

Кинетика электродных процессов в условиях медленной стадии переноса электрона. 4.

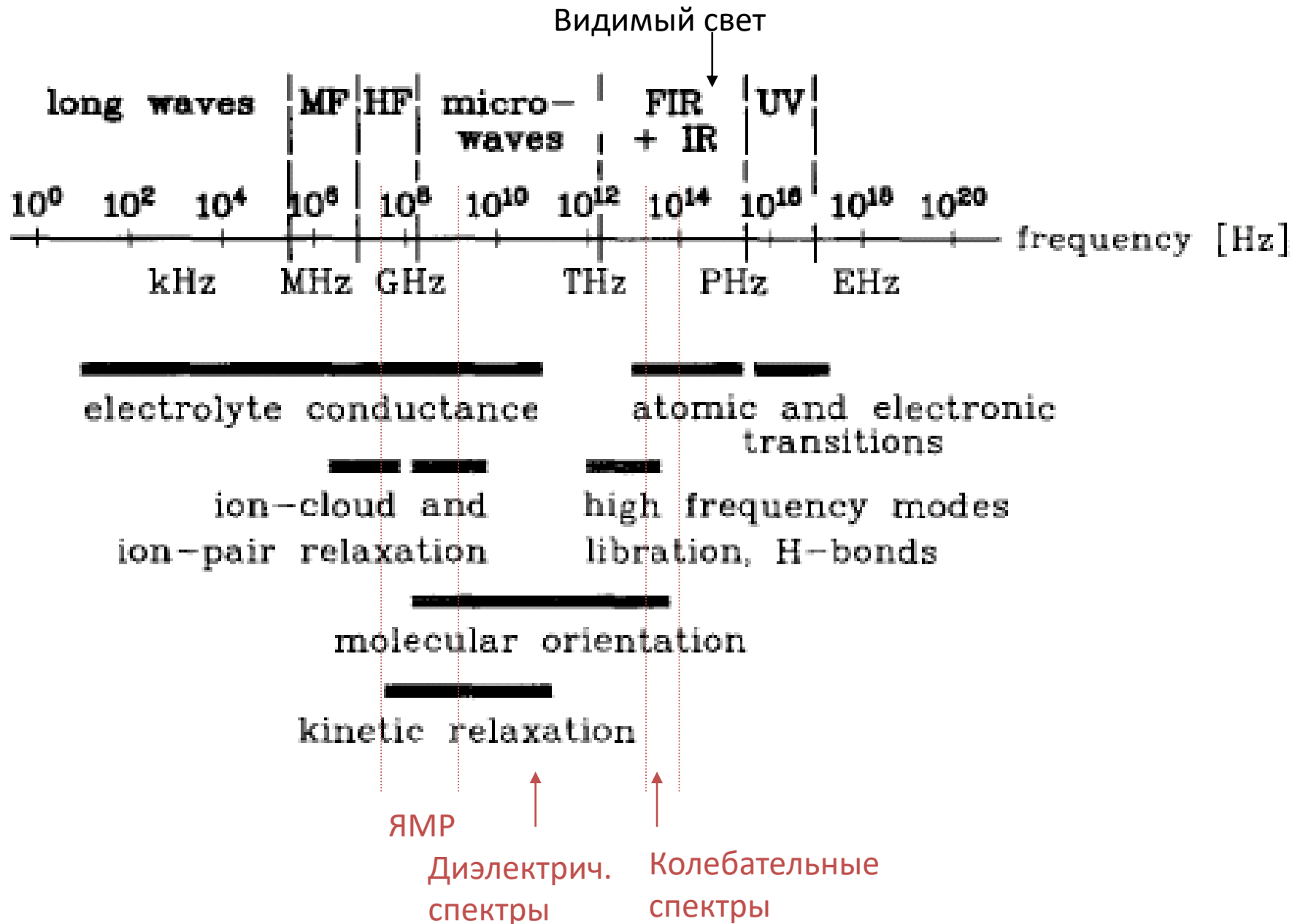
Диэлектрический спектр растворителя

Энергия реорганизации растворителя

Внутрисферная энергия реорганизации

Оценки констант скорости для неадиабатических реакций

Характерные времена процессов в жидкостях



Диэлектрическая релаксация

