

Лекция V

Некоторые аспекты микроскопического моделирования реакций переноса электрона

Р.Р. Назмутдинов

Казанский национальный исследовательский
технологический университет

Москва, МГУ, 20.04.2012

План

- 1. Основные принципы молекулярного моделирования редокс-процессов.*
- 2. Перенос электрона с участием редокс-активных металлопротеинов.*
- 3. Моделирование динамического эффекта растворителя на кинетику переноса электрона (сценарий с несколькими модами)*
- 4. Влияние орбитального перекрывания на величину активационного барьера для гетерогенных реакций переноса электрона. Модель Андерсона-Ньюнса.*
- 5. Моделирование переноса электрона с участием наноразмерных электродов.*

**Quantum mechanical theory
of charge transfer**

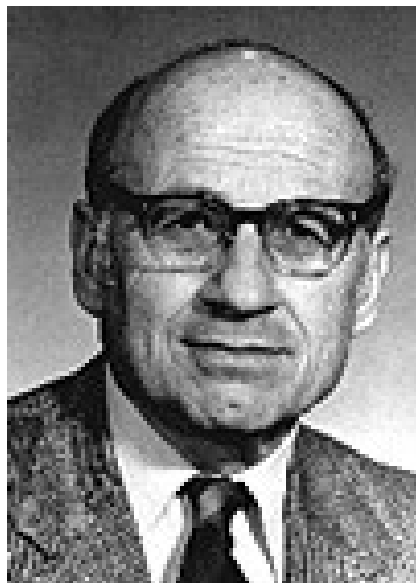
**Quantum chemical
approaches**



Experiment

**Computer simulations
(molecular dynamics, MC)**

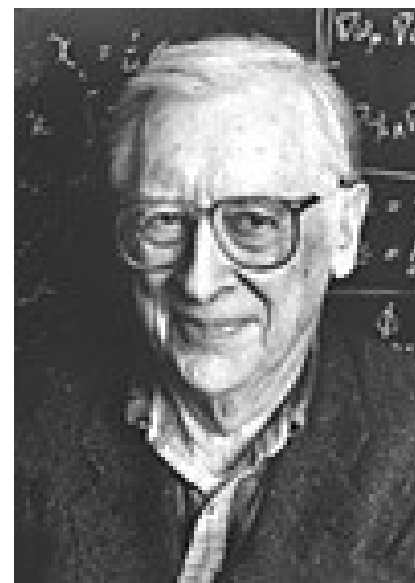
The Nobel Prize in Chemistry 1998



Walter Kohn

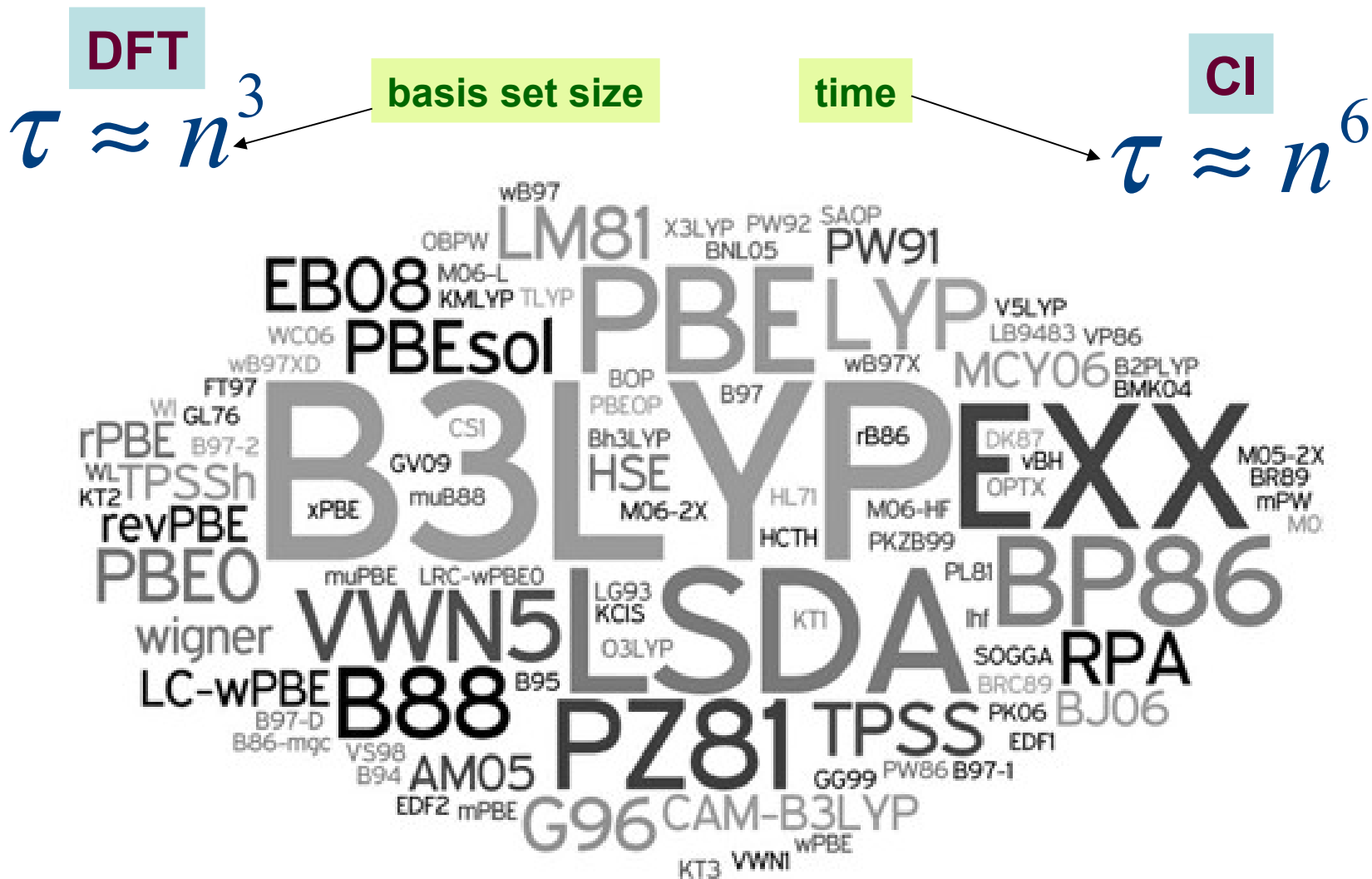
"for his development of the density-functional theory"

"for his development of computational methods in quantum chemistry"



John Pople

Is the DFT a universal key to address complex chemical reactions ?



A zoo of different functionals

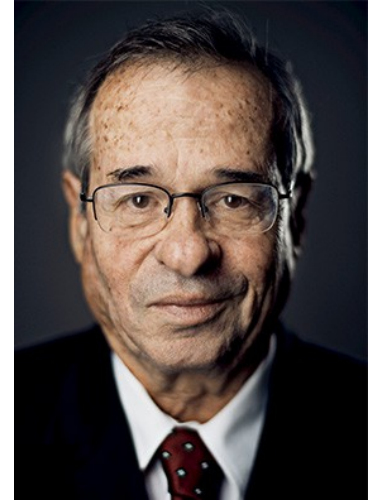
The Nobel Prize in Chemistry 2013



Martin Karplus



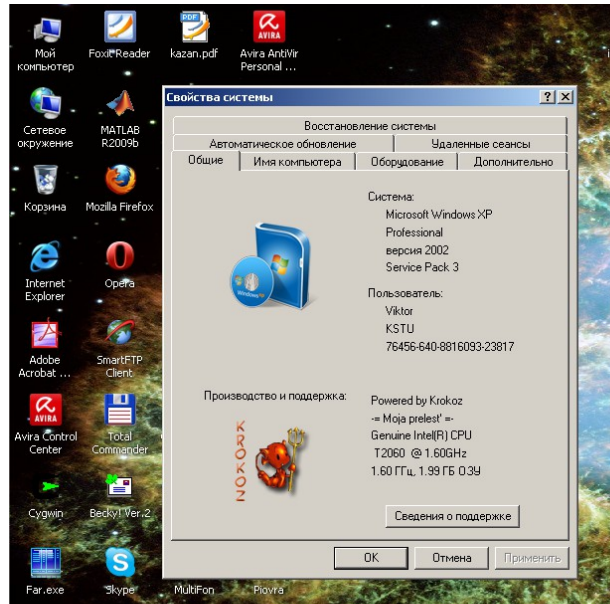
Michael Levitt



Arief Warshall

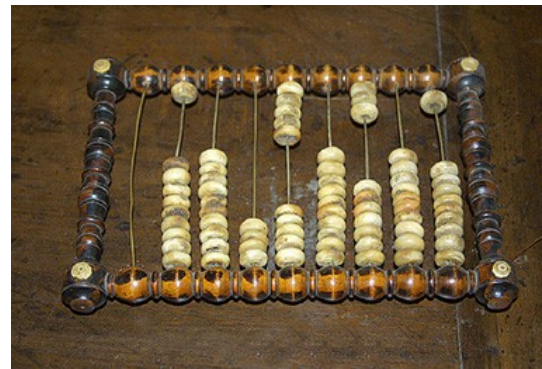
“for the development of multiscale models for complex chemical systems”.

Today



a laptop
(network)

Yesterday



The day
before
yesterday



Tomorrow ?
The day after tomorrow ?

