

Лекция 9 (19.05.2015)

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-Догонадзе-Чизмаджев-Кузнецов)

Задачи молекулярной электроники – электрохимические аспекты

Что теория замедленного разряда не умеет объяснить в эксперименте

$$i = nFkC_O \exp\left(\frac{(\alpha n - z_O)F\psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha n F E}{RT}\right)$$

Как зависит скорость реакции
от природы **электрода**, реагента
и **растворителя**?

Фрумкинская поправка
учитывает только
электростатические
факторы

Нелинейность исправленных
тафелевских зависимостей
в широком интервале Е

$\alpha \neq \text{const} ?$

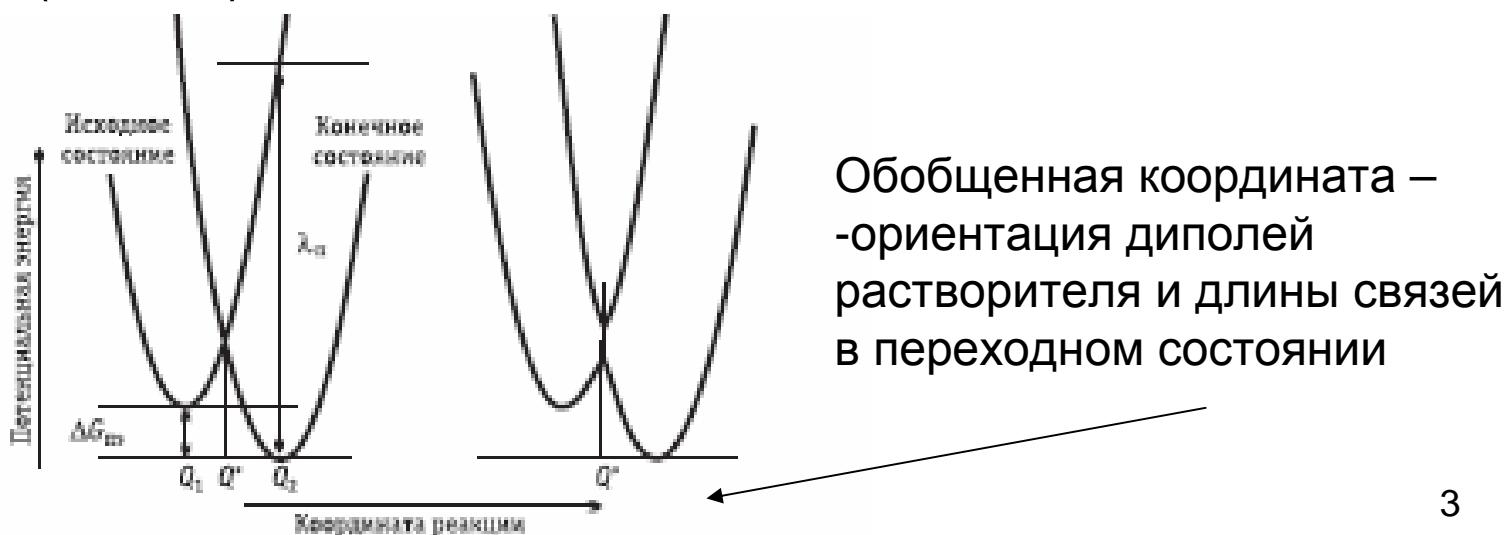
Возможные причины:

- процесс стадийный - слишком узок интервал потенциалов, в котором лимитирующей стадией является именно $O + e = R$ – тогда это **вне рамок применимости любой теории переноса электрона**
- лимитирующей стадией является именно $O + e = R$ – 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).



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

$$\Delta G_{n\vartheta} = U_k^0 - U_h^0$$

Свободная энергия переноса электрона

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

Энергия активации (Франк-кондоносский барьер)

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

Перенапряжение

Работы
подвода

$$-F|\eta| - W_h + W_k$$

4

коэффициент переноса

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

Дополнение к слайду 4 (вывод соотношения для энергии активации)

