

Лекция 11 (25.04.2018)

Кинетика стадии переноса заряда - теория и экспериментальная проверка

Р. Герни, 1931 → принцип Франка-Кондона

Теория Маркуса:

- Франк-Кондоновский барьер
- реорганизации растворителя

Расчет внутрисферной энергии реорганизации и
энергии реорганизации растворителя

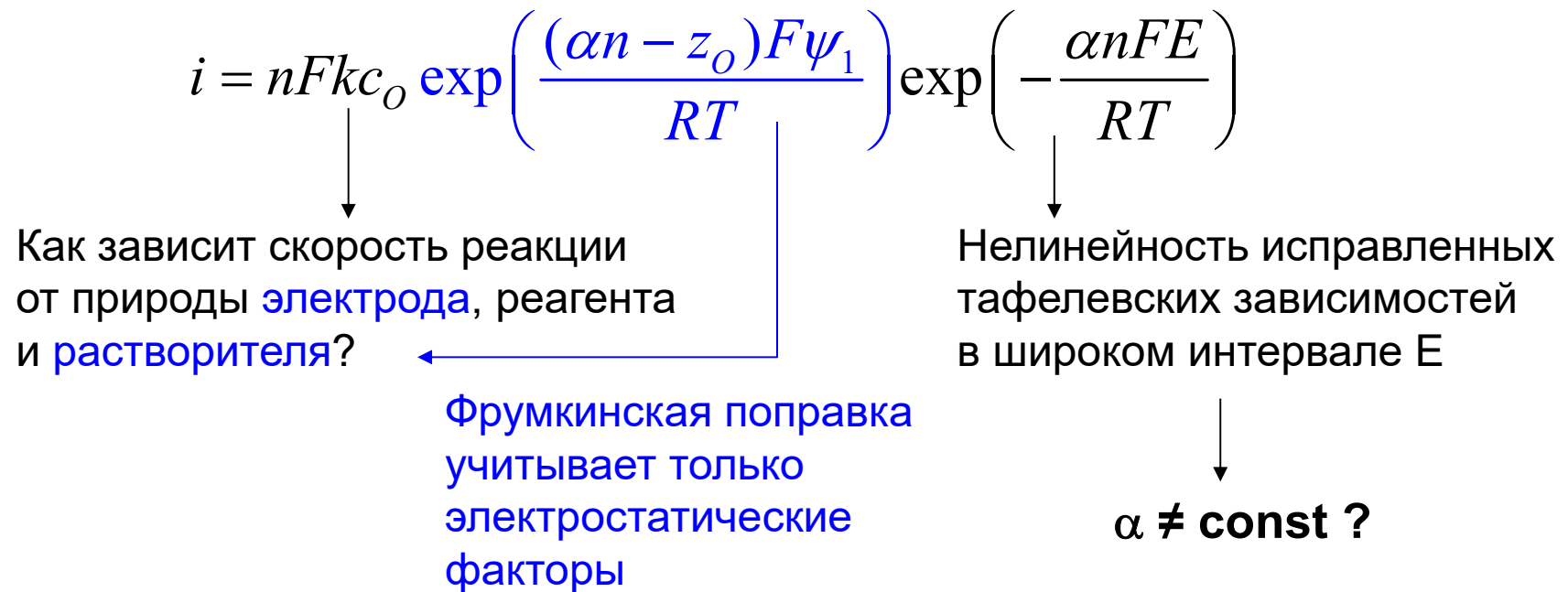
Зависимость коэффициента переноса от перенапряжения

Квантово-механическая теория переноса электрона

(Левич-Догондзе-Чизмаджев-Кузнецов)

Задачи молекулярной электроники – электрохимические аспекты

Что теория замедленного разряда не умеет объяснить в эксперименте



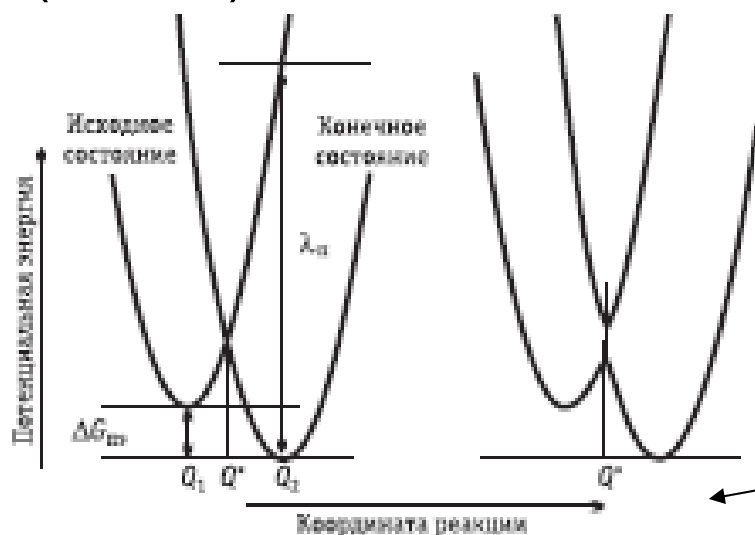
Возможные причины:

- процесс стадийный - слишком узок интервал потенциалов, в котором лимитирующей стадией является именно $\mathbf{O + e = R}$ – тогда это **вне рамок применимости любой теории переноса электрона**
- лимитирующей стадией является именно $\mathbf{O + e = R}$ – но в условиях эксперимента **нарушаются приближения теории замедленного разряда**

Принцип Франка-Кондона

Безызлучательный электронный перенос может осуществляться только при близких (или равных) уровнях энергии электрона в частицах донора и акцептора.

Время перехода электрона (порядка 10^{-15} с) существенно меньше времени, в течение которого ядра могут изменить свое положение (10^{-13} с).



