

## Лекция III

Современные представления о кинетике реакций переноса заряда в конденсированных средах (квантово-механическая теория).

Р.Р. Назмутдинов

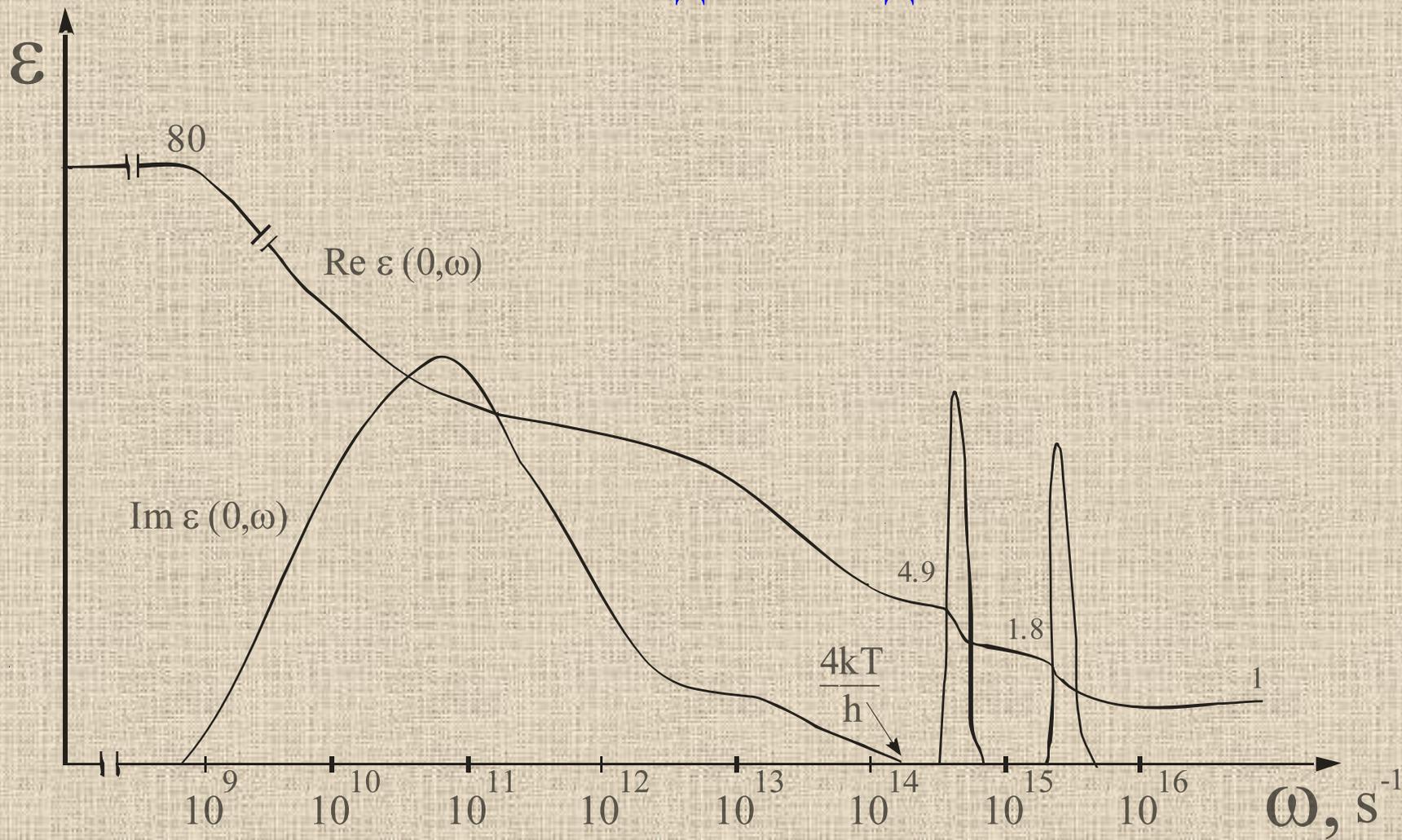
Казанский национальный исследовательский  
технологический университет

Москва, МГУ, 13.04.2012

# План

- 1. Квантовые эффекты среды и внутренней сферы.*
- 2. Эффективный частотный фактор.*
- 3. Электронный трансмиссионный коэффициент.  
Два важных предельных случая.*
- 4. Особенности реакций гетерогенного переноса электрона.*
- 5. Перенос электрона в конфигурации СТМ.*

# Комплексный диэлектрический спектр жидкой воды



## Общий подход к учёту квантовых эффектов среды

$$k \simeq \left( \left| \frac{d^2 F}{d\theta^2} \right|_{\theta^*} \right)^{-1/2} \exp \{ -H(\Delta I, \theta^*) \}$$

$$H = F(\theta^*) + \beta \theta^* \Delta I$$

$\theta^*$  определяется из уравнения:  $\beta \Delta I + \frac{dF}{d\theta} \Big|_{\theta=\theta^*} = 0$

$$F(\theta) = \frac{2\lambda_s}{\pi C} \int_0^\infty \frac{\text{Im } \varepsilon(\omega)}{\hbar \omega^2 |\varepsilon(\omega)|^2} \frac{ch\{\beta \hbar \omega / 2\} - ch\{(1-2\theta)\beta \hbar \omega / 2\}}{sh\{\beta \hbar \omega / 2\}} d\omega$$

$\varepsilon(\omega)$  комплексный диэлектрический спектр растворителя

$$\beta = 1/k_B T$$

$$C = \frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}}$$

$\Delta I$  - свободная энергия реакции

$\lambda_s$  - энергия реорганизации растворителя

Учёт квантовых эффектов при  
реорганизации внутренней сферы

$$(w_{i(f)} \gg k_B T)$$

$$k \approx \gamma \exp(\Delta E_a / k_B T)$$

$$\gamma \sim \left| \int \chi_i^{(0)}(q_{in}) \chi_f^{(0)}(q_{in}) dq_{in} \right|^2 = \exp\left(-\frac{\lambda_{in}}{\hbar \omega_{eff}}\right)$$

