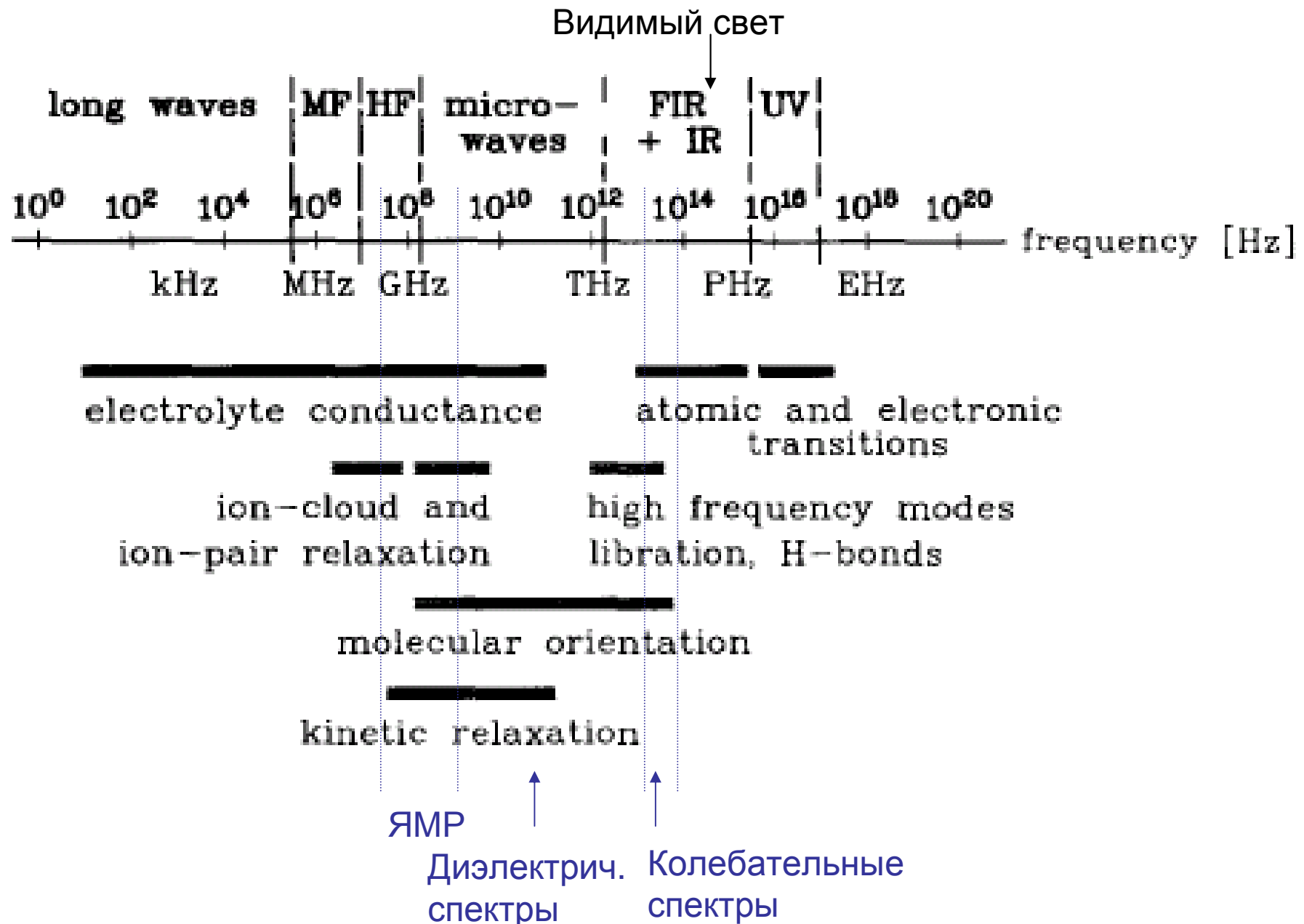


### **3. Модельные и молекулярные расчеты энергии реорганизации**

- Характерные времена событий/процессов в растворах и полярных растворителях. Диэлектрический спектр.
- Энергия реорганизации для гомогенной реакции.
- Влияние растворителя на полосы переноса заряда в спектрах.
- Поправки к Борну/формуле Маркуса
- Асимметрия внутрисферной реорганизации