Обобщенная координата –
-ориентация диполей
растворителя и длины связей
в переходном состоянии

9.7

Теория Маркуса (1956)

$$U_{H/K}(Q) = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q - Q_{H/K})^2 + U_{H/K}^0$$

Параболические термы начального/конечного состояний с одинаковой крутизной

$$\lambda = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q_2 - Q_1)^2$$

Энергия реорганизации, Q_1 и Q_2 – координаты минимумов U_H и U_K

$$\Delta G_{нэ} = U_K^0 - U_H^0 \quad \text{Свободная энергия переноса электрона}$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q^* - Q_1)^2 \quad \text{Энергия активации (Франк-кондоновский барьер)}$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G_{нэ} + \lambda)^2}{4\lambda}$$

$$\alpha = \frac{d(\Delta G^\ddagger)}{d(\Delta G_{нэ})} = \frac{1}{2} + \frac{\Delta G_{нэ}}{2\lambda}$$

коэффициент переноса

Перенапряжение

Работы подвода

$$-F |\eta| - W_H + W_K$$

Дополнение к слайду 4 (вывод соотношения для энергии активации)

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{2} \hbar \omega (Q^* - Q_1)^2$$

$$Q^* = \frac{\Delta G_{nэ}}{\hbar \omega (Q_2 - Q_1)} + \frac{1}{2} (Q_2 + Q_1)$$

$$\sqrt{\Delta G^\ddagger} = \sqrt{\frac{1}{2} \hbar \omega} \left[\frac{\Delta G_{nэ}}{\hbar \omega (Q_2 - Q_1)} + \frac{1}{2} (Q_2 - Q_1) \right] =$$

$$= \frac{\Delta G_{nэ}}{\sqrt{2 \hbar \omega} (Q_2 - Q_1)} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2} \hbar \omega} (Q_2 - Q_1) =$$

$$= \frac{\Delta G_{nэ} + \frac{1}{2} \hbar \omega (Q_2 - Q_1)^2}{2 \sqrt{\frac{1}{2} \hbar \omega} (Q_2 - Q_1)} = \frac{\Delta G_{nэ} + \lambda}{2 \sqrt{\lambda}}$$

$$-F|\eta|$$

С увеличением $|\eta|$
энергия активации
снижается

9.7

Формулы Маркуса для энергии реорганизации

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{R} \right)$$

Энергия реорганизации растворителя для **гомогенной** реакции переноса электрона

Энергия реорганизации растворителя для **гетерогенной** реакции переноса электрона

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{2R} \right)$$

Внутрисферная энергия реорганизации

$$\lambda_{вн} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2; f_j = \frac{2f_O f_R}{f_O + f_R}$$

Частоты из ИК-спектров, длины связей из структурных данных

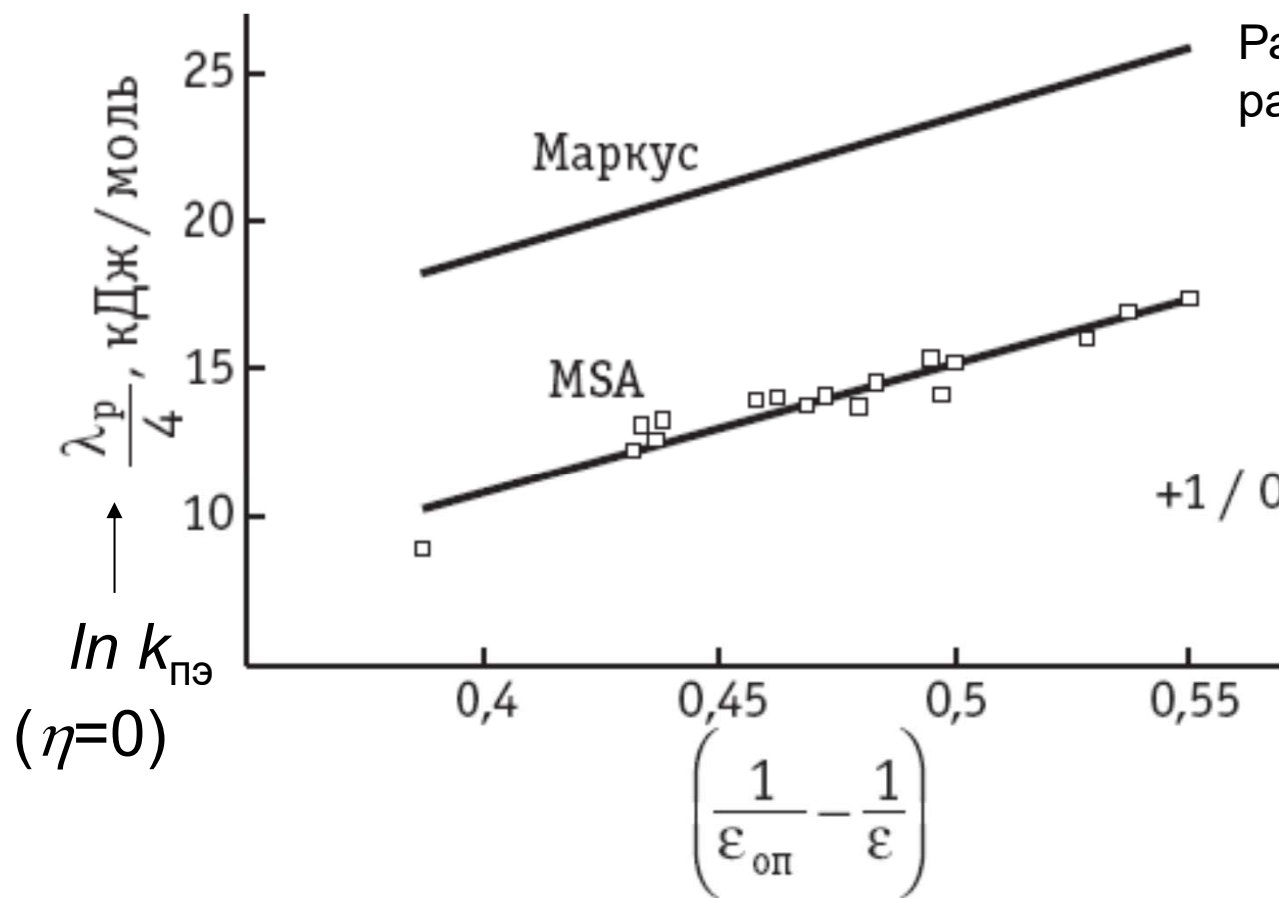
3.8, 9.7

«Исправление» формулы Маркуса:
MSA (mean spherical approximation)

$$\lambda_p = -\frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\left(1 - \frac{1}{\epsilon_{оп}} \right) - \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{1}{1 + r_s / (\lambda_s a)} \right]$$



Радиус молекулы
растворителя



+1 / 0

В константе скорости от растворителя зависит **только** λ – неадиабатический (diabatic, or nonadiabatic) перенос электрона: слабое перекрывание, малый трансмиссионный коэффициент

Скорость реакции переноса электрона $O + e = R$: перевод на язык теории замедленного разряда

