

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи



Шермухамедов Шокирбек Абдулазиз угли

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В СЛОЖНЫХ
РЕАКЦИОННЫХ СЛОЯХ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЭФФЕКТАМИ

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., профессор
Назмутдинов Ренат Равильевич

Казань - 2024 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1.1 Механизм каталитического окисления водорода.	15
1.2 Структура биметаллических наночастиц-катализаторов.....	16
1.3 Каталитически активные наночастицы золота.....	19
1.4 Моделирование мостикового переноса электрона с участием адсорбированных на золоте алкан-тиолов.....	21
1.5 Роль электролитов при измерении вольтамперных характеристик туннельного контакта с молекулой виологена.....	23
1.6 Редокс-процессы внутри одностенных углеродных нанотрубок и цилиндрических нанопор	24
1.7 Ионный транспорт в сильно гетерогенных средах	28
Глава 2. МОДЕЛИ И МЕТОДЫ	34
2.1 Теория переноса заряда и методы моделирования	34
2.1.1 Методы квантовой химии.....	34
2.1.2 Метод молекулярной динамики (МД).....	41
2.1.3 Метод Монте-Карло	44
2.2 Детали модельных расчетов.....	46
2.2.1 Начальные конфигурации и параметры моделирования	47
2.2.2 Теоретические основы двухстадийного переноса электрона	54
2.2.3 Уравнения теории мостикового переноса электрона	56
2.2.4 Модельный редокс-процесс внутри УНТ	58
2.2.5 Влияние двойного электрического слоя на кинетику реакции	60
2.2.6 Расчет заряда изображения.....	66

2.3 Методика анализа данных МД и МК симуляций.	68
2.3.1 Функции распределений.....	69
2.3.2 Коэффициенты молекулярной диффузии.....	71
2.3.3 Характерные времена релаксации и жизни.	72
2.3.4 Энергия реорганизации растворителя и работы сближения.....	74
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	77
3.1 Редокс-процессы с участием металлических наночастиц.....	77
3.1.1 Влияние размера и состава биметаллических наночастиц на их структуру поверхности и реакционную способность в процессах окисления водорода.....	77
3.1.2 Катализ внешнесферного переноса электрона наночастицами золота.	87
3.2 Двухстадийный перенос электрона с участием мостика.....	97
3.2.1 Моделирование мостикового переноса электрона с участием адсорбированных на золоте алкан-тиолов.....	97
3.2.2 Влияние среды на вольтамперные характеристики электрохимического туннельного контакта с молекулой виологена	105
3.3 Редокс-процессы в порах – реакционных слоях с наноразмерными ограничениями.....	111
3.3.1 Моделирование редокс-процесса в водных растворах внутри УНТ ..	111
3.3.2 Эффект двойного электрического слоя при электрохимическом восстановлении анионов в наноразмерных цилиндрических порах.....	126
3.4 Ионный транспорт в сильно гетерогенных растворах глюкозы	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	141
Приложение	166

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Исследование механизма переноса заряда в различных средах и кинетических режимах является одной из важнейших задач современной электрохимии и химии в целом [1], являясь основой для разработки различных устройств, таких как наноразмерные или молекулярные транзисторы, электрохимические сенсоры, топливные элементы, аккумуляторы и т.д. Несмотря на значительный прогресс в технике эксперимента, интерпретация данных остается сложной и нетривиальной задачей [2].

Следует также отметить, что одна из тенденций современной электрохимии – изучение процессов переноса заряда в различных по сложности наноразмерных системах [3, 4]. Примером таких систем является перенос электрона с поверхности электрода через самоорганизующиеся органические монослои на редокс-активный молекулярный центр [5]; наиболее часто используются алкан-тиолы, адсорбированные на поверхности золота [6]. Варьируя длину адсорбированных молекул, можно изменять толщину барьерного слоя, что влияет на скорость и механизм реакции. Интересные эффекты обнаружены в органических монослоях, модифицированных наночастицами (NP) золота. Золотые NP, адсорбирующие на своей поверхности серосодержащие молекулы, увеличивают толщину барьерного слоя. Однако скорость реакции в таких системах эквивалентна, а иногда и превосходит скорость прямого переноса электрона с золотого электрода [7, 8]. Это подчеркивает важность детального изучения зависимости механизма процесса от размера и типа кристаллографической грани NP. Известно, что биметаллические наночастицы проявляют каталитические свойства в различных процессах, в частности, в реакции окисления молекулярного водорода. Однако интерпретация экспериментальных данных не всегда однозначна и остается сложной задачей [9]. Одним из важных примеров переноса заряда является диффузионный транспорт ионов в растворах электролитов. Диффузия ионов критически зависит от вязкости среды; исследование этой взаимосвязи остаётся важной задачей [10], особенно

для смешанных растворителей со сложным (микрорегетерогенным) строением. Остается не до конца прояснённым и механизм протекания химических реакций в системах с наноразмерными пространственными ограничениями (электроды с ультратонкими порами, нанотрубки) [11, 12]. Заряженные частицы внутри таких систем могут формировать двойные электрические слои, поляризовать стенки, что оказывает влияние на скорость химических процессов.

Получить независимую информацию на молекулярном уровне о таких системах позволяют методы квантовой и вычислительной химии. Тема работы актуальна, так как на основе разработанных подходов можно оценивать ключевые параметры современной квантово-механической теории переноса заряда, что существенно облегчает её использование для анализа конкретных электрохимических систем. Это позволяет, с одной стороны, дать более строгое описание кинетики процессов по сравнению с феноменологическими подходами, а с другой – стимулирует дальнейшее развитие теории. Таким образом, становится возможным интерпретировать экспериментальные данные, полученные современными физико-химическими методами, на более глубоком уровне, а также в ряде случаев инициировать новые эксперименты для проверки модельных прогнозов. Работы по схожей тематике проводятся лишь в нескольких российских и зарубежных научных центрах.

Цель работы

Разработка и апробация микроскопических подходов к описанию процессов переноса заряда в электрохимических системах на основе современной теории, методов квантовой и вычислительной химии. Интерпретация оригинальных и литературных экспериментальных данных на основе детальной молекулярной картины исследуемых процессов.

Задачи работы:

- Установить молекулярную природу каталитической активности биметаллических наночастиц NiCu в реакции электрохимического окисления водорода.

- В рамках микроскопического подхода описать мостиковый механизм переноса электрона на межфазной границе Au/монослой алкантиолов/раствор электролит; получить информацию о влиянии размера и различных поверхностных центров наночастиц золота на скорость внешнесферного переноса электрона.

- На молекулярном уровне установить причину существенного влияния природы растворителя на кинетику переноса электрона в электрохимическом туннельном контакте с участием молекулы виологена.

- На основе атомистического моделирования сделать количественные прогнозы по кинетике гетерогенного переноса электрона в ультратонких порах, заполненных раствором электролита и выявить особенности влияния температуры и двойного электрического слоя на скорость редокс-процессов.

- Методом молекулярной динамики установить закономерности диффузионного транспорта ионов в вязких растворах с микрогетерогенной структурой.

Научная новизна работы заключается в том, что

- (i) впервые установлена природа каталитической активности биметаллических наночастиц NiCu в реакции электрохимического окисления водорода;
- (ii) впервые раскрыты молекулярные детали гетерогенного переноса электрона (включая мостиковый механизм) на межфазных границах Au(111)/монослой алкантиолов/Fc⁺⁰/водный раствор и Au(111)/наночастицы золота/Fc⁺⁰/водный раствор;
- (iii) впервые на микроскопическом уровне объясняется влияние среды (воды и высокотемпературной ионной жидкости) на форму зависимости тока от перенапряжения в туннельном контакте Au(111)-молекула виологена-Au(111), наблюдаемое в эксперименте;
- (iv) впервые сделан количественный прогноз скорости гетерогенного переноса электрона с участием редокс-пары Fe^{3+/2+} в ультратонких порах, заполненных водой, моделируемых проводящими углеродными нанотрубками с диаметром от 0.8 до 3.3 нм, предсказан и объяснен температурный эффект в исследуемой системе;
- (v) впервые в рамках теории Гуи-Чапмена исследовано влияние двойного

электрического слоя внутри проводящих цилиндрических наноразмерных пор на скорость восстановления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в широком диапазоне перенапряжений; (vi) впервые установлены молекулярные аспекты механизма диффузии ионов Na^+ и Cl^- в водных растворах глюкозы с микрогетерогенной структурой; (vii) разработаны оригинальные программные коды для расчета кинетических параметров процессов переноса электрона в рамках современной квантово-механической теории.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные результаты проясняют ряд фундаментальных проблем современной электрохимии, расширяют и углубляют понимание молекулярной природы процессов переноса заряда в сложных реакционных слоях, протекающих в различных кинетических режимах. Кроме того, результаты формируют основу для разработки тонких методов контроля кинетики различных электрохимических процессов, молекулярного дизайна новых катализаторов. Разработанные методы и подходы к оценке кинетических параметров могут быть обобщены на моделирование широкого круга новых систем. Результаты работы могут быть востребованы в таких областях как электрокатализ, водородная энергетика, молекулярная электроника, нанотехнологии.

Методология и методы научного исследования

Методология научного исследования, проводимого в рамках диссертационной работы, состояла в систематическом анализе литературных данных, посвященных переносу заряда в электрохимических системах с наноразмерными эффектами, оценке константы скорости переноса заряда методами теоретической и вычислительной химии. Применялись методы квантовой химии, молекулярной динамики и методы Монте-Карло. Также использовались современные теоретические подходы, основанные на электрохимии, для более глубокого понимания механизмов переноса заряда и электрохимических реакций в наноструктурированных системах.

На защиту выносятся:

- Результаты моделирования методом Монте-Карло структуры поверхности наночастиц NiCu различного состава и её влияния на процесс электрохимического окисления водорода.
- Результаты расчетов в рамках квантово-механической теории константы скорости гетерогенного переноса электрона с участием редокс-пары Fc^+/Fc и алкан-тиольного мостика.
- Результаты расчётов электронных трансмиссионных коэффициентов для редокс-пары Fc^+/Fc с участием наночастиц золота различного размера и моделирования влияния плотности электронных состояний наночастиц на зависимость тока от перенапряжения.
- Результаты моделирования методом молекулярной динамики в рамках современной теории влияния природы растворителя на вольтамперные характеристики электрохимического туннельного контакта с участием молекулы виологена.
- Результаты расчетов ключевых вкладов в константу гетерогенного переноса электрона в редокс-паре $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ внутри углеродных нанотрубок различного диаметра, заполненных водным раствором, а также моделирования влияния температуры на скорость процесса.
- Результаты моделирования влияния двойного электрического слоя на зависимости тока от потенциала процесса электрохимического восстановления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ внутри цилиндрических пор различного размера.
- Особенности диффузионного транспорта ионов Na^+ и Cl^- в водных растворах глюкозы в широком диапазоне вязкости по результатам моделирования методом молекулярной динамики.

Степень достоверности результатов проведённых исследований

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов диссертации обеспечивается комбинированным использованием современной квантово-механической теории переноса заряда в конденсированных средах, широкого арсенала квантовой и вычислительной химии (методы классической

молекулярной динамики, Монте-Карло и теории функционала плотности), с акцентом на качественные эффекты, а также сопоставлением результатов модельных расчётов с оригинальными и литературными экспериментальными данными.

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. Glukhov D. Structure of NiCu Nanoparticles as derived from Monte Carlo and Molecular Dynamics simulations / D. Glukhov, P. Quaino, S. Shermukhamedov, R. Nazmutdinov // Book of Abstracts of the 15-th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry, Vladivostok, Russia. – 2015 (19-23 July). – P. 2067.
2. Shermukhamedov S. Monte Carlo simulations of NiCu nanoparticles / S. Shermukhamedov, D. Glukhov, R. Nazmutdinov // Book of Abstracts of the 1st International Conference of Young Scientists «Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science», Suzdal, Russia. – 2016 (15-18 September). – P. 53.
3. Shermukhamedov S. Structure and dynamics carbohydrate-water-salt solutions as derived from molecular dynamics simulations / S. Shermukhamedov, R. Nazmutdinov // Book of Abstracts 3rd Kazan Summer School on Cheminformatics, Kazan, Russia. –2017 (5-7 July). – P. 36.
4. Shermukhamedov S., Molecular Dynamic simulations of water inside carbon nanotubes: new insights / S. Shermukhamedov, R. Nazmutdinov // Book of Abstracts and scientific program third international school-seminar «From empirical to predictive chemistry» (E2PC2018), Kazan, Russia. – 2018 (5-7 April). – P. 39.
5. Shermukhamedov S.A. Quantum Chemical Modelling of a Bridge Assisted Electron Transfer Across the Au(111)/Alkanethiols/RTIL Interface / S.A. Shermukhamedov, M.D. Bronshtein, R.R. Nazmutdinov // Book of Abstracts «Markovnikov Congress on Organic Chemistry», Moscow-Kazan,. – 2019 (21-28 June). – P. 198.

6. Nazmutdinov R.R. Molecular Modelling of Electron Transfer in Nanoscale: New Challenges / R.R. Nazmutdinov, S.A. Shermukhamedov, M.D. Bronshtein, T.T. Zinkicheva, D.V. Glukhov // Сб. тез. Всерос. конференции с международным участием «Физическая химия в России и за рубежом: от квантовой химии до эксперимента», Черногоровка. – 2019 (17-19 июня). – С. 120.

По материалу диссертации было опубликовано 9 статей в рецензируемых международных журналах, индексируемых Scopus и Web Of Science, и 2 статьи в журнале, рекомендованном ВАК:

1. Quaino P. Understanding the structure and reactivity of NiCu nanoparticles: an atomistic model / P. Quaino, G. Beletti, S.A. Shermukhamedov, D.V. Glukhov, E. Santos, W. Schmickler, R. Nazmutdinov // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19. – P. 26812-26820. DOI: 10.1039/C7CP04641C.

2. Nazmutdinov R.R. Electrochemistry of single molecules and biomolecules, molecular scale nanostructures, and low-dimensional systems / R.R. Nazmutdinov, T.T. Zinkicheva, S.A. Shermukhamedov, J. Zhang, J. Ulstrup // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2018. – Vol. 7. – P. 179-187. DOI: 10.1016/j.coelec.2017.11.013.

3. Bonnefont A. On the feasibility of bifunctional hydrogen oxidation on Ni and NiCu surfaces / A. Bonnefont, D. Salmazoe, M.F. Juarez, A.G. Oshchepkov, O.V. Cherstiouk, S.A. Shermukhamedov, R.R. Nazmutdinov, W. Schmickler, E.R. Savinova // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 305. – P. 452-458. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.030.

4. Laurinavichyute V.K. Electrolyte in heterogeneous water-glucose mixtures: A view from experiment and molecular modeling / V.K. Laurinavichyute, S.A. Shermukhamedov, M.A. Peshkova, R.R. Nazmutdinov, G.A. Tsirlina // *Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 526. – Id. 110440. DOI: 10.1016/j.chemphys.2019.110440.

5. Shermukhamedov S.A. Electronic Spillover from a Metallic Nanoparticle: Can Simple Electrochemical Electron Transfer Processes Be Catalyzed

by Electronic Coupling of a Molecular Scale Gold Nanoparticle Simultaneously to the Redox Molecule and the Electrode? / S.A. Shermukhamedov, R.R. Nazmutdinov, T.T. Zinkicheva, M.D. Bronshtein, J. Zhang, B. Mao, Z. Tian, J. Yan, D.-Y. Wu, J. Ulstrup // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – Vol. 142. – Is. 24. – P. 10646–10658. DOI: 10.1021/jacs.9b09362.

6. Shermukhamedov S.A. Confinement Effect on Heterogeneous Electron Transfer in Aqueous Solutions inside Conducting Nanotubes / S.A. Shermukhamedov, R.R. Nazmutdinov, M.D. Bronshtein, M. Probst // *ChemElectroChem*. – 2021. – Vol. 8. – Is. 3. – P. 563–569. DOI: 10.1002/celec.202001569.

7. Engelbrekt C. Complex single-molecule and molecular scale entities in electrochemical environments: Mechanisms and challenges / C. Engelbrekt, R.R. Nazmutdinov, S.A. Shermukhamedov, J. Ulstrup, T.T. Zinkicheva, X. Xiao // *Electrochemical Science Advances*. – 2022. – Vol. 2. – Is. 5. – Id. e2100157. DOI: 10.1002/elsa.202100157.

8. Oshchepkov A.G. Bimetallic NiM/C (M = Cu and Mo) Catalysts for the Hydrogen Oxidation Reaction: Deciphering the Role of Unintentional Surface Oxides in the Activity Enhancement / A.G. Oshchepkov, P.A. Simonov, A.N. Kuznetsov, S.A. Shermukhamedov, R.R. Nazmutdinov, R.I. Kvon, V.I. Zaikovskii, T.Yu. Kardash, E. A. Fedorova, O.V. Cherstiouk, A. Bonnefont, E.R. Savinova // *ACS Catalysis*. – 2022. – Vol. 12. – Is. 24. – P. 15341–15351. DOI: 10.1021/acscatal.2c03720.

9. Nazmutdinov R. Understanding molecular and electrochemical charge transfer: theory and computations / R. Nazmutdinov, S. Shermokhamedov, T. Zinkicheva, J. Ulstrup, X. Xiao // *Chemical Society Reviews*. – 2023. – Vol. 52. – Is.18. – P. 6230-6253. DOI: 10.1039/D2CS00006G.

10. Шермухамедов Ш.А. Моделирование методом Монте Карло структуры биметаллических наночастиц NiCu / Ш.А. Шермухамедов, Д.В. Глухов, Р.Р. Назмутдинов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2015. – Т.18. – №19. – С.7-9.

11. Шермухамедов Ш.А. Модельная оценка частичного переноса заряда при адсорбции галогенид-ионов на d-металлах / Ш.А. Шермухамедов, М.Д. Бронштейн, Р.Р. Назмутдинов // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – №24. – С. 15-17.

Личный вклад автора включает постановку проблем, выдвижение научных идей, разработку плана исследования, вычислительных алгоритмов и программных кодов, участие в проведении модельных расчётах и написании статей.

Автор выражает благодарность и искреннюю признательность своему научному руководителю, д.х.н., проф. Назмутдинову Ренату Равильевичу, за выбор интересной темы исследования, всестороннюю поддержку, ценные консультации и помощь в обсуждении полученных результатов. Автор выражает глубокую признательность и благодарность его научной группе (к.ф.-м.н., доц. М.Д. Бронштейну, к.х.н. Д.В. Глухову, к.х.н. Т.Т. Зинкичевой) за помощь в разработке алгоритмов, выполнении расчетов и оформлении результатов, а также за доброжелательную и творческую атмосферу. Автор также благодарен д.х.н., проф. Г.А Цирлиной, д.х.н., проф. Е.Р. Савиновой, проф. Й. Ульstrupу, проф. М. Пробсту и их сотрудникам за плодотворное сотрудничество на разных этапах выполнения работы.

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» на кафедре неорганической химии имени профессора Н.С. Ахметова при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (номера проектов 17-03-00619, 20-03-00772) и Российского Научного Фонда (номер проекта 17-13-01274).

Объем и структура работы.

Диссертация изложена на 174 страницах и включает введение, литературный обзор, состоящую из двух глав оригинальную часть с обсуждением собственных результатов, выводы, список использованной литературы (231

наименование), а также Приложение. Текст диссертации проиллюстрирован 69 рисунками, 8 таблицами, 98 формулами.

Первая глава содержит литературный обзор. Рассмотрены механизмы каталитического окисления водорода, данные по структуре биметаллических наночастиц, наночастиц золота; теоретические основы мостикового переноса электрона с участием адсорбированных на электроде органических молекул. Обсуждается важная роль природы электролита при измерении вольтамперных характеристик туннельного контакта. Приводятся и анализируются известные данные по химическим реакциям внутри нанопор; обсуждаются результаты исследования ионного транспорта в смешанных растворителях со сложной структурой раствора.

Вторая глава посвящена краткому описанию методов и модельных подходов. Рассматриваются основные уравнения (master equations) квантово-механической теории переноса электрона, теория функционала плотности, методы молекулярной динамики и Монте-Карло, учет эффектов сольватации в рамках континуального подхода. Приводятся детали расчетов, включая начальные конфигурации и параметры моделирования. Представлены уравнения теории Гуи-Чапмена для расчета потенциала двойного электрического внутри заряженной цилиндрической поры; приведены формулы для вычисления потенциала точечного заряда внутри проводящего цилиндра. Описывается методика анализа результатов МД-симуляций, включая расчеты функций радиального распределения, коэффициентов диффузии, характерных времен, корреляционных функций диполь-дипольной переориентации, а также энергии реорганизации растворителя и работ сближения.

В третьей главе обсуждаются результаты модельных расчетов по шести ключевым системам:

(i) наночастицы NiCu (катализаторы электрохимического окисления водорода); (ii) мостиковый перенос электрона через межфазную границу золото/монослой алкантиолов; (iii) наночастицы золота (катализаторы внешнесферного переноса электрона на большие расстояния); (iv)

электрохимический туннельный контакт с молекулой виологена; (v) перенос электрона в ультратонких порах, которые моделируются одностенными углеродными нанотрубками и проводящими цилиндрами; (vi) транспорт ионов в водных растворах глюкозы в широком интервале вязкости. При обсуждении результатов делается акцент на качественные эффекты и сопоставлении с экспериментальными данными.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Механизм каталитического окисления водорода.

Водородная энергетика основана на использовании водорода в качестве средства для накопления, транспортировки и потребления энергии. Водород является одним из самых распространенных элементов на Земле, его теплота окисления кислородом весьма высока, а в результате реакции образуется вода, которая вновь возвращается в цикл водородной энергетике. Однако на сегодняшний день медленная скорость реакции окисления водорода тормозит прогресс в развитии технологий производства эффективных топливных элементов [13]. Процесс окисления водорода связан с участием протонов в кислой среде и гидроксил-ионов в щелочных средах:

В кислой среде суммарную реакцию можно представить в виде:



Считается, что данная реакция состоит из 2 (из 3 возможных) микроскопических стадий (Tafel/Volmer или Heyrovsky/Volmer):

стадия Тафеля выглядит как:



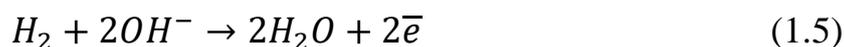
стадия Гейровского:



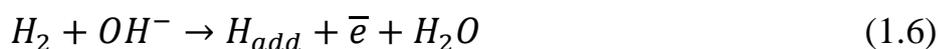
стадия Фольмера:



Для щелочной среды можно записать следующее уравнение:



В этом случае в стадиях Гейровского и Фольмера протон замещается гидроксил-ионами и стадия Гейровского:



стадия Фольмера:



Общая скорость реакции определяется перечисленными скоростями отдельных стадий и критически зависит от скорости самой медленной стадии, которая тормозит и лимитирует процесс. Скорость каждой отдельной стадии процесса определяет химическое превращение на поверхности катализатора. Одной из актуальных проблем на сегодняшний день является замена дорогостоящих катализаторов из Pt, Pd, Ru, Au на более дешёвые; биметаллические наночастицы NiCu – одни из перспективных кандидатов на эту роль [14, 15]. В настоящее время щелочные среды в топливных элементах считаются весьма перспективными (по сравнению с более агрессивными кислыми электролитами). Для этого случая стадию Фольмера можно рассматривать в качестве лимитирующей [14]. При дизайне катализаторов или объяснении каталитической активности обычно следуют принципу Сабатье [16]: взаимодействие поверхности с адсорбатами должно быть оптимальным: не слишком слабым, чтобы снижать активационный барьер, но и не слишком сильным, чтобы десорбция интермедиатов и продуктов не уменьшала скорость процесса. Важно отметить, что никель является более активным металлом по сравнению с медью, как с точки зрения более высоких значений энергии адсорбции H и OH , так и с точки зрения окисления OH ионов; это обстоятельство замедляет стадию $H_{ads} + OH_{ads} \rightarrow H_2O$. Однако наличие атомов меди на поверхности наночастиц Ni-Cu может привести к компромиссному и оптимальному варианту для окисления H_2 в щелочных средах – в соответствии с принципом Сабатье. Поэтому знание структуры поверхности наночастиц Ni-Cu разного состава на атомарном уровне, установление размерных эффектов является важной задачей для более глубокого понимания механизма катализа окисления водорода в этих системах.

1.2 Структура биметаллических наночастиц-катализаторов

В настоящее время в исследованиях биметаллических систем Ni-Cu существуют две группы данных, которые требуют взаимного согласования. Первая группа данных основана на исследованиях структуры пленок сплава Ni-

Cu с использованием метода измерения фотоэлектрической работы выхода. Пленки были получены путем последовательного испарения и гомогенизации отжигом при 473 К. Они показали широкую двухфазную область, соответствующую сплавам А (80 ат.% Cu, 20 ат.% Ni) и Б (2 ат.% Cu, 98 ат.% Ni). Постоянство работы выхода в широком интервале составов свидетельствует о том, что каждый кристаллит состоит из ядра сплава Б, покрытого слоем сплава А. В этом интервале составов поверхность пленки, обращенная в газовую фазу, имеет постоянный состав (из сплава А), и только когда доля сплава А становится небольшой (так что А покрывает лишь часть Б), на поверхность выходит сплав Б. Поскольку поверхностная энергия должна быть минимальной, внешний слой должен состоять из обогащенного медью сплава А.

Вторая группа данных получена в результате исследований с использованием метода оже-спектроскопии и других методов изучения поверхностного состава образцов сплава Ni-Cu в виде пластин (как моно-, так и поликристаллических) с содержанием никеля в объеме 10—17 ат.%. В этих случаях состав поверхности образца оказывался идентичным его составу в объеме. Следует отметить, что использование метода оже-спектроскопии для количественного анализа состава сплавов оказалось не слишком эффективным из-за трудностей с адекватной калибровкой; тем не менее, можно сказать, что в рассматриваемом случае разница между составом сплавов в объеме и на поверхности не может быть очень существенной [17].

Эффект поверхностной сегрегации в бинарных сплавах Ni-Cu был исследован в работах [18, 19]. Сильную сегрегацию меди на поверхности наблюдали в сплавах, богатых никелем. Экспериментально были определены факторы поверхностного обогащения и теплоты сегрегации меди, которые, как было показано, согласуются с различными теоретическими результатами. Сегрегация меди ограничивалась верхним поверхностным слоем. Прилегающая к поверхности область проявляла небольшие колебания в составе. Авторы утверждают наличие никеля на поверхностях сплавов, содержащих менее 16 ат.%

растворенного никеля в объеме. Сегрегация никеля охватывала несколько слоев в приповерхностных областях, что заметно отличается от сегрегации меди. Как отмечено в экспериментальной работе [20], содержание меди в приповерхностных слоях сплавов Ni-Cu немного ниже по сравнению с объемным, и примерно с пятого атомного слоя наблюдается постоянство состава.

Изучение сплавов Ni-Cu и Pt-Cu, проведенное в работе [21], показывает, что при равновесных условиях поверхность сплавов обогащена медью. Также в [22] обнаружено, что поверхностный атомный слой сплава Ni-Cu существенно содержит атомы меди. Замечено, что сегрегация происходит примерно в диапазоне четырехатомных слоев от поверхности.

В работе [15] проведено моделирование медно-никелевых наночастиц кубической формы. Авторы представили данные о сегрегации меди на поверхности биметаллических наночастиц (при избытке никеля) и сегрегации никеля (при избытке меди), используя метод Монте-Карло с потенциалами Морзе. В [23] с помощью EAM потенциалов и метода Монте-Карло рассчитан поверхностный состав сплавов Ni-Cu при температуре 800K в зависимости от атомного слоя, поверхности кристалла и объемного состава. Результаты показали, что состав меняется немонотонно, и вблизи поверхности сильно обогащен медью. Также представлены объемные энергии, решетки, теплоты сегрегации, и профили граней (100), (110) и (111) для различных объемных составов. Сегрегация меди в нанокластерах Ni-Cu от 64 до 8000 атомов описана в статье [24], где медь последовательно заполняет поверхностные участки нанокластеров и при высоких концентрациях также заполняет внутренние области грани (331).

В [25] методом молекулярной динамики была исследована термическая эволюция наночастиц Ni-Cu, состоящих из 343- и 1000-атомов составом Ni_{0.75}Cu_{0.25} и Ni_{0.5}Cu_{0.5}, с использованием многочастичной потенциальной функции Саттона-Чена. Авторы сообщают о плавлении биметаллических кластеров в две стадии. Первый переход соответствует поверхностному плавлению внешних слоев меди, в то время как ядро, состоящее из никеля с температурой 400-500K, остается твердым. Второй переход связан с гомогенным

плавлением в диапазоне от 700 до 900К в зависимости от размера и состава кластера. Авторы также сообщили о структурных переходах, обусловленных диффузией атомов меди к внутренней части кластера. Решение нелинейного дифференциального уравнения Чана-Хиллиарда методом конечных разностей использовано для изучения микроструктуры сплавов $Ni_{0.3}Cu_{0.7}$ и $Ni_{0.1}Cu_{0.9}$ в [26], где сравнение расчетных данных с экспериментальными результатами показало хорошее согласие в эволюции микроструктуры.

В [27] исследована сегрегация меди в сплавах Ni-Cu с гранью (100) при различных температурах и составах методом оптимизации свободной энергии. Авторы указывают на сегрегацию меди на поверхность во всех составах сплавов и температурах, с ограничением сегрегации примерно тремя атомными слоями.

В [28] анализируется равновесная сегрегация в кластерах Ni-Cu с использованием комбинированного метода МД и МК. Обсуждается возможность получения структур типа «Core-shell», а также отмечается разрыв в смесимости в объемной системе ниже 630К, что препятствует формированию сферических симметричных наночастиц.

Таким образом, как следует из литературного обзора, имеющиеся данные о структуре биметаллических систем Ni-Cu неоднозначны, что усиливает роль атомистического моделирования таких систем.

1.3 Каталитически активные наночастицы золота

Каталитически активные золотые наночастицы (AuNPs) разного размера были изучены многими экспериментальными [3, 29–38] и теоретическими [38–43] методами. Особый интерес такие наночастицы представляют для различных электрохимических процессов. В частности, показано, что на электродных поверхностях, модифицированных 1-2 нанометровыми наночастицами, перенос электрона протекают существенно быстрее [41, 44–47]. Аналогичные эффекты наблюдались для плоских электрохимических поверхностей золота, с тиолами разной длины и разным заполнением поверхности электрода [48]. Электрохимическая (*in situ*) сканирующая туннельная микроскопия (STM)

позволяет детально изучить механизм электрохимических реакций с участием AuNPs. В работах [40, 41] обнаружено, что электрохимическая активность исчезает, когда размер наночастиц золота превышает 2,5 нм. Наночастицы с меньшим размером демонстрируют каталитическое ускорение на порядок или более в простых электрохимических и биоэлектрохимических процессах переноса электрона (ЕТ) [3, 31–34, 36–38].

Катализ газофазных реакций с участием AuNPs, в которых малые молекулы адсорбируются на активных зонах, гранях поверхности, рёбрах и углах. Такие реакции изучались теоретически в работах [29, 49, 50]. Электрокатализ простых реакций ЕТ с помощью AuNPs, покрытых адсорбированными молекулами тиолов, отличается от реакций на «чистых» наночастицах или наноразмерных золотых субстратах, что было показано для таких электрохимических систем, как $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ [31, 32] хиноны [35] и redox-активные металлопротеины - сур с [3, 33, 34] и азурин [38]. Несмотря на расстояния между электродом и реагентом до нескольких нанометров, наблюдается увеличение скорости ЕТ более чем на порядок. Расчеты электронной структуры NPs, включающие как детальное строение электрохимической межфазной границы, так и реальные редокс-пары, достаточно сложны; таких работ практически нет. В работе [8] предложен упрощенный подход к описанию переноса электрона через границу раздела электрод/раствор с участием AuNPs. Однако в данной работе не учитывалась специфика электронной структуры поверхности золотых наночастиц, что крайне важно для надежной интерпретации наблюдаемых в экспериментах эффектов.

Таким образом, понимание роли AuNPs в реакциях переноса электрона на основе молекулярного моделирования и квантово-механической теории переноса заряда в конденсированных средах остаётся важной и малоизученной задачей.

1.4 Моделирование мостикового переноса электрона с участием адсорбированных на золоте алкан-тиолов

Конфигурация реакционного слоя в процессах переноса заряда при наличии монослоя адсорбированных молекул на поверхности электрода может иметь различный вид: редокс-активные частицы могут либо свободно подходить к границе монослой/раствор, либо быть «привязанными» к адсорбированной молекуле, если последняя входит в состав внутренней координационной сферы комплексного реагента. К настоящему времени кинетика таких процессов хорошо исследована экспериментально ([51–55]). В этих работах рассматривались различные по составу адсорбционные слои, различные растворители (вода, низкотемпературные ионные жидкости) и редокс-пары ($\text{Fc}^{+/0}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, $\text{IrCl}_6^{2-/3}$, цитохром *c*).

Описывая кинетику таких реакций в рамках современной квантово-механической теории переноса заряда, можно рассматривать два возможных механизма: прямой и мостиковый. В первом случае электрон туннелирует с электрода на редокс-центр и, наоборот. При этом молекулы монослоя определяют исключительно расстояние максимального сближения реагента с поверхностью металла. Во втором случае адсорбированные молекулы непосредственно участвуют в элементарном акте: электрон переносится с металла на адсорбат (мостик), а затем с мостика – на акцепторную орбиталь реагента. При этом время жизни электрона на орбитали мостика является коротким, адсорбированная молекула не успевает восстановиться и отрелаксировать к равновесному состоянию. Такой механизм часто называют «суперобменным» (рис. 1.1).

К настоящему времени построена квантово-механическая теория переноса электрона через промежуточный мостик, основанная на теории возмущений второго порядка [56, 57]. В работе [58] теория обобщена на случай «мультимостикового» переноса электрона (несколько промежуточных состояний). Авторы [59] развили квантово-механическую теорию переноса

заряда через мостик в электрохимическом туннельном контакте. Важно отметить, что несмотря на понимание физических основ гетерогенного переноса электрона с участием мостика, к настоящему времени проведено сравнительно немного модельных расчетов констант скоростей с использованием методов квантовой химии. Так, в статье [60] предложен формализм вычисления константы скорости переноса электрона для редокс-пары ферроцен/ферроцений, закреплённой на поверхности Au(111) посредством алкантиольного «хвоста» различной длины. Предполагалось участие звеньев $-(\text{CH}_2)-$ в качестве множественных мостиков; оценки матричных элементов сделаны с помощью расширенного метода Хюккеля (приближение сильной связи). Таким образом, расчеты константы скорости переноса электрона через межфазную границу металл/монослой молекула/раствор с использованием квантово-механической теории и современных методов квантовой химии по-прежнему является задачей, как с точки зрения расширения возможностей количественных прогнозов, так и для интерпретации экспериментальных данных на микроскопическом уровне.

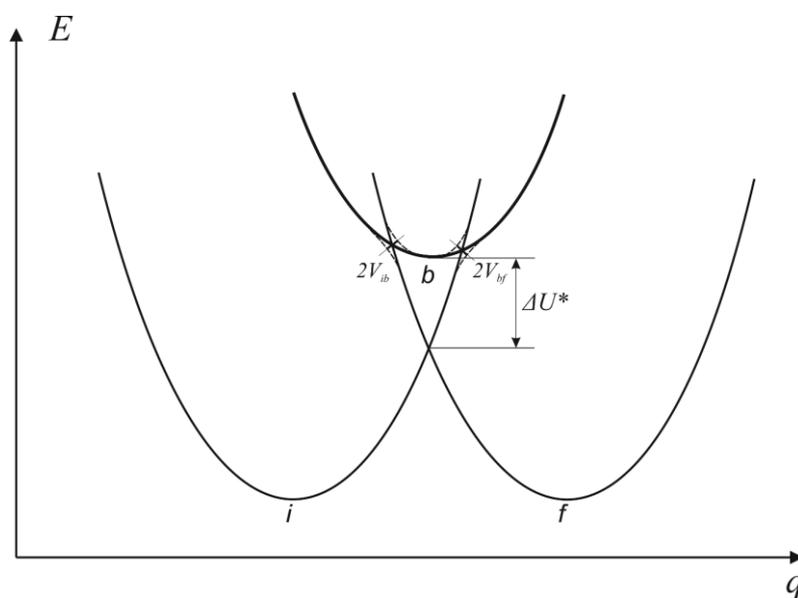


Рисунок 1.1 – Поверхность свободной энергии E реакции переноса электрона через мостик (b) по суперобменному механизму вдоль координаты растворителя q ; i и f обозначают начальное и конечное состояния, соответственно. Тепловой эффект процесса равен нулю.

1.5 Роль электролитов при измерении вольтамперных характеристик туннельного контакта с молекулой виологена

В системах метал/redox-активная молекула/реагент в качестве реагента может выступать игла сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [8, 61–67] (так называемые электрохимические туннельные контакты); часто роль такой молекулы играет виологен [61, 64]. Управлять скоростью реакции в данном случае можно варьируя перенапряжение электрода или потенциал смещения (bias potential) микроскопа. Несмотря на схожие черты с «мостиковым» сценарием, рассмотренном в предыдущем разделе, кинетика таких процессов имеет ряд особенностей, поскольку окисленное или восстановленное состояние молекулы виологена не обязательно является виртуальным и, следовательно, может оказывать влияние на энергию активации переноса электрона [68]. Это обстоятельство приводит к интересному «транзисторному» эффекту – зависимость туннельного тока от перенапряжения может иметь максимум. Как показали авторы работы [64], вольтамперные характеристики туннельного контакта Au/молекула виологена/СТМ существенно зависят от природы растворителя: зависимость туннельного тока от перенапряжения, может иметь сигмовидный характер (в водном электролите) или вид гауссовского распределения (в низкотемпературной ионной жидкости), рис. 1.2. Недавно в работе [61] проведено экспериментальное (in situ) и теоретическое исследование проводимости туннельного контакта Au/молекулярный катион виологена/СТМ и обнаружили интересный эффект «затвора» (gating effect) – зависимость вероятности туннелирования электрона от конформации виологена (торсионного угла между ароматическими бипиридиновыми кольцами). Наибольшая проводимость наблюдается при торсионном угле близком к нулю, т.е. при максимальном сопряжении бипиридиновых колец. В модельных вычислениях геометрии и электронной структуры молекулярного катиона авторы [61] использовали DFT с учетом сольватации в рамках континуальной модели; проводимость контакта

рассчитывалась на основе метода неравновесных функций Грина. Также заслуживает внимание и вывод о существенном влиянии анионов различного типа на молекулярную конформацию виологена. Как показал анализ литературы, молекулярное моделирование влияния растворителя на перенос электрона в контакте Au/молекулярный катион виологена/СТМ с использованием современной квантово-механической теории [68], до сих пор не проводился.

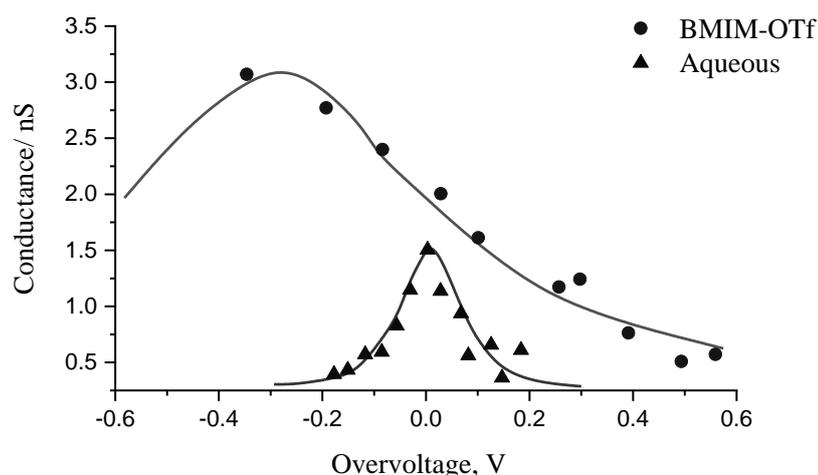


Рисунок 1.2 – Зависимости проводимости туннельного контакта Au/молекула виологена/СТМ от перенапряжения, полученные для двух разных растворителей (эксперимент - синие кружки) и подгонка по уравнению (фитинг на основе уравнений теории - сплошные линии); взято из работы [64].

1.6 Редокс-процессы внутри одностенных углеродных нанотрубок и цилиндрических нанопор

Достаточно долго пределом возможностей электрохимиков - с точки зрения надёжности исследований - в основном оставались измерения на микроэлектродах. Однако, в настоящее время начинают появляться работы, авторы которых приводят экспериментальные данные по константам скорости (в нано- и пикоамперном масштабе) некоторых редокс-процессов на внешней поверхности заряженных углеродных нанотрубок в контакте с раствором электролита [69–72]. Структура раствора электролита в контакте с внешней поверхностью углеродной нанотрубки исследовалась в работе [73] с помощью

метода молекулярной динамики. Лемей с сотр. [74] изучали в рамках квантово-механической теории влияние специфических особенностей плотности состояний SWCNT (Single Wall Carbon Nanotube или УНТ) на скорость неадиабатического переноса электрона; модельные зависимости тока от потенциала электрода интерпретированы в терминах туннельной спектроскопии.

Структура воды внутри УНТ исследовалась методами рентгеновской дифракции и спектроскопии ЯМР [75, 76] и с помощью моделирования методом молекулярной динамики [77–83]. Молекулярная динамика (МД) успешно применялась и для описания структуры гидратированных ионов внутри углеродной нанотрубки [84, 85], а также для выяснения механизма транспорта гидратированного протона вдоль УНТ [86–88]. Авторы [86] использовали классическую молекулярную динамику, в то время как в работах [87, 88] применялся метод *ab initio* МД (в [87] дополнительно применялась техника интегралов по траекториям для учета туннелирования протона). Согласно полученным данным молекулы воды и гидратированный протон внутри углеродных нанотрубок обнаруживают более высокую подвижность, чем в объёме раствора; это объясняется наличием упорядоченной сетки водородных связей вдоль наноразмерного канала и слабым взаимодействием молекул воды со стенкой трубки. Кроме того, было обнаружено, что ближайшая гидратная оболочка катионов внутри УНТ более разупорядочена по сравнению с объёмом, в то время как соответствующие изменения в координационной сфере анионов менее значительны. Результаты расчётов методом функционала плотности геометрии и электронной структуры водно-молекулярных кластеров воды внутри углеродных нанотрубок приведены в работах [89, 90].

Однако именно понимание механизма химических реакций, протекающих в ограниченном объёме внутри углеродных нанотрубок, является наиболее интересной, важной и сложной задачей, с большим количеством возможных практических приложений. Ранее некоторые реакции внутри УНТ изучались с

помощью комбинации экспериментальных методов и квантово-химических расчётов [91–96]. При этом главное внимание уделялось каталитическим эффектам; было показано, что специфическая конфигурация реакционного слоя меняет свойства наноразмерных катализаторов. В работах [95, 96] химические процессы внутри углеродных нанотрубок изучались исключительно на основе квантово-химического моделирования. Электрохимические реакции во внутренней полости нанотрубок обсуждаются в обзоре [97]. Недавние попытки моделирования методом молекулярной динамики (МД) гетерогенного переноса электрона в водном растворе внутри УНТ (с использованием теории Маркуса) привели к противоречивым выводам: в работе [98] прогнозируется ускорение процесса по сравнению с объёмом раствора, в то время как авторы [99] предсказывают более медленную кинетику. Заслуживает упоминания и недавняя работа [100], где методом МД изучался гомогенный перенос электрона между двумя сферически симметричными реагентами в водном растворе между двумя плоскостями графена (nano-slit). Сделан вывод об уменьшении энергии реорганизации переноса электрона (т.е. об ускорении процесса) в такой системе по сравнению с объёмом раствора. Как показал анализ текущей литературы, влияние температуры на скорость редокс-процессов в реакционном слое с наноразмерными ограничениями пока не исследовалось – ни экспериментально, ни теоретически.

В кинетике редокс-процессов, протекающих на межфазной границе твёрдое тело/раствор, важную роль играет двойной электрический слой (ДЭС) [101, 102]. Особенно интересно его влияние на скорость восстановления анионов в разбавленных растворах фонового электролита. В этом случае рост перенапряжения (т.е. отрицательного потенциала электрода) приводит к снижению энергии активации (аррениусовского фактора). С другой стороны, это сопровождается ростом отрицательного заряда электрода, что вызывает уменьшение концентрации реагента в реакционном слое (больцмановский фактор, связанный с влиянием ДЭС). Конкуренция этих факторов, действующих в разные стороны, приводит к яркому эффекту, впервые

экспериментально установленному фрумкинской школой: с ростом перенапряжения скорость восстановления анионов начинает уменьшаться, а затем может снова расти; при этом на поляризационных кривых наблюдается размытый минимум («яма»).

Ранее в работах [103, 104] на основе квантово-механической теории переноса заряда и молекулярного моделирования были построены зависимости тока от потенциала, описывающие восстановление персульфат-аниона и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на ртутном электроде. Эти редокс-процессы теоретически исследовались и в более сложной конфигурации – на внешней границе раздела заряженной наноразмерной трубки с водным раствором электролита [105, 106]. Интересный и важный случай электрохимических систем - электроды с ультратонкими порами - металлические (например, нанопористое золото) или из углеродного материала. Такие поры в первом приближении можно моделировать проводящими цилиндрическими трубками, заполненными раствором электролита [107]. Строение ДЭС в таких и похожих системах имеет свою специфику (например, перекрывание распределения ионов в диффузном слое) и доступно экспериментальному исследованию. В частности, в работе [108] методом спектроскопии импеданса сделана оценка эффективной толщины ДЭС в наноразмерных каналах с толщиной от 56 нм до 815 нм. Авторы [109] измерили циклические вольтамперограммы для редокс-пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-4-}$ в многослойных углеродных нанотрубках диаметром от 25 нм до нескольких микрон; сделан вывод об ускорении восстановления ферроцианида в таких системах по сравнению с графитовым электродом.

На протяжении последних лет строение ДЭС внутри заряженных трубок, заполненных раствором электролита, активно моделировалось в рамках различных подходов. Например, численно решалось уравнение Пуассона-Больцмана [110] или уравнения Пуассона-Нернста-Планка [111]; строились профили распределения ионов и кривые дифференциальной ёмкости, изучался эффект асимметричного электролита. Авторы [112, 113] сочетали численное решение уравнения Пуассона-Больцмана с моделированием методом Монте-

Карло. Было показано [113], что результаты, полученные обоими подходами, хорошо согласуются между собой в случае симметричного одновалентного электролита 1:1. Наконец, в работе [114] ДЭС внутри заряженных трубок описывался с помощью гиперцепного и среднесферического приближения. Однако, как следует из анализа литературы, влияние ДЭС на скорость восстановления анионов в наноразмерных порах практически не моделировалось.

Как видно из литературного анализа, редокс-процессы в растворах электролитов внутри углеродных нанотрубок остаются малоизученными. Следует подчеркнуть и важную роль квантовой и вычислительной химии в исследовании таких систем, учитывая экспериментальные сложности технического характера.

1.7 Ионный транспорт в сильно гетерогенных средах

Макроскопические свойства водных растворов углеводов определяются довольно сложным взаимодействием вода-вода, «сахар»-«сахар» и вода-«сахар». В результате микроструктура раствора сильно зависит от температуры и содержания сахара, изменяясь от равномерно распределенных молекул углеводов до сильно гетерогенной суспензии кластеров, связанных водородной связью. Важно отметить, что такие системы позволяют непрерывно варьировать вязкость раствора в довольно широких пределах. Дальнейшая агрегация этих кластеров может привести к образованию расширенной углеводной сети. Добавление различных солей в небольших количествах позволяет изучать различные электрохимические свойства таких растворов, прежде всего, их электропроводность, что представляет большой интерес с точки зрения фундаментальной науки.

Для того, чтобы понять законы движения ионов в концентрированных растворах, необходимо ответить на вопрос, как связана подвижность ионов с изменением вязкости раствора, если принять во внимание, что это изменение вязкости не вызвано самими ионами. Можно было бы прямо ответить на этот

вопрос, если бы существовала точная теория, описывающая все взаимодействия, которые изменяют подвижность ионов.

Известно, что вязкость и подвижность ионов взаимосвязаны и одинаково зависят от температуры. Однако изменение вязкости с изменением температуры принципиально другая. Вязкость обусловлено изменениями соотношения энергии теплового движения и энергии межмолекулярного взаимодействия. Подвижность же по своей природе также зависит от температуры и одновременно от вязкости [115].

