

Лекция III

Современные представления о кинетике реакций переноса заряда в конденсированных средах (квантово-механическая теория).

Р.Р. Назмутдинов

Казанский национальный исследовательский
технологический университет

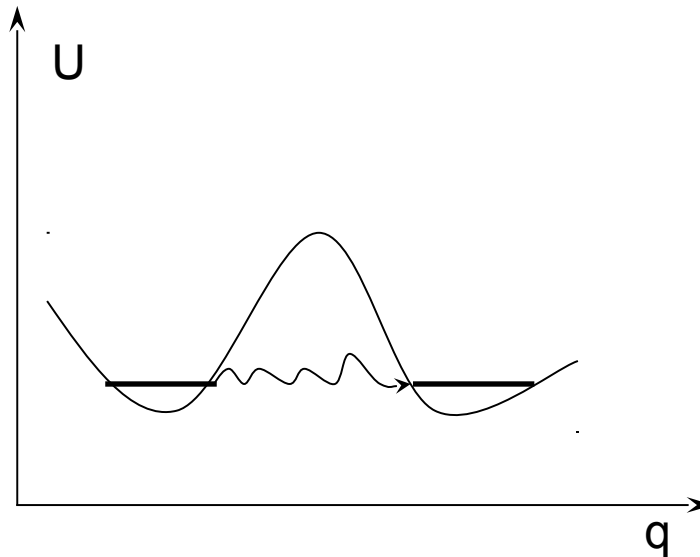
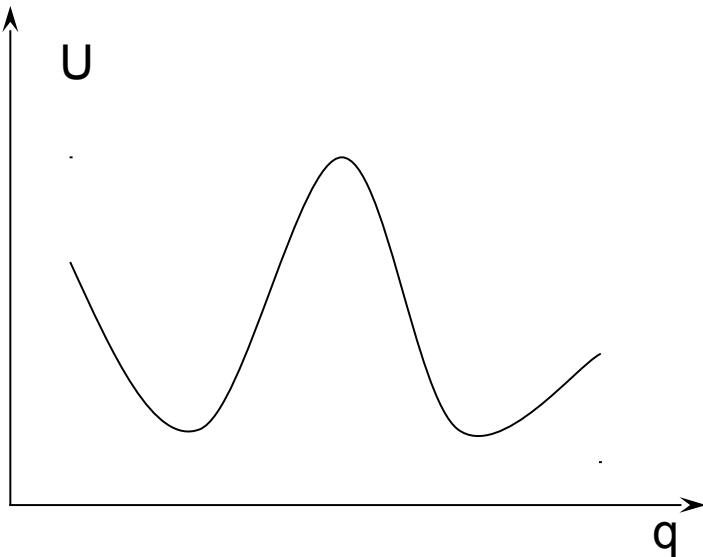
Москва, МГУ, 17.04.2015

План

- 1. Квантовые эффекты среды и внутренней сферы.*
- 2. Эффективный частотный фактор.*
- 3. Электронный трансмиссионный коэффициент.
Два важных предельных случая.*
- 4. Особенности реакций гетерогенного переноса электрона.*
- 5. Перенос электрона в конфигурации СТМ.*

Solvent coordinate vs Quantum effects

- decreasing of the activation barrier → increasing rate constant
- tunneling → decreasing rate constant



Effect of solvent quantum modes

$$k = \frac{\omega_{eff}^*}{2\pi} \exp\left[-\frac{\Delta E_a^*}{k_B T}\right] \exp[-\sigma] = \frac{\omega_{eff}^*}{2\pi} \exp\left[-\frac{(\lambda_s^* + \Delta I)^2}{4\lambda_s^* k_B T}\right] \exp[-\sigma]$$

frequency factor

$$\lambda_s^* = \xi \lambda_s$$

$$\xi = \frac{2}{\pi C} \int_0^{\omega^*} \frac{\text{Im } \epsilon(\omega)}{\omega \|\epsilon(\omega)\|^2} d\omega$$

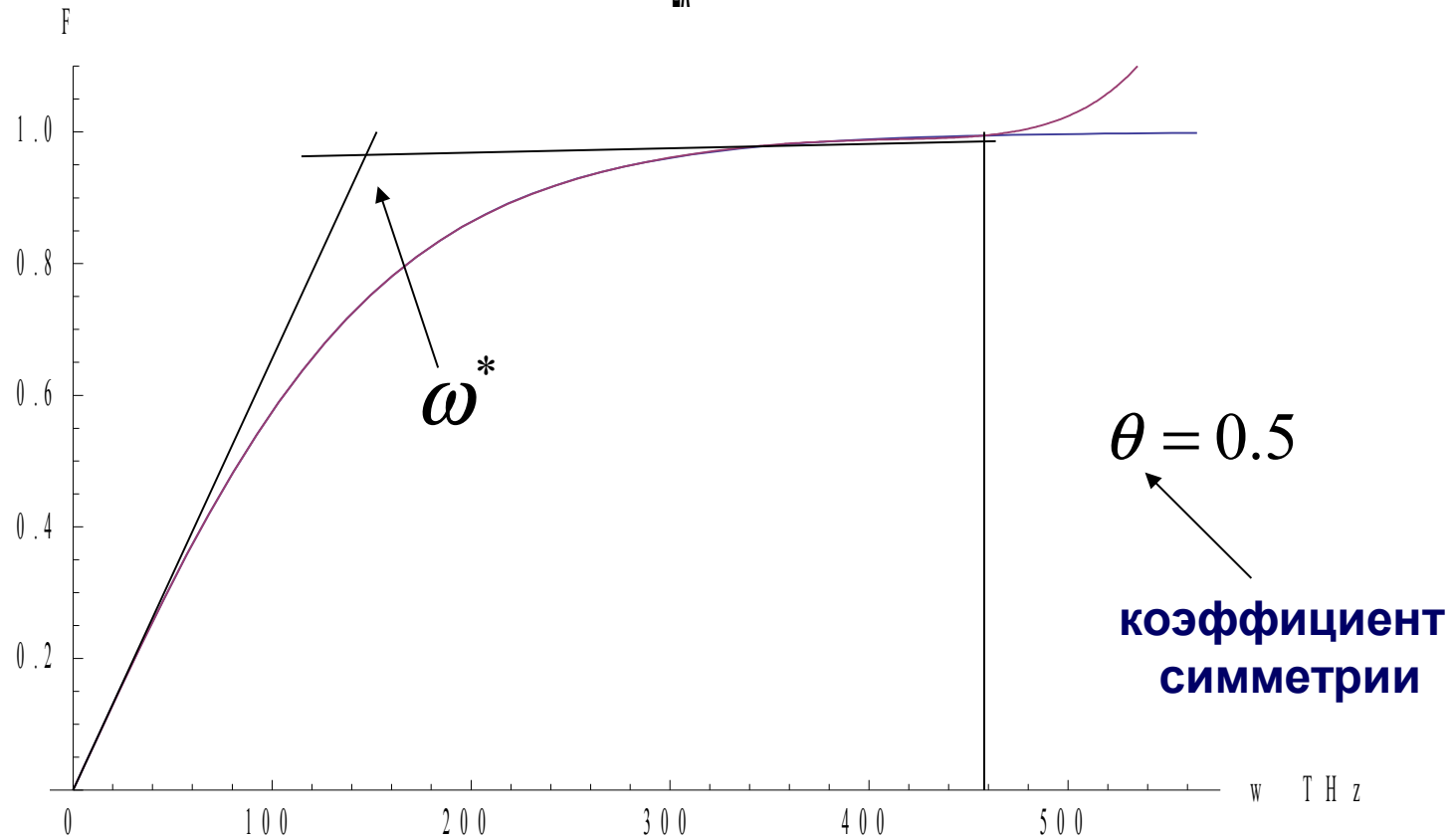
$$C = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_{st}}$$

