

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Přírodovědecká fakulta

**Teorie nekoherentních nábojových přenosů
a její využití pro popis elektronového
transportu**

Bakalářská práce

Lukáš Hronek

Školitel: RNDr. Zdeněk Futera, PhD.

České Budějovice 2023

Hronek, L., 2023: Teorie nekoherentních nábojových přenosů a její využití pro popis elektronového transportu. [Theory of the Incoherent Charge Transfer and its Application to Description of the Electron Transport. Bc. Thesis, in Czech.] – 57 p., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

Abstract

This bachelor thesis is focused on the Marcus theory of electron transfer and its use for the simulation of electron flows in different systems and materials. An overview of the original articles is followed by an alternative, new derivation of this theory using the electrostatic potentials instead of traditional formulation in fields. Furthermore, examples of systems where the theory is applied are given, and typical parameter values of this model and their dependence are discussed. The theory is applied to the numerical solution of the kinetic equations of current flows, and we discuss the dependence of the current on various parameters. Applications of numerical simulations to proteins and semiconductors are shown.

Prohlašuji, že jsem autorem této kvalifikační práce a že jsem ji vypracoval pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu použitých zdrojů.

V Českých Budějovicích dne 12. dubna 2023

Lukáš Hronek

Poděkování

Chtěl bych poděkovat RNDr. Zdeňku Futerovi, PhD. za odborné vedení a mnoho věnovaného času. Můj vděk také patří mým rodičům a bratrovi.

Obsah

1	Úvod	1
2	Marcusova teorie přenosu náboje	3
2.1	Průběh elektronového přenosu	3
2.2	Marcusův model	4
2.3	Teorie dielektrika	5
2.3.1	Teorie dielektrika formulovaná pomocí polí a polarizací	5
2.3.2	Teorie dielektrika formulovaná pomocí potenciálů	6
2.4	Nerovnovážná teorie dielektrika	10
2.5	Volná energie dielektrika	10
2.5.1	Energie volných nábojů	10
2.5.2	Energie potřebná k polarizaci dielektrika	11
2.5.3	Energie interakce dielektrika s potenciálem	11
2.5.4	Volná energie dielektrika v rovnováze	11
2.5.5	Volná energie dielektrika v nerovnováze	12
2.6	Variace volné energie	12
2.7	Podmínka ET	13
2.8	Určení zdánlivého náboje	14
2.9	Vyjádření ve vakuovém hustotách a potenciálech	15
2.9.1	Volná energie nerovnovážného systému jako součet energií rovnovážných systémů	15
2.9.2	F^* pomocí volných nábojů	17
2.9.3	Podmínka ET pomocí volných nábojů	18
2.10	Určení Lagrangeova multiplikátoru m	18
2.11	Reorganizační energie pro dvě koule	18
2.12	Reorganizační energie vnitřní slupky	19
2.13	Rychlostní konstanta	20
2.14	Reakční koordináta	21
2.14.1	Mikroskopická definice koordináty	21
2.14.2	Koordináta pomocí zdánlivého náboje	21
2.14.3	Koordináta pomocí polarizace	23
2.14.4	Energy-gap koordináta	24
2.15	Experimentální ověření – inverzní jev	24
3	Počítačové simulace	27
3.1	Závislosti parametrů	27
3.2	Elektrochemie a definice potenciálů	31
3.3	Ovlivňování potenciálů napětím	31
3.4	Skok mezi redoxními místy	32
3.5	Chidseyho integrál	32

3.5.1	Skok na elektrodu	33
3.5.2	Skok z elektrody	34
3.6	Reorganizační energie pro přeskok na rozhraní	34
3.7	Proud redoxními místy mezi elektrodami	36
3.7.1	Obecný systém redoxních míst mezi elektrodami	36
3.7.2	Lineární řetízek redoxních míst mezi elektrodami	37
3.8	Algoritmus programu	38
3.9	Optimalizace závislosti proudu na teplotě	38
3.10	Aplikace na reálné systémy	41
3.10.1	Proteiny	41
3.10.2	Polovodiče	41
3.11	Přechod ke koherentnímu mechanismu	46
4	Závěr	47
	Dodatek A Integrál energie pomocí polí	49
	Dodatek B Zajímavosti teorie dielektrika	51
B.1	Pole indukované v dielektriku	51
B.2	Energie dielektrika pomocí vakuových polí	51

Přehled značení

symbol	význam
Konstanty	
e	elementární náboj
ε_0	permitivita vakua
$\varepsilon_s, \varepsilon_{rs}$	statická permitivita a relativní statická permitivita
$\varepsilon_{opt}, \varepsilon_{r,opt}$	optická permitivita a relativní optická permitivita
α_u	hustota atomové a orientační polarizibility
α_e	hustota elektronové polarizibility
α	celková hustota polarizibility, $\alpha = \alpha_u + \alpha_e$
χ_p	susceptibilita $\alpha = \varepsilon_0 \chi_p$
k_e	$k_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$
k_B	Boltzmanova konstanta
Vzdálenosti	
$\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}''$	polohové vektory
R	vzdálenost nábojů
a, a_1, a_2	poloměr koule
dV, dV'	objemové elementy
$d\mathbf{S}, dS$	plošné elementy
r_{Li}	vzdálenost místa od levé elektrody
r_{LR}	vzdálenost elektrod
Elektrostatika	
ρ	celková hustota náboje
φ	celkový potenciál
e_1, e_2	náboje koulí
Δe	změna náboje
\mathbf{E}_c	vakuové pole nábojů
\mathbf{E}_i	pole indukované v dielektriku
\mathbf{E}	celkové pole v dielektriku
$\boldsymbol{\mu}$	dipólový moment
\mathbf{P}	polarizace
\mathbf{D}	elektrická indukce $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$, pro lineární dielektrikum $\mathbf{D} = \varepsilon_s \mathbf{E}$