Работы подвода реагента и отвода продукта: $\longrightarrow W_O = Fz_O \psi_1 + g_O; \quad W_R = Fz_R \psi_1 + g_R.$

$$c_O = c_O^{(0)} \exp\left(-\frac{W_O}{RT}\right)$$

$$i = nFc_O k_{\text{пэ}}$$

$$k_{\text{пэ}} = A_{\text{п}} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

Исчезли параметры α и k

Появились параметры, требующие отдельных моделей для расчета

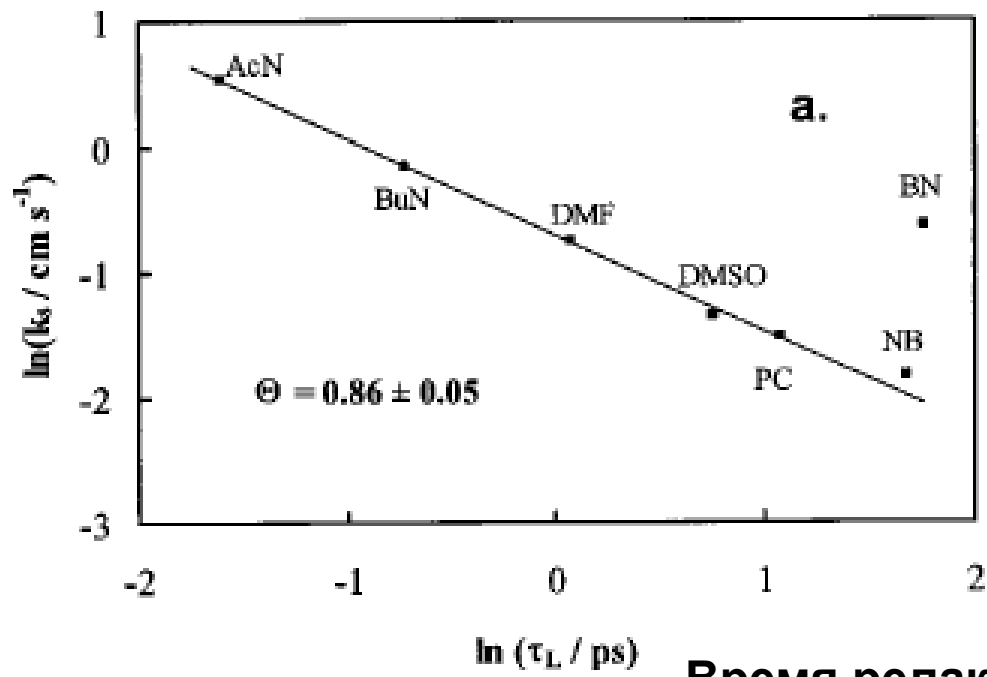
$$A_{\text{п}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} \delta x$$

$$\frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} = \left(\frac{v_{\text{вн}}^2 \lambda_{\text{вн}} + v_{\text{р}}^2 \lambda_{\text{р}}}{\lambda_{\text{п}}} \right)^{1/2}$$

Все обозначения см. в 9.7

Появилась возможность проверять по влиянию растворителя

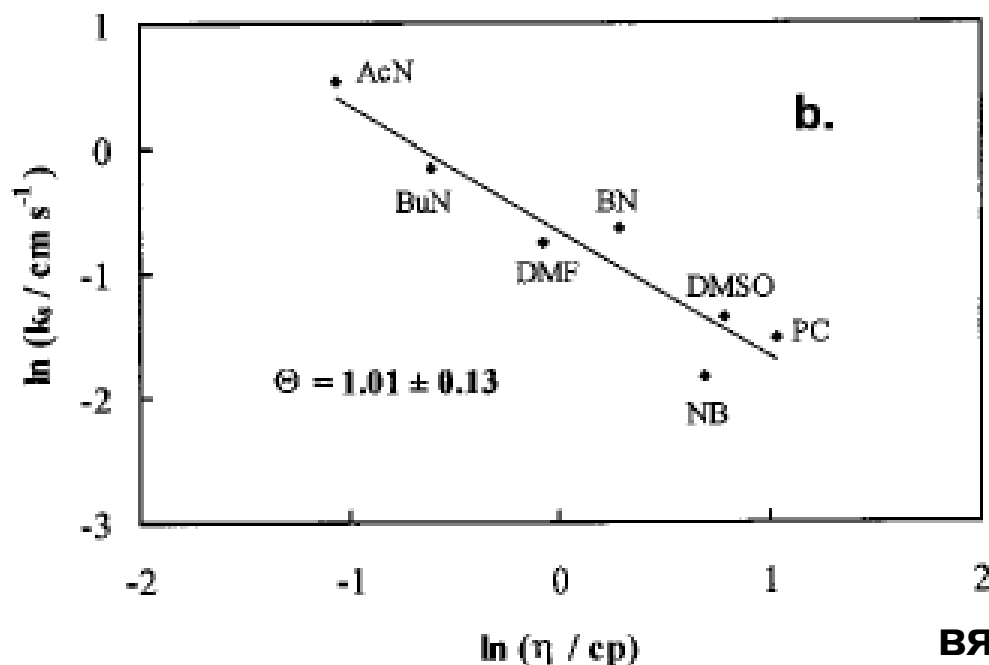
$$\kappa_{\text{эл}} = \frac{2\pi}{\omega_{\text{эфф}}} \frac{4\pi^2}{\hbar} H_{DA}^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda_{\text{п}} kT} \right)^{1/2}$$



В константе скорости от растворителя зависят λ и $\omega_{\text{эфф}}$ – адиабатический (adiabatic) перенос электрона: сильное перекрытие, трансмиссионный коэффициент = 1.

$$A_{\text{II}} = \kappa_{\text{эл}} \frac{\omega_{\text{эфф}}}{2\pi} \delta x$$

Время релаксации



$$i = \text{const} \frac{1}{\tau^\theta} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right)$$

«степень неадиабатичности»
- 1?