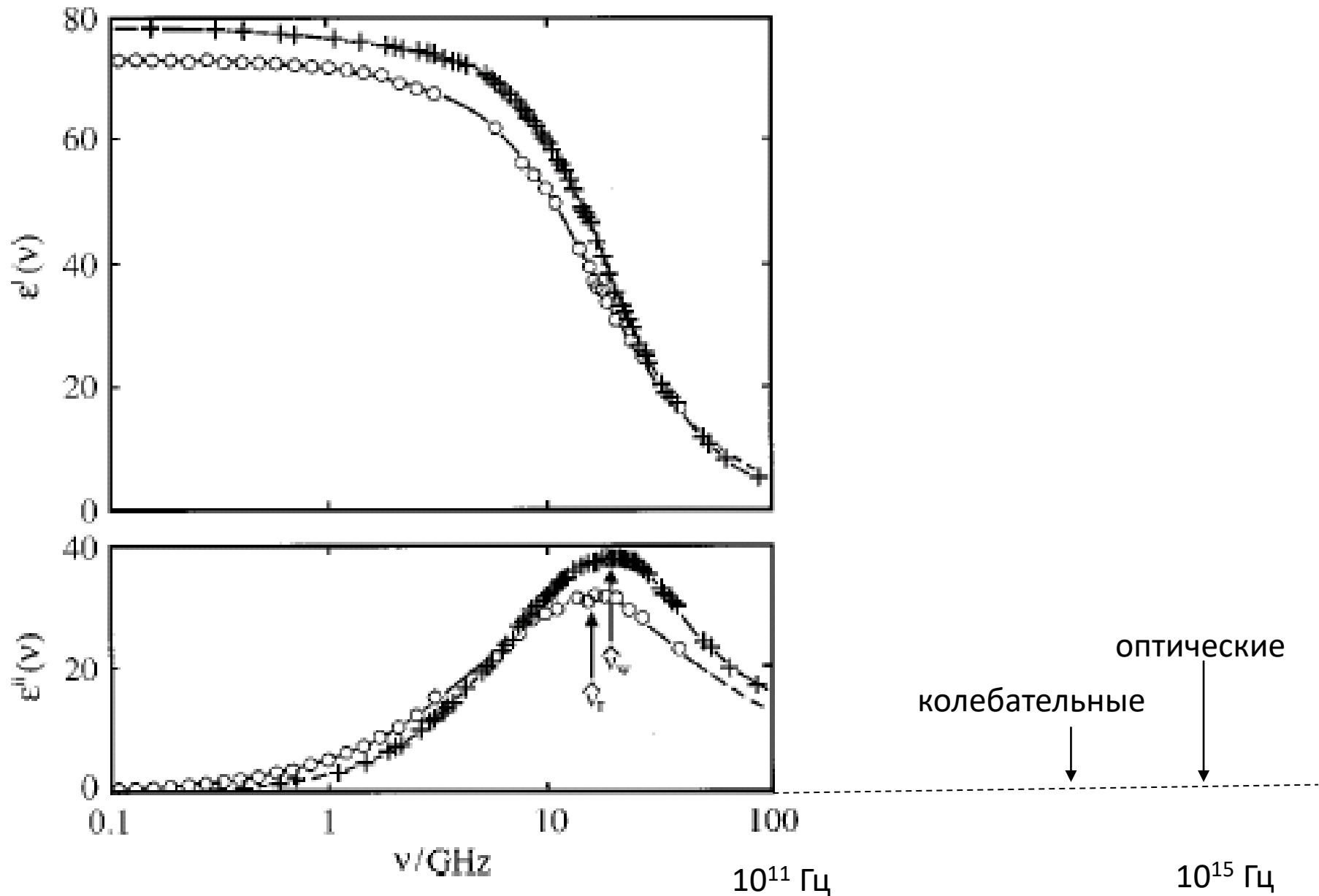
- П.Дебай, 1935

Поле спадает по закону $\exp(-t/\tau)$:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{on} + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2} - j\omega \tau \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{on})}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

n^2 (n – показатель преломления)

