

Лекция IV

Эффекты динамики растворителя в реакциях переноса электрона в конденсированных средах

Р.Р. Назмутдинов

Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Москва, МГУ, 19.04.2012

План

- 1. Происхождение эффектов динамики растворителя и их последствия.*
- 2. Основные принципы стохастического подхода. Задача Крамерса (стационарный случай).*
- 3. Динамика растворителя с учётом реорганизации внутримолекулярных мод.*
- 4. Компьютерный эксперимент: броуновская молекулярная динамика и метода «виртуального» термостата.*
- 5. Описание растворителя с использованием нескольких мод – новые перспективы.*



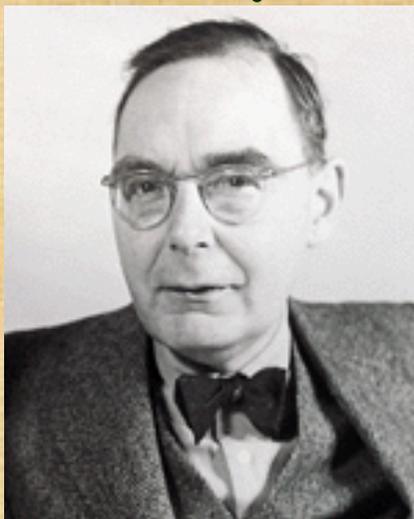
Преодоление барьера происходит подобно прыжку

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

Скорость реакции зависит от статических свойств растворителя (диэлектрических констант)

kram

Стохастическая теория



Н. А. Kramers

(впервые рассмотрел движение по координате реакции как броуновское движение)



Л. Д. Зусман

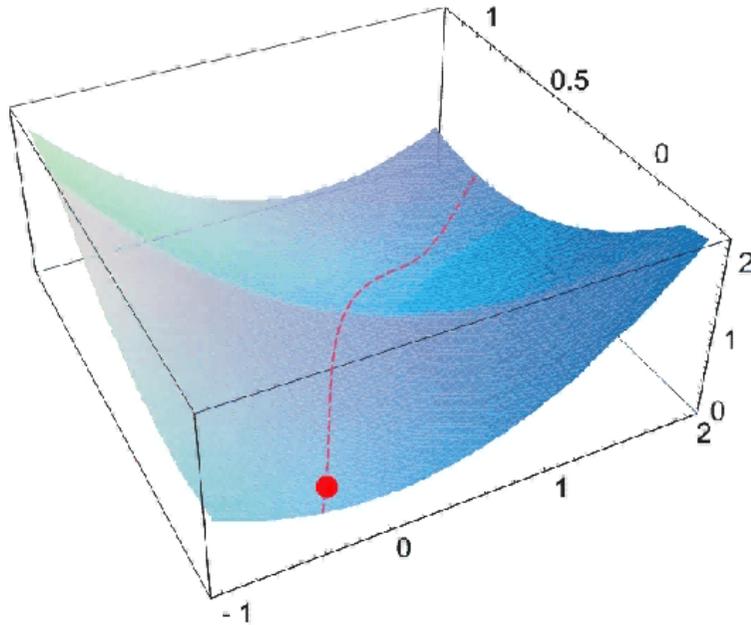
(обобщил теорию Крамерса на реакции переноса электрона)

Скорость реакции зависит от статических и динамических свойств растворителя (трение, вязкость)



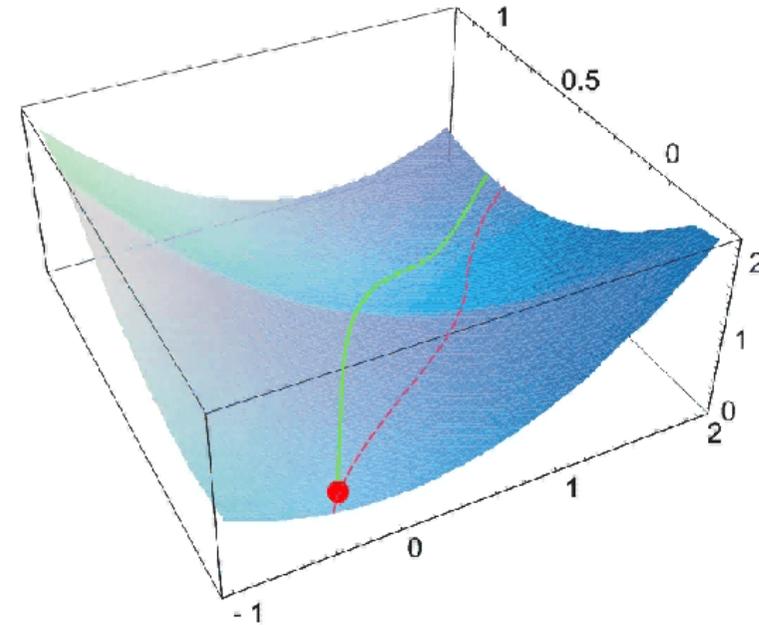
В рамках стохастической теории преодоление активационного барьера больше напоминает карабканье со случайными срывами вниз... *effects*

Эффекты динамики растворителя



Предсказание теории переходного состояния

- варьирование вязкости растворителя может вызвать изменение скорости реакции на несколько порядков
- наблюдается отклонение пути реакции от седловой точки
- наиболее сильно динамический эффект растворителя проявляется в **адиабатическом пределе** переноса электрона



Возможный прогноз стохастической теории

Некоторые определения:

Находятся из решения
диффузионного уравнения

$P_{i(f)}(q, \tau)$ - неравновесная плотность вероятности
найти реагент в начальном (конечном)
состоянии.