В частности, в работе [116] были измерены электропроводности растворов глюкозы, в которые были добавлены $1 \cdot 10^{-4} - 0.1$ М раствора NaCl. В результате были получены кривые (рис. 1.3 и 1.4), в которых наблюдали отклонение электропроводности от линейного закона Стокса-Эйнштейна. Это наблюдаемое отклонение может указывать на наличие дополнительных взаимодействий или структурных изменений в растворах глюкозы при наличии NaCl, что может иметь важное значение для понимания их физико-химических свойств.

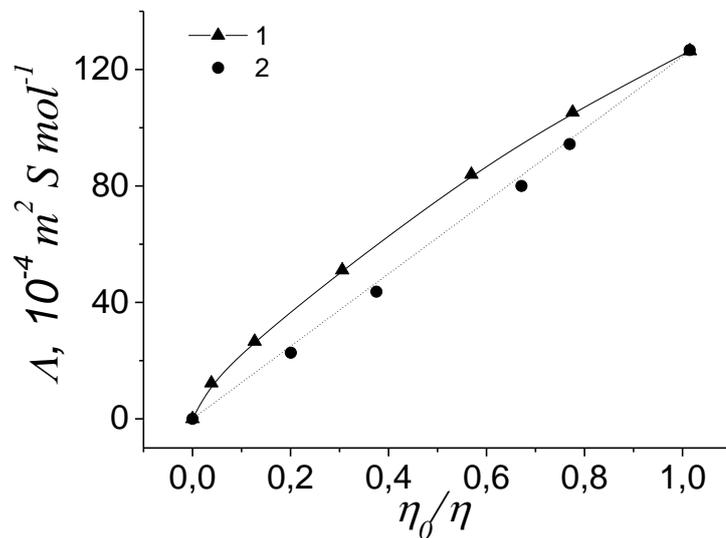


Рисунок 1.3 – Предельная молярная проводимость как функция от обратной вязкости. Концентрация глюкозы 0 - 4,7 М. Пунктирная линия представляет собой предсказание по теории Стокса-Эйнштейна. Взято из работы [116].

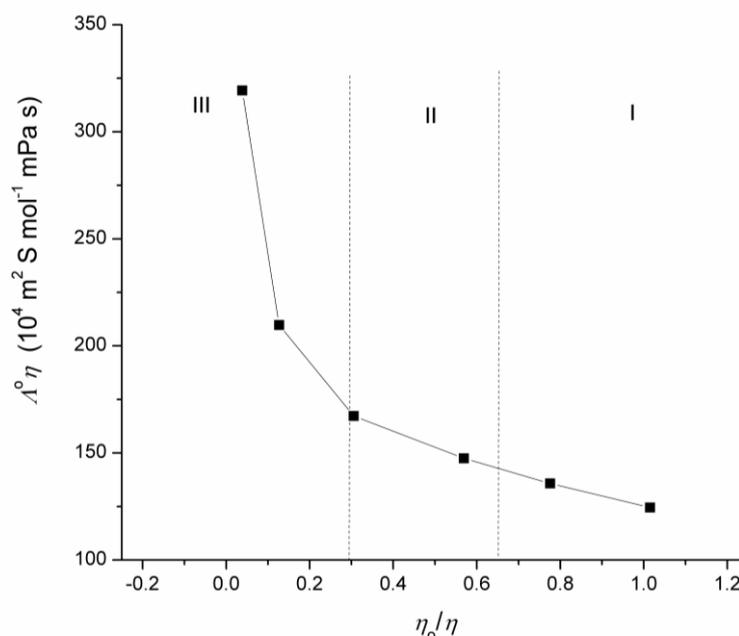


Рисунок 1.4 – Произведение молярной проводимости и вязкости (Walden product) как функция от обратной вязкости. Концентрация глюкозы 0 - 4,7 М.

Взято из работы [116].

Диффузия в неупорядоченных системах не соответствует классическим законам, описывающим транспорт в упорядоченных кристаллических средах, что приводит к множеству аномальных физических свойств. Численное моделирование является важным инструментом для описания диффузионных процессов (случайные блуждания «муравей в лабиринте») в перколяционных системах и фракталах. В работе [117] описываются различные типы неупорядоченных систем с аномальной диффузией (зарождающийся бесконечный перколяционный кластер, скользящие кластеры с ограниченным распределением и случайные гребни), теории масштабирования, а также компьютерное моделирование большей сложности. Кроме того, обсуждается диффузия при наличии сингулярных распределений скоростей перехода и связь с аномальной диффузией в неупорядоченных структурах [118–121].

Авторы [122] исследовали физические свойства водного раствора сахарозы вблизи температуры стеклования с использованием методов Монте-Карло и молекулярной динамики. Концентрации сахарозы в растворе варьировались от 6

до 100 масс.% при температурах от 300 до 600К. Моделирование показало, что водный раствор сахарозы сохраняет две внутримолекулярные водородные связи даже в разбавленных растворах. Показано, что сахароза менее гидратирована, чем трегалоза для всех исследованных концентраций, а коэффициенты диффузии сахарозы оказались в два раза больше, чем в растворах трегалозы.

Исследования коэффициентов диффузии водных растворов углеводов с использованием импульсного ЯМР были выполнены в работе [123]; также дополнительно проводилось молекулярно-динамическое моделирование таких систем. Полученные коэффициенты диффузии сахарозы и трегалозы оказались сравнимы при низких концентрациях дисахаридов, но отличались друг от друга при высоких концентрациях и низких температурах. Коэффициенты диффузии воды, по крайней мере на 1 порядок оказались больше, чем у раствора. Это различие возрастало до 2 порядков при высоких концентрациях дисахаридов. Различия в поведении воды и дисахарида объяснялось различными механизмами диффузии. Как показало моделирование, при высоких концентрациях диффузионная подвижность дисахаридов изменяется непрерывно, а у воды – случайными скачками.

Методом молекулярной динамики были исследованы структурные свойства, возникающие в результате взаимного влияния воды и трех гомологичных дисахаридов, трегалозы, мальтозы и сахарозы [124]. Диапазон концентраций варьировался от 4 до 66 масс.%. Анализ рассчитанных чисел гидратации показывает, что трегалоза связывается с большим числом молекул воды, чем с мальтозой или сахарозой, что в свою очередь в большей степени влияет на структуру воды. Как следует из радиальных функций распределения для компонентов растворов трегалозы, вода преимущественно локализуется в гидратных оболочках углевода, и эта тенденция увеличивается с увеличением концентрации. При концентрациях сахара от 33 до 66 масс.% средний размер кластеров сахара и количество водородных связей сахар-сахар, образующихся в углеводных кластерах, указывает на то, что трегалоза способна образовывать более крупные кластеры, чем сахароза (однако меньше, чем мальтоза). Таким

образом, смесь трегалозы и воды является более гомогенной, чем водные растворы сахарозы и мальтозы.

В работе [125] изучены релаксационные свойства воды в гидратной оболочке молекул фруктозы, глюкозы, сахарозы и трегалозы с помощью расширенного деполяризованного рассеяния света и моделирования методом молекулярной динамики. Также приводятся данные по динамике гидратации растворенных веществ. В случае сильно разбавленных растворов было установлено, что на одну гидроксильную группу молекулы сахара приходится около 3,3 молекул воды. С увеличением концентрации происходит значительное уменьшение числа гидратации, которое помимо статистического перекрытия оболочек, объясняется агрегацией растворенных молекул. В целом, приведенные результаты указывают на концентрацию гидроксильных групп как параметра, определяющего взаимодействие сахар-вода и сахар-сахар, без заметной разницы между моно- и дисахаридами.

Исследования по влиянию концентрации ионов на одночастичные, парные и коллективные динамические свойства водных растворов электролитов методом молекулярной динамики проводились в работе [126]. Была проведена серия расчетов водных растворов NaCl и KCl с концентрацией от 0 до 4,5 М. Одночастичную динамику исследовали с помощью расчета коэффициентов самодиффузии ионов и молекул воды, а также расчетом времен ориентационной релаксации. Динамику пар изучали путем оценки временных корреляционных функций водородных связей вода-вода и связей ион-вода. Рассматривалась также релаксация автокорреляционных функций скорости, и корреляционные функции взаимной скорости двух молекул воды при изменении концентрации ионов. Кроме того, изучались исследовали динамические свойства электролитов, частотно-зависимая диэлектрическая функция и проводимость. Авторы установили, что коэффициенты само- и относительной диффузии уменьшаются, а времена ориентационной релаксации возрастают с увеличением концентрации ионов. Время пребывания молекул воды вблизи ионов, а также время структурной релаксации водородных связей воды демонстрируют возрастающую тенденцию с

увеличением концентрации ионов. Статическая проводимость концентрированных растворов показывает на значительное отклонение от поведения Нернста-Эйнштейна за счет образования ионных пар.

В работе [127] исследовалась структура и динамические свойства водных растворов NaCl при различных концентрациях соли в серии молекулярно-динамических моделирований с постоянной температурой и постоянным давлением. Число молекул в моделировании варьировали от 256 до 2000. Для обеспечения сходимости результатов и надежного расчета функций радиального распределения ионов моделирование проводилось несколько наносекунд. Были изучены структуры гидратных оболочек ионных пар с использованием трёхчастичных корреляционных функций. Молярные проводимости рассчитывались при различных концентрациях соли. Были определены времена пребывания молекул воды в гидратных оболочках.

Таким образом, к настоящему времени выполнено достаточно много как экспериментальных, так и теоретических работ, посвящённых изучению растворов углеводов и электролитов. Однако не так часто встречаются работы, где предметом исследования являются смешанные ионные растворы «углеводы-вода» в широком диапазоне концентраций углеводов. Особый интерес представляет интерпретация на молекулярном уровне зависимостей, показанных на рис. 1.3, 1.4. Выяснение микроскопического механизма диффузии всех компонентов таких растворов является по-прежнему важной проблемой, актуальной для широкого круга систем.

Глава 2. МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

В данной главе рассматриваются основы использованных методов, а также детали модельных расчетов. Кроме того, предоставляется описание инструментов для анализа результатов компьютерных симуляций.

2.1 Теория переноса заряда и методы моделирования

Ключевую роль в работе играют современные представления о механизме процессов переноса заряда в конденсированных средах: использовалась классическая теория Маркуса-Хаша [128–131] и квантово-механическая теория, развитая в работах Левича, Догонадзе, Кузнецова, Шмиклера и др. [56, 57, 132–137]. Кроме того, активно применялся арсенал квантовой и вычислительной химии: теория функционала плотности, методы Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД) [138–143]. Более полный обзор современных методов моделирования представлен в статье [144]. В методе МК отсутствует время как переменная, хотя иногда оно и вводится формально (кинетический метод МК). Поэтому используя МК, нельзя моделировать важные динамические явления (трение, вязкость, релаксация, диффузия и т.д.). Несмотря на то, что метод МК проще, чем МД (не требует расчета межатомных сил), он не дает значительного преимущества за тот же промежуток компьютерного времени, за исключением, пожалуй, решёточных версий МК. Поэтому МД является более универсальным методом.

2.1.1 Методы квантовой химии

В настоящее время наиболее широко используемым подходом к проблеме учёта электронной корреляции (т.е. к повышению точности квантово-химических вычислений методом среднего поля в формализме Хартри-Фока-Рутана) является теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) [145–149]. Фундамент DFT - теорема Хоэнберга-Кона, согласно которой расчет электронной структуры системы в основном состоянии возможен на основе информации о трехмерной (одночастичной)

электронной плотности ρ . Для определения электронной энергии необходимо найти минимум энергетического функционала $F[\rho]$, зависящего от ρ . $F[\rho]$ представляется в виде суммы кинетической ($F_{kin}[\rho]$), кулоновской ($F_{coul}[\rho]$) и обменно-корреляционной ($F_{ex.corr}[\rho]$) частей. На практике наиболее удобно использовать метод Кона-Шэма [145–149], который исходит из следующего выражения для полной энергии (E) N -электронной системы:

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(r) | T | \phi_i(r) \rangle - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(r) d\tau}{|R_{\alpha} - r|} + \int \frac{\rho(r) \rho(r') d\tau d\tau'}{|r - r'|} + F_{ex.corr}, \quad (2.1)$$

где T - оператор кинетической энергии и $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2$, $\phi(r)$ -одноэлектронная волновая функция (кон-шэмовская орбиталь), представленная, как правило, в виде линейной комбинации атомных орбиталей.

Варьируя функционал E по плотности $\rho(r)$ с дополнительным ограничением ($\int \rho(r) d\tau = N$), можно записать систему уравнений Кона-Шэма (KS):

$$H_{KS} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r), \quad (2.2)$$

где оператор Кона-Шэма H_{KS} (в атомной системе единиц) представляется в виде:

$$H_{KS} = -\frac{1}{2m} \Delta - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r|} + \int \frac{\rho(r) d\tau'}{|r - r'|} + \mu_{ex.corr}, \quad (2.3)$$

а ε_i - собственные значения оператора H_{KS} .

В спин-поляризованном (неограниченном) формализме используют две системы уравнений KS – для α - и β -электронов, различающихся направлением спина. Основное отличие метода KS от теории Хартри-Фока заключается в появлении функциональной производной $\mu_{ex.corr}$ в операторе H_{KS} :

$$\mu_{ex.corr} = \frac{\delta F_{ex.corr}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}, \quad (2.4)$$

где $\delta F_{ex.corr}[\rho(r)]$ - вариация функционала, зависящего в общем случае от электронной плотности, ее градиента и лапласиана:

$$F_{ex.corr}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r), \Delta\rho(r)) d\tau, \quad (2.5)$$

а $\delta\rho(r)$ - вариация $\rho(r)$.

Функциональная производная $\mu_{ex.corr}$ рассчитывается в рамках метода Эйлера, используемого в классическом вариационном исчислении. Аналитические формулы для $F_{ex.corr}$ (точнее, подынтегрального выражения в (2.4)) часто получают фитингом (аппроксимацией) энергии многоэлектронных систем, полученных на основе строгой теории возмущений (иногда с использованием фейнмановских диаграмм). Уже поэтому метод функционала плотности нельзя считать неэмпирическим, хотя его часто ошибочно называют *ab initio*. К настоящему времени разработано множество различных обменно-корреляционных функционалов [150]. Самые простые *ex. corr*-функционалы зависят только от $\rho(r)$ и относятся к LDA-классу (Local Density Approximation). Более продвинутые (и точные) функционалы зависят не только от $\rho(r)$, но и от градиента и лапласиана плотности – GGA-класс (Generalized Gradient Approximation). К нему относятся, в частности, так называемые миннесотовские функционалы, разработанные в группе Труллара, и большая группа гибридных конструкций [150]. В последнее время набирают популярность и обменно-корреляционные функционалы, приспособленные для корректного учета вандер-Ваальсовых взаимодействий [151].

В одной из часто используемых версий гибридной схемы (B3LYP) [152, 153] выражение для $F_{ex.corr}[\rho]$ имеет вид [154]:

$$F_{ex/corr}^{B3LYP} = (1 - A)F_{ex}^{Slater} + AF_{ex}^{HF} + BF_{ex}^{Becke} + CF_{corr}^{LYP} + (1 - C)F_{corr}^{VWN}, \quad (2.6)$$

где F_{ex}^{Slater} - локальный обменный функционал Слэтера [155], F_{ex}^{HF} - нелокальная

"хартри-фоковская" часть обменной энергии $(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N K_{ij}(i \neq j))$, где K_{ij}

обозначают двухэлектронные обменные интегралы, для расчета которых строится слэтеровский детерминант, состоящий из одноэлектронных кон-шэ-мовских орбиталей ϕ_i), F_{ex}^{Becke} - нелокальный обменный функционал Беке [156],

F_{corr}^{LYP} и F_{corr}^{VWN} - нелокальные корреляционные функционалы Ли-Янга-Парра [157]

и Воско-Вилда-Насэра [158]. Коэффициенты A , B и C в (2.6) подобраны с целью наилучшего воспроизведения энергетических характеристик ряда простых молекул [153, 154]. В другой популярной версии гибридного функционала (B3PW91) в выражении (2.6) LYP замещается на GGA-функционал PW91 [159] (разумеется, с другими коэффициентами). Как видно, в гибридные схемы обменно-корреляционных функционалов заложен уже второй уровень «полуэмпиричности» DFT.

На сегодняшний день метод функционала плотности играет роль универсального «ключа», открывающего возможность расчетов за разумное время электронной структуры сложных и больших систем с «химической» точностью в вычислении энергетических эффектов (т.е. порядка $k_B T$) и определении молекулярной геометрии (с ошибкой до 0.01 Å). В этом случае применение методов *ab initio* (многочастичной теории возмущения Мёллера-Плессе, метода связанных кластеров и др.) невозможно вследствие огромного объёма компьютерных ресурсов. Однако не следует забывать о полуэмпирической природе DFT; в ряде ситуаций обращаться с этим методом следует весьма осторожно.

При расчетах молекул, состоящих из «тяжелых» атомов, возникает проблема описания невалентных (остовных) электронов. С одной стороны, можно учесть все электроны непосредственно, используя специальные базисные наборы, что приведёт, однако, к значительному росту требуемых компьютерных ресурсов. С другой стороны, при этом возникает проблема учета релятивистских эффектов, так как средняя скорость движения остовных электронов заметно больше по сравнению с валентной оболочкой. По этим причинам часто используют метод эффективных остовных потенциалов (Effective Core Potential, ECP) или, по-другому, псевдопотенциалов, в рамках которого сложный электростатический потенциал электронов ядерного остова заменяется более простым аналитическим выражением. В нашей работе использовались релятивистские псевдопотенциалы $U_l(r)$, предложенные Хэем и

Вадтом [160] (так называемые Los Alamos ECP или сокращённо LanL2), которые на практике обычно представляют в гауссовой форме [160]:

$$U_l(r) \approx \sum_k d_k r^{n_k} \exp(-\xi_k r^2), \quad (2.7)$$

где параметры d_k , n_k и ξ_k зависят от l - орбитального квантового числа.

Все квантово-химические расчеты методом функционала плотности проводились с использованием программного пакета Gaussian 09 [161]. Визуализация геометрии молекул и молекулярных орбиталей осуществлялась с использованием программы Chemcraft [162].

2.1.1.1 Учет эффектов сольватации в квантово-химических расчетах

Для учета эффектов сольватации в квантово-химическом моделировании широко используются самосогласованные модели реактивного поля в приближении диэлектрического континуума (Self-Consistent Reaction Field, SCRF). Их главное преимущество – гибкость и невысокая требовательность к компьютерным ресурсам. Общая схема расчёта с использованием SCRF выглядит следующим образом [163–166]. Прежде всего, рассчитывается полная электронная энергия молекулы в газовой фазе:

$$E^{(0)} = \left\langle \Psi^{(0)} \left| \hat{F} \right| \Psi^{(0)} \right\rangle \quad (2.9)$$

где $\Psi^{(0)}$ – волновая функция системы, находящейся в газовой фазе; \hat{F} – одноэлектронный оператор Хартри-Фока (Кона-Шэма).

Затем проводится расчет волновой функции системы в присутствии растворителя (Ψ^S). При этом в электронный гамильтониан добавляется потенциал реактивного поля $\phi_\sigma(\vec{r})$, который зависит от связанного заряда на поверхности некоторой полости, окружающую молекулу растворённого вещества, $\sigma_s(\vec{r})$:

$$\varphi_\sigma(\vec{r}) = \int_S \frac{\sigma_s(\vec{r}') ds}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.9)$$

где S - площадь поверхности полости; \vec{s} - вектор, определяющий точку на поверхности полости; $\sigma_s(\vec{r})$ рассчитывается на основе методов классической электростатики (включая приближённое численное решение уравнения Пуассона).

Тогда выражение для полной электронной энергии системы принимает вид:

$$E_{el}^{(S)} = \left\langle \psi^{(S)} \left| \hat{F} + \varphi_{\sigma}(\vec{r}) \right| \psi^{(S)} \right\rangle \quad (2.10)$$

Так как $\phi_{\sigma}(\vec{r})$ зависит от электронной плотности молекулы, то $\psi^{(S)}$ вычисляется самосогласованно.

Следует отметить, что наличие заряженных ядерных остовов с координатами R_i приводит к появлению дополнительной компоненты, $\phi_{\sigma}^{nuc}(\vec{r}, R_i)$ (по аналогии с выражением (2.69)) - и, соответственно, вклада в полную энергию системы:

$$E_{nuc}^{(S)} = \int \rho_{nuc}(\vec{r}, \vec{R}_i) \phi_{\sigma}^{nuc}(\vec{r}, \vec{R}_i) dV \quad (2.11)$$

Кулоновский вклад в энергию сольватации молекулы вычисляется как разность полных энергий:

$$\Delta U_{Coul}^S = E_{tot}^S - E_{tot}^{(0)} = E_{el}^{(S)} + E_{nuc}^{(S)} - E^{(0)} \quad (2.12)$$

Так как волновые функции $\Psi^{(s)}$ и, следовательно, полная энергия E_{tot}^S рассчитываются с привлечением макроскопического параметра ϵ , характеризующего растворитель, величина ΔU_{Coul}^S часто называется электростатической частью энергии Гиббса сольватации (ΔG_{solv}), если давление в системе постоянно.

В модели PCM (Polarized Continuum Model), одна из версий которой применялась в настоящей работе, молекулы помещаются во внутреннюю полость определенной формы, имитирующей поверхность, возникающую при перекрытии атомных сфер (иногда для построения поверхности привлекаются геометрические фигуры более сложной формы). Кроме того,

предполагается, что внешняя полость, за пределами которой находится диэлектрический континуум, отделена от внутренней слоем с толщиной, равной ван-дер-ваальсову диаметру молекулы растворителя. Диэлектрическая проницаемость в этом слое предполагается равной «быстрой» (оптической) моде среды (ϵ_∞). В рамках данной версии модели PCM растворитель характеризуется тремя основными параметрами: ϵ , ϵ_∞ и ван-дер-ваальсовым радиусом молекулы. В более продвинутых версиях PCM используются и другие характеристики растворителя, например, коэффициент поверхностного натяжения. К часто используемым континуальным моделям растворителя (кроме PCM) можно отнести Conductor-like Screening Model (COSMO) и Integral Equation Formulation of PCM (IEFPCM) [165, 166].

Вычисление энергии Гиббса сольватации включает расчет дополнительных “неэлектростатических” вкладов: дисперсионного (ΔG_{disp}), репульсивного (ΔG_{rep}) и энергии образования полости [166]. Поскольку величина $\Delta F_{disp} \approx -1/r^6$, а $\Delta F_{rep} \approx 1/r^{12}$, то ведущую роль в расчете ΔG_{solv} играет кулоновский вклад. Главным недостатком континуальных моделей является пренебрежение эффектами специфического взаимодействия растворённой частицы с молекулами растворителя (например, образованием водородных связей). Этот недостаток можно частично преодолеть, комбинируя кластерные (супермолекулярные) подходы с континуальными моделями. Сам кластер, включающий молекулы растворителя в явном виде, может рассчитываться либо в рамках метода функционала плотности, либо с использованием гибридной схемы QM/MM. Разумеется, размер кластера не должен быть слишком большим, в противном случае возникает проблема множества локальных минимумов энергии системы. Второй недостаток – доступные континуальные модели не учитывают пространственную дисперсию статической диэлектрической проницаемости, которая может быть важной при описании межфазных границ. Однако гибкость (например, используя пакеты “Gaussian”, можно учесть десятки разных растворителей) и относительная лёгкость таких

расчетов в комбинации с DFT, способствуют широкому распространению методов SCRF.

2.1.2 Метод молекулярной динамики (МД)

Моделирование методом МД заключается в решении ньютоновских уравнений движения для системы из N взаимодействующих атомов:

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i, \quad i = 1 \dots N \quad (2.13)$$

где F_i – сила, действующая на i -ю частицу или отрицательный градиент потенциала $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$, описывающего все взаимодействия в ансамбле:

$$F_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (2.14)$$

Уравнения (2.13) и (2.14) решаются совместно в малые промежутки времени, при этом поддерживаются нужные термодинамические значения, и координаты атомов периодически записываются в выходной файл. Зависимость координат от времени представляет собой траекторию системы. После разгона стартовой конфигурации, система достигает равновесного состояния. Путем усреднения по равновесному участку траектории (взятому из выходного файла) можно вычислить многие макроскопические свойства системы.

Следует всегда помнить об ограничениях моделирования методом МД (см. ниже) и сопоставлять результаты расчетов с известными данными (эксперимент или более прецизионные расчеты), чтобы контролировать точность моделирования.

1. Классический характер моделирования – использование ньютоновских уравнений движения автоматически предполагает использование классической механики для описания движения атомов; квантово-механические эффекты (например, туннелирование электронов и ядер) не учитываются.

2. Силовое поле является аддитивным, т.е. все силы вычисляются из суммы парных взаимодействий. В принципе, это вполне приемлемое

допущение, хотя в некоторых случаях (например, ионы с большим зарядом в растворах или расплавах) оно становится слишком грубым. Для выхода из этой ситуации иногда в МД вводят так называемые «трёхчастичные» взаимодействия, что усложняет расчетную схему.

3. «Классические» силовые поля, строго говоря, непригодны для описания молекулярных ансамблей с сильной электронной поляризуемостью или с разрывом химических связей. В этом случае обычно применяют специальные парные потенциалы, учитывающие поляризуемость. Альтернативный вариант – использование методов *ab initio* MD или Car-Parrinello MD (CPMD), где силы рассчитываются из первых принципов, т.е. исходя из электронной плотности и положения ядер [167]. Однако эти методы очень требовательны к компьютерным ресурсам и затрудняют моделирование систем с большим числом частиц и на длинных траекториях. Следует отметить, что качество классических силовых полей можно значительно улучшить, если осуществить их параметризацию стремительно набирающей популярность методами машинного обучения (*machine learning*) [168].

4. Наконец, следует помнить, что дополнительным источником погрешности служат граничные условия (в том числе, периодические).

В методе МД используют несколько типов ансамблей, предназначенных для моделирования различных термодинамических условий системы, в которых «эволюционирует» система. Один из наиболее распространенных типов ансамблей – микроканонический ансамбль, который описывает систему с постоянной энергией (E), объемом (V) и числом частиц (N). Этот ансамбль – NVE – особенно полезен для моделирования изолированных систем, где нет обмена энергией или частицами с окружающей средой.

Для моделирования систем при фиксированных значениях температуры и давления используется ансамбль NPT. В этом ансамбле контролируются количество частиц (N), давление (P) и температура (T), что обеспечивает реалистичное представление для систем в конденсированных фазах, таких как

жидкости и твердые вещества. Давление в трёхмерной ячейке вычисляется следующим образом [138]:

$$P = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \langle (\vec{r}_i, \vec{F}_i) \rangle \quad (2.15)$$

где \vec{r}_i - вектор координат частиц в ансамбле, \vec{F}_i - результирующая сила, действующая на частицу, круглые скобки означают скалярное произведение, а фигурные – среднее по ансамблю.

Для контроля давления в системе используются баростаты. Баростаты контролируют объём системы для поддержания желаемого давления. В частности, баростат Берендсена масштабирует координаты системы в зависимости от отклонения давления от целевого значения, эффективно регулируя давление в моделируемой системе [169].

Другим часто используемым типом ансамбля является канонический ансамбль (NVT), где температура (T) системы поддерживается постоянной. Для этого применяются термостаты, такие как термостат Ноуза-Хувера (Nose-Hoover) [170], который добавляет или удаляет энергию из системы в зависимости от ее текущей температуры. Динамика молекулы в термостате Нозе-Хувера описывается уравнениями:

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i - \zeta m_i v_i, \quad (2.16)$$

$$\frac{d\zeta(t)}{dt} = \frac{1}{Q} \left[\sum_{i=1}^N m_i \frac{v_i^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_B T \right] \quad (2.17)$$

где m_i - масса частицы, v_i - ее скорость, F_i , - сумма сил, действующая на частицу, Q - параметр, связанный с термостатом определяющий динамику трения $\zeta(t)$. T - заданная температура.

При $\frac{d\zeta}{dt} = 0$, кинетическая энергия будет равна $\frac{3}{2}(N+1)k_B T$, как и требуется. Важно отметить, что температура не фиксирована жёстко, а стремится к заданному значению.

Методами молекулярной динамики и Монте-Карло можно моделировать конечные системы (наночастицы, кластеры, капли), а также системы с периодическими граничными условиями (кристаллы, адсорбционные слои, двумерные системы, нанотрубки и др.). Во втором случае возникает проблема корректного учёта кулоновских взаимодействий с большим радиусом затухания, $1/r^n$, $n=1$ (ион-ион), 3 (диполь-диполь). Строгий учет таких взаимодействий возможен классическим методом Эвальда [138], который, однако, весьма трудоёмок (суммирование производится в обычном и обратном пространстве волновых векторов). К настоящему времени разработаны и апробированы более быстрые алгоритмы, см. например [171] и PPPM (Particle-particle particle-mesh) [172]. В настоящей работе использовался именно последний метод; радиус обрезания r_{cutoff} (при $r < r_{cutoff}$ кулоновские взаимодействия учитывались напрямую) во всех расчетах принимался равным 10 \AA .

2.1.3 Метод Монте-Карло

С помощью метода Монте-Карло можно определить средние термодинамические характеристики жидкостей в каноническом ансамбле NVT. Каноничность данного ансамбля обеспечивает возможность вычисления среднего значения произвольной функции $f(R)$ от всех координат R молекул путем интегрирования по многомерному конфигурационному пространству:

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(R)p(R)d\Omega}{\int p(R)dR} \quad (2.18)$$

где $E(R)$ – полная потенциальная энергия системы, $p(R)=\exp(-E(R)/k_B T)$ – больцмановский фактор.

Переход к элементам объема $\Delta\Omega$ позволяет выразить среднее значение функции f следующим образом:

$$\langle f \rangle = \sum_{k=1}^M f(R_k)W_k \quad (2.19)$$

Вероятность реализации каждого состояния k определяется отношением плотности вероятности к сумме плотностей вероятности для всех состояний i

$$W_k = \frac{p(R_k)}{\sum_{i=1}^M p(R_i)} \quad (2.20)$$

где M - общее количество допустимых состояний.

При случайной генерации состояний большинство из них не оказывает существенного влияния на значение $\langle f \rangle$ из-за незначительного значения соответствующего фактора Больцмана. Эффективнее генерировать конфигурации с распределением вероятностей, не являющимся равномерным, но подчиняющимся определенному закону. Оптимальным подходом является выбор плотности вероятности в качестве функции, пропорциональной распределению Больцмана.

В 1953 году Метрополисом и коллегами [173] был предложен метод эффективного поиска наиболее вероятных конфигураций, включенных в сумму (2.20). Особенность этого метода заключается в построении марковской цепи с точками конфигурационного пространства частиц ансамбля в качестве элементов. Для определения вероятности перехода P_{ij} из состояния i в состояние j используется принцип микроскопической необратимости и дополнительные ограничения на матрицу P_{ij} .

Применение простого алгоритма позволяет рассчитать элементы матрицы P_{ij} . Переход от одной конфигурации i к другой j выполняется путем случайного возмущения только одной молекулы. Если изменение полной энергии системы $\delta U < 0$, то система переходит в новое состояние. В противном случае сравнивается величина $\sigma = \exp(-\delta U/kT)$ с случайным числом ξ в диапазоне от 0 до 1. В случае $\sigma > \xi$ новая конфигурация принимается, иначе она игнорируется. Простота этого метода сделала его широко применяемым. Следует отметить и другие методы Монте-Карло, такие как метод теплового резервуара [174].

Методы МД и МК со всеми возможными термодинамическими ансамблями имплементированы в программный пакет LAMMPS (Large Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), который может применяться для крупномасштабных расчётов (до десятков миллионов атомов), с использованием многопроцессорных ресурсов [175].

В LAMMPS реализованы:

- использование пространственной декомпозиции при расчетах на многопроцессорных системах.
- поддержка большинства двухчастичных и многочастичных короткодействующих потенциалов (потенциалы Леннарда-Джонса, Морзе, Юкавы, EAM, AI-REBO).
- Методы Эвальда и PPPM (Particle-particle particle-mesh) для расчетов сил в системах с кулоновским взаимодействием.
- использование списков соседей при расчетах короткодействующих сил.
- возможность записи атомных конфигураций в текстовый или бинарный файл. Начальная конфигурация атомов для расчета может быть, как сгенерирована в программе, так и прочитана из бинарного/текстового файла.
- встроенные возможности анализа атомной конфигурации "на лету": построение парной корреляционной функции, определение координационного числа, параметра центральной симметрии и др.

Также имеются встроенные термостаты, баростаты, методы добавления внешних сил и потенциальных стенок.

2.2 Детали модельных расчетов

В первой части этой главы представлена информация о системах, использованных в исследовании, и методах их генерации, включая описание примененных силовых полей, описывающих межатомное взаимодействие. Во второй части обсуждается теоретическая основа, лежащая в основе модельных расчетов.

2.2.1 Начальные конфигурации и параметры моделирования

В настоящей работе методами квантовой и вычислительной химии исследовались пять основных систем:

1. Биметаллические (NiCu) наночастицы различной формы (рис. 2.1 –) с диаметром от 1 до 17.8 нм с кристаллографическими гранями (100), (111), (210), (311) и содержанием от 2.5 до 90 ат.% меди. Ближайшее расстояние между атомами Ni и Cu в решетке бинарных частиц Ni-Cu определялось на основе линейного интерполяционного соотношения:

$$r_{NiCu} = x \cdot r_{NiNi} + (1 - x) \cdot r_{CuCu} \quad (2.21)$$

где, r_{NiNi} и r_{CuCu} – равновесные межатомные расстояния в кристаллических решетках Ni и Cu. Детали приведены в статье [176].

Моделирование наночастиц было реализовано решётчным методом Монте-Карло в статистическом ансамбле NVT при $T = 298$ и $800K$. В решётчном МК геометрия биметаллической частицы остаётся неизменной, в процессе симуляции меняется только взаимное расположение атомов Ni и Cu.

2. Наночастицы (кластеры) золота, содержащие 13, 19, 43, 55, 79 и 147 атомов, с диаметром от 0.4 до 1.7 нм с геометрическими параметрами, соответствующими объёмной структуре ГЦК. Расчеты электронного строения наночастиц проводились методом функционала плотности и использовались далее для оценки кинетических параметров исследуемых редок-процессов.

3. Начальные конфигурации молекулярного катиона виологена и анионов в туннельном наноконтакте между двумя золотыми электродами (для моделирования методом МД в водной среде и растворе ионной жидкости) генерировались с помощью специального кода `moltemplate`, входящего в программный пакет LAMMPS (рис. 2.2). Электронная структура молекулы виологена рассчитывалась методом функционала плотности.

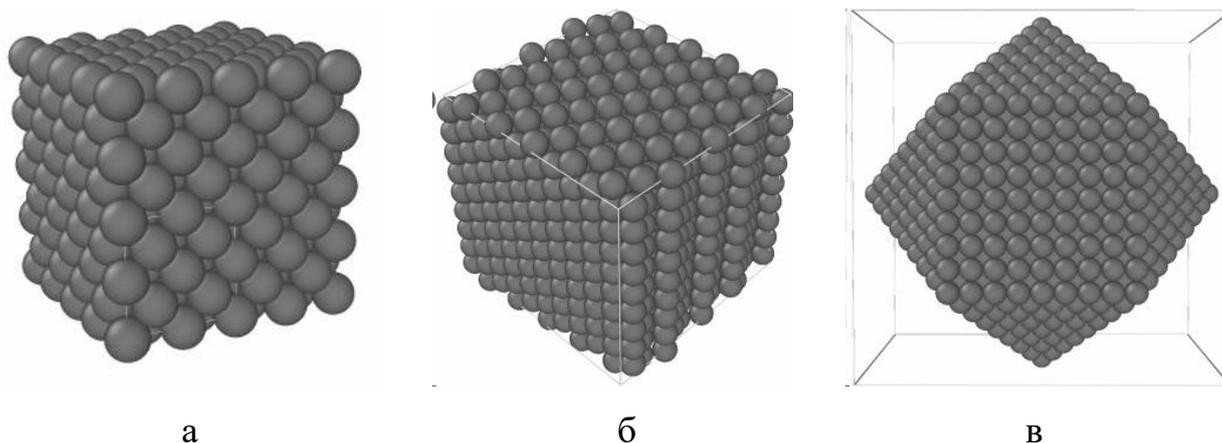


Рисунок 2.1 – Три различные формы металлических наночастиц:

- а) симметричная кубическая структура с гранями (100);
 б) куб с тремя различными кристаллографическими гранями (311), (210) и (111);
 в) кубоктаэдр с двумя различными кристаллографическими гранями (100) и (111).

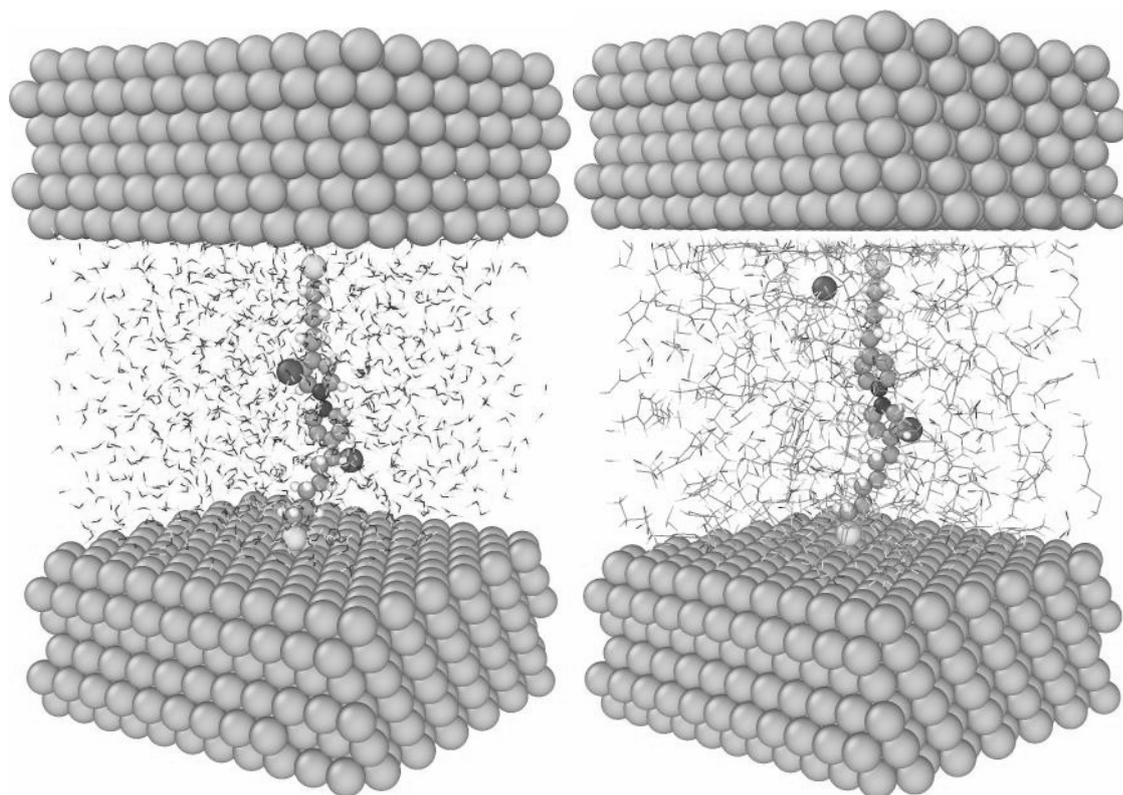


Рисунок 2.2 – Ячейки туннельных контактов использованных в МД расчетах, золото – вода – виологен (слева) и золото – RTIL – виологен (справа). Один из двух электродов моделирует поверхность Au(111), другой – иглу сканирующего туннельного микроскопа.

В МД симуляциях использовались системы с числом атомов от 118 до 3261 в кубических ячейках размером 30x30x30 Å. Моделирование систем было реализовано в статистическом ансамбле *NVT* при температуре 298К с использованием термостата с временем релаксации 0.1 пс. Длина траектории на равновесном участке составляла не менее 1 нс с шагом 1 фс.

4. Одностенные углеродные нанотрубки (УНТ) на предварительном этапе моделировались специфической ячейкой (рис. 2.3), имитирующей реальный эксперимент [177]; трубка заполнялась молекулами воды, поступающими из «резервуаров» справа и слева в течение 0.2 нс в *NPT* ансамбле. Полученные таким образом нанотрубки, заполненные водой, помещали в периодическую ячейку длиной 11.5 нм.

Характеристики исследуемых нанотрубок приведены в таблице 2.1. На рис. 2.4 также показаны сечения нанотрубок, заполненных молекулами воды.

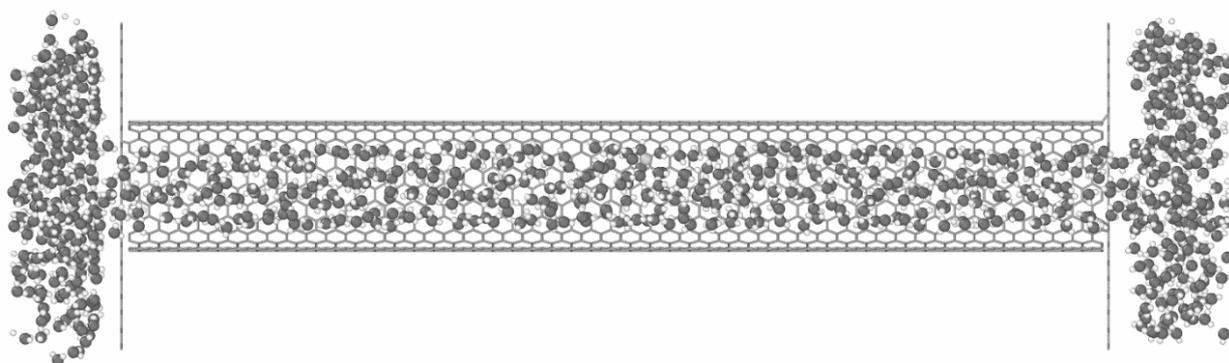


Рисунок 2.3 – Начальная конфигурация исследуемых систем.

Таблица 2.1. Хиральные индексы (n,m) , диаметр (d) углеродных УНТ и число молекул воды $(n_{\text{H}_2\text{O}})$ внутри УНТ.

N	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
m	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
d, nm	0.81	1.09	1.36	1.63	1.9	2.17	2.44	2.71	3.0	3.26	3.5
$n_{\text{H}_2\text{O}}$	44	143	260	427	653	917	1221	1597	1974	2419	2850

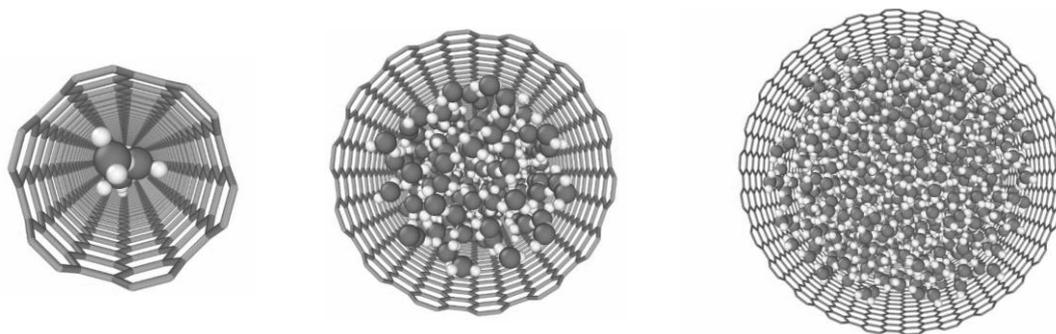


Рисунок 2.4 – Заполненные водой нанотрубки, используемые на втором этапе моделирования (вид сбоку). Показано три УНТ различного размера: $d = 0.81, 1.9$ и 3 нм, соответственно.

Моделирование систем было реализовано в статистических ансамблях *NVT* и *NPT*, при температурах – 298, 358 и 388К с использованием термостата с временем релаксации 0.1 пс. Длина траектории на равновесном участке составляла не менее 2 нс с шагом 1 фс.

5. Системы, имитирующие растворы NaCl в смешанном растворителе глюкоза-вода, состояли из $N_w = 12000$ молекул воды, $N_{\text{salt}} = 12$ молекул хлорида натрия и $N_g = 0, 108, 216, 432, 648, 864, 1020$ и 13205 молекул глюкозы, соответствующих массовым концентрациям 0, 8,16, 15,09, 26,22, 34,77, 41,55, 45,63, 52,30 и 67,67%. Начальная конфигурация атомов генерировалась случайным образом с помощью программы *moltemplate* и оригинального кода, написанного в пакете Matlab.

Моделирование этих систем методом МД с 3D-периодическими граничными условиями реализовано в статистических ансамблях *NPT* и *NVT*. Предварительный запуск с длиной 200 пс в ансамбле *NPT* проводился для уравнивания размера ячейки моделирования при 298 К и 1 атм. с временем релаксации 1.0 пс. Для расчета коэффициентов диффузии глюкозы, ионов и воды использовался ансамбль *NVT*; задаваемая температура – 298 К. В течение моделирования температуру поддерживали постоянной, используя слабую связь с термостатом с временем релаксации 0,5 пс. Расчеты выполнялись не менее 50 нс с шагом 0.25 фс.

2.2.1.1 Параметры силовых полей

Для описания межатомного взаимодействия при моделировании биметаллических наночастиц в данной работе использовали потенциал ЕАМ (Embedded Atom Method– модель погружённого атома). Потенциал ЕАМ, взятый нами из работы [178]), является одним из наиболее надёжных парных потенциалов при моделировании металлических наночастиц. Модель связана с теорией приближения сильной связи, известной также как модель Финниса-Синклера (Finnis-Sinclair model). В рамках данного метода полная энергии системы, E_{total} рассчитывается следующим образом:

$$E_{total} = \sum_i E_i \quad (2.22)$$

$$E_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \varphi_{ij}(r_{ij}) \quad (2.23)$$

где r_{ij} , расстояние между атомами i и j , φ_{ij} энергия парного взаимодействия между атомами i и j , F_i - функция «погружения», представляющая собой энергию, необходимую для встраивания атома в область с электронной плотностью ρ_i :

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} f_j(r_{ij}). \quad (2.24)$$

В уравнении (2.24) $f_j(r_{ij})$ рассчитывается следующим образом:

$$f(r) = \frac{f_r e^{-\beta(\frac{r}{r_e}-1)}}{1+(\frac{r}{r_e}-1)^{20}}, \quad (2.25)$$

где r_e , равновесное расстояние между атомами i и j , f_e , β –параметры ЕАМ потенциала.

Более сложные потенциалы ЕАМ для систем, состоящих из нескольких металлов, могут быть построены из элементарных потенциалов ЕАМ, если потенциалы нормализованы [179] и используются унифицированные «функции

отсечки». Чтобы соответствовать такому набору потенциалов ЕАМ, обобщенные потенциалы пар были приведены к виду:

$$\varphi(r) = \frac{A_r e^{-\alpha\left(\frac{r}{r_e}-1\right)}}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^{20}} - \frac{B_r e^{-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)}}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}} \quad (2.26)$$

где r_e , равновесное расстояние между атомами i и j , A , B , α , β - регулируемые параметры, и κ , λ дополнительные параметрами для отсечки.

Парный потенциал между различными элементами a и b рассчитывается как:

$$\varphi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{f^a(r)}{f^a(r)} \varphi^{aa}(r) + \frac{f^b(r)}{f^b(r)} \varphi^{bb}(r) \right) \quad (2.27)$$

Для расчета энергии «погружения», которые хорошо работают в широком диапазоне электронной плотности, используется три уравнения, что позволяет отдельно подходить к различным диапазонам электронной плотности $\rho < \rho_n$, $\rho_n \leq \rho < \rho_0$ и $\rho_0 \leq \rho$. Используя $\rho_n = 0.85\rho_e$ и $\rho_0 = 1.15\rho_e$, где ρ_e - равновесная электронная плотность, рассчитываются равновесные свойства, которые можно вписать в диапазон электронной плотности $\rho_n \leq \rho < \rho_0$. Эти уравнения необходимы для согласования значений и наклонов на их соединениях и для плавного изменения энергии погружения.

Выражения для функции «погружения» $F(\rho)$ имеют вид:

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho_i}{\rho_e} - 1 \right)^i, \quad \rho_i < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e \quad (2.28)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho_i}{\rho_e} - 1 \right)^i, \quad \rho_e \leq \rho_i < \rho_0, \rho_0 = 1.15\rho_e \quad (2.29)$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho_i}{\rho_e} \right)^\eta \right] \cdot \left(\frac{\rho_i}{\rho_e} \right)^\eta, \quad \rho_0 \leq \rho_i \quad (2.30)$$

В качестве примера использования EAM потенциалов в молекулярном моделировании были вычислены равновесные постоянные решетки и соответствующие когезионные энергии чистого никеля и меди в периодической коробке. Результаты приведены в таблице 2.2

Таблица 2.2 – Параметры равновесной решетки (a_0) и когезионные энергии (E_0) чистых металлов Ni и Cu, рассчитанные с использованием потенциала EAM и экспериментальные значения [180].

