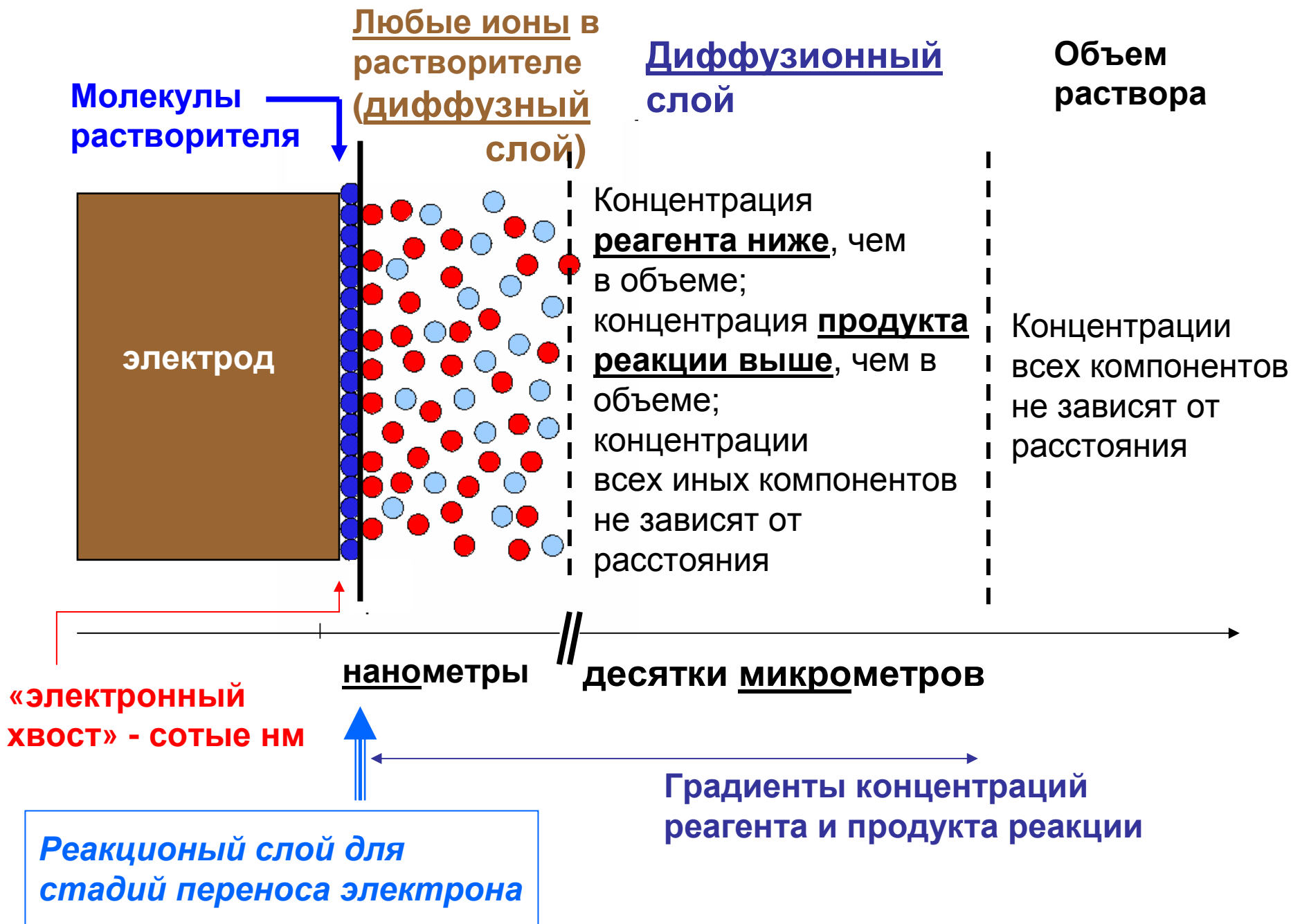


## **5. Различия конфигураций реакционного слоя и модельных описаний для гомогенного и гетерогенного переноса электрона**

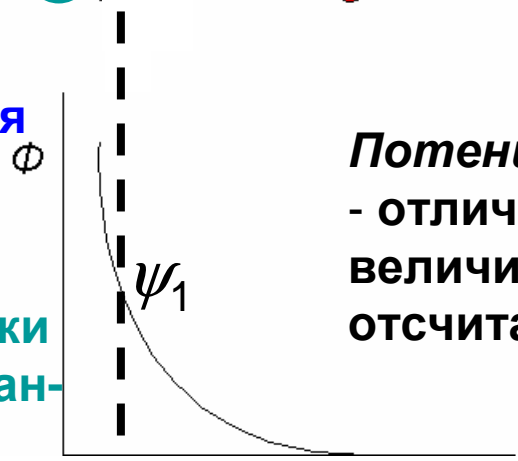
- локализация реакционного слоя в гетерогенных (электродных) реакциях
- особенности расчета модельных параметров
- поведение в безактивационной области
- регулирование расстояния переноса (тиольные слои)



# Реакционный слой



- Молекулы растворителя
- Ох/Red (адатомы, специфически адсорбированные) ионы



*Потенциал в зоне реакции:*

- отличается от заданного  $E$  на величину скачка потенциала, отсчитанного от объема раствора

