

Проблемы экспериментальной проверки результатов молекулярного моделирования: как двигаться навстречу?

Врожденные слабости interfacial electrochemistry:

- **«многокомпонентность» и пространственная неоднородность систем, даже «простейших»;**
- **непреодолимое несоответствие пределам применимости теоретических соотношений;**
- **многофакторность и сопряженные эффекты разных факторов;**
- **ограниченная совместимость с независимыми инструментальными методами.**

Заглянем за interface?

И вернемся обратно...

Что делать:

- *начинать с возможных моделей реакционного слоя;*
- *варьировать все, что можно, и как можно шире;*
- *при выборе системы опираться только на яркие качественные эффекты,*
!! по возможности с переменной знака;
- *поскольку такие эффекты довольно редки, то ориентироваться на «дифференциальные» экспериментальные данные,*
- *учиться на всех возможных ошибках.*

Кинетика элементарного акта переноса электрона

Эксперимент, 1995-.....

М.И.Борзенко

З.В.Кузьминова

И.В.Побелов

М.Ю.Русанова

Н.В.Титова

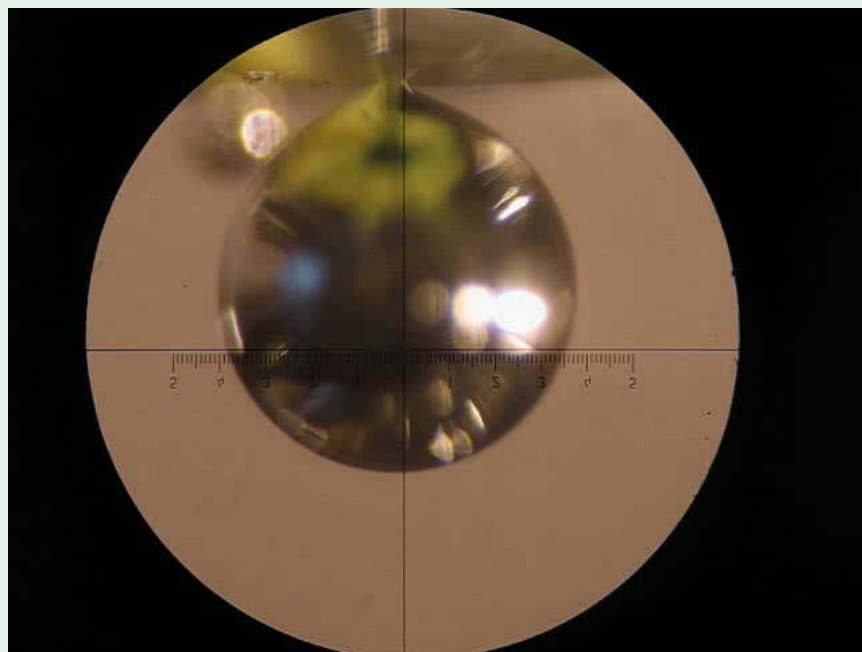
П.А.Загребин

В.А.Никитина

В.К.Лауринавичюте

М.А.Пешкова (СПбГУ)

М.Л.Хрущева

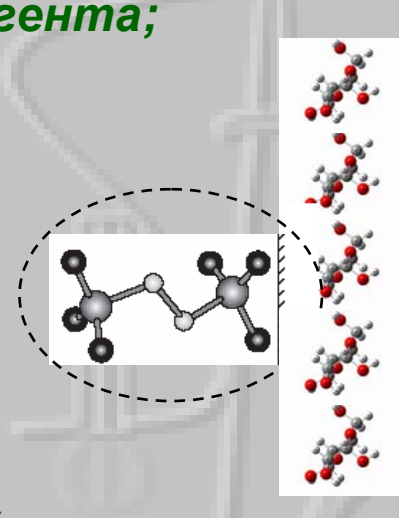
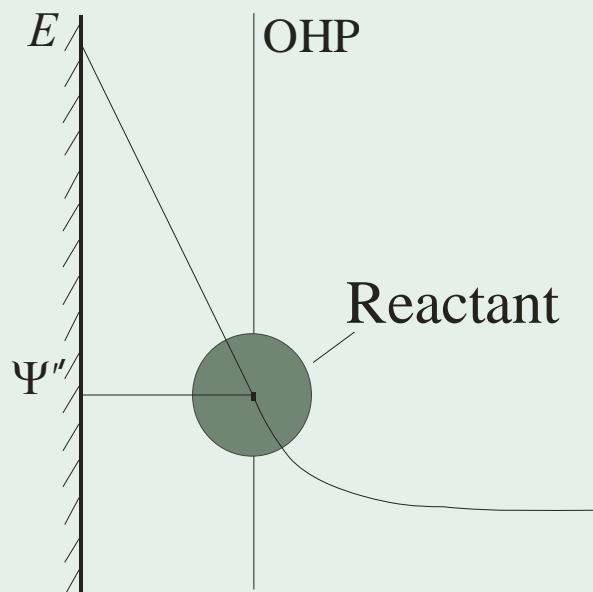


R.Buchner (Regensburg Univ)

W.R.Fawcett (Univ. california, Davis)

Что приходится делать:

- *начинать с возможных моделей реакционного слоя....*
- *адсорбированный растворитель («толщина плотной части двойного слоя»);*
- *расстояние максимального приближения реагента;*
- *ассоциация реагента с противоионами:*
 - *в объеме раствора;*
 - *в реакционном слое.*



В серии растворителей:

- *изменения сольватной оболочки;*
- *(в смешанных) селективная сольватация;*
- *изменение строения плотного слоя*
- *изменение «всей электростатики».*

Измеряются прямо: ток I (смешанный), потенциал E

Управляемо варьируются: концентрация электролита фона (c), температура

Контролируемо (но, увы, не управляемо) варьируются:

- диэлектрический спектр растворителя
 - молекулярно-орбитальное строение реагента
- ←————→ **ВЯЗКОСТЬ**

Неизбежно изменяется: заряд электрода σ , заряд/состав/размер реагента

«Поправки» к I : концентрационная поляризация; электростатика, адсорбция

«Натяжки»: переход от E к η , эффективные макроскопические свойства слоя адсорбированного вязкообразователя; единственно доступная модель диффузного слоя (при фактическом отсутствии модели плотного слоя!)

Моделируется: константа скорости переноса электрона k при постоянном перенапряжении η ,
причем в дебаевском растворителе
и при фиксированной концентрации реагента в реакционном слое

Нужны параметры, описывающие поверхность потенциальной энергии

Субъективный выбор

Выбор модельного реагента

- минимум электростатики

или

- широкий интервал перенапряжений?

(но это интервал высоких перенапряжений!)



Восстановление анионов

A. N. FRUMKIN, O. A. PETRY and N. V. NIKOLAEVA-FEDOROVICH
Institute of Electrochemistry, Academy of Sciences, Moscow State University, Moscow, U.S.S.R.

Electrochimica Acta. 1963. Vol. 8. pp. 177 to 192.

Выбор серии растворителей

**- преобладание динамического эффекта над статическим;
- менее выраженные изменения сольватной оболочки**

или

- минимум адсорбционных осложнений ?

Diabatic ET, поучительная история: Frumkin correction

Wasserstoffüberspannung und Struktur der Doppelschicht.

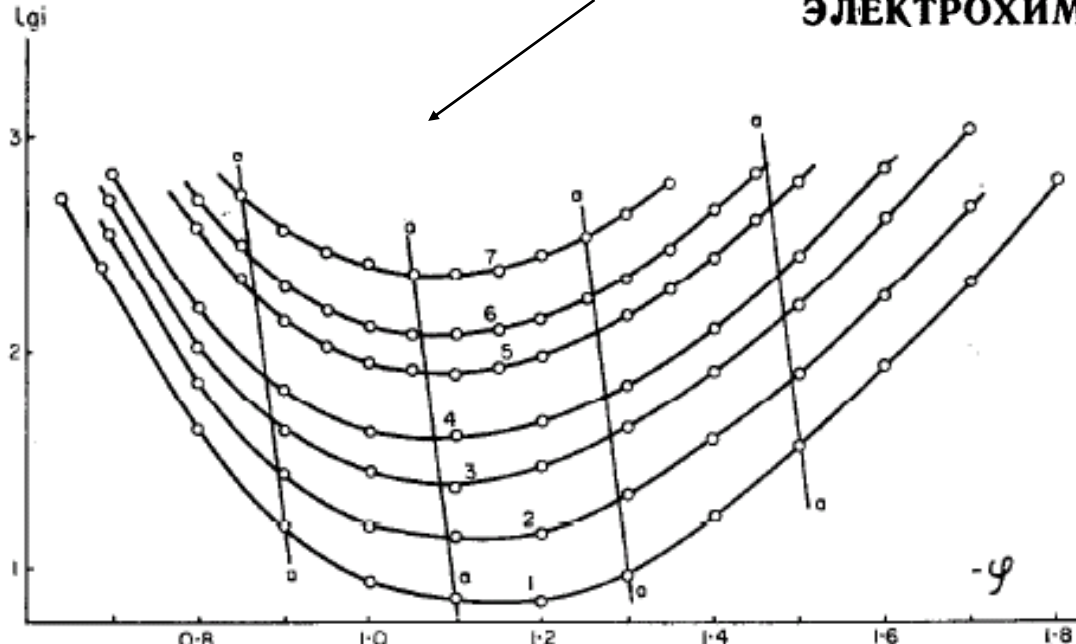
1932-33

Von
A. Frumkin.

