

# Лекция I

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

Р.Р. Назмутдинов

Казанский национальный исследовательский  
технологический университет

Москва, МГУ, 17.04.2017

## План

1. Природа активационного барьера .
2. Координата растворителя.
3. Энергия реорганизации растворителя
4. Внутримолекулярная реорганизация
5. Эффекты квантовых степеней свободы
6. Влияние резонансного расщепления реакционных термов на величину барьера.

Грубая оценка характерного времени  
релаксации электронов и протонов

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

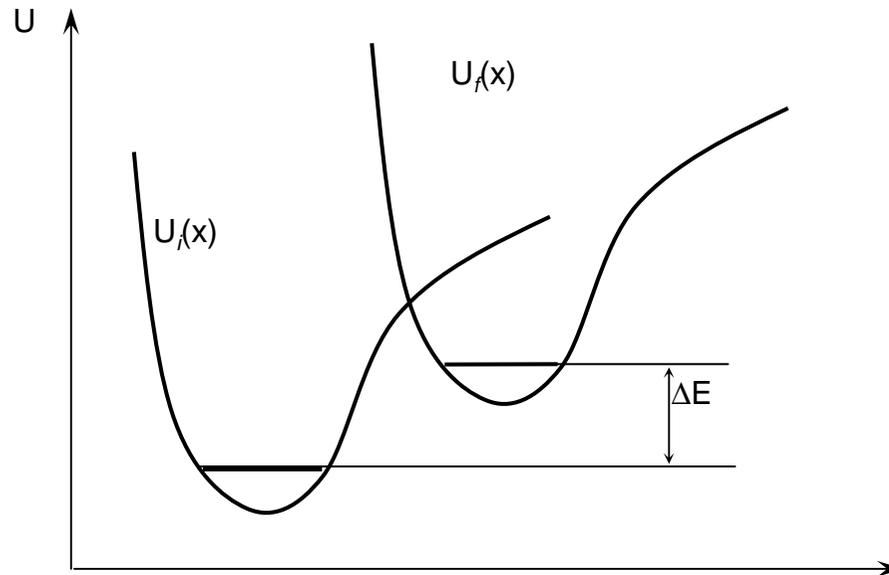
$$\delta p = m \delta v$$

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

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

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

Что замедляет реакции переноса заряда ?



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

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

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

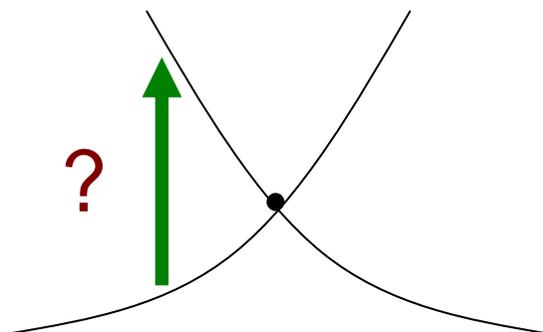
Туннелирование  
наиболее вероятно  
в случае  
выравнивания  
энергетических  
уровней.

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

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

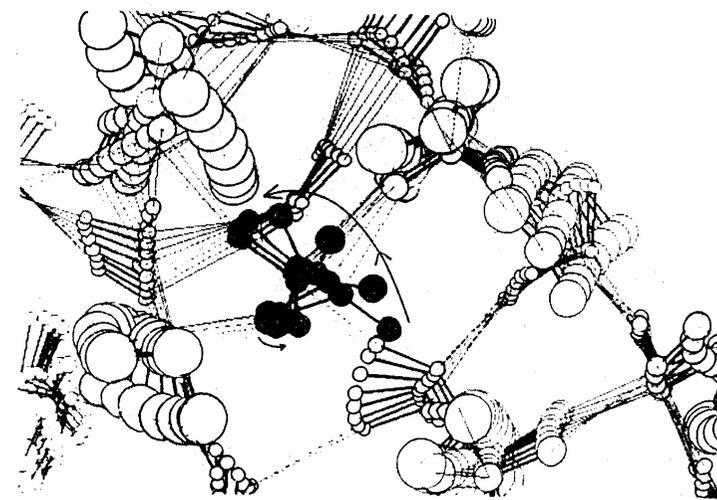
# Принцип Франка-Кондона

$$U_i = U_f$$

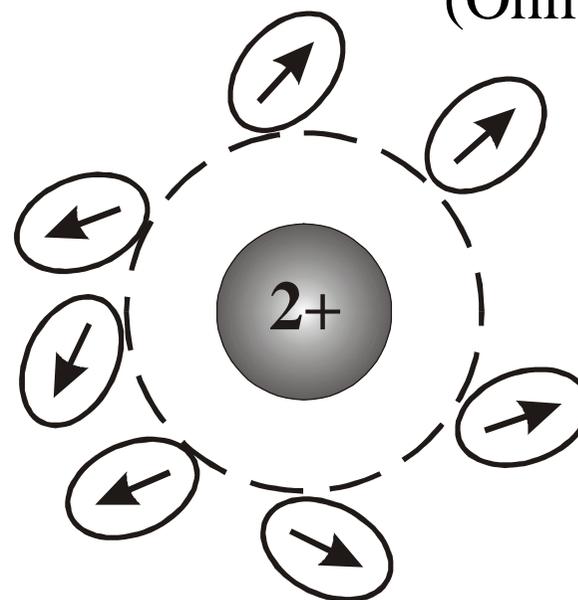
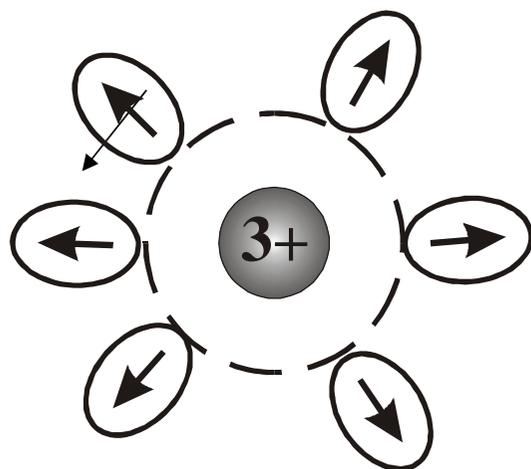