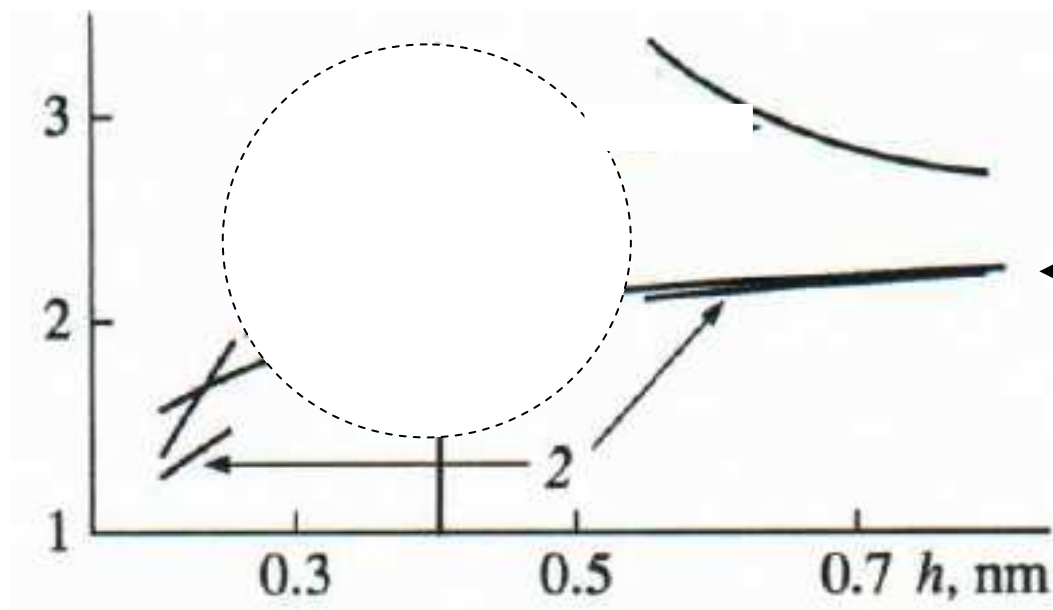
## Особенности расчета энергии реорганизации

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

Энергия реорганизации растворителя для **гомогенной** реакции переноса электрона

Энергия реорганизации растворителя для **гетерогенной** реакции переноса электрона

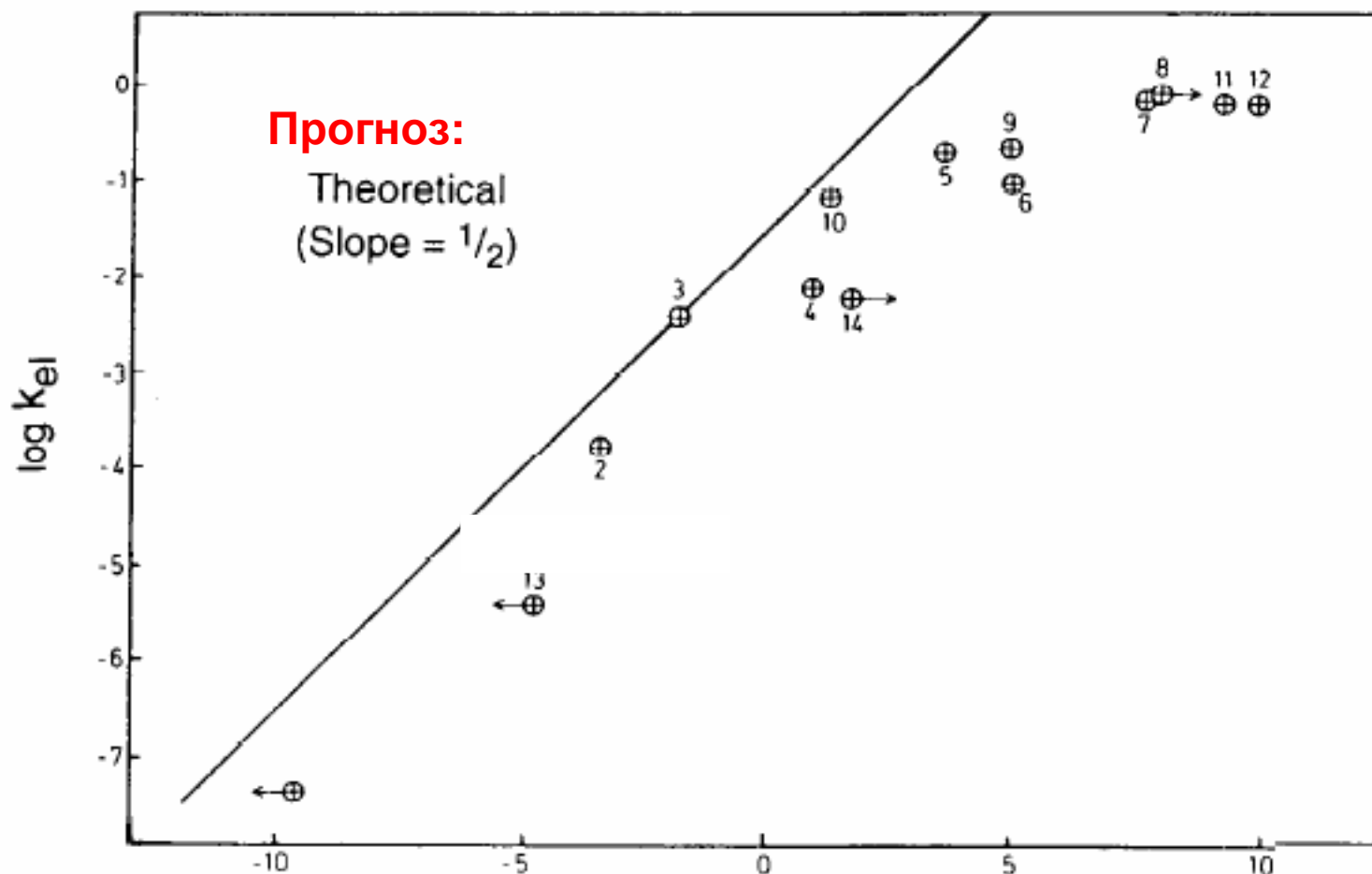
$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{8\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left( \frac{1}{a} - \frac{1}{2R} \right)$$