Pekar factor

$$\sigma = \frac{2\lambda_s}{\pi C} \int_{\omega^*}^{\infty} \frac{\text{Im } \epsilon(\omega)}{h\omega^2 \|\epsilon(\omega)\|^2} d\omega$$

tunneling factor

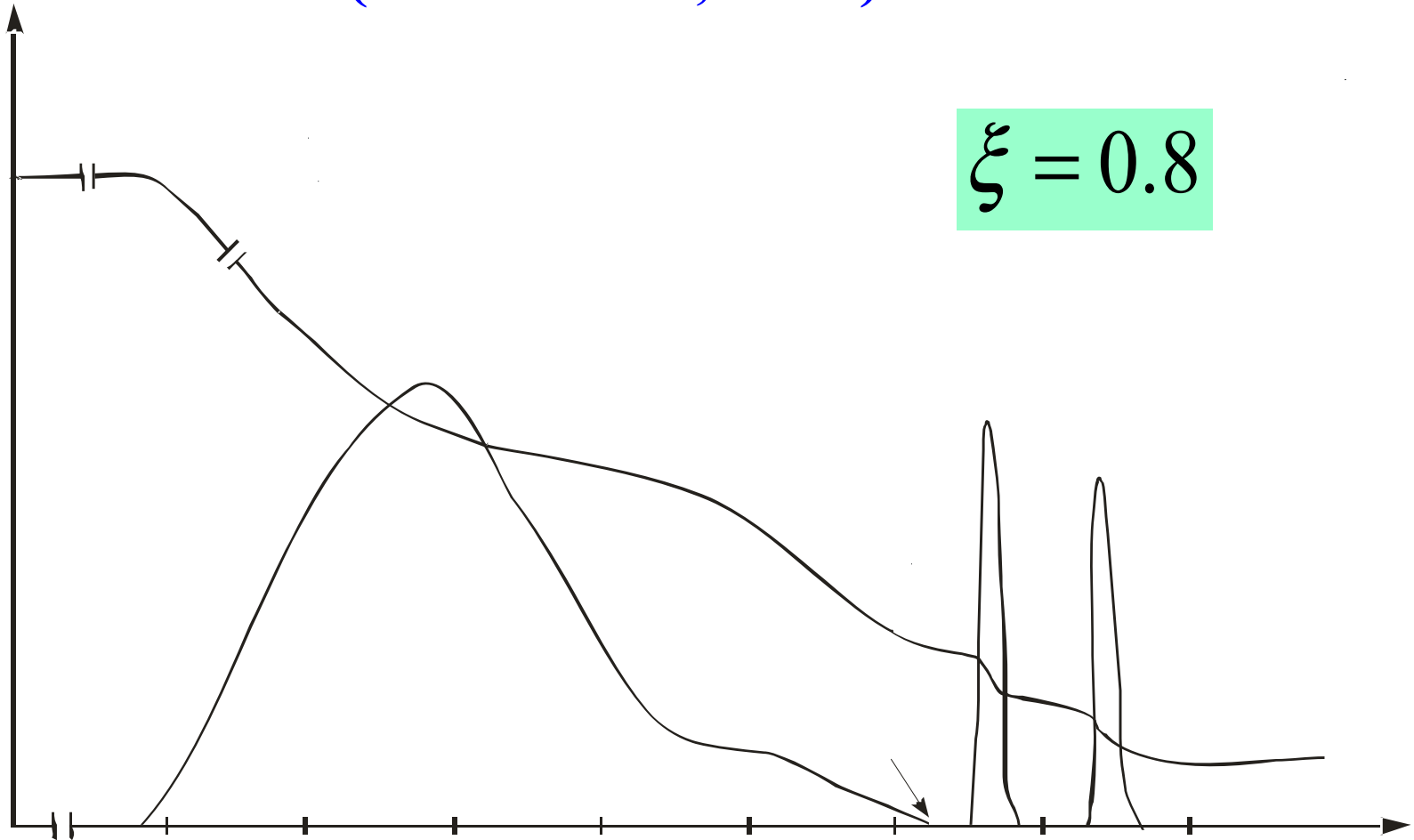
Interpolation ch...sh $w, w \in$ by polynomial of degree 6
 on the interval $[0, 3w^*]$, $w \in$



$$F(\theta, \omega) = \frac{ch\{\beta h \omega / 2\} - ch\{(1 - 2\theta)\beta h \omega / 2\}}{sh\{\beta h \omega / 2\}}$$

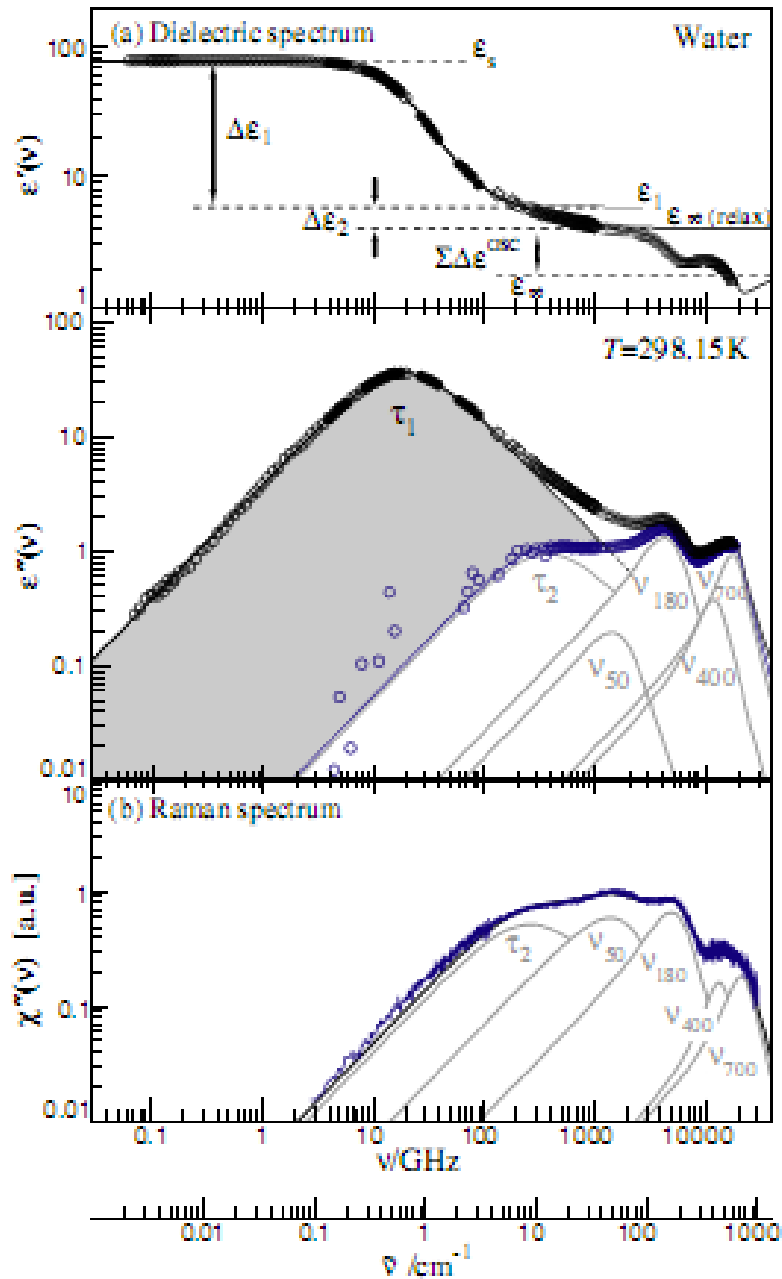
$$\beta = 1 / k_B T$$

Dielectric spectra of water (J.A. Saxton, 1953)



