

Лекция II

Перенос электрона в растворах и на межфазных границах: координата реакции и активационный барьер.

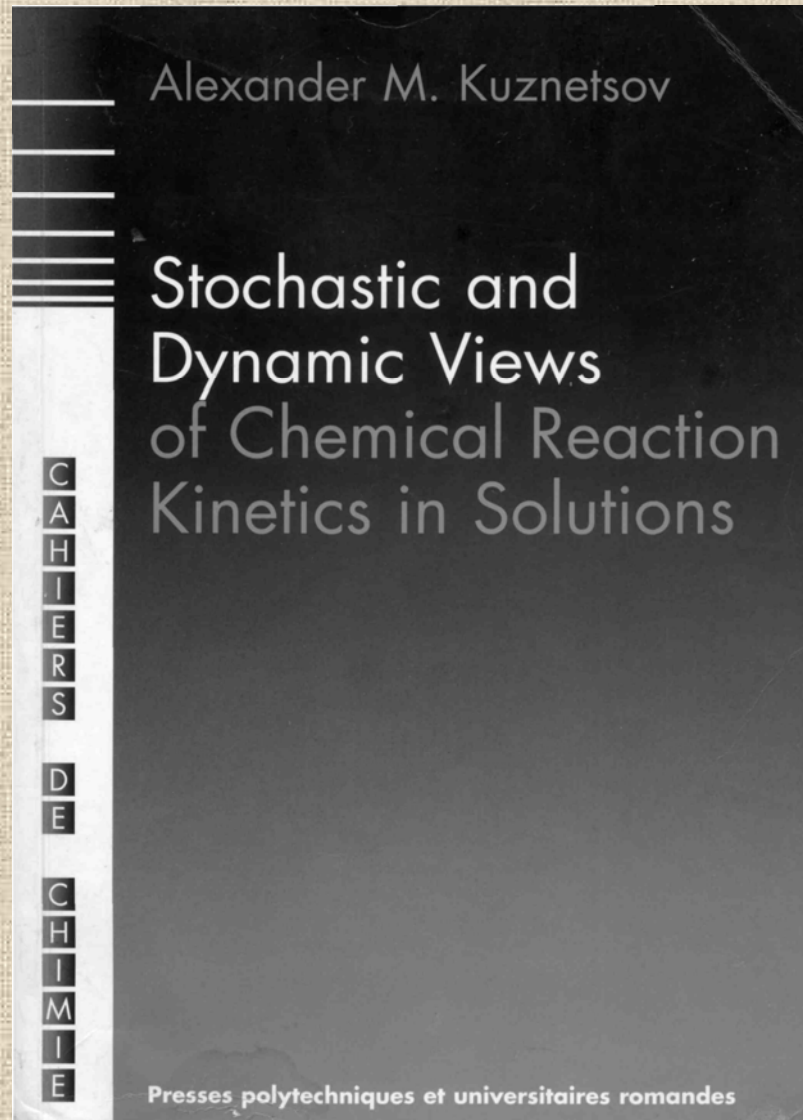
Р.Р. Назмутдинов

Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Москва, МГУ, 12.04.2012

План

1. Природа активационного барьера .
2. Координата растворителя.
3. Энергия реорганизации растворителя
4. Внутрисферная реорганизация



Грубая оценка характерного времени
релаксации электронов и протонов

$$\delta p \delta x \approx \hbar$$

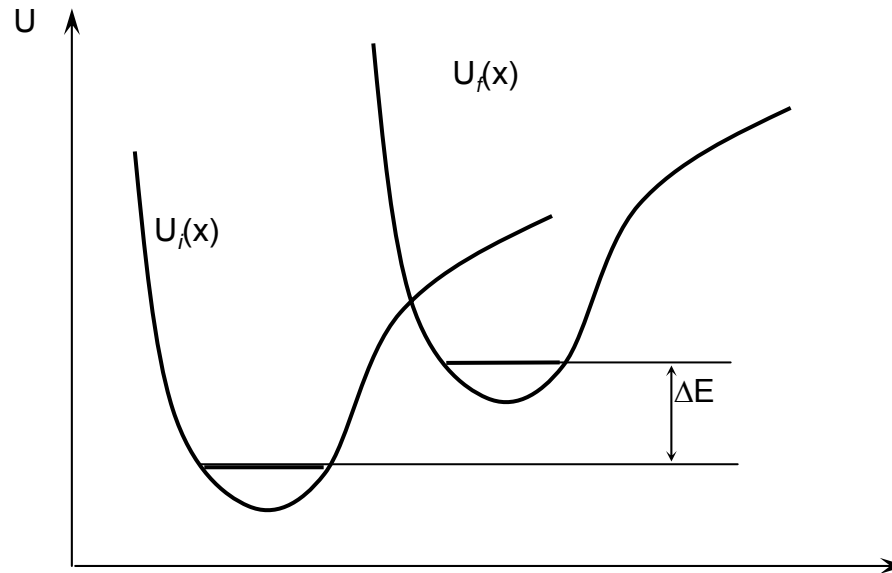
$$\delta p = m \delta v$$

$$\delta v = \frac{\delta x}{\tau^*} \quad \delta x \approx 10^{-10} \text{ м}$$

$$\tau^* \approx 10^{-16} \text{ с} \quad (\text{электрон})$$

$$\tau^* \approx 10^{-13} \text{ с} \quad (\text{протон})$$

Что замедляет реакции переноса заряда ?



$P(\tau)$ - вероятность
найти частицу
в начальном
состоянии

$$V_{if}^{(i)} = \int \psi_i U_i \psi_f d\Omega$$

$$V_{if}^{(f)} = \int \psi_i U_f \psi_f d\Omega$$

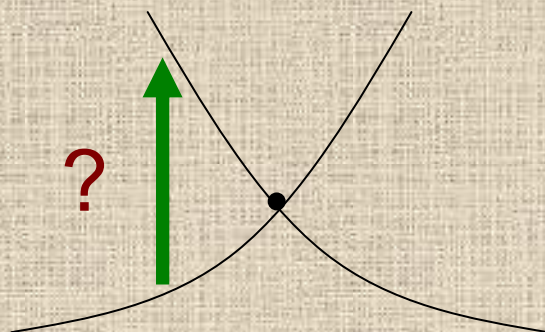
Туннелирование
наиболее вероятно
в случае
выравнивания
энергетических
уровней !

$$\Delta E = 0 \Rightarrow P(\tau) = 1 - \sin^2[\sqrt{V_{if}^{(i)} V_{if}^{(f)}} \tau]$$

$$\Delta E^2 \gg 4V_{if}^{(i)} V_{if}^{(f)} \Rightarrow P(\tau) = 1 - \frac{4V_{if}^{(i)} V_{if}^{(f)}}{\Delta E^2} \sin^2[\sqrt{V_{if}^{(i)} V_{if}^{(f)}} \tau] \approx 1$$

