

## Лекция III

Некоторые аспекты микроскопического  
моделирования реакций переноса электрона.  
Редокс-процессы в нано- и низкоразмерных системах

Р.Р. Назмутдинов

Казанский национальный исследовательский  
технологический университет

Москва, МГУ, 19.04.2017

# План

- 1. Модель Андерсона-Ньюнса (продолжение).*
- 2. Эффект квантовых мод растворителя.*
- 3. «Мостиковый» механизм переноса электрона*
- 4. Моделирование редокс-процессов в наноразмерных системах.*
- 5. Общие проблемы.*

## Достоинства модели Ньюнса-Андерсона

при описании гетерогенных реакций переноса электрона:

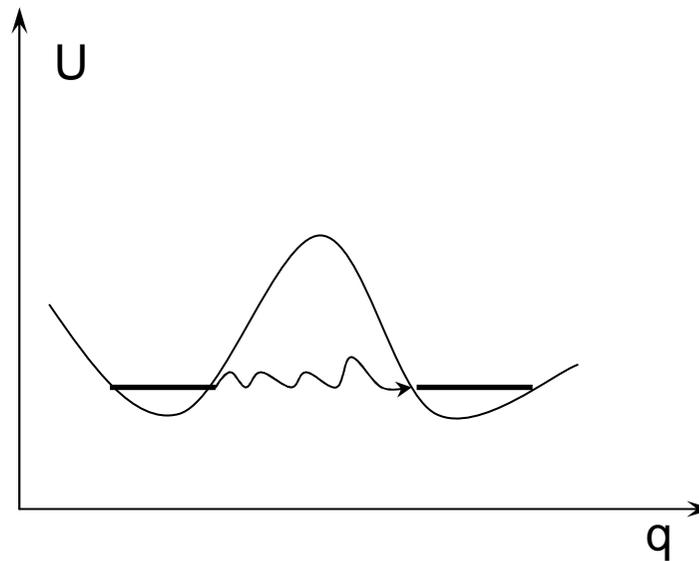
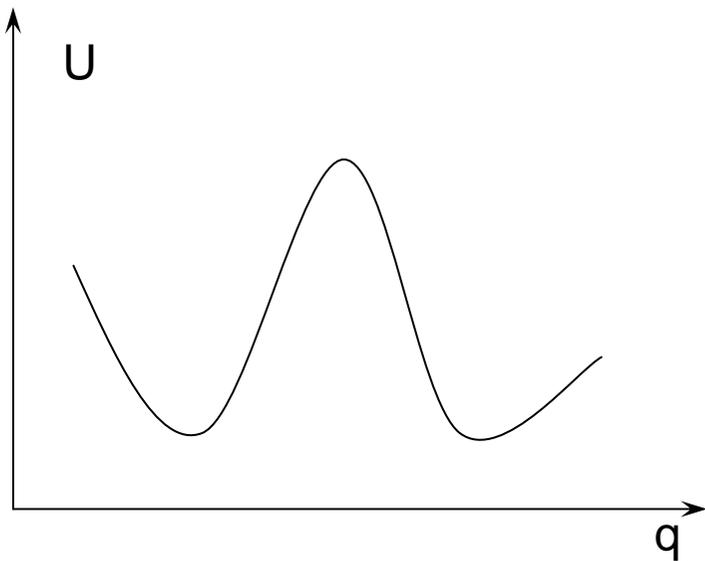
- 1) Даёт возможность ввести координату растворителя наиболее простым способом.
- 2) Учитывает влияние орбитального перекрывания на величину активационного барьера (катализ).
- 3) Позволяет описать стадийный перенос двух электронов.

## Недостатки:

- 1) Реагент характеризуется одной молекулярной орбиталью.
- 2) Не учитывается электронная корреляция.
- 3) Не учитывается отталкивание ядер.

# Solvent coordinate vs Quantum effects

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



## Эффект квантовых мод растворителя

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

frequency factor

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

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

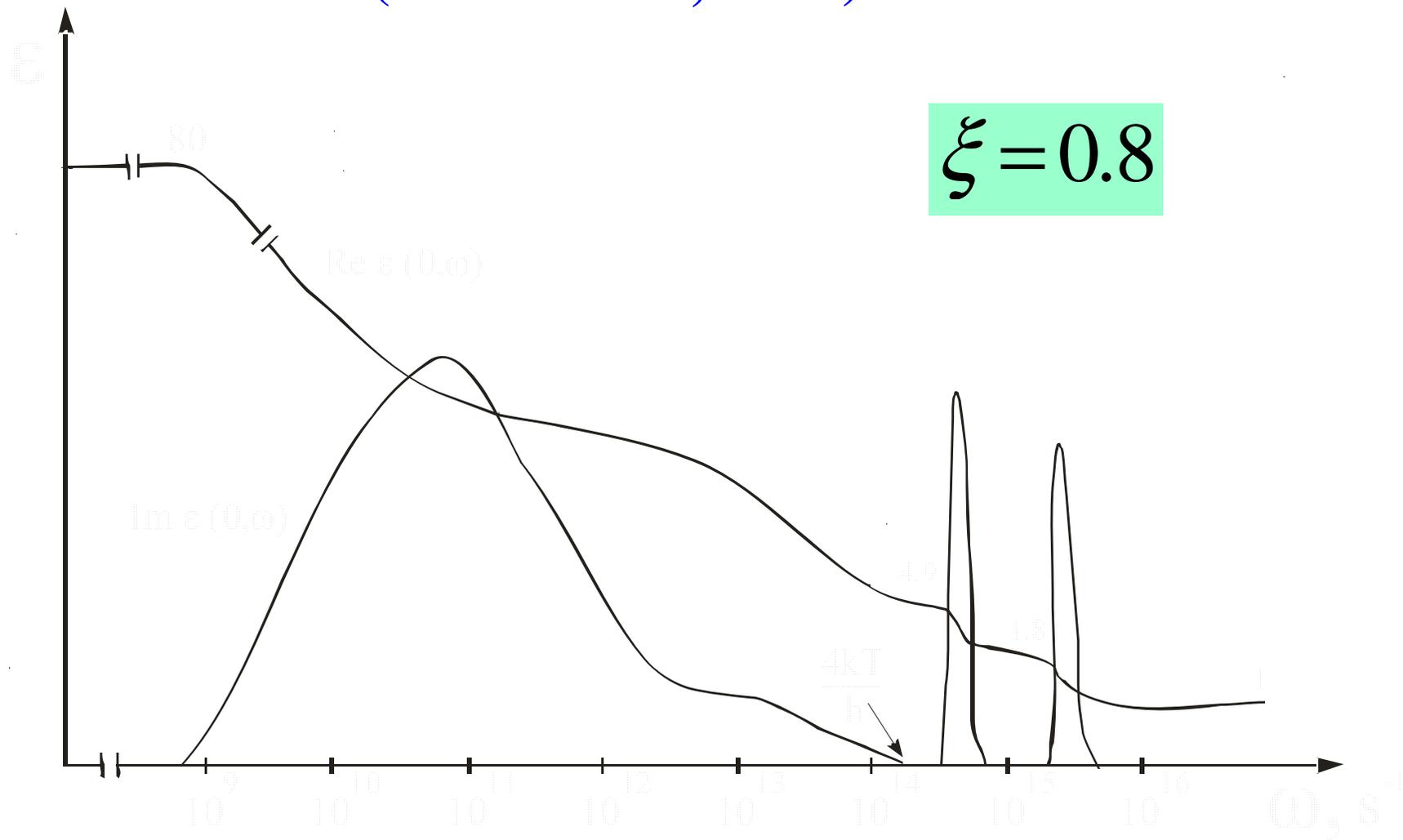
$$C = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_{st}}$$