	Рассчитанные значения		Экспериментальные значения	
	Ni	Cu	Ni	Cu
a_0 (Å)	3.52	3.62	3.52	3.62
E_0 (eV)	4.45	-3.54	-4.45	-3.54

При моделировании систем глюкоза/вода/NaCl использовали SPC/E модель воды и OPLS-AA силовое поле для межатомных взаимодействий в углеводах. Взаимодействие молекул воды, молекул углевода и некулоновская часть взаимодействия ионов описывалась потенциалом Леннарда – Джонса (2.10) (LJ или по-другому, взаимодействие 6-12). Невалентные часть потенциала ионов были получены и протестированы в работе [126]. В рамках модели SPC/E взаимодействие молекул воды описывается с помощью невалентного взаимодействия состоящий из кулоновской и Леннард-Джонсовской частей [181]:

$$U(r) = 4D \cdot \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{C q_i q_j}{\varepsilon \cdot r_{ij}} \quad (2.31)$$

где r_{ij} – расстояние между центрами частиц, D – глубина потенциальной ямы, σ – равновесное межатомное расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю, q_i, q_j – заряды i -го и j -го атома, ε – диэлектрическая постоянная, C – константа.

Кроме того, для корректировки длин связей и углов между атомами воды применяли алгоритм SHAKE [182]. OPLS-AA силовое поле для углеводов, кроме невалентного взаимодействия, включает валентные взаимодействия. Валентные взаимодействия основаны на фиксированном списке атомов. Есть не только парные взаимодействия, но также и взаимодействия 3-х и 4-х атомов. Это изменение длины связей (2 атома), угловое (3 атома) и двугранное (4 атома) взаимодействия. Специальный тип двугранных взаимодействий, называемый несобственным (improper) двугранным, используется для удерживания атомных групп в плоскости или для предотвращения перехода молекул в свои зеркальные отображения.

Параметры OPLS-AA силового поля взяты из работы [183]. Использовался программный пакет LAMMPS; SPC/E [181] силовое поле для воды, CHARMM Force Field [184] для углеродных атомов нанотрубки, и эмпирический парный потенциал [185], представленный в виде таблицы, для взаимодействия молекул воды с ионами железа.

2.2.2 Теоретические основы двухстадийного переноса электрона

Схему двухстадийного электронного переноса в редокс-активном туннельном контакте можно представить следующим образом:



где А означает металлическую поверхность, В относится к промежуточной молекуле («мостику»), а С соответствует реагенту (в частности, игле туннельного микроскопа). \vec{k}_1 и \vec{k}_2 - константы скорости, описывающие перенос электрона от поверхности металла к молекуле и от молекулы к реагенту соответственно, т.е. прямой ET. В свою очередь, \overleftarrow{k}_1 и \overleftarrow{k}_2 описывают обратный перенос электрона: от молекулы к металлу и от реагента (иглы СТМ) к молекуле соответственно.

Результирующую константу скорости реакции можно выразить следующим образом [68]:

$$k = \frac{\vec{k}_1 \vec{k}_2 - \overleftarrow{k}_1 \overleftarrow{k}_2}{\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \overleftarrow{k}_1 + \overleftarrow{k}_2} \quad (2.33)$$

Если $\vec{k}_1 \vec{k}_2 \gg \overleftarrow{k}_1 \overleftarrow{k}_2$ (например, при ненулевом перенапряжении), то

$$k \approx \frac{\vec{k}_1 \vec{k}_2}{\vec{k}_1 + \vec{k}_2} \quad (2.34)$$

В случае полностью неадиабатического режима переноса электрода (слабое орбитальное перекрывание) имеем:

$$\vec{k}_1 = \frac{\omega_{eff} \kappa_e}{2\pi \Delta\varepsilon} \int_{-\infty}^0 \exp\left(-\frac{(\lambda - \varepsilon - \xi \cdot \varphi - \zeta \cdot \eta)^2}{4k_B T \lambda}\right) d\varepsilon \quad (2.35)$$

и

$$\overleftarrow{k}_2 = \frac{\omega_{eff} \kappa_e}{2\pi \Delta\varepsilon} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{(\lambda + \varepsilon - (1 - \xi) \cdot \varphi + \zeta \cdot \eta)^2}{4k_B T \lambda}\right) d\varepsilon \quad (2.36)$$

Где ω_{eff} – эффективная частота растворителя, η – перенапряжение, φ – потенциал смещения, ε – энергия электронного уровня электрода, λ – энергия реорганизации растворителя и внутренней сферы молекулы, k_B – константа Больцмана, T – температура, κ_e – электронный трансмиссионный коэффициент, $\Delta\varepsilon = 2 k_B T$.

При записи выражений для констант скоростей подразумевалось, что плотность электронных состояний электрода и острия СТМ – медленно меняющаяся функция и может быть вынесена за знак интеграла в качестве константы ($1/\Delta\varepsilon$). В уравнениях (2.35), (2.36) параметры ξ и ζ оценивались с использованием следующих соотношений [68]:

$$\xi(z; L_d) = 1 - \zeta(L - z; L_D) - \zeta(z; L_D) \quad (2.37)$$

где, L – длина молекулы, z – расстояние между электродом и реагентом (иглой СТМ), L_D – дебаевская длина экранирования и

$$\zeta(z; L_d) = \frac{\exp\left(\frac{z}{L_D}\right) - \exp\left(-\frac{z}{L_D}\right)}{\exp\left(\frac{L}{L_D}\right) - \exp\left(-\frac{L}{L_D}\right)} \quad (2.38)$$

Параметры ξ и ζ задают доли скачка электродного потенциала и потенциала смещения, приходящуюся на молекулу.

2.2.3 Уравнения теории мостикового переноса электрона

Один из ключевых кинетических параметров – электронный трансмиссионный коэффициент κ_e – обычно рассчитывается в рамках теории Ландау-Зинера:

$$\kappa_e \approx 1 - \exp(-2\pi\gamma_e), \quad (2.39)$$

где γ_e - фактор Ландау-Зинера (LZ).

В неадиабатическом пределе (слабое орбитальное перекрытие) $2\pi\gamma_e \ll 1$ и $\kappa_e \approx 2\pi\gamma_e$. Для внешнесферных процессов фактор LZ определяется следующим образом [57]:

$$\gamma_e = \frac{\left(\frac{\Delta E_e}{2}\right)^2}{\hbar\omega_{eff}} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda \cdot k_B T}} \quad (2.40)$$

где λ - энергия реорганизации растворителя, ω_{eff} – эффективная циклическая частота колебаний поляризации среды, ΔE_e - величина резонансного расщепления реакционных термов.

В случае переноса электрона через мостик для резонансного расщепления ΔE_e справедливо выражение [56, 57]:

$$\Delta E_e = \frac{2V_{ib}V_{bf}}{\Delta U^*} \quad (2.41)$$

где смысл параметра ΔU^* виден из рис.1.2.

В свою очередь в случае гетерогенного переноса электрона для вычисления V_{ib} и V_{bf} можно применить теорию возмущения и использовать формулы:

$$V_{ib} = e \int \psi_i(\epsilon_k) \widehat{V}_b \psi_b d\Omega \quad (2.42)$$

и

$$V_{bf} = e \int \psi_b \widehat{V}_f \psi_f d\Omega - e \int \psi_b \widehat{V}_f \psi_b d\Omega \int \psi_b \psi_f d\Omega, \quad (2.43)$$

где $\psi_i(\varepsilon_k)$ - молекулярная орбиталь (МО) начального состояния, соответствующая k -му энергетическому уровню электрона в металлическом кластере; оператор возмущения \widehat{V}_b - электростатический потенциал, наводимый исходной формой молекулы-радикала алкантиола, SC_6H_{13} ; ψ_b - высшая занятая МО восстановленной формы мостика, $\text{SC}_6\text{H}_{13}^-$; оператор возмущения \widehat{V}_f - электростатический потенциал молекулы ферроцена; ψ_f - один из двух вырожденных акцепторных уровней молекулы ферроцена, e - заряд электрона

В случае сценария с отсутствием мостика (прямым переносом электрона) ключевой параметр ΔE_e в ур. 2.41 вычисляется по-другому:

$$\Delta E_e = 2V_{if}, \quad (2.44)$$

где $V_{if} = e \int \psi_i(\varepsilon_k) \widehat{V}_f \psi_f d\Omega$.

Фактор LZ существенно зависит от расстояния; это связано с быстрым затуханием ΔE_e с ростом расстояния между реагентами. Отметим, что ΔE_e (как в случае мостикового сценария, так и для прямого переноса электрона) зависит от номера орбитали металлического кластера, обычно используемого для описания электрода. Поэтому сначала в неадиабатическом пределе переноса электрона рассчитываются парциальные LZ факторы, $\gamma_e(\varepsilon_k)$ и далее вычисляется эффективная константа скорости \tilde{k} для процесса с нулевым тепловым эффектом [186]:

$$\tilde{k} \approx 4\pi \sum_{k=1}^N \gamma_e(\varepsilon_k) \exp\left(-\frac{(\lambda - \varepsilon_k)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (2.45)$$

где ε_k - энергия k -го уровня электрона в кластере (при условии, что энергия высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) металлического кластера принимается за ноль).

Дополнительный множитель 2 в формуле (2.45) связан с нахождением 2-х электронов на каждом энергетическом уровне кластера, моделирующего поверхность электрода. На следующем этапе для нескольких значений температуры T строится аррениусовская зависимость $\tilde{k} = \kappa_e \exp(\Delta E_a/k_B T)$, из

которой оценивается эффективное значение электронного трансмиссионного коэффициента κ_e [186]. Отметим, что при малом тепловом эффекте (или электродном перенапряжении – для гетерогенных процессов), основной вклад в сумму (2.40) вносит группа уровней вблизи ВЗМО (уровня Ферми). Расчеты трансмиссионных коэффициентов для случаев прямого и мостикового переноса электрона проводились с использованием оригинальных кодов, написанных в пакете Mathematica 8.

2.2.4 Модельный редокс-процесс внутри УНТ

В качестве модельного редокс-процесса выбрана первая стадия переноса электрона при электрохимическом восстановлении Fe(III) из водного раствора. Данная реакция представляет собой внешнесферный перенос электрона (т.е. процесс без разрыва химических связей и специфической адсорбции) и в этом смысле весьма удобна. Эта реакция достаточно детально моделировалась ранее в обычных электрохимических системах: результаты, полученные методом молекулярной динамики по восстановлению Fe^{3+} на поверхности Pt(100) в контакте с водой приведены в работах [187, 188]. В целях простоты далее мы не рассматриваем процессы с участием продуктов гидролиза Fe(III), предполагая кислые растворы FeCl_3 .

Как уже отмечалось выше, особенностью нашего подхода является тесное сочетание современной квантово-механической теории переноса электрона [56, 57, 128, 131, 132] с методами классической молекулярной динамики и квантовой химии. Согласно теории, ключевыми параметрами, влияющими на величину константы скорости процесса, являются работа сближения реагентов W_i , электронный трансмиссионный коэффициент κ_e , энергия реорганизацию растворителя λ и эффективный частотный фактор ω_{eff} . Первые два параметра существенно зависят от расстояния между реагентами x . Работа сближения влияет на вероятность подхода реагентов друг к другу (больцмановский фактор), т.е. на локальную концентрацию реагента внутри реакционного слоя, энергия реорганизации в случае внешнесферного

переноса электрона определяет активационный барьер, трансмиссионный коэффициент также является важным предэкспоненциальным фактором в пределе слабого орбитального перекрытия. Эти параметры могут быть определены на основе квантово-химических расчётов и молекулярно-динамического моделирования. Применение молекулярной динамики особенно важно, поскольку в ограниченном объёме внутри нанотрубок континуальные подходы к описанию сольватации становятся слишком грубыми и не всегда гарантируют даже верные качественные прогнозы. Особое внимание в настоящей работе также уделяется учёту влияния зарядов-изображений на энергию реорганизации и работы сближения внутри углеродной нанотрубки [189].

В целях простоты ограничимся исключительно кинетикой, хотя диффузионный транспорт продукта и реагента в узких каналах также играет важную роль. Выражение для скорости реакции первого порядка хорошо известно:

$$v = kc_{Fe^{3+}} \quad (2.46)$$

где k – константа скорости, а $c_{Fe^{3+}}$ – концентрация реагента в объёме электролита.

Наблюдаемую гетерогенную константу скорости k можно вычислить, интегрируя парциальную константу, зависящую от расстояния x (в нашем случае, между стенкой нанотрубки и атомом Fe):

$$k(x) = \frac{\omega_{eff}}{2\pi} \exp\left(-\frac{W_i(x)}{k_B T}\right) \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \kappa_e(x, \varepsilon) \exp\left(-\frac{\Delta E a}{4\lambda k_B T}\right) \quad (2.47)$$

где, $k(x)$ – константа скорости как функция от расстояния между поверхностью и веществом, ω_{eff} – эффективная частота растворителя, пропорциональная времени релаксации, $W_i(x)$ – энергия необходимая для подвода реагента к поверхности, $W_f(x)$ – энергия необходимая для отвода продукта от поверхности, $\rho(\varepsilon)$ – плотность электронных состояний в электроде – медленно меняющаяся функция, которую можно вынести за знак интеграла и оценить из элементарных соображений (см. следующий раздел).

При малых перенапряжениях основной вклад в энергию активации ΔE_a дают электроны вблизи уровня Ферми; в этом случае выражение для ΔE_a можно записать в виде

$$\Delta E_a = \frac{(\lambda + E - E_0 - k_B T / e_0 \ln\{c_{Fe^{3+}}/c_{Fe^{2+}}\} + W_f(x) - W_i(x))^2}{4\lambda} \quad (2.48)$$

где E и E_0 - потенциал электрода и равновесный потенциал редокс-пары, соответственно;

В дальнейшем ограничимся условиями, когда $E=E_0$ (условия нулевого перенапряжения). Предположим также, что отношение $c_{Fe^{3+}}/c_{Fe^{2+}}$ либо близко к единице, либо не превышает 10. Тогда выражение для ΔE_a приобретает более простой вид:

$$\Delta E_a \approx \frac{(\lambda + W_f - W_i)^2}{4\lambda} \quad (2.49)$$

2.2.5 Влияние двойного электрического слоя на кинетику реакции

В рамках исследования влияние ДЭС на скорость химической реакции, были рассчитаны зависимости константы скорости от перенапряжения, соответствующих восстановлению $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и его ассоциата с K^+ внутри заряженных цилиндрических трубок на основе квантово-механической теории гетерогенного переноса заряда и классических континуальных подходов к описанию ДЭС (модель Гуи-Чапмена-Штерна). В целях общности похода реагент и продукт описывались сферой с точечным зарядом в центре. Хотя важность учета детального зарядового распределения в молекулах реагентов (продуктов) была продемонстрирована ранее в работах [190, 191], для высокосимметричных реагентов такое приближение вполне приемлемо. Кроме того, в модельных расчетах не учитывалось проникновение реагента (продукта) в плотную часть ДЭС, другими словами, пренебрегалось возможным эффектом специфической адсорбции $[Fe(CN)_6]^{3-}$ [192]. Также считалось, что двойной слой формируют исключительно ионы фонового электролита. Для определенности в расчетах электронного трансмиссионного коэффициента моделировалась

гранью (111) золота. Для лучшей демонстрации эффектов проводился сравнительный анализ зависимостей константы скорости от перенапряжения для цилиндрических трубок и плоского электрода. Диффузионные ограничения не рассматривались, предполагалось, что восстановление аниона протекает в кинетическом режиме. При моделировании ДЭС в нанотрубках выполнялось условие: диаметр трубки не должен превышать характерную длину экранирования Дебая-Хюккеля, зависящей от концентрации электролита. Для простоты также пренебрегалось фактором шероховатости нанопор, хотя его учет часто бывает важен [107].

Согласно современной квантово-механической теории, выражение для константы скорости гетерогенного переноса электрона в неадиабатическом режиме уравнение 2.47 можно записать в виде:

$$k = \rho(\varepsilon_F) \delta\varepsilon \int_{d_H+r_{eff}}^{\infty} \kappa_e(x) \exp\left(-\frac{W_i(x,\eta)}{k_B T}\right) \int_{-\infty}^0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a(x,\varepsilon,\eta)}{k_B T}\right) d\varepsilon dx \quad (2.50)$$

парциальная энергия активации $\Delta E_a(x, \varepsilon, \eta)$ рассчитывается по формуле

$$\Delta E_a(x, \varepsilon, \eta) = \frac{(\lambda - \varepsilon + W_f(x,\eta) - W_i(x,\eta) - \eta)^2}{4\lambda}, \quad (2.51)$$

В выражении (2.50) d_H - толщина плотной части двойного слоя (4 Å), r_{eff} - радиус реагента (4 Å [104]), η - перенапряжение, λ - полная энергия реорганизации (0.5 эВ [104]), ε - энергия электронов в металле, $\rho(\varepsilon_F)$ - плотность состояний на уровне Ферми электрода, $\delta\varepsilon$ - эффективный энергетически интервал электронов в металле, участвующих в переносе электрона, 0.4 эВ [104], $W_{i(f)}(x,\eta)$ - работы сближения реагента (i) и продукта (f) с поверхностью электрода.

Плотность состояний электронов в металлическом электроде и уровень Ферми золота вычислялись в приближении свободного электронного газа; результирующее значение произведения $\rho(\varepsilon_F)\delta\varepsilon$ равно 0.1. Трансмиссионный коэффициент как функция от расстояния x рассчитывался на основе модельных квантово-химических расчетов в рамках формализма, описанного в работе

[186]. Поверхность электрода моделировалась двухслойным кластером $\text{Au}_{54}(27+27)$ (рис. 2.5). Расчёты электронной структуры кластера и редокс-пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ методом функционала плотности с использованием гибридного функционала B3PW91. Для описания валентных электронов атомов золота и железа использовался дважды расщеплённый базисный набор (DZ); внутренние электроны учитывались посредством эффективного остоного потенциала LanL2. Для описания электронов в атомах C и N использовался стандартный базис с учетом поляризационных орбиталей, 6-31g(s, p). Рассматривались три различные ориентации ферроцианидного комплекса относительно поверхности электрода [104]. При построении финальной зависимости $\kappa_e(x)$ выбирались максимальные значения для каждого расстояния; результаты аппроксимировались экспонентой: $\kappa_e(x) = \kappa_0 \exp(-\beta x)$, где $\kappa_0 = 1007$ и $\beta = 1.06 \text{ \AA}^{-1}$. На расстоянии наибольшего сближения реагента с электродом κ_e принимает значение 0.2, поэтому в области $x > d_H + r_{eff}$ перенос электрона протекает в неадиабатическом режиме и использование выражения (1) для расчета константы скорости вполне корректно.

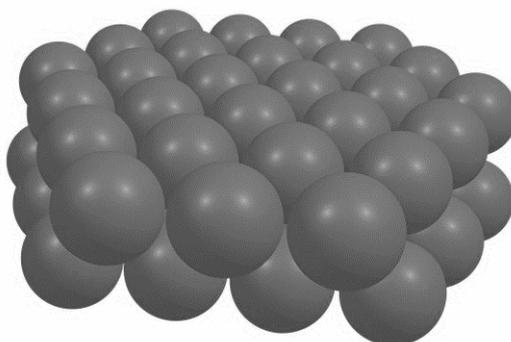


Рисунок 2.5 – Кластер $\text{Au}_{54}(27+27)$, использованный для расчета трансмиссионного коэффициента в реакции переноса электрона на $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Важную роль в расчетах константы скорости играют работы сближения, которые для плоского электрода вычислялись следующим образом:

$$W_{i(f)}(x, \eta) = q_{i(f)} \psi_2(x, \eta), \quad (2.52)$$

где $\psi_2(x, \eta)$ - потенциал диффузной части двойного слоя в точке x ; при этом $\phi_0 = E_0 - \eta$, где ϕ_0 - потенциал поверхности электрода (стенки), E_0 - равновесный потенциал ферроцианида (+0.37 V).

В случае цилиндрической трубки

$$W_{i(f)}(x, \eta) = q_{i(f)}(\psi_2(x, \eta) - \psi_2(0, \eta)) \quad (2.53)$$

где $\psi_2(0, \eta)$ - значение потенциала в центре трубки, которое в общем может быть не равно нулю.

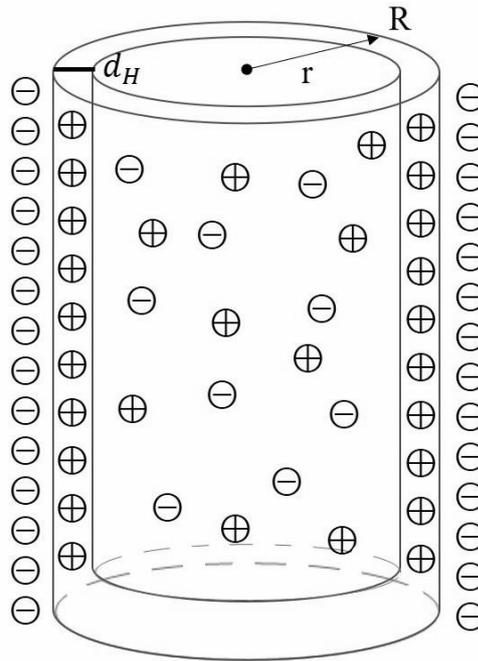


Рисунок 2.6 – Схема двойного электрического слоя внутри отрицательно заряженной цилиндрической поры.

В наших расчётах потенциал ϕ_0 имел для удобства отрицательные значения (рис. 2.6), а q_i и q_f равны -3 и -4, соответственно. Мы использовали модель двойного электрического слоя, подразумевающую наличие плотной части с толщиной d_H и диэлектрической константой ε_1 (бралось значение 5), а также диффузную часть с диэлектрической константой ε_2 (78 при температуре +25°C). Теория ДЭС для плоского электрода хорошо известна [105, 193, 194]. В случае симметричного электролита потенциал плотной части ψ_1 описывается формулами

$$\psi_1(x) = \phi_0 - x\sigma / \varepsilon_0 \varepsilon_1 \quad (2.54)$$

$$\phi_0 = \frac{d_H \sigma}{\varepsilon_1 \varepsilon_0} + \frac{2RT}{zF} \ln \left\{ \frac{\sigma + \sqrt{4B^2 + \sigma^2}}{2B} \right\}, \quad (2.55)$$

где σ - зарядовая плотность на электроде, ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума (8.82×10^{-12} В/Кул-м), F - число Фарадея, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, c - концентрация фонового электролита, $B = \sqrt{2RTc\varepsilon_2\varepsilon_0}$

Распределение потенциала в диффузной части (ψ_2) также выражается аналитически:

$$\psi_2(x) = \frac{4RT}{zF} \arctan h \left[\tanh \left(\frac{zF\psi'}{4RT} \right) \exp \left(\frac{d_H - x}{\lambda_D} \right) \right], \quad (2.56)$$

где $\lambda_D = \sqrt{\frac{RT\varepsilon_2\varepsilon_0}{2c(zF)^2}}$ (в нашем случае $z = 1$).

В уравнении (2.51) ψ' - «пси-прим потенциал» (потенциал на внешней плоскости Гельмгольца):

$$\psi' = \phi_0 - d_H \sigma / \varepsilon_1 \quad (2.57)$$

В расчётах можно варьировать зарядовую плотность электрода, получая соответствующие значения ϕ_0 и при-прим потенциала. Рассматривая ДЭС внутри заряженной трубки с радиусом R , заполненной раствором электролита, будем использовать цилиндрическую систему координат. Из симметрии системы следует, что потенциал двойного слоя в этом случае зависит только от радиальной координаты r . Чтобы найти распределение потенциала в плотной части ДЭС, запишем уравнение Лапласа для цилиндрического конденсатора:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\psi_1(r)}{dr} \right) = 0 \quad (2.58)$$

с граничным условием:

$$\left. \frac{d\psi_1(r)}{dr} \right|_{r=R} = \frac{\sigma}{\varepsilon_1 \varepsilon_0}. \quad (2.59)$$

Решение этой задачи хорошо известно:

$$\psi_1(r) = C_1 \ln r + C_2, \quad (2.60)$$

где первая константа интегрирования выражается в виде:

$$C_1 = \frac{\sigma R}{\varepsilon_1 \varepsilon_0}. \quad (2.61)$$

Электрический потенциал диффузной части, $\psi_2(r)$, можно найти, решая уравнение Пуассона-Больцмана:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\psi_2(r)}{dr} \right) = - \frac{F}{\varepsilon_2 \varepsilon_0} \sum_i c_0^i z_i \exp \left(- \frac{z_i \psi_2(r)}{k_B T} \right) \quad (2.62)$$

с граничными условиями на плоскости Гельмгольца ($r = R - d_H$):

$$\psi_1(r) \Big|_{r=R-d_H} = \psi_2(r) \Big|_{r=R-d_H} \quad (2.63)$$

и

$$\varepsilon_1 \frac{d\psi_1(r)}{dr} \Big|_{r=R-d_H} = \varepsilon_2 \frac{d\psi_2(r)}{dr} \Big|_{r=R-d_H}. \quad (2.64)$$

Дополнительное граничное условие можно записать в виде

$$\frac{d\psi_2(r)}{dr} \Big|_{r=0} = 0, \quad (2.65)$$

поскольку из соображений симметрии в центре заряженной трубки с противоионами электрическое поле равно нулю. Заметим, что при этом значение потенциала в этой области не обязано быть нулевым. Граничные условия (2.63) - (2.65) позволяют определить две константы интегрирования дифференциального уравнения второго порядка (2.58), а также константу C_2 в выражении (2.60). Суммирование в уравнении (2.62) проводится по катионам и анионам симметричного фонового электролита (в нашем случае – NaF), а z_i являются, соответственно, их зарядами ($z_{Na^+} = +1$ and $z_{F^-} = -1$).

Уравнение (2.62) в общем случае аналитически не решается, за исключением варианта с небольшими значениями потенциала поверхности заряженной стенки. В этом случае, снова рассматривая для простоты симметричный электролит, можно записать линеаризованное уравнение Пуассона-Больцмана:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\psi_2(r)}{dr} \right) = \kappa^2 \psi_2(r), \quad (2.66)$$

где $\kappa^2 = \frac{Fe_0}{\varepsilon_2 \varepsilon_0 k_B T} \sum_i c_0^i z_i^2$,

Решение уравнения (2.61) известно; например, в частном случае $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ оно имеет вид [195]:

$$\psi_2(r) = \frac{I_0[\kappa r]}{I_1[\kappa(R - d_H)]} \frac{\sigma R}{\varepsilon_0 \varepsilon_2 \kappa (R - d_H)} \quad (2.67)$$

где I_0 and I_1 - модифицированные функции Бесселя.

Так как для расчетов константы скорости в широком интервале перенапряжений условия для линеаризации в общем не выполняются, в работе уравнение (2.67) решалось численно с использованием оригинального кода в пакете *Mathematica* 8. Алгоритм предусматривал сравнение значений $\psi_2(r)$ с точными значениями решения линеаризованного уравнения для нахождения устойчивого численного решения. При вычислении константы скорости проводилось интегрирование по энергетическим уровням электрода и расстоянию от центра реагента до его поверхности. Расчеты проводились при различных температурах (при этом учитывалась и температурная зависимость диэлектрической проницаемости воды); варьировались радиус цилиндра и концентрация фонового электролита. Соблюдалось условие, при котором радиус цилиндра не превышает длину дебаевского экранирования.

2.2.6 Расчет заряда изображения

Согласно классической электростатике, потенциал точечного заряда q вблизи проводящего тела можно описать с помощью изображения с зарядом противоположного знака. Исходя из условия равенства нулю потенциала на поверхности проводника, для точечного заряда q имеем:

$$\Psi_{im}^{plane}(x) = -\frac{q^2}{4x}, \quad (2.68)$$

где x – расстояние до поверхности. В случае полого цилиндрического проводника изображение представляет собой зарядовую плотность, распределённую по поверхности цилиндра. Потенциал внутри цилиндра с радиусом R , индуцированный таким изображением (Ψ_{im}^{tube}) можно представить в виде [164]:

$$\Psi_{im}^{tube}(\rho_0) = q \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dk I_m(k\rho_0) B_m(k), \quad (2.69)$$

При $m=0$:

$$B_0(k) = -\frac{2}{\pi} \frac{I_0(k\rho_0) K_0(kR)}{I_0(kR)}, \quad (2.70)$$

При $m \neq 0$:

$$B_m(k) = -\frac{4}{\pi} \frac{I_m(k\rho_0) K_m(kR)}{I_m(kR)}, \quad (2.71)$$

где I_m, K_m – функции Бесселя [196], ρ_0 – расстояние от оси цилиндрической трубки до иона.

Вклад заряда-изображения в работу сближения частицы с зарядом q со стенкой проводящей нанотрубки вычисляется как:

$$W(x) = \frac{q}{2} \Psi_{im}^{tube}(\rho_0) \quad (2.72)$$

Если среда для простоты учитывается на макроскопическом континуальном уровне, то в знаменатель формулы (2.72) следует включить эффективную диэлектрическую константу среды. При расчете вклада от заряда-изображения в энергию реорганизации растворителя используется такое же выражение, как и (2.72), однако в качестве q следует использовать заряд электрона, умноженный на пекаровский фактор C ($C = 1/\varepsilon_{opt} - 1/\varepsilon_{st}$, ε_{opt} и ε_{st} – оптическая и статическая константа растворителя, соответственно). В наших расчетах с углеродными нанотрубками в качестве ε_{opt} брали значение 1.8 (для воды [57]), а в качестве ε_{st} использовалась радиальная компонента статической

диэлектрической константы, рассчитанной из МД симуляций. Потенциал Ψ_{in}^{ube} рассчитывался численно с помощью кода, написанного в программном пакете Mathematica 8.

2.3 Методика анализа данных МД и МК симуляций.

Методы молекулярной динамики и метод Монте-Карло при моделировании систем сначала генерируют неустойчивую (неравновесную) траекторию, где система находится в процессе движения к равновесию, а затем достигает установившегося равновесного состояния. В равновесной части симуляции система находится в устойчивом равновесном состоянии, где средние значения термодинамических параметров, таких как температура, давление, плотность не меняются с течением времени. В то же время мгновенные значения этих параметров постоянно флуктуируют.

Анализ равновесной части траектории предоставляет информацию о стабильных свойствах системы: структуре, энергии, динамических характеристиках и др. Переход в равновесное состояние может происходить быстро или медленно в зависимости от размера системы. Пример такой системы приведен на рис. 2.7. Применяемые в дальнейшем методы анализа используют данные именно равновесного участка траектории.

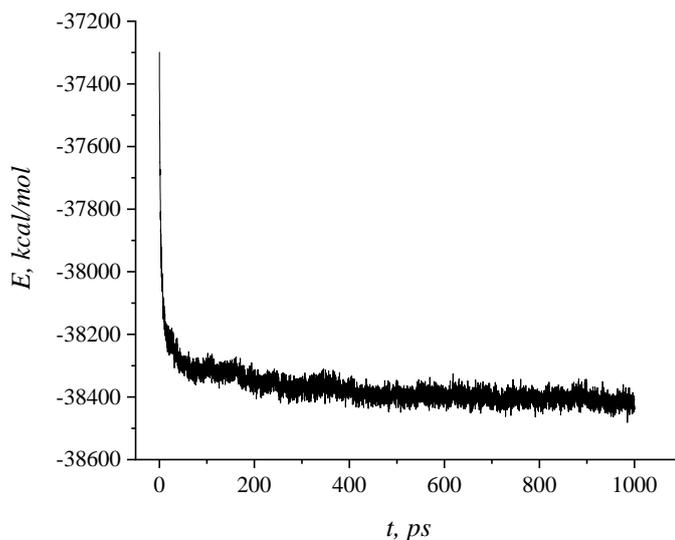


Рисунок 2.7 – Пример перехода системы в равновесное состояние в течение МД симуляции.

2.3.1 Функции распределений

Функции радиального распределения (Radial Distribution Function, RDF) для пар элементов (метод МД) вычисляются по формуле:

$$g(r) = \frac{N(r)}{\rho 4\pi r^2 \Delta r} \quad (2.73)$$

где $N(r)$ - число атомов кислорода в сферическом сегменте с радиусом r и толщиной Δr , ρ – плотность системы.

С помощью интегрирования RDF рассчитываются координационные числа молекул и ионов для ближних и дальних сольватных оболочек. Для количественного анализа структуры наночастиц (метод МК) так же рассчитывались свои (модифицированные) функции радиального распределения – профили сегрегации (рис. 2.8):

$$F_{rad}(r) = \frac{N_{Me}(r)}{N_{Me}^{total}} \quad (2.74)$$

где $N_{Me}(r)$ - число атомов (Ni, Cu) атомов в сферическом сегменте с радиусом r и толщиной Δr (задаваемый шаг), N_{Me}^{total} - полное число атомов металла в наночастице.

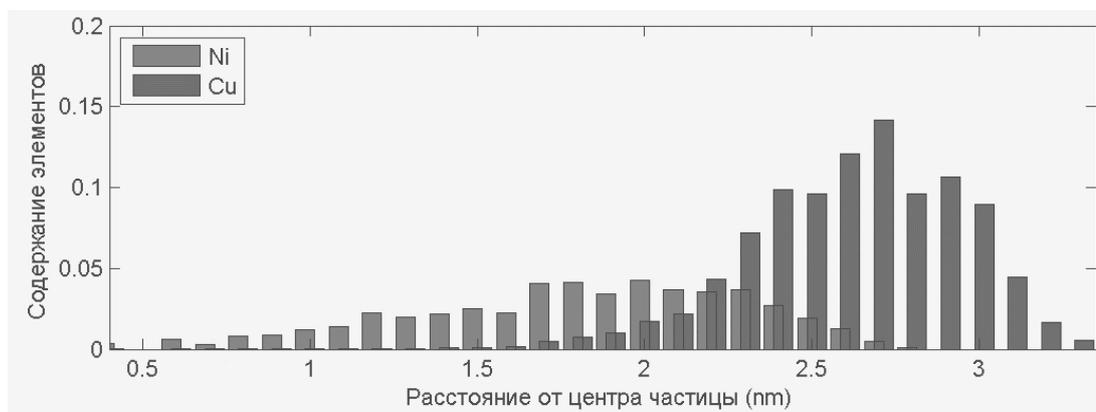


Рисунок 2.8 – Модифицированные функции радиального распределения для Cu и Ni, представленные в виде гистограммы; по оси y откладывается отношение (2.73), по оси x расстояние от центра наночастицы.

Для данных МК симуляций также рассчитывались функции углового распределения (рис. 2.9) атомов меди:

$$F_{ang}(\theta, \phi) = \frac{N_{Cu}(\theta, \phi)}{N_{Cu}^{total}} \quad (2.75)$$

где, $N_{Cu}(\theta, \phi)$ - число атомов меди в сферическом сегменте $\theta + \delta\theta$ и $\phi + \delta\phi$, рис. 2.9, N_{Cu}^{total} - полное число атомов меди в наночастице.

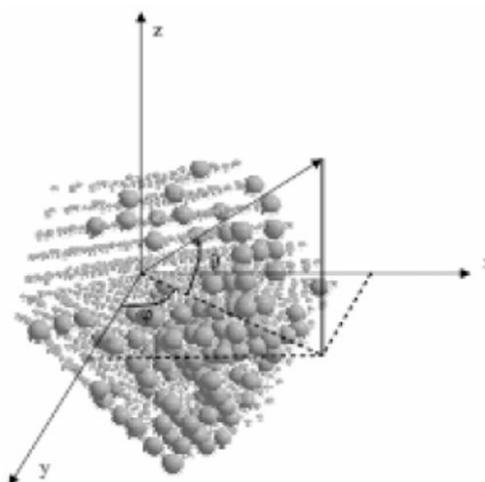


Рисунок 2.9 – Сферическая система координат для расчета функций углового распределения.

Вид графика $F_{ang}(\theta, \varphi)$ даёт наглядное представление о степени неоднородности распределения атомов Cu по объёму наночастицы и позволяет судить об возможном образовании «островковых» структур. Аналогичные распределения можно построить и для атомов никеля. Обработка результатов проводилась на основе оригинального кода, написанного с помощью программного пакета Matlab.

2.3.2 Коэффициенты молекулярной диффузии

Коэффициенты диффузии для атомов и молекул вычислялись на основе среднеквадратичного отклонения (Mean Squared Displacement, MSD) их центров (атомов) или центров тяжести (молекул):

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial \langle x^2(t) + y^2(t) + z^2(t) \rangle}{\partial t} \quad (2.76)$$

где, $d=3$, размерность ячейки; x, y, z – декартовы координаты частиц (центра тяжести). Для улучшения сходимости среднеквадратичные отклонения усреднялись по всем трем координатам с учетом центра масс перемещающихся молекул.

Значения среднеквадратичного отклонения для каждой группы атомов, записанные с шагом Δt , представляются в виде линейной функции $MSD(t)$ и определялся тангенс угла наклона, параметры которого определяют коэффициент диффузии выбранной группы (рис. 2.10).

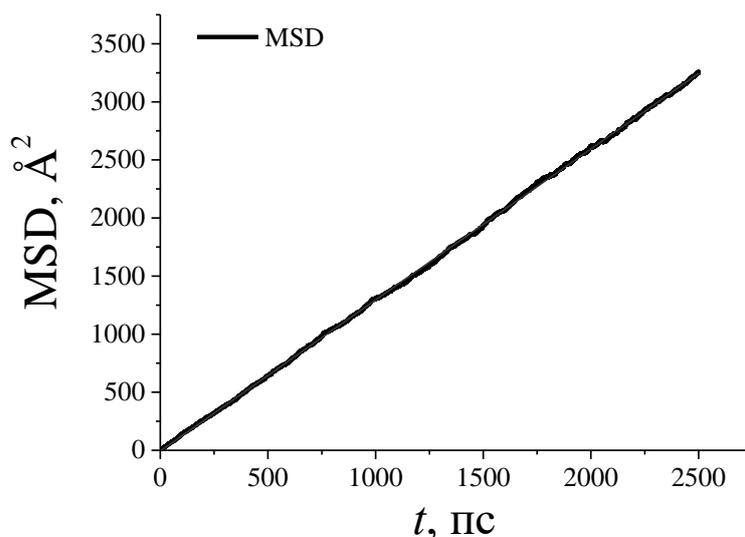


Рисунок 2.10 – График среднеквадратичные отклонения MSD и её линейная аппроксимация.

Вычисленные коэффициенты диффузии позволяют рассчитать предельную электропроводность электролитов:

$$\lambda_i^0 = \frac{D_i^0 |z_i| \cdot F^2}{RT} \quad (2.77)$$

где, λ_i^0 – предельная электропроводность i -иона, D_i^0 – коэффициент диффузии i -иона, z_i – заряд i -иона, F – постоянная Фарадея, T – температура, R – универсальная газовая постоянная

2.3.3 Характерные времена релаксации и жизни.

Характерные времена можно определить по автокорреляционным функциям. Для расчета корреляционной функции векторной величины $M(t)$ можно использовать следующую формулу:

$$M(t) = \langle D(t) \cdot D(0) \rangle \quad (2.78)$$

где D – векторная величина (например, дипольный момент), в скобках продукт скалярного произведения векторов, усреднённый по ансамблю. Экспоненциальная аппроксимация $M(t)$ даёт характерное время t_r релаксации исследуемой величины (рис. 2.11):

$$M(t) \sim \exp(-t/t_r) \quad (2.79)$$

Для оценки времени жизни молекул воды в гидратных оболочках молекул глюкозы, ионов Na^+ , Cl^- необходимо определить границу гидратной оболочки r_{hyd} по первому минимуму функций распределения (RDF) пар кислород-ион и кислород-кислород. Тогда, согласно [10], можно рассчитать функцию $P_j(t, t_i)$, принимающую значение 1, если молекула j лежит в первой координационной оболочке иона или глюкозы на двух временных шагах t_i и t_i+t и в промежуточный период не покидает координатную оболочку для любого непрерывного периода. В противном случае она принимает значение 0.

Затем можно вычислить функцию:

$$p(t) = \frac{\langle P_j(t, t_i) \rangle_{i,j}}{\langle P_j(0, t_i) \rangle_{i,j}} \quad (2.80)$$

где скобки $\langle \rangle$ означает средние по ансамблю. Физический смысл $p(t)$ вероятность обнаружения молекулы в гидратной оболочке в течение времени t . Аппроксимация зависимости $p(t)$ экспонентой (в простейшем случае), как в уравнении (2.79), позволяет получить величину характерного времени жизни (t_{life}): $p(t) \approx \exp(-t/t_{\text{life}})$.

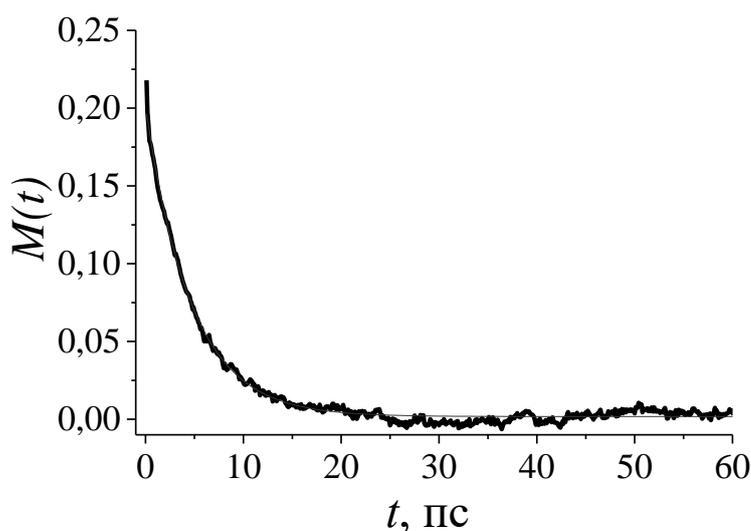


Рисунок 2.11 – График корреляционной функции $M(t)$ (ур. 2.78 и 2.79).

2.3.4 Энергия реорганизации растворителя и работы сближения

Энергию реорганизации растворителя в реакции гетерогенного переноса электрона можно представить в виде:

$$\lambda = \lambda_{solv}^* + U_{im} \quad (2.81)$$

где λ_{solv}^* энергия реорганизации растворителя, возникающая в результате неравновесной сольватации, U_{im} - вклад от заряда-изображения (см. детали в разделе (2.2.5)).

Данный вклад связан с поляризуемостью проводящей стенки, и если поляризуемость электрода включена в силовое поле, то U_{im} не учитывается. Наиболее важный вклад в энергию реорганизации (λ_{solv}^*) можно рассчитать двумя способами. Первый способ, основан на построении поверхностей энергии Гиббса процесса переноса электрона вдоль коллективной координаты растворителя X (рис. 2.12). Рассмотрим для примера гетерогенный процесс с участием редокс-пары $Fe^{3+/2+}$. Координату растворителя удобно определить следующим образом [197, 198]:

$$X = \begin{cases} V_i - V_f^*, & \text{для окисленного состояния } (Fe^{3+}) \\ V_f - V_i^*, & \text{для восстановленного состояния } (Fe^{2+}) \end{cases} \quad (2.82)$$

где V_i и V_f представляют равновесные энергии взаимодействия ионов Fe^{+3} и Fe^{+2} с молекулами воды, соответственно; V_f^* - энергия взаимодействия Fe^{3+} с водой, когда конфигурация растворителя находится в равновесии с Fe^{2+} (конечное состояние), и V_i^* - энергию взаимодействия Fe^{2+} с водой, при которой конфигурация растворителя находится в равновесии с Fe^{3+} (начальное состояние).

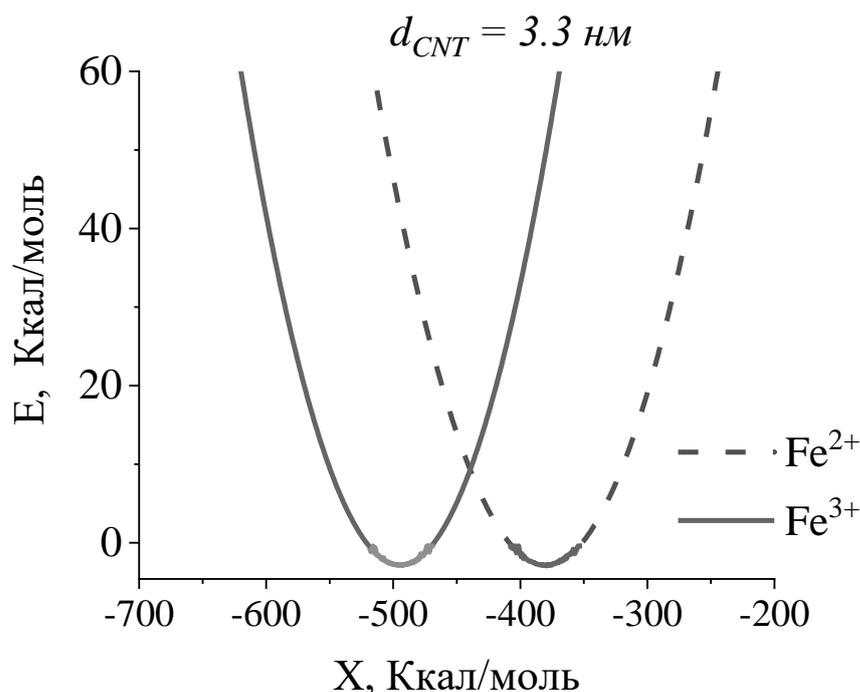


Рисунок 2.12 – Энергия Гиббса реакции переноса электрона (E) как функция коллективной координаты растворителя (X), рассчитанная для УНТ определённого диаметра (для простоты тепловой эффект реакции принят равным нулю); сплошная и штриховая линия – параболический фитинг.

Далее можно рассчитать распределения вероятностей (P) достижения различных значений X , т.е. появления неравновесных энергий, флуктуирующих в окрестности равновесных значений окисленного (i) и восстановленного (f) состояний, см. гистограммы на рис. 2.13. В свою очередь, это позволяет построить искомую поверхность энергии Гиббса как функцию от X :

$$E_{i(f)}(X) = -k_B T \ln P_{i(f)}(X) \quad (2.83)$$

Если $P_i(X)$ и $P_f(X)$ имеют вид распределения Гаусса (растворитель хорошо описывается в рамках теории линейного отклика), то поверхности $E_i(X)$ и $E_f(X)$ должны иметь параболическую форму (рис. 2.12). На практике обычно строят вероятностные распределения в окрестности начального и конечного состояний и далее используют параболическую аппроксимацию.

Тогда значение λ_{solv}^* может быть легко рассчитано с помощью простого соотношения: $\Delta E_a = \lambda_{solv}^*/4$, где ΔE_a активационный барьер.

Второй способ расчета λ_{solv}^* основан на модели Маркуса [128]:

$$\lambda_{solv}^* = C e_0^2 \frac{1}{2r_{eff}} \quad (2.84)$$

где r_{eff} - борновский радиус реагента, который оценивается на основе энергии гидратации реагента по данным МД симуляций.

Преимущество этой модели проявляется при работе с энергией реорганизации, зависящей от расстояния, поскольку первый подход значительно более трудоемкий. Однако второй способ менее точен, поскольку расчет энергии гидратации методом МД часто приводит к появлению значительных погрешностей. В настоящей работе расчеты энергии реорганизации растворителя проводились в основном первым способом.

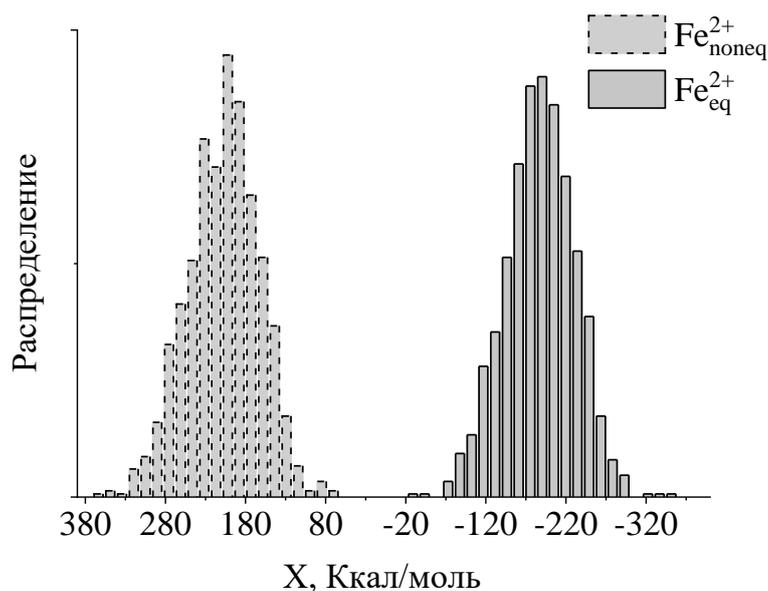


Рисунок 2.13 – Пример вероятностных гистограмм $P_i(X)$ и $P_f(X)$

Расчет вклада в работу сближения реагента (Fe^{3+}), связанного с частичной дегидратацией иона по мере сближения со стенкой УНТ, сводился к построению равновесного потенциала средней силы (Potential of Mean Force, PMF) – профиля энергии Гиббса как функции от расстояния от иона до стенки [198]. Для этой цели использовалась специальная процедура в пакете LAMMPS.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Редокс-процессы с участием металлических наночастиц.