Т. А. КРЮКОВА

1949

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРСУЛЬФАТА НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ
КАТОДЕ И ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ЗАРЯДОВ
ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА НА ПРОТЕКАНИЕ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

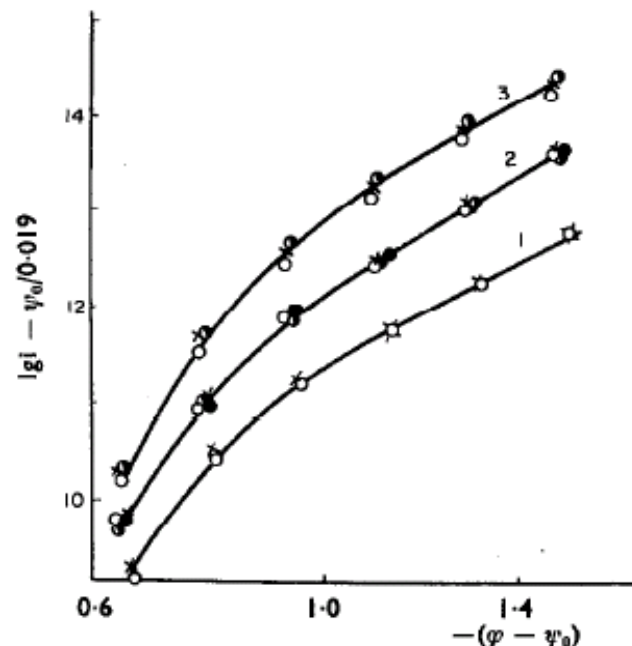


О.А.Петрий, канд. дисс. 1961

Казалось бы, все получалось замечательно...

Исправленные тафелевские зависимости прямо указывали на приближение к безактивационной области, и вдруг...

И вдруг вот такая сноска...



xx) Особенно неправдоподобно малым это значение кажется в свете теории, развитой Р.Р.Догонадзе и Ю.А.Чизмаджевым [168] согласно которой значение α при электровосстановлении $Fe(CN)_6^{3-}$ должно быть строго равным 0,50. С другой стороны, однако, представляло бы интерес рассмотрение вопроса о величинах α для процессов, в которых принимают участие сольватированные электроны. Существование таких электронов во многих растворителях в последнее время рассматривается весьма вероятным в работах по радиационной химии.

Что делать:

.....

- **учиться на всех возможных ошибках.**

Параметры

Энергия электрона,
отсчитанная от уровня Ферми

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

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

$$\frac{\omega_{эфф}}{2\pi} = \left(\frac{v_{вн}^2 \lambda_{вн} + v_{п}^2 \lambda_{п}}{\lambda_{\Pi}} \right)^{1/2}$$

$$\kappa_{эл} = \frac{2\pi}{\omega_{эфф}} \frac{4\pi^2}{h} H_{DA}^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda_{\Pi} kT} \right)^{1/2}$$

Р.Р.Догонадзе, А.М.Кузнецов, с 1959 в ИЭЛ АН

С α еще есть чем заняться

Симметричные термы

$$\alpha = \frac{1}{2} - \frac{F\eta}{2\lambda}$$



$$\alpha \approx 1 - n(\varepsilon^*)$$

Асимметрия внутрисферной реорганизации

$$v = \tilde{\lambda}_{in}/\bar{\lambda}_{in}$$

$$v \ll 1$$

$$\alpha \approx \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\tilde{\lambda}_{in}}{\lambda_s} \right) - \frac{F\eta}{2\lambda_s}$$

$$v \gg 1$$

$$\alpha \approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\tilde{\lambda}_{in}}{\lambda_s} \right) - \frac{F\eta}{2\lambda_s}$$

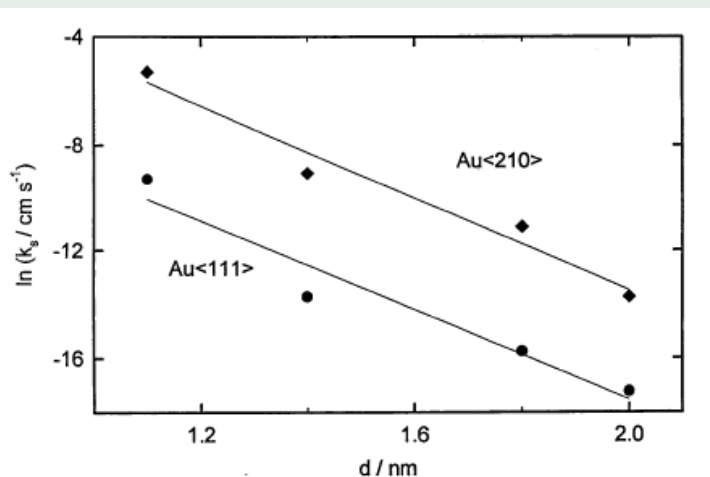
Разрыв связи

$$\alpha = \frac{1}{1 + ((\partial U_i / \partial r) / |\partial U_f / \partial r|)}_{r=r^*}$$

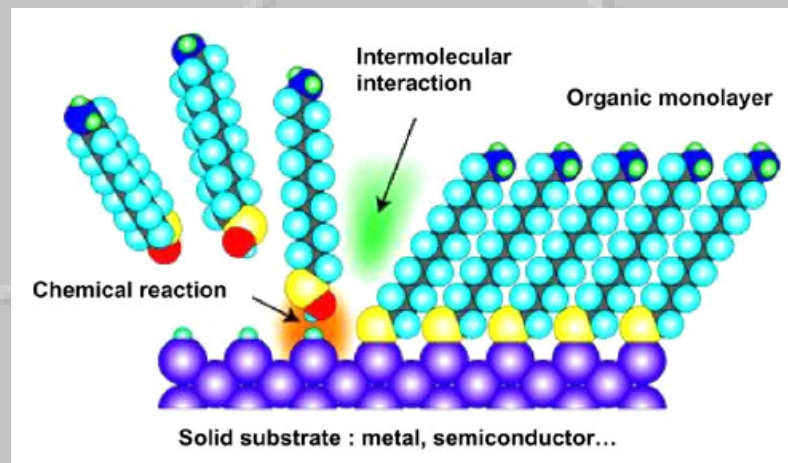
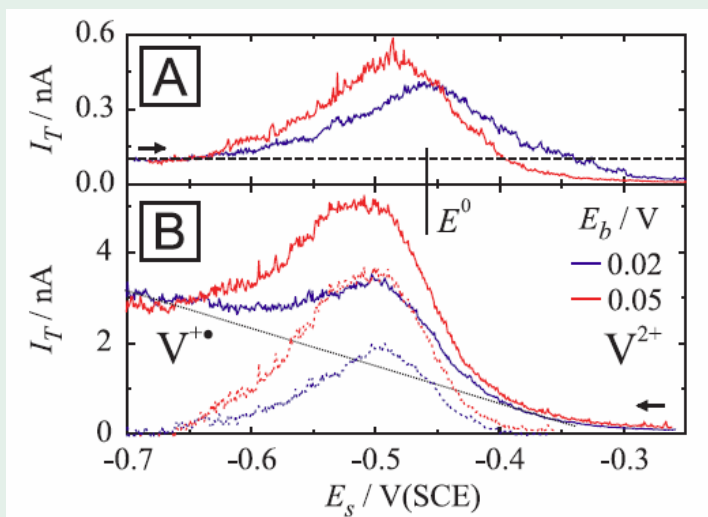
Может быть НЕ 0.5 при малых перенапряжениях

И еще хорошо бы усовершенствовать реакционный слой...

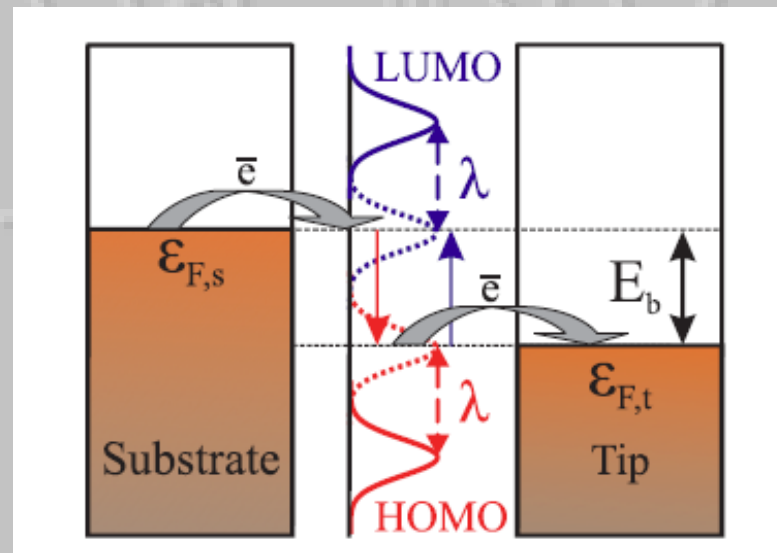
- устроить барьеры точно известной толщины



- или ограничиться одной молекулой реагента...



