

Лекция IV

Эффекты динамики растворителя в реакциях переноса электрона в конденсированных средах

Р.Р. Назмутдинов

Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Москва, МГУ, 20.04.2017

План

- 1. Происхождение эффектов динамики растворителя и их последствия.*
- 2. Основные принципы стохастического подхода. Задача Крамерса-Зусмана (стационарный случай).*
- 3. Динамика растворителя с учётом реорганизации внутримолекулярных мод.*
- 4. Компьютерный эксперимент: броуновская молекулярная динамика и метода «виртуального» термостата.*
- 5. Нерешённые проблемы, перспективы.*

Теория переходного состояния

Преодоление барьера происходит подобно прыжку

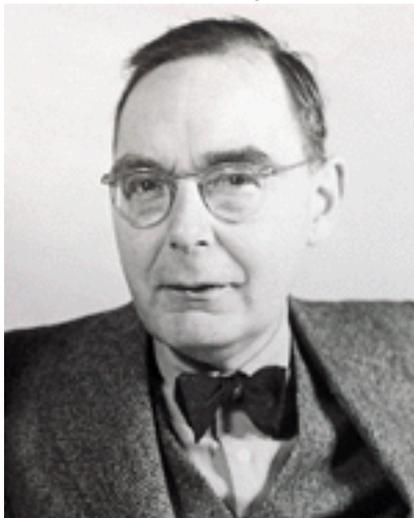


$$k = \nu_{eff} \exp\{-\Delta E_a / k_B T\}$$



Скорость реакции зависит от статических свойств растворителя (диэлектрических констант)

Стохастическая теория



Скорость реакции зависит от статических и динамических свойств растворителя (трение, вязкость)

В рамках стохастической теории преодоление активационного барьера больше напоминает карабканье со случайными срывами вниз...

Н. А. Kramers

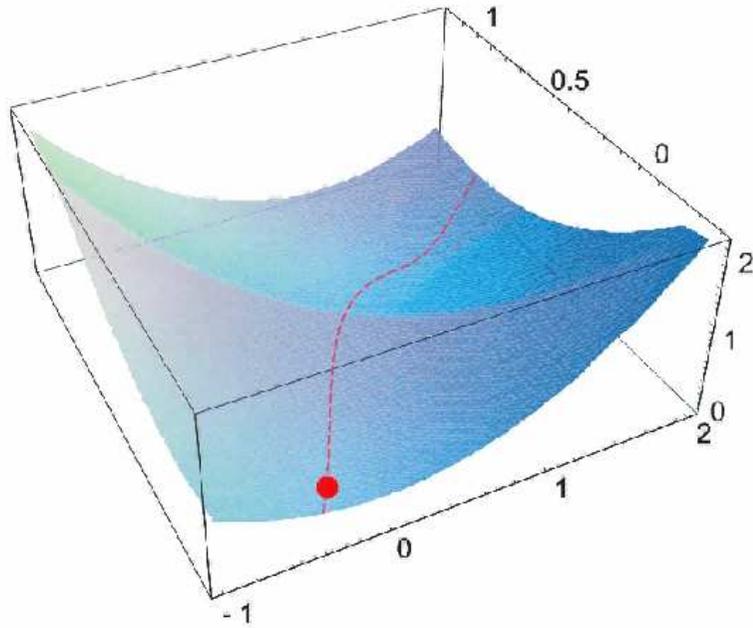
(впервые рассмотрел движение по координате реакции как броуновское движение)



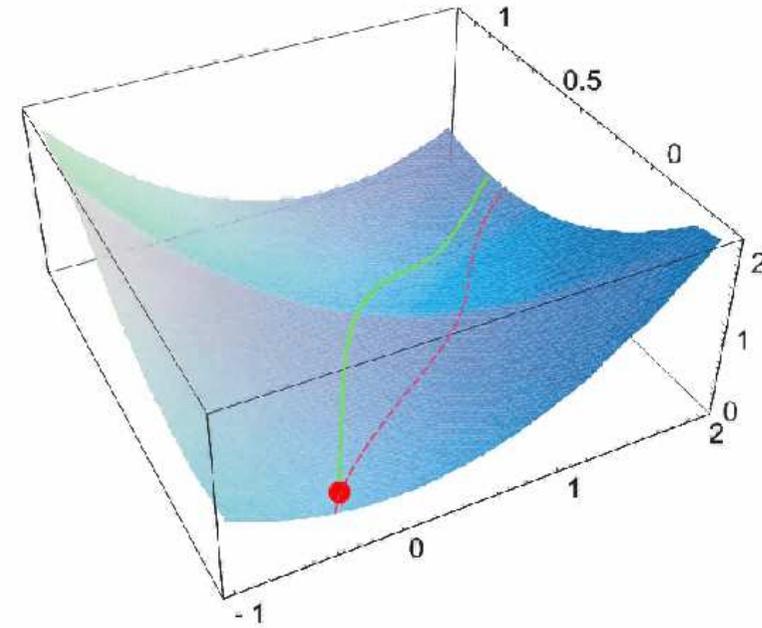
Л. Д. Зусман

(обобщил теорию Крамерса на реакции переноса электрона)

Эффекты динамики растворителя



*Предсказание теории
переходного состояния*



*Возможный прогноз
стохастической теории*

- варьирование вязкости растворителя может вызвать изменение скорости реакции на несколько порядков
- наблюдается отклонение пути реакции от седловой точки
- наиболее сильно динамический эффект растворителя проявляется в **адиабатическом пределе** переноса электрона для не слишком высоких барьеров

Некоторые определения:

Находятся из решения
диффузионного уравнения



$$P(q, \tau)$$

- неравновесная плотность вероятности
найти реагент в начальном состоянии.

