

На правах рукописи



**ШЕРМУХАМЕДОВ ШОКИРБЕК АБДУЛАЗИЗ УГЛИ**

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В  
СЛОЖНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СЛОЯХ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ  
ЭФФЕКТАМИ**

1.4.6. Электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань – 2024

Диссертационная работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор,  
**Назмутдинов Ренат Равильевич**

**Официальные оппоненты:** **Седов Игорь Алексеевич**, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, ведущий научный сотрудник;

**Будков Юрий Алексеевич**, доктор физико-математических наук, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, научно-исследовательский отдел 6 мультимасштабного моделирования молекулярных жидкостей и растворов, заведующий отделом

**Ведущая организация:** федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва

Защита состоится « 24 » декабря 2024 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=521035>

Автореферат разослан «\_\_\_» октября 2024 года.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.312.01, кандидат химических наук, доцент



Николаева Екатерина Валерьевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **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, 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.

Следует также отметить, что одна из тенденций современной электрохимии – изучение процессов переноса заряда в различных по сложности наноразмерных системах. Примером таких систем является перенос электрона с поверхности электрода через самоорганизующиеся органические монослои на редокс-активный молекулярный центр; наиболее часто используются алкан-тиолы, адсорбированные на поверхности золота. 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. 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. 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, 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). 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 исследования:**

- 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**

(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/ $\text{Fc}^{+0}$ /водный раствор и Au(111)/наночастицы золота/ $\text{Fc}^{+0}$ /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  $\text{Fe}^{3+/2+}$  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  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  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  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  и алкан-тиольного мостика;
- результаты расчётов электронных трансмиссионных коэффициентов для редокс-пары  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  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  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в водных растворах глюкозы в широком диапазоне вязкости по результатам моделирования методом молекулярной динамики.

#### **Степень достоверности результатов**

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 результатов**

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных научных, научно-практических конференциях и симпозиумах: 4th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design. From molecular to industrial level”, (5-6 сентября 2015 г., г. Казань); “International School-Seminar on Computer-Aided Molecular Design”, (18-20 май 2016, г. Казань); XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (11-15 апреля 2016 г., Москва); 1st International Conference of Young Scientists “Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science”, (15-18 сентября 2016 г., Суздаль); Third Kazan Summer School on Cheminformatics (KSSCI 2017) (5-7 Июля 2017 г. Казань); Third International Conference of Young Scientists “Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science”, (15-18 сентября 2018 г., Серпухов, Московская область); Third International School-Seminar “From Empirical to Predictive Chemistry” (E2PC2018) (5-7 апреля 2018 г. Казань); “Markovnikov Congress on Organic Chemistry” (21-28 Июня 2019, Москва-Казань).

#### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 11 статей и 6 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

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

**Работа выполнена** в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» на кафедре неорганической химии им. 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).

### **Структура и объем диссертации**

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.

### **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, включающего в себя основные результаты и выводы, списка литературы. Первая глава представляет собой обзор литературных данных по теме диссертации. Во второй главе изложена методика анализа выходных результатов. В третьей главе показаны результаты модельных расчетов по ключевым тематикам.

Во **введении** дано обоснование актуальности выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи научного исследования, представлена научная новизна и практическая значимость полученных данных, дана общая характеристика работы.

В **первой** главе представлен аналитический обзор имеющихся в литературе данных о механизме 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 электрохимического туннельного контакта. Приводятся и анализируются известные данные по химическим реакциям внутри нанопор; обсуждаются результаты исследования ионного транспорта в смешанных растворах сложного состава.

Во **второй** главе представлено описание методов и модельных подходов. Рассматриваются основные уравнения квантово-механической теории переноса электрона, теория функционала плотности, методы молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК), учет эффектов сольватации в рамках континуального подхода. Дается информация об используемых программных пакетах: Gaussian 09 (квантово-химические расчеты) и LAMMPS (МД и МК симуляции). 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, а также энергии реорганизации растворителя и работ сближения. Все эти величины в итоге используются для расчета ключевых вкладов в гетерогенную константу скорости внешнесферного переноса электрона в адиабатическом или смешанном режиме:

$$k(x, \eta) = v_{eff} \exp\left(-\frac{W_i(x, \eta)}{k_B T}\right) \int d\varepsilon \rho(\varepsilon) \kappa_e(x) \exp\left(-\frac{\Delta E a(x, \eta)}{k_B T}\right)$$

где,  $k(x)$  – константа скорости как функция от расстояния между поверхностью электрода и центром реагента  $x$ ,  $v_{eff}$  – эффективная частота растворителя,  $\eta$  – перенапряжение электрода,  $W_i(x)$  – энергия необходимая для подвода реагента к поверхности электрода,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура,  $\kappa_e(x)$  – электронный трансмиссионный коэффициент,  $\rho(\varepsilon)$  – плотность электронных состояний в электроде. Энергия активации  $\Delta E_a$  рассчитывается по формуле:

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

где  $\lambda$  – полная энергия реорганизации,  $\varepsilon$  – энергия электронов в металле (подразумевается, что уровень Ферми принят за ноль),  $W_f(x)$  – энергия необходимая для отвода продукта от поверхности электрода,  $F$  – число Фарадея.

Интегрируя функцию  $k(x)$  по расстоянию, можно получить наблюдаемую гетерогенную константу скорости  $k$ . Если реагент изначально фиксирован, то зависимость от расстояния не учитывается, вклады  $W_{i(f)} = 0$ , а  $\kappa_e(x)$  заменяется константой. В зависимости от типа задачи  $\rho(\varepsilon)$  играет либо важную роль, либо может быть вынесена за знак интеграла в качестве константы.

В **третьей** главе обсуждаются результаты модельных расчетов по шести ключевым системам.

#### БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ NiCu

Методом Монте-Карло исследованы закономерности строения поверхности биметаллических наночастиц NiCu с диаметром от 1 до 17.8 нм в интервале содержания Cu от 1 до 90 ат.%. Показана зависимость поверхностной сегрегации атомов меди от размера, состава и типа кристаллографической грани наночастиц. Самые крупные исследованные кубооктаэдрические наночастицы имели линейный размер 17.8 нм (с 162133 атомами, рис. 1). Значительный размер этих частиц близок к реальным медно-никелевым частицам средним размером 30 нм, которые были экспериментально изучены как катализаторы на углеродном носителе в реакции электрохимического окисления водорода в щелочной среде. Экспериментально установлено, что наибольшая каталитическая активность наблюдается при содержании  $x(\text{Cu}) = 5\%$ . Начальная поверхностная сегрегация меди происходит на вершинах и краях, затем распространяется на грани (см. рис. 2). Для биметаллических наночастиц такого размера сегрегация атомов проявляется с большей явностью на (100)-грани, чем на (111)-грани (см. рисунки 1, 2). При содержании  $x(\text{Cu}) = 4\%$  концентрации атомов Cu и Ni на поверхности становятся практически равными. В таблице 1 представлены доли различных активных центров на поверхности (111)-грани. Доля hollow-Ni<sub>3</sub> составляет около 35% при  $x(\text{Cu}) = 5\%$ , а доли участков Cu<sub>3</sub> и Cu<sub>2</sub>Ni составляют примерно 18% и 17% соответственно. Наиболее активный центр, hollow-Ni<sub>2</sub>Cu, достигает максимума при содержании  $x(\text{Cu}) = 5\%$ , в то время как доли других центров изменяются плавно.

