

Лекция II

Современные представления о кинетике реакций
переноса заряда в конденсированных средах
(квантово-механическая теория).

Р.Р. Назмутдинов

Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Москва, МГУ, 18.04.2017

План

- 1. Электронный трансмиссионный коэффициент.
Два важных предельных случая.*
- 2. Особенности реакций гетерогенного переноса электрона.*
- 3. Квантовые эффекты растворителя.
Эффективный частотный фактор*

Квантово-механическая теория переноса заряда



Р. Маркус

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

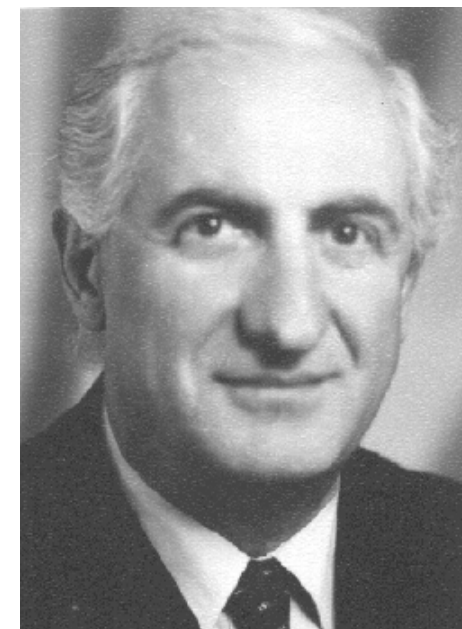
ΔE_a - энергия активации

λ - энергия реорганизации **В.Г. Левич**

ΔI - тепловой эффект реакции

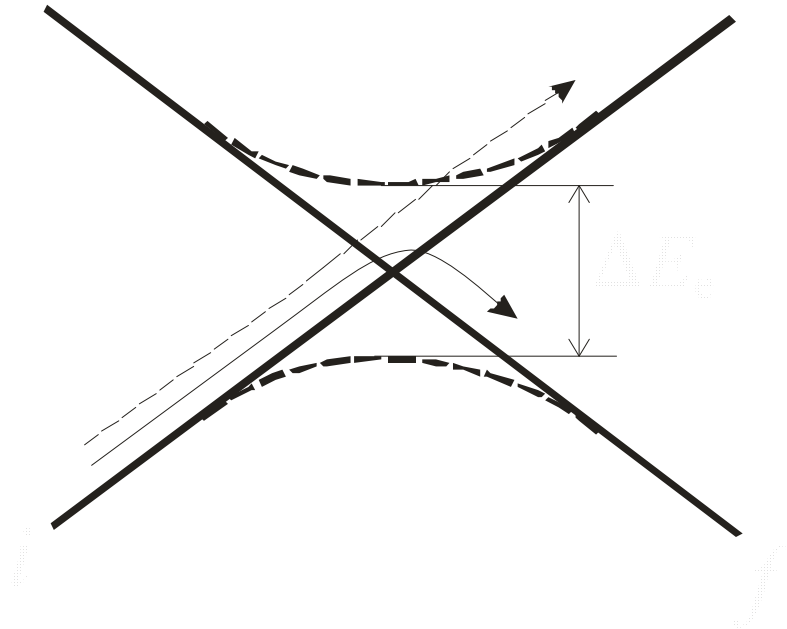
$$k = \kappa_e \exp \left[-\frac{(\lambda + \Delta I)^2}{4\lambda k_B T} \right]$$

электронный
трансмиссионный
коэффициент

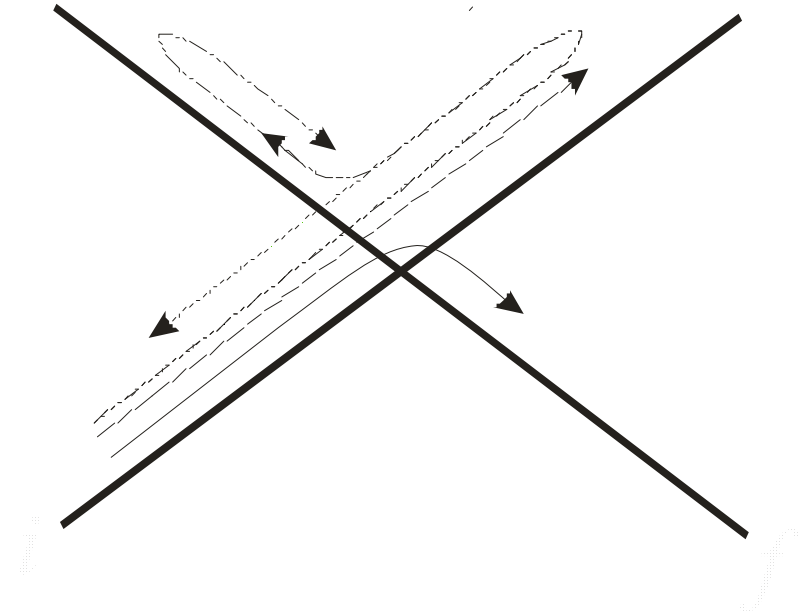


Р.Р. Догонадзе

Два случая поведения реакционной системы в области пересечения термов



**прямые траектории
(i)**



**прямые и обратные
траектории
(ii)**

Электронный трансмиссионный коэффициент, K_e

теория Ландау-Зинера

$$P_A = \exp(-2\pi\gamma_e)$$

(i) $K_e = 1 - P_A = 1 - \exp(-2\pi\gamma_e)$

(ii) $K_e = \frac{1 - P_A}{1 - (1/2)P_A} = \frac{1 - \exp(-2\pi\gamma_e)}{1 - (1/2)\exp(-2\pi\gamma_e)}$

Ландау-зинеровский фактор γ_e

$$\gamma_e = \frac{\left(\frac{\Delta E_e}{2} \right)^2}{\hbar \omega_{eff}} \sqrt{\frac{\pi}{(\lambda_s + \lambda_{in}) \cdot k_B T}}$$

половина «резонансного расщепления»

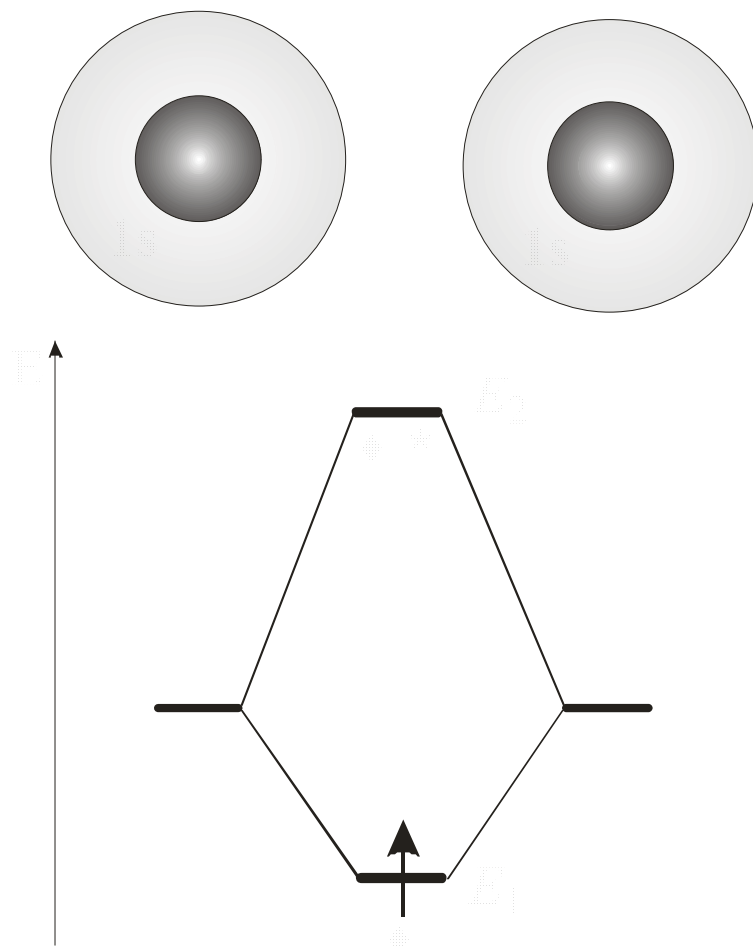
эффективная частота

Два важных предельных случая:

$$\gamma_e \ll 1 \Rightarrow K_e \approx \gamma_e \quad \text{(неадиабатический)}$$

$$\gamma_e \gg 1 \Rightarrow K_e \approx 1 \quad \text{(адиабатический)}$$

Энергия молекулярных орбиталей в H_2^+



$$\frac{\Delta E_e}{2} = \frac{H_{if} - H_{ii}S_{if}}{1 - S_{if}^2}$$

$$H_{if} = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_f dV$$

$$H_{ii} = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_i dV$$

$$S_{if} = \int \Psi_i \Psi_f dV$$

Если $S_{is} \ll 1$,
$$\frac{\Delta E_e}{2} \approx H_{if} - H_{ii}S_{if}$$

Теория возмущения

(полезна для количественного анализа
сложных редокс-систем)

$$\frac{\Delta E_e}{2} \approx \int \Psi_i \hat{V} \Psi_f dV - \int \Psi_i \hat{V} \Psi_i dV \cdot \int \Psi_i \Psi_f dV$$

Оператор возмущения (электростатический потенциал)

$$V(\vec{r}) = -\sum_i \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} + \sum_j \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2 d\Omega'}{|\vec{r}' - \vec{r}|}$$

$$V(\vec{r}) \approx \sum_i \frac{q_i^*}{|\vec{R}_i - \vec{r}|}$$

ChelpG atomic charges

Проблема микроскопической обратимости в переходном состоянии

$$(\vec{K}_e = \overleftarrow{K}_e = K_e)$$

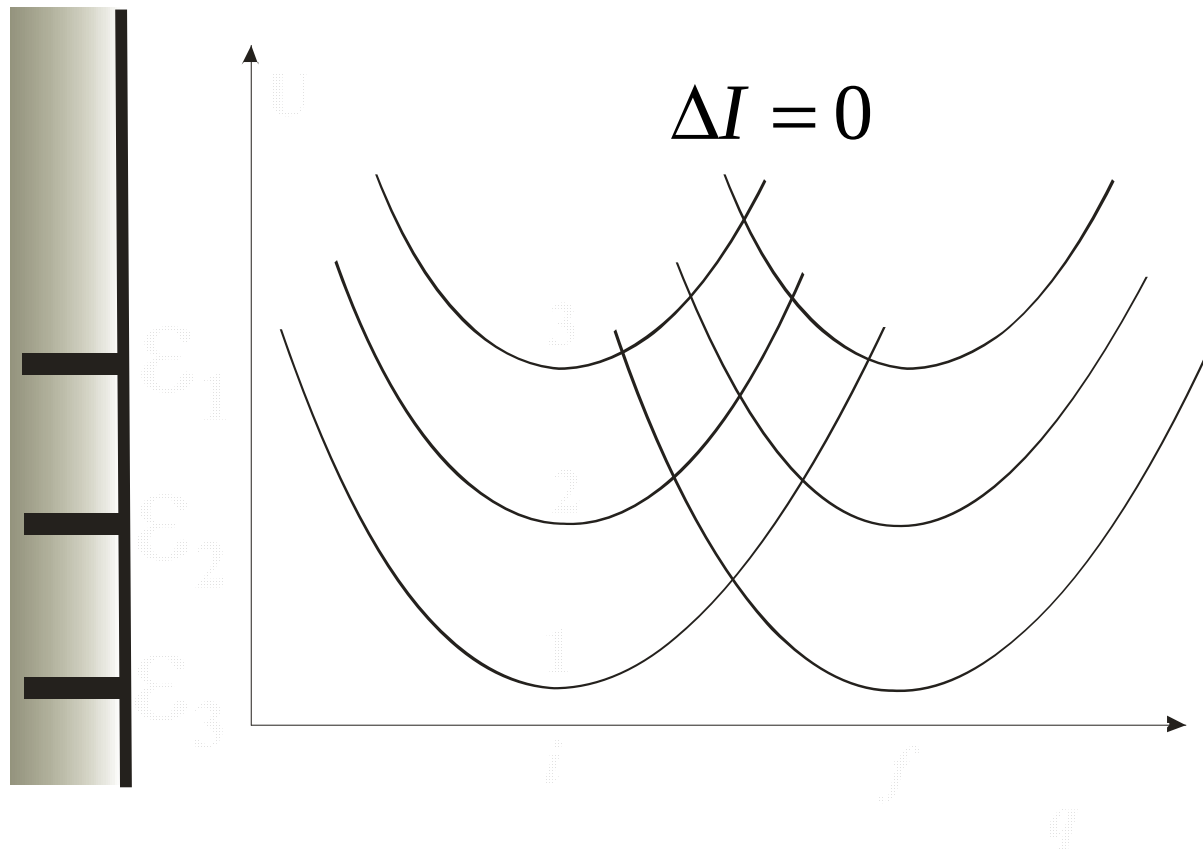
При использовании теории возмущения $\vec{K}_e \neq \overleftarrow{K}_e$
поскольку $\hat{V}_i \neq \hat{V}_f$

Some trick:

$$\frac{\Delta E_e}{2} \approx \frac{\langle \psi_i | \hat{V}_i | \psi_f \rangle + \langle \psi_f | \hat{V}_f | \psi_i \rangle}{2}$$

J. Chem. Phys. 64 (1976) 3639.

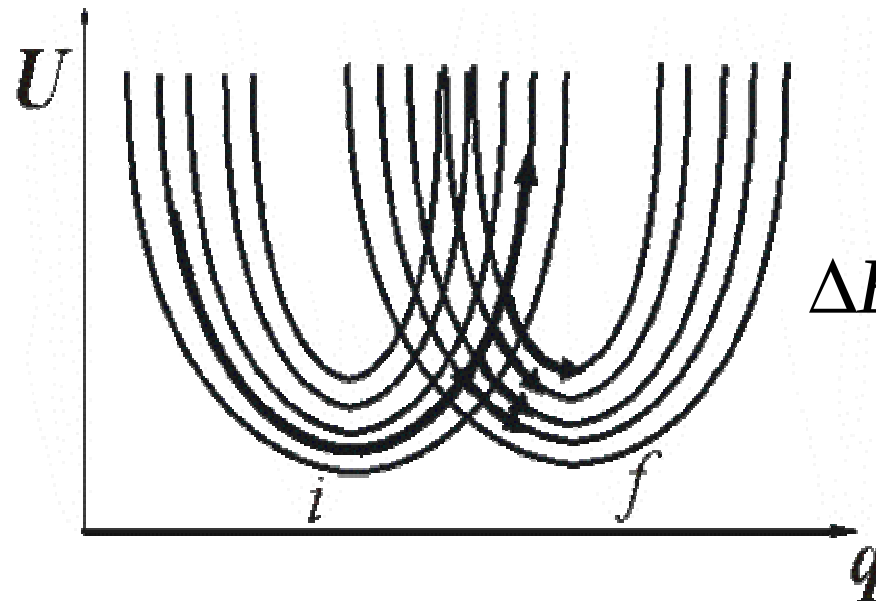
Гетерогенный перенос электрона



$$U_i(q, \varepsilon) = \lambda q^2 + \varepsilon \quad U_f(q, \varepsilon) = \lambda (q-1)^2 + \varepsilon + \Delta I$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$$