symbol	význam
Energie	
F	volná energie s nulovou hladinou na vakuové stavu soustavy
G	volná energie s nulovou hladinou ve standardním stavu
W_{iso}	vlastní energie náboje, práce pro nabití náboje
F^*, F	volná energie stavu X^* a X
ΔG^*	aktivační energie, bariéra: energie potřebná pro započítání reakce
ΔG°	standardní volná energie: určuje změnu energie <i>rovnovážných stavů</i> produktů a reaktantů
F_R^{rovn}	volná energie reaktantů ve standardním stavu
F_P^{rovn}	volná energie produktů ve standardním stavu
Koordináta	
γ, x, y	reakční koordináta: proměnná popisující postup elektronového transportu
$G_R(x)$	volná energie reaktantů při koordinátě x
$G_P(x)$	volná energie produktů při koordinátě x
Rychlostní konstanty	
v	rychlost reakce: počet úspěšných srážek za čas, $v = \frac{1}{\nu} \frac{dc}{dt}$, kde ν je stechiometrický koeficient a c koncentrace látky
k_{ET}	rychlostní konstanta: poměr úspěšných srážek za čas k počtu částic, pravděpodobnost reakce za čas, $k = v / \prod_i c_i^{\nu_i}$
M	index elektrody M : $M = L$ pro levou a $M = R$ pro pravou
k_{ji}, k_{ij}	rychlostní konstanta přeskoku z i na j a opačně
k_{iM}, k_{Mi}	rychlostní konstanta skoku z elektrody a na elektrodu M
Parametry teorie	
$\lambda_{\text{outer}}, \lambda$	reorganizační energie vnější slupky
λ_{inner}	reorganizační energie vnitřní slupky
λ_c	celková reorganizační energie: energie potřebná čistě k přenosu náboje při konstantní polarizaci, $\lambda = \lambda_{\text{inner}} + \lambda_{\text{outer}}$
$\lambda_{ji}, \lambda_{ij}$	reorganizační energie přeskoku z i na j a opačně
$\lambda_{iM}, \lambda_{Mi}$	reorganizační energie skoku z elektrody a na elektrodu M
$\sqrt{\langle H'_{kp} ^2 \rangle_k}$	elektronový coupling, střední hodnota kvadrátu nediagonálního prvku poruchy $H'_{kp} = \langle k \hat{H}' p \rangle$ středovaná přes všechny konečné stavy $ k\rangle$ se stejnou energií E_k
Proud redoxními místy	
V	napětí
ϵ_i^0	standardní redoxní potenciál místa i
ϵ_i	redoxní potenciál místa i ovlivněný napětím
μ_0	Fermiho potenciál
μ_M	Fermiho potenciál elektrody M
α_L, α_R	faktory asymetrie napětí na elektrodách
Γ	coupling na rozhraní $\Gamma = 2\pi \langle H'_{iM} ^2 \rangle_i \rho$
P_i	populace i -tého místa, $P_i \in \langle 0,1 \rangle$
J_{ji}, J_{ij}	tok elektronů z místa i na místo j a opačně
J	ustálený tok
eJ	ustálený proud

1 Úvod

Tato bakalářská práce je zaměřena na semiklasickou teorii nekoherentního přenosu náboje – Marcusovu teorii přenosu elektronu. Text je rozdělen na dvě části: teoretickou s rešerší původních článků [1, 2] a simulační.

Elektronový přenos (ET) je klíčovým faktorem v mnoha biologických a chemických reakcích a používá se v mnoha materiálových aplikacích.

V chemii se reakce doprovázené přenosem náboje nazývají redoxní reakce. Tyto děje jsou základní chemické reakce, které stojí za mnohými biologickými procesy jako fotosyntéza, buněčné dýchání, energetické procesy v organismech obsahující ATP nebo enzymatické reakce. Navíc redoxní reakce způsobují nepříznivé jevy jako korozi kovů.

Elektronový přenos je zajímavým jevem, který se vyskytuje ve velké škále materiálů, od vodičů a polovodičů až po elektronické součástky a solární články. Například v polovodičových materiálech se elektronový přenos podílí na jejich elektrické vodivosti, což je důležité pro výrobu elektronických součástek, jako jsou tranzistory, diody a čipy.

Existují dva základní mechanismy elektronového transportu podle toho, zdali se zachovává nebo nezachovává fáze vlnové funkce: koherentní a nekoherentní přenos [3]. Koherentní transport vychází z kvantové mechaniky a uplatňuje se, když elektron není dostatečně lokalizován [3, 4]. Tím se ale dále zabývat nebudeme. Nekoherentní transport je jednodušší a uvažuje diskrétní přeskoky elektronů mezi donorem a akceptorem. V literatuře je uvažováno, že se tyto mechanismy výrazně liší teplotní závislostí [5–7] – nekoherentní transport silně závisí na teplotě, naproti tomu koherentní transport je téměř teplotně nezávislý [8]. Jak ale bude ukázáno v části 3.9 toto rozlišení nemusí být jednoznačné.