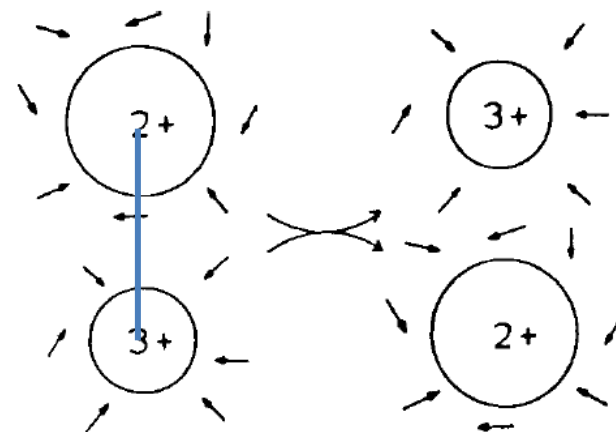
Диэлектрические спектры



Формулы Маркуса для энергии реорганизации

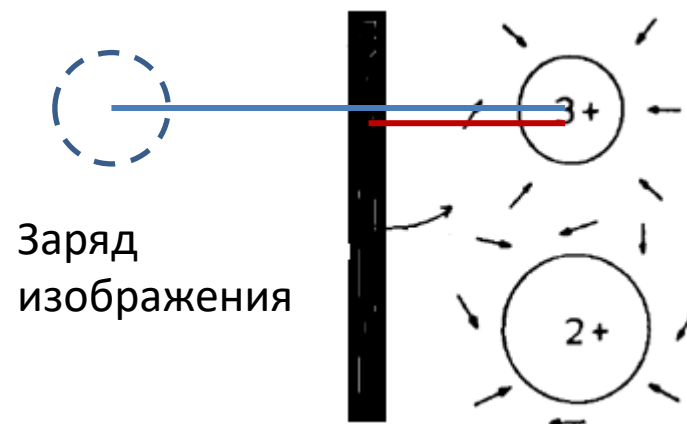
$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{on}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{R} \right)$$