Начальное  
состояние

Конечное  
состояние



(Ohmine, 1992)

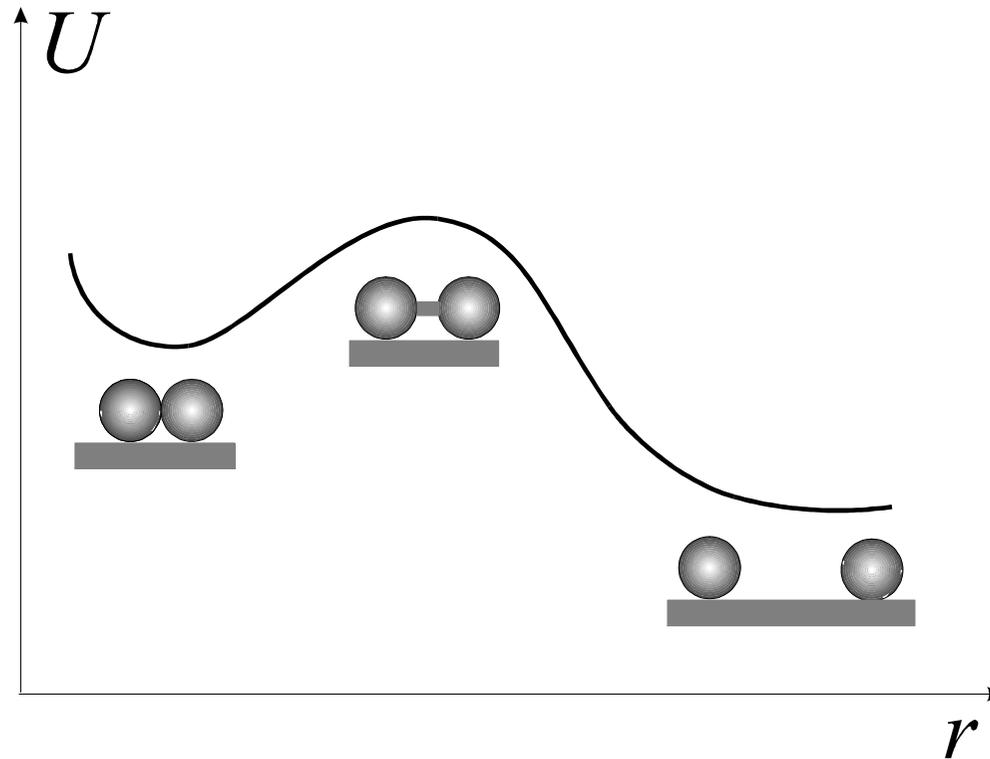


Равновесная сольватация “реагента” и “продукта”

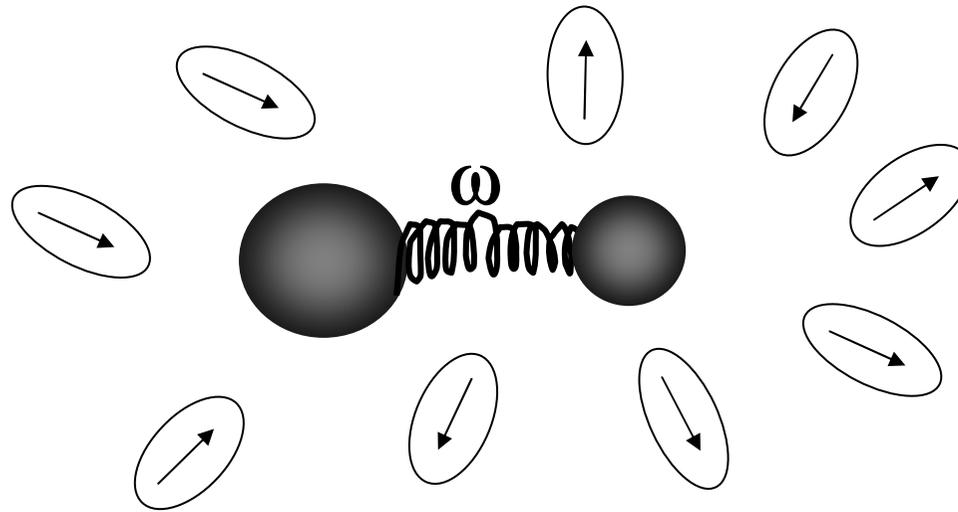
Степени свободы в реакциях переноса  
заряда можно разделить на