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

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

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

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

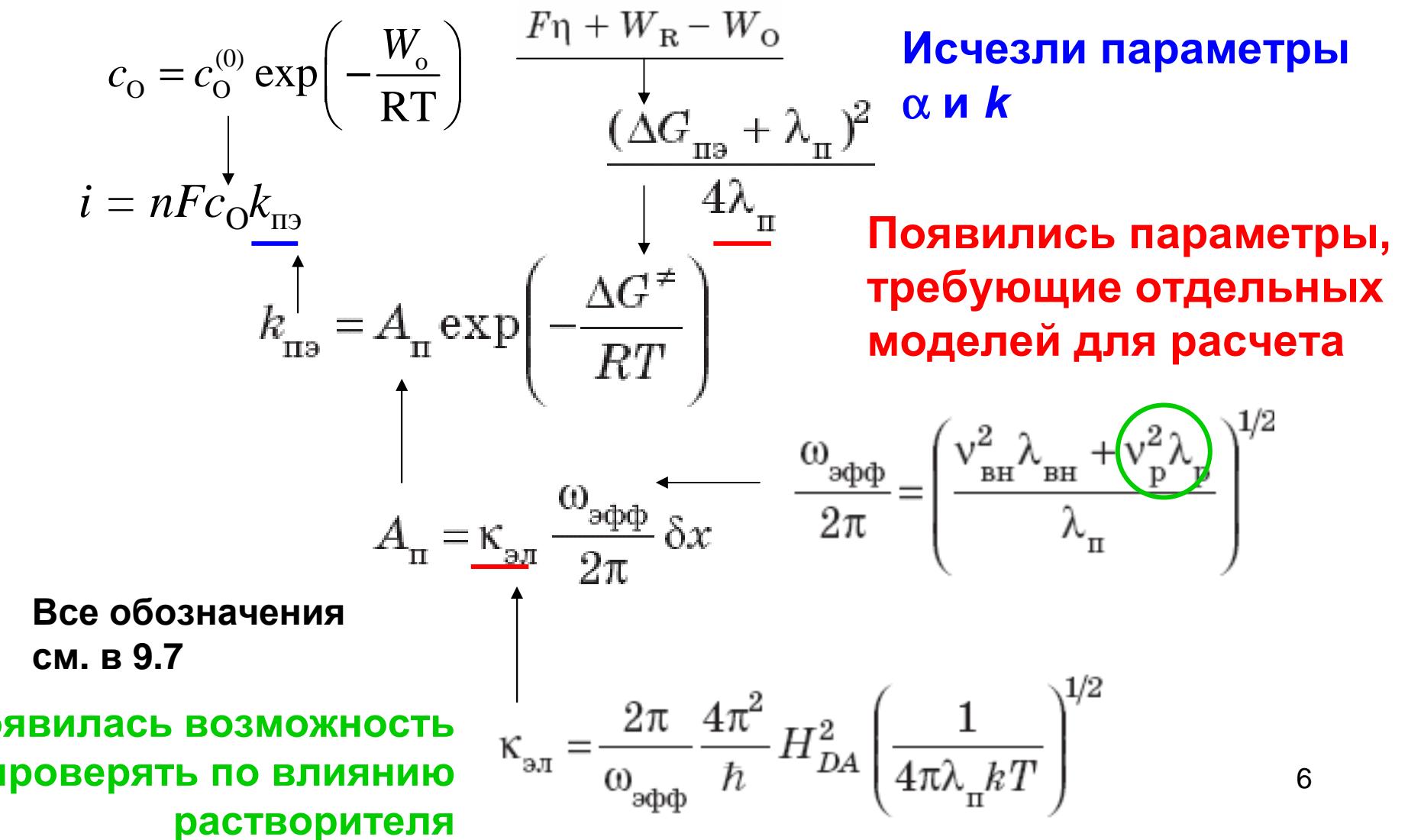
$$= \frac{\Delta G_{n\vartheta} + \frac{1}{2} \hbar \omega (Q_2 - Q_1)^2}{2 \sqrt{\frac{1}{2} \hbar \omega} (Q_2 - Q_1)} = \frac{\Delta G_{n\vartheta} + \lambda}{2 \sqrt{\lambda}}$$

$-F|\eta|$

С увеличением $|\eta|$
энергия активации
снижается

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

Работы подвода реагента и отвода продукта: $\longrightarrow W_O = Fz_O \Psi_1 + g_O; \quad W_R = Fz_R \Psi_1 + g_R$



9.7

Формулы Маркуса для энергии реорганизации

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{4\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_{on}} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{R} \right)$$

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

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

$$\lambda_p = N_A \frac{(e_0)^2}{8\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon_{on}} - \frac{1}{\varepsilon} \right) \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{2R} \right)$$

Внутрисферная энергия
реорганизации

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

Частоты из ИК-спектров, длины связей
из структурных данных

3.8, 9.7

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





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

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

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

«степень неадиабатичности» - 1?

9.7

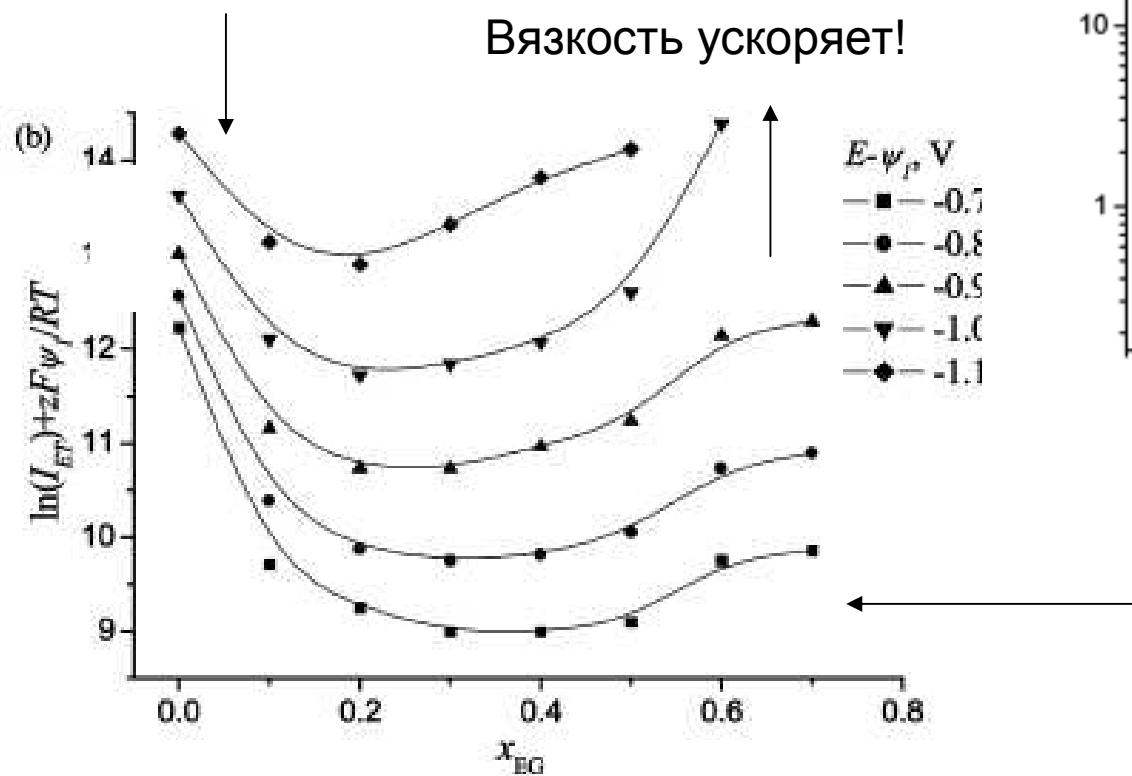
Динамический эффект растворителя (адиабатические реакции)

эффективное
время
релаксации ?