Методом функционала плотности исследована лимитирующая стадия механизма Фольмера окисления водорода в щелочной среде ( $\text{H}_{\text{ads}} + \text{OH}_{\text{ads}} = \text{H}_2\text{O}$ ). Наименьший активационный барьер получен для структуры поверхности, соответствующей прогнозам, сделанным с помощью метода МК для содержания  $x(\text{Cu}) = 5\%$  (см. рис. 1-2). Показано, что в биметаллических структурах наблюдается плавное смещение плотности электронных состояний (DOS) к уровню Ферми по мере увеличения доли Ni в сплаве. В свою очередь, наличие пиков DOS в окрестности  $\varepsilon_F$  приводит к снижению энергетического барьера в реакции гетерогенного переноса электрона, протекающей в адиабатическом режиме ( $\text{OH}^- = \text{OH}_{\text{ads}} + e$ , первая стадия механизма Фольмера). 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 поверхности сплава. Таким образом, использование комбинированного подхода, объединяющего метод МК и квантово-химические расчеты, позволяет объяснить наблюдаемые в эксперименте эффекты электрокатализа.

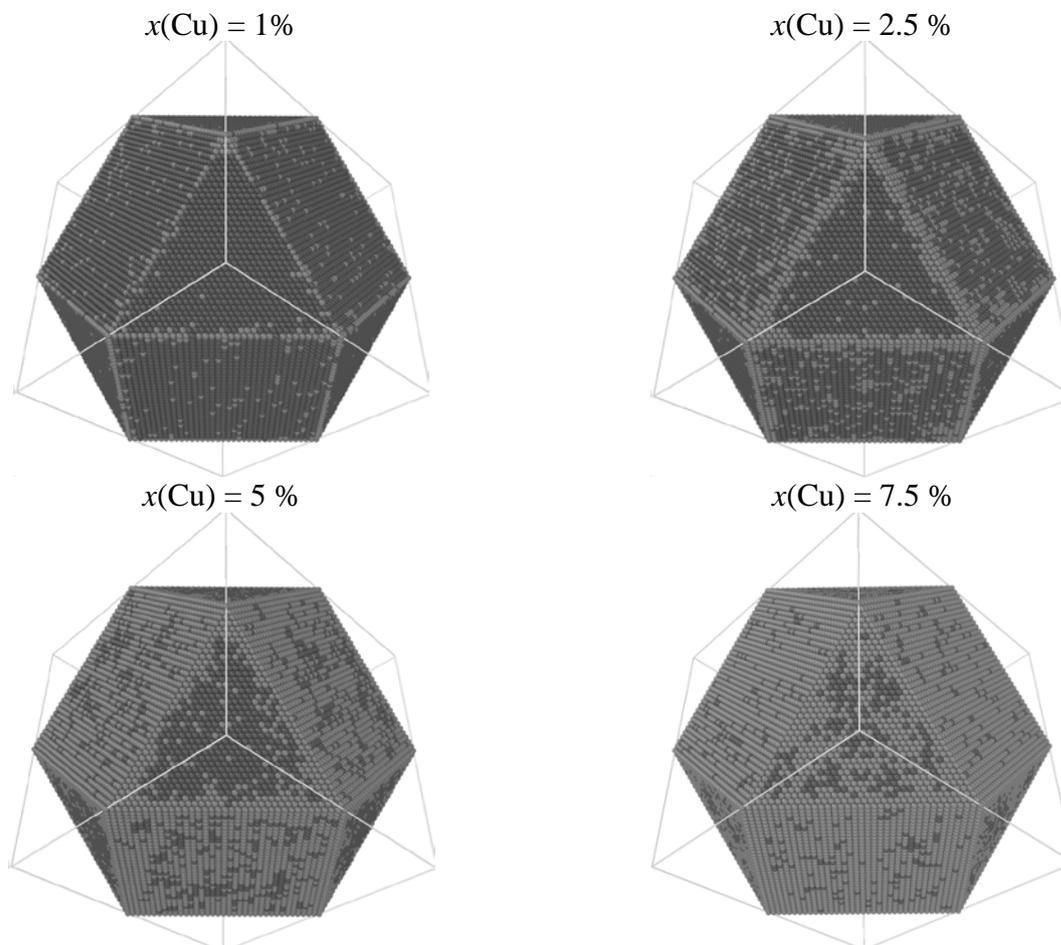


Рис. 1 – Кластеры NiCu, содержащие 162133 атомов с различным содержанием меди. Атомы Ni представлены темно-серым цветом, атомы Cu – светло-серым.

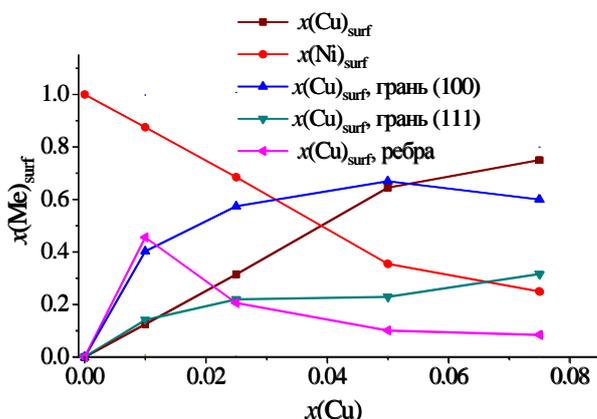


Рис. 2 – Поверхностная доля атомов Cu и Ni в различных активных центрах на поверхности наночастиц NiCu в зависимости от общего содержания Cu;  $x(\text{Me})_{\text{surf}} = n(\text{Me})_{\text{surf}}/n_{\text{surf}}$ , где  $n_{\text{surf}}$  — общее количество атомов на поверхности.

## КАТАЛИЗ ВНЕШНЕСФЕРНОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

С использованием квантово-механической теории и модельных расчетов методом функционала плотности исследованы особенности переноса электрона через межфазную границу золотой электрод/водный раствор с участием иммобилизованных наночастиц золота

и редокс-пары  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  (рис. 3). Модельные наночастицы описывались кластерами  $\text{Au}_n$  ( $n=13, 19, 43, 55, 79, 147$ ), построенными из «вырезанных» ГЦК-структур; двухслойный кластер  $\text{Au}_{54}$  имитировал грань (111) золотого электрода. В качестве активных центров наночастиц в реакции переноса электрона рассматривались две низкоиндексные грани, (111) и (100), а также вершины (vertex) и ребра (ridge).

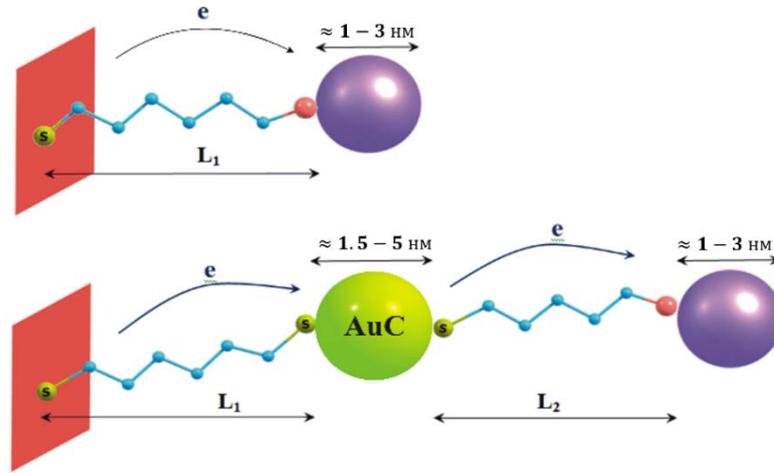


Рис. 3 – Схема одно- и двухстадийного переноса электрона с участием промежуточной (мостиковой) наночастицы (AuC).