*координату растворителя*

*«внутрисферную» координату*



Диссоциативная адсорбция двухатомной молекулы



## Гармонический осциллятор

$$U(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2$$

$$q = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

$$U(q) = \frac{\hbar\omega}{2} q^2$$

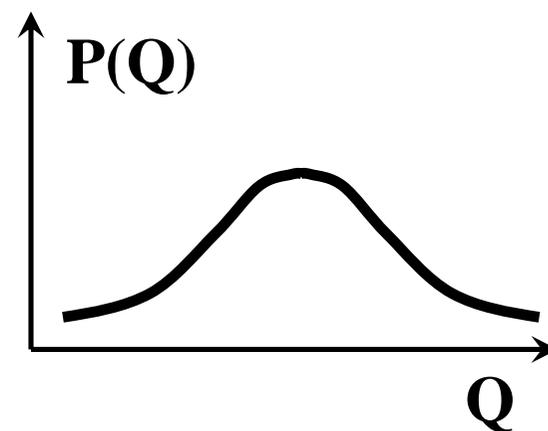
$$U_i(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{2} \sum_j \hbar\omega_j^{(i)} q_j^2$$

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

# Моделирование методом МД (МС)



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



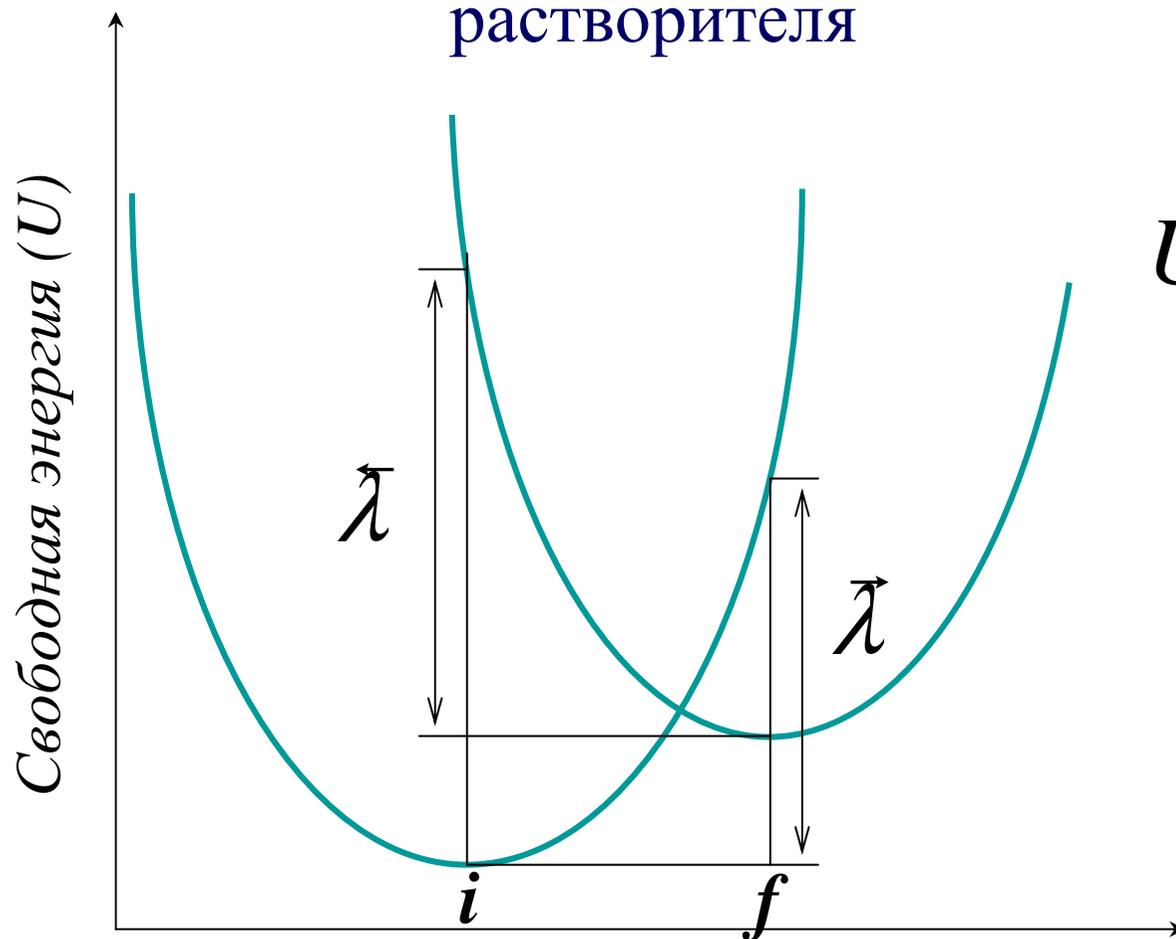
*Плотность  
вероятности*

**Кулоновский вклад в энергию сольватации (Q)**

# Простой способ ввести координату растворителя

$\lambda$  - энергия реорганизации растворителя

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



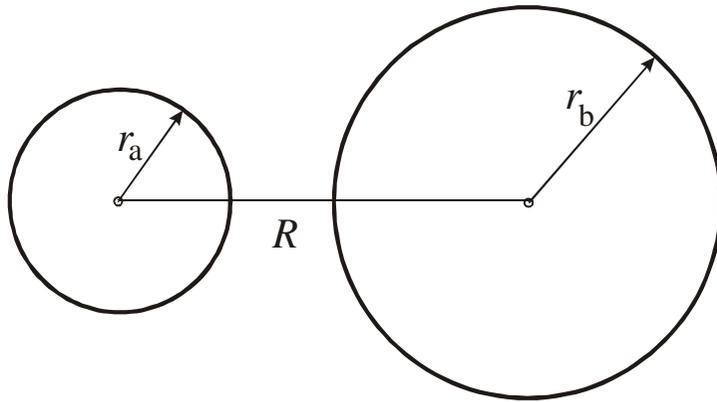
$$U_f(q) = \lambda(q-1)^2 + \Delta V$$

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

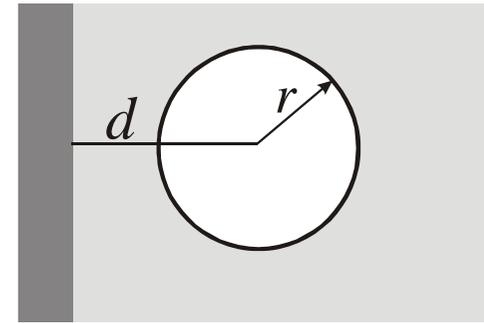
линейный отклик

неравновесная координата растворителя ( $q$ )