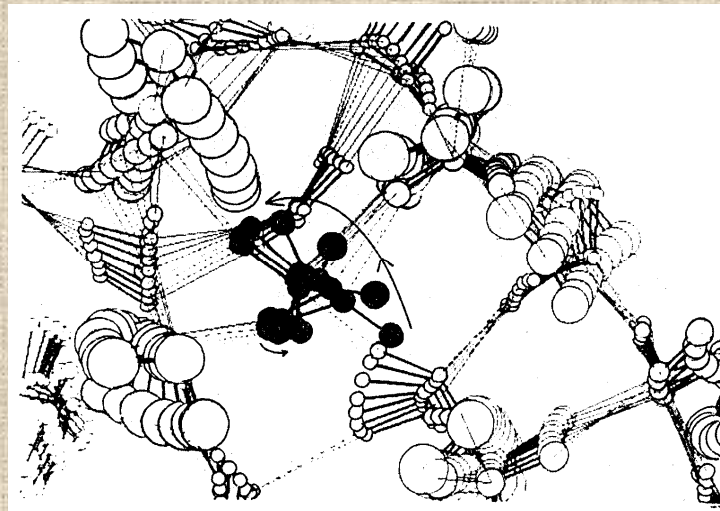
Принцип Франка-Кондона

$$U_i = U_f$$

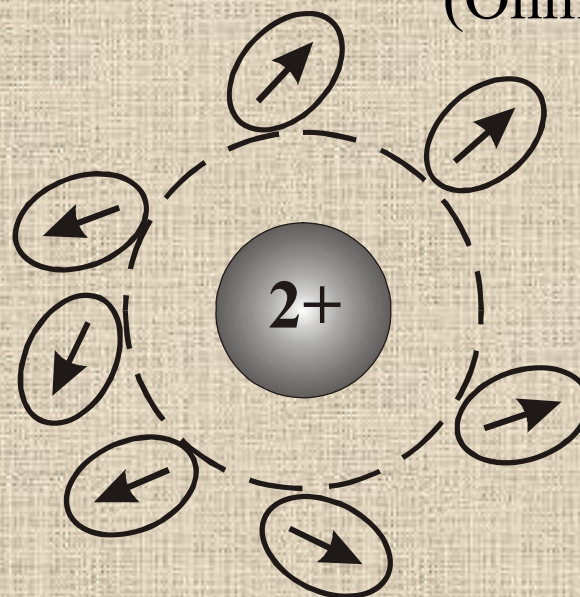
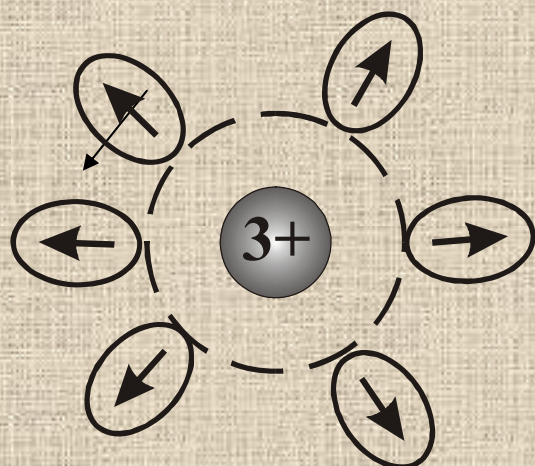


Начальное
состояние

Конечное
состояние

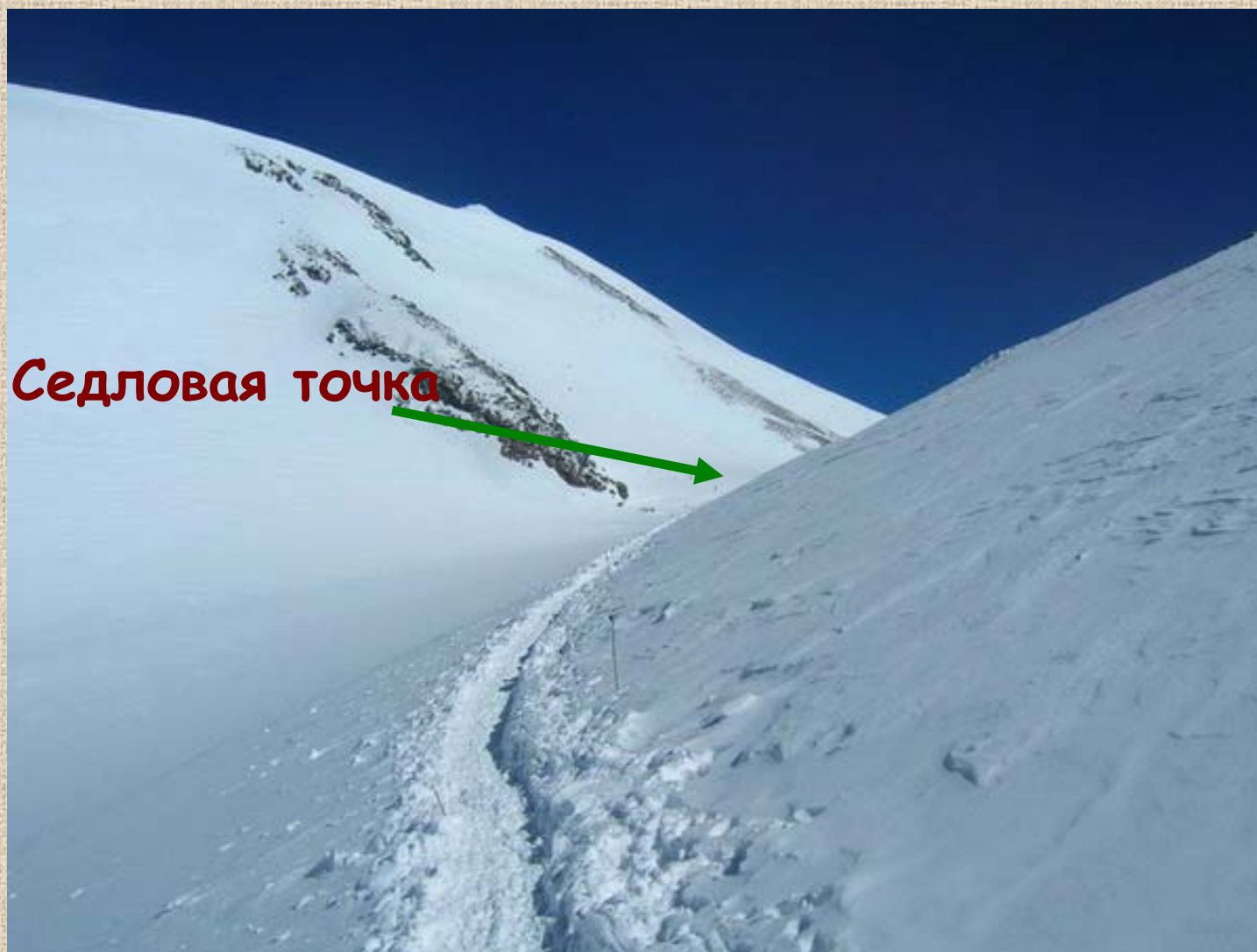


(Ohmine, 1992)



Равновесная сольватация “реагента” и “продукта”

Теория переходного состояния



Седловая точка

Трёхмерная поверхность



Преодоление барьера происходит подобно прыжку

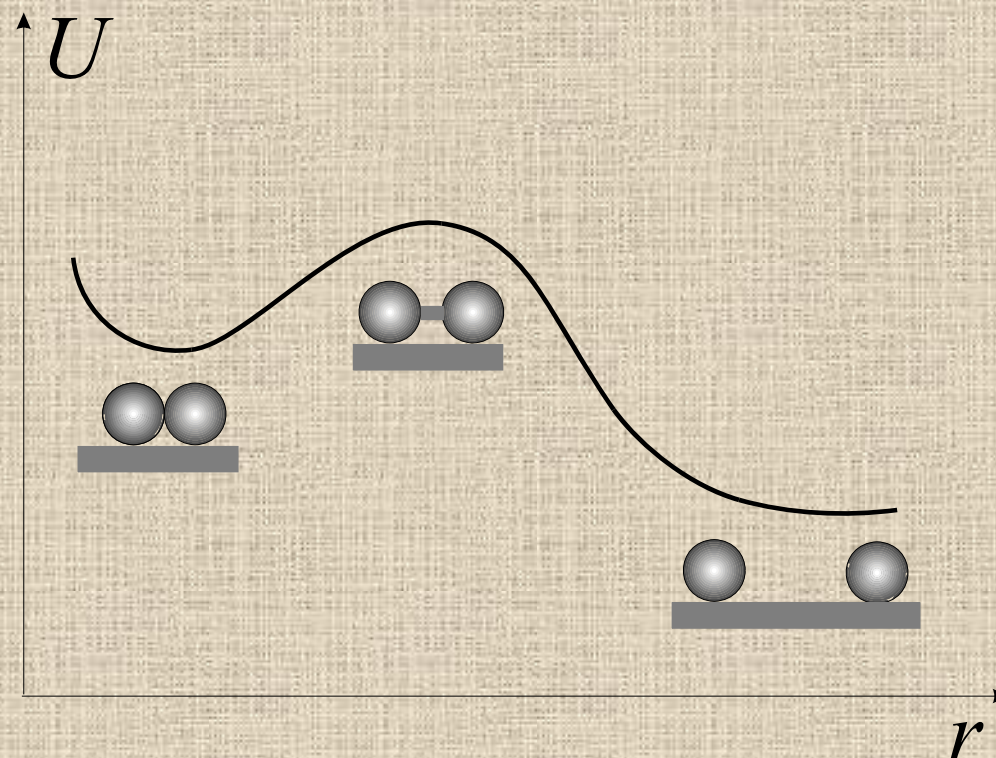
$$k = v_{eff} \exp\{-\Delta E_a / k_B T\}$$

