

# Elektronentransfer und elektronische Leitung durch ein Zwischenmedium

Peter P. Edwards,\* Harry B. Gray, Matthew T. J. Lodge und Robert J. P. Williams\*

Elektronentransfer · Elektronische Leitung · Halbleiter ·  
Metall-Nichtmetall-Übergang · Proteine

## Einleitung

Elektronentransfer (ET) und elektronische Leitung durch Einzelmoleküle, kleine Gruppen von Molekülen oder Biomolekülen oder durch Zwischenmedien (z.B. ein Lösungsmittel oder eine Halbleitermatrix), die Elektronendonor- und/oder Elektronenakzeptorzentren enthalten (D bzw. A), sind grundlegende Prozesse in der Chemie, Physik und Biologie.<sup>[1–8]</sup> Besonders interessante Materialien sind dotierte Halbleiter<sup>[1–6]</sup> und Gläser, die Übergangsmetallionen mit zwei unterschiedlichen Wertigkeiten (z.B.  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ ) enthalten.<sup>[7]</sup> Beide Materialsorten sind in erster Linie von Physikern untersucht worden, die für gewöhnlich die elektrische Leitfähigkeit eines Systems oder Materials analysieren. Auf der anderen Seite haben Chemiker und Biologen zahlreiche Studien zum Elektronentransfer zwischen Donor- und Akzeptorzentren in flüssigen und gefrorenen Lösungen von strukturierten (starren) Molekülketten, in Proteinen und anderen Biomolekülen<sup>[8–14]</sup> unternommen und dabei vor allem die Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers gemessen. Ein Forschungsbereich, der beide Situationen zusammenbringt, befasst sich mit Einzelmolekültrans-

portübergängen in molekularen Schaltkreisen, die elektrischen Strom zwischen zwei nanoskaligen Elektroden leiten.<sup>[15,16]</sup>

Einige der theoretischen Studien<sup>[15]</sup> enthalten Näherungsansätze zur Beschreibung bestimmter Materialien, die in diesem Essay beschrieben werden. Ein weiteres Thema, das wir hier betrachten wollen, ist der Elektronentransfer in flüssigen oder gefrorenen Lösungen zwischen statistisch dispergierten D- und/oder A-Zentren.<sup>[14]</sup> Damit eng verknüpft sind Untersuchungen von Alkalimetallen in flüssigen Aminösungen (der Prototyp ist das Metall-Ammoniak-System)<sup>[17]</sup> und von Kristallen und wässrigen gefrorenen Lösungen, die gemischtvalente Donoren und Akzeptoren wie  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Cu}^+/ \text{Cu}^{2+}$ -Komplexe enthalten.<sup>[18]</sup> Im Ergebnis solcher Studien werden entweder elektronische Leitfähigkeiten oder ET-Geschwindigkeitskonstanten über einen weiten Temperaturbereich angegeben. Um sinnvolle Vergleiche anstellen zu können, kann man die Leitfähigkeiten in äquivalente ET-Geschwindigkeitskonstanten umrechnen.<sup>[19]</sup>

Bevor wir diese unterschiedlichen Systeme einzeln betrachten – um im Anschluss daran eine vereinheitlichte Beschreibung zu versuchen –, geben wir einen kurzen Überblick über die allgemein akzeptierte theoretische Beschreibung der temperaturabhängigen und temperaturunabhängigen ET-Geschwindigkeiten. Dabei heben wir bestimmte Parameter heraus, die besonders charakteristisch sind für die Eigenschaften des temperaturunabhängigen Elektronentunnelns durch die verschiedenen Materialien, die wir betrachten.

## Theoretische Behandlung von Elektronentransfergeschwindigkeiten

Wir geben zunächst die Standardbeschreibung der Elektronentransfergeschwindigkeit zwischen zwei Einzelpartnern (gewöhnlich durch  $k_{\text{DA}}$  ausgedrückt) für einen Elektronentunnelprozess zwischen einem Donor und einem Akzeptor in einer schlecht leitenden Matrix, z.B. einer starren organischen Molekülkette oder einem Protein in Lösung. Dieser Prozess ist selbst bei Umgebungstemperatur von entscheidender Bedeutung. Grundlage der Beschreibung ist die semiklassische Gleichung (1).<sup>[8,12,20,21]</sup>

$$k_{\text{DA}} = \frac{2\pi}{h(\pi\lambda kT)^{1/2}} H_{\text{AD}}^2 \exp\left(-\frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda kT}\right) \quad (1)$$

$-\Delta G^\circ$  ist die Triebkraft für den ET zwischen D und A, und  $\lambda$  ist die für den ET aufzubringende Kernreorganisationsenergie. Der Tunnelprozess hat einen temperaturabhängigen Beitrag; weil  $-\Delta G^\circ$  aber  $\lambda$  entgegenwirkt, ist dieser Term oft klein und kann in manchen Systemen experimentell manipuliert werden. In anderen Fällen konnte der Term aus bekannten  $\Delta G^\circ$ - und geschätzten  $\lambda$ -Werten berechnet werden. Der Term  $H_{\text{AD}}^2$ , der Tunneltransmissionskoeffizient, ist temperaturunabhängig und proportional zu  $e^{-\beta r}$ , wobei der Parameter  $\beta$ , die Abklingkonstante des Tunnelprozesses, empfindlich von der elektronischen Donor-Akzeptor-Kopplung durch eine isolierende Tunnelenergiebarriere abhängt.  $r$  ist der D-A-Abstand, und wir werden sehen, dass  $r$  für ein strukturiertes molekulares System anders festzulegen ist als z.B. für

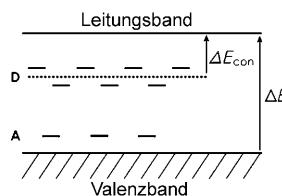
[\*] Prof. P. P. Edwards, Dr. M. T. J. Lodge, Prof. R. J. P. Williams  
Department of Chemistry  
University of Oxford  
South Parks Road, Oxford, OX1 3QR (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1865-272-656  
E-Mail: peter.edwards@chem.ox.ac.uk  
Prof. H. B. Gray  
Beckman Institute  
California Institute of Technology  
Pasadena, CA 91125 (USA)

einen ungeordneten Halbleiter, ein Glas oder ein flüssiges System.

Die elektronische Leitung in einem dotierten Halbleiter, die wir hier durch die äquivalente Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers ausdrücken, ist etwas komplizierter zu beschreiben.<sup>[1-7]</sup> Beim oben beschriebenen Elektronentransfer zwischen Einzelzentren in schlecht leitenden Wirtmedien kann jeglicher Hintergrundtransfer, an dem das Medium selbst beteiligt ist, als vernachlässigbar angesehen werden, was bei den meisten dotierten Halbleitern jedoch nicht gilt. In den obigen Systemen kommt die Leitfähigkeit durch eine Serie von D-A-Sprüngen zustande, und wenn A durch den Transfervorgang identisch mit D wird und umgekehrt (wie etwa im  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -System), resultiert Leitfähigkeit aus einer Serie von gleichartigen Einzelschritten. Dies unterscheidet sich grundlegend von der Situation in dotierten Halbleitern, z.B. P-dotiertem Silicium, wo ein einfacher Dotierstoff beiderlei Funktion – die des Donors und des Akzeptors – übernehmen kann. Aus Vergleichsgründen wollen wir alle Beispiele als D-A-Systeme betrachten. In dotierten Halbleitern entsteht die elektronische Leitfähigkeit (äquivalent zum Elektronentransfer), die aus dem Halbleitermedium selbst resultiert, durch thermische Anregungen und nimmt die Form von Ausdruck (2) an.<sup>[4-7]</sup>

$$Ce^{-\Delta E/kT} \quad (2)$$

$\Delta E$  ist die elektronische Energiedifferenz (die Bandlücke) des reinen Wirtmaterials (Abbildung 1), und C ist eine



**Abbildung 1.** Banddiagramm eines Wirtmaterials mit lokализierten Energiezuständen eines Donors (D) und eines Akzeptors (A) zwischen dem gefüllten Valenzband und dem leeren Leitungsband. Die Lücke zwischen den Bändern ist  $\Delta E$ . Die gestrichelte Linie gibt das intrinsische Energieniveau der Donorzustände wieder. Wegen der ungeordneten Struktur des Systems variieren die Niveaus einzelner Donorzentren.

vom Medium abhängige Konstante. Die Leitfähigkeit eines solchen Halbleiters wird durch das Hinzufügen einer Komponente – einer Dotierung – stark beeinflusst. Die Dotierung kann hierbei als Elektronendonator oder -akzeptor wirken (Abbildung 1). Für ein Material, das sowohl Donor- als auch Akzeptorzustände enthält („kompensierte Situation“) erhält der Ausdruck für die Leitfähigkeit zusätzlich zum Term (2) einen weiteren temperaturabhängigen Term, der die thermische Anregung des Donors in das Leitungsband bzw. des Akzeptors aus dem Valenzband berücksichtigt.