Коэффициент диффузии (D):

$$D = \frac{k_B T}{\xi m} \quad \text{- диффузия в реальном пространстве}$$

$$D = \frac{k_B T}{2\lambda_s \tau_L} \quad \text{- диффузионное движение вдоль координаты растворителя}$$

эффективное время релаксации растворителя

Уравнение Смолуховского:

$$\frac{dP_i(q, \tau)}{d\tau} = D \frac{\partial}{\partial q} \left\{ \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{k_B T} \frac{dU(q)}{dq} \right\} P_i(q, \tau)$$

Стационарный случай:

H.A. Kramers, *Physica*, 7 (1940) 284-304.

$$\tau_L \gg \frac{1}{v_{eff}} \longrightarrow \frac{dP_i(q, \tau)}{d\tau} = 0$$

$$J(q) = D \frac{\partial P_i(q)}{\partial q} + \frac{1}{k_B T} \frac{dU(q)}{dq} P_i(q)$$

ПОТОК

$$k = - \int_0^1 J(q) dq = \int_1^0 J(q) dq$$

константа скорости

cont

$$J(q) = D \exp \left[-\frac{U(q)}{k_B T} \right] \frac{\partial}{\partial q} \left(P_i(q) \exp \left[\frac{U(q)}{k_B T} \right] \right)$$

$$J(q) = D \frac{\frac{\partial}{\partial q} \left(P_i(q) \exp \left[\frac{U(q)}{k_B T} \right] \right)}{\exp \left[\frac{U(q)}{k_B T} \right]}$$

**Равновесная нормированная
функция распределения**



$$P_i(q) = \sqrt{\frac{\lambda_s}{\pi k_B T}} \exp \left[-\frac{\lambda_s q^2}{k_B T} \right]$$

$$k \approx 2D \sqrt{\frac{\lambda_s}{\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right] \approx \frac{k_B T}{\lambda_s \tau_L} \sqrt{\frac{\lambda_s}{\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right]$$

$$k \approx \frac{1}{\tau_L} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi \lambda_s}} \exp\left[-\frac{(\lambda_s + \Delta I)^2}{4 \lambda_s k_B T}\right]$$

Table 1 Dielectric properties of solvents at 293 K ^{G11}

Solvent	τ_D , ps	τ_L , ps	ϵ_0	ϵ_∞
Acetone	3.3	0.3	20.9	1.9
Acetonitrile	4.3	0.25	35.9	2.0
Benzonitrile	8.0	1.2	25.6	3.85
Dimethyl- formamide	11.0	1.3	36.7	4.5
Tris(dimethylamino)- phosphoric acid	81	9.0	29.3	3.3
Methanol	48	3.3	33.7	5.6
N-Methyl- pyrrolidone-(2)	21	2.5	34.1	4.06
Propylen- carbonate	49.3	3.4	66.5	4.6
Propionitrile	5.4	0.35	28.9	1.9
Pyridine	7.27	1.2	13.55	2.3

sugar

Как в экспериментах варьируется вязкость растворов ?

Одна из областей применения сиропа

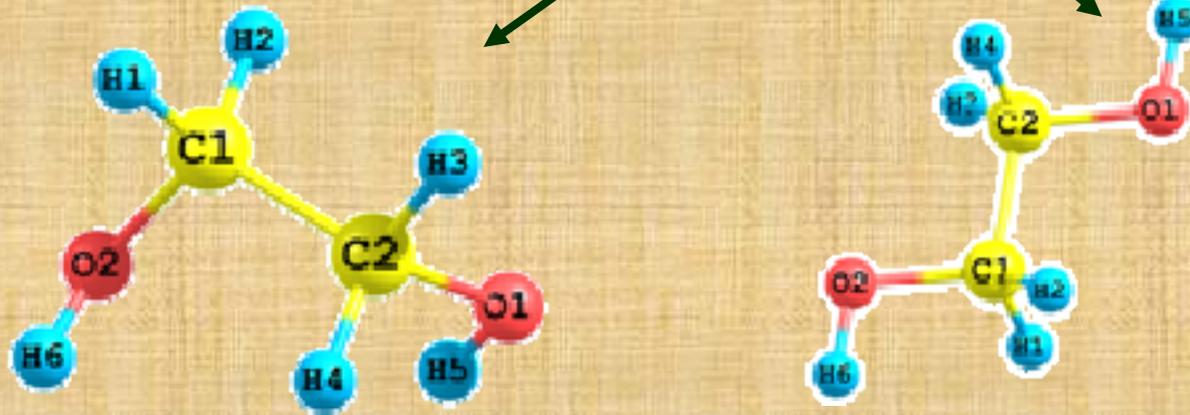


Растворы сахарозы и глюкозы имеют «недебаевскую» природу:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_C}{1 + (i\omega\tau_C)^\alpha} + \frac{\Delta\varepsilon_D}{1 + i\omega\tau_D}$$