волновые функции ядер в основном  
состоянии

«туннельный»  
фактор

$$\omega_{eff} = \frac{2w_i w_f}{w_i + w_f}$$

# Частотный фактор в константе скорости

$$\omega_{\text{eff}}^* \approx \frac{\omega_{\text{eff}(s)} \cdot \lambda_s + \omega_{\text{in}} \cdot \lambda_{\text{in}}}{\lambda_s + \lambda_{\text{in}}}$$

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

$$\omega^* \approx \frac{4kT}{\hbar}$$

$$C = \frac{1}{\varepsilon_{\text{opt}}} - \frac{1}{\varepsilon_{\text{st}}}$$

# Квантово-механическая теория переноса заряда



**Р. Маркус**

$$\Delta E_a = \frac{(\lambda + \Delta I)^2}{4\lambda}$$

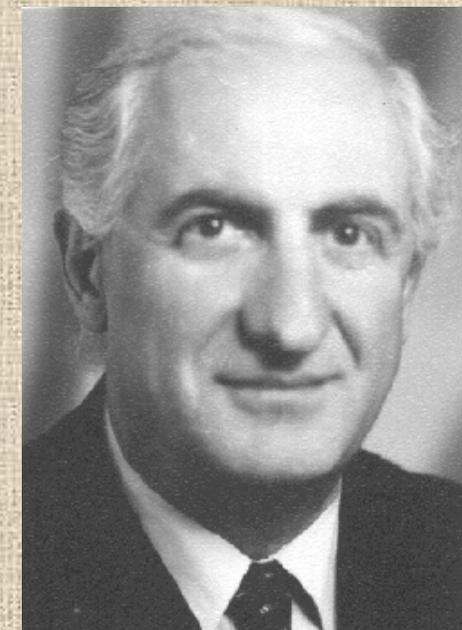
$\Delta E_a$  - энергия активации

$\lambda$  - энергия реорганизации **В.Г. Левич**

$\Delta I$  - свободная энергия реакции

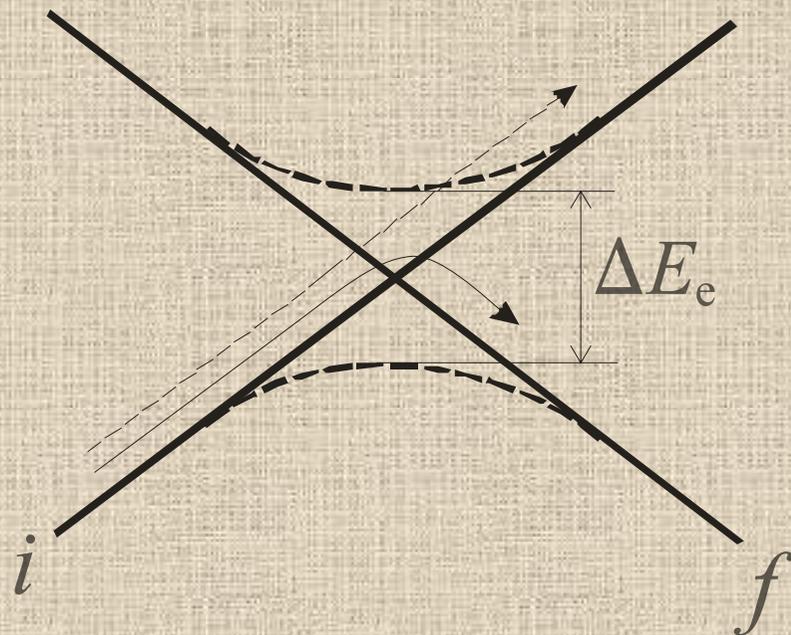
$$k = \kappa_e \exp \left[ -\frac{(\lambda + \Delta I)^2}{4\lambda k_B T} \right]$$

электронный  
трансмиссионный  
коэффициент



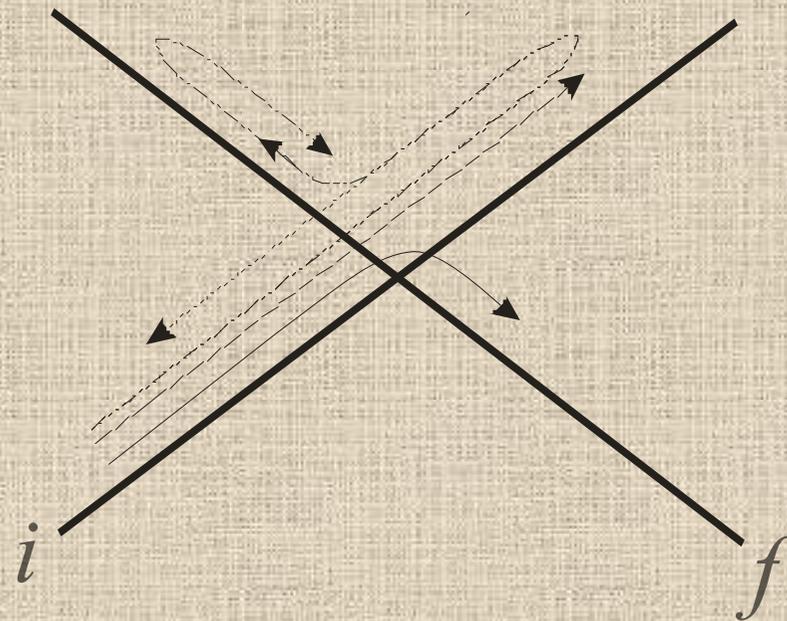
**Р.Р. Догонадзе**

## Два случая поведения реакционной системы в области пересечения термов



a

прямые траектории  
(i)



a'

прямые и обратные  
траектории  
(ii)

Электронный трансмиссионный коэффициент,

$\kappa_e$

теория Ландау-Зинера

$$P_A = \exp(-2\pi\gamma_e)$$

(i)  $\kappa_e = 1 - P_A = 1 - \exp(-2\pi\gamma_e)$

(ii)  $\kappa_e = \frac{1 - P_A}{1 - (1/2)P_A} = \frac{1 - \exp(-2\pi\gamma_e)}{1 - (1/2)\exp(-2\pi\gamma_e)}$

## Ландау-зинеровский фактор,

 $\gamma_e$ 

$$\gamma_e = \frac{\left( \frac{\Delta E_e}{2} \right)^2}{\hbar \omega_{eff}} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda_s \cdot kT}}$$

половина «резонансного расщепления»