**Зависимость от расстояния локализации реагента**

← Без учета снижения  $\epsilon$  в плотном слое

## Electrochemical vs Self-Exchange Rate Constants



Log-log correlation of  $k_{el}$  with  $k_{ex}$  for some aqueous couples presented by Cannon:<sup>1</sup> (1)  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ ; (2)  $\text{Eu}^{3+/2+}$ ; (3)  $\text{V}^{3+/2+}$ ; (4)  $\text{Fe}^{3+/2+}$ ; (5)  $\text{MnO}_4^{2-/-}$ ; (6, 9)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ; (7)  $\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4^{-/2-}$ ; (8)  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$ ; (10)  $\text{Co}(\text{phen})_3^{3+/2+}$ ; (11)  $\text{Cr}(\text{bpy})_3^{2+/+}$ ; (12) perylene; (13)  $\text{Cr}^{3+/2+}$ ; (14)  $\text{UO}_2^{2+/+}$ .

## Скорость реакции переноса электрона $O + e = R$

Работы подвода реагента  
и отвода продукта:

$$W_O = Fz_O\psi_1 + g_O; \quad W_R = Fz_R\psi_1 + g_R$$

$$c_O = c_O^{(0)} \exp\left(-\frac{W_O}{RT}\right)$$

$$i = nFc_O k_{\text{пэ}}$$

$$k_{\text{пэ}} = A_{\text{п}} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

$$A_{\text{п}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} \delta x$$

$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{4\pi^2}{h} H_{DA}^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda_{\text{п}} kT}\right)^{1/2}$$

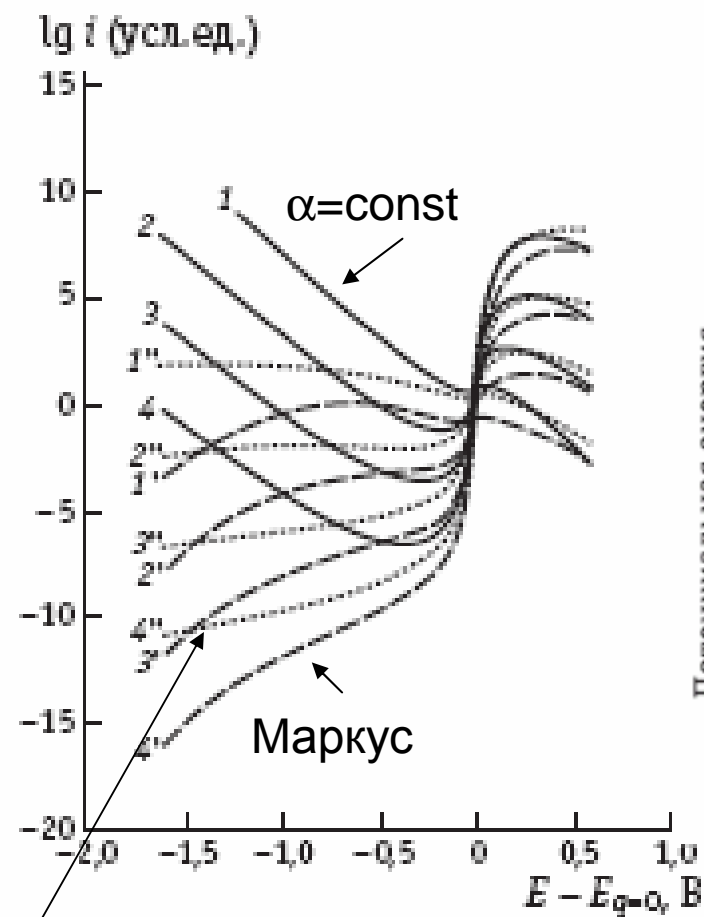
$$\frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} = \left(\frac{v_{\text{вн}}^2 \lambda_{\text{вн}} + v_{\text{п}}^2 \lambda_{\text{п}}}{\lambda_{\text{п}}}\right)^{1/2}$$