# Характерные времена процессов в жидкостях



# Диэлектрическая релаксация

- П.Дебай, 1935

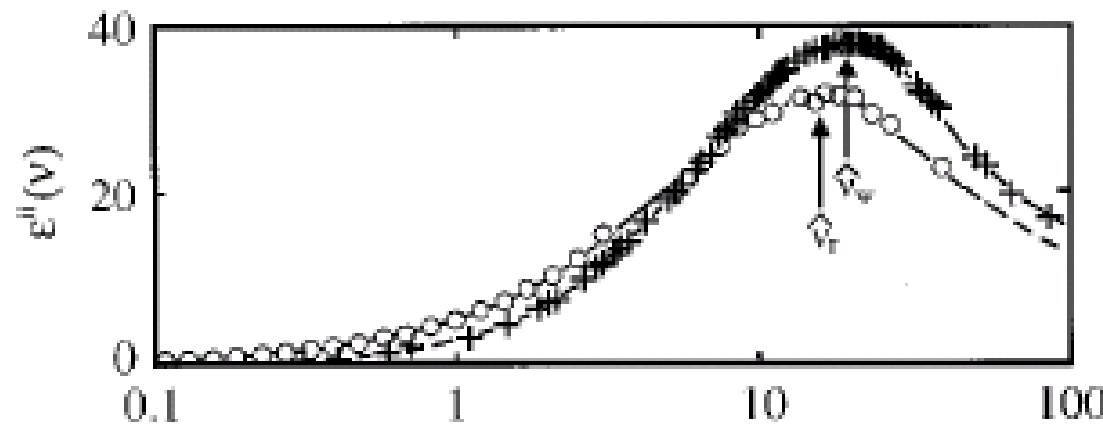
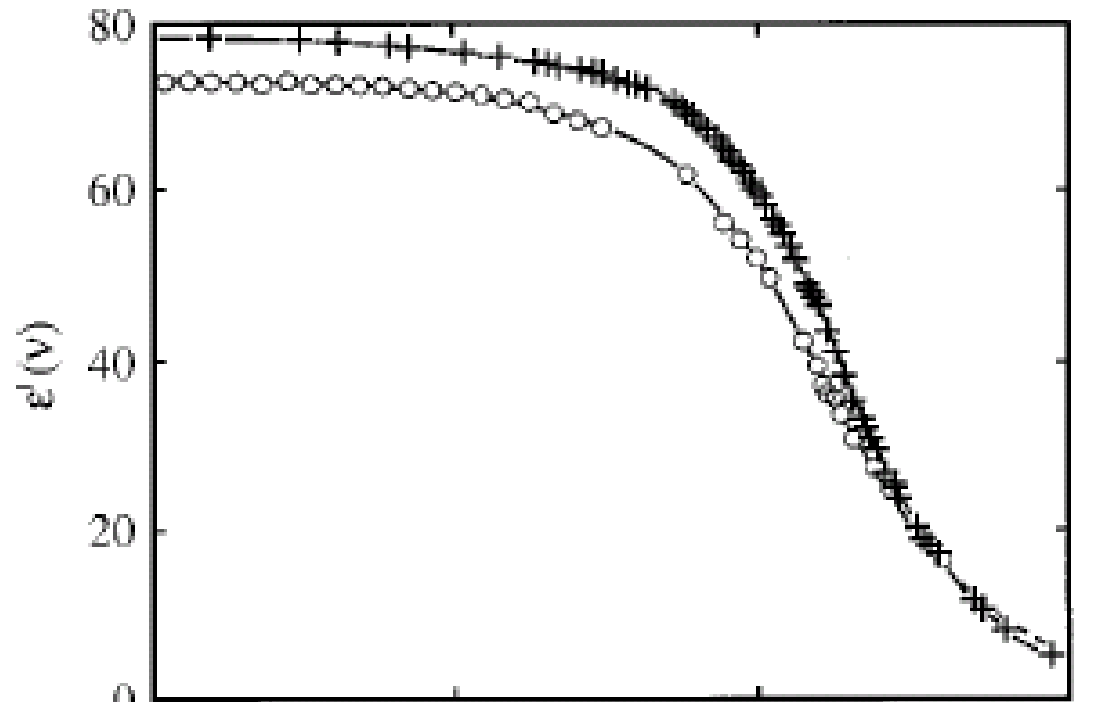
Поле спадает по закону  $\exp(-t/\tau)$ :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{on} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2} - j\omega \tau \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$n^2$  ( $n$  – показатель преломления)