Другой пример:

смеси вода-этиленгликоль (EG)



Диэлектрический спектр смесей вода-EG:

$$\varepsilon(\nu) = \frac{\Delta\varepsilon_1}{1+i2\nu\tau_1} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1+i2\nu\tau_2} + \frac{\Delta\varepsilon_3}{1+i2\nu\tau_3} + \varepsilon_\infty$$

“трёх-дебаевская форма”

*Диффузия в трёхмерном пространстве
координат растворителя (q_1) и внутренней
сферы (q_2); прямая реакция.*

$$U_i(q_1, q_2) = \lambda_s q_1^2 + \lambda_{in} q_2^2; \quad U_f(q_1, q_2) = \lambda_s (q_1 - 1)^2 + \lambda_{in} (q_2 - 1)^2 + \Delta U$$

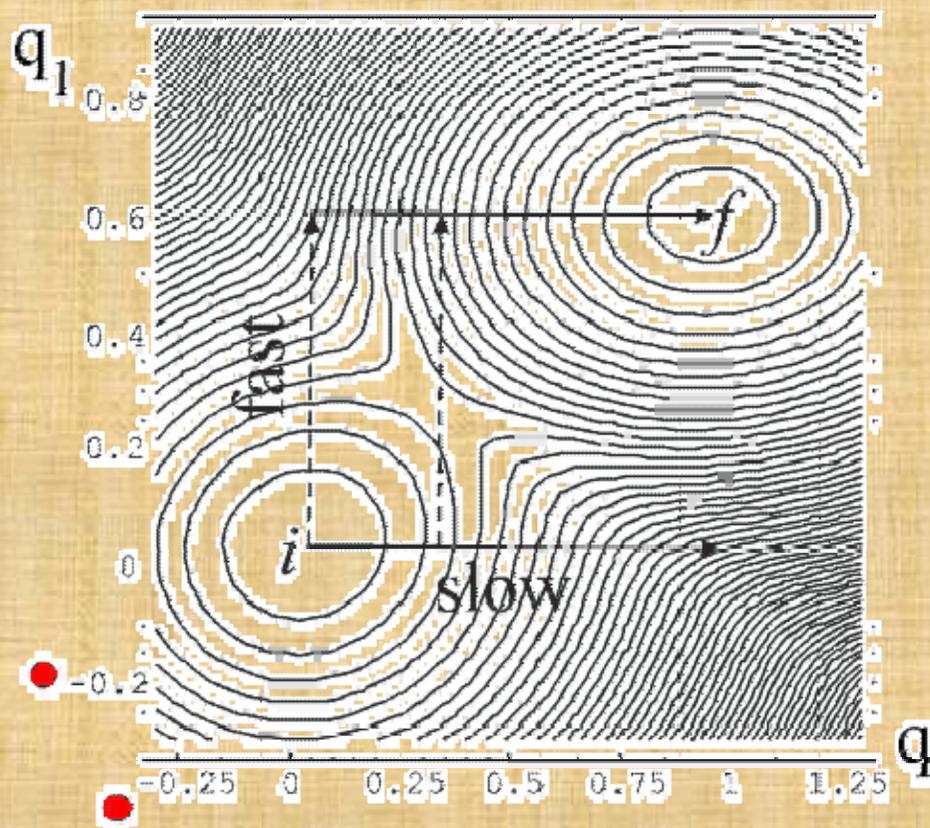
$$\frac{\partial P(q_1, q_2; \tau)}{\partial \tau} = \text{div } \vec{j} \quad \vec{j} = (j_{solv}, j_{in})$$

$$j_{solv} = D_1 \left[\frac{\partial P(q_1, q_2; \tau)}{\partial q_1} + \frac{1}{k_B T} P(q_1, q_2; \tau) \frac{\partial U(q_1, q_2)}{\partial q_1} \right]$$

$$j_{in} = D_2 \left[\frac{\partial P(q_1, q_2; \tau)}{\partial q_2} + \frac{1}{k_B T} P(q_1, q_2; \tau) \frac{\partial U(q_1, q_2)}{\partial q_2} \right]$$

in fast

Важное упрощение: диффузионное движение происходит только по координате растворителя !