Множество пересекающихся поверхностей свободной энергии



$$\Delta E_a(\varepsilon) = \frac{(\lambda + \varepsilon_F - \varepsilon - e_0 \eta)^2}{4\lambda k_B T}$$

η - перенапряжение электрода

неадиабатический предел

$$k_s \approx \kappa_e \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) \exp\{-\Delta E_a(\varepsilon)/k_B T\} d\varepsilon$$

функция распределения Ферми-Дирака

плотность электронных состояний

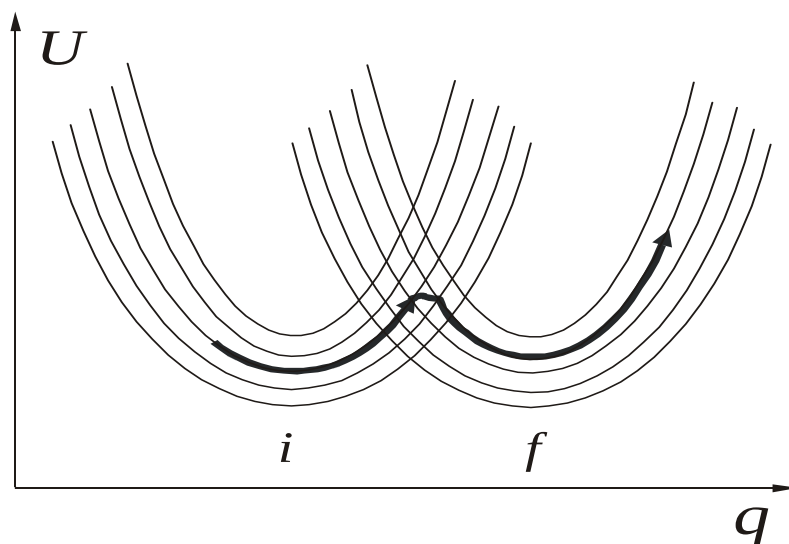
«Эффективный» трансмиссионный коэффициент
в неадиабатическом пределе

$$\kappa_e^* \approx \rho(\varepsilon_F) k_B T \kappa_e$$

плотность электронных
состояний на уровне Ферми

$$\kappa_e^* \approx \rho(\varepsilon_F) \delta\varepsilon \kappa_e$$

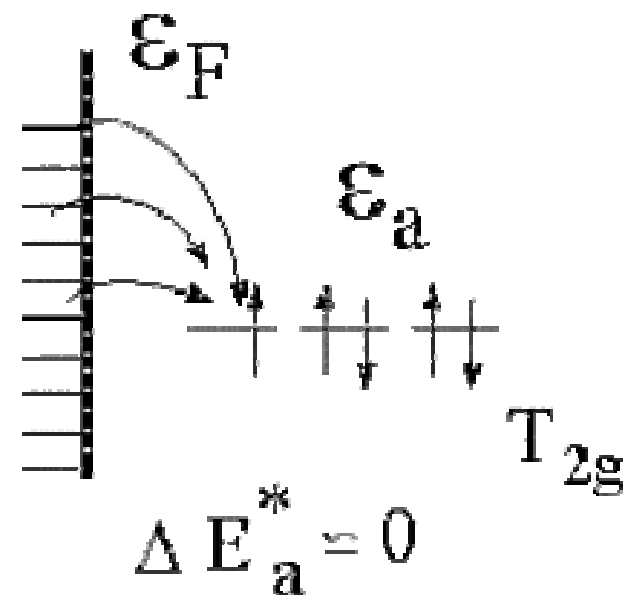
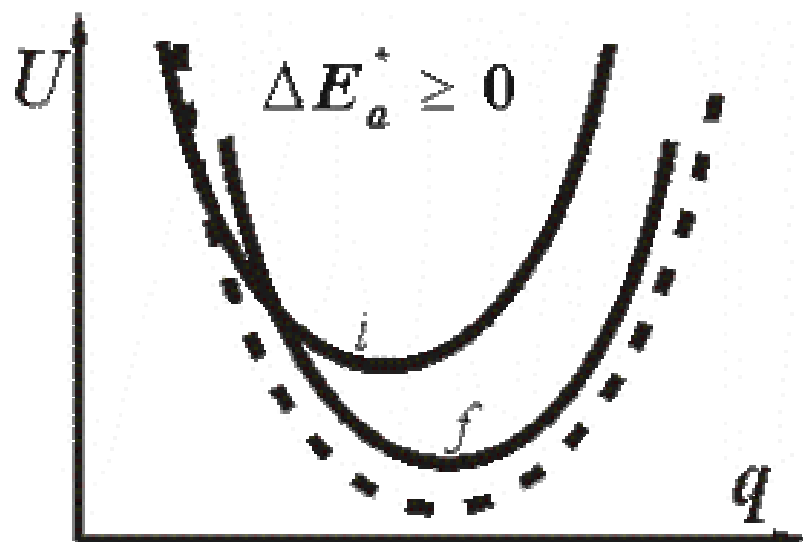
Множество пересекающихся поверхностей энергии



Адиабатический предел

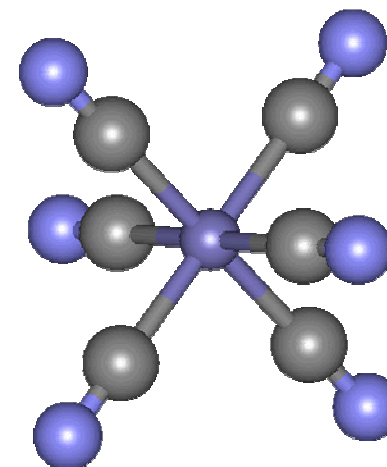
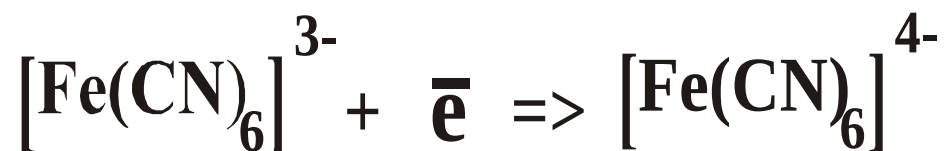
$$k \approx \exp\{-\Delta E_a^* / k_B T\}$$