EC-1033 RAM - 0.5M, $2 \cdot 10^2$ kHz.
EC-1045 RAM- 1M, $8 \cdot 10^2$ kHz.
Square – 200 m²

What can we get from
quantum chemical modelling ?

```
graph TD; A[What can we get from quantum chemical modelling ?] --> B[ET free energy]; A --> C[optimized geometry]; A --> D[charge distribution]; A --> E[wave functions (molecular orbitals)];
```

ET free energy

optimized geometry

charge distribution

**wave functions
(molecular orbitals)**

What can we get from molecular dynamics simulations ?

```
graph TD; A[What can we get from molecular dynamics simulations ?] --> B[work terms (Potential of Mean Force)]; A --> C[solvent reorganization energy]; A --> D[characteristic relaxation times of solvent];
```

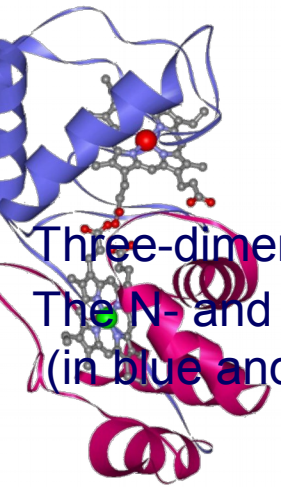
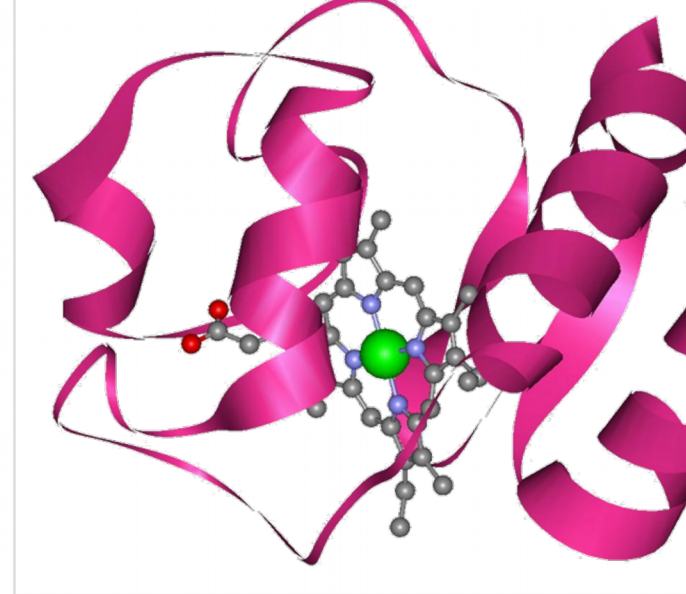
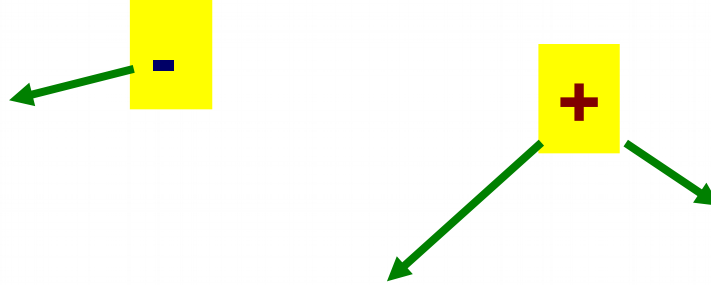
**work terms
(Potential of
Mean Force)**

**solvent
reorganization energy**

**characteristic relaxation
times of solvent**

Некоторые общие проблемы молекулярного моделирования редокс - процессов

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

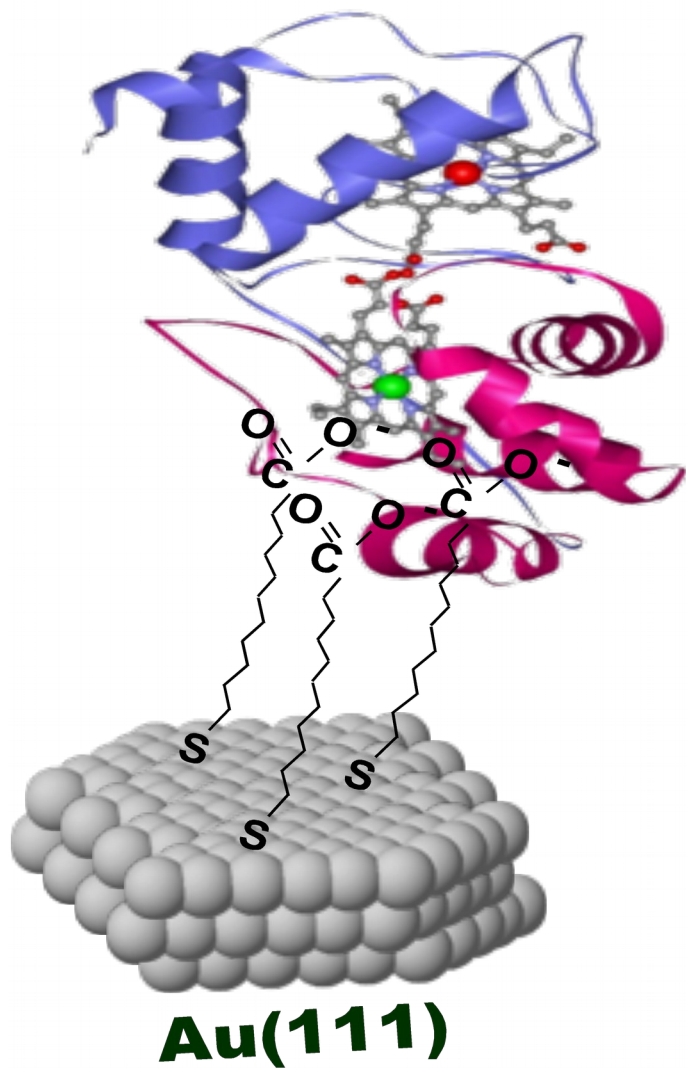


Three-dimensional structure of *P. stutzeri* cyt c₄.
The N- and C-terminal domains
(in blue and red, respectively)

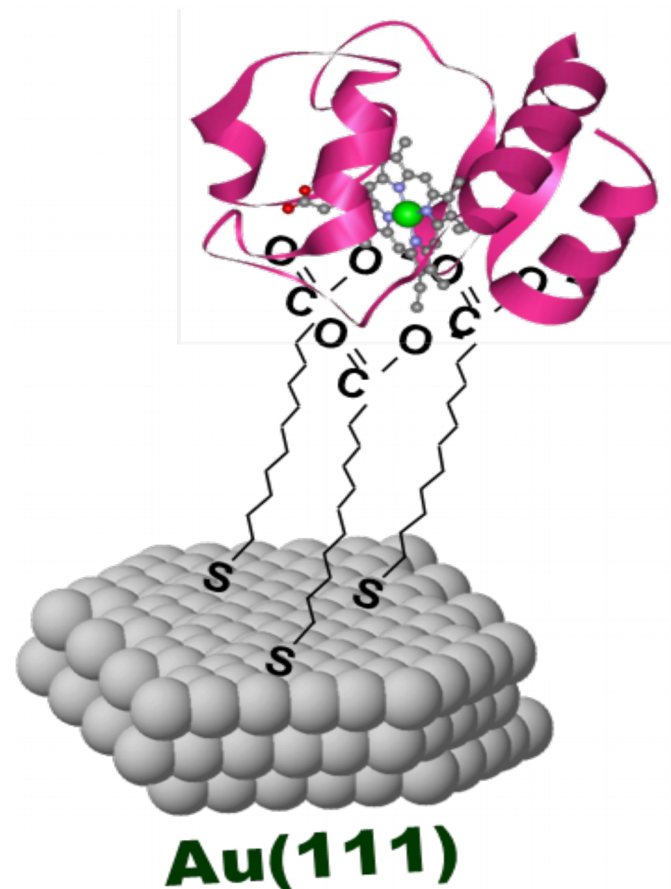
Three-dimensional
structure of horse
heart cyt c



a test tube with cyt c₄



Orientation of cyt c_4 via the positive C-terminal adjacent to the electrode surface



Immobilization of single-heme horse heart cyt c

It is reasonable to employ the perturbation theory for large molecular systems

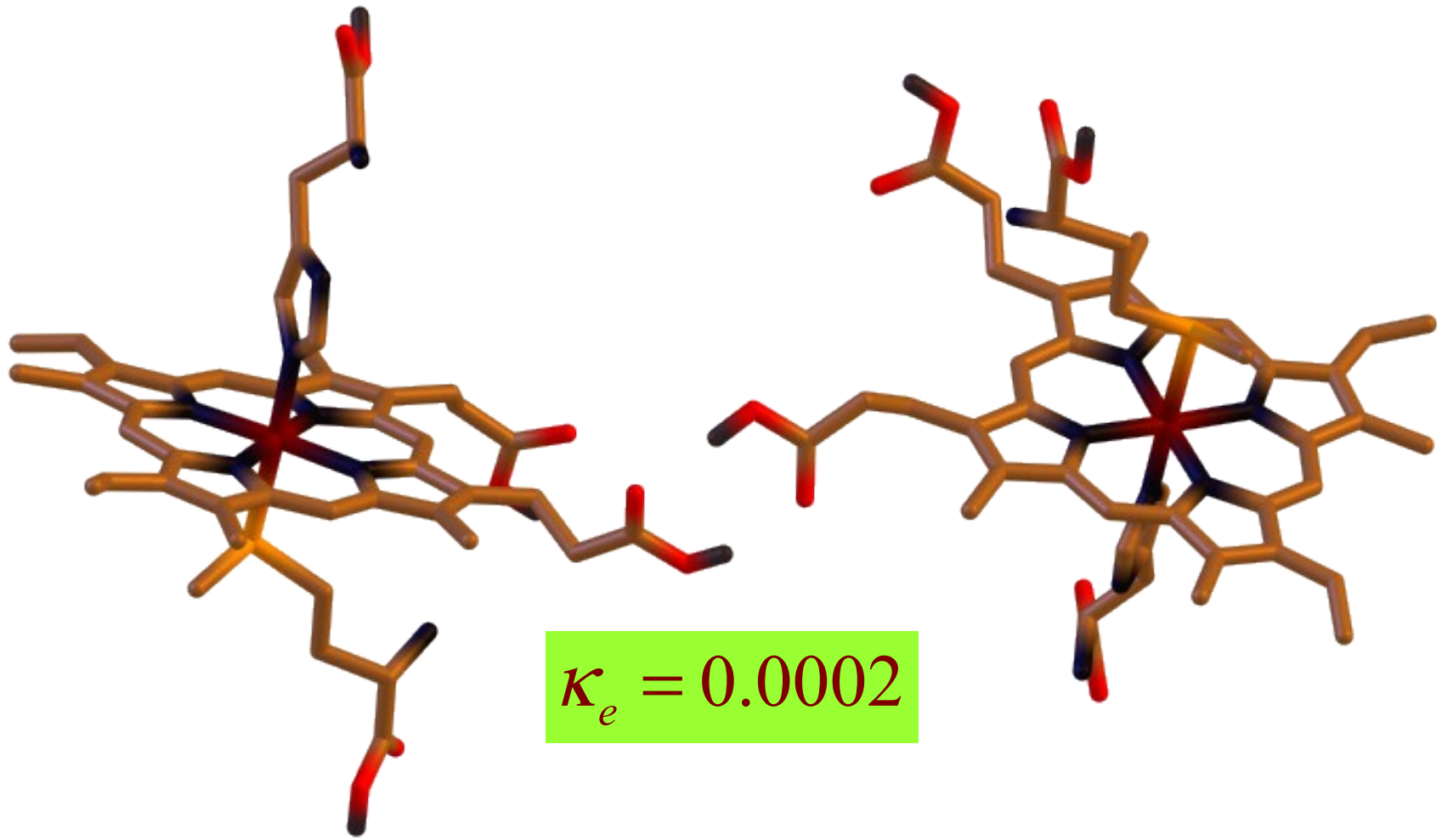
$$\frac{\Delta E_e}{2} \approx \int \Psi_i \hat{V} \Psi_f dV - \int \Psi_i \hat{V} \Psi_i dV \times \int \Psi_i \Psi_f dV$$