Wir sind nun in der Lage, Vergleiche zwischen thermisch aktivierten Elektronentransfers in beliebigen D/A-Systemen anzustellen, indem wir, wie in Abbildung 1, die Konzentrationen von D und A und ihre thermischen Anregungsenergien zusammen mit denen des Wirtmediums betrachten. Darüber hinaus kann es auch einen temperaturunabhängigen Term geben, der direkte Tunnelprozesse von D nach D oder direkt von D nach A bei niedrigen Temperaturen wiedergibt. Um dieser Situation für ein beliebiges Material oder System mit mehr als einem temperaturabhängigen Term und einem Tunnelterm Rechnung zu tragen, fügen wir den Tunnelterms Terme für thermisch aktivierte Prozesse hinzu. Die Tunnelge-

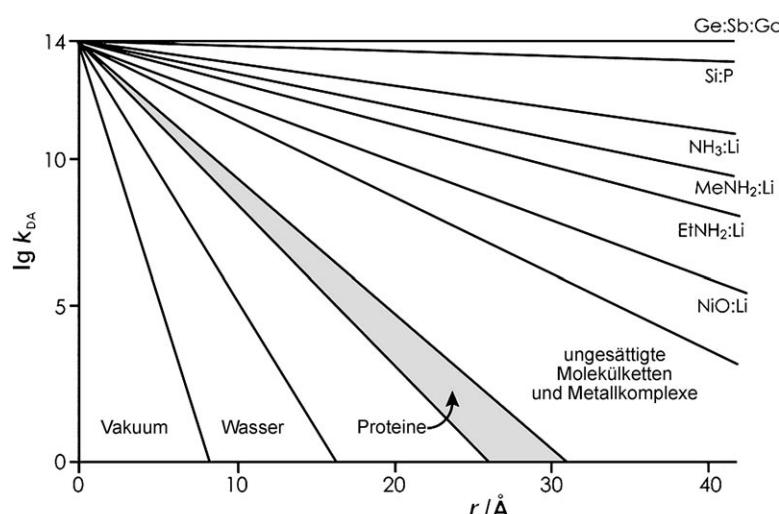
schwindigkeitskonstante in Gleichung (1) kann dann wie in Gleichung (3) angegeben werden.

$$k_{\text{DA}} = C'(e^{-\beta r})f(T) \quad (3)$$

$C'$  ist eine Konstante, und der Term  $f(T)$  berücksichtigt nun die Temperaturabhängigkeit des Tunnelprozesses. Bei hinreichend tiefen Temperaturen (wenn thermische Anregungen vernachlässigbar sind) wird der Tunnelterm,  $e^{-\beta r}$ , dominant.  $\beta$  ist durch Gleichung (4) gegeben,<sup>[7]</sup> in der  $m^*$  die effektive Masse des Elektrons im Leitungsband des Mediums ist (für den Donorzustand) und  $\Delta E_{\text{con}}$  (con steht für connection) die effektive Tunnelbarriere angibt, die in Abbildung 1 der Lücke zwischen dem Donorzustand und dem Leitungsband entspricht.

$$\beta = \left( \frac{2m^* \Delta E_{\text{con}}}{\hbar} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Wir werden später einen Vergleich mit einem direkt verbrückten System anstellen (siehe Abbildung 3). Durch Messung von  $\beta$  (und über die Beziehung zu  $\Delta E_{\text{con}}$ ) können nun beliebige Systeme und Materialien verglichen werden. Zur experimentellen Bestimmung von  $\beta$  betrachtet man die Änderung der Elektronentransfergeschwindigkeit als Funktion des Abstands zwischen den



**Abbildung 2.** Auftragungen der Logarithmen der Tunnelgeschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{DA}}$  von D/A-Systemen gegen den Abstand  $r$  zwischen D und A für verschiedene Systeme und Materialien. Die theoretische Steigung der Geraden,  $\beta$  ( $= 2.303 \ln k_{\text{DA}}/r$ ), ist null für ein Metall (sehr guter Leiter) und 3.5 für Vakuum. Bei einer Grenzgeschwindigkeit von  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ , bei der der D-A-Abstand als null angenommen wird, nimmt das Diagramm einen willkürlichen Wert an (siehe Text).

Donor- und Akzeptorzentren (siehe Abbildung 2).

### Abstände zwischen Transferzentren und Bestimmung von $\beta$

Der Elektronentransfer zwischen D- und A-Zentren in Proteinen oder strukturierten Modellsystemen ist ausführlich für Fälle untersucht worden, in denen eine günstige Triebkraft  $\Delta G^\circ$  zwischen D und A vorliegt, die der Reorganisationsenergie  $\lambda$  entgegenwirkt [Gl. (1)].<sup>[11–14]</sup> Die Tunnelgeschwindigkeit kann ermittelt werden, indem man temperaturabhängige Bedingungen herstellt, sodass  $\Delta G^\circ = -\lambda$  gilt. Wie es für den Fall schwach dotierter Halbleiter (unterhalb der Schwelle zum metallischen Zustand) dargelegt wurde,<sup>[22–24]</sup> haben wir die Elektronentransfergeschwindigkeit durch Verwendung von experimentellen Leitfähigkeitsdaten bei tiefen Temperaturen bestimmt (in bestimmten Fällen nahe 4 K). In einigen Fällen, in denen keine Tief temperaturdaten verfügbar waren, haben wir Rohdaten bei mittleren Temperaturen verwendet, um so Tunnelgeschwindigkeiten für Systeme zu erhalten, für die eine nur geringe Temperaturabhängigkeit nachgewiesen worden war, die sich außerdem nicht nennenswert mit den D- und A-Konzentrationen änderte. Beispiele für solche Systeme sind Lösungen von Lithium in flüssigen Aminen.<sup>[17]</sup>

In Einzelzentrenelektronentransfersystemen wie Proteinen oder starren Molekülen, in denen isolierte D-A-Paare innerhalb einer bekannten Struktur vorliegen, bestehen die D- und A-Zentren aus Ionen wie  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Cu}^+/ \text{Cu}^{2+}$ , redoxaktiven Metallkomplexen oder Paaren von redoxaktiven organischen Molekülen wie Chinonen. In solchen Systemen wurde der Abstand, der mit der höchstmöglichen Elektronentransfergeschwindigkeit verbunden ist (ca.  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ), entsprechend einer starken Überlappung der D- und A-Orbitale festgelegt.<sup>[11–14]</sup> Im Fall isolierter Ionen, etwa  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cu}^{2+}$ , hat man diesen Abstand als die Summe der betreffenden Ionenradien plus 3 Å angenommen.<sup>[12]</sup> Für den Fall, dass D und A ungesättigte verbrückte organische Moleküle sind (z. B. Chinone),<sup>[11]</sup> wurde der Abstand auf ganz ähnliche Weise

über den Kontakt der Grenzorbitalkanten der Moleküle definiert. Schwierigkeiten treten auf, wenn das Metall innerhalb eines organischen molekularen Ligandengerüsts vorliegt, z. B. in einem Metallionenkomplex, da man in manchen Fällen davon ausgegangen ist, dass dieses Gerüst die „Kante“ von D oder A bildet.<sup>[13]</sup> Wenn allerdings die Metallorbitale nur schwach mit dem umgebenden Ligandengerüst wechselwirken, dürfen die Radien der Metallionen für Abstandsmessungen besser geeignet sein.<sup>[11–13]</sup> Es ist offensichtlich, dass der Abstand zwischen Transferzentren nicht genau definiert werden kann, und wir wollen später auf den Punkt der Extrapolation zur höchsten Transfersgeschwindigkeit zurückkommen.