Скорость реакции зависит от статических свойств растворителя (диэлектрических констант)

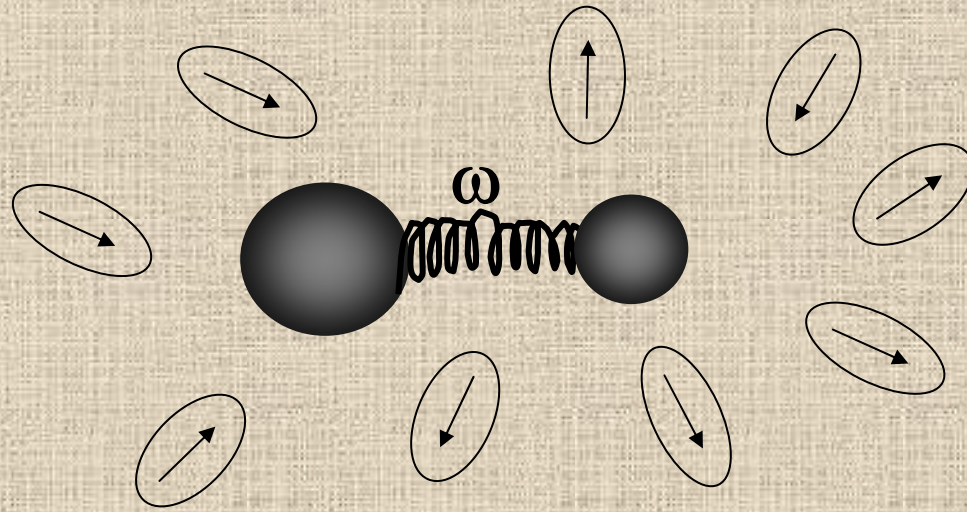
Степени свободы в реакциях переноса
заряда можно разделить на

координату растворителя

«внутрисферную» координату



Диссоциативная адсорбция двухатомной молекулы



Гармонический осциллятор

$$U(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2 \quad q = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad U(q) = \frac{\hbar\omega}{2} q^2$$

$$U_i(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{2} \sum_j \hbar\omega_j^{(i)} q_j^2 \quad U_f(q_j, \dots, q_N) = \frac{1}{2} \sum_j \hbar\omega_j^{(f)} q_j^2$$

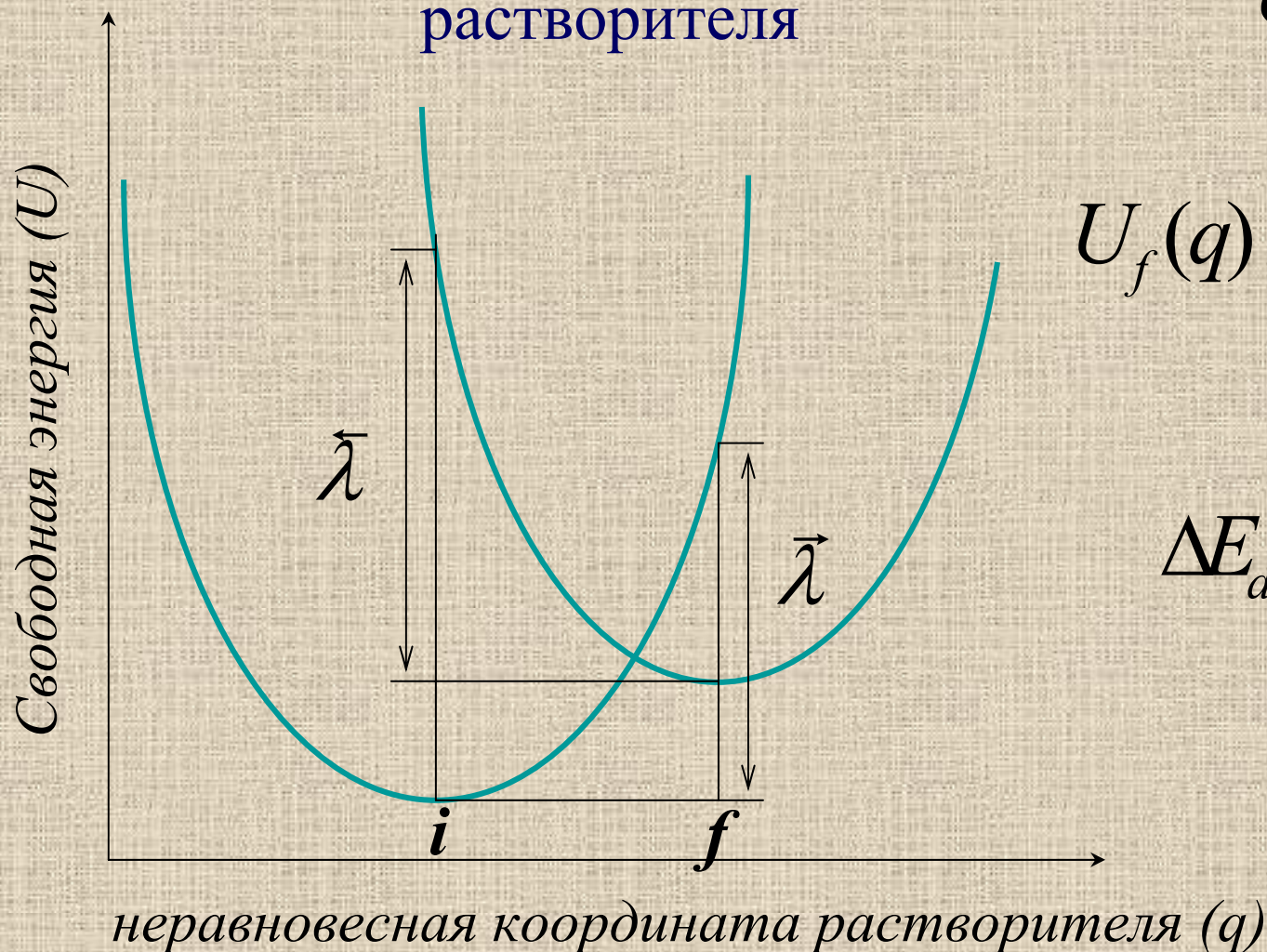
Простой способ ввести координату растворителя