## Простые “континуальные” модели



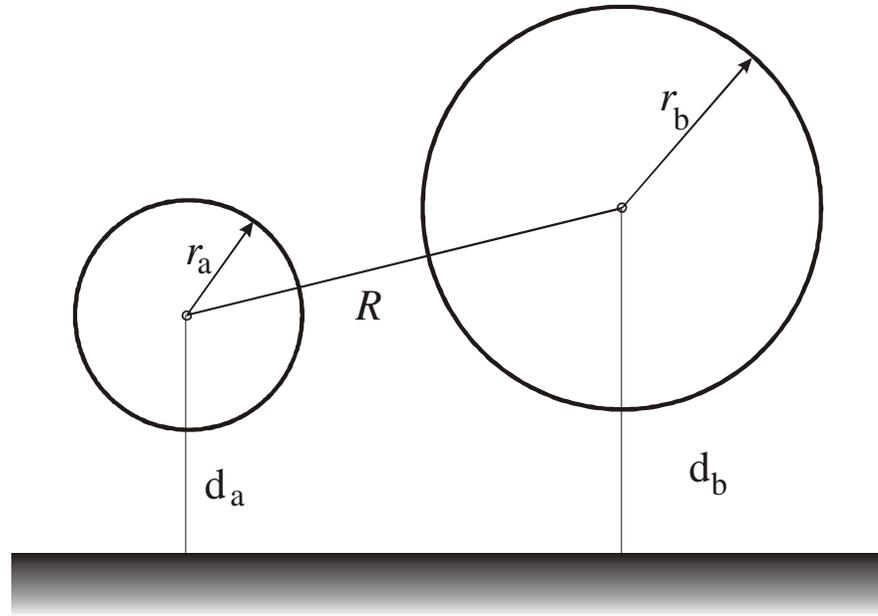
Гомогенный  
перенос электрона



Гетерогенный перенос  
электрона

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

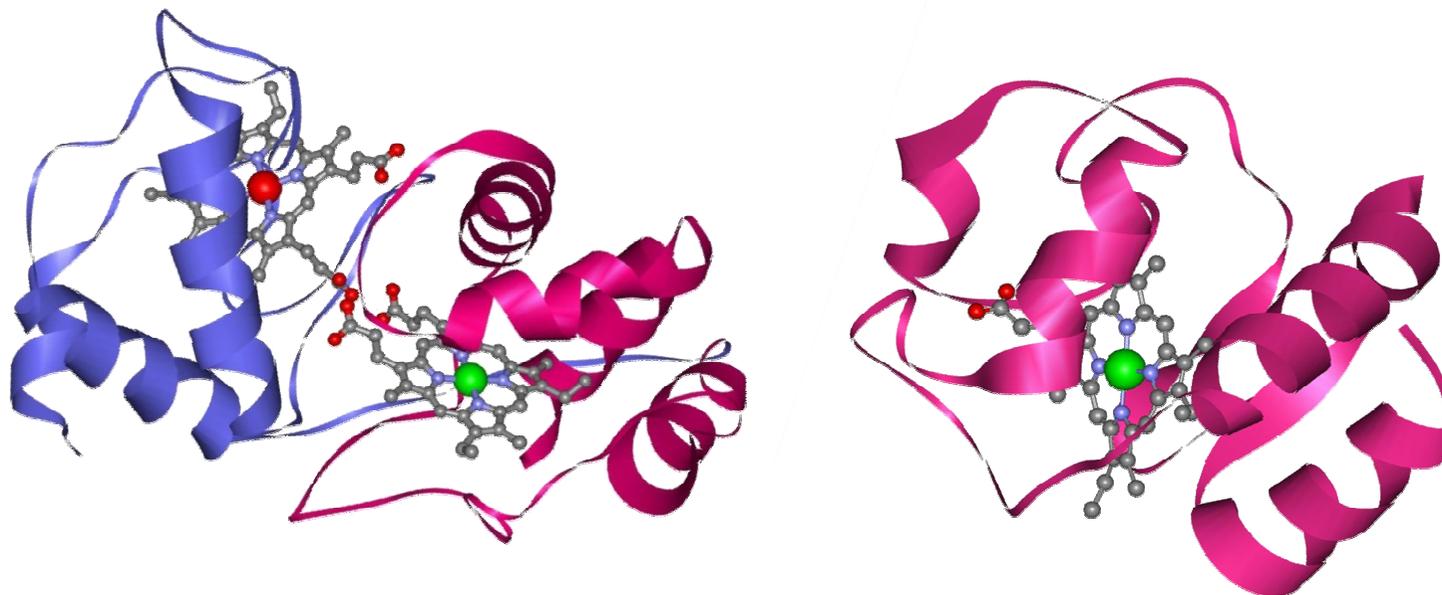
$$\lambda_s = (ne_0)^2 \left( \frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}} \right) \left( \frac{1}{2r} - \frac{1}{4d} \right)$$