Another dielectric spectrum of water

R. Buchner and co-workers (2005)

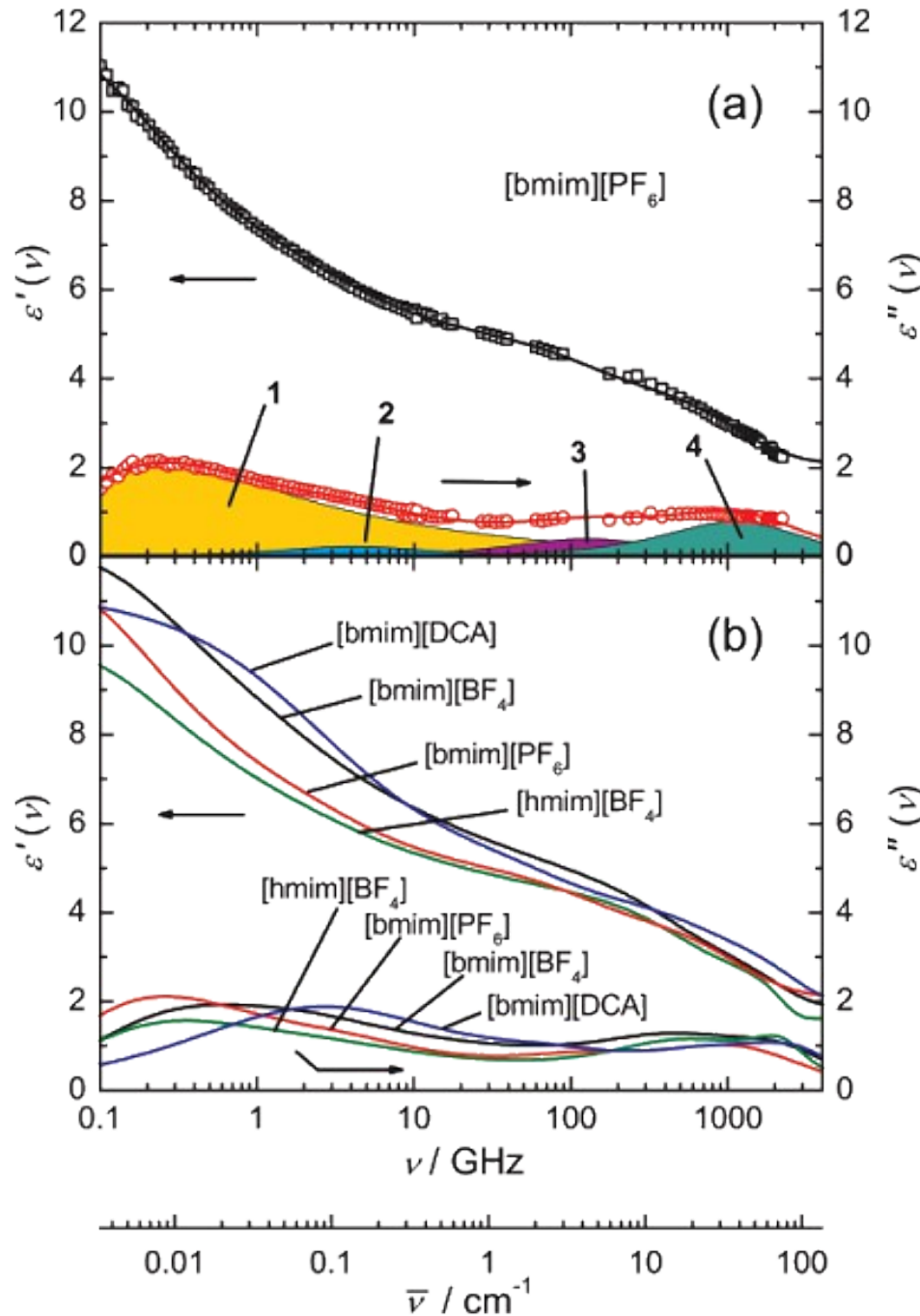


$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty + \frac{S_1}{1+i2\pi\nu\tau_1} + \frac{S_2}{1+i2\pi\nu\tau_2} + \frac{S_3}{1+i2\pi\nu\tau_3} + \frac{S_4\nu^2}{\nu_4^2 - \nu^2 + i\gamma_4\nu} + \frac{S_5\nu^2}{\nu_5^2 - \nu^2 + i\gamma_5\nu} + \frac{S_6\nu^2}{\nu_6^2 - \nu^2 + i\gamma_6\nu} + \frac{S_7\nu^2}{\nu_7^2 - \nu^2 + i\gamma_7\nu}$$

$\xi = 0.9$

R. Buchner and
co-workers (2008)

Dielectric spectra of some ionic liquids



$$\xi = 0.7$$

Учёт квантовых эффектов при реорганизации внутренней сферы

$$(w_{i(f)} \gg k_B T)$$

$$k \approx \gamma \exp(\Delta E_a / k_B T)$$

$$\gamma \sim \left| \int \chi_i^{(0)}(q_{in}) \chi_f^{(0)}(q_{in}) dq_{in} \right|^2 = \exp\left(-\frac{\lambda_{in}}{\hbar \omega_{eff}}\right)$$

волновые функции ядер в основном
состоянии

«туннельный»
фактор

$$\omega_{eff} = \frac{2w_i w_f}{w_i + w_f}$$

Частотный фактор в константе скорости

$$\omega_{eff}^* \approx \frac{\omega_{eff(s)} \lambda_s + \omega_{in} \lambda_{in}}{\lambda_s + \lambda_{in}}$$

$$\omega_{eff(s)}^2 \approx \frac{2}{\pi C} \int_0^{\omega^*} \frac{\omega \operatorname{Im} \varepsilon(\omega) d\omega}{\|\varepsilon(\omega)\|^2}$$

обрезание по верхнему
пределу классических

МОД

$$C = \frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}}$$

Квантово-механическая теория переноса заряда



Р. Маркус

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

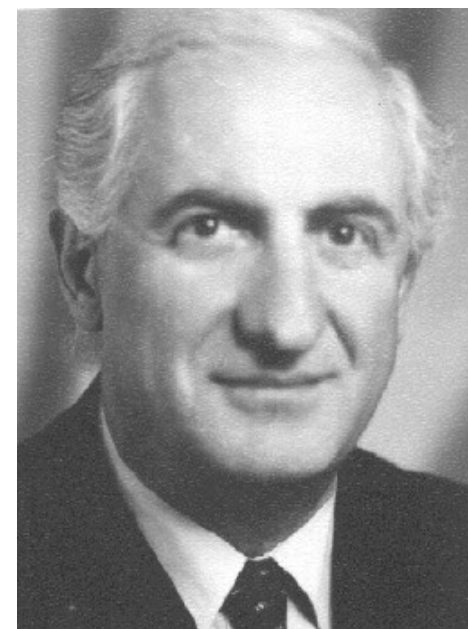
ΔE_a - энергия активации

λ - энергия реорганизации **В.Г. Левич**

ΔI - тепловой эффект реакции

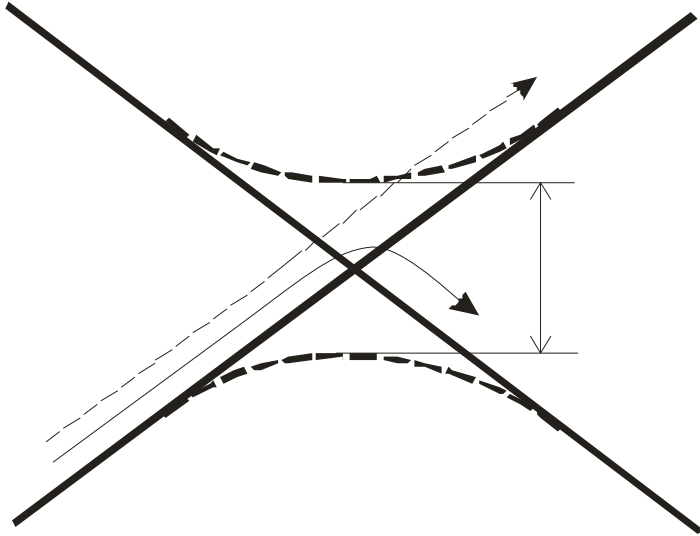
$$k = \kappa_e \exp \left[-\frac{(\lambda + \Delta I)^2}{4\lambda k_B T} \right]$$

электронный
трансмиссионный
коэффициент

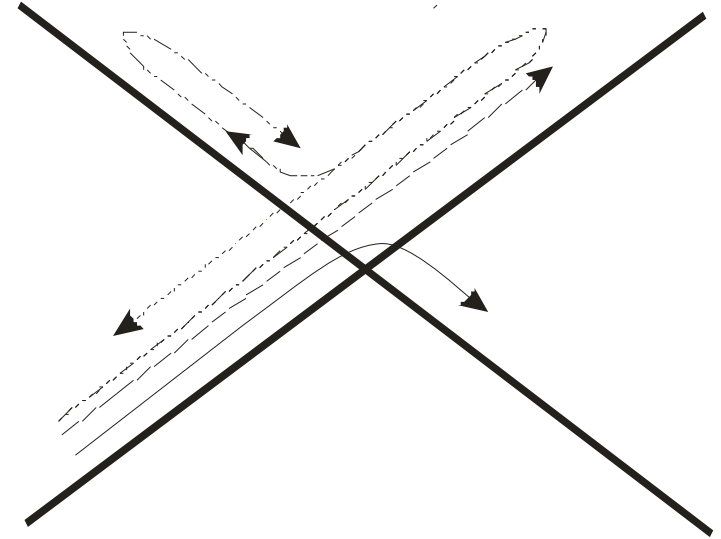


Р.Р. Догонадзе

Два случая поведения реакционной системы в области пересечения термов



прямые траектории
(i)



прямые и обратные
траектории
(ii)

Электронный трансмиссионный коэффициент, K_e

теория Ландау-Зинера

$$P_A = \exp(-2\pi\gamma_e)$$

(i) $K_e = 1 - P_A = 1 - \exp(-2\pi\gamma_e)$

(ii)
$$K_e = \frac{1 - P_A}{1 - (1/2)P_A} = \frac{1 - \exp(-2\pi\gamma_e)}{1 - (1/2)\exp(-2\pi\gamma_e)}$$