Die Behandlung von D-A-Abständen in dotierten Halbleitern und flüssigen oder gefrorenen Lösungen muss grundlegend anders sein, denn eine Bestimmung der ET-Geschwindigkeiten erfordert hier die Analyse *gemittelter* D-A-Abstände. Um dies zu erreichen, normalisieren wir die Geschwindigkeitsdaten auf äquivalente Dotierungsgrade und beseitigen so die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsunterschiede von den Dotiergehalten. Wir erhalten dann die Abstände aus der Kubikwurzel dieser Konzentrationen, wobei noch geeignete Korrekturen für die mit dem Dotiergehalt veränderliche Dichte anzubringen sind. Die maximale Menge an Dotierungen in einem Halbleiter ist experimentell durch die Löslichkeit begrenzt, sodass wir in unterschiedlichen

Systemen und Materialien oftmals unterschiedliche Konzentrationsbereiche untersuchen müssen. Hinzu kommt, dass der studierbare Bereich für den Einzelzentrentransfer in dotierten Halbleitern und einigen Lösungsmitteln durch den letztendlichen Übergang zur metallischen Leitung (d. h.  $\beta = 0$ ) eingeschränkt wird.<sup>[3–7, 22–24]</sup> Bereits Mott<sup>[2, 3, 22]</sup> hatte nachgewiesen, dass der Übergang von der nichtmetallischen zur metallischen Leitung in Halbleitern bei einer wohldefinierten Konzentration (äquivalent dem D-A-Abstand) stattfindet. Wir wollen annehmen, dass dieser Abstand derjenige ist, bei dem wir die optimierten Tunnelgeschwindigkeiten erhalten, auf die wir in Abbildung 2 extrapoliieren (auf einen Wert von  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ ). Dieser Abstand entspricht dem „Mott-Radius“  $R$  des betreffenden Dotierstoffs, bei dem ein Halbleiter (Nichtmetall) ein metallischer Leiter wird (der Nichtmetall-Metall-Übergang, NMMT) (siehe Tabelle 1). Wir wollen die Summe der effektiven D- und A-Radien der Dotierstoffe, bei denen der Übergang zu metallischem Charakter auftritt, als den „Mott-Abstand“ bezeichnen und betrachten diesen als äquivalent zum Kontaktabstand zwischen D und A in den oben beschriebenen isolierten Einzelzentrensystemen. (Man beachte, dass sich die Wellenfunktionen „flacher“ Donoren und Akzeptoren in Halbleitern oft beträchtlich in das Wirtmedium ausdehnen.)<sup>[25–27]</sup> Ein weiterer Aspekt ist, dass der NMMT nicht in allen Materialien

**Tabelle 1:** Elektronentunneleigenschaften verschiedener Materialien.<sup>[a]</sup>

Material <sup>[b]</sup>	$\beta [\text{\AA}^{-1}]$	$R [\text{\AA}]$	$m^*$	$\Delta E_{\text{con}} [\text{eV}]$
Ge:Sb:Ga	0.020	50	0.2	0.01
Si:P	0.040	15	0.4	0.03
$\text{NH}_3:\text{Li}$	0.15	6	ca. 1	0.2
$\text{MeNH}_2:\text{Li}$	0.20	4	ca. 1	?
$\text{EtNH}_2:\text{Li}$	0.30	?	1	?
$\text{NiO:Li}$	0.44	?	ca. 1	ca. 0.2
Proteine	1.1	[c]	1	ca. 1.0
gesättigte organische Flüssigkeiten	ca. 1.0	[c]	1	ca. 1.0
Wasser	1.59	[c]	1	ca. 2.0
Vakuum	3.5	[c]	1	10

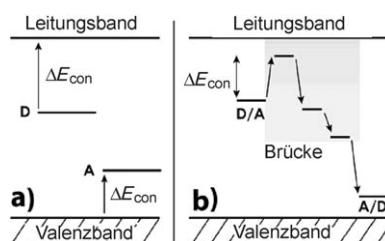
[a]  $\beta$  ist die Steigung von  $2.303 \ln k_{\text{DA}}/r$  ( $r$  in Å),  $R$  ist der effektive Mott-Radius (in Å),  $m^*$  ist die effektive Elektronenmasse.  $\Delta E_{\text{con}}$  ist definiert als die Energie für die Anregung des Donors in das Leitungsband oder die HOMO-LUMO-Lücke eines einfachsten molekularen Drahts. [b] Für dotierte Halbleiter, z. B. Ge und Si, können wir erwarten, dass  $\Delta E_{\text{con}}$  mit der Konzentration der Dotierung steigt. Dies bedeutet, dass  $\beta$  über einen weiten Zusammensetzungsbereich nicht streng konstant ist. [c] Der Mott-Abstand ist nicht beobachtbar, da er kürzer ist als der Kontakt zwischen den Komponenten.

bei identischen Elektronenbeweglichkeiten auftritt, da die elektrische Leitfähigkeit empfindlich von den physikalischen Eigenschaften des Materials abhängt.<sup>[23,24]</sup> Dementsprechend haben wir die Auftragungen der ET-Geschwindigkeiten gegen D-A-Abstände am Kontaktabstand oder am Mott-Abstand auf  $10^{14}$  s extrapoliert. Damit wir diese Systeme mit den verschiedenen oben analysierten Beispielen vergleichen können, haben wir ihre Optimumswerte zu diesem Grenzwert anstelle des konventionellen Werts von  $10^{13}$  s<sup>-1</sup> verschoben. Wir können dann anhand der Steigungen in Diagrammen nach Art von Abbildung 2 leicht einen Vergleich der unterschiedlichen Systeme anstellen. Auf die Größe der  $\beta$ -Werte hat diese Vorgehensweise keinen großen Einfluss.

Dieselben Probleme entstehen bei der Analyse von ET-Geschwindigkeiten in flüssigen Lösungen, z.B. von Lithium in wasserfreien Aminen<sup>[17]</sup> wie Ammoniak. Für diese Fälle haben wir daher die gleiche Prozedur wie für dotierte Halbleiter vorgenommen, um  $r$  und  $\beta$  zu bestimmen. Wir wollen nun betrachten, wie  $\beta$  im Rahmen der Tunneltheorie interpretiert werden kann.

### Die Bedeutung von $\Delta E_{\text{con}}$

Wir kehren zurück zu Gleichung (4), in der  $\Delta E_{\text{con}}$  formal durch die aufzubringende Energie für den Durchtritt eines Elektrons durch eine Tunnelbarriere ausgedrückt wird.<sup>[4-14]</sup> Diese Energie ist bei allen Systemen stark mit den Energiezuständen des Zwischenmediums (ein Halbleitermedium oder eine Brückeneinheit) verknüpft. Sie ist eine quantenmechanische Umschreibung für die Wahrscheinlichkeit einer Elektronenübertragung durch eine in der klassischen Theorie undurchdringliche Energiebarriere. Die effektive Barriehöhe in einem solchen „verbrückten“ molekularen System hängt von der Energielücke zwischen D und den niedrigsten leeren Leitungsorbitalen (dem LUMO) des Zwischenmediums ab (Abbildung 3). Im reziproken Fall einer Löcherleitung geht der Tunnelvorgang vom Akzeptor A aus, der mit dem höchsten besetzten Zustand (dem HOMO) des Zwischenmediums wechselwirkt. Während man die molekularen



**Abbildung 3.** Energieniveaudiagramme für einen Donor D und einen Akzeptor A in der Bandlücke eines Wirtmediums. Die Energielücke des Wirtmediums ist  $\Delta E$  (entsprechend Abbildung 1). Diagramm (a) gilt für einen dotierten Halbleiter, Diagramm (b) für ein System oder Material mit z. B. einer molekularen Brücke der Barrierenhöhe  $\Delta E_{\text{con}}$  (der HOMO-LUMO-Lücke). Für größere molekulare Strukturen geht (b) in ein Bänderdiagramm von Zuständen in der Lückenmitte über. Wenn die Brücke in (b) gekrümmmt ist, kann sich  $\Delta E_{\text{con}}$  auf einen Elektronentransfer durch das Lösungsmittel beziehen, sodass sich die Situation der in (a) annähert.

