oder Produktseite zur Ruhe kommen. Die gesamte Verweilzeit  $\tau_{l_z}$  im LZ-Bereich ist daher der gemäß (15a) definierte Bruchteil der Verweilzeit  $\tau_{l_s}$  im TS-Bereich. Daraus ergibt sich (15b) und (15c). Wenn wir  $l_z$  und  $l_s$  für die

$$\tau_{l_z} = \frac{l_z}{l_s} \tau_{l_s} \quad (15a)$$

$$\tau_{l_z} = \frac{l_s l_z}{2k_B T} \zeta \propto V \tau_l \quad (15b)$$

$$\frac{\tau_{l_z}}{\tau_{\text{hop}}} \propto V^2 \tau_l \quad (15c)$$

scharfe Aktivierungsbarriere (Abb. 2a) einsetzen, erhalten wir Gleichung (16)<sup>[41]</sup>. Der Faktor  $2\pi$  wurde im Hinblick auf die Ableitung von (18) mit in die Definition aufgenommen.

$$\kappa(\tau_l) = \frac{4\pi V^2}{\hbar \lambda_s} \tau_l \approx 2\pi \frac{\tau_{l_z}}{\tau_{\text{hop}}} \quad (16)$$

#### 3.3.2. Interpolation der Transfersgeschwindigkeit

So lange  $\kappa \ll 1$  gilt, ist ein Übergang von einer diabatischen FES auf die andere bei einem Durchgang durch den

TS-Bereich ein unwahrscheinliches Ereignis, und die Reaktion ist bei gleichförmiger oder diffusiver Bewegung nicht-adiabatisch<sup>[39]</sup>. Obwohl die Zahl der Durchgänge durch den TS-Bereich bei gleichförmiger Bewegung größer ist (da sich das System schneller bewegt), hält sich das System bei diffusiver Bewegung pro Durchgang länger in diesem Bereich auf. Der Bruchteil an Zeit, den das System im LZ-Bereich verbringt, ist durch die Boltzmann-Verteilung gegeben und in beiden Fällen gleich groß. Gilt andererseits  $\kappa \gg 1$ , bleibt das System lange genug im LZ-Bereich, daß eine Änderung des elektronischen Zustands auftritt. Trifft das System schließlich auf der Produktseite aus dem TS-Bereich hinaus, geschieht das aus energetischen Gründen auf der unteren FES und führt zur Entstehung der Produkte. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird nicht wie bei einer gewöhnlichen nicht-adiabatischen Reaktion durch die Änderung des elektronischen Zustands begrenzt, sondern dadurch, wie schnell das System aus dem TS-Bereich „entkommt“! Somit erhalten wir wieder den adiabatischen Fall („lösungsmittelkontrolliert adiabatische“ Reaktion), in dem Kramers' Theorie anwendbar ist! Für eine scharfe Aktivierungsbarriere liefern die Gleichungen (6) und (14) bei  $\kappa \gg 1$  den Ausdruck (17). In der Praxis wird  $A$  meistens zwischen 0.1 und 1 liegen. Damit setzt Gleichung (17) der Geschwindigkeit aller ET-Reaktionen einen obere Schranke von  $1/\tau_l$ .

$$k(\tau_l) = \sqrt{\frac{\lambda_s}{16\pi k_B T}} \frac{1}{\tau_l} e^{-\frac{(\Delta G + \lambda_s)^2}{4\lambda_s k_B T}} = \frac{A}{\tau_l} e^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}} \quad (17)$$

Zur Abschätzung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Grenzfällen  $\kappa \ll 1$  und  $\kappa \gg 1$  interpolieren wir einfach zwischen der nichtadiabatischen Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{na}}$  [Gl. (8)] und Kramers' Ergebnis  $k(\tau_l)$  [Gl. (17)] für eine Debye-Flüssigkeit. Tatsächlich ist die Proportionalitätskonstante in Gleichung (16) gerade so definiert, daß  $\kappa = k_{\text{na}}/k(\tau_l)$  gilt und sich damit (18) ergibt<sup>[41]</sup>.

$$k = \left( \frac{1}{k_{\text{na}}} + \frac{1}{k(\tau_l)} \right)^{-1} = \frac{1}{1 + \kappa(\tau_l)} k_{\text{na}} = \frac{1}{1 + \frac{4\pi V^2}{\hbar \lambda_s} \tau_l} k_{\text{na}} \quad (18)$$

Dieses Ergebnis ist ebenfalls in Abbildung 3 veranschaulicht. Zunächst ist die Geschwindigkeit nahezu unabhängig von der Reibung, geht dann aber in den Kramersschen Wert für eine reibungsbedingt adiabatische Reaktion über. Ein weiteres wichtiges Merkmal von Gleichung (18) ist, daß die Geschwindigkeit einer ET-Reaktion bei schneller Relaxation zunächst proportional zu  $V^2$  ist [Gl. (8)], mit zunehmendem  $\tau_l$  aber schließlich unabhängig von der elektronischen Kopplung werden kann.

### 3.4. Erweiterungen

#### 3.4.1. Berücksichtigung intramolekularer, quantenmechanisch zu beschreibender Schwingungen

Bisher haben wir intramolekulare Freiheitsgrade vernachlässigt. Die Anregung intramolekularer Schwingungen ver setzt das System in die Lage, große Reaktionsenergien abzugeben<sup>[55, 108, 122]</sup>. Wir können diese Schwingungen leicht in unsere bisherigen Überlegungen einbauen, wenn wir uns

daran erinnern, daß deren Frequenzen im allgemeinen die Bedingung  $\hbar\omega_i \gg k_B T$  erfüllen, d. h. die intramolekulare Bewegung muß im Gegensatz zur Lösungsmitteldynamik quantenmechanisch beschrieben werden.

Die intramolekularen Freiheitsgrade werden sinnvollerweise nicht mit Hilfe von Orts- und Impulskoordinaten auf einer FES, sondern als diskrete Quantenzustände, die durch Quantenzahlen indiziert werden, beschrieben. Für praktische Zwecke reicht meistens eine einzige intramolekulare Schwingung aus, d. h. wir spezifizieren den Systemzustand zusätzlich durch die Zahl der Phononen in dieser Schwingung. Anstelle jeweils einer FES für Edukte und Produkte erhalten wir zwei Sätze von FESs, wobei jede FES durch den elektronischen Zustand (der Edukte oder Produkte) und die Phononenzahl, die den Zustand der intramolekularen, hochfrequenten Schwingung festlegt, charakterisiert wird (siehe dazu die übereinander gestapelten FESs in Abb. 11). Da aus physikalischen Gründen  $\hbar\omega_i \gg k_B T$  gilt, ist im Edukt nur der Schwingungsgrundzustand merklich besetzt. Wir definieren nun spezifische Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{0,n}$  zwischen dem Schwingungsgrundzustand der Edukte und jedem Schwingungszustand in der Mannigfaltigkeit der Produktzustände [Gl. (19)]<sup>[39, 44, 51]</sup>. Die einzelnen Geschwin-

$$k_{0,n} = \frac{1}{1 + \frac{4\pi\tau_1}{\hbar\lambda_s} V_{0,n}^2} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T \lambda_s}} V_{0,n}^2 e^{-\frac{(\Delta G + \lambda_s + n\hbar\omega_i)^2}{4\lambda_s k_B T}} \quad (19)$$

digkeitskonstanten unterscheiden sich in zweifacher Hinsicht von denen der Gleichungen (8) und (18), bei denen hochfrequente intramolekulare Schwingungen vernachlässigt wurden: 1) In der effektiven freien Reaktionsenergie  $\Delta G_{0,n} = \Delta G + n\hbar\omega_i$  ist der Anteil abgezogen, der in die intramolekulare Schwingung fließt. 2) Da ein Übergang von der FES der Reaktanten auf eine Produkt-FES eine Änderung sowohl des elektronischen Zustands als auch des intramolekularen Schwingungszustands beinhaltet, muß das rein elektronische Matrixelement  $V$  mit dem Überlappmatrixelement  $\langle 0|n \rangle$  zwischen dem Schwingungsgrundzustand  $|0\rangle$  der Reaktanten und dem  $n$ -ten Schwingungszustand der Produkte  $|n\rangle$  multipliziert werden, d. h. das Quadrat des effektiven Matrixelements,  $V_{0,n}^2$ , ist das Produkt der rein elektronischen Kopplung  $V^2$  und des Franck-Condon-Faktors für den Übergang zwischen den jeweiligen Schwingungszuständen:  $V_{0,n}^2 = V^2 |\langle 0|n \rangle|^2$ .

$|\langle 0|n \rangle|^2$  ist eine Funktion der intramolekularen Reorganisationsenergie  $\lambda_i = 1/2 f_i \Delta x^2$  mit der Kraftkonstante  $f_i$  und der Verschiebung der Gleichgewichtslage der intramolekularen Schwingung beim Übergang von den Edukten zu den Produkten,  $\Delta x$ . Die gesamte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist die Summe aller Konstanten für die verschiedenen Schwingungskanäle:  $k = \sum_n k_{0,n}$ . Für  $\tau_1 \rightarrow 0$  bekommen wir wieder die Geschwindigkeit im nichtadiabatischen Grenzfall<sup>[108, 109]</sup> und verallgemeinern dadurch Gleichung (8) für den Fall, daß hochfrequente intramolekulare Schwingungen auftreten.

Sehr oft überwiegt einer der Kanäle. Dies ist insbesondere bei Reaktionen mit sehr großer Triebkraft (Reaktionen im „invertierten Bereich“ mit  $-\Delta G > \lambda_s + \lambda_i$ ) wichtig. In diesen Fällen ist wegen des Tunneleffekts in den hochfrequenten Schwingungen der Übergang in den elektronisch-vibroni-

schen Zustand begünstigt, dessen FES die FES der Edukte im Minimum schneidet. Das führt zu einer nahezu aktivierungslosen Reaktion<sup>[122]</sup> (vgl. Abb. 11) mit einer allerdings deutlich niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit!

Neben diesen wohlbekannten Quanteneffekten bei intramolekularen Schwingungen haben in letzter Zeit mögliche Quanteneffekte bei der Bewegung des Lösungsmittels zunehmendes Interesse gefunden<sup>[55, 93, 103, 123]</sup>. Neuere Abschätzungen lassen allerdings nur kleine oder sich gegenseitig aufhebende Korrekturen zur klassischen Lösungsmitteldynamik erwarten<sup>[103]</sup>. Mögliche Ausnahmen sind protische Lösungsmittel, bei denen die Bewegung der Wasserstoffatome vorwiegend durch quantenmechanisches Tunneln erfolgen kann<sup>[123]</sup>.

### 3.4.2. Einfluß frequenzabhängiger Reibung

Bisher sind wir von einer einzigen charakteristischen Zeitskala für den dielektrischen Response ausgegangen. Die Beschreibung der dielektrischen Relaxation der meisten Flüssigkeiten erfordert jedoch ein ganzes Spektrum von Relaxationszeiten. Die zugrundeliegenden molekularen Mechanismen werden üblicherweise unter Zuhilfenahme der beiden Extremfälle polarer Medien, solcher mit statischer und solcher mit dynamischer Unordnung diskutiert.

In einem Medium mit (ausschließlich) dynamischer Unordnung ist die dielektrische Relaxation in der mikroskopischen Lösungsmittelumgebung eines jeden Donor-Acceptor-Paars gleich, aber dennoch nichtexponentiell. In der Langevin-Gleichung für die Reaktionskoordinate drückt sich dies in einer endlichen Korrelationszeit der Zufallskraft  $R(t)$  und einem Gedächtniseffekt in der Reibungskraft aus (20)<sup>[112, 113, 124]</sup>. Fourier-Transformation überführt  $\zeta(t)$  in

$$\zeta \frac{\partial q}{\partial t} \rightarrow \int_0^t \zeta(t-\tau) \frac{\partial q}{\partial \tau} d\tau \quad (20)$$

eine frequenzabhängige Reibungskonstante  $\zeta(\omega)$  bzw. Relaxationszeit  $\tau(\omega)$ <sup>[50]</sup>.

Die Barrierenspitze vieler ET-Reaktionen mit schwacher elektronischer Kopplung, besonders jener mit hoher Aktivierungsenergie, ist ziemlich scharf (censed barrier), und  $l_{1z}$  und  $l_{1s}$  sind entsprechend klein. Folglich ist die für eine Durchquerung des TS-Bereichs erforderliche Lösungsmittelfluktuation ebenfalls klein. In diesen Fällen kann die kurze, aber doch endliche Korrelationszeit der Reibungskraft wichtig werden. Im molekularen Bild könnte der zugrundeliegende Relaxationsmechanismus auf Bewegungen einzelner Lösungsmittelmoleküle mit geringer Auslenkung beruhen, auf die die umgebende Flüssigkeit nur eine geringe Reibungskraft ausübt<sup>[112]</sup>. Die starke Krümmung der Barrierenspitze sondiert gewissermaßen das Kurzzeitverhalten der Lösungsmittelrelaxation. Dadurch wird zwar die Überquerung der Barrierenspitze beschleunigt, aber nicht notwendigerweise auch die Aufnahme der erforderlichen Aktivierungsenergie oder die Desaktivierung auf der Produktseite<sup>[112]</sup>.

Die theoretische Beschreibung dieses Sachverhalts ist immer noch Gegenstand reger Forschung. Ein Ansatz von Hynes et al.<sup>[50, 124]</sup> ergab, daß die eigentliche Überquerung des Aktivierungsmaximums bei ET-Reaktionen mit scharfer Barriere von einer Reibungskonstante  $\zeta(\omega \gg \omega_0)$  bei hohen

Frequenzen, die klein und nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, abhängt, wogegen die energetische (Des)aktivierung durch dielektrische Reibung etwas verlangsamt wird. Insgesamt erwartet man eine schwache Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Relaxationseigenschaften<sup>[50]</sup>.