Коэффициент диффузии (D):

$$D = \frac{k_B T}{\xi m}$$

- диффузия в реальном пространстве

$$D = \frac{k_B T}{2\lambda\tau_L}$$

- диффузионное движение вдоль координаты
растворителя



эффективное время релаксации растворителя

Уравнение Смолуховского:

$$\frac{dP(q, \tau)}{d\tau} = D \frac{\partial}{\partial q} \left\{ \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{k_B T} \frac{dU(q)}{dq} \right\} P(q, \tau)$$

Стационарный случай: Н.А. Kramers, Physica, 7 (1940) 284-304.

$$\tau_L \gg \frac{1}{v_{eff}} \longrightarrow \frac{dP(q, \tau)}{d\tau} = 0 \implies \frac{dJ}{dq} = 0$$

$$J = D \left(\frac{\partial P(q)}{\partial q} + \frac{1}{k_B T} \frac{dU(q)}{dq} P(q) \right) = Const$$

ПОТОК

$$k = -J$$

константа скорости

$$J = D \exp\left[-\frac{U(q)}{k_B T}\right] \frac{\partial}{\partial q} \left(P(q) \exp\left[\frac{U(q)}{k_B T}\right] \right)$$

$$J \exp\left[\frac{U(q)}{k_B T}\right] = D \frac{\partial}{\partial q} \left(P(q) \exp\left[\frac{U(q)}{k_B T}\right] \right)$$

Нормировочный
коэффициент


$$N_0 = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{\lambda}}$$

Равновесная функция распределения


$$P(q) = \exp\left[-\frac{\lambda q^2}{k_B T}\right]$$

$$U(x) = \lambda x^2, \text{ if } x \leq 1/2$$

$$U(x) = \lambda(x-1)^2, \text{ if } x \geq 1/2$$

$$\Delta I = 0 \text{ (for simplicity)}$$

$$J \int_0^1 \exp\left(\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx = D \int_0^1 \frac{\partial}{\partial x} \left(P(x) \exp\left(\frac{U(x)}{k_B T}\right) \right) dx$$

$$\int_0^1 \frac{\partial}{\partial x} \left(P(x) \exp\left(\frac{U(x)}{k_B T}\right) \right) dx = -\frac{1}{N_0}$$

$$P(x) \Big|_{x=1} = 0$$

Предполагая для простоты треугольную форму барьера :

$$\int_0^1 \exp\left(\frac{U(x)}{k_B T}\right) dx \approx \frac{2k_B T}{\lambda} \exp\left(\frac{\lambda}{4k_B T}\right)$$

Окончательное выражение для константы скорости:

$$k \approx \frac{1}{4\tau_L} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right)$$

Для сравнения:

$$\gamma_e = \frac{(\Delta E_e / 2)^2}{\hbar \omega_{eff}} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda \cdot k_B T}}$$

Table 1 Dielectric properties of solvents at 293 K ^{G11}

Solvent	τ_D , ps	τ_L , ps	ϵ_0	ϵ_∞
Acetone	3.3	0.3	20.9	1.9
Acetonitrile	4.3	0.25	35.9	2.0
Benzonitrile	8.0	1.2	25.6	3.85
Dimethyl- formamide	11.0	1.3	36.7	4.5
Tris(dimethylamino)- phosphoric acid	81	9.0	29.3	3.3
Methanol	48	3.3	33.7	5.6
N-Methyl- pyrrolidone-(2)	21	2.5	34.1	4.06
Propylen- carbonate	49.3	3.4	66.5	4.6
Propionitrile	5.4	0.35	28.9	1.9
Pyridine	7.27	1.2	13.55	2.3

Как в экспериментах варьируется
вязкость растворов ?

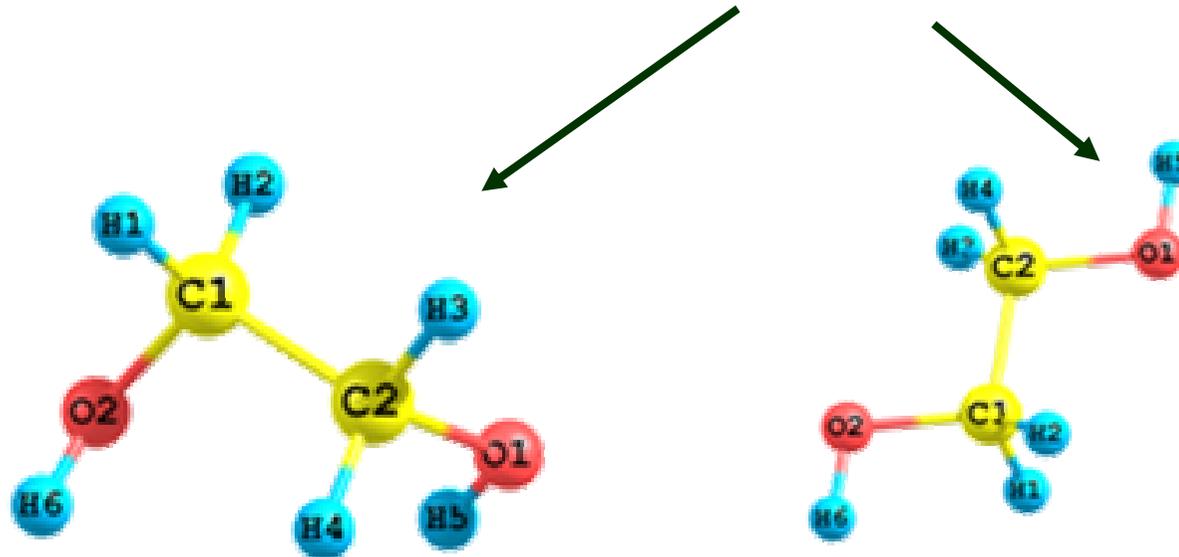


Растворы сахарозы и глюкозы имеют
«недебаевскую» природу:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon_C}{1 + (i\omega\tau_C)^\alpha} + \frac{\Delta\varepsilon_D}{1 + i\omega\tau_D}$$

Другой пример:

смеси вода-этиленгликоль (EG)



Диэлектрический спектр смесей вода-EG:

$$\varepsilon(\nu) = \frac{\Delta\varepsilon_1}{1+i2\nu\tau_1} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{1+i2\nu\tau_2} + \frac{\Delta\varepsilon_3}{1+i2\nu\tau_3} + \varepsilon_\infty$$

“трёх-дебаевская форма”