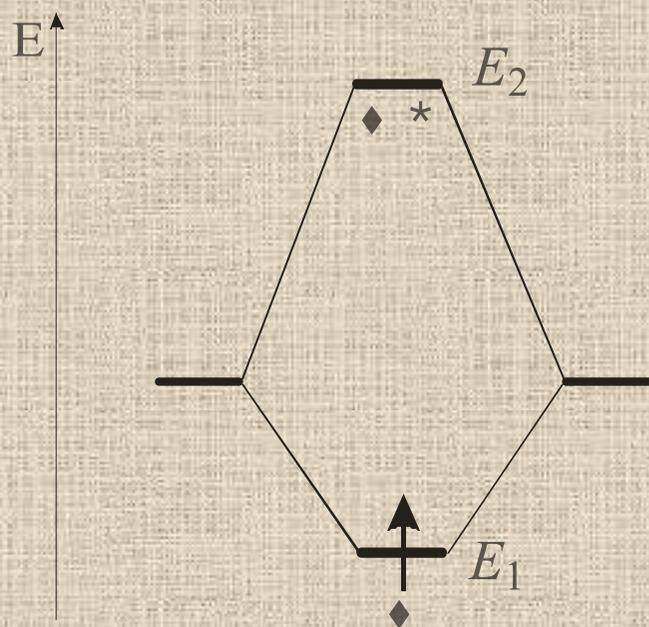
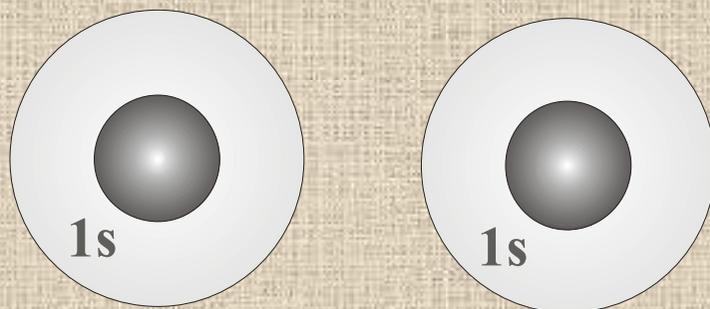
эффективная частота

Два важных предельных случая:

$$\gamma_e \ll 1 \Rightarrow \kappa_e \approx \gamma_e \quad (\text{неадиабатический})$$

$$\gamma_e \gg 1 \Rightarrow \kappa_e \approx 1 \quad (\text{адиабатический})$$

## Энергия молекулярных орбиталей в $\text{H}_2^+$



$$\frac{\Delta E_e}{2} = \frac{H_{if} - H_{ii} S_{if}}{1 - S_{if}^2}$$

$$H_{if} = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_f dV$$

$$H_{ii} = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_i dV$$

$$S_{if} = \int \Psi_i \Psi_f dV$$

Если  $S_{is} \ll 1$ ,  $\frac{\Delta E_e}{2} \approx H_{if} - H_{ii} S_{if}$

E(q)

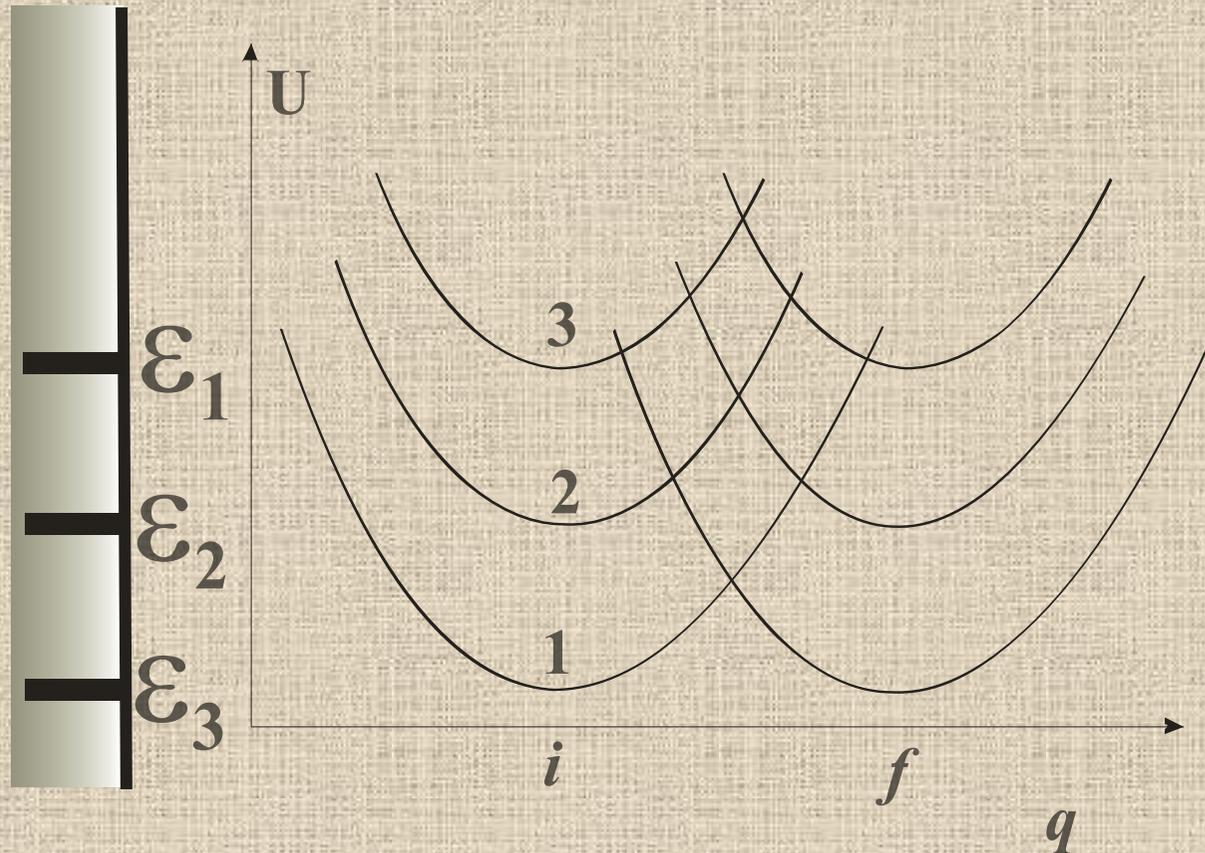
Влияние резонансного расщепления реакционных термов на величину активационного барьера  
(гомогенный перенос электрона)