Perturbation (molecular electrostatic potential)

$$V(\mathbf{r}) = -\sum_i \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} + \sum_j \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2 d\Omega'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}$$

$$V(\mathbf{r}) \approx \sum_i \frac{q_i^*}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|}$$

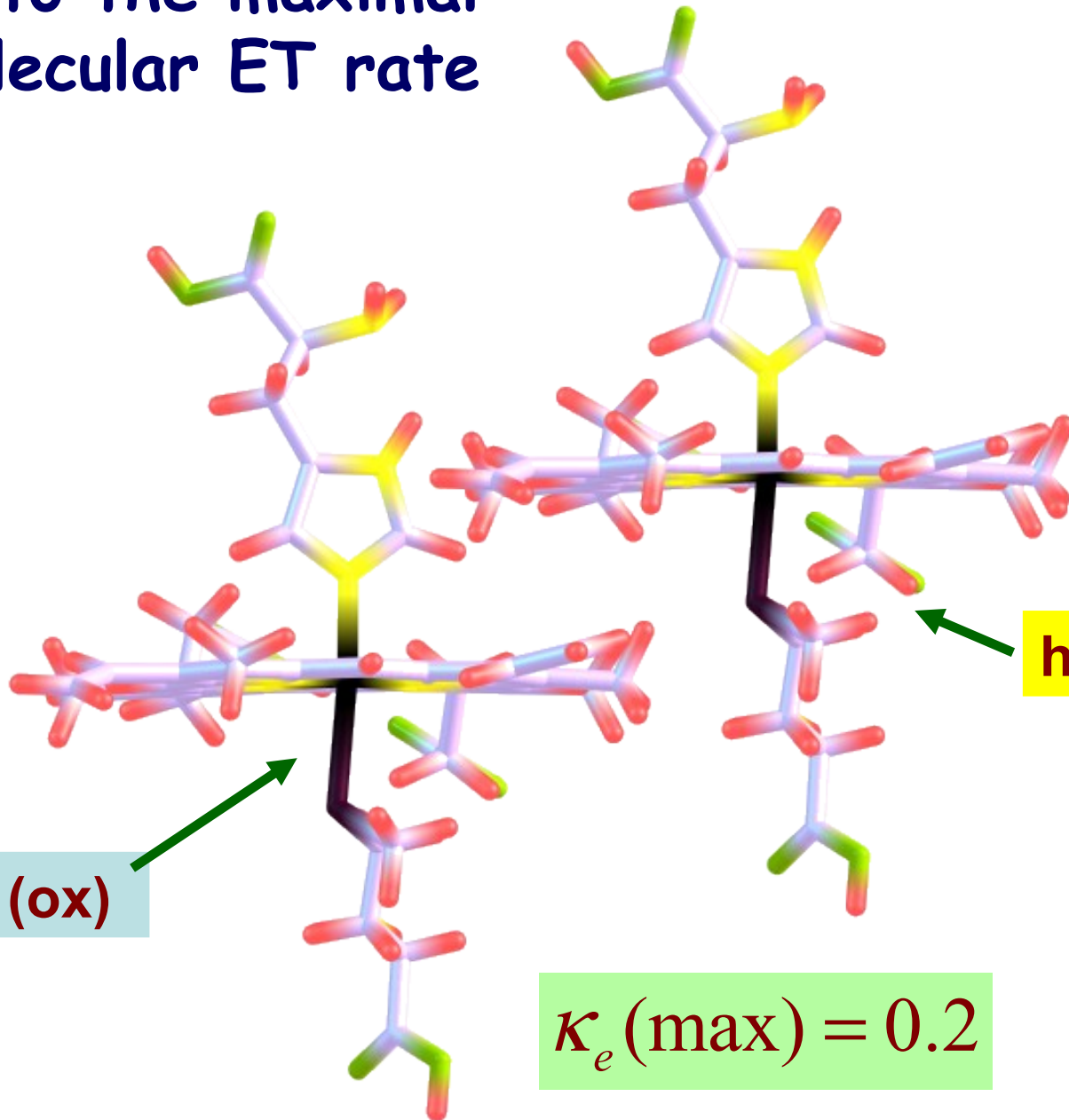
ChelpG atomic charges



$$\kappa_e = 0.0002$$

Orientation which mimics the disposition of
cyt c_4 heme groups in crystal

Orientation of the cyt c_4 heme groups leading to the maximal intramolecular ET rate



Chiral effect in electron transfer reactions

Experimental data

J.T. Ficke et al.
Inorg. Chem.
30 (1991) 4282-4285

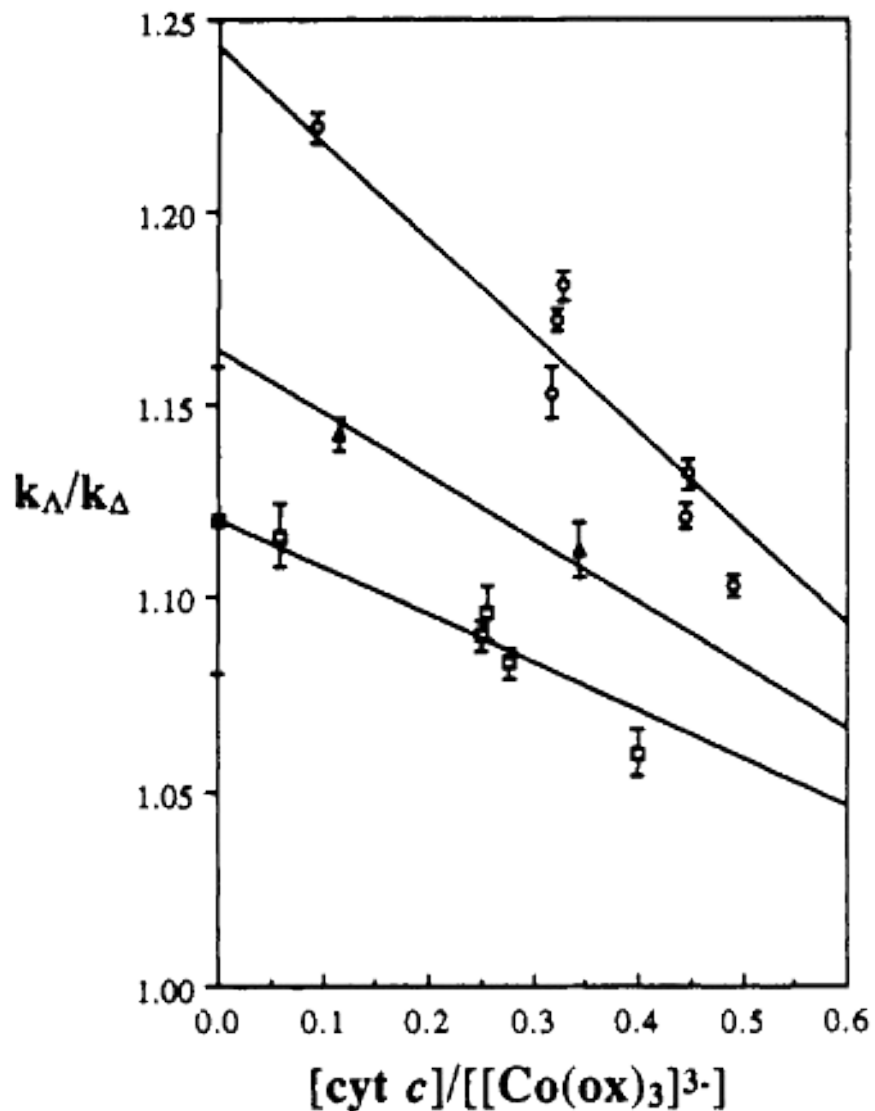
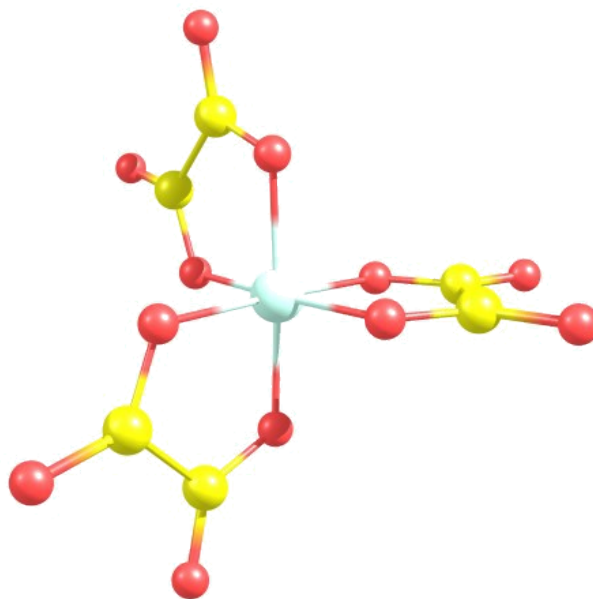