В этой главе приводятся результаты моделирования сегрегации атомов на поверхности медно-никелевых наночастиц, активные центры которых катализируют окисление молекулярного водорода в щелочной среде. Сегрегация исследуется в зависимости от размера, состава и типа кристаллографической грани наночастиц. Во второй части главы обсуждаются результаты по размерным эффектам в реакции переноса электрона с участием наночастиц золота и редокс-пары Fc/Fc^+ .

3.1.1 Влияние размера и состава биметаллических наночастиц на их структуру поверхности и реакционную способность в процессах окисления водорода

Результаты моделирования методом Монте Карло медно-никелевых наночастиц диаметром (в случае кубоктаэдрических наночастиц, имеется в виду расстояние между атомами противоположных вершин) от 1 до 17.8 нм в интервале содержания Cu от 1 до 90 ат.% указывает на заметную сегрегацию атомов меди в поверхностной зоне. При содержании меди до 10 ат.% в наночастице с диаметром 4 нм результаты показывают выход атомов меди на ребра и вершины наночастиц (рис. 3.1). Выход атомов меди на поверхность граней начинается только после того, как все позиции на ребрах и вершинах оказываются занятыми. Заполнение начинается с грани (111); после этого сегрегация атомов меди наблюдается также на грани (100).

Для всех наночастиц с содержанием меди $x(\text{Cu}) \geq 50\%$ поверхность полностью заполняется атомами Cu (рис. 3.1 в). Ширина поверхностного слоя локализации атомов меди увеличивается с ростом $x(\text{Cu})$. Угловые распределения иллюстрируют степень неравномерности содержания атомов меди во всём объёме наночастицы, включая поверхность. Видно, что с уменьшением величины $x(\text{Cu})$ распределение атомов меди становится менее

равномерным и менее симметричным (рис.3.1). Согласно полученным данным, атомы никеля (при избытке меди) практически не выходят на поверхность, располагаясь в области второго слоя. Таким образом, поверхностная сегрегация атомов Ni проявляется заметно слабее по сравнению с медью. Эти наблюдения можно объяснить, принимая во внимание более сильную связь между атомами никеля в кристаллической решётке. Отметим, что вопрос о сегрегации никеля к поверхности сплавов NiCu по данным эксперимента является предметом дискуссий [18–20].

Анализ внутренней структуры наночастиц позволяет сделать вывод, о реализации в нашем случае диффузной разновидности структуры «ядро-оболочка» (Core-Shell), где отсутствует резкая граница между этими двумя областями. Диаграммы радиального распределения (профили сегрегации) подтверждает этот вывод. Интересно отметить, что в работе [28] авторы делают вывод о «янусоподобной» структуре наночастиц Ni-Cu как наиболее вероятной при низких температурах. Заслуживает внимания и характерный максимум на профиле сегрегации, что согласуется с выводами, сделанными в работе [27].

Согласно полученным данным, качественный характер сегрегации слабо зависит от размера наночастиц (рис. 3.2). Данное обстоятельство представляет и методический интерес, поскольку с увеличением размера заметно увеличивается время достижения равновесного участка траектории.

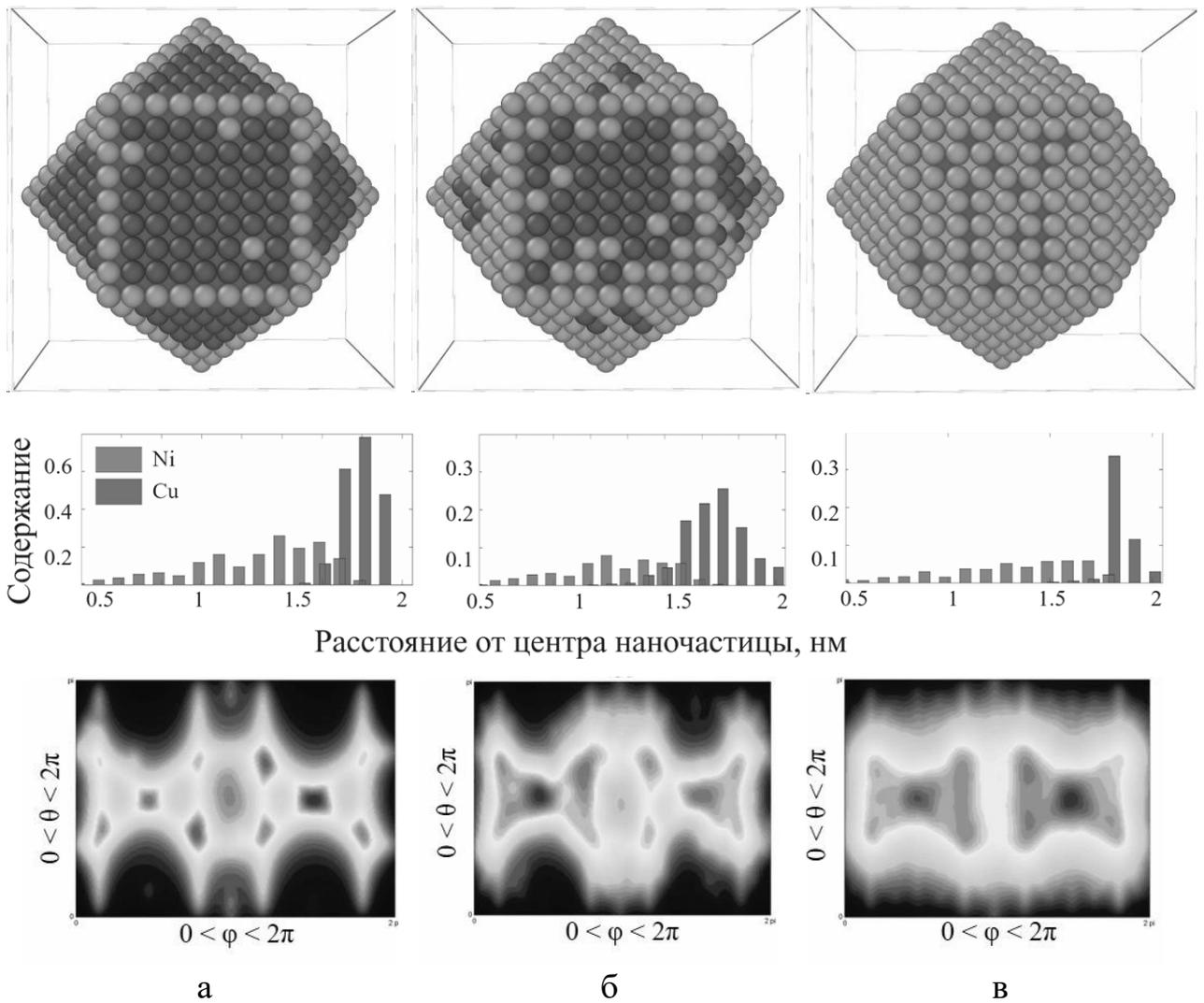


Рисунок 3.1 – Трёхмерные изображения наночастиц, с диаметром $d=4$ нм, диаграммы радиальных и угловых распределений атомов Cu: а) 10 % Cu (светло-серый цвет) и 90% Ni (темно-серый цвет) б) 20% Cu и 80% Ni в) 50% Cu и 50% Ni. На угловых распределениях более светлый цвет соответствует более высокому содержанию атомов меди, более темный – более низкому.

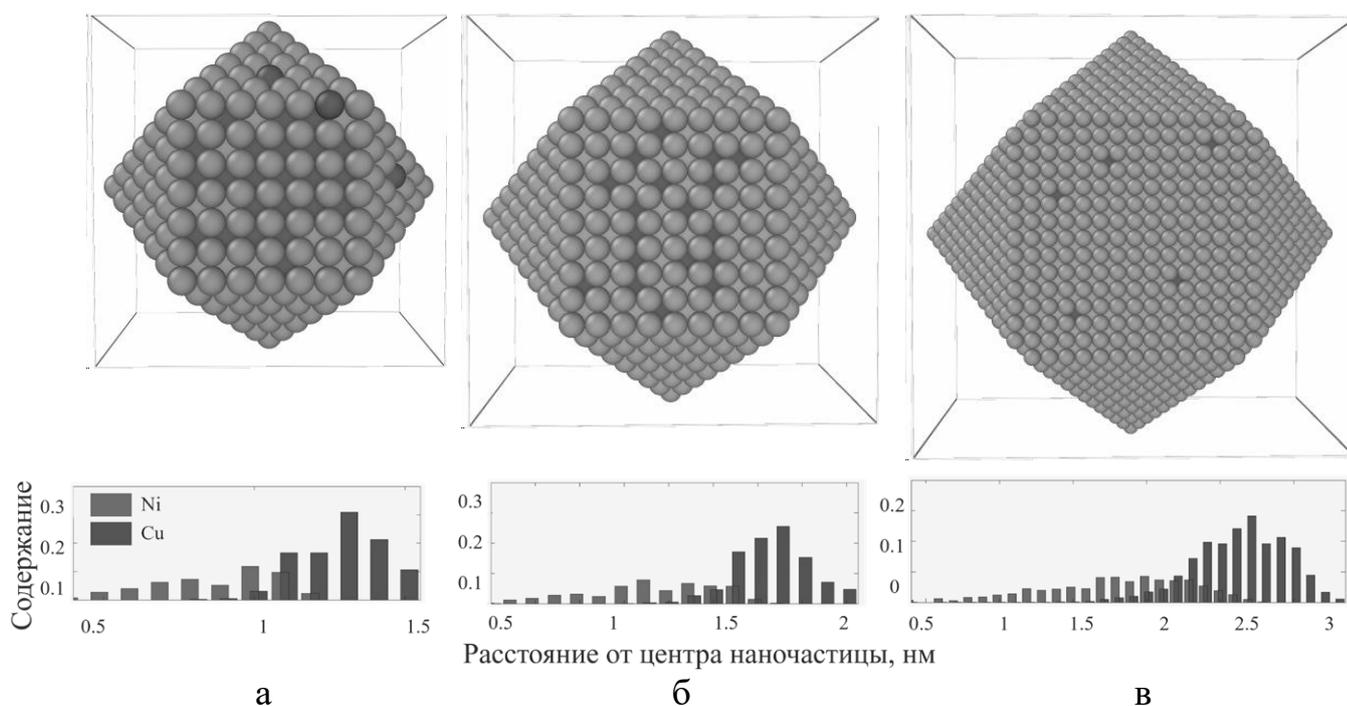


Рисунок 3.2 – Наночастицы различных размеров с $x(\text{Cu})=50\%$ и функции радиального распределения атомов Cu; а) $N=923$, $d=3$ нм б) $N=2057$, $d=4$ нм в) $N=8554$, $d=6.6$ нм. N – общее число атомов.

На рис. 3.3 представлен график зависимости доли атомов Cu на поверхности наночастиц от общего числа поверхностных атомов как функция от $x(\text{Cu})$ и d . Поведение зависимостей можно объяснить тем, что с увеличением размера наночастицы уменьшается удельный вес её поверхности - соответственно, требуется меньше атомов меди для полного заполнения. Полученные нами данные хорошо согласуются с опубликованными ранее экспериментальными и расчётными данными по исследованию поверхности медно-никелевых сплавов [199]. На рисунке 3.4 также приведено сравнение наших результатов с данными по плёнкам NiCu сплавов, полученных различными экспериментальными методами [19–22], а также с работой [23], где использовался метод МК.

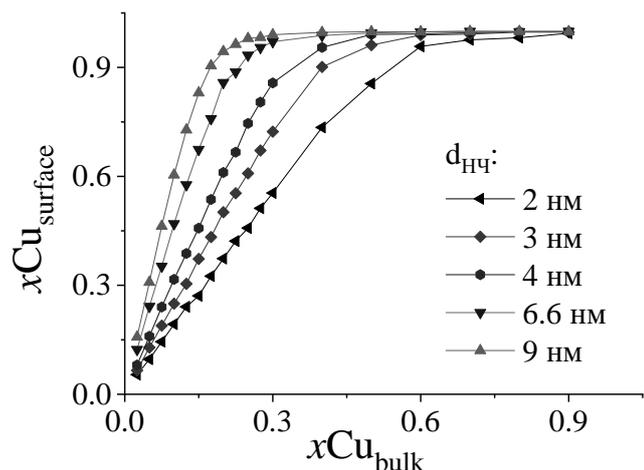


Рисунок 3.3 – Зависимости содержания атомов меди на поверхности наночастицы, $x(\text{Cu})_{\text{surface}}$ от общей концентрации меди $x(\text{Cu})_{\text{bulk}}$, построенные для нескольких различных значений диаметра наночастицы (d).

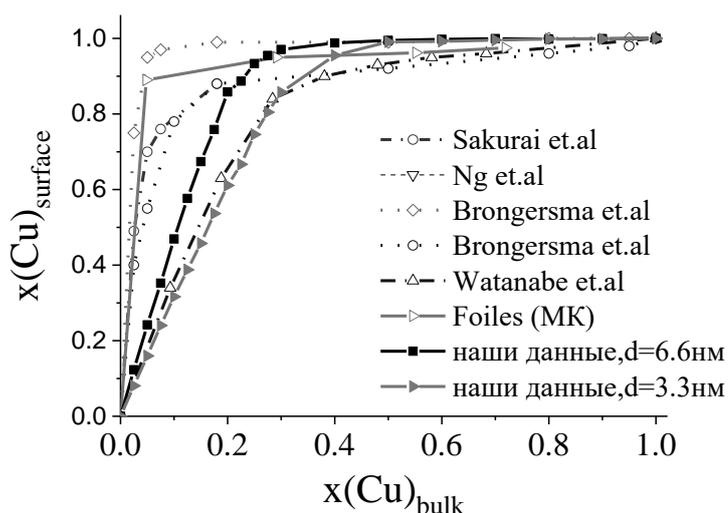


Рисунок 3.4 – Зависимости содержания атомов меди на поверхности наночастицы, $x(\text{Cu})_{\text{surface}}$ от общей концентрации меди $x(\text{Cu})_{\text{bulk}}$, построенные для двух различных значений d (закрашенные прямоугольники и треугольники) в сравнении с экспериментальными и расчётными данными для NiCu сплавов [19–23].

На рис. 3.5 показаны количественное распределение меди по граням кубооктаэдрических наночастиц с диаметром от 2 до 9 нм. Как видно из графика грани полностью заполняются при содержании меди больше 10 %,

зависимости для двух разных граней качественно отличаются; при малых значениях $x(\text{Cu})$ можно сделать вывод о большей активности грани (111).

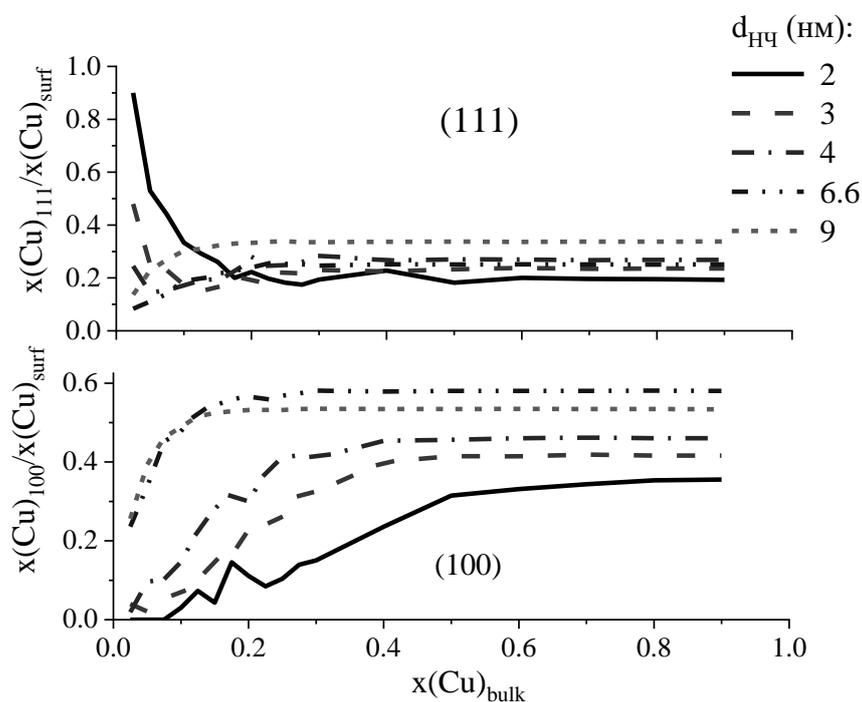


Рисунок 3.5 – Доли атомов Cu на гранях (111) и (100) к общему числу поверхностных атомов, рассчитанные для кубооктаэдрических наночастиц различного размера.

Для более детального исследования структурных особенностей сегрегации мы также смоделировали кубические наночастицы ($N=1100$) с гранями (100), (110), (111) и (331), рис.3.6. Как показали результаты расчётов, грани (331) и (111) являются наиболее активными – практически вся поверхность этих граней покрывается атомами меди, рис. 3.6 (а), (б). Качественно наши результаты согласуются с выводами, сделанными в работе [24].

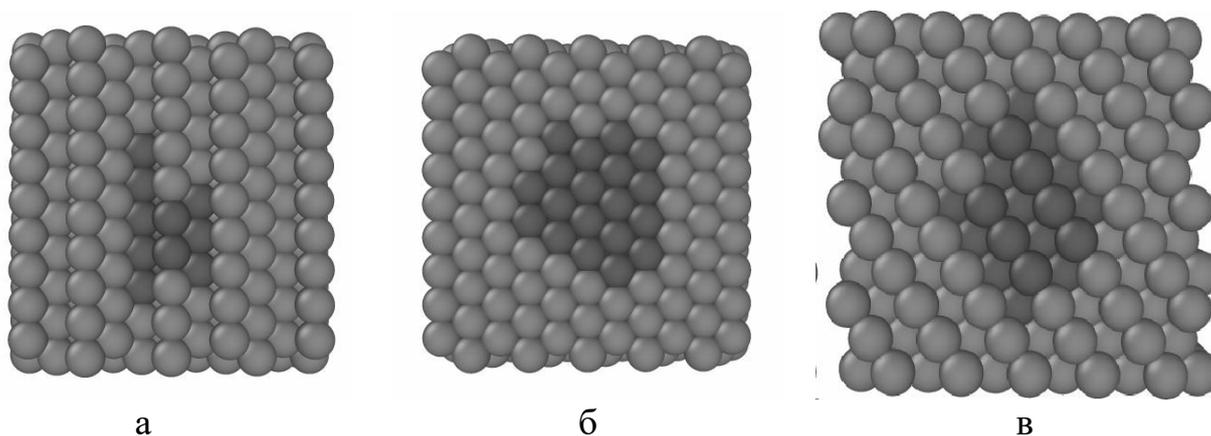


Рисунок 3.6 – Структура различных кристаллографических граней кубической наночастицы, включающей 1100 атомов, с составом $x(\text{Cu})=50\%$ (медь обозначена серым цветом); (а) 311; (б) 111; (в) 110.

Ниже обсуждаются результаты МК симуляций для кубооктаэдрических наночастиц NiCu с диаметром 17.8 нм ($N = 162133$) – самых больших из всех рассмотренных нами ранее (р. 3.7). Такой размер уже близок к реальным медно-никелевым частицам (со средним размером 30 нм), экспериментально исследованных в качестве катализаторов на углеродном носителе в реакции электрохимического окисления H_2 в щелочной среде [200]. Согласно экспериментальным данным [200], наибольшая каталитическая активность наблюдается при $x(\text{Cu}) = 5\%$. Так же, как и для наночастиц меньшего размера, поверхностная сегрегация атомов меди начинается с вершин и краев, а затем распространяется и на грани (рис. 3.8). Для биметаллической наночастицы такого размера сегрегация более выражена на грани (100), чем на (111) (рис. 3.7, 3.8). При $x(\text{Cu}) = 4\%$ поверхностные концентрации атомов Cu и Ni становятся практически равными. Доли различных типов активных центров (где происходит адсорбция атомов H) на поверхности грани (111) приведены в таблице 3.1. Для $x(\text{Cu}) = 5\%$ доля *hollow-Ni₃* составляет около 35%, причем доля участков Cu_3 и Cu_2Ni составляет около 18% и 17% соответственно. Кроме того, доля наиболее активных центров, *hollow-Ni₂Cu* достигает максимума при $x(\text{Cu}) = 5\%$, в то время как доли других центров изменяются монотонно.

Ранее в работе [14] на основе расчетов методом функционала плотности (с учетом периодической трансляции нескольких слоёв биметаллического

сплава, моделирующего поверхность наночастиц NiCu) исследовалась лимитирующая стадия механизма Фольмера окисления водорода в щелочной среде ($\text{H}_{\text{ads}} + \text{OH}_{\text{ads}} = \text{H}_2\text{O}$). Важно отметить, что наименьший активационный барьер получен для структуры поверхности (степень сегрегации, наличие активных центров Ni₂Cu), соответствующей прогнозам, сделанным с помощью метода МК для $x(\text{Cu}) = 5\%$ (см. рис. 3.7-3.8 и табл. 3.1). Таким образом, в рамках комбинированного подхода, сочетающего метод МК и квантово-химические расчёты, удастся объяснить экспериментально наблюдаемые эффекты в электрокатализе [200]. Ещё одна интересная особенность электронного строения биметаллических плёнок NiCu (несколько слоёв из атомов металлов) обнаружена в работе [201]. С использованием расчетов методом функционала плотности было показано, что в чистом никеле часть плотности электронных состояний (DOS) локализована вблизи уровня Ферми (ε_F), а в меди, наоборот, сдвинута в сторону более глубоких уровней. В смешанных структурах наблюдается плавное смещение DOS к уровню Ферми по мере увеличения доли Ni в сплаве. Наличие пиков DOS в окрестности ε_F приводит к снижению энергетического барьера в реакции гетерогенного переноса электрона, протекающей в адиабатическом режиме (сильное орбитальное перекрывание) [144]. К такому процессу можно отнести и окисление гидроксид-иона - первую стадию механизма Фольмера ($\text{OH}^- = \text{OH}_{\text{ads}} + e$). Следовательно, каталитическая активность биметаллических наноструктур NiCu в электрохимическом окислении водорода объясняется не только принципом Сабатье («компромиссными» значениями энергии адсорбции H и OH), но и тонкими деталями плотности электронных состояний. Более детальное обсуждение можно найти в работах [14, 201, 202].

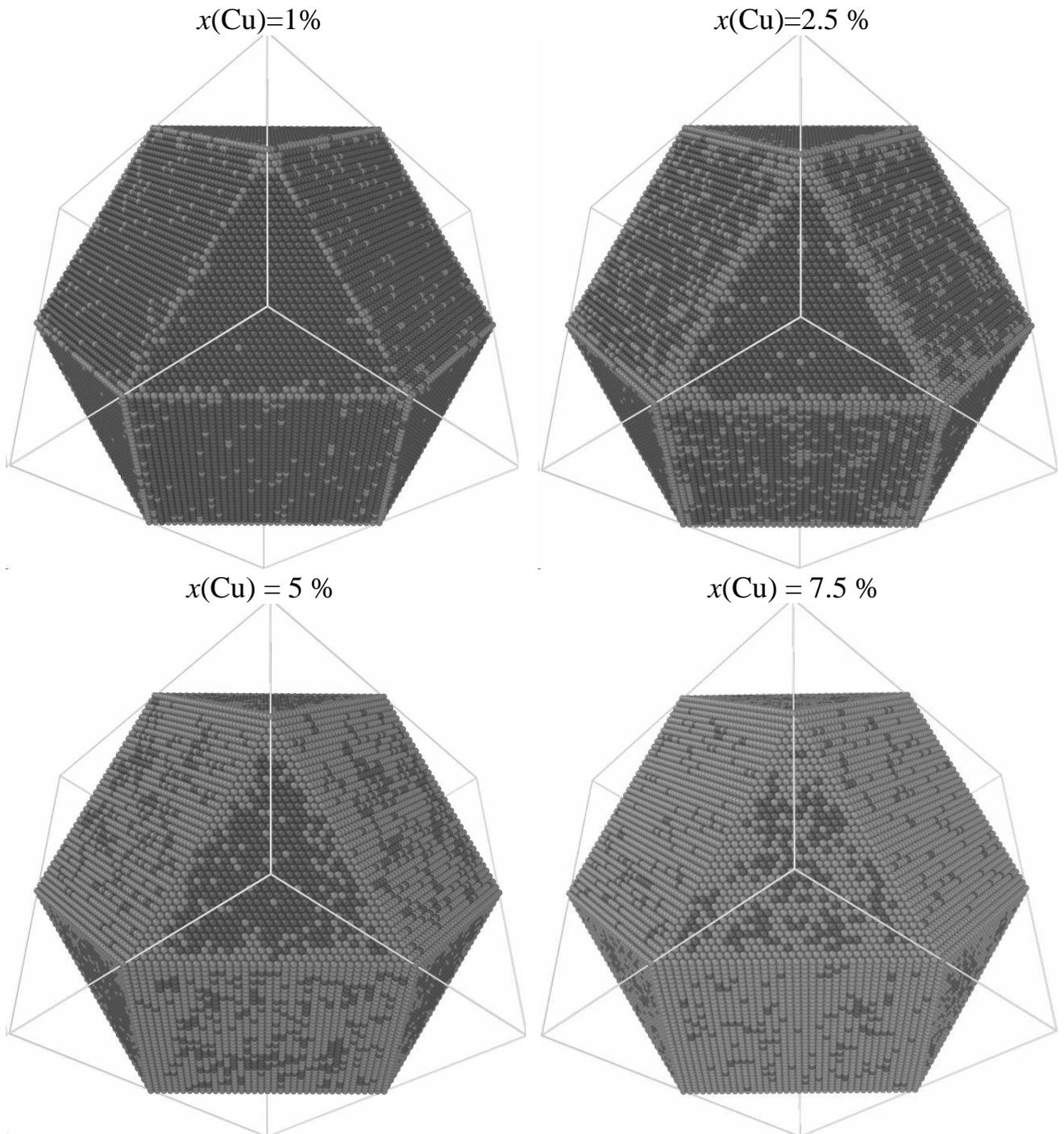


Рисунок 3.7 – Кластеры NiCu, содержащие 162133 атомов с различным содержанием меди. Атомы Ni представлены темно-серым цветом, атомы Cu - серым.

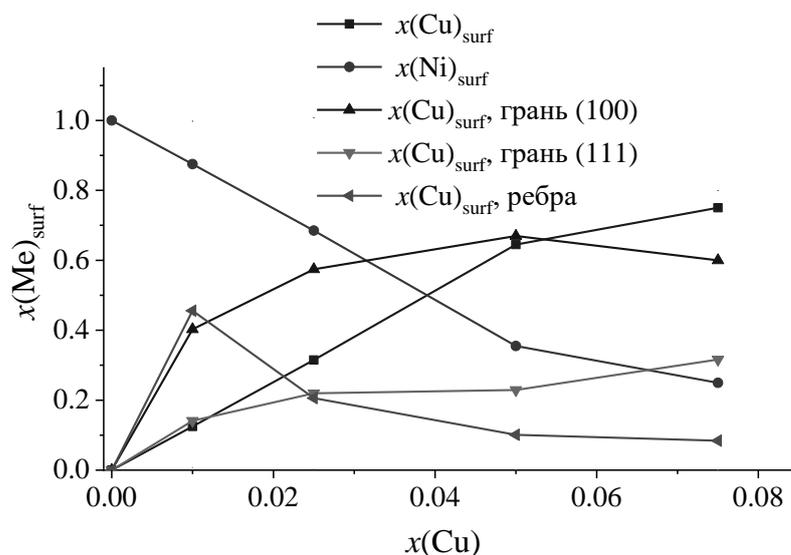


Рисунок 3.8 – Поверхностная доля атомов Cu и Ni в различных активных центрах на поверхности наночастиц NiCu в зависимости от общего содержания Cu; $x(\text{Me})_{\text{surf}} = n(\text{Me})_{\text{surf}}/n_{\text{surf}}$, где n_{surf} — общее количество атомов на поверхности.

Таблица 3.1 – Рассчитанная доля различных *hollow* участков на грани (111) наночастицы NiCu с диаметром 17.8 нм.

$x(\text{Cu})$	Ni ₃	Ni ₂ Cu	NiCu ₂	Cu ₃
0,01	84	12	4	1
0,025	65	18	10	7
0,05	35	28	18	19
0,075	5	19	34	42

Во всех предыдущих расчетах методом МК структура биметаллических наночастиц задавалась на основе геометрии решётки для объёмного кристалла, что, безусловно, является приближением. Для лучшего понимания структурных особенностей реальных наночастиц NiCu было проведено молекулярно-динамическое моделирование частицы с диаметром 10 нм и содержанием меди 16% . Результаты показали, что наночастица принимает форму, близкую к сферической (рис. 3.9). Интересно отметить, что на её поверхности четко

заметны кристаллографические грани (100), (111) и, возможно, другие грани. Также наблюдался небольшой выход никеля (отдельные атомы) на поверхность наночастицы. Можно предположить, что с увеличением размера таких наночастиц степень «кристалличности» (в частности, выход на поверхность различных граней) будет возрастать.

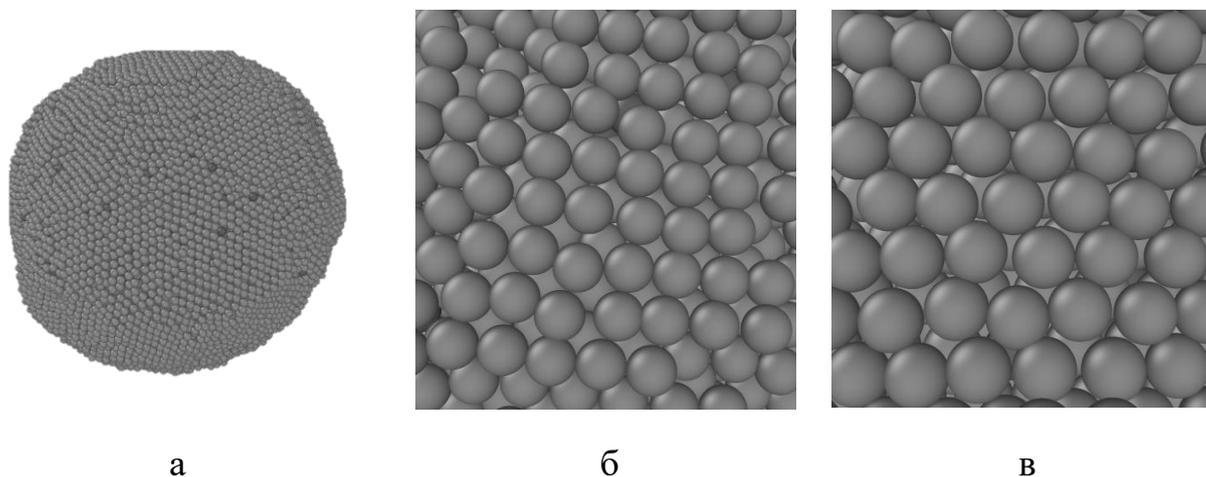


Рисунок 3.9 – Структура наночастицы NiCu ($x_{Cu}=16\%$) с диаметром 10 нм полученная методом молекулярной динамики (а); грань (111) (б) и грань (100) (в) на поверхности наночастицы.

Равновесие на пленках или наночастицах устанавливается много легче, чем на пластинах с большой толщиной; это объясняется наноразмерным эффектом и большей концентрацией дефектов в пленках, способствующих увеличению скорости взаимной диффузии компонентов. Как показали экспериментальные работы [20–22, 203], поверхность NiCu сплавов несколько обогащена медью, которая имеет меньшую поверхностную энергию, и результаты данной работы это подтверждают. Появление же никеля на поверхности [18, 19] объясняется неполным достижением равновесного состояния в исследованных сплавах.

3.1.2 Катализ внешнесферного переноса электрона наночастицами золота

Как уже отмечалось, металлические наночастицы проявляют каталитическую активность и интересные размерные эффекты. В этом разделе обсуждаются роль наночастиц золота в реакции внешнесферного переноса

электрона с участием редокс-пары Fc/Fc^+ . Это относительно простой модельный процесс, позволяющий прояснить более сложные реакции, например, с участием редокс-активных белковых комплексов. Чтобы предотвратить агрегацию наночастиц, в экспериментах их иммобилизируют на поверхности золотого электрода используя молекулы дитиолов (рис. 3.10). Для фиксации расстояния от реагента до поверхности наночастицы (чтобы обеспечить определённый кинетический режим), его также «пришивают» к наночастице молекулой алкан-тиола (рис. 3.10).

Квантово-химические расчеты были проведены методом функционала плотности (B3PW91). Валентные электроны атомов Au, Fe, S, C и H описывались дважды расщеплённым базисным набором DZ, а эффект внутренних электронов учитывался посредством псевдопотенциала LanL2. Геометрия наночастиц фиксировались; использовалась спин-поляризованный формализм Кона-Шэма. Детали модельных расчетов приведены в статье [204].

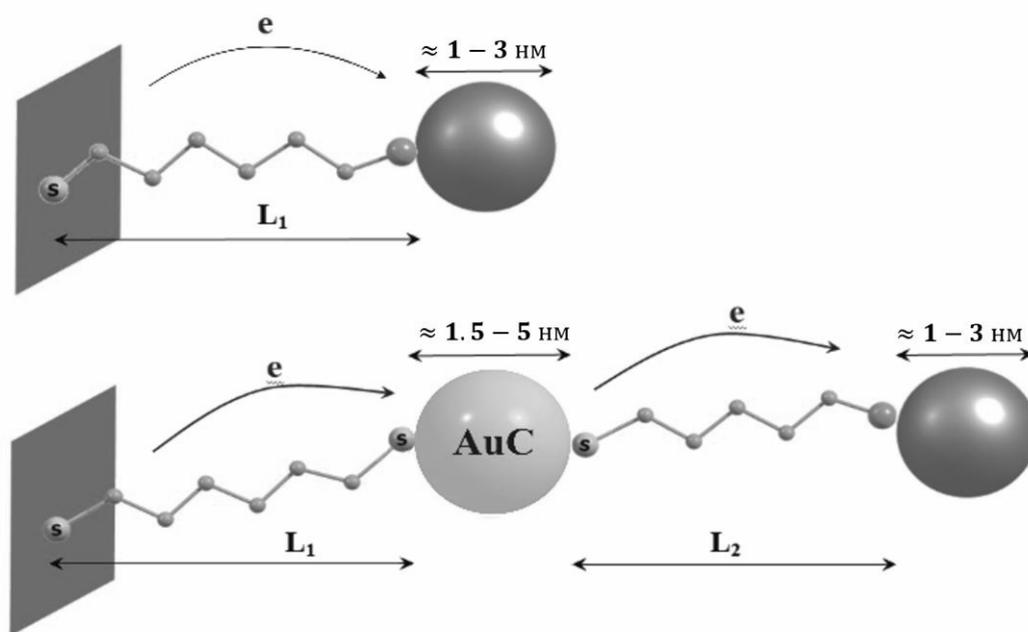


Рисунок 3.10 – Схема одно- и двухстадийного переноса электрона с участием промежуточной (мостиковой) наночастицы.

Модельные наночастицы описывались кластерами Au_n ($n=13, 19, 43, 55, 79, 147$), построенными из «вырезанных» ГЦК-структур. В качестве активных

центров в реакции переноса электрона рассматривались две низкоиндексные грани, (111) и (100), а также вершины (vertex) и ребра (ridge). На рисунке 3.11 показаны сами наночастицы и плотности электронных состояний, $\rho(\varepsilon)$, рассчитанные с помощью программы GaussSum [205].

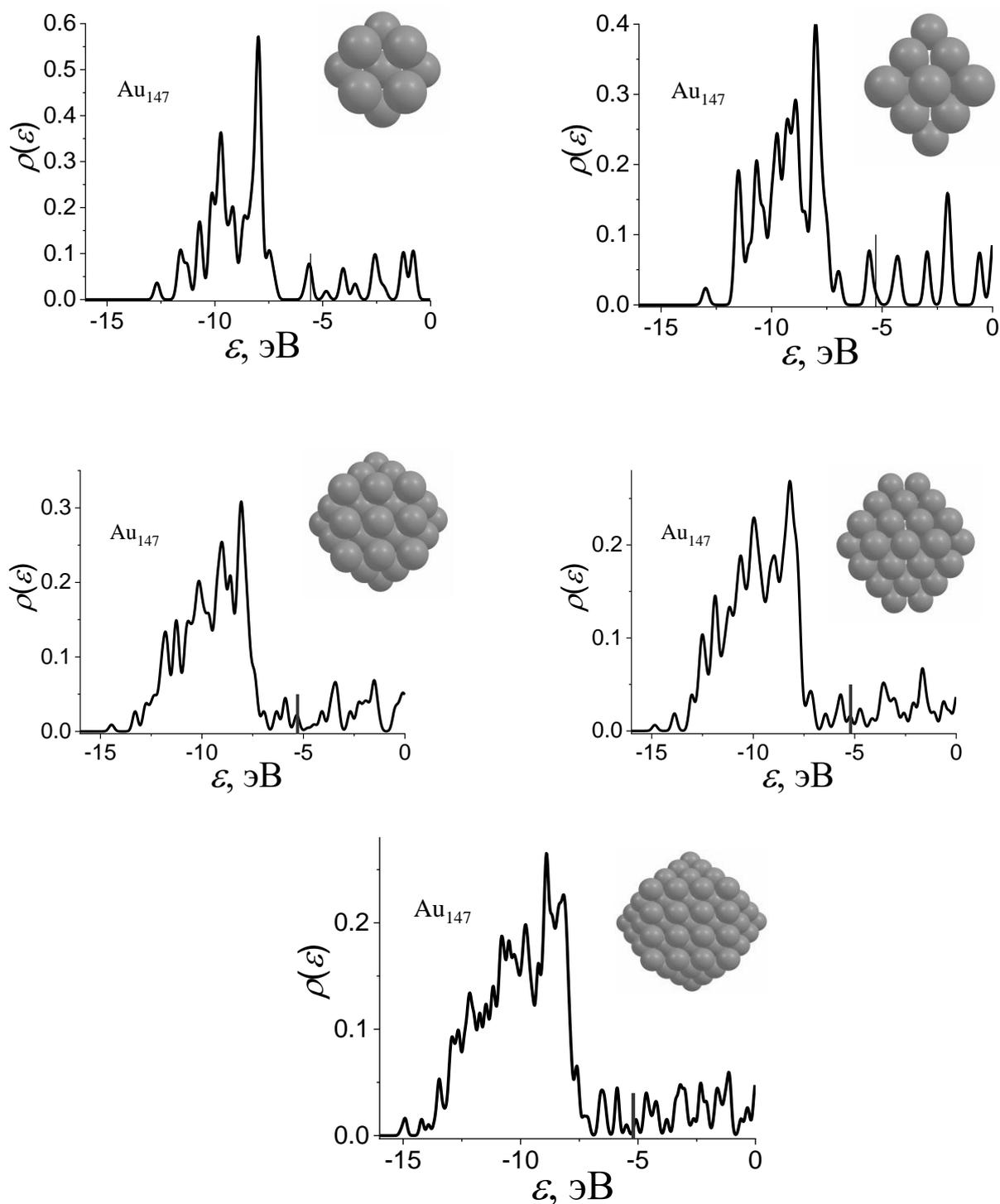


Рисунок 3.11 – Плотность электронных состояний (нормированная на один электрон) рассчитанная для наночастиц Au₁₃, Au₁₉, Au₅₅, Au₇₉ и Au₁₄₇. Вертикальные красные линии обозначают уровень Ферми (энергию ВЗМО).

На построенных зависимостях хорошо различима группа пиков, соответствующих валентной d – зоне (от -14 эВ до -7.5 эВ) и частично заполненной sp -зоне проводимости. Причиной специфического («шероховатого») характера $\rho(\varepsilon)$ является дискретный характер энергетического спектра. На первом этапе, не принимая во внимание орбитальное перекрывание реагента с наночастицей (т.е. электронный трансмиссионный коэффициент), представляет интерес выяснить влияние плотности состояний наночасти на зависимость скорости переноса электрона (тока j) от перенапряжения. Расчеты проводились по формуле для неадиабатического режима (трансмиссионный коэффициент принимался для простоты равным 1)

$$j = \int_{-U_0}^{\varepsilon_F} \rho(\varepsilon) \exp\{-(\lambda - \varepsilon - e\eta)^2 / 4\lambda k_B T\} d\varepsilon \quad (3.1)$$

Энергия реорганизации растворителя принималась равной 1 эВ. Для сравнения на рисунке приведена зависимость и для плоского электрода, для которого плотность состояний (медленно меняющаяся функция в исследуемом интервале перенапряжений) приближённо заменялась константой $1/U_0$ (где U_0 – дно зоны проводимости, около 11 эВ). На рис.3.12 показаны зависимости тока (в атомной системе единиц) от перенапряжения для всех кластеров золота.

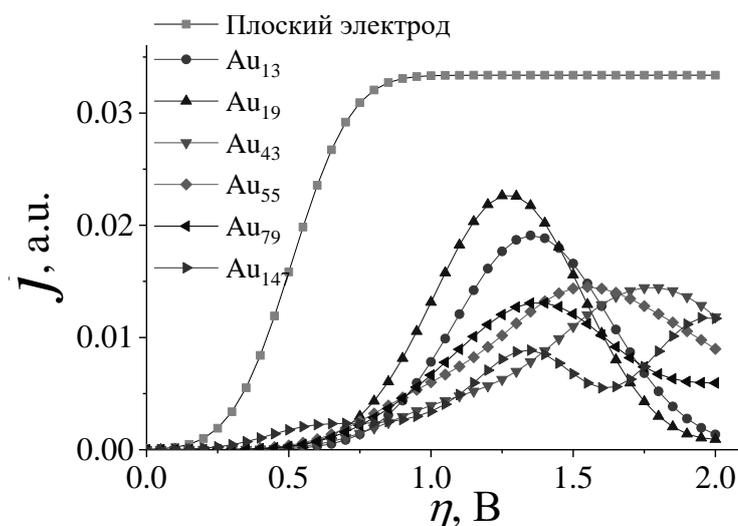


Рисунок 3.12 – Зависимость ток (в атомной системе единиц) - перенапряжение и шестью различными AuNPs, а также для плоского электрода.

Как видно из рис. 3.12 ток для плоского электрода ожидаемо выходит на плато (безактивационный кинетический режим), в то время как зависимости для кластеров золота демонстрируют «транзисторный» характер – максимумы различной ширины при определённых значениях перенапряжения. Только для самого большого кластера Au_{147} наблюдается слабая тенденция выхода на плато. Отсутствие безактивационного режима неадиабатического переноса электрона для небольших кластеров является весьма интересной особенностью и следствием специфического поведения плотности электронных состояний s -зоны.

На втором этапе рассчитывались трансмиссионные коэффициенты κ_e для переноса электрона с наночастиц на акцепторные орбитали Fc^+ как функции от расстояния x , отсчитанного от атома Fe до ближайшего атома золота. Рассматривались две ориентации Fc^+ [198]; далее выбирались те ориентации молекулы и акцепторные орбитали, которые дают максимальное значение κ_e . Рассматривался только механизм прямого переноса электрона, непосредственным участием молекул алканиолов в элементарном акте пренебрегалось. Полученные зависимости показаны на рис. 3.13. Как видно, в целом для всех наночастиц грани играют более значительную роль в электронном переносе, чем вершины и рёбра. При $x > 5\text{\AA}$ зависимости $\kappa_e(x)$ хорошо аппроксимируются экспонентой $\exp(-\beta_2 x)$. Коэффициенты β_2 приведены в таблице 3.2. Так как значение β_2 для поверхности $\text{Au}(111)$ – величина порядка 1 [198], то в этом смысле с данной системой сопоставимы только относительно крупные наночастицы Au_{79} и Au_{147} (рис. 3.14).

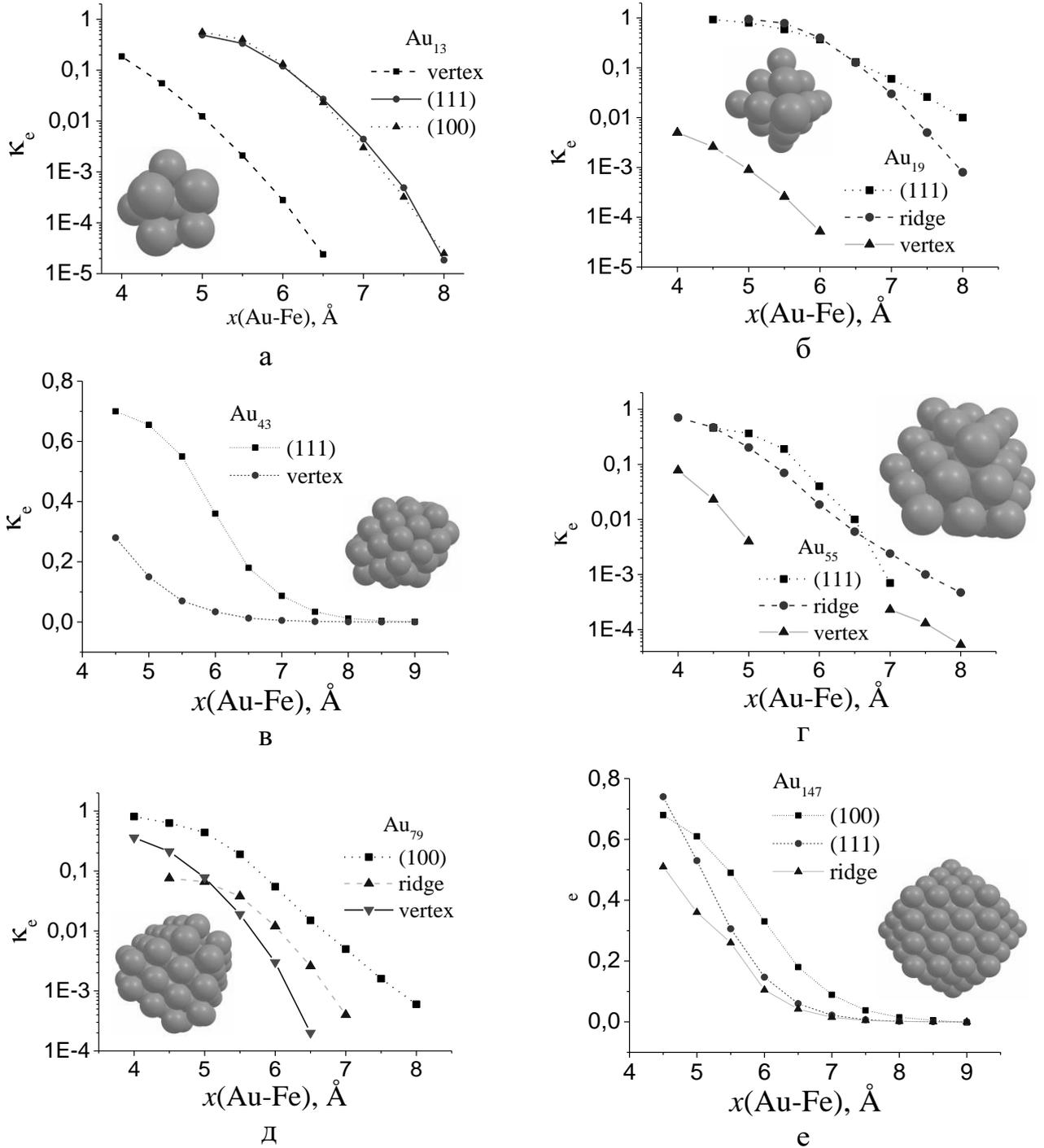


Рисунок 3.13 – Электронный трансмиссионный коэффициент (κ_e) в зависимости от расстояния, рассчитанный для различных AuNPs и активных центров на их поверхности.