Pekar factor

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

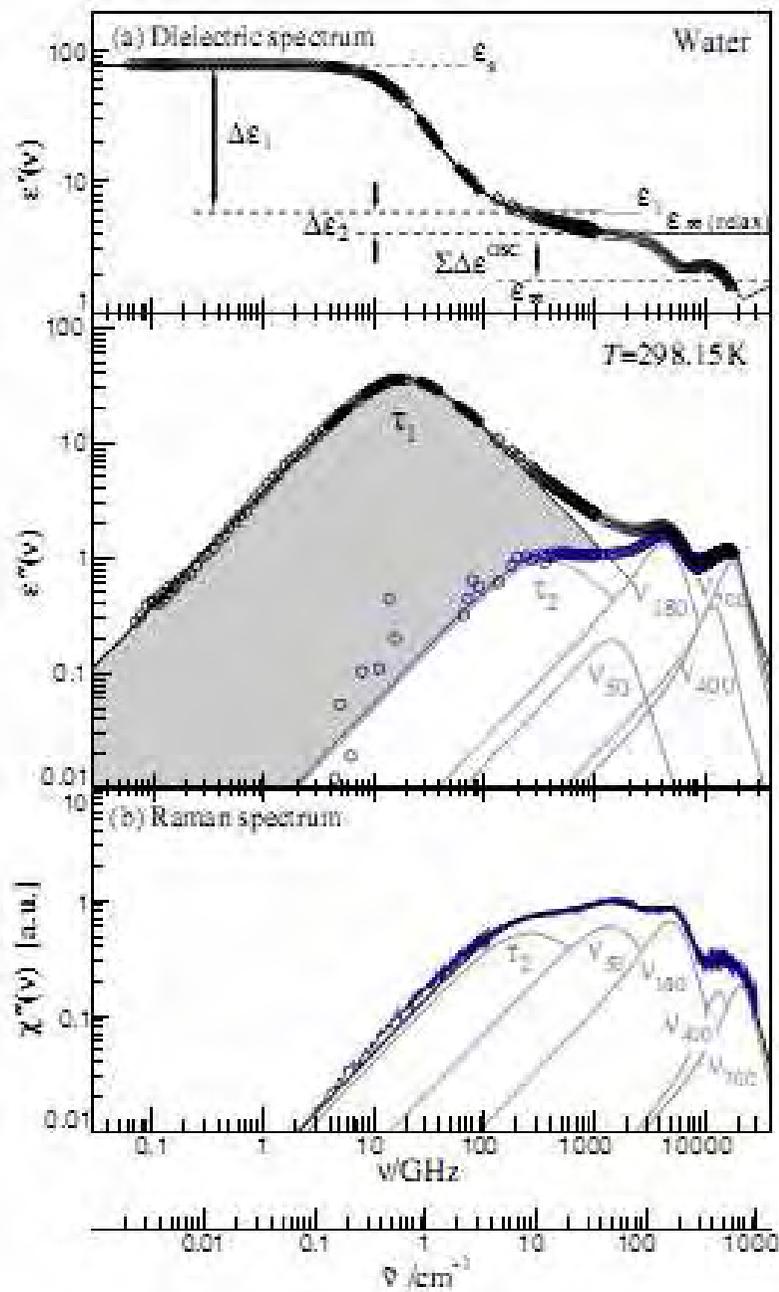
tunneling factor

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



## Another dielectric spectrum of water

R. Buchner and  
co-workers (2005)

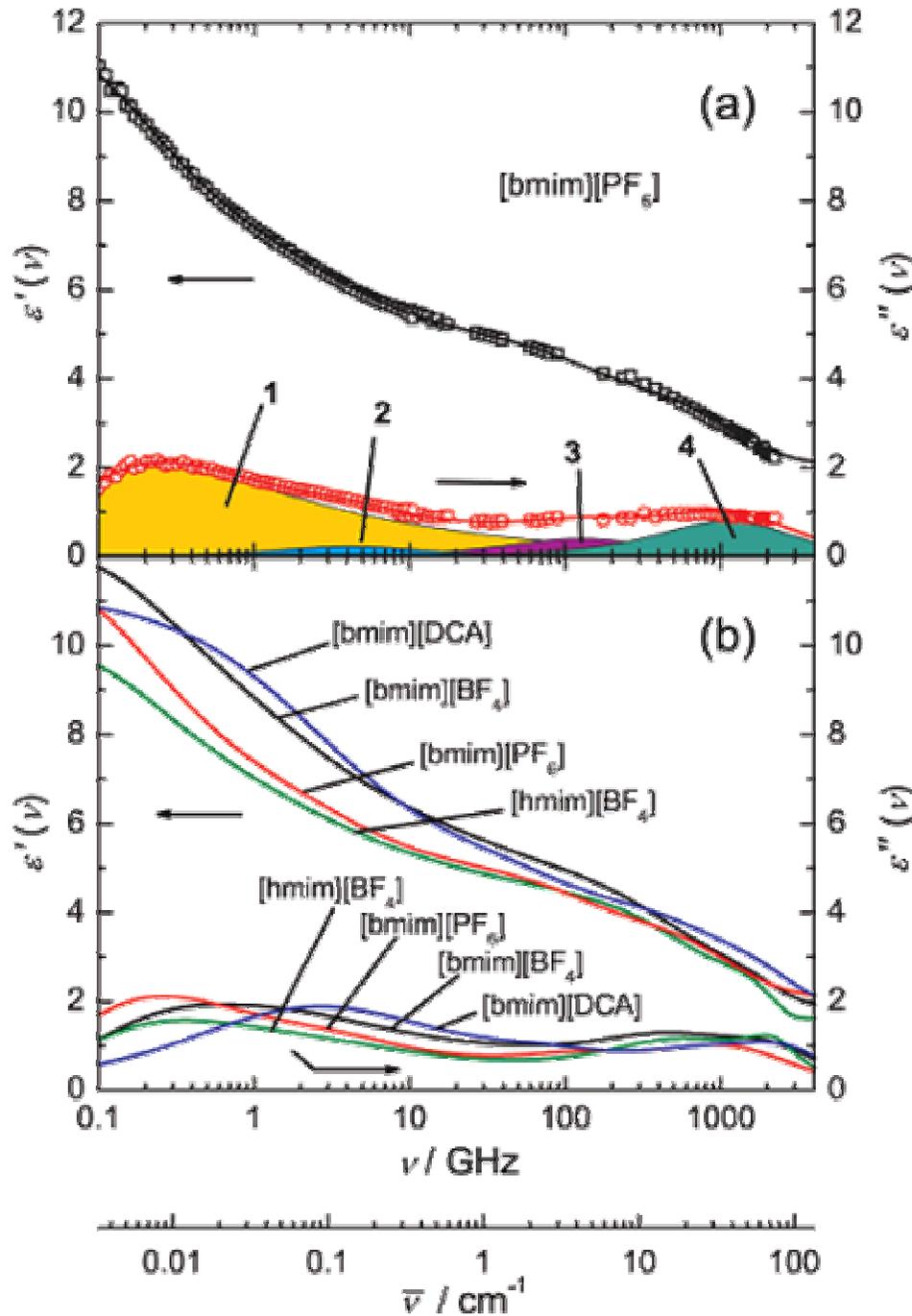


$$\begin{aligned} \epsilon(\nu) = & \epsilon_\infty + \frac{S_1}{1+i2\pi\nu\tau_1} + \frac{S_2}{1+i2\pi\nu\tau_2} + \\ & \frac{S_3}{1+i2\pi\nu\tau_3} + \frac{S_4\nu^2}{\nu_4^2 - \nu^2 + i\gamma_4\nu} \\ & + \frac{S_5\nu^2}{\nu_5^2 - \nu^2 + i\gamma_5\nu} + \frac{S_6\nu^2}{\nu_6^2 - \nu^2 + i\gamma_6\nu}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

$$\xi = 0.9$$

R. Buchner and  
co-workers (2008)

## Dielectric spectra of some ionic liquids



$$\xi = 0.7$$

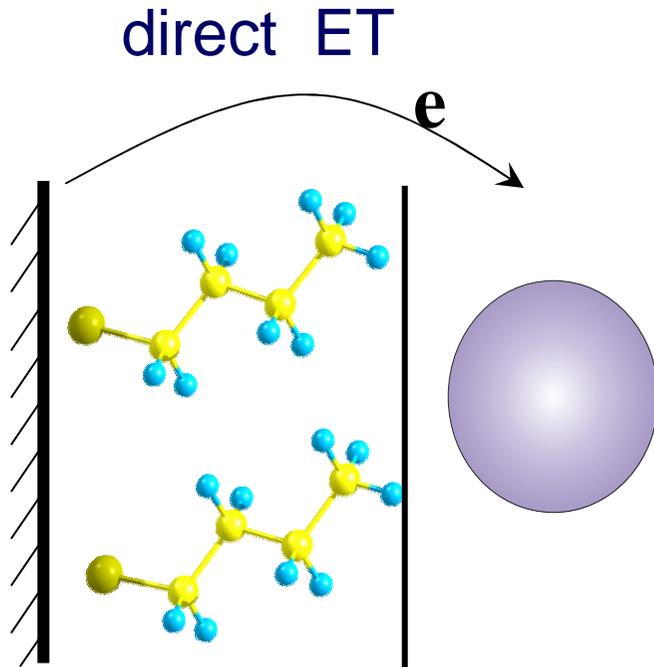
# Частотный фактор в константе скорости

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

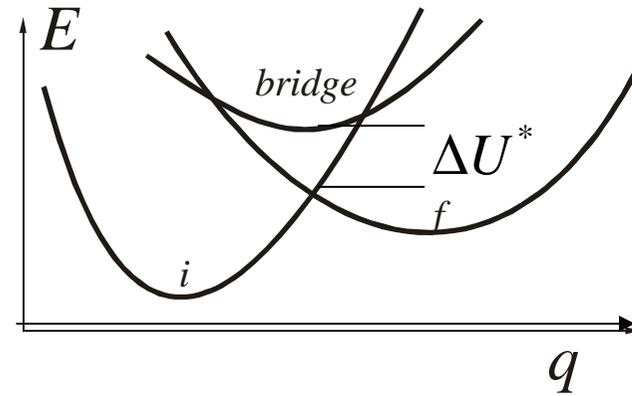
$$\omega_{eff(s)}^2 \approx \frac{2}{\pi C} \int_0^{\omega^*} \frac{\omega \operatorname{Im} \varepsilon(\omega) d\omega}{\|\varepsilon(\omega)\|^2}$$