$$\frac{F\eta + W_R - W_O}{(\Delta G_{\text{пэ}} + \lambda_{\text{п}})^2}$$

$$4\lambda_{\text{п}}$$

Все обозначения  
см. в 9.7

# Процессы в окрестности безактивационной области



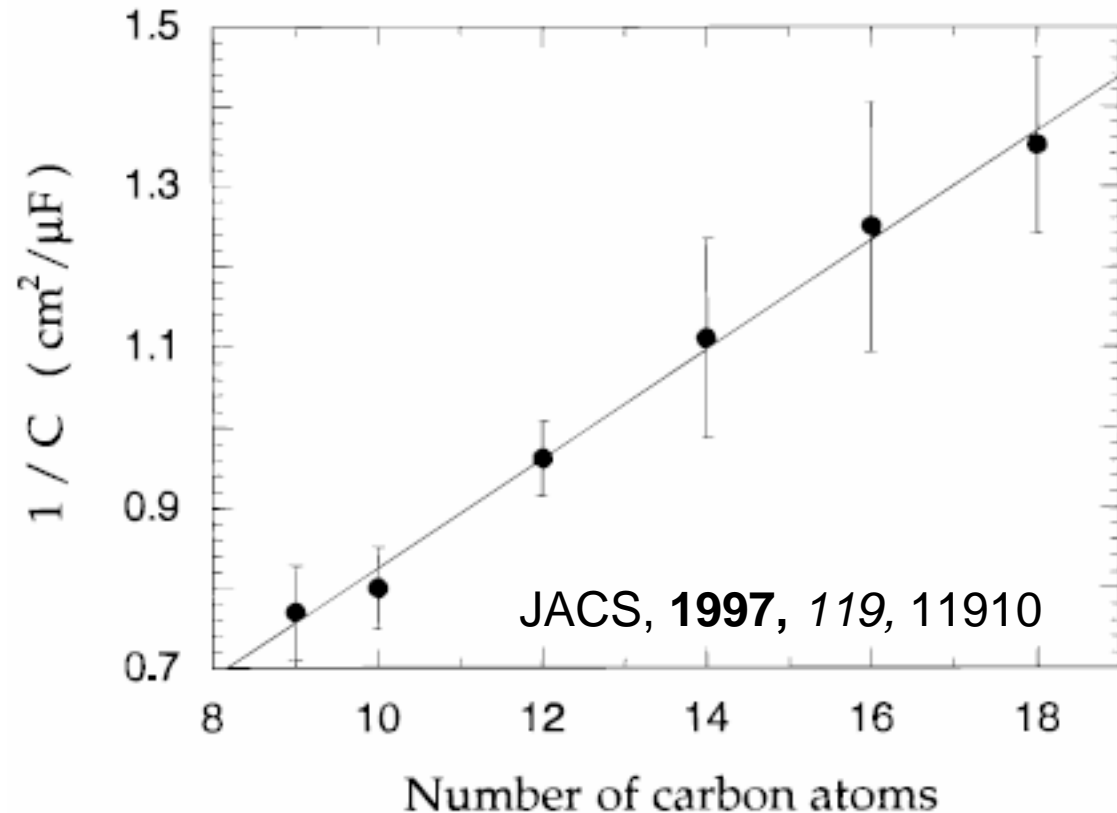
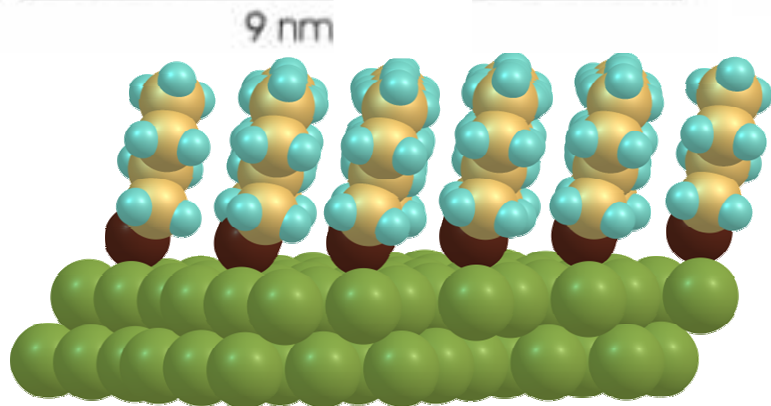
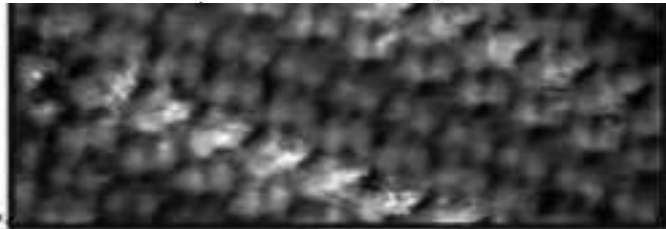
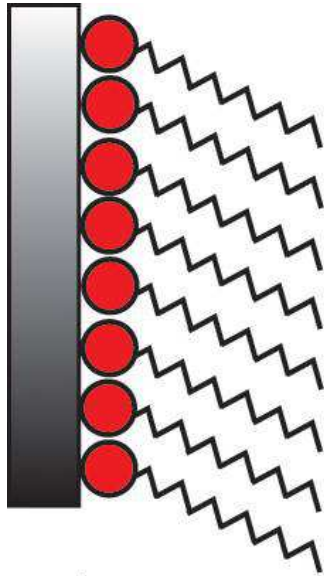
Инвертированная маркусовская область – для гомогенных реакций скорость снижается при дальнейшем отклонении от равновесия, для электродных – Безактивационный характер процесса

$$i = const \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(\Delta G_{нэ} + \lambda - \varepsilon)^2}{4\lambda RT}\right) \rho(\varepsilon) \frac{1}{1 + \exp(\varepsilon / RT)} d\varepsilon$$

(Левич, Догондзе, Чизмаджев, Кузнецов)

