

Лекция V

Некоторые аспекты микроскопического моделирования реакций переноса электрона

Р.Р. Назмутдинов

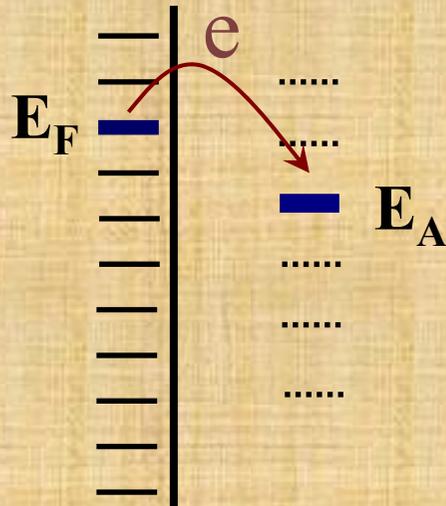
Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Москва, МГУ, 20.04.2012

План

- 1. Расщепление координаты растворителя на несколько мод.*
- 2. Влияние орбитального перекрывания на величину активационного барьера для гетерогенных реакций переноса электрона. Модель Андерсона-Ньюнса.*
- 3. Общие проблемы квантово-химического моделирования редокс-процессов.*
- 4. Сопоставление с экспериментом.*

Корреляционная функция растворителя



$$K(\tau) = \langle E_A(0), E_A(\tau) \rangle$$

$$K(\tau) = 2k_B T \lambda_s \frac{Q(\tau)}{Q(0)}$$

$$Q(\tau) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega\tau) \left[\frac{1}{\varepsilon(\omega)} - \frac{1}{\varepsilon_\infty} \right] \frac{d\omega}{\omega}$$

S. Mukamel et al.

оптич. константа
диэлектрический спектр

N mod

N мод растворителя (точное разложение в ряд)

энергия реорганизации
растворителя

времена корреляции

$$K(\tau) = 2k_B T \lambda_s \sum_{i=1}^N \delta_i \exp(-\tau / \tau_i^*)$$

Корреляционная функция
растворителя

$$\sum_{i=1}^N \delta_i = 1$$

δ_i - вклад i -й моды в энергию реорганизации растворителя

Энергия реорганизации «перераспределяется» по
N координатам растворителя.

example

Пример точного разложения корр. функции в ряд:

$$K(\tau) = 2k_B T \lambda_S \left\{ \delta_1 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_1}\right) + \delta_2 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_2}\right) \right\}$$

два времени корреляции

Для растворителя DMA:

$$\tau_1 = 2.6 \text{ ps}; \delta_1 = 0.17$$

$$\tau_2 = 0.44 \text{ ps}; \delta_2 = 0.83$$

Поверхность свободной энергии реакции можно описать N координатами растворителя (q_1, \dots, q_N):

$$U_i(q_1, \dots, q_N) = \sum_{j=1}^N \delta_j \lambda_j q_j^2$$

реагент

$$U_f(q_1, \dots, q_N) = \sum_{j=1}^N \delta_j \lambda_j (q_j - 1)^2 + \Delta I$$