обрезание по верхнему  
пределу классических  
МОД

## Barrier layers



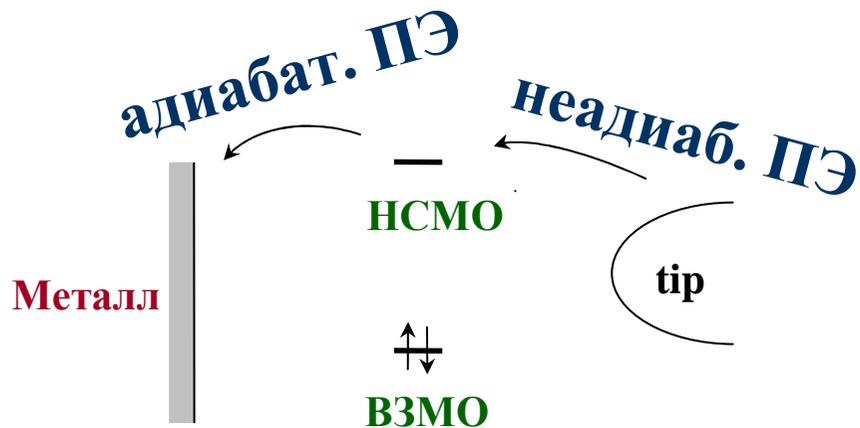
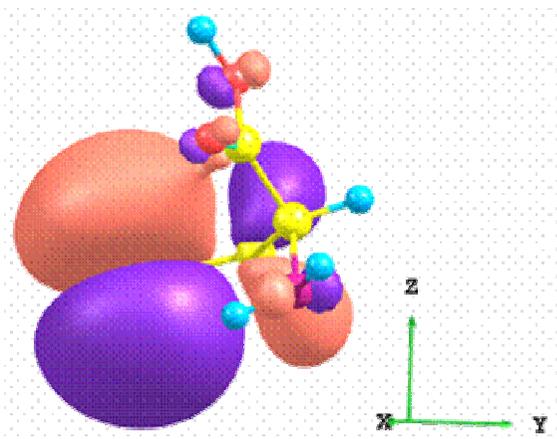
## bridge assisted ET



Mechanism of the elementary act  
of electron transfer:  
*direct path vs bridge assisted*

$$\frac{\Delta E_e^*}{2} = \frac{H_{ib} H_{bf}}{\Delta U^*}$$

# Схема переноса электрона в конфигурации СТМ



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

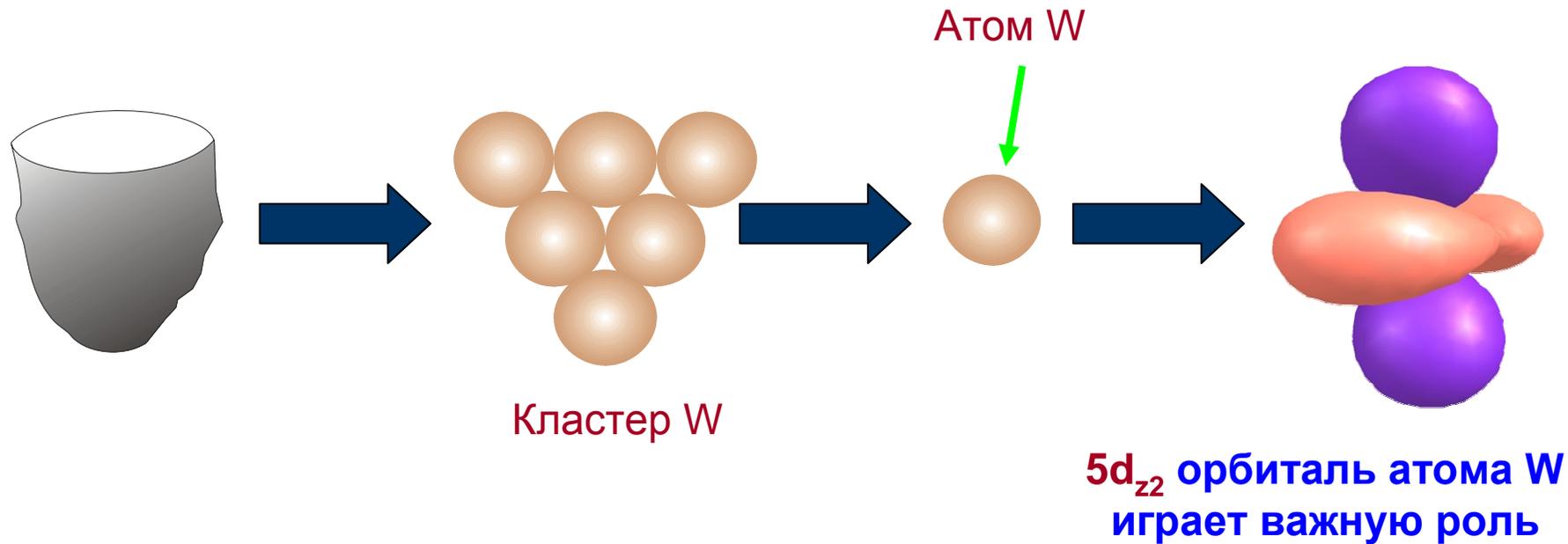
↗ туннельный ток

↖ плотность электронных состояний иглы микроскопа

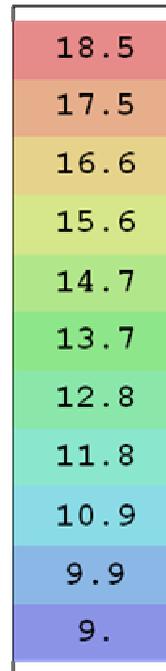
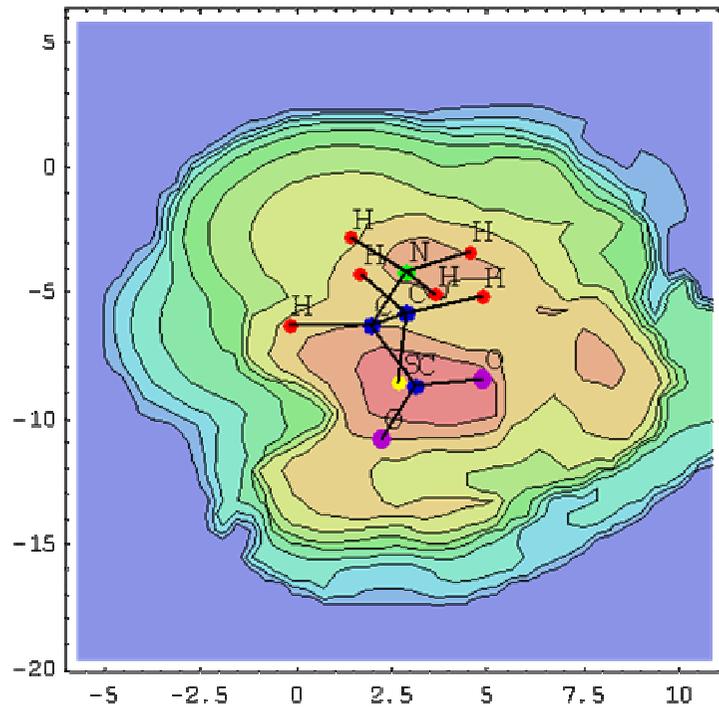
↖ потенциал смещения