См. Г.Фрёлих, Теория диэлектриков. М.: Изд-во ин. лит., 1960, глава 3

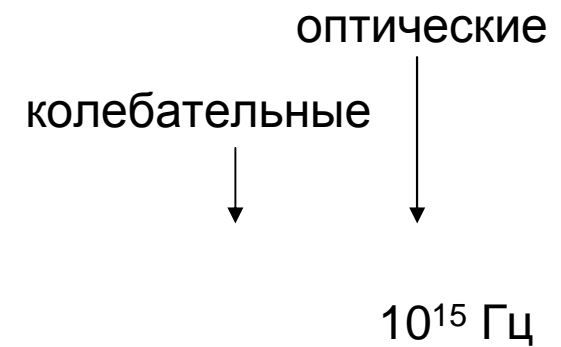
Оценка времени релаксации для Дебаевской жидкости:



1. Частота максимума мнимой части  $\varepsilon(\omega)$

2. Макроскопическая вязкость

$$\tau \sim \frac{4\pi\eta a^3}{kT}$$

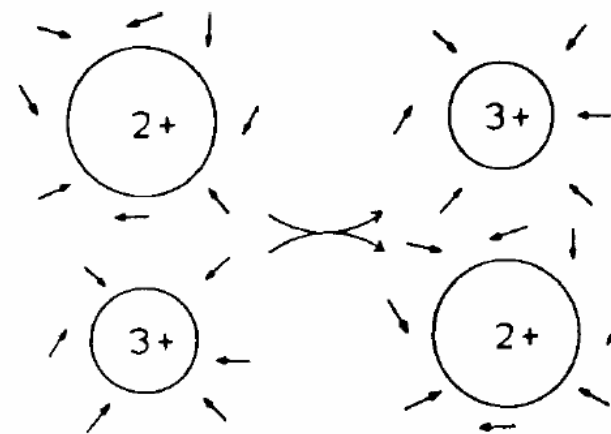


$10^{11}$  Гц

## Формулы Маркуса для энергии реорганизации

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{R} \right)$$

Энергия реорганизации **растворителя** для **гомогенной** реакции переноса электрона между сферическими реагентами.



**Завышена, как и энергия сольватации в модели Борна**

$$\lambda_{вн} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2; f_j = \frac{2f_O f_R}{f_O + f_R}$$