***Диффузия в трёхмерном пространстве
координат растворителя (q_1) и внутренней
сферы (q_2); прямая реакция.***

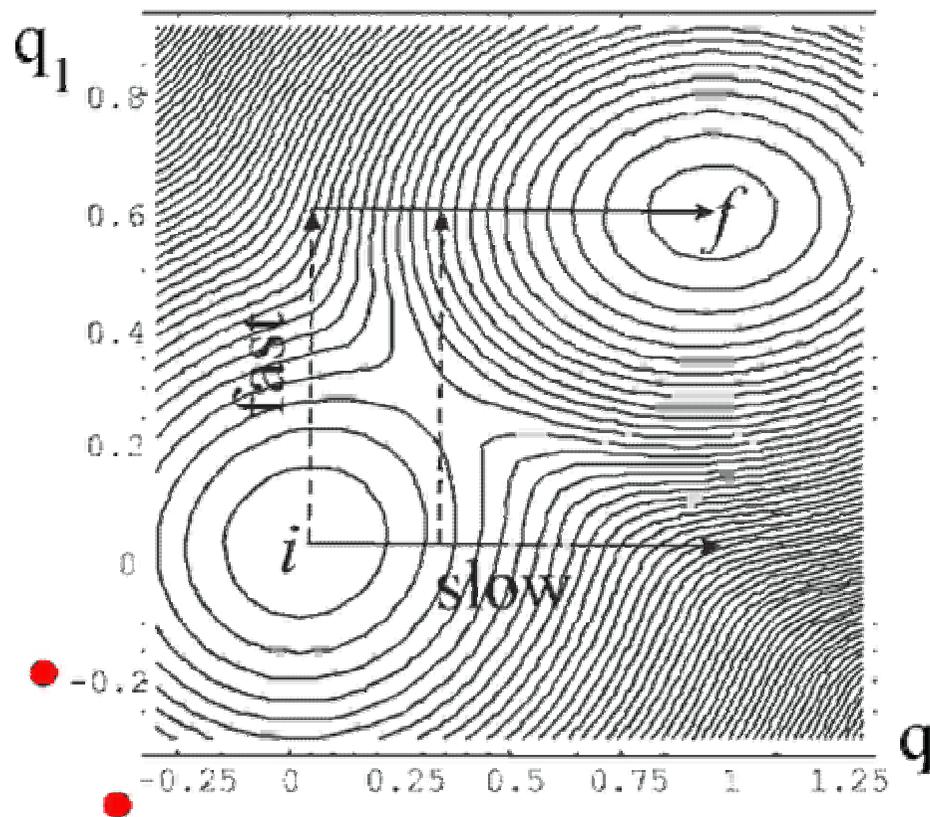
$$U_i(q_1, q_2) = \lambda_s q_1^2 + \lambda_{in} q_2^2; \quad U_f(q_1, q_2) = \lambda_s (q_1 - 1)^2 + \lambda_{in} (q_2 - 1)^2 + \Delta U$$

$$\frac{\partial P(q_1, q_2; \tau)}{\partial \tau} = \text{div } \vec{j} \quad \vec{j} = (j_{solv}, j_{in})$$

$$j_{solv} = D_1 \left[\frac{\partial P(q_1, q_2; \tau)}{\partial q_1} + \frac{1}{k_B T} P(q_1, q_2; \tau) \frac{\partial U(q_1, q_2)}{\partial q_1} \right]$$

$$j_{in} = D_2 \left[\frac{\partial P(q_1, q_2; \tau)}{\partial q_2} + \frac{1}{k_B T} P(q_1, q_2; \tau) \frac{\partial U(q_1, q_2)}{\partial q_2} \right]$$

Важное упрощение: диффузионное движение происходит только по координате растворителя !



Адиабатическая поверхность
свободной энергии реакции $E(q, q_1)$

q - коллективная координата
растворителя (медленная)

q_1 - внутримолекулярная
координата (быстрая)

Ключевым понятием
является неравновесная
функция распределения P

$P_i(q, \tau)$ и $P_f(q, \tau)$ – плотности
вероятности найти реагент
в начальном (i) и конечном
(f) состоянии.

М. Я. Овчиникова, Теор. exper. химия, 17 (1982) 507.

$$\frac{d}{d\tau} P_i(q, \tau) = D \frac{\partial}{\partial q} \left\{ \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{k_B T} \frac{d}{dq} U(q) \right\} P_i(q, \tau) - k_{if}(q) P_i(q, \tau) + k_{fi}(q) P_f(q, \tau)$$

$$\frac{d}{d\tau} P_f(q, \tau) = D \frac{\partial}{\partial q} \left\{ \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{k_B T} \frac{d}{dq} U(q) \right\} P_f(q, \tau) - k_{fi}(q) P_f(q, \tau) + k_{if}(q) P_i(q, \tau)$$

$$U(q) = E(q, 0);$$

D – коэффициент диффузии;

$k_{if}(q)$ и $k_{fi}(q)$ – «сток» и «источник»

(аррениусовские факторы).

H. Sumi and R. Marcus

J. Chem. Phys. 84 (1985) 4894.

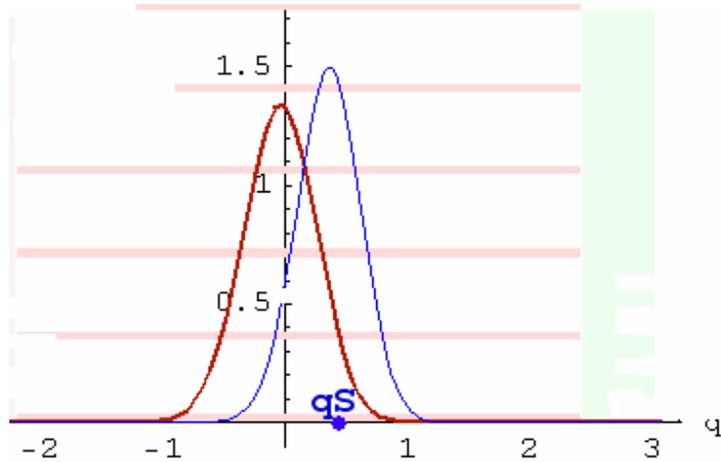
Главное допущение: $k_{fi} \ll 1$

$$\frac{d}{d\tau} P_i(q, \tau) = D \frac{\partial}{\partial q} \left\{ \frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{k_B T} \frac{d}{dq} U(q) \right\} P_i(q, \tau) - k_{if}(q) P_i(q, \tau)$$

Уравнение Смолуховского со «стоком»

$$D = \frac{k_B T}{2\lambda_s \tau_L} \quad k_{in} = \nu_{in} \exp\{-\Delta E^*(q)/kT\} \quad \nu_{in} \approx 10^{13} \text{ c}^{-1}$$
$$\Delta E^*(q) = E(q, q_{\text{saddle}}^*(q)) - E(q, 0)$$

Как рассчитать константу скорости (k) ?