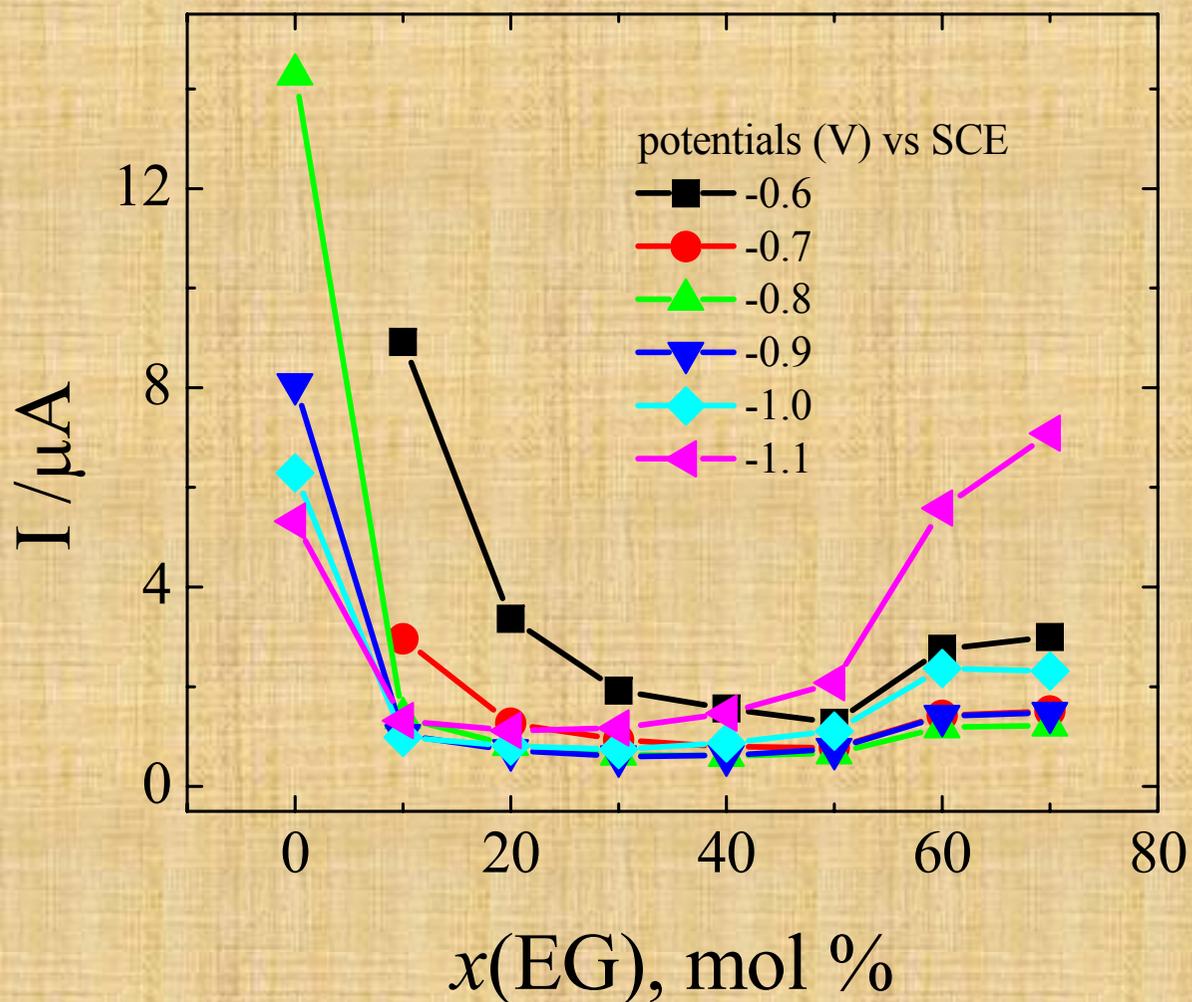
продукт

pers, exp

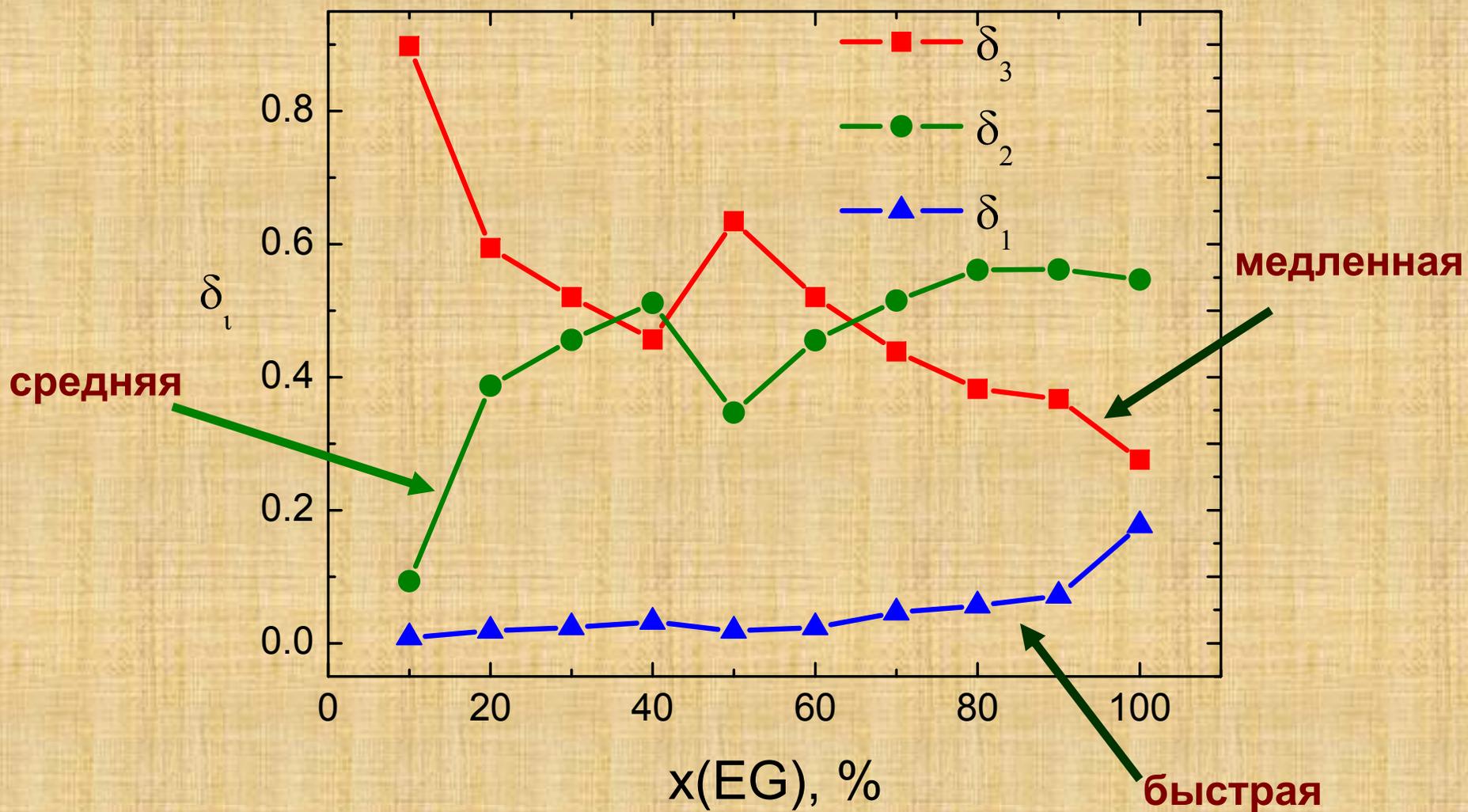
Электрохимическое восстановление $S_2O_8^{2-}$ из смесей вода-EG



Экспериментальные данные: current vs EG content



Вклады в энергию реорганизации растворителя от трёх различных мод



Master equation

$$\frac{\partial P(\vec{q}, \tau)}{\partial \tau} = \sum_{i=1}^3 D_i \left\{ \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial U(\vec{q})}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial q_i} \right\} P(\vec{q}, \tau) - k_{in}(\vec{q}) P(\vec{q}, \tau)$$



**Даже численное решение оказывается
слишком сложным...**



Броуновская молекулярная динамика !

Уравнения для координат растворителя \vec{q}_i

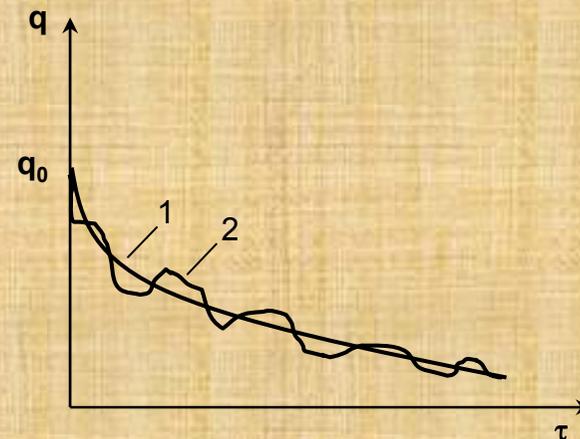
$$\frac{\partial q_i}{\partial \tau} = -\frac{1}{2\lambda_s^i \tau_L^i} \frac{\partial U(\vec{q}; r)}{\partial q_i} + F_{rand}^i(\tau)$$

λ_s^i - вклад в энергию реорганизации растворителя от i -й моды

τ_L^i - соответствующее время релаксации;

$U(\vec{q}; r)$ - поверхность свободной энергии реакции;

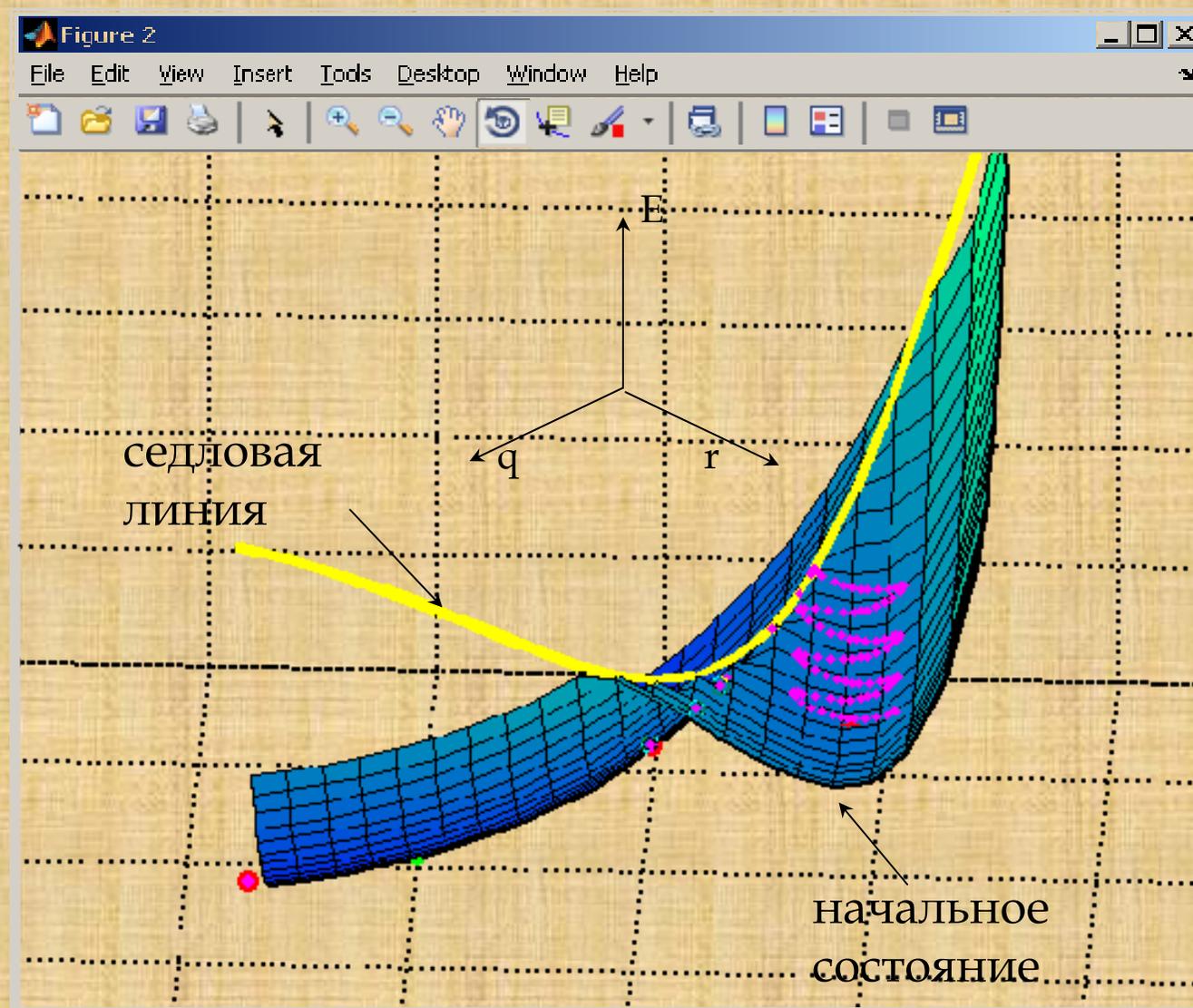
$F_{rand}^i(\tau)$ - случайная сила



Уравнение для внутримолекулярной координаты r :