S prvotní teorií elektronového transportu zformuloval Libby [9], který použil Franckův–Condonův princip. Na něj navázal Marcus, který v roce 1956 publikoval teorii nekoherentního transportu vycházející z klasické teorie dielektrika a Franck-Condonova principu [1, 2, 10–12]. Touto teorií se zabývá tato práce a zobecňuje její výsledky. Na rozdíl od původních článků [1, 2], které využívají polí a polarizací, v této práci provádím výpočty v potenciálech, což má mnohé výhody (viz dále).

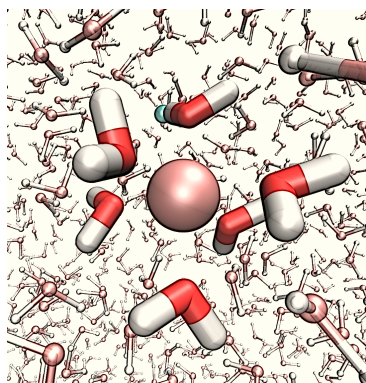
Od té doby byla Marcusova teorie aplikována na různé systémy (viz obrázek 1.1) od anorganických iontů (např. železo a ruthenium, obr. 1.1a, část 3.1) a menších organických molekul (jako quinony, obr. 1.1b, část 3.1), přes redoxní bílkoviny (např. azurin, STC, MtrF a MtrC, obr. 1.1c, část 3.10.1), až po polovodiče (např. MgO v obr. 1.1d, část 3.10.2).

Chidsey teorii později rozšířil tak, aby byla aplikovatelná na heterogenní rozhraní mezi vodivými elektrodami a redoxními stavy v solventu [13]. Hush přidal klasickou aproximaci příspěvku k reorganizační energii od polarizace vlastní částice [14]. Warshel roku 1982 interpretoval koordinátu přenosu elektronu jako rozdíl interakční energie produktů a reaktantů při stejné konfiguraci dielektrika [15, 16].

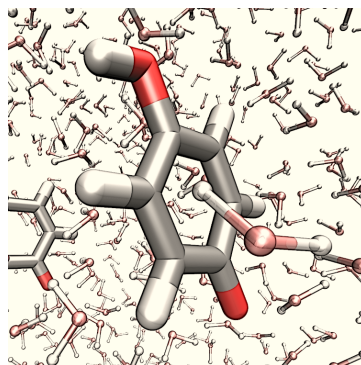
Na základě Marcusovy teorie byly vytvořeny postupy pro výpočet nekoherentního proudu plynoucího přes redoxními stavy mezi elektrodami. Ty vychází z řídicí rovnice

(angl. *master equation*) a kinetiky druhého řádu [7, 17–21]. Tímto se zabýváme v části 3.7. Proud se počítá numericky iterováním rovnic pro populace jednotlivých stavů.

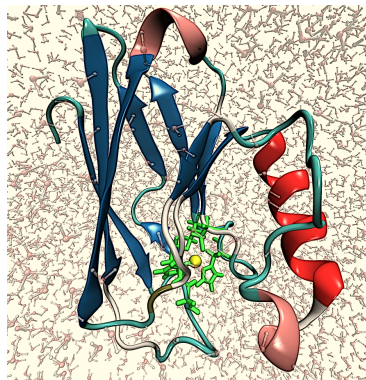
V roce 1984 Miller experimentálně proměřil inverzní jev [22], čímž potvrdil předpověď Marcusovy teorie. V současnosti se používá Marcusův model i v počítačových simulacích [7, 23], například k porovnání s modely tunelových proudů [4, 20]. Modely založené na parametrech z těchto článků jsou v kapitole 3.



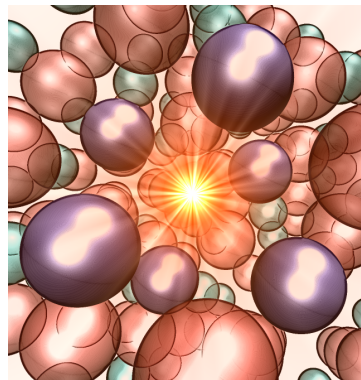
(a) Atom železa ve vodě



(b) Quinony



(c) Azurin ve vodě



(d) Porucha v mřížce MgO

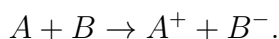
Obrázek 1.1: Příklady systému, kde probíhá přenos náboje

2 Marcusova teorie přenosu náboje

V této kapitole shrneme základy semiklasické teorie elektronového transportu. Nejprve je odvozena volná energie nerovnovážného systému volných nábojů v dielektriku. Optimalizací této energie dostaneme aktivační energii, a to vede k výpočtu rychlosti elektronového transportu. Na rozdíl od původních článků [1, 2] odvození zde provádíme v potenciálech, čímž se vyhneme řešení složitých integrálů jako v Dodatku A. Navíc takto prezentované odvození se oproti [2, 24] neomezuje na dipólové přiblížení. I když v literatuře je obvyklé používat Hartreeho atomové jednotky či CGS, tak v této práci z referenčních důvodů používáme výhradně jednotky SI.

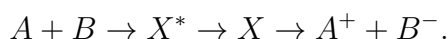
2.1 Průběh elektronového přenosu

Teorie vychází z modelu dvou reaktantů A a B v dielektrickém prostředí (obr. 2.1) a zabýváme se přeskokem elektronu mezi nimi. Zajímá nás tedy chemická reakce



Z reaktantu A přeskočí elektron na reaktant B za vzniku produktů A^+ a B^- . Tzn. že žádné vazby se netvoří ani nezanikají. Podívejme se, jak přeskok probíhá a proč nelze použít klasickou elektrostatiку.