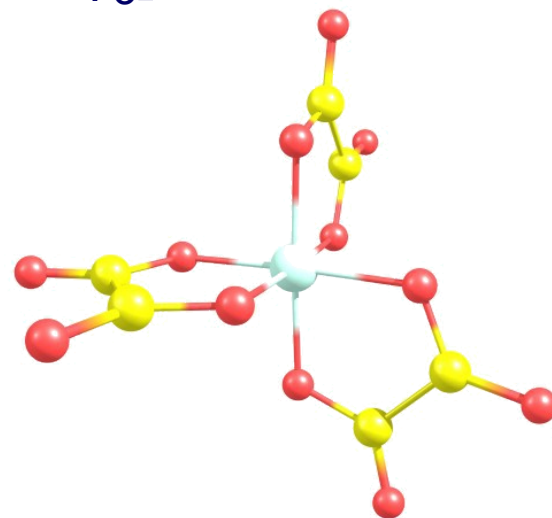
Figure 1. Plot of k_A/k_D determined from product analysis experiments against $[\text{cyt } c]/[[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}]$ for the reduction of $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ by cytochrome *c* at ionic strength 0.10 M (circles), 0.25 M (triangles), and 0.50 M (squares). The value obtained from the kinetic experiment is shown at the intercept of the 0.50 M data.

$\text{cyt } c / [\text{Co}(\text{oxal})_3]^{3-}$

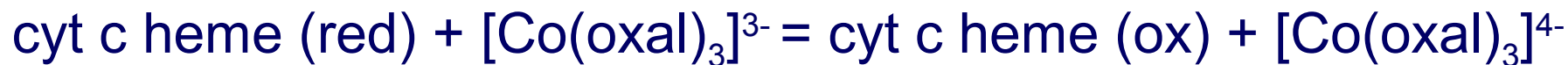
Three-dimensional structure of horse heart cyt c



Δ -isomer



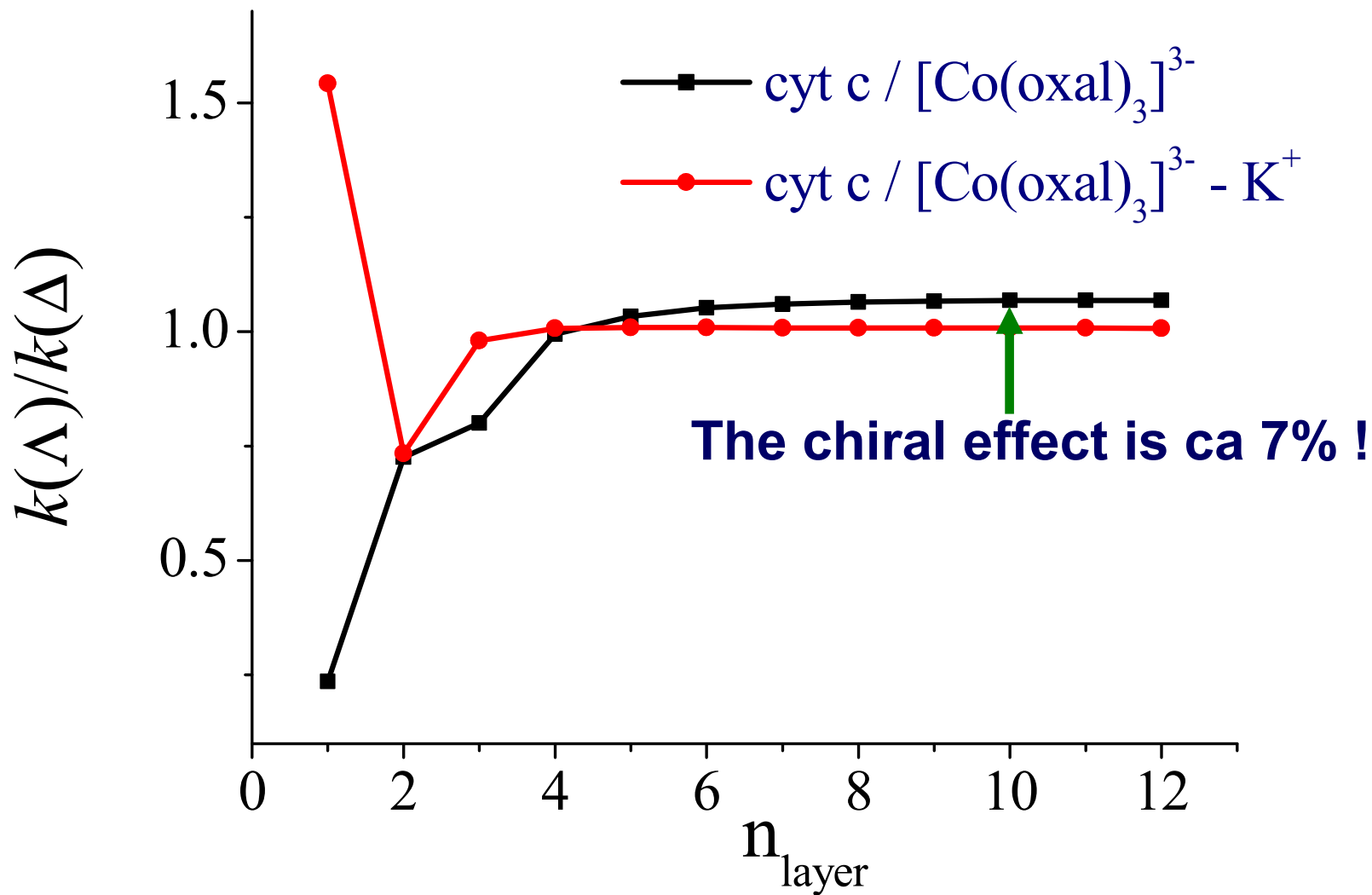
Λ -isomer



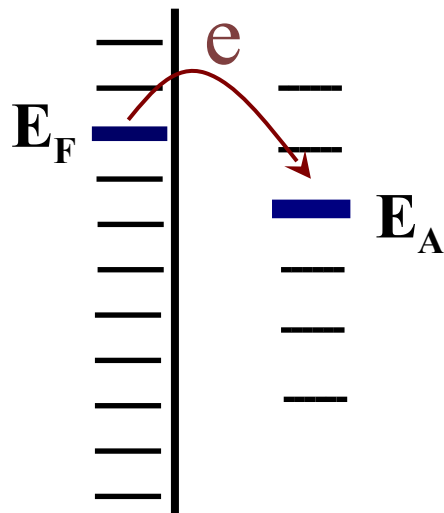
$\text{cyt c}^{\text{ox/red}} \quad E_0 = 0.265 \text{ V}$

$[\text{Co}(\text{oxal})_3]^{3-/4-} \quad E_0 = 0.6 \text{ V}$

Ratio of the rate constants
(averaging over spherical volume)



Корреляционная функция растворителя



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

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

$$Q(\tau) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega\tau) \left[\frac{1}{\varepsilon(\omega)} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right] \frac{d\omega}{\omega}$$

S. Mukamel et al.

стат. диэл. константа

диэлектрический спектр

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.

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):