Dieser Befund steht im Widerspruch zu numerischen Simulationen von Straub, Borkovec und Berne<sup>[125]</sup> und zu neueren theoretischen Überlegungen zum Kramersschen Problem von Pollack, Grabert und Hänggi<sup>[126]</sup>, die eine ziemlich starke Abhängigkeit der Gesamtgeschwindigkeit der Barrierenüberquerung von der frequenzabhängigen Reibung ergaben. Allerdings hängen diese Ergebnisse sehr stark von den genauen Annahmen über die Form der Barriere ab, die bei ET-Reaktionen nicht unbedingt gerechtfertigt sind. Das gleiche Problem wurde noch von mehreren anderen Gruppen, die zu widersprüchlichen Schlüssen kommen, diskutiert<sup>[36, 41, 52, 127–129]</sup>. Insgesamt bleibt der Einfluß einer frequenzabhängigen dielektrischen Reibung auf aktivierte Reaktionen im allgemeinen und ET-Reaktionen im besonderen eine offene Frage.

In einem Lösungsmittel mit (ausschließlich) statischer Unordnung ist die dielektrische Relaxation in der mikroskopischen Lösungsmittelumgebung eines jeden Donor-Acceptor-Paars exponentiell, aber die Relaxationszeiten  $\tau_1$  um verschiedene Paare sind nicht identisch. Das entspricht einem inhomogenen Medium mit einer Verteilung  $g(\tau_1)$  von Relaxationszeiten. Die meßbare Überlebenswahrscheinlichkeit der Reaktanten,  $P(t)$ , ist ein Ensemble-Mittelwert von Systemen mit den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten  $k(\tau_1)$  über  $g(\tau_1)$  [Gl. (21)]<sup>[43, 47]</sup>. Diese Mitteilung kann zu einer stark nichtexponentiellen Zeitabhängigkeit führen. Siehe dazu das Beispiel in Lit.<sup>[43]</sup>.

$$P(t) = \int_0^{\infty} e^{-k(\tau_1)t} g(\tau_1) d\tau_1 \quad (21)$$

### 3.4.3. Nichtgleichgewichtseffekte

Ein anderer Mechanismus, der zu einer nicht-exponentiellen Zeitabhängigkeit führen kann, tritt auf, wenn die Überquerung der Aktivierungsbarriere wirksam mit der Gleichgewichtseinstellung auf der Edukt-FES konkurriert kann. Das ist beispielsweise bei adiabatischen Reaktionen mit sehr kleiner Aktivierungsenergie denkbar, oder wenn die Reaktanten in einem extremen Nichtgleichgewichtszustand präpariert werden. In diesem Fall ist die Vorstellung von einer (zeitunabhängigen) Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nicht mehr sinnvoll. Im allgemeinen muß die Kinetik der Reaktion dann durch explizite numerische Lösung einer Langevin- oder einer dazu äquivalenten Gleichung für die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate bestimmt werden<sup>[130]</sup>.

### 3.5. Anmerkungen

Das Zusammenspiel zwischen elektronischer Kopplung, dielektrischer Reibung und der Art der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate ist in Abbildung 5 in Form eines Dreiecks mit gleichförmigen adiabatischen, nichtadiabatischen und lösungsmittelkontrollierten adiabatischen Re-

aktionen zusammengefaßt. Die beiden Adiabasieparameter  $\kappa$ ,  $\gamma_{1z}$  und das Verhältnis  $l_{1z}/l_f$  bestimmen Übergänge zwischen diesen Extremen. Eine geschlossene Interpolationsformel, die alle drei Grenzfälle beinhaltet, ist von Rips und Jortner<sup>[131]</sup> vorgeschlagen worden.

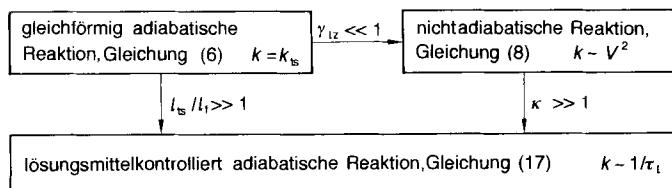


Abb. 5. Schematische Darstellung der Beziehungen zwischen gleichförmig adiabatischen, nichtadiabatischen und lösungsmittelkontrolliert adiabatischen Elektronentransfereaktionen, basierend auf den Überlegungen in Abschnitt 3. Übergänge zwischen den Grenzfällen werden vom Landau-Zener-Adiabasieparameter  $\gamma_{1z}$  für gleichförmige Bewegung [Gl. (7)], dem Adiabasieparameter  $\kappa$  für diffusive Bewegung [Gl. (16)] und dem Verhältnis der Breite des Übergangszustandes,  $l_{1z}$ , zur mittleren freien Weglänge  $l_f$  der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate bestimmt (siehe Abb. 4).

Die formale Behandlung des Einflusses der Lösungsmitteldynamik auf ET-Reaktionen ist mit den unterschiedlichsten Methoden versucht worden, z.B.

- im quantenmechanischen Propagatorformalismus über Pfadintegralberechnungen für ein Zweiniveausystem, das an ein Wärmebad aus harmonischen Oszillatoren (Garg et al.<sup>[38]</sup> und Onuchic<sup>[39]</sup>) oder an ein Dielektrikum gekoppelt ist (Rips und Jortner<sup>[41]</sup>)
- als Lösung einer stochastischen Liouville-Gleichung für ein Zweiniveausystem mit einer Smoluchowski-Gleichung für die Reaktionskoordinate (Zusman<sup>[35]</sup>, Rips und Jortner<sup>[42]</sup>)
- mit Greens-Funktionen-Methoden für die Liouville-Gleichung der Dichtematrix in Anlehnung an die Theorie optischer Linienformen (Mukamel et al.<sup>[52]</sup>)
- mit Greens-Funktionen zur Lösung einer Fokker-Planck-Gleichung für die Reaktionskoordinate (Cukier et al.<sup>[53]</sup>) und
- im Rahmen des „Mean-first-passage-time“-Ansatzes (Friedman und Newton<sup>[49]</sup>).

Inwieweit die Ansätze vergleichbar sind, ist schwierig zu entscheiden. Von kleineren Diskrepanzen abgesehen stimmen sie in ihren wesentlichen Schlußfolgerungen überein. Das gilt insbesondere für den Übergang von nichtadiabatischem zu lösungsmittelkontrolliert adiabatischem Verhalten. Der interessierte Leser wird dazu auf die Originalliteratur verwiesen.

### 4. Der zweidimensionale Ansatz von Sumi und Marcus

Ein Hauptmerkmal des Kramersschen Modells ist die Annahme, daß das System die Aktivierungsbarriere fast ausschließlich entlang oder in der Nähe des Wegs kleinster Energie auf der PES überquert. Aus diesem Grund reicht eine im wesentlichen eindimensionale Behandlung der Bewegung aus. Diese Näherung kann versagen, wenn die Krümmung der PES an der Barriere senkrecht zur Reaktionskoordinate klein ist und/oder die Bewegungen entlang der Reaktions-

koordinate und senkrecht dazu völlig unterschiedliche charakteristische Zeitskalen haben. In diesem Fall kann das System einer Bahn über die Barriere folgen, die zwar eine höhere Aktivierungsenergie als der Weg kleinsten Energie erfordert, aber aus dynamischen Gründen leichter möglich ist.

#### 4.1. Grundannahmen

Die eben genannte Möglichkeit eines alternativen Weges über die Aktivierungsbarriere ist die Grundlage des von Marcus, Sumi und Nadler<sup>[45, 46]</sup> vorgeschlagenen Modells für dynamische Lösungsmitteleffekte, das auf früheren Arbeiten von Agmon und Hopfield<sup>[132]</sup> beruht. Bei diesem Ansatz wird zusätzlich zu Lösungsmittelfluktuationen die Existenz einer niederfrequenten intramolekularen Schwingung ( $\hbar\omega_{i,cl} \leq k_B T$ ) angenommen, entlang derer die Aktivierungsbarriere überquert wird. Die FES ist deshalb eine zweidimensionale Funktion einer intramolekularen ( $Y$ ) und einer Lösungsmittelkoordinate ( $X$ ) (Abb. 6). Die Bewegung

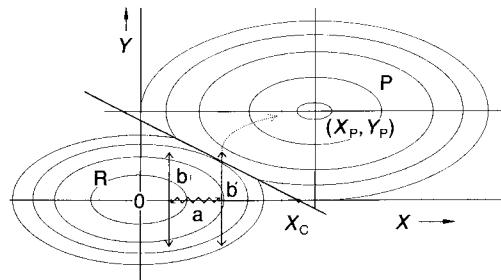


Abb. 6. Aufsicht auf die zweidimensionale FES als Funktion der diffusiven Koordinate  $X$  und der niederfrequenten intramolekularen Koordinate  $Y$ . Die Gerade kennzeichnet die Schnittkurve der diabatischen FESs. a) Diffusive Bewegung entlang der Lösungsmittelkoordinate  $X$ ; b, b') klassische Schwingung und Überquerung der Aktivierungsbarriere entlang der intramolekularen Koordinate  $Y$ .

des Lösungsmittels wird als rein diffusiv angenommen. Außerdem wird vorausgesetzt, daß die Relaxation entlang  $Y$  im Vergleich zu der entlang  $X$  immer schnell genug ist, um das thermische Gleichgewicht in bezug auf  $Y$  aufrechtzuerhalten. Anders als in den Abschnitten 2 und 3 wird hier die Barriere entlang der nichtdiffusiven, intramolekularen Koordinate überquert. Dennoch verändert die Diffusionsbewegung entlang der Lösungsmittelkoordinate die Barriereförme  $\Delta G^+(X)$  der Reaktion, die von der intramolekularen Schwingung überwunden werden muß. Nimmt man wieder eine (stückweise) parabelförmige Abhängigkeit der FES von  $X$  und  $Y$  an, dann zeigt eine einfache Rechnung, daß für  $\Delta G^+$  Gleichung (22) gilt.  $\lambda_s$  und  $\lambda_{i,cl}$  sind die Reorganisationsenergien des Lösungsmittels bzw. der niederfrequenten intramolekularen Schwingung. Sie sind definiert als  $\lambda_s = 1/2 f_s (X_R - X_p)^2$  und  $\lambda_{i,cl} = 1/2 f_{i,cl} (Y_R - Y_p)^2$  mit den Kraftkonstanten  $f_s (= M\omega_0^2)$  bzw.  $f_{i,cl}$  und den Gleichgewichtslagen  $X_{R,p}$  bzw.  $Y_{R,p}$  in den Edukten und den Produkten.

$$\Delta G^+(X) = \frac{1}{2} \frac{\lambda_s}{\lambda_{i,cl}} f_s (X - X_c)^2 = \frac{1}{2r} f_s (X - X_c)^2 \quad (22)$$

nisationsenergien des Lösungsmittels bzw. der niederfrequenten intramolekularen Schwingung. Sie sind definiert als  $\lambda_s = 1/2 f_s (X_R - X_p)^2$  und  $\lambda_{i,cl} = 1/2 f_{i,cl} (Y_R - Y_p)^2$  mit den Kraftkonstanten  $f_s (= M\omega_0^2)$  bzw.  $f_{i,cl}$  und den Gleichgewichtslagen  $X_{R,p}$  bzw.  $Y_{R,p}$  in den Edukten und den Produkten.

$X_c$  bezeichnet die Lage des Barrierenmaximums auf der  $X$ -Achse (vgl. Abb. 6).

Eine entscheidende Größe in diesem Ansatz ist das Verhältnis  $r = \lambda_{i,cl}/\lambda_s$ . Gilt  $r \gg 1$ , hängt  $\Delta G^+(X)$  nur schwach von  $X$  ab; die Barriere kann in einem weiten Bereich von  $X$  („breites Reaktionsfenster“) überquert werden, wogegen bei  $r \ll 1 \Delta G^+(X)$  sehr schnell mit der Entfernung ( $X - X_c$ ) wächst und dadurch die eigentliche Überquerung der Barriere auf einen engen Bereich um  $X_c$  eingeschränkt ist („enges Reaktionsfenster“).

Die quantitative Formulierung dieser Kombination aus diffusiver und reaktiver Bewegung führt auf eine Smoluchowski-Gleichung für die Zeitabhängigkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $P(X,t)$  des Systems entlang der Lösungsmittelkoordinate  $X$  [Gl. (23)]<sup>[45]</sup>. Die ersten beiden

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{k_B T}{M\omega_0^2 \tau_1} \frac{\partial^2 P}{\partial X^2} + \frac{1}{M\omega_0^2 \tau_1} \frac{\partial}{\partial X} \left( \frac{P \partial F}{\partial X} \right) - k(X)P \quad (23)$$

Summanden auf der rechten Seite beschreiben eine eindimensionale Diffusion in dem Potential  $F(X)$ , das für den Schnitt durch die FES bei  $Y = Y_R$  steht. Der letzte Term beschreibt den eigentlichen ET entlang  $Y$ . Da sich die Verteilung des Systems entlang  $Y$  voraussetzungsgemäß immer im (Quasi-)Gleichgewicht befindet, muß sie nicht explizit behandelt werden.  $k(X)$  wird aus der TS-Theorie übernommen; seine  $X$ -Abhängigkeit berücksichtigt, daß nach Gleichung (22) die Höhe der Aktivierungsbarriere für die niederfrequente Schwingung eine Funktion von  $X$  ist.