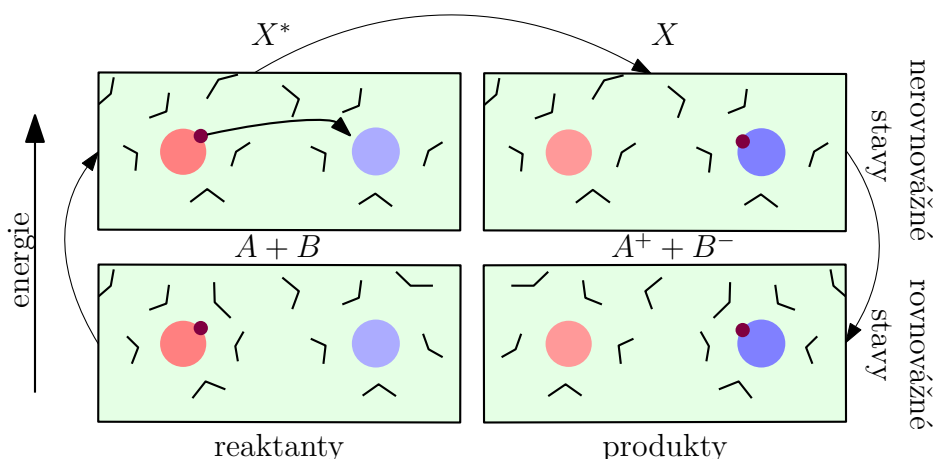
Zavedeme přechodové (transitní) stavy (označme je X^* a X), které se liší pouze elektronicky. Stav X^* je těsně *před* přeskokem elektronu a stav X těsně *po* přeskoku elektronu. Přes ně tedy reakce probíhá následovně



Během přenosu elektronu by měla být zachována energie, tedy

$$E(X^*) = E(X).$$

viz Franckův–Condonův princip dále v části 2.2. Bezprostředně po přenosu (stav X) okolní rozpouštědlo ještě není adaptováno změně rozložení náboje, tj. má vyšší energii než produkty v rovnováze. Tudíž stav X je nerovnovážný. Proto kvůli zákonu zachování energie musí být i původní stav těsně před přenosem (stav X^*) nerovnovážný. Tedy i stav X^* má vyšší energii než příslušný rovnovážný stav reaktantů. Tato energie pochází z fluktuace rozpouštědla (termální fluktuace).



Obrázek 2.1: Ilustrativní schéma uvažované reakce $A + B \rightarrow X^* \rightarrow X \rightarrow A^+ + B^-$

Z rovnovážného stavu reaktantů (obr. 2.1 vlevo dole) dojde k fluktuaci do nerovnovážného stavu X^* (obr. 2.1 vlevo nahoře), kde elektron přeskočí a systém se dostane do stavu X (obr. 2.1 vpravo nahoře), který má naprosto stejnou konfiguraci rozpouštědla jako X^* . Nakonec se systém relaxuje do rovnovážného stavu produktů (obr. 2.1 vpravo dole).

Dále bychom reakci chtěli kvantifikovat – zajímá nás reakční rychlost, což vyjadřuje rychlostní konstanta reakce. Při známé aktivační energii přechodového stavu X^* (nebo aktivovaného komplexu) ΔG^* bychom pomocí Arrheniovy rovnice mohli psát rychlostní konstantu jako

$$k_{\text{ET}} = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_{\text{B}}T}\right),$$

kde A je prefaktor úměrný počtu reakcí, k_{B} Boltzmanova konstanta a T je teplota. Chceme tedy spočítat aktivační energii (energií stavu X^*) v závislosti na vlastnostech reaktantů a rozpouštědla. Dá se předpokládat, že bude-li iont větší, jsou změny u iontu menší, a tak bude reorganizace prostředí menší. Ale stav X^* je nerovnovážný. Proto chceme spočítat volnou energii nerovnovážného stavu.

2.2 Marcusův model

Problém formulovaný v předchozí části 2.1 je ale příliš složitý, a proto Marcus zavádí zjednodušení [1, 2]. Skutečný systém budeme modelovat zjednodušeným systémem, pro který platí následující předpoklady:

1. Prostředí je lineární dielektrikum, které není saturované, a lze jej považovat za kontinuum¹ s lokální odezvou v čase a prostoru². Konstanty dielektrika se během reakce nemění.
2. Dielektrické stínění a elektrostatický obraz v dielektriku (tzv. *electrostatic image effect*) lze zanedbat.

¹Navíc původní Marcusovy práce [1, 2] jsou založené na dipólovém přiblížení. V této práci se ale díky teorii dielektrika vybudované v části 2.3.2 na něj neomezují.

²Detailněji rozebráno v další části.

3. Franckův–Condonův princip³: pohyby molekul jsou tak pomalé vůči pohybu elektronů, že během přeskočení elektronu se nemění nukleární konfigurace.
4. Zanedbáváme interakce v koordinační sféře, a to elektronů mezi sebou a elektronů s jádry. Tedy zanedbáváme relaxační energie na redoxních centrech. Tímto příspěvkem se zabývám separovaně v části 2.12.
5. Abychom mohli použít klasickou mechaniku (místo kvantové teorie), tak budeme uvažovat, že náboj je dostatečně lokalizován. Uvažujeme tedy pouze nekoherentní elektronové přenosy.
6. Částice reaktantů a produktů považujeme za
 - dvě vodivé koule⁴
 - tuhé (jejich poloměry se nemění, ani při reakci).

2.3 Teorie dielektrika

Před výpočtem volné energie nerovnovážného systému s dielektrikem stručně uvádíme teorii dielektrika v rovnováze. Nejprve pomocí polí a polarizací [25–29], následně je formulována teorie dielektrika v potenciálech, která je jedním z výsledků této práce.