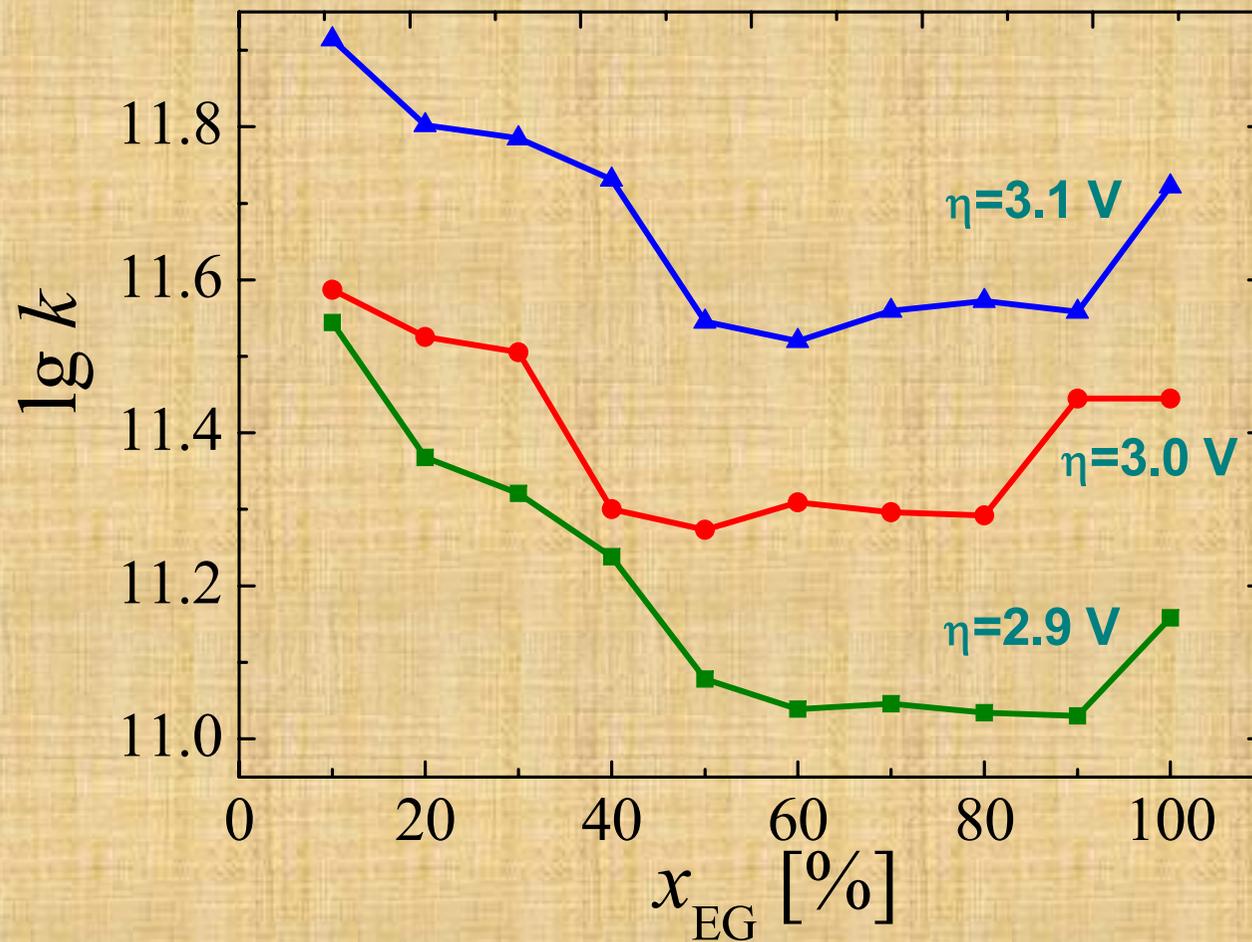
$$\frac{d^2 r}{d\tau^2} = -\frac{1}{m} \frac{\partial U(\vec{q}; r)}{\partial r} + F_{rand}(\tau)$$

Трёхмерное сечение пятимерной поверхности свободной энергии реакции



results

Результаты модельных расчётов



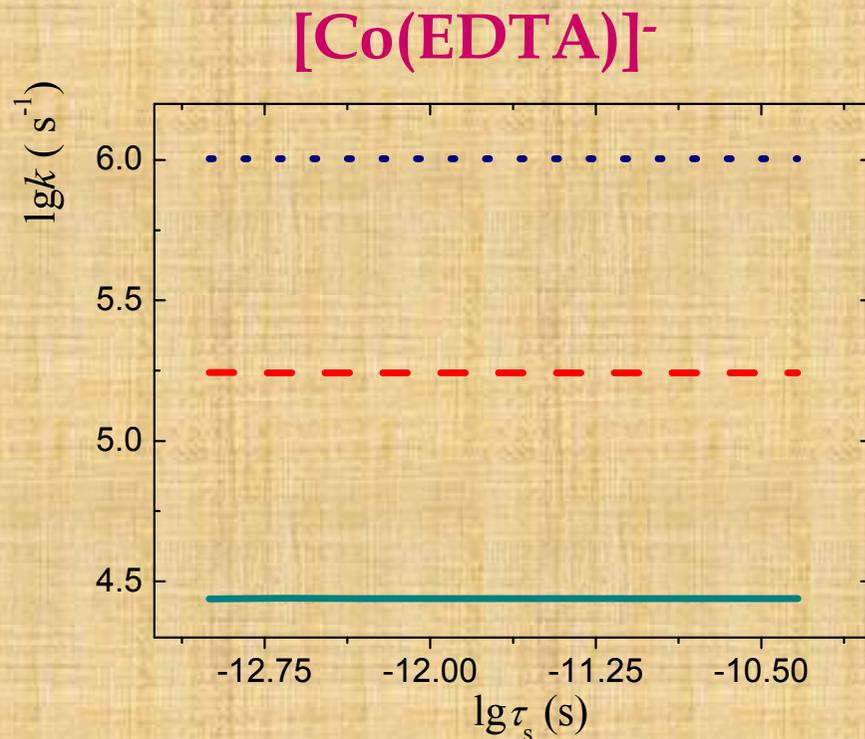
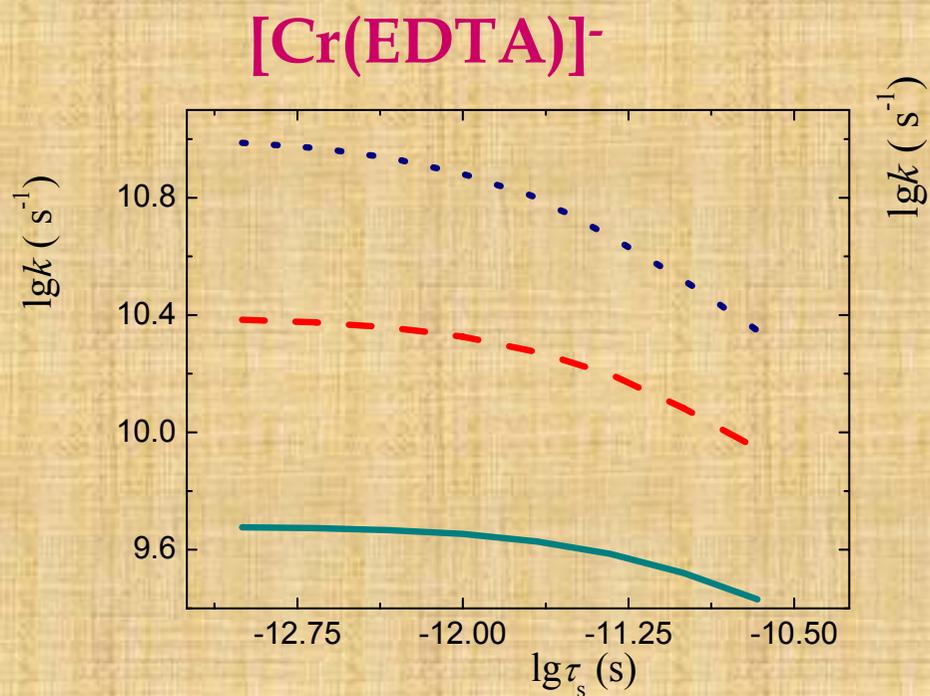
Проблемы:

1. «Промежуточный» режим

$$\tilde{k} \approx \frac{k^*}{1 + \frac{k^*}{k_D}} \quad k^* = \nu_{eff} K_e \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right)$$

2. Динамические эффекты в средах с «памятью»