↖ плотность электронных состояний спроектированная на орбиталь адсорбата

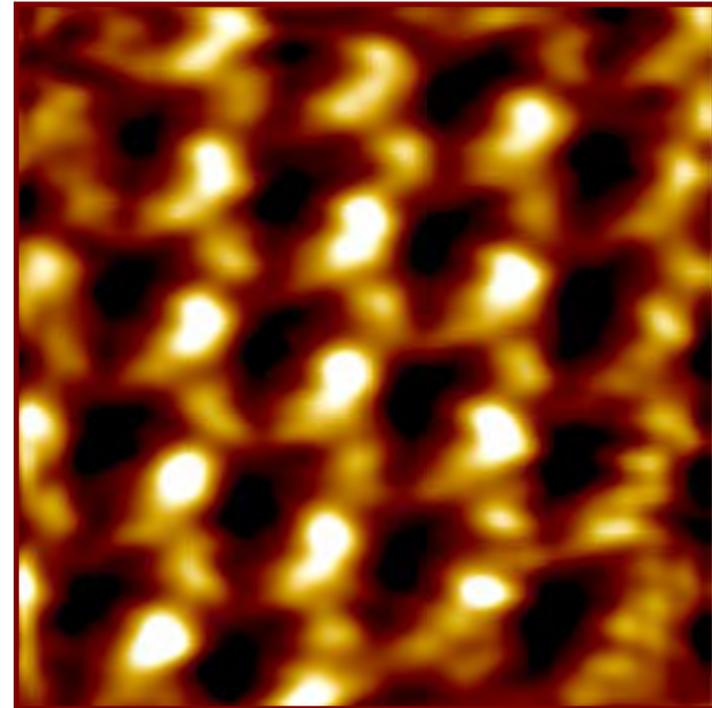
# Модель иглы СТМ



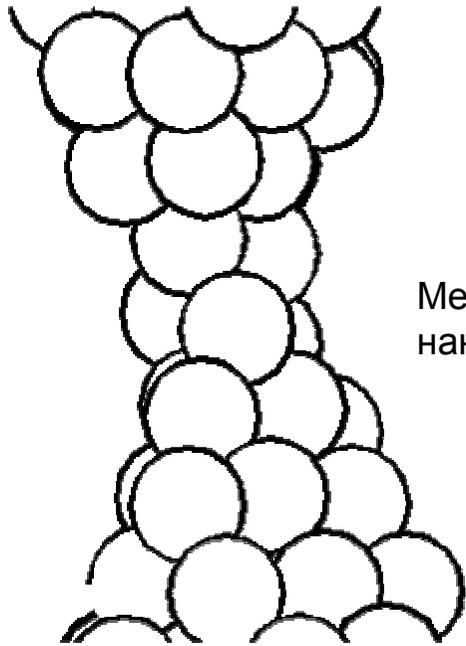
## Model STM contrast



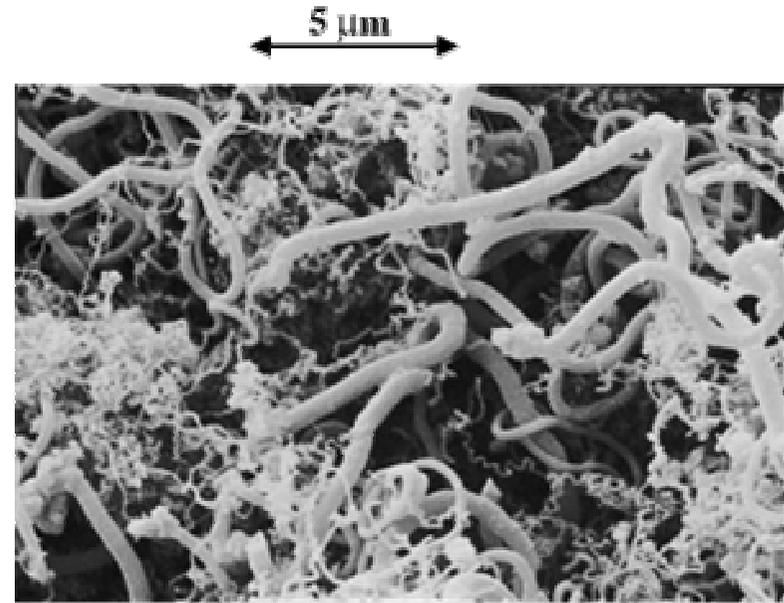
## Cysteine adsorption on Au(110) electrode (in situ STM images)



## Примеры наноразмерных систем

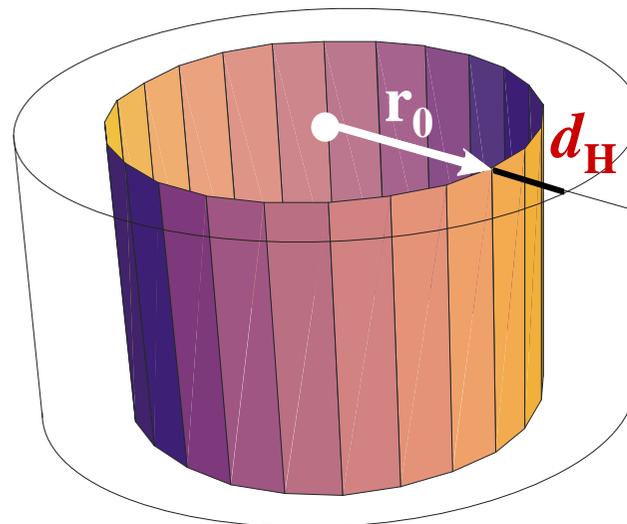


Металлическая нанопроволока

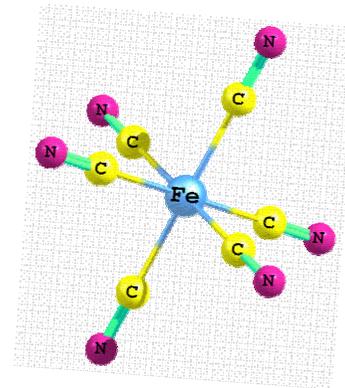


Изображение массива углеродных нанотрубок, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа.

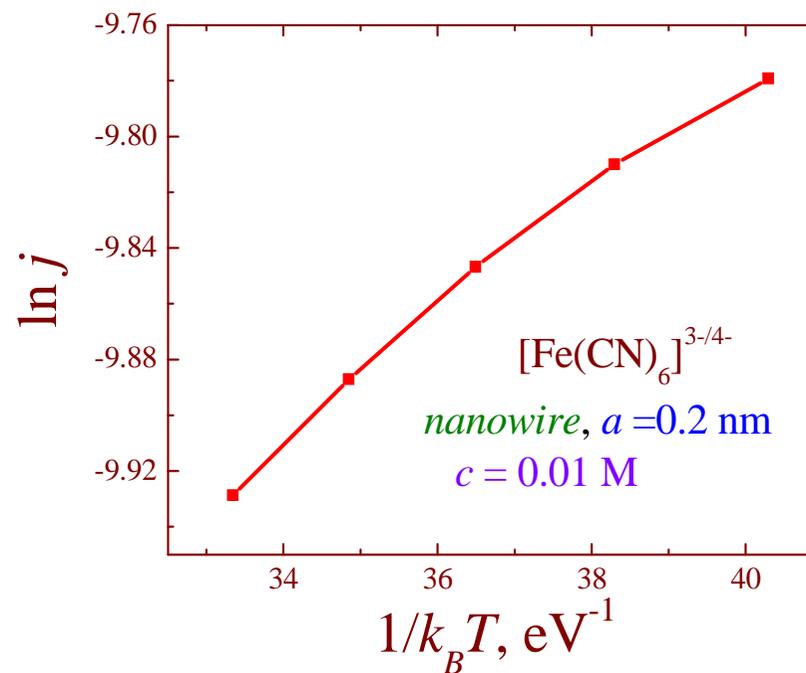
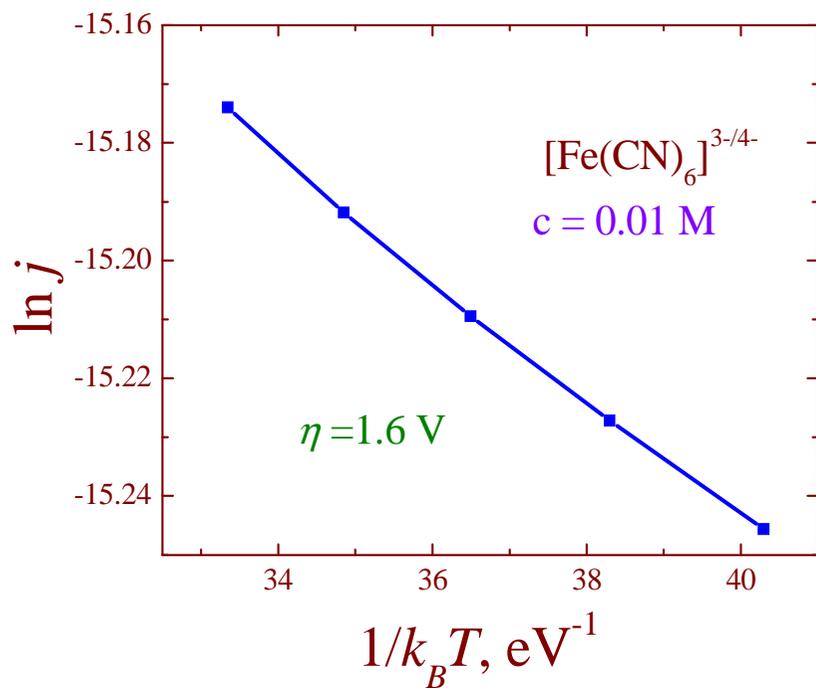
Модельный проводящий цилиндр