С использованием рассчитанных плотностей электронных состояний (DOS) кластеров золота и в рамках теории гетерогенного неадиабатического переноса электрона построены зависимости токов от перенапряжения  $\eta$  для гипотетического реагента, см. рис. 4. Для простоты электронный трансмиссионный коэффициент принимался равным 1, а в качестве энергии реорганизации взято значение 1 эВ. Видно, что зависимости демонстрируют «транзисторный» эффект (наличие максимума тока при определенном значении  $\eta$ ), который слабеет с ростом размера кластера и полностью исчезает для плоского электрода. Такое поведение  $j(\eta)$  обусловлено целиком спецификой электронного строения кластеров Au (дискретным характером энергетического спектра и DOS).

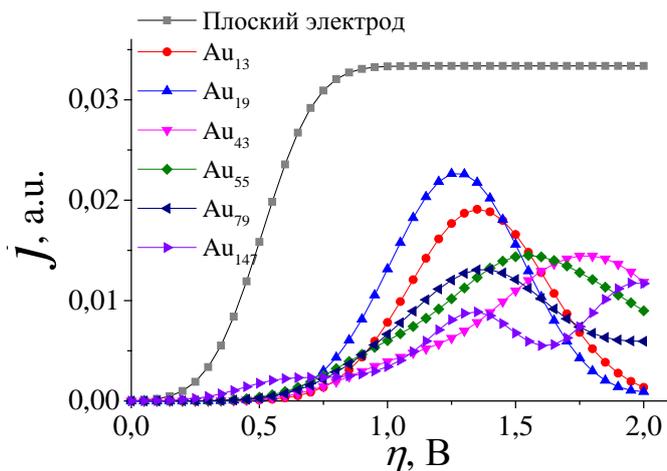


Рис. 4 – Зависимость ток (в атомной системе единиц) - перенапряжения и шести различными кластерами золота, а также для плоского электрода.

Было показано, что вероятность электронного переноса от поверхности электрода на наночастицы золота не является лимитирующим фактором (отчасти потому, что  $L_1 < L_2$ ). По этой причине ключевую роль играет электронный трансмиссионный

коэффициент  $\kappa_e$ , описывающий перенос электрона с наночастиц на акцепторные орбитали  $\text{Fc}^+$ . Рассчитаны значения  $\kappa_e$  в зависимости от расстояния  $x$  для двух различных ориентаций молекулы  $\text{Fc}^+$ . Рассматривался механизм прямого переноса электрона с кластера на  $\text{Fc}^+$ ; возможность процесса с участием алкантиольного мостика не учитывалась.

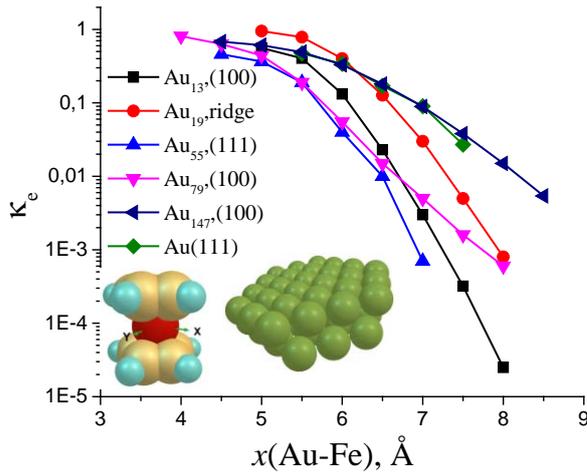


Рис. 5 – Электронный трансмиссионный коэффициент ( $\kappa_e$ ) в зависимости от расстояния Au-Fe, рассчитанный для переноса электрона между редокс-парой  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  и наиболее значимыми активными центрами на поверхности пяти кластеров золота разного размера. Для сравнения также приведена соответствующая зависимость для Au(111).

Полученные зависимости для всех исследованных наночастиц приведены на рис. 5. Как видно, грани наночастиц играют более существенную роль в электронном переносе, чем вершины и ребра. Природа катализа внешнесферного переноса электрона в исследуемой конфигурации реакционного слоя заключается в том, что наночастицы эффективно «приближают» поверхность электрода к реагенту, что приводит к росту константы скорости процесса:  $\exp(-\beta_2 L_2) \gg \exp(-\beta_2(L_1 + L_2 + d))$ , где  $d$  – диаметр наночастицы золота, см. рис. 3. Таким образом, при одном и том же расстоянии реагента от поверхности электрода скорость переноса электрона будет заметно выше при наличии прикреплённых наночастиц золота.

### ДВУХСТАДИЙНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА С УЧАСТИЕМ МОСТИКА ЧЕРЕЗ МЕЖФАЗНУЮ ГРАНИЦУ «Au(111)/МОНОСЛОЙ АЛКАНТИОЛОВ/ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ»

Мы смоделировали переноса электрона по мостиковому («суперобменному») механизму через межфазную границу Au(111)/монослой S-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>/[bmim][BF<sub>4</sub>] (где [bmim][BF<sub>4</sub>] – низкотемпературная ионная жидкость). В качестве реагента рассматривалась редокс-пара  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Выбор такой системы обусловлен ранее опубликованными данными по структуре алкантиольного монослоя и потенциалам средней силы (работам сближения) для  $\text{Fc}^+$  и  $\text{Fc}$  [1]. Эти результаты использовались в расчетах константы скорости процесса. Рассматривались три угловые ориентации молекулы S-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub> на поверхности Au(111), а также две ориентации молекулы ферроцена относительно металла: горизонтальная и вертикальная (рис. 6). При вычислении энергии реорганизации растворителя учитывался алкантиольный слой с пониженной диэлектрической проницаемостью. Предполагалось, что в качестве мостика выступает вся молекула S-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>, а не её фрагменты (S-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). Такое допущение справедливо для относительно коротких алкантиолов. Расчет электронного трансмиссионного коэффициента проводился в рамках квантово-механической теории по теории возмущений второго порядка. Матричные элементы, характеризующие орбитальное перекрытие «электрод-мостик» и «мостик-реагент» рассчитывались с учетом детального строения волновых функций, геометрии и зарядового распределения участников элементарного акта. Для алкантиольного мостика учитывались два спиновых состояния: синглетное (основное) и триплетное (возбуждённое), причём триплетное состояние характеризуется более делокализованной акцепторной орбиталью. Делокализованная акцепторная орбиталь в триплетном состоянии приводит к более высоким значениям трансмиссионного коэффициента, особенно для наименьшего угла наклона относительно нормали к поверхности.