„Drähte“ durch ein- oder zweidimensionale Orbitale beschreiben kann,<sup>[28]</sup> ist der „Proteindraht“ als eine Struktur mit angeregten Orbitalen im dreidimensionalen Raum aufzufassen.

Außerdem sind alle diese molekularen Einheiten in einem Lösungsmittel oder einem Wirtmedium eingebettet. Das Lösungsmittel könnte stark mit dem Zwischenmedium wechselwirken, wodurch die Beschreibung von  $\Delta E_{\text{con}}$  sehr komplex wird. Wenn z. B. der molekulare Draht oder eine Proteinstruktur gekrümmkt ist, kann ein Tunnelprozess durch das Lösungsmittel zum kürzesten Weg für den Elektronentransfer zwischen D und A werden. Der numerische Wert von  $\Delta E_{\text{con}}$  ist in vielen dieser Fälle schwierig anzugeben und hat zu Debatten auch über die Beschreibung von  $\beta$  geführt.<sup>[11-13]</sup> Für Proteine hat man den  $\Delta E_{\text{con}}$ -Wert aus ihrer Ionisierungsenergie bestimmt, und dies ist die Methode der Wahl, um Aufschluss über die Transmission durch Lösungsmittel und Gläser zu gewinnen.  $\Delta E_{\text{con}}$  ist durch spektroskopische Untersuchungen von Halbleitersystemen experimentell bestimmt worden.<sup>[25-27]</sup>

### Beispiele experimenteller Daten

Wir betrachten zunächst zwei einfache Fälle dotierter Halbleiter: 1) beste-

hend aus einem einzigen Element, z. B. Germanium, und 2) bestehend aus einer ionischen Struktur (einem Salz), z. B. NiO. Ein instruktives Beispiel für Messungen der elektrischen Leitfähigkeit in dotierten Halbleitern bietet eine Studie von Fritzsche und Mitarbeitern,<sup>[27]</sup> die Germanium-Halbleiter mit variablen, jeweils gleichen Anteilen von As als Akzeptor- und Ga als Donordotierung untersuchten. Die dotierten Systeme wurden durch Kerntransmutation präpariert, und die Transportmessungen wurden bei einer sehr tiefen Temperatur von 0.5 K ausgeführt. Die Konzentrationen der Dotierungen waren exakt bekannt, und noch bei Dotierungsgehalten von nur  $10^{14}$  Atomen pro mol Matrixatome war Leitfähigkeit detektierbar. Am unteren Ende dieses Konzentrationsbereichs beträgt der mittlere Abstand zwischen D und A ungefähr 1000 Å. Interessanterweise wird der NMMT bei einer Konzentration von rund  $10^{16}$  Dotieratomen bei einem mittleren Abstand von ca. 100 Å beobachtet, was bedeutet, dass die Atomorbitale von As, Ga und Ge (4s, 4p) beträchtlich überlappen und bei einem Abstand von 100 Å zwischen As und Ga metallische Leitfähigkeit herstellen. Der  $\beta$ -Wert nach Gleichung (3) ist hier 0.020 Å<sup>-1</sup> (siehe Abbildung 2). Experimentelle Studien zeigen, dass bei diesem System die Bandenergiebarriere des Elektronentunnelprozesses sehr klein ist (etwa 0.01 eV).<sup>[25]</sup> Dies ist zu erwarten, weil sich das Leitungsband des Wirtmediums (des Halbleiters) in großer Nähe zu den Donorniveaus befindet.<sup>[25]</sup> (Bei dieser Art von Materialien kann die thermische Anregung von isolierten Donorzuständen in das Leitungsband leicht vorgenommen werden ( $\Delta E_{\text{con}} = 0.04$  eV), sodass thermisch angeregte Leitungselektronen den Elektronentransfer und die elektrische Leitung bei Raumtemperatur dominieren.) Es gibt zahlreiche andere Beispiele für diese Art von dotierten Halbleitersystemen mit sehr kleiner Steigung  $\beta$ , z. B. Si:P.<sup>[29]</sup> Hierbei ist  $\beta$  bei den Si-Systemen erwartungsgemäß größer (0.04 Å<sup>-1</sup>; Abbildung 2) als bei den Ge-Systemen. Für Si:P wurde eine Energiebarriere von 0.05 eV gemessen,<sup>[25]</sup> und der Mott-Abstand beträgt etwa 30 Å. Für einen vernünftigen Vergleich der Barrieren und des  $\beta$ -Wertes müssen die effektiven

Massen  $m^*$  berücksichtigt werden: Beim Germanium beträgt  $m^*$  nur ungefähr 1/5 der klassischen Masse. Auf der anderen Seite kennt man Systeme<sup>[22–24]</sup> wie überkritisches Hg (das als „metalldotiertes Vakuum“ betrachtet werden kann), das praktisch keine elektronische Leitfähigkeit zeigt, bevor die Atome im direkten Kontakt sind, sodass die Tunnelbarriere und  $\beta$  extrem groß werden ( $3.5 \text{ \AA}^{-1}$ ). Am vielleicht interessantesten ist flüssiger Hochdruckwasserstoff, der extrem komprimiert werden muss, um den metallischen Zustand zu erreichen.<sup>[30]</sup>

### Gemischvalente Halbleiter-systeme

Es gibt zahlreiche Studien über dotierte gemischvalente Festkörper, einschließlich Oxide, Sulfide und Selenide.<sup>[22,24]</sup> Sehr ausführlich untersucht wurden schwach leitende Oxide (der Prototyp ist das gemischvalente  $\text{Li}^+_{x}\text{Ni}^{3+}_{x}\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{O}$ )<sup>[31,32]</sup> und stärker leitende Materialien wie  $\text{Na}^+_{x}\text{W}^{5+}_{x}\text{W}^{6+}_{1-x}\text{O}_3$ <sup>[33]</sup> und  $\text{Na}_x\text{W}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ .<sup>[34]</sup> Weitere Materialien, die relativ gut untersucht wurden, sind dotierte Oxide des Typs  $\text{Fe}^{2+}_{x}\text{Fe}^{3+}_{1-x}$  in Silicaten, gemischvalente Kristalle, z.B.  $(\text{CuCl}_4^-)_n$ – $(\text{CuCl}_4^{2-})_{1-n}$  ( $n = 0.1\text{--}0.5$ ),<sup>[18]</sup> und zahlreiche dotierte Gläser.<sup>[7]</sup> All diese Systeme können mit unserem Konzept der Donor-Akzeptor-Elektronentransfersysteme beschrieben werden. Wir beschränken unsere Diskussion hauptsächlich auf die ersten beiden Beispiele, für die Messdaten bei tiefen Temperaturen vorliegen. Bevor wir dies tun, müssen wir aber anmerken, dass sich diese Systeme ziemlich stark von den dotierten Halbleitern wie dem oben beschriebenen Germaniumsystem unterscheiden. Gemischvalente Oxide wie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , in denen sich der Donor ( $\text{Fe}^{2+}$ ) und der Akzeptor ( $\text{Fe}^{3+}$ ) sehr nahe am Kontaktabstand  $r=0$  befinden, sind bei tiefen Temperaturen keine metallischen Leiter, und trotz des Vorhandenseins der leeren 3d-Atomorbitale und der unmittelbaren Nähe der D- und A-Zustände bleibt eine Bandlücke bestehen.<sup>[1,4,5]</sup> (Man beachte aber, dass  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei Raumtemperatur ein Metall ist.) Aus spektroskopischen Messungen geht klar hervor, dass die leeren 3d-Or-