*Частоты из ИК-спектров,  
длины связей  
из структурных данных*

Энергия **внутрисферной** реорганизации

**Годится только для симметричных термов реагентов/продуктов**

## Полосы переноса заряда в спектрах (MLCT – металл/лиганд, MMCT – металл/металл)

$$E_{\text{оп}} = \lambda + \Delta G^{\circ'}$$

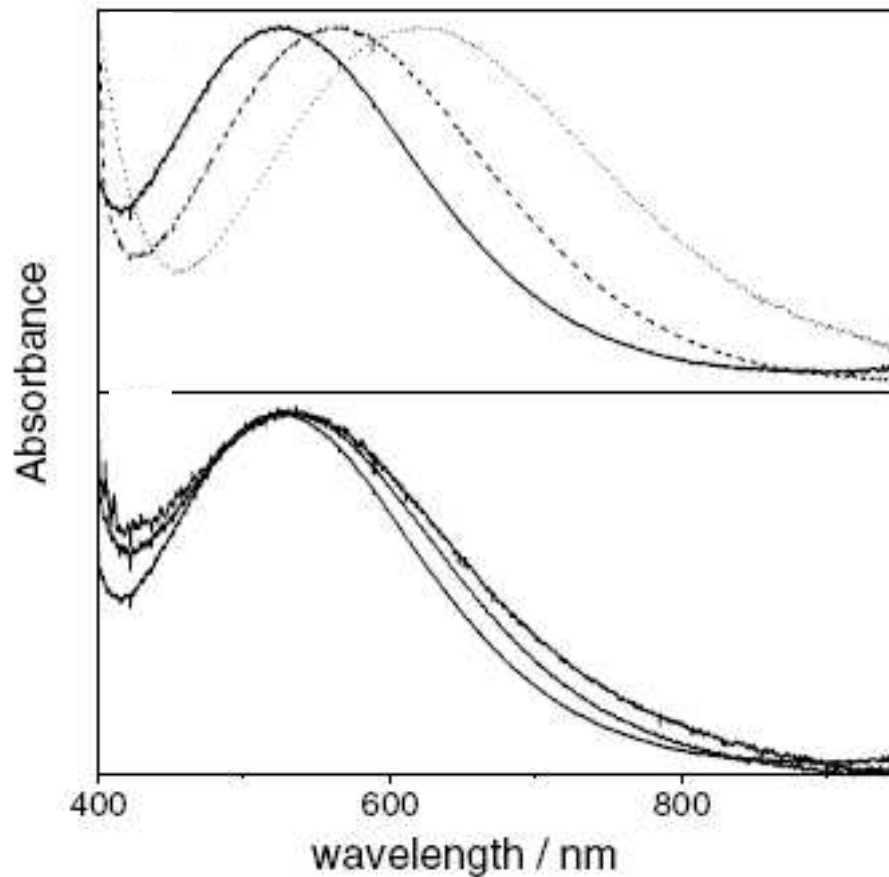
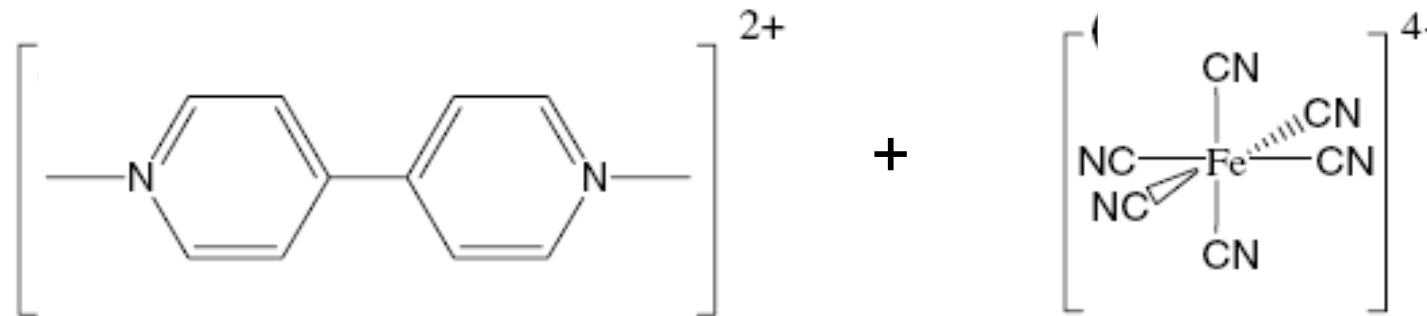
В отличие от расчета из константы скорости, позволяет избежать проблем с Предэкспонентой.

$$\lambda \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{(\Delta\nu_{1/2})^2}{16k_B T \ln 2}$$

### Noel S. Hush:

- J. Chem. Phys. **1956**, 29, 962
- Trans. Faraday Soc. **1961**, 57,557
- Progr. Inorg. Chem. **1967**, 8, 391
- .....
- Coordination Chemistry Reviews **1998**, 177, 37
- Chemical Physics **2005**, 319, 39