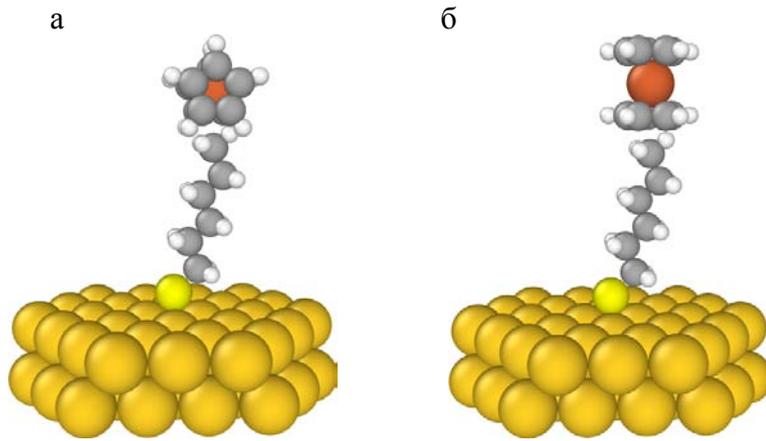


Рис. 6 – Горизонтальная (а) и вертикальная ориентация (б) молекулы  $\text{Fc}^+$  относительно поверхности  $\text{Au}(111)$  (показана молекула алкан-тиола с углом наклона 15 градусов относительно нормали к поверхности).

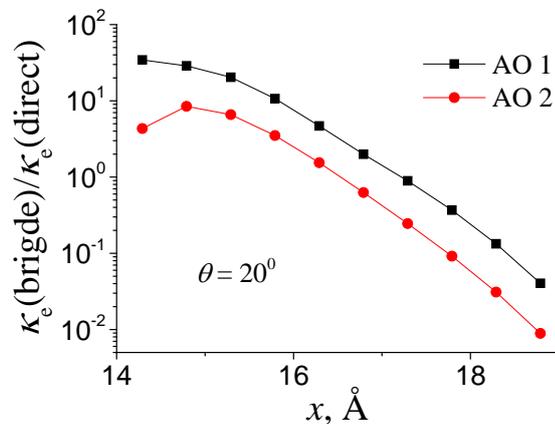
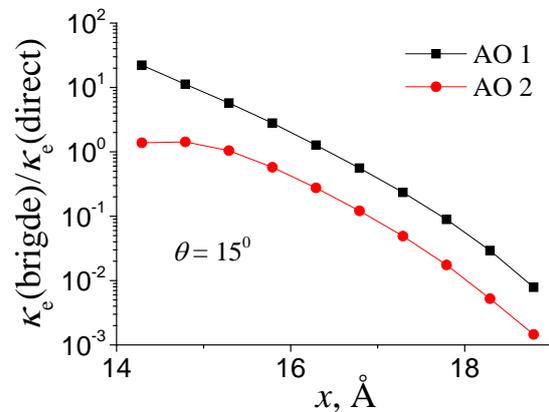
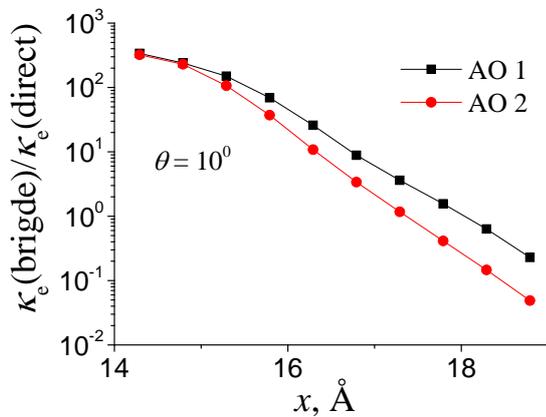


Рис. 7 – Отношение трансмиссионных коэффициентов для мостикового и прямого переноса электрона как функция от расстояния  $\text{Au-Fe}$  для вертикальной ориентации молекулы ферроцена, рассчитанное для двух акцепторных орбиталей  $\text{Fc}$  и различных углов наклона молекулы алкантиола относительно нормали к поверхности.

Как следует из полученных результатов, для всех ориентаций молекулы  $\text{S}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$  туннелирование электрона через мостик является более вероятным, чем прямой перенос. На рис. 7 показана конкуренция двух различных механизмов при наиболее благоприятных параметрах системы: вертикальной ориентации  $\text{Fc}^+$  и триплетного состояния молекулы алкантиола. Согласно нашим расчетам, максимальное значение константы скорости в области реакционного окна составляет  $1.5 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ , что неплохо согласуется с экспериментальным значением, полученным для аналогичной электрохимической системы ( $6.7 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ ) [2]. Экспериментальная оценка энергии активации исследуемой реакции (0.17 эВ), также находится в хорошем согласии с результатами наших расчетов (0.14 эВ).

Сделанные сопоставления указывают на неплохую количественную точность используемого подхода.

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

[2] 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 / D.E. Khoshtariya, T.D. Dolidze, R. Van Eldik // Chemistry A European Journal. – 2009. – V. 15. – № 21. – С. 5254–5262.

### ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ТУННЕЛЬНОГО КОНТАКТА С МОЛЕКУЛОЙ ВИОЛОГЕНА

В предыдущем случае мостиковая молекула служила виртуальным передаточным звеном в процессе переноса электрона. Этот раздел посвящён моделированию системы с редокс-активным «мостиком». Например, в туннельном контакте между золотым электродом и иглой сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), соединённых молекулой виологена ( $viol^{2+}$ ), могут протекать обратимые процессы: молекула виологена восстанавливается и окисляется. Геометрия молекулярного иона  $viol^{2+}$  приведена на рис. 8. Чтобы оценить статистическую вероятность различных конформаций молекулы, мы рассчитывали изменение полной энергии системы при варьировании угла  $\varphi$  (рис. 9).

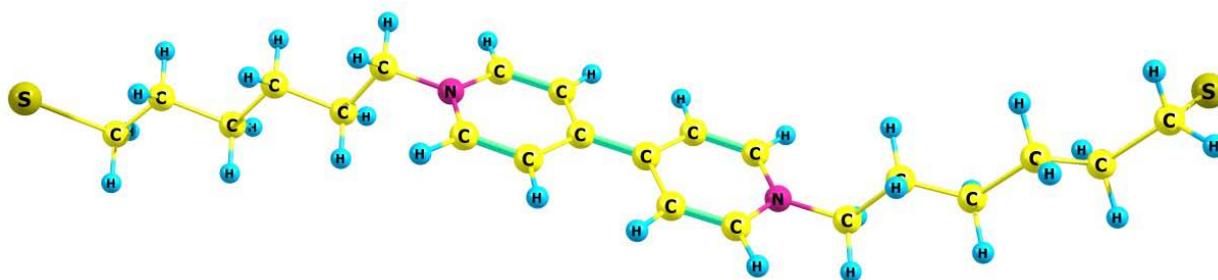


Рис. 8 – Оптимизированная геометрия молекулярного катион-радикала виологена (торсионный угол между пиридиновыми кольцами  $\varphi$  зафиксирован и равен 0).