3. Сопоставление с экспериментом

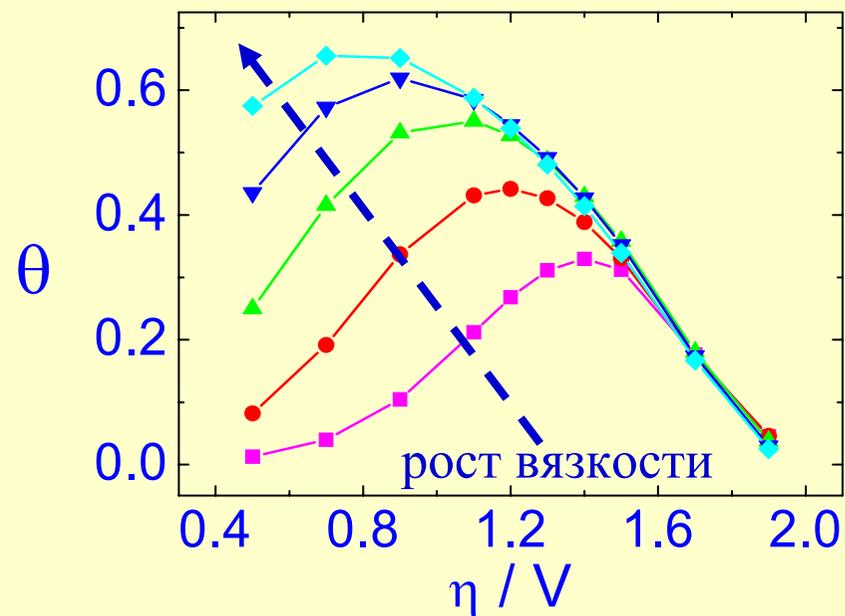
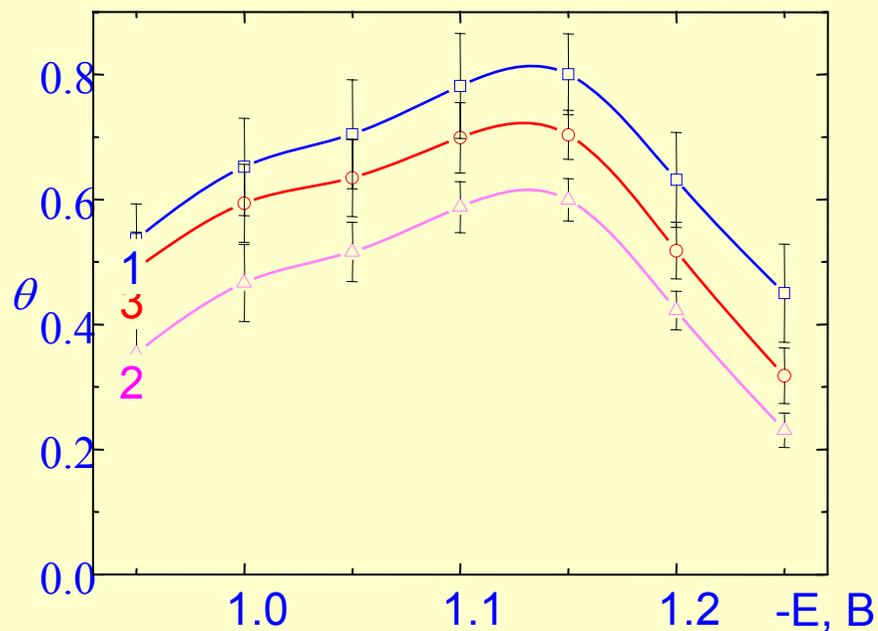


Зависимости $\log k_s$ vs. $\log \tau_s$, построенные для реакций электрохимического восстановления $[\text{Cr}(\text{EDTA})]^-$ и $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ $\lambda_s = 0.3$ эВ; $\eta=0.1$ V (solid); $\eta=0.2$ V (dashed); $\eta=0.3$ V (dotted).

Для $\text{Co}(\text{EDTA})^-$ эффекты динамики растворителя практически не проявляются (качественно согласуется с экспериментом)

$$k \approx v_{\text{eff}}^{1-\theta} \left(\frac{1}{\tau_L} \right)^\theta$$

$[\text{Cr}(\text{EDTA})]^-$, $\theta \approx 0.7$; $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$, $\theta \approx 0.2$



Эсперимент

I.V. Pobelov, G.A. Tsirlina,

Z.V. Kuz'minova, O.A. Petrii.

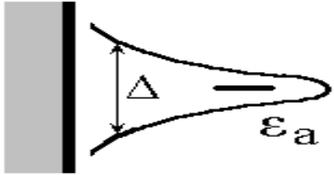
Russ. J. Electrochem. 39 (2003) 920

Зависимость θ vs. η ,
рассчитанная для
 $[PtCl_3H_2O]^-$

при различных значениях τ_L

$$\theta = \frac{d \lg(k)}{d \lg(\tau_L)}$$

Модель Ньюнса-Андерсона для реакций переноса электрона



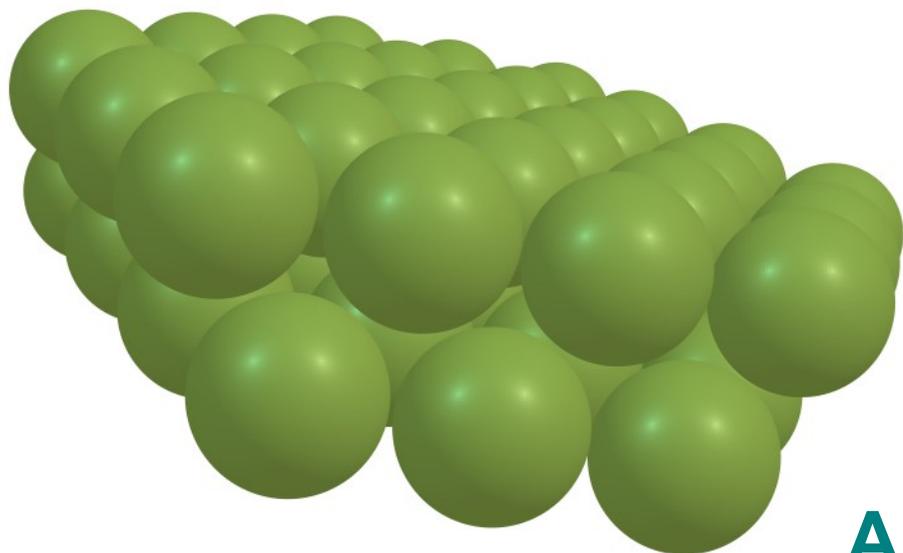
$$E(q, q_{in}) = \lambda q^2 + U_i(q_{in}) + \int_{U_0}^0 \varepsilon \rho_a(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\rho_a(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(\varepsilon)}{(\varepsilon - \varepsilon_a - \Lambda(\varepsilon))^2 + \Delta(\varepsilon)^2}$$

$$\varepsilon_a = 2\lambda_s q + U_f(q_{in}) - U_i(q_{in}) + e_0 \eta$$

$$\Delta(\varepsilon) = \pi \sum_k |V_{ak}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$$