Простейшее поведение
зависимости $P^*(q)$ (красн.) и
реакционного «окна»,
 $k_{if}(q)P^*(q)$ (синяя линия)

ненормированное решение
уравнения !

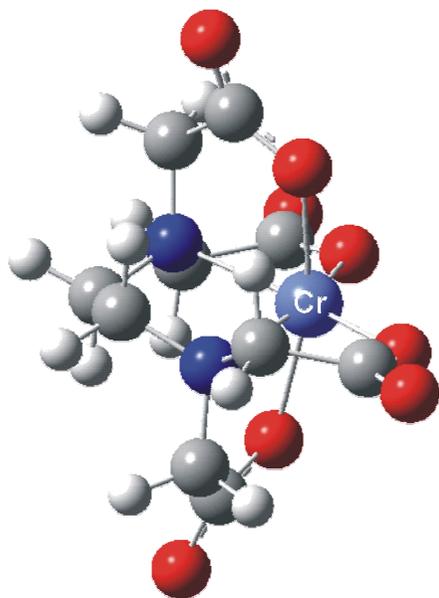
$$k = 1 / \int_0^{\infty} \int_{q_L}^{q_R} P_i(q, \tau) d\tau dq = 1 / \int_{q_L}^{q_R} P^*(q) dq$$

$$P^*(q) = \int_0^{\infty} P(q, \tau) d\tau$$

Другой способ:
(H.Sumí, R.Markus)

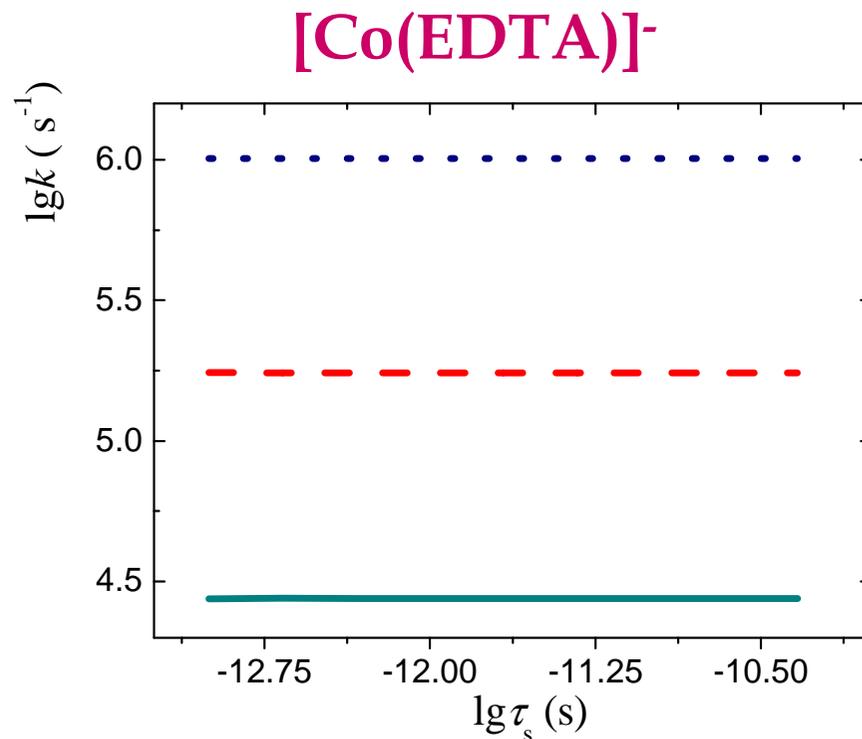
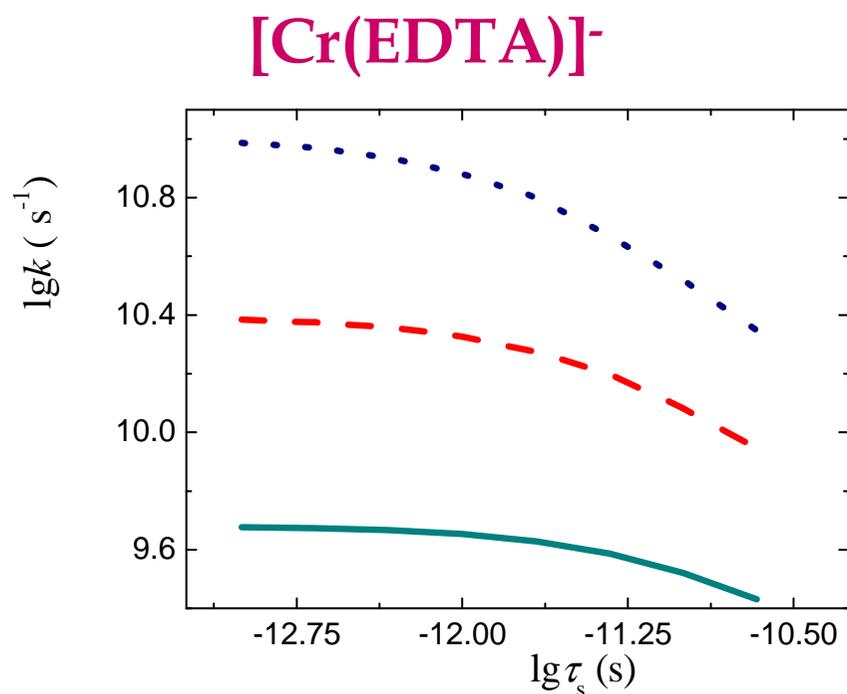
$$k = \frac{\int_{q_L}^{q_R} P^*(q) dq}{\int_{q_L}^{q_R} \tau P(q, \tau) dq}$$