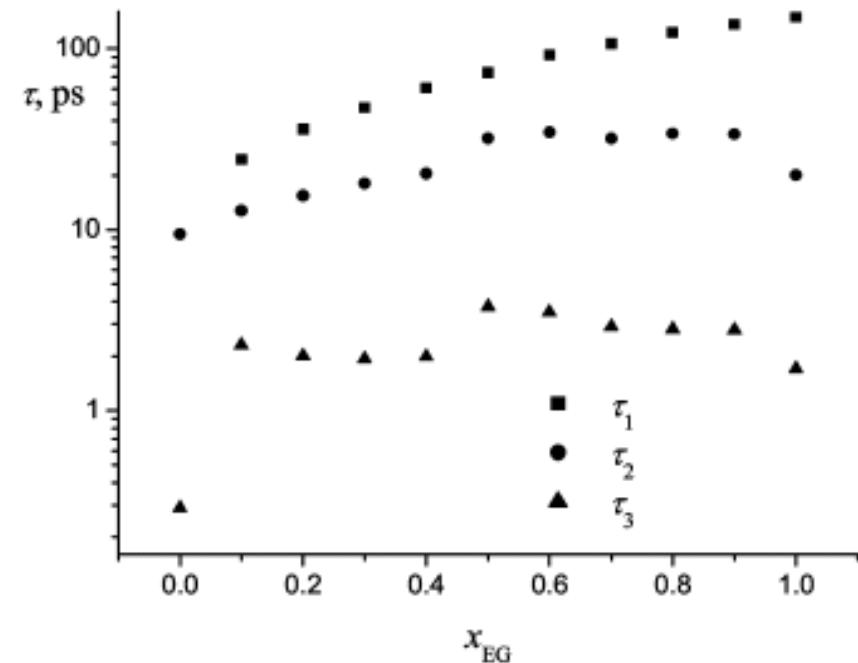
$$\epsilon^*(\nu) = \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + i2\nu\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 + i2\nu\tau_2} + \frac{\Delta\epsilon_3}{1 + i2\nu\tau_3} + \epsilon_\infty$$

Смеси вода-этиленгликоль

Вязкость тормозит



Вязкость ускоряет!