«Безбарьерный разряд» вместо инвертированной области



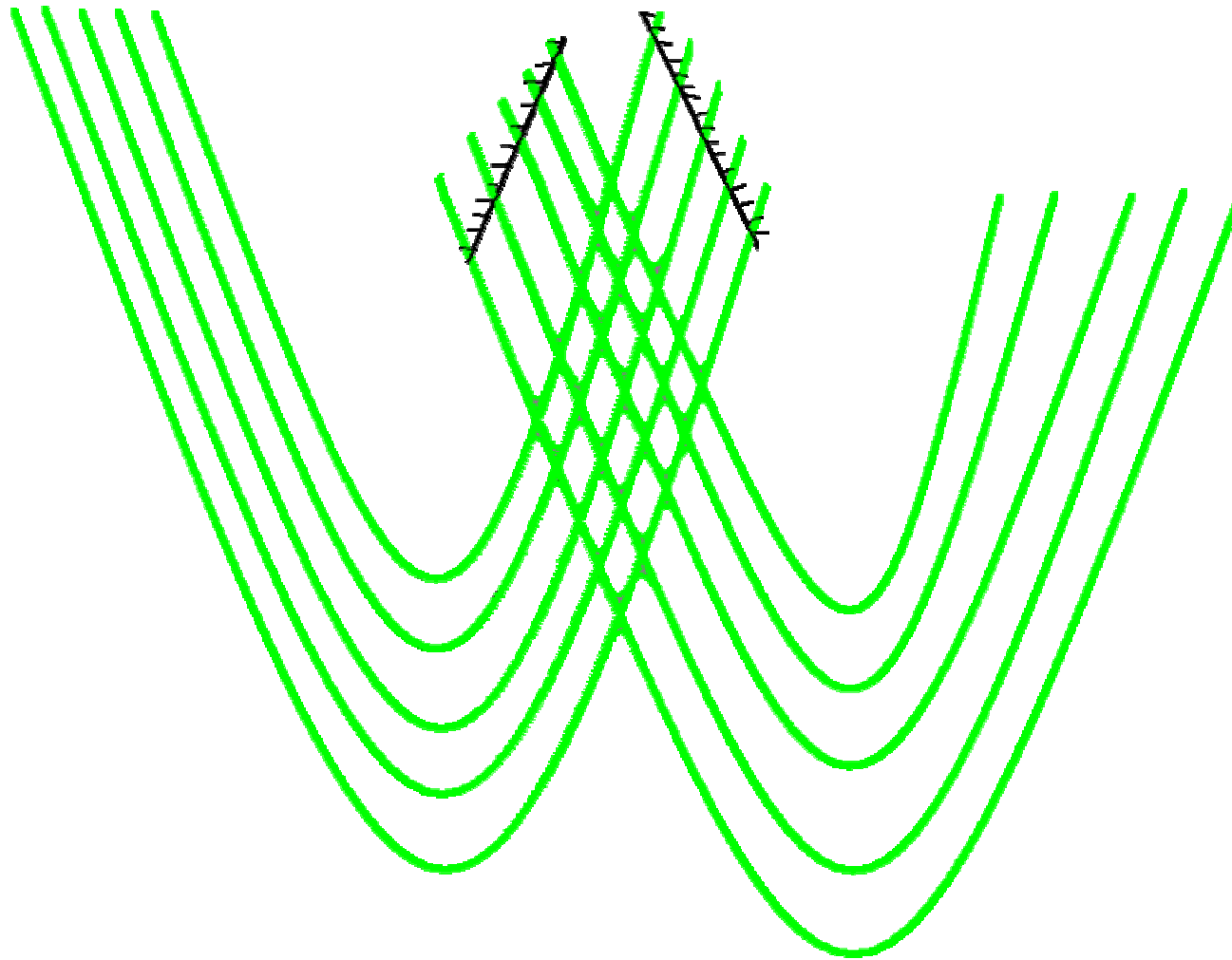
$$\int j(\epsilon) \rho(\epsilon) f_{FD}(\epsilon) \approx g(\epsilon_F) \cdot \delta\epsilon$$

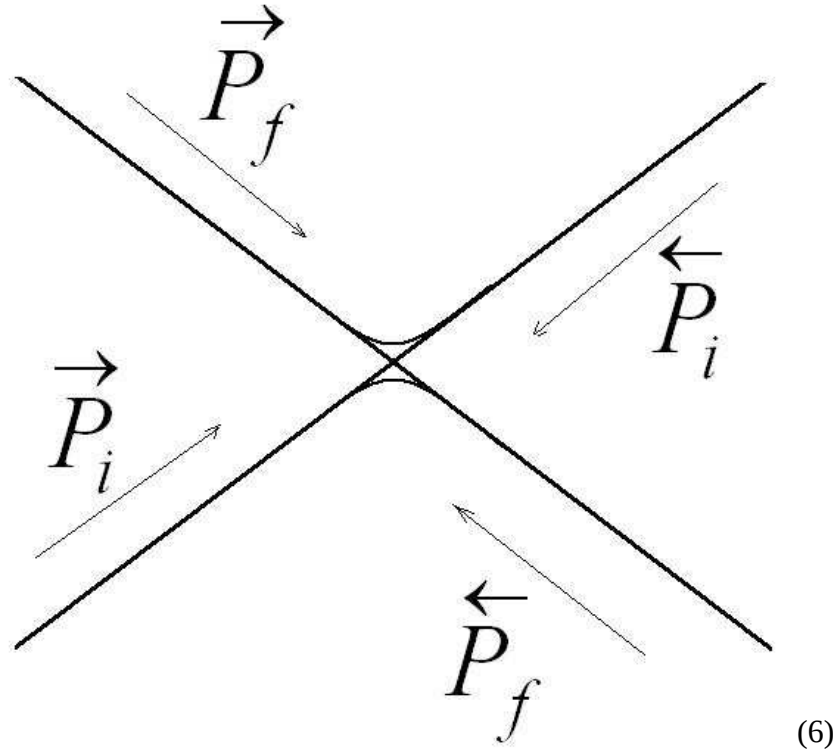
$$0.4 \text{ эВ} < \delta\epsilon < 1.1 \text{ эВ}$$



MC

Моделирование методом Монте-Карло (случайное блуждание по узлам двумерной решётки)