bitale bei tiefen Temperaturen nur wenig wechselwirken, lokalisiert bleiben und kein metallisches Band bilden. Von den zu diskutierenden Fällen fällt dotiertes  $\text{NiO}$  in diese Klasse, und wir erwarten, dass  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  bei tiefer Temperatur ein nichtmetallischer Halbleiter ist. Zum Grenzfall  $\text{LiNi}_2\text{O}_3$  sind keine Daten verfügbar, da es nicht möglich ist,  $\text{NiO}$  derart mit Lithium zu dotieren, dass eine so hohe  $\text{Ni}^{3+}$ -Konzentration erreicht wird. Der  $\beta$ -Wert des gering Li-dotierten Systems beträgt  $0.44 \text{ \AA}^{-1}$  (Abbildung 2) bei einer Energiebarriere von etwa  $0.1\text{--}0.3 \text{ eV}$ .<sup>[31–32]</sup> Die Summe der Donor- und Akzeptorradien entspricht ungefähr den Ionenradien ( $< 3.0 \text{ \AA}$ ). Die Orbitale von Übergangsmetallen der ersten Reihe sind in Sulfiden oder Seleniden räumlich stärker ausgedehnt, ebenso wie die Orbitale der schwereren Metalle der zweiten und dritten Reihe (in diesem Fall auch der Oxide). Etliche Fälle von metallischem Verhalten sind daher bekannt. Zum Beispiel sind  $\text{ReO}_3$  und  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  Metalle. In letzterem Fall konnte die Dotierung von  $\text{WO}_3$  mit Natriumatomen bis zu sehr hohen Werten von  $x$  ( $> 0.30$ ) untersucht werden.<sup>[33,34]</sup> Den  $\beta$ -Wert können wir in diesem Fall nicht bestimmen, da der NMMT lediglich an einem Phasenübergang beobachtet wurde und nur wenige Daten für Systeme mit  $x < 0.1$  vorliegen.

Eine andere Klasse interessanter Verbindungen wurde von Williams und Mitarbeitern beschrieben, die gemischvalente Festkörper mit Komplexionen wie  $(\text{CuCl}_4)_n(\text{CuCl}_4^{2-})_{1-n}$  herstellten.<sup>[18]</sup> Die gleiche Arbeitsgruppe untersuchte auch die Leitfähigkeit von organischen Ladungstransferkomplexen, darunter einfache  $\pi$ -Komplexe und radikalische Systeme wie Paraquat<sup>+</sup>– $\text{FeCl}_4^-$ . Die Kontaktleitfähigkeit der Gitter war sehr niedrig, was zweifellos auf die hohe Reorganisationsenergie  $\lambda$  und die bezogen auf ein Leitungsband sehr tief liegenden Orbitale zurückzuführen ist. In keinem Fall wurde metallisches Verhalten beobachtet. Die Leitfähigkeit der Kupferkomplexe  $(\text{CuCl}_4)_n$ – $(\text{CuCl}_4^{2-})_{1-n}$  variierte stark mit  $n$  und könnte auf einen  $\beta$ -Wert von rund  $1.0 \text{ \AA}^{-1}$  deuten. Es handelt sich bei diesen Spezies um Ionen- oder Molekülgitter, von denen anzunehmen ist, dass sie eine große Bandlücke haben und

dass die Donoren und Akzeptoren Teil des Wirtmediums sind.

### Metallamine

Die nachfolgend beschriebenen Metallamine sind eng mit den dotierten Metalloxiden verwandt,<sup>[22–24]</sup> wobei die lithiumdotierten Amine als gemischvalente Lithiumatomdonoren und die  $\text{Li}^+$ -Ionen als Akzeptoren beschrieben werden. Ihr Leitfähigkeitsverhalten kann über den gesamten Bereich untersucht werden, da Li-dotierter flüssiger Ammoniak bei hohen Dotierungsgraden zu einer hochleitenden metallischen Flüssigkeit wird<sup>[17,35]</sup> (man vergleiche mit  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ), während Li-dotiertes Ethylamin selbst bei sehr hohen Li-Gehalten keine metallische Leitfähigkeit zeigt.<sup>[36,37]</sup> Im Ethylamin ist das Elektron stark lokalisiert,<sup>[37]</sup> da die Flüssigkeit keine ausgedehnten Wasserstoffbrücken bildet. Die Leitfähigkeiten von gering dotiertem flüssigem Ammoniak, flüssigem Methylamin und flüssigen Ethylaminlösungen<sup>[37]</sup> zeigen bei Temperaturen um  $200 \text{ K}$  nur geringe Unterschiede in ihrer Temperaturabhängigkeit; der Hauptunterschied liegt in der temperaturunabhängigen Leitfähigkeit. Für Ammoniak-, Methylamin- und Ethylaminlösungen haben wir die Daten in Form von Einzelzentrenelektronentransfergeschwindigkeiten bei konstanter tiefer Temperatur neu berechnet und gegen die Abstände der Dotieratome (erhalten aus den Konzentrationen) bis zur Kontaktgrenze aufgetragen. Als Kontaktgrenzen wurden für  $\text{NH}_3$  und Methylamin die Mott-Abstände von  $12 \text{ \AA}$  bzw.  $8 \text{ \AA}$  verwendet. Für Ethylamin galt ein Molekülradius von  $6 \text{ \AA}$  als Kontaktgrenze, bei dem interessanterweise kein NMMT beobachtet wird.<sup>[37]</sup> Die  $\beta$ -Werte betragen  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$  für  $\text{NH}_3$ ,  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  für Methylamin und  $0.3 \text{ \AA}^{-1}$  für Ethylamin (Abbildung 2). Dieser Unterschied in den  $\beta$ -Werten der drei Lösungsmittel genügt, um einen Unterschied von  $10^2$  in der ET-Geschwindigkeit bei  $r = 15 \text{ \AA}$  zu verursachen. Die Bandlücke der drei reinen Amine ist groß (ca.  $3 \text{ eV}$ ), jedoch verfügen die Li-Dotierungen über Überschusselektronenenergien in der Nähe des unbesetzten Leitungsbandes.  $\Delta E_{\text{con}}$  kann bestimmt werden, indem man den

Mott-Abstand als Summe der zweifachen Elektronenradien um  $\text{Li}^+$  behandelt; hier hängt der Radius des zentrosymmetrischen Elektronenzustands vom Ionisationspotential ab, und das Elektron wird so behandelt, als würde es ein s-Orbital in einem Wirtmedium mit der Dielektrizitätskonstanten 10 besetzen. Damit ergibt sich ein  $\Delta E_{\text{con}}$ -Wert von 0.1 bis 0.2 eV. Das unterschiedliche Verhalten der Amine spiegelt den schwieriger werdenden Elektronentransfer beim Übergang von Strukturen mit niedrigen Barrieren (wasserstoffverbrückte Strukturen) zu Strukturen mit hohen Barrieren wider, die ausschließlich durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Der Unterschied lässt sich an der Verkleinerung des Mott-Abstandes ablesen. Im Endeffekt sollten sich Methylamin und Ethylamin nicht als ein einfaches homogenes Medium verhalten, in mancher Hinsicht vergleichbar mit unterschiedlichen Regionen von Proteinen.