2.3.1 Teorie dielektrika formulovaná pomocí polí a polarizací

Toto je obvyklá formulace zaváděna v učebnicích [25–29]. Mějme volné náboje v dielektriku, které by ve vakuu vytvořili pole \mathbf{E}_c . Dielektrikum se polarizuje a vytvoří pole \mathbf{E}_i , které změní celkové pole na \mathbf{E} . Předpokládejme, že dielektrikum se skládá z objemovým elementů⁵ dV o dipólovém momentu $\boldsymbol{\mu}$. Potom polarizace $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ je definována jako objemová hustota dipólového momentu⁶ $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r})$

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{d\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r})}{dV}.$$

Obecně polarizace v bodě \mathbf{r} a čase t závisí na polích v okolních bodech \mathbf{r}' a předchozích časech t' . Pro malá pole \mathbf{E} bez spontánní polarizace lze závislost aproximovat lineární funkcí⁷

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} \int \vec{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') dt' dV',$$

kde $\vec{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$ je hustota polarizability, což je obecně tenzor, který je funkcí obou poloh a obou časů. Z termodynamických předpokladů⁸ plyne, že tento tenzor je symetrický a lze jej diagonalizovat [29]. Pro izotropní látky lze tenzor nahradit skalárem $\vec{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \alpha(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \mathbf{I}$, kde \mathbf{I} je jednotkový tenzor, viz [24, 29]. Pro homogenní dielektrikum α

³Nerovnovážná hustota ρ_u v části 2.4 je realizací Franckova–Condonova principu.

⁴Nejdříve budeme počítat pro libovolné rozložení reaktantů a nakonec do výsledku dosadíme hustoty pro dvě koule. Pro výpočty používáme *pseudo point charge approximation*, viz dále diskuze rovnice (2.19).

⁵Tedy předpokládáme, že dielektrikum je kontinuum.

⁶Proto se implicitně každá teorie založená na polarizacích omezuje pouze na dipólové přiblížení.

⁷Symbol $\int_{\mathbb{R}^3} dV'$ znamená objemový (trojný) integrál a $dV = d^3\mathbf{r}$.

⁸Diferenciál volné energie je úplný.

nezávisí na absolutní poloze ani čase $\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$. Pro malou závislost v prostoru a systém bez paměti lze uvažovat lokální odezvu v prostoru a čase⁹

$$\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \equiv \alpha \delta^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta(t' - t).$$

Tedy pro polarizaci dostaneme

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \alpha \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

kde můžeme definovat susceptibilitu χ_p jako $\alpha = \varepsilon_0 \chi_p$. Látku, ve které toto platí přesně, se nazývá lineární dielektrikum.

Potenciální energie dipólu $\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r})$ v poli $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ je

$$U(\mathbf{r}) = -\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Dále bychom byli nuceni při počítání nabíjecích prací a při dosazování polí koulí do vztahu pro volnou energii řešit integrály typu $\frac{1}{2} \int \mathbf{E}_k \cdot \mathbf{E}_l dV$ (kde \mathbf{E}_k a \mathbf{E}_l jsou jejich pole), tedy

$$I = \int \nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV.$$

Jejich řešení ale není triviální, viz Dodatek A, ani nezbytné. Navíc bychom po cestě odvození nerovnovážné volné energie potřebovali několik identit o prohazování polí a polarizací, které se odůvodňují přepsáním do potenciálů a prohozením integrálů, a větu o jednoznačnosti řešení Laplaceovy rovnice (viz [1, 2]). Celé toto není nutné, pokud výpočet provedeme v potenciálech, což je pro energie přirozenější. Proto jako jeden z výsledků této práce zde předkládáme jako alternativu teorii dielektrika v potenciálech.

2.3.2 Teorie dielektrika formulovaná pomocí potenciálů

Místo polarizace budeme nyní uvažovat indukované náboje kolem volných nábojů o hustotě $\rho_c(\mathbf{r})$ (odpovídající potenciálu $\varphi_c(\mathbf{r})$ ve vakuu). Dielektrikum se skládá z atomů s mikroskopickou hustotou náboje elektronů $n_e(\mathbf{r})$ a s mikroskopickou hustotou náboje jader $n_u(\mathbf{r})$. Ty společně formují celkový potenciál

$$\varphi(\mathbf{r}) = k_e \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_c(\mathbf{r}') + n_u(\mathbf{r}') + n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV', \quad (2.3)$$

kde $k_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$. Poslední dva příspěvky se v přítomnosti volných nábojů $\rho_c(\mathbf{r})$ částečně vyruší (protože atomy jsou téměř neutrální) a zbydou jen nějaké výchytky – parciální náboje: z $n_e(\mathbf{r})$ a $n_u(\mathbf{r})$ zbydou elektronové polarizační náboje $\rho_e(\mathbf{r})$, atomové a orientační polarizační náboje $\rho_u(\mathbf{r})$ (viz obrázek 2.2), které se liší dobou relaxace, viz dále část 2.4. Dielektrikum se tedy polarizuje na náboj¹⁰ $\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_u(\mathbf{r}) + \rho_e(\mathbf{r})$. Ten spolu s volným nábojem tvoří výsledný náboj $\rho(\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}) + \rho_i(\mathbf{r})$, přehled značení viz tabulka 2.1. Nábojová hustota $\rho_i(\mathbf{r})$ ovlivňuje pole v dielektriku, a přispívá k potenciálu. Takto se vytvoří výsledné pole o potenciálu¹¹

$$\varphi(\mathbf{r}) = k_e \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_c(\mathbf{r}') + \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV' = \varphi_c(\mathbf{r}) + k_e \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV' = \varphi_c(\mathbf{r}) + \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

⁹Kde $\delta(t - t')$ je Diracova delta distribuce na \mathbb{R} a $\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ Diracova delta distribuce na \mathbb{R}^3 .