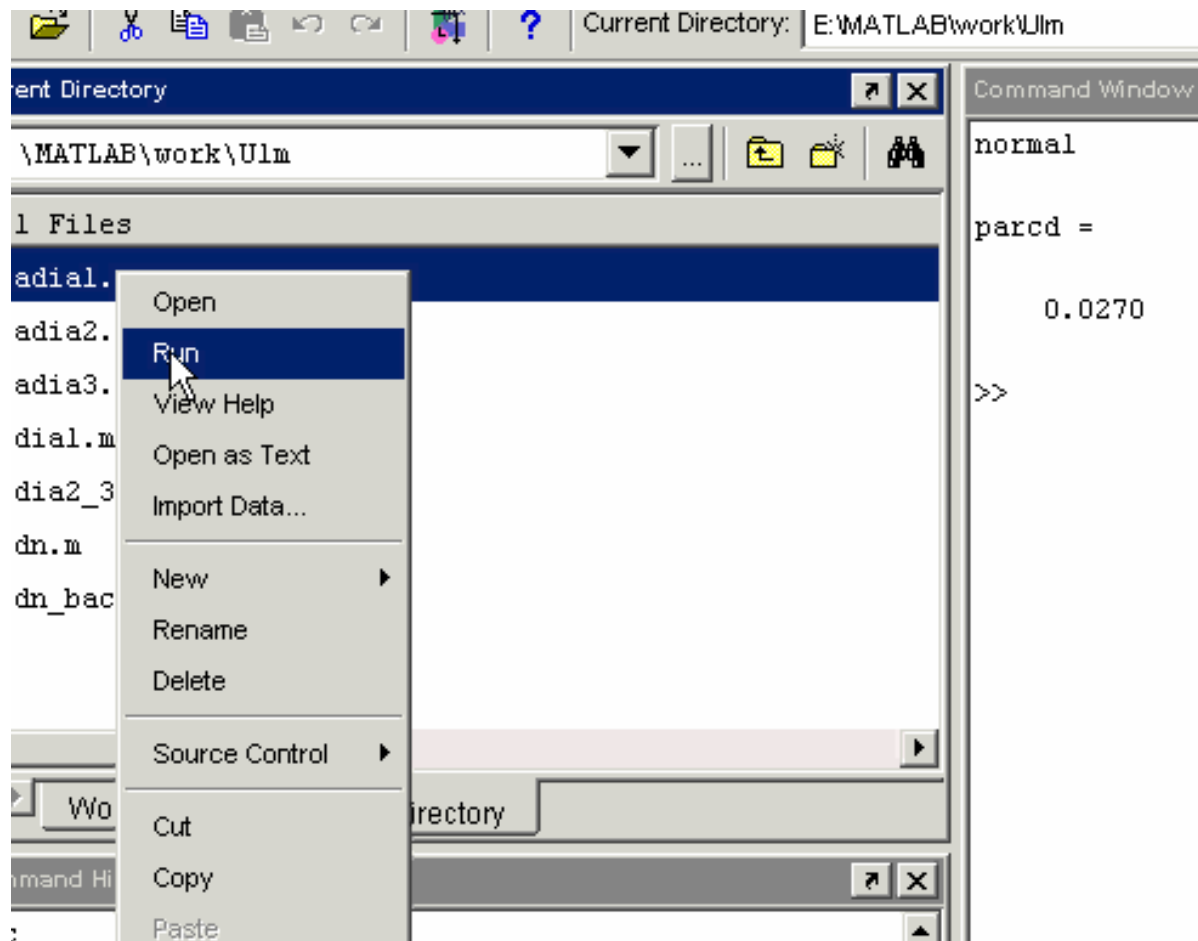
$$\vec{P}_i = (1 - \exp(-2\pi\gamma_e)) f(\varepsilon) P_e$$

$$\vec{P}_f = (1 - \exp(-2\pi\gamma_e)) (1 - f(\varepsilon))$$

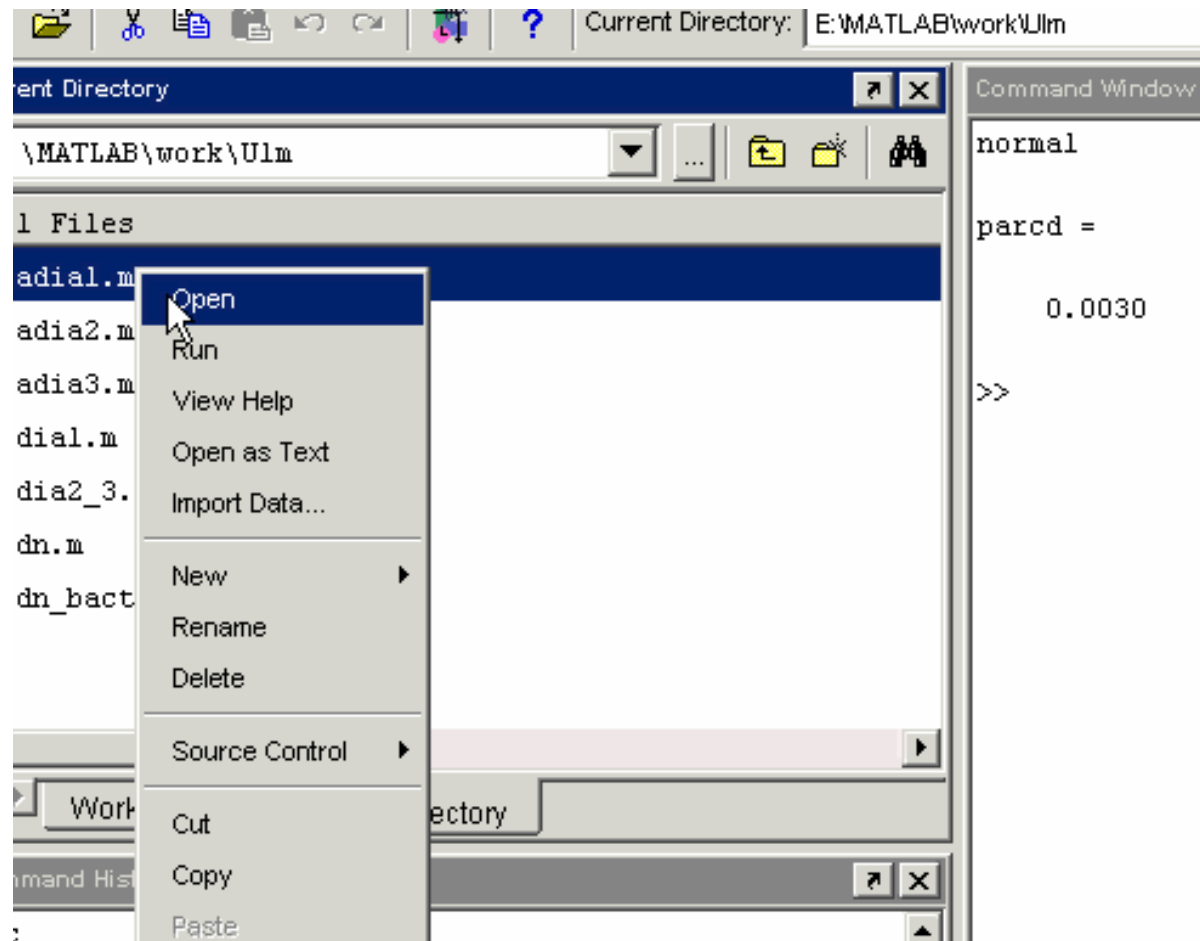
$$\overleftarrow{P}_i = (1 - \exp(-2\pi\gamma_e)) f(\varepsilon)$$