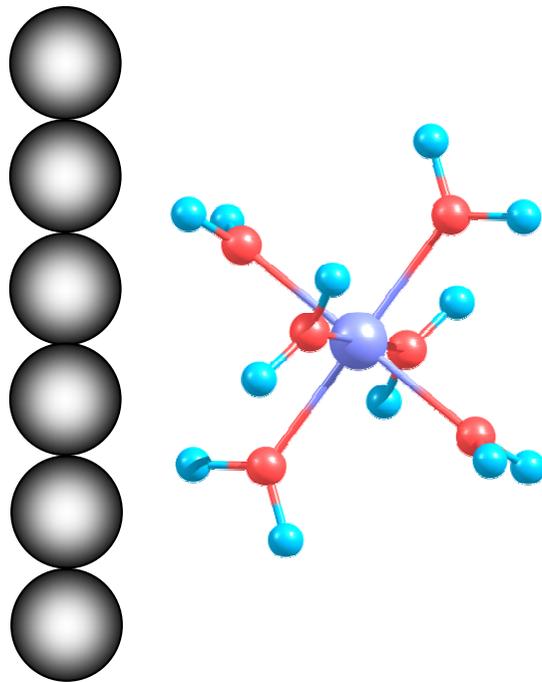
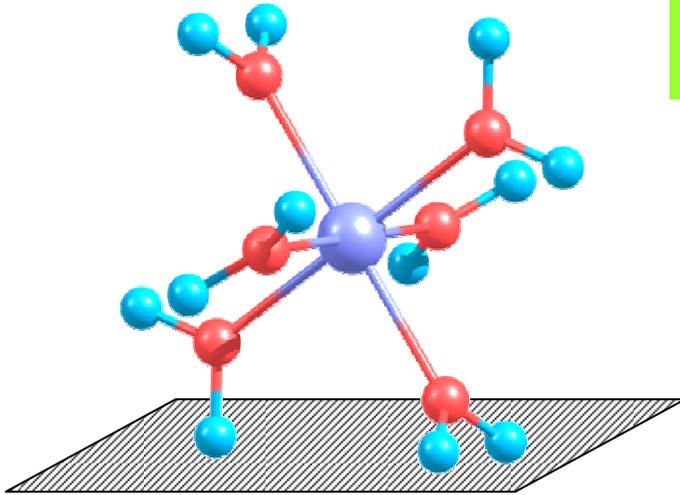
X



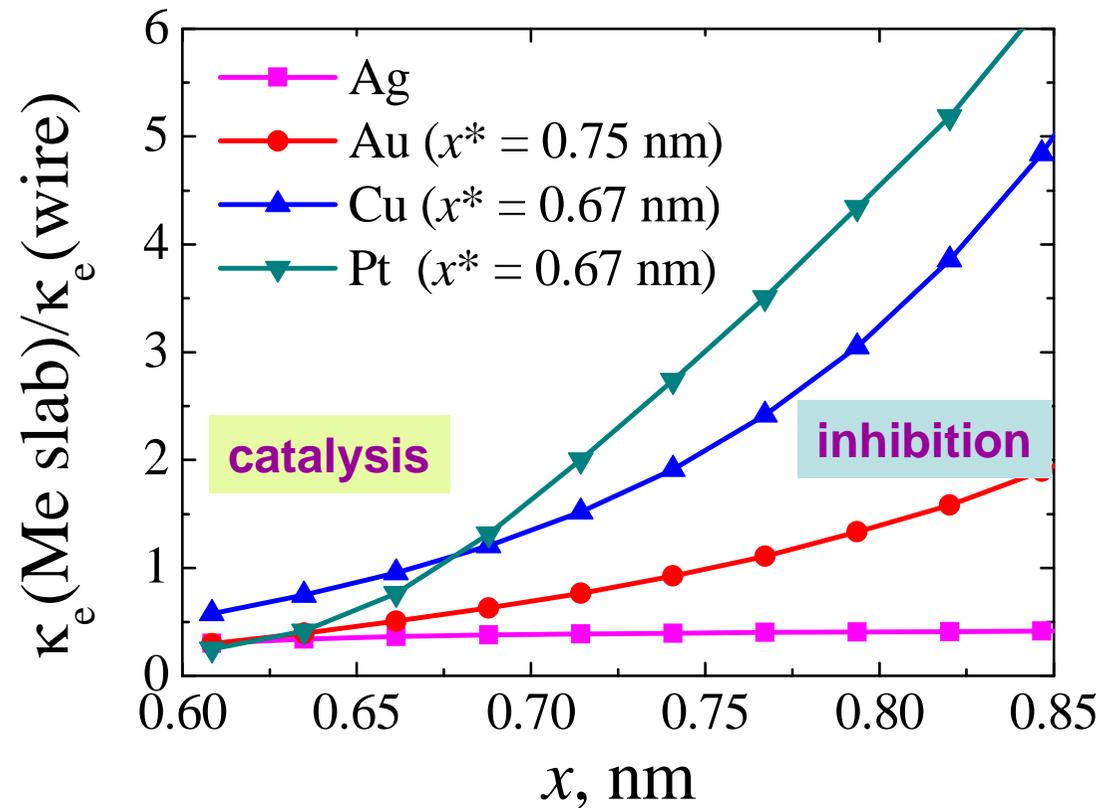
В кинетике электрохимических редокс-процессов важную роль играет температурная зависимость константы скорости. На графиках приведены аррениусовские зависимости, построенные для восстановления ферроцианид-аниона на плоском электроде (слева) и на поверхности наноразмерного проводящего цилиндра (справа). Как видно, результаты качественно различаются: Для плоского электрода рост температуры приводит к росту скорости реакции. В случае наноразмерного электрода, наоборот, повышение температуры вызывает снижение скорости процесса. Это вызвано тем, что с ростом температуры усиливается электростатическое отталкивание аниона от поверхности электрода, и для наноцилиндра данный эффект превышает обычный (аррениусовский) рост скорости процесса с увеличением  $k_B T$ .



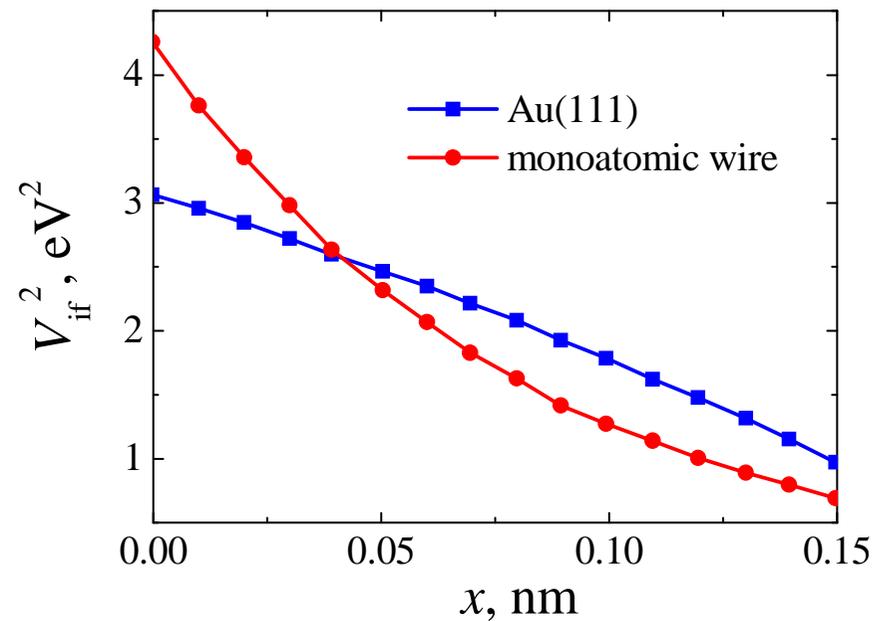
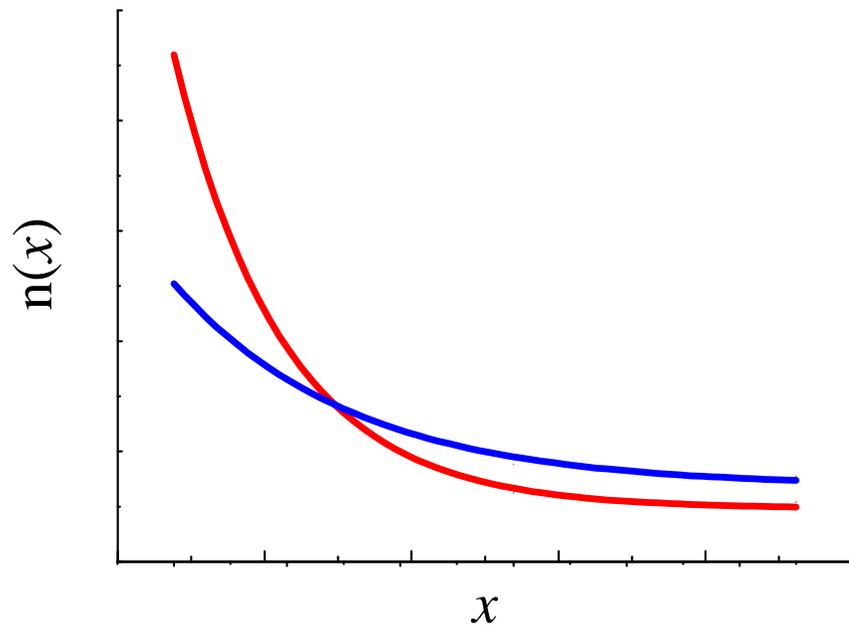
# Electron transfer in nanoscale