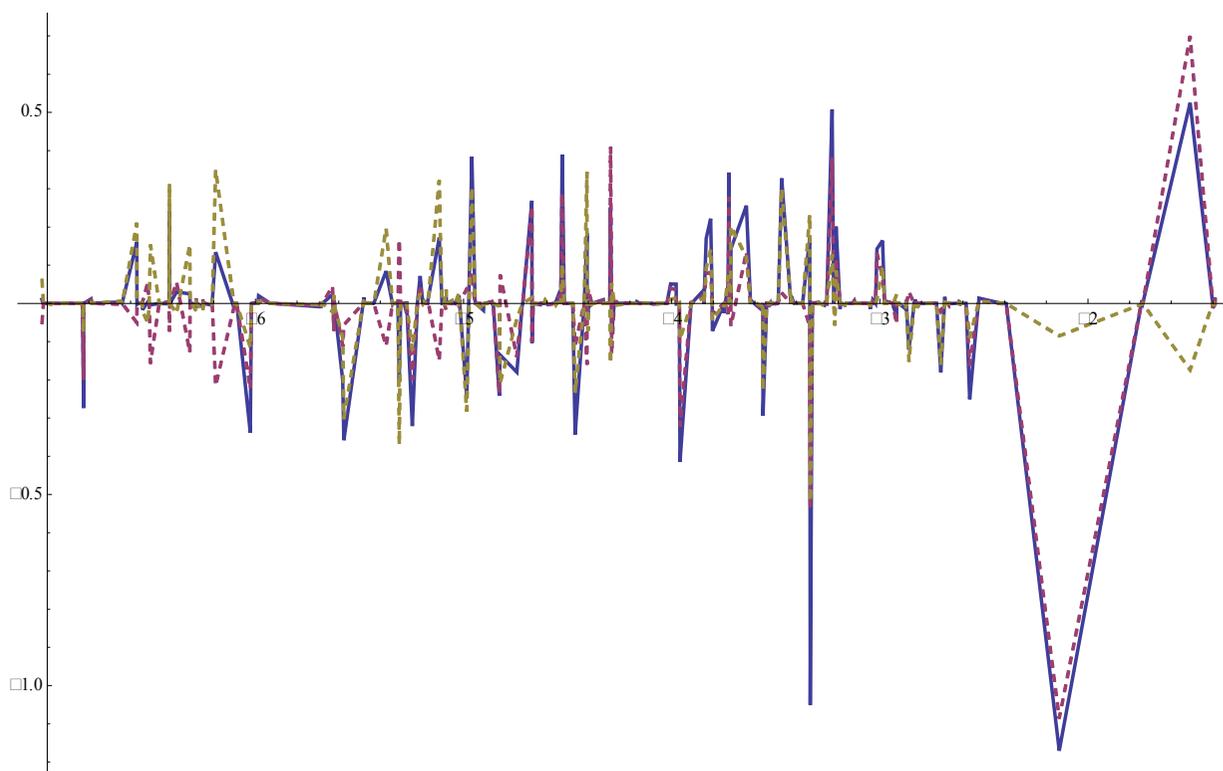
$$\Lambda(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon'$$



Au₅₄

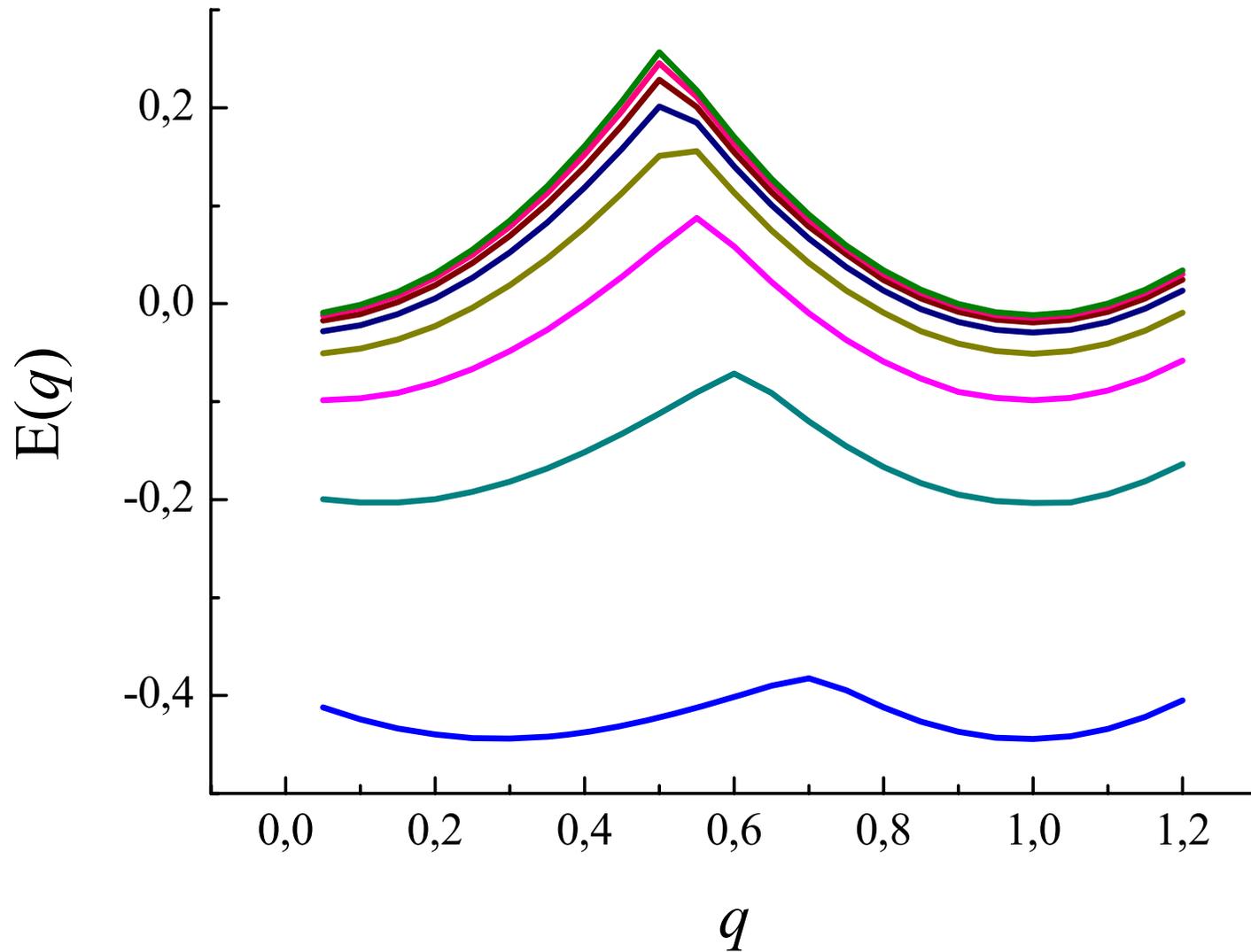


Au(111)



$V_{if}(\epsilon)$

NA



**Поверхности свободной энергии реакции,
построенные при различных расстояниях
Au-H (0.3 – 0.475 нм).**

Спиновая версия модели Ньюнса-Андерсона в приближении Хартри-Фока

$$\varepsilon_a^\sigma = \dots + y_{-\sigma} U^* + \dots$$

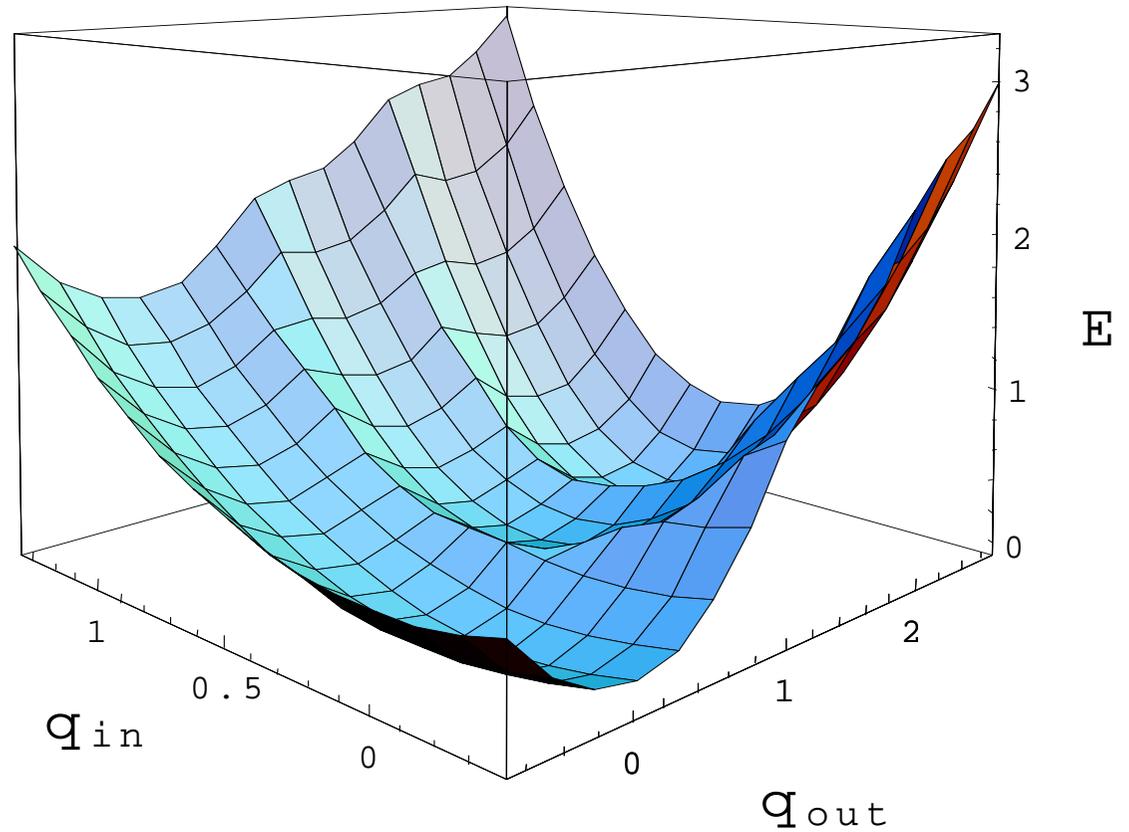
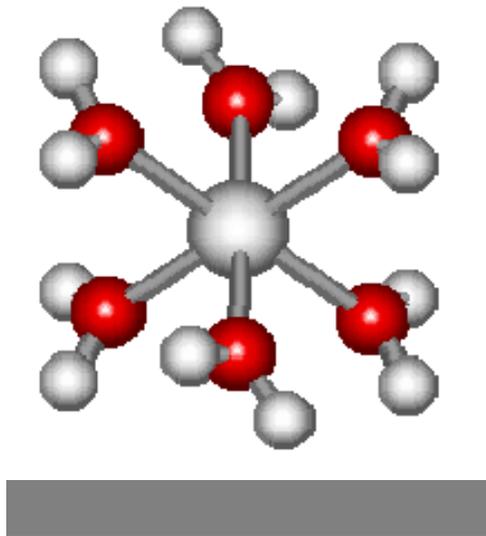
$$\varepsilon_a^{-\sigma} = \dots + y_\sigma U^* + \dots$$