Ландау-зинеровский фактор γ_e

$$\gamma_e = \frac{\left(\frac{\Delta E_e}{2} \right)^2}{\hbar \omega_{eff}} \sqrt{\frac{\pi}{(\lambda_s + \lambda_{in}) \times k_B T}}$$

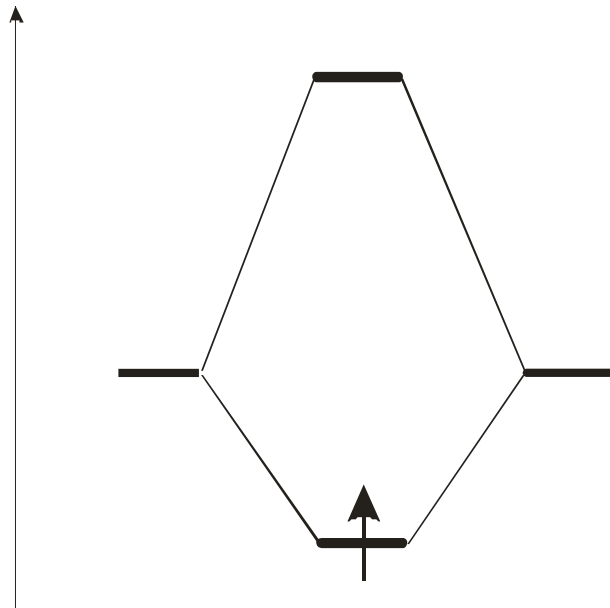
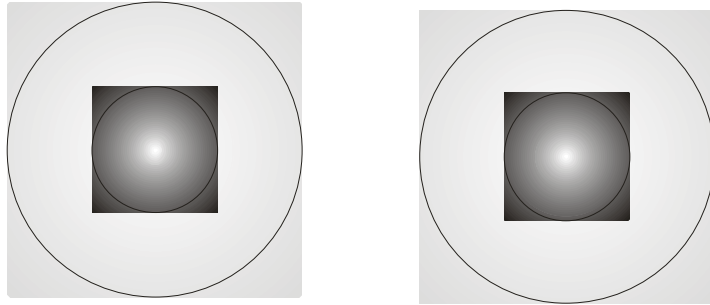
эффективная частота

Два важных предельных случая:

$$\gamma_e \ll 1 \Rightarrow K_e \approx \gamma_e \quad \text{(неадиабатический)}$$

$$\gamma_e \gg 1 \Rightarrow K_e \approx 1 \quad \text{(адиабатический)}$$

Энергия молекулярных орбиталей в H_2^+



$$\frac{\Delta E_e}{2} = \frac{H_{if} - H_{ii}S_{if}}{1 - S_{if}^2}$$

$$H_{if} = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_f dV$$

$$H_{ii} = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_i dV$$

$$S_{if} = \int \Psi_i \Psi_f dV$$

Если $S_{is} \ll 1$, $\frac{\Delta E_e}{2} \approx H_{if} - H_{ii}S_{if}$

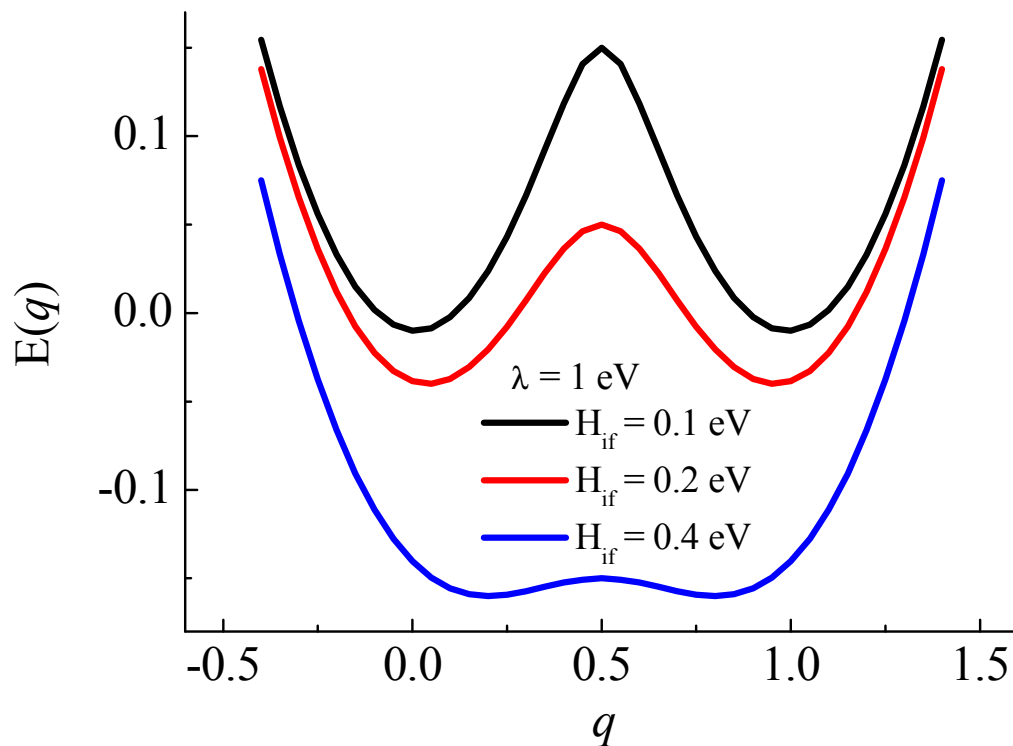
Влияние резонансного расщепления реакционных термов на величину активационного барьера (гомогенный перенос электрона)

$$E(q) = \frac{1}{2} \left[U_i(q) + U_f(q) - \sqrt{(U_f(q) - U_i(q))^2 + 4H_{if}^2} \right]$$