Внутримолекулярная энергия реорганизации (λ_{in} / эВ),
рассчитанная для реакций восстановления комплексов
[Cr(EDTA)]⁻ and [Co(EDTA)]⁻



Redox pair	$\vec{\lambda}_{in}$	$\tilde{\lambda}_{in}$	$\tilde{\lambda}_{in}$
[Cr(EDTA)] ⁻²⁻	0.66	0.6	0.63
[Co(EDTA)] ⁻²⁻	1.79	1.93	1.86

Внутрисферная энергия реорганизации для [Co(EDTA)]⁻ значительно больше по сравнению с [Cr(EDTA)]⁻



Зависимости $\log k_s$ vs. $\log \tau_s$, построенные для реакций электрохимического восстановления [Cr(EDTA)]⁻ и [Co(EDTA)]⁻ $\lambda_s = 0.3$ эВ; $\eta=0.1$ V (solid); $\eta=0.2$ V (dashed); $\eta=0.3$ V (dotted).

Для Co(EDTA)⁻ эффекты динамики растворителя практически не проявляются

Ланжевеновская (броуновская) молекулярная динамика

$$\frac{d^2 z}{d\tau^2} = -\frac{1}{m} \frac{\partial U(z)}{\partial x} - \zeta \frac{dz}{d\tau} + \frac{1}{m} R(\tau)$$

коэффициент трения

«случайная» сила



P. Langevin

$$\langle R(0)R(\tau) \rangle = A\delta(\tau)$$

$$A = k_B T \zeta m$$

дельта-функция

Практическая реализация:

Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids,
Clarendon Press, Oxford, 1987

$$z(\tau + \delta\tau) = z(\tau) + c_1 \delta\tau v(\tau) + c_2 \delta\tau^2 a(\tau) + \delta z_{rand}$$

шаг интегрирования ускорение

$$v(\tau + \delta\tau) = c_0 v(\tau) + c_1 \delta\tau a(\tau) + \delta v_{rand}$$