$$y_\sigma = \int_{U_0}^0 \rho_a^\sigma(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$y_{-\sigma} = \int_{U_0}^0 \rho_a^{-\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$\rho_a^\sigma(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(\varepsilon)}{(\varepsilon - \varepsilon_a^\sigma - \Lambda(\varepsilon))^2 + \Delta(\varepsilon)^2}$$

Стадийный перенос двух электронов



$$z = 6 \text{ \AA} \quad (\eta = 0)$$

Достоинства модели Ньюнса-Андерсона

при описании гетерогенных реакций переноса электрона:

- 1) Даёт возможность ввести координату растворителя наиболее простым способом.
- 2) Учитывает влияние орбитального перекрывания на величину активационного барьера (катализ).
- 3) Позволяет описать стадийный перенос двух электронов.

Недостатки:

- 1) Для описания реагента используется одна молекулярная орбиталь.
- 2) Не учитывается электронная корреляция.
- 3) Не учитывается отталкивание ядер.

Некоторые общие проблемы квантово-химического моделирования редокс - процессов

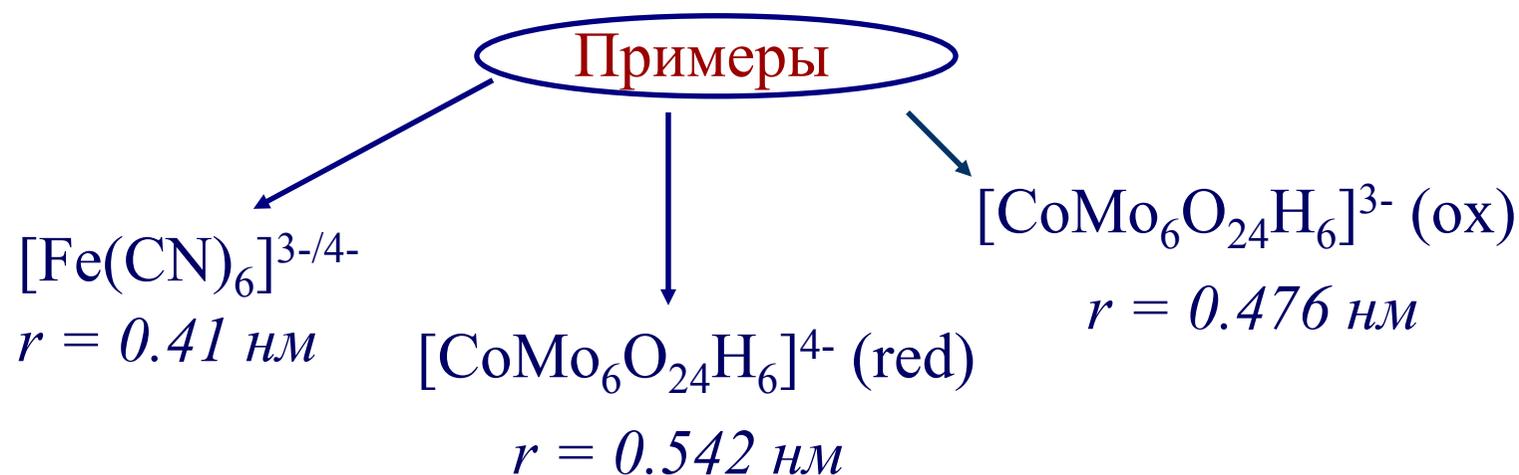
- 1) Скрытая «полуэмпиричность» метода функционала плотности.
- 2) Большой «зоопарк» обменно-корреляционных функционалов с узкой специализацией.
- 3) Эффекты сольватации (редокс-потенциалы, энергия реорганизации).
- 4) Расчёт электронного трансмиссионного коэффициента (учёт эффектов экранирования растворителем, асимптотическое поведение волновых функций на больших расстояниях; влияние заряда электрода).
- 5) Работа сближения с учётом микроскопической структуры реакционного слоя (**наиболее важная, но наименее продвинутая проблема**).

Использование континуальных моделей сольватации для оценки эффективного радиуса реагента (r)

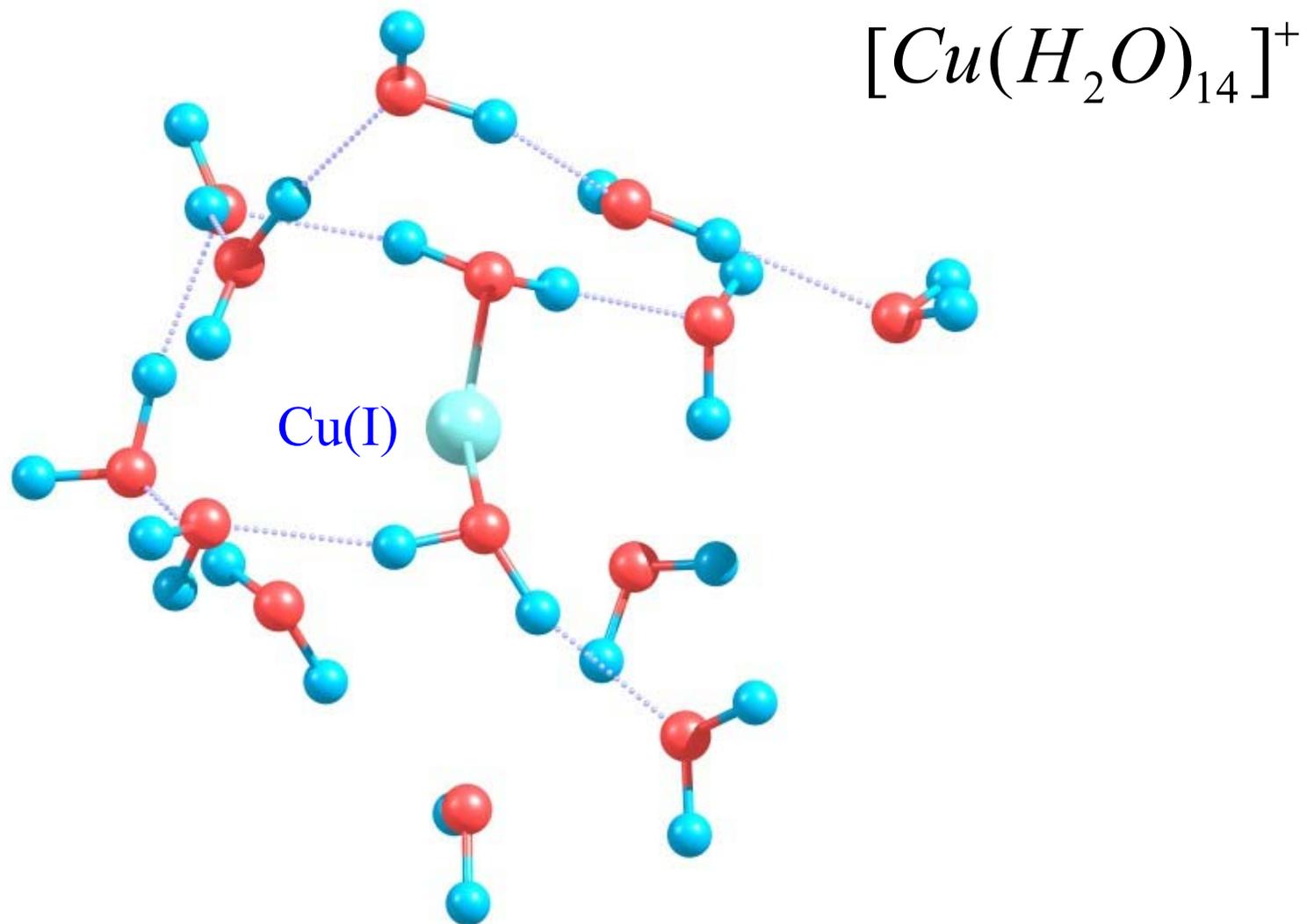
1) Расчёт свободной энергии сольватации ΔE_{solv} в рамках РСМ.