b

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

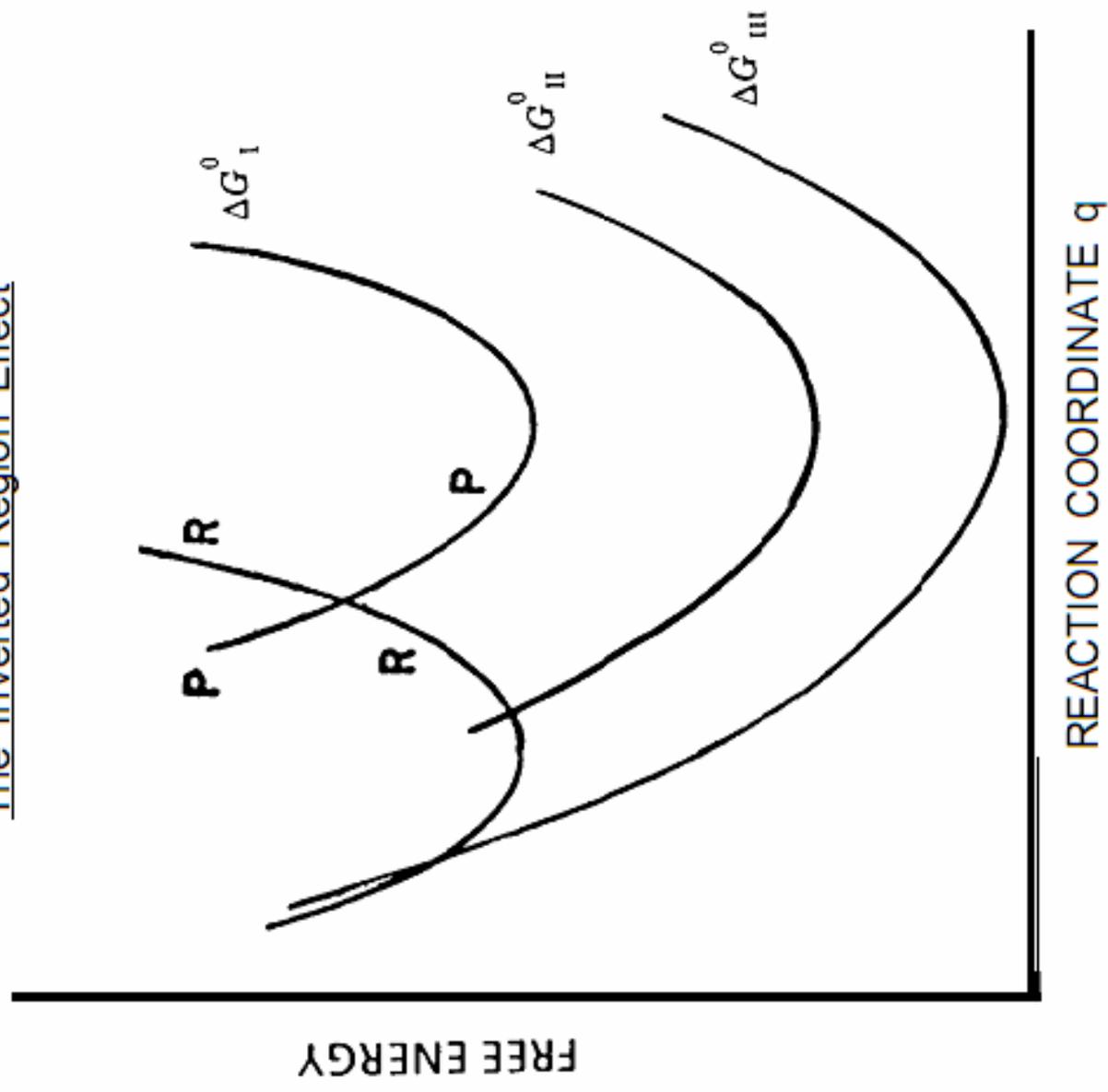
**За пределами теории линейного отклика  
(«негауссовы» флуктуации среды)**