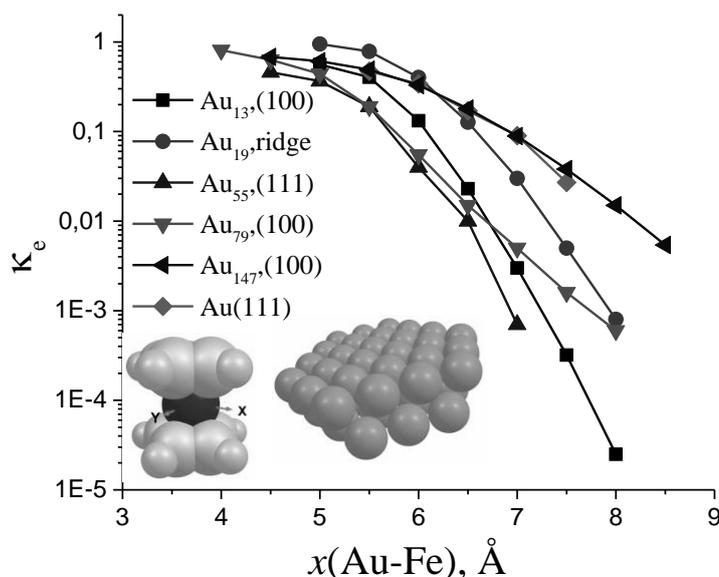


Рисунок 3.14 – Электронный трансмиссионный коэффициент (κ_e) в зависимости от расстояния Au-Fe, рассчитанный для переноса электрона между редокс-парой Fc^+/Fc и некоторыми активными центрами на поверхности пяти наночастиц золота разного размера. Для сравнения также приведена соответствующая зависимость для Au(111) (см. [198]).

Таблица 3.2. Коэффициенты затухания константы скорости второй стадии переноса электрона ($\beta_2, \text{\AA}^{-1}$), рассчитанные для различных наночастиц и их активных центров.

	вершина	ребро	грань (111)	грань (100)
Au_{13}	3.85	-	4.3	4.3
Au_{19}	2.6	3.1	1.77	-
Au_{43}	1.68	-	1.68	-
Au_{55}	1.74	2.05	3.6	-
Au_{79}	1.7	1.32	-	0.98
Au_{147}	-	1.86	1.71	1.

В качестве одного из допущений в расчетах использовались волновые функции изолированных кластеров золота. Поскольку в реальности на их поверхности «привязаны» как минимум две молекулы алкантиолов, представляет интерес проверить корректность такого приближения. С этой целью были проведены дополнительные расчёты методом функционала плотности электронной структуры кластера Au_{55} с двумя атомами серы, адсорбированными в положении bridge для имитации связи Au-S (рис.3.15). Как показали результаты, граничные орбитали $Au_{55}-2S_{ads}$, остаются по составу в основном «металлическими» и делокализованы по всему кластеру. Таким образом, влияние атомов S на перекрывание орбиталей кластера и молекулы Fc невелико. Отметим, что влияние алкан-тиольного «хвоста» на акцепторные орбитали Fc также оказалось незначительным. Эти наблюдения указывают на правомерность допущений нашей модели.

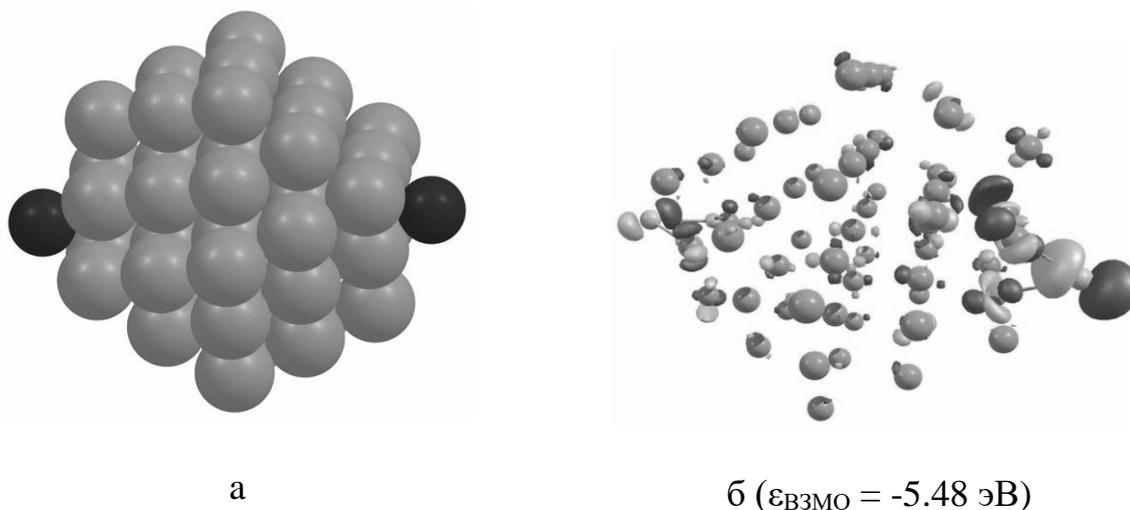
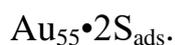


Рисунок 3.15 – Кластер Au_{55} с двумя атомами S, адсорбированными в положении “bridge” (а); вид высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО)



Так как, строго говоря, в исследуемой системе мы имеем дело с двухстадийным процессом, то необходимо прояснить некоторые детали переноса электрона с поверхности электрода на наночастицы. Для упрощения

будет рассматривать наночастицы золота в качестве редокс-активных объектов. Тогда трансмиссионный коэффициент можно оценить по формуле

$$\gamma_e = \rho(\varepsilon_F) k_B T \frac{\left(\frac{\Delta E_e}{2}\right)^2}{\hbar \omega_{eff}} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda \cdot k_B T}} \quad (3.2)$$

где $\rho(\varepsilon_F)$ плотность состояний электрода на уровне энергии Ферми (ε_F), ΔE_e – резонансное расщепление в точке пересечения энергетических поверхностей реакции для начального и конечного состояния.

Поскольку наночастицы золота иммобилизованы на поверхности электрода алкан-тиольными «якорями», образуя монослой, то массив наночастиц можно представить в виде металлической стенки. Поэтому для оценки ΔE_e мы воспользовались подходом, предложенным в Гао и Маркуса [206] и опирающимся на непертурбативную теорию Бардина в приближении свободных электронов. Значения ε_F и $\rho(\varepsilon_F)$ также рассчитаны в рамках модели свободного электронного газа. Значения энергии реорганизации λ находятся между 0.96 и 0.85 эВ [204].

На рис. 3.16 показан трансмиссионный коэффициент, описывающий перенос электрона на четыре модельные сферические наночастицы разного радиуса в зависимости от расстояния между поверхностью электрода и краем наночастицы. Коэффициент β_1 в экспоненциальной аппроксимации $\exp(-\beta_1 x)$ во всех случаях равен 1. В общем случае для константы скорости двухстадийного переноса электрона можно записать: $k \approx \frac{\exp(-\beta_1 L_1) \exp(-\beta_2 L_2)}{\exp(-\beta_1 L_1) + \exp(-\beta_2 L_2)}$. Тогда очевидно, что на больших расстояниях (когда $L_2 > L_1$) $k \approx \exp(-\beta_2 L_2)$, т.е. лимитирующей является вторая стадия.

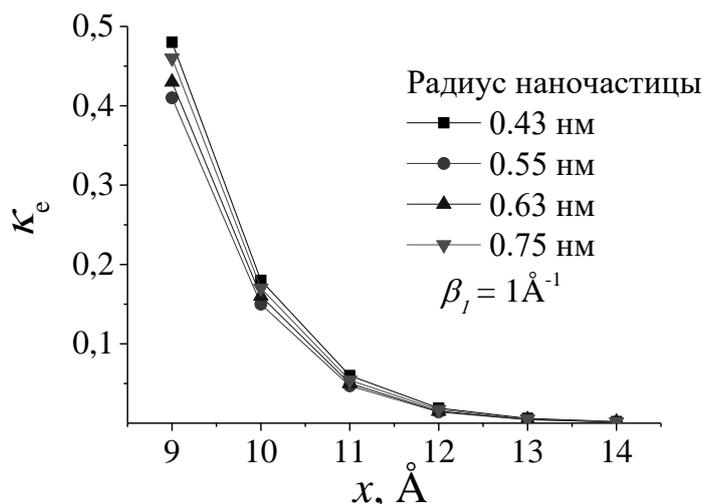


Рисунок 3.16 – Трансмиссионный коэффициент, рассчитанный для переноса электрона между поверхностью Au (111) и четырех модельных сферических разных радиусов в зависимости от расстояния между поверхностью золота и краем наночастицы.

Подводя итоги, в качестве наиболее важных наблюдений можно выделить следующее:

(1) Немонотонный характер зависимости тока от перенапряжения («транзисторный» эффект) при переносе электрона в неадиабатическом режиме с участием наночастиц Au_n, n = 13-147.

(2) Существенная зависимость константы скорости переноса электрона с участием редокс-пары Fc/Fc⁺ от типа активных мест на поверхности наночастиц золота (атомарной «шероховатости»).

(3) Для некоторых наночастиц трансмиссионный коэффициент на коротких расстояниях x (< 5 - 6 Å) превышает значения для Au(111), однако начиная с порогового расстояния, зависимость $\kappa_e(x)$ начинает убывать гораздо сильнее по сравнению с аналогичной зависимостью для грани (111), см. рис. 3.13. Похожий эффект обнаружен ранее в работе [207] для моноатомных металлических нанопроволок; авторы связали его со спецификой электронного профиля наноразмерных систем.

(4) В ряду $\text{Au}_{43} > \text{Au}_{19} > \text{Au}_{13}$ наклон зависимости $\ln \kappa_e = -\beta_2 x$ становится больше, т.е. $\kappa_e(x)$ убывает сильнее.

(5) Для Au_{79} и Au_{147} значения β_2 близки к аналогичному значению для $\text{Au}(111)$. Конфигурации реакционного слоя на рис. 3.9 (снизу) с такими наночастицами способствует каталитическому ускорению внешнесферного переноса электрона на больших расстояниях от поверхности электрода, поскольку $\exp(-\beta_2 L_2) \gg \exp(-\beta_2(L_1 + L_2 + d))$, d – диаметр наночастицы золота.

3.2 Двухстадийный перенос электрона с участием мостика.

В первой части этого раздела обсуждаются результаты расчетов по переносу электрона через монослой алкан-тиолов на поверхности $\text{Au}(111)$. Вторая часть посвящена моделированию редокс-процесса с участием молекулы виологена в электрохимическом туннельном контакте.

3.2.1 Моделирование мостикового переноса электрона с участием адсорбированных на золоте алкан-тиолов.

Мы смоделировали перенос электрона через межфазную границу $\text{Au}(111)/\text{монослой S}-(\text{CH}_2)_5\text{-CH}_3/[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ (где $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ – низкотемпературная ионная жидкость). В качестве реагента рассматривалась редокс-пара Fc/Fc^+ . Выбор именно такой системы обусловлен ранее опубликованными данными по строению реакционного слоя, полученными методом молекулярной динамики [208] (рис. 3.18, 3.19). Проведён сравнительный анализ мостикового и прямого механизмов. Следует подчеркнуть, что в принципе возможны два сценария переноса электрона через алкан-тиольный мостик. В первом варианте мостиками являются звенья S-CH_2 - и $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ (рис. 3.17), т.е. электрон последовательно туннелирует с виртуального состояния одного звена на соседнее звено. Однако для относительно коротких молекул алкан-тиолов может реализоваться и другой

механизм, когда в качестве виртуального мостика служит вся молекула целиком. Именно такой механизм и подразумевался в настоящей работе.

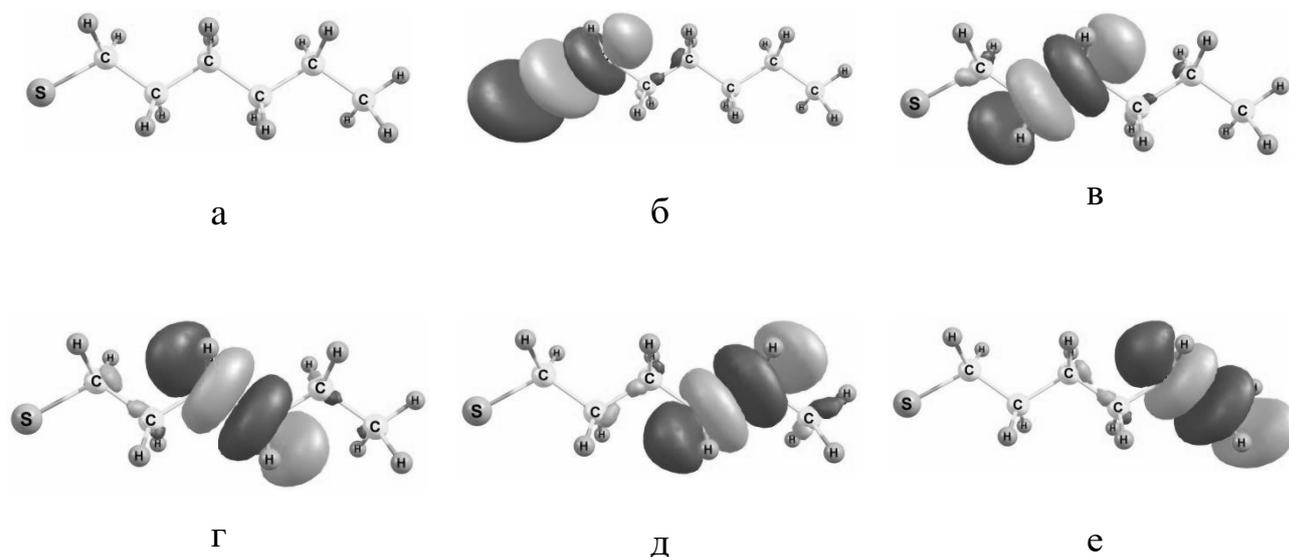


Рисунок 3.17. Общий вид алкан-тиольного радикала (а); локализованные орбитали, рассчитанные с помощью метода Natural Bond Orbitals (NBO) – (б-е).

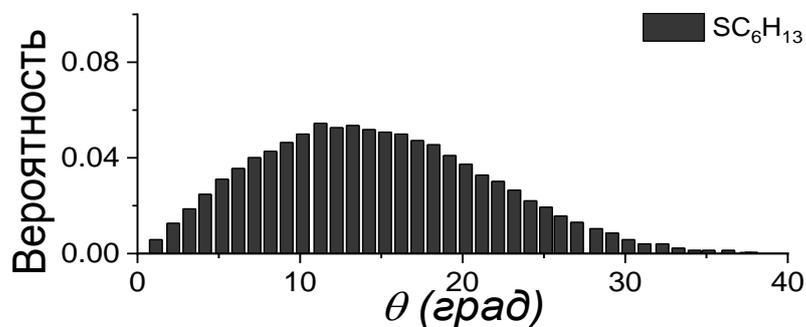


Рисунок 3.18 – Вероятностное распределение угловых ориентаций молекул SC_6H_{13} в монослое на незаряженной поверхности Au(111) в контакте с ионной жидкостью $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$; угол отсчитан от нормали к поверхности металла (взято из работы [198]).

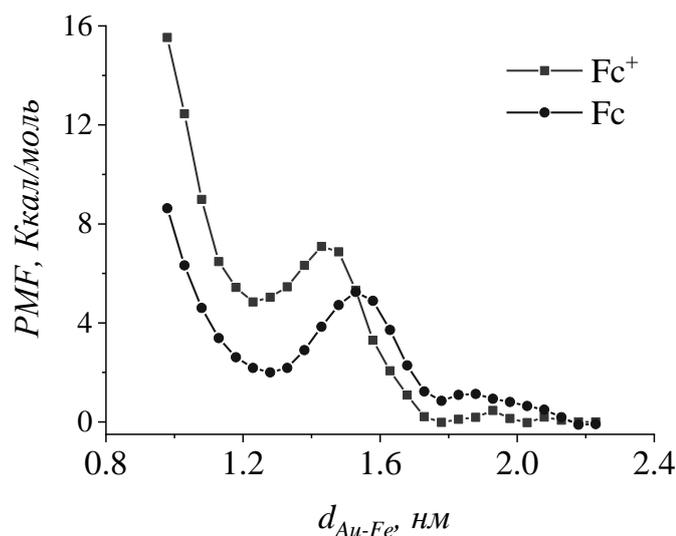


Рисунок 3.19 – Потенциал средней силы (профиль свободной энергии), описывающий сближение молекул ферроцена (Fc) и ферроцена (Fc^+) с поверхностью незаряженного электрода на межфазной границе $Au(111)$ /монослой $SC_6H_{13}/[BMIM][BF_4]$ (взято из работы [198]).

Расчеты энергии реорганизации растворителя проводились с использованием выражений, полученных в работе [209]. Авторы использовали континуальную модель, предполагающую идеально проводящий металлический электрод, слой адсорбата определённой толщины с пониженной диэлектрической константой (ϵ_1) и объём растворителя с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 . В наших расчётах взяты значения 2.5 [210] и 12.2 [211] для ϵ_1 (монослой адсорбированных алкан-тиолов) и ϵ_2 (ионная жидкость $[bmim][BF_4]$), соответственно. Оптические диэлектрические константы, соответствующие адсорбционному монослою и объёму ионной жидкости, также взяты из работ [209]. Дополнительно принимались во внимание квантовые степени свободы растворителя, понижающие энергию реорганизации растворителя [198]. Как показали последующие вычисления, величина λ составляет 0.5 эВ и очень слабо зависит от расстояния в интересующем нас диапазоне.

Квантово-химические расчёты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP.

Поверхность золота моделировалась двухслойным кластером Au₅₄. Валентная электронная оболочка в атомах Au и Fe описывалась дважды расщеплённым базисным набором, а эффект внутренних электронов учитывался посредством эффективного остоного потенциала Хэя-Вадта (LanL2). Для атомов серы, углерода и водорода применялся стандартный дважды расщепленный базис, дополненный поляризационными орбиталями 6-31g(d, p). Системы с открытыми оболочками рассчитывались в рамках спин-поляризованной версии метода Кона-Шэма. Эффекты быстрых мод среды при оценке параметра ΔU^* учитывались на основе континуальной модели теории реактивного поля (PCM) [161] с использованием значений 2.01 для оптической диэлектрической константы среды (ионной жидкости) [211]. Влиянием поверхности электрода на геометрию и электронную структуру молекул алкантиола и ферроцена пренебрегалось

Рассматривались три различные угловые ориентации молекулы S-(CH₂)₅-CH₃, адсорбированной на поверхности Au(111), что соответствует области максимума вероятностного распределения (рис. 3.18). Как и в работе [198], исследовались две различные ориентации молекулы ферроцена относительно поверхности металла: горизонтальная и вертикальная (рис. 3.20).

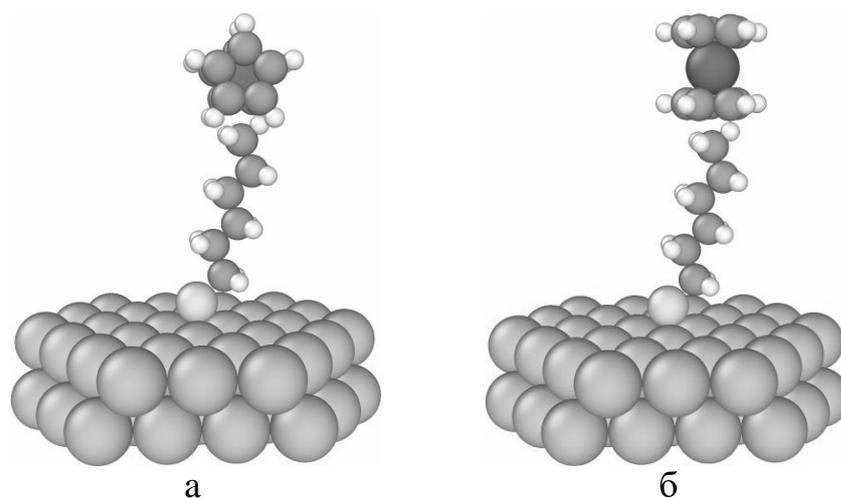


Рисунок 3.20 – Горизонтальная (а) и вертикальная ориентация (б) молекулы Fc⁺ относительно поверхности Au(111). Также показана молекула алкан-тиола с углом наклона 15 град относительно нормали к поверхности.

Для восстановленной формы алкан-тиольного мостика принимались во внимание два спиновых состояния: синглетное (основное) и триплетное (возбуждённое). Данные состояния характеризуются различным строением акцепторной орбитали (рис. 3.21): в случае триплета орбиталь более делокализована по сравнению с синглетом, что обеспечивает лучшее перекрывание орбиталей мостика и молекулы Fc.

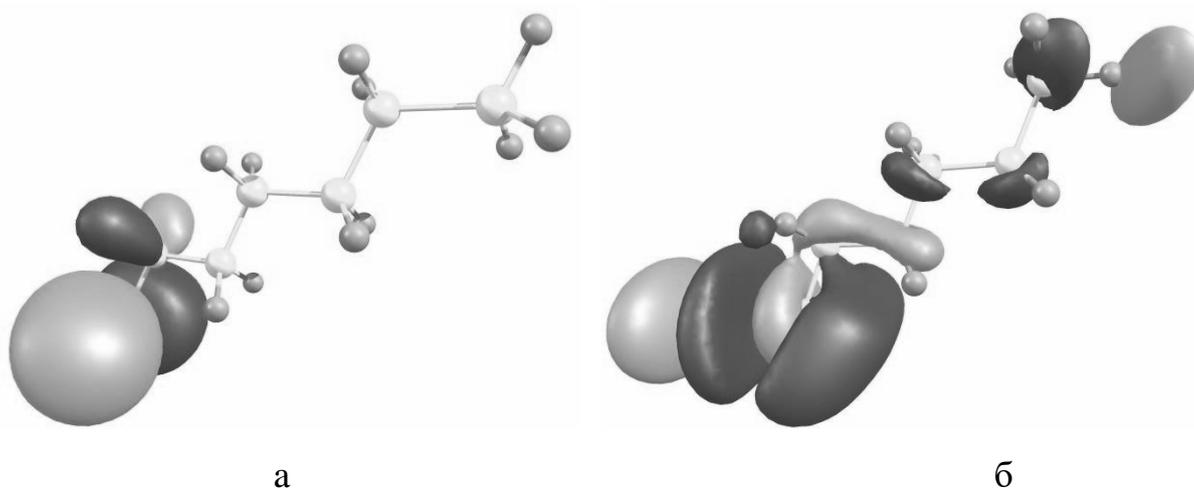


Рисунок 3.21 – Изображение акцепторной молекулярной орбитали исследуемого алкан-тиола (т.е., ВЗМО восстановленной формы, SC_6H_{13} - в двух различных спиновых состояниях: синглет (а) и триплет (б).

Результаты модельных расчетов приведены на рисунках 3.22-3.25. Более делокализованный характер акцепторной орбитали $S-(CH_2)_5-CH_3$ в триплетном состоянии приводит к значительно более высоким значениям трансмиссионного коэффициента. Как следует из рис. 3.22, электронный трансмиссионный коэффициент зависит от угловой ориентации молекулы алкан-тиола: наибольшие значения $\kappa_e(x)$ получены для наименьшего угла наклона относительно нормали к поверхности.

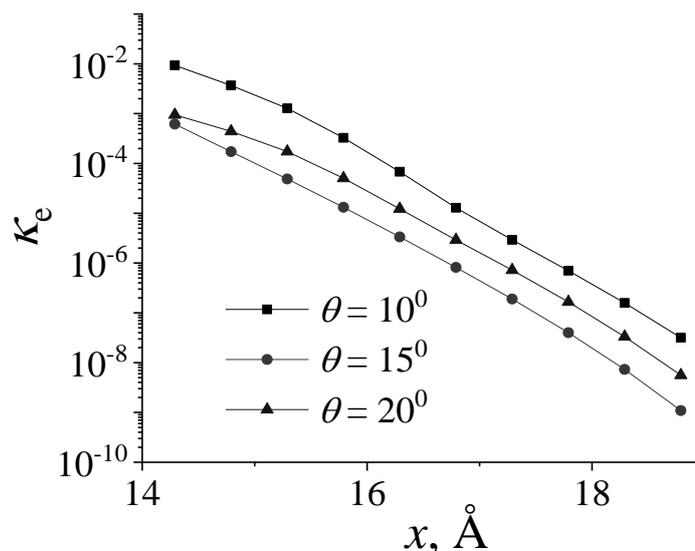


Рисунок 3.22 – Трансмиссионные коэффициенты для мостикового переноса как функция от расстояния Au-Fe для вертикальной ориентации молекулы Fc, рассчитанные для различных углов наклона молекулы алкантиола (в триплетном состоянии) относительно нормали к поверхности. Учитывалась акцепторная орбиталь Fc⁺, дающая наибольший вклад в κ_e .

Отношение трансмиссионных коэффициентов, рассчитанных для двух различных механизмов переноса электрона (мостикового и прямого), представлено на рис.3.23. Расчеты выполнены для двух вырожденных акцепторных орбиталей молекулы Fc (AO1 и AO2). Данные по зависимости $\kappa_e(x)$ для электронного переноса с поверхности Au(111) на молекулу ферроцена взяты из работы [198]. Видно, что для всех исследуемых ориентаций S-(CH₂)₅-CH₃ туннелирование электрона через мостик является более вероятным.

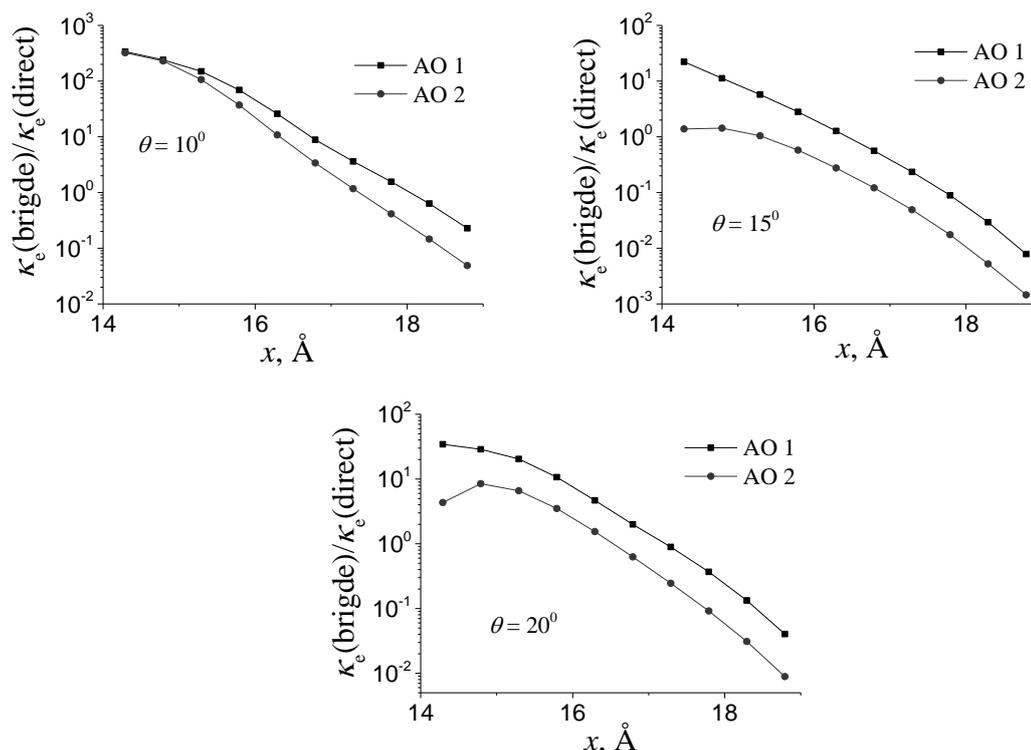


Рисунок 3.23 – Отношение трансмиссионных коэффициентов для мостикового и прямого переноса электрона как функция от расстояния Au-Fe для вертикальной ориентации молекулы ферроцена, рассчитанное для двух акцепторных орбиталей Fc и различных углов наклона молекулы алкан-тиола относительно нормали к поверхности.

На рис.3.24 (а, б) показаны результирующие зависимости константы скорости мостикового переноса электрона k от расстояния, рассчитанные для двух различных ориентаций Fc с учетом триплетного спинового состояния S-(CH₂)₅-CH₃⁻. Видно, что для всех трёх углов наклона алкан-тиола вертикальная ориентация Fc приводит (в области главного максимума - реакционного окна) к более высоким значениям константы скорости. Как и ожидалось, расчеты для синглетного состояния мостика предсказывают существенно более низкие значения $k(x)$ (примерно на три порядка) по сравнению с триплетной конфигурацией.

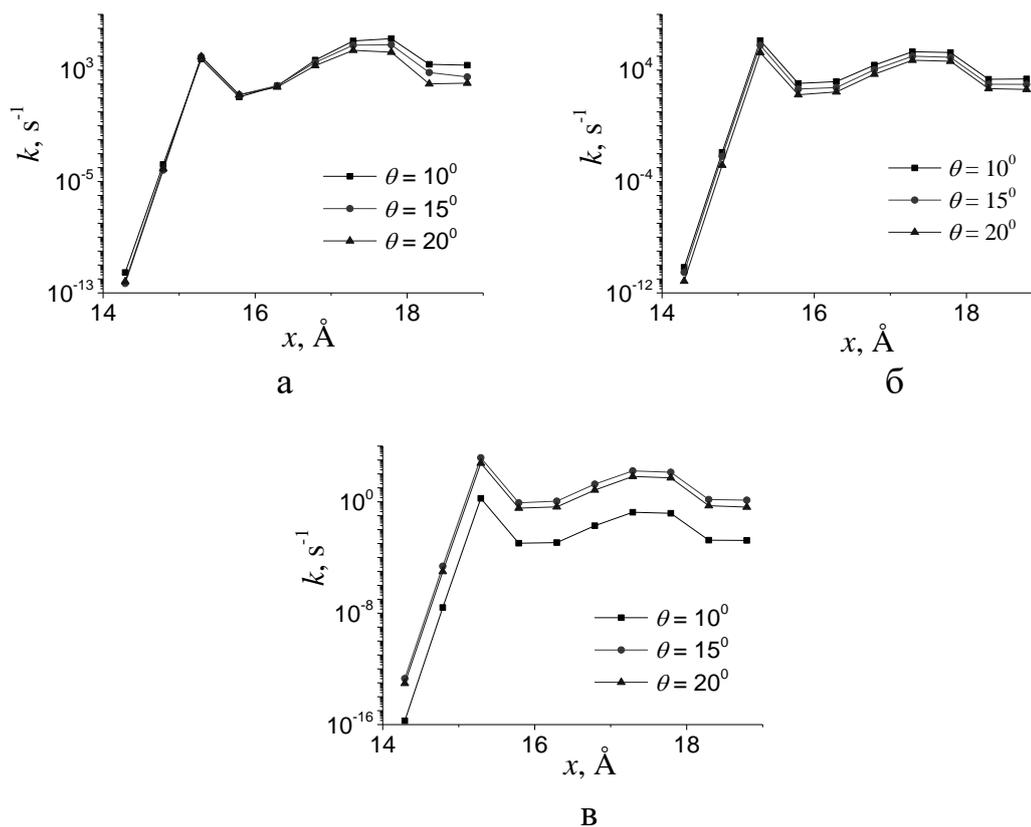


Рисунок 3.24 – Зависимость константы скорости мостикового переноса электрона от расстояния Au-Fe, полученная для горизонтальной (а) и вертикальной (б) ориентации Fc (триплетное состояние алкан-тиола), а также для вертикальной ориентации Fc (синглетное состояние алкан-тиола) (в). Рассматривались три различные угловые ориентации мостиковой молекулы относительно поверхности металла.

Согласно нашим расчетам максимальное значение константы скорости в области реакционного окна (рис. 3.24 б) составляет $1.5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, что неплохо согласуется с экспериментальным значением, полученным для аналогичной электрохимической системы ($6.7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ [54]). Экспериментальная оценка энергии активации исследуемой реакции приведена в работе [55] (0.17 эВ), и также находится в хорошем согласии с результатами наших расчетов (0.14 эВ). Сделанные сопоставления указывают на неплохую количественную точность используемого подхода.

3.2.2 Влияние среды на вольтамперные характеристики электрохимического туннельного контакта с молекулой виологена

Будем исходить из того, что в туннельном контакте (между золотым электродом и иглой сканирующего туннельного микроскопа, СТМ) происходит обратимая реакция $viol^{2+} + e \rightleftharpoons viol^+$, где *viol* – обозначает молекулу виологена. При этом катодный процесс (восстановление $viol^{2+}$) протекает на электроде, а анодная реакция (окисление $viol^+$) на игле СТМ. Геометрия молекулярного иона $viol^{2+}$ приведена на рис. 3.25. Она представляет собой два сопряженных пиридиновых кольца и два алкан-тиольных «хвоста» $S-(CH_2)_6-$, пришитых к атомам азота. Квантово-химические расчеты проводились методом функционала плотности (B3PW91) с использованием дважды расщепленного базисного набора (LanL2DZ). Основным состоянием молекулярного катиона является триплет. В реальности заряд $viol^{2+}$ нейтрализуется анионами; однако наличие анионов в квантово-химическом моделировании не учитывалась.

Принимая во внимание конформационную подвижность молекулы виологена, на первом этапе мы рассчитали трансмиссионные коэффициенты κ_e переноса электрона с электрода на $viol^{2+}$ в зависимости от торсионного угла φ между бипиридиновыми кольцами виологена. Отметим, что одновременно с изменением торсионного угла φ , изменяется длина молекулы, определенная как расстояние между двумя атомами серы, см. рис. 3.26. В расчетах κ_e электрод рассматривался в качестве Au(111) и моделировался двухслойным кластером $Au_{54}(27+27)$, см. детали в главе «Модели и методы». Атом серы помещался в положение bridge; ближайшие расстояния Au-S взяты порядка 2.6 Å (определены на основе тестовых расчетов с небольшими кластерами Au_4). Зависимости $\kappa_e(\varphi)$ приведены на рис. 3.27. Видно, что значения трансмиссионного коэффициента заметно зависят от торсионного угла, $\kappa_e(max) / \kappa_e(min) = 7.4$, что качественно подтверждает концепцию электронного «затвора» (gating effect) с участием молекулы виологена. Как и

ожидалось, максимальные значения K_e соответствуют минимальным значениям φ , т.е. максимальному π -сопряжению.

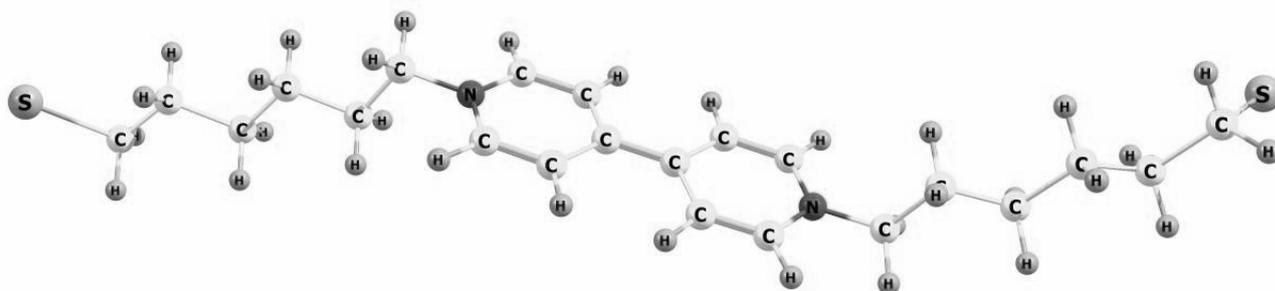


Рисунок 3.25. – Оптимизированная геометрия молекулярного катион-радикала виологена (торсионный угол между пиридиновыми кольцами φ зафиксирован и равен 0).

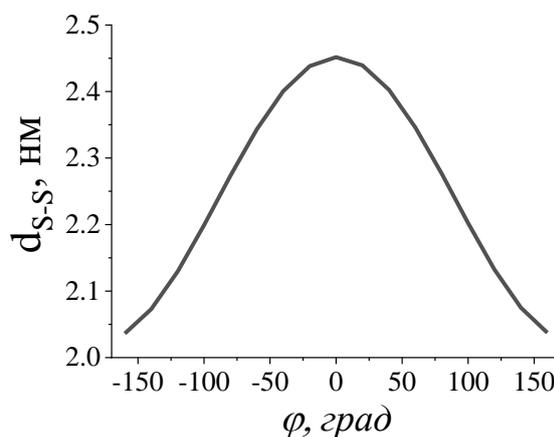


Рисунок 3.26. – Расстояние между двумя крайними атомами S (d_{S-S}) в молекуле $viol^{2+}$ как функция от φ .

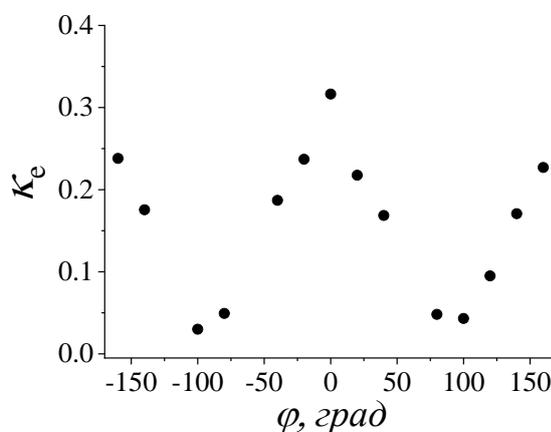


Рисунок 3.27. – Трансмиссионный коэффициент переноса электрона с Au(111) на $viol^{2+}$, рассчитанный как функция от угла φ .

Чтобы оценить статистическую вероятность различных конформаций, мы вычислили изменение полной энергии системы при варьировании угла φ (см. рис. 3.28). Расчеты проводились как для газовой фазы (в вакууме), так и с учетом среды в рамках континуальной теории (PCM). Значения статической и оптической диэлектрической проницаемости ионной жидкости (1-бутил-3-метилимидазолия трифлат) взяты из работы [212]. Как следует из рисунка, учет растворителя существенно влияет на значения энергетических разностей, сглаживает их угловую зависимость, делает её менее резкой. Обращает внимание и то, что PCM не чувствует разницы при переходе от воды к ионной жидкости, что, по-видимому, связано с общим недостатком континуального подхода. Тем не менее, анализируя данные, полученные с учетом среды, можно сделать вывод, что наиболее вероятными (с точки зрения больцмановского фактора) оказываются конформации, соответствующие углам 60° и -40° . Усреднённое значение κ_e по всем углам φ равно 0.16, что позволяет делать вывод, что перенос электрона в такой системе протекает на границе адиабатического и неадиабатического режима. В частности, принимая во внимание этот вывод, можно использовать для расчета констант скоростей формализм неадиабатического предела теории (см. главу «Модели и методы»).

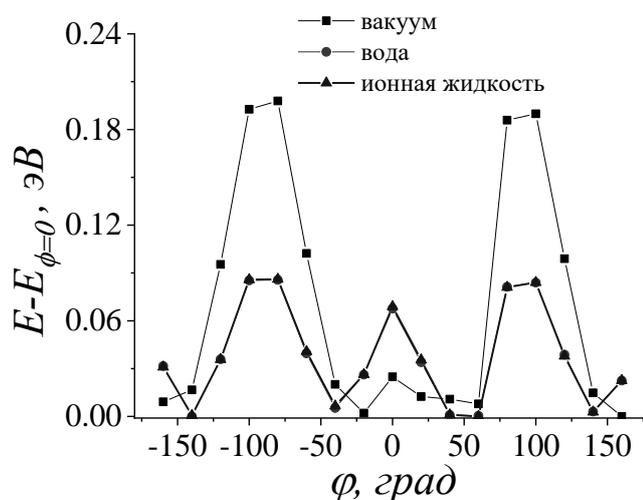


Рисунок 3.28 – Разница в полной энергии молекулы $viol^{2+}$ как функция от угла φ , рассчитанная в газовой фазе, воде и ионной жидкости.

На следующем этапе методом молекулярной динамики рассчитана энергия реорганизации растворителя, λ процесса $viol^{2+} + e = viol^+$, протекающего в туннельном контакте в двух разных средах; вода и ионная жидкость (1-бутил-3-метилимидазолия трифлат) - в соответствии с экспериментальными данными [64]. В МД симуляциях заряд окисленной (+2) и восстановленной (+1) формы виологена был нейтрализован двумя или одним анионами $B\Gamma^-$.

Согласно расчётам, энергия реорганизации для воды и ионной жидкости равна 0.113 эВ и 0.44 эВ соответственно. Существенная разница между двумя значениями (в 4 раза) объясняется большей степенью структурированности сольватной оболочки $viol^{2+}$ в случае ионной жидкости, чем в водном растворе. Следует обратить внимание, что эту разницу нельзя предсказать в рамках континуальных моделей среды; отношение значений пекаровского фактора для ионной жидкости и H_2O даёт 1.2 – 1.3. В расчётах λ не учитывался вклад от заряда изображения, что, скорее всего, более оправдано для ионной жидкости из-за более сильного экранирования кулоновских взаимодействий в этом растворителе. С помощью квантово-химических расчётов мы также оценили и внутримолекулярную энергию реорганизации исследуемого процесса, $\lambda_{in} \approx 0.11$ эВ. Располагая данными по энергии реорганизации и κ_e (см. табл.3.3), а также данными работы [62], можно рассчитать константу скорости (k) двухстадийного переноса электрона в туннельном контакте как функцию от перенапряжения (см. главу «Методы и модели»).

Таблица 3.3. Параметры, использованные для расчета константы скорости двухстадийного процесса $viol^{2+} + e = viol^+ = viol^{2+} + e$ в туннельном контакте.

растворитель	полная энергия реорганизации $\lambda + \lambda_{in}$ (эВ)	напряжение смещения ϕ_{bias} (В)	дебаевская длина экранирования L_D , нм $C = 0.01M^{\#}$	Ширина туннельного контакта L (нм)	Трансмиссионный коэффициент κ_e
вода	0.22	0.6	3.05	2.4	0.16
ионная жидкость	0.55	0.2	3.05	2.4	0.16

[#]концентрация фонового электролита.

Результирующие токи ($j = ek$) показаны на рис. 3.29. Полученные кривые воспроизводят качественное поведение экспериментальных зависимостей для водных растворов и ионной жидкости [62]. «Транзисторный» эффект (наличие максимума тока) объясняется конкуренцией катодного тока восстановления ($viol^{2+} + e = viol^+$), j_1 и анодного тока окисления ($viol^+ = viol^{2+} + e$), j_2 . С ростом положительных значений перенапряжения j_1 растет, а j_2 , наоборот, уменьшается и начинает с какого-то значения η лимитировать двухстадийный процесс.

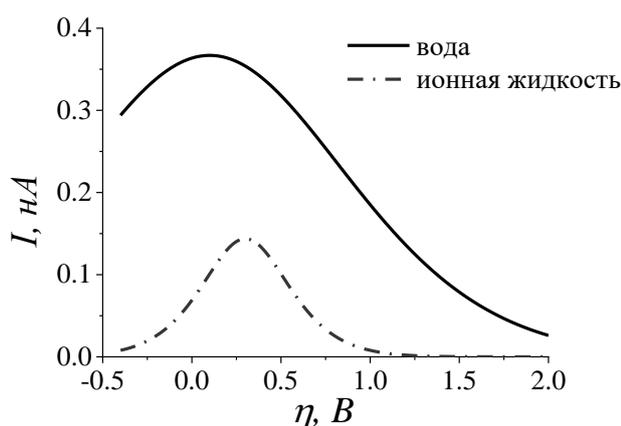


Рисунок 3.29 – Зависимости тока от перенапряжения в туннельном контакте с виологеном для двух разных растворителей, рассчитанные с параметрами, приведенными в таблице 3.3.

Разумеется, оценки λ на основе молекулярно-динамических расчетов имеют некоторую погрешность. Чтобы оценить её влияние на токи, мы рассчитали вольт-амперные характеристики для случая, когда полные энергии реорганизации для двух растворителей различаются не в 4, а в 1.5 раза ($\lambda_{water} = 0.3$ eV и $\lambda_{RTIL} = 0.45$ eV, $\phi_{bias} = 0.60$ eV), см. рис. 3.30а. Видно, что такие параметры приводит к заметным изменениям как в абсолютном значении тока, так и в его форме, уширяя пики. В целом, данный набор параметров приводит даже к лучшему согласию с экспериментом. Для демонстрации чувствительности туннельных токов к величине потенциала смещения (при значениях λ как в табл.3.3) мы провели дополнительные расчеты с параметрами $\lambda_{water} = 0.22$ eV, $\lambda_{RTIL} = 0.55$ eV, $\phi_{bias} = 0.20$ eV (рис. 3.30б). В этом случае уменьшение ϕ_{bias} также влияет на абсолютные значения токов и на форму зависимостей $j(\eta)$, сужая их пики.

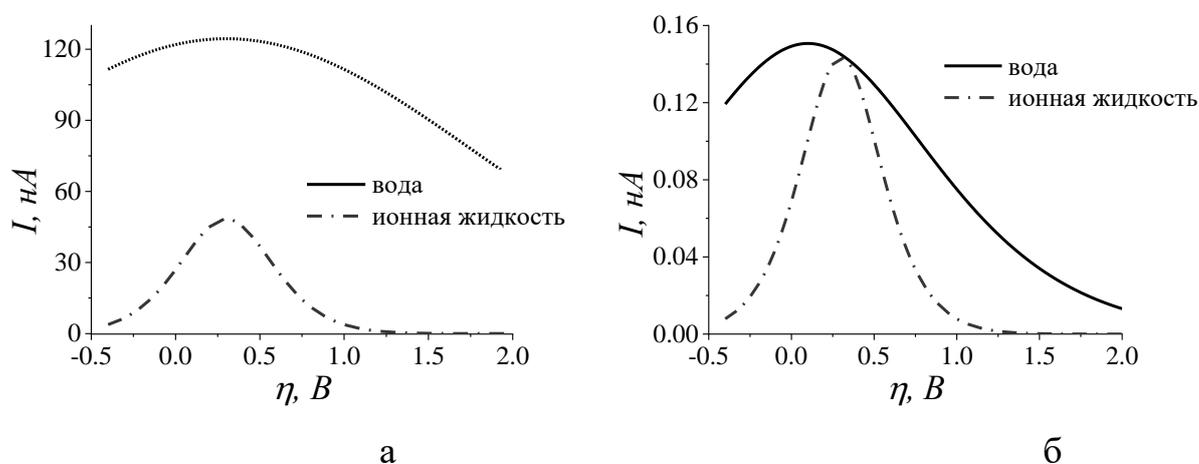


Рисунок 3.30 Зависимости тока от перенапряжения в туннельном контакте с виологеном для двух разных растворителей, рассчитанные с параметрами, приведенными в тексте.

Таким образом, результаты моделирования методами квантовой химии и молекулярной динамики на базе современной теории переноса электрона позволяют качественно объяснить влияние растворителя на вольт-амперные характеристики электрохимического туннельного контакта с молекулой виологена.

3.3 Редокс-процессы в порах – реакционных слоях с наноразмерными ограничениями.

В первом разделе главы приводятся результаты по моделированию гетерогенного переноса электрона в водном растворе с $\text{Fe}^{3+/2+}$ внутри углеродных нанотрубок (УНТ) различного размера. Во втором разделе обсуждаются данные по влиянию двойного электрического слоя на восстановление анионов в заряженных цилиндрических порах. Исследуются температурные эффекты в данных системах. Все результаты получены методами квантовой химии и молекулярной динамики; расчеты кинетических параметров выполнены в рамках теории Маркуса и квантово-механической теории переноса электрона.

3.3.1 Моделирование редокс-процесса в водных растворах внутри УНТ

Прежде всего, необходимо получить информацию о реакционном слое – воде в условиях наноразмерного конфинмента. Как показали результаты моделирования, плотность воды внутри нанотрубок (рис. 3.31 а) с малым диаметром превышает объемное значение, однако с увеличением диаметра стремится к 1 г/см^3 . Также были рассчитаны профили плотности воды внутри УНТ. Как видно из рис. 3.31 б около стенки наблюдается пик в профиле плотности который уменьшается с увеличением диаметра нанотрубки. Сильная анизотропия наблюдается при малых диаметрах УНТ. Полученные нами результаты хорошо согласуются с другими расчётными данными приведенными в работе [213]. Установлено, что влияние температуры на плотность и профиль плотности воды очень незначительно (рис. 3.31 в); это можно объяснить постоянным числом молекул воды, находящихся внутри трубок. Здесь следует подчеркнуть, что в ультратонких трубках точка кипения воды заметно сдвинута в сторону более высоких значений [214], поэтому максимальная температура в наших МД симуляциях принималась равной 388К (+115°C) – фазового перехода при этом не наблюдалось.