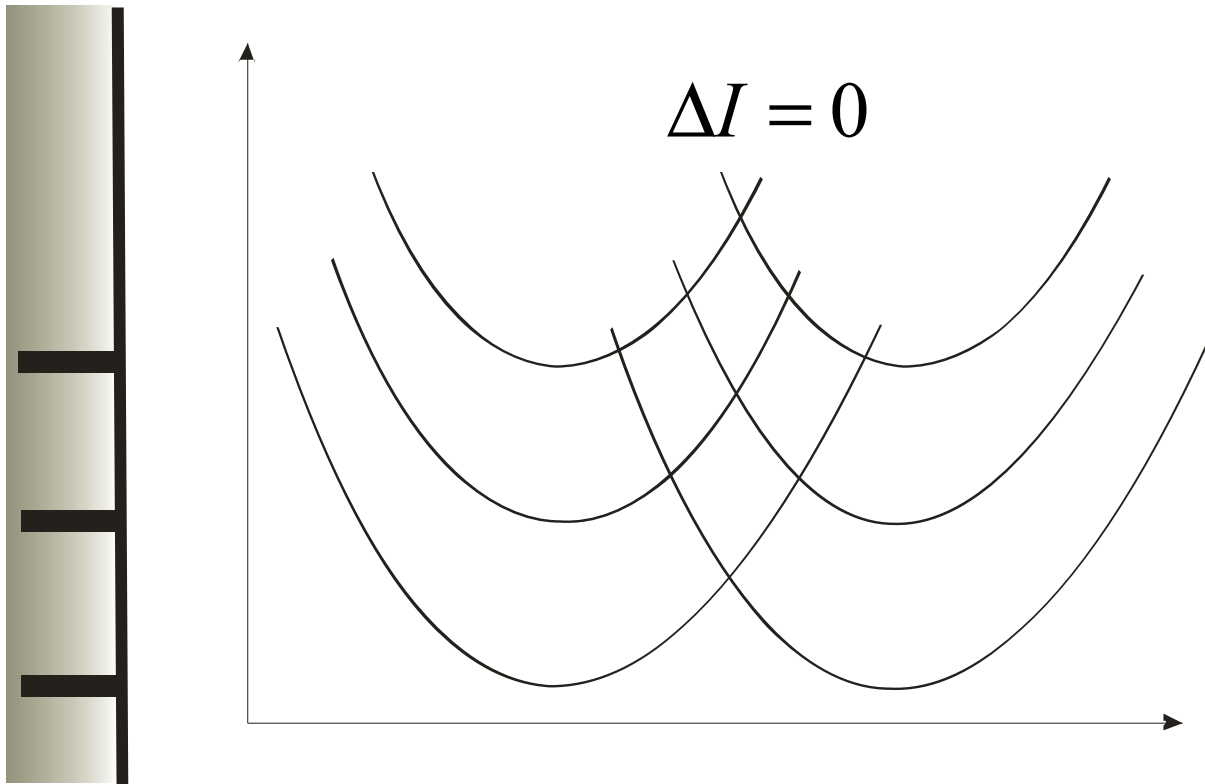
$$U_i(q) = \lambda q^2$$

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

$$\Delta I = 0$$



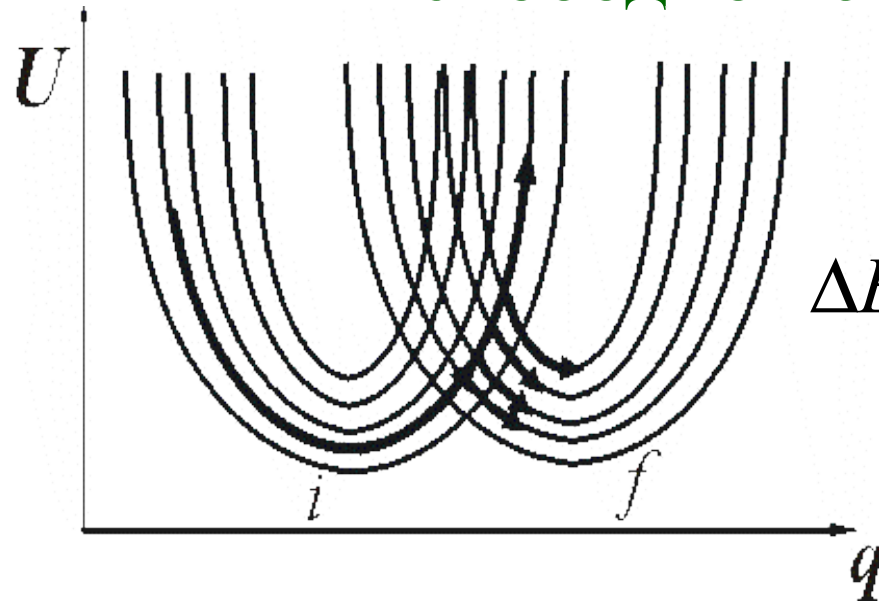
Гетерогенный перенос электрона



$$U_i(q, \varepsilon) = \lambda q^2 + \varepsilon \quad U_f(q, \varepsilon) = \lambda(q-1)^2 + \varepsilon + \Delta I$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$$

Множество пересекающихся поверхностей свободной энергии



$$\Delta E_a(\varepsilon) = \frac{(\lambda + \varepsilon_F - \varepsilon - e_0 \eta)^2}{4\lambda k_B T}$$

η - перенапряжение электрода

неадиабатический предел

$$k_s \approx \kappa_e \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) \exp\{-\Delta E_a(\varepsilon) / k_B T\} d\varepsilon$$

функция распределения Ферми-Дирака

плотность электронных состояний

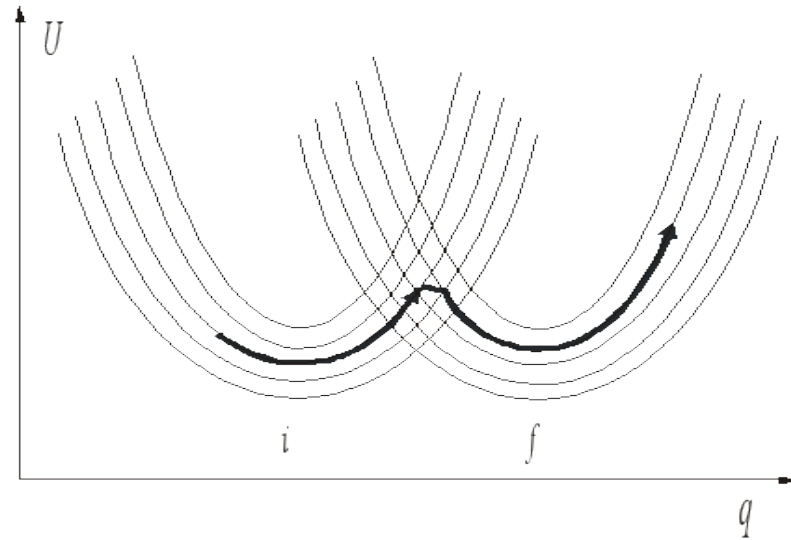
«Эффективный» трансмиссионный коэффициент

$$\kappa_e^* \approx \rho(\varepsilon_F) k_B T \kappa_e$$

плотность электронных состояний на уровне Ферми

$$\kappa_e^* \approx \rho(\varepsilon_F) \delta\varepsilon \kappa_e$$

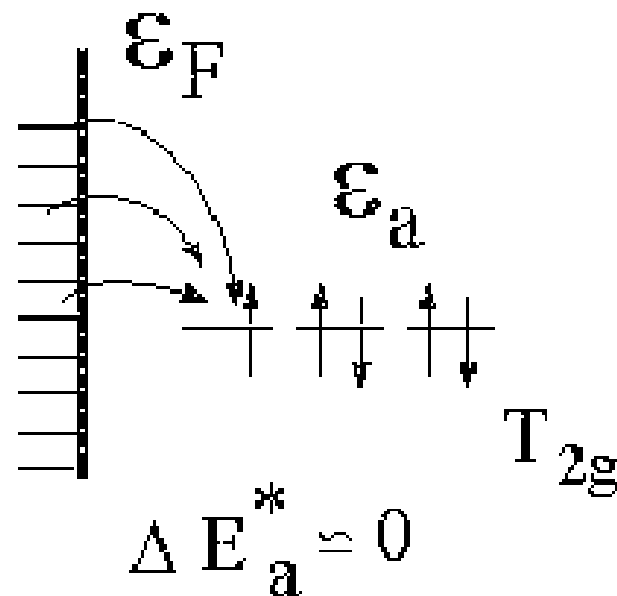
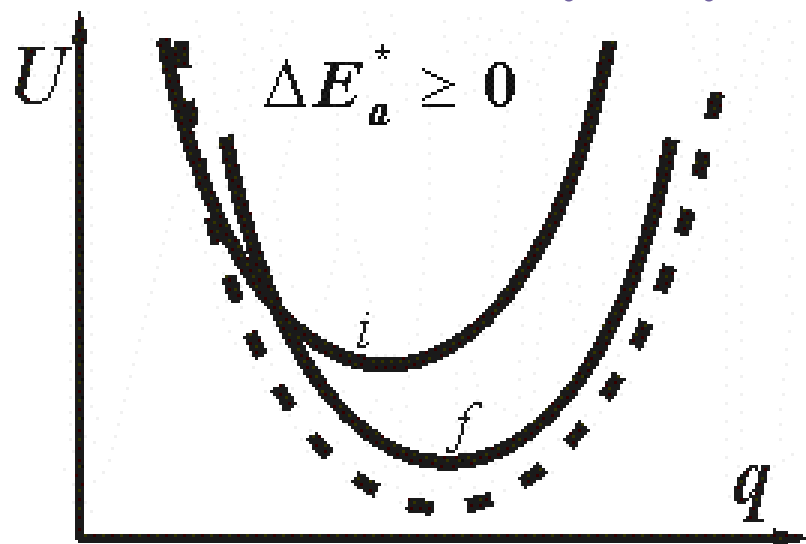
Множество пересекающихся поверхностей энергии



Адиабатический предел

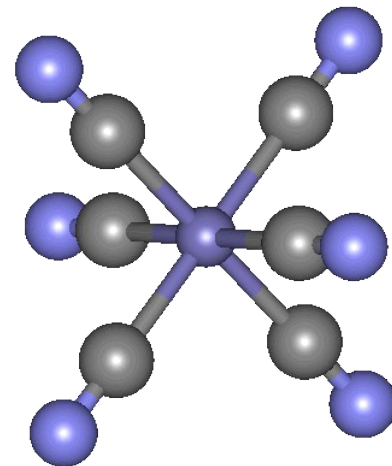
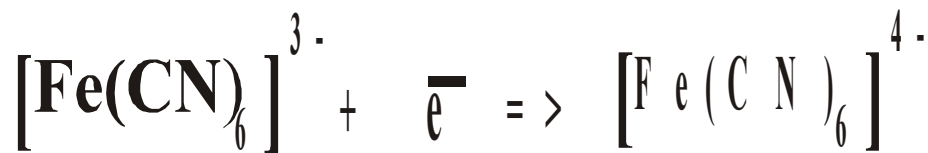
$$k \approx \exp \left\{ -\Delta E_a^* / k_B T \right\}$$