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

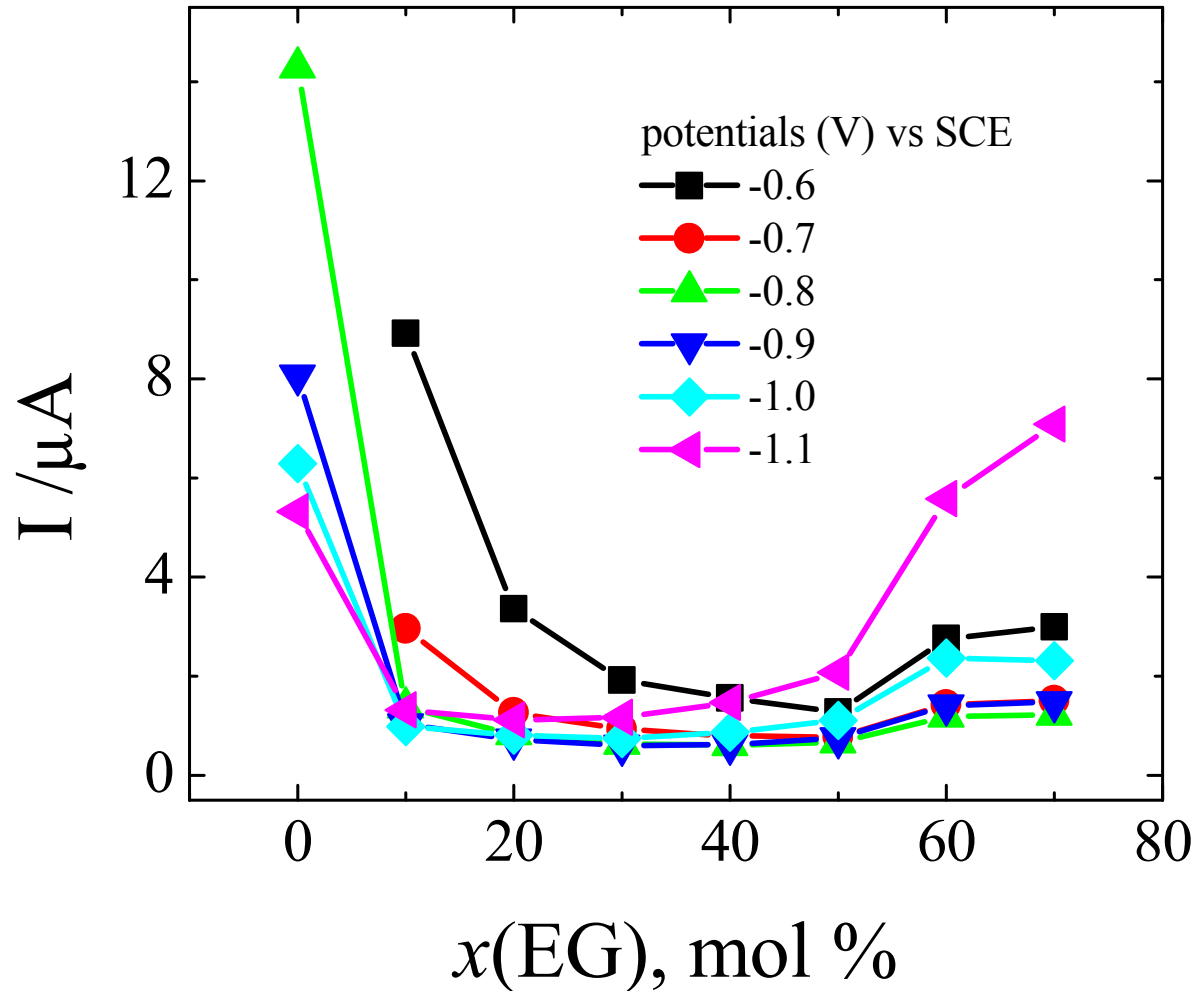
реагент

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

продукт

Электрохимическое восстановление $S_2O_8^{2-}$ из смесей вода-EG $S_2O_8^{2-} + e = SO_4^{2-} + SO_4^-$

Экспериментальные данные: current vs EG content



Броуновская молекулярная динамика

Уравнения для координат растворителя r

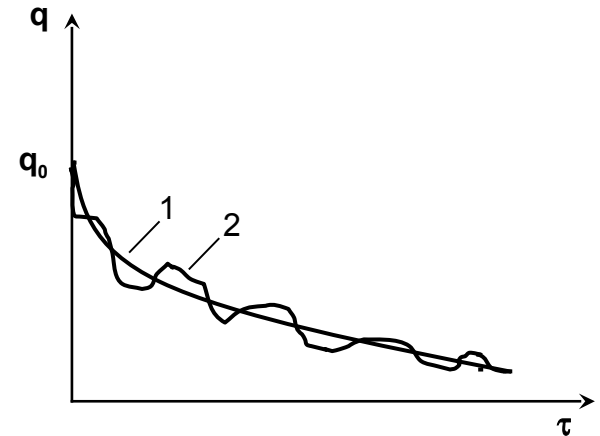
$$\frac{\partial q_i}{\partial \tau} = -\frac{1}{2\lambda_s^i \tau_L^i} \frac{\partial U(q; r)}{\partial q_i} + F_{rand}^i(\tau)$$

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

τ_L^i - соответствующее время релаксации;

$U(q; r)$ - поверхность свободной энергии реакции;

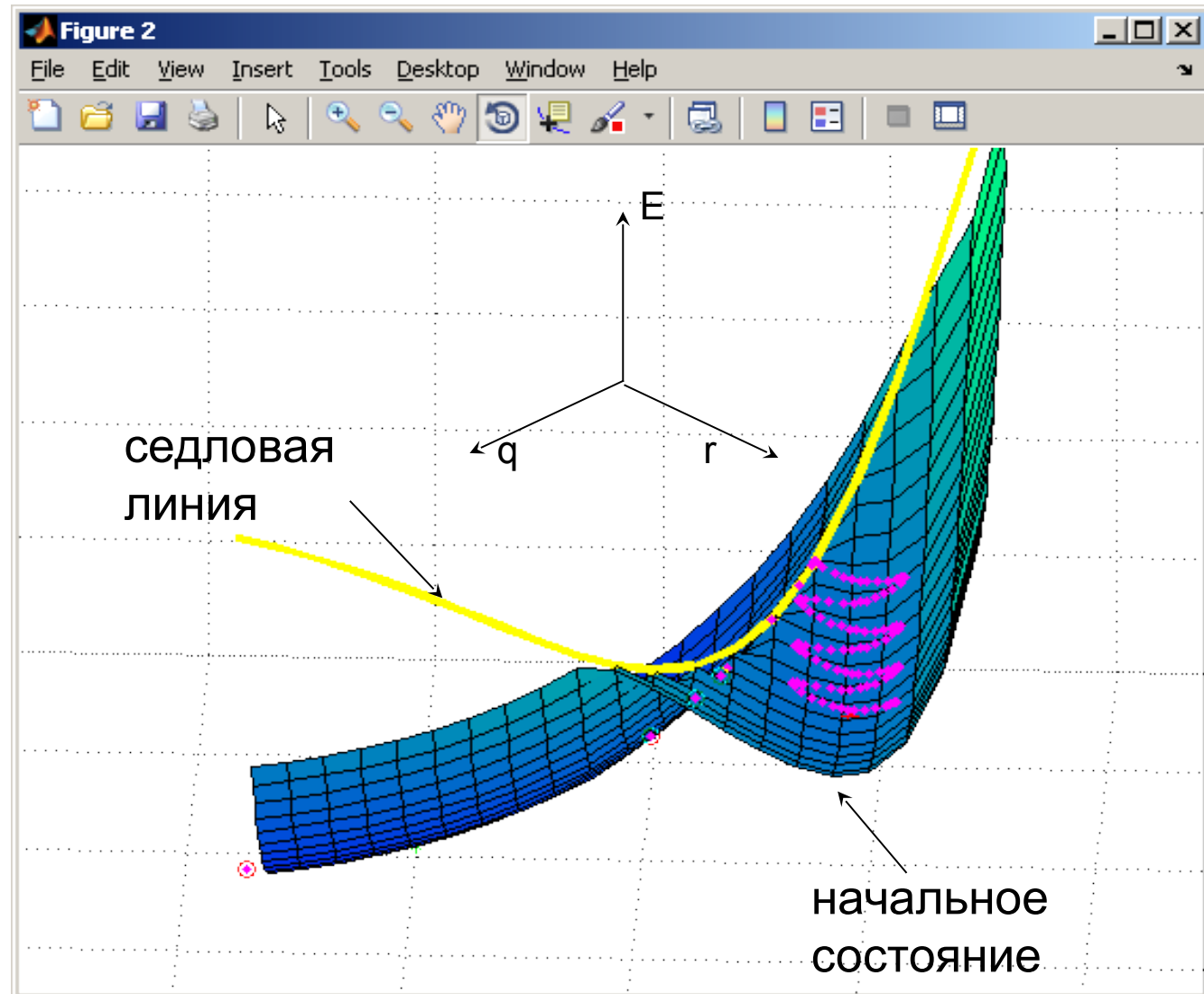
$F_{rand}^i(\tau)$ - случайная сила



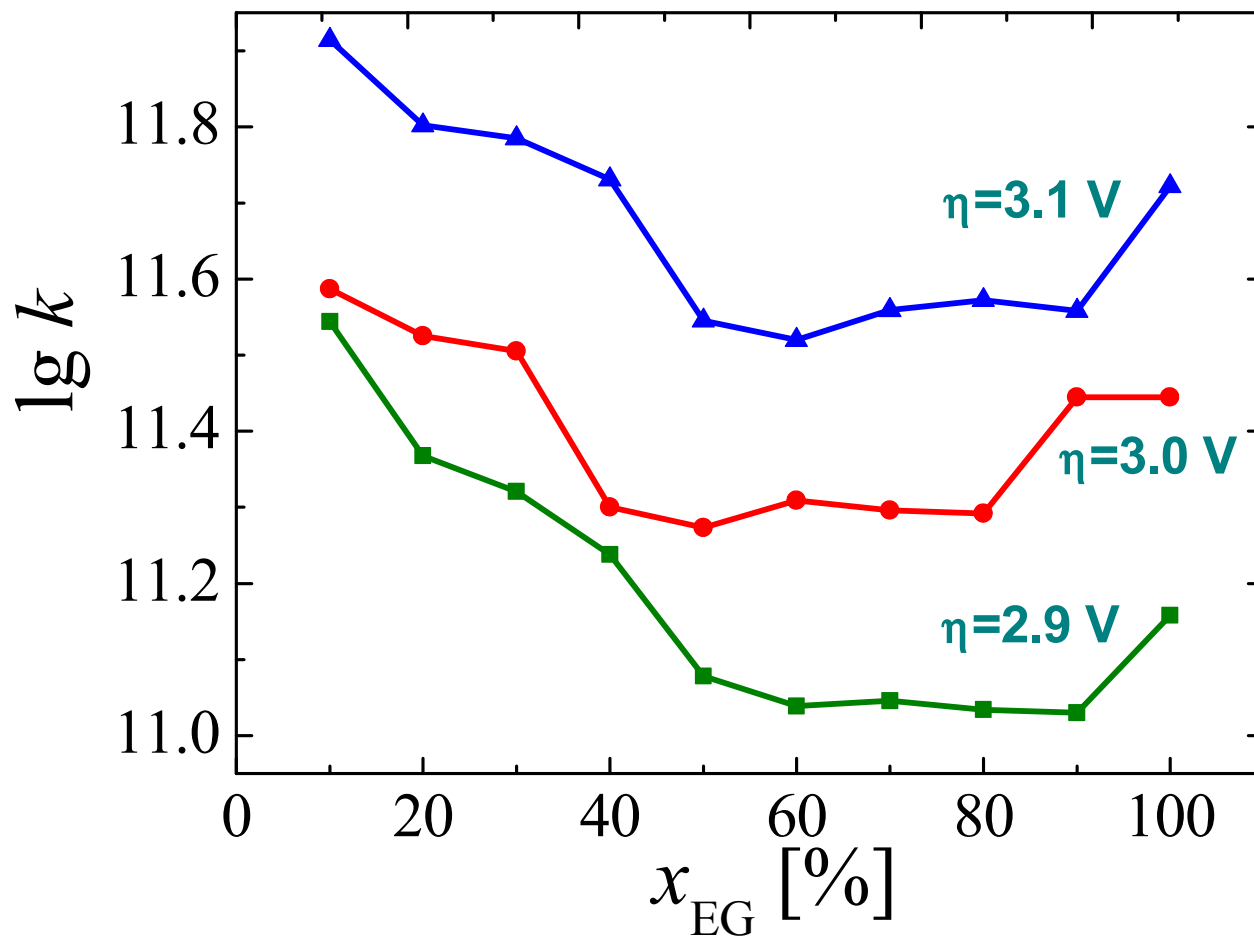
Уравнение для внутримолекулярной координаты r :