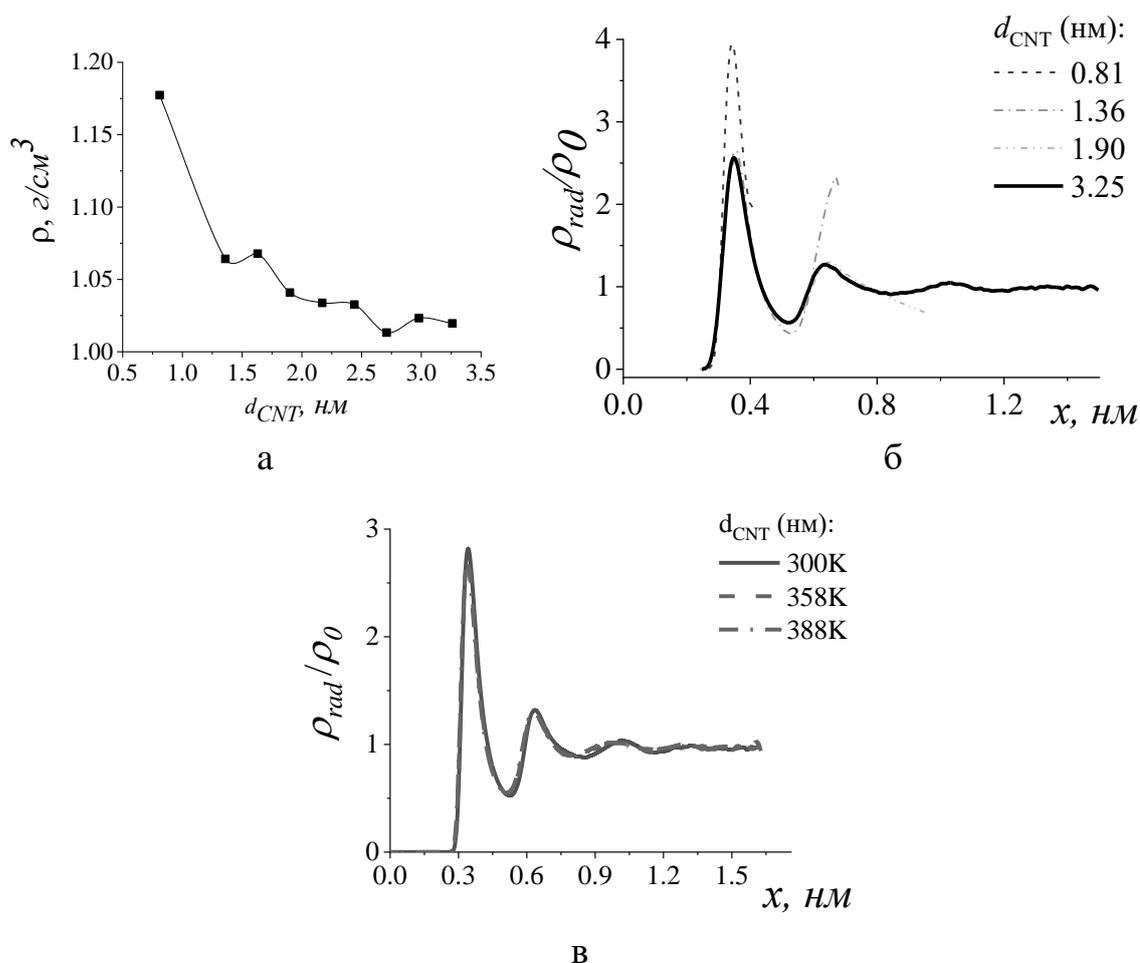


Рисунок 3.31 – Зависимость плотности воды от диаметра нанотрубки (а); профиль плотности воды для различных нанотрубок (б); профиль плотности воды при температурах 300, 358 и 388K внутри УНТ с диаметром 3.25 нм (в).

Как следует из полученных функций радиального распределения О-О для воды, структура воды внутри узких нанотрубок заметно структурирована. При $d_{CNT}=0.81$ нм (см. рис. 3.33), молекулы воды выстраиваются в одномерные структуры (цепочки, второй пик при $r=5.3$ нм), где каждая молекула образует водородные связи с двумя соседями. При $d_{CNT}=1.09$ нм молекулы воды образуют связи уже с тремя соседними молекулами H_2O . Дальнейшее увеличение диаметра ведет к большей разупорядоченности системы, напоминая объемную структуру воды (при 300K). Эти выводы подтверждаются координационными числами молекулы H_2O , характеризующими её ближайшее окружение (рис. 3.32 б), рассчитанными с помощью функций радиального

распределения. Начиная с $d_{CNT} > 2$ нм, координационное число молекул воды очень близко к объемному значению [215, 216].

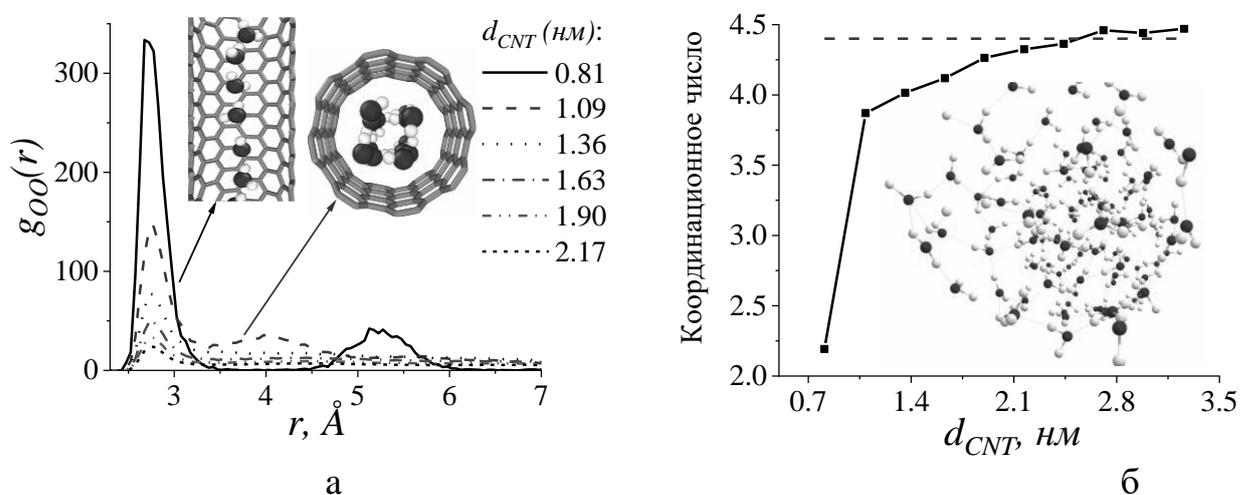


Рисунок 3.32 – (а) - Функции радиального распределения воды $g_{OO}(r)$ внутри УНТ с разным диаметром; (б) - зависимость ближайшего координационного числа воды от диаметра нанотрубки при 300К, красной пунктирной линией обозначено объемное значение этой величины.

Температурная зависимость функции радиального распределения О-О для воды выражена достаточно заметно, рис. 3.33. Главный максимум распределения уменьшается с ростом температуры и становится более размытым, т.е. вода приобретает несколько более «рыхлую» структуру.

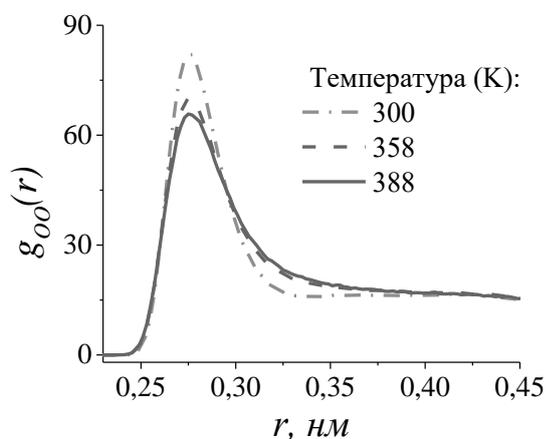


Рисунок 3.33 – Функция радиального распределения $g_{OO}(r)$ воды внутри нанотрубки с диаметром 1.35 нм, рассчитанная при трёх различных температурах.

Для описания гидратных оболочек Fe^{3+} и Fe^{2+} были рассчитаны координационные числа ионов из функции радиального распределения иона-атом кислорода в молекуле H_2O , рис. 3.34 4. Как известно из литературы [217], в водных растворах ионы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ образуют гидратную «шубу» из шести ближайших молекул воды. Согласно нашим результатам, внутри узких нанотрубок Fe^{2+} окружают 4 молекулы воды, но с увеличением диаметра трубки это число увеличивается до 6. В то же время для Fe^{3+} этот эффект заметно меньше: при $d_{\text{CNT}} < 1\text{ нм}$ ближайшую гидратную оболочку иона формируют 5 молекул, а при больших значениях диаметра - 6 молекул воды. Такое наблюдение можно объяснить, принимая во внимание сильное кулоновское взаимодействие Fe^{3+} с молекулами H_2O .

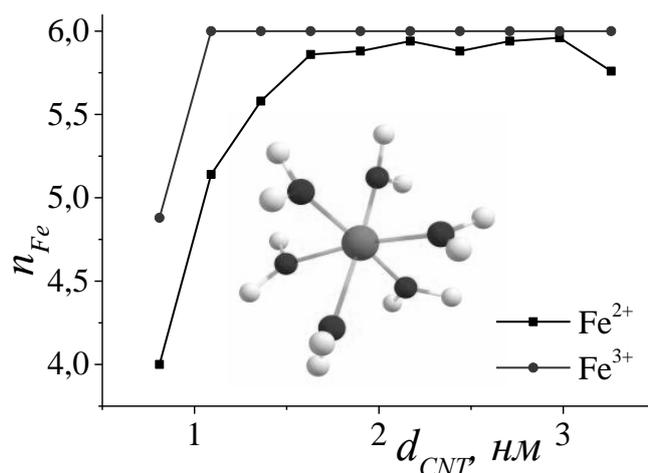


Рисунок 3.34 – Зависимость координационного числа гидратированных ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} от диаметра нанотрубки.

Как следует из рис. 3.35, с ростом температуры, как для Fe^{2+} , так и для Fe^{3+} главный максимум функции радиального распределения Fe-O становится шире, а его высота уменьшается, хотя в целом эффект выражен весьма слабо. Также очевидно, что температура практически не влияет на координационное число в ближайшей координационной сфере обоих ионов.

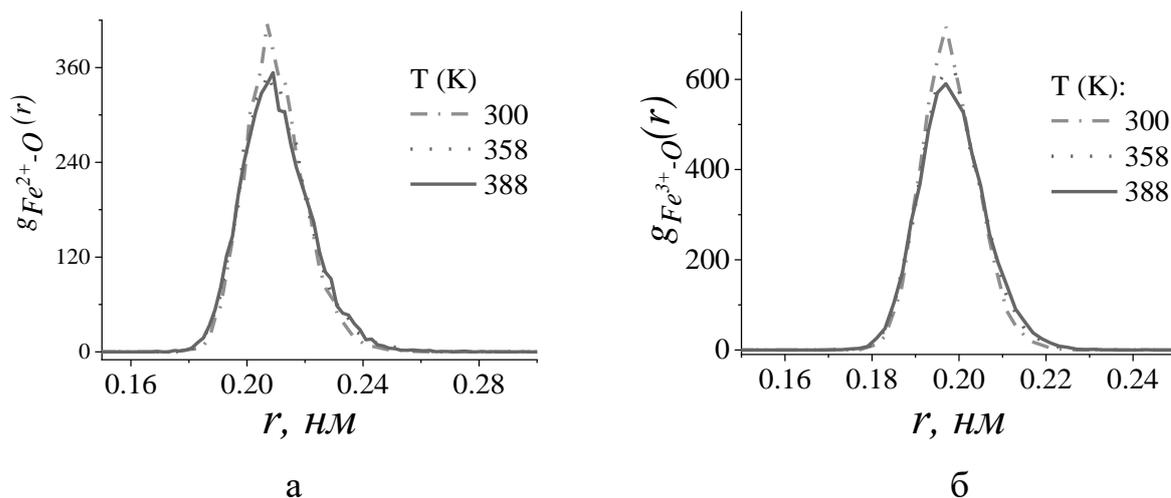


Рисунок 3.35 – Функции радиального распределения Fe-O, рассчитанная для трёх различных температур; (а)- Fe^{2+} ($d_{CNT} = 1.36$ нм), (б) - Fe^{3+} ($d_{CNT} = 2.17$ нм).

В реальных условиях катионы Fe^{3+} и Fe^{2+} существуют вместе с нейтрализующими их анионами (в нашем случае Cl^-). Чтобы хотя бы в первом приближении прояснить эффект анионов, были проанализированы функции радиального распределения Fe^3 и Fe^{2+} относительно хлорид-ионов. В качестве примера на рис. 3.36 эти данные приведены для Fe^{2+} и нескольких нанотрубок. Как видно из графиков, в узких трубках вероятность образования $Fe^{2+}-Cl^-$ пар мала. С увеличением диаметра трубки, эта вероятность растёт, хотя для УНТ с большим диаметром образование ионных пар имеет в большей степени случайный характер, т.к. при создании исходных структур ионы распределяются внутри трубок случайным образом. Для систем системы $Fe^{3+}-Cl^-$ наблюдается похожая картина, однако в отличие от Fe^{2+} , из-за сильного кулоновского взаимодействия между Fe^{3+} и Cl^- образование ионных пар наблюдается даже при малых диаметрах трубок.

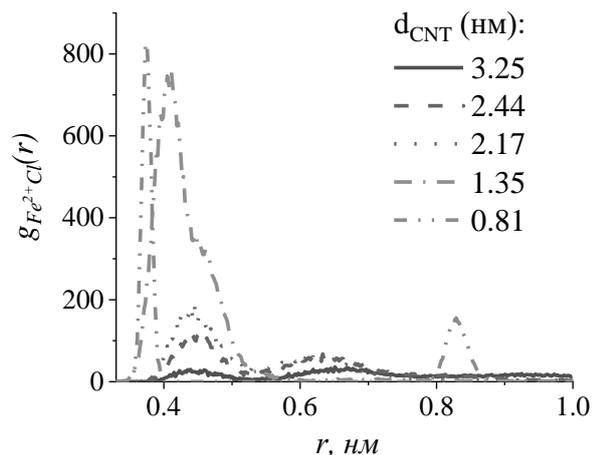


Рисунок 3.36 – Функции радиального распределения $g_{Fe-Cl}(r)$ внутри нанотрубок с разными диаметрами при температуре 300К.

Яркие и систематические эффекты наблюдаются для энергии реорганизации растворителя (рис. 3.37) – одного из ключевых кинетических параметров. Далее обсуждаются усреднённые значения, т.е. полученные по формуле $\bar{\lambda} = 4\Delta E_a$ (где ΔE_a - активационный барьер при нулевом перенапряжении). Отметим, что в эта величина учитывает реорганизацию как внутренней, так и внешней сферы Fe^{3+} и Fe^{2+} . Возможным влиянием хлорид-ионов в данных расчетах пренебрегалось. Как видно, с уменьшением диаметра нанотрубок $\bar{\lambda}$ (а, следовательно, и ΔE_a) существенно уменьшается (рис.3.37 а). С увеличением диаметра УНТ энергия реорганизации стремится к объемному значению в неплохом согласии с экспериментом (60 ккал/моль [185]). По мере приближения Fe^{3+} от оси нанотрубки к её стенке величина $\bar{\lambda}$ также уменьшается (рис. 3.37 б). Такие наблюдения можно объяснить спецификой гидратных оболочек ионов в условиях наноконфайнмента, частичной дегидратацией ионов вблизи стенки трубки, а также влиянием заряда изображения. Для трубок с большими значениями d_{CNT} с ростом температуры энергия реорганизации уменьшается на ~ 12 ккал/моль. Однако с уменьшением диаметра трубок эффект ослабевает. В частности, при $d_{CNT} = 0.81$ нм энергия реорганизации уменьшается на ~ 5 ккал/моль в том же интервале температур.

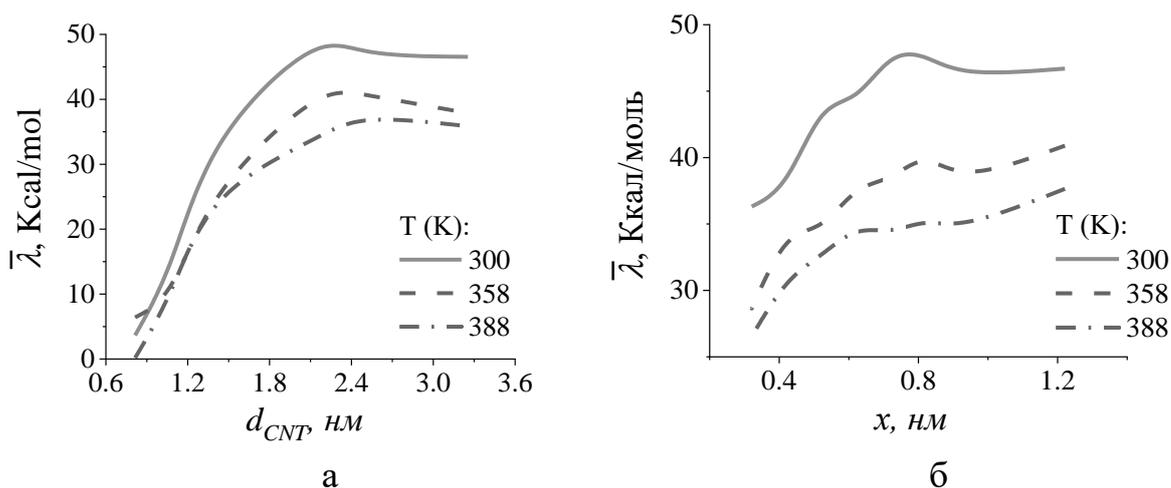


Рисунок 3.37 – Усреднённая энергия реорганизации $\bar{\lambda}$ растворителя для процесса $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ в углеродных нанотрубках, рассчитанная при трёх разных температурах как функция от диаметра нанотрубки (а) и в зависимости от расстояния от оси до стенки в трубке с диаметром 2.44 нм (б).

Интерпретация заметного влияния температуры на энергию реорганизации растворителя в исследуемой системе достаточно нетривиальна. Полученные данные невозможно объяснить на основе континуального подхода, т.е. исходя из температурной зависимости пекаровского фактора (см. работу [218], где приведены экспериментальные данные по зависимости статической диэлектрической константы воды от температуры). С другой стороны, как показали Матюшов с сотр. в рамках молекулярного моделирования [219], в некоторых случаях уменьшение величины λ с ростом температуры связано главным образом с увеличением эффективного радиуса реагента вследствие «раздувания» ближайшей сольватной оболочки. Данный эффект, однако, в нашем случае не имеет места, поскольку влияние температуры на строение ближайшей сольватной «шубы» Fe^{3+} и Fe^{2+} очень мало (рис. 3.35).

Для объяснения наблюдаемого температурного эффекта на энергию реорганизации, представим полярную среду (предполагая допустимой теорию линейного отклика) некоторым эффективным гармоническим осциллятором и воспользуемся формулой:

$$\lambda = \frac{k_{eff}}{2} (q_i - q_f)^2 \quad (3.3)$$

где k_{eff} – константа жёсткости, а q_i и q_f – начальная и конечная координата растворителя.

Эту формулу удобно переписать по-другому:

$$\lambda = \frac{m}{2} w^2 (q_i - q_f)^2, w = \frac{2w_i w_f}{(w_i + w_f)} \quad (3.4)$$

где m – масса осциллятора, а w_i и w_f эффективные циклические частоты осциллятора в начальном (Fe^{3+}) и конечном (Fe^{2+}) состоянии.

Из выражения (3.4) очевидно, что величина λ зависит от частот w_i и w_f . В свою очередь, информацию о них можно получить из преобразований Фурье автокорреляционной функции, $K(t)$ компонент скорости атомов кислорода в молекулах воды: V_x, V_y, V_z (координата x совпадает с направлением оси УНТ):

$$I(\omega) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \cos(\omega t) K(t) dt \quad (3.5)$$

где $K(t) = \frac{1}{v(0)^2} \langle v(0), v(t) \rangle$, t время, и w циклическая частота.

Тогда частоты w_i и w_f можно интерпретировать как аргументы, соответствующие одному из максимумов спектра $I(w)$.

Расчеты для трёх трубок с разным диаметром и для трёх различных температур, с использованием данных МД симуляций, показали, что спектры аксиальной компоненты скорости (V_x) наиболее чувствительны к изменению температуры, причем эффект для Fe^{2+} выражен более сильно по сравнению с Fe^{3+} . Результаты для Fe^{2+} показаны на рис. 3.38. Видно, что для тонкой трубки ($d=1.03$ нм) и всех температур наблюдается две области максимума в диапазоне от 1 до 100 Терагерц. Для трубок с другими диаметрами спектры в этом интервале имеют один максимум. Как уже отмечалось выше, эти максимумы можно связать с эффективными частотами осциллятора, описывающего полярную среду (w_i и w_f). Для всех систем с ростом температуры наблюдается устойчивый «красный сдвиг» максимумов (смещение в длинноволновую область), что является наиболее важным результатом. Таким образом, можно

сделать вывод об уменьшении значений w_i и w_f с увеличением температуры, что качественно объясняет температурную зависимость энергии реорганизации растворителя (рис. 3.37). Кроме того, полученные результаты указывают на наиболее важную роль реорганизации растворителя в аксиальном направлении (x), что выглядит логичным с точки зрения стерических эффектов.

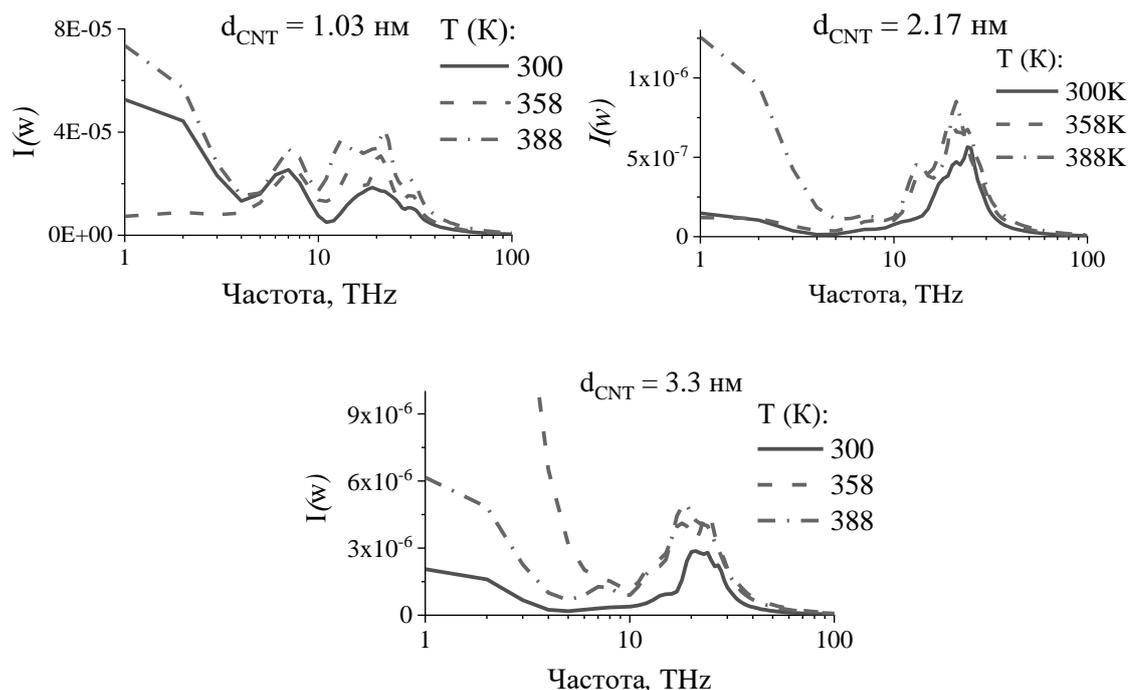


Рисунок 3.38 – Автокорреляционные спектры аксиальной компоненты скорости атомов кислорода рассчитанные для Fe^{2+} в углеродных нанотрубках с тремя разными диаметрами при трёх различных температурах

Отдельный интерес представляет расчет диэлектрических констант внутри углеродных нанотрубок – вследствие эффекта анизотропии. На рис. 3.39 приведена радиальная и аксиальная компоненты статической диэлектрической константы воды при 300K в зависимости от диаметра УНТ, рассчитанные методом МД (см. детали в работе [220]). При малых радиусах трубок радиальная часть ε уменьшается, тогда как аксиальная компонента принимает экстремально высокие значения. С увеличением радиуса нанотрубки, оба значения стремятся к объемному значению ε для воды. Рассчитанные

зависимости находятся в хорошем качественном согласии с имеющимся литературными данными [213]. Несмотря на то, что расчетное значение объемной диэлектрической константы воды оказалась меньше экспериментального значения (69 vs 78), в рамках используемой нами модели воды (SPC/E), результаты укладываются в допустимый интервал погрешностей [221]. Результаты моделирования предсказывают незначительное влияние температуры на диэлектрические характеристики воды в УНТ.

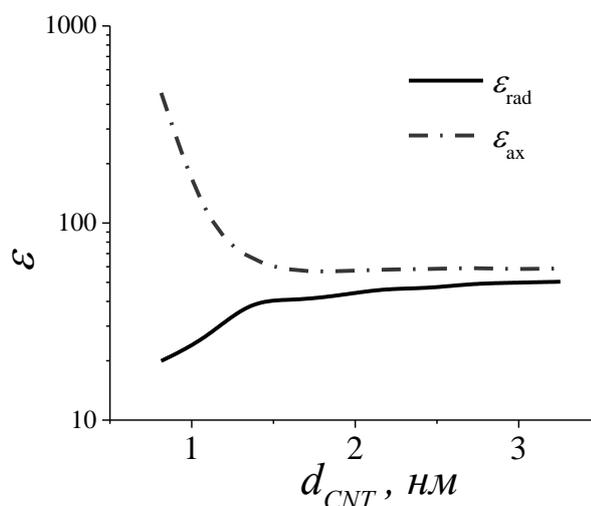


Рисунок 3.39 – Радиальная (rad) и аксиальная (ax) компоненты статической диэлектрической проницаемости воды, рассчитанные как функции от диаметра УНТ.

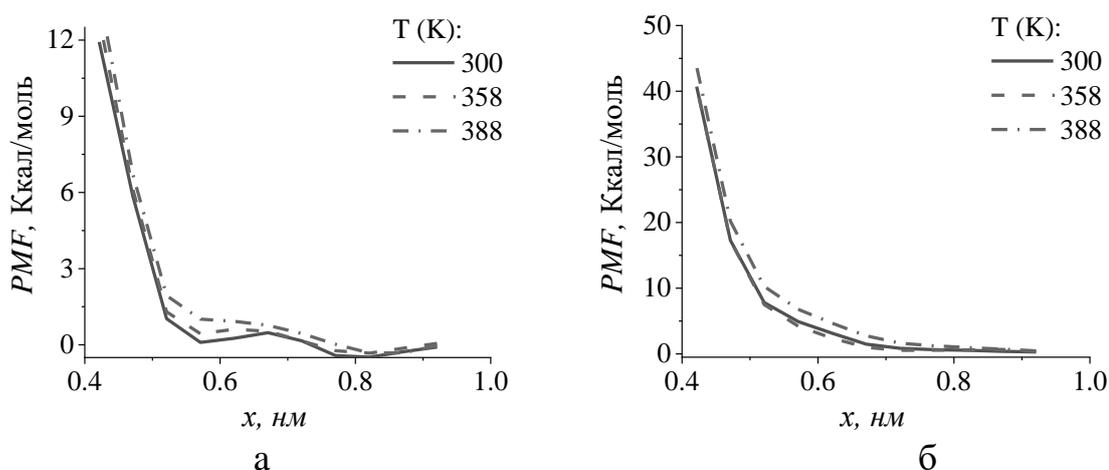


Рисунок 3.40 – Потенциалы средней силы ионов Fe, рассчитанные для трубки с диаметром 2.44 нм.

Как было отмечено выше, по мере приближении ионов к стенке нанотрубки происходит их частичная дегидратация и, следовательно, возникает сила, отталкивающая ионы от стенки. Для учета данного эффекта были рассчитаны потенциалы средней силы (PMF) или по-другому профили свободной энергии Fe^{3+} и Fe^{2+} (рис. 3.40) для разных температур. Как и ожидалось, с ростом температуры PMF становится более крутым - из-за «разрыхления» структуры воды в нанотрубках. Однако в целом можно заключить, что температурный эффект в исследуемом диапазоне проявляется довольно слабо. С другой стороны, влияние заряда-изображения приводит к появлению силы притяжения иона к стенке. Результатом конкуренции этих двух факторов в нашей модели является результирующая работа сближения $W_{i(f)}$ (сумма PMF и кулоновского взаимодействия иона со своим зарядом изображения); примеры таких зависимостей показаны на рис.3.41.

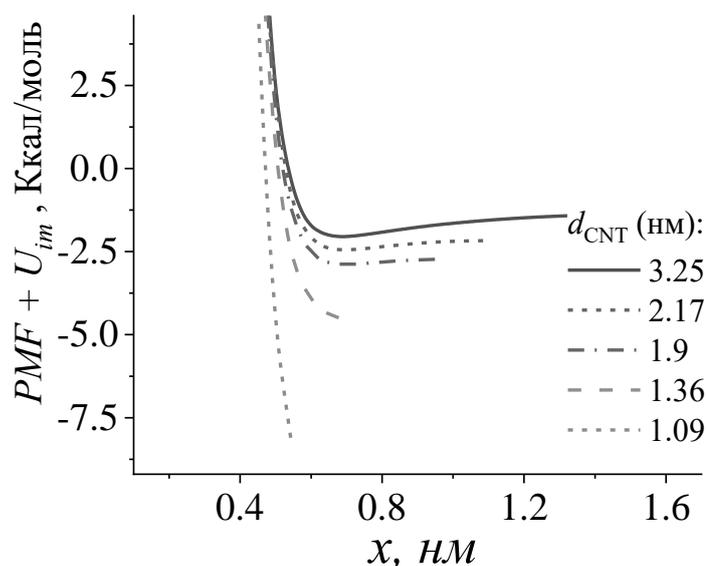


Рисунок 3.41 – Результирующая работа сближения ионов, рассчитанная для нескольких УНТ при 300К.

Одной из важных динамических характеристик при моделировании воды методом МД является коэффициент молекулярной диффузии D (рис. 3.42 2). Именно по коэффициентам диффузии можно судить о мобильности молекул H_2O в условиях ограниченного пространства и повышенной температуры. Как

показали результаты расчетов, молекулы воды внутри узких УНТ движутся медленнее по сравнению с объёмом раствора, а при увеличении температуры на 90° их подвижность возрастает примерно в два раза. Сравнение рассчитанного значения внутри трубки с диаметром 3.23 нм ($D = 2.55 \times 10^{-5}$) с объемным значением ($D_{bulk} = 2.49 \times 10^{-5}$ см²/с) указывает на то, что влияние конфинмента на величину D в нашей системе будет проявляться только при меньших диаметрах УНТ. Полученные результаты хорошо согласуются с предыдущими экспериментальными и теоретическими исследованиями диффузии воды внутри углеродных нанотрубок [76, 214, 222]. В интервале от 300К до 388К значения D увеличиваются в 2 – 2.6 раз, а наклон зависимостей практически одинаков для обеих трубок. Принимая во внимание формулу $D = k_B T / \gamma m$ (где m – масса молекулы воды, а γ – коэффициент трения среды, пропорциональный длинному времени релаксации τ_L), можно оценить, что величина τ_L уменьшается, соответственно, в 1.5 – 2 раза. Следовательно, эффективный частотный фактор в константе скорости ($v_{eff} \approx 1/\tau_L$ в адиабатическом и смешанном режиме) увеличивается в 1.5 – 2 раза.

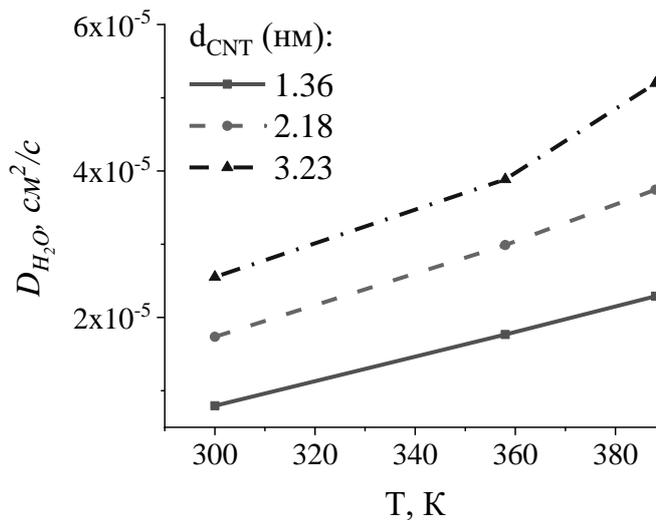


Рисунок 3.42 – Зависимости коэффициентов диффузии воды в трех разных УНТ от температуры.

На завершающем этапе проведены оценки электронного трансмиссионного коэффициента κ_e . В модельных расчётах стенка нанотрубки описывалась молекулой коронена $C_{54}H_{18}$ с планарной структурой (рис.3.43 а); таким образом, влиянием кривизны стенки для простоты пренебрегалось. Fe^{3+} и Fe^{3+} учитывались в виде аква-комплексов с ближайшей координационной сферой. Расчёты электронной структуры коронена и аква-комплексов $Fe(H_2O)_6^{3+/2+}$ проводились методом функционала плотности (B3LYP). Валентные электроны атома Fe описывались дважды расщеплённым базисным набором (DZ), эффект внутренних электронов учитывался посредством эффективного остоного потенциала LanL2. Для описания электронов в атомах O, C и H использовался стандартный базисный набор 6-31g(d,p). Как видно из рис. 3.43 б, трансмиссионный коэффициент быстро уменьшается по мере удаления от стенки нанотрубки. Вблизи стенки реализуется смешанный режим – пограничный между адиабатическим и неадиабатическим. Небольшая зависимость от диаметра трубки обусловлена тем, что в формулу для расчета κ_e входит энергия реорганизации растворителя (использовались данные на рис.3.36). Очевидно, что учет кривизны стенки приведёт к ещё более высоким значениям κ_e и, следовательно, к дополнительному смещению в сторону адиабатического режима.

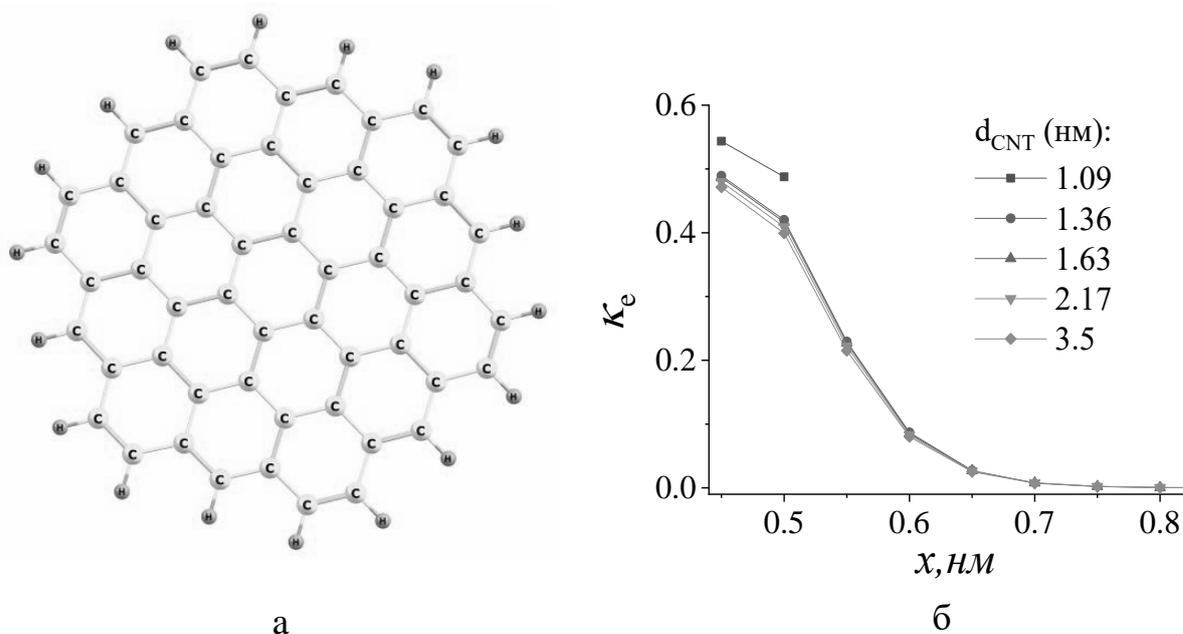


Рисунок 3.43 – Оптимизированная геометрия молекулы коронена - (а);
электронный трансмиссионный коэффициент, рассчитанный для нескольких
УНТ как функция от расстояния до стенки x – (б)

Располагая рассчитанными значениями всех кинетических параметров вычислить константу скорости элементарного акта переноса электрона (k) при температуре 300К и нулевом перенапряжении:

$$k = \frac{1}{\tau_L} \int_{x_{min}}^{x_{max}} \kappa_e(x) \exp[-W_i(x)/k_B T] \exp[-(\lambda(x) + (W_f(x) - W_i(x))^2 / 4\lambda(x)k_B T)] dx \quad (3.6)$$

Где x_{max} соответствует положению иона на оси нанотрубки, а x_{min} (расстояние минимального сближения) определяется формой $W_i(x)$.

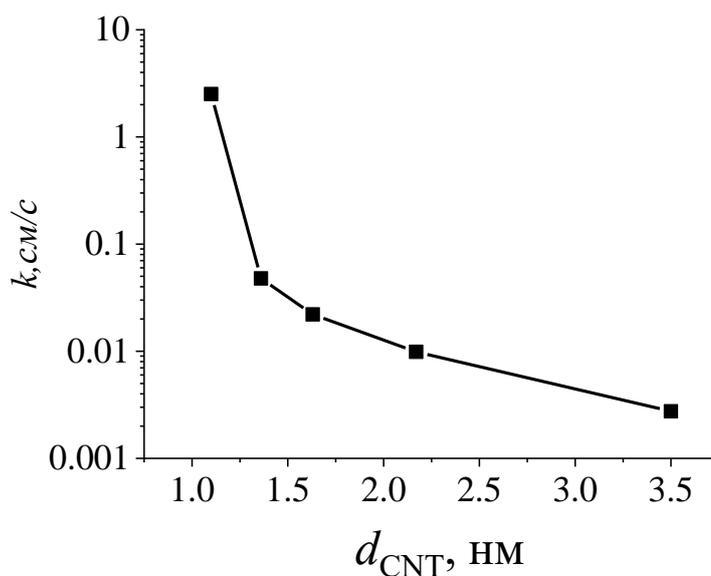


Рисунок 3.44 – Зависимость константы скорости гетерогенного процесса переноса электрона при восстановлении Fe^{3+} ($T=300\text{K}$), рассчитанная при $T=300\text{K}$ как функция от диаметра УНТ.

В выражении (3.6) параметр τ_L является эффективным (длинным) временем релаксации воды; его значения для воды в УНТ оценивались на основе молекулярно-динамического моделирования (из расчетов диполь-дипольной корреляционной функции, см. детали в работе [220]). Значения τ_L зависят от диаметра нанотрубки (от 3.8 пс до 6 пс при увеличении диаметра трубки от 1.09 нм до 3.3 нм) [220].

Как показали результаты расчётов (рис.3.44), константа скорости внутри узких нанотрубок примерно на 3 порядка выше по сравнению с трубками большего размера. По мере увеличения диаметра УНТ, константа скорости убывает. Анализ факторов, влияющих на величину константы скорости, позволяет сделать вывод, что ключевой причиной наблюдаемого эффекта ускорения гетерогенного переноса электрона внутри УНТ является значительное уменьшение энергии реорганизации растворителя. Дополнительное обсуждение можно найти в работе [220].

Большой интерес представляет экспериментальная проверка сделанных прогнозов. Общий экспериментальный подход к исследованиям таких систем

может базироваться на использовании специальных «нанофлюидных» устройств [177, 223–225] или приготовленных из нанотрубок мембран [226, 227]. Важно отметить и недавние работы, где впервые приведены данные, полученные методом циклической вольтамперометрии по редокс-активным комплексам, помещённых внутри углеродных нанотрубок малого диаметра, погруженных в раствор электролита [228].

3.3.2 Эффект двойного электрического слоя при электрохимическом восстановлении анионов в наноразмерных цилиндрических порах

В этой части работы были оценены зависимости константы скорости восстановления аниона ферроцианида от перенапряжения внутри заряженных цилиндрических трубок наноразмерного масштаба посредством численного решения краевой задачи уравнения Пуассона-Больцмана (РВ) в трубках с радиусом R от 1.5 до 100 нм, с концентрацией фонового электролита $C = 0.001, 0.01, 0.1$ М и двух температурах: 298 и 358К. С помощью уравнения РВ рассчитывались работы сближения $W_f(x)$ и $W_i(x)$; для электронного трансмиссионного коэффициента использовали выражение $\kappa_e(x) = A \exp(\beta x)$ с параметрами $A=6320$ и $\beta = 1 \text{ \AA}^{-1}$. (см. детали в главе «Модели и методы»). Для той же самой реакции проводился расчет константы скорости как функции от перенапряжения и для модельного плоского электрода. Полученные вольтамперные зависимости для трубок и плоского электрода сравнивались между собой, для более наглядной иллюстрации взаимосвязи эффектов конфинмента и двойного электрического слоя (ДЭС) при протекании электрохимических редокс-процессах.

Как следует из рис. 3.45, при $C = 0.1$ М (концентрированные растворы) зависимости тока от перенапряжения имеют небольшой максимум в области малых перенапряжений с дальнейшим спадом. При $R = 1.5$ нм константа скорости реакции (k) внутри поры превышает значения этой величины для плоского электрода в диапазоне от 10% до 60%, однако при $R \geq 2$ нм

происходит инверсия. Эти результаты можно объяснить малым размером диффузного «хвоста» ДЭС в порах с $R = 1.5$ нм. и эффектом перекрывания диффузных слоёв в случае $R \geq 2$ нм

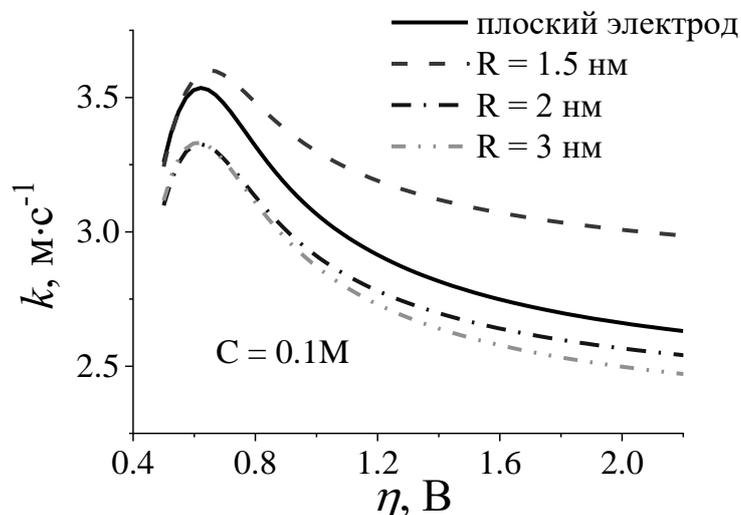


Рисунок 3.45 – Зависимости гетерогенной константы скорости переноса электрона в реакции восстановления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на плоском электроде (черная кривая) и внутри проводящей цилиндрической поры от перенапряжения.

Концентрация фонового электролита – 0.1М.

С уменьшением концентрации фона ($C=0.01\text{M}$) влияние двойного слоя становится более заметным, а зависимости k от перенапряжения окончательно принимают вид спадающих кривых (рис. 3.46). При этом при $R = 2$ нм наблюдается наибольший эффект (вследствие меньшего вклада диффузной части в полный скачок потенциала ДЭС в поре): значения k в этом случае превышают аналогичные значения для плоского электрода максимум в 4 раза. С ростом радиуса поры эффект уменьшается и практически исчезает при $R > 4$ нм. Как и ожидалось, наиболее заметное влияние ДЭС на скорость процесса наблюдается в самых разбавленных растворах фона, $C = 0.001\text{M}$ (рис. 3.47). При $R = 4$ нм зависимости k от перенапряжения почти на порядок больше по сравнению с плоским электродом, однако, как показали дополнительные расчеты, эффект полностью исчезает начиная с $R > 13$ нм.

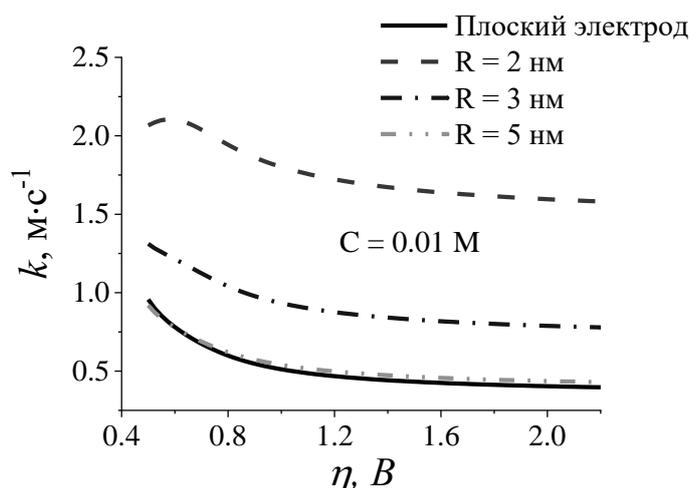


Рисунок 3.46 – Зависимости гетерогенной константы скорости переноса электрона в реакции восстановления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на плоском электроде (черная кривая) и внутри проводящей цилиндрической поры от перенапряжения.

Концентрация фонового электролита – 0.01М.

Во всех рассмотренных случаях рост скорости восстановления анионов в порах объясняется уменьшением электростатического отталкивания аниона от одноимённо заряженной стенки цилиндра по сравнению с плоским электродом.

Прямое сравнение наших результатов с данными, полученными для восстановления ферроцианида из растворов электролита *снаружи* наноразмерных трубок [105] несколько затруднено, хотя качественное поведение констант скорости совпадают. В работе [105] исследовались трубки с радиусом 0.2 и 0.4 нм, что существенно меньше цилиндрических пор, рассмотренных в настоящей работе.

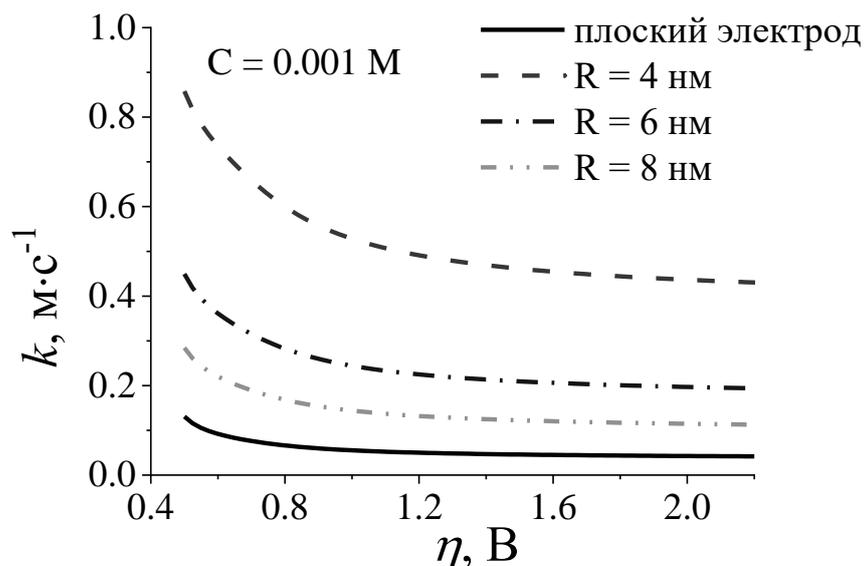


Рисунок 3.47 – Зависимости гетерогенной константы скорости переноса электрона в реакции восстановления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на плоском электроде (черная кривая) и внутри проводящей цилиндрической поры от перенапряжения.

Концентрация фонового электролита – 0.001M.

