



# SPRINGENDE ELEKTRONEN UND TANZENDE MOLEKÜLE

Bei der Elektrolyse werden Elektronen zwischen einem Molekül und einem Festkörper ausgetauscht. Durch zeitaufgelöste Messungen können wir sichtbar machen, wie Molekül und Umgebung auf diesen Elektronensprung reagieren.

Einige Hoffnung ruht bei der Energiewende auf grünem Wasserstoff: Aus erneuerbarem Strom erzeugt, soll er zukünftig ähnlich wie aktuell noch Erdgas als speicherfähiger Energieträger dienen. Hergestellt wird Wasserstoffgas durch die Aufspaltung von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) in molekularen Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ). Diese chemische Reaktion läuft aber nicht von allein ab, sondern muss durch Energiezufuhr erzwungen werden.

Genau dies geschieht in einem Elektrolyseur. Hier werden zwei Elektroden in Wasser getaucht und eine elektrische Spannung angelegt. In der Regel wird dem Wasser – das in diesem Fall der Elektrolyt ist – etwas Säure hinzugesetzt, denn diese stellt Protonen, also positiv geladene Wasser-

stoffatome ( $\text{H}^+$ ) zur Verfügung. An der negativ geladenen Elektrode nehmen die Protonen Elektronen auf und werden zu einem  $\text{H}_2$ -Molekül gebunden. An der positiv geladenen Elektrode passiert gleichzeitig ein entgegengesetzter Prozess: Dort werden Wassermoleküle gespalten. Dabei werden Elektronen abgegeben, Protonen frei und Sauerstoffmoleküle ( $\text{O}_2$ ) gebildet.

Damit am Ende aus zwei Wassermolekülen zwei Wasserstoff- und ein Sauerstoffmolekül entstehen können, müssen an der positiven und an der negativen Elektrode jeweils vier Elektronen aufgenommen beziehungsweise abgegeben werden. Dieser Transfer erfolgt nicht auf einmal, sondern jede der beiden Reaktionen besteht aus einer

Kette von Einzelschritten, über die wir erstaunlich wenig wissen – dazu gehört insbesondere der Übergang eines Elektrons auf ein Molekül.

## GELÖSTE ELEKTRONEN

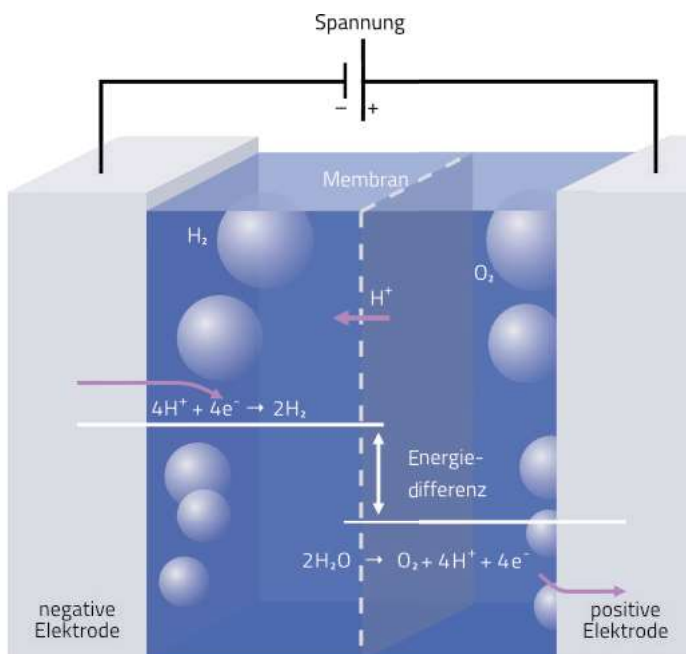
Wenn ein Molekül ein Elektron aufnimmt oder abgibt, dann sind die umgebenden Moleküle plötzlich elektrostatischen Kräften ausgesetzt. Dies führt dazu, dass sich die Abstände zwischen den

*Eine Bindung ist polar, wenn die Bindungselektronen von einem Bindungspartner stärker angezogen werden als von dem anderen. In einem Molekül kann dies, je nach Geometrie, dazu führen, dass die Ladungen räumlich zum Molekül verschoben sind. Es besitzt damit gewissermaßen einen elektrischen Plus- und einen Minuspol: Das Molekül ist polar.*

Molekülen verändern. Im Fall eines polaren Moleküls wie Wasser richten diese sich außerdem neu aus. So werden Wassermoleküle einem positiv geladenen Teilchen immer ihre partiell negativ geladene Seite zuwenden, was in diesem Fall das Sauerstoffatom ist. Der Elektronentransfer läuft beliebig schnell ab und lässt sich als Sprung bezeichnen. Die darauf folgenden Veränderungen in der Umgebung des Moleküls allerdings lassen sich mithilfe der Anrege-Abfrage-Technik untersuchen.