Me(111) vs monoatomic wires  
Fe(III)/Fe(II)

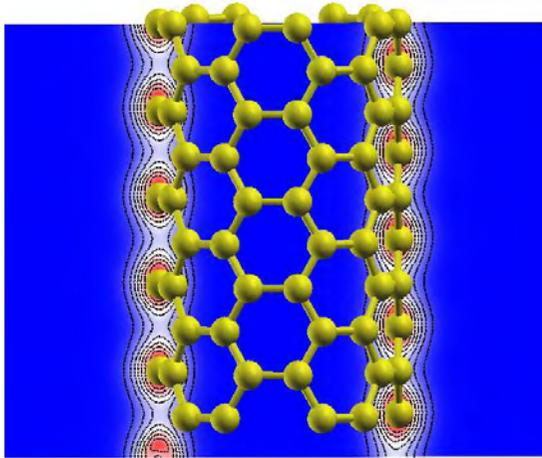


Эти результаты объясняются различным поведением электронной плотности для поверхности Me(111) и моноатомных проволок. При малых расстояниях электронная плотность для проволок принимает большие значения по сравнению с Me(111), а на больших, наоборот, затухает сильнее (см. график слева). Точка пересечения на графике примерно соответствует границе между участками «катализа» и «ингибирования». Для подтверждения этого вывода на графике справа приведены квадраты резонансного интеграла, рассчитанные переноса электрона на протон с Au(111) и соответствующей проволоки моноатомного размера. Как видно, качественно данные зависимости повторяют поведение профилей электронной плотности (график слева).

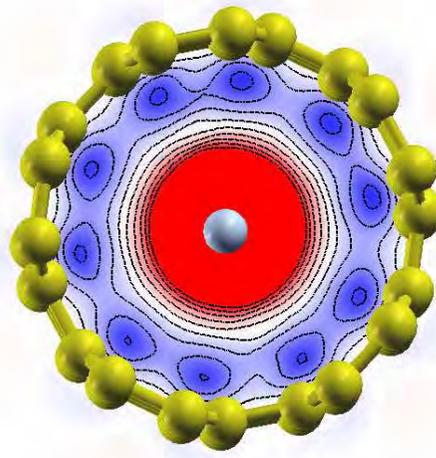


# Electrochemistry of SWCNT

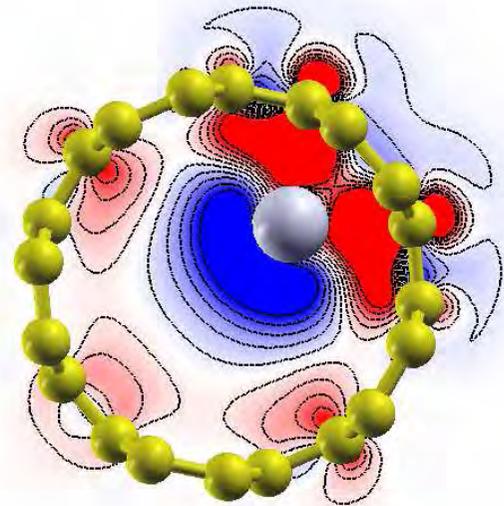
Calculated charge distribution



C(5, 5)