Адиабатическая поверхность
свободной энергии реакции $E(q, q_1)$

q - коллективная координата
растворителя (медленная)

q_1 - внутримолекулярная
координата (быстрая)

Ключевым понятием
является **неравновесная**
функция распределения P

$P_i(q, \tau)$ и $P_f(q, \tau)$ – плотности
вероятности найти реагент
в начальном (**i**) и конечном
(**f**) состоянии.

М. Я. Овчиникова, Теор. exper. химия, 17 (1982) 507.

$$\frac{d}{d\tau} P_i(q, \tau) = D \frac{\partial}{\partial q} \left\{ \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{k_B T} \frac{d}{dq} U(q) \right\} P_i(q, \tau) - k_{if}(q) P_i(q, \tau) + k_{fi}(q) P_f(q, \tau)$$

$$\frac{d}{d\tau} P_f(q, \tau) = D \frac{\partial}{\partial q} \left\{ \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{k_B T} \frac{d}{dq} U(q) \right\} P_f(q, \tau) - k_{fi}(q) P_f(q, \tau) + k_{if}(q) P_i(q, \tau)$$

$$U(q) = E(q, 0);$$

D – коэффициент диффузии;

$k_{if}(q)$ и $k_{fi}(q)$ – «сток» и «источник»

(аррениусовские факторы).

H. Sumi and R. Marcus

J. Chem. Phys. 84 (1985) 4894.

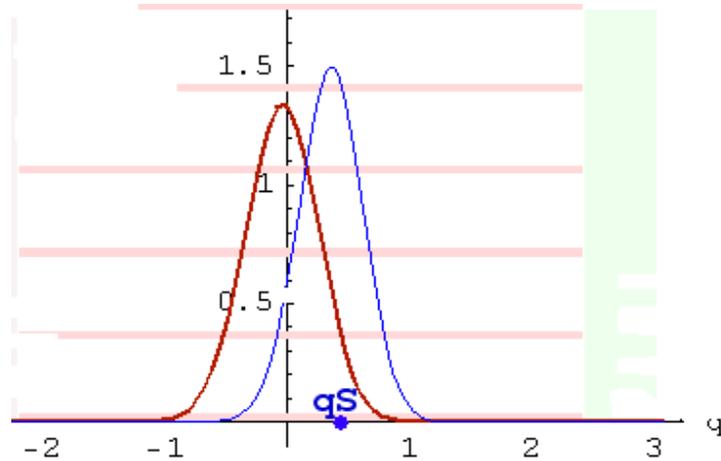
Главное допущение: $k_{fi} \ll 1$

$$\frac{d}{d\tau} P_i(q, \tau) = D \frac{\partial}{\partial q} \left\{ \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{k_B T} \frac{d}{dq} U(q) \right\} P_i(q, \tau) - k_{if}(q) P_i(q, \tau)$$

Уравнение Смолуховского со «стоком»

$$D = \frac{k_B T}{2\lambda_s \tau_L} \quad k_{in} = \nu_{in} \exp\{-\Delta E^*(q)/kT\} \quad \nu_{in} \approx 10^{13} \text{ c}^{-1}$$
$$\Delta E^*(q) = E(q, q_{\text{saddle}}^*(q)) - E(q, 0)$$

Как рассчитать константу скорости (k) ?



Простейшее поведение
зависимости $P^*(q)$ (красн.) и
реакционного «окна»,
 $k_{if}(q)P^*(q)$ (синяя линия)

ненормированное решение
уравнения !

$$k = 1 / \int_0^{\infty} \int_{q_L}^{q_R} P_i(q, \tau) d\tau dq = 1 / \int_{q_L}^{q_R} P^*(q) dq$$

$$P^*(q) = \int_0^{\infty} P(q, \tau) d\tau$$

Другой способ:
(H.Sumí,R.Markus)