«Безбарьерный разряд» вместо инвертированной области

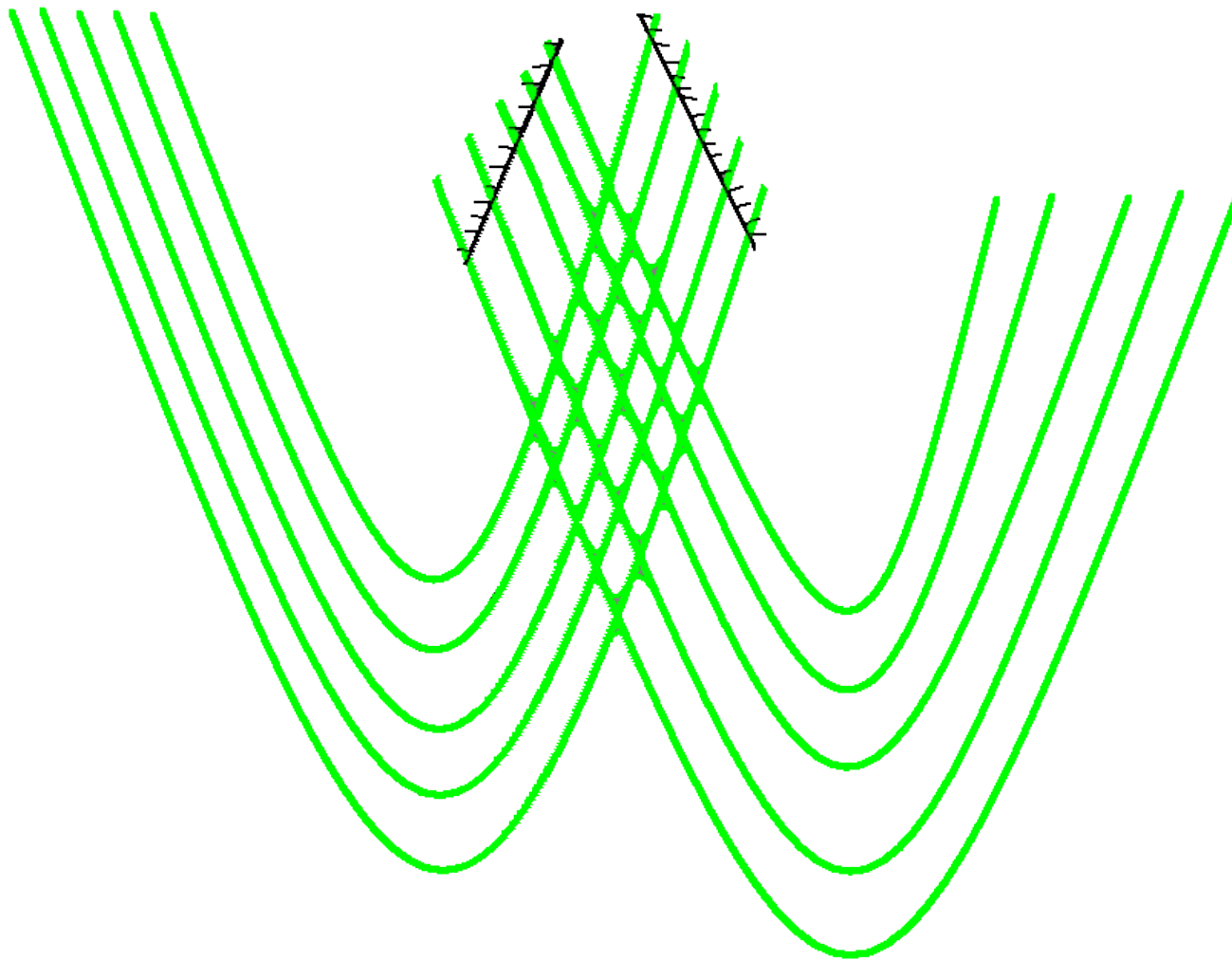


$$\int j(\epsilon) \rho(\epsilon) f_{FD}(\epsilon) \approx g(\epsilon_F) \cdot \delta\epsilon$$

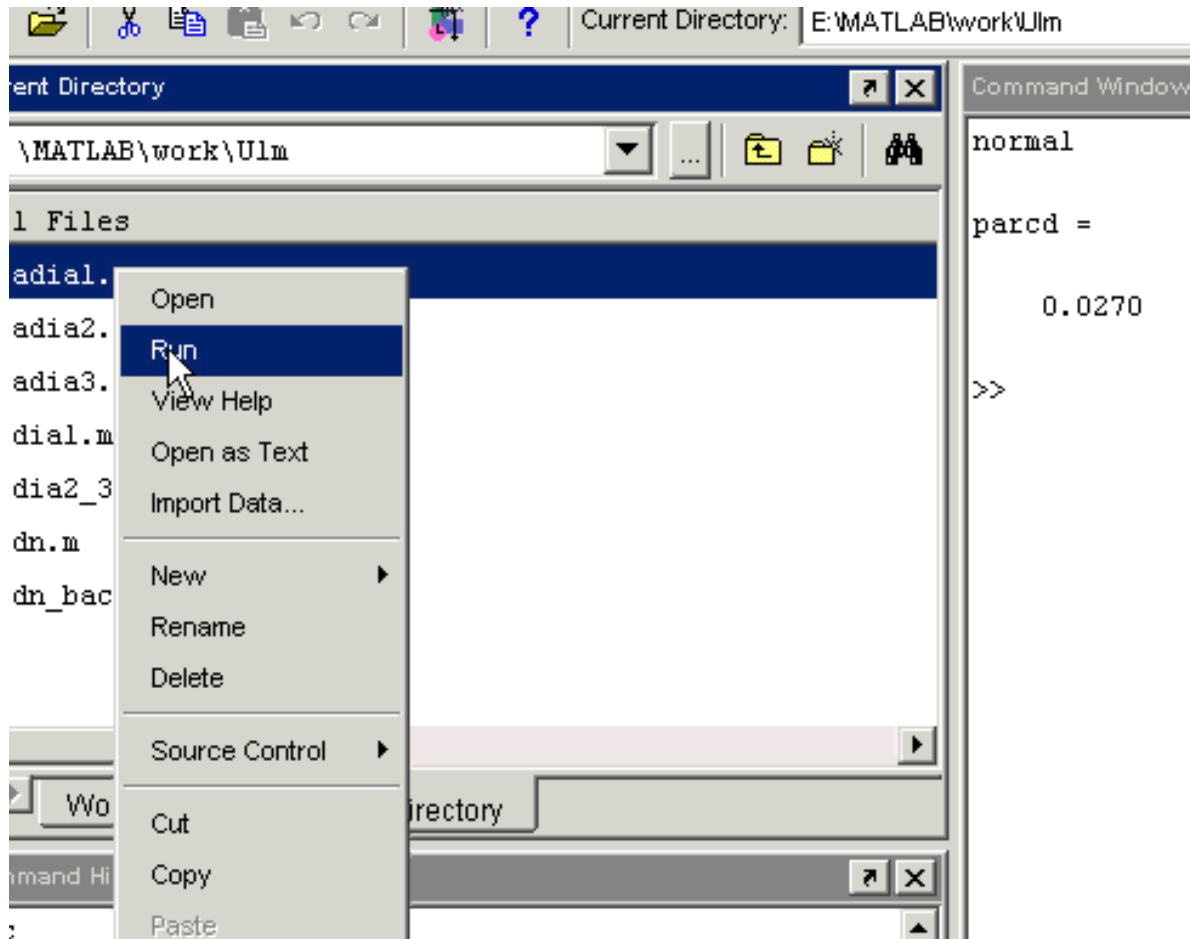
$$0.4 \text{ эВ} < \delta\epsilon < 1.1 \text{ эВ}$$