¹⁰V dielektriku se ale navíc k objemové hustotě náboje indukuje i povrchová hustota náboje $\sigma_i(\mathbf{r}) = \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}$, kde \mathbf{n} je jednotkový normálový vektor k dané ploše. Místo toho budeme uvažovat, že každý povrch, jelikož je konečný, lze nahradit infinitesimálně tenkou slupkou s nějakou objemovou hustotou, kterou zahrneme k předchozí objemové hustotě $\rho_i(\mathbf{r})$. A povrch v nekonečnu nepřispívá, protože tam je $\varphi = 0$ z definice potenciálu.

¹¹Nutno poznamenat, že operátor $\hat{\varphi} : \rho(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi(\mathbf{r})$ je lineární v $\rho(\mathbf{r})$, čehož mnohokrát využijeme.

Tabulka 2.1: Značení nábojových hustot a potenciálů

hustota	potenciál	význam
ρ_c	φ_c	volné náboje, kdyby byly ve vakuu
ρ_u	φ_u	polarizační náboje atomové a orientační
ρ_e	φ_e	polarizační náboje elektronové
ρ_i	φ_i	celkové polarizační náboje, $\rho_i = \rho_u + \rho_e$
ρ	φ	výsledný náboj, $\rho = \rho_c + \rho_i$

Omezíme se na lineární dielektrikum, které definujeme jako dielektrikum, kde polarizační (indukované) náboje jsou úměrné celkové hustotě náboje, tedy platí¹²

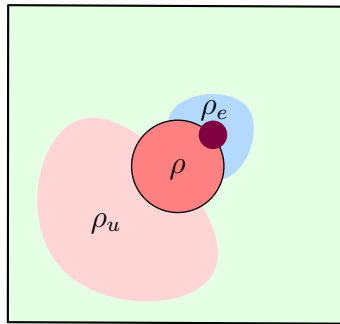
$$\rho_i(\mathbf{r}) = -\frac{\alpha}{\varepsilon_0}\rho(\mathbf{r}). \quad (2.5)$$

Tento definiční vztah se na první pohled liší od rovnice (2.1) pomocí polí záporným znaménkem. To má ale své fyzikální opodstatnění: „v blízkosti“ volného náboje se indukují polarizační náboje opačného znaménka.

Vztah (2.5) plyne z běžné definice (2.1). Pokud uděláme divergenci obou stran této rovnice (2.1), tak použitím, že hustota vázaného (indukovaného) náboje je $\rho_i(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r})$ a $\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon_0}$, dostaneme (2.5).

Toto nám poskytuje naprosto intuitivní pohled na to, jak funguje lineární dielektrikum: V bodě \mathbf{r} dielektrika se vytváří indukovaná nábojová hustota $\rho_i(\mathbf{r})$, která je úměrná celkovému náboji $\rho(\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}) + \rho_i(\mathbf{r})$ v tomto bodě. A tato nábojová hustota pak ovlivňuje celkový potenciál.

Vztah (2.5) pro lineární dielektrikum je lokální v tom smyslu, že polarizační náboje $\rho_i(\mathbf{r})$ v nějakém bodě jsou úměrné celkovému náboji $\rho(\mathbf{r})$ ve stejném bodě, což je na dielektrikum dost omezující a těžko si ho představit jako něco jiného než kontinuum. Uvažujeme tedy teorii spojitého dielektrika. Všimněte si, že jsme nepředpokládali dipólové přiblížení.



Obrázek 2.2: Ilustrační schéma polarizačních nábojů

Dielektrikum v rovnováze

Pokud je ρ_i v rovnováze s nějakým konkrétním ρ_c , tak po vyjádření ρ_i z (2.5) dostaneme¹³

$$\rho_i = -\frac{\frac{\alpha}{\varepsilon_0}\rho_c}{1 + \frac{\alpha}{\varepsilon_0}}.$$

¹²To vlastně zdůvodňuje, proč pro izotropní látku lze tenzor $\vec{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$ nahradit skalárem $\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$.

¹³Dále budu kvůli přehlednosti vynechávat závislosti na poloze, tedy $\rho_c = \rho_c(\mathbf{r})$ atd. Vypouštím také index \mathbb{R}^3 v integrálech.

Celkový náboj pak je

$$\rho = \rho_c + \rho_i = \frac{\rho_c}{1 + \frac{\alpha}{\varepsilon_0}} = \frac{\rho_c}{\varepsilon_{rs}}, \quad (2.6)$$

kde definujeme relativní statickou permitivitu dielektrika jako $\varepsilon_{rs} = 1 + \frac{\alpha}{\varepsilon_0}$. Vztah pro lineární dielektrikum se tak upraví na

$$\rho_i = -\frac{\alpha}{\varepsilon_0}\rho = -\frac{\alpha}{\varepsilon_s}\rho_c. \quad (2.7)$$

Tedy pro pole platí z Gaussova zákona elektrostatiky

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\nabla^2\varphi = \frac{\rho}{\varepsilon_0} = \frac{\rho_c}{\varepsilon_s}.$$