#### 4.2. Einige Vorhersagen

Die Einzelheiten der Lösung der Grundgleichung (23) übersteigen den Rahmen dieses Aufsatzes. Qualitativ entsteht die Reaktionsdynamik durch ein Wechselspiel zweier Prozesse: 1) Das System übersteigt die Aktivierungsbarriere entlang der niederfrequenten intramolekularen Schwingung und erreicht die Potentialmulde für die Produkte mit der Geschwindigkeitskonstante  $k(X)$ . Diese Reaktion entvölkert die Verteilung  $P(X,t)$  auf der Seite der Reaktanten für  $X$ -Werte mit niedriger Aktivierungsbarriere. 2) Die Diffusionsbewegung entlang der Lösungsmittelkoordinate füllt die Verteilung an entvölkerten Stellen wieder nach. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 6 dargestellt.

In Abhängigkeit von  $r$  und der Präparierung des Anfangszustands erwartet man eine vielfältige Dynamik des Systems. Die beiden Grenzfälle sehr schneller und sehr langsamer Relaxation (schnelle und langsame „Diffusion“) sind ohne weitere Überlegungen zu verstehen. Im ersten Fall wird die Gleichgewichtsverteilung von  $X$  stets aufrechterhalten. Die effektive Geschwindigkeitskonstante  $k_{eq}$  ist der thermische Mittelwert von  $k(X)$  über die Gleichgewichtsverteilung  $P_{eq}(X,t)$  und entspricht dem TS-Grenzwert in Gleichung (6). Im Grenzfall langsamer Diffusion kann die Dynamik als Ensemble-Mittel über eine eingefrorene  $X$ -Verteilung aufgefaßt werden. Allgemeinere Fälle müssen numerisch berechnet werden. Für die Zeitabhängigkeit der Reaktion ergibt sich dabei meistens ein nichtexponentieller Verlauf. Trotzdem lassen sich für die mittlere Lebensdauer  $\tau_a$  und das erste Moment  $\tau_b$  der Überlebenswahrscheinlichkeit  $P(t)$  ( $P(X,t)$  über  $X$  integriert) der Reaktanten näherungsweise gültige

Beziehungen ableiten. Für große  $\tau_i$  sind die beiden Lebensdauern  $\tau_a$  und  $\tau_b$  der Reaktanten proportional zu (einer gebrochenen Potenz von)  $\tau_i$  [Gl. (24)]<sup>[46]</sup>. Die Exponenten  $\alpha$

$$\tau_a = \int_0^\infty P(t)dt \propto \tau_i^\alpha \quad (24a)$$

$$\tau_b = \frac{1}{\tau_a} \int_0^\infty t P(t)dt \propto \tau_i^\beta \quad \text{mit } 0 \leq \alpha, \beta \leq 1 \quad (24b)$$

und  $\beta$  nehmen mit wachsendem  $r$  ab. Im Grenzfall  $r \rightarrow 0$  (Grenzwert für das enge Reaktionsfenster, gleichbedeutend mit überwiegendem Lösungsmitteleinfluß) erhält man  $\alpha, \beta \rightarrow 1$ ; für sehr große  $r$  (Grenzfall breites Reaktionsfenster) ergibt sich  $\alpha, \beta \rightarrow 0$ . Das ist ein plausibles und wichtiges Ergebnis: Niederfrequente intramolekulare Freiheitsgrade vermindern den Einfluß der Reibung. Sie vergrößern den Bereich von  $X$  mit niedriger Aktivierungsbarriere und verringern dadurch das Ausmaß der entlang  $X$  notwendigen Polarisationschwankungen. Im Grenzfall kleiner  $r$  erhält man fast die gleiche funktionale Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von  $\tau_i$  wie in Gleichung (18), Abschnitt 3.3.2.

### 4.3. Ergänzungen

Hochfrequente intramolekular Schwingungen können in diesem Ansatz, analog wie in Abschnitt 3.4.1 diskutiert, berücksichtigt werden. Anstelle einer einzigen adiabatischen FES oder eines Paars diabatischer FESs betrachtet man eine Reihe von FESs, die jeweils durch den Zustand der hochfrequenten Schwingung (mit Index  $n$ ) charakterisiert sind. Dann definiert man wieder einzelne Reaktionskanäle mit schwingungsspezifischen Geschwindigkeitskonstanten  $k(0 \rightarrow n, X)$ . Die hochfrequenten Schwingungen sind wie in Abschnitt 3.4.1 als Abnehmer für große Reaktionsenergien wichtig [vgl. Gl. (19)].

Der ursprüngliche Sumi-Marcus-Ansatz sieht für den klassischen niederfrequenten Freiheitsgrad eine intramolekulare Schwingung vor. Derartige Schwingungen treten zwar oft in Übergangsmetallkomplexen auf, aber nicht notwendigerweise in starren organischen Donor-Acceptor-Verbindungen. Dieser niederfrequente Freiheitsgrad läßt sich aber auch als schnelle Relaxationsbewegung im Lösungsmittel interpretieren. Tatsächlich kann gezeigt werden, daß die Langevin-Gleichung (10) mit einer Reibungskraft [Gl. (20)], deren „Gedächtnis“ durch zwei Relaxationszeiten beschrieben wird, unter bestimmten vereinfachenden Annahmen in die Gleichung (23) umgeformt werden kann<sup>[133]</sup>. Daher läßt sich der Sumi-Marcus-Ansatz auch als alternative Möglichkeit interpretieren, wie man dielektrische Relaxation mit mehr als einer charakteristischen Zeitkonstante berücksichtigen kann.

### 4.4. Zusatzbemerkungen

In den vorangehenden Abschnitten haben wir gesehen, daß dielektrische Relaxationseffekte bei ET-Reaktionen aus dem Zusammenspiel dreier Faktoren folgen: 1) dem Grad der elektronischen Kopplung zwischen Edukt- und Produkt-

zuständen, den der Parameter  $V$  charakterisiert, 2) der dielektrischen Lösungsmitteldynamik und deren Auswirkung auf den Charakter der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate und 3) der relativen Bedeutung der Reorganisation des Lösungsmittels und der intramolekularen Freiheitsgrade während der Reaktion.

Die beiden bisher besprochenen theoretischen Ansätze unterscheiden sich zwar in wichtigen Annahmen, stimmen aber in mehreren Vorhersagen überein:

1) Bei schnell relaxierenden Lösungsmitteln ist die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst unabhängig von den Relaxationseigenschaften des Lösungsmittels. Mit zunehmender Relaxationszeit wird die Reaktionsgeschwindigkeit schließlich umgekehrt proportional zu (einer gebrochenen Potenz von)  $\tau_i$ .

2) Die Relaxationszeit, ab der die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt wird, hängt von der elektronischen Kopplung  $V$  ab.

3) Außer bei Reaktionen mit großer Aktivierungsenergie ist meistens eine nichtexponentielle Reaktionskinetik zu erwarten.

4) Insgesamt reagiert die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels empfindlich auf Details im Relaxationszeitspektrum und auf spezifische intramolekulare Schwingungen.

Eine allgemeine Unzulänglichkeit der meisten theoretischen Modelle ist, daß sie das Lösungsmittel als strukturloses Kontinuum betrachten und molekulare Aspekte der Flüssigkeit und deren Wechselwirkung mit dem Gelösten nur mangelhaft berücksichtigen. Lösungsmitteleigenschaften treten als empirische Parameter auf, deren Kenntnis vorausgesetzt wird. Gewisse Fortschritte im Hinblick auf eine molekulare Theorie über die einfache Kontinuumsnäherung für das Lösungsmittel hinaus sind bereits erzielt worden<sup>[134]</sup>. Einer der Ansätze beruht auf der „Mean Spherical Approximation“<sup>[135, 136]</sup>, ein anderer auf der Simulation der Moleküldynamik einfacher Modelle für ET-Reaktionen<sup>[54, 55, 87–95]</sup>.

## 5. Charakterisierung der dielektrischen Relaxation des Lösungsmittels

Die Kenntnis der dielektrischen Relaxationseigenschaften wird in den Theorien der Abschnitte 3 und 4 vorausgesetzt. Trotz erheblicher Fortschritte in letzter Zeit ist der Mangel an zuverlässigen Daten insbesondere über das Kurzzeitverhalten der dielektrischen Relaxation eine der Hauptursachen für Ungenauigkeiten und Zweideutigkeiten bei der Interpretation möglicher dielektrischer Relaxationseffekte beim Elektronentransfer.

### 5.1. Qualitative Beschreibung

Historisch wurde die dielektrische Relaxation auf die Rotationsdiffusion von permanenten Dipolen<sup>[114, 115]</sup> oder Dipolclustern zurückgeführt (Bereich a in Abb. 7). Auf diesen Mechanismus bezieht sich die Debyesche Relaxationszeit  $\tau_d$ . Als rein dissipativer Prozeß stellt die Rotationsdiffusion eine stark überdämpfte Bewegung mit exponentieller

(gegebenenfalls multiexponentieller) Responsefunktion dar. Oft ist die relevante Zeitskala mit der Scherviskosität der Flüssigkeit korreliert<sup>[114, 115]</sup> und kann sich um Größenordnungen unterscheiden (vgl. Tabelle 1). Darüber hinaus wurde festgestellt, daß in Lösungsmitteln wie Methanol die Translationsdiffusion polarer Moleküle um eine elektrische Ladung (Bereich b in Abb. 7) die dielektrische Relaxation erheblich beschleunigt<sup>[82, 137]</sup>. Solange diese Diffusionsmechanismen im dielektrischen Response vorherrschen, ist die Vernachlässigung der zweiten Ableitung in Gleichung (10) berechtigt. In letzter Zeit erkannte man jedoch, daß in einfachen Flüssigkeiten wie Acetonitril Trägheitsbewegungen eine wichtige Rolle spielen<sup>[138–140]</sup>. Dazu zählt in erster Linie die freie Rotation einzelner Lösungsmittelmoleküle in einem Käfig aus umgebenden Molekülen (Bereich c in Abb. 7). Deren charakteristische Zeitskala ist der Kehrwert der Schwingungsfrequenz  $\omega_0$  um das Potentialminimum in Abschnitt 2.  $\omega_0^{-1}$  hängt von der thermischen Frequenz der freien Rotation,  $\omega_f$ , ab<sup>[50, 103]</sup> [Gl. (25)], wobei  $\omega_f^2 = 2k_B T/I$

$$\omega_0^2 = \frac{2\epsilon_s + \epsilon_\infty}{3g\epsilon_\infty} \frac{2k_B T}{I} \quad (25)$$

ist mit  $I$  als dem Trägheitsmoment eines Lösungsmittelmoleküls. Der Vorfaktor zu  $\omega_0^2$  berücksichtigt die Wirkung des lokalen elektrischen Felds des umgebenden Dielektrikums auf die freie Rotation;  $g$ , der Kirkwood-(Korrelations-) Parameter, ist in vielen Lösungsmitteln von der Größenordnung eins<sup>[115]</sup>. Mittelung über ein Ensemble aus vielen Molekülen ergibt eine Gauß-Funktion für die Zeitabhängigkeit der trügen Komponente der Funktion des dielektrischen Response. Daneben werden auch geringfügige oszillierende Beiträge zur Responsefunktion vermutet<sup>[138–140]</sup>.

## 5.2. Messung des dielektrischen Response

Die gebräuchlichste experimentelle Methode zur Bestimmung der dielektrischen Relaxationszeiten beruht auf der Messung dielektrischer Verlustspektren<sup>[141]</sup> einer makroskopischen Probe des Dielektrikums. Zahlreiche Experimente dieser Art zeigen, daß die dielektrische Relaxation in vielen Flüssigkeiten – besonders in Alkoholen<sup>[142, 143]</sup> – auf einer sehr breiten Zeitskala erfolgt. Nichtsdestotrotz, schwerwiegende Nachteile dieser Methoden sind: a) Sie messen Bulk-Eigenschaften. Strukturänderungen im Lösungsmittel und Korrelationseffekte um das gelöste Molekül mit geringer Reichweite werden außer acht gelassen. b) Im allgemeinen ist die erreichbare Mikro- oder Millimeterwellenfrequenz zu gering, um den dielektrischen Response auf der

interessierenden Zeitskala von wenigen Pikosekunden und darunter zu erfassen. Erfreulicherweise verbessern sich die Meßmöglichkeiten bis in nahe Infrarot allmählich<sup>[141]</sup>. c) Bei Flüssigkeiten mit nichtexponentieller Responsefunktion besteht kein direkter Zusammenhang zwischen Resonanzen im dielektrischen Verlustspektrum und mikroskopischen Relaxationszeiten wie etwa in Gleichung (12), sondern man braucht eine Modellvorstellung für die Kopplung der verschiedenen Relaxationskomponenten an die mikroskopische Ladungsverteilung.

Neuere Meßmethoden beruhen auf der zeitabhängigen Verschiebung von Fluoreszenz-<sup>[144–147]</sup> oder Absorptionspektren<sup>[148]</sup> von Molekülen, die bei Emission oder optischer Anregung eine starke Änderung des Dipolmoments erfahren. Abbildung 8 verdeutlicht dieses Meßprinzip.

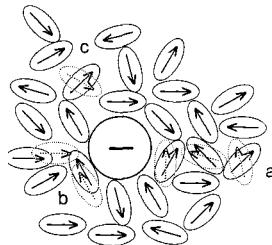


Abb. 7. Schematische Darstellung der verschiedenen Mechanismen zur dielektrischen Relaxation in einer polaren Flüssigkeit: a) (stark gehinderte) Rotationsdiffusion, b) Translationsdiffusion und c) freie (trüge) Rotation polarer Moleküle.