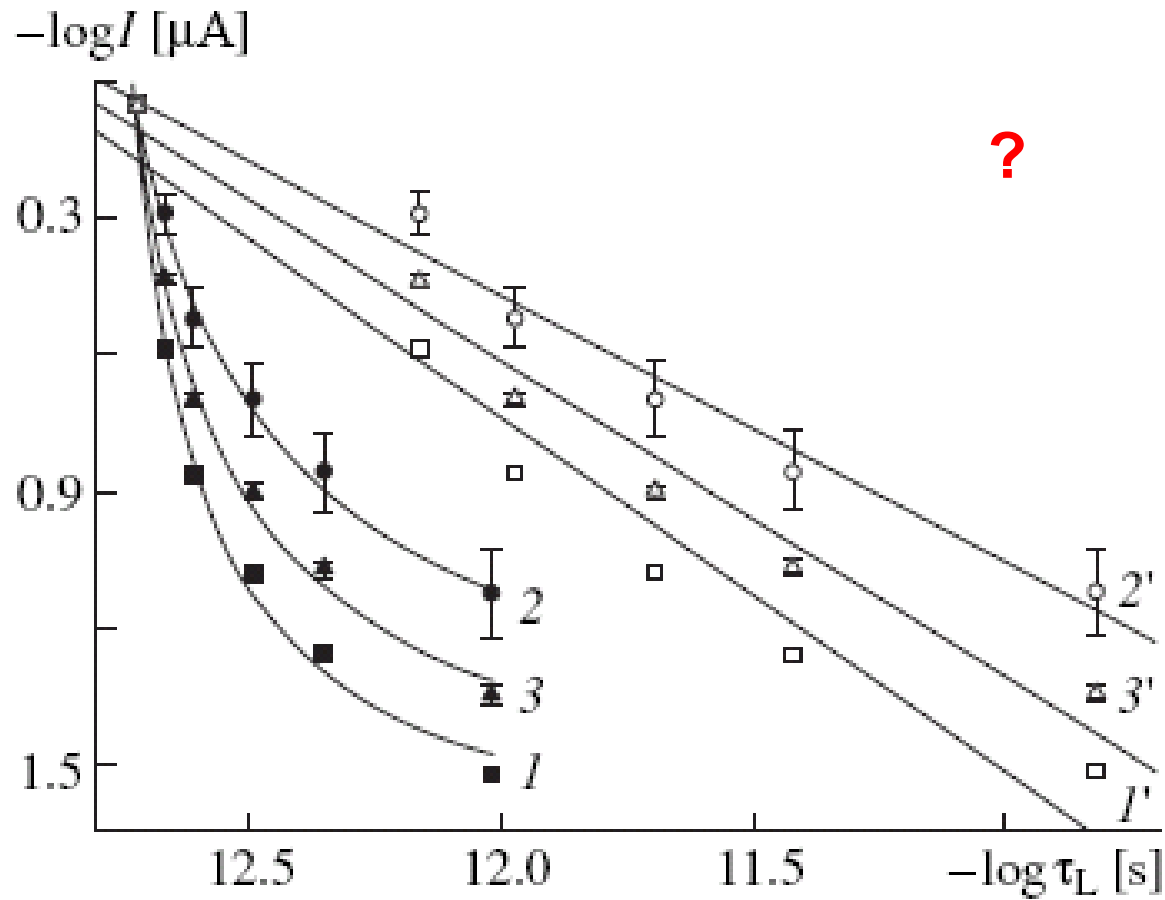
ТИОЛЫ



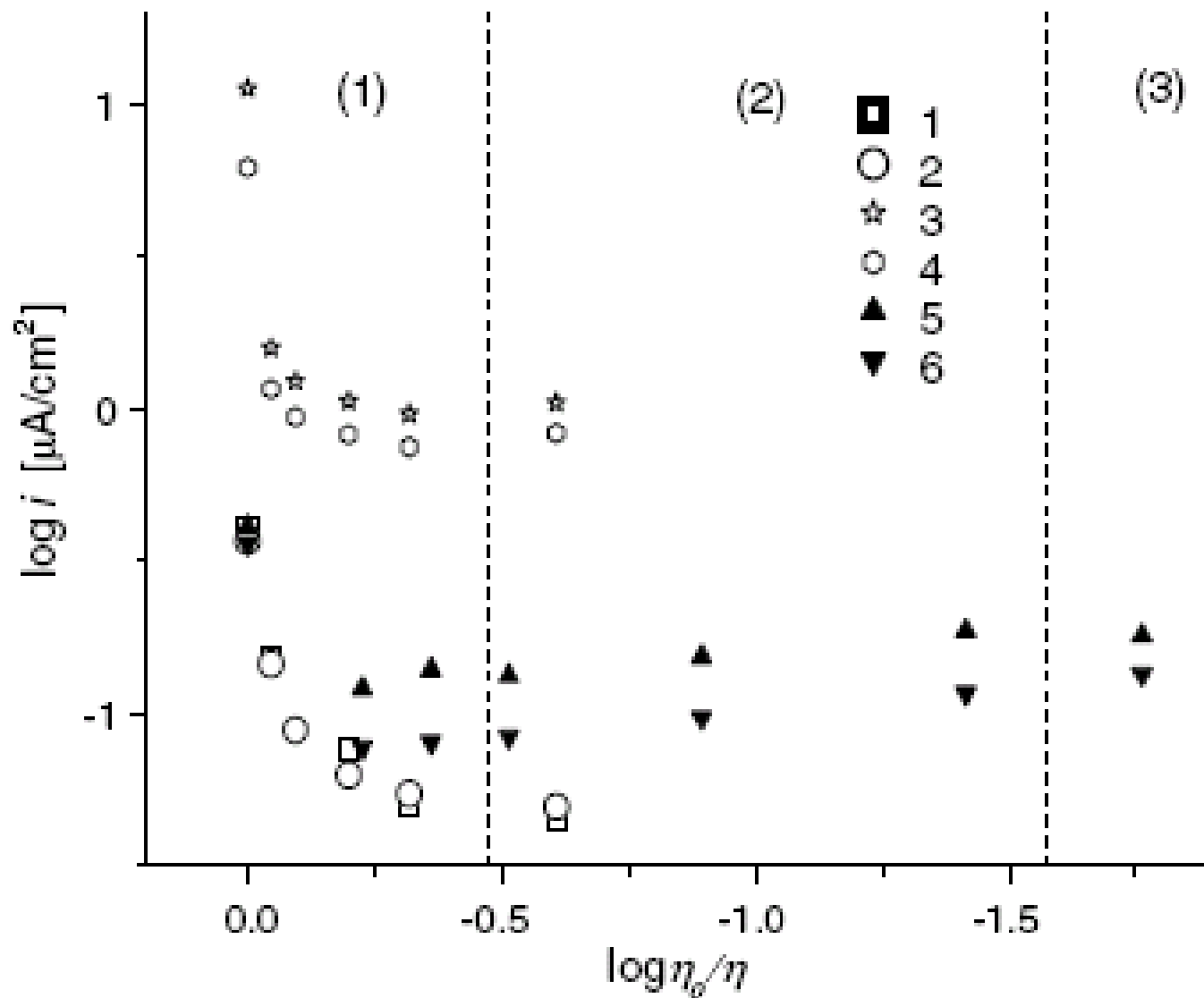
конфигурация in situ STM

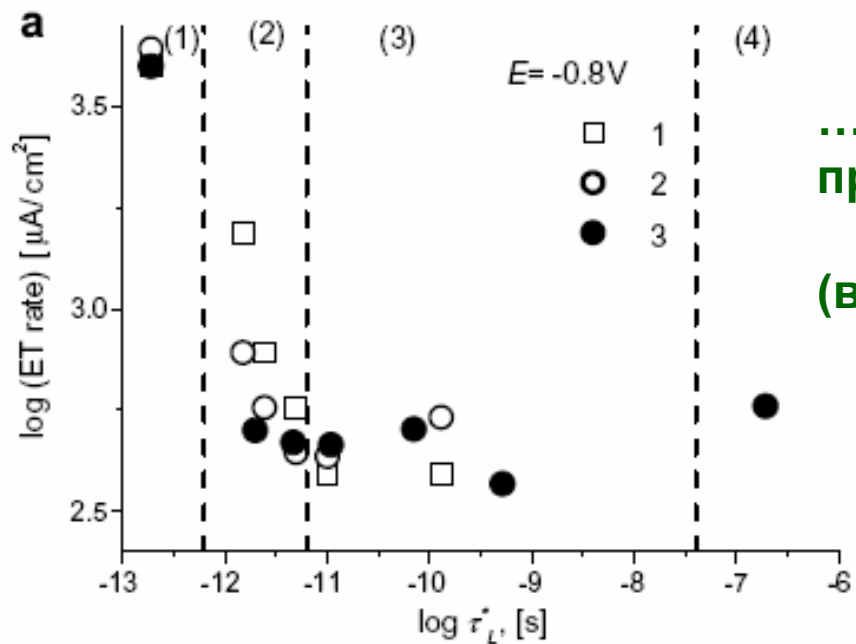
А еще можно сместить акценты: Adiabatic ET

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



Пероксодисульфат в смесях вода-углеводороды:
слабый аномальный рост наблюдается прямо и...