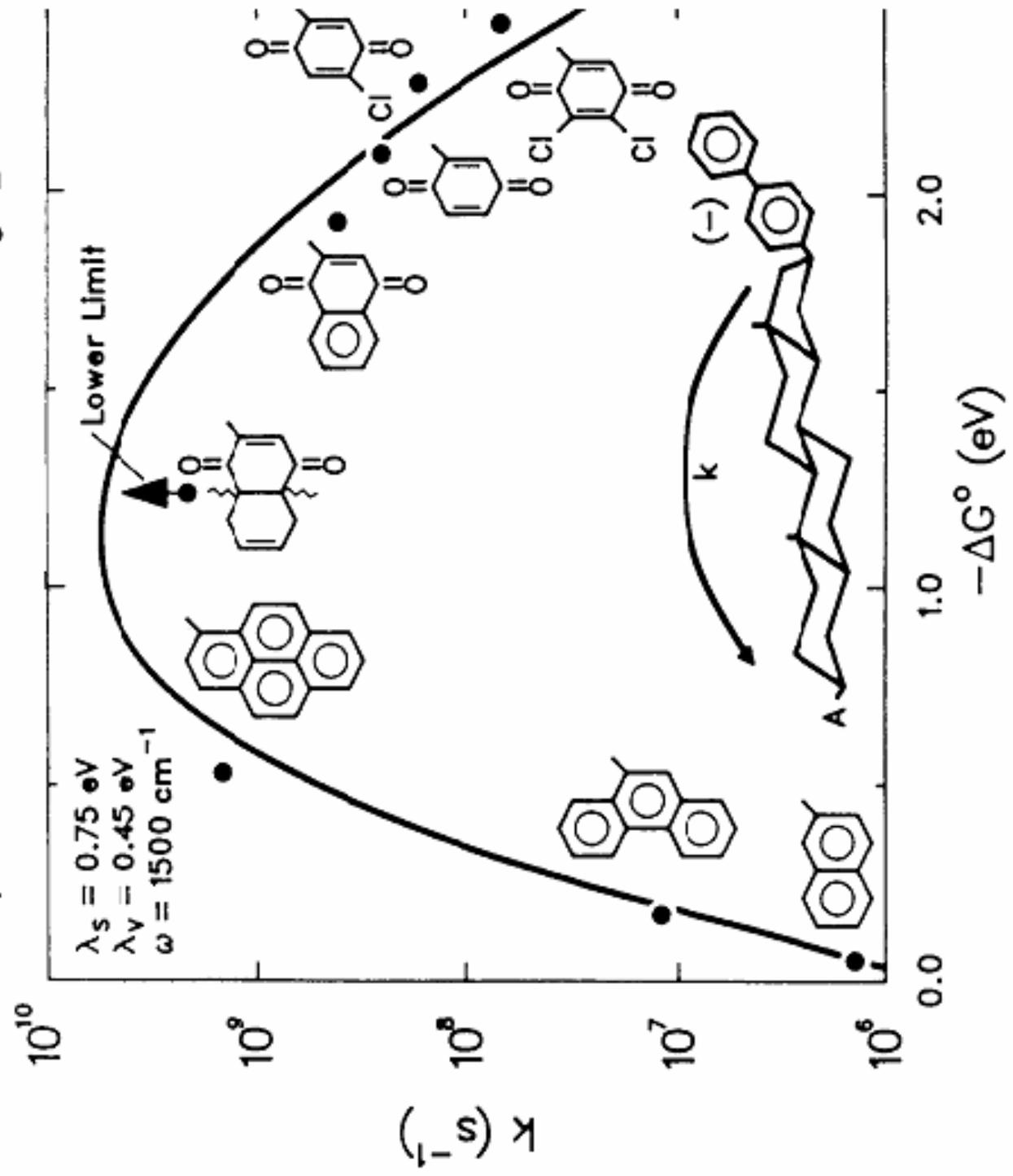
**Ферроэлектрические домены на границе раздела  
металлопротеин/вода**

**D.N. LeBard, D.V. Matyushov, PCCP, 12 (2010) 15335**

## The Inverted Region Effect



### Experimental Confirmation of Inverted Region



# Внутрисферная энергия реорганизации ( $\lambda_{in}$ )

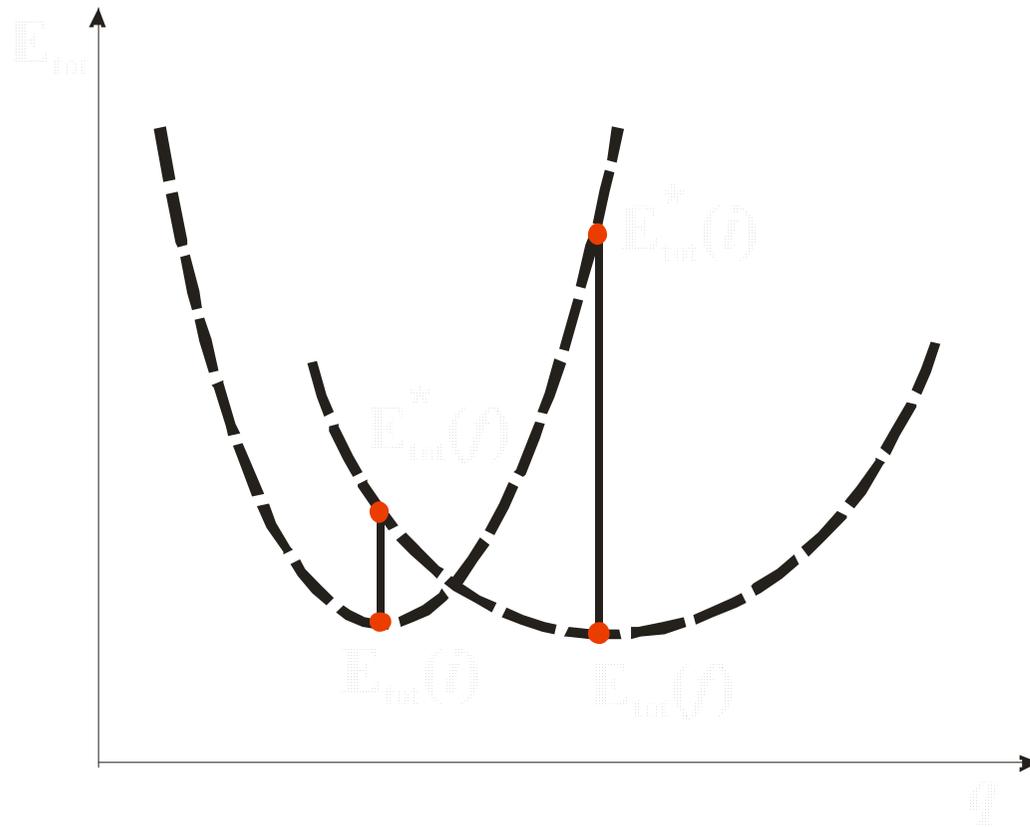
Комплексный реагент  $ML_4X_2$  (группа симметрии  $D_{4h}$ )