Наконец, обнаружено, что для цилиндрических пор влияние температуры (в диапазоне от 298K до 358K) на константу скорости проявляется несколько сильнее, чем в случае плоского электрода (рис. 3.48). Температурная зависимость k определяется конкуренцией двух факторов разного знака: аррениусовского множителя $k_b T$ (увеличивает скорость) и работы сближения (уменьшает скорость реакции из-за увеличения расстояния наименьшего подхода реагента вследствие «раздувания» диффузной части ДЭС). Для плоского электрода второй эффект играет более заметную роль, чем для наноразмерных цилиндрических пор.

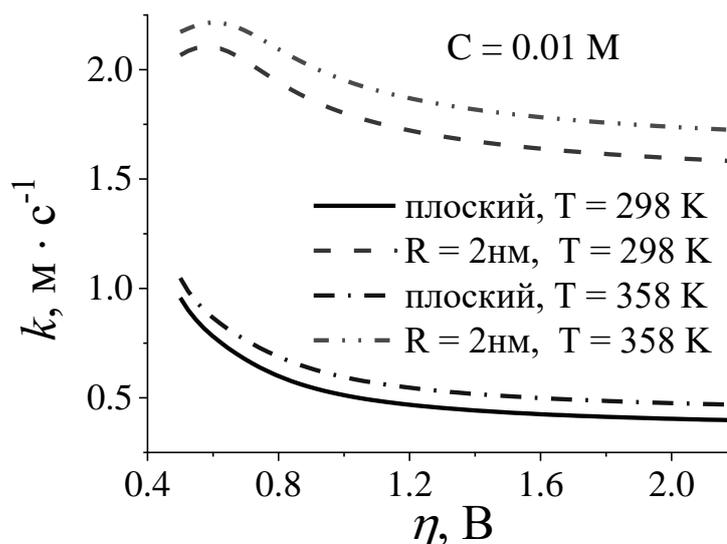


Рисунок 3.48 Зависимости гетерогенной константы скорости переноса электрона в реакции восстановления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на плоском электроде (черная кривая) и внутри проводящей цилиндрической поры с радиусом 2 нм от перенапряжения, при концентрации электролита 0.01 М для двух температур.

Таким образом, полученные результаты предсказывают рост скорости элементарного акта переноса электрона при восстановлении ферроцианид-аниона в наноразмерных цилиндрических порах по сравнению с плоским электродом при той же самой концентрации фонового электролита. Причиной обнаруженного эффекта является разница в строении диффузной части ДЭС для этих двух систем.

3.4 Ионный транспорт в сильно гетерогенных растворах глюкозы

Последний раздел посвящён результатам моделирования методом молекулярной динамики растворов NaCl/α -глюкоза/вода в широком диапазоне концентраций глюкозы. В отличие от предыдущих разделов здесь обсуждается перенос (транспорт) ионов Na^+ и Cl^- в смешанном растворителе со сложной структурой. На основе полученных данных, даётся интерпретация экспериментальных результатов [116]. Рассчитанные величины (плотность, молярные концентрации исследуемых систем, коэффициенты диффузии

веществ и значения предельной электропроводности растворов) приведены в таблице 3.14. Значения коэффициентов диффузии и значения предельной электропроводности для ионов в водном растворе хорошо согласуются с имеющимися справочными данными [229].

Таблица 3.4 – Некоторые характеристики растворов NaCl в смесях глюкоза-вода, рассчитанные на основе молекулярно-динамического моделирования

Молярная концент- рация глюкозы (моль/л)	Плот- ность (г/см ³)	Коэффициент диффузии (D) 10 ⁵ см ² /с				Предельная электропроводность см ² / Ом· Моль		
		C ₆ H ₁₂ O ₆	H ₂ O	Na ⁺	Cl ⁻	λ _{Na+}	λ _{Cl-}	(λ _{Na+} + λ _{Cl-})
0	0,997	0	2.89	1.10	1.98	41.23	74.06	115.29
0.46	1.012	0.76	2.62	1.13	1.64	42.07	61.35	103.42
0.88	1.038	0.64	2.37	0.89	1.43	33.06	53.55	86.61
1.59	1.083	0.48	1.97	0.56	1.31	20.98	48.75	69.73
2.17	1.119	0.34	1.62	0.64	1.31	23.87	48.95	72.82
2.67	1.149	0.26	1.36	0.74	1.11	27.48	41.32	68.79
2.98	1.169	0.21	1.19	0.30	0.65	11.36	24.42	35.78
3.49	1.200	0.14	0.93	0.40	0.50	14.74	18.59	33.33
4.81	1.281	0.04	0.45	0.18	0.37	6.57	13.64	20.21

Хотя рассчитанные коэффициенты диффузии воды оказались несколько ниже экспериментальных значений, они качественно согласуются с результатами работы [230], где сделан вывод об уменьшении D_w с ростом концентрации водных растворов глюкозы.

Плотность систем определялась с использованием *NPT* ансамбля. На рис.3.49 показаны как экспериментальные [229, 231], так и рассчитанные значения плотностей для растворов глюкозы в зависимости от обратной

макроскопической вязкости, где η_0 - вязкость воды, связанной с концентрацией ГЛЮКОЗЫ.

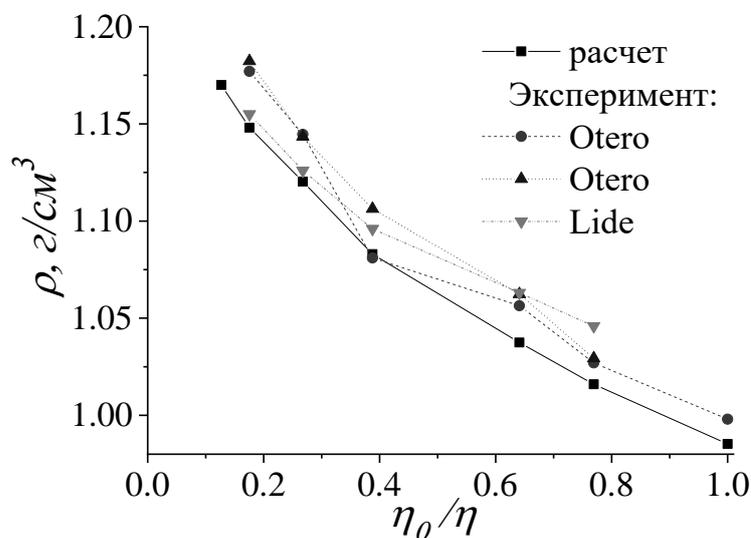


Рисунок 3.49 – Рассчитанные плотности водного раствора глюкозы в зависимости от обратной вязкости раствора η по сравнению с литературными экспериментальными данными [229, 231]. Раствора (η_0 обозначает вязкость воды).

Как уже отмечалось в литературном обзоре (см. главу 1), электропроводность в исследуемых средах заметно отклоняется от линейного закона Стокса-Эйнштейна ($D = k_B T / 6\pi\eta r$, где r – эффективный («стоксовский») радиус частицы). Результаты наших расчётов подтверждают этот вывод. На рис. 3.50 представлена информация о диффузионной подвижности ионов и молекул воды в зависимости от обратной вязкости раствора. Для удобства использованы относительные координаты (см. пояснения в подписи к рисунку). Видно, что в области высокой концентрации глюкозы заметное отклонение от закона Стокса наблюдается как для молекул воды, так и ионов. Для выяснения причин этого эффекта необходима микроскопическая информация о структуре и динамике раствора.

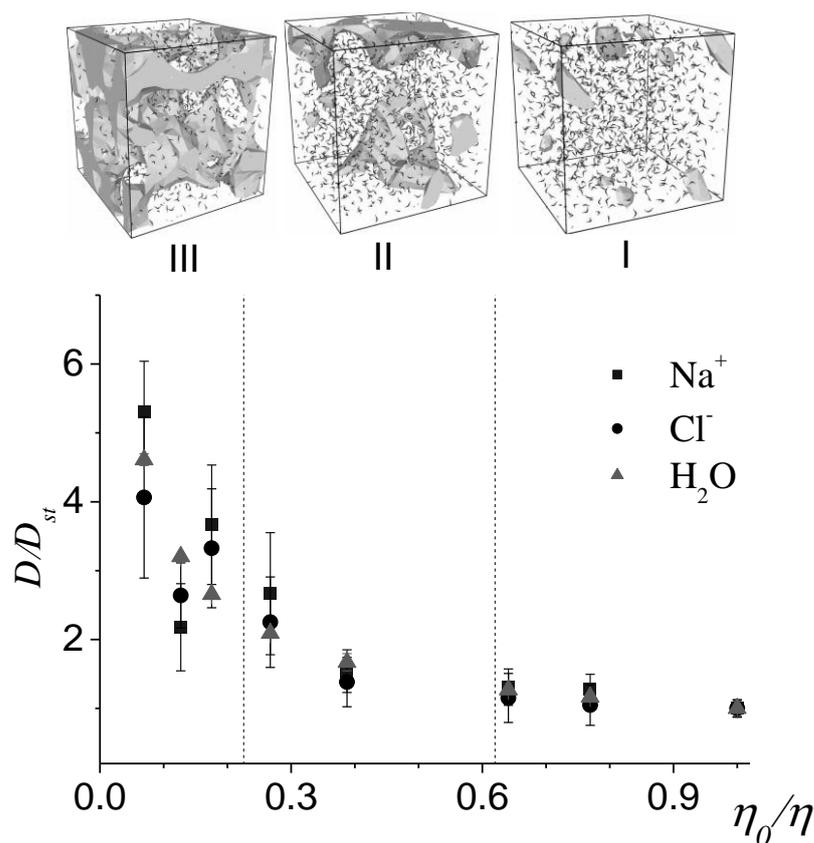


Рисунок 3.50 – Рассчитанные коэффициенты диффузии для молекул воды и ионов, построенные в зависимости от обратной макроскопической вязкости раствора η . D_{st} обозначает коэффициент диффузии, рассчитанный по уравнению Стокса-Эйнштейна; η_0 - вязкость воды. Сверху показаны структуры систем для низких (I), средних (II) и высоких (III) концентраций глюкозы показаны схематично (линейный размер коробок составляет $\sim 3,5$ нм). Закрашенная область пространства представляет собой объём раствора, занятый молекулами глюкозы.

Важную роль в механизме диффузии играет микрогетерогенность раствора: при высоких концентрациях глюкозы транспорт молекул воды и ионов напоминает одномерную диффузию в узких полостях, образующих своего рода каналы («карманы») (см. рис.3.50). Визуализация трёх структурных областей водных растворов глюкозы осуществлялась в рамках концепции «исключённого» объёма, т.е. области пространства, занимаемой

неподвижными (или очень медленно движущимися) компонентами раствора. К «исключенному» объёму можно отнести все связанные (ассоциированные) молекулы глюкозы. Свободные молекулы глюкозы и воды остаются в "неисключенном объеме", влияя на эффективную вязкость в этих областях. Для определения области «исключенного» объёма по данным молекулярно-динамического моделирования использовалась специальная техника зондирования с помощью виртуального сферического зонда с радиусом порядка 2.5 Å [116].

В табл.3.5 показаны числа гидратации (координационные числа с учетом ближайшего гидратного окружения) ионов Na^+ , Cl^- , молекул глюкозы и воды, рассчитанные из функций радиального распределения (RDF), см. рис. 3.51. Значения координационных чисел получены путем интегрирования RDF от нуля до первого минимума. Обнаружено, что значения n_w для ионов натрия и хлорида несколько снижаются с увеличением концентрации (ростом вязкости) раствора - из-за увеличения степени координации ионов с молекулами глюкозы. Зависимость $n_w(c_{\text{glu}})$ для Cl^- носит более гладкий и монотонный характер по сравнению с Na^+ . Отметим, что полученные значения n_w для Na^+ и Cl^- в воде хорошо согласуются с экспериментальными данными [126].

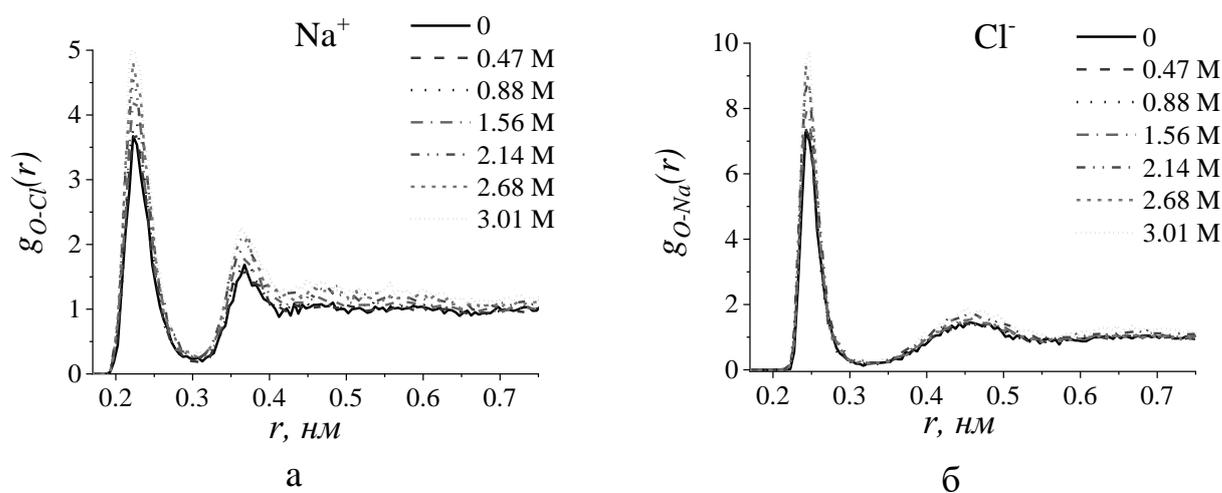


Рисунок 3.51 – Радиальные функции распределения хлорид-вода (а), натрий-вода (б) исследуемых растворов с концентрацией глюкозы от 0 до 3 М.

Время жизни (τ_w) воды в гидратной оболочке ионов является важной характеристикой динамики сольватного окружения. Из таблицы 3.5 видно, что с ростом концентрации глюкозы значения τ_w увеличивается, однако зависимость для Na^+ выглядит более немонотонной, чем для Cl^- . Как и ожидалось, координационное число молекул воды (n_w) и число водородных связей в ближайшем окружении молекул H_2O ($n_{\text{H-bond}}$) уменьшаются с ростом вязкости раствора, а время жизни водородных связей увеличивается.

Таблица 3.5 – Значения чисел гидратации воды, ионов натрия и хлорида (n_w), число водородных связей между молекулами воды ($n_{\text{H-bond}}$)[#] и их время жизни ($\tau_{\text{H-bond}}$), времена пребывания воды в первых координационных сферах ионов (τ_w), рассчитанные при различных концентрациях глюкозы в водном растворе (c_{glu}).

c_{glu} (M)	n_w	$n_{\text{H-bond}}$	$\tau_{\text{H-bond}}$, пс	$n_w(\text{Na}^+)$	$n_w(\text{Cl}^-)$	$\tau_w(\text{Na}^+)$, пс	$\tau_w(\text{Cl}^-)$, пс
0	4.41	2.25	2.4	6.0	7.17	9.9	5.61
0.46	4.29	2.38	2.6	5.68	7.04	10.23	5.56
0.88	4.19	2.15	2.87	5.76	6.91	9.30	5.8
1.59	4.01	2.20	3.27	5.52	6.8	10.0	6.34
2.17	3.86	2.06	3.75	5.35	6.80	13.51	6.06
2.67	3.70	2.01	4.0	5.12	6.57	11.17	6.9
2.98	3.60	1.96	4.86	4.51	6.44	16.70	6.71
3.49	3.44	1.90	5.90	4.73	6.4	12.53	6.6
4.81	2.95	1.64	7.58	5.16	6.38	15.99	7.79

[#]использовался геометрический критерий водородной связи (см. детали в [116]).

На рис. 3.52, показаны профили свободной энергии Гиббса комплексов ион-глюкоза, вычисленные из функций радиального распределения для исследуемых растворов:

$$dG(r) = k_B T \cdot \ln g(r) \quad (3.7)$$

Как видно из графиков энергия Гиббса связывания иона с глюкозой примерно одинакова для Cl^- и Na^+ , лежит в пределах от -0.06 до -0.04 эВ и слабо зависит от концентрации глюкозы. Энергетический профиль имеет небольшой барьер.

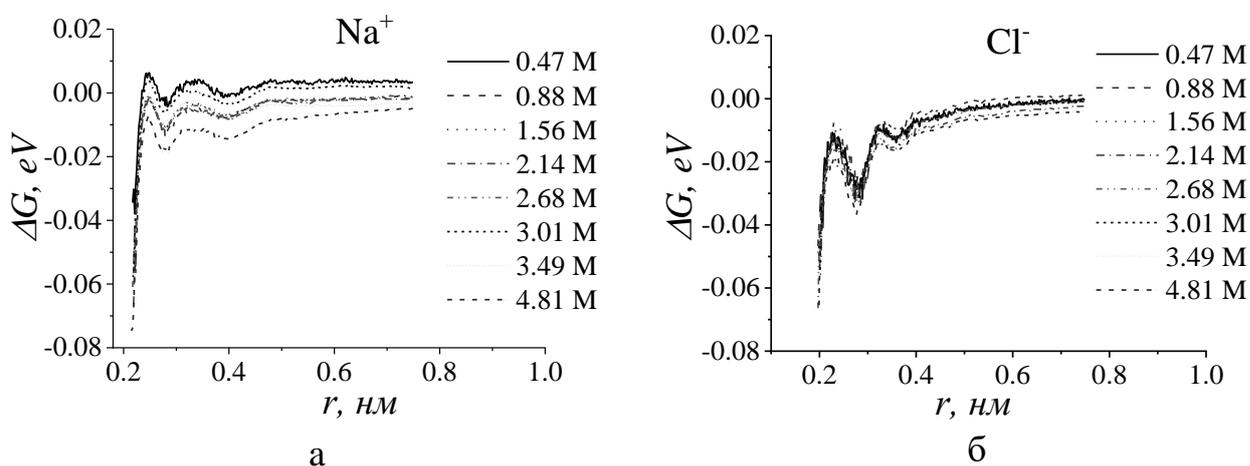


Рисунок 3.52 – Профили свободной энергии Гиббса между натрий-глюкозой (а), хлоридом-глюкозой (б) для растворов с концентрацией глюкозы от 0 до 4.82 М.

Оценки времени жизни комплексов ион-глюкоза представлены в табл. 3.6. К сожалению, абсолютные значения этих величин имеют большие погрешности, так как количество ионов и число молекул глюкозы недостаточно для необходимой статистической выборки, однако качественные эффекты и тренды более надёжны. В этом смысле, следует обратить внимание на то, что время жизни комплекса Cl^- - глюкоза уменьшается с ростом концентрации глюкозы в растворе, а время жизни комплекса Na^+ - глюкоза, наоборот, увеличивается.

Таблица 3.6 – Время жизни комплексов ион-глюкоза (пс).

Молярная концентрация глюкозы	$\tau_{\text{Cl-glu}}$	$\tau_{\text{Na-glu}}$
0.47	< 362	< 220
0.88	< 312	< 303
1.56	< 251	< 237
2.14	< 208	< 217
2.68	< 237	< 277
3.02	< 248	< 261

Именно рост степени микрогетерогенности раствора (см. области II и III на рис. 2.50) можно рассматривать в качестве главной причины отклонения коэффициентов диффузии ионов и молекул воды от соотношения Стокса-Эйнштейна. Результаты моделирования методом молекулярной динамики позволяют понять индивидуальное поведение ионов и молекул на основе детальной информации о структурных особенностях сольватных оболочек и динамических характеристик исследуемых систем. Обнаруженные особенности диффузии молекул воды и ионов в растворах глюкозы связаны также и с увеличением времени жизни водородных связей с ростом вязкости раствора (табл. 3.5). Как следует из полученных результатов, на диффузионное поведение ионов также влияет строение гидратных оболочек и ассоциация с молекулами глюкозы. Представленные данные в таблицах 3.5 и 3.6 демонстрируют явную асимметрию влияния концентрации глюкозы на окружение Na^+ и Cl^- , а также на динамические характеристики ассоциатов, что дополнительно объясняет различия в поведении катионов и анионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

(1) Методом Монте-Карло установлены закономерности строения поверхности биметаллических наночастиц NiCu. Выявлена зависимость поверхностной сегрегации атомов меди от размера, состава и типа кристаллографической грани наночастиц. Обосновано, что наибольшая каталитическая активность таких систем в реакции электрохимического окисления водорода в щелочных средах проявляется при содержании меди в наночастицах около 5% - в согласии с экспериментальными наблюдениями.

(2) С использованием квантово-механической теории и модельных расчётов методом функционала плотности установлены характерные особенности переноса электрона через межфазную границу золотой электрод/водный раствор с участием иммобилизованных наночастиц золота и редокс-пары Fc^+/Fc . Обнаружен немонотонный характер зависимости тока от перенапряжения при протекании реакции в неадиабатическом режиме. Выявлена существенная зависимость константы скорости реакции от размера наночастиц и типа активных центров на их поверхности. Обоснована природа экспериментально наблюдаемой каталитической активности таких интерфейсов в реакциях внешнесферного переноса электрона на большие расстояния.

(3) На основе квантово-механической теории установлено, что мостиковый перенос электрона через межфазную границу Au(111)/монослой алкантиолов/ионная жидкость с участием редокс-пары Fc^+/Fc является более вероятным механизмом по сравнению с прямым электронным переносом.

(4) В рамках современной теории и молекулярно-динамического моделирования показано, что заметное влияние среды на форму зависимости тока от перенапряжения в туннельном контакте Au(111)-молекула виологена-Au(111), наблюдаемое в эксперименте, обусловлено главным образом существенной разницей в энергии реорганизации растворителя: 0.12 эВ (вода) и 0.45 эВ (высокотемпературная ионная жидкость).

(5) На основе модельных расчетов с использованием результатов молекулярно-динамического моделирования предсказано заметное возрастание скорости гетерогенного восстановления Fe^{3+} (переноса первого электрона) в проводящих углеродных нанотрубках с уменьшением их диаметра. Природа данного эффекта связана с уменьшением энергии реорганизации растворителя λ (снижением активационного барьера). Показано, что рост температуры также понижает величину λ вследствие уменьшения эффективной константы жёсткости растворителя, однако температурный эффект слабеет с уменьшением диаметра нанотрубок.

(6) В рамках модели Гуи-Чапмена и теории неадиабатического переноса электрона установлены закономерности влияния двойного электрического слоя внутри проводящих цилиндрических наноразмерных пор на скорость восстановления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Показано, что отталкивание аниона от отрицательно заряженной стенки поры слабее, чем для плоского электрода, что приводит к увеличению константы скорости.

(7) Моделирование методом молекулярной динамики систем глюкоза/вода/ NaCl показывает формирование микрогетерогенной структуры в области высоких значений вязкости и как следствие – заметное отклонение диффузионных коэффициентов ионов и молекул воды от соотношения Стокса-Эйнштейна. Обнаружено асимметричное изменение статических и динамических характеристик сольватных оболочек ионов и их ассоциатов с молекулами глюкозы с ростом концентрации глюкозы. Полученные результаты позволяют интерпретировать данные кондуктометрических экспериментов.

(8) На основе современной квантово-механической теории разработаны и апробированы программные коды для расчета кинетических параметров элементарного акта гетерогенного переноса электрона по мостиковому механизму и в наноразмерных порах (также с учетом эффектов двойного электрического слоя).

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы.

Полученные результаты открывают возможности для дальнейших исследований процессов переноса заряда на молекулярном уровне, особенно в сложных реакционных слоях и различных кинетических режимах. Важным шагом станет разработка более точных методов контроля кинетики электрохимических процессов и молекулярного дизайна катализаторов с улучшенными характеристиками. Перспективной задачей является расширение предложенных методов на моделирование новых систем, что позволит применить результаты исследования в таких областях, как электрокатализ, водородная энергетика, молекулярная электроника и нанотехнологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marcus R.A. Electron transfer reactions in chemistry theory and experiment / Marcus R.A. // *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 1997. – Т. 438 – № 1 – С.251–259.
2. O’Mari O. Electrochemical analysis in charge-transfer science: The devil in the details / O’Mari O., Vullev V.I. // *Current Opinion in Electrochemistry* – 2022. – Т. 31 – С.100862.
3. Jensen P.S. Gold nanoparticle assisted assembly of a heme protein for enhancement of long-range interfacial electron transfer / Jensen P.S., Chi Q., Grumsen F.B., Abad J.M., Horsewell A., Schiffrin D.J., Ulstrup J. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2007. – Т. 111 – № 16 – С.6124–6132.
4. Adams D.M. Charge Transfer on the Nanoscale: Current Status / Adams D.M., Brus L., Chidsey C.E.D., Creager S., Creutz C., Kagan C.R., Kamat P. V, Lieberman M., Lindsay S., Marcus R.A., Metzger R.M., Michel-Beyerle M.E., Miller J.R., Newton M.D., Rolison D.R., Sankey O., Schanze K.S., Yardley J., Zhu X. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2003. – Т. 107 – № 28 – С.6668–6697.
5. Nichols R.J. Single Molecule Nanoelectrochemistry in Electrical Junctions / Nichols R.J., Higgins S.J. // *Accounts of Chemical Research* – 2016. – Т. 49 – № 11 – С.2640–2648.
6. Chi Q. Molecular Monolayers and Interfacial Electron Transfer of *Pseudomonas aeruginosa* Azurin on Au(111) / Chi Q., Zhang J., Nielsen J.U., Friis E.P., Chorkendorff I., Canters G.W., Andersen J.E.T., Ulstrup J. // *Journal of the American Chemical Society* – 2000. – Т. 122 – № 17 – С.4047–4055.
7. Kizling M. Size Does Matter—Mediation of Electron Transfer by Gold Clusters in Bioelectrocatalysis / Kizling M., Dzwonek M., Więckowska A., Bilewicz R. // *ChemCatChem* – 2018. – Т. 10 – № 9 – С.1988–1992.
8. Chazalviel J.N. On the origin of the efficient nanoparticle mediated electron transfer across a self-assembled monolayer / Chazalviel J.N., Allongue P. // *Journal of the American Chemical Society* – 2011. – Т. 133 – № 4 – С.762–764.
9. Chaudhuri R.G. Core / Shell Nanoparticles : Classes , Properties , Synthesis

Mechanisms , Characterization , and Applications / Chaudhuri R.G., Paria S. // *Chem. Rev.* – 2012. – Т. 112 – С.2373–2433.

10. Impey R.W. Hydration and mobility of ions in solution / Impey R.W., Madden P.A., McDonald I.R. // *The Journal of Physical Chemistry* – 1983. – Т. 87 – № 25 – С.5071–5083.

11. StephenáDavies E. Single-walled carbon nanotubes as nano-electrode and nano-reactor to control the pathways of a redox reaction / StephenáDavies E., others // *Chemical Communications* – 2014. – Т. 50 – № 92 – С.14338–14340.

12. Seo M. Nanoconfinement effects in electrochemical reactions // *Curr. Opin. Electrochem.* – 2019. – Т. 13. – 47–54с.

13. Durst J. New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism / Durst J., Siebel A., Simon C., Hasché F., Herranz J., Gasteiger H.A. // *Energy & Environmental Science* – 2014. – Т. 7 – № 7 – С.2255.

14. Salmazo D. *Electrochimica Acta* On the feasibility of bifunctional hydrogen oxidation on Ni and NiCu surfaces / Salmazo D., Juarez M.F., Oshchepkov A.G., Cherstiouk O. V, Bonnefont A. // *Electrochimica Acta* – 2019. – Т. 305 – С.452–458.

15. Oshchepkov A.G. On the Effect of Cu on the Activity of Carbon Supported Ni Nanoparticles for Hydrogen Electrode Reactions in Alkaline Medium / Oshchepkov A.G., Simonov P.A., Cherstiouk O. V, Nazmutdinov R.R., Glukhov D. V, Zaikovskii V.I., Kardash T.Y., Kvon R.I., Bonnefont A., Simonov A.N., others, Parmon V., Savinova E. // *Topics in Catalysis* – 2015. – Т. 58 – № 18 – С.1–12.

16. Ooka H. The Sabatier Principle in Electrocatalysis: Basics, Limitations, and Extensions // *Front. Energy Res.* – 2021. – Т. 9.

17. Андерсон Д. Структура металлических катализаторов / Д. Андерсон / под ред. Г.К. Борескова. – Москва: «Мир», 1978. – 482с.

18. Sakurai T. New Results in Surface Segregation of Ni-Cu Binary Alloys / Sakurai T., Hashizume T., Jimbo A., Sakai A., Hyodo S. // *Physical Review Letters* – 1985. – Т. 55 – № 5 – С.514–517.

19. Sakurai T. Surface segregation of Ni-Cu binary alloys studied by an atom-probe / Sakurai T., Hashizume T., Kobayashi A., Sakai A., Hyodo S., Kuk Y., Pickering

- H.W. // *Physical Review B* – 1986. – T. 34 – № 12 – C.8379.
20. Ng Y.S. Absolute composition depth profile of a NiCu alloy in a surface segregation study / Ng Y.S., Tsong T.T., McLane S.B. // *Physical Review Letters* – 1979. – T. 42 – № 9 – C.588–591.
21. Brongersma H.H. Surface segregation in Cu-Ni and Cu-Pt alloys; A comparison of low-energy ion-scattering results with theory / Brongersma H.H., Sparnaay M.J., Buck T.M. // *Surface Science* – 1978. – T. 71 – № 3 – C.657–678.
22. Watanabe K. A quantitative analysis of surface segregation and in-depth profile of copper-nickel alloys / Watanabe K., Hashiba M., Yamashina T. // *Surface Science* – 1976. – T. 61 – № 2 – C.483–490.
23. Foiles S.M. Calculation of the surface segregation of Ni-Cu alloys with the use of the embedded-atom method / Foiles S.M. // *Physical Review B* – 1985. – T. 32 – № 12 – C.7685.
24. Mainardi D.S. Monte Carlo Simulation of Cu- Ni Nanoclusters: Surface Segregation Studies / Mainardi D.S., Balbuena P.B. // *Langmuir* – 2001. – T. 17 – № 6 – C.2047–2050.
25. Huang S. Melting of Bimetallic Cu - Ni Nanoclusters / Huang S., Balbuena P.B. // *Journal of Physical Chemistry B* – 2002. – T. 106 – C.7225–7236.
26. Avila-Davila E.O. Microstructural simulation of phase decomposition in Cu-Ni alloys / Avila-Davila E.O., Lopez-Hirata V., Saucedo-Muñoz M.L., Gonzalez-Velazquez J.L. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2008. – T. 460 – № 1–2 – C.206–212.
27. Wang H.Y. (100) surface segregation in Cu-Ni alloys / Wang H.Y., Najafabadi R., Srolovitz D.J., LeSar R. // *Physical Review B* – 1992. – T. 45 – № 20 – C.12028.
28. Hennes M. Structural properties of spherical Cu/Ni nanoparticles / Hennes M., Buchwald J., Mayr S.G. // *CrystEngComm* – 2012. – T. 14 – № 22 – C.7633.
29. Louis C. Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology / C. Louis, O. Pluchery – World Scientific, 2017.
30. Dagys M. Oxygen electroreduction catalysed by laccase wired to gold nanoparticles via the trinuclear copper cluster / Dagys M., Laurynenas A., Ratautas

- D., Kulys J., Vidžiūnaitė R., Talaikis M., Niaura G., Marcinkevičienė L., Meškys R., Shleev S. // *Energy & Environmental Science* – 2017. – T. 10 – № 2 – C.498–502.
31. Bradbury C.R. Distance-independent charge-transfer resistance at gold electrodes modified by thiol monolayers and metal nanoparticles / Bradbury C.R., Zhao J., Fermin D.J. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2008. – T. 112 – № 27 – C.10153–10160.
32. Kissling G.P. Electrochemical charge transfer mediated by metal nanoparticles and quantum dots / Kissling G.P., Miles D.O., Fermin D.J. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2011. – T. 13 – № 48 – C.21175–21185.
33. Vargo M.L. Distance dependence of electron transfer kinetics for azurin protein adsorbed to monolayer protected nanoparticle film assemblies / Vargo M.L., Gulka C.P., Gerig J.K., Manieri C.M., Dattelbaum J.D., Marks C.B., Lawrence N.T., Trawick M.L., Leopold M.C. // *Langmuir* – 2010. – T. 26 – № 1 – C.560–569.
34. Caban K. Electrochemical characterization of the effect of gold nanoparticles on the electron transfer of cytochrome c / Caban K., Offenhäusser A., Mayer D. // *Phys. Status Solidi A* – 2009. – T. 206 – № 3 – C.489–500.
35. Razzaq H. Enhanced rate of electron transfer across gold nanoparticle-anthraquinone hybrids / Razzaq H., Qureshi R., Schiffrin D.J. // *Electrochemistry communications* – 2014. – T. 39 – C.9–11.
36. Schiffrin D.J. Current topics in physical and nanoparticle electrochemistry / Schiffrin D.J. // *Current Opinion in Electrochemistry* – 2017. – T. 4 – № 1 – C.112–117.
37. Gittins D.I. A nanometre-scale electronic switch consisting of a metal cluster and redox-addressable groups / Gittins D.I., Bethell D., Schiffrin D.J., Nichols R.J. // *Nature* – 2000. – T. 408 – № 6808 – C.67–69.
38. Jensen P.S. Long-range interfacial electrochemical Electron transfer of *Pseudomonas aeruginosa* Azurin- gold nanoparticle hybrid systems / Jensen P.S., Chi Q., Zhang J., Ulstrup J. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2009. – T. 113 – № 31 – C.13993–14000.
39. Jin D. Quantum-spillover-enhanced surface-plasmonic absorption at the interface

- of silver and high-index dielectrics / Jin D., Hu Q., Neuhauser D., Cube F. von, Yang Y., Sachan R., Luk T.S., Bell D.C., Fang N.X. // *Physical review letters* – 2015. – T. 115 – № 19 – C.193901.
40. Haiss W. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra / Haiss W., Thanh N.T.K., Aveyard J., Fernig D.G. // *Analytical chemistry* – 2007. – T. 79 – № 11 – C.4215–4221.
41. Sardar R. Gold nanoparticles: past, present, and future / Sardar R., Funston A.M., Mulvaney P., Murray R.W. // *Langmuir* – 2009. – T. 25 – № 24 – C.13840–13851.
42. Maksymovych P. Gold adatom as a key structural component in self-assembled monolayers of organosulfur molecules on Au (1 1 1) / Maksymovych P., Voznyy O., Dougherty D.B., Sorescu D.C., Yates Jr J.T. // *Progress in Surface Science* – 2010. – T. 85 – № 5–8 – C.206–240.
43. Reimers J.R. Gold surfaces and nanoparticles are protected by Au (0)–thiyl species and are destroyed when Au (I)–thiolates form / Reimers J.R., Ford M.J., Halder A., Ulstrup J., Hush N.S. // *Proceedings of the National Academy of Sciences* – 2016. – T. 113 – № 11 – C.E1424--E1433.
44. Quinn B.M. Electrochemical resolution of 15 oxidation states for monolayer protected gold nanoparticles / Quinn B.M., Liljeroth P., Ruiz V., Laaksonen T., Kontturi K. // *Journal of the American Chemical Society* – 2003. – T. 125 – № 22 – C.6644–6645.
45. Laaksonen T. Quantised charging of monolayer-protected nanoparticles / Laaksonen T., Ruiz V., Liljeroth P., Quinn B.M. // *Chemical Society Reviews* – 2008. – T. 37 – № 9 – C.1836–1846.
46. Chen S. Discrete charge transfer in nanoparticle solid films / Chen S. // *Journal of Materials Chemistry* – 2007. – T. 17 – № 39 – C.4115–4121.
47. Albrecht T. Intrinsic multistate switching of gold clusters through electrochemical gating / Albrecht T., Mertens S.F.L., Ulstrup J. // *Journal of the American Chemical Society* – 2007. – T. 129 – № 29 – C.9162–9167.
48. Li Z. From redox gating to quantized charging / Li Z., Liu Y., Mertens S.F.L., Pobelov I. V, Wandlowski T. // *Journal of the American Chemical Society* – 2010. –

T. 132 – № 23 – C.8187–8193.

49. Brodersen S.H. Understanding the catalytic activity of gold nanoparticles through multi-scale simulations / Brodersen S.H., Grønbjerg U., Hvolbæk B., Schiøtz J. // *Journal of catalysis* – 2011. – T. 284 – № 1 – C.34–41.

50. Hvolbæk B. Catalytic activity of Au nanoparticles / Hvolbæk B., Janssens T.V.W., Clausen B.S., Falsig H., Christensen C.H., Nørskov J.K. // *Nano Today* – 2007. – T. 2 – № 4 – C.14–18.

51. Khoshtariya D.E. Observation of the turnover between the solvent friction (overdamped) and tunneling (nonadiabatic) charge-transfer mechanisms for a Au/Fe(CN)₆^{3-/4-} electrode process and evidence for a freezing out of the marcus barrier / Khoshtariya D.E., Dolidze T.D., Zusman L.D., Waldeck D.H. // *The Journal of Physical Chemistry A* – 2001. – T. 105 – № 10 – C.1818–1829.

52. Smalley J.F. A simple comparison of interfacial electron-transfer rates for surface-attached and bulk solution-dissolved redox moieties / Smalley J.F., Newton M.D., Feldberg S.W. // *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 2006. – T. 589 – № 1 – C.1–6.

53. Newton M.D. Interfacial bridge-mediated electron transfer: mechanistic analysis based on electrochemical kinetics and theoretical modelling / Newton M.D., Smalley J.F. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2007. – T. 9 – № 5 – C.555–572.

54. Khoshtariya D.E. Multiple Mechanisms for Electron Transfer at Metal/Self-Assembled Monolayer/Room-Temperature Ionic Liquid Junctions: Dynamical Arrest versus Frictional Control and Non-Adiabaticity / Khoshtariya D.E., Dolidze T.D., van Eldik R. // *Chemistry-A European Journal* – 2009. – T. 15 – № 21 – C.5254–5262.

55. Khoshtariya D.E. Unusual mechanism for the short-range electron transfer within gold-alkanethiol-ionic-liquid films of subnanometer thickness / Khoshtariya D.E., Dolidze T.D., Eldik R. van // *Physical Review E* – 2009. – T. 80 – № 6 – C.65101.

56. Догондзе Р.Р. Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах. Итоги науки и техники, сер / Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. // *Кинетика и катализ* – 1978. – Т. 5 – С.5.

57. Kuznetsov A.M. Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology: Physical

Mechanisms of Elementary Processes and an Introduction to the Theory / Kuznetsov A.M. – 1995.

58. Ratner M.A. Bridge-assisted electron transfer: effective electronic coupling / Ratner M.A. // *Journal of Physical Chemistry* – 1990. – T. 94 – № 12 – C.4877–4883.

59. Kornyshev A.A. In situ superexchange electron transfer through a single molecule: A rectifying effect / Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Ulstrup J. // *Proceedings of the National Academy of Sciences* – 2006. – T. 103 – № 18 – C.6799–6804.

60. Hsu C.-P. A sequential formula for electronic coupling in long range bridge-assisted electron transfer: Formulation of theory and application to alkanethiol monolayers / Hsu C.-P., Marcus R.A. // *The Journal of chemical physics* – 1997. – T. 106 – № 2 – C.584–598.

61. Li J. Reversible Switching of Molecular Conductance in Viologens is Controlled by the Electrochemical Environment / Li J., Pudar S., Yu H., Li S., Moore J.S., Rodríguez-López J., Jackson N.E., Schroeder C.M. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2021. – T. 125 – № 40 – C.21862–21872.

62. Haiss W. Single-molecule conductance of redox molecules in electrochemical scanning tunneling microscopy / Haiss W., Albrecht T., Zalinge H. Van, Higgins S.J., Bethell D., Höbenreich H., Schiffrin D.J., Nichols R.J., Kuznetsov A.M., Zhang J., Chi Q., Ulstrup J. // *Journal of Physical Chemistry B* – 2007. – T. 111 – № 24 – C.6703–6712.

63. Leary E. Structure-property relationships in redox-gated single molecule junctions - A comparison of pyrrolo-tetrathiafulvalene and viologen redox groups / Leary E., Higgins S.J., Zalinge H. Van, Haiss W., Nichols R.J., Nygaard S., Jeppesen J.O., Ulstrup J. // *Journal of the American Chemical Society* – 2008. – T. 130 – № 37 – C.12204–12205.

64. Osorio H.M. Electrochemical Single-Molecule Transistors with Optimized Gate Coupling / Osorio H.M., Catarelli S., Cea P., Gluyas J.B.G., Hartl F., Higgins S.J., Leary E., Low P.J., Martín S., Nichols R.J., Tory J., Ulstrup J., Vezzoli A., Milan D.C., Zeng Q. // *Journal of the American Chemical Society* – 2015. – T. 137 – № 45

– C.14319–14328.

65. Li Y. Transition from stochastic events to deterministic ensemble average in electron transfer reactions revealed by single-molecule conductance measurement / Li Y., Wang H., Wang Z., Qiao Y., Ulstrup J., Chen H.Y., Zhou G., Tao N. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* – 2019. – T. 116 – № 9 – C.3407–3412.

66. Engelbrekt C. Complex single-molecule and molecular scale entities in electrochemical environments: Mechanisms and challenges / Engelbrekt C., Nazmutdinov R.R., Shermukhamedov S., Ulstrup J., Zinkicheva T.T., Xiao X. // *Electrochemical Science Advances* – 2021. – T. 2 – № September – C.1–13.

67. Nazmutdinov R.R. Electrochemistry of single molecules and biomolecules , molecular scale nanostructures , and low-dimensional systems / Nazmutdinov R.R., Zinkicheva T.T., Shermukhamedov S.A., Zhang J., Ulstrup J. // *Current Opinion in Electrochemistry* – 2018. – T. 7 – C.179–187.

68. Zhang J. Single-molecule electron transfer in electrochemical environments / Zhang J., Kuznetsov A.M., Medvedev I.G., Chi Q., Albrecht T., Jensen P.S., Ulstrup J. // *Chemical reviews* – 2008. – T. 108 – № 7 – C.2737–2791.

69. Güell A.G. Mapping nanoscale electrochemistry of individual single-walled carbon nanotubes / Güell A.G., Meadows K.E., Dudin P. V, Ebejer N., Macpherson J. V, Unwin P.R. // *Nano letters* – 2014. – T. 14 – № 1 – C.220–224.

70. Unwin P.R. Nanoscale electrochemistry of sp² carbon materials: from graphite and graphene to carbon nanotubes / Unwin P.R., Guell A.G., Zhang G. // *Accounts of chemical research* – 2016. – T. 49 – № 9 – C.2041–2048.

71. Li X. New insights into fundamental electron transfer from single nanoparticle voltammetry / Li X., Lin C., Batchelor-McAuley C., Laborda E., Shao L., Compton R.G. // *The Journal of Physical Chemistry Letters* – 2016. – T. 7 – № 8 – C.1554–1558.

72. Hodson H. Single nanotube voltammetry: current fluctuations are due to physical motion of the nanotube / Hodson H., Li X., Batchelor-McAuley C., Shao L., Compton R.G. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2016. – T. 120 – № 11 –

C.6281–6286.

73. Frolov A.I. Ion interactions with the carbon nanotube surface in aqueous solutions: Understanding the molecular mechanisms / Frolov A.I., Rozhin A.G., Fedorov M. V // *ChemPhysChem* – 2010. – T. 11 – № 12 – C.2612–2616.

74. Heller I. Individual single-walled carbon nanotubes as nanoelectrodes for electrochemistry / Heller I., Kong J., Heering H.A., Williams K.A., Lemay S.G., Dekker C. // *Nano Letters* – 2005. – T. 5 – № 1 – C.137–142.

75. Paineau E. X-ray scattering determination of the structure of water during carbon nanotube filling / Paineau E., Albouy P.-A., Rouzière S., Orecchini A., Rols S., Launois P. // *Nano Letters* – 2013. – T. 13 – № 4 – C.1751–1756.

76. Liu X. Diffusion of water inside carbon nanotubes studied by pulsed field gradient NMR spectroscopy. / Liu X., Pan X., Zhang S., Han X., Bao X. // *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* – 2014. – T. 30 – № 27 – C.8036–45.

77. Alexiadis A. Molecular Simulation of Water in Carbon Nanotubes / Alexiadis A., Kassinos S. // *Chem.Rev.* – 2008. – T. 30 – C.5014–5034.

78. Su J. Effect of nanochannel dimension on the transport of water molecules / Su J., Guo H. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2012. – T. 116 – № 20 – C.5925–5932.

79. Joseph S. Why are carbon nanotubes fast transporters of water? / Joseph S., Aluru N.R. // *Nano Letters* – 2008. – T. 8 – № 2 – C.452–458.

80. Walther J.H. Barriers to Superfast Water Transport in Carbon Nanotube Membranes Barriers to Superfast Water Transport in Carbon Nanotube Membranes / Walther J.H., Ritos K., Cruz- E., Megaridis C.M., Koumoutsakos P., Cruz-chu E.R. // *Nano Lett.* – 2013. – T. 13 – № 5 – C.1910–1914.

81. Kalra A. Osmotic water transport through carbon nanotube membranes / Kalra A., Garde S., Hummer G. // *Proceedings of the National Academy of Sciences* – 2003. – T. 100 – № 18 – C.10175–10180.

82. Eslami H. Coarse grained molecular dynamics simulation of nanoconfined water / Eslami H., Jaafari B., Mehdipour N. // *ChemPhysChem* – 2013. – T. 14 – № 5 – C.1063–1070.

83. Liu L. Simulations of water transport through carbon nanotubes: How different water models influence the conduction rate / Liu L., Patey G.N. // *The Journal of Chemical Physics* – 2014. – T. 141 – № 18 – C.18C518.
84. Shao Q. Molecular simulation study of temperature effect on ionic hydration in carbon nanotubes / Shao Q., Huang L., Zhou J., Lu L., Zhang L., Lu X., Jiang S., Gubbins K.E., Shen W. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2008. – T. 10 – № 14 – C.1896–1906.
85. Shao Q. Anomalous hydration shell order of Na⁺ and K⁺ inside carbon nanotubes / Shao Q., Zhou J., Lu L., Lu X., Zhu Y., Jiang S. // *Nano Letters* – 2009. – T. 9 – № 3 – C.989–994.
86. Cao Z. Mechanism of fast proton transport along one-dimensional water chains confined in carbon nanotubes / Cao Z., Peng Y., Yan T., Li S., Li A., Voth G.A. // *Journal of the American Chemical Society* – 2010. – T. 132 – № 33 – C.11395–11397.
87. Chen J. Nature of proton transport in a water-filled carbon nanotube and in liquid water / Chen J., Li X.-Z., Zhang Q., Michaelides A., Wang E. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2013. – T. 15 – № 17 – C.6344–6349.
88. Mann D.J. Water Alignment and Proton Conduction inside Carbon Nanotubes / Mann D.J., Halls M.D. // *Physical Review Letters* – 2003. – T. 90 – № 19 – C.195503.
89. Xinhua W. Structure, energetics and vibrational frequency shifts of water molecules confined inside single-walled carbon nanotubes: a DFT study / Xinhua W., Li F., Zexing C. // *Acta Chimica Sinica* – 2014. – T. 72 – № 4 – C.487–494.
90. Liu J. Exploring the effect of confinement on water clusters in carbon nanotubes / Liu J., Feng L., Wang X., Zhao M. // *Journal of Molecular Modeling* – 2017. – T. 23 – № 4 – C.133.
91. Xiao J. Toward fundamentals of confined catalysis in carbon nanotubes / Xiao J., Pan X., Guo S., Ren P., Bao X. // *Journal of the American Chemical Society* – 2015. – T. 137 – № 1 – C.477–482.
92. Chen W. Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-

- Tropsch iron catalyst / Chen W., Fan Z., Pan X., Bao X. // *Journal of the American Chemical Society* – 2008. – T. 130 – № 29 – C.9414–9419.
93. Guo S. Probing the electronic effect of carbon nanotubes in catalysis: NH₃ synthesis with Ru nanoparticles / Guo S., Pan X., Gao H., Yang Z., Zhao J., Bao X. // *Chemistry-A European Journal* – 2010. – T. 16 – № 18 – C.5379–5384.
94. Chamberlain T.W. Reactions of the inner surface of carbon nanotubes and nanoprotrusion processes imaged at the atomic scale / Chamberlain T.W., Meyer J.C., Biskupek J., Leschner J., Santana A., Besley N.A., Bichoutskaia E., Kaiser U., Khlobystov A.N. // *Nature Chemistry* – 2011. – T. 3 – № 9 – C.732–737.
95. Miyamoto Y. First-principles simulations of chemical reactions in an HCl molecule embedded inside a C or BN nanotube induced by ultrafast laser pulses / Miyamoto Y., Zhang H., Rubio A. // *Physical Review Letters* – 2010. – T. 105 – № 24 – C.248301.
96. Yumura T. Chemically reactive species remain alive inside carbon nanotubes: a density functional theory study / Yumura T. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2011. – T. 13 – № 1 – C.337–346.
97. Miners S.A. Chemical reactions confined within carbon nanotubes / Miners S.A., Rance G.A., Khlobystov A.N. // *Chemical Society Reviews* – 2016. – T. 45 – № 17 – C.4727–4746.
98. Remsing R.C. Frustrated solvation structures can enhance electron transfer rates / Remsing R.C., McKendry I.G., Strongin D.R., Klein M.L., Zdilla M.J. // *The Journal of Physical Chemistry Letters* – 2015. – T. 6 – № 23 – C.4804–4808.
99. Li Z. Confinement effects on an electron transfer reaction in nanoporous carbon electrodes / Li Z., Jeanmairat G., Méndez-Morales T., Burbano M., Haefele M., Salanne M. // *The Journal of Physical Chemistry Letters* – 2017. – T. 8 – № 9 – C.1925–1931.
100. Olivieri J.F. A Model Electron Transfer Reaction in Confined Aqueous Solution // *ChemPhysChem*. – 2021. – T. 22. – № 21. – 2247–2255c.
101. Timmer B. Electrode kinetics and double layer structure // *Surf. Sci.* – 1969. – T. 18. – № 1. – 44–61c.