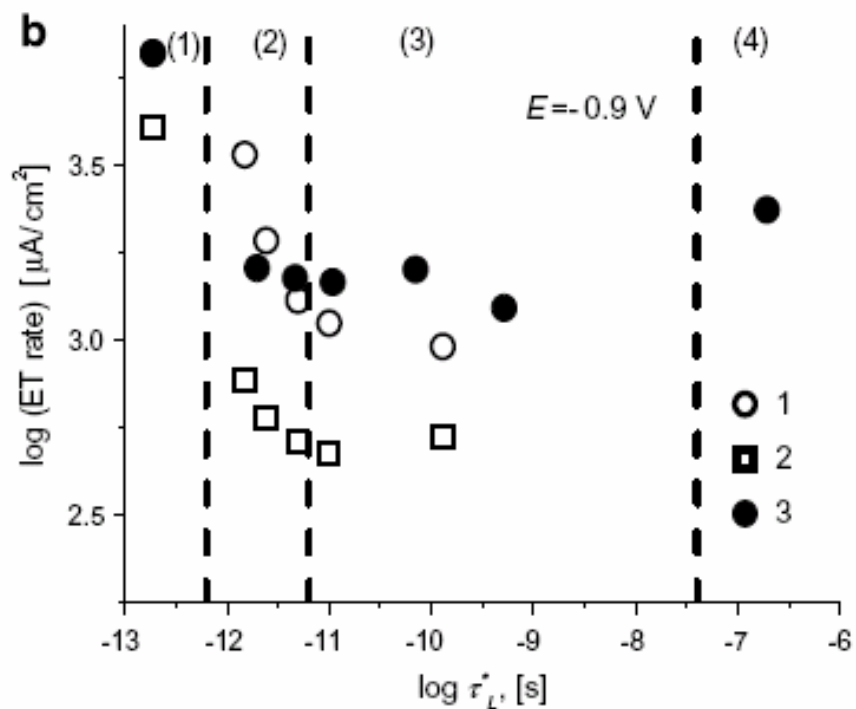


... наблюдается прямо и не исчезает при введении поправок

(выход на плато – тоже аномален!)

Подозрительно:

-эффект возникает в области концентраций, отвечающих микрогетерогенности сиропов



«Тривиальная» интерпретация:

- статический эффект растворителя начинает преобладать над динамическим

Углеводы ?

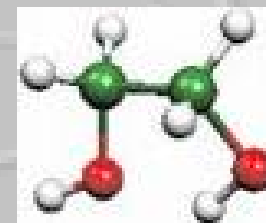


- нет сверхмонослойной адсорбции

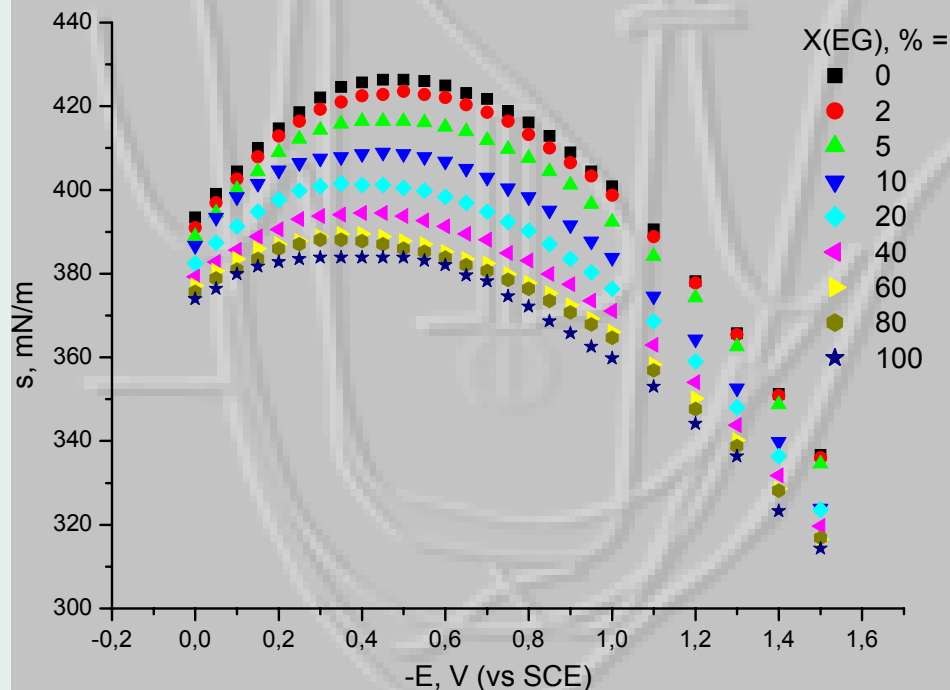
- гораздо проще диэлектрический спектр/структура жидкости

- мало меняется показатель преломления

-нет мощных полярографических максимумов



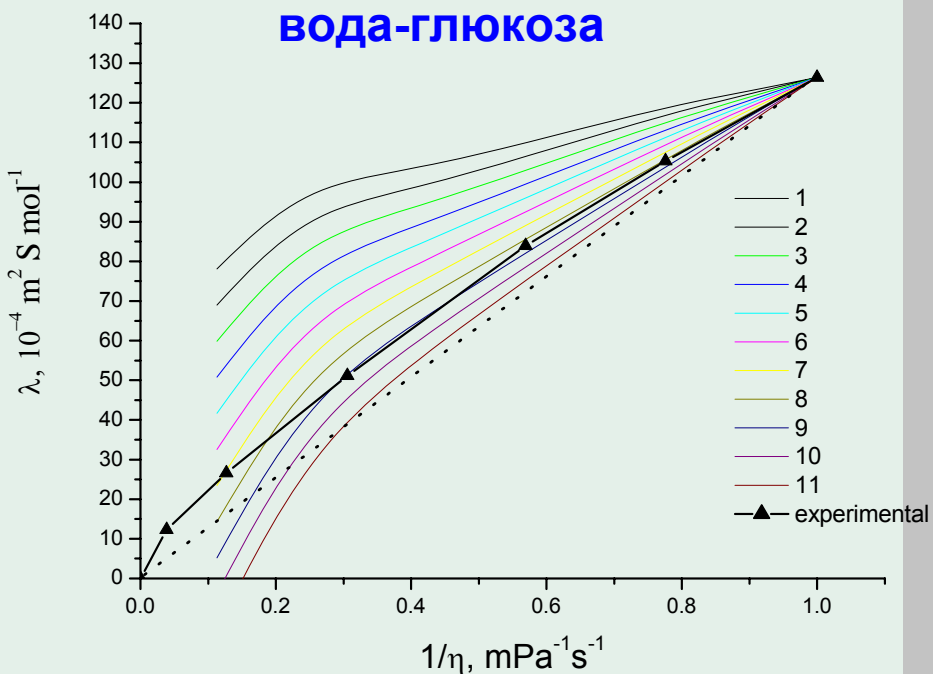
Этиленгликоль!



Что в объеме?

Электропроводность NaCl

вода-глюкоза

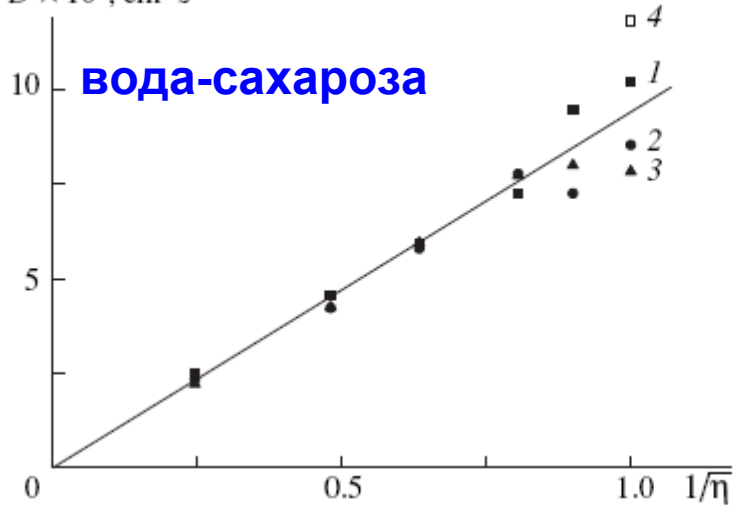


Самое слабое звено в цепи –
- селективная сольватация

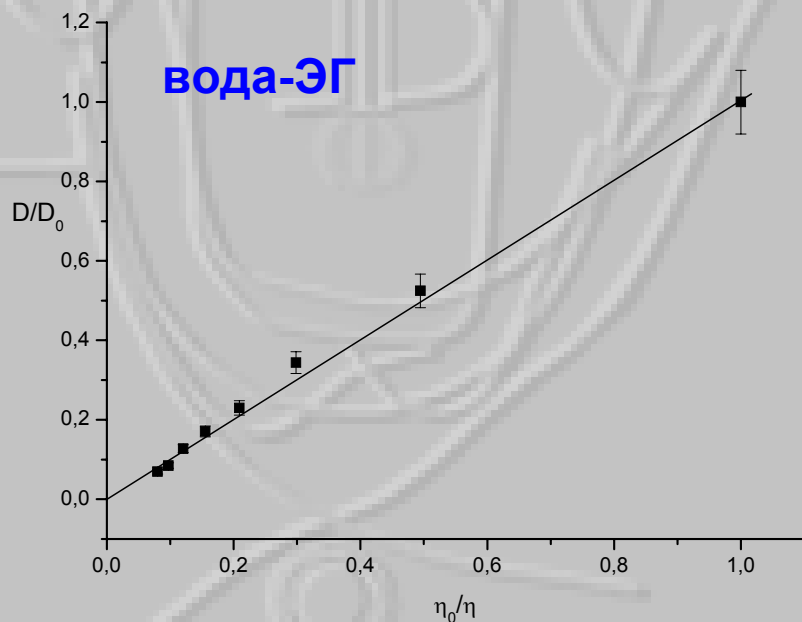
Коэффициенты диффузии анионов-реагентов:

$D \times 10^6, \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

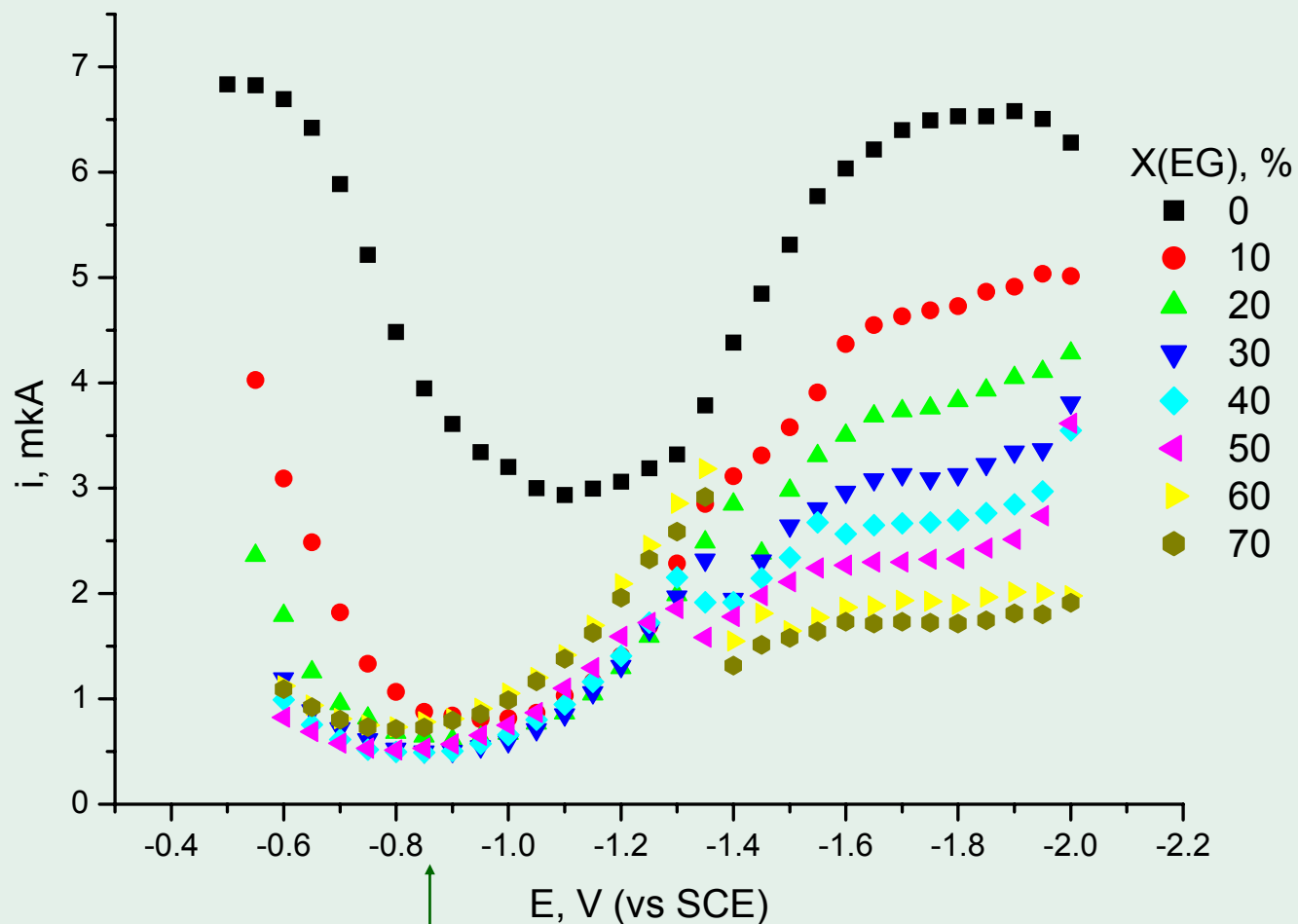
вода-сахароза



вода-ЭГ

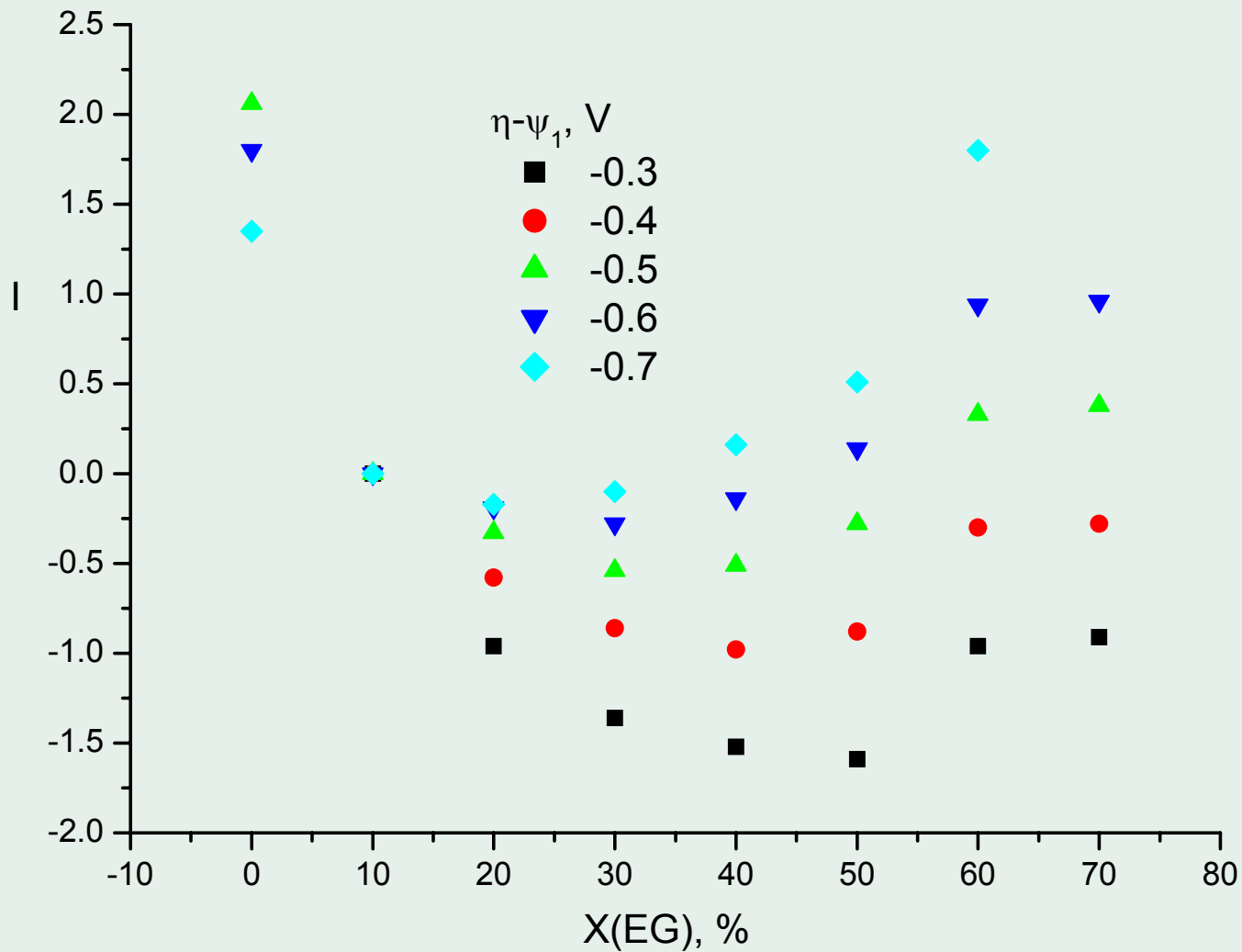


Вода-этиленгликоль; пероксодисульфат

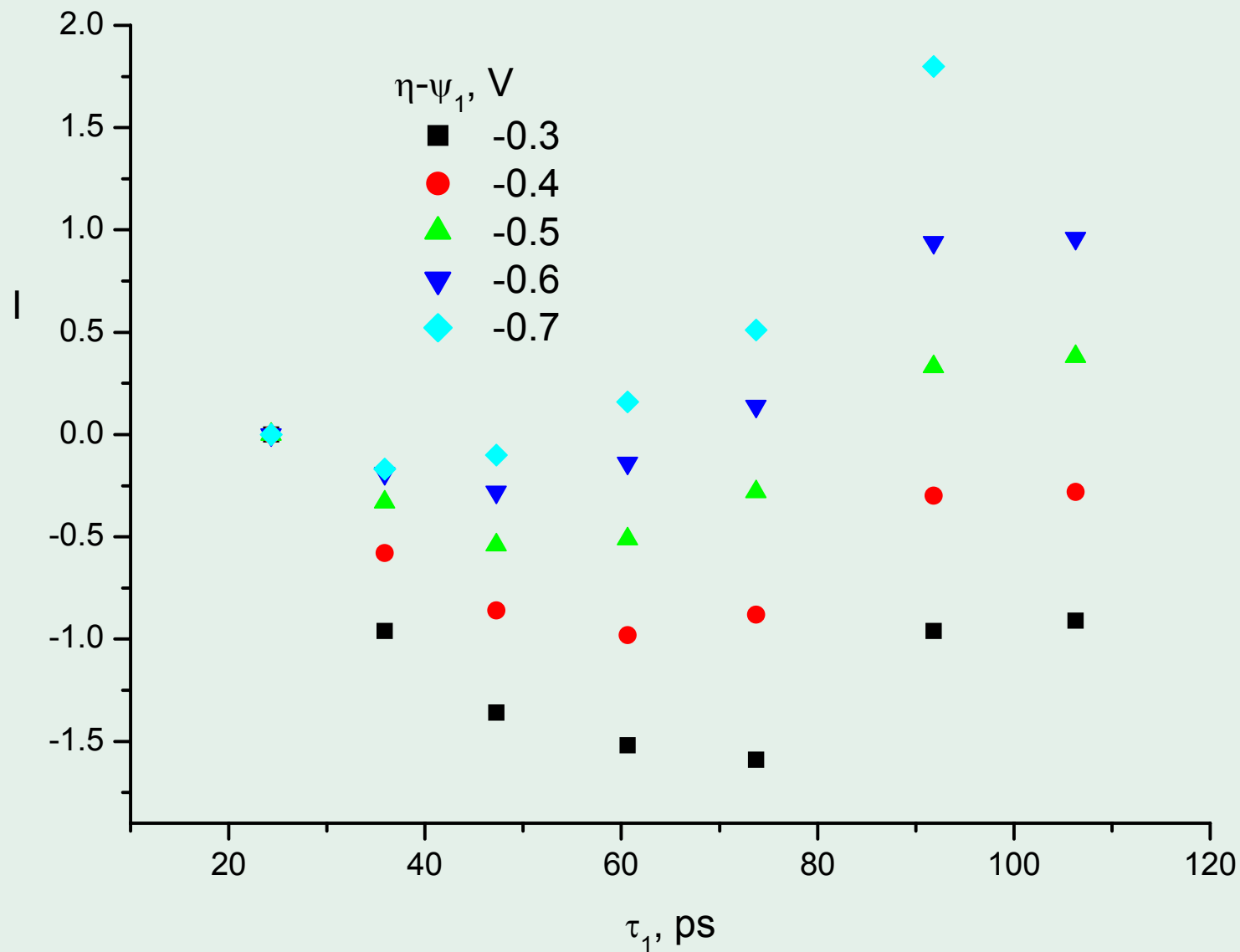


Прямые наблюдения

**Аномалия выражена вполне явно –
- несмотря на слабое изменение показателя преломления**