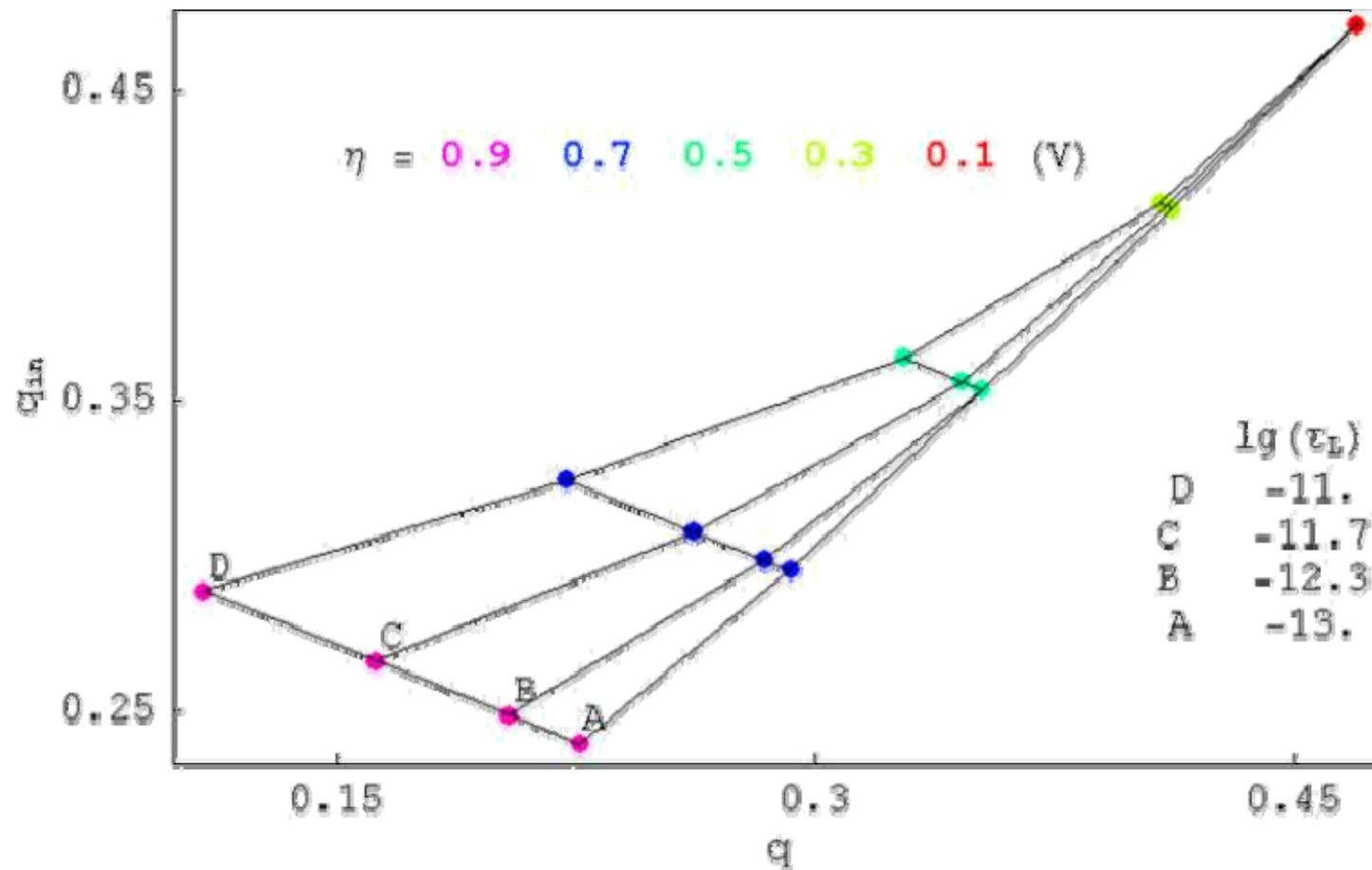
$$k = \frac{\int_{q_L}^{q_R} P^*(q) dq}{\int_{q_L}^{q_R} \tau P(q, \tau) dq}$$

avoidance

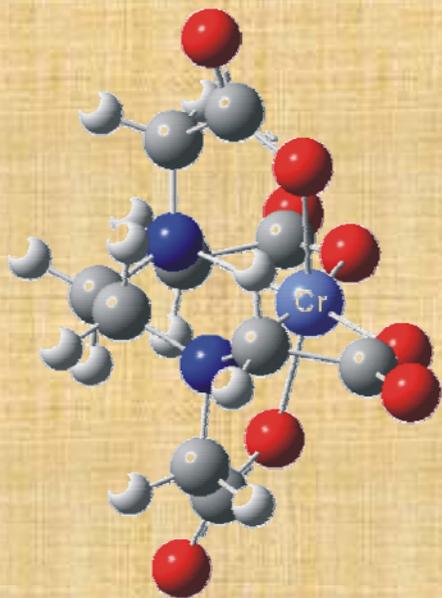
Отклонение от седловой точки

Координаты эффективного барьера активации (q , q_{in}), рассчитанные с использованием модели Суми-Маркуса.