Энергия электрона, отсчитанная от уровня Ферми

# Тиольные слои: регулирование расстояния переноса (от которого зависят все параметры!)

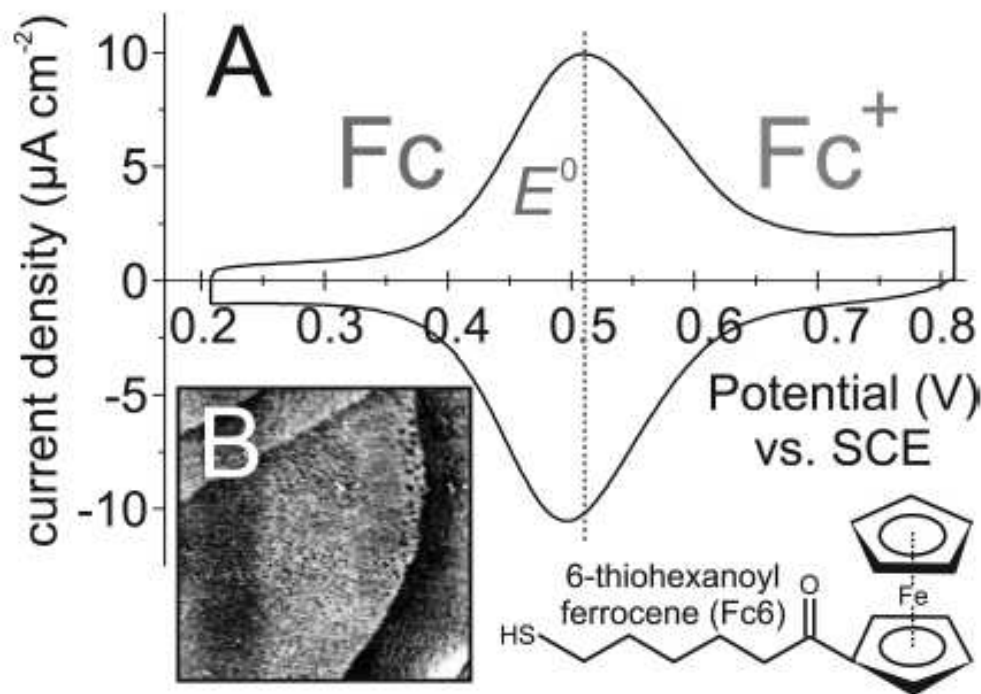


Нестабильны в большинстве неводных растворителей, проникаемы при малом числе атомов в алкильной цепи.

Наиболее подробно исследованы на золоте и ртути.