**Аномалия в терминах главного времени релаксации (~вязкости) –
- очевиден эффект перенапряжения**



Заглянем за interface?

Электрохимическая интеркаляция:

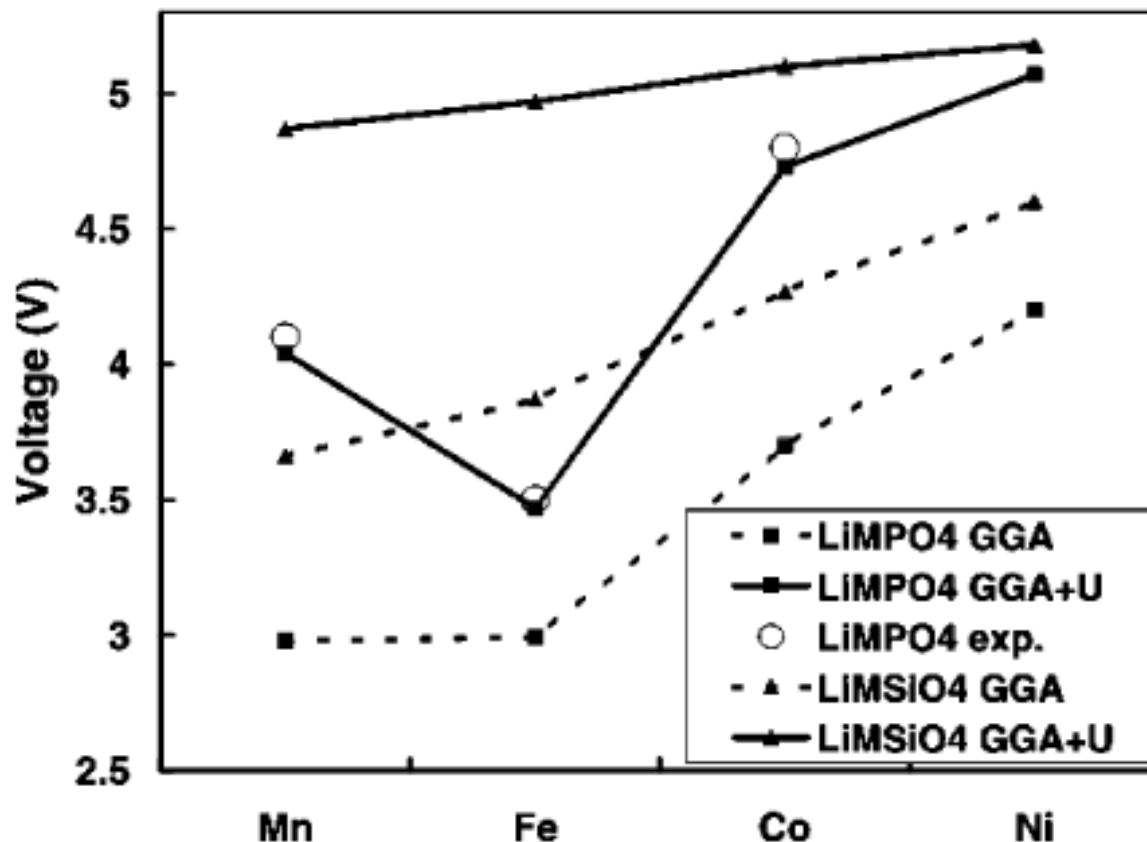
- проводящие полимеры
- Prussian Blue, etc
- углеродные материалы
- литий(магний)интеркалируемые материалы