$$\lambda_s = 0.5 \text{ eV}, \lambda_{in} = 1.2 \text{ eV}$$

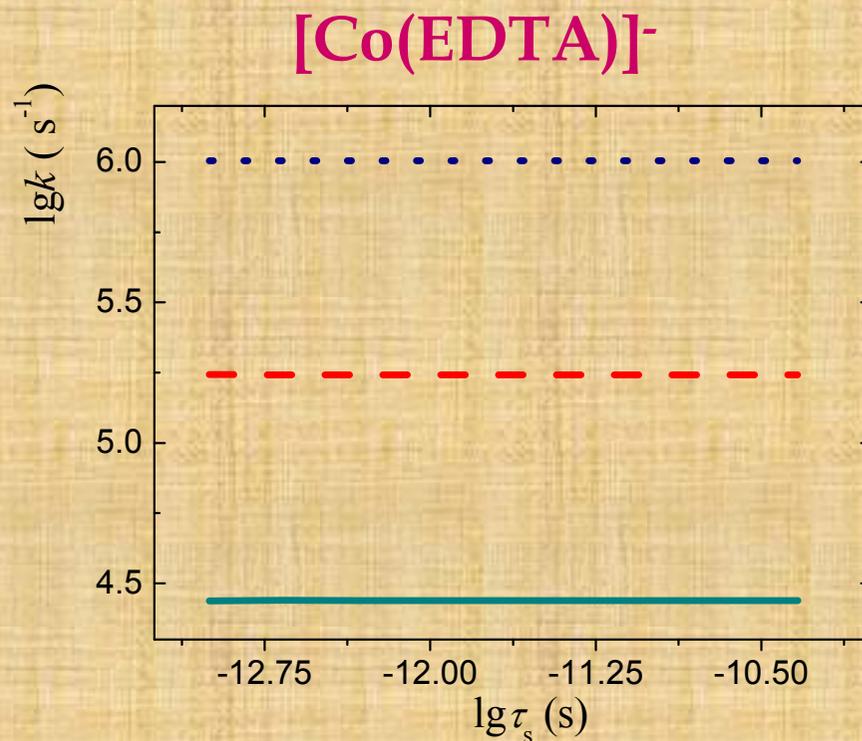
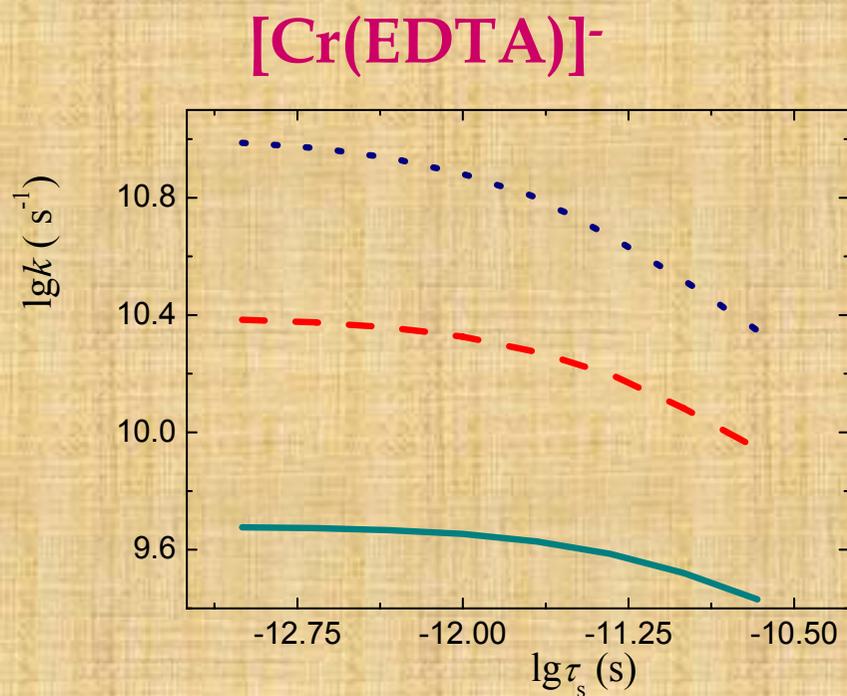


Внутримолекулярная энергия реорганизации (λ_{in} / эВ),
 рассчитанная для реакций восстановления комплексов
 $[\text{Cr}(\text{EDTA})]^-$ and $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$



Redox pair	$\vec{\lambda}_{in}$	$\hat{\lambda}_{in}$	$\tilde{\lambda}_{in}$
$[\text{Cr}(\text{EDTA})]^{-/2-}$	0.66	0.6	0.63
$[\text{Co}(\text{EDTA})]^{-/2-}$	1.79	1.93	1.86

Внутрисферная энергия реорганизации для $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ значительно
 больше по сравнению с $[\text{Cr}(\text{EDTA})]^-$



Зависимости $\log k_s$ vs. $\log \tau_s$, построенные для реакций электрохимического восстановления [Cr(EDTA)]⁻ и [Co(EDTA)]⁻ $\lambda_s = 0.3$ эВ; $\eta = 0.1$ V (solid); $\eta = 0.2$ V (dashed); $\eta = 0.3$ V (dotted).