$$E(q) = \frac{1}{2} \left[ U_i(q) + U_f(q) - \sqrt{(U_f(q) - U_i(q))^2 + 4H_{if}^2} \right]$$

$$U_i(q) = \lambda q^2$$

$$U_f(q) = \lambda(q - 1)^2$$

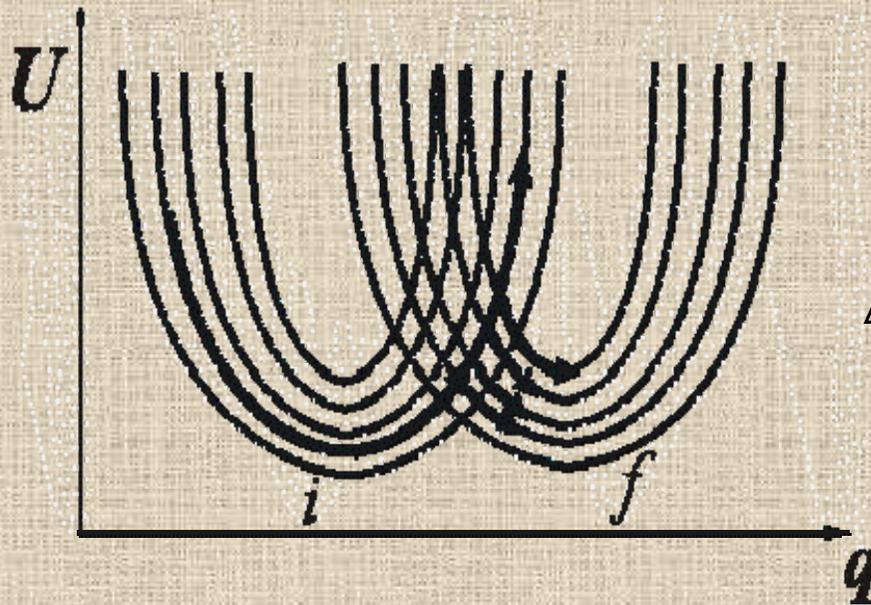
# Гетерогенный перенос электрона



$$U_i(q) = \lambda q^2 + \varepsilon \quad U_f(q) = \lambda(q-1)^2 + \varepsilon + \Delta V$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$$

# Множество пересекающихся поверхностей свободной энергии



$$\Delta E_a(\varepsilon) = \frac{(\lambda + \varepsilon_F - \varepsilon - \eta)^2}{4\lambda kT}$$

$\eta$  - перенапряжение электрода

*неадиабатический предел*

$$k_s \approx \kappa_e \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\varepsilon) f_{FD}(\varepsilon) \exp\{-\Delta E_a(\varepsilon) / kT\} d\varepsilon$$

функция распределения Ферми-Дирака

плотность электронных состояний

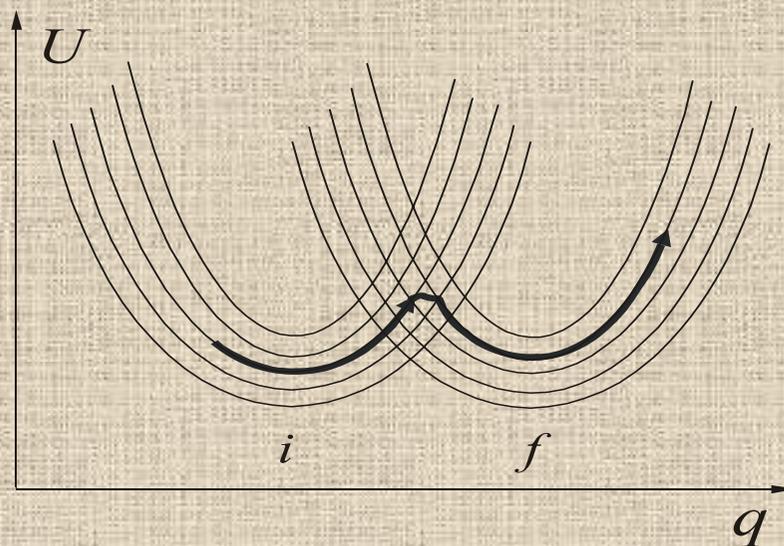
## «Эффективный» трансмиссионный коэффициент

$$\kappa_e^* \approx \rho(\varepsilon_F) kT \kappa_e$$

плотность электронных состояний на уровне Ферми

$$\kappa_e^* \approx \rho(\varepsilon_F) \delta\varepsilon \kappa_e$$

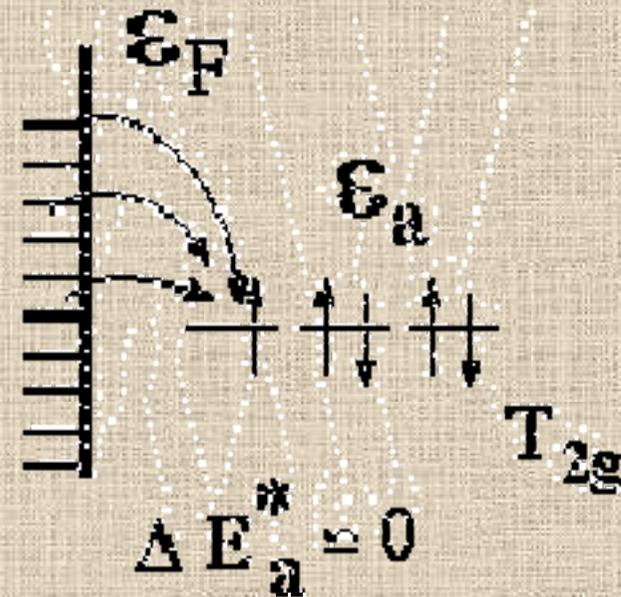
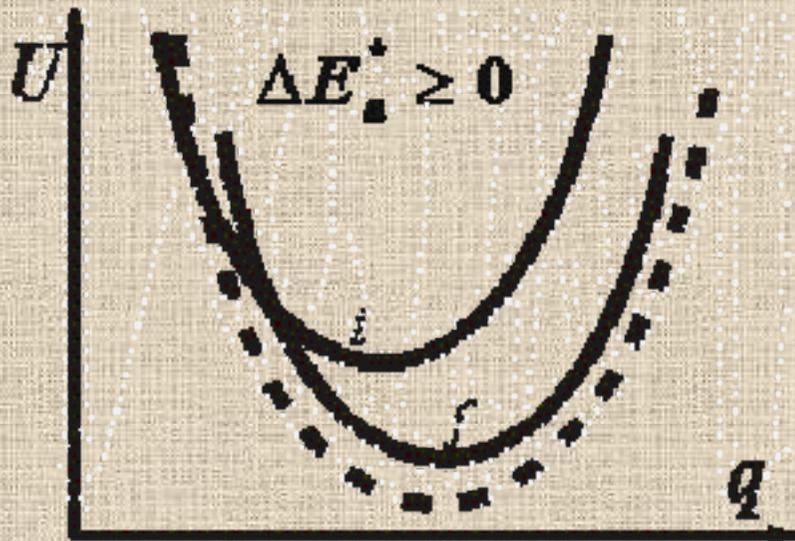
# Множество пересекающихся поверхностей энергии