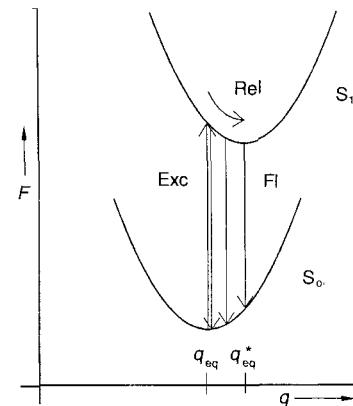


Abb. 8. Schematische Darstellung der Wirkung der Lösungsmittelrelaxation (Rel) auf die zeitabhängige Rotverschiebung der Fluoreszenz (Fl) von Molekülen, bei denen sich bei optischer Anregung (Exc) das Dipolmoment stark ändert.

Wird ein fluoreszierendes Molekül, das sich mit dem umgebenden Lösungsmittel im Gleichgewicht befindet, aus einem schwach polaren Grundzustand in einen stark polaren Zustand angeregt, dann stellt sich die elektronische Polarisation des Lösungsmittels instantan auf die neue Ladungsverteilung in diesem Molekül ein. Dagegen ändert sich die Orientierungspolarisation bei der Anregung nicht und befindet sich daher nicht im Gleichgewicht mit dem angeregten Molekül. Das Lösungsmittel reagiert darauf durch dielektrische Relaxation, bis sich die dem angeregten Zustand entsprechende Gleichgewichtskonfiguration eingestellt hat. Bei der anschließenden Fluoreszenz bleibt die Orientierungspolarisation im Augenblick des optischen Übergangs wiederum erhalten. Wie man Abbildung 8 entnehmen kann, erfährt deshalb das Fluoreszenzspektrum eine zeitabhängige Rotverschiebung, die man üblicherweise mit der normierten Funktion  $C(t)$  [Gl. (26)] ausdrückt.  $v(0)$ ,  $v(t)$  und  $v(\infty)$  geben

$$C(t) = \frac{v(t) - v(\infty)}{v(0) - v(\infty)} \quad (26)$$

die Frequenz des Intensitätsmaximums unmittelbar nach der Anregung, zur Zeit  $t$  bzw. nach vollständiger Relaxation an.

Die Vorteile dieser TDSS-Messungen (TDSS = time-dependent spectral shift) sind: 1) Die Testmoleküle sind direkte

mikroskopische Sonden für die Lösungsmittelumgebung. 2) Die zeitliche Auflösung dieser Experimente liegt zum Teil unter 100 fs. 3)  $C(t)$  gibt die Bewegung auf der FES des angeregten Zustands entlang der Reaktionskoordinate unmittelbar wieder. Tatsächlich kann man  $C(t)$  als geeignet normierte Reaktionskoordinate  $q$  auffassen<sup>[149]</sup> [siehe Gl. (2) und Abb. 8]!

Viele derartige Untersuchungen haben folgendes gezeigt: a) Außer in stark assoziierten Flüssigkeiten wie den höheren Alkoholen läuft die dielektrische Relaxation in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln innerhalb von 10 ps und weniger ab. Einige repräsentative Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. b) In den meisten Fällen ist die Dynamik nicht-exponentiell. Der Einfachheit halber führt man dann eine mittlere Solvatationszeit  $\tau_s$  als näherungsweise gültige Zeitkonstante für die dielektrische Relaxation ein. c) Zumindest in Acetonitril gibt es tatsächlich eine sehr schnelle Relaxationskomponente mit einer charakteristischen Abklingzeit von etwa 100 fs, die beinahe 80% des gesamten dielektrischen Response ausmacht<sup>[139]</sup>. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine Trägheitsbewegung gemäß Abbildung 7c.

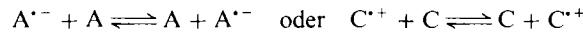
Dennoch bleibt jede Ableitung eines molekularen Mechanismus aus experimentellen Daten ziemlich spekulativ. In diesem Zusammenhang ist die numerische Simulation der Moleküldynamik<sup>[140]</sup> ein sehr leistungsfähiger und vielversprechender Ansatz. Obwohl numerische Schwierigkeiten bei den Berechnungen weitgehende Vereinfachungen nötig machen, bietet dieses Verfahren mehrere Vorteile. Erstens übersteigt natürlich die zeitliche Auflösung dieser Simulationen die der Experimente bei weitem. Das gilt insbesondere für das Kurzzeitverhalten der dielektrischen Relaxation. Zweitens liefert es ein sehr detailliertes Bild der mikroskopischen molekularen Bewegung des Lösungsmittels. Einzelne Bewegungsarten wie die Rotation von Dipolen, die Translation von Molekülen und diffusionsartige Bewegungen können erkannt und ihre jeweilige Bedeutung in verschiedenen Stadien der Relaxation bewertet werden.

## 6. Experimente zu dielektrischen Relaxationseffekten

Bei den meisten Experimenten zu dieser Thematik mißt man die Abhängigkeit der ET-Geschwindigkeit von der longitudinalen dielektrischen Relaxationszeit  $\tau_l$  (oder  $\tau_s$ ). Ein kurzer Blick auf Tabelle 1 und auf Gleichung (17) zeigt, daß ein derartiges Experiment entweder eine zeitliche Auflösung im (Sub-)Pikosekunden-Bereich oder eine Reaktion mit erheblicher Aktivierungsenergie erfordert.  $\tau_l$  wird entweder durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel oder im gleichen Lösungsmittel durch Temperatur- oder Druckänderung<sup>[150]</sup> variiert. Diese Vorgehensweise verursacht zusätzliche Schwierigkeiten, da andere Lösungsmittelparameter wie die Dielektrizitätskonstante, der Brechungsindex und die Dichte nicht konstant gehalten werden können. Mehrere dieser Parameter beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeiten über die freie Aktivierungsenergie. Diese Abhängigkeit muß zuerst experimentell oder theoretisch korrigiert werden, bevor ein sinnvoller Vergleich mit theoretischen Vorhersagen angestellt werden kann.

## 6.1. Beispiele lösungsmittelkontrolliert adiabatischer ET-Reaktionen

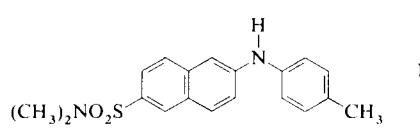
Sehr verbreitet ist die Untersuchung intermolekularer Elektronenaustauschreaktionen zwischen Molekülen und ihren Anionen oder Kationen:



Ein kleiner Bruchteil der Moleküle in Lösung wird dazu chemisch oder elektrochemisch reduziert bzw. oxidiert. Man nimmt an, daß diese Spezies Vorläuferkomplexe  $A/A^{\cdot-}$  bzw.  $C/C^{\cdot+}$  bilden, in denen der Elektronenaustausch stattfindet, der mit ESR-<sup>[72]</sup>, NMR-<sup>[68]</sup> oder elektrochemischen Methoden<sup>[65, 66]</sup> untersucht wird. Der Austausch eines Elektrons führt zu einer Verbreiterung von ESR- oder paramagnetischen NMR-Signalen, die in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, der Temperatur usw. gemessen werden kann. Typische Beispiele hierfür sind die Systeme TMPD/TMPD<sup>+</sup> (TMPD = *N,N,N',N'*-Tetramethylphenylenediamin), TCNE/TCNE<sup>·-</sup> (TCNE = Tetracyanethylen) und  $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+/\text{Cp}_2\text{Co}^+$  ( $\text{Cp}$  = Cyclopentadienyl). Grampp et al.<sup>[72]</sup> und Weaver et al.<sup>[65, 68]</sup> fanden tatsächlich einige Fälle, bei denen die Elektronenaustauschgeschwindigkeit umgekehrt proportional zu  $\tau_l$  ist, wie es für eine lösungsmittelkontrolliert adiabatische Reaktion [Gl. (17)] erwartet wird. Dazu mußte die Lösungsmittelabhängigkeit der Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  sorgfältig korrigiert werden.

Kennzeichen der meisten Elektronenaustauschreaktionen sind eine schwache elektronische Kopplung und eine hohe Aktivierungsbarriere (etwa 0.2 eV), d. h. man kann eine quasistationäre Verteilung auf den FESs annehmen. Relativ langsame Reaktionen sind schon allein deshalb notwendig, um überhaupt ESR- und NMR-Methoden anwenden zu können. Solche Reaktionen sind zwar gute Testfälle für theoretische Vorhersagen, doch die ESR- und NMR-Methoden haben auch erhebliche Nachteile: 1) Sie sind auf Reaktionen, die nahezu thermoneutral verlaufen, beschränkt. 2) Die Reaktionsgeschwindigkeit wird indirekt aus der Signalbreite bestimmt; die Zeitabhängigkeit der Reaktion wird nicht direkt gemessen. 3) In vielen dieser Systeme laufen auf der Zeitskala der ET-Reaktion noch andere Prozesse ab, die eine eindeutige Interpretation der Meßdaten unmöglich machen oder zumindest erschweren<sup>[151, 152]</sup>. Dazu gehören der Zerfall und die Neubildung des Vorläuferkomplexes sowie Strukturänderungen innerhalb dieses Komplexes.

Diese Nachteile werden (teilweise) bei einigen zeitaufgelösten Fluoreszenzexperimenten an photoinduzierten ET-Reaktionen umgangen. Zu den ersten derartigen Experimenten zählen Messungen von Huppert et al.<sup>[156]</sup> an dem *N*-Arylaminonaphthalinsulfonsäurederivat **1**. Die Reaktion wird durch



optische Anregung der Naphthalinsulfonamid-Einheit ausgelöst. In polaren Lösungsmitteln wird die Fluoreszenz des angeregten Zustands durch einen intramolekularen ET vom

Arylaminorest auf die angeregte Sulfonamideinheit gelöscht. Dabei entsteht ein ladungsgtrennter Zustand, der ebenfalls fluoresziert. Ein Rücktransfer des Elektrons vom Sulfonamid-Anion auf das Arylamin-Kation unter Rückbildung des Moleküls im Grundzustand vervollständigt den Reaktionssyzyklus.

Die Kinetik der Ladungstrennung und -rekombination läßt sich aus zeitaufgelösten Messungen der Abklingzeit der Fluoreszenz aus dem angeregten und dem ladungsgtrennten Zustand ermitteln. Die Messungen wurden in den linearen Alkoholen von Methanol bis Decanol als Lösungsmittel durchgeführt. Der dielektrische Response dieser Alkohole läßt sich in Form einer Summe aus drei Exponentialfunktionen beschreiben, wobei die langsamste Relaxationskomponente von 3 auf 500 ps wächst. Die intramolekulare Ladungstrennung verlief nichtexponentiell, aber für die mittlere Elektronentransferzeit  $\tau_{et}$  galt  $\tau_{et} \approx \tau_1$  mit einer Genauigkeit von 30 %, vorausgesetzt  $\tau_1$  wurde aus der langsamsten Komponente der dielektrischen Relaxation der Alkohole berechnet. Offensichtlich sind die schnelleren Komponenten in diesem Fall unwichtig. Derartig schnelle ET-Reaktionen haben notwendigerweise kleine Aktivierungsbarrieren.

In einer anderen Versuchsreihe konzentrierten sich Huppert et al.<sup>[57]</sup> auf die explizite Zeitabhängigkeit der Ladungstrennung in **1** und ähnlichen Derivaten in verschiedenen Pentadiolen. Sie stellten fest, daß sich die Fluoreszenzintensität gut durch eine gedehnte Exponentialfunktion (stretched exponential) beschreiben läßt, und erklärten das durch eine Störung der Nahordnung im Lösungsmittel um den Fluorophor.

Allerdings geht der ET in vielen dieser Systeme vermutlich einher mit der Rotation eines Teils des Moleküls. Es ist bekannt, daß derartige Konformationsänderungen eine Abhängigkeit von der Viskosität des Lösungsmittels aufweisen<sup>[153]</sup>, die nur schwer von dielektrischen Relaxationseffekten zu unterscheiden ist. Tatsächlich wurde ein Gutteil des Formalismus in Abschnitt 4 zunächst als Modell für eine intramolekulare Reaktion, die von langsamten Konformationsänderungen abhängt, entwickelt<sup>[132]</sup>.

## 6.2. Experimente zum Übergang zwischen nichtadiabatischen und lösungsmittelkontrolliert adiabatischen Reaktionen

Bisher gibt es noch kaum Belege für den Übergang von nichtadiabatischem zu lösungsmittelkontrolliert adiabatischem Verhalten. Weaver et al.<sup>[68]</sup> untersuchten eine Reihe von Elektronenaustauschreaktionen zwischen Metallocenen mit verschiedenen Zentralatomen und Substituenten unterschiedlicher Größe und den zugehörigen Kationen. Die Substituenten und Zentralatome beeinflussen die intermolekulare elektronische Kopplung zwischen den Reaktanten im Vorläuferkomplex.  $\tau_1$  nahm in der Reihe der verwendeten Lösungsmittel von ca. 250 fs auf 10 ps zu. Die qualitative Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit entsprach der in Gleichung (18) mit einem Bereich nahezu konstanter Geschwindigkeit, die dann etwa wie  $1/\tau_1$  abnahm. Außerdem trat der Übergang um so später auf, je größer die Substituenten am Metallocen waren. Das läßt sich mit einer Donor-Ac-

ceptor-Kopplung  $V$  erklären, die um so schwächer ist, je weiter sperrige Liganden die Reaktanten auseinanderhalten.

Bei höheren Alkoholen ist  $\tau_1$  stark temperaturabhängig. Diese Eigenschaft wurde von mehreren Forschergruppen<sup>[58, 73, 74, 76]</sup> verwendet, um Gleichung (18) mit intramolekularen Donor-Acceptor-Verbindungen zu überprüfen, die bei Raumtemperatur einen photoinduzierten, nichtadiabatischen ET ausführen. Bei Temperaturerniedrigung nimmt  $\tau_1$  so stark zu, daß dabei der Übergang von nichtadiabatischem zu lösungsmittelkontrolliert adiabatischem Verhalten auftreten sollte. Ein Beispiel dieser Art ist in Abbildung 9 dargestellt. Dort werden die temperaturabhängigen Geschwindigkeiten der photoinduzierten ET-Reaktionen in den beiden Verbindungen **2**,  $n = 1, 2$ , in Propylenglycol und Propionitrit verglichen<sup>[74]</sup>.