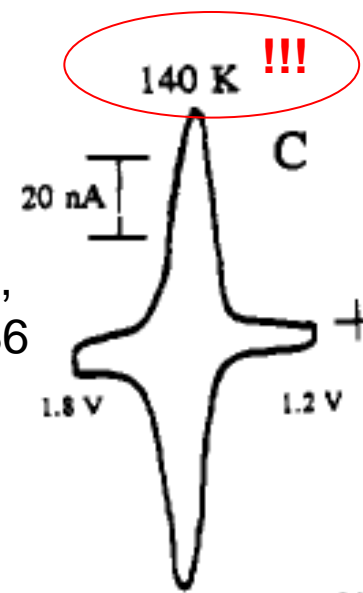
# «Пришитые» реагенты



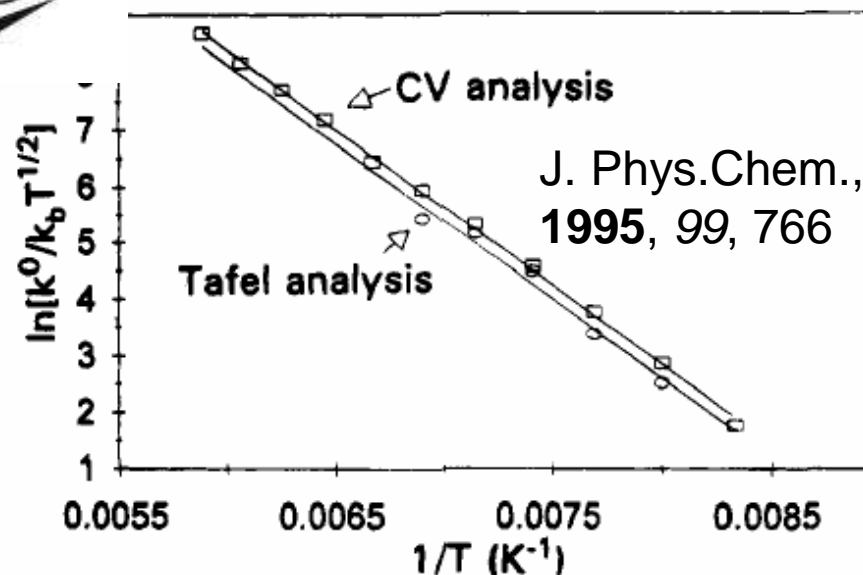
JACS, 2010, 132, 8187

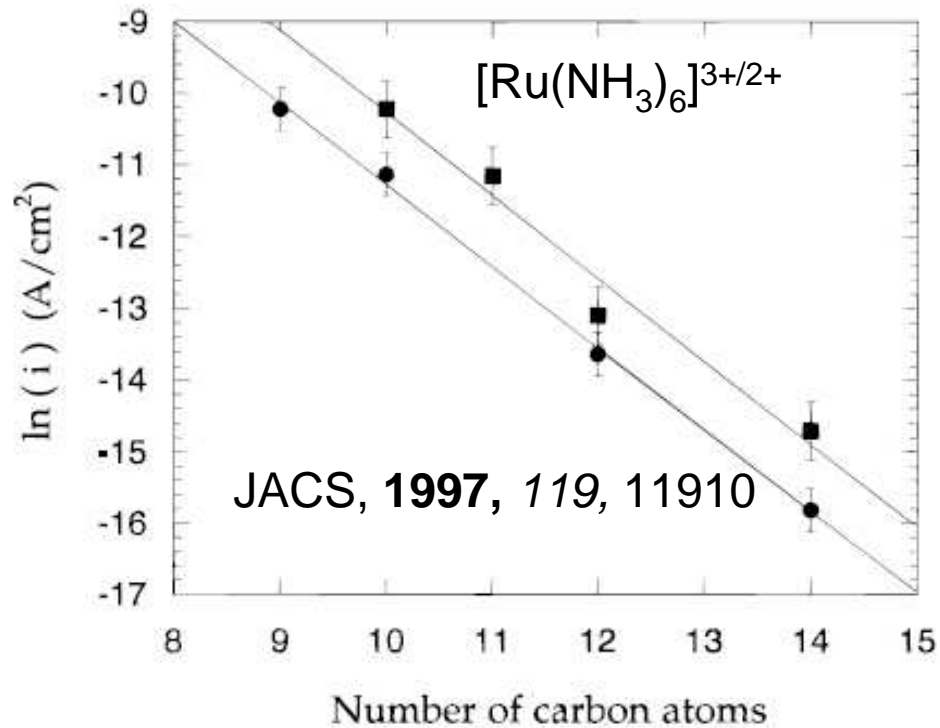
Необходимо «разбавление» линкеров с реагентами (соадсорбция обычных алкантиолов). Данные корректны если редокс-отклик не зависит от заполнения.

Anal. Chem.,  
1993, 65, 386



Растворитель: хлорэтан+  
+бутиронитрил, от 115 !! K





**Принципиальные результаты:**

$$H_{DA}^2(d) = H_{DA}^2(d=0) \exp(-\beta d)$$

зависимость электронного перекрытия от расстояния;  $0.9-1.3 \text{ \AA}^{-1}$

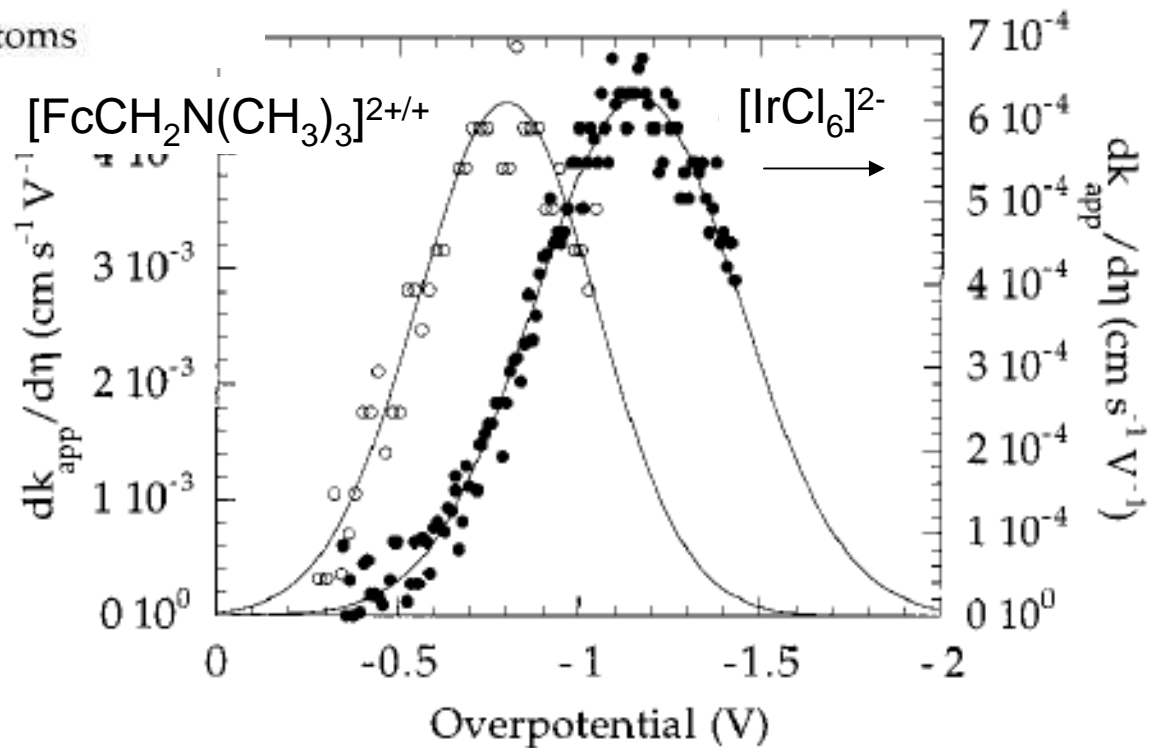
выход в инвертированную область.