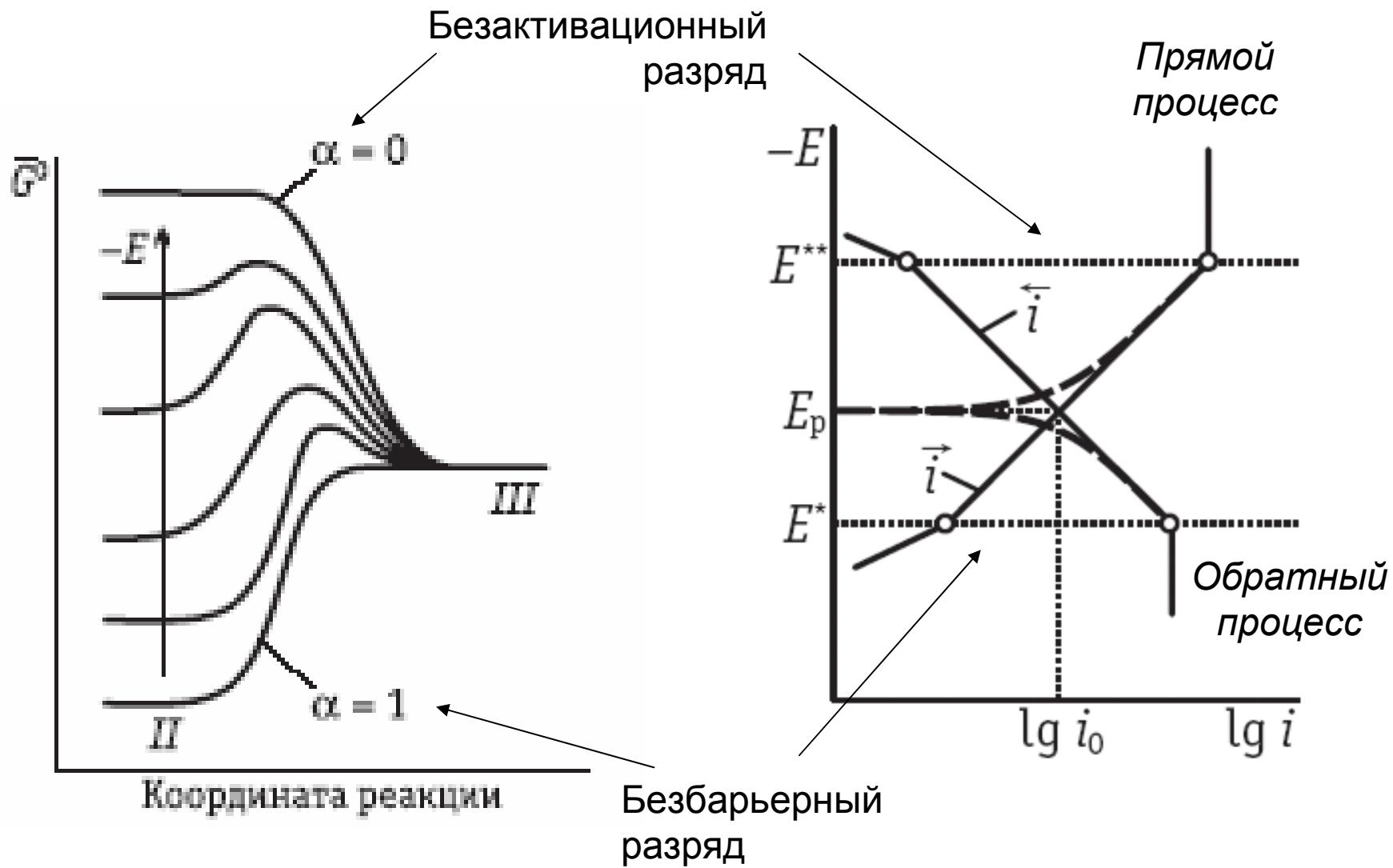


Восстановление
пероксадисульфата

10

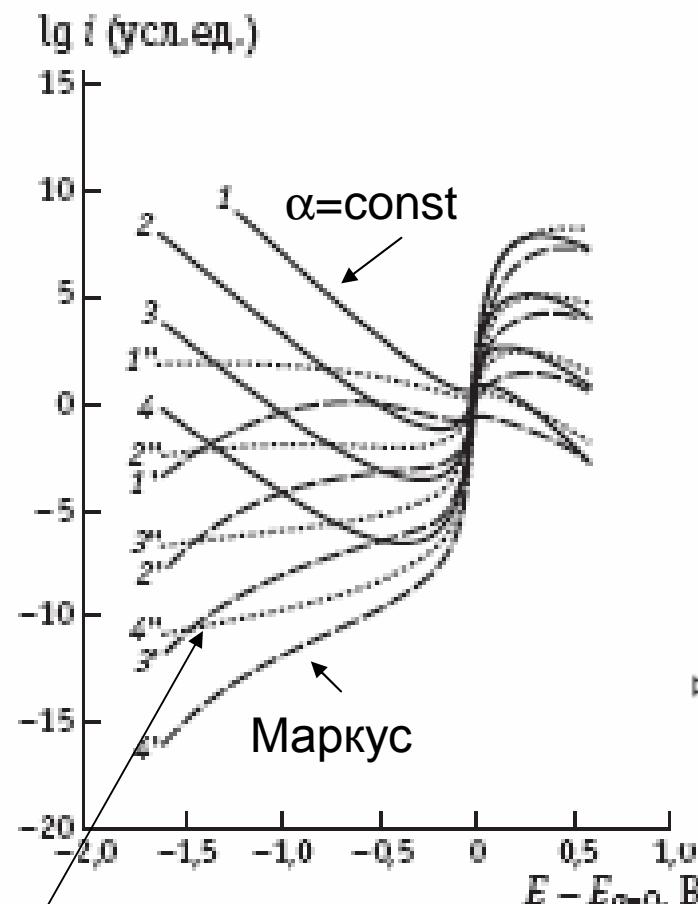
9.8

Предельные значения α : 0 и 1

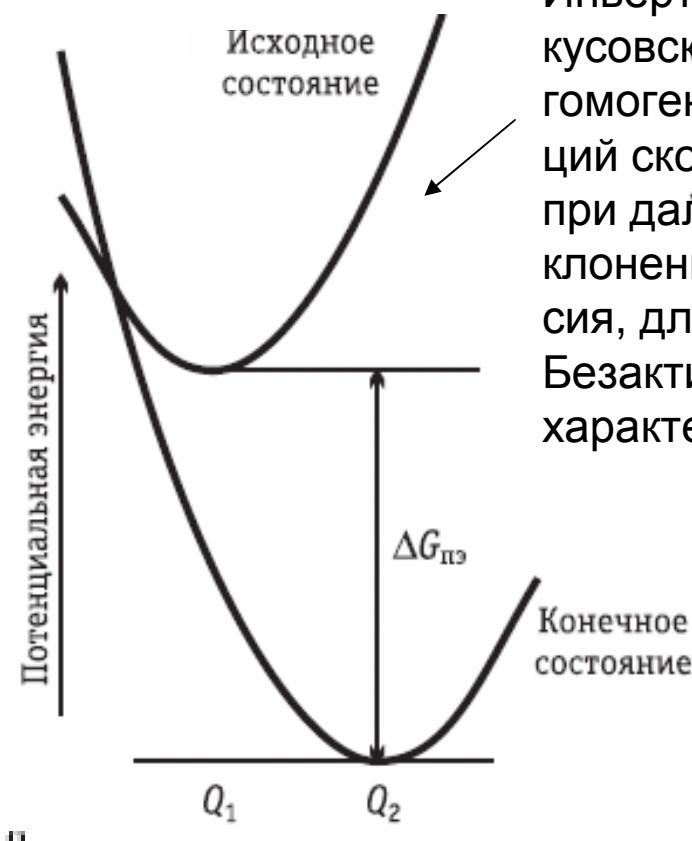


9.8

Процессы в окрестности безактивационной области



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

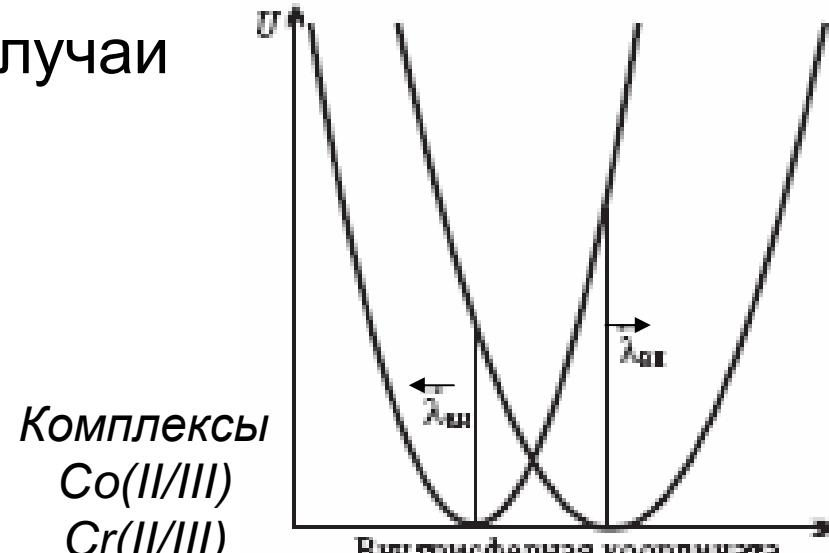
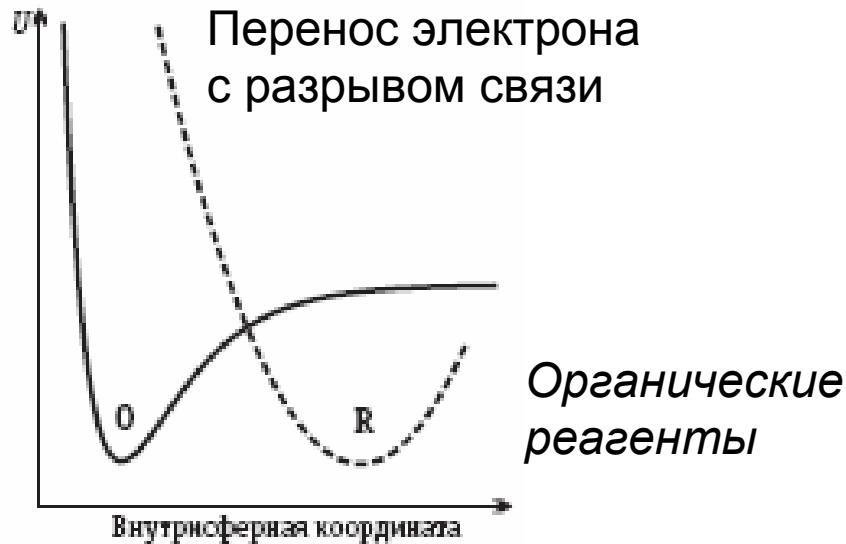