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

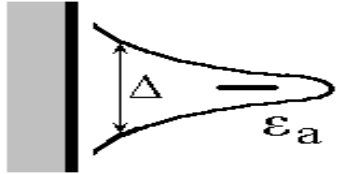
Трёхмерное сечение пятимерной поверхности свободной энергии реакции



Результаты модельных расчётов



Модель Андерсона-Ньюнса для реакций переноса электрона (приближение узкой зоны)

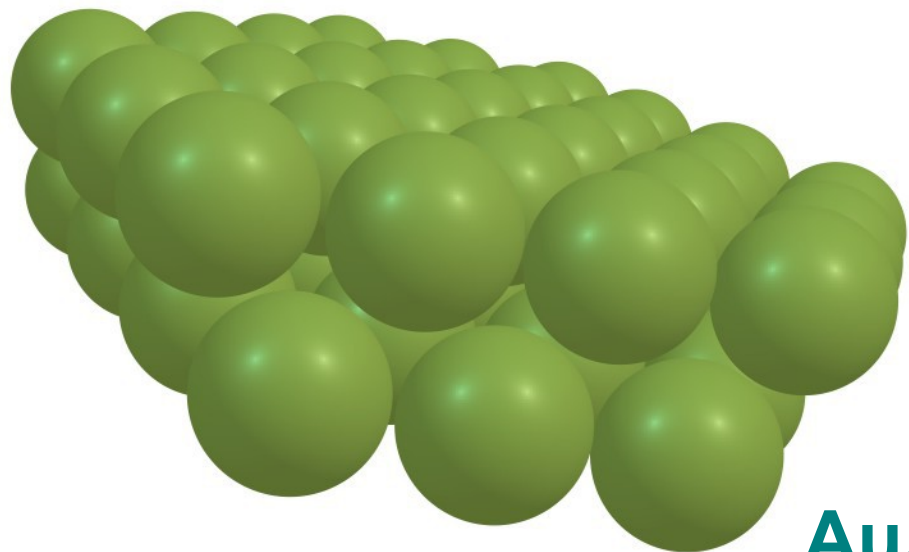


$$E(q, q_{in}) = \lambda q^2 + U_i(q_{in}) + \int_{U_0}^0 \varepsilon \rho_a(\varepsilon) d\varepsilon$$

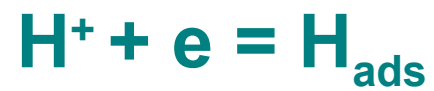
$$\rho_a(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(\varepsilon)}{(\varepsilon - \varepsilon_a - \Lambda(\varepsilon))^2 + \Delta(\varepsilon)^2}$$

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

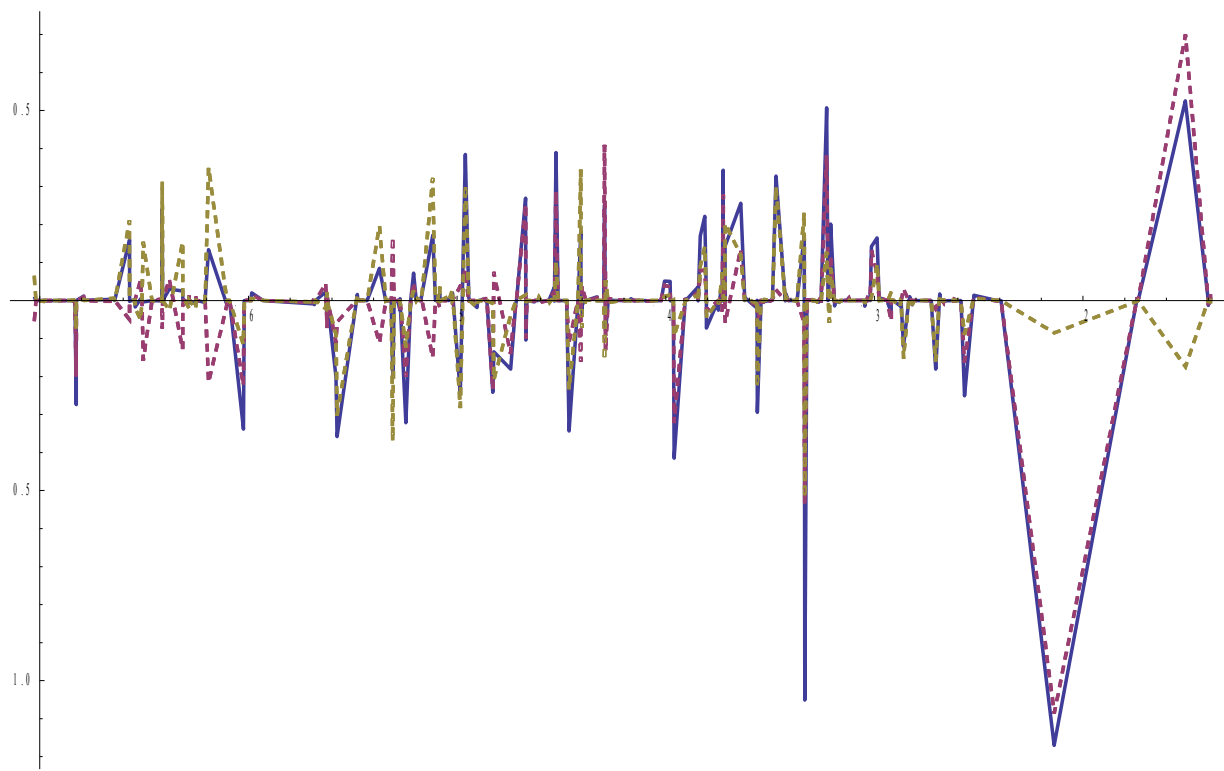
$$\Delta(\varepsilon) = \pi \sum_k |V_{ak}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \quad \Lambda(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta(\varepsilon')}{\varepsilon - \varepsilon'} d\varepsilon'$$