$$\overleftarrow{P}_f = (1 - \exp(-2\pi\gamma_e)) (1 - f(\varepsilon)) P_e$$

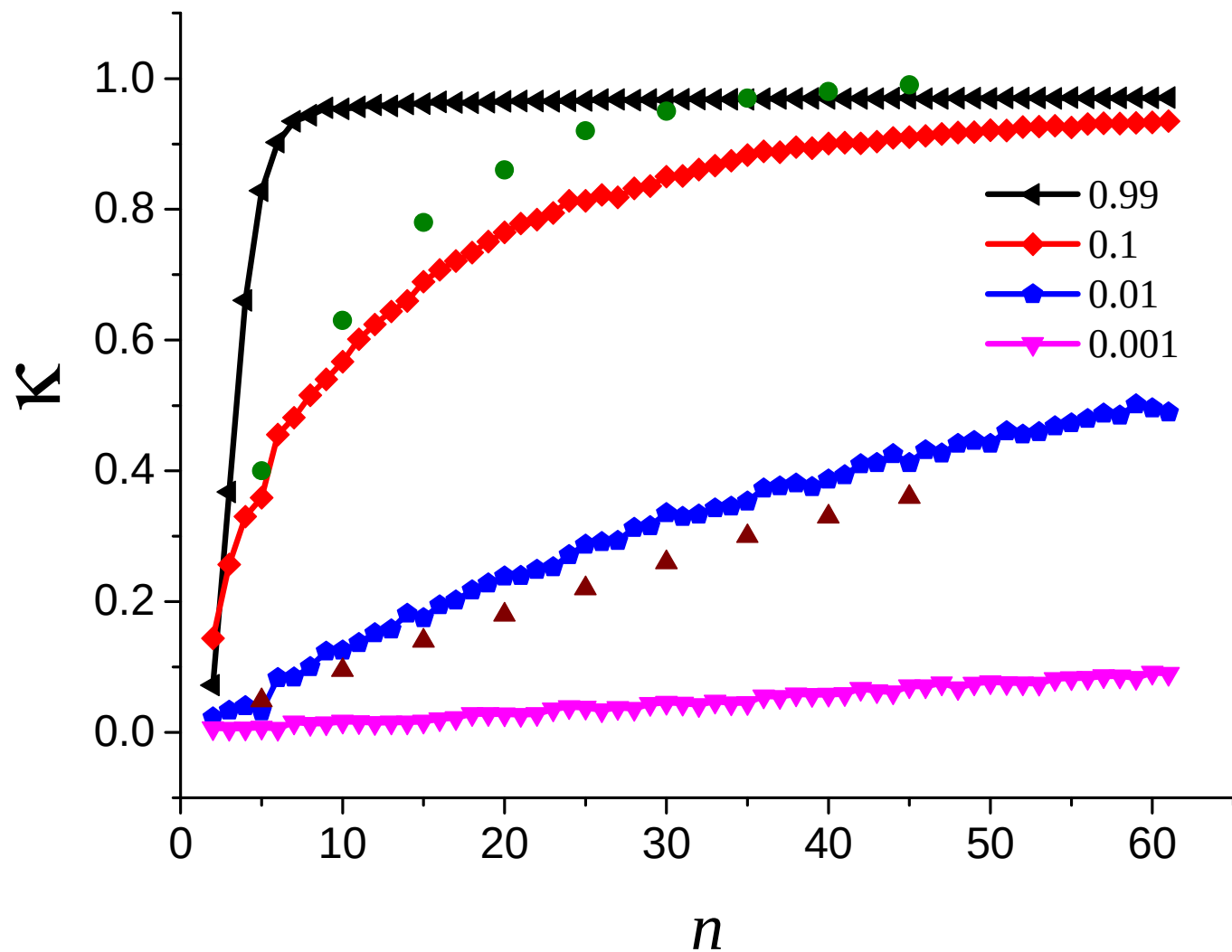
A non-successful trajectory



A successful trajectory

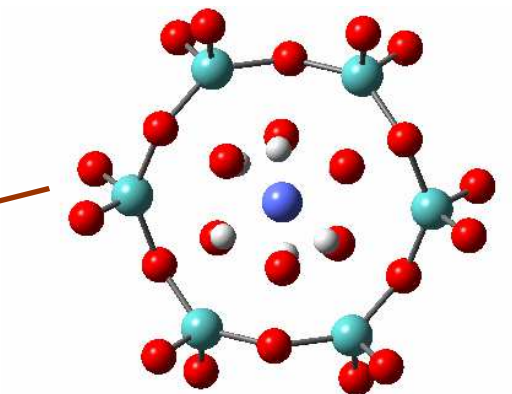
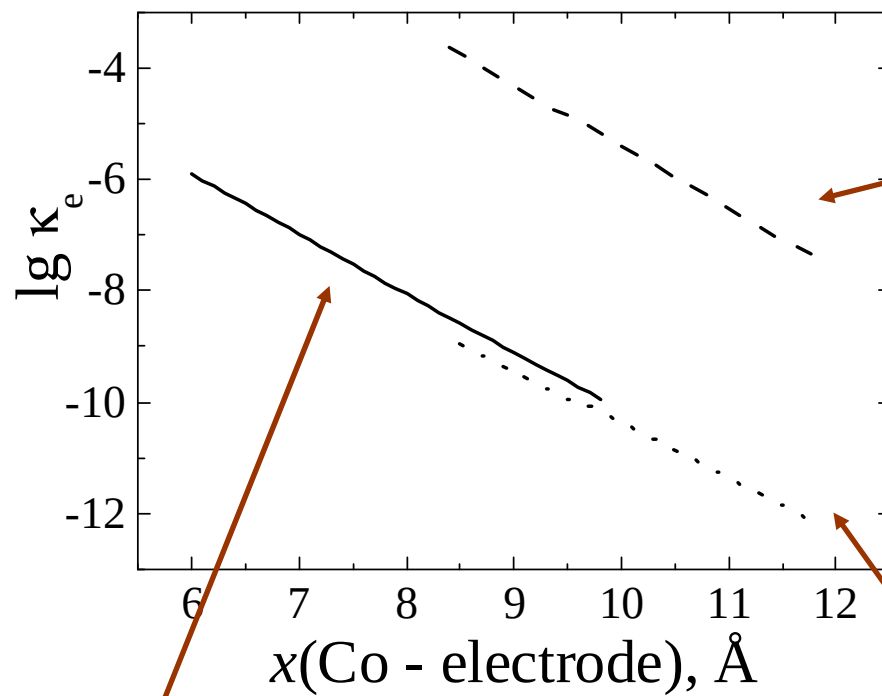


Электронный трансмиссионный коэффициент в зависимости от плотности состояний (моделирование методом Монте-Карло при различных значениях ландау-зинеровского фактора)

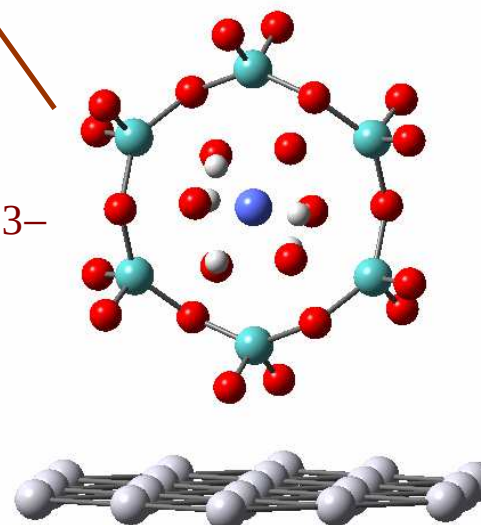
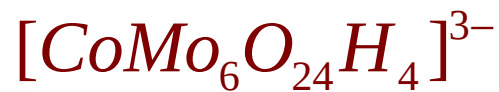
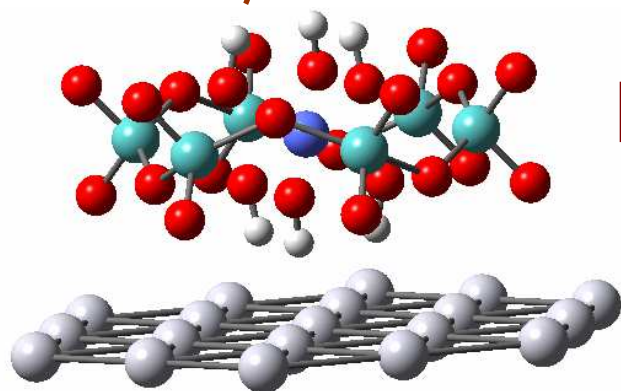


Результаты модельных расчетов

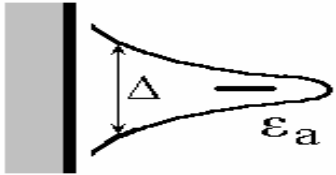
Chem. Phys.
319 (2005) 200-209



Hg cluster



Модель Андерсона-Ньюнса для реакций переноса электрона (приближение узкой зоны)