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



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

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



3.8, 9.7

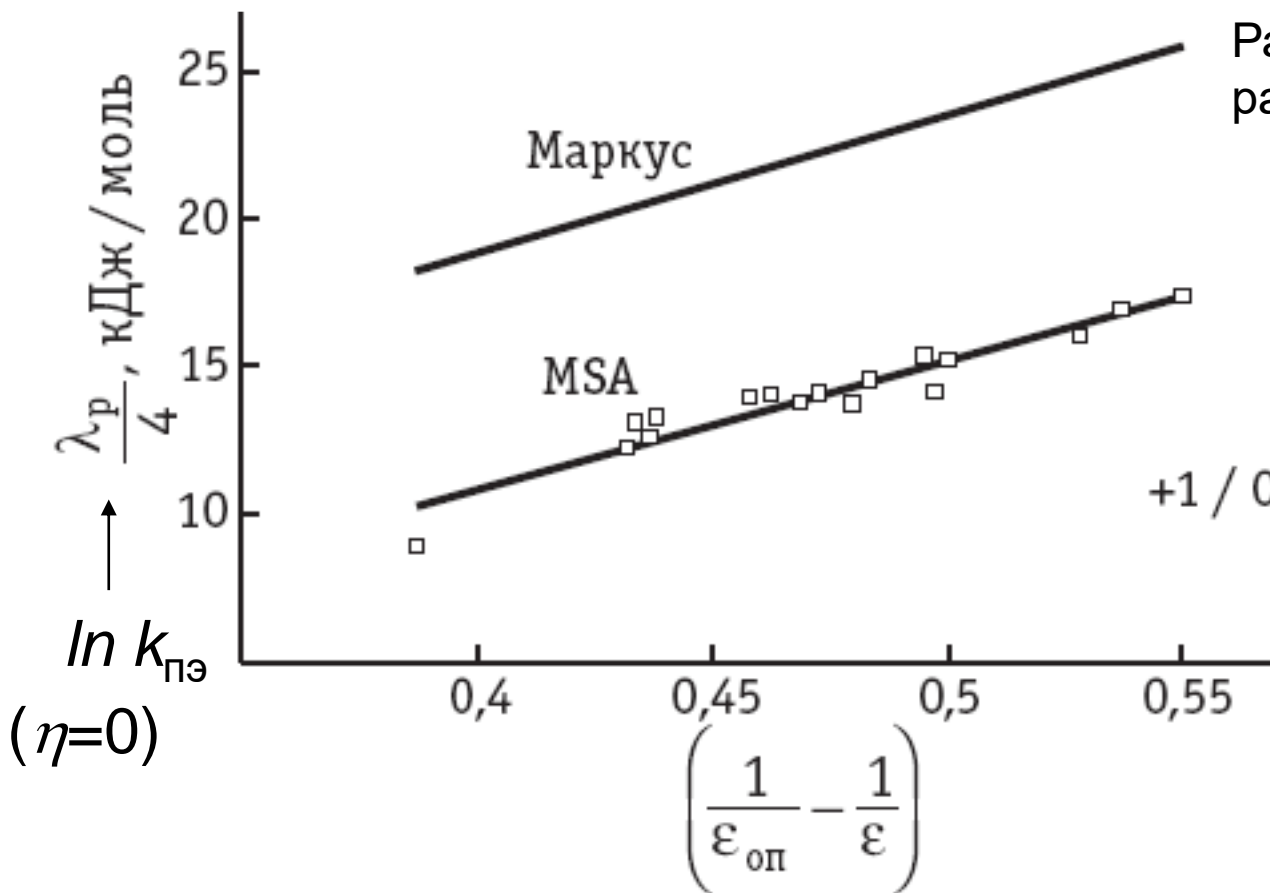
«Исправление» формулы Маркуса:
MSA (mean spherical approximation)

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



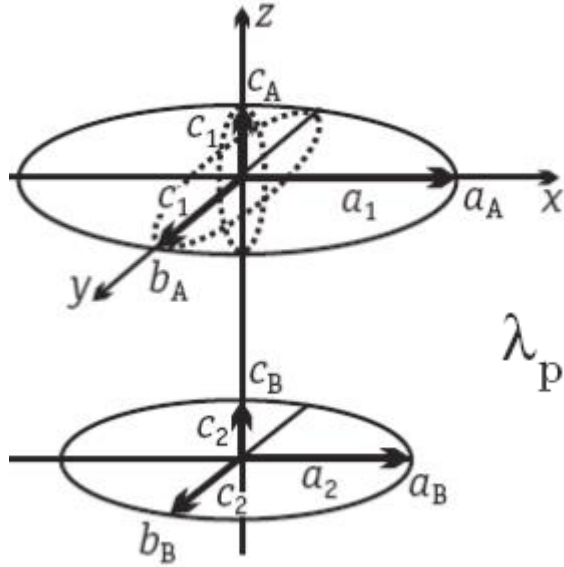
Радиус молекулы
растворителя

$$\lambda_s^2 (1 + \lambda_s)^4 = 16\epsilon$$



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

Примеры других поправок в рамках континуальной модели



Проводящие эллипсоиды
вместо проводящих сфер

$$\lambda_p = \frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left[\sum_{i=1}^2 \frac{\arctg(\sqrt{a_i^2 - c_i^2}/c_i)}{2\sqrt{a_i^2 - c_i^2}} - \frac{1}{R} \right]$$