*Адиабатический предел*

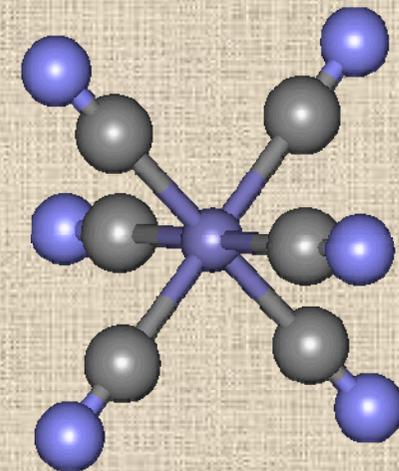
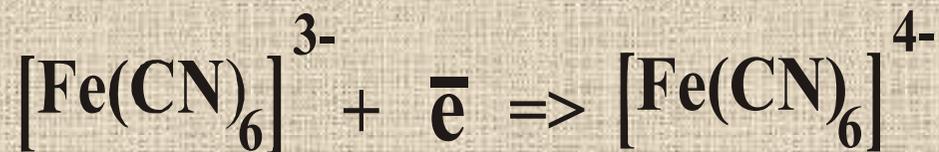
$$k \approx \exp \left\{ -\Delta E_a^* / k_B T \right\}$$

# «Безбарьерный разряд» вместо инвертированной области

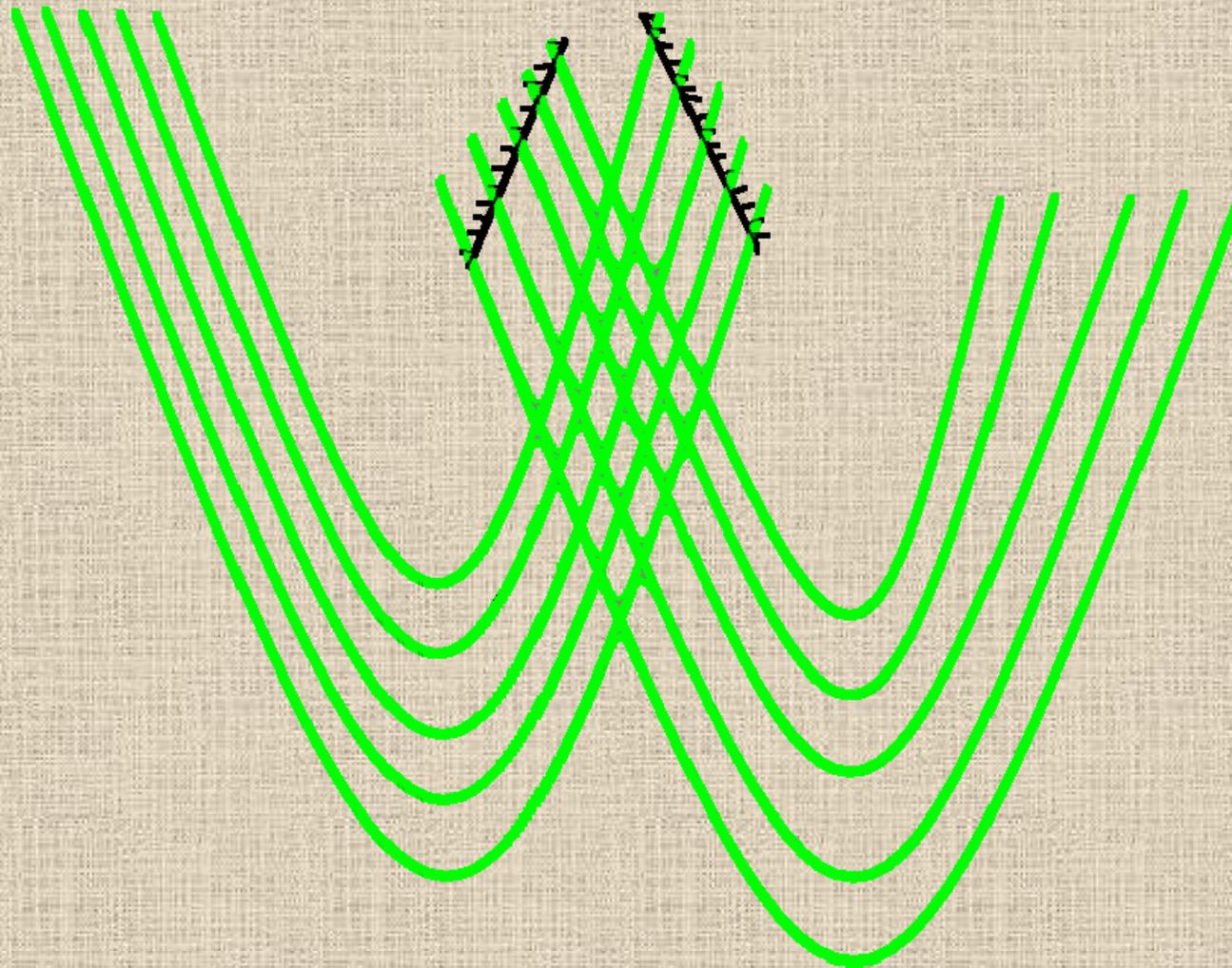


$$\int j(\epsilon) \rho(\epsilon) f_{FD}(\epsilon) \approx g(\epsilon_F) \cdot \delta\epsilon$$