Auch das Molekül, welches das Elektron aufnimmt oder abgibt, verändert sich: Im neuen Ladungszustand haben die Bindungen eine andere Länge und zwischen ihnen liegen andere Winkel vor. Allerdings sind Moleküle keine starren Gebilde, sondern führen dauernd kleine Bewegungen aus. Auch die Hülle aus umgebenden Molekülen ändert sich ständig. Offensichtlich werden bevorzugt jene Moleküle einen Elektronensprung erlauben, die sich an einem Punkt dieser Bewegung befinden, an dem dieser Sprung energetisch vorteilhaft ist. Diesen Zusammenhang untersuchen wir, um den Elektronentransfer besser zu verstehen, sodass wir das Design chemischer Systeme optimieren können.

Für unsere Messungen benutzen wir mehrere auf Kurzpuls-Lasern basierende Spektrometer, die dank der Anrege-Abfrage-Technik Informationen



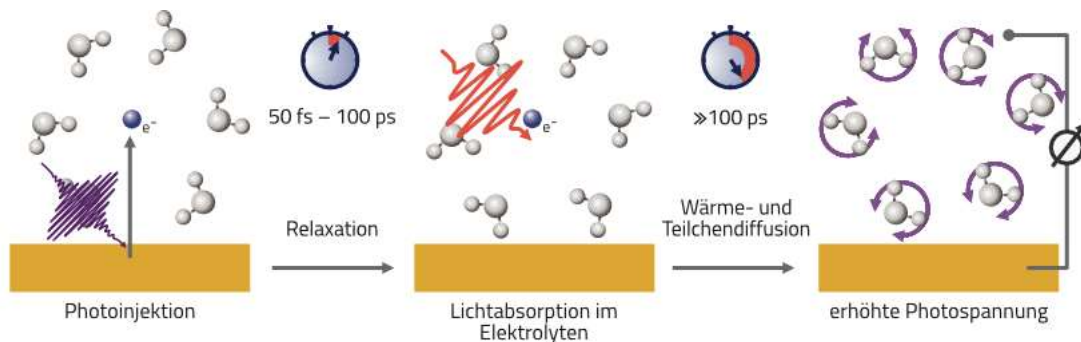
Bei der Elektrolyse von Wasser gehen Elektronen an der negativen Elektrode auf Protonen über. An der positiven Elektrode werden einem Wassermolekül Elektronen entzogen. Es entsteht Wasserstoff- und Sauerstoffgas (durch die Gasbläschen angedeutet).

über die zeitlichen Abläufe solcher Reaktionen liefern.

In einem Experiment regt ein kurzer Lichtpuls im ultravioletten Spektralbereich ein Elektron in der Elektrode an. Dieses Elektron hat dann genug Energie, um aus dem Inneren der Elektrode in ein Molekül an deren Oberfläche zu wechseln. Ein zweiter Laserpuls wird dann in der oberflächennahen Grenzschicht des Elektrolyten stärker oder schwächer absorbiert als ohne die vorige Anregung. Das Ausmaß dieser Absorption lässt sich durch Messung der Photospannung quantifizieren – allerdings mit geringer Zeitauflösung. Deshalb wird der zeitliche Abstand zwischen den beiden Laserpulsen variiert, um etwas über den zeitlichen Verlauf der Prozesse nach dem Elektronentransfer zu lernen. Mit unseren Experimenten konnten wir beobachten, dass das Elektron weniger als 100 Pikosekunden in einem stark angeregten Zustand verbleibt, bevor es von den Elektro-

## REDOX-REAKTIONEN

Eine große Klasse von Reaktionen, bei denen den Elektronen eine besondere Rolle zukommt, sind die Reduktions-Oxidationsreaktionen (Redox-Reaktionen). Reduktion bedeutet, dass einem Molekül ein weiteres Elektron hinzugefügt wird. Bei der Oxidation wird einem Molekül ein Elektron entzogen. Da in einer Reaktion keine Elektronen verloren gehen, sind diese beiden Schritte immer als Redox-Paar verknüpft. Redox-Reaktionen sind allgegenwärtig: Sie stecken z. B. hinter der Korrosion von Metallen, also beispielsweise dem Rosten von Eisen, aber auch hinter der Entladung von Batterien und vielen Vorgängen in biologischen Zellen. Bei der Elektrolyse wird eine Redox-Reaktion durch elektrischen Strom erzwungen.