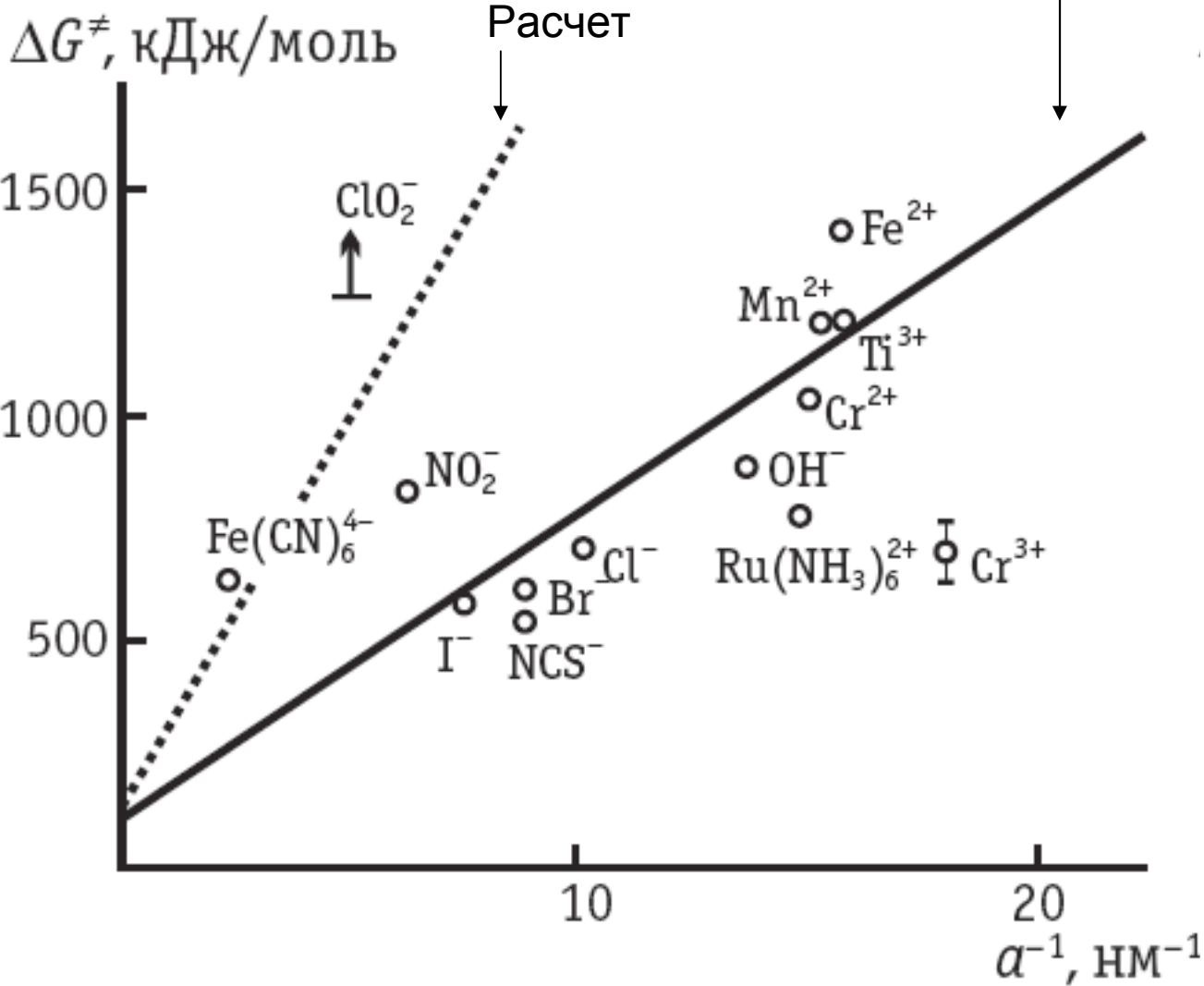
# Полосы переноса заряда в спектрах



Вода – (вода+ЭГ) - ЭГ

Вода – 80%трегалозы – 95%

Спектральный эксперимент





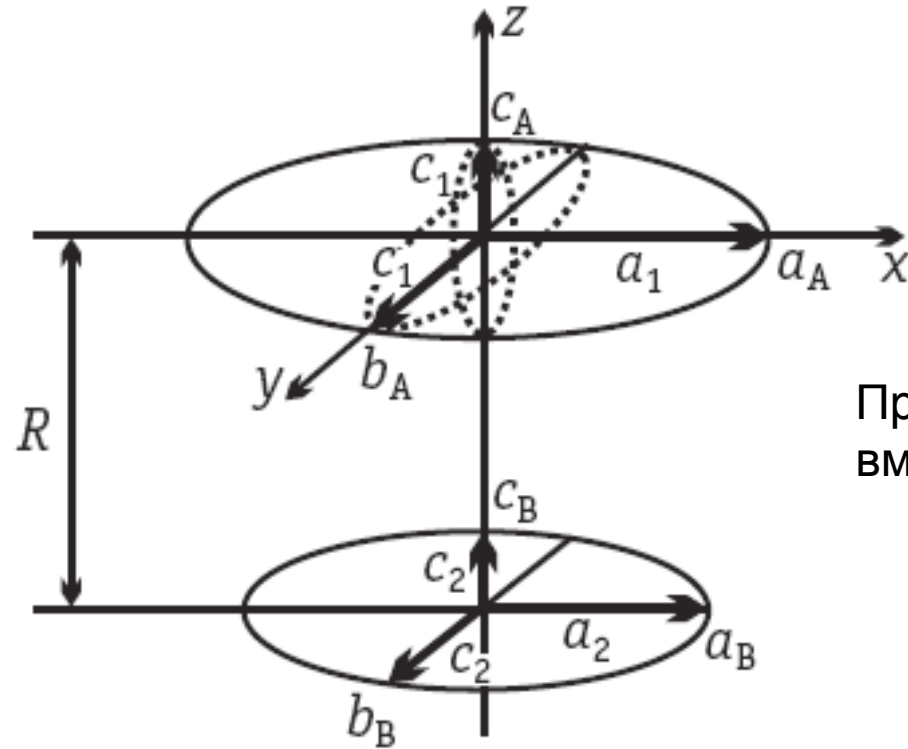
## Примеры поправок в рамках континуальной модели

$$R \approx a_1 + a_2$$

Растворитель между реагентами структурирован, не реорганизуется

$$\Delta\lambda_p = \frac{1}{4} \frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \times$$
$$\times \sum_{i=1}^2 \left\{ \frac{R}{R^2 - a_i^2} \left[ \frac{a_i^2}{R^2} - \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{a_i^2}{R^2} \right) \ln \frac{R + a_i}{R - a_i} \right] \right\}$$