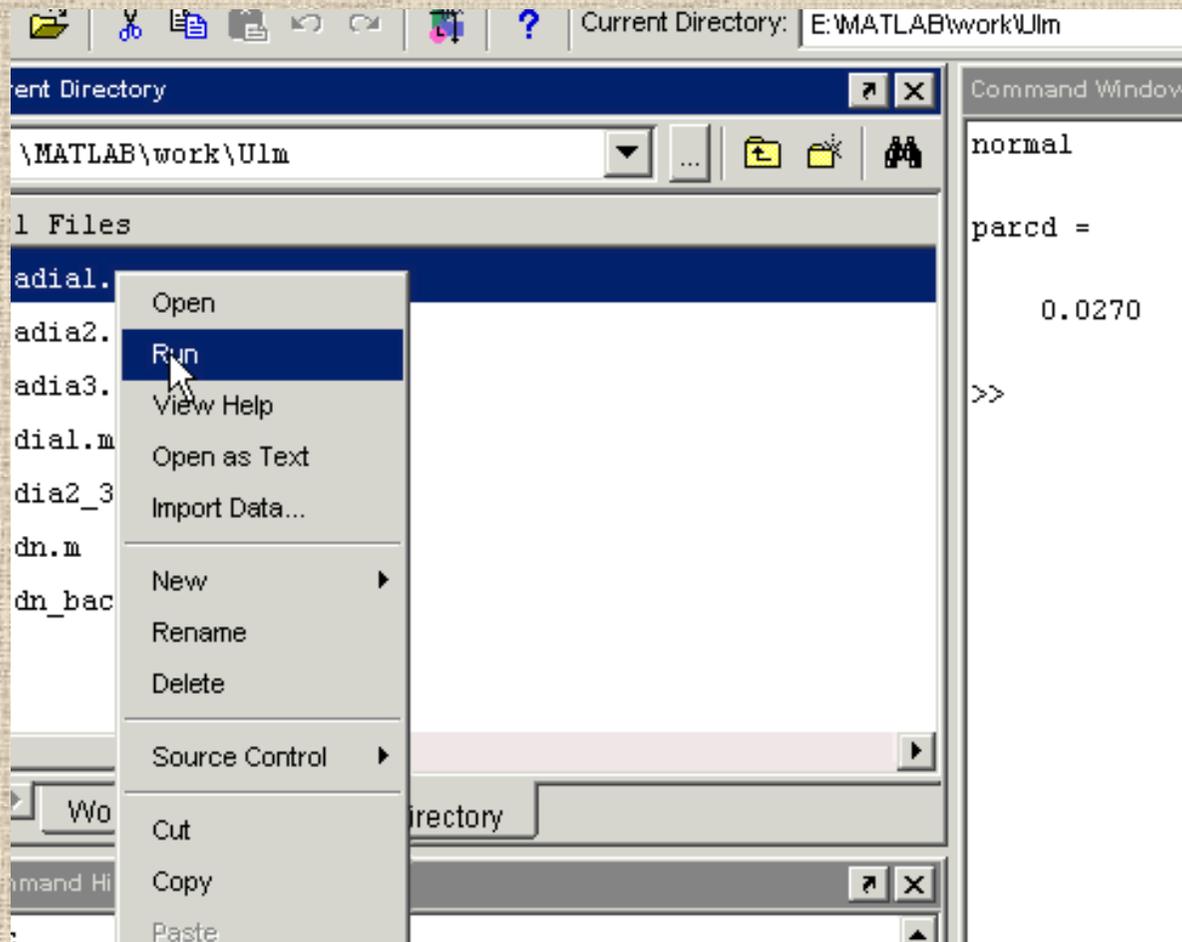
$$0.4 \text{ эВ} < \delta\epsilon < 1.1 \text{ эВ}$$



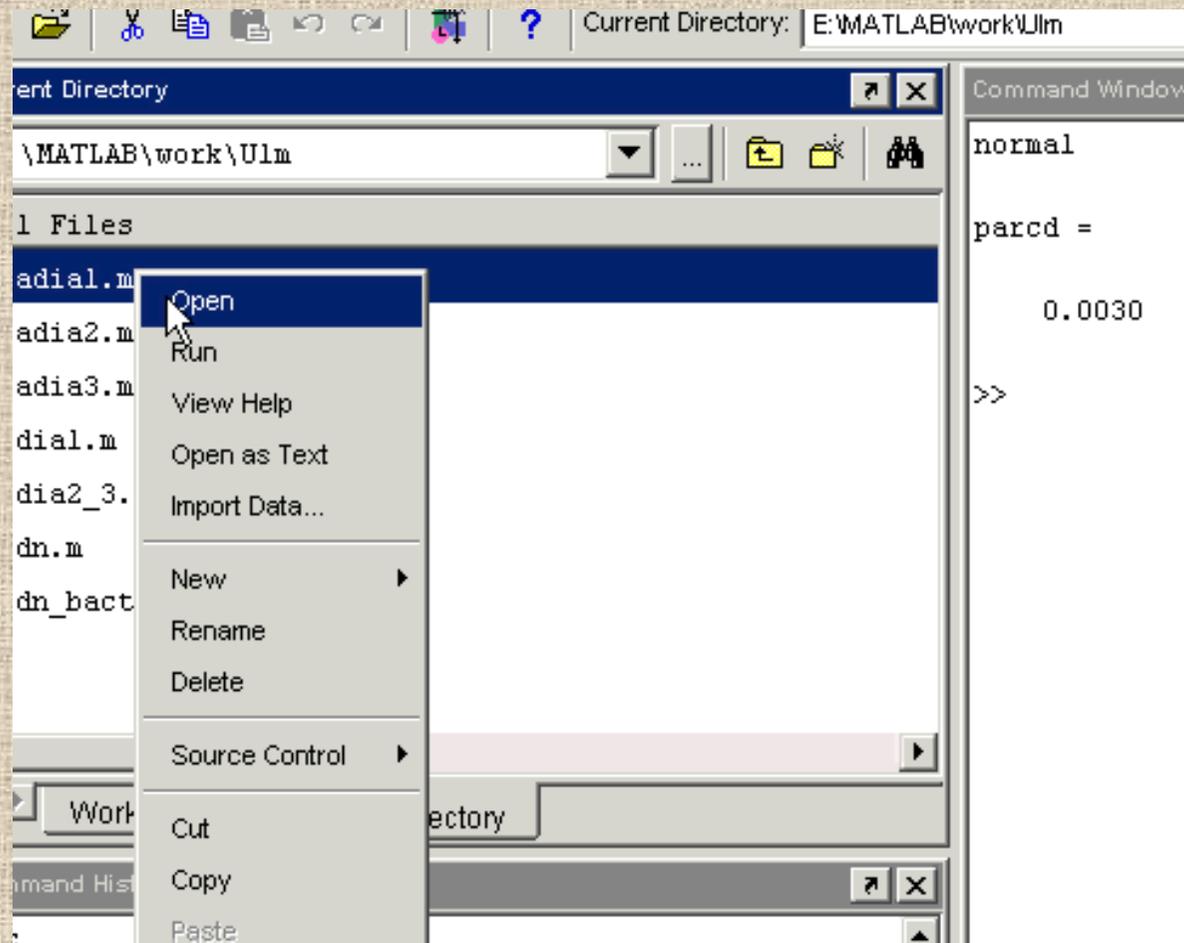
# Моделирование методом Монте-Карло (случайное блуждание по узлам двумерной решётки)