λ - энергия реорганизации
растворителя

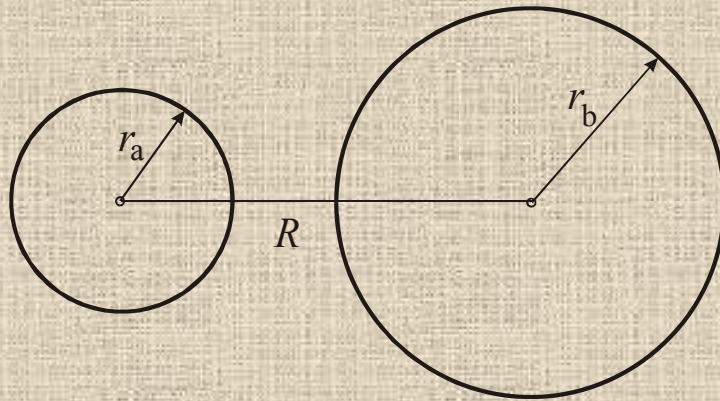
$$U_i(q) = \lambda q^2$$

$$U_f(q) = \lambda(q-1)^2 + \Delta V$$

$$\Delta E_a = \frac{(\lambda + \Delta V)^2}{4\lambda}$$



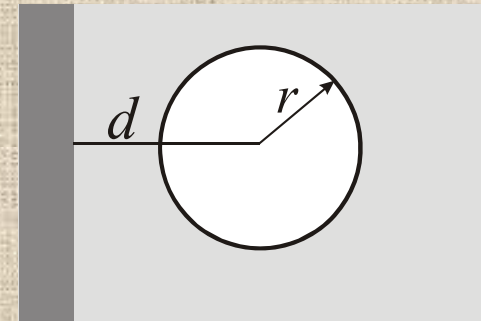
Простые “континуальные” модели



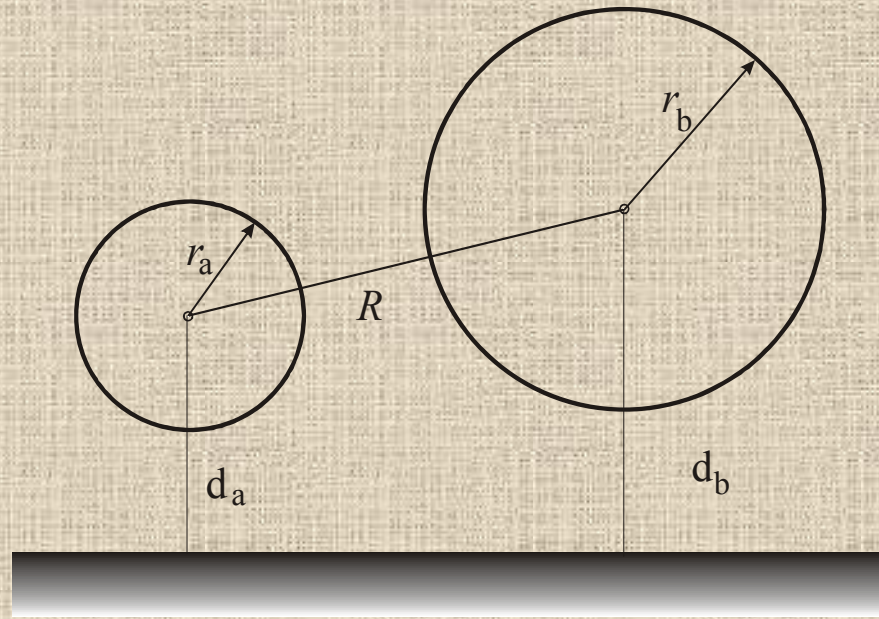
Гомогенный
перенос электрона

$$\lambda_s = (ne_0)^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}} \right) \left(\frac{1}{2r_a} + \frac{1}{2r_b} - \frac{1}{R} \right)$$

$$\lambda_s = (ne_0)^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}} \right) \left(\frac{1}{2r} - \frac{1}{4d} \right)$$



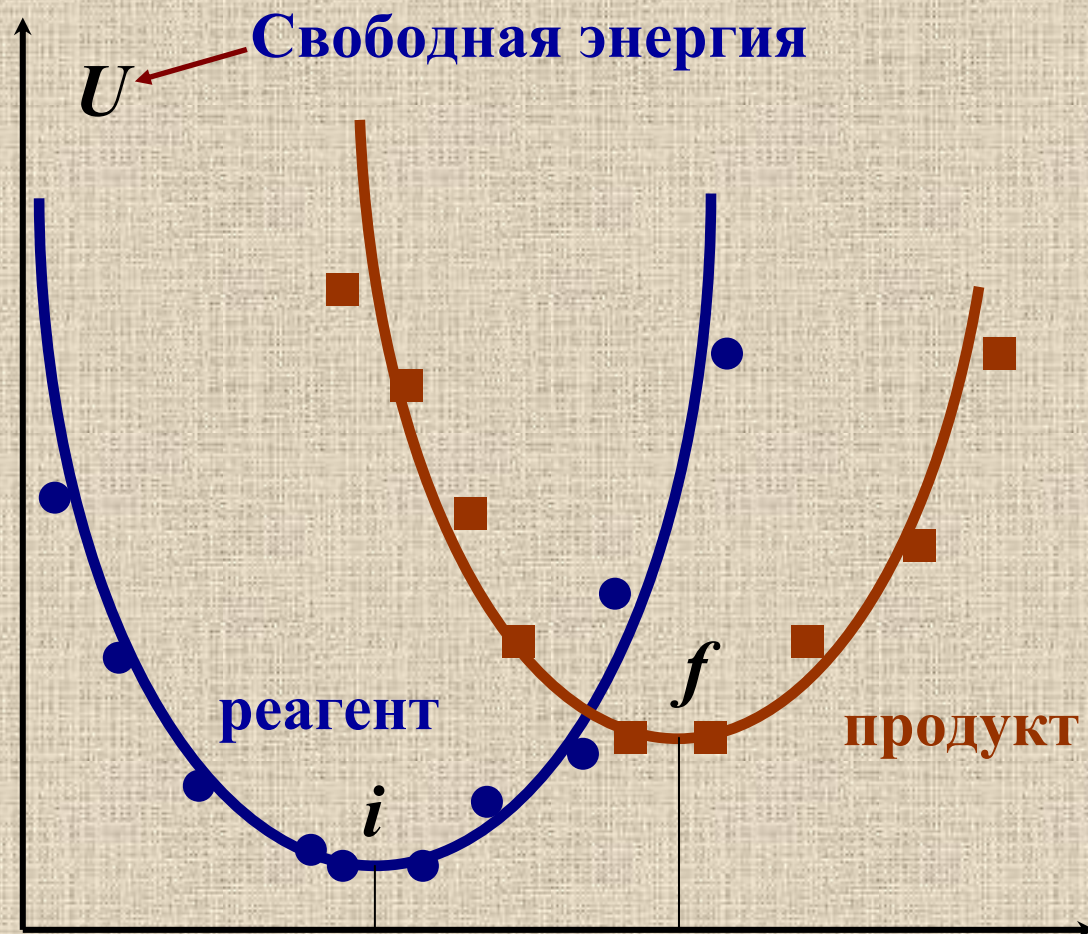
Гетерогенный перенос
электрона



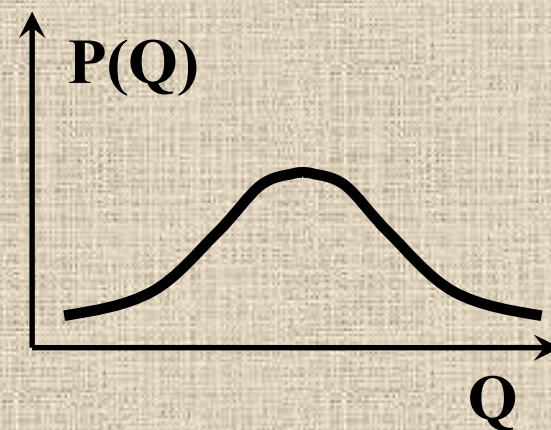
b

$$\lambda_s = (ne_0)^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}} \right) \left\{ \frac{1}{2r_a} + \frac{1}{2r_b} - \frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{R^2 + 4d_a d_b}} - \frac{1}{4d_a} - \frac{1}{4d_b} \right\}$$

Моделирование методом МД



$$U = -k_B T \ln P(Q)$$



Плотность
вероятности

Кулоновский вклад в энергию сольватации (Q)