Инвертированная маркусовская область – для гомогенных реакций скорость снижается при дальнейшем отклонении от равновесия, для электродных – Безактивационный характер процесса

(Левич, Догонадзе, Чизмаджев, Кузнецов)

Энергия электрона, отсчитанная от уровня Ферми

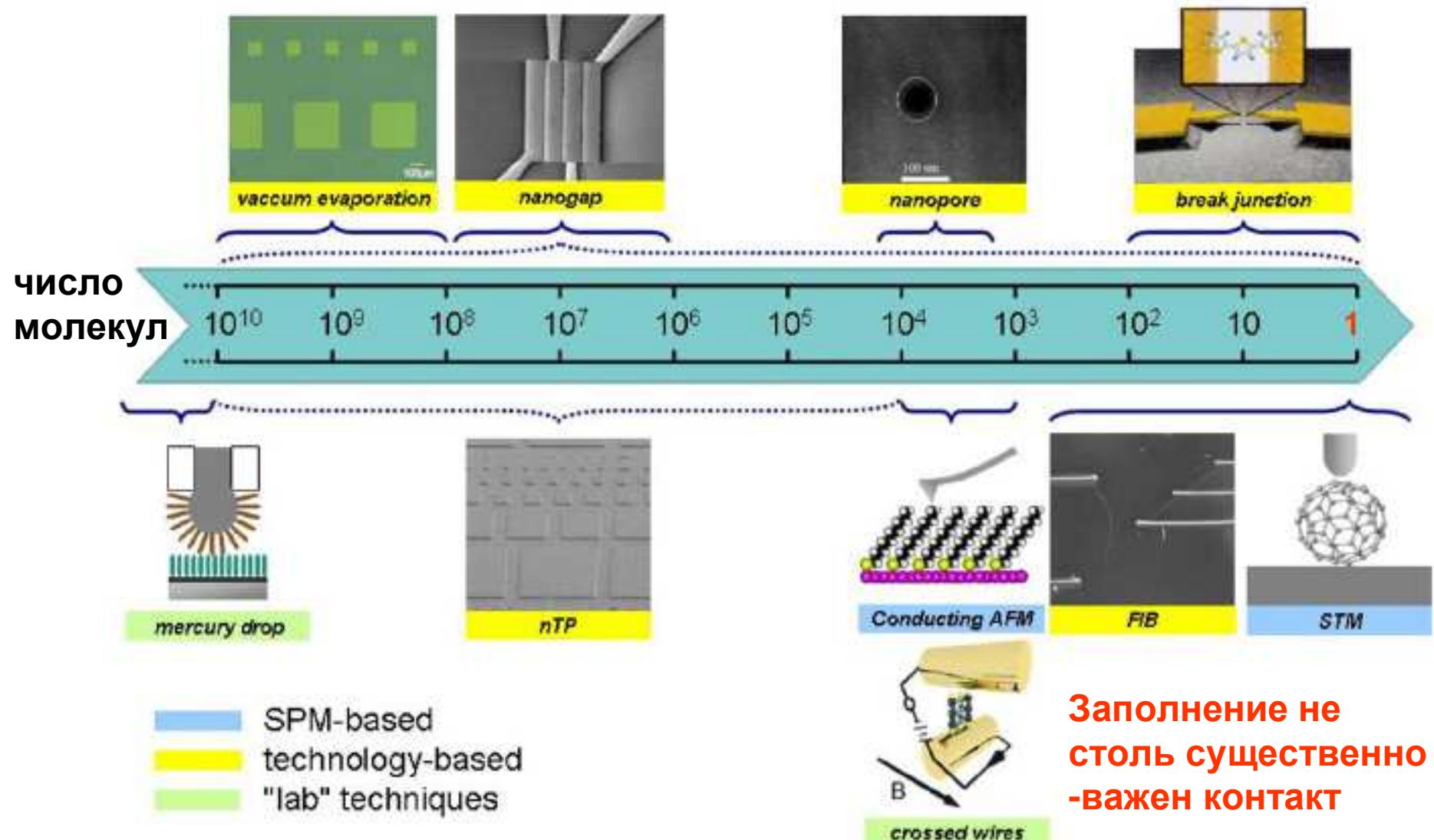
Особые случаи



Принципиальные проблемы

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

Организация контактов МмМ (металл-молекула-металл)