$dk_{app}/d\eta$  включает множители:

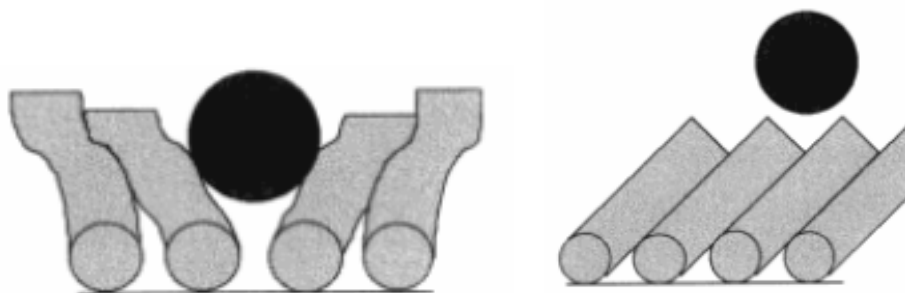
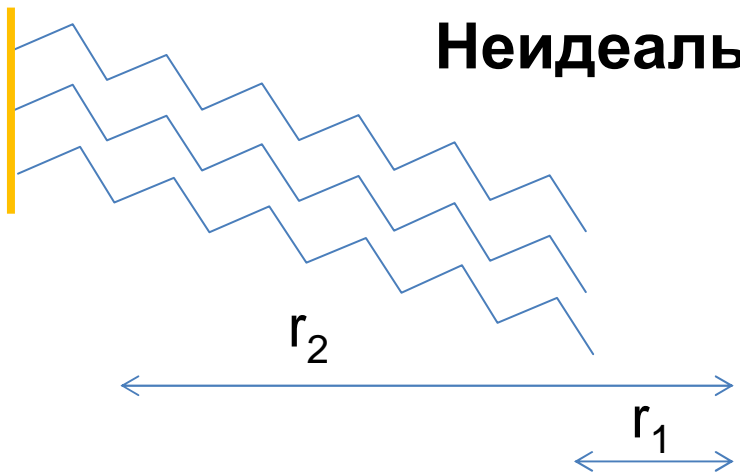
$$(4\pi^2/h) \rho H_d^2 (4\pi\lambda kT)^{-1/2}$$

(предполагается независимым от потенциала) и

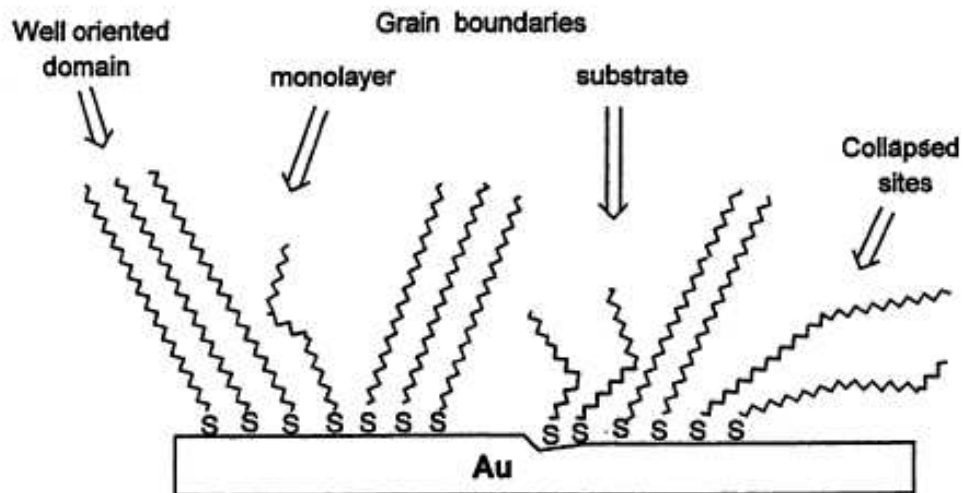
$$\exp[-(\lambda - e\eta)^2 / 4\lambda kT]$$