### Proteine und molekulare Drähte

Es gibt zwei Hauptrichtungen von Studien zu ET-Geschwindigkeiten in Proteinen. Im einen Fall analysierten Page et al.<sup>[11]</sup> die ET-Geschwindigkeit im Photoreaktionssystem und den assoziierten Proteinen mit bestimmten Donoren und Akzeptoren in unterschiedlichen Abständen  $r$ . Die Struktur dieser Proteine besteht zu einem Großteil aus Helices, die entlang der Richtung des Elektronentransfers ausgerichtet sind, dennoch ist es überraschend, dass für ein derart heterogenes Medium die Auftragung von  $\lg k_{\text{DA}}$  gegen  $r$  eine sehr gute Gerade ergibt, mit einem  $\beta$ -Wert von  $1.4 \text{ \AA}^{-1}$ . Wie oben dargelegt, wurde zu einer Geschwindigkeit von  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  bei einem Kontaktabstand (Kante–Kante) von  $3 \text{ \AA}$  extrapoliert, um aber eine einheitliche Behandlung aller Daten zu erhalten, haben wir die Kurve auf  $0 \text{ \AA}$  und  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  gelegt, wobei wir je nachdem die Molekülkanten oder Metallionenradien von D und A herangezogen haben. Dieses Vorgehen hat keine nennenswerte Auswirkungen auf  $\beta$ . Page et al.<sup>[11]</sup> haben ihre Daten anhand der lokalen Atomdichten des Proteinmediums interpretiert, während spezifische Bindungsmuster zwischen Atomen keine

Rolle spielten. Ein aufschlussreicher Vergleich mit Untersuchungen anderer Systeme scheint mit dieser Art der Bulk-Analyse nicht möglich, und wir bevorzugen stattdessen die Anwendung der Bändertheorie. Im Endeffekt liefert die Bulk-Analyse  $\Delta E_{\text{con}}$ -Werte, die von jeglichen Strukturmerkmalen der Proteine unabhängig sind.

Eine maßgebliche Analyse von ET-Geschwindigkeiten in Proteinen wurde von Gray und Winkler gegeben,<sup>[12]</sup> die fünf Proteine mit definierten D- und A-Positionen in verschiedenen Abständen betrachtet haben. Die Proteine haben stark unterschiedliche Sekundärstrukturen. Auftragungen von  $\lg k_{\text{DA}}$  gegen  $r$  extrapolierten auf  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  bei einem Kontaktabstand der Metallionen von  $3 \text{ \AA}$ . Die Autoren interpretierten die Ergebnisse auf der Basis von Elektronentransferwegen entlang Atom-Atom-Bindungen. Um einen Vergleich mit anderen D-A-Systemen zu erleichtern, wollen wir stattdessen annehmen, dass die 3s- und 3p-Orbitale von C, N und O und das 2s-Orbital von H verschachtelte Bandzustände wasserstoffverbrückter Einheiten bilden (siehe Abbildung 1), mit wechselnden Energien für wasserstoffverbrückte Strukturen und hydrophobe Regionen des Proteins (Abbildung 3). Betrachten wir zunächst den Fall des Proteins Azurin, dessen Struktur einer relativ homogenen Matrix entspricht, bestehend aus einer fassförmigen Anordnung von  $\beta$ -Peptidsträngen, die mit D- und A-Spezies in unterschiedlichen Abständen versehen wurden. Die Auftragung von  $\lg k_{\text{DA}}$  gegen  $r$  ergibt eine exzellente Gerade mit  $\beta = (1.1 \pm 0.1) \text{ \AA}^{-1}$ .<sup>[12]</sup> Gray et al. haben gezeigt, dass  $\beta$  in Kristallen und in Lösung den gleichen Wert hat.<sup>[38]</sup> Wir nehmen hier an, dass das gesamte  $\beta$ -Fass eine einheitliche Energiebandstruktur bildet. Die Strukturen anderer Proteine – Hi PIP, Myoglobin, Cytochrom c und Cytochrom b<sub>562</sub> – sind alles andere als homogen (wenngleich sie wasserstoffverbrückte Helices und andere Strukturen enthalten), und für die Auftragung von  $\lg k_{\text{DA}}$  gegen  $r$  erwarten wir eine beträchtliche Streuung um eine Gerade.<sup>[12]</sup> In allen Fällen resultieren  $\beta$ -Werte zwischen 1.0 und  $1.2 \text{ \AA}^{-1}$ , abhängig von der Umgebung von D und A im Protein und der Barriere  $\Delta E_{\text{con}}$ .

Aus unserer Analyse geht klar hervor, dass Proteine Materialien mit großer Bandlücke sind (bis 3 eV), und dass selbst bei höchsten Dotierungsgraden, d.h. bei direktem D-A-Kontakt, keine Möglichkeit einer „metallartigen“ Leitfähigkeit besteht, da die Elektronen und Löcher in D und A strikt niedrigliegend und an den betreffenden Atom lokalisiert sind. Darüber hinaus liegen die Energieniveaus der Dotierungen, d.h. von D und A, weit vom Leitungsband des Wirtmediums entfernt, und die Elektronen des Donors bzw. die Löcher des Akzeptors befinden sich tief in lokalen Minima, die praktisch jede Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel verhindern, wie es auch bei einigen Modellsystemen gefunden wird. Die vielleicht engste Analogie besteht zum Li(Ethylamin)-System. Anzumerken ist, dass metallisches Verhalten sehr wohl auftritt, sobald die hoch dotierten Systeme sehr hohen Drücken ausgesetzt werden.

In starren molekularen Systemen verläuft der Elektronentransfer oftmals durch eine lineare Anordnung von verbrückten Gruppen, die einen „molekularen Anschluss“ zwischen einem Donor und einem Akzeptor in einem Lösungsmittel herstellen.<sup>[8–10,28]</sup> Die Anzahl an ungesättigten Gruppen innerhalb der Brücken kann so variiert werden, dass die D- und A-Orbitale mit der Brückeneinheit mal stärker, mal weniger stark wechselwirken.<sup>[39]</sup> Bei starker Wechselwirkung kann sich das Molekül wie ein organisches Metall verhalten. Um dies zu erreichen, könnte man die ungesättigte Ringstruktur erweitern,<sup>[9,39]</sup> entweder in Richtung Graphit (das innerhalb der Ebenen metallisch ist) oder hin zu Buckey-Röhren, von denen manche ebenfalls metallisch sind. Wie dargelegt wurde, können lineare Moleküle durch eine einfache, „atomweise“ Analyse der Orbitalüberlappung ohne Berücksichtigung des Lösungsmittels behandelt werden – vorausgesetzt, die Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit den Brückeneinheiten, dem Donor und dem Akzeptor sind schwach.<sup>[28]</sup> Sind diese Wechselwirkungen hingegen stark, müssen wir naturgemäß auf ein Bändermodell zurückgreifen, weil die atomweise Analyse der kooperativen Orbitalüberlappungen komplex wird. Nach Gleichung (3) ist davon auszuge-

hen, dass die Brückenmoleküle und das Lösungsmittel unterschiedliche  $\beta$ -Werte haben. In Wasser als Lösungsmittel werden für die Brücken  $\beta$ -Werte von rund  $1.0 \text{ \AA}^{-1}$  (gesättigt) oder  $0.7 \text{ \AA}^{-1}$  (ungesättigt, mit zunehmendem Anteil bis  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ )<sup>[14]</sup> gefunden, obgleich eine gewisse Wechselwirkung vorliegt. Der unabhängig bestimmte  $\beta$ -Wert des Wassers beträgt  $1.59 \text{ \AA}^{-1}$  (siehe Abbildung 2), sodass Wasser den Elektronentransfer nicht so wirksam unterstützt wie C,N-Ketten (man vergleiche mit flüssigem Ammoniak und Proteinen). Der  $\beta$ -Wert des Wassers ist wichtig, weil er zeigt, dass Elektronentransferwege in benachbarten Proteinen durch dieses „isolierende“ Lösungsmittel wirksam voneinander getrennt werden. Wasser ist eindeutig ein schlechtes Elektronentransfermedium, ganz im Gegensatz zu flüssigem Ammoniak.

Wenn ein Brückenmolekül in einem Lösungsmittel gekrümmt vorliegt und das Lösungsmittel selbst einen kleineren  $\beta$ -Wert aufweist, kann der Elektronentransfer durch das Lösungsmittel stattfinden.<sup>[40]</sup> In diesem Fall bezieht sich der  $\beta$ -Wert auf ein Band von Solvensorbitalen (wie im flüssigen Ammoniak), so wie bei jedem System von isolierten D- und A-Spezies in einem gefrorenen Lösungsmittel.  $\Delta E_{\text{con}}$ -Werte sind in vielen Fällen<sup>[9-14]</sup> und für relativ einfache ungesättigte Ketten berechnet worden; sie liegen im Bereich von  $0.7 \text{ eV}$ , können aber in extremen Fällen konjugierter Systeme<sup>[39]</sup> nur  $0.05 \text{ eV}$  betragen.