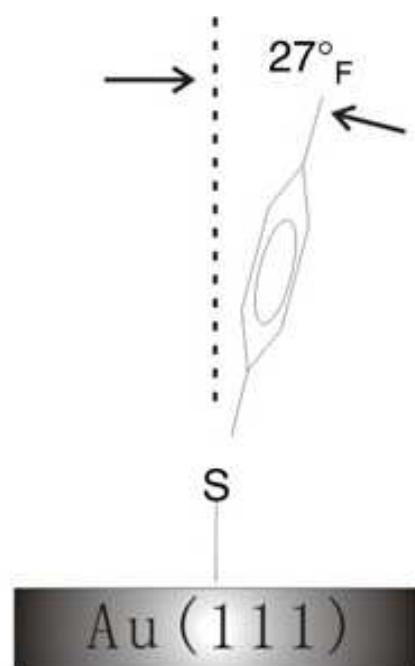
Заполнение не
столь существенно
-важен контакт

Важны предельное заполнение
и бездефектный монослой

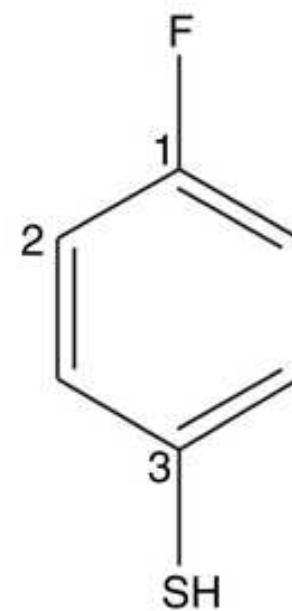
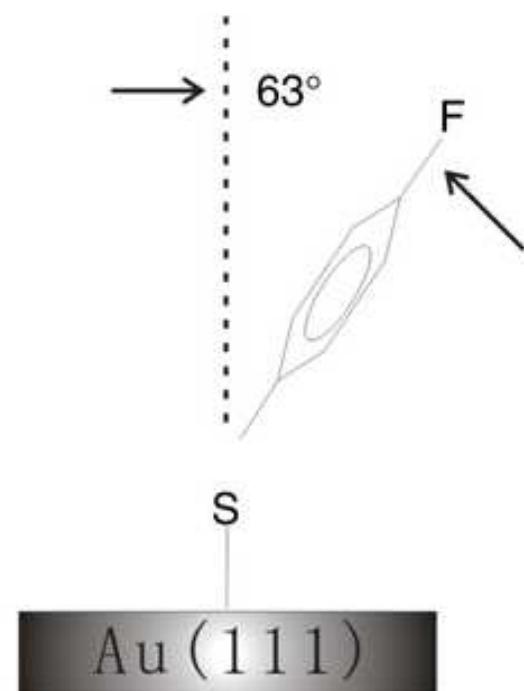
C. R. Physique 9 (2008) 78–94

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

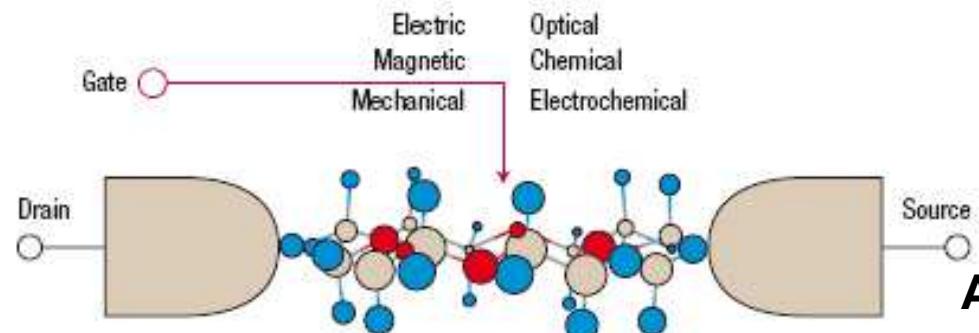
Плотноупакованный слой
(из раствора)



Неплотный слой
(из газовой фазы)



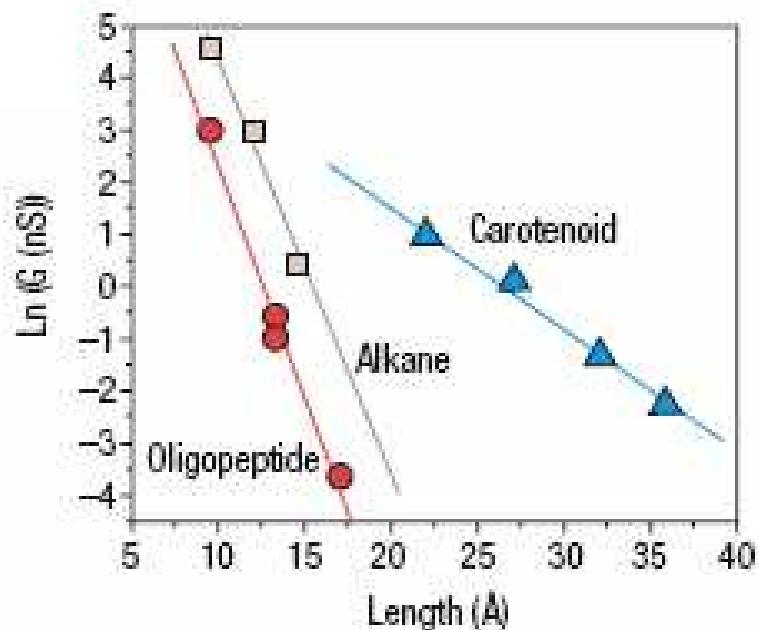
Пришивка мостиков – концевые дитиолы



Тиольные группы влияют на молекулярную проводимость

Альтернативные функциональные группы для пришивки молекул

- SeH, - GeH, - NH₂ ...