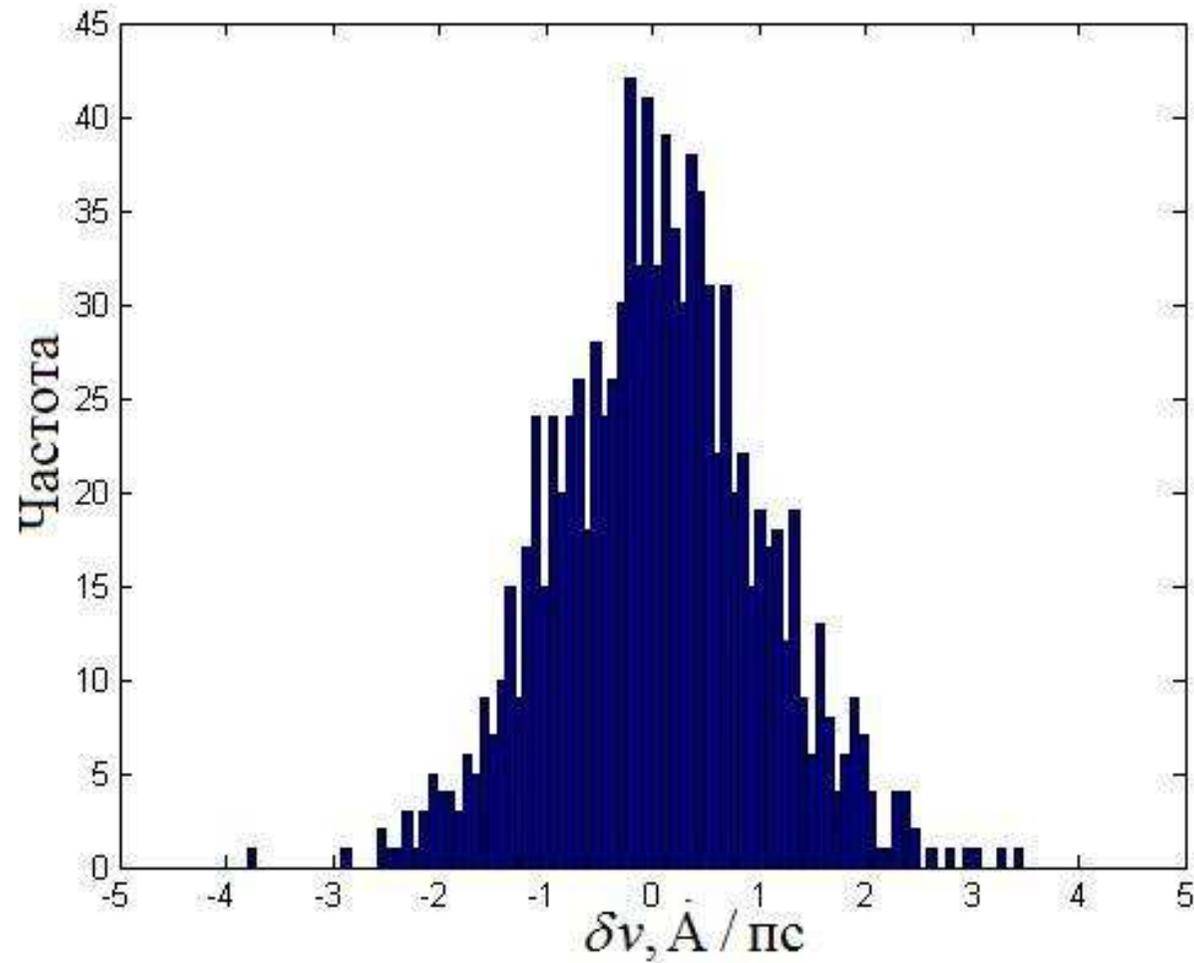
скорость

$$c_0 = \exp(-\zeta \delta\tau)$$

$$c_1 = (\zeta \delta\tau)^{-1} (1 - c_0)$$

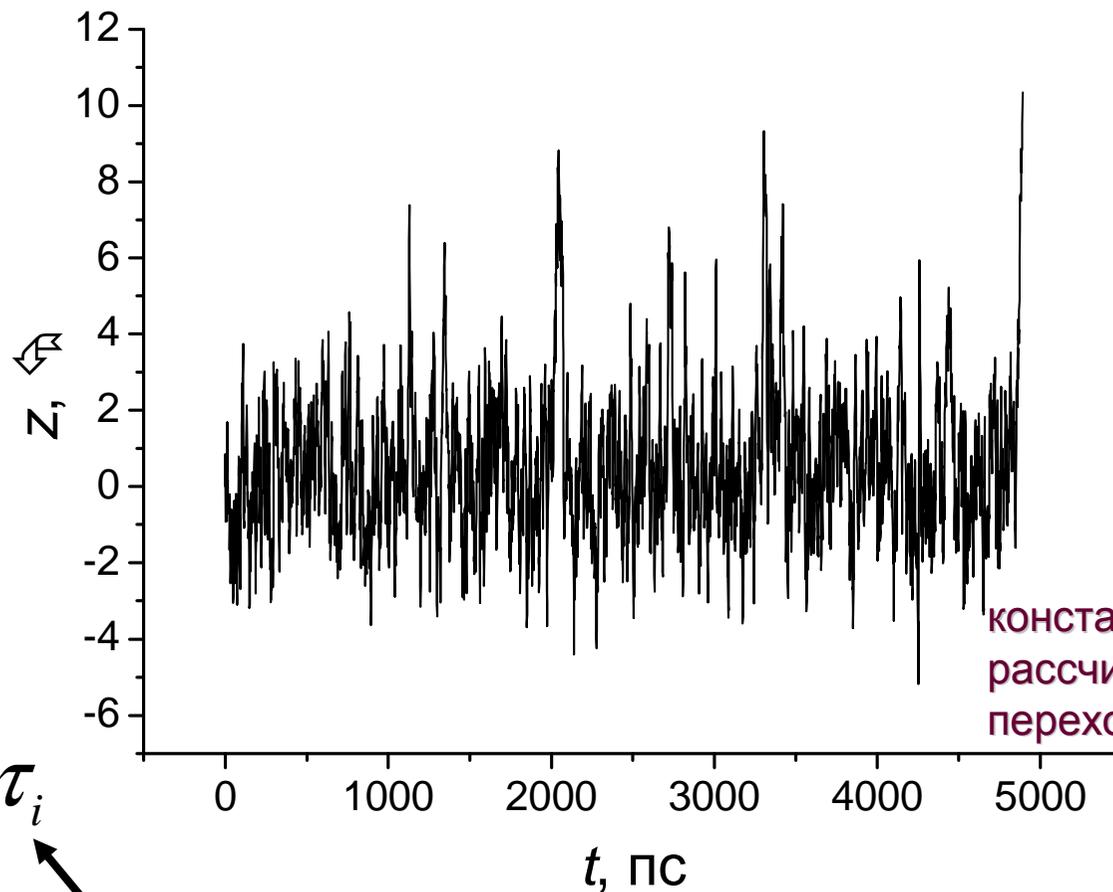
$$c_2 = (\zeta \delta\tau)^{-1} (1 - c_1)$$

δz_{rand} и δv_{rand} - случайные величины (приращения координаты и скорости);
берутся из двумерного распределения Гаусса



Пример нормального распределения
приращений скорости

Перемещения частицы вдоль координаты реакции



константа скорости,
рассчитанная по теории
переходного состояния

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tau_i$$

число испытаний

время преодоления
барьера

$$k = \frac{1}{\langle \tau \rangle}$$

константа скорости

$$k = \kappa k_{TST}$$

трансмиссионный
коэффициент

Метод «виртуального» термостата

S.M. Kast et al. J. Chem. Phys. 100 (1994) 566-576

m_1 – масса реальной частицы; m_2 – масса виртуальной частицы;

$$\alpha = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad \zeta = \frac{2\alpha}{\delta\tau} \leftarrow \text{шаг интегрирования}$$

v – скорость реальной частицы; u – скорость виртуальной частицы;

$$v_{n+1} - v_n = 2\alpha(u_n - v_n)$$

$$f(u) = \left(\frac{m_2}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{m_2 u^2}{2k_B T} \right]$$

Распределение Максвелла

Практическая реализация:

$$r_{n+1} = r_n + v_n \delta\tau + a_n \delta\tau / 2$$

$$v_n = v_{n-1} + v_n \delta\tau + (a_n + a_{n+1}) \delta\tau / 2$$

$$a_n = \frac{2\alpha}{\delta\tau} (u_n - v_{n-1})$$

$$T_{real} = T_{virt} \text{ (выравнивание температур)}$$

Grote-Hynes theory

обобщённая сила трения

$$\int_0^{\tau} \zeta(t) \frac{dx(\tau-t)}{dt} dt$$

обобщённый коэффициент трения
(можно рассчитать методом МД)