Растворитель между реагентами структурирован,
не реорганизуется

$$R \approx a_1 + a_2$$

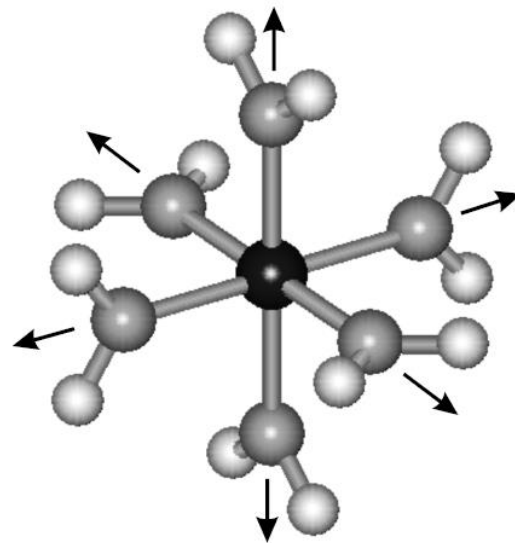
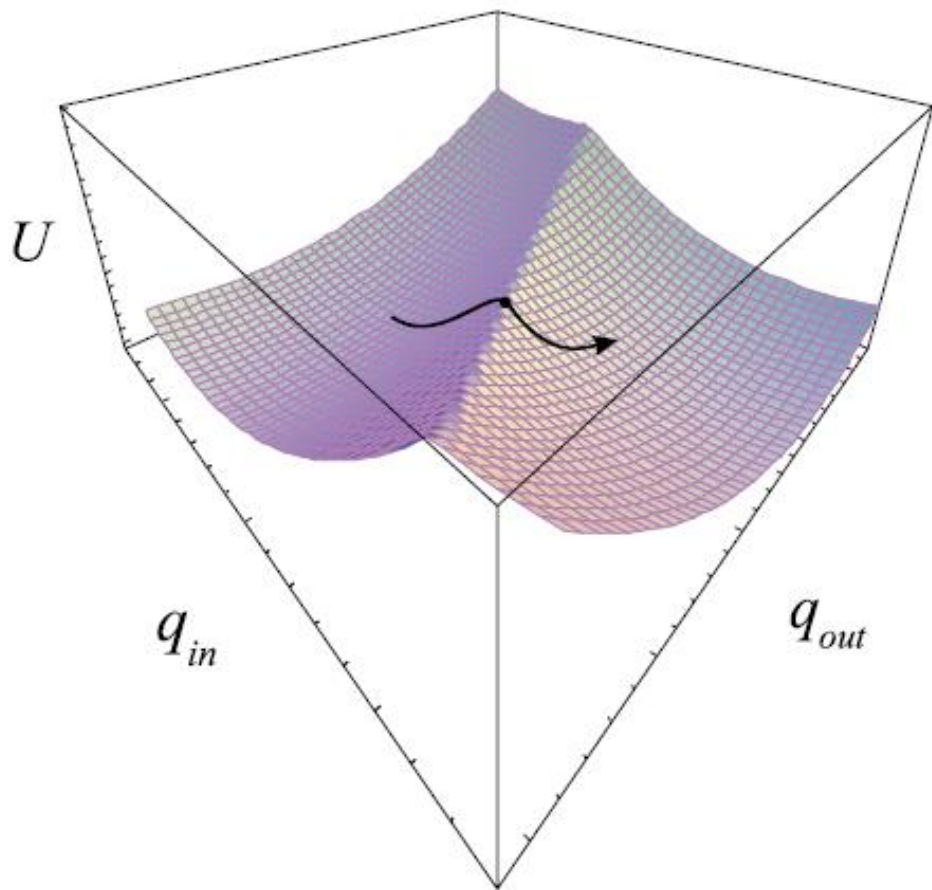
$$\Delta\lambda_p = \frac{1}{4} \frac{N_A e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{оп}}} - \frac{1}{\epsilon} \right) \times$$

$$\times \sum_{i=1}^2 \left\{ \frac{R}{R^2 - a_i^2} \left[\frac{a_i^2}{R^2} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{a_i^2}{R^2} \right) \ln \frac{R + a_i}{R - a_i} \right] \right\}$$