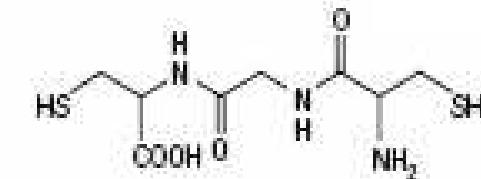


Nature Nanotechnol.
1 (2006) 173

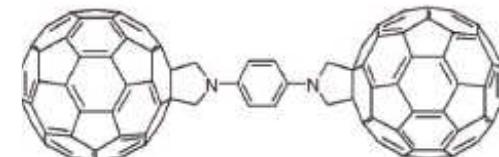
Alkane



Oligopeptide



Carotenoid



Самоорганизация фуллеренов:

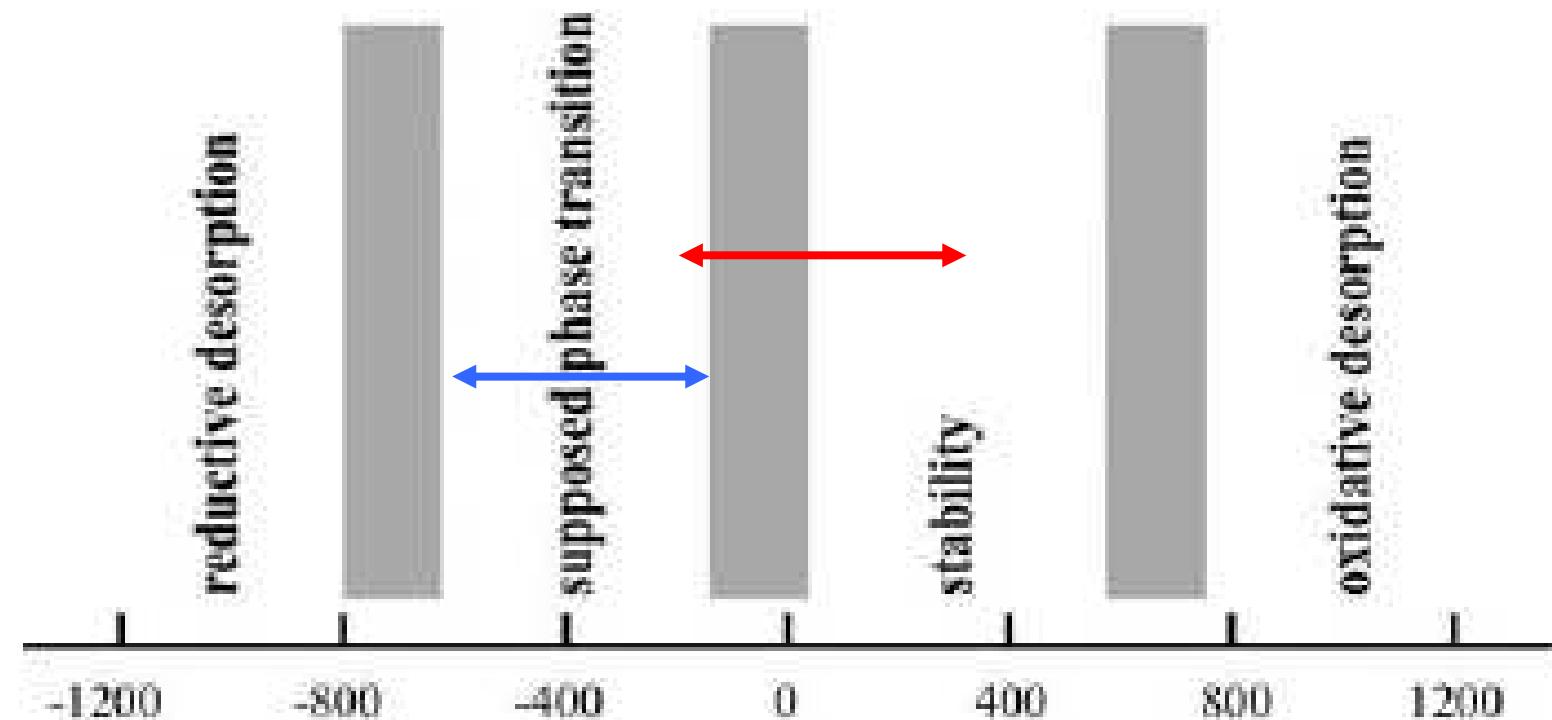
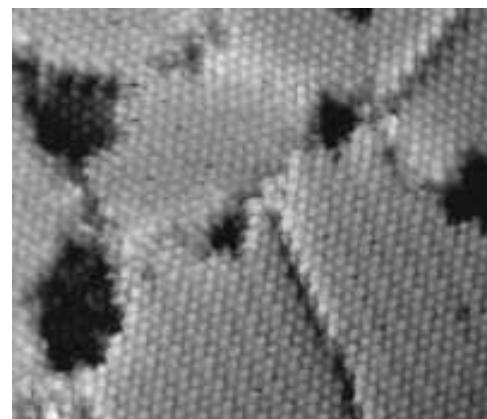
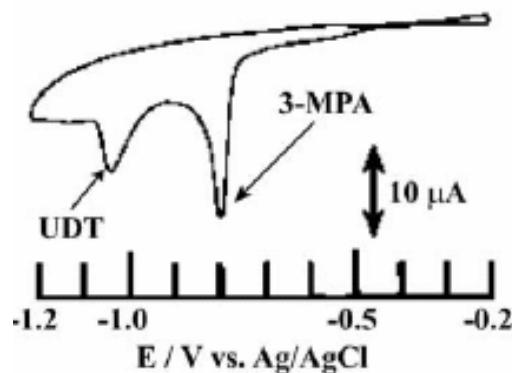
J. Amer. Chem. Soc.
130 (2008) 13198