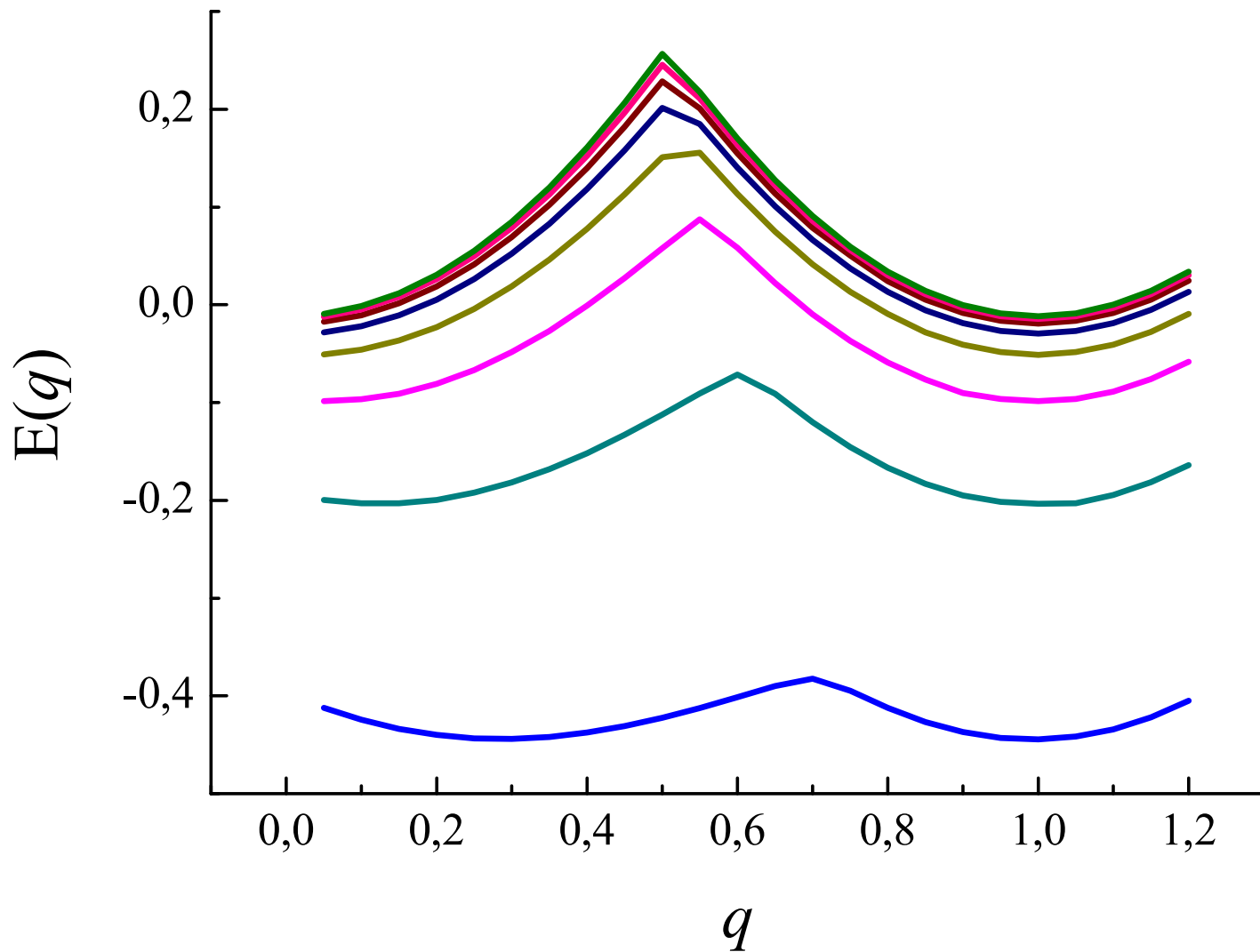
Au_{54}



$\text{Au}(111)$



$V_{if}(\epsilon)$



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

**Спиновая версия модели Ньюнса-Андерсона
в приближении Хартри-Фока
(приближение широкой зоны)**

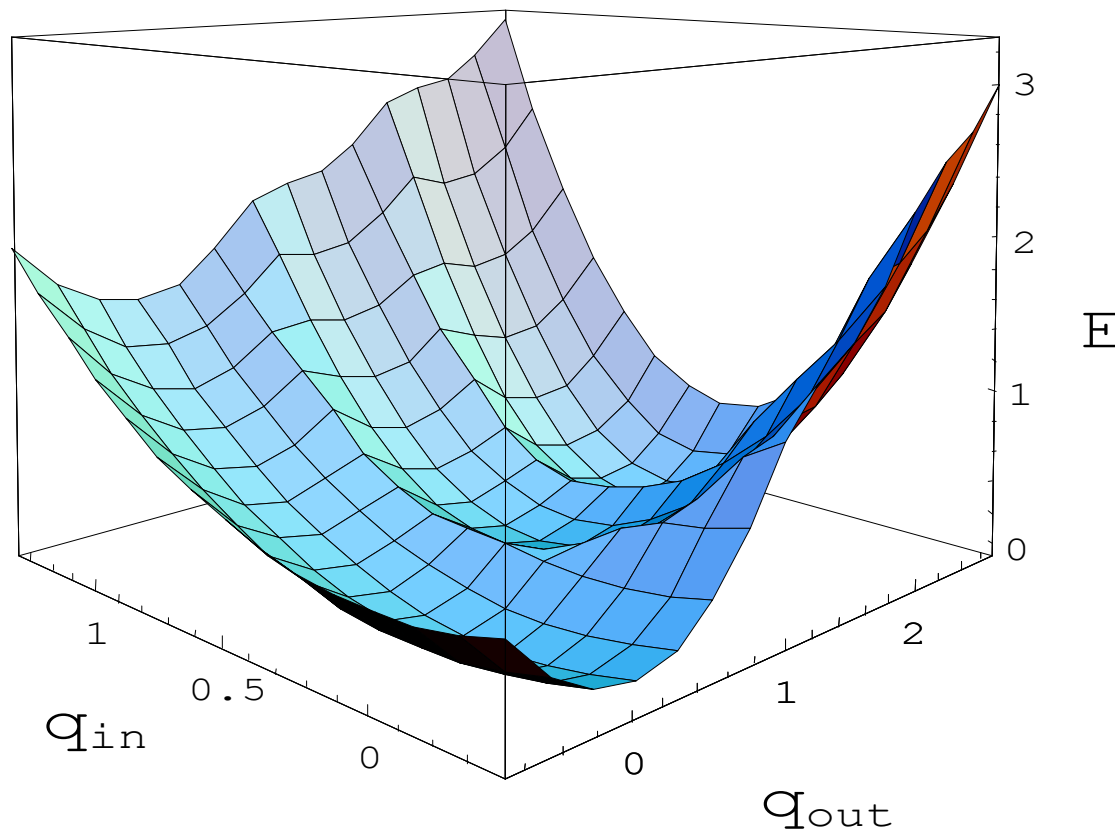
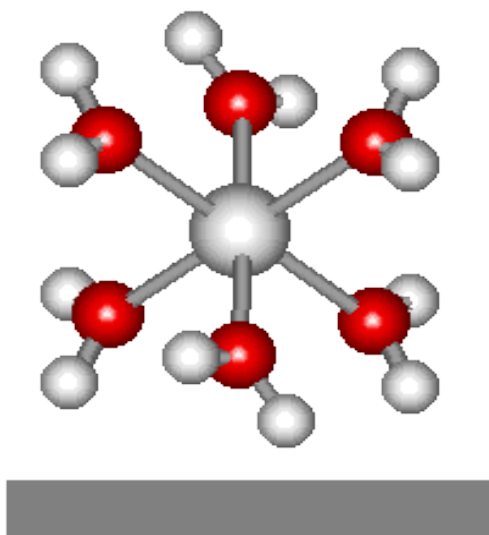
$$\varepsilon_a^\sigma = 2\lambda_s q + y_{-\sigma} U^* + \varepsilon_0 \qquad \varepsilon_a^{-\sigma} = 2\lambda_s q + y_\sigma U^* + \varepsilon_0$$

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

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

$$E(y_\sigma, y_{-\sigma}, q) = \sum_\sigma \left\{ \tilde{\varepsilon}_{a\sigma} y_\sigma + \frac{\Delta}{2\pi} \ln \frac{\tilde{\varepsilon}_{a\sigma}^2 + \Delta^2}{(\tilde{\varepsilon}_{a\sigma} - U_c)^2 + \Delta^2} \right\} - U y_\sigma y_{-\sigma} + \lambda_s q^2,$$

Стадийный перенос двух электронов



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

Достоинства модели Ньюнса-Андерсона при описании гетерогенных реакций переноса

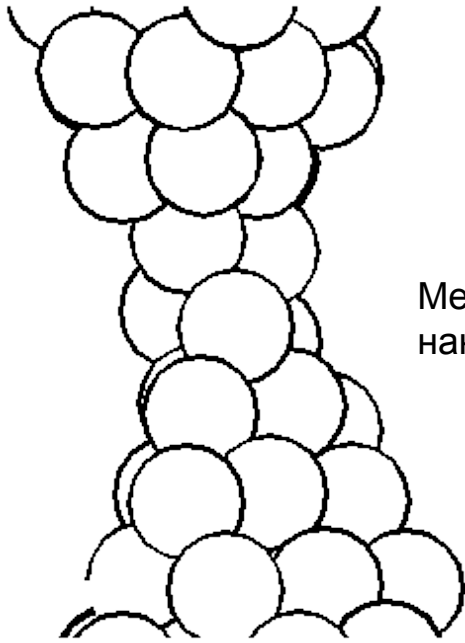
электрона:

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

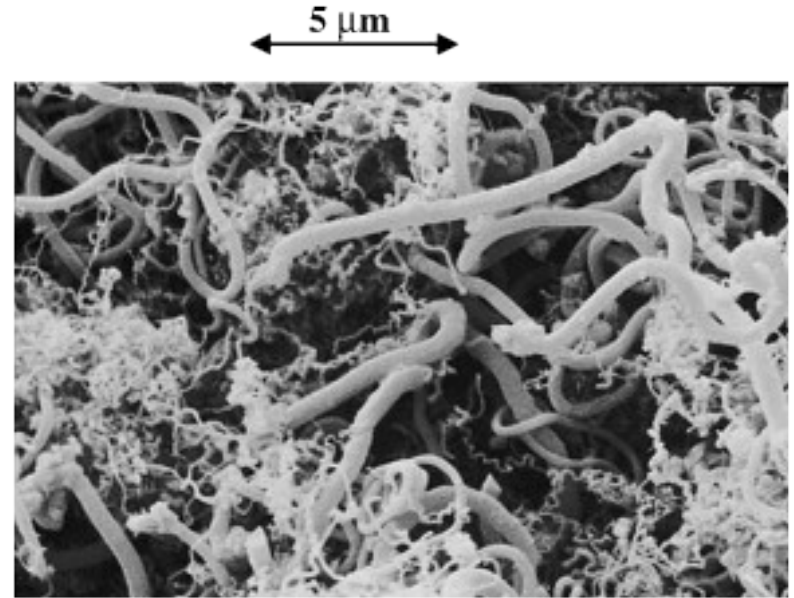
Недостатки:

- 1) Реагента характеризуется одной молекулярной орбиталью.
- 2) Не учитывается электронная корреляция.
- 3) Не учитывается отталкивание ядер.

Наноразмерные эффекты

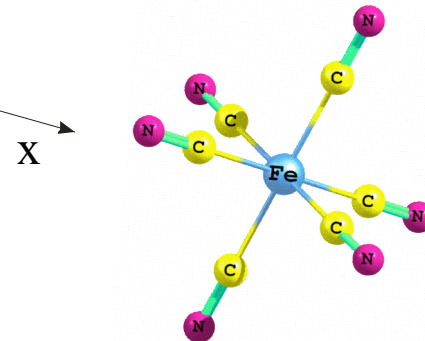
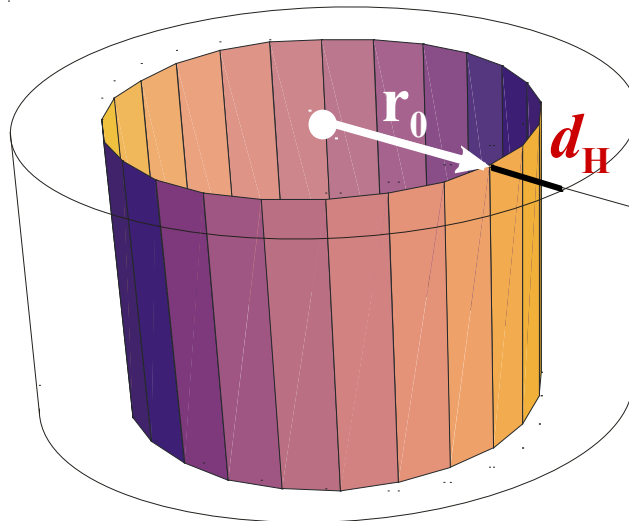