# Примеры поправок в рамках континуальной модели

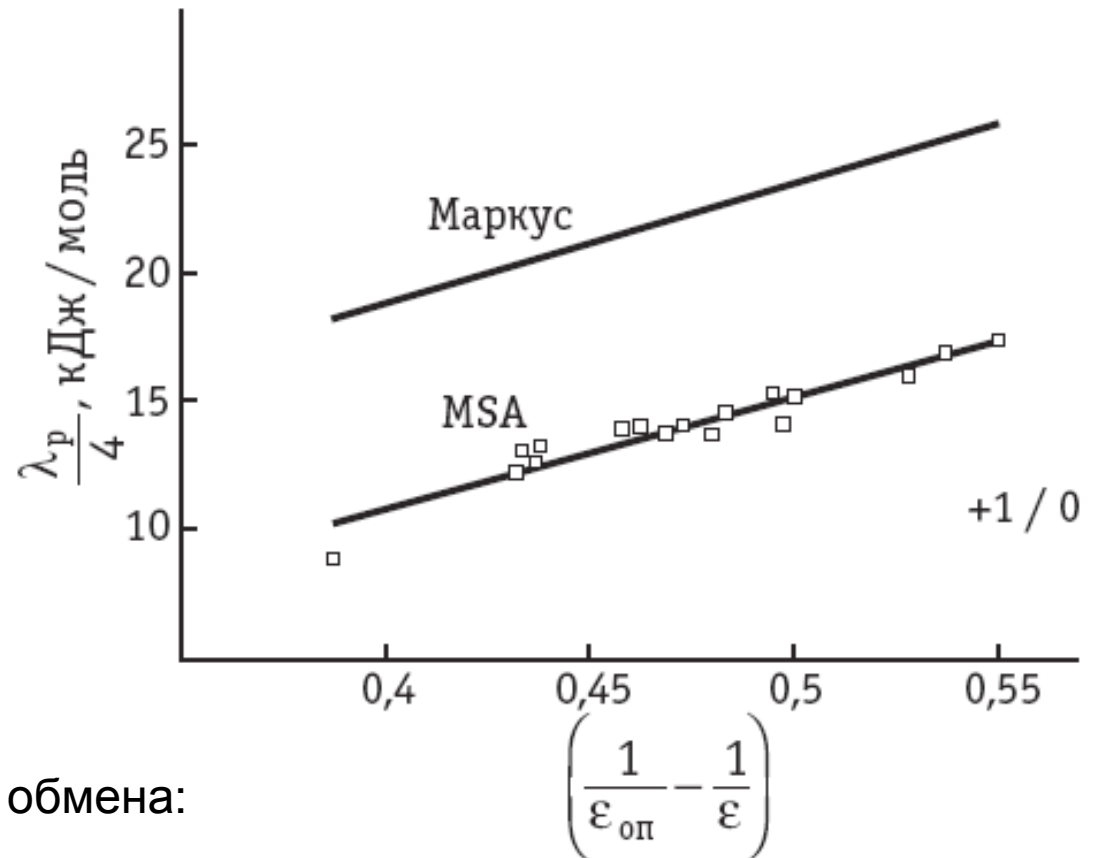


Проводящие эллипсоиды  
вместо проводящих сфер

$$\lambda_P = \frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left[ \sum_{i=1}^2 \frac{\arctg(\sqrt{a_i^2 - c_i^2}/c_i)}{2\sqrt{a_i^2 - c_i^2}} - \frac{1}{R} \right]$$

# Среднесферическое приближение (MSA)

Кобальтоцен +1/0 :



Для реакции электронного обмена:

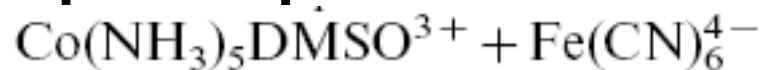
$$\lambda_p = -\frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \left( \frac{1}{\epsilon_{оп}} - \frac{1}{\epsilon_{ст}} \right) - \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{1}{1 + r_s / (\lambda_s a)} \right]$$

$$\lambda_s^2 (1 + \lambda_s)^4 = 16\epsilon$$

↑  
Размер  
молекулы  
растворителя

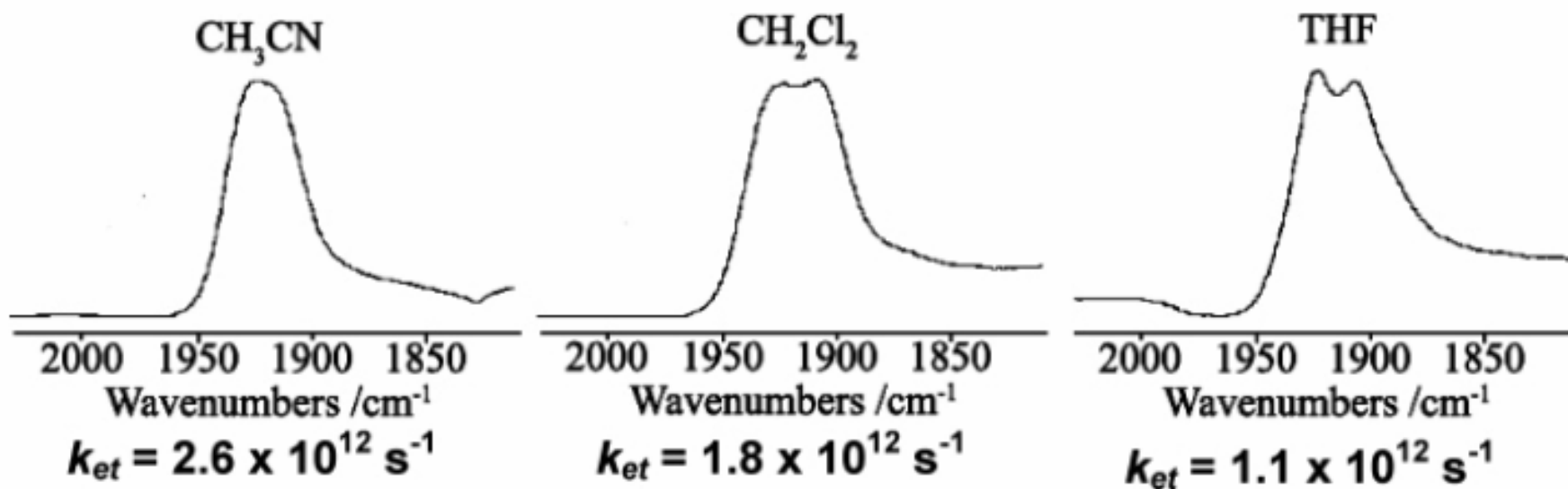
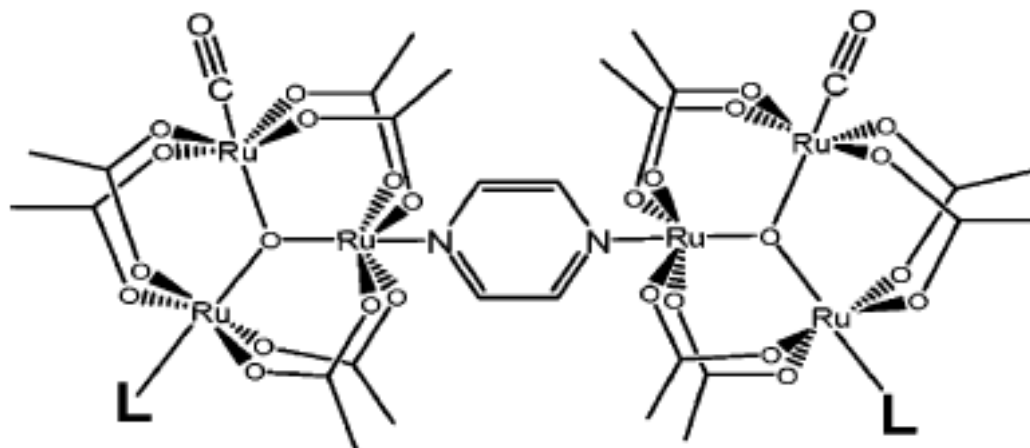
# Особенности для смешанных растворителей

(селективная сольватация)