Внутрисферная энергия реорганизации

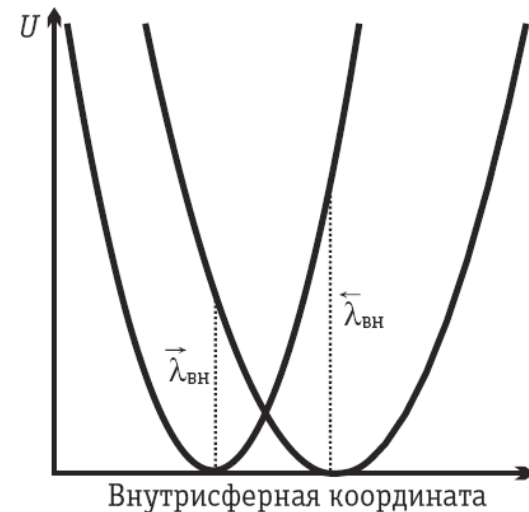
$$\lambda_{вн} = \frac{1}{2} \sum_j f_j (\Delta Q_j)^2; f_j = \frac{2f_O f_R}{f_O + f_R}$$

*Частоты из ИК-спектров, длины связей
из структурных данных*



Асимметрия внутрисферной реорганизации

v - отношение внутрисферных энергий реорганизации для прямого и обратного процессов



Работа подвода реагента



$$G_{\text{асим}} = W_0 + \alpha(1 - \alpha) \left(\lambda_p + \frac{v\lambda_{\text{вн}}}{1 - \alpha + v\alpha} \right) + \alpha\Delta G_{\text{пэ}}$$

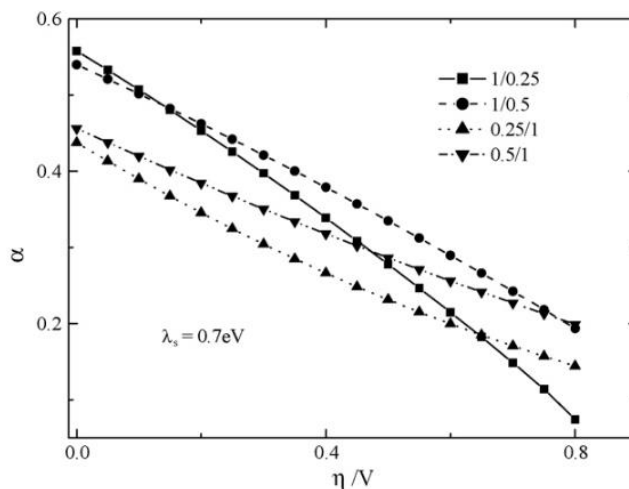


Энергия активации

$$\Delta G_{\text{пэ}} + v\lambda_{\text{вн}} \left(\frac{1 - 2\alpha + (1 - v)\alpha^2}{(1 - (1 - v)\alpha)^2} \right) + (1 - 2\alpha)\lambda_p = 0$$

$$\alpha \approx \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\lambda_{\text{in}}}{\lambda_s} \right) - \frac{F\eta}{2\lambda_s}$$

Крайние случаи



$$\alpha \approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\lambda_{\text{in}}}{\lambda_s} \right) - \frac{F\eta}{2\lambda_s}$$

Electrochim. Acta
52 (2007) 3493–3504