Для Co(EDTA)⁻ эффекты динамики растворителя практически не проявляются

Ланжевеновская (броуновская) молекулярная динамика

$$\frac{d^2 z}{d\tau^2} = -\frac{1}{m} \frac{\partial U(z)}{\partial x} - \xi \frac{dz}{d\tau} + \frac{1}{m} F_{rand}(\tau)$$

коэффициент трения

«случайная» сила



P. Langevin

$$\langle F_{rand}(0), F_{rand}(\tau) \rangle = A\delta(\tau)$$

$$A = k_B T \xi m$$

дельта-функция

Практическая реализация:

Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids,
Clarendon Press, Oxford, 1987

$$z(\tau + \delta\tau) = z(\tau) + c_1 \delta\tau v(\tau) + c_2 \delta\tau^2 a(\tau) + \delta z_{rand}$$

шаг интегрирования

ускорение

$$v(\tau + \delta\tau) = c_0 v(\tau) + c_1 \delta\tau a(\tau) + \delta v_{rand}$$

скорость

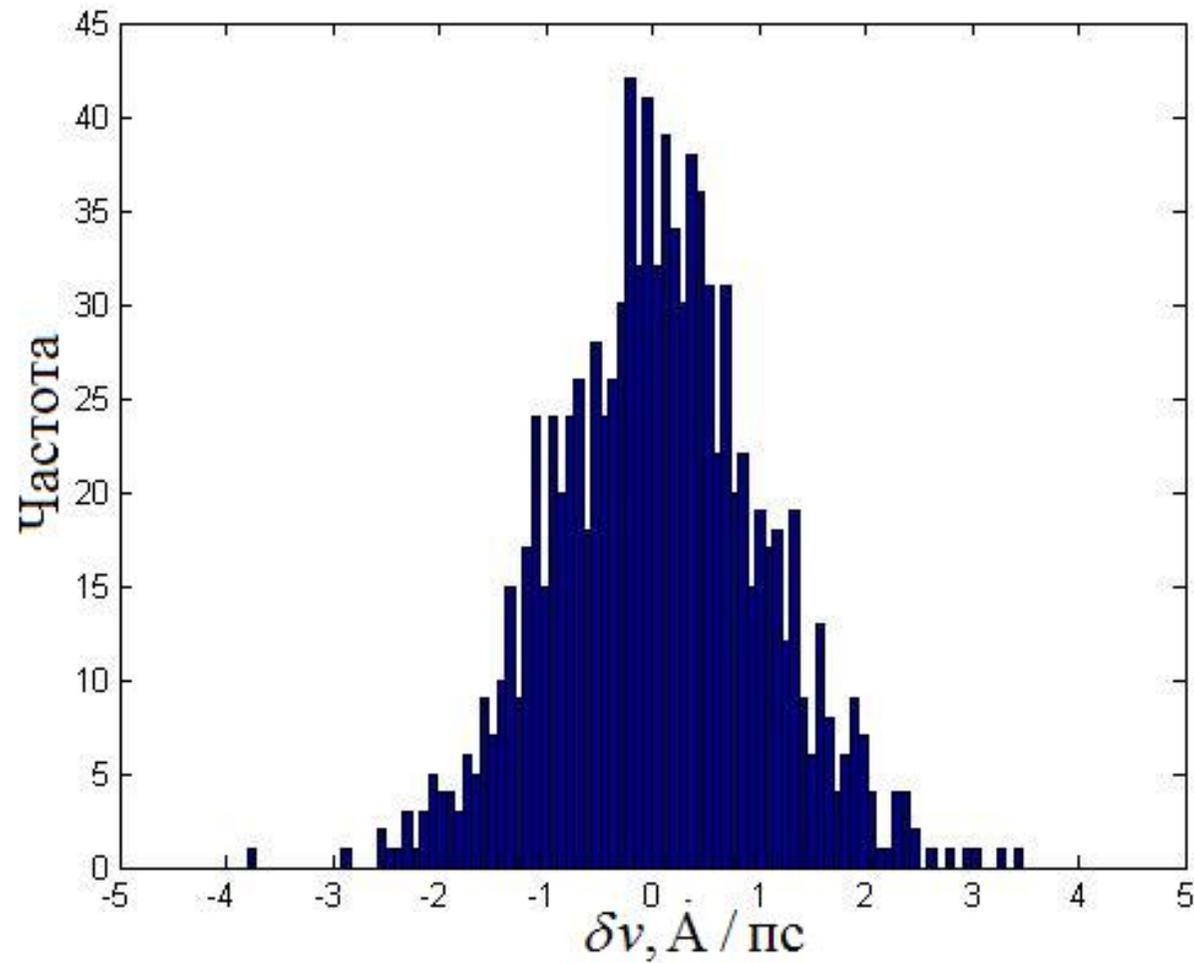
$$c_0 = \exp(-\xi\delta\tau)$$

$$c_1 = (\xi\delta\tau)^{-1} (1 - c_0)$$

$$c_2 = (\xi\delta\tau)^{-1} (1 - c_1)$$

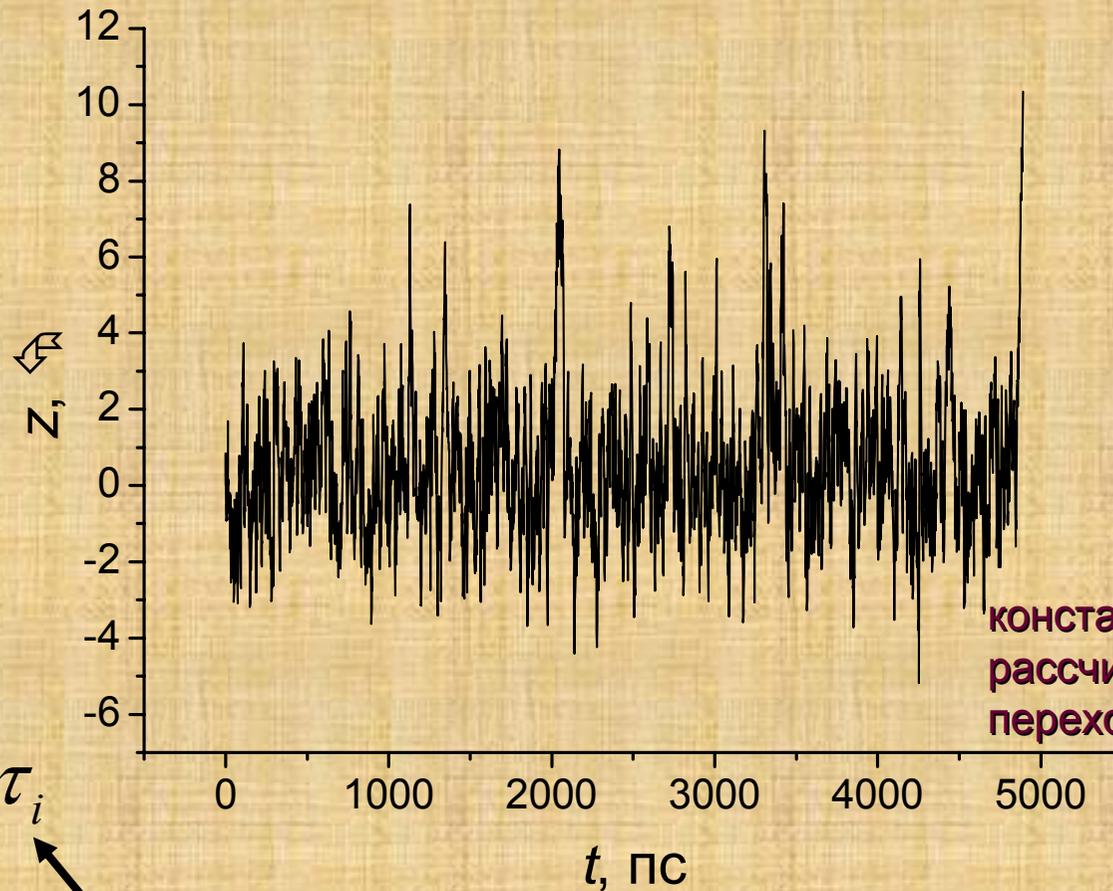
δz_{rand} и δv_{rand} - случайные величины (приращения координаты и скорости);
берутся из двумерного распределения Гаусса

distrib



Пример нормального распределения
приращений скорости

Перемещения частицы вдоль координаты реакции



константа скорости,
рассчитанная по теории
переходного состояния

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tau_i$$

число испытаний

время преодоления
барьера

$$k = \frac{1}{\langle \tau \rangle}$$

константа скорости

$$k = \kappa k_{TST}$$

трансмиссионный
коэффициент

Метод «виртуального» термостата