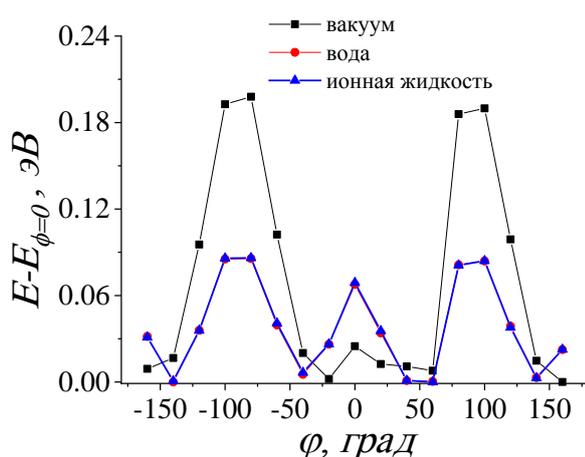


Рис. 9 – Разница в полной энергии молекулы  $viol^{2+}$  как функция от угла  $\varphi$ , рассчитанная в газовой фазе, воде и ионной жидкости.

Далее были рассчитаны электронные трансмиссионные коэффициенты, см. рис. 10. Усреднённое по всем углам  $\varphi$  значение  $\kappa_e$  равно 0.16, что позволяет делать вывод о переносе электрона такой системе на границе в адиабатического и неадиабатического режима.

Квантово-химические расчёты проводились как для газовой фазы (в вакууме), так и с учетом среды в рамках континуальной теории (PCM). Как следует из рис. 9, учет растворителя существенно влияет на значения энергетических разностей, сглаживает их

угловую зависимость, делая её менее резкой. РСМ 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 растворителя, можно сделать вывод, что наиболее вероятными (с точки зрения Больцмановского фактора) оказываются конформации, соответствующие углам  $60^\circ$  и  $-40^\circ$ .

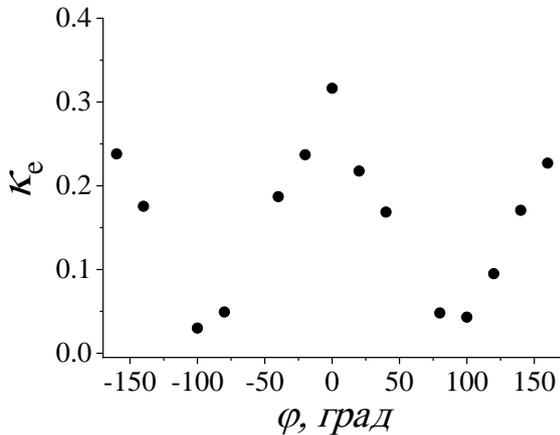


Рис. 10 – Трансмиссионный коэффициент переноса электрона с Au(111) на  $viol^{2+}$ , рассчитанный как функция от угла  $\varphi$ .

На следующем этапе методом молекулярной динамики рассчитывалась энергия реорганизации растворителя  $\lambda$  для процесса  $viol^{2+} + e = viol^+$ , протекающего в туннельном контакте в двух разных средах; вода и ионная жидкость.

В МД симуляциях заряд окисленной (+2) и восстановленной (+1) формы виологена был нейтрализован двумя или одним анионами  $B\Gamma^-$ . Энергия реорганизации растворителя рассчитывалась методом молекулярной динамики, т.е. строились поверхности свободной энергии процесса переноса электрона вдоль коллективной координаты полярной среды. 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 значение 1.2 – 1.3. С помощью квантово-химических расчётов мы также оценили и внутримолекулярную энергию реорганизации исследуемого процесса,  $\lambda_{in} \approx 0.11$  эВ.

Располагая полученными данными, можно рассчитать константу скорости ( $k$ ) двухстадийного переноса электрона в туннельном контакте как функцию от перенапряжения [3]:

$$k = \frac{\overrightarrow{k_1} \overrightarrow{k_2} - \overleftarrow{k_1} \overleftarrow{k_2}}{\overrightarrow{k_1} + \overrightarrow{k_2} + \overleftarrow{k_1} + \overleftarrow{k_2}}$$

где  $\overrightarrow{k_1}$  и  $\overrightarrow{k_2}$  – парциальные константы скорости, описывающие перенос электрона от поверхности металла к молекуле (восстановление) и от молекулы к игле туннельного микроскопа (окисление), соответственно, т.е. прямой перенос электрона. В свою очередь,  $\overleftarrow{k_1}$  и  $\overleftarrow{k_2}$  описывают обратный перенос электрона: от молекулы к металлу (окисление) и от реагента (иглы СТМ) к молекуле (восстановление), соответственно.

Парциальные константы скорости зависят от полной энергии реорганизации, перенапряжения, потенциала смещения, трансмиссионного коэффициента  $K_e$ , и параметров  $\zeta$  и  $\xi$ . Физический смысл  $\zeta$  и  $\xi$  – доли потенциала смещения и скачка потенциала в двойном электрическом слое на границе металл/раствор, приходящихся на центр мостиковой молекулы. Необходимые для расчётов кинетические параметры приведены в табл. 1.

Результирующие токи ( $j = ek$ ) показаны на рис. 11. Полученные кривые воспроизводят качественное поведение экспериментальных зависимостей для водных

растворов и ионной жидкости. «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  $\eta$  лимитировать двухстадийный процесс.

Таблица 1 – Параметры, использованные для расчета константы скорости двухстадийного процесса  $viol^{2+} + e = viol^+ = viol^{2+} + e$  в туннельном контакте (величины  $L$  и  $L_D$  необходимы для оценки  $\zeta$  и  $\xi$ ).

растворитель	полная энергия реорганизации $\lambda + \lambda_{in}$ (эВ)	потенциал смещения $\phi_{bias}$ (В)	Дебаевская длина экранирования $L_D$ , нм ( $C = 0.01M$ ) <sup>#</sup>	ширина туннельного контакта $L$ (нм)	трансмиссионный коэффициент $\kappa_e$
вода	0.22	0.6	3.05	2.4	0.16
ионная жидкость	0.55	0.2	3.05	2.4	0.16

<sup>#</sup>концентрация фонового электролита.

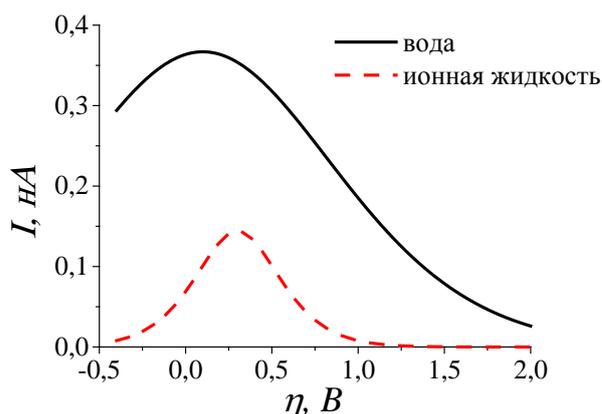


Рис. 11 – Зависимости тока от перенапряжения в туннельном контакте с виологеном для двух разных растворителей, рассчитанные с параметрами, приведенными в таблице 1.

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

### МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕДОКС-ПРОЦЕССА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ВНУТРИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В этой части работы приводятся результаты по моделированию гетерогенного переноса электрона в водном растворе с редокс-парой  $Fe^{3+/2+}$  внутри проводящих одностенных углеродных нанотрубок (УНТ) различного размера, которые моделируют ультратонкие поры.