Die optische Anregung der Pyreneinheit löst einen ET vom Dimethylanilinrest auf den angeregten Acceptor aus. Die ET-Kinetik wird aus der Beschleunigung des Fluoreszenzabfalls im Vergleich zu einer Referenzverbindung ohne den Elektronendonator abgeleitet. Die längere Brücke zwischen dem Donor Dimethylanilin und dem Acceptor Pyren

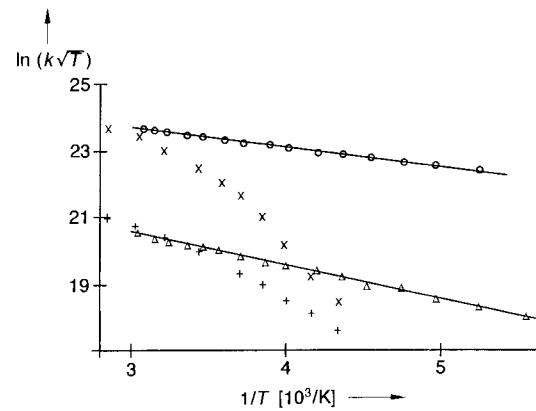
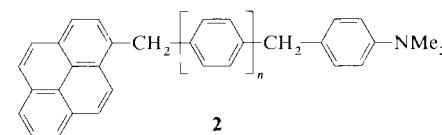


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der ET-Geschwindigkeit in **2** in Propionitrit (o,  $\Delta$ ) und Propylenglycol (x, +). o, x:  $n = 1$ ;  $\Delta$ , +:  $n = 2$ .



in **2**,  $n = 2$ , führt zu einer schwächeren elektronischen Kopplung  $V$  als in **2**,  $n = 1$ . Einerseits sollte die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, die von  $\Delta G^\ddagger$  herührt, in beiden Lösungsmitteln sehr ähnlich sein und sich daher im Verhältnis der Geschwindigkeiten  $k_{diol}/k_{nit}$  in beiden Lösungsmitteln nahezu aufheben. Andererseits wird in Propylenglycol anders als in Propionitrit die dielektrische Relaxation bei niedrigeren Temperaturen sehr stark verzögert. Außerdem weist Propylenglycol eine breite Verteilung von Relaxationszeiten vom Davidson-Cole-Typ auf<sup>[143]</sup>. Die Daten in Abbildung 9 zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten derselben Verbindung bei höherer Temperatur in beiden Lösungsmitteln etwa gleich sind. Bei Temperaturerniedrigung laufen sie rasch auseinander. Die Temperatur, bei der diese Abweichung einsetzt, nimmt zu und damit das

entsprechende  $\tau_1$  ab, je stärker die elektronische Kopplung ist. Dieses Ergebnis wird von Gleichung (18) vorhergesagt. Aus der starken Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses  $k_{\text{diol}}/k_{\text{nitr}}$  folgt  $k_{\text{diol}} \propto 1/\tau_1^z$  mit  $z = 0.3\text{--}0.6$ . Dieser Exponent hängt möglicherweise mit der Verteilung der Relaxationszeiten in Propylenglycol zusammen<sup>[43, 47, 48]</sup>.

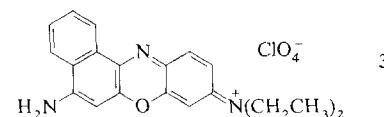
Eine ähnliche qualitative Änderung im Verhalten wurde auch in anderen Experimenten beobachtet<sup>[58, 76]</sup>. Allerdings sind alle diese Donor-Acceptor-Systeme wie **2** ziemlich flexible Moleküle, deren Konformationsänderungen wiederum die eigentliche ET-Reaktion überlagern und zu einer Temperatur- und Viskositätsabhängigkeit ähnlich der in Gleichung (18) führen können. Systematische Untersuchungen an starren Verbindungen scheinen bisher noch nicht durchgeführt worden zu sein.

### 6.3. Beispiele für ein unerwartetes Ausbleiben der Lösungsmittelkontrolle

Trotz der im vorigen Abschnitt vorgestellten Beispiele relativ guter Übereinstimmung zwischen Experiment und verschiedenen Aspekten der Theorien der Abschnitte 3 und 4 gibt es eine beträchtliche Zahl scheinbarer Fehlschläge in dem Sinn, daß nahezu kein Zusammenhang zwischen ET-Geschwindigkeiten und veröffentlichten Relaxationszeiten gefunden wurde. Zu diesen Beispielen zählen intermolekulare Elektronenaustauschreaktionen, intramolekulare Ladungstransfers in Systemen mit einem verdrillten Charge-Transfer-Zustand (TICT) und ziemlich starre intramolekulare Donor-Acceptor-Verbindungen. In vielen dieser Fälle übersteigt  $k_{\text{et}}/1/\tau_1$  oder  $1/\tau_s$  erheblich, obwohl diese Größen nach Gleichung (17) eine obere Schranke für die Reaktionsgeschwindigkeit darstellen sollten.

Weaver et al.<sup>[67, 69–71]</sup> erklären diese Diskrepanz in mehreren ihrer Experimente durch eine überwiegende Kopplung des Ladungstransfers an schnelle Relaxationskomponenten, die immer noch schwierig zu messen und in älteren Relaxationsdaten nicht enthalten sind. Nach Hynes<sup>[50]</sup> können schnelle Relaxationskomponenten die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich beschleunigen (vgl. Abschnitt 3.4.2). Dennoch ist nicht klar, was diese Systeme von jenen in den Abschnitten 6.1 und 6.2 unterscheidet, die sich erwartungsgemäß verhalten. Ein wesentlicher Nachteil beim Versuch einer Klärung ist, daß die intramolekularen und Lösungsmittelparameter der meisten ET-Systeme nur ungenügend bekannt sind. Ein detaillierter Vergleich mit den vorhandenen Theorien ist daher ohne zusätzliche Ad-hoc-Annahmen nicht möglich.

Kobayashi et al.<sup>[77]</sup> bestimmten die Geschwindigkeit des intermolekularen ET in einer Lösung von Nilblau **3** in *N,N*-Dimethylanilin. In diesem System agiert *N,N*-Dimethylanilin

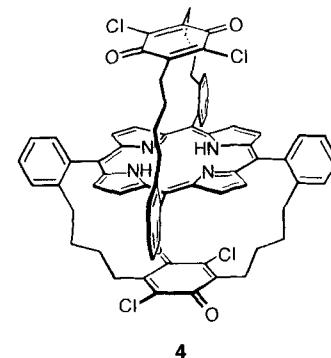


lin als Lösungsmittel und als Elektronendonator, der die Fluoreszenz des Farbstoffs Nilblau löscht. Man nimmt an, daß

bei der Reaktion Donor und Acceptor in geringem Abstand parallel zueinander stehen.

Die Kinetik der Reaktion weist zwei Komponenten mit einer überwiegenden Zerfallszeit von ca. 100 fs (95 %) bzw. ca. 2.5 ps (5 %) auf. Bei einer (geschätzten) longitudinalen dielektrischen Relaxationszeit von ca. 5 ps in *N,N*-Dimethylanilin ergibt sich aus der schnellen Komponente eine ET-Geschwindigkeit von  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , die  $1/\tau_1$  um das Fünfzigfache übersteigt! Mit geschätzten Reorganisationsenergien von  $\lambda_s \approx \lambda_i \approx 0.3 \text{ eV}$  ordnen die Autoren ihr System in einen Bereich mit mittelgroßem Reaktionsfenster ( $r \approx 1$ , vgl. Abschnitt 4.2) ein. Im Sumi-Marcus-Ansatz bieten intramolekulare Schwingungen von Reibungseffekten nicht betroffene „Ausweichrouten“ über die Aktivierungsbarriere. Die Ergebnisse numerischer Berechnungen für die mittleren Lebensdauern  $\tau_a$  und  $\tau_b$  aus Gleichung (24) in diesem Bereich ( $r \approx 1$ ) stimmen tatsächlich mit den experimentellen Abklingzeiten überein (unter der Annahme, daß  $k_{\text{eq}} = 2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ). Allerdings liefert die Abschätzung der intramolekularen Reorganisationsenergie  $\lambda_i$  in Lit.<sup>[77]</sup> nur den Anteil hochfrequenter Schwingungen, während sich das Verhältnis  $r$  in Abschnitt 4 eigentlich auf niederfrequente Schwingungen bezieht. Die direkte Anwendung der Sumi-Marcus-Theorie erscheint daher etwas fragwürdig.

Ein ähnliches Verhalten wurde bei der cyclophanartigen Verbindung **4** mit einer Porphyrin- und zwei Dichlorchinoneinheiten in cofacialer Anordnung gefunden<sup>[75]</sup>. Die optisch



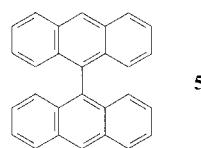
angeregte Porphyrineinheit wirkt als Elektronendonator, die Chinongruppen als Aczeptoren. Die Kinetik wird über die Löschung der Porphyrinfluoreszenz verfolgt. Die Reorganisationsenergien  $\lambda_s$  und  $\lambda_i$  in dieser Verbindung ähneln denen im System **3**/Dimethylanilin<sup>[154]</sup>. Die Geschwindigkeit des intramolekularen ET liegt bei  $10^{12} \text{ s}^{-1}$  und ist nahezu unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels über den ganzen Bereich von Hexan bis Acetonitril und von dielektrischen Relaxationszeiten bis zu  $\tau_1 \approx 100\text{--}300 \text{ ps}$  wie etwa in Glycerintriacetat und Octanol. Daß der ET sogar in dem unpolaren Lösungsmittel Hexan sehr schnell verläuft, weist darauf hin, daß die Reaktionskoordinate nicht notwendigerweise erhebliche Polarisationsschwankungen beinhaltet.

Außer diesen Fällen mit fehlenden Reibungseffekten gibt es mehrere Beispiele, in denen zunächst ein enger Zusammenhang zwischen ET-Geschwindigkeiten und der dielektrischen Relaxation festgestellt wurde. Diese Korrelationen erwiesen sich allerdings später entweder als Lösungsmittelleffekte auf die Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$ <sup>[155, 156]</sup> (die wir zu den statischen Effekten zählen), oder sie wurden aus anderen

Gründen in Frage gestellt<sup>[157]</sup>. Ein allgemeines Problem bei der Analyse derartiger Korrelationen ist, daß in den meisten Systemen der zugängliche Bereich von  $\tau_i$  (oder anderen Parametern) aus experimentellen Gründen sehr begrenzt ist. Deshalb treten nur kleine Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit auf, an die jede Theorie angepaßt werden kann, die das gleiche qualitative Verhalten vorhersagt (und umgekehrt).

#### 6.4. Neuere Ergebnisse der Ultrakurzzeitspektroskopie

Ein bedeutender Schritt hin zu einer befriedigenden Charakterisierung des untersuchten Systems gelang kürzlich Barbara et al. an der University of Minnesota in einer Reihe von Experimenten, in denen Lösungsmittel- und intramolekulare Parameter unabhängig voneinander bestimmt werden konnten. Eines dieser Beispiele ist die photoinduzierte Ladungstrennung in Bianthryl 5 (A-A)<sup>[59, 60]</sup> (siehe Abb. 10).



Ein ultrakurzer Lichtpuls überführt das Molekül in einen unpolaren, lokal angeregten (excitonischen) (LE)-Zustand (A-A → A<sup>\*</sup>-A ↔ A-A<sup>\*</sup>). In einem polaren Lösungsmittel

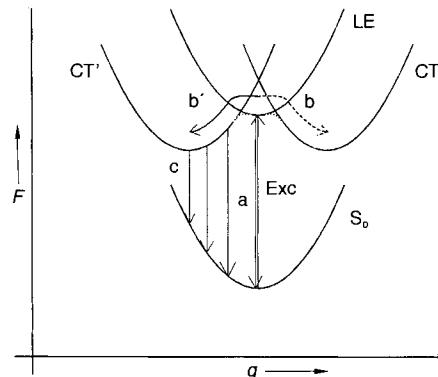


Abb. 10. Schematische Darstellung diabatischer und adiabatischer FESs für **5** in einem polaren Lösungsmittel im Grundzustand S<sub>0</sub> (A-A), im unpolaren LE-Zustand (A<sup>\*</sup>-A ↔ A-A<sup>\*</sup>) und in den beiden polaren Zuständen CT (A<sup>-</sup>-A<sup>+</sup>) und CT' (A<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>). a) Fluoreszenz aus dem LE-Zustand, b), b') intramolekulare Ladungstrennung zu den CT-Zuständen und Lösungsmittelrelaxation, c) zeitabhängige Rotverschiebung der Rekombinationsfluoreszenz aus CT'.

bricht eine asymmetrische Fluktuation in der Lösungsmittelumgebung die Symmetrie des LE-Zustands und löst eine intramolekulare Ladungstrennung aus, wodurch einer der beiden möglichen Charge-Transfer(CT)-Zustände (A<sup>\*</sup>-A ↔ A-A<sup>\*</sup> → A<sup>+</sup>-A<sup>-</sup>, A<sup>-</sup>-A<sup>+</sup>) entsteht. Die im Vergleich zum unpolaren LE-Zustand stärkere Solvatation des polaren CT-Zustands führt dazu, daß sich der CT-Zustand selbst „eingräbt“.