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

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

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

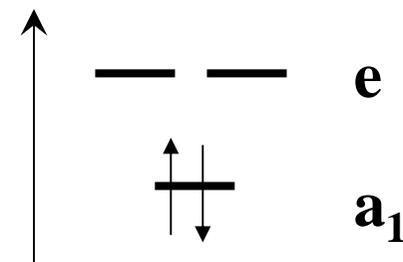
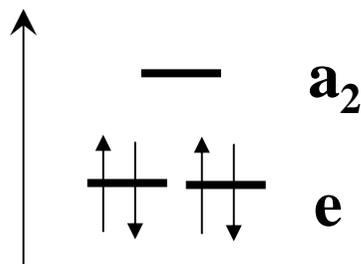
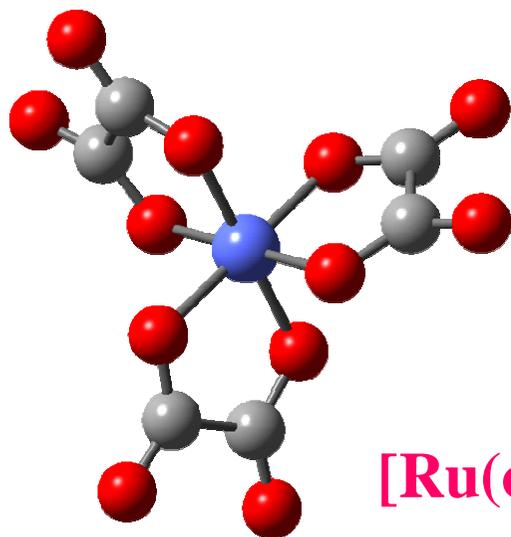
## Другой способ оценки $\lambda_{in}$



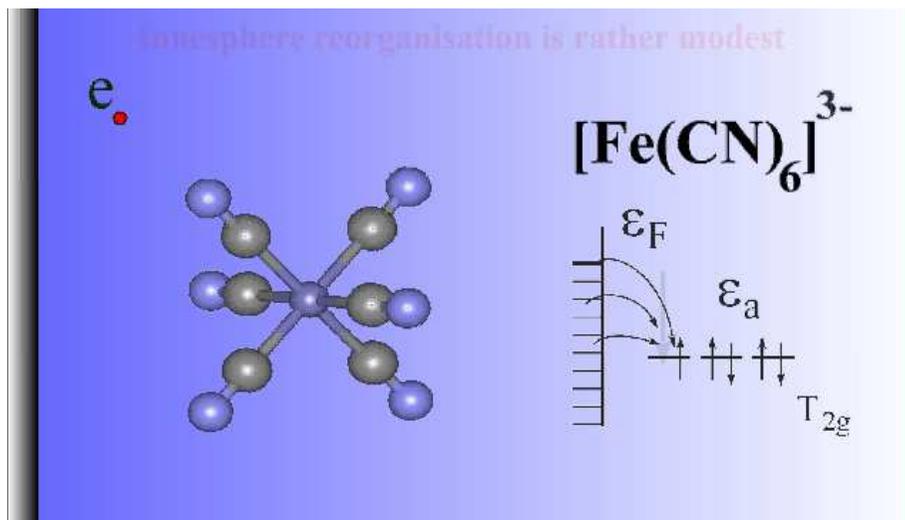
$$\vec{\lambda}_{in} = E_{tot}^*(i) - E_{tot}(i)$$

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

# Влияние молекулярно-орбитальной структуры на реорганизацию внутренней сферы



Эффект Яна-Теллера  
в восстановленной  
форме



# 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:

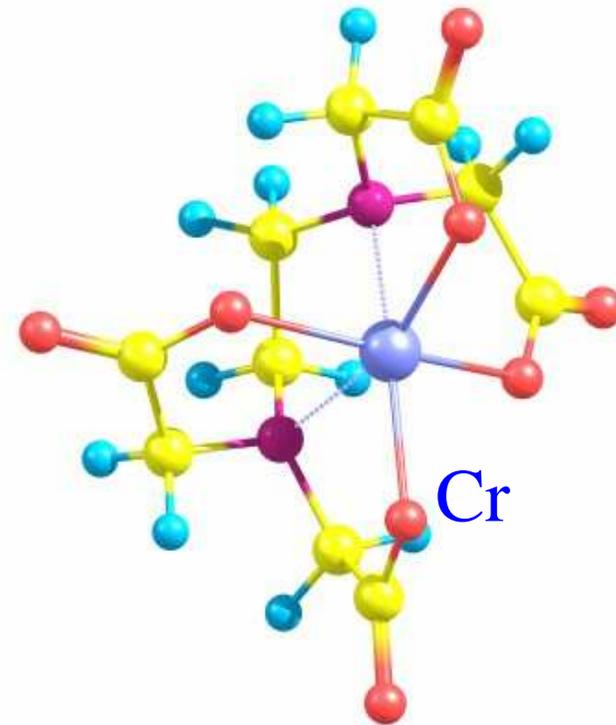
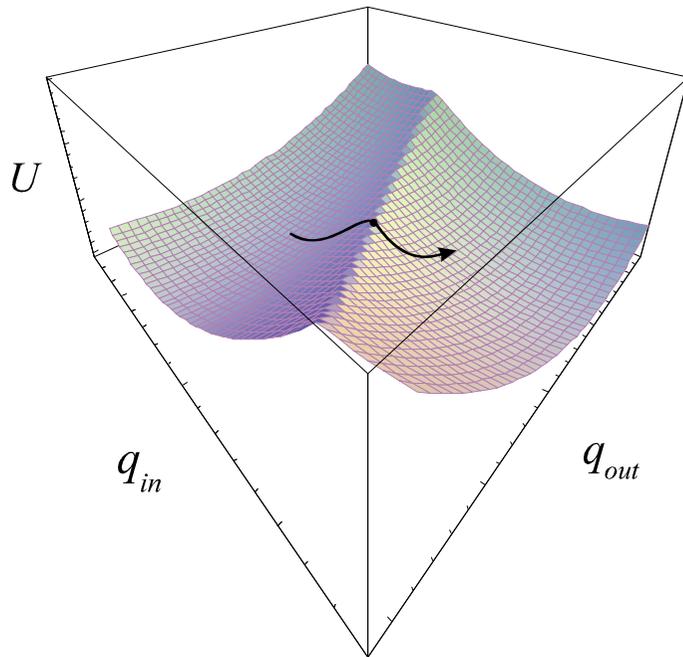
$$w_{eff} = \frac{2w_i w_f}{w_i + w_f} \Rightarrow \vec{\lambda}_{in} = \overleftarrow{\lambda}_{in} = \tilde{\lambda}_{in}$$