Obdobně protože $\varphi_i = \int k_e \frac{\rho_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV'$, tak obecně platí

$$\varphi_i = -\frac{\alpha}{\varepsilon_0}\varphi \quad (2.8)$$

a v rovnováze s φ_c

$$\varphi_i = -\frac{\alpha}{\varepsilon_0}\varphi = -\frac{\alpha}{\varepsilon_s}\varphi_c. \quad (2.9)$$

Mezi hustotou polarizibility, statickou permitivitou a permitivitou vakua platí vztah

$$\alpha = \varepsilon_s - \varepsilon_0. \quad (2.10)$$

Elektronové polarizační náboje v rovnováze

Speciálně pokud na přítomnost volných nábojů reagují pouze elektronové polarizační náboje ($\rho_u = 0$) a jsou v rovnováze s nějakým konkrétním ρ_c , tak po vyjádření ρ_e z (2.5) dostaneme

$$\rho_e = -\frac{\frac{\alpha_e}{\varepsilon_0}\rho_c}{1 + \frac{\alpha_e}{\varepsilon_0}},$$

kde α_e je hustota polarizibility elektronové složky. Celkový náboj pak je

$$\rho = \rho_c + \rho_e = \frac{\rho_c}{1 + \frac{\alpha_e}{\varepsilon_0}} = \frac{\rho_c}{\varepsilon_{r,opt}}. \quad (2.11)$$

Definujeme relativní optickou permitivitu jako $\varepsilon_{r,opt} = 1 + \frac{\alpha_e}{\varepsilon_0}$. Pro polarizační náboje tedy platí

$$\rho_e = -\frac{\alpha_e}{\varepsilon_0}\rho = -\frac{\alpha_e}{\varepsilon_{opt}}\rho_c \quad (2.12)$$

a obdobně pro potenciál v rovnováze s φ_c

$$\varphi_e = -\frac{\alpha_e}{\varepsilon_0}\varphi = -\frac{\alpha_e}{\varepsilon_{opt}}\varphi_c. \quad (2.13)$$

Tedy pro pole z Gaussova zákona elektrostatiky platí

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\nabla^2\varphi = \frac{\rho_c + \rho_e}{\varepsilon_0} = \frac{\rho_c}{\varepsilon_{opt}}.$$

Hustota elektronové polarizibility tedy souvisí s optickou permitivitou vztahem

$$\alpha_e = \varepsilon_{opt} - \varepsilon_0. \quad (2.14)$$

Energie dielektrika

Potenciální energie nábojové hustoty ρ_k v poli o potenciálu φ_l (vytvořené nábojovou hustotou ρ_l , $l \neq k$) je

$$U = \int \rho_k \varphi_l dV. \quad (2.15)$$

Přičemž obecně platí

$$\int \rho_k \varphi_l dV = \int \rho_l \varphi_k dV. \quad (2.16)$$

Nyní odvodíme práci pro nabití obecného rozložení náboje. Zavedeme parametr ξ od 0 do 1, díky němuž systém nabijeme. Uvažujeme-li nabíjení z nuly na nábojovou hustotu $\rho_c(\mathbf{r})$, tak se náboj vyvíjí jako $\xi \rho_c(\mathbf{r})$ a z linearity funkcionálu (2.3) potenciál jako $\xi \varphi_c(\mathbf{r})$. Pro přinesení elementu náboje $dq = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_c(\mathbf{r}) d\xi dV$ z nekonečna, kde je nulový potenciál, na místo o potenciálu $\xi \varphi_c(\mathbf{r})$ je potřeba energie $dW_{\text{iso}} = \int_{\mathbb{R}^3} \xi \varphi_c(\mathbf{r}) \rho_c(\mathbf{r}) d\xi dV$. Integrací dostaneme

$$W_{\text{iso}} = \int_{\mathbb{R}^3} \int_0^1 \rho_c(\mathbf{r}) \xi \varphi_c(\mathbf{r}) d\xi dV = \int_0^1 \xi d\xi \int_{\mathbb{R}^3} \rho_c(\mathbf{r}) \varphi_c(\mathbf{r}) dV = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_c(\mathbf{r}) \varphi_c(\mathbf{r}) dV. \quad (2.17)$$

Dále vypočteme práci pro nabití *povrchu* koule. Na povrchu sféry o poloměru a a náboji e je potenciál $k_e \frac{e}{a}$, a tedy práce pro nabití ve vakuu je

$$W_{\text{iso}} = \int_0^e k_e \frac{q}{a} dq = k_e \frac{e^2}{2a}. \quad (2.18)$$

Pro nabití v dielektriku je potřeba práce

$$W_{\text{iso}}^s = \frac{1}{4\pi\epsilon_s} \frac{e^2}{2a}. \quad (2.19)$$

V případě, že náboj ρ_k je bodový, jeho vlastní energie $\frac{1}{2} \int \rho_k \varphi_k dV$ diverguje. Tento problém lze obejít tak, že v členech $\frac{1}{2} \int \rho_k \varphi_k dV$ uvažujeme, že náboj má nějaký rozměr (tzv. *pseudo point charge approximation*). Jeho elektrostatičká energie bude tak konečná a zřejmě stejná jako W_{iso} podle (2.17)

$$\frac{1}{2} \int \rho_k \varphi_k dV = W_{\text{iso}}.$$

Pro hustoty dané součtem $\rho_c = \sum_k \rho_k$ lze energii $E = \frac{1}{2} \int \rho_c \varphi_c dV$ upravit na

$$E = \frac{1}{2} \int \rho_c \varphi_c dV = \frac{1}{2} \int \left(\sum_k \rho_k \right) \left(\sum_l \varphi_l \right) dV = \int \sum_k \sum_{l>k} \rho_k \varphi_l dV + \frac{1}{2} \int \sum_k \rho_k \varphi_k dV.$$

Definujeme-li $W_{\text{iso}} = \frac{1}{2} \int \sum_k \rho_k \varphi_k dV$, pak

$$E = \int_{l>k} \rho_c \varphi_c dV + W_{\text{iso}}, \quad (2.20)$$

kde symbol $\int_{l>k}$ znamená, že se integruje jen přes různé náboje, tedy $\int_{l>k} \rho_c \varphi dV = \int \sum_k \sum_{l>k} \rho_k \varphi_l dV$ (první člen tedy představuje interakční energii systému, neboli celkovou potenciální energii).