9.7

Динамический эффект растворителя (адиабатические реакции)

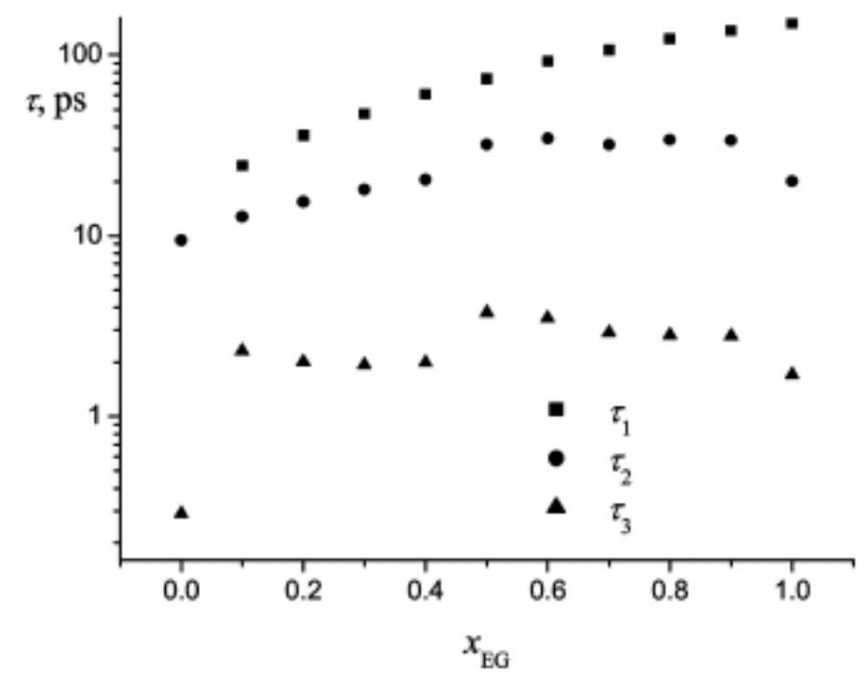
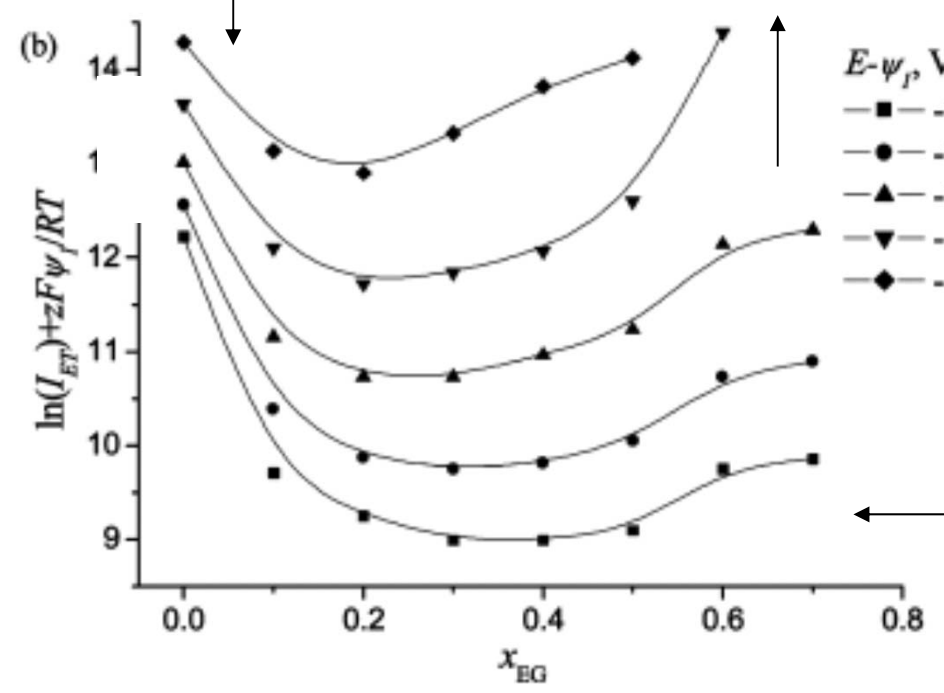
эффективное
время
релаксации ?

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

Смеси вода-этиленгликоль

Вязкость тормозит

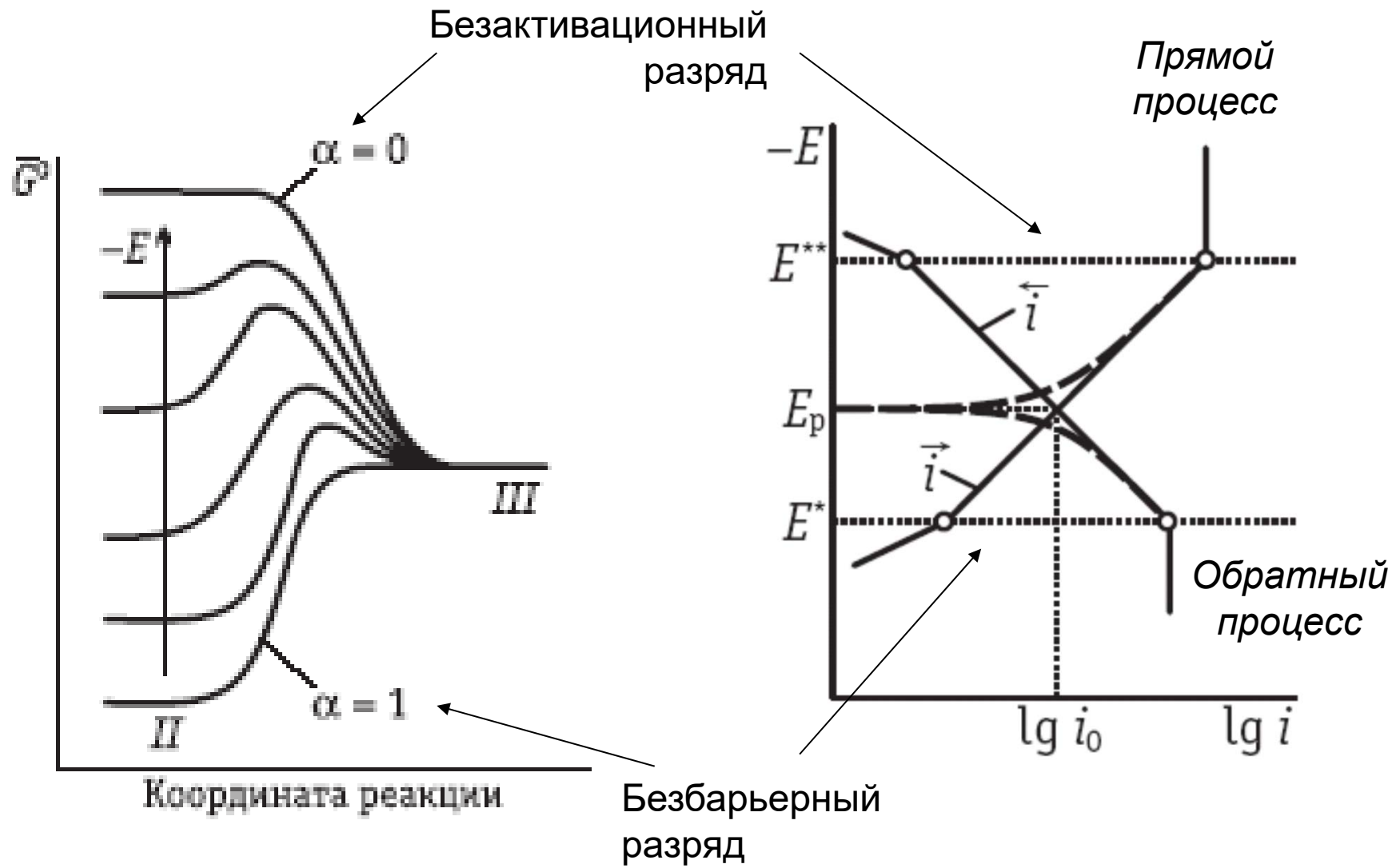
Вязкость ускоряет!



