

## Вопросы

Александр Курилович:

1. Экспериментально обнаружена линейная зависимость предэкспоненциального фактора в константе скорости гетерогенной реакции переноса электрона от плотности состояний на уровне Ферми для различных электродных материалов. Какое заключение о механизме элементарного акта позволят сделать данное наблюдение ?
2. К поверхности идеального графена подведена игла сканирующего туннельного микроскопа и зафиксирована на определённом расстоянии. Как выглядит зависимость туннельного тока  $j$  от потенциала смещения  $\phi$  ? Выведите соответствующее выражение.
3. На основе модели Маркуса предскажите качественное поведение зависимости энергии реорганизации растворителя в реакции переноса электрона (*в водном растворе*) в зависимости от расстояния до а) металла; б) стеклоуглерода (статическую диэлектрическую проницаемость принять равную б).

Истомина Настя:

1. Покажите, что в неадиабатическом пределе реакций переноса электрона константа скорости процесса не зависит от частотного фактора (частот колебаний поляризации среды и внутрисферных степеней свободы) ?
2. Известно, что перенос электрона с участием редокс-пар  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  сопровождается незначительной реорганизацией внутренней сферы комплексных частиц. Напротив, окислительно-восстановительные

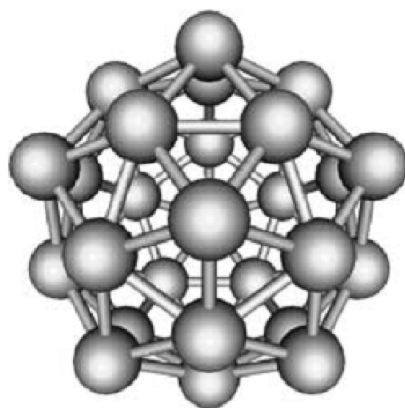
процессы в системах  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  и  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  характеризуются заметной внутрисферной реорганизацией. Дайте качественное объяснение этому факту, исходя из молекулярно-орбитального строения комплексов (в приближении граничных орбиталей).

3. Экспериментально исследовано влияние вязкости растворителя (в терминах времени релаксации,  $\tau_L$ ) на скорость элементарного акта переноса электрона ( $k$ ) для трёх различных редокс-пар (примерно одинакового размера): А, В и С. Для А зависимость  $\lg k$  vs  $\lg \tau_L$  имеет линейный вид с наклоном; для В данная зависимость не линейна; в случае С  $\lg k$  практически не зависит от вязкости. Какие выводы об особенностях внутримолекулярной реорганизации редокс-пар можно сделать на основе сделанных наблюдений?

Колесников Роман:

1. Как показали результаты молекулярного моделирования, ближайшая координационная сфера аквакомплекса  $\text{Cu}(\text{I})$  включает только две молекулы воды (в отличие от шестикоординированной формы  $\text{Cu}(\text{II})$ ). Предложите схему вычисления барьера электродного редокс-процесса  $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$ , протекающего в водном растворе; запишите выражения для расчёта вкладов в энергию активации процесса.

2. В реакции переноса электрона в растворе участвуют небольшая металлическая наночастица (квантовая точка),  $\text{Au}_{32}$  - «золотой фуллерен» (см. рис. ниже) и молекулярный ион (меньшего размера) с некоторым эффективным радиусом. Выведите приближённое выражение для энергии реорганизации среды в таком редокс-процессе, предполагая, что «золотой фуллерен» можно описать металлической сферой (с учётом её поляризации под влиянием иона), а расстояние между центрами реагентов равно  $x$ .



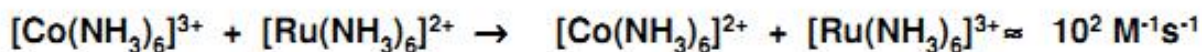
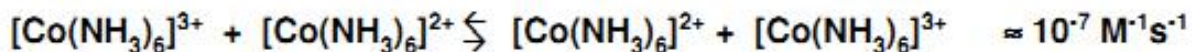
3. Одноэлектронный адиабатический редокс-процесс протекает в диметиламиде с энергией реорганизации растворителя 1 эВ. Параметры корреляционной функции растворителя приведены ниже:

$$\langle E(\tau)E(0) \rangle = 2kT\lambda_s \{ \delta_1 \exp(-\tau/\tau_1) + \delta_2 \exp(-\tau/\tau_2) \}, \delta_1=0.17, \tau_1 = 2.6 \text{ пс, а } \delta_2=0.83 \text{ и } \tau_2 = 0.44 \text{ пс.}$$

Запишите выражение для трёхмерной поверхности свободной энергии реакции в начальном и конечном состоянии. Предполагая, что скорость процесса контролируется наиболее быстрой модой, дайте оценку его константы скорости.