2) Оценка r на основе модели Борна:

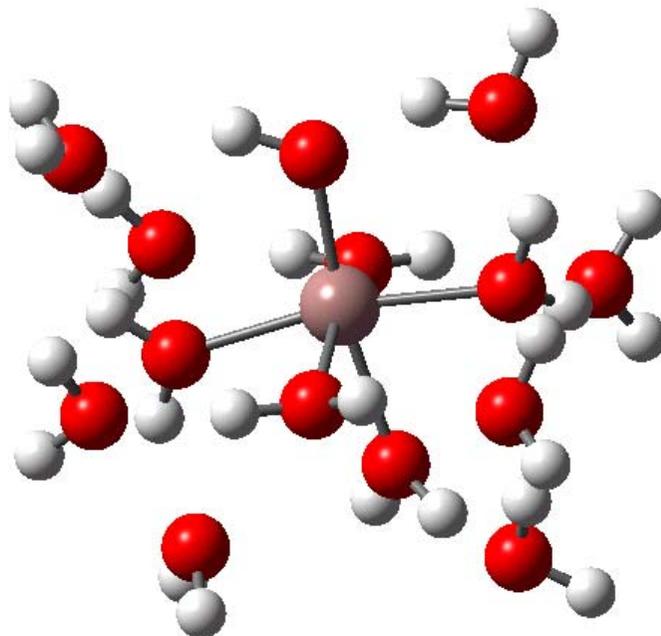
$$\Delta E_{solv} = \left(1 - 1/\epsilon_{st}\right) \frac{q^2}{2r}$$



Оптимизированная геометрия комплекса



Ближайшее координационное окружение: $Cu(H_2O)_2^+$

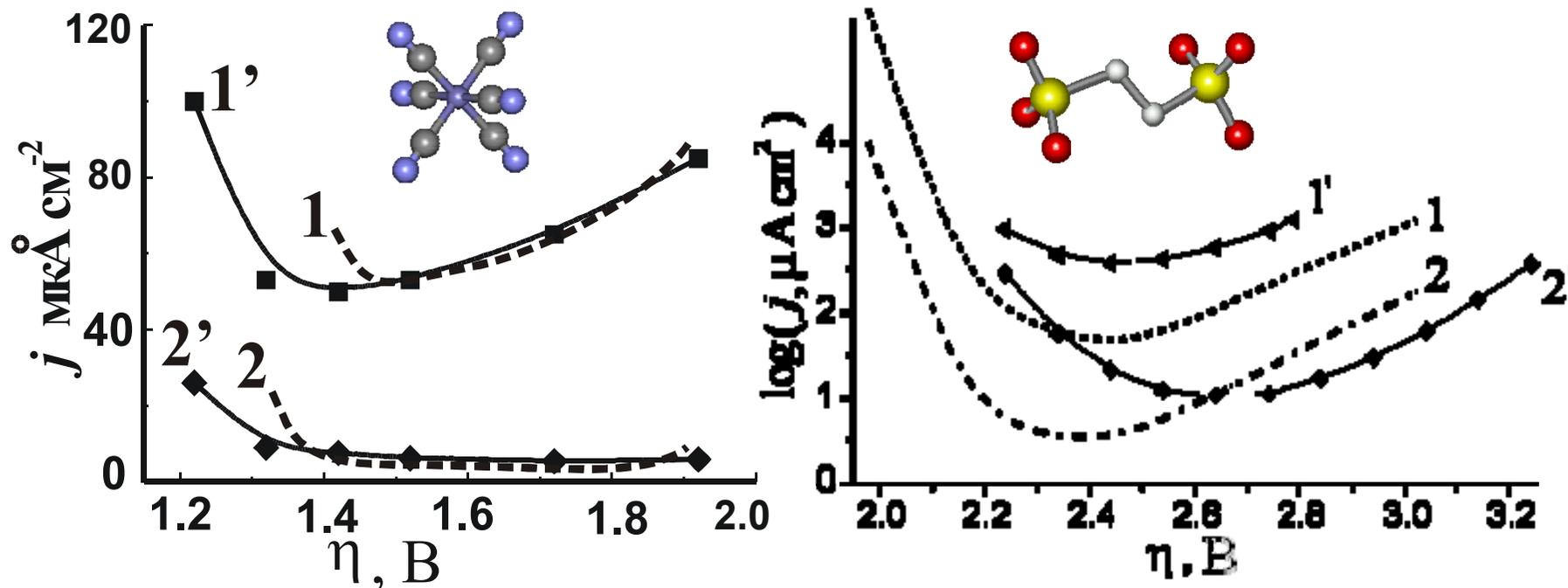


Учёт второй координационной сферы приводит к значительному уменьшению внутримолекулярной энергии реорганизации $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+/\cdot}$.

Примеры сопоставления модельных прогнозов с экспериментом

- 1) Описание и интерпретация качественных закономерностей поведения зависимостей скорости электродных реакций от потенциала.
- 2) Объяснение реакционной способности различных форм реагента.
- 3) «Субмолекулярный» уровень разрешения СТМ-контрастов (слои молекул тиолов (цистеина), адсорбированных на поверхности золота).

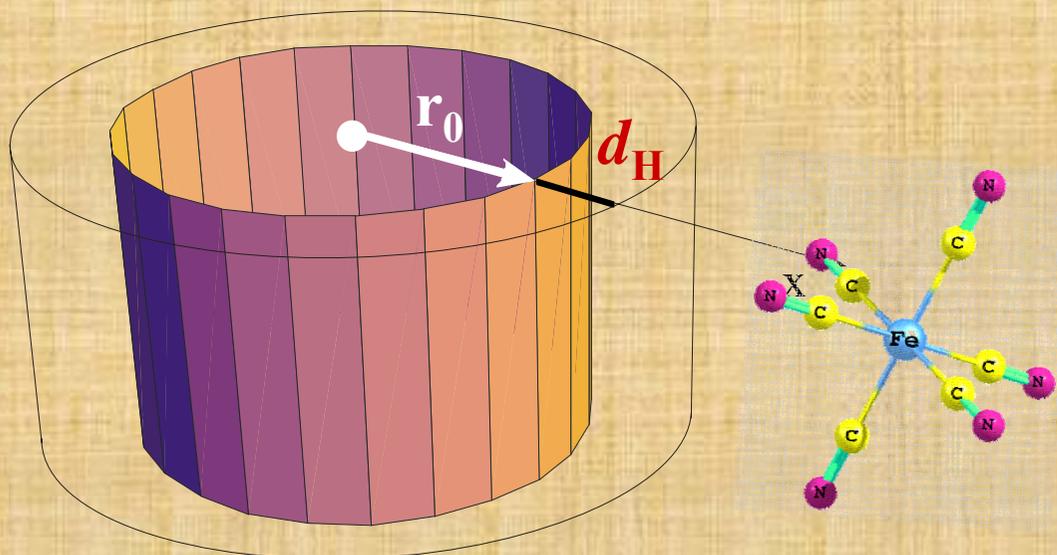
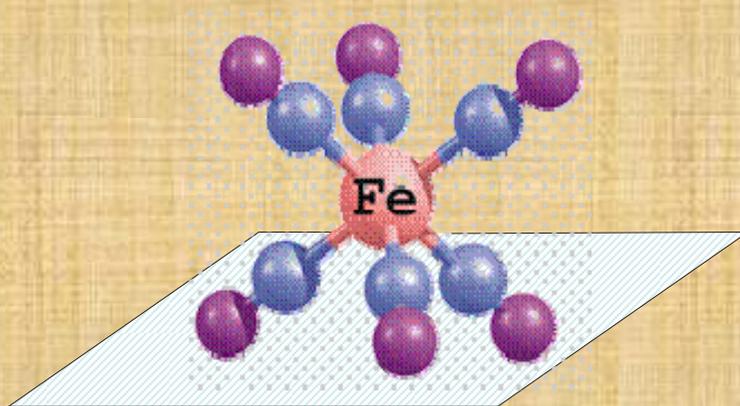
Что вызывает рост тока в области высоких перенапряжений?