Восстановление
пероксодисульфата

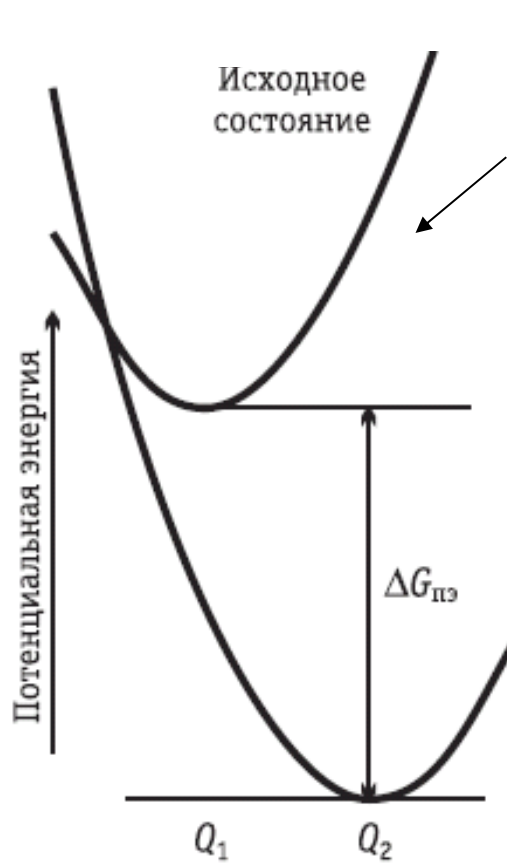
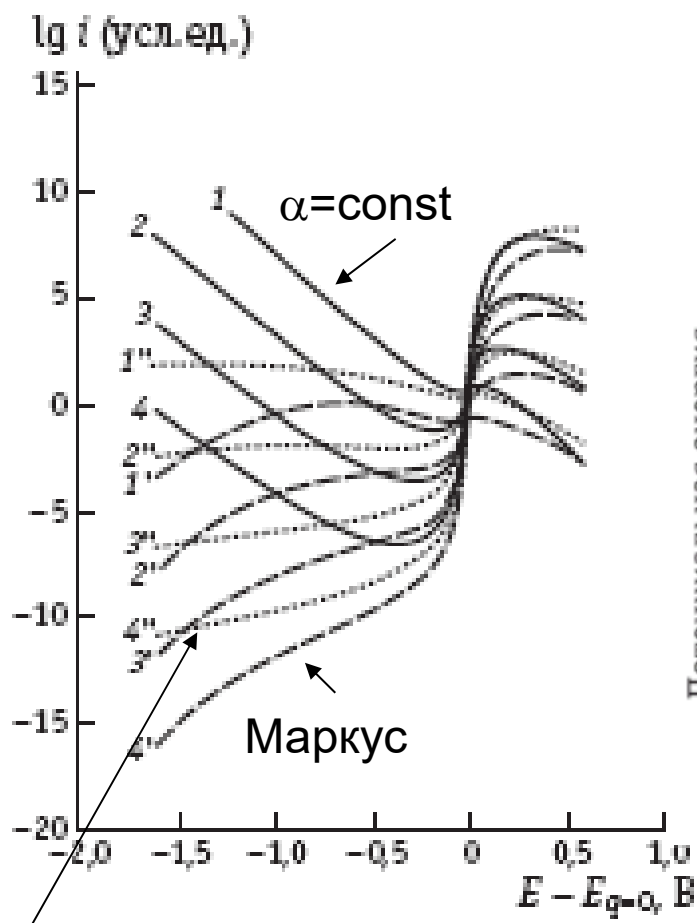
9.8

Предельные значения α : 0 и 1



9.8

Процессы в окрестности безактивационной области



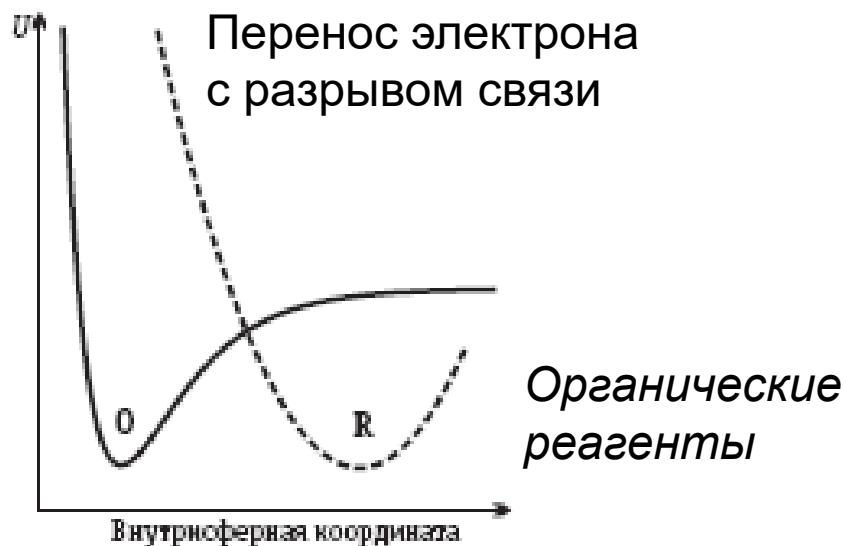
Инвертированная маркусовская область – для гомогенных реакций скорость снижается при дальнейшем отклонении от равновесия, для электродных – Безактивационный характер процесса

$$i = const \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(\Delta G_{нэ} + \lambda - \varepsilon)^2}{4\lambda RT}\right) \rho(\varepsilon) \frac{1}{1 + \exp(\varepsilon / RT)} d\varepsilon$$