Ein besonders schwieriger Fall ist der Elektronentransfer in DNA, und es gab einige Kontroversen über experimentelle Daten und die theoretische Beschreibung. Der Elektronentransfer in DNA beruht auf inkohärenten Ladungssprüngen, zudem spielen Aspekte der Schwingungsdynamik eine Rolle.<sup>[41]</sup> Wir glauben nicht, dass wir unsere Analyse auf ein solches Transfersystem anwenden können und dass sich die  $\beta$ -Werte auf einfache Weise ableiten lassen.

In bestimmten gemischvalenten Verbindungen schließlich erreicht die Elektronenaustauschgeschwindigkeit den oberen Grenzwert, sodass die Metallionen nur mit gemittelten Valenzen angegeben werden können. Beispiele hierfür sind viele  $\text{Fe}_n\text{S}_m$ -Cluster in Modellen und in Proteinen.<sup>[42,43]</sup> Eine ver-

allgemeinerte Behandlung von gemischvalenten Verbindungen haben Robin und Day gegeben.<sup>[44]</sup>

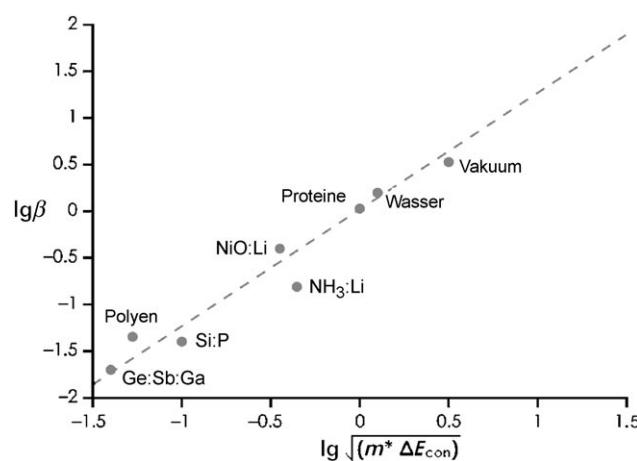
### Abschließende Bemerkungen

Elektronentransferprozesse sind allgegenwärtige und fundamentale Phänomene in der Chemie, Physik und Biologie. Tatsächlich begann die Erforschung des Elektronentransfers in kondensierter Phase bereits mit dem Aufkommen der modernen Chemie im 19. Jahrhundert.<sup>[10,45]</sup> Die weiteste Definition des metallischen Zustands ist die einer Substanz, die Elektrizität durch Elektronentransfer (oder Elektronentransport) von einem Atom zu einem anderen durch ein Fest- oder Flüssigmedium weitergibt.<sup>[24,46]</sup> In ähnlicher Weise entwickelte Hoffmann<sup>[47]</sup> ein Konzept lokalisierter Orbitalwechselwirkungen, in dessen Rahmen die über Bindungen vermittelten Wechselwirkungen über erstaunlich große Entfernung wirken.

Wir haben hier Vergleiche angestellt zwischen Elektronentransferprozessen in Proteinen und typischen kondensierten Phasen (von metallischen Lösungen bis dotierten Halbleitern). Der temperaturabhängige Elektronentransfer ist in der Literatur gut beschrieben (über die Aktivierungsenergie  $\Delta E$ , siehe Ausdruck (2), und dem Konzept der Energiebänder in Festkörpern oder Lösungsmitteln bzw. der Orbitallücken in

linearen Molekülen) und hat uns hier nicht weiter interessiert. Im Zentrum unserer Analyse stand vielmehr der Vergleich von temperaturunabhängigen Elektronentunnelgeschwindigkeiten. In Abbildung 2 haben wir  $\lg k_{\text{DA}}$  gegen den Donor-Akzeptor-Abstand für eine breite Auswahl von Zwischenmedien aufgetragen, angefangen bei metallähnlichen (d.h.  $\beta \rightarrow 0$ ) hin zu vakuumähnlichen Systemen (d.h.  $\beta \rightarrow 3.5 \text{ \AA}^{-1}$ ). Aus Tabelle 1 geht klar hervor, dass  $\beta$  mit einer charakteristischen Energiedifferenz  $\Delta E_{\text{con}}$  zusammenhängt, die keine Aktivierungsenergie beschreibt, sondern Eigenschaften der Kopplungsmatrix zwischen den Donor- und Akzeptorzentren widerspiegelt. Diese charakteristische Energie kann auch der Energiedifferenz des Wirtmediums ähneln, und sie ist mit der effektiven Masse des tunnelnden Elektrons verknüpft [Gl. (4)].

In Abbildung 4 fassen wir die Daten der hier diskutierten Arten von Materialien und Systemen zusammen. Betrachten wir einige Beispiele: Für eine akzeptable Geschwindigkeit von z.B.  $10^3 \text{ s}^{-1}$  finden wir, dass Wasser den Elektronentransfer bei D-A-Abständen von etwa  $10 \text{ \AA}$  vermittelt, während Proteine diese Geschwindigkeit noch bei D-A-Abständen von ca.  $20 \text{ \AA}$  erzielen.<sup>[8-14]</sup> Ammoniak, das einen niedrigeren  $\beta$ -Wert und damit ein besseres Elektronenleitungsvermögen hat, kann über beträchtlich größere Abstände (ca.  $100 \text{ \AA}$ ) einen wirksamen Elektronentransfer vermitteln. Für den Elektro-



**Abbildung 4.** Auftragung von  $\lg \beta$  gegen die logarithmierte Quadratwurzel aus  $m^* \Delta E_{\text{con}}$ .  $\Delta E_{\text{con}}$  ist in Abbildung 3 beschrieben,  $m^*$  ist die effektive Masse des Elektrons und  $\beta$  ist die Steigung der Geraden in Abbildung 2 (Daten aus Tabelle 1). Der Wert für Polyen wurde aus Lit. [39] übernommen.

nentransfer in Proteinen wäre Ammoniak als biologisches Medium daher schädlich.

Allgemein gilt, dass in Materialien mit  $\Delta E_{\text{con}}$  zwischen 1 und 2 eV Tunnelprozesse auch bei Raumtemperatur relevant sein können. Am anderen Extrem denken wir an die schnellen temperaturunabhängigen Elektronentransfers bei sehr großen D-A-Abständen, die bis zu 1000 Å in dotierten Halbleitern betragen können – allerdings wird dieser Leitungstyp durch temperaturabhängige Elektronenleitung bei hohen Temperaturen überdeckt.

Ein bedeutender Befund unserer Studie betrifft den Elektronentransfer und die elektronische Leitung in dotierten Si- und Ge-Halbleitern, die hoch effektiv über große Entfernung stattfinden. Dies steht im deutlichen Gegensatz zur geringen Effektivität des langreichweiten Elektronentransfers ( $r=20$  Å) zwischen lokalisierten Zuständen in vielen chemischen und bio-physikalischen Systemen, in denen der D-A-Abstand die räumliche Ausdehnung der D- und A-Zustände beträchtlich übersteigt. Bei den hier untersuchten dotierten Halbleitersystemen spiegelt die Form der Abstandsabhängigkeit des Elektronentransfers (Abbildung 2) natürlich die starke räumliche Ausdehnung der D- und A-Zustände in das Wirtmedium wider. Dies entspricht dem Befund, dass  $\beta$  eine Funktion der Wechselwirkung zwischen D, A und dem dazwischen befindlichen Wirtmedium ist. Wir glauben, dass der Wert eines solchen Überblicks darin besteht, dass er uns Möglichkeiten aufzeigt, um Elektronentransfers über größere Entfernung als z. B. in Proteinen zu realisieren. Zwei Faktoren sind offenkundig:

Erstens sollte das Wirt- oder Zwischenmedium einen niedrigen  $\beta$ -Wert haben, selbst wenn die D/A-Zentren nicht mit ihm wechselwirken. Wir wissen, dass organische Materialien immer mehr halbleiterähnlich werden, wenn man zunehmend ausgedehnte ungesättigte Kettensstrukturen erzeugt (und so die intramolekulare Orbitalvermischung verstärkt,<sup>[39]</sup> siehe Abbildung 3b). Darüber hinaus erleichtern auch Lösungsmittel mit starken Wasserstoffbrücken, wie NH<sub>3</sub>, Elektronentransfers durch das Matrixmedium.