$\%W^a$	$(\lambda_{\text{out}})_{\text{exp}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$(\lambda_{\text{out}})_{\text{calc}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
<i>Water–methanol</i>		
0	113.2	113.2
10.0	118.7	112.5
20.0	119.5	111.9
30.0	122.5	111.2
40.0	127.8	110.6
<i>Water–glucose</i>		
6.4	114.9	111.5
13.1	114.2	109.7
19.6	114.0	108.0
26.0	114.2	106.2
37.7	113.4	102.6
49.2	111.7	99.1

# Эффекты растворителя в предэкспоненте («динамические»)



# Асимметрия внутрисферной реорганизации

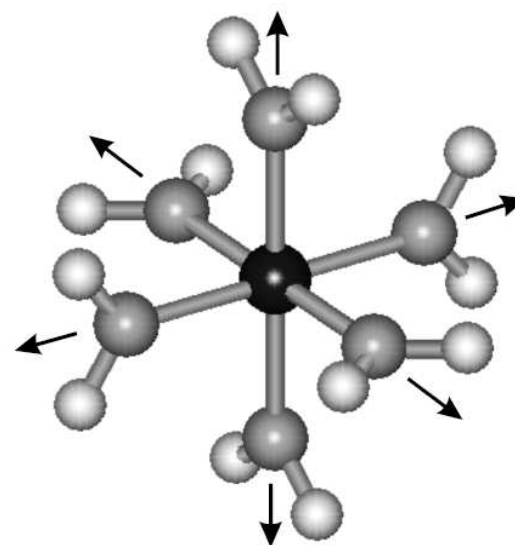
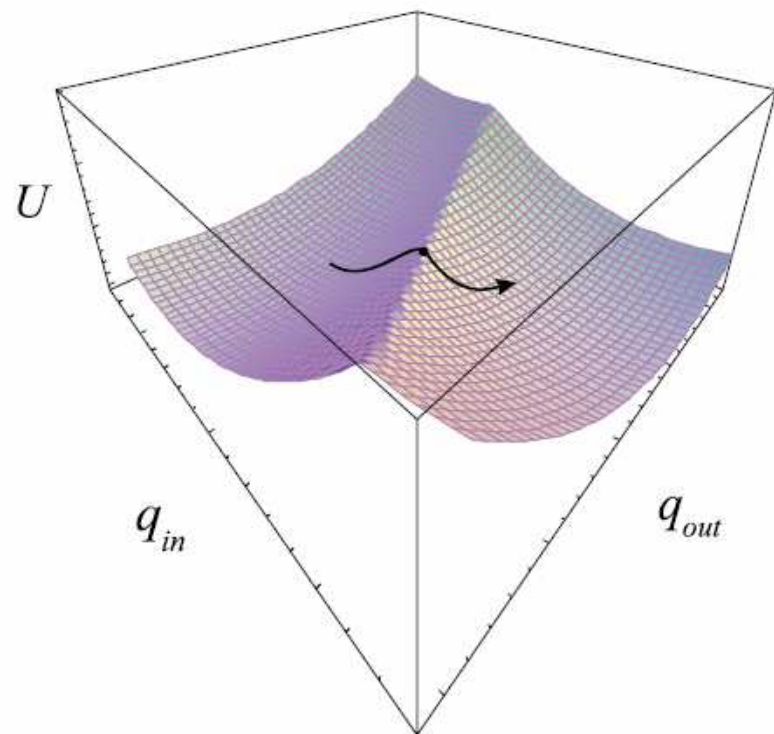
Коэффициент переноса  
(симметрии):

$$\theta = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_0}{2G_{\text{tot}}^r}$$



$$G_{a,asymm} = W_i + \theta(1 - \theta) \left( G_s^r + \frac{vG_{i,in}^r}{1 - \theta + v\theta} \right) + \theta \Delta G_0$$

$$\Delta G_0 + vG_{in,i}^r \left( \frac{1 - 2\theta + (1 - v)\theta^2}{(1 - (1 - v)\theta)^2} \right) + (1 - 2\theta)G_s^r = 0$$



**Квантовохимический расчет:**

Redox system	$G_{in,i}^r / \text{kJ mol}^{-1}$	$G_{in,f}^r / \text{kJ mol}^{-1}$	$\nu$
$\text{Co(edta)}^{-/2-}$	157.5	127.0	0.81
$\text{Co(cydta)}^{-/2-}$	137.0	128.6	0.94
$\text{Cr(edta)}^{-/2-}$	130.7	56.6	0.43
$\text{Cr(cydta)}^{-/2-}$	102.7	55.7	0.54