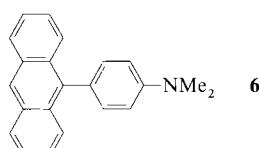
Die Kinetik dieses Systems wurde eingehend über die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzspektren aus dem LE-Zustand (A<sup>\*</sup>-A ↔ A-A<sup>\*</sup> → A-A) und dem CT-Zustand (A<sup>-</sup>-A<sup>+</sup>, A<sup>+</sup>-

A<sup>-</sup> → A-A) in vielen Lösungsmitteln und mit sehr hoher zeitlicher Auflösung untersucht<sup>[59]</sup>. Die mittleren Elektronentransferzeiten  $\tau_{et}$  der Reaktion LE → CT liegen zwischen 0.85 ps in Aceton und 450 ps in Pentanol bei 273 K und stimmen mit den mittleren Solvationszeiten  $\tau_s$  mit einer Genauigkeit von 40 % überein.

Wie bei dem in Abbildung 8 geschilderten System gibt die zeitliche Veränderung der Fluoreszenz aus dem ladungstrennten Zustand die Bewegung auf der FES unmittelbar wieder. Diese Bewegung wurde mit einer Langevin-Gleichung mit frequenzabhängiger Reibung simuliert<sup>[60]</sup>, wobei letztere in TDSS-Experimenten (siehe Abschnitt 5.2) gemessen wurde. Die Übereinstimmung zwischen gemessenen Spektren und numerischen Simulationen war erstaunlich gut. Die experimentellen Daten zeigen, daß die Ladungstrennung adiabatisch, nahezu aktivierungslos und in den meisten Fällen nichtexponentiell verläuft.

Ein besonderes Kennzeichen dieses Systems sollte allerdings nicht übersehen werden: Beträchtliche Lösungsmittelfluktuationen sind die Voraussetzung dafür, daß die zu einer Ladungstrennung notwendige Asymmetrie im System überhaupt erst entsteht. Andernfalls findet keine Reaktion statt, d. h. die Dynamik der Polarisationsschwankungen ist zwangsläufig der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Es ist schwer einzusehen, wie eine intramolekulare Schwingung den gleichen Effekt erzielen könnte.

Eine ganz ähnliche Analyse der Gruppe in Minnesota galt der photoinduzierten Ladungstrennung in dem (unsymmetrischen) Molekül 9-(4-N,N-Dimethylaminophenyl)anthracen **6**<sup>[61]</sup>. Der ET in dieser Verbindung kann als zweistufiger

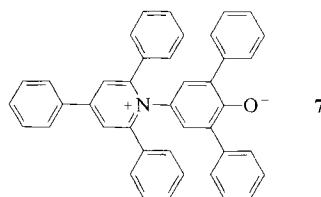


Prozeß aufgefaßt werden. Im ersten Schritt erfolgt der größte Teil der Änderung der elektronischen Ladungsverteilung in **6** in weniger als 150 fs und unabhängig von den Relaxations-eigenschaften des Lösungsmittels. Der zweite Schritt spiegelt in erster Linie die zeitabhängige Solvatation des entstehenden ladungstrennten Zustands mit der charakteristischen Zeitkonstante  $\tau_s$  wieder und führt nur noch zu einer kleinen weiteren Verschiebung der insgesamt übertragenen Ladung. Die Lösungsmitteldynamik beeinflußt daher diese ET-Reaktion insgesamt nur unwesentlich.

Ein beiden Systemen (**5** und **6**) gemeinsames Merkmal ist, daß die Erklärung der ET-Dynamik eine explizite Simulation der Zeitabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Reaktanten auf der Reaktionskoordinate erfordert. Eine Diskussion im Sinne von Geschwindigkeitskonstanten ist offensichtlich unzureichend.

Ein gänzlich anderes Verhalten wurde bei der photoinduzierten Ladungstrennung in der Verbindung Betain-30 (**7**) beobachtet<sup>[62-64]</sup>.

Dieses Molekül wird direkt aus einem Grundzustand mit CT-Charakter in einen schwach polaren angeregten Zustand überführt (siehe Abb. 11). Die starke Änderung des Dipolmoments bei der Anregung führt zwangsläufig zunächst zu



einer Nichtgleichgewichtspolarisation des Lösungsmittels für den angeregten Zustand. Die Rückreaktion aus dem schwach polaren angeregten Zustand in den ladungsgtrennten Grundzustand wurde über die Geschwindigkeit, mit der die Intensität der Grundzustandsabsorption wieder zunahm, mit einer zeitlichen Auflösung von 100 fs verfolgt. Messungen in einfachen Lösungsmitteln wie Acetonitril und Methylacetat bei Raumtemperatur decken den Bereich mittlerer Solvatationszeiten  $\tau_s$  von 250 fs bis ca. 10 ps ab<sup>[62, 63]</sup>. Messungen in Glycerintriacetat bei Temperaturen zwischen 228 und 318 K erweitern die obere Grenze für  $\tau_s$  von 10 ps in den  $\mu$ -Bereich<sup>[64]</sup>. Ein Nachteil der Experimente mit Temperaturvariation ist allerdings, daß die dielektrische Relaxation von Glycerintriacetat weniger gut charakterisiert ist als die der anderen Lösungsmittel. Die Daten für schnelle und langsame Relaxation sind daher nicht gleich zuverlässig.

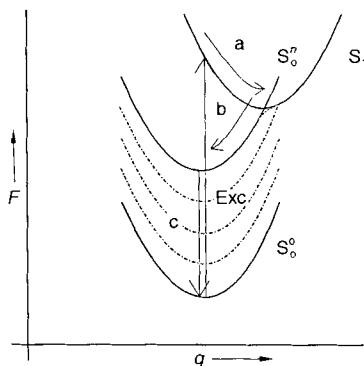


Abb. 11. FESs des Schwingungsgrundzustands  $S_0^0$  und der  $n$ -fach schwingungsangeregten Zustände  $S_0''$  des elektronischen CT-Grundzustands  $S_0$  und des schwach polaren, durch optische Anregung erreichten Zustands  $S_1$  von 7. Die FESs der Zustände  $S_0^0$  sind jeweils um die Energie eines Schwingungsquants  $\hbar\omega_i$  vertikal verschoben. Man beachte: Die klassische Koordinate  $q$  bezieht sich bei den Schritten a und b auf zwei verschiedene Freiheitsgrade. a) Dielektrische Relaxation des Lösungsmittels im angeregten Zustand; b) eine niederfrequente intramolekulare Schwingung verursacht die CT-Reaktion; c) Energie- Relaxation hochfrequenter Schwingungen.

Die in der ET-Theorie auftretenden Parameter wurden abgeschätzt, indem die stationären Grundzustandsspektren für mehrere Lösungsmittel durch Modellfunktionen für die Bandenform angepaßt wurden<sup>[158]</sup>. Die Absorptionsbande wird dann zufriedenstellend wiedergegeben, wenn neben einem strukturlosen, dielektrischen Kontinuum eine effektive, hochfrequente, intramolekulare ( $\hbar\omega_i \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) und eine niederfrequente Schwingung in die Beschreibung aufgenommen werden. Die Art der letztgenannten Schwingung bleibt allerdings ungeklärt. Außerdem liefert die Analyse der Absorptionsbande Schätzwerte für die Energien  $\lambda_s$ ,  $\lambda_i$  und  $\lambda_{i,cl}$  (siehe Abschnitt 2.3, 3.4.1 und 4.1), die sich auf die Reorganisation des Lösungsmittelkontinuums, der hochfrequenten bzw. der niederfrequenten Schwingung beziehen. Für die elektronische Kopplung ergaben sich ca.  $2500 \text{ cm}^{-1}$ , wo-

durch auf jeden Fall eine adiabatische Reaktion sichergestellt ist.

Insgesamt sieht die Abhängigkeit von den Relaxationseigenschaften so aus: In Lösungsmitteln mit Solvatationszeiten  $\tau_s < 3 \text{ ps}$  nimmt die Lebensdauer des angeregten Zustands zunächst proportional zu  $\tau_s$  von 0.2 auf etwa 2 ps schnell zu, bleibt dann aber selbst in „langsam“ Lösungsmitteln mit Solvatationszeiten, die 10 ps um Größenordnungen übersteigen, nahezu konstant bei 2–5 ps. Das Abknicken der ET-Geschwindigkeit ist hier genau andersherum als durch Gleichung (18) vorhergesagt wird!

Zur Interpretation schlagen die Autoren<sup>[63]</sup> das erweiterte Sumi-Marcus-Modell mit einer klassischen und einer quantenmechanischen hochfrequenten Schwingung vor. Die hochfrequente Schwingung dient als Abnehmer für die große Reaktionsenergie, so daß ein nahezu aktivierungsloser Ablauf der ET-Reaktion im invertierten Bereich möglich wird. Für die  $Y$ -Koordinate in Abbildung 6 wird die niederfrequente Schwingung aus der Bandenformanalyse herangezogen. Außerdem wird die anfängliche Nichtgleichgewichtspolarisation unmittelbar nach der optischen Anregung explizit berücksichtigt.

Die qualitative Erklärung für die beiden unterschiedlichen Bereiche in der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von  $\tau_s$  lautet wie folgt: Die optische Anregung des Betains 7 erzeugt zunächst einen Zustand mit einer Lösungsmittelkoordinate  $X$ , die eine erhebliche Aktivierungsenergie in  $k(X)$  erfordert. In „schnellen“ Lösungsmitteln ( $\tau_s \leq 3 \text{ ps}$ ) diffundiert die Lösungsmittelpolarisation zuerst in Richtung auf eine Lösungsmittelkonfiguration, die zu einer niedrigeren Aktivierungsbarriere führt. Anschließend reagiert das System sehr schnell entlang der klassischen nichtdiffusiven Koordinate zu den Produkten. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Polarisationsdiffusion, und deshalb ist die Lebensdauer des angeregten Zustands proportional zu  $\tau_s$ . In „langsam“ Lösungsmitteln ( $\tau_s \geq 10 \text{ ps}$ ) wird das System eher die Barriere überwinden, die zur anfänglichen Lösungsmittelkonfiguration gehört, als sich zuerst in Richtung auf eine niedrigere Barriere zu bewegen. Selbstverständlich ist dann die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu unabhängig von  $\tau_s$ . Selbst auf der Zeitskala von nur 10 ps entspricht das bereits der eingefrorenen Verteilung in Abschnitt 4.2.

Vergleichen wir 5, 6 und 7, so liegt in jeder Verbindung ein sehr spezifischer Einfluß der Lösungsmitteldynamik vor. Trotzdem entsprechen alle drei dem Spezialfall eines Systems mit sehr starker Donor-Acceptor-Kopplung und sehr kleiner Aktivierungsbarriere. Die Übergänge zwischen nichtadiabatischen, lösungsmittelkontrolliert adiabatischen und gleichförmig adiabatischen Reaktionen sind bisher noch nicht ähnlich detailliert untersucht worden.

## 7. Schlußfolgerung und Ausblick

Die endliche dielektrische Ansprechzeit polarer Lösungsmittel setzt im allgemeinen die Geschwindigkeit herab, mit der sich die Ladungsverteilung in einem gelösten Molekül bei einer ET-Reaktion ändert. Bei einer derartigen Reaktion überwindet, bildlich betrachtet, ein Teilchen (das „System“) eine Aktivierungsbarriere zwischen zwei Potentialmulden auf einer FES. Die schnell fluktuierende Wechselwirkung mit vielen Lösungsmittelmolekülen wird in Form von Rei-

bungs- und Zufallskräften dargestellt, die zu einer in hohem Maße zufälligen Bewegung des Teilchens über die Barriere führen.

Eine ziemlich allgemeine Folge dieser diffusionsartigen Überquerung der Barriere ist die Proportionalität der Verzögerung der Reaktion zur longitudinalen dielektrischen Relaxationszeit  $\tau_1$ . Daher wurde diese Proportionalität lange Zeit als Kennzeichen dielektrischer Relaxationseffekte angesehen, und ältere Experimente schienen diese Vorstellung zu bestätigen. Tatsächlich legte die Theorie nahe, daß die Kontrolle durch die Lösungsmitteldynamik bei jeder ET-Reaktion erzwungen werden kann, indem sie nur in einem Lösungsmittel mit ausreichend langsamer dielektrischer Relaxation durchgeführt wird. Diese anfängliche Begeisterung scheint allerdings verfrüht gewesen zu sein. Tatsächlich wird immer deutlicher, daß die Wirklichkeit viel komplexer ist. Dies ist das Ergebnis eines Zusammenspiels der elektronischen Kopplung (Nichtadiabasie), der stochastischen Überquerung der Aktivierungsbarriere und der Möglichkeit mehrerer charakteristischer Zeitskalen bei der dielektrischen Relaxation und der intramolekularen Reorganisation. Dennoch sind die geläufigen theoretischen Ansätze immer noch zu ungenau, um in praktischen Fällen verlässliche Kriterien anbieten zu können. Im Hinblick auf eine wirklich molekulare Theorie muß daher noch viel getan werden.

Gerade die Unsicherheit in den Relaxationsdaten und der Mangel an zuverlässigen Molekülparametern in Verbindung mit der Flexibilität der geläufigen Theorien haben es aber bisher ermöglicht, eine Übereinstimmung zwischen Theorie und nahezu jedem Versuchsergebnis herzustellen. Deshalb stellt sich die Frage: Welche Bedingungen muß ein ideales Experiment erfüllen, um diesen reichlich unbefriedigenden Zustand zu beheben?

Erstens sind ein fester Abstand und eine eindeutige Orientierung von Donor und Acceptor höchst wünschenswert. Diese Bedingung wird in starr verbrückten intramolekularen Donor-Acceptor-Verbindungen erfüllt, die eine wohldefinierte elektronische Kopplung gewährleisten und Konformations- und andere Strukturänderungen ausschließen, die sich mit dem ET überlagern.