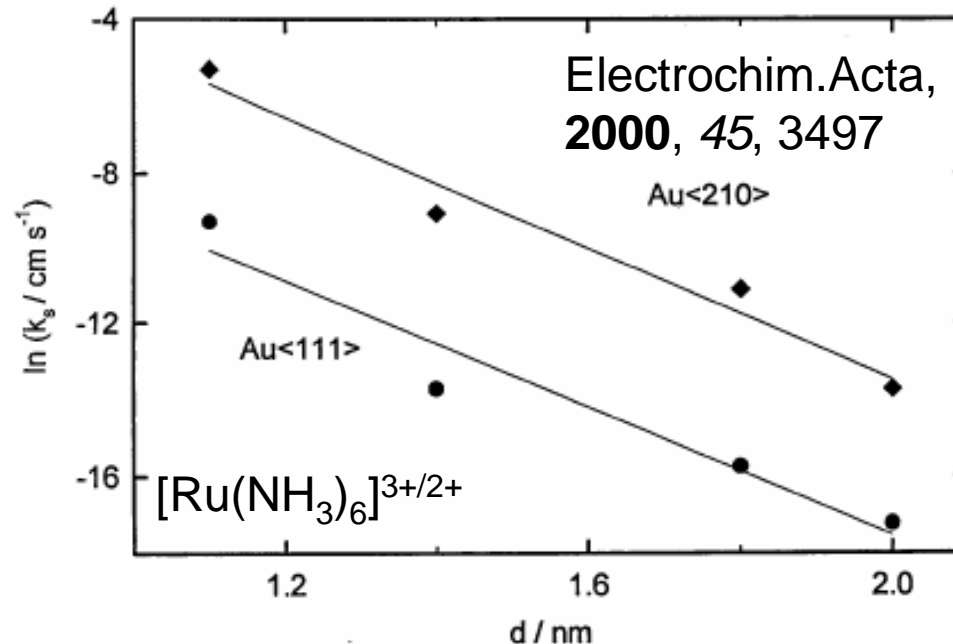
# Неидеальность



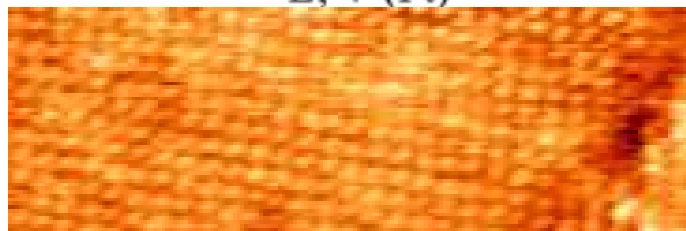
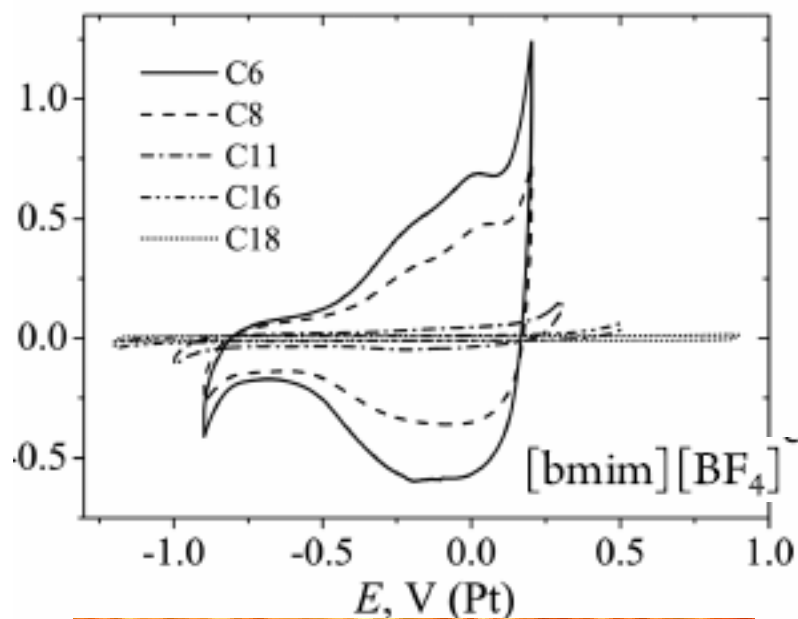
Проницаемость зависит от длины цепи, природы концевой группы, кристаллографии подложки.



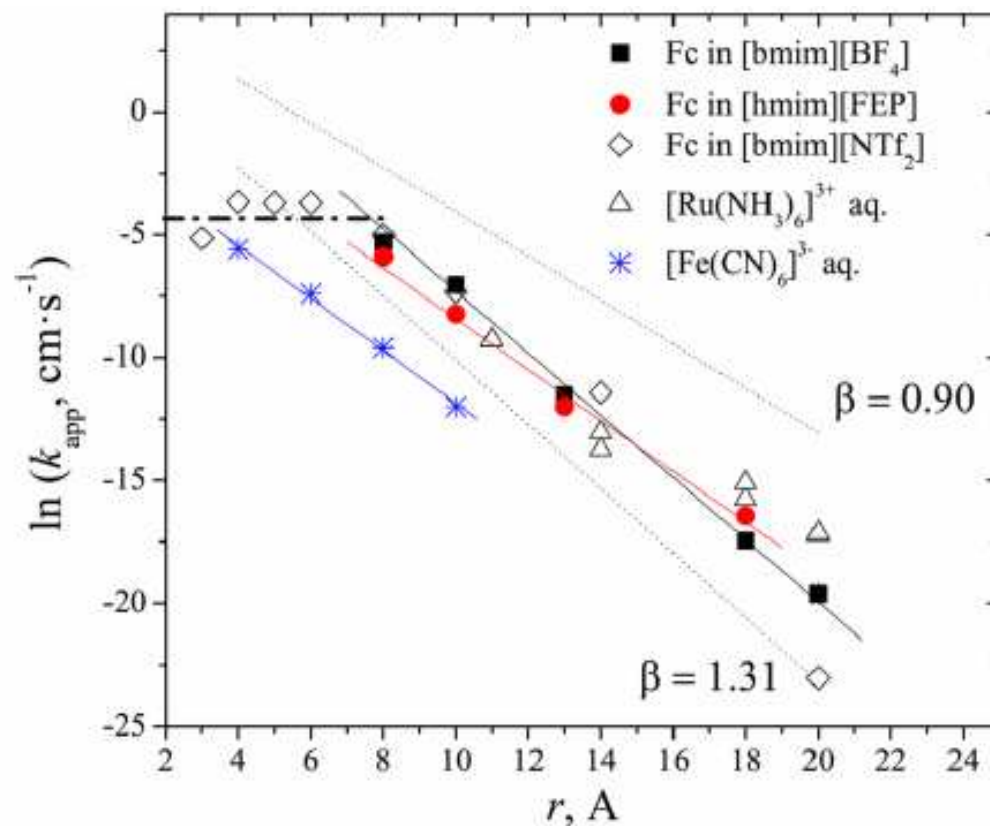
Поликристаллическая поверхность



# Тиольные слои в ионных жидкостях



← Около 12 нм →



J. Phys.Chem., **2014** (и дисс. В.А.Никитиной)

Слои проницаемы для ионов жидкости, но практически остаются непроницаемыми для реагентов на основе Fc.