Нерешённые проблемы

Координата растворителя vs квантовые эффекты

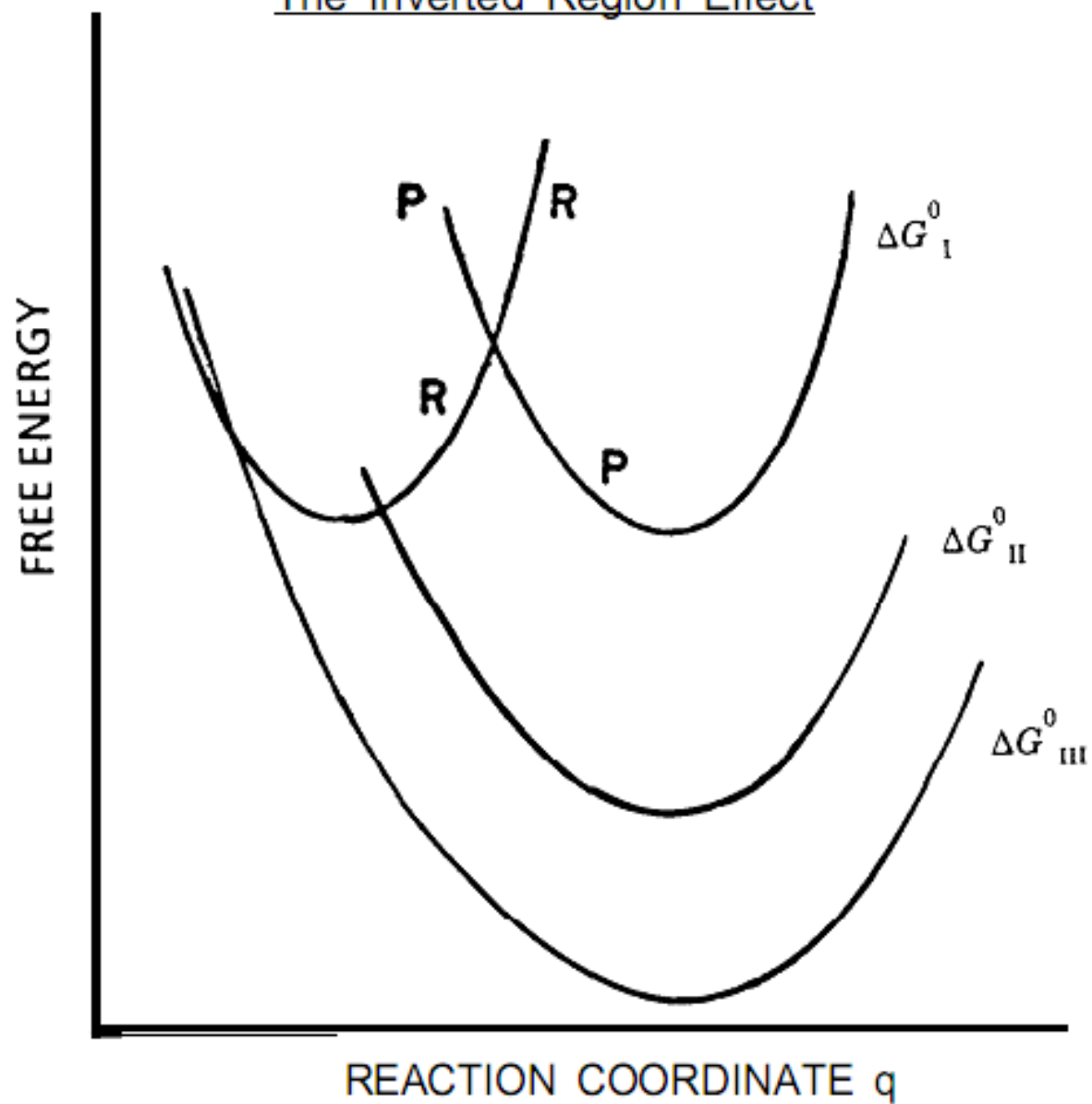
- уменьшение барьера → рост константы скорости
- туннелирование → уменьшение константы скорости

За пределами теории линейного отклика («негауссовы» флуктуации среды)

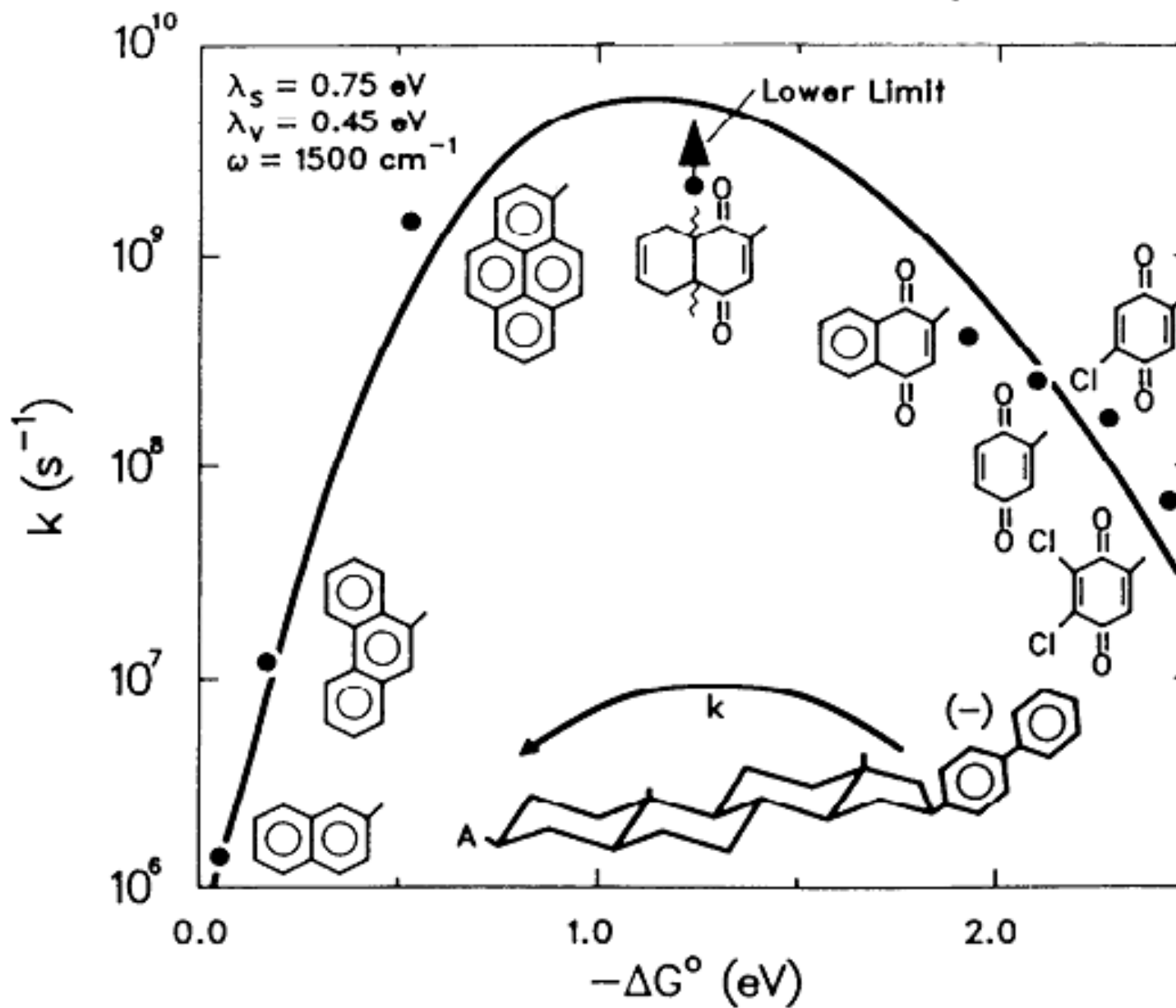
- Ферроэлектрические домены на границе раздела металлопротеин/вода
D.N. LeBard, D.V. Matyushov, PCCP, 12 (2010) 15335

Коллективная координата ионной подсистемы

The Inverted Region Effect



Experimental Confirmation of Inverted Region



Внутрисферная энергия реорганизации (λ_{in})