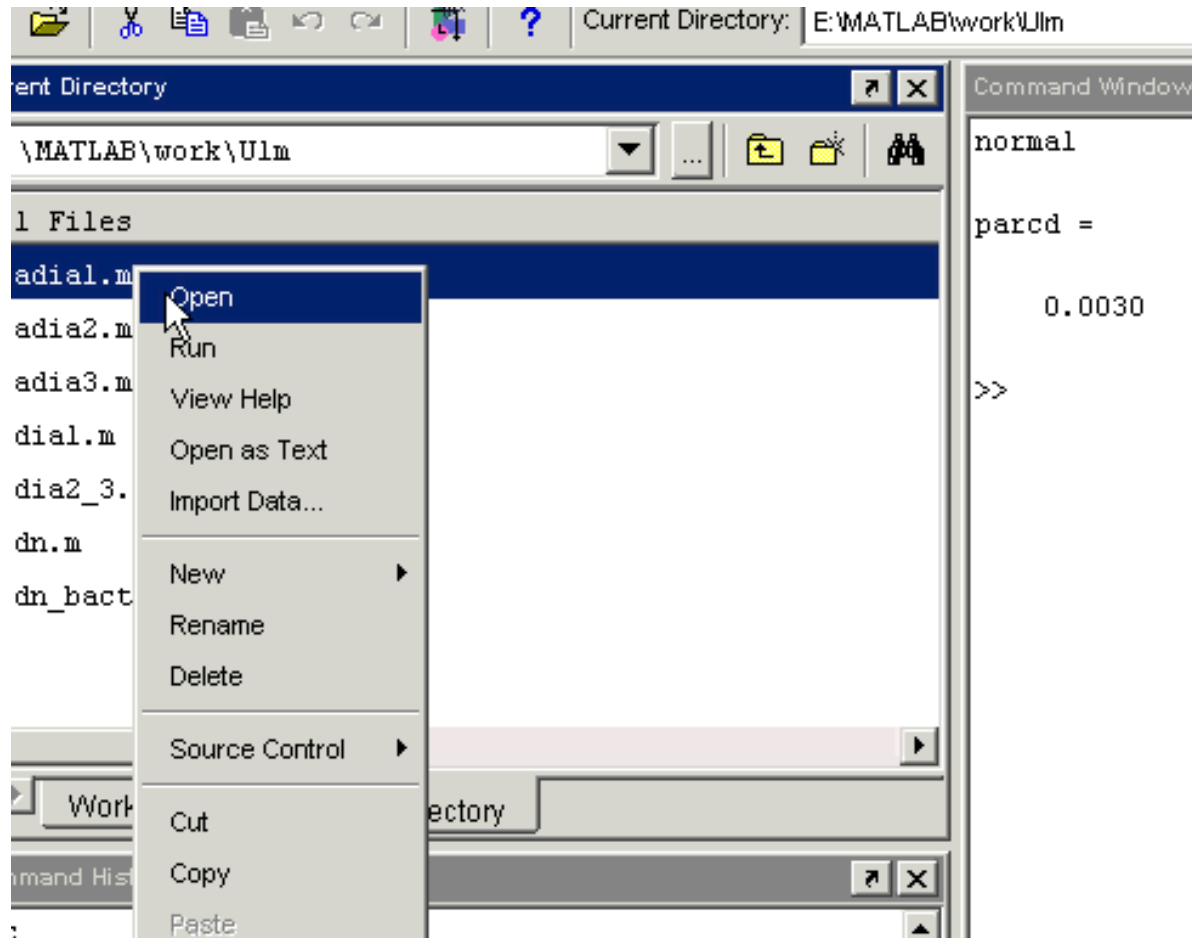
Моделирование методом Монте-Карло (случайное блуждание по узлам двумерной решётки)



A non-successful trajectory



A successful trajectory



Электронный трансмиссионный коэффициент в зависимости от плотности состояний (моделирование методом Монте-Карло при различных значениях ландау-зинеровского фактора)

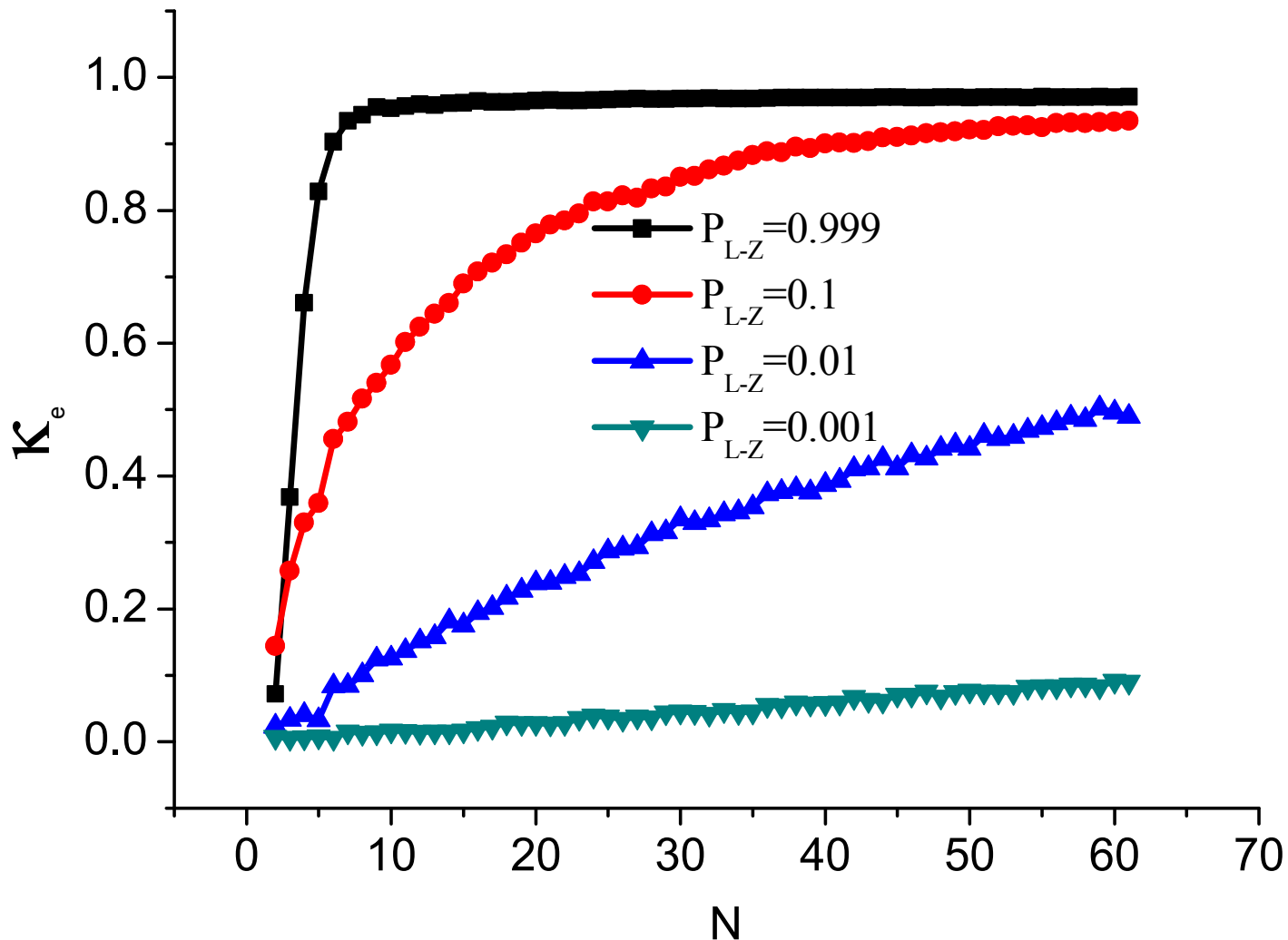
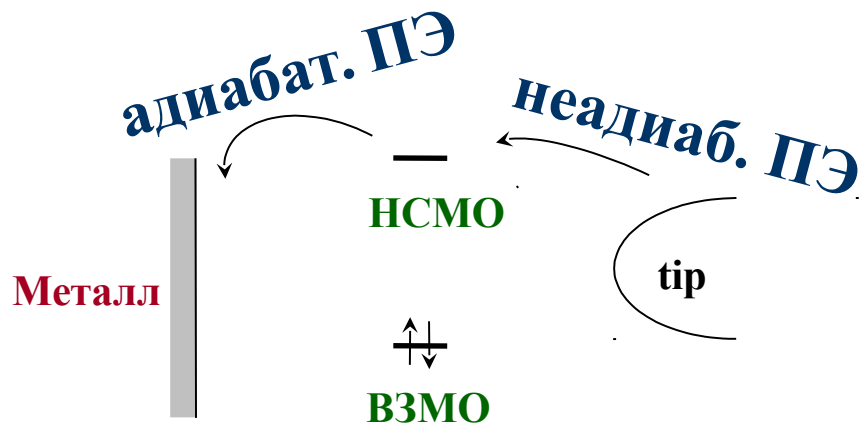
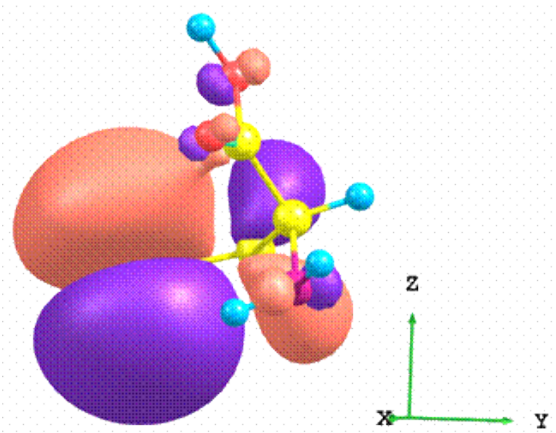