Есть «совершенно сухие» задачи

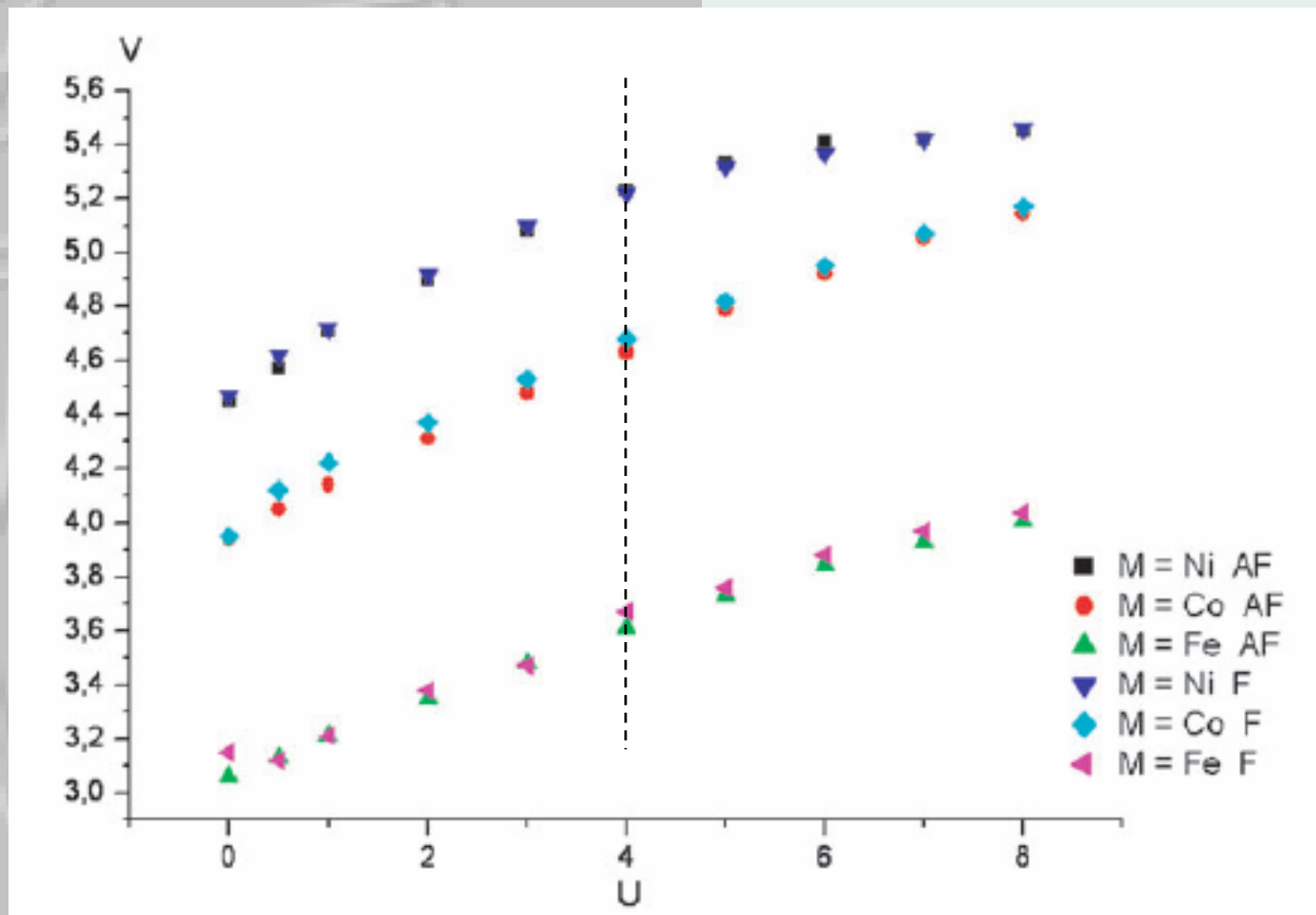
For the next generation of energy devices, the discovery and optimization of new materials are critical to future breakthroughs. This depends on exploring new classes of compounds and a better understanding of the fundamental science of functional materials. However, an atomic-scale understanding of the structure–property relationships in new complex systems is often lacking.

1. Моделирование “редокс-потенциалов”, DFT

$$V = - \frac{G[\text{Li}_{x_2} \text{Host}] - G[\text{Li}_{x_1} \text{Host}] - (x_2 - x_1)G[\text{Li}]}{x_2 - x_1}$$



1. Моделирование “редокс-потенциалов”, DFT



2. Моделирование транспорта интеркалянта

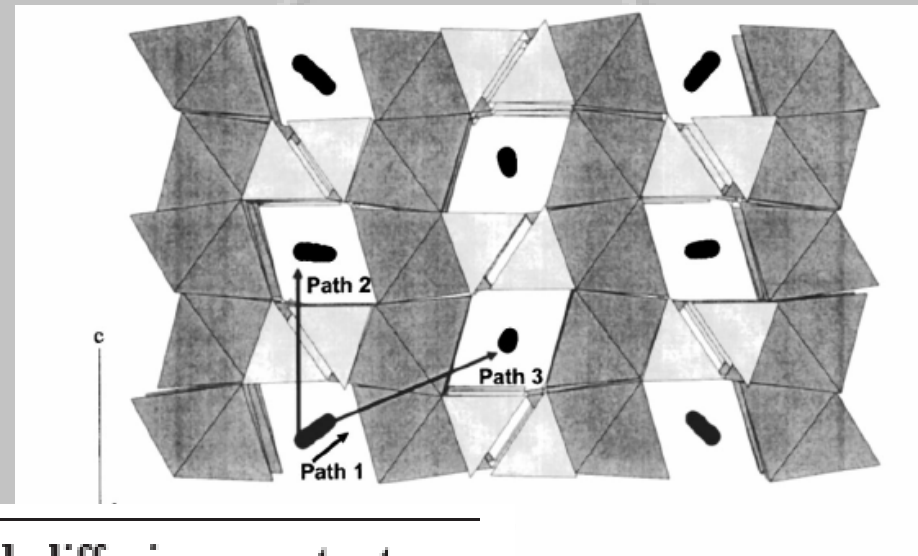
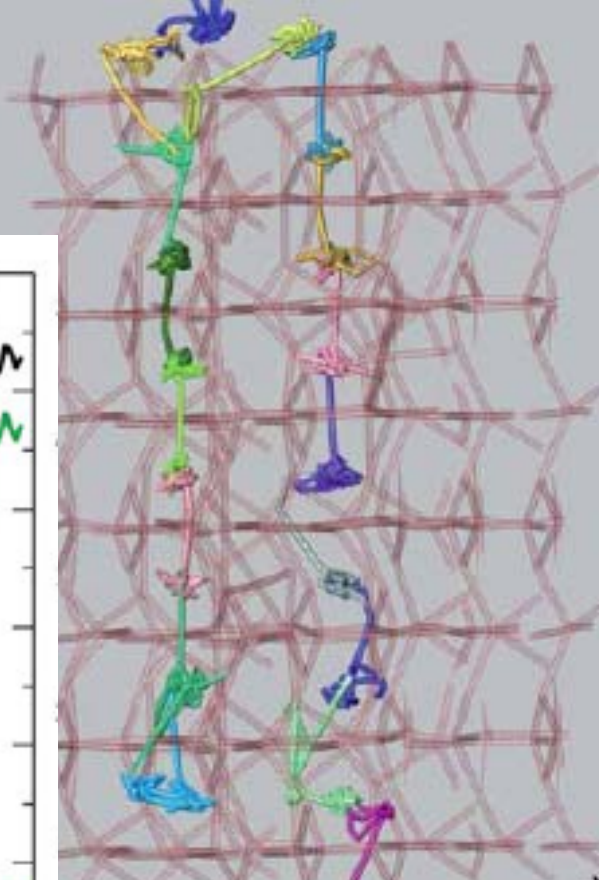
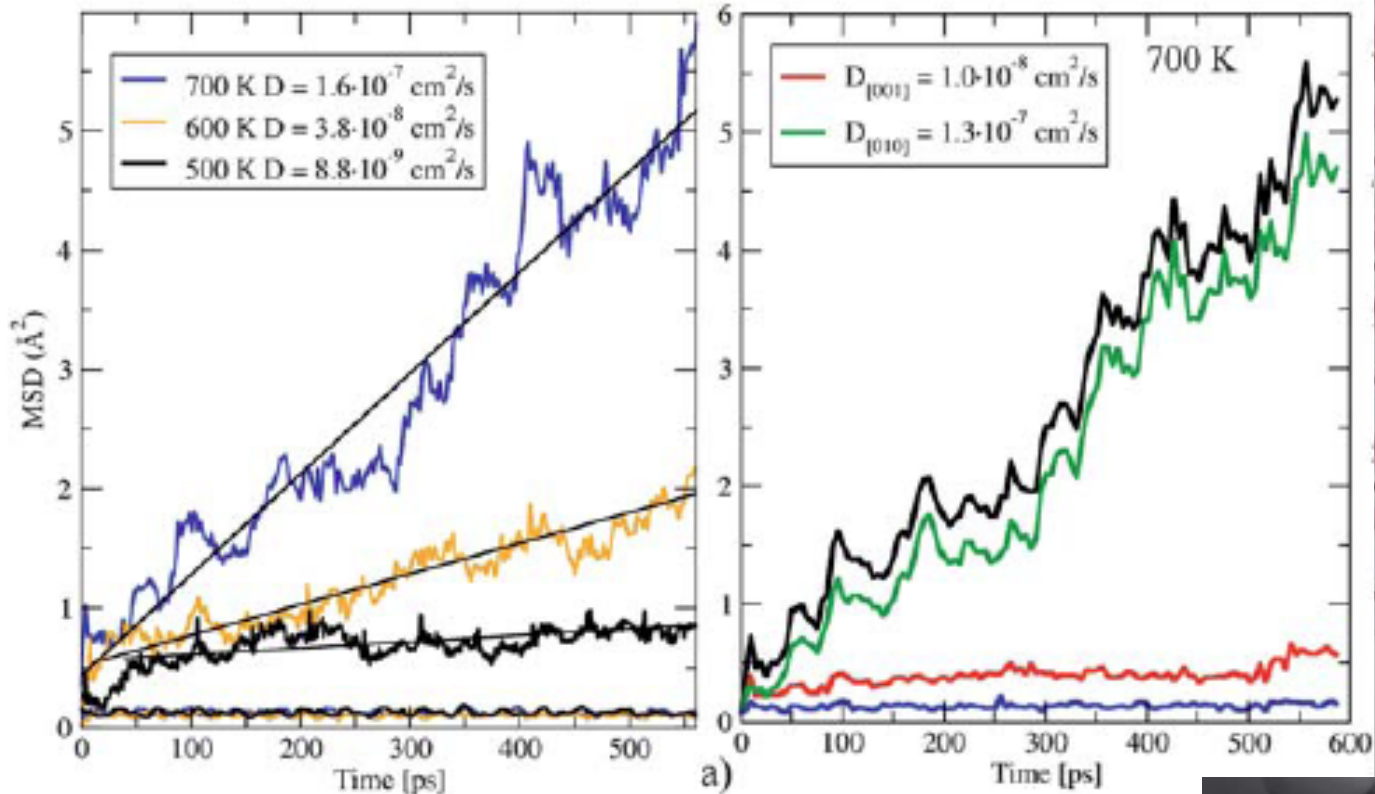