$$\zeta(\tau) = \frac{\langle R(0)R(\tau) \rangle}{k_B T}$$

трансмиссионный
коэффициент

$$k = \kappa_{GH} k_{TST}$$

$$\kappa_{GH} = \omega_* / \omega_b$$

частота барьерной области

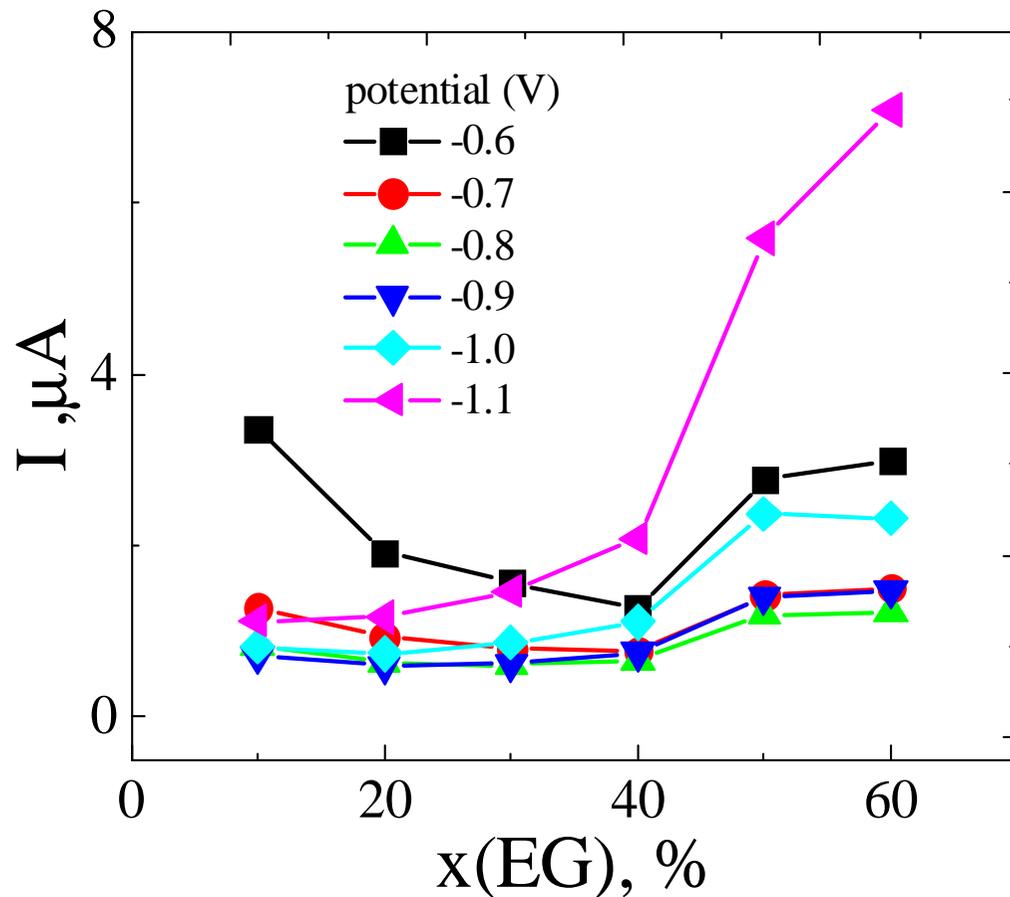
ω_* находится решением уравнения:

$$\omega_*^2 - \omega_b^2 + \omega_* \int_0^{\infty} \zeta(\tau) \exp\{-\omega_* \tau\} d\tau$$

$S_2O_8^{2-}$ reduction at a mercury electrode from water-EG mixtures



the first ET is rate limiting

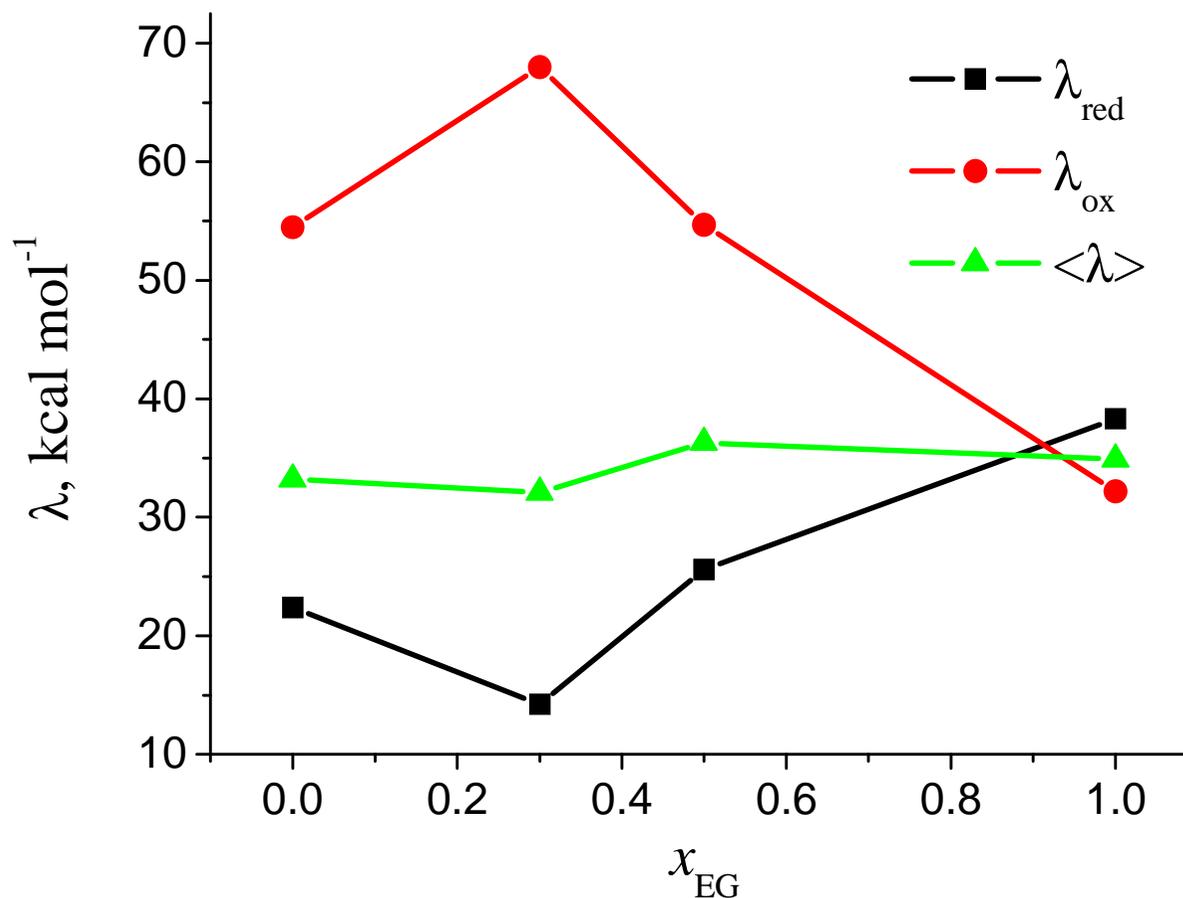


**the reaction reveals
an anomalous solvent
viscosity effect !**

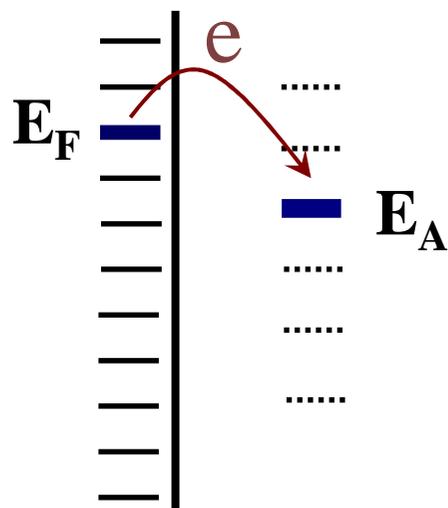
Exp. data (P.A. Zagrebin et al)