Лукьянова Маша:

1. Внизу приведены экспериментальные значения констант скоростей трёх гомогенных редокс-процессов, протекающих в водном растворе. На основе принципов современной квантово-механической теории переноса заряда в полярных средах предложите возможное объяснение существенному различию в скорости данных реакций.



2. Две адиабатические реакции переноса электрона протекают в водном растворе с одинаковой свободной энергией (-0.1 эВ) и энергией реорганизации растворителя (0.8 эВ), и одинаковыми работами сближения. Первая реакция сопровождается изменением длины связи 0.02 нм (эффективная частота колебания  $2000 \text{ cm}^{-1}$ ); изменение длины связи во второй реакции составляет 0.03 нм (эффективная частота колебания  $400 \text{ cm}^{-1}$ ). Приведенная молярная масса осциллятора в первом случае равна 31 г, во втором – 17 г. Оцените отношение констант скоростей этих реакций.
3. В реакции электронного обмена между  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в водном растворе величина резонансного расщепления реакционных термов составляет 0.001 эВ. В каком режиме протекает перенос электрона (адиабатический, неадиабатический, смешанный) ? При оценке следует учесть, что полная энергия реорганизации равна 1.2 эВ, а эффективный частотный фактор (колебания поляризации среды)  $\omega_{\text{eff}} = 10^{13} \text{ c}^{-1}$ .

Шевченко Виталий:

1. При переходе от «совершенной» поверхности электрода Ag(111) к дефектной поверхности (с моноатомарными ступеньками) в эксперименте наблюдается рост скорости электрохимического выделения водорода из

водного раствора кислоты примерно на один порядок. Назовите наиболее вероятные причины наблюдаемого эффекта.

2. Выражение для эффективного частотного фактора растворителя можно представить в виде:

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

где  $|\varepsilon(\omega)|$  - модуль комплексной величины  $\varepsilon(\omega)$ ,  $\omega^*$  соответствует эффективной границе между квантовым и классическим диапазоном частот ( $\omega^* \approx \frac{4k_B T}{\hbar}$ ),  $C$  – пекаровский фактор.

Рассматривая простейший («дебаевский») диэлектрический спектр растворителя:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau_D},$$

(где  $\varepsilon_\infty$  и  $\varepsilon_s$  - оптическая и статическая диэлектрические константы, соответственно;  $\tau_D$  - время релаксации) докажите соотношение:

$$\frac{\operatorname{Im} \varepsilon(\omega)}{\omega |\varepsilon(\omega)|^2} = \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \frac{\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2}$$

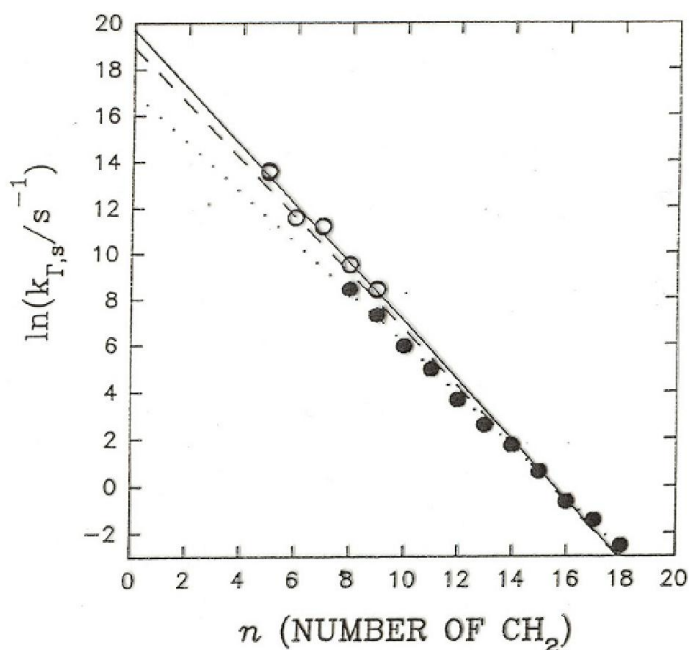
и вычислите значение  $\omega_{eff}$  для **ВОДЫ** ( $\tau_D = 0.85 \cdot 10^{-11}$  с).