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

# Внутрисферная реорганизация

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

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

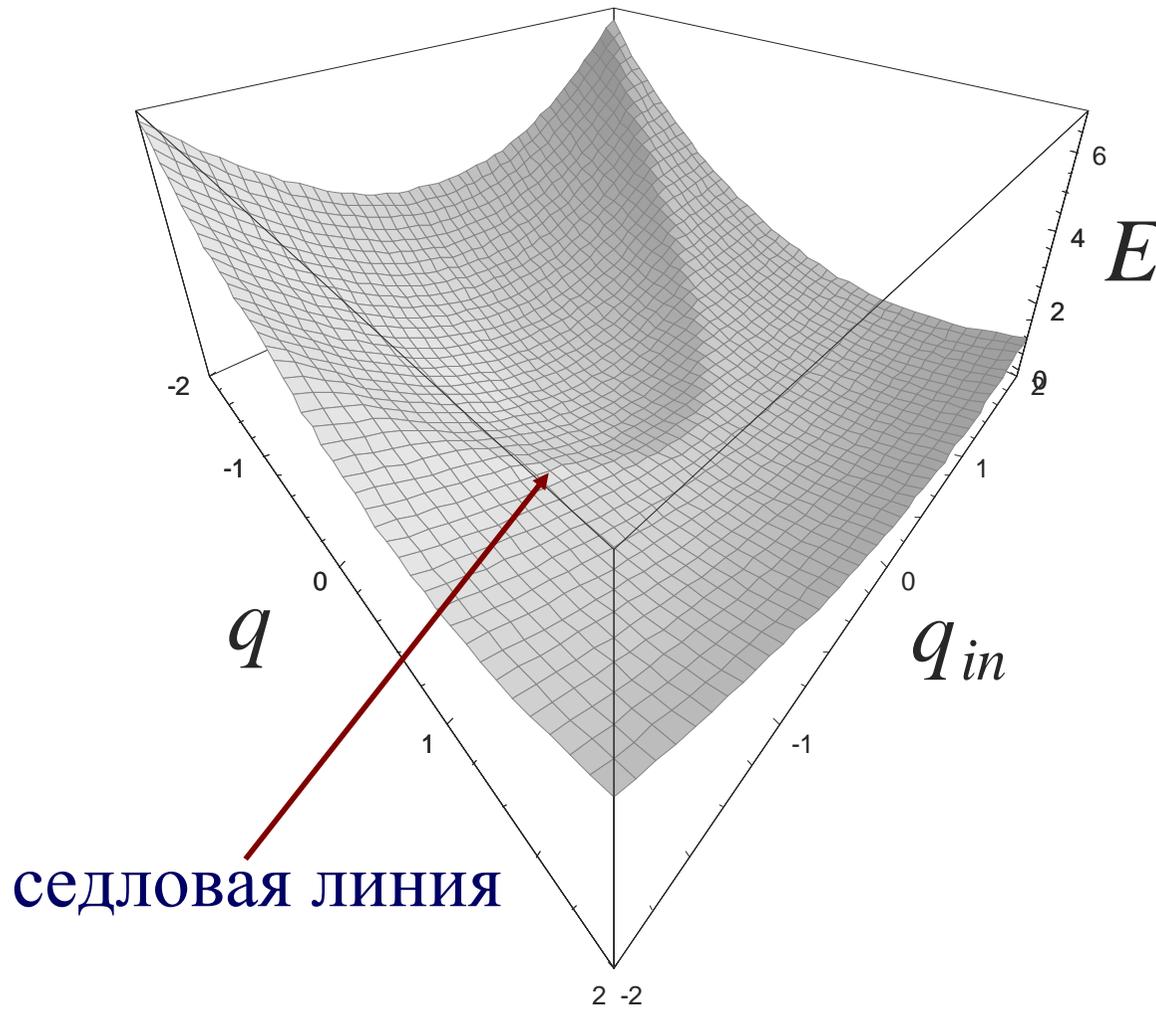


$$\Delta E_a = \frac{(\lambda_s + \lambda_{in} + \Delta I)^2}{4(\lambda_s + \lambda_{in})}$$



*asym*

# Асимметричная внутрисферная реорганизация



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



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

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