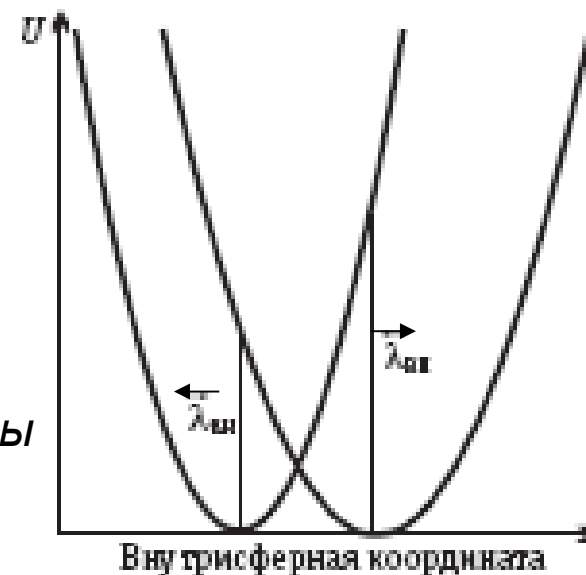
(Левич, Догондзе, Чизмаджев, Кузнецов)

Энергия электрона, отсчитанная от уровня Ферми

Особые случаи



Комплексы
Co(II/III)
Cr(II/III)



Асимметрия внутрисферной
реорганизации

Принципиальные проблемы

- Моделирование электронного перекрывания и расчет трансмиссионного коэффициента
- Моделирование адиабатических реакций с учетом реального диэлектрического спектра растворителя
- Моделирование реакционного слоя