Схема переноса электрона в конфигурации СТМ



потенциал смещения

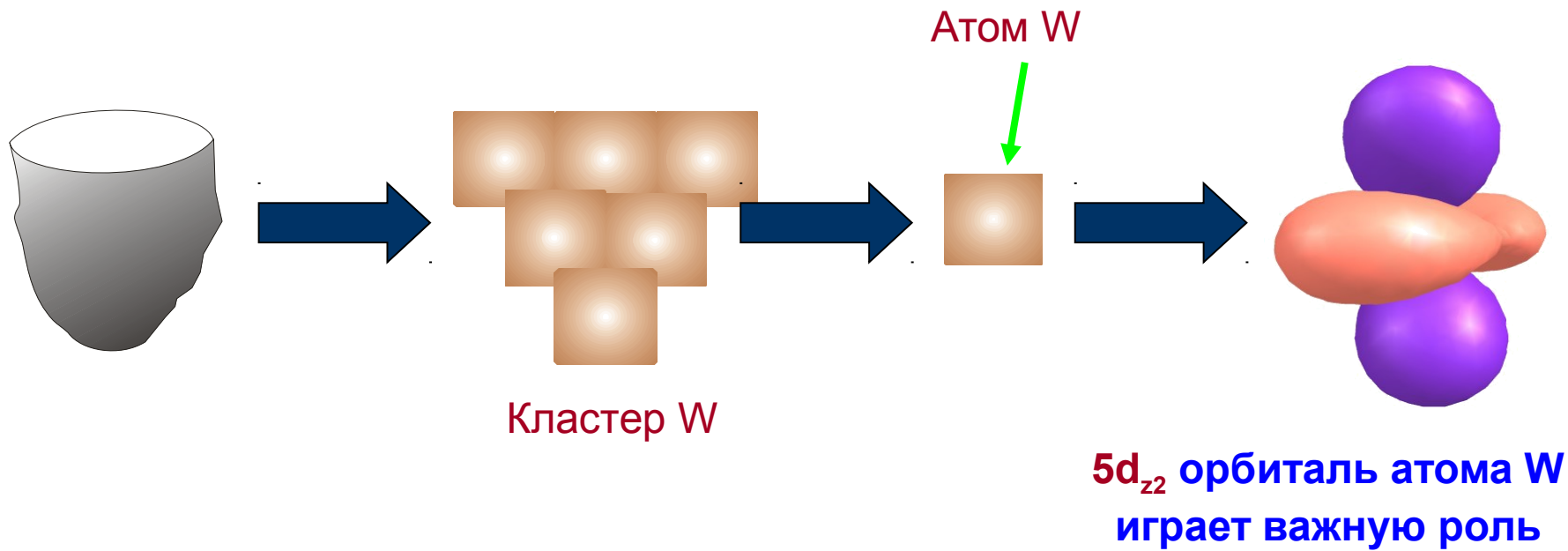
$$I \approx \frac{e_0}{h} \rho(\varepsilon_F) H_{if}^2 \int_0^{\psi_{bias}} d\varepsilon \rho_{ads}(\varepsilon)$$

туннельный ток

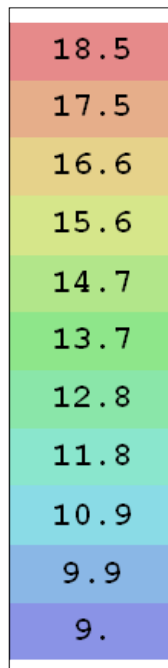
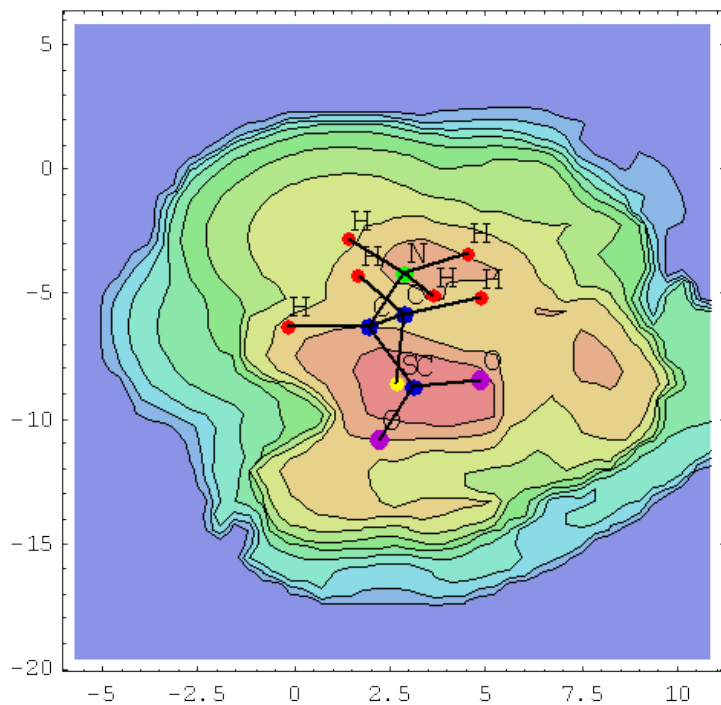
плотность электронных состояний острья микроскопа

плотность электронных состояний споектированная на орбиталь адсорбата

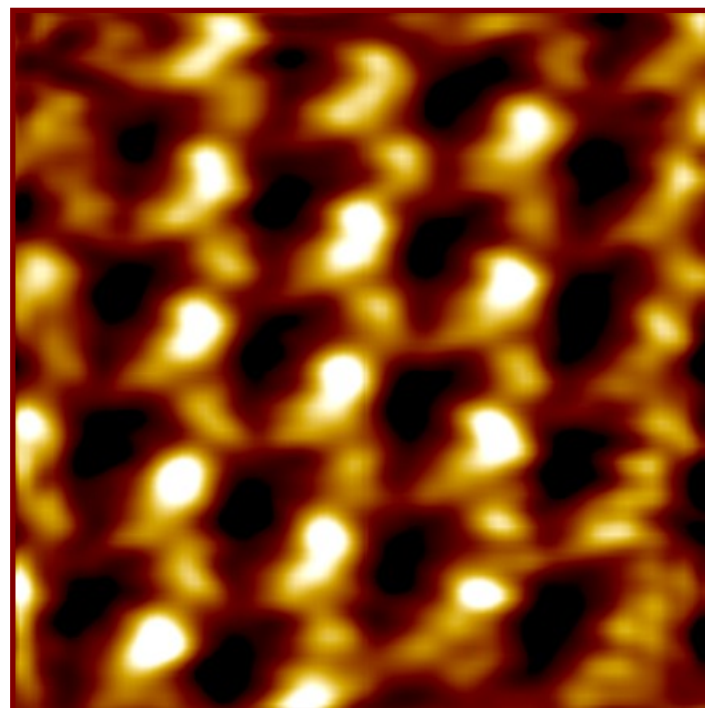
Модель иглы СТМ



Model STM contrast



Cysteine adsorption on Au(110) electrode (in situ STM images)



**Rate constant of electron transfer
(statistical averaging)**

$$k \approx \frac{\omega_{eff}^*}{2\pi} \int \kappa_e(\mathbf{r}) \exp[-W_i(\mathbf{r}) / k_B T] \exp[-\Delta E_a(\mathbf{r}) / k_B T] d\mathbf{v}$$

$$\Delta E_a(\mathbf{r}) = \frac{(\lambda(\mathbf{r}) + W_f(\mathbf{r}) - W_i(\mathbf{r}) + \Delta I)^2}{4\lambda(\mathbf{r})k_B T}$$

heterogeneous ET

$$k \approx \frac{\omega_{eff}^*}{2\pi} \int \kappa_e^o(x) \exp[-W_i^o(x) / k_B T] \exp[-\Delta E_a^o(x) / k_B T] dx$$

κ_e^o W_i^o ΔE_a^o are averaged over orientations