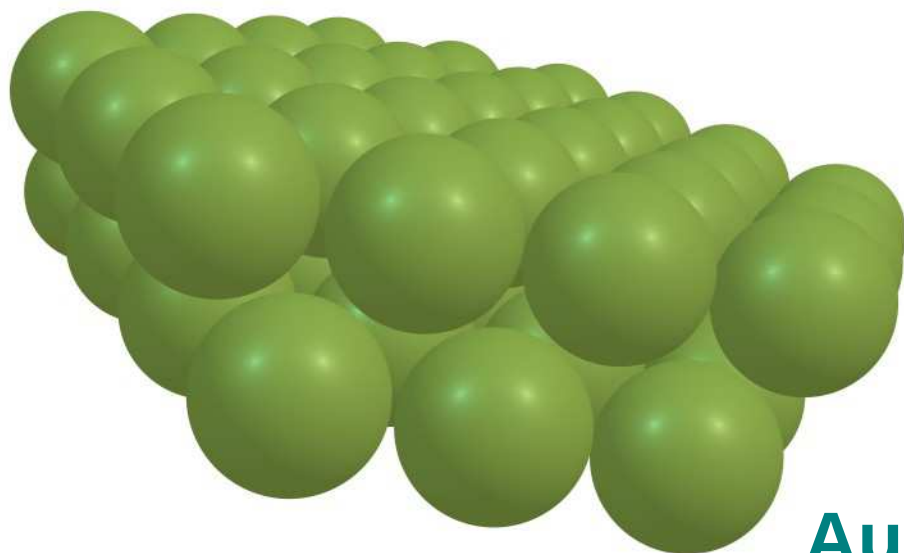
$$E(q, q_{in}) = \lambda q^2 + U_i(q_{in}) + \int_{U_0}^0 \varepsilon \rho_a(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\rho_a(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(\varepsilon)}{(\varepsilon - \varepsilon_a - \Lambda(\varepsilon))^2 + \Delta(\varepsilon)^2}$$

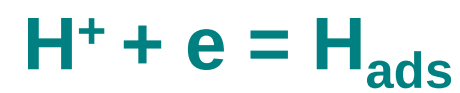
$$\varepsilon_a = 2\lambda_s q + U_f(q_{in}) - U_i(q_{in}) + e_0 \eta$$

$$\Delta(\varepsilon) = \pi \sum_k |V_{ak}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$$

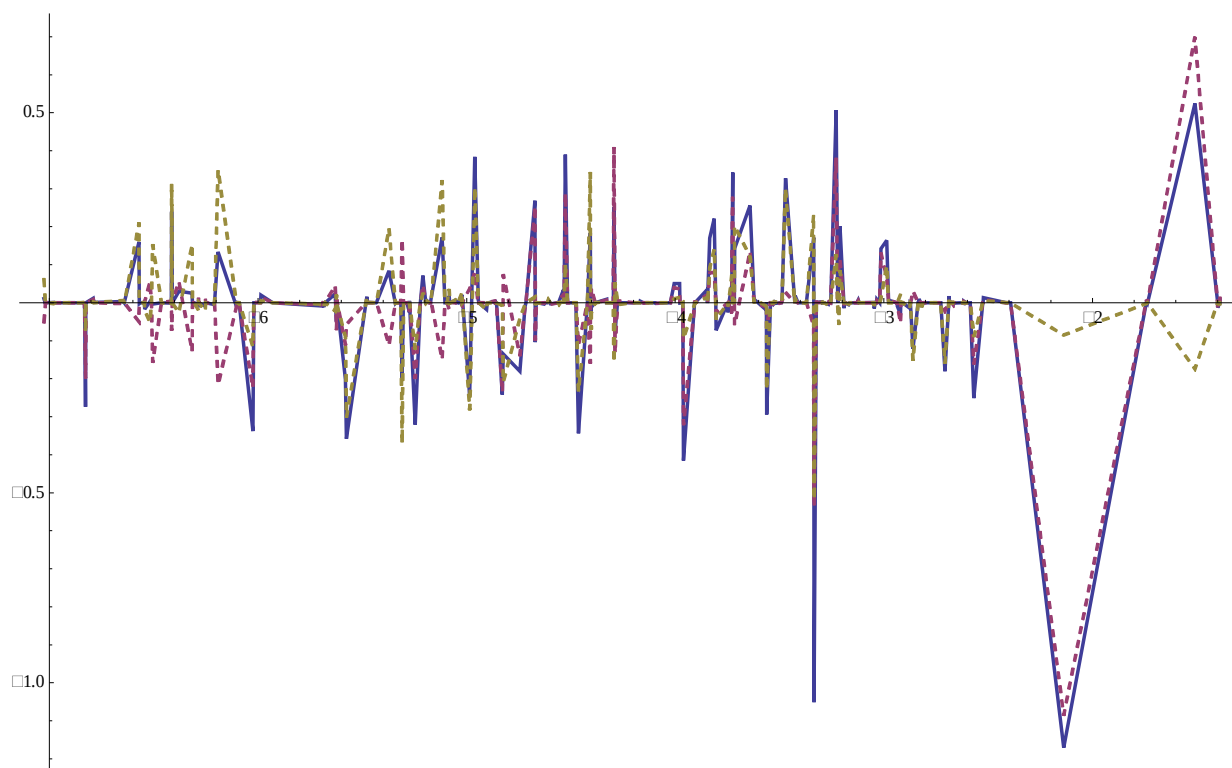
$$\Lambda(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon'$$