Zweitens ist eine vollständige Charakterisierung der Molekül- und Lösungsmittelparameter unabhängig von den Messungen zu dynamischen Lösungsmittelleffekten unabdingbar. Die elektronische Kopplung kann aus einer umfassenden Analyse der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Triebkraft und dem Abstand<sup>[14]</sup>, in einigen Fällen auch aus statischen CT-Absorptionsspektren<sup>[18, 159, 160]</sup> ermittelt werden. Eine Analyse der Bandenform von CT-Übergängen kann Werte für die relevanten Reorganisationsenergien und Schwingungsfrequenzen liefern<sup>[158, 161]</sup>. Raman-Untersuchungen an diesen Systemen<sup>[162]</sup> könnten unser Wissen über diese Größen weiter vertiefen.

Drittens ist eine eingehende Kenntnis der Zeitskalen und Mechanismen der dielektrischen Relaxation und ihrer Kopplung mit den Reaktanten von größter Bedeutung. Hier hat die Ultrakurzzeitspektroskopie einen Entwicklungsstand erreicht, auf dem man die Dynamik des Lösungsmittels auf molekularer Ebene zu verstehen beginnt.

Viertens enthält die explizite Zeitabhängigkeit einer ET-Reaktion wichtige Informationen. Dies erfordert zeitaufgelöste Messungen der ET-Kinetik auf einer der dielektrischen

Relaxation vergleichbaren Zeitskala. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß nur eine Kombination statischer und zeitaufgelöster Messungen die Informationen liefern kann, die für die Rekonstruktion der beteiligten FESs und der Bewegungen darauf erforderlich sind.

Glücklicherweise haben enorme Fortschritte in der Entwicklung spektroskopischer Methoden und der Synthese geeigneter Donor-Acceptor-Systeme dieses anspruchsvolle Ziel in Reichweite gebracht. Darüber hinaus ermöglichen Verbesserungen der Rechnerkapazität allmählich realistische Simulationen von ET-Reaktionen in Lösung, die die Kluft zwischen Experiment und Theorie schließen sollten.

Diese ermutigende Aussicht ist für die Untersuchung von Reaktionskinetiken in Lösung generell von weitreichender Bedeutung. Obwohl die allgemeinen Begriffsbildungen zu dynamischen Lösungsmittelleffekten wie die diffusive Überquerung einer Aktivierungsbarriere und Nichtadiabasieeffekte hier nur im Zusammenhang mit ET-Reaktionen besprochen wurden, gelten sie ebenso für andere Reaktionen wie den Protonentransfer, Isomerisierungsreaktionen<sup>[163]</sup>, die Bindung von Liganden an Enzyme<sup>[83]</sup>, die Assoziation oder Dissoziation von Ionen und Radikalen<sup>[164]</sup> sowie nucleophile Substitutionen<sup>[117, 165]</sup>.

An erster Stelle möchte ich meiner akademischen Lehrerin Frau Prof. M. E. Michel-Beyerle, Technische Universität München (TUM), danken. Ihre Begeisterung hat mich über viele Jahre hinweg inspiriert. Ohne ihr andauerndes Interesse hätte ich weder die Mittel noch den konzeptionellen Hintergrund für meine Arbeit über Elektronentransferreaktionen. Auf ihr Betreiben hin habe ich mit der Abfassung dieses Aufsatzes begonnen. Auch möchte ich mich bei Prof. J. Jortner, Universität Tel Aviv, für seine Unterstützung und Ermutigung bedanken. Er hat mich mit dem Thema bekanntgemacht und mich seither an seinem umfassenden Wissen und seinen neuesten Ergebnissen teilhaben lassen. Ein Gutteil des Erfolgs bei unserer Arbeit an der TUM beruht direkt auf seinen Ratschlägen. Ohne die enge Zusammenarbeit mit Prof. H. A. Staab und seinen Mitarbeitern am Max-Planck-Institut in Heidelberg und deren große Anstrengungen auf dem Gebiet der organischen Synthese hätten wir unsere neuesten Messungen an den Porphyrin-Chinon-Verbindungen gar nicht durchführen können. Ferner haben mir die vielen anregenden Gespräche mit Prof. M. Bixon, Universität Tel Aviv, und Prof. N. Rösch, TUM, sowie deren kritisches Durchlesen des Manuskriptes sehr geholfen. Ich möchte mich auch bei Prof. P. Barbara, University of Minnesota, dafür bedanken, daß er mir Vorabdrucke einiger seiner Veröffentlichungen zur Verfügung stellte. Nicht zuletzt bin ich Prof. G. L. Hofacker, TUM, für die großzügige Gastfreundschaft an seinem Institut zu großem Dank verpflichtet. Die finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Bundesministeriums für Forschung und Technologie erkenne ich dankend an.

Eingegangen am 7. Februar 1992 [A 897]

- [1] J. Ulstrup, *Charge Transfer Processes in Condensed Media*, Springer, Berlin, 1979.
- [2] R. D. Cannon, *Electron Transfer Reactions*, Butterworths, London, 1980.
- [3] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, New York, 1991.
- [4] H. Taube, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 329.
- [5] M. D. Newton, N. Sutin, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 437.
- [6] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265.
- [7] K. V. Mikkelsen, M. A. Ratner, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 113.
- [8] A. Haim, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 273; T. J. Meyer, *ibid.* **1983**, *30*, 389; N. Sutin, *ibid.* **1983**, *30*, 441.

- [9] J. Kavarnos, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *156*, 21.
- [10] F. Scandola, M. T. Indelli, C. Chiorboli, C. A. Bignozzi, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *158*, 73.
- [11] *Photoinduced Electron Transfer. Part A-D* (Hrsg.: M. A. Fox, M. Channon), Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [12] J. S. Connolly, J. R. Bolton, in [11], *Part D*, S. 303.
- [13] M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1980; G. L. Gaines, M. P. O'Neill, W. A. Svec, M. P. Niemczyk, M. R. Wasielewski, *ibid.* **1991**, *113*, 719.
- [14] G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3673.
- [15] I. R. Gould, R. H. Young, R. E. Moody, S. Farid, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2068.
- [16] T. Asahi, N. Mataga, Y. Takahashi, T. Miyashi, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *171*, 309; T. Asahi, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1956.
- [17] P. Chen, R. Duesing, D. K. Graff, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5850.
- [18] D. E. Richardson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 40.
- [19] Elektronentransfer in modifizierten Biomolekülen wird z.B. in folgenden Arbeiten beschrieben: S. L. Mayo, W. R. Ellis, R. J. Crutchley, H. B. Gray, *Science* **1986**, *233*, 948; B. E. Bowler, A. L. Raphael, H. B. Gray, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 259, zit. Lit.
- [20] Elektronentransfer in synthetischen Oligopeptiden wird beschrieben von S. S. Isied, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 443; M. R. DeFelippis, M. Fargaggi, M. H. Klapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5640; K. S. Schanz, L. A. Cabana, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2740.
- [21] J. M. Warman, M. P. de Haas, M. N. Paddon-Row, E. Cotsaris, N. S. Hush, H. Oevering, J. W. Verhoeven, *Nature* **1986**, *320*, 615; H. Oevering, M. N. Paddon-Row, M. Heppener, A. M. Oliver, E. Cotsaris, J. W. Verhoeven, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3258.
- [22] A. D. Joran, B. A. Leland, P. M. Felker, A. H. Zewail, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *Nature* **1987**, *327*, 508.
- [23] H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, P. Finckh, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *134*, 273.
- [24] G. L. Closs, M. D. Johnson, J. R. Miller, P. Piotrowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3751.
- [25] M. R. Wasielewski in [11], *Part A*, S. 161.
- [26] M. D. Newton, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767, zit. Lit.
- [27] M. J. Powers, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4393; *ibid.* **1980**, *102*, 1289.
- [28] A. Weller, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1982**, *133*, 93.
- [29] G. Gramp, W. Jaenicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 325, 335.
- [30] J. A. Schmidt, A. Siemiarczuk, A. C. Weedon, J. R. Bolton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6112; J. A. Schmidt, J.-Y. Liu, J. R. Bolton, M. D. Archer, V. P. Y. Gadzekpo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 1027.
- [31] H. Heitele, S. Weeren, F. Pöllinger, M. E. Michel-Beyerle, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5173; H. Heitele, F. Pöllinger, S. Weeren, M. E. Michel-Beyerle, *Chem. Phys.* **1990**, *143*, 325; *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *168*, 598.
- [32] J. Burgess, E. Pelizzetti, *Prog. React. Kinet.* **1992**, *17*, 1.
- [33] K. F. Purcell, J. C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, W. B. Saunders, Philadelphia, USA, **1977**; F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1988**.
- [34] H. A. Kramers, *Physica (Amsterdam)* **1940**, *7*, 284.
- [35] L. D. Zusman, *Chem. Phys.* **1980**, *49*, 295.
- [36] L. D. Zusman, *Chem. Phys.* **1988**, *119*, 51; *ibid.* **1990**, *144*, 1.
- [37] D. F. Calef, P. G. Wolynes, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3387.
- [38] A. Garg, J. N. Onuchic, V. Ambegaokar, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4491.
- [39] J. N. Onuchic, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3925.
- [40] J. N. Onuchic, P. G. Wolynes, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6495.
- [41] I. Rips, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2090.
- [42] I. Rips, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6513.
- [43] I. Rips, J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133*, 411.
- [44] J. Jortner, M. Bixon, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 167.
- [45] H. Sumi, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4272, 4894.
- [46] W. Nadler, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3906.
- [47] W. Nadler, R. A. Marcus, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *144*, 24.
- [48] W. Nadler, R. A. Marcus, *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 69.
- [49] H. L. Friedman, M. D. Newton, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, *74*, 73; M. D. Newton, H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4460.
- [50] J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3701.
- [51] A. B. Helman, *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 271.
- [52] M. Sparpaglione, S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3263, 4300; Y. J. Yan, M. Sparpaglione, S. Mukamel, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4842.
- [53] R. I. Cukier, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 5594; M. Morillo, R. I. Cukier, *ibid.* **1988**, *89*, 6736; M. Morillo, D. Y. Yang, R. I. Cukier, *ibid.* **1989**, *90*, 5711; D. Y. Yang, R. I. Cukier, *ibid.* **1989**, *91*, 281.
- [54] A. Warshel, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2218.
- [55] A. Warshel, J.-K. Hwang, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4938.
- [56] D. Huppert, H. Kanety, E. M. Kosower, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1981**, *74*, 161; E. M. Kosower, D. Huppert, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *96*, 433.
- [57] D. Huppert, V. Ittah, E. M. Kosower, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *144*, 15; D. Huppert, V. Ittah, A. Masad, E. M. Kosower, *ibid.* **1988**, *150*, 349.
- [58] A. Masad, D. Huppert, E. M. Kosower, *Chem. Phys.* **1990**, *144*, 391.
- [59] T. J. Kang, M. A. Kahlow, D. Giser, S. Swallen, V. Nagarajan, W. Jarzeba, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6800.
- [60] T. J. Kang, W. Jarzeba, P. F. Barbara, T. Fonseca, *Chem. Phys.* **1990**, *149*, 81.
- [61] K. Tominaga, G. C. Walker, W. Jarzeba, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10475.
- [62] E. Akesson, G. C. Walker, P. F. Barbara, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4188.
- [63] P. F. Barbara, G. C. Walker, T. P. Smith, *Science* **1992**, *256*, 975.
- [64] E. Akesson, A. E. Johnson, N. E. Levinger, G. C. Walker, T. P. DuBrul, P. F. Barbara, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 7859.
- [65] M. J. Weaver, T. Gennett, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *113*, 213.
- [66] T. Gennett, D. F. Milner, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2787.
- [67] G. E. McManis, M. N. Golovin, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6563.
- [68] G. E. McManis, R. M. Nielson, A. Gochev, M. J. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5533.
- [69] R. M. Nielson, G. E. McManis, M. N. Golovin, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3441.
- [70] G. E. McManis, M. J. Weaver, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145*, 55.
- [71] M. J. Weaver, G. E. McManis, W. Jarzeba, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1715.
- [72] W. Harrer, G. Gramp, W. Jaenicke, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *112*, 263; G. Gramp, W. Harrer, G. Hetz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1343; G. Gramp, W. Jaenicke, *ibid.* **1991**, *95*, 904.
- [73] H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, P. Finckh, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *138*, 237.
- [74] P. Finckh, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, *Chem. Phys.* **1989**, *138*, 1.
- [75] F. Pöllinger, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, C. Anders, M. Futscher, H. A. Staab, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 645.
- [76] U. Rempel, B. von Maltzan, C. von Borczyskowski, *Z. Phys. Chem.* **1991**, *170*, 107.
- [77] T. Kobayashi, Y. Takagi, H. Kandori, K. Kemnitz, K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 416.
- [78] M. Maronecilli, J. McLinnis, G. R. Fleming, *Science* **1989**, *243*, 1674.
- [79] J. D. Simon, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 128.
- [80] M. J. Weaver, G. E. McManis, *Acc. Chem. Rev.* **1990**, *23*, 294.
- [81] P. F. Barbara, W. Jarzeba, *Adv. Photochem.* **1990**, *15*, 1.
- [82] B. Bagchi, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 115.
- [83] H. Frauenfelder, P. G. Wolynes, *Science* **1985**, *239*, 337.
- [84] R. E. Cline, P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3836.
- [85] D. F. Calef, in [11], *Part A*, S. 362.
- [86] Tatsächlich wird vorausgesetzt, daß man den gesamten Hamilton-Operator auf zwei für Edukte und Produkte verschiedene Arten in einen Anteil nullter Ordnung und eine Störung zerlegen kann [1, 5, 26].
- [87] A. Yoshimori, T. Kakitani, Y. Enomoto, N. Mataga, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 8316.
- [88] Die direkte Simulation von FESs weit vom jeweiligen Minimum entfernt erweist sich als nicht praktikabel. Statt dessen verwendet man einen störungstheoretischen Ansatz; siehe dazu: G. King, A. Warshel, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8682.
- [89] J.-K. Hwang, A. Warshel, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 715.
- [90] A. Warshel, Z.-T. Chu, W. W. Parson, *Science* **1989**, *246*, 112.
- [91] A. Warshel, Z.-T. Chu, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 4003.
- [92] A. Warshel, W. W. Parson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 279.
- [93] R. A. Kuharski, J. S. Bader, D. Chandler, M. Sprak, M. L. Klein, R. W. Impey, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 3248.
- [94] D. A. Zichi, G. Cicotti, J. T. Hynes, M. Ferrario, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6261.
- [95] E. A. Carter, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2184; *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5961.
- [96] Eine schwierig zu beantwortende Frage ist, ob der in Gleichung (3) verwendete Gleichgewichtsmittelwert über die Lösungsmittelordnungen  $X$  auch bei einem dynamischen Prozeß weit vom Gleichgewicht entfernt noch sinnvoll ist. Gegebenenfalls muß diese Nichtgleichgewichtsdynamik auf höherdimensionalen FESs, wie in Abschnitt 4 gezeigt, explizit behandelt werden.
- [97] Eine harmonische FES  $F(q)$  entspricht einer Gaußschen Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p(q)$  in Gleichung (3). Ihre Kraftkonstante  $f_s$  wird durch die Breite der Gauß-Funktion bestimmt:  $f_s = k_B T / \langle (q - \langle q \rangle)^2 \rangle$ . Die effektive Masse  $M$  wird über den Gleichverteilungssatz definiert:  $M = k_B T / \langle (\partial q / \partial t - \langle \partial q / \partial t \rangle)^2 \rangle$ , wobei  $\langle \rangle$  Mittelung über die jeweilige Gleichgewichtsverteilung bedeutet [95].
- [98] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 988; *ibid.* **1965**, *43*, 679.
- [99] N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 557.
- [100] H. Eyring, S. H. Lin, S. M. Lin, *Basic Chemical Kinetics*, Wiley, New York, 1980.
- [101] D. G. Truhlar, W. L. Hase, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2664.
- [102] P. Hänggi, P. Talkner, M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **1990**, *62*, 251, zit. Lit.
- [103] G. E. McManis, A. Gochev, M. J. Weaver, *Chem. Phys.* **1991**, *152*, 107.
- [104] Andere Definitionen von  $\gamma_{12}$  enthalten zusätzliche Faktoren 2,  $\pi/2$ ,  $\sqrt{\pi/2}$  usw.
- [105] Die Begründung für den Faktor  $\pi$  erfordert eine explizite quantenmechanische Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit bei einer einzigen Durchquerung des LZ-Bereichs [100, 106]. Der Faktor zwei führt daher.