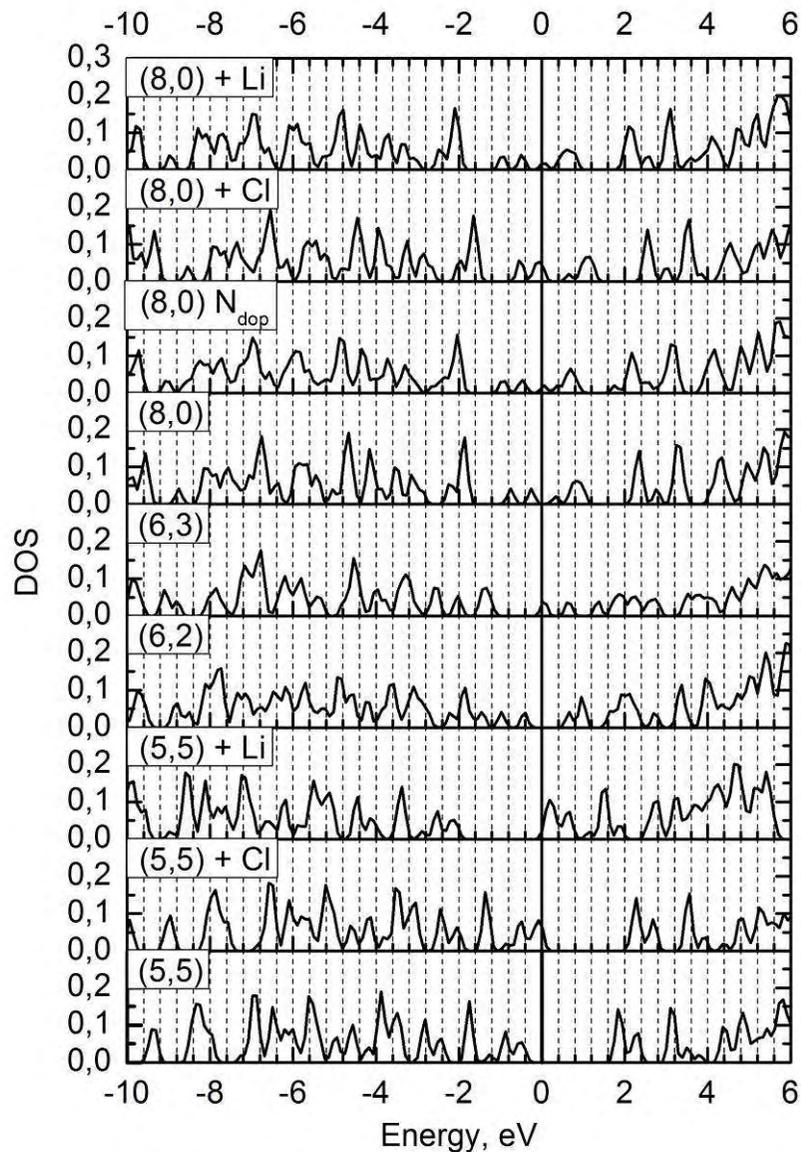


C(5, 5) - Cl

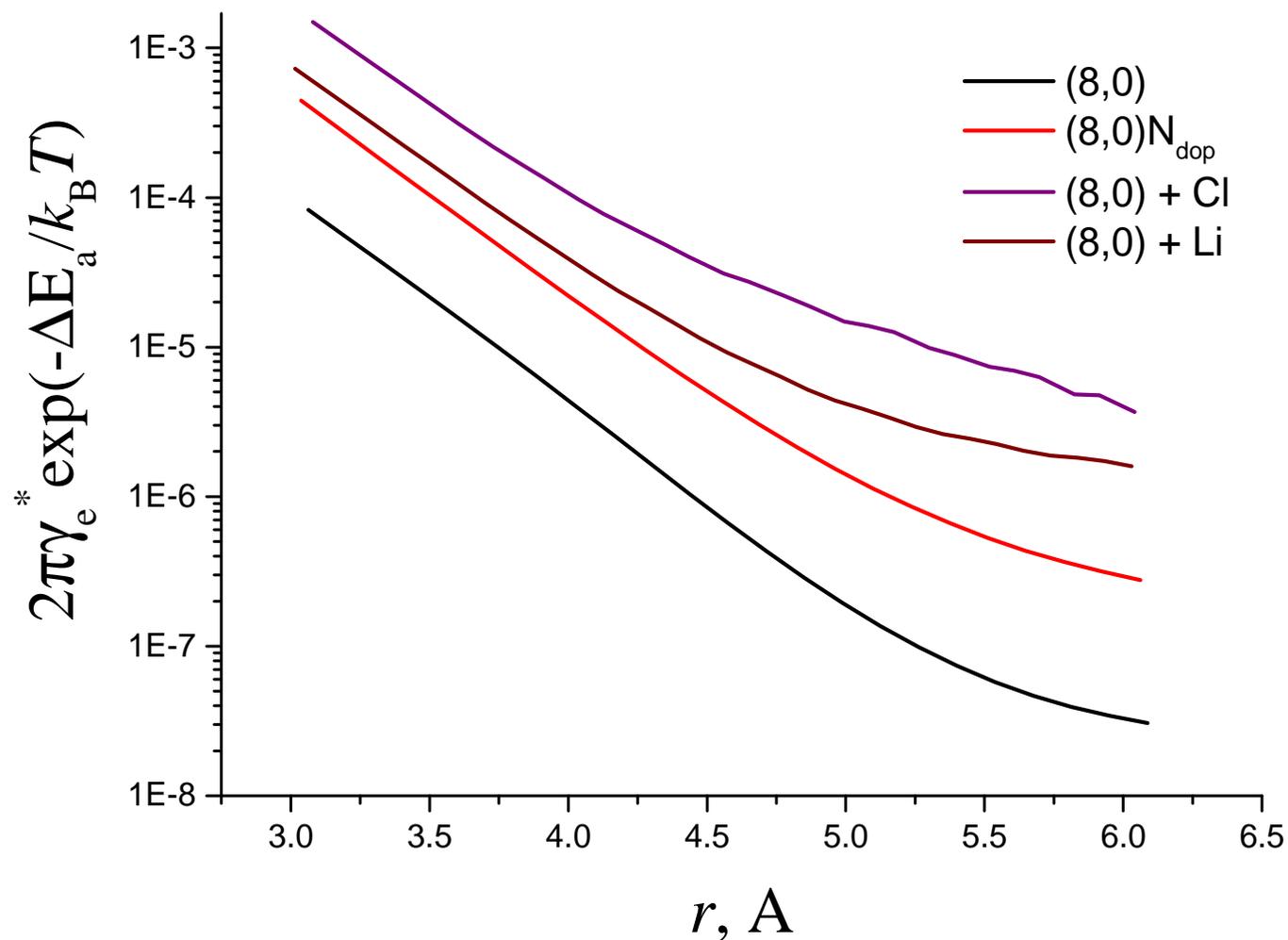


C(5, 5) - Li

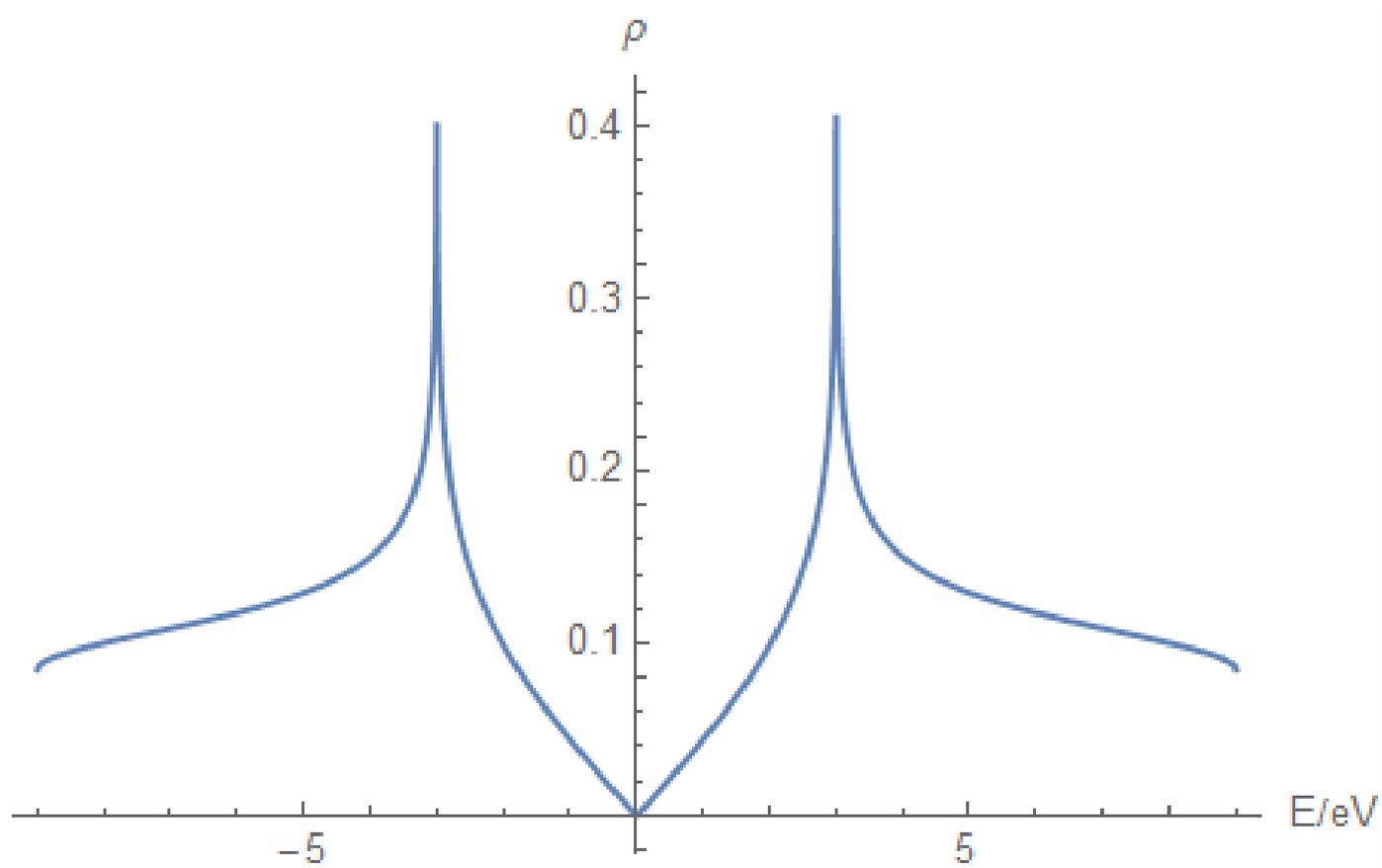
# Результаты расчетов электронной структуры различных нанотрубок методом функционала плотности



Electron transfer across a SWCNT/electrolyte solution interface is probed by a model H-like reactant