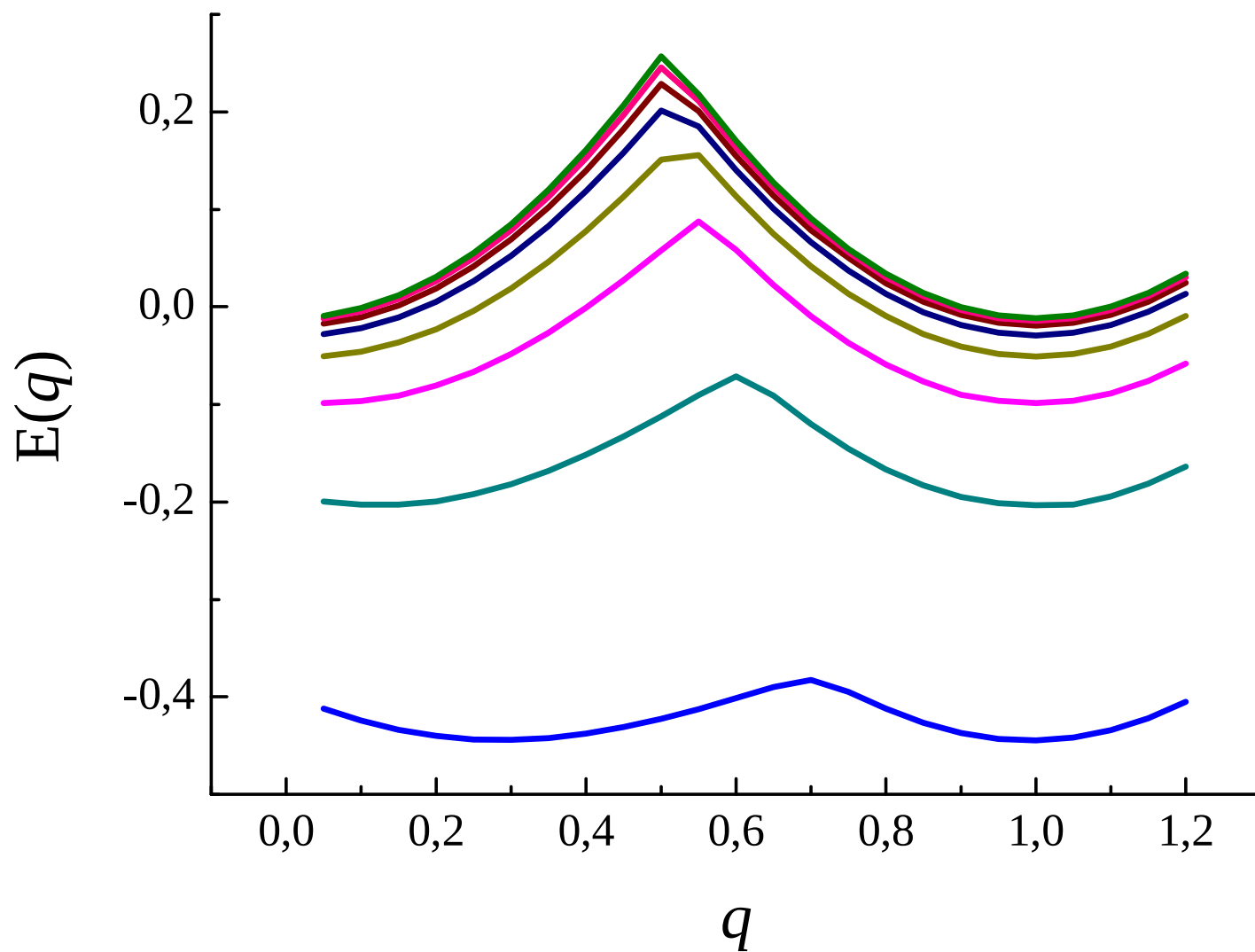
Au₅₄



Au(111)



$V_{if}(\epsilon)$



**Поверхности свободной энергии реакции,
построенные при различных расстояниях
Au-H (0.3 – 0.475 нм).**

**Спиновая версия модели Ньюнса-Андерсона
в приближении Хартри-Фока
(приближение широкой зоны)**

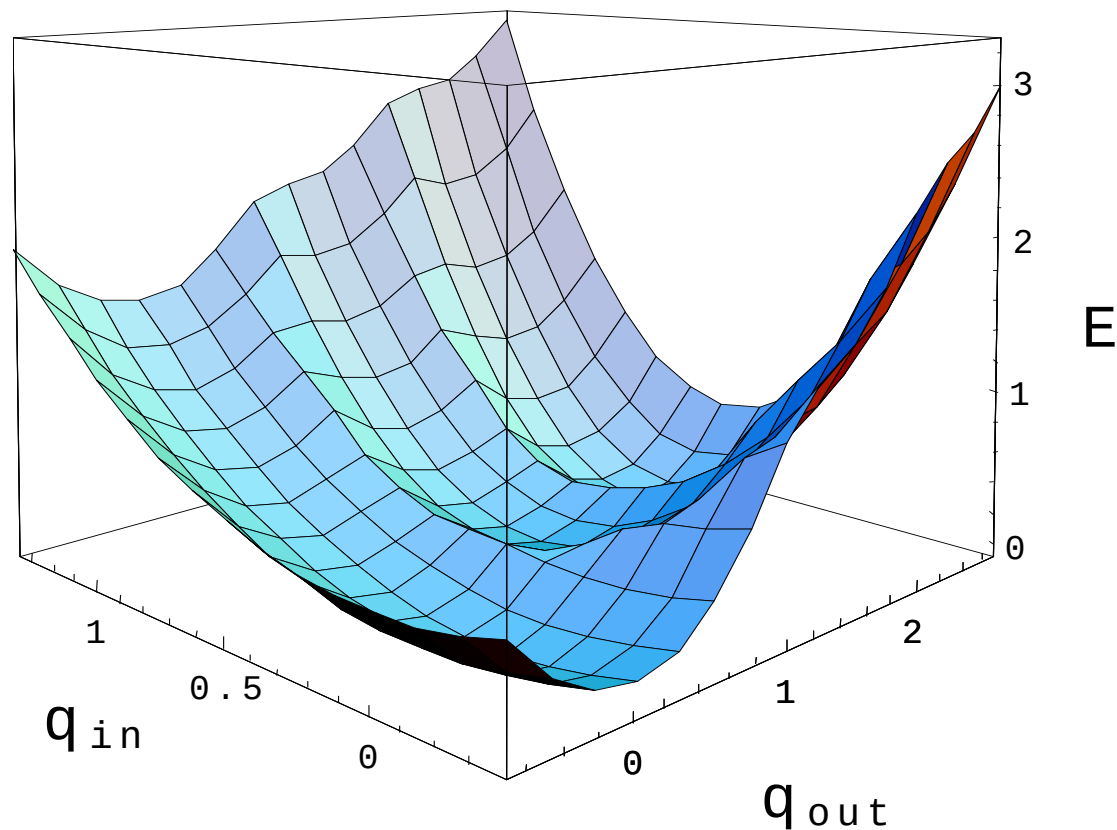
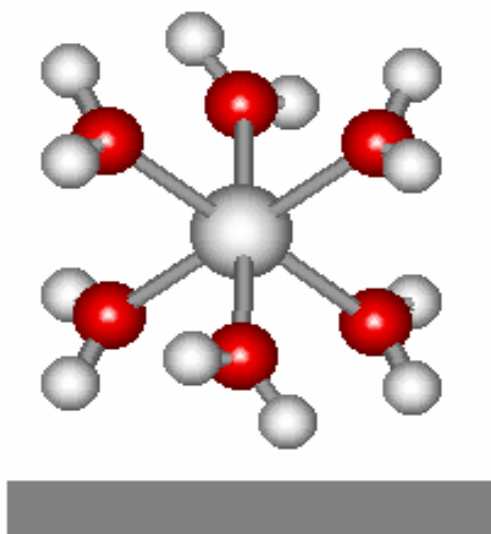
$$\varepsilon_a^\sigma = 2\lambda_s q + y_{-\sigma} U^* + \varepsilon_0 \qquad \varepsilon_a^{-\sigma} = 2\lambda_s q + y_\sigma U^* + \varepsilon_0$$

$$y_\sigma = \int_{-\infty}^0 \rho_a^\sigma(\varepsilon) d\varepsilon \qquad y_{-\sigma} = \int_{-\infty}^0 \rho_a^{-\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\rho_a^{\sigma(-\sigma)}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\varepsilon - \varepsilon_a^{\sigma(-\sigma)})^2 + \Delta^2}$$

$$E(y_\sigma, y_{-\sigma}, q) = \sum_\sigma \left\{ \tilde{\varepsilon}_{a\sigma} y_\sigma + \frac{\Delta}{2\pi} \ln \frac{\tilde{\varepsilon}_{a\sigma}^2 + \Delta^2}{(\tilde{\varepsilon}_{a\sigma} - U_c)^2 + \Delta^2} \right\} \\ - U y_\sigma y_{-\sigma} + \lambda_s q^2,$$

Стадийный перенос двух электронов



$$z = 6 \text{ \AA} \quad (\eta = 0)$$