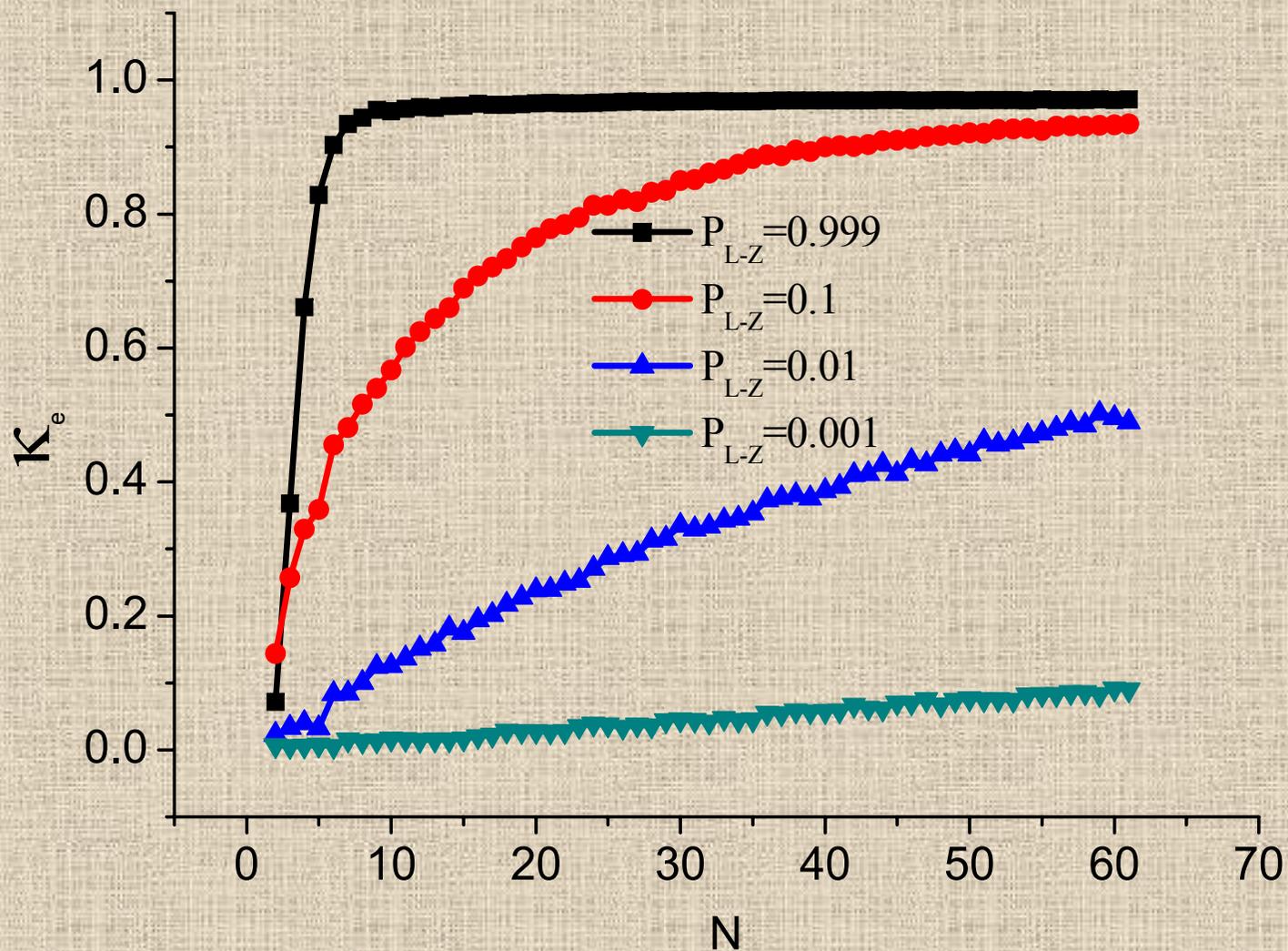
# A non-successful trajectory



# A successful trajectory



Электронный трансмиссионный коэффициент в зависимости от плотности состояний (моделирование методом Монте-Карло при различных значениях ландау-зинеровского фактора)