3. Двухстадийный гетерогенный редокс-процесс в водном растворе протекает последовательно при низком перенапряжении последовательно (с

пренебрежимо малой внутрисферной энергией реорганизации). Борновский радиус реагента составляет 0.3 нм, наиболее вероятное расстояние до электрода – 0.6 нм. Во сколько раз изменится скорость реакции, если перенос двух электронов будет происходить одновременно ?

Верховский Виктор:

1. Дайте качественную интерпретацию результатам эксперимента (см. рис. ниже) на основе квантово-механической теории переноса заряда. В каком кинетическом режиме (адиабатическом или неадиабатическом) происходит перенос электрона в интервале значений  $n$  от 5 до 18 ? Что вы можете сказать о деталях механизма редокс-процесса ? Запишите экспоненциальное выражение зависимости электронного матричного элемента от расстояния и дайте оценку показателя экспоненты.



**Рис. 1** Экспериментальные значения констант скорости редокс-процесса ферроцен (Fc)  $\rightleftharpoons$  ферроцениум (Fc<sup>+</sup>) на поверхности золотого электрода, покрытого слоем алкан-тиолов с варьируемой длиной цепи.

2. Протон туннелирует из одной потенциальной ямы в другую. Потенциалы описываются двумя параболой, находящимися на одинаковой высоте, но с различной кривизной. Частота колебаний протона в начальном состоянии

( $\omega_i$ ) равна  $3000 \text{ см}^{-1}$ , в конечном ( $\omega_f$ ) -  $800 \text{ см}^{-1}$ ; расстояние между минимумами составляет  $0.07 \text{ нм}$ . Рассчитайте скорость переноса протона из начального состояния в конечное без учёта (и с учётом) возбуждённых колебательных уровней энергии. В целях упрощения асимметричные параболические потенциалы можно заменить симметричными с эффективной частотой колебаний протона  $\frac{2\omega_i\omega_f}{\omega_i + \omega_f}$ . Проанализируйте, как суммарная скорость процесса зависит от **a)** массы атома водорода и его изотопов (дейтерия и трития); **b)** расстояния между минимумами парабол ( $\Delta r = 0.08, 0.06, 0.04 \text{ нм}$ ); **c)** температуры ( $T = 300, 325 \text{ и } 350 \text{ К}$ ).

3. Докажите, что инвертированная область Маркуса в гетерогенных реакциях переноса электрона не наблюдается ни в *адиабатическом*, ни в *неадиабатическом* пределе ?

Сосулин Илья:

1. Гетерогенный адиабатический процесс переноса электрона может протекать при малых значениях перенапряжения на поверхности двух различных металлических электродов (А и Б) и характеризуется энергией реорганизации растворителя  $1 \text{ эВ}$ . На основе модели Андерсона-Ньюнса предскажите отношение барьеров реакции в этих системах, если значение параметра орб. перекрывания ( $\Delta$ ) составляет  $0.05 \text{ эВ}$  и  $0.1 \text{ эВ}$  соответственно.

2. Неадиабатическая реакция переноса электрона на межфазной границе металлический электрод/раствор протекает при комнатной температуре и перенапряжении  $0.2 \text{ эВ}$ ; полная энергия реорганизации равна  $1 \text{ эВ}$ . С помощью серии лазерных импульсов электроны в металле «разогреваются»

до температуры 3000 К. Оцените, во сколько при этом увеличится скорость реакции ?

3. При переходе от металлического электрода (грань (111) монокристалла золота) к наночастицам золота разного размера меняется работа выхода электрона  $W_e$ . Влияет ли этот параметр непосредственно на скорость гетерогенного переноса электрона, протекающего с участием металлических наночастиц ?

Ний Татьяна:

1. Какова физическая природа эффекта отклонения пути реакции от седловой точки (saddle point avoidance)? Почему модель Суми-Маркуса плохо работает в области свободных энергий редокс-процессов, близких к нулю?
2. Используя выражение для поверхности свободной энергии в *гомогенной* адиабатической реакции переноса электрона с учётом орбитального перекрывания, предскажите значение резонансного интеграла, при котором активационный барьер становится равным нулю.
3. На рисунке ниже показана трёхмерная поверхность свободной энергии (E) вдоль координаты растворителя ( $q_{in}$ ) и внутримолекулярной степени свободы ( $q_{out}$ ) реакции, описывающая электрохимическое восстановление  $In(III) + 2e = In(I)$ . Какие выводы о кинетике редокс-процесса можно сделать на основе анализа поверхности свободной энергии данного процесса ? Каким образом можно построить такую поверхность ?