Металлическая нанопроволока

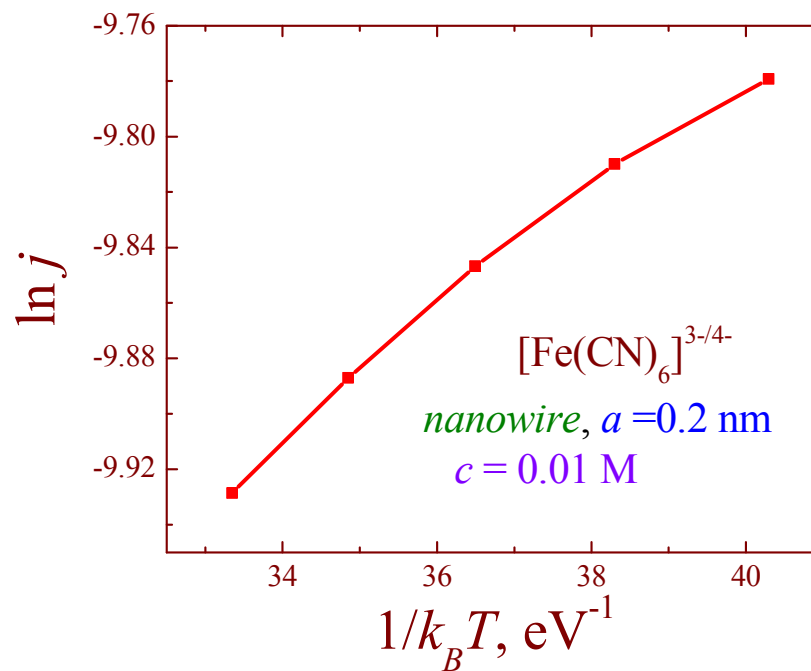
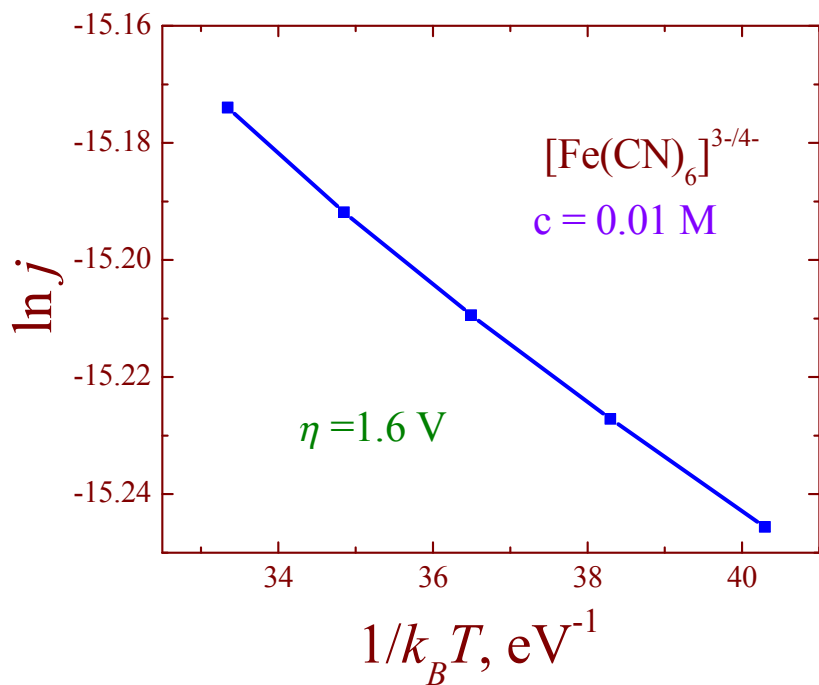


Изображение массива углеродных нанотрубок, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа.

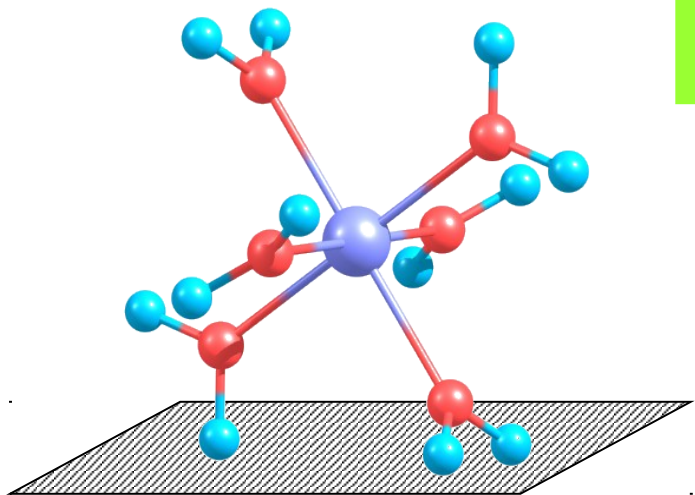
Модельный проводящий цилиндр



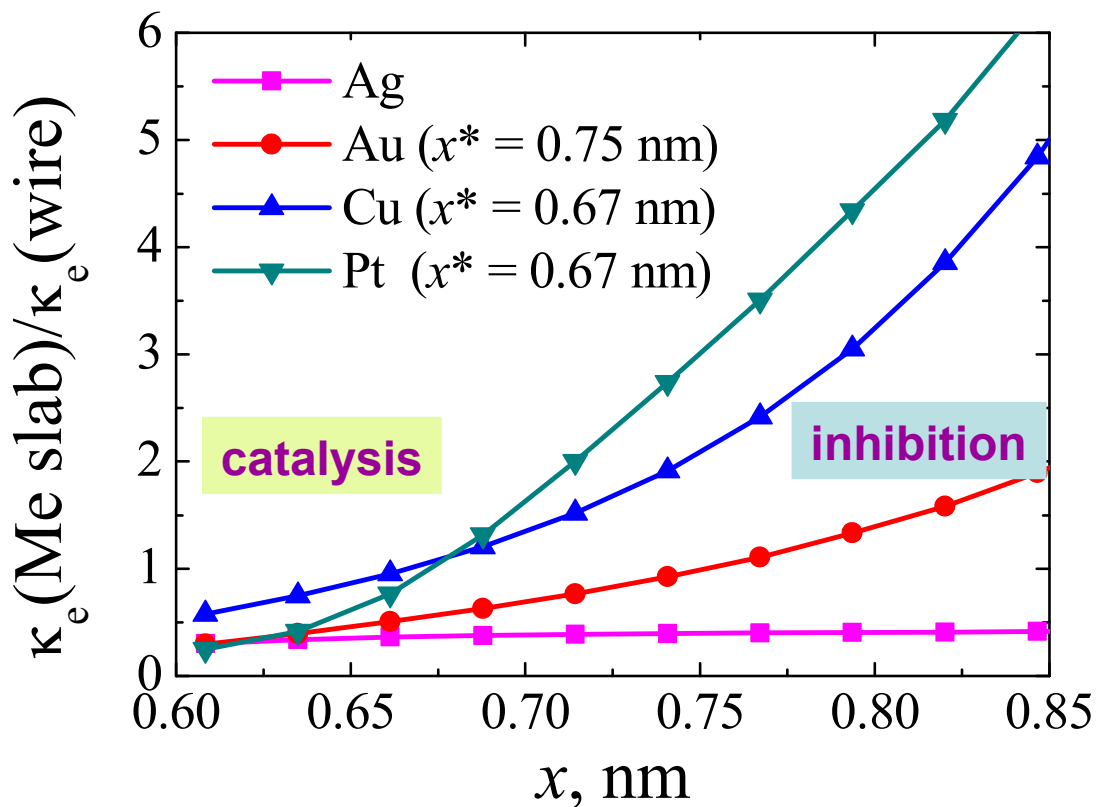
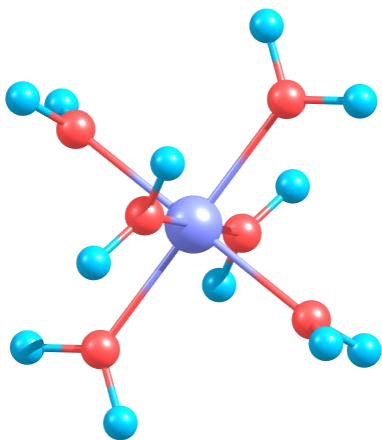
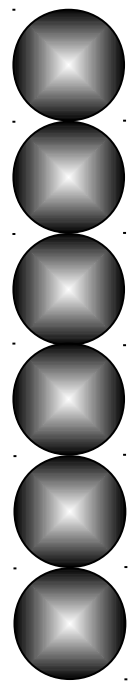
В кинетике электрохимических редокс-процессов важную роль играет температурная зависимость константы скорости. На графиках приведены аррениусовские зависимости, построенные для восстановления ферроцианид-аниона на плоском электроде (слева) и на поверхности наноразмерно проводящего цилиндра (справа). Как видно, результаты качественно различаются: Для плоского электрода рост температуры приводит к росту скорости реакции. В случае наноразмерного электрода наоборот, повышение температуры вызывает снижение скорости процесса. Это вызвано тем, что с ростом температуры усиливается электростатическое отталкивание аниона от поверхности электрода и для наноцилиндра данный эффект превышает обычный (аррениусовский) рост скорости процесса с увеличением $k_B T$.



Electron transfer in nanoscale



Me(111) vs monoatomic wires
Fe(III)/Fe(II)



Эти результаты объясняются различным поведением электронной плотности для поверхности Me(111) и моноатомных проволок. При малых расстояниях электронная плотность для проволок принимает большие значения по сравнению с Me(111), а на больших, наоборот, затухает сильнее (см. график слева). Точка пересечения на графике примерно соответствует границе между участками «катализа» и «ингибирования». Для подтверждения этого вывода на графике справа приведены квадраты резонансного интеграла, рассчитанные переноса электрона на протон с Au(111) и соответствующей проволоки моноатомного размера. Как видно, качественно данные зависимости повторяют поведение профилей электронной плотности (график слева).