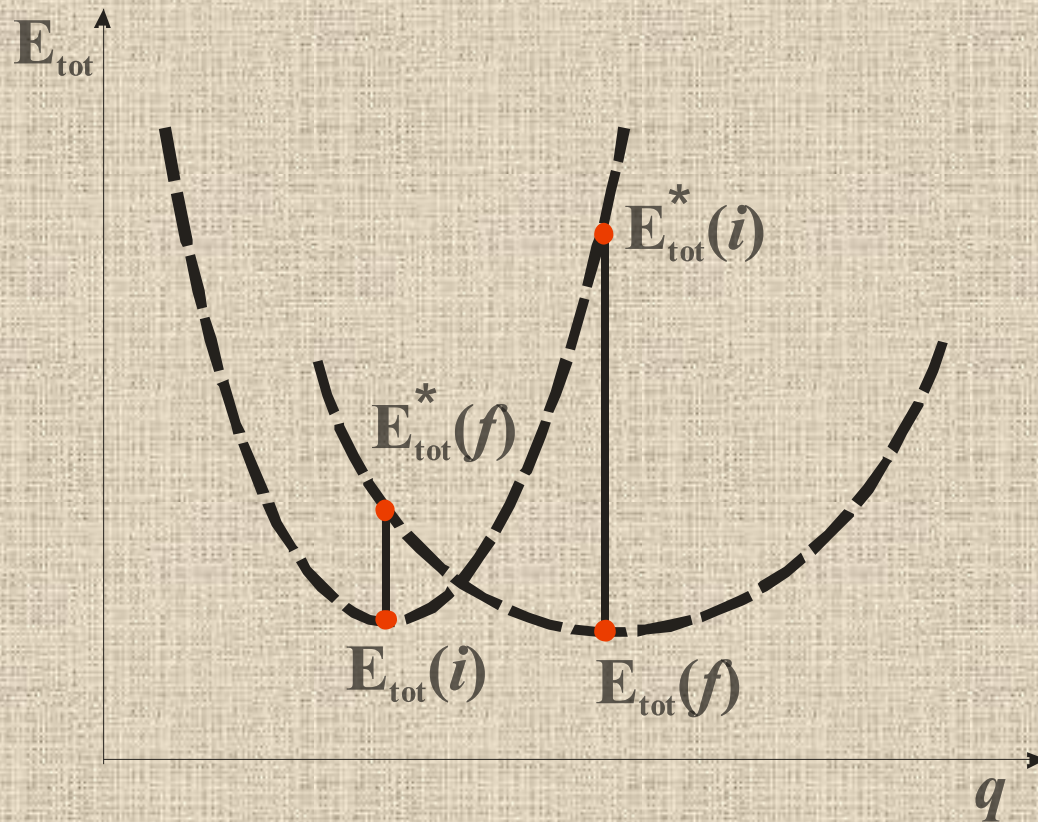
Комплексный реагент ML_4X_2 (группа симметрии D_{4h})

$$\vec{\lambda}_{in} = \vec{\lambda}_{in}(1) + \vec{\lambda}_{in}(2)$$

$$\vec{\lambda}_{in}(1) \approx w_i^2 m_X (\Delta r_X)^2$$

$$\vec{\lambda}_{in}(2) \approx 2w_i^2 m_L (\Delta r_L)^2$$

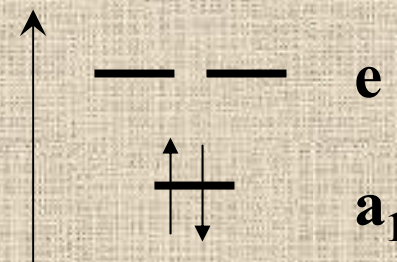
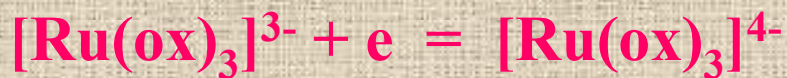
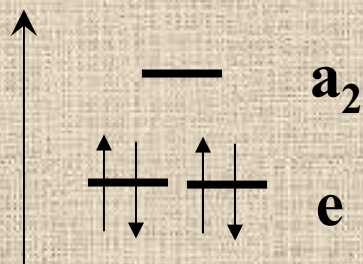
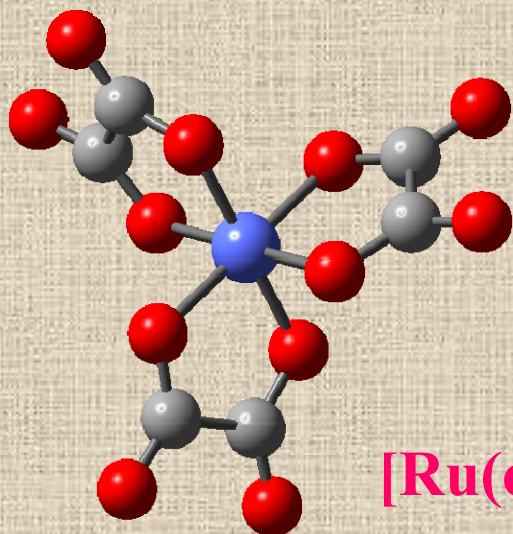
Другой способ оценки λ_{in}



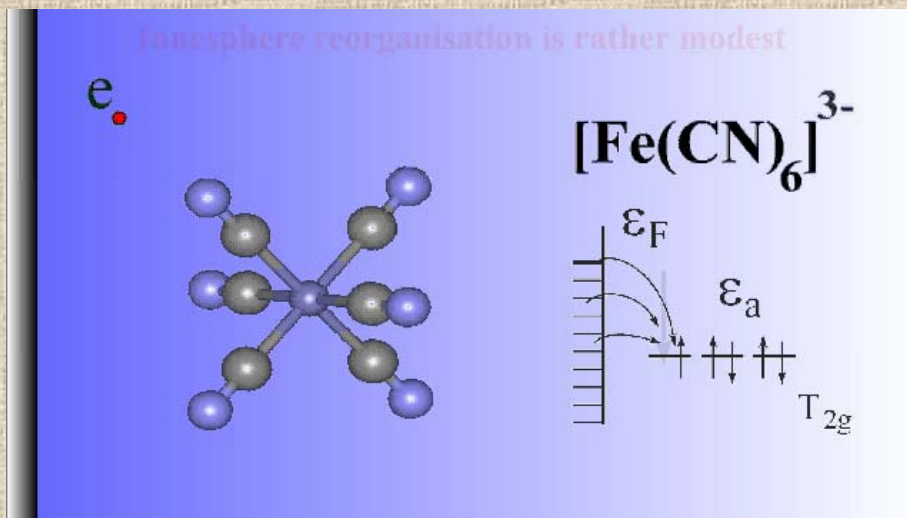
$$\vec{\lambda}_{in} = E_{tot}^*(i) - E_{tot}(i)$$

$$\vec{\lambda}_{in} = E_{tot}^*(f) - E_{tot}(f)$$

Влияние молекулярно-орбитальной структуры на реорганизацию внутренней сферы



Эффект Яна-Теллера
в восстановленной
форме



surface

Расчёт ФК барьера с учётом внутрисферной реорганизации

$$U_i(q, q_{in}) = \lambda_s q^2 + \vec{\lambda}_{in} q_{in}^2$$

$$U_f(q, q_{in}) = \lambda_s (q-1)^2 + \vec{\lambda}_{in} (q_{in}-1)^2 + \Delta V$$

$$U_{saddle} \{q, q_{in}(q)\}$$

$$U_{saddle} \{q, q_{in}(q)\} \rightarrow \min \Rightarrow q^*, q_{in}^*$$

$$\Delta E_a = U_{saddle}(q^*, q_{in}(q^*)) - U_i(q^{(0)}, q_{in}^{(0)})$$

Приближение Маркуса:

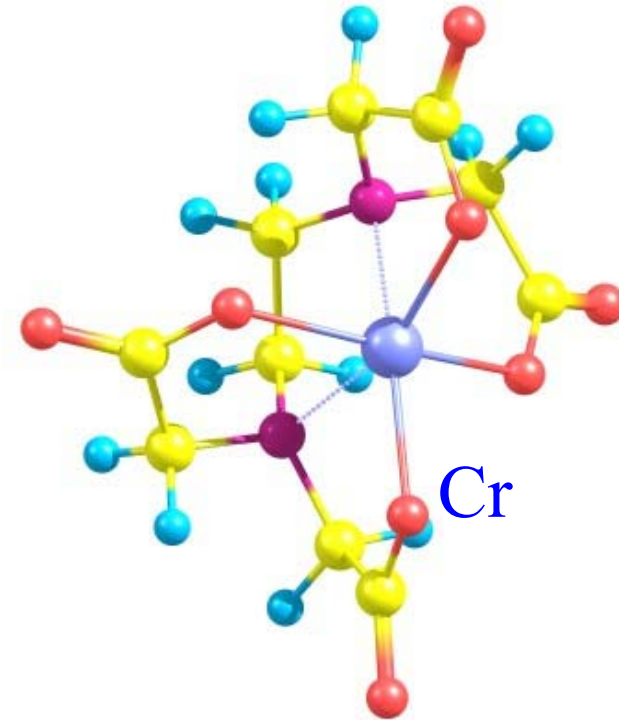
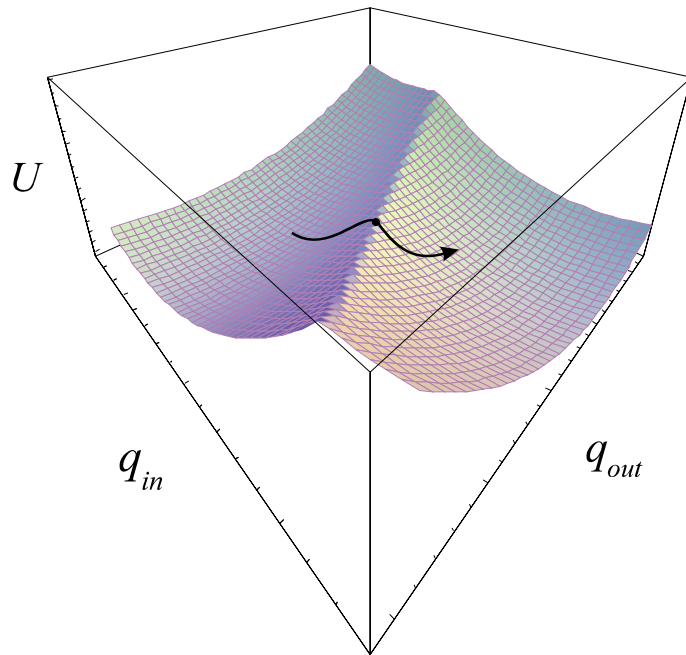
$$w_{eff} = \frac{2w_i w_f}{w_i + w_f} \Rightarrow \vec{\lambda}_{in} = \overleftarrow{\lambda}_{in} = \tilde{\lambda}_{in}$$

$$\tilde{\lambda}_{in} = \frac{4\overleftarrow{\lambda}_{in} \overrightarrow{\lambda}_{in}}{\left(\sqrt{\overleftarrow{\lambda}_{in}} + \sqrt{\overrightarrow{\lambda}_{in}}\right)^2}$$

Внутрисферная реорганизация

$$\vec{\lambda}_{in} \approx \vec{\lambda}_{in}$$

$$\lambda_{in} \approx 0.6 eV$$

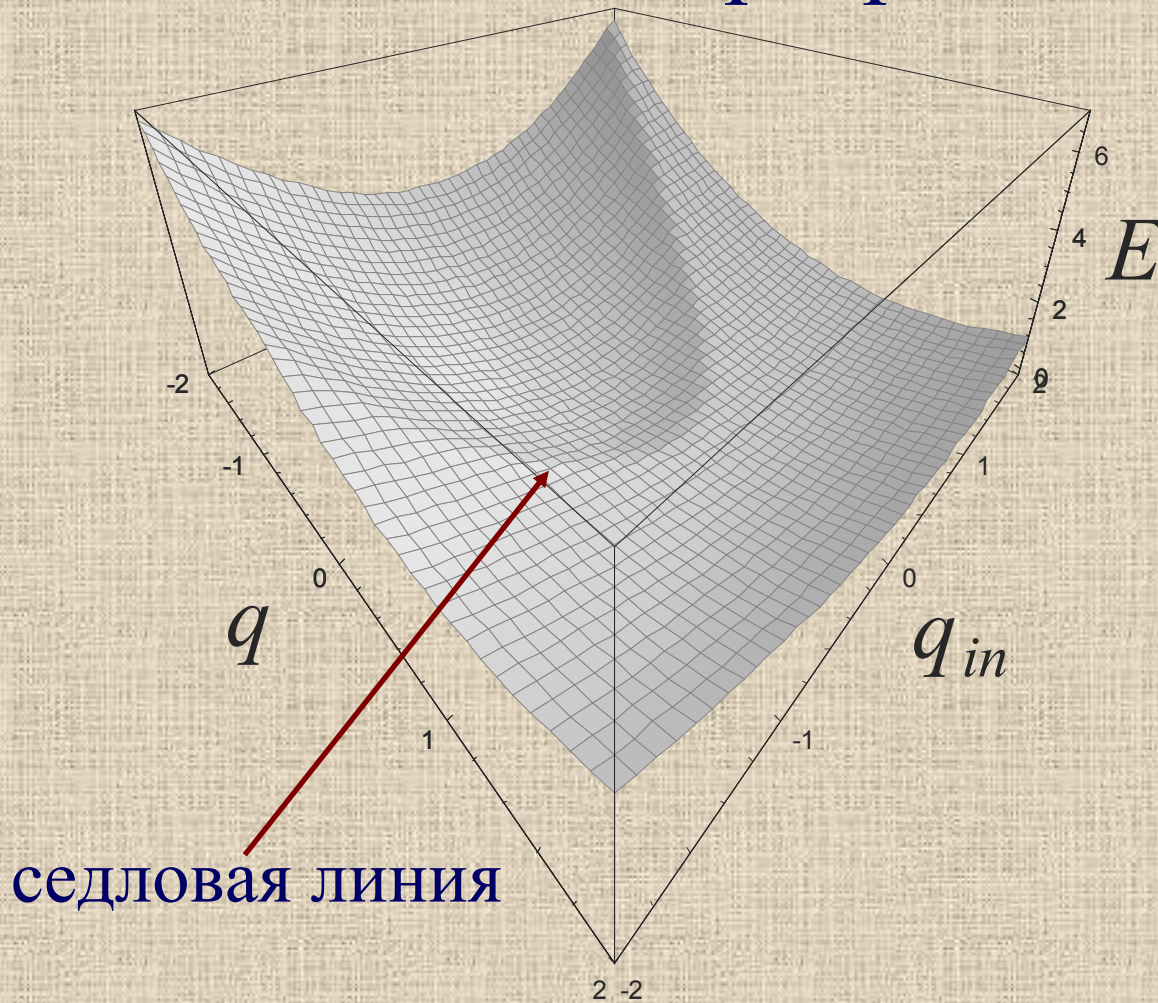


$$\Delta E_a = \frac{(\lambda_s + \lambda_{in} + \Delta I)^2}{4(\lambda_s + \lambda_{in})}$$