- daß in einer nichtadiabatischen Reaktion das System gewöhnlich zweimal den LZ-Bereich durchläuft: einmal beim Anstieg und, von einer sofortigen Reaktion abgesehen, einmal beim Abstieg von der Aktivierungsbarriere. Jedesmal tritt mit der Wahrscheinlichkeit  $\tau\gamma_{iz}$  ein Elektronentransfer auf.
- [106] L. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **1932**, 1, 88; *ibid.* **1932**, 2, 46; C. Zener, *Proc. R. Soc. London A* **1932**, 137, 696; *ibid.* **1933**, 140, 660.
- [107] V. O. Levich, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* **1966**, 4, 249; R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, *Sov. Electrochem. (Engl. Transl.)* **1967**, 3, 1189.
- [108] R. P. Van Duyne, S. F. Fischer, *Chem. Phys.* **1974**, 5, 183; N. R. Kestner, J. Jortner, J. Logan, *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 2148; J. Ulstrup, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 4358; J. Jortner, *ibid.* **1976**, 64, 4860.
- [109] Nahezu alle analytischen Ergebnisse quantenmechanischer ET-Theorien wurden nur für Reaktionen mit vernachlässigbarer Entropieänderung abgeleitet. In Anwendungen berücksichtigt man Entropieeffekte einfach dadurch, daß man in Ausdrücken für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante statt der gewöhnlichen Energie freie Energien verwendet. Für Gleichung (8) wird diese Ersetzung von R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 4494, diskutiert. Im allgemeinen ist dieses Vorgehen nur durch den Mangel an Alternativen gerechtfertigt.
- [110] Die Landau-Zener-Wahrscheinlichkeit  $p_{iz}$  ist die Übergangswahrscheinlichkeit bei einer einzigen Durchquerung des LZ-Bereichs für beliebiges  $\gamma_{iz}$ . Die Ableitung der geometrischen Reihe verallgemeinert das Argument in [105]: Nach einer ersten erfolglosen Durchquerung des LZ-Bereichs auf dem Hinaufweg auf der Edukt-PES kann das System auf dem Weg nach unten oberhalb des Kreuzungspunkts mehrfach zwischen den diabatischen PESs hin- und herspringen und dadurch „steckenbleiben“. Die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit ist dann die Summe aller Übergangswahrscheinlichkeiten für eine beliebige Zahl  $n$  von Sprüngen:  $P = p_{iz} + (1-p_{iz})p_{iz}(1-p_{iz}) + \dots + (1-p_{iz})p_{iz}^{2n-1}(1-p_{iz}) + \dots = 2p_{iz}/(1 + p_{iz})$ . Siehe beispielsweise [1] und T. Holstein, *Ann. Phys. (N.Y.)* **1959**, 8, 343. Allerdings gilt die LZ-Übergangswahrscheinlichkeit nur für Übergänge zwischen eindimensionalen PESs. Ihre Anwendung auf FESs gebietet wiederum nur der Mangel an Alternativen.
- [111] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **1943**, 15, 1; C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods*, Springer, Berlin, **1983**.
- [112] J. T. Hynes in *Theory of Chemical Reaction Dynamics* (Hrsg.: M. Baer), CRC Press, Boca Raton, FL, **1985**, S. 171.
- [113] S. A. Adelman, *Adv. Chem. Phys.* **1980**, 44, 143; *ibid.* **1983**, 53, 61; zit. Lit.
- [114] P. Debye, *Polar Molecules*, Dover, New York, **1929**; H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, Oxford, London, **1949**.
- [115] C. F. Böttcher, P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, **1978**.
- [116] H. L. Friedman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1983**, 79, 1465; D. Kivelson, H. L. Friedman, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7026.
- [117] Diese Feststellung geht stillschweigend über einen wichtigen Aspekt hinweg. In einer adiabatischen Reaktion „sieht“ das Lösungsmittel im LZ-Bereich eine allmähliche Verschiebung der Ladung vom Donor zum Acceptor, was zu einer zusätzlichen Kopplung zwischen der Dynamik des Lösungsmittels und der Änderung der elektronischen Struktur führt [55]. Diese Beobachtung scheint in nahezu allen analytischen Behandlungen von dynamischen Lösungsmittelleffekten beim ET übersehen worden zu sein. Allerdings wurde diese Kopplung explizit in Computersimulationen von S<sub>N</sub>2-Reaktionen (J.-K. Hwang, G. King, S. Creighton, A. Warshel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5297; J.-K. Hwang, S. Creighton, G. King, D. Whitney, A. Warshel, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 859) und in der Simulation einer ET-Reaktion in [94] berücksichtigt.
- [118] T. Fonseca, J. A. N. F. Gomes, P. Grigolini, F. Marchesoni, *Adv. Chem. Phys.* **1985**, 62, 389.
- [119] Eine aufschlußreiche Sammlung von Artikeln über das Kramerssche und verwandte Probleme findet man in *J. Stat. Phys.* **1986**, 42 (1/2) und in *Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, (3).
- [120] B. J. Berne, M. Borkovec, J. E. Straub, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3711.
- [121] Diese Rückstreuung ist klassisch und somit streng von quantenmechanischen Resonanz- und Kohärenzphänomenen zu unterscheiden, die ebenfalls im Zusammenhang mit Reibungseffekten bei aktivierten Reaktionen diskutiert werden sind [40]. Letztere dürften in den hier interessierenden Systemen allerdings keine Rolle spielen.
- [122] S. Efrima, M. Bixon, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 25, 34; M. Bixon, J. Jortner, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1941.
- [123] J. S. Bader, R. A. Kuharski, D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 230.
- [124] R. F. Grote, J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 2715.
- [125] J. E. Straub, M. Borkovec, B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 3172; *ibid.* **1986**, 84, 1788.
- [126] E. Pollack, H. Grabert, P. Hänggi, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 4073.
- [127] S. Okuyama, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 5824, 5830.
- [128] G. E. McManis, M. J. Weaver, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 912.
- [129] T. Fonseca, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 491; *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 2869.
- [130] B. Bagchi, G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 9, zit. Lit.
- [131] I. Rips, J. Jortner in *Perspectives in Photosynthesis* (Hrsg.: J. Jortner, B. Pullman), Kluwer, Dordrecht, 1990, S. 293.
- [132] N. Agmon, J. J. Hopfield, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 6947.
- [133] M. V. Basilevski, G. E. Chudinov, *Mol. Phys.* **1988**, 65, 1121; *ibid.* **1990**, 71, 461.
- [134] D. F. Calef, P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 470.
- [135] P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 5133.
- [136] I. Rips, J. Klafter, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 3246; *ibid.* **1988**, 89, 4288; A. L. Nichols, D. F. Calef, *ibid.* **1988**, 89, 3783; Y. Zhou, H. L. Friedman, G. Stell, *ibid.* **1989**, 91, 4885; *Chem. Phys.* **1991**, 152, 185.
- [137] G. van der Zwan, J. T. Hynes, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 101, 367.
- [138] A. Chandra, B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 3177.
- [139] S. J. Rosenthal, X. Xie, M. Du, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 4715; M. Cho, S. J. Rosenthal, N. F. Scherer, L. D. Ziegler, G. R. Fleming, *ibid.* **1992**, 96, 5033.
- [140] M. Maroncelli, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 5044; M. Maroncelli, *ibid.* **1991**, 94, 2084; P. VijayaKumar, B. L. Tembe, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6430.
- [141] J. K. Vij, F. Hufnagel, *Adv. Chem. Phys.* **1985**, 63, 751, zit. Lit.
- [142] S. K. Garg, C. P. Smyth, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 1294.
- [143] D. W. Davidson, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1417; *ibid.* **1951**, 19, 1484.
- [144] W. Jarzeba, G. C. Walker, A. E. Johnson, P. F. Barbara, *Chem. Phys.* **1991**, 152, 57; M. A. Kahlow, T.-J. Kang, P. F. Barbara, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 2372; M. A. Kahlow, W. Jarzeba, T.-J. Kang, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **1989**, 90, 151.
- [145] E. W. Castner, M. Maroncelli, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 1090; M. Maroncelli, G. R. Fleming, *ibid.* **1987**, 86, 6221.
- [146] S.-G. Su, J. D. Simon, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 2693; J. D. Simon, S.-G. Su, *Chem. Phys.* **1991**, 152, 143.
- [147] A. Declémery, C. Rullière, P. Kottis, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 101, 401; *ibid.* **1987**, 133, 448; A. Declémery, C. Rullière, *ibid.* **1988**, 146, 1.
- [148] N. P. Ernsting, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 166, 221.
- [149] G. van der Zwan, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4181.
- [150] D. Huppert, P. M. Rentzepis, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 5466; H. Lueck, M. W. Windsor, W. Rettig, *ibid.* **1990**, 94, 4550.
- [151] D. N. Beratan, J. N. Onuchic, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 6195.
- [152] A. Gochev, G. E. McManis, M. J. Weaver, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 906.
- [153] E. Lippert, W. Rettig, V. Bonačić-Koutecký, F. Heisel, J. A. Miehe, *Adv. Chem. Phys.* **1987**, 68, 1, zit. Lit.
- [154] H. Heitele, F. Pöllinger, K. Kremer, M. E. Michel-Beyerle, M. Futscher, G. Voit, J. Weiser, H. A. Staab, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 188, 270.
- [155] S.-G. Su, J. D. Simon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 158, 423.
- [156] J. D. Simon, S.-G. Su, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3656, zit. Lit.
- [157] P. C. M. Weisenborn, A. H. Huizer, C. A. G. O. Varma, *Chem. Phys.* **1989**, 133, 437, zit. Lit.
- [158] A. M. Kjaer, J. Ulstrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1934; E. M. Itskovich, J. Ulstrup, M. A. Vorotynsev in *The Chemical Physics of Solvation, Part B* (Hrsg.: R. R. Dogonadze, E. Kalman, A. A. Kornyshev, J. Ulstrup), Elsevier, Amsterdam, 1986, S. 223, zit. Lit.
- [159] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 391; C. Creutz, *ibid.* **1983**, 30, 1, zit. Lit.
- [160] K. W. Penfield, J. R. Miller, M. N. Paddon-Row, E. Cotsaris, A. M. Oliver, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5061.
- [161] E. M. Kober, J. V. Caspar, R. S. Lumpkin, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3722; L. A. Wrol, R. Duesing, P. Chen, L. Della Ciana, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 849; K. R. Barqawi, Z. Murzata, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 47.
- [162] S. K. Doorn, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1142.
- [163] J. Schroeder, J. Troe, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1987**, 38, 163, zit. Lit.; D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 415, zit. Lit.
- [164] G. Cicotti, M. Ferrario, J. T. Hynes, R. Kapral, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 7137.
- [165] B. J. Gertner, K. R. Wilson, J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 3537.