102. Tsirlina G.A. The role of supporting electrolyte in heterogeneous electron transfer / Tsirlina G.A. // *Journal of Solid State Electrochemistry* – 2017. – T. 21 – № 7 – C.1833–1845.
103. Nazmutdinov R.R. Molecular description of the persulfate ion reduction on a mercury electrode / Nazmutdinov R.R., Glukhov D. V., Tsirlina G.A., Petrii O.A. // *Russian Journal of Electrochemistry* – 2002. – T. 38 – № 7 – C.720–731.
104. Nazmutdinov R.R. Activationless Reduction of the Hexacyanoferrate Anion on a Mercury Electrode / Nazmutdinov R.R., Glukhov D. V., Tsirlina G.A., Petrii O.A. // *Russian Journal of Electrochemistry* – 2003. – T. 39 – № 1 – C.97–108.
105. Nazmutdinov R.R. Electron transfer across a conducting nanowire (nanotube)/electrolyte solution interface / Nazmutdinov R.R., Bronshtein M.D., Schmickler W. // *Electrochimica Acta* – 2009. – T. 55 – № 1 – C.68–77.
106. Nazmutdinov R.R. Bond breaking electron transfer across a conducting nanowire(nanotube)/ electrolyte solution interface: The role of electrical double layer effects / Nazmutdinov R.R., Bronshtein M.D., Berezin A.S., Soldano G., Schmickler W. // *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 2011. – T. 660 – № 2 – C.309–313.
107. Bae J.H. Electrochemistry at nanoporous interfaces: New opportunity for electrocatalysis / Bae J.H., Han J.H., Chung T.D. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2012. – T. 14 – № 2 – C.448–463.
108. Hatsuki R. Direct measurement of electric double layer in a nanochannel by electrical impedance spectroscopy / Hatsuki R., Yujiro F., Yamamoto T. // *Microfluidics and Nanofluidics* – 2013. – T. 14 – № 6 – C.983–988.
109. Nugent J.M. Fast Electron Transfer Kinetics on Multiwalled Carbon Nanotube Microbundle Electrodes / Nugent J.M., Santhanam K.S.V., Rubio A., Ajayan P.M. // *Nano Letters* – 2001. – T. 1 – № 2 – C.87–91.
110. Lo W.Y. Poisson-Boltzmann calculations of ions in charged capillaries / Lo W.Y., Chan K.Y. // *The Journal of Chemical Physics* – 1994. – T. 101 – № 2 – C.1431–1434.
111. Matse M. Asymmetric double-layer charging in a cylindrical nanopore under closed confinement / Matse M., Berg P., Eikerling M. // *Journal of Chemical Physics*

– 2020. – Т. 152 – № 8.

112. Vlachy V. Salt exclusion from charged and uncharged micropores / Vlachy V., Haymet A.D.J. // *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 1990. – Т. 283 – № 1–2 – С.77–85.

113. Hribar B. Ion distributions in a cylindrical capillary as seen by the modified poisson-Boltzmann theory and Monte Carlo simulations / Hribar B., Vlachy V., Bhuiyan L.B., Outhwaite C.W. // *Journal of Physical Chemistry B* – 2000. – Т. 104 – № 48 – С.11522–11527.

114. Zaini P. The concentrations of electrolytes in charged cylindrical pores: The hydrostatic hypernetted chain/mean spherical approximation / Zaini P., Modarress H., Mansoori G.A. // *Journal of Chemical Physics* – 1996. – Т. 104 – № 10 – С.3832–3840.

115. Робинсон Р. Растворы электролитов: Пер. с англ / Р. Робинсон, Р. Стокс – Изд-во иностр. лит., 1963.

116. Laurinavichyute V.K. Electrolyte in heterogeneous water-glucose mixtures: A view from experiment and molecular modeling / Laurinavichyute V.K., Shermukhamedov S.A., Peshkova M.A., Nazmutdinov R.R., Tsirlina G.A. // *Chemical Physics* – 2019. – Т. 526 – С.110440.

117. Havlin S. Diffusion in disordered media / Havlin S., Ben-Avraham D. – 2002. – Т. 36 – № October 2001.

118. Holovko M. Hard convex body fluids in random porous media: Scaled particle theory / Holovko M., Shmotolokha V., Patsahan T. // *Journal of Molecular Liquids* – 2014. – Т. 189 – С.30–38.

119. Bhattacharyya S. Anomalous diffusion of small particles in dense liquids / Bhattacharyya S., Bagchi B. // *The Journal of Chemical Physics* – 1997. – Т. 106 – № 5 – С.1757–1763.

120. Murarka R.K. Diffusion of small light particles in a solvent of large massive molecules / Murarka R.K., Bhattacharyya S., Bagchi B. // *Journal of Chemical Physics* – 2002. – Т. 117 – № 23 – С.10730–10738.

121. Holovko M. Fluids in random porous media: Scaled particle theory / Holovko

M., Patsahan T., Dong W. // *Pure and Applied Chemistry* – 2013. – T. 85 – № 1 – C.115–133.

122. Ekdawi-Sever N.C. Molecular simulation of sucrose solutions near the glass transition temperature / Ekdawi-Sever N.C., Conrad P.B., Pablo J.J. De // *Journal of Physical Chemistry A* – 2001. – T. 105 – № 4 – C.734–742.

123. Ekdawi-sever N. Diffusion of Sucrose and α , β -Trehalose in Aqueous Solutions / Ekdawi-sever N., Pablo J.J. De, Feick E., Meerwall E. Von – 2003. – C.936–943.

124. Lerbret A. How Homogeneous Are the Trehalose, Maltose, and Sucrose Water Solutions? An Insight from Molecular Dynamics Simulations How Homogeneous Are the Trehalose, Maltose, and Sucrose Water Solutions? An Insight from Molecular Dynamics Simulations / Lerbret A., Bordat P., Affouard F., Descamps M., Migliardo F. // *Journal of Physical Chemistry B* – 2005. – C.11046–11057.

125. Lupi L. Hydration and aggregation in mono- and disaccharide aqueous solutions by gigahertz-to-terahertz light scattering and molecular dynamics simulations / Lupi L., Comez L., Paolantoni M., Perticaroli S., Sassi P., Morresi A., Ladanyi B.M., Fioretto D. // *J. Phys. Chem. B* – 2012. – T. 116 – № 51 – C.14760–14767.

126. Chowdhuri S. Molecular dynamics simulations of aqueous NaCl and KCl solutions: Effects of ion concentration on the single-particle, pair, and collective dynamical properties of ions and water molecules / Chowdhuri S., Chandra A. // *Journal of Chemical Physics* – 2001. – T. 115 – № 8 – C.3732–3741.

127. Lyubartsev A.P. Concentration Effects in Aqueous NaCl Solutions. A Molecular Dynamics Simulation / Lyubartsev A.P., Laaksonen A. // *The Journal of Physical Chemistry* – 1996. – T. 100 – № 40 – C.16410–16418.

128. Marcus R.A. On the theory of electron-transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions / Marcus R.A. // *The Journal of Chemical Physics* – 1965. – T. 43 – № 2 – C.679–701.

129. Marcus R.A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I / Marcus R.A. // *The Journal of chemical physics* – 1956. – T. 24 – № 5 – C.966–978.

130. Hush N.S. Electron transfer in retrospect and prospect 1: Adiabatic electrode

processes / Hush N.S. // *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 1999. – Т. 470 – № 2 – С.170–195.

131. Hush N.S. Adiabatic rate processes at electrodes. I. Energy-charge relationships / Hush N.S. // *The Journal of Chemical Physics* – 1958. – Т. 28 – № 5 – С.962–972.

132. Levich V.G. Kinetics of Reactions with Charge Transfer / Levich V.G. // *Physical chemistry, an advanced treatise* – 1970.

133. Dogonadze R.R. Theory of charge transfer kinetics at solid-polar liquid interfaces / Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M. // *Progress in Surface Science* – 1975. – Т. 6 – № 1 – С.1–41.

134. Dogonadze R.R. Theory of hydrogen-ion discharge on metals: Case of high overvoltages / Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M., Levich V.G. // *Electrochimica Acta* – 1968. – Т. 13 – № 5 – С.1025–1044.

135. Kuznetsov A.M. Electron transfer in chemistry and biology: an introduction to the theory / A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup – John Wiley & Sons Ltd, 1999. – 350с.

136. Santos E. Models of Electron Transfer at Different Electrode Materials / Santos E., Schmickler W. // *Chemical Reviews* – 2022. – Т. 122 – № 12 – С.10581–10598.

137. Шермухамедов Ш.А. Модельная оценка частичного переноса заряда при адсорбции галогенид-ионов на d-металлах. / Шермухамедов Ш.А., Бронштейн М.Д., Назмутдинов Р.Р. // *Вестник технологического университета* – 2017. – Т. 20 – № 24 – С.15–17.

138. Allen M.P. Computer Simulation of Liquids / M. P. Allen, D. J. Tildesley – Oxford: Oxford University Press, 1987.

139. Симкин Б.Я. Квантовохимическая и статистическая теория растворов / Б. Я. Симкин, И. И. Шейхет – Химия, 1989.

140. Binder K. Monte Carlo methods in statistical physics / K. Binder, D. M. Ceperley, J. P. Hansen, M. H. Kalos, D. P. Landau, D. Levesque, H. Mueller-Krumbhaar, D. Stauffer, J. J. Weis – Springer Science & Business Media, 2012.

141. Heerman D.W. Computer simulation methods in theoretical physics / Heerman D.W. // *Applied Optics* – 1987. – Т. 26 – № 10 – С.1818.

142. Catlow R. Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids / R. Catlow, S. C.

Parker, M. P. Allen – Springer Science & Business Media, 1990.

143. Haile J.M. Molecular dynamics simulation: elementary methods / Haile J.M., Johnston I., Mallinckrodt A.J., McKay S. // *Computers in Physics* – 1993. – T. 7 – № 6 – C.625.

144. Nazmutdinov R.R. Understanding molecular and electrochemical charge transfer: theory and computations / Nazmutdinov R.R., Shermokhamedov S.A., Zinkicheva T.T., Ulstrup J., Xiao X. // *Chemical Society Reviews* – 2023. – T. 52 – № 18 – C.6230–6253.

145. March N.H. Theory of the inhomogeneous electron gas / N. H. March, S. Lundqvist – Plenum Press, 1983.

146. Barth U. von Many-Body Phenomena at Surfaces / U. von Barth – Academic, New York, 1984.

147. Ziegler T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics / Ziegler T. // *Chemical Reviews* – 1991. – T. 91 – № 5 – C.651–667.

148. Kohn W. Density functional theory of electronic structure / Kohn W., Becke A.D., Parr R.G. // *The Journal of Physical Chemistry* – 1996. – T. 100 – № 31 – C.12974–12980.

149. Perdew J.P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. // *Physical review B* – 1992. – T. 46 – № 11 – C.6671.

150. Mardirossian N. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals / Mardirossian N., Head-Gordon M. // *Molecular physics* – 2017. – T. 115 – № 19 – C.2315–2372.

151. Yanai T. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) / Yanai T., Tew D.P., Handy N.C. // *Chemical Physics Letters* – 2004. – T. 393 – № 1–3 – C.51–57.

152. Becke A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories

- / Becke A.D. // The Journal of Chemical Physics – 1993. – Т. 98 – № 2 – С.1372–1377.
153. Beck A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / Beck A.D. // J. Chem. Phys – 1993. – Т. 98 – № 7 – С.5646–5648.
154. Siegbahn P.E.M. Solvent effects on the relative stability of the PdCl₂ (H₂O)_n and PdHCl (H₂O)_n cis and trans isomers / Siegbahn P.E.M. // Molecular Physics – 1996. – Т. 89 – № 1 – С.279–296.
155. Slater J.C. Quantum Theory of Matter / J. C. Slater – NY, McGraw-Hill Book Company, Incorporated, 1951.
156. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / Becke A.D. // Physical review A – 1988. – Т. 38 – № 6 – С.3098.
157. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / Lee C., Yang W., Parr R.G. // Physical review B – 1988. – Т. 37 – № 2 – С.785.
158. Vosko S.H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Canadian Journal of physics – 1980. – Т. 58 – № 8 – С.1200–1211.
159. Perdew J.P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Phys. Rev. B. – 1992. – Т. 45. – № 23. – 13244–13249c.
160. Hay P.J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg / Hay P.J., Wadt W.R. // The Journal of Chemical Physics – 1985. – Т. 82 – № 1 – С.270–283.
161. Frisch M. gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian / Frisch M., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G., others // Inc., Wallingford CT – 2009. – Т. 201.
162. Zhurko G.A. Chemcraft-graphical program for visualization of quantum chemistry computations / Zhurko G.A., Zhurko D.A. // <https://www.chemcraftprog.com> (дата обращения: 19.05.2024) – 2005.
163. Levine I.N. Quantum Chemistry / I. N. Levine – New Jersey: Pearson Prentice

Hall, 2009. Вып. 1997.

164. Tomasi J. Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent / Tomasi J., Persico M. // *Chemical Reviews* – 1994. – Т. 94 – № 7 – С.2027–2094.

165. Lipparini F. Perspective: Polarizable continuum models for quantum-mechanical descriptions / Lipparini F., Mennucci B. // *Journal of Chemical Physics* – 2016. – Т. 144 – № 16.

166. Mennucci B. Polarizable continuum model / Mennucci B. // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* – 2012. – Т. 2 – № 3 – С.386–404.

167. Marx D. Ab initio molecular dynamics: Basic theory and advanced methods / Marx D., Hutter J. // *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods* – 2009. – Т. 9780521898 – С.1–567.

168. Chen H. Machine learning in fundamental electrochemistry: Recent advances and future opportunities / Chen H., Kätelhön E., Compton R.G. // *Current Opinion in Electrochemistry* – 2023. – Т. 38.

169. Berendsen H.J.C. Molecular dynamics with coupling to an external bath / Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Gunsteren W.F. Van, Dinola A., Haak J.R. // *The Journal of Chemical Physics* – 1984. – Т. 81 – № 8 – С.3684–3690.

170. Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / Nosé S. // *The Journal of Chemical Physics* – 1984. – Т. 81 – № 1 – С.511–519.

171. Yakub E. An efficient method for computation of long-ranged Coulomb forces in computer simulation of ionic fluids / Yakub E., Ronchi C. // *Journal of Chemical Physics* – 2003. – Т. 119 – № 22 – С.11556–11560.

172. Hockney R.. Computer Simulation Using Particles / Hockney R., Eastwood J.. // *Computer Simulation Using Particles* – 2021.

173. Metropolis N. Equation of state calculations by fast computing machines / Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E. // *The journal of chemical physics* – 1953. – Т. 21 – № 6 – С.1087–1092.

174. Creutz M. Quarks, gluons and lattices / M. Creutz – Cambridge University Press, 1983.
175. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / Plimpton S. // *Journal of Computational Physics* – 1995. – Т. 117 – № 1 – С.1–19.
176. Шермухамедов Ш.А. Моделирование методом монте карло структуры биметаллических наночастиц NiCu / Шермухамедов Ш.А., Глухов Д.В., Назмутдинов Р.Р. // *Вестник технологического университета* – 2015. – Т. 18 – № 19 – С.7–9.
177. Pang P. Origin of giant ionic currents in carbon nanotube channels / Pang P., He J., Park J.H., Krstić P.S., Lindsay S. // *ACS nano* – 2011. – Т. 5 – № 9 – С.7277–7283.
178. Zhou X.W. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers / Zhou X.W., Wadley H.N.G., Johnson R.A., Larson D.J., Tabat N., Cerezo A., Petford-Long A.K., Smith G.D.W., Clifton P.H., Martens R.L., Kelly T.F., others // *Acta materialia* – 2001. – Т. 49 – № 19 – С.4005–4015.
179. Johnson R.A. Alloy models with the embedded-atom method / Johnson R.A. // *Physical Review B* – 1989. – Т. 39 – № 17 – С.12554.
180. Smith C.J. Metal reference book / Smith C.J. // Betterworths, London – 1976. – С.186.
181. Berendsen H.J.C. The missing term in effective pair potentials / Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P. // *Journal of Physical Chemistry* – 1987. – Т. 91 – № 24 – С.6269–6271.
182. Miyamoto S. Settle: An analytical version of the SHAKE and RATTLE algorithm for rigid water models / Miyamoto S., Kollman P.A. // *Journal of computational chemistry* – 1992. – Т. 13 – № 8 – С.952–962.
183. Kony D. An improved OPLS-AA force field for carbohydrates / Kony D., Damm W., Stoll S., Gunsteren W.F. Van // *Journal of Computational Chemistry* – 2002. – Т. 23 – № 15 – С.1416–1429.
184. Alexiadis A. Molecular simulation of water in carbon nanotubes / Alexiadis A., Kassinos S. // *Chemical reviews* – 2008. – Т. 108 – № 12 – С.5014–5034.

185. Curtiss L. a Nonadditivity of ab initio pair potentials for molecular dynamics of multivalent transition metal ions in water / Curtiss L. a, Halley J.W., Hautman J., Rahman a // *J. Chem. Phys.* – 1987. – Т. 86 – № 1987 – С.2319–2327.
186. Nazmutdinov R.R. Modeling of electron transfer across electrochemical interfaces: State-of-the art and challenges for quantum and computational chemistry / Nazmutdinov R.R., Bronshtein M.D., Zinkicheva T.T., Glukhov D. V // *International Journal of Quantum Chemistry* – 2016. – Т. 116 – № 3 – С.189–201.
187. Rose D.A. Molecular dynamics of adiabatic and nonadiabatic electron transfer at the metal-water interface / Rose D.A., Benjamin I. // *The Journal of Chemical Physics* – 1994. – Т. 100 – № 5 – С.3545–3555.
188. Smith B.B. Simulation study of the ferrous ferric electron transfer at a metal--aqueous electrolyte interface / Smith B.B., Halley J.W. // *The Journal of chemical physics* – 1994. – Т. 101 – № 12 – С.10915–10924.
189. Mohammadzadeh L. Nanotubes for charge storage--towards an atomistic model / Mohammadzadeh L., Goduljan A., Juarez F., Quaino P., Santos E., Schmickler W. // *Electrochimica Acta* – 2015. – Т. 162 – С.11–16.
190. Tsirlina G.A. Frumkin correction: Microscopic view / Tsirlina G.A., Petrii O.A., Nazmutdinov R.R., Glukhov D. V. // *Russian Journal of Electrochemistry* – 2002. – Т. 38 – № 2 – С.132–140.
191. Rusanova M.Y. Role of charge distribution in the reactant and product in double layer effects: Construction of corrected tafel plots / Rusanova M.Y., Tsirlina G.A., Nazmutdinov R.R., Fawcett W.R. // *Journal of Physical Chemistry A* – 2005. – Т. 109 – № 7 – С.1348–1356.
192. Smalley J.F. Evidence for adsorption of Fe(CN)₆^{3-/4-} on gold using the indirect laser-induced temperature-jump method / Smalley J.F., Geng L., Feldberg S.W., Rogers L.C., Leddy J. // *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 1993. – Т. 356 – № 1–2 – С.181–200.
193. Дамаскин Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий – Москва: Высшая школа, 1983. – 400с.
194. Делахей П. Двойной электрический слой и кинетика электродных

процессов / П. Делахей / под ред. А. Фрумкин. – Мир, 1967.– 352с.

195. Bohinc K. Linearized poisson boltzmann theory in cylindrical geometry / Bohinc K., Iglíč A., Slivnik T. // *Elektrotehniski Vestnik/Electrotechnical Review* – 2008. – Т. 75 – № 1–2 – С.82–84.

196. Gray A. A treatise on Bessel functions and their applications to physics / Gray A., Mathews G.B., Mullin A.A. // *American Journal of Physics* – 1967. – Т. 35 – № 3 – С.290.

197. Berendsen H.J.C. Interaction models for water in relation to protein hydration / H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, J. Hermans – Springer, 1981.– 331–342с.

198. Nikitina V.A. Ferrocene/ferrocenium redox couple at Au (111)/ionic liquid and Au (111)/acetonitrile interfaces: a molecular-level view at the elementary act / Nikitina V.A., Kislenko S.A., Nazmutdinov R.R., Bronshtein M.D., Tsirlina G.A. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2014. – Т. 118 – № 12 – С.6151–6164.

199. Yan X.L. Size effects on surface segregation in Ni--Cu alloy thin films / Yan X.L., Wang J.Y. // *Thin solid films* – 2013. – Т. 529 – С.483–487.

200. Cherstiouk O. V. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation reaction on carbon-supported bimetallic NiCu particles prepared by an improved wet chemical synthesis / Cherstiouk O. V., Simonov P.A., Oshchepkov A.G., Zaikovskii V.I., Kardash T.Y., Bonnefont A., Parmon V.N., Savinova E.R. // *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 2016. – Т. 783 – С.146–151.

201. Quaino P. Understanding the structure and reactivity of NiCu nanoparticles: an atomistic model / Quaino P., Belletti G., Shermukhamedov S.A., Glukhov D. V., Santos E., Schmickler W., Nazmutdinov R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – Т. 19 – № 39 – С.26812–26820.

202. Oshchepkov A.G. Bimetallic NiM/C (M = Cu and Mo) Catalysts for the Hydrogen Oxidation Reaction: Deciphering the Role of Unintentional Surface Oxides in the Activity Enhancement / Oshchepkov A.G., Simonov P.A., Kuznetsov A.N., Shermukhamedov S.A., Nazmutdinov R.R., Kvon R.I., Zaikovskii V.I., Kardash T.Y., Fedorova E.A., Cherstiouk O. V, Bonnefont A., Savinova E.R. // *ACS Catalysis*

– 2022. – T. 12 – № 24 – C.15341–15351.

203. Durham P.J. Bulk and Surface Effects in Photoemission from Disordered Cu-Ni Alloys / Durham P.J., Jordan R.G., Sohal G.S., Wille L.T. // *Physical Review Letters* – 1984. – T. 53 – № 21 – C.2038.

204. Shermukhamedov S.A. Electronic Spillover from a Metallic Nanoparticle: Can Simple Electrochemical Electron Transfer Processes Be Catalyzed by Electronic Coupling of a Molecular Scale Gold Nanoparticle Simultaneously to the Redox Molecule and the Electrode? / Shermukhamedov S.A., Nazmutdinov R.R., Zinkicheva T.T., Bronshtein M.D., Zhang J., Mao B., Tian Z., Yan J., Wu D.Y., Ulstrup J. // *Journal of the American Chemical Society* – 2020. – T. 142 – № 24 – C.10646–10658.

205. O’boyle N.M. cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms / O’boyle N.M., Tenderholt A.L., Langner K.M. // *Journal of Computational Chemistry* – 2008. – T. 29 – № 5 – C.839–845.

206. Gao Y.Q. On the theory of electron transfer reactions at semiconductor/liquid interfaces. II. A free electron model // *J. Chem. Phys.* – 2000. – T. 113. – № 15. – 6351–6360c.

207. Nazmutdinov R.R. Orbital overlap effects in electron transfer reactions across a metal nanowire/electrolyte solution interface / Nazmutdinov R.R., Berezin A.S., Soldano G., Schmickler W. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2013. – T. 117 – № 25 – C.13021–13027.

208. Kislenco S.A. When do defectless alkanethiol SAMs in ionic liquids become penetrable? A molecular dynamics study / Kislenco S.A., Nikitina V.A., Nazmutdinov R.R. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2015. – T. 17 – № 47 – C.31947–31955.

209. Liu Y.-P. Reorganization energy for electron transfer at film-modified electrode surfaces: a dielectric continuum model / Liu Y.-P., Newton M.D. // *The Journal of Physical Chemistry* – 1994. – T. 98 – № 29 – C.7162–7169.

210. Rampi M.A. Alkanethiol self-assembled monolayers as the dielectric of capacitors with nanoscale thickness / Rampi M.A., Schueller O.J.A., Whitesides

- G.M. // Applied Physics Letters – 1998. – T. 72 – № 14 – C.1781–1783.
211. Stoppa A. Interactions and dynamics in ionic liquids / Stoppa A., Hunger J., Buchner R., Hefter G., Thoman A., Helm H. // The Journal of Physical Chemistry B – 2008. – T. 112 – № 16 – C.4854–4858.
212. Huang M.M. Static relative dielectric permittivities of ionic liquids at 25 °C / Huang M.M., Jiang Y., Sasisanker P., Driver G.W., Weingärtner H. // Journal of Chemical and Engineering Data – 2011. – T. 56 – № 4 – C.1494–1499.
213. Loche P. Giant Axial Dielectric Response in Water-Filled Nanotubes and Effective Electrostatic Ion-Ion Interactions from a Tensorial Dielectric Model / Loche P., Ayaz C., Schlaich A., Uematsu Y., Netz R.R. // Journal of Physical Chemistry B – 2019. – T. 123 – № 50 – C.10850–10857.
214. Chaban V. V Water Boiling Inside Carbon Nanotubes: Toward Efficient Drug Release / Chaban V. V, Prezhdov O. V // ACS Nano – 2011. – T. 5 – № 7 – C.5647–5655.
215. Wu Y. Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties / Wu Y., Tepper H.L., Voth G.A. // The Journal of chemical physics – 2006. – T. 124 – № 2 – C.24503.
216. Lee S.H. Molecular dynamics simulation study for diffusion of Na⁺ ion in water-filled carbon nanotubes at 25°C / Lee S.H. // Molecular Simulation – 2014. – T. 40 – № 4 – C.335–340.
217. Curtiss L.A. Nonadditivity of ab initio pair potentials for molecular dynamics of multivalent transition metal ions in water / Curtiss L.A., Halley J.W., Hautman J., Rahman A. // The Journal of chemical physics – 1987. – T. 86 – № 4 – C.2319–2327.
218. Malmberg C.G. Dielectric constant of water from 0 to 100 °C / Malmberg C.G., Maryott A.A. // Journal of Research of the National Bureau of Standards – 1956. – T. 56 – № 1 – C.1.
219. Vath P. A failure of continuum theory: Temperature dependence of the solvent reorganization energy of electron transfer in highly polar solvents / Vath P., Zimmt M.B., Matyushov D. V., Voth G.A. // Journal of Physical Chemistry B – 1999. – T. 103 – № 43 – C.9130–9140.

220. Nazmutdinov R. Confinement Effect on Heterogeneous Electron Transfer in Aqueous Solutions inside Conducting Nanotubes / Nazmutdinov R., Shermukhamedov S., Bronshtein M., Probst M. // *ChemElectroChem* – 2021. – T. 8 – № 3 – C.563–569.
221. Braun D. Transport and dielectric properties of water and the influence of coarse-graining: Comparing BMW, SPC/E, and TIP3P models / Braun D., Boresch S., Steinhauser O. // *The Journal of Chemical Physics* – 2014. – T. 140 – № 6 – C.64107.
222. Zheng Y. Water diffusion inside carbon nanotubes: mutual effects of surface and confinement / Zheng Y., Ye H., Zhang Z., Zhang H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – T. 14 – № 2 – C.964–971.
223. Lee C.Y. Coherence resonance in a single-walled carbon nanotube ion channel / Lee C.Y., Choi W., Han J.-H., Strano M.S. // *Science* – 2010. – T. 329 – № 5997 – C.1320–1324.
224. Choi W. Diameter-dependent ion transport through the interior of isolated single-walled carbon nanotubes / Choi W., Ulissi Z.W., Shimizu S.F.E., Bellisario D.O., Ellison M.D., Strano M.S. // *Nature Communications* – 2013. – T. 4 – № 1 – C.1–8.
225. Amiri H. Single-walled carbon nanotubes: mimics of biological ion channels / Amiri H., Shepard K.L., Nuckolls C., Hernández Sánchez R. // *Nano letters* – 2017. – T. 17 – № 2 – C.1204–1211.
226. Sheng J. Promotion of water channels for enhanced ion transport in 14 nm diameter carbon nanotubes / Sheng J., Zhu Q., Zeng X., Yang Z., Zhang X. // *ACS Applied Materials and Interfaces* – 2017. – T. 9 – № 12 – C.11009–11015.
227. Pilgrim G.A. Electron conductive and proton permeable vertically aligned carbon nanotube membranes / Pilgrim G.A., Leadbetter J.W., Qiu F., Siitonen A.J., Pilgrim S.M., Krauss T.D. // *Nano letters* – 2014. – T. 14 – № 4 – C.1728–1733.
228. McSweeney R.L. Direct measurement of electron transfer in nanoscale host-guest systems: metallocenes in carbon nanotubes / McSweeney R.L., Chamberlain T.W., Baldoni M., Lebedeva M.A., Davies E.S., Besley E., Khlobystov A.N. //

Chemistry-A European Journal – 2016. – T. 22 – № 38 – C.13540–13549.

229. Lide D.R. CRC handbook of chemistry and physics / D. R. Lide – CRC press, 2004.

230. Castaldi M. Transport Properties of the Binary System Glucose–Water at 25 °C. A Velocity Correlation Study / Castaldi M., D’Errico G., Paduano L., Vitagliano V. // Journal of Chemical & Engineering Data – 1998. – T. 43 – № 4 – C.653–657.

231. Comesaña J.F. Densities and viscosities of ternary systems of water+ glucose+ sodium chloride at several temperatures / Comesaña J.F., Otero J.J., Garcia E., Correa A. // Journal of Chemical & Engineering Data – 2003. – T. 48 – № 2 – C.362–366.

Приложение

Входной файл LAMMPS для системы CuNi

```
# Test of Morse potential for SiC system
log          CuNi_${N}_${M}.log
units       metal

boundary     s s s

atom_style   atomic

read_data    after_CuNi_${N}_${M}.data
group       Cu type 2
group       Ni type 1
pair_style   eam/alloy

pair_coeff    * * CuNi_v1.eam.alloy Ni Cu

neighbor     0.3 bin
neigh_modify delay 10

#fix         1 all nve
fix          3 all atom/swap 1 100 29494 300.0 ke no types 1 2

compute      peratom all pe/atom
compute      pe_Cu Cu reduce sum c_peratom
compute      pe_Ni Ni reduce sum c_peratom

thermo       1000

thermo_style custom step c_pe_Cu epair c_pe_Ni etotal press

dump         1 all xyz 5000 CuNi_${N}_${M}.xyz
dump_modify  1 element Ni Cu

dump         4a all custom 500 CuNi_${N}_${M}.dump id type x y z

run          50000

write_data   after_CuNi_${N}_${M}.data
```

Входной файл LAMMPS для системы *viol*²⁺

```

log                npt_vioWaterAu_Ang_$N_Charge_$C.log
units              real
atom_style         full
pair_style         hybrid lj/cut/coul/long 10 12
bond_style         hybrid harmonic
angle_style        hybrid harmonic
improper_style     harmonic
dihedral_style     opls
kpspace_style      ppm 1.0e-4
pair_modify        mix geometric

read_data          after_npt_vioRTIL_Ang_$N_Charge_$C.data
#vioWater_$N.data #

include            charges_$C.settings

pair_coeff          1 1 lj/cut/coul/long 0 0
pair_coeff          2 2 lj/cut/coul/long 0.03 2.42
pair_coeff          3 3 lj/cut/coul/long 0.03 2.5
pair_coeff          4 4 lj/cut/coul/long 0.066 3.5
pair_coeff          5 5 lj/cut/coul/long 0.07 3.55
pair_coeff          6 6 lj/cut/coul/long 0.076 3.55
pair_coeff          7 7 lj/cut/coul/long 0.17 3.25
pair_coeff          8 8 lj/cut/coul/long 0.425 3.6
pair_coeff          9 9 lj/cut/coul/long 0.47 3.47
pair_coeff          10 10 lj/cut/coul/long 5.285373 2.63
pair_coeff          11 11 lj/cut/coul/long 0.1553 3.166
pair_coeff          12 12 lj/cut/coul/long 0.0 2.058
bond_coeff          1 harmonic 222 1.81
bond_coeff          2 harmonic 268 1.529
bond_coeff          3 harmonic 0 2.9
bond_coeff          4 harmonic 317 1.51
bond_coeff          5 harmonic 340 1.09
bond_coeff          6 harmonic 367 1.08
bond_coeff          7 harmonic 367 1.471
bond_coeff          8 harmonic 374.46 1.12
bond_coeff          9 harmonic 385 1.46
bond_coeff          10 harmonic 400 1.45
bond_coeff          11 harmonic 427 1.433
bond_coeff          12 harmonic 549 1.34
bond_coeff          13 harmonic 1000.0 1.0
angle_coeff         1 harmonic 33 107.8
angle_coeff         2 harmonic 35 109.5
angle_coeff         3 harmonic 37.5 110.7
angle_coeff         4 harmonic 45.74 115.69
angle_coeff         5 harmonic 50 108.6
angle_coeff         6 harmonic 55 114
angle_coeff         7 harmonic 58.35 112.7
angle_coeff         8 harmonic 60.43 118.76
angle_coeff         9 harmonic 63 112.4
angle_coeff         10 harmonic 64.27 120.73
angle_coeff         11 harmonic 70 124
angle_coeff         12 harmonic 80 111.2
angle_coeff         13 harmonic 85 117

```

```

angle_coeff          14 harmonic 1000.0 109.47
dihedral_coeff      1 0 0 -0.372 0
dihedral_coeff      2 0 0 0 0
dihedral_coeff      3 0 0 0.3 0
dihedral_coeff      4 0 0 0.302 0
dihedral_coeff      5 0 0 0.384 0
dihedral_coeff      6 0 0 0.452 0
dihedral_coeff      7 0 0 0.462 0
dihedral_coeff      8 0 2.17 0 0
dihedral_coeff      9 0 7.25 0 0
dihedral_coeff     10 0 14 0 0
dihedral_coeff     11 1.262 -0.198 0.465 0
dihedral_coeff     12 1.3 -0.2 0.2 0
dihedral_coeff     13 1.438 -0.124 0.264 0
dihedral_coeff     14 2.732 -0.229 0.485 0
improper_coeff      1 0 180
improper_coeff      2 2.5 180

group               spce type 11 12
group               md type 9 11 12
group               zero type 1 2 3 4 5 6 7 8

#fix                2 zero setforce 0.0 0.0 0.0
#minimize           1.0e-5 1.0e-7 1000 10000
#unfix              2

fix                 fShakeSPCE spce shake 0.0001 10 0 b 13 a 14

timestep            $t

thermo              1000

fix                 fxnvt md nvt temp 300.0 300.0 100.0 tchain 1

#fix                fxnvt md npt temp 300.0 300.0 100.0 iso 1 1 1000

shell               mkdir $C
dump                1 all custom 100 $C/traj_nvt_${N}_$C.out id mol type x y
z fx fy fz vx vy vz
compute             dip all chunk/atom molecule
compute             dip_spce all dipole/chunk dip
compute             com_spce all com/chunk dip
fix                 com all ave/time 1000 1 1000 c_dip_spce[*]
c_com_spce[*] file viowater_Ang_${N}_Charge_$C.dipcom mode vector
compute             myRDF all rdf 100 1*8 9 1*8 11 1*8 12 1*8 11*12 cutoff
10
fix                 1r all ave/time 100 1 100 c_myRDF[*] file
viowater_Ang_${N}_Charge_$C.rdf mode vector

dump                1x all xyz 1000 AuH2OvioAu_${N}_$C.xyz
dump_modify         1x element S H1 H2 C1 C3 C2 N S Br Au O H

run                 $r

write_data           after_nvt_Water_${N}.data

```

Входной файл LAMMPS для системы УНТ/Fe^{2+/3+}

```

log                cnt_$n_$m_$N.log
units              real
atom_style         full

pair_style         hybrid/overlay table spline 11000 pppm
coul/long 12 lj/cut/coul/long 12 12

bond_style         hybrid harmonic
angle_style        hybrid harmonic
kpace_style        pppm 0.00001
pair_modify        mix arithmetic
bond_style         hybrid harmonic
angle_style        hybrid harmonic
dihedral_style     opls

read_data          after_wall_$n_$m.data

group              inW type 1 2
group cation        type 3 3
group anion         type 4 4
group ions          type 3 4

if "$N==0" then &
"pair_coeff         3 3 lj/cut/coul/long 0.0 2.2" &
"pair_coeff         4 4 lj/cut/coul/long 0.09993317 4.4" &
"pair_coeff         1 3 coul/long" &
"pair_coeff         1 4 coul/long" &
"pair_coeff         1 3 table Fe2.table Fe2+" &
"set               type 3 charge 0" &
"delete_atoms      group ions" &
"mass              3 55.845" &
elif "$N==1" &
"# Fe2+" &
"pair_coeff         3 3 lj/cut/coul/long 0.0 2.2" &
"pair_coeff         4 4 lj/cut/coul/long 0.09993317 4.4" &
"pair_coeff         1 3 coul/long" &
"pair_coeff         1 4 coul/long" &
"pair_coeff         1 3 table Fe2.table Fe2+" &
"set               type 3 charge 2" &
"mass              3 55.845" &
elif "$N==2" &
"#Fe3+" &
"pair_coeff         3 3 lj/cut/coul/long 0.0 2.2" &
"pair_coeff         4 4 lj/cut/coul/long 0.09993317 4.4" &
"pair_coeff         1 3 coul/long" &
"pair_coeff         1 3 table Fe3.table Fe3+" &
"pair_coeff         1 4 coul/long" &
"set               type 3 charge 3" &
"mass              3 55.845"

bond_coeff         1 harmonic 600.0 1.0
angle_coeff        1 harmonic 75.0 109.47
pair_coeff          1 1 lj/cut/coul/long 0.1553 3.166

```

```

pair_coeff      2 2 lj/cut/coul/long 0.0 2.058

group          spce type 1 2

fix           fShakeSPCE spce shake 0.0001 10 0 b 1 a 1

pair_coeff      5 5  lj/cut/coul/long  0.07002442999905955 3.55
bond_coeff     2 harmonic 114.46 1.418
angle_coeff    2 harmonic 134.369 120
dihedral_coeff 1 0 6.00382 0 0

group          NT type 5

group          mobile subtract all NT

neigh_modify   exclude group NT NT

#group         wall static
fix           fxMoveStuff mobile nvt temp 298.15 298.15 500.0

#fix           pull cation smd cfor 5.0 tether NULL 0.1 0.1
0.2

compute        dip inW chunk/atom molecule
compute        dipole_spce inW dipole/chunk dip
compute        com_spce inW com/chunk dip
fix           dip inW ave/time 1000 1 1000 c_dipole_spce[*]
c_com_spce[*] file dipcom_$n_$m_$N.out mode vector

compute        pe all pe
compute        pW all pe/atom
compute        peW mobile reduce sum c_pW

compute        ke spce ke
compute        tempMobile mobile temp
compute        peCat cation reduce sum c_pW
compute        W inW msd com yes average no
compute        Cat cation msd
compute        An anion msd
compute        peratom mobile stress/atom NULL
compute        p mobile reduce sum c_peratom[1] c_peratom[2]
c_peratom[3]
variable       press equal -(c_p[1]+c_p[2]+c_p[3])/(3*vol)

compute        2W spce vacf
fix           6a spce vector 1 c_2W[4]
variable       Wdiff equal dt*trap(f_6a)
compute        2Cat cation vacf

compute        1 all property/atom q xu yu zu
variable       dipolex atom c_1[1]*c_1[2]
variable       dipoley atom c_1[1]*c_1[3]
variable       dipolez atom c_1[1]*c_1[4]
compute        2 all reduce sum v_dipolex
compute        3 all reduce sum v_dipoley

```

```

compute          4 all reduce sum v_dipolez
variable         totaldipolex equal c_2
variable         totaldipoley equal c_3
variable         totaldipolez equal c_4
variable         mytime equal step*dt
fix              printdipole inW ave/time 1 1 1 v_mytime
v_totaldipolex v_totaldipoley v_totaldipolez file dipole_${N}.txt mode scalar
format %.10f

fix              6b cation vector 1 c_2Cat[4]
variable         Cdiff equal dt*trap(f_6b)

fix              2a all ave/time 1000 1 1000 c_pe c_peCat c_ke
c_W[1] c_W[2] c_W[3] c_W[4] c_Cat[1] c_Cat[2] c_Cat[3] c_Cat[4] c_An[1] c_An[2]
c_An[3] c_An[4] v_Wdiff v_Cdiff file msd_nvt_${n}_${m}_${N}.out

compute         5a all rdf 200 3 1 1 1
fix             5a all ave/time 100 1 100 c_5a[*] file
rdf_${n}_${m}_${N}.out mode vector

restart         5000000 ${n}_${m}_${N}.restart

dump           1 all custom 1000 traj_nvt_${n}_${m}_${N}.lmptraj id
mol type x y z vx vy vz fx fy fz
dump           1a all dcd 1000 ${n}_${m}_${N}.dcd
#dump          2 inside custom 1000 traj_iw_${n}_${m}_${N}.out id
mol type x y z vx vy vz fx fy fz
#dump          3 outside custom 1000 traj_ow_${n}_${m}_${N}.out id
mol type x y z vx vy vz fx fy fz
#dump          4a all xyz 1000 nvt_cnt_${n}_${m}_${N}.xyz
#dump_modify   4a element O H Na Cl C
thermo_style   custom step temp c_tempMobile pe c_peW c_peCat
c_ke etotal press v_press density
timestep       1
thermo         1000

run            $r

write_data     after_nvt_${n}_${m}_C_${N}.data

```

Входной файл LAMMPS для системы Глюкоза

```

units                real
atom_style           full
pair_style           hybrid lj/cut/coul/long 9.0 10.0
dihedral_style      opls
bond_style          hybrid harmonic
angle_style         hybrid harmonic
special_bonds       lj/coul 1e-20 1e-20 0.5
kpace_style         ppm 0.0001
pair_modify         mix arithmetic

log                 nvt_$$N_$$R.log

read_data           after_nvt_$$N.data
replicate           2 2 3
bond_coeff          1 harmonic 320 1.41
bond_coeff          2 harmonic 320 1.41
bond_coeff          3 harmonic 320 1.38
bond_coeff          4 harmonic 320 1.38
bond_coeff          5 harmonic 268 1.529
bond_coeff          6 harmonic 268 1.529
bond_coeff          7 harmonic 340 1.09
bond_coeff          8 harmonic 340 1.09
bond_coeff          9 harmonic 553 0.945
angle_coeff         1 harmonic 58.35 112.7
angle_coeff         2 harmonic 37.5 110.7
angle_coeff         3 harmonic 50 109.5
angle_coeff         4 harmonic 60 109.5
angle_coeff         5 harmonic 55 108.5
angle_coeff         6 harmonic 35 109.5
angle_coeff         7 harmonic 92.6 111.55
dihedral_coeff      1 0 0 0.318 0
dihedral_coeff      2 0 0 0.368 0
dihedral_coeff      3 1.74 -0.157 0.279 0
dihedral_coeff      4 0 0 0.468 0
dihedral_coeff      5 0 0 0.45 0
dihedral_coeff      6 0 0 0.76 0
dihedral_coeff      7 0.65 -0.25 0.67 0
dihedral_coeff      8 -0.375 -1.358 0.004 0
dihedral_coeff      9 -1.257 -1.806 0.003 0
dihedral_coeff      10 -1.336 0.0 0.0 0
dihedral_coeff      11 2.674 -2.883 1.026 0
dihedral_coeff      12 4.319 0.0 0.0 0
dihedral_coeff      13 9.066 0.0 0.0 0
pair_coeff           3 3 lj/cut/coul/long 0.000 1.0
pair_coeff           4 4 lj/cut/coul/long 0.030 2.5
pair_coeff           5 5 lj/cut/coul/long 0.170 3.1 # OPLS
pair_coeff           6 6 lj/cut/coul/long 0.140 2.9 # OPLS ether
pair_coeff           1 1 lj/cut/coul/long 0.066 3.5 # OPLS
pair_coeff           2 2 lj/cut/coul/long 0.066 3.5 # OPLS
pair_coeff           7 7 lj/cut/coul/long 0.1553 3.169
pair_coeff           8 8 lj/cut/coul/long 0.0 2.058
pair_coeff           9 9 lj/cut/coul/long 0.1 2.583
pair_coeff           10 10 lj/cut/coul/long 0.09993317 4.4

```

```

group          glucose type 2 1 5 6 3 4
bond_coeff     10 harmonic 1000.0 1.0
angle_coeff    8 harmonic 1000.0 109.47
group          spce type 7 8
fix            fShakeSPCE spce shake 0.0001 10 0 b 10 a 8
group          ions type 9 10
group          ionNa type 9 9
group          ionCl type 10 10
group          IG type 9 10 2 1 5 6 3 4

neigh_modify   delay 0 every 1 check yes

timestep       1

fix            fixnvt all nvt temp 300.0 300.0 500.0 tchain 1

compute        pe all pe
compute        ke all ke

compute        gyr glucose gyration
compute        Na ionNa msd
compute        Cl ionCl msd
compute        W spce msd com yes average no
compute        S glucose msd com yes average no
compute        pe4 all pressure NULL pair bond

#####compute velocity-velocity autocorrelation function#####
compute        2W spce vacf
fix            6a spce vector 1 c_2W[4]
variable       Wdiff equal dt*trap(f_6a)
compute        2Cat ionNa vacf
fix            6b ionNa vector 1 c_2Cat[4]
variable       Cdiff equal dt*trap(f_6b)

compute        2An ionCl vacf
fix            6c ionCl vector 1 c_2An[4]
variable       Adiff equal dt*trap(f_6c)

compute        2Glu glucose vacf
fix            6d glucose vector 1 c_2Glu[4]
variable       Gludiff equal dt*trap(f_6d)
#####

fix            5 all ave/time 1000 1 1000 c_pe c_ke c_Na[1] c_Na[2]
c_Na[3] c_Na[4] c_Cl[1] c_Cl[2] c_Cl[3] c_Cl[4] c_W[1] c_W[2] c_W[3] c_W[4]
c_S[1] c_S[2] c_S[3] c_S[4] c_gyr v_Wdiff v_Cdiff v_Adiff v_Gludiff file
msd_$N_$R.out
#fix          9 all ave/time 1000 1 1000 c_gyr[1] c_gyr[2] c_gyr[3]
c_gyr[4] c_gyr[5] c_gyr[6] file gyration_nvt_$N_$R.out
fix          9a all ave/time 100 1 100 c_pe4[1] c_pe4[2] c_pe4[3]
c_pe4[4] c_pe4[5] c_pe4[6] file vel_press_nvt_$N_$R.atm

#####
compute        dip all chunk/atom molecule
compute        dipole_spce all dipole/chunk dip mass

```

```

fix                dip all ave/time 1000 1 1000 c_dipole_spce[*] file
dipole_${N}_${R}.out mode vector

compute            5a all rdf 500 9 1*6 10 1*6 1*6 7*8 8 8 1*6 1*6 7 7 7 8
9 7 10 7
fix                5a all ave/time 1000 1 1000 c_5a[*] file rdf_${N}_${R}.out
mode vector

#compute           4a IG voronoi/atom neighbors yes
#dump              4a IG local 1000 glucose_neighbors_${N}_${R}.out index
c_4a[1] c_4a[2] c_4a[3]

#####
dump              w all custom 1000 dump_${N}_${R}.out id mol type x y z

dump              2 all dcd 1000 nvt_${N}_${R}.dcd

#dump_modify       1 element c c h h o o O H Na Cl
thermo            1000
thermo_style       custom step temp pe etotal press density vol

#restart           500000 nvt_${N}_${R}.restart

run               1000000

write_data        after_nvt_${N}_1.data

```