Ein Lichtpuls veranlasst den Übergang eines Elektrons von der Elektrode in den Elektrolyten, hier eine Schicht aus Wasser. Die Wassermoleküle richten sich aufgrund der elektrostatischen Kraft des Elektrons neu aus. Ein weiterer Lichtpuls wird im Elektrolyten absorbiert. Dadurch erwärmt sich die Wasserschicht, was durch Messung der Photospannung beobachtet werden kann.

lytmolekülen eingefangen wird. Nach weit mehr als 100 Pikosekunden kehrt es in die Elektrode zurück und hinterlässt im Elektrolyten nur noch Wärme.

### STRECKEN UND SCHWINGEN

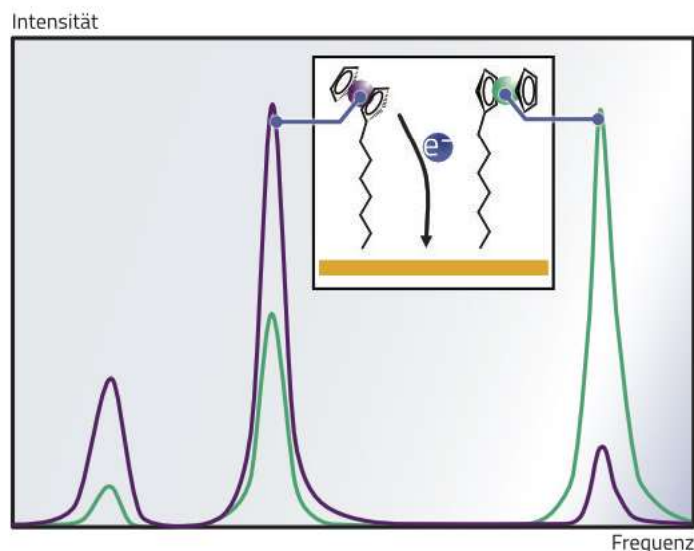
In einem zweiten Experiment schauen wir auf die beste Gelegenheit für den Elektronensprung und gehen der Frage nach, welchen Einfluss die momentane Geometrie eines Moleküls auf die Wahrscheinlichkeit eines Elektronensprungs hat. Unser Testobjekt ist der Eisenkomplex Ferrocenyl. Er besteht aus zwei Ringen aus jeweils fünf Kohlenstoffatomen, die ein zweifach positiv geladenes Eisenatom umklammern und damit einen Sandwichkomplex bilden. Um das Molekül auf einer Elektrodenoberfläche fest zu verankern, wird es mit einer Kohlenwasserstoffkette versehen, an deren Ende sich eine schwefelhaltige Atomgruppe, eine sogenannte Thiolgruppe, befindet. Diese formt im Kontakt mit einer Goldoberfläche eine

stabile Bindung. Die Länge der Kohlenwasserstoffkette – und damit der Abstand der Ferrocenylgruppe von der Oberfläche – lässt sich variieren. Eine angelegte Spannung – oder aber ein Lichtpuls – veranlasst ein Elektron, von dem Eisenatom in die Elektrode überzugehen. Das Atom ist dann dreifach positiv geladen. In der Folge wird es stärker abgestoßen. Die Ferrocenylgruppe entfernt sich also weiter von der Oberfläche und die Kohlenwasserstoffkette wird gestreckt. Gleichzeitig kommt es zu einer Rotation der Gruppe.

Um diese Prozesse sichtbar zu machen, benutzen wir eine Form der Spektroskopie, welche die für ein Molekül spezifischen Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslagen erkennt. Dabei werden ausschließlich Moleküle in der Nähe der Oberfläche untersucht. Bei dieser Spektroskopie wird bei der Reflexion an der Elektrodenoberfläche aus einem Laserpuls im infraroten und einem im sichtbaren Spektralbereich ein neuer Puls mit einer Wellenlänge erzeugt, die sich aus den ersten beiden ergibt. Immer wenn das Infrarotlicht und das Molekül an der Oberfläche im Takt schwingen, also resonant sind, wird das Signal besonders groß. Indem man die Messung mit vielen verschiedenen Wellenlängen im Infrarotbereich durchführt, tastet man das Schwingungsspektrum ab.

Wie stark das Signal ist, hängt aber auch von der Orientierung des Moleküls relativ zur Oberfläche sowie von seiner eigenen Geometrie ab. So ergibt eine gestreckte Kohlenwasserstoffkette ein schwächeres Signal als eine leicht verdrehte – und wir können die Anpassung des Moleküls an den Elektronensprung indirekt beobachten.

Wenn ein 1-Ferrocenylundecanthiol-Molekül ein Elektron an die Elektrode abgibt, führt dies zu einer Änderung seiner räumlichen Ausrichtung. In der von uns gewählten Vibrationspektroskopie wird dies in einer deutlichen Änderung der relativen Intensitäten der Absorptionen sichtbar.



Projektleitung: Eckart Hasselbrink, Richard Kramer Campen, Yujin Tong