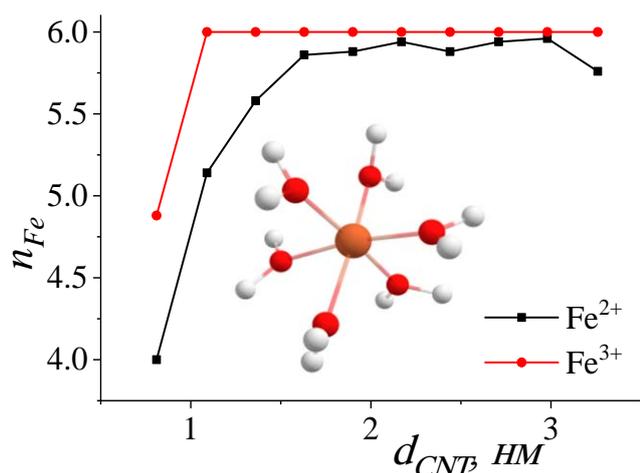


Рис. 12 – Зависимость координационного числа гидратированных ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  от диаметра нанотрубки.

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  $d_{CNT} < 1$  нм ближайшую гидратную оболочку иона формируют 5 молекул, а при больших значениях диаметра – 6 молекул воды (см. рис. 12).

Яркие и систематические эффекты наблюдаются для энергии реорганизации растворителя (рис. 13) – одного из ключевых кинетических параметров. Так же, как и в предыдущем разделе, эта величина рассчитывалась методом молекулярной динамики (строились поверхности свободной энергии процесса переноса электрона вдоль коллективной координаты растворителя). Для простоты в дальнейших расчётах использовались усреднённые значения, т.е. полученные по формуле  $\bar{\lambda} = 4\Delta E_a$  (где  $\Delta E_a$  – активационный барьер при нулевом перенапряжении), т.е. эффектом асимметрии пренебрегали. Отметим, что эта величина учитывает реорганизацию как внутренней, так и внешней сферы  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ . Как видно, с уменьшением диаметра нанотрубок  $\bar{\lambda}$  (а, следовательно, и  $\Delta E_a$ ) существенно уменьшается (рис.13 а). С увеличением диаметра УНТ энергия реорганизации стремится к объёмному значению в неплохом согласии с экспериментом (60 ккал/моль). По мере приближения  $Fe^{3+}$  от оси нанотрубки к её стенке величина  $\bar{\lambda}$  также уменьшается (рис. 13 б). Такие наблюдения можно объяснить спецификой гидратных оболочек ионов в условиях наноконфайнмента, частичной дегидратацией ионов вблизи стенки трубки, а также влиянием заряда изображения (данный вклад рассчитывался с учетом специфики проводящей цилиндрической трубки).

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. 14) 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).

Электронный трансмиссионный коэффициент в зависимости от расстояния вычислялся в рамках молекулярной модели графена, т.е. в пренебрежении эффектами кривизны поверхности нанотрубок. Как показали результаты расчётов (рис.15) с использованием оценок всех ключевых вкладов в константу скорости  $k$ , величина  $k$  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  $k$ , позволяет сделать вывод, что ключевой причиной наблюдаемого эффекта ускорения гетерогенного переноса электрона внутри УНТ является значительное уменьшение энергии реорганизации растворителя.

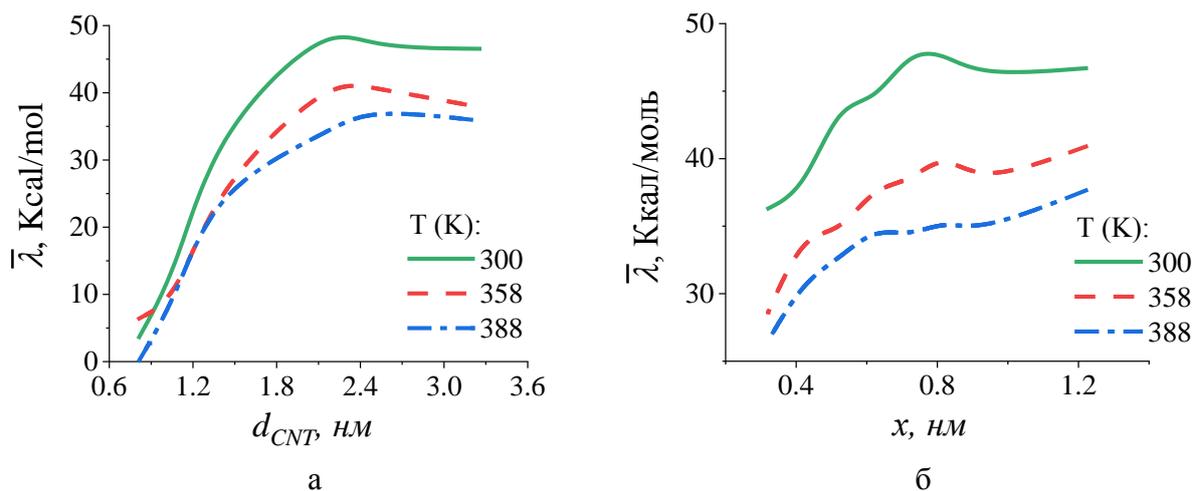


Рис. 13 – Усреднённая энергия реорганизации  $\bar{\lambda}$  растворителя для процесса  $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$  в углеродных нанотрубках, рассчитанная при трёх разных температурах как функция от диаметра нанотрубки (а) и в зависимости от расстояния от оси до стенки в трубке с диаметром 2.44 нм (б).

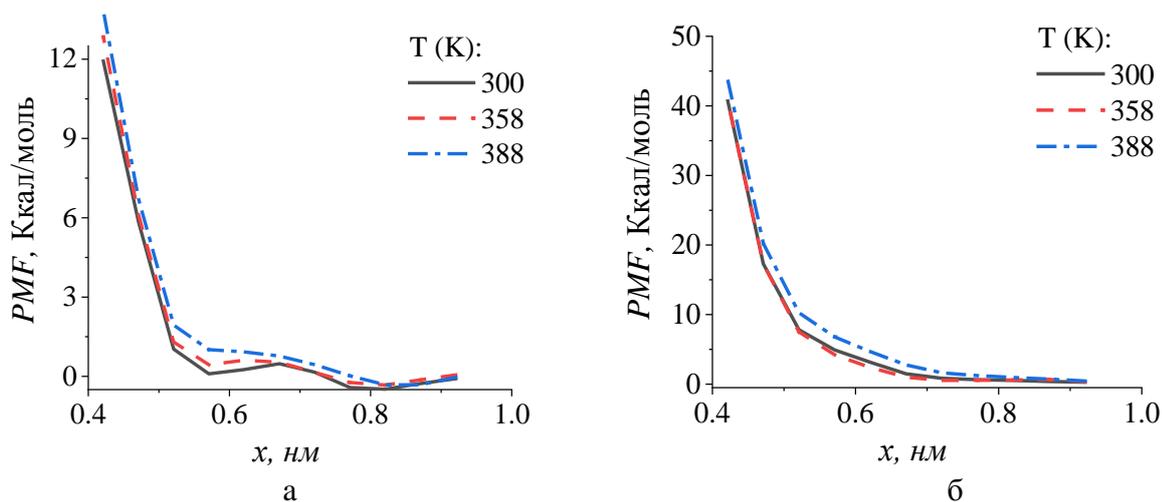


Рис.14 – Потенциалы средней силы ионов Fe, рассчитанные для трубки с диаметром 2.44 нм.