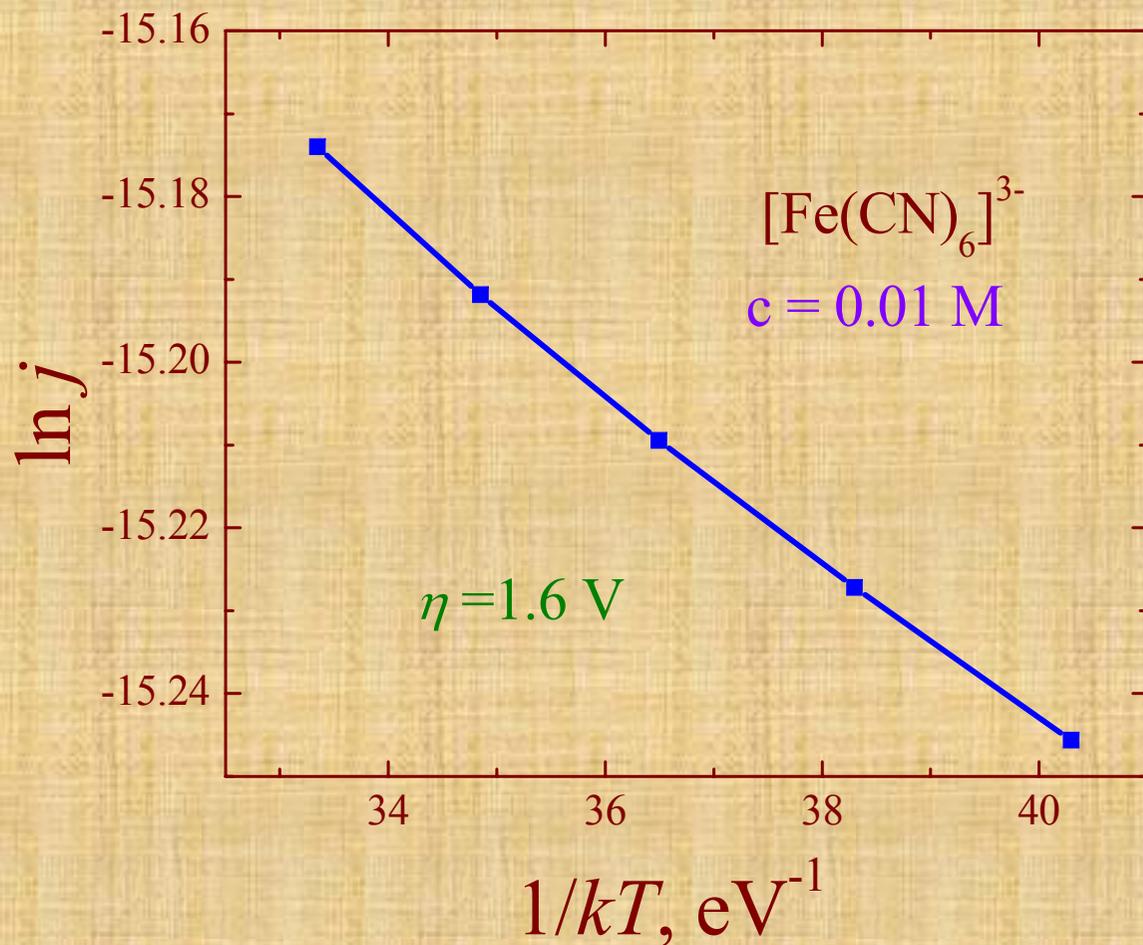
Модельные (1, 2) и экспериментальные поляризационные кривые (1', 2')

Ключевую роль играют вклады удаленных ориентаций (рост реакционного объема) и зависимость k_e от заряда электрода

Наноразмерные эффекты



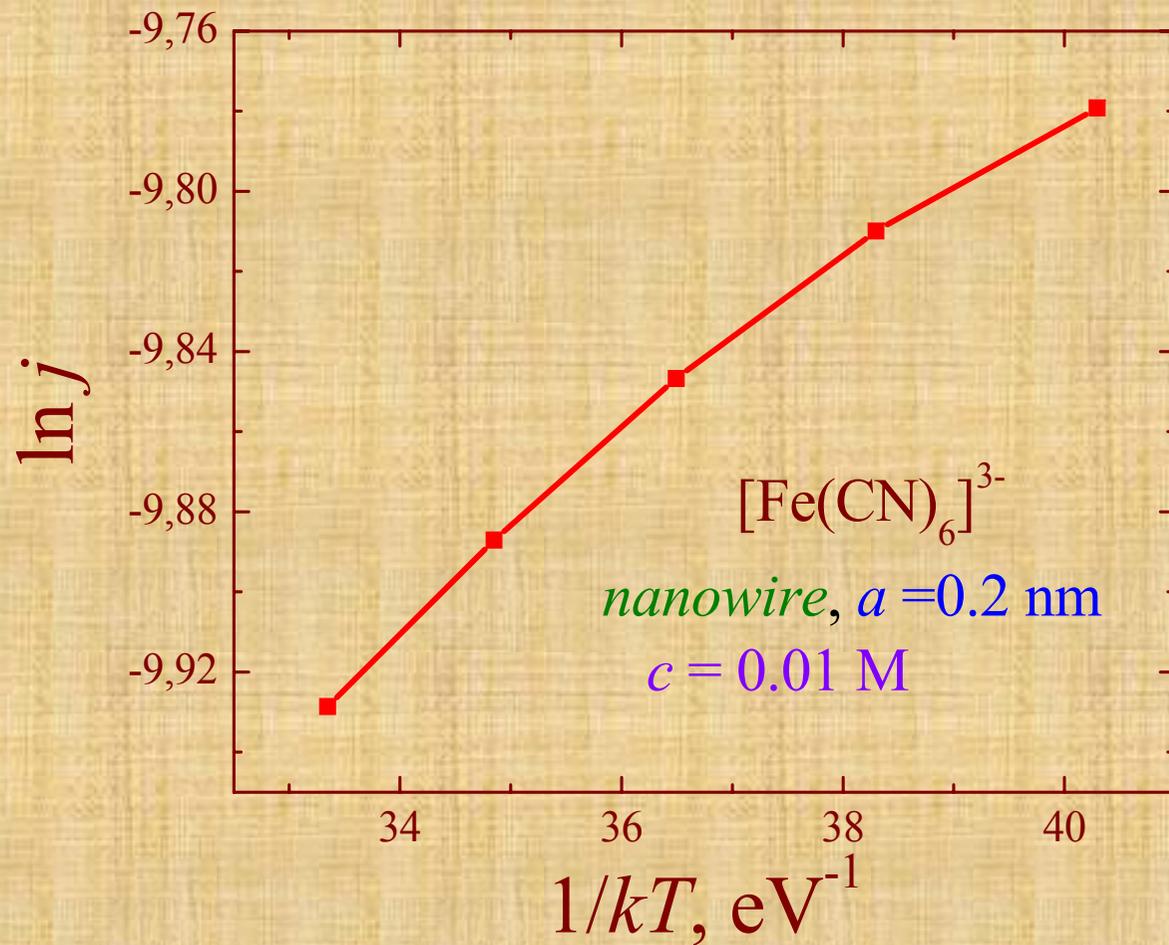
Нормальная температурная зависимость (плоский электрод)



**Чем выше
температура, тем
больше ток**

temp2

Обратная температурная зависимость (нанотрубка)



**Чем выше
температура,
тем меньше ток**