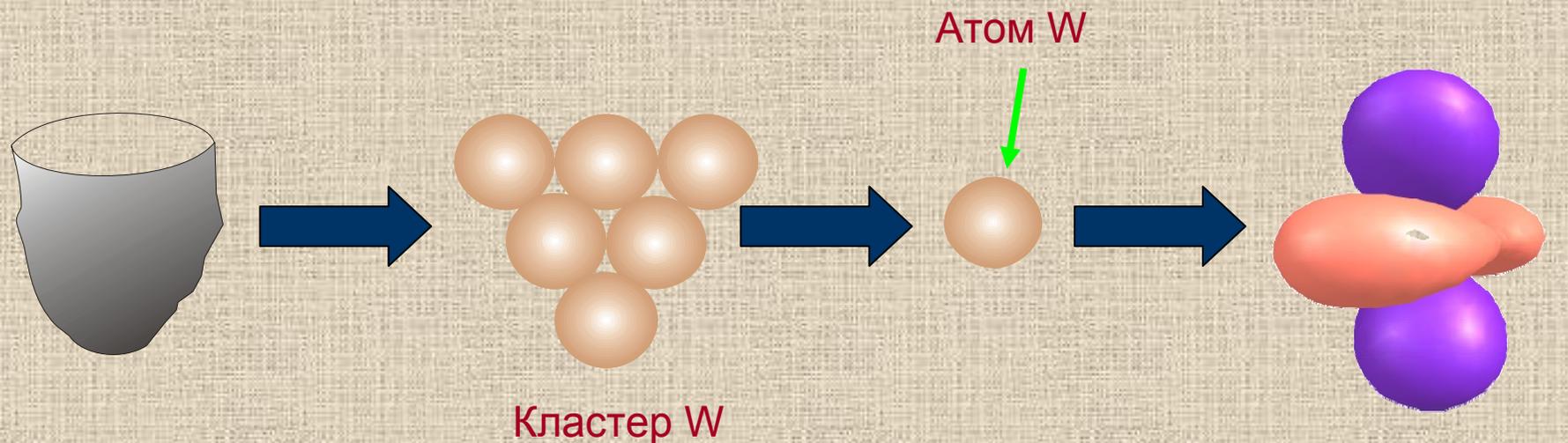
# Схема переноса электрона в конфигурации СТМ



$$I \approx \frac{e_0}{\hbar} \rho(\varepsilon_F) H_{if}^2 \int_0^{\psi_{bias}} d\varepsilon \rho_{ads}(\varepsilon)$$

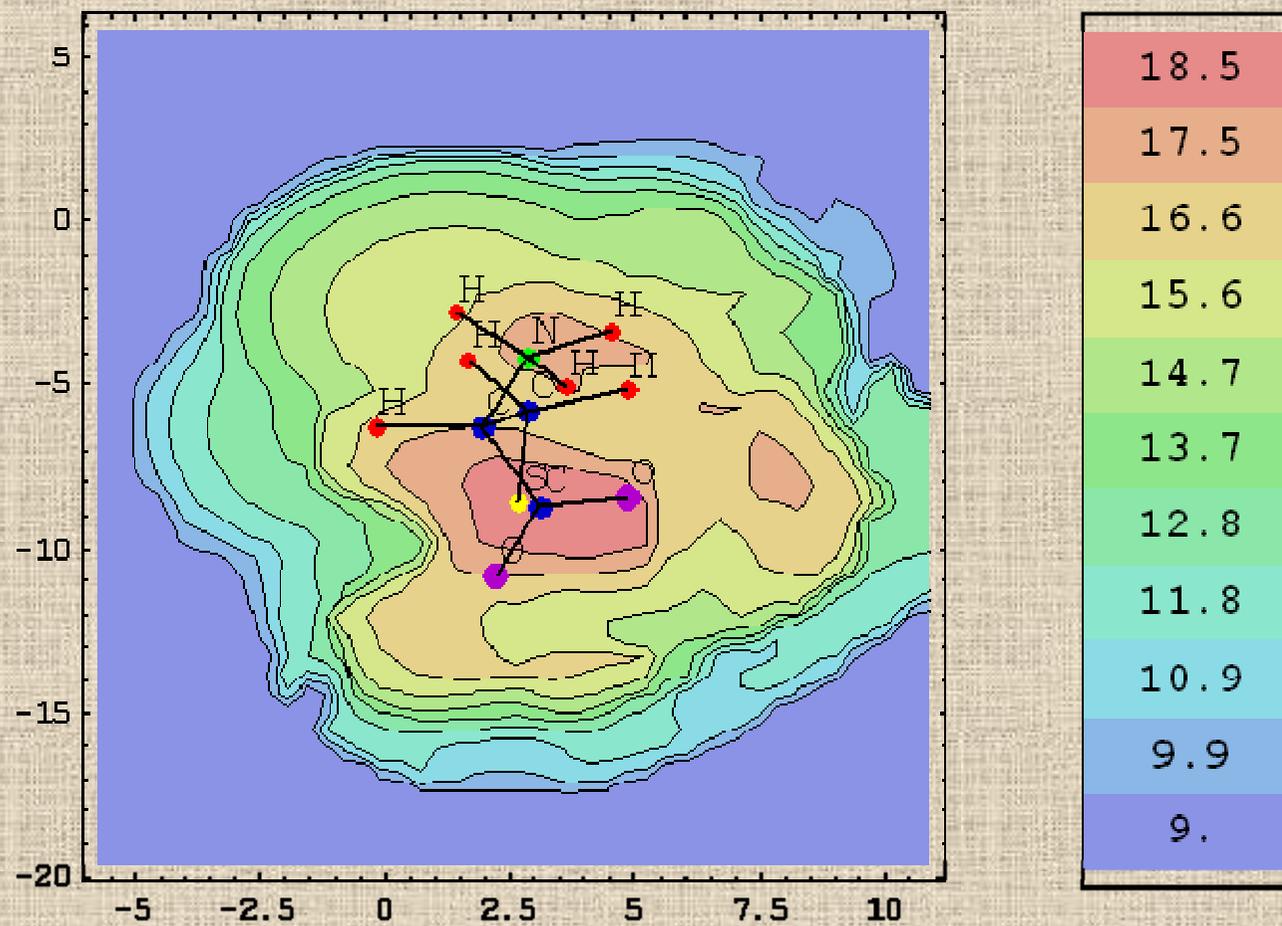
потенциал смещения  $\psi_{bias}$   
плотность электронных состояний острия микроскопа  $\rho(\varepsilon_F)$   
плотность электронных состояний споектированная на орбиталь адсорбата  $\rho_{ads}(\varepsilon)$   
туннельный ток  $I$   
*tip*

# Модель иглы STM



$5d_{z^2}$  орбиталь атома W  
играет важную роль

*image*



**Модельный контраст**

$$H_{if} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$$