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)	R-SH
	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

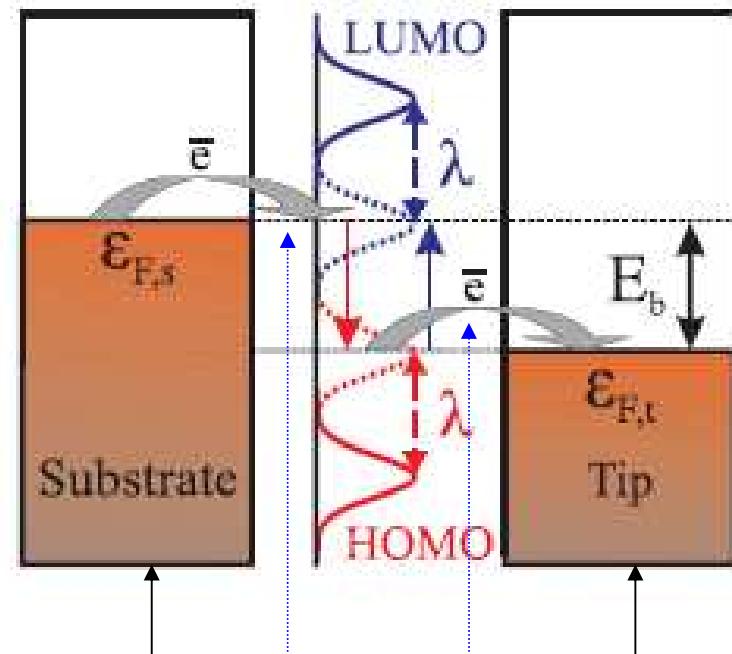
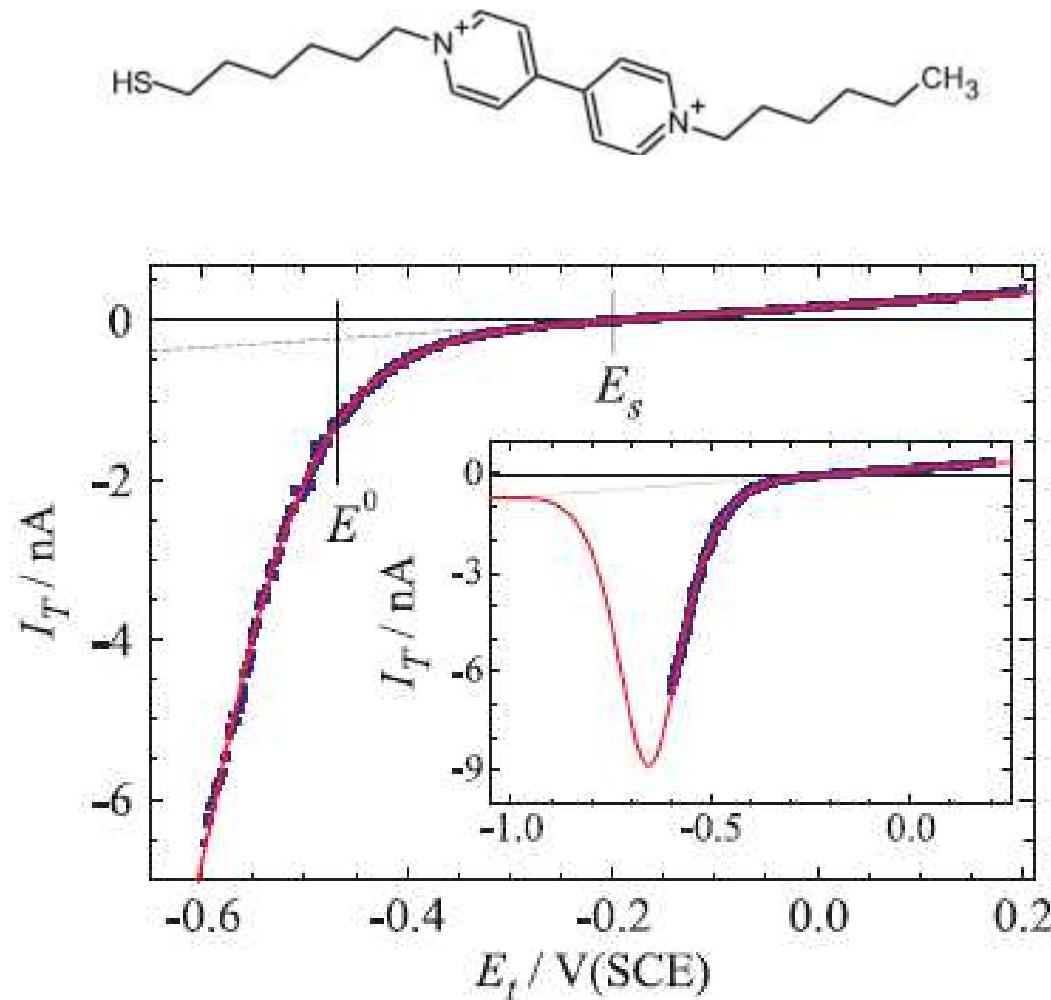
R - алкил

Электрохимическое управление состоянием слоев тиолов



Осаждение
металлов:
- **благородные**
- **неблагородные**

Молекулярная проводимость в зазоре электрохимического СТМ



Контролируются потенциалами
поверхности подложки и зонда

Скорости (вероятности
переноса электрона)
могут быть рассчитаны
для разных потенциалов