Die zweite Voraussetzung sind starke, lokale Wechselwirkungen des Donors und/oder Akzeptors mit dem Medium, die z. B. den Elektronentransfer vom Donor erleichtern können. Betrachten wir erneut das Beispiel von Li-Atomen in flüssigem Ammoniak: Die starken Wechselwirkungen zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff und dem Li<sup>+</sup> fördern die Ionisation des 2s-Elektrons des Metalls in das Lösungsmittel. In der Gasphase erfordert dieser Ionisationsprozess einen beträchtlichen Energieaufwand von ca. 4 eV, in Ammoniaklösung läuft er hingegen spontan ab. Dies ist ein klassisches Beispiel eines lösungsmittelinduzierten Elektronentransfers.<sup>[10]</sup>

Ein wichtiges Thema künftiger Studien wird sein, ein tieferes Verständnis für die fein abgestimmte Balance zwischen der vollständigen Ionisation eines Elektrons in ein Wirtmedium (wobei Überschusselektronen entstehen und die vollständige chemische Reduktion des Lösungsmittels, z. B. Wasser, möglich ist) und dem solvensvermittelten Elektronentransfer zwischen aktiven Zentren zu entwickeln.

Die Analogie mit den Halbleitersystemen (Abbildung 1) ist komplett, wenn wir die Atome des Zwischenmediums als „nicht-unschuldige“ Liganden betrachten, die an den Donor und Akzeptor koordinieren; dies ist z. B. bei Ga/Sb-dotiertem Ge der Fall. Um robuste und langreichweite Elektronentransferprozesse zu erhalten, wie sie für den Entwurf von Energiesammeleinheiten und Energiewandlern benötigt werden, sollten sowohl der Ligand als auch das Lösungsmittel mit nicht-unschuldigen Eigenschaften entworfen werden.

Wir haben in diesem Essay ein physikalisches Bild von den grundlegenden Prozessen gezeichnet, durch die Elektronen (und Löcher) Strom durch verschiedene Substanzen und Systeme weiterleiten und transportieren können. Wir hoffen, dass dieser Essay dazu beitragen wird, nützliche Beziehungen zwischen dem Elektronentransfer und der elektronischen Leitung in Materie herzustellen.

*Wir danken dem EPSRC, der NSF und den NIH für Unterstützung. Peter Watkinson danken wir für seine unschätzbare Hilfe bei der Datensammlung und*

*Peter Wolynes für hilfreiche Diskussionen.*

Eingegangen am 16. Juli 2007,  
veränderte Fassung am 5. Dezember 2007  
Online veröffentlicht am 24. Juli 2008

- [1] Eine der vermutlich ersten Erwähnungen des Elektronentransfers/Elektronentunnelns in kristallinen Verbindungen mit unvollständigem d-Band (wie NiO) findet sich in der Diskussion von N. F. Mott und R. E. Peierls des Artikels: J. H. de Boer, E. J. W. Verwey, *Proc. Phys. Soc. London* **1937**, 49, 59–73.
- [2] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* **1949**, 62, 416–422.
- [3] N. F. Mott, *Philos. Mag.* **1961**, 6, 287–309.
- [4] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.* **1960**, 120, 745–755.
- [5] N. F. Mott, W. D. Twose, *Adv. Phys.* **1961**, 10, 107–163.
- [6] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley-Interscience, New York, 1998.
- [7] N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* **1968**, 1, 1–17.
- [8] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta Rev. Bioenerg.* **1985**, 811, 265–322.
- [9] *Biological Electron Transfer Chains* (Hrsg.: G. W. Canters, E. Vijgenboom), Kluwer, Dordrecht, 1997.
- [10] M. Bixon, J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.* **1999**, 106, 35–202.
- [11] C. C. Page, C. C. Moser, X. Chen, P. L. Dutton, *Nature* **1999**, 402, 47–52.
- [12] H. B. Gray, J. R. Winkler, *Q. Rev. Biophys.* **2003**, 36, 341–372.
- [13] R. J. P. Williams, *J. Solid State Chem.* **1999**, 145, 488–495.
- [14] O. S. Wenger, B. S. Leigh, R. M. Villa-hermosa, H. B. Gray, J. R. Winkler, *Science* **2005**, 307, 99–102.
- [15] A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science* **2003**, 300, 1384–1389.
- [16] A. Nitzan, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 2677–2679.
- [17] J. C. Thompson, *Electrons in Liquid Ammonia*, Clarendon, Oxford, 1976.
- [18] R. J. P. Williams in *Electron Transfer in Biology. Advances in Chemistry Series* 226, American Chemical Society, Washington, **1990**, S. 3–22.
- [19] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 2. Aufl., Wiley, New York, 1956, S. 237.
- [20] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966–978.
- [21] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 979–989.
- [22] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London, 1990.
- [23] P. P. Edwards, M. J. Sienko, *Phys. Rev. B* **1978**, 17, 2575–2581.

- [24] P. P. Edwards, C. N. R. Rao, *Metal-Insulator Transitions Revisited*, Taylor and Francis, London, **1995**.
- [25] W. Kohn in *Solid State Physics* (Hrsg.: F. Seitz, D. Turnbull), Academic Press, New York, **1957**, S. 257–320.
- [26] *Electron Tunneling in Chemistry. Comprehensive Chemical Kinetics* (Hrsg.: R. G. Compton), Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [27] H. Fritzsche, M. Cuevas, *Phys. Rev.* **1960**, *119*, 1238–1244.
- [28] D. M. Beratan, J. N. Betts, J. N. Onuchic, *Science* **1991**, *252*, 1285–1288.
- [29] C. Yamanouchi, K. Mizuguchi, W. Sasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1967**, *22*, 859–864.
- [30] S. T. Weir, A. C. Mitchell, W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 1860–1863.
- [31] I. G. Austin, N. F. Mott, *Science* **1970**, *168*, 71–77.
- [32] A. J. Springthorpe, I. G. Austin, B. A. Austin, *Solid State Commun.* **1965**, *3*, 143–146.
- [33] P. A. Lightsey, D. A. Lilienfeld, D. F. Holcomb, *Phys. Rev. B* **1976**, *14*, 4730–4732.
- [34] M. A. Dubson, D. F. Holcomb, *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 1955–1960.
- [35] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 749–770.
- [36] T. Toma, Y. Nakamura, M. Shimoji, *Philos. Mag.* **1976**, *33*, 181–187.
- [37] O. Terakado, T. Kamiyama, Y. Nakamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3561–3565.
- [38] F. A. Tezcan, B. R. Crane, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 5002–5006.
- [39] W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Waslelewski, *Nature* **1998**, *396*, 60–63.
- [40] J. W. Verhoeven, M. Koeberg, M. R. Frost, M. N. Paddon-Row, J. M. Lawson in *Biological Electron Transfer Chains* (Hrsg.: G. W. Canters, E. Vijgenboom), Kluwer, Dordrecht, **1997**, S. 52–61.
- [41] Y. J. Yan, H. Zhang, *J. Theor. Comput. Chem.* **2002**, *1*, 225–244.
- [42] J. J. R. Fraústo da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [43] *Biological Inorganic Chemistry* (Hrsg.: I. Bertini, H. B. Gray, E. I. Stiefel, J. S. Valentine), University Science Books, Sausalito, **2007**.
- [44] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 248–265.
- [45] P. P. Edwards, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1982**, *25*, 135–185.
- [46] J. D. Bernal, *Trans. Faraday Trans.* **1929**, *26*, 367–379.
- [47] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1–9.