asym

Асимметричная внутрисферная реорганизация



$$\vec{\lambda}_{in} \neq \overleftarrow{\lambda}_{in}$$



$$\vec{\lambda}_{in} \approx 1.6 \text{ eV}$$

$$\overleftarrow{\lambda}_{in} \approx 0.9 \text{ eV}$$

exact

Точное решение

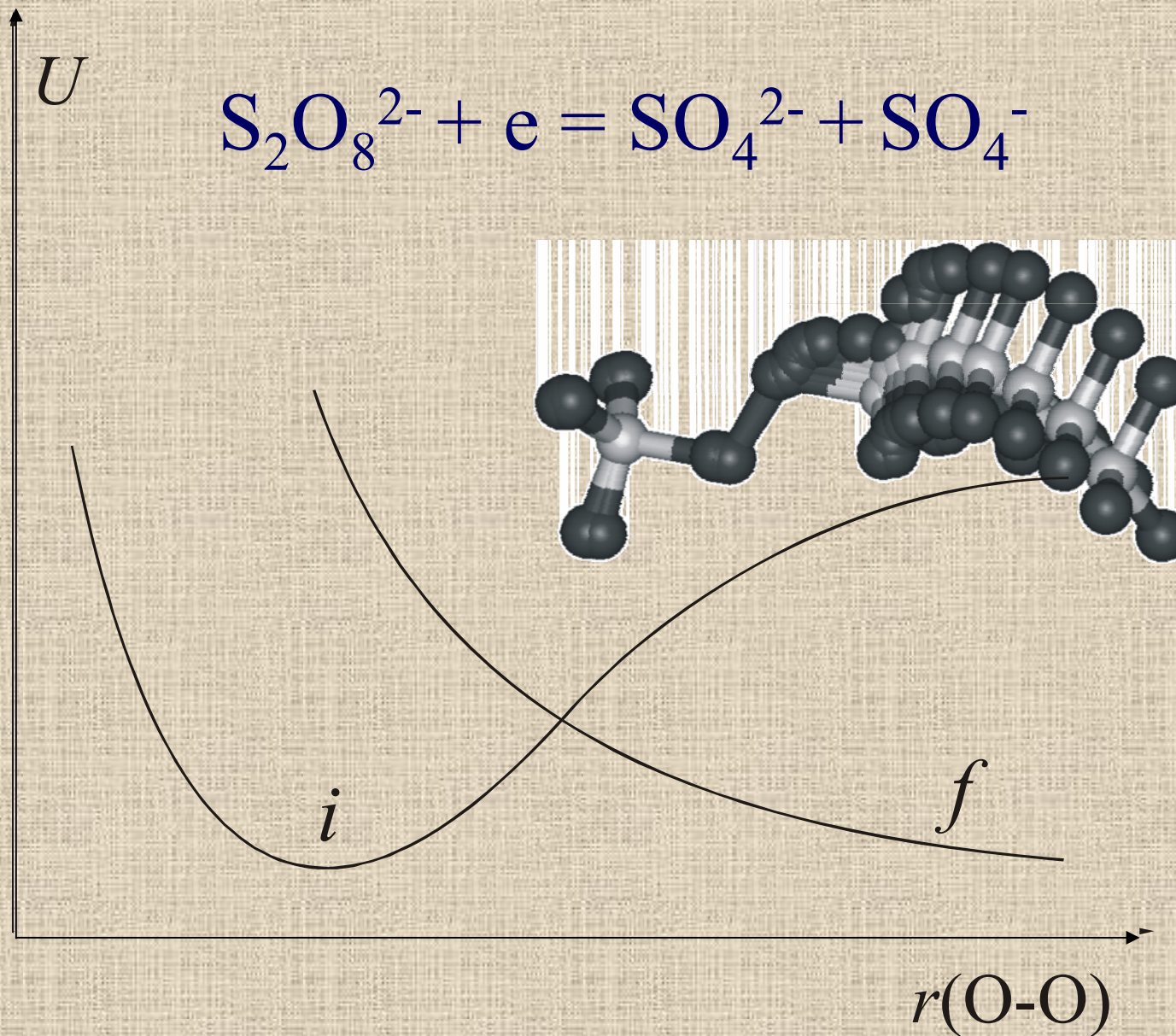
$$\Delta E_a = \theta(1-\theta) \left(\lambda_s + \frac{\nu \vec{\lambda}_{in}}{1-\theta + \nu\theta} \right) + \theta \Delta F = 0$$

$$\Delta F + \nu \vec{\lambda}_{in} \left[\frac{1-2\theta + (1-\nu)\theta^2}{(1-(1-\nu)\theta)^2} \right] + (1-2\theta)\lambda_s = 0$$

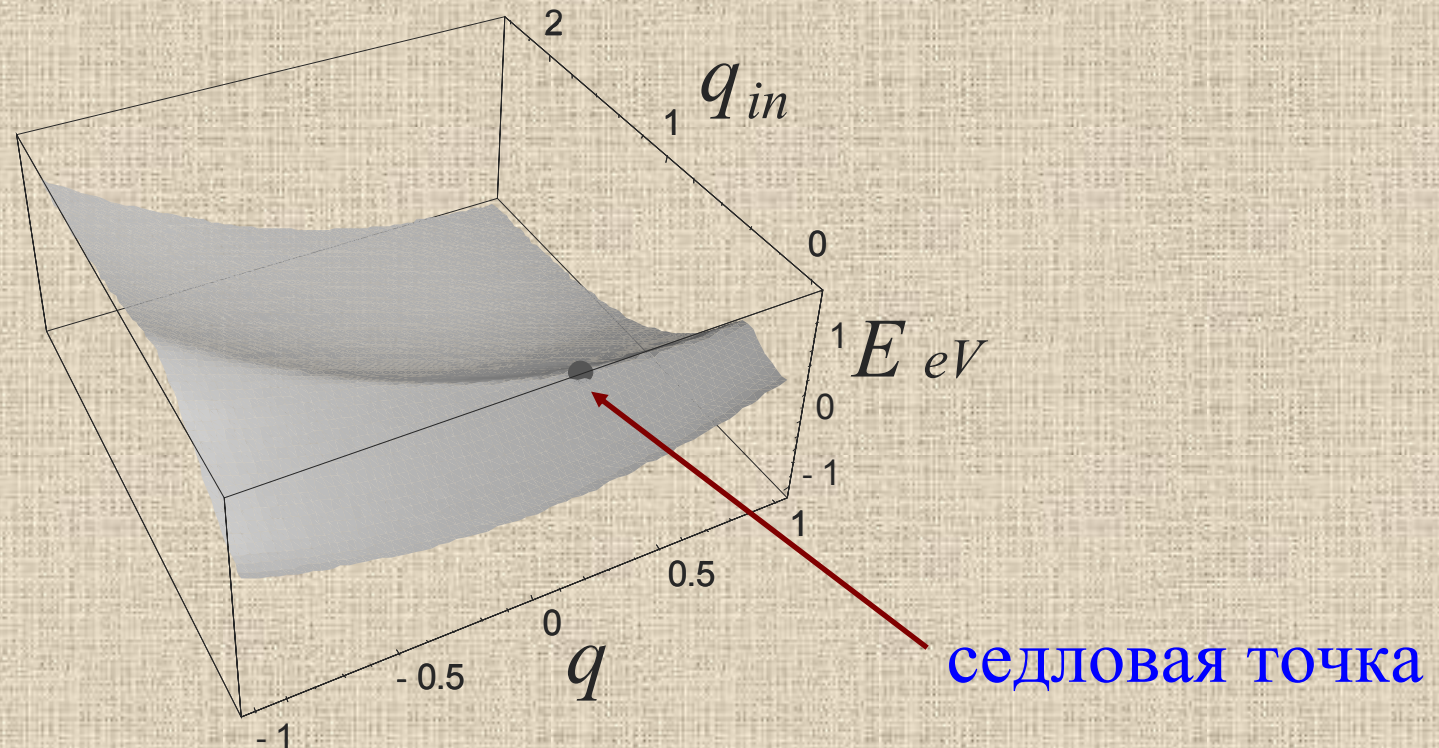
$$\nu = \frac{\vec{\lambda}_{in}}{\lambda_s}$$

G.A. Tsirlina, Yu.I. Kharkats, R.R. Nazmutdinov,
O.A. Petrii, J.Electroanal. Chem. 1998.

Перенос электрона с разрывом химической связи



Трёхмерная поверхность свободной энергии



$$U_i(q, r) = \lambda_s q^2 + E_i(r)$$

$$U_f(q, r) = \lambda_s (q-1)^2 + E_f(r) + \Delta N$$