S.M. Kast et al. J. Chem. Phys. 100 (1994) 566-576

m_1 – масса реальной частицы; m_2 – масса виртуальной частицы;

$$\alpha = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\xi = \frac{2\alpha}{\delta\tau}$$

← шаг интегрирования

v – скорость реальной частицы; u – скорость виртуальной частицы;

$$v_{n+1} - v_n = 2\alpha(u_n - v_n)$$

$$f(u) = \left(\frac{m_2}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{m_2 u^2}{2k_B T} \right]$$

Распределение Максвелла

real

Практическая реализация:

$$r_{n+1} = r_n + v_n \delta\tau + a_n \delta\tau / 2$$

$$v_n = v_{n-1} + v_n \delta\tau + (a_n + a_{n+1}) \delta\tau / 2$$

$$a_n = \frac{2\alpha}{\delta\tau} (u_n - v_{n-1})$$

$$T_{real} = T_{virt} \text{ (выравнивание температур)}$$

Заключительные ремарки

1) Рассматривались динамические эффекты растворителя в рамках различных модельных сценариев, по мере их усложнения.

Сопоставление с экспериментом обсуждается в следующей лекции.

2) Использование одного эффективного времени релаксации среды для описания броуновской диффузии вдоль координаты растворителя – очевидное упрощение. Более реалистичное описание требует учёта нескольких мод растворителя на основе анализа его корреляционной функции (см. след. лекцию).

3) Исключительно важную роль играет учёт локальных эффектов – изменения вязкости растворителя вблизи реагента по сравнению с объёмом раствора.

4) Как следует из моделирования реакций переноса электрона методом молекулярной динамики, теория Крамерса переоценивает динамический эффект растворителя.