Маркусовская инвертированная область

J.R. Miller et al, JACS 1984, 106, 3047

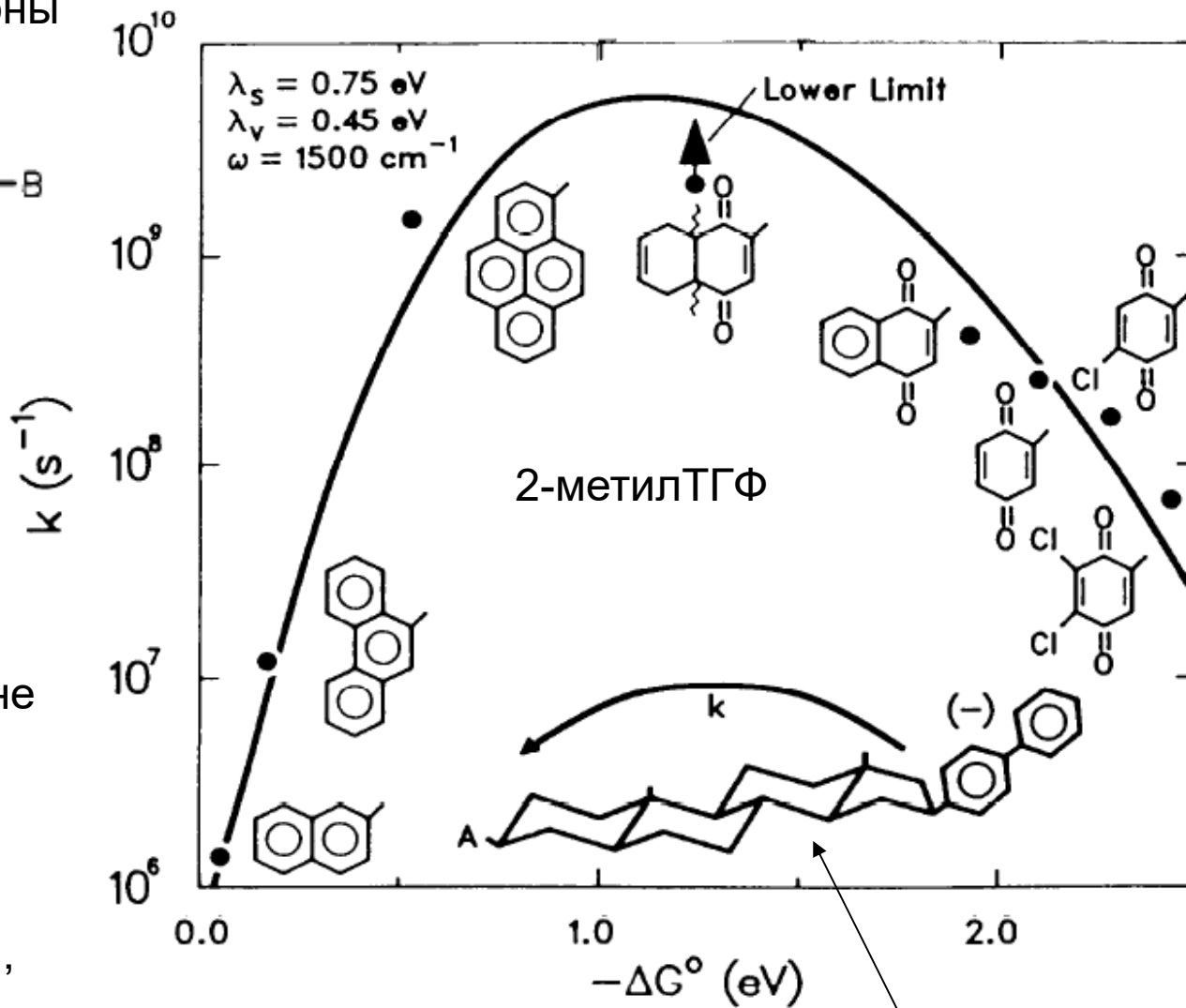


+ эксперименты с молекулами A-Sp и B-Sp

+ эксперименты в стеклах

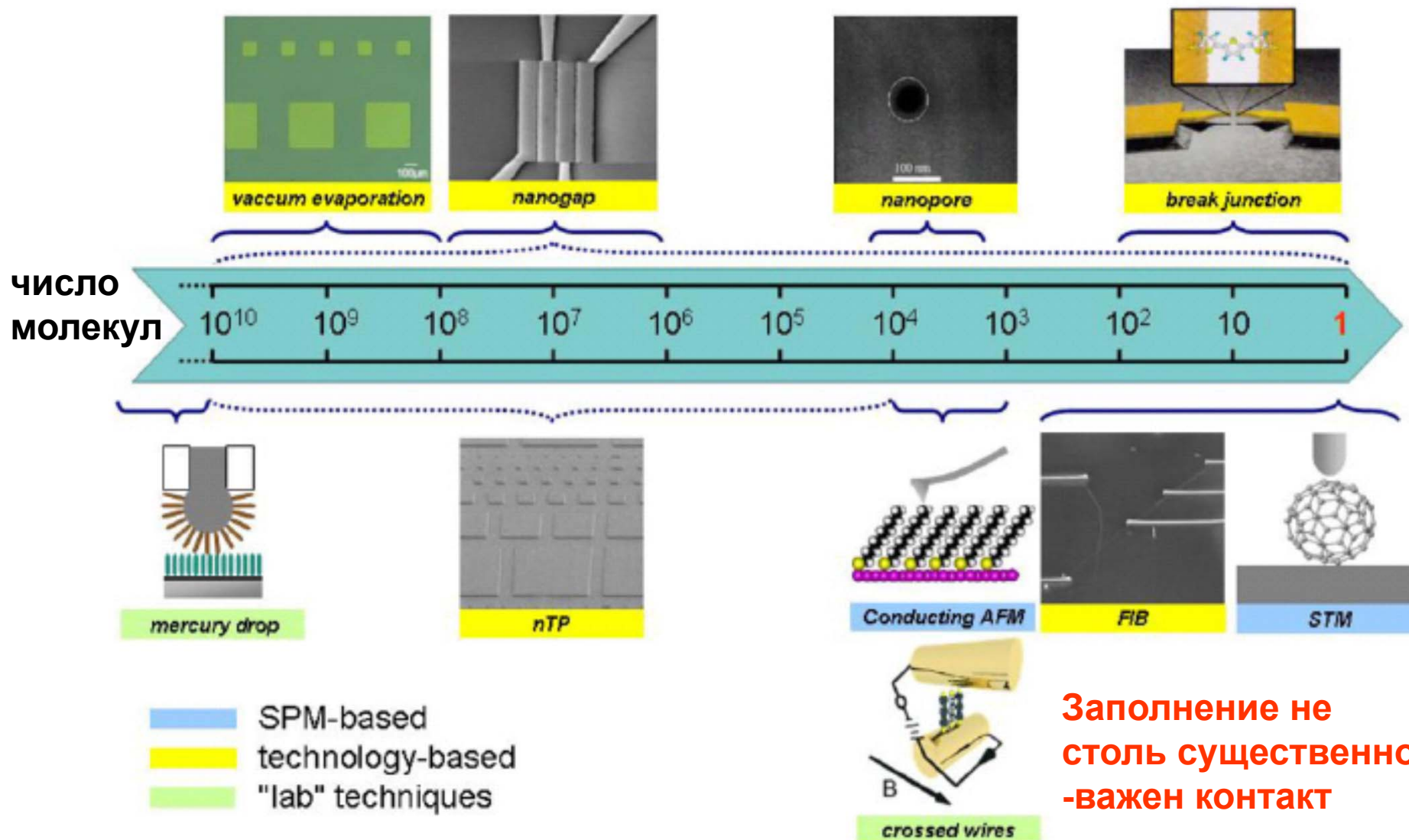
+ эксперименты в октане

!! Прогноз подтвержден, хотя основан только на зависимости энергии активации от свободной энергии.



Из электрохимических данных

Организация контактов MmM (металл-молекула-металл)

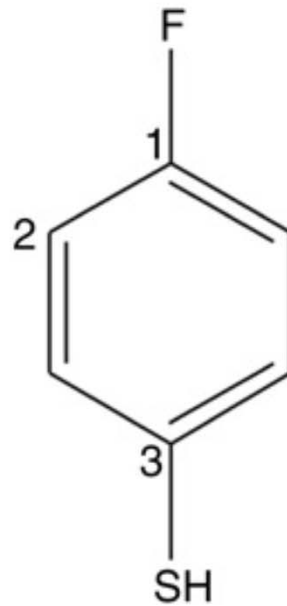
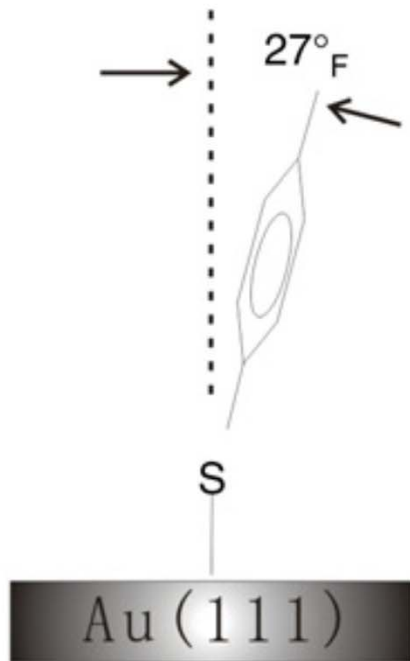


Заполнение не столь существенно - важен контакт

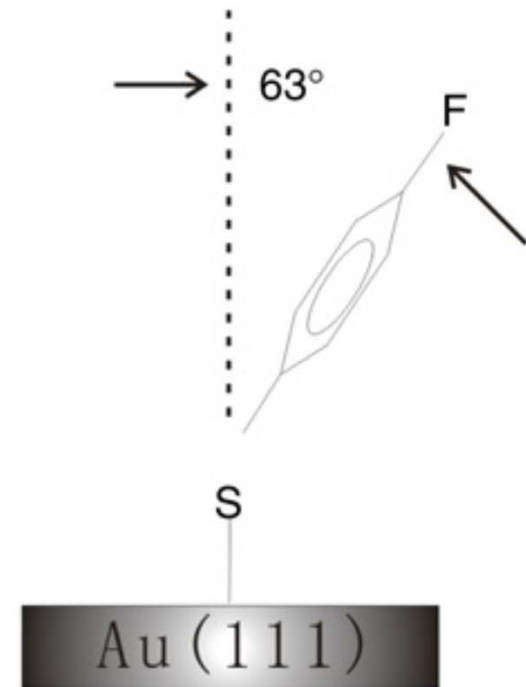
Важны предельное заполнение и бездефектный монослой

