

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 ϕ ? 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

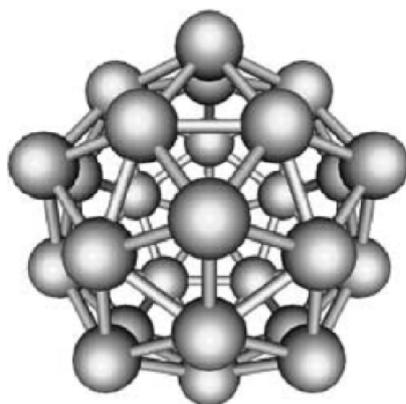
процессы в системах $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ характеризуются заметной внутрисферной реорганизацией. Дайте качественное объяснение этому факту, исходя из молекулярно-орбитального строения комплексов (в приближении граничных орбиталей).

3. Экспериментально исследовано влияние вязкости растворителя (в терминах времени релаксации, τ_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), 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 .



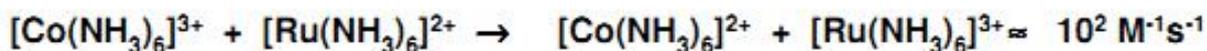
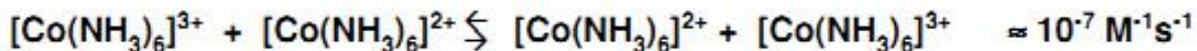
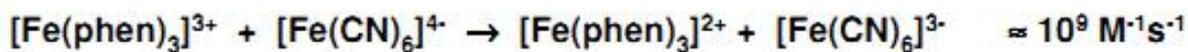
3. Одноэлектронный адиабатический редокс-процесс протекает в диметиламиде с энергией реорганизации растворителя 1 эВ. Параметры корреляционной функции растворителя приведены ниже:

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

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 cm^{-1}); изменение длины связи во второй реакции составляет 0.03 нм (эффективная частота колебания 400 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 Fe^{3+} и 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 $\varepsilon(\omega)$, ω^* 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 ε_∞ и ε_s - оптическая и статическая диэлектрические константы, соответственно; τ_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 ω_{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.

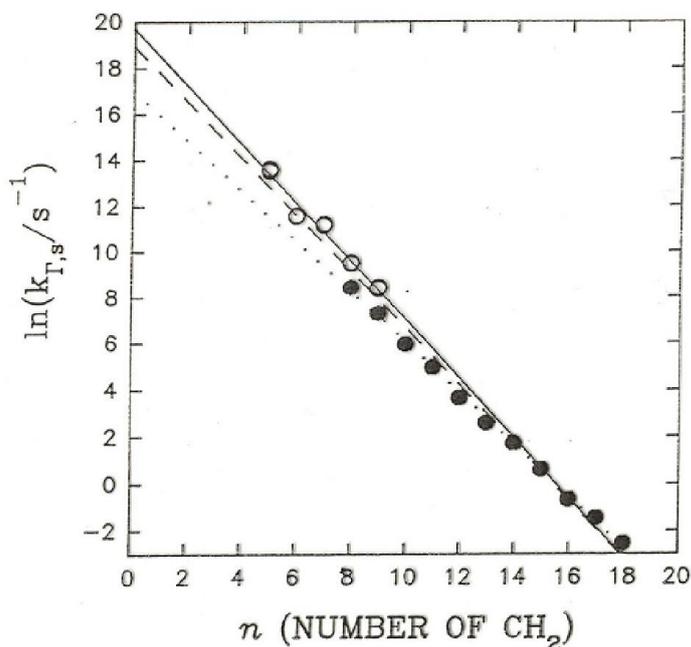


Рис. 1 Экспериментальные значения констант скорости редокс-процесса ферроцен (Fc) \rightleftharpoons ферроцениум (Fc⁺) на поверхности золотого электрода, покрытого слоем алкан-тиолов с варьируемой длиной цепи.

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

(ω_i) равна 3000 см^{-1} , в конечном (ω_f) - 800 см^{-1} ; расстояние между минимумами составляет 0.07 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 ($T = 300, 325$ и 350 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 эВ . На основе модели Андерсона-Ньюнса предскажите отношение барьеров реакции в этих системах, если значение параметра орб. перекрывания (Δ) составляет 0.05 эВ и 0.1 эВ соответственно.

2. Неадиабатическая реакция переноса электрона на межфазной границе металлический электрод/раствор протекает при комнатной температуре и перенапряжении 0.2 эВ ; полная энергия реорганизации равна 1 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 ?