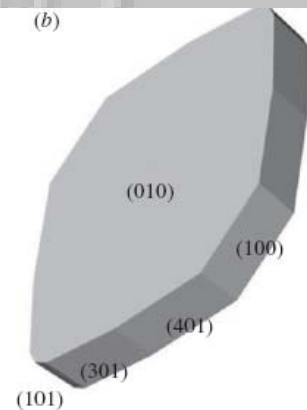
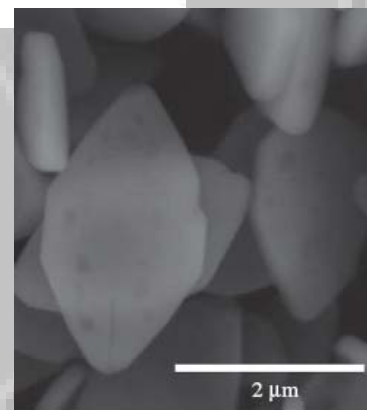
Table I. Calculated activation barriers and diffusion constants for Li hopping along 1D chains in Li_xMPO_4 for different choices of M.

Cation M	$x \approx$	E_{Act} (meV)	D (cm^2/s)
Mn	0	330	10^{-9}
Mn	1	250	10^{-7}
Fe	0	200	10^{-7}
Fe	1	270	10^{-8}
Co	0	110	10^{-5}
Co	1	360	10^{-9}
Ni	0	120	10^{-5}
Ni	1	130	10^{-5}

2. Моделирование транспорта интеркалянта, MD



J. Mater. Chem., 2011, 21, 16365–16372



2а. Моделирование транспорта заряда?

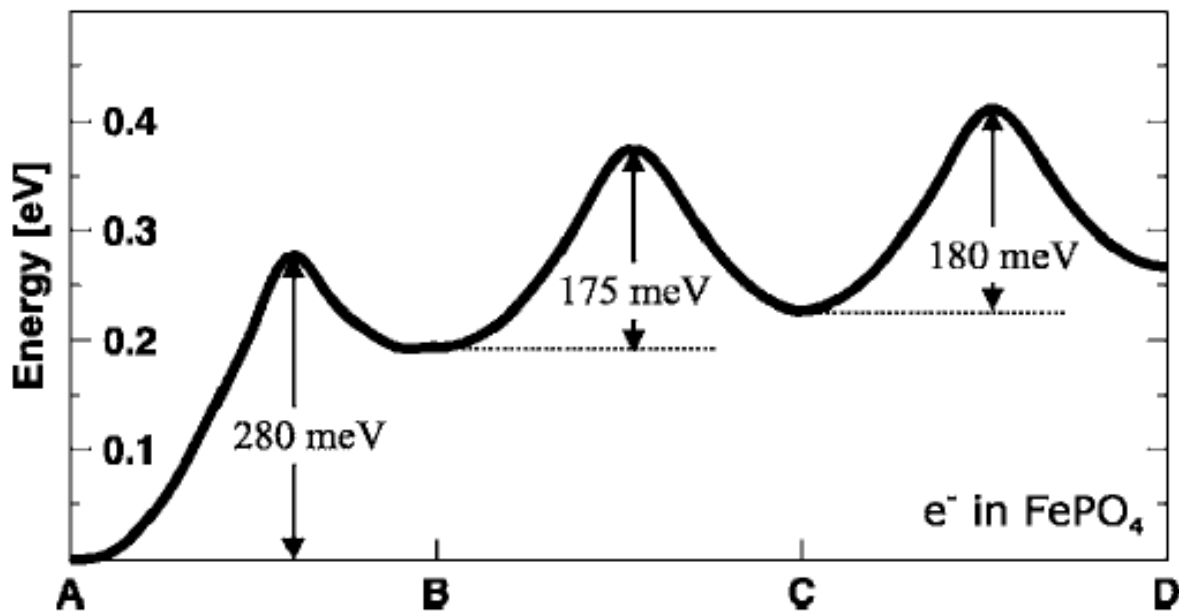


FIG. 4. Total energy along polaron migration path in $\text{Li}(\text{FePO}_4)_{64}$ along four adjacent iron sites from Fe_A to Fe_D ($U = 4.3$ eV). The distances between the Li^+ ion and the corresponding iron site are $r_A = 3.18$ Å, $r_B = 5.50$ Å, $r_C = 9.18$ Å, and $r_D = 12.72$ Å, respectively.

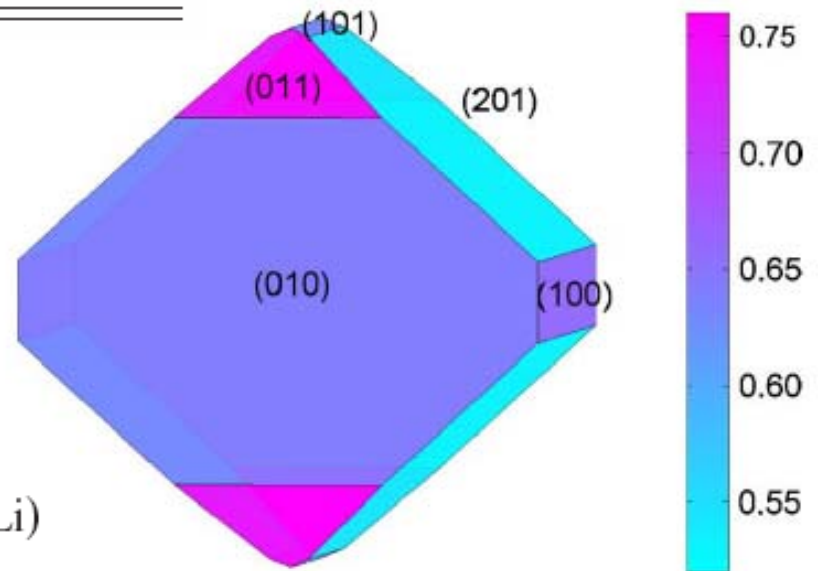
3. Моделирование interfacial аспектов

TABLE IV. Surface energies of FePO_4 in five orientations that appear in the Wulff shape of LiFePO_4 .

Orientation	(100)	(010)	(101)	(011)	(201)
$\gamma(\text{J/m}^2)$	0.92	0.24	0.53	1.00	0.77

TABLE V. Calculated redox potentials for the extraction of Li from five surfaces of LiFePO_4 as well as the bulk potential.

Orientation	(100)	(010)	(101)	(011)	(201)	bulk
Voltage (V)	3.84	2.95	3.25	3.79	3.76	3.55



$$V = - \frac{G[(\text{LiFePO}_4)_n] - G[(\text{Li})_{n-m}(\text{FePO}_4)_n]}{m} + \mu^\circ(\text{Li})$$

Fig. 2 Seminar announcement at the Institute of Electrochemistry, Moscow, USSR for 14 December 1972. The title is "Effects related to the discreteness of charge in electrochemical kinetics," and the speaker is W. Fawcett (У Фосетт)

**40-50 лет назад акценты
были «двойнослойными»,
затем они явно сместились
в сторону жидкости**

ГЛУБОКОУВАЖАЕМЫЙ ТОВАРИЩ!

14 декабря 1972 г. в 16-00 час. в Институте электрохимии АН СССР
[Ленинский проспект, 31] состоится заседание Московского электрохимического семинара.

П О В Е С Т К А

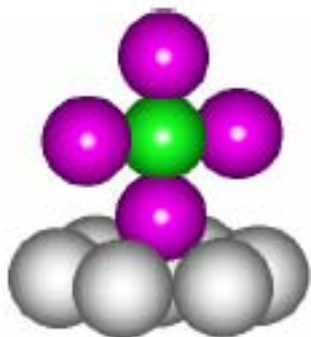
У. Фосетт (Канада)

Эффекты, связанные с дискретностью заряда, в электрохимической кинетике.

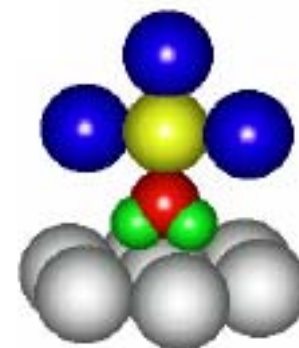
Секретарь семинара

Ю. Шеское

2-я тип. изд-ва «Наука», 9351-3000



Halloween group of molecular electrostatic effects in electrode kinetics



Why have I missed it earlier?

It is so strange that it works...
Something is wrong in our calculations...

It is funny, but it works...



Александр Михайлович Кузнецов –

- любимый лекционный прием:



«Она по проволоке ходила»