- Pekar factor in the solvent reorganization energy is nearly constant
- MD simulations predict even a slight increase of $\langle \lambda \rangle$

Bulk contributions to the solvent reorganization energy as computed from molecular dynamics (O. Ismailova, R. Nazmutdinov, M. Probst)



Solvent correlation function



$$K(\tau) = \langle E_A(0), E_A(\tau) \rangle$$

$$K(\tau) = 2k_B T \lambda_s \frac{Q(\tau)}{Q(0)}$$

solvent reorganization energy

$$Q(\tau) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega\tau) \left[\frac{1}{\epsilon(\omega)} - \frac{1}{\epsilon_{stat}} \right] \frac{d\omega}{\omega}$$

dielectric spectrum

Three solvent modes (exact expansion !)

Solvent reorganization energy

correlation times

$$K(\tau) = 2k_B T \lambda_s \sum_{i=1}^3 \delta_i \exp(-\tau / \tau_i^*)$$

Solvent correlation function

$$\sum_{i=1}^3 \delta_i = 1$$

δ_i is the contribution of i -th mode to the solvent reorganization energy

The solvent reorganization energy is “distributed” among 3 solvent coordinates.

Reaction free energy surface can be described using 3 solvent coordinate (q_1, \dots, q_3) and (probably) one intramolecular degree of freedom (r):

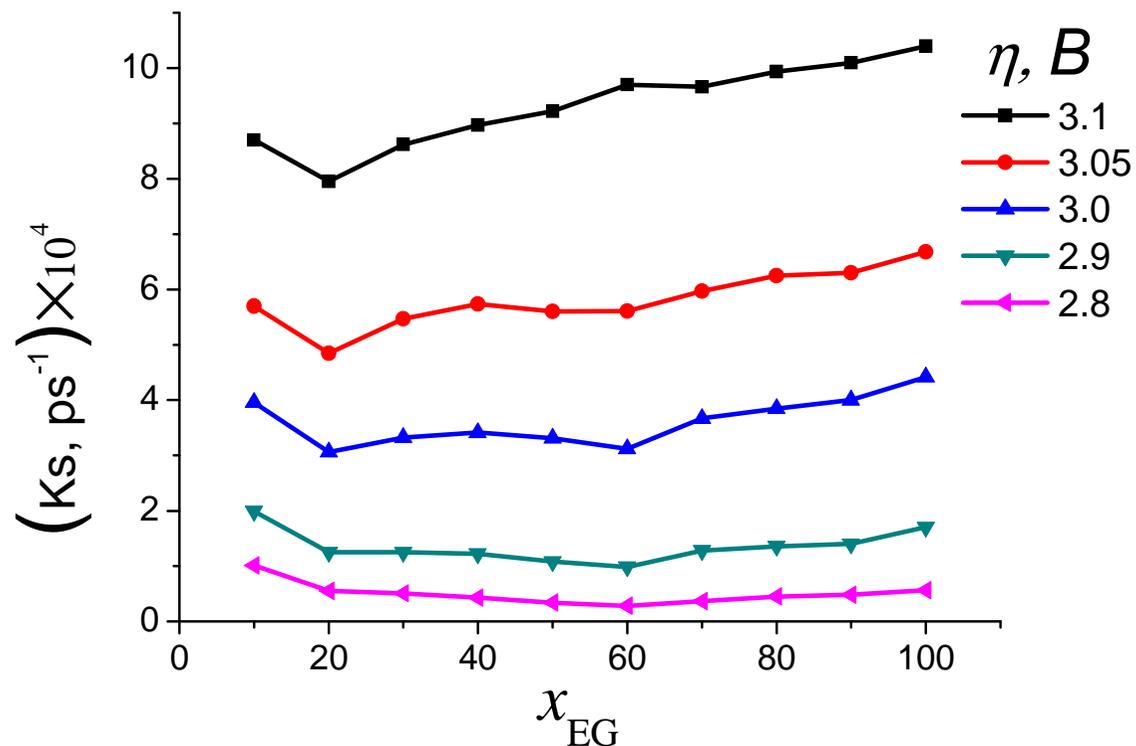
$$E_i(q_1, \dots, q_3; r) = \sum_{j=1}^3 \delta_j \lambda_j q_j^2 + U_i(r)$$

reactant *Intramolecular contribution*

$$E_f(q_1, \dots, q_3; r) = \sum_{j=1}^N \delta_j \lambda_j (q_j - 1)^2 + U_f(r) + \Delta I$$

product *reaction free energy*

Results of Brownian molecular dynamics simulations



Interfacial Bond-Breaking Electron Transfer in Mixed Water–Ethylene Glycol Solutions: Reorganization Energy and Interplay between Different Solvent Modes

Oksana Ismailova,[†] Alexander S. Berezin,[‡] Michael Probst,^{*,§} and Renat R. Nazmutdinov^{*,‡}

[†]Institute of Ion-Plasma and Laser Technology, Academy of Sciences of Uzbekistan, 100125 Tashkent, Uzbekistan

[‡]Kazan National Research Technological University, 420015 Kazan, Republic of Tatarstan, Russian Federation

[§]Institute of Ion Physics and Applied Physics, University of Innsbruck, 6020 Innsbruck, Austria

Заключительные ремарки

- 1) Использование одного эффективного времени релаксации среды для описания броуновской диффузии вдоль координаты растворителя – очевидное упрощение. Более реалистичное описание требует учёта нескольких мод растворителя на основе анализа его корреляционной функции.
- 2) Исключительно важную роль играет учёт локальных эффектов – изменения вязкости растворителя вблизи реагента по сравнению с объёмом раствора.
- 3) Как следует из моделирования реакций переноса электрона методом молекулярной динамики, теория Крамерса переоценивает динамический эффект растворителя.