Тиолы - заполнение поверхности влияет на ориентацию молекул (tilt angle)

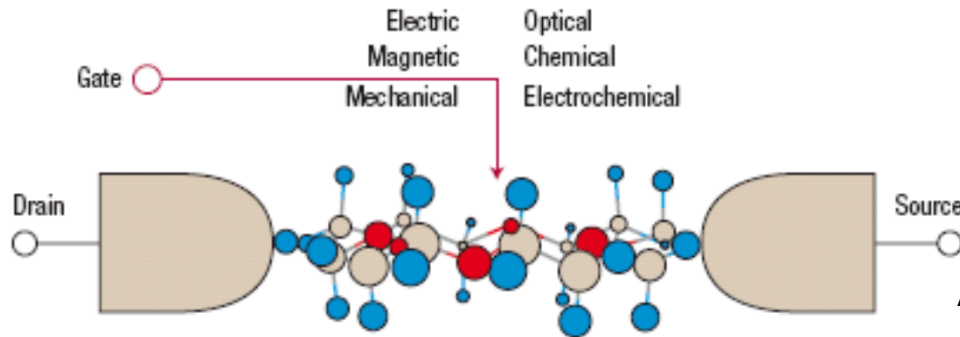
Плотнупакованный слой (из раствора)



Неплотный слой (из газовой фазы)



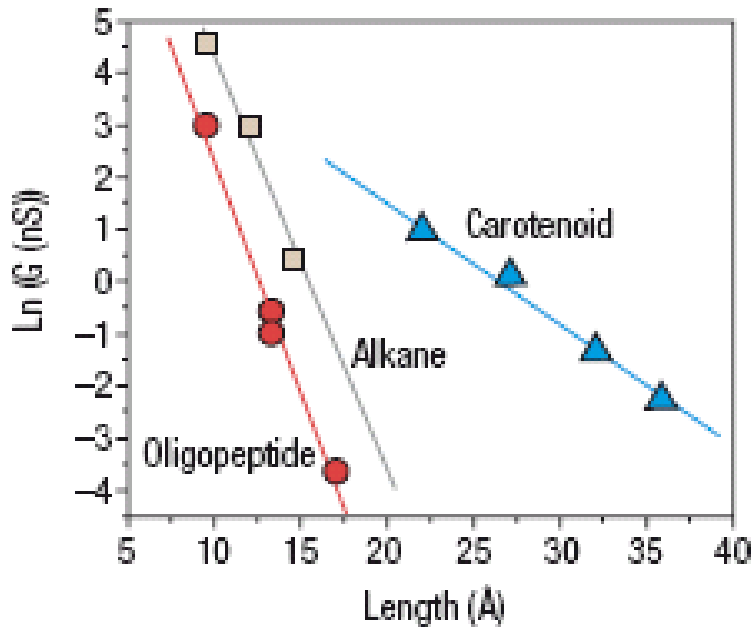
Пришивка мостиков – концевые дитиолы



Тиольные группы влияют на молекулярную проводимость

Альтернативные функциональные группы для пришивки молекул

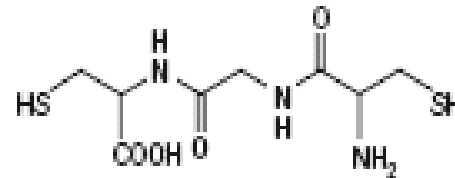
- SeH, - GeH, - NH₂ ...



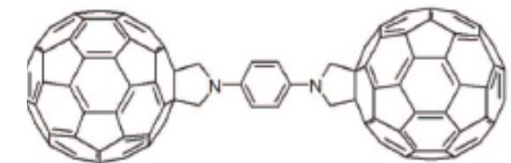
Alkane



Oligopeptide



Carotenoid



Самоорганизация фуллеренов:

J. Amer. Chem. Soc. 130 (2008) 13198

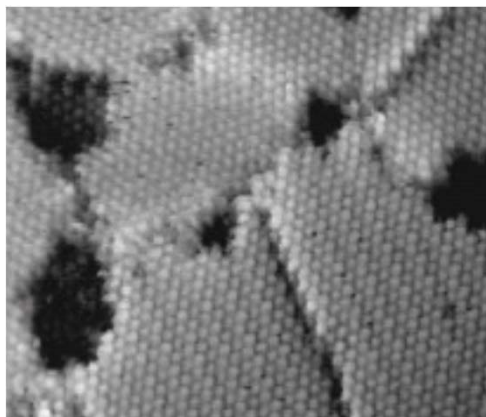
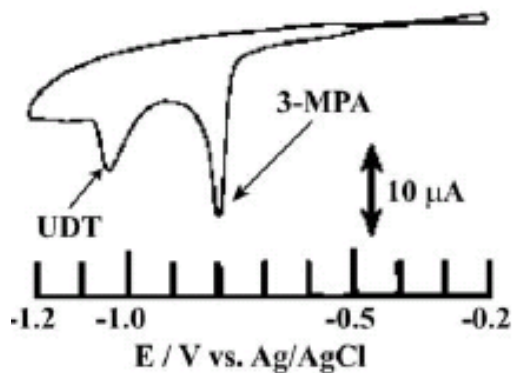
Nature Nanotechnol. 1 (2006) 173

Chemical systems of adsorbates and substrates that form SAMs

Surface	Substrate	Adsorbate(s)
Metal	Au	R-SH, R-SS-R, R-S-R, R-NH ₂ , R-NC, R-Se, R-Te
	Ag	R-COOH, R-SH
	Pt	R-NC, R-SH
	Pd	R-SH
	Cu	R-SH
	Hg	R-SH
	Semiconductor	GaAs (III-V)
InP (III-V)		R-SH
CdSe (II-VI)		R-SH
ZnSe (II-VI)		R-SH
Oxide	Al ₂ O ₃	R-COOH
	TiO ₂	R-COOH, R-PO ₃ H
	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	R-NH ₂
	Tl-Ba-Ca-Cu-O	R-SH
	ITO	R-COOH, R-SH, R-Si(x) ₃
	SiO ₂	R-Si(x) ₃

R - алкил

Электрохимическое управление состоянием слоев тиолов



Осаждение металлов:
 - благородные
 - неблагородные