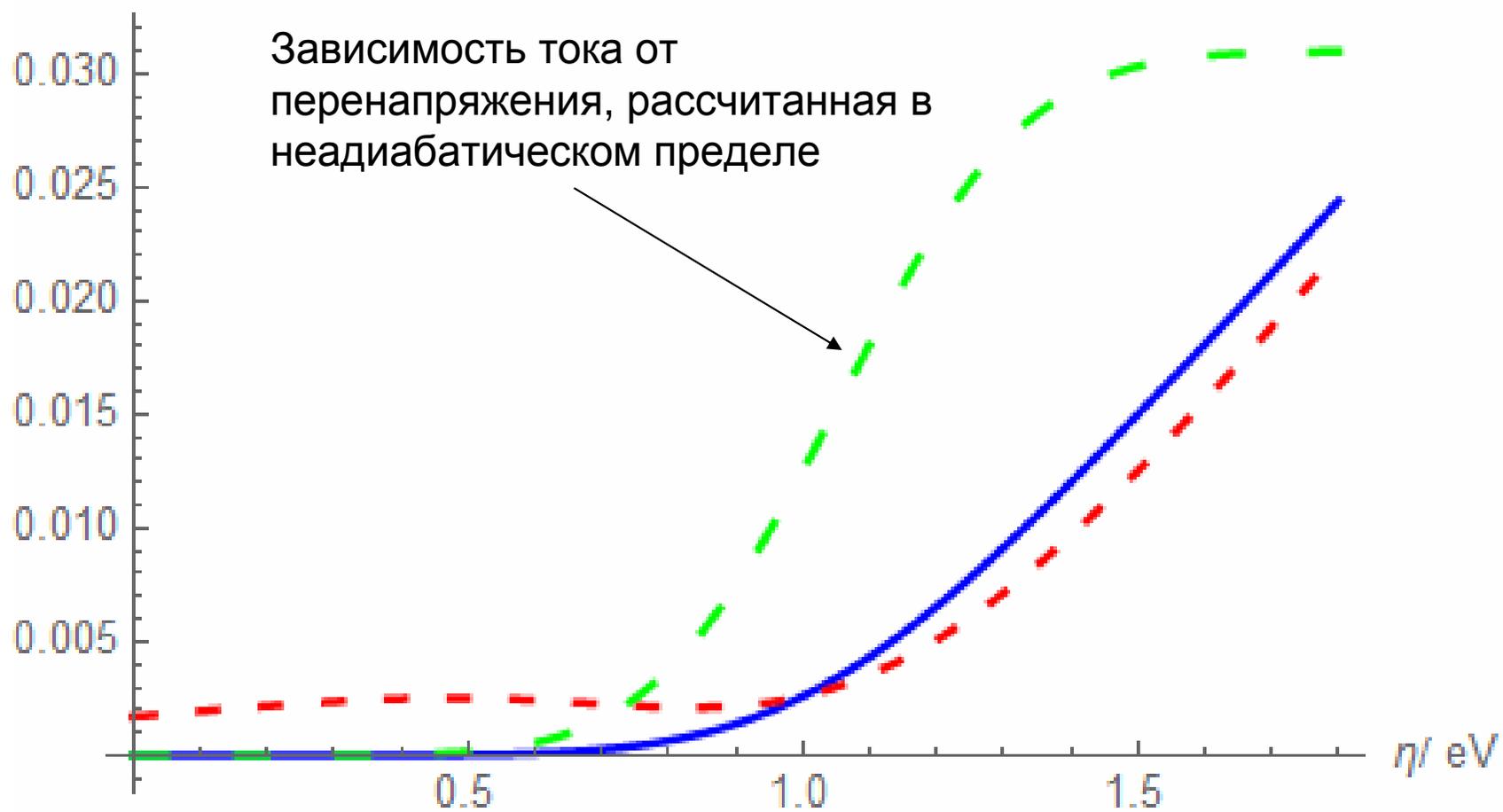


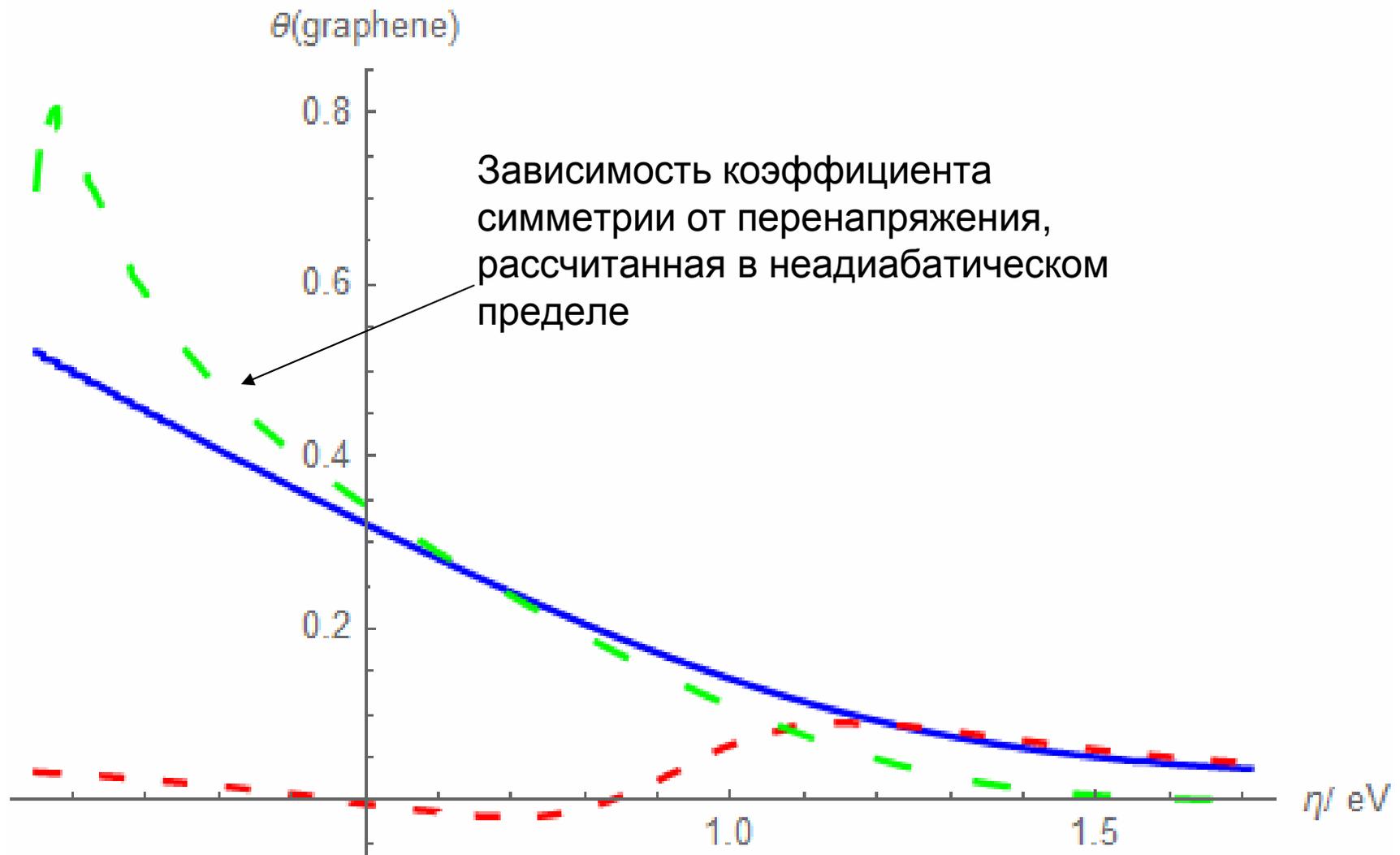
# Graphene

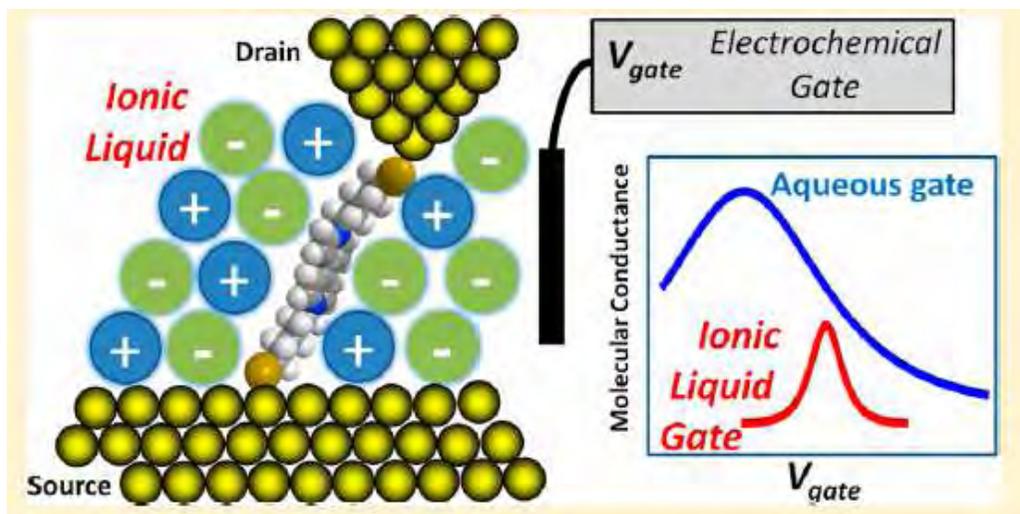


DOS (Tight Binding Model)

$j$  (graphene)







JACS. 137 (2015)  
14319-14328.

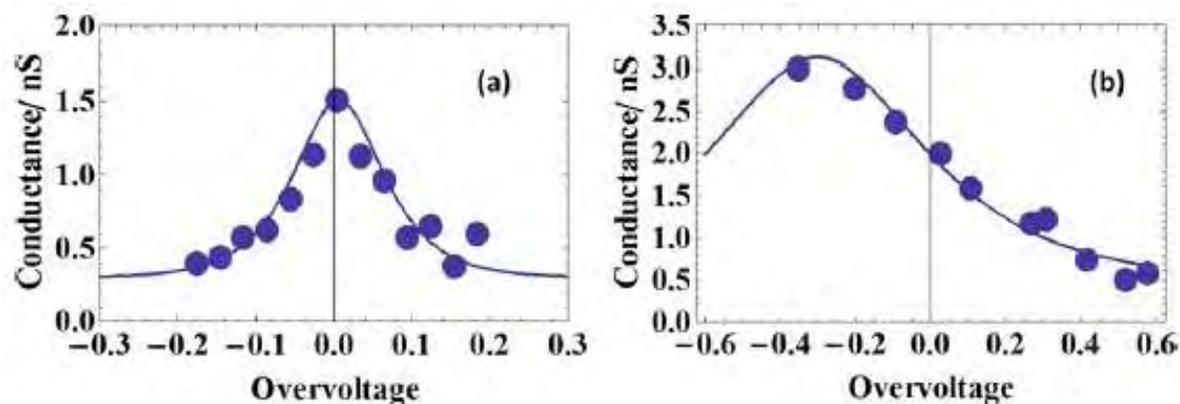


Figure 7. Single molecule conductance data (blue circles) and fitting with eq 1 (solid blue lines), for  $I^{2+}$  in BMIM-OTf (a) and aqueous electrolytes (b). Experimental data in (b) were recorded in 0.1 M phosphate buffer solution and are taken from refs 10, 12.

## Некоторые общие проблемы молекулярного моделирования редокс - процессов

- 1) Скрытая «полуэмпиричность» метода функционала плотности. Большой «зоопарк» обменно-корреляционных функционалов с узкой специализацией.
- 2) Эффекты сольватации (редокс-потенциалы, энергия реорганизации).
- 3) Расчёт электронного трансмиссионного коэффициента (учёт эффектов экранирования растворителем, асимптотическое поведение волновых функций на больших расстояниях; влияние заряда электрода).
- 4) Работа сближения с учётом микроскопической структуры реакционного слоя (**наиболее важная, но наименее продвинутая проблема**).