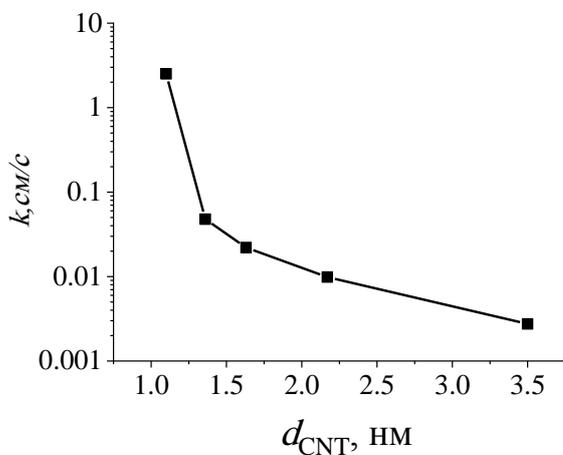


Рис. 15 – Зависимость константы скорости гетерогенного процесса переноса электрона при восстановлении  $Fe^{3+}$ , рассчитанная при  $T=300K$  как функция от диаметра УНТ.

Как видно из рис. 13, влияние температуры на энергию реорганизации довольно значительно. Для трубок с большими значениями  $d_{CNT}$  с ростом температуры величина  $\bar{\lambda}$  уменьшается на  $\sim 12$  ккал/моль. Однако с уменьшением диаметра трубок эффект ослабевает.

В частности, при  $d_{CNT} = 0.81$  нм энергия реорганизации уменьшается на  $\sim 5$  ккал/моль в том же интервале температур. Обнаруженную температурную зависимость  $\bar{\lambda}$  нельзя объяснить «раздуванием» сольватных оболочек  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ , поскольку данный эффект выражен крайне слабо. Как показали дополнительные расчеты Фурье-образов автокорреляционных функций скорости молекул воды, с ростом температуры уменьшается эффективная константа жёсткости коллективного осциллятора, описывающего растворитель. Именно это наблюдение позволяет качественно интерпретировать температурную зависимость  $\bar{\lambda}$ .

### ЭФФЕКТ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ АНИОНОВ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОРАХ

В предыдущем разделе подразумевались незаряженные стенки нанотрубок. Между тем, моделирование влияния заряда стенки цилиндрической поры и возникающего при этом влияния двойного электрического слоя (ДЭС) на скорость электрохимических реакций в таких системах является важной задачей. В этой части работы были оценены зависимости константы скорости восстановления гексаферроцианид-аниона (одного из объектов фрумкинской школы) от перенапряжения внутри заряженных цилиндрических нанотрубок на основе численного решения краевой задачи уравнения Пуассона-Больцмана. Исследование проводилось для трубок с радиусом от 1.5 до 100 нм, при концентрациях фонового электролита 0.001, 0.01, 0.1 М и двух температурах: 298К и 358К. В расчётах также использовалась квантово-механическая теория переноса электрона в неадиабатическом режиме.

Полученные вольтамперные зависимости для трубок и плоского электрода сравнивались между собой - для иллюстрации взаимосвязи эффектов конфинмента и двойного электрического слоя при протекании электрохимических редокс-процессов. При концентрации 0.1 М и радиусе 1.5 нм константа скорости реакции ( $k$ ) внутри поры превышает значения для плоского электрода на 10-60%, однако при радиусе  $\geq 2$  нм происходит инверсия (рис. 16). Эти результаты объясняются малым размером диффузного "хвоста" ДЭС в порах с радиусом 1.5 нм и эффектом перекрывания диффузных слоёв при радиусе  $\geq 2$  нм. Спад кривых  $k(\eta)$  обусловлен конкуренцией вкладов от перенапряжения электрода (увеличение аррениусовского фактора) и от работы сближения, т.н. энергии отталкивания аниона от отрицательно заряженной стенки (уменьшение больцмановского фактора).

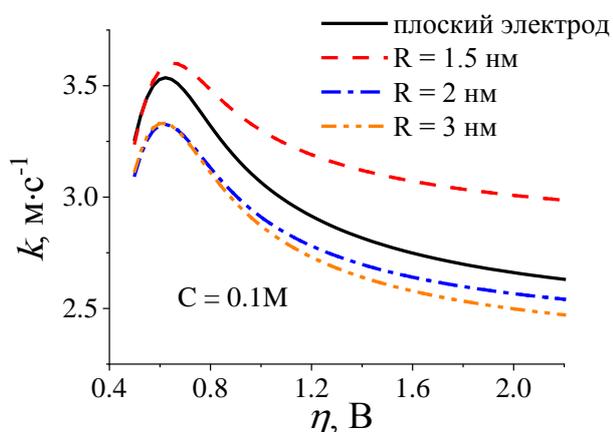


Рис. 16 – Зависимости гетерогенной константы скорости переноса электрона в реакции восстановления  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  на плоском электроде и внутри проводящей цилиндрической поры от перенапряжения. Концентрация фонового электролита – 0.1М.

С уменьшением концентрации фонового электролита до 0.01 М влияние двойного электрического слоя (ДЭС) становится более заметным, и максимум в области небольших перенапряжений практически исчезает. В частности, при радиусе поры  $R_{tube} = 2$  нм (рис.17) значения  $k$  превышают аналогичные значения для плоского электрода в 4 раза (из-за меньшего вклада диффузной части в полный скачок потенциала ДЭС в поре). С ростом

радиуса поры разница между зависимостями  $k(\eta)$  для плоского электрода и пор при  $C = 0.01\text{M}$  уменьшается и практически исчезает при  $R_{\text{tube}} > 4\text{ нм}$ . Наиболее заметное влияние ДЭС на скорость процесса наблюдается в наиболее разбавленных растворах фона, при концентрации  $0.001\text{ M}$ . В этом случае при радиусе поры  $R_{\text{tube}} = 4\text{ нм}$  значения  $k$  от перенапряжения почти на порядок больше по сравнению с плоским электродом, однако эффект полностью исчезает при  $R_{\text{tube}} > 13\text{ нм}$ .

Наконец, обнаружено, что для цилиндрических пор влияние температуры (в диапазоне от  $298\text{K}$  до  $358\text{K}$ ) на константу скорости проявляется несколько сильнее, чем в случае плоского электрода (рис. 17). 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.

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 фоновое электролита. Причиной данного эффекта является разница в строении диффузной части ДЭС для этих систем.

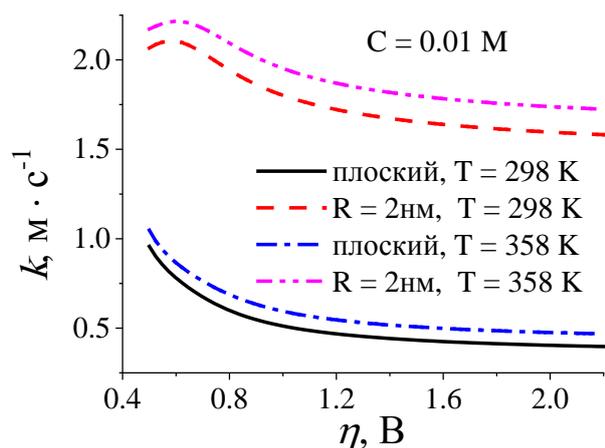


Рис. 17 – Зависимости гетерогенной константы скорости переноса электрона в реакции восстановления  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  на плоском электроде и внутри проводящей цилиндрической поры с радиусом  $2\text{ нм}$  от перенапряжения, при концентрации электролита  $0.01\text{ M}$  для двух разных температур.

## ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В СИЛЬНО ГЕТЕРОГЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГЛЮКОЗЫ

Последний раздел посвящён результатам моделирования методом молекулярной динамики растворов  $\text{NaCl}/\alpha$ -глюкоза/вода в широком диапазоне концентраций глюкозы. В отличие от предыдущих разделов здесь обсуждается транспорт ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в смешанном растворителе со сложной структурой. На основе полученных данных, даётся интерпретация экспериментальных результатов [4]. Методом молекулярной динамики рассчитывались: плотность, молярные концентрации исследуемых систем, коэффициенты диффузии веществ и значения предельной электропроводности растворов. Значения коэффициентов диффузии и значения предельной электропроводности для ионов в водном растворе хорошо согласуются с имеющимися справочными данными.

Как было экспериментально показано ранее в работе [4], электропроводность в исследуемых средах заметно отклоняется от линейного закона Стокса-Эйнштейна ( $D = k_B T / 6\pi\eta r$ , где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\eta$  – вязкость раствора,  $r$  – эффективный («стоксовский») радиус частицы). Результаты наших расчётов подтверждают этот вывод. На рис. 18 представлена информация о диффузионной подвижности ионов и молекул воды в

зависимости от обратной вязкости среды. Видно, что в области высокой концентрации глюкозы заметное отклонение от закона Стокса-Эйнштейна наблюдается как для молекул воды, так и ионов. Для выяснения причин этого эффекта необходима микроскопическая информация о структуре и динамике раствора. 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.18). 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 «исключённому» объёму можно отнести все связанные (ассоциированные) молекулы глюкозы. Свободные молекулы глюкозы и воды остаются в «неисключённом объёме», влияя на эффективную вязкость в этих областях.

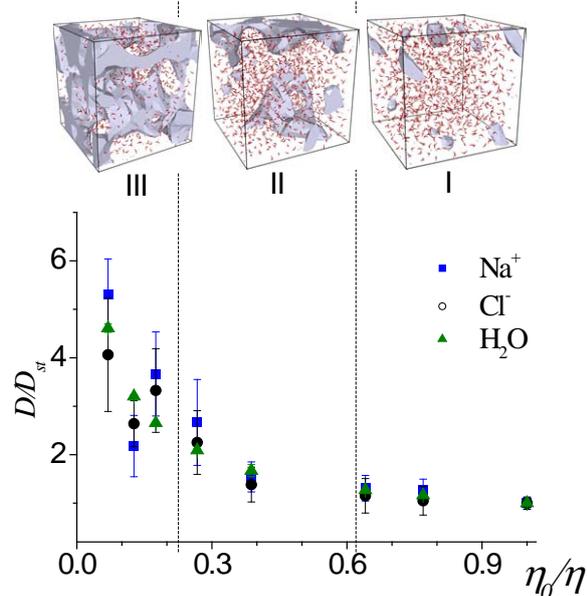


Рис. 18 – Рассчитанные коэффициенты диффузии для молекул воды и ионов, построенные в зависимости от обратной макроскопической вязкости раствора  $\eta$ .  $D_{st}$  обозначает коэффициент диффузии, рассчитанный по уравнению Стокса-Эйнштейна;  $\eta_0$  - вязкость воды. Сверху показаны структуры систем 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.

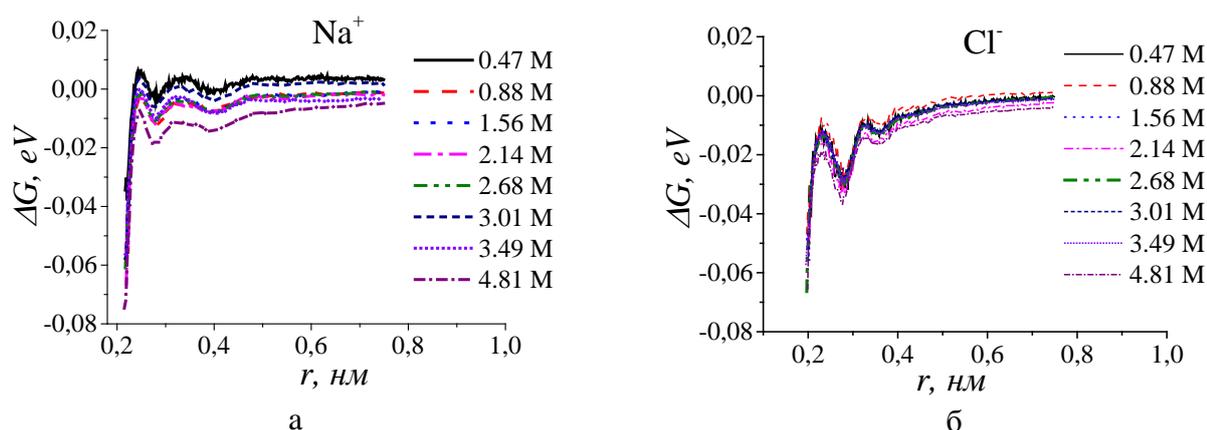


Рис. 19 – Профили свободной энергии Гиббса между натрий-глюкозой (а), хлоридом-глюкозой (б) для растворов с концентрацией глюкозы от 0 до 4.82 М.

На рис. 19, показаны профили свободной энергии Гиббса комплексов ион-глюкоза. Как видно из графиков энергия Гиббса связывания иона с глюкозой примерно одинакова для  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ , лежит в пределах от  $-0.06$  до  $-0.04$  эВ и слабо зависит от концентрации глюкозы. Энергетический профиль имеет небольшой барьер. Результаты данного исследования указывают на важную роль микрогетерогенности раствора в процессах диффузии, особенно при высоких концентрациях глюкозы. Микрогетерогенность формирует специфические

структурные области, где наблюдаются отклонения от соотношения Стокса-Эйнштейна. Результаты моделирования методом молекулярной динамики позволяют глубже понять поведение ионов и молекул воды на основе информации о структурных особенностях сольватных оболочек и динамических характеристиках системы. Особенности диффузии молекул воды и ионов в растворах глюкозы также связаны с увеличением времени жизни водородных связей с ростом вязкости раствора. Эти выводы имеют ключевое значение для понимания поведения растворов глюкозы и их воздействия на диффузионные процессы в системах с участием воды и ионов.

[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. – V. 526 – Id. 110440.

### 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  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ . 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  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  (переноса первого электрона) в проводящих углеродных нанотрубках с уменьшением их диаметра. Природа данного эффекта связана с уменьшением энергии реорганизации растворителя  $\lambda$  (снижением активационного барьера). Показано, что рост температуры также понижает величину  $\lambda$  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.

#### **Основное содержание диссертации изложено в публикациях**

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. Salmazo, D. On the feasibility of bifunctional hydrogen oxidation on Ni and NiCu surfaces / D. Salmazo, M.F. Juarez, A.G. Oshchepkov, O.V. Cherstiouk, A. Bonnefont, S.A. Shermukhamedov, R.R. Nazmutdinov, W. Schmickler, E.R. Savinova // *Electrochimica Acta*. – 2019. – V. 305. – P. 452-458. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.03.030 // *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. 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.R. Understanding molecular and electrochemical charge transfer: theory and computations / R.R. Nazmutdinov, S.A. Shermukhamedov, T.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 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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»*, Черноголовка. – 2019 (17-19 июня). – С. 120.