2.4 Nerovnovážná teorie dielektrika

Vraťme se k nerovnovážnému stavu X^* (stav těsně před přeskokem elektronu, viz obrázek 2.1 vpravo nahoře). Podíváme se, jak je popsána jeho nerovnovážnost pomocí teorie dielektrika.

Během reakce se mění rozložení nábojů, takže se změní i potenciál φ . Bude nás zajímat, jak na tuto změnu zareagují polarizační náboje. Za prvé, potenciál je v rovnováze s rozložením nábojů, jelikož změny potenciálu se šíří rychle. Za druhé, polarizace ρ_e má krátký čas relaxace 10^{-15} s, viz [1], proto budeme uvažovat, že je v rovnováze s celkovou hustotou náboje ρ , tedy

$$\rho_e = -\frac{\alpha_e}{\varepsilon_0}\rho. \quad (2.21)$$

Další příspěvky mají řádově delší relaxační časy (viz tabulka 2.2), proto ρ_u není v rovnováze s ρ (toto je realizace Franckova–Condonova principu). Tzn. ve stavech X^* a X není ρ_u v rovnováze s celkovou hustotou náboje ρ , která je právě přítomná v systému, ale je v rovnováze s jinou celkovou hustotou náboje $\bar{\rho}$ (té odpovídá potenciál $\bar{\varphi}$)

$$\rho_u = -\frac{\alpha_u}{\varepsilon_0}\bar{\rho}. \quad (2.22)$$

Tabulka 2.2: Časy relaxace ρ_i , zdroj: [1]

	Polarizace	čas [s]
ρ_e	Elektronová	10^{-15}
ρ_u {	Atomová	10^{-13}
	Orientační	10^{-11}

2.5 Volná energie dielektrika

Vraťme se k počítání volné energie nerovnovážného stavu. Nejdříve se podíváme, jaká je tato energie v rovnováze, protože očekáváme, že energie nerovnovážného stavu se bude lišit jen o nějakou korekci. Tato část je adaptací odvození z Dodatku IV článku [1], které je tady převedeno do potenciálů.

Jako nulovou hladinu volné energie zvolíme vakuový stav soustavy (tj. náboje rozložené daleko od sebe v nekonečnu). Tuto referenci volíme záměrně, protože volná energie s touto nulovou hladinou je totiž kompletní energie pole.

2.5.1 Energie volných nábojů

Za prvé, potřebujeme náboje „vytvořit“ (tedy je nabít, a to nekonečně vzdálené). Na to vykonáme práci W_{iso} jako v rovnici (2.17).

Za druhé, musíme náboje k sobě přiblížit, tedy vykonáme práci rovnou jejich potenciální energii. Podle (2.20) oba příspěvky dohromady dávají

$$\frac{1}{2} \int \rho_c \varphi_c dV. \quad (2.23)$$

2.5.2 Energie potřebná k polarizaci dielektrika

Další příspěvky jsou od dielektrika. Práci pro vytvoření polarizačních nábojů získáme integrací obdobně jako u (2.17)

$$W = \iint_0^{\rho_i} \varphi' d\rho'_i dV.$$

Dosažením (2.8) $\varphi' = -\frac{\varepsilon_0}{\alpha_i} \varphi'_i$, spočítáním daného integrálu a přepsáním zpět s (2.8)

$$W = \iint_0^{\rho_i} \varphi' d\rho'_i dV = \int \int_0^{\rho_i} -\frac{\varphi'_i}{\alpha_i/\varepsilon_0} d\rho'_i dV = \int -\frac{1}{2} \rho_i \frac{\varphi_i}{\alpha_i/\varepsilon_0} dV = \frac{1}{2} \int \rho_i \bar{\varphi} dV,$$

kde $\bar{\varphi} = -\frac{\varepsilon_0}{\alpha_i} \varphi_i$ je potenciál, se kterým by byly polarizační náboje v rovnováze. Odečtením práce pro přeuspořádání polarizačních nábojů v potenciálu $\bar{\varphi}$ (potenciální energie $\int \rho_i \bar{\varphi} dV$) od tohoto vztahu dostaneme energii uloženou v dielektriku po vypnutí potenciálu jako volnou energii

$$F_i = \left(\frac{1}{2} \int \rho_i \bar{\varphi} dV \right) - \left(\int \rho_i \bar{\varphi} dV \right) = -\frac{1}{2} \int \rho_i \bar{\varphi} dV.$$

Tedy potřebná energie pro zpolarizování dielektrika je

$$-\frac{1}{2} \int \rho_i \bar{\varphi} dV. \quad (2.24)$$

2.5.3 Energie interakce dielektrika s potenciálem

Pokud máme polarizační náboje ve vnějším potenciálu φ_0 , tak budou mít potenciální energii (= energie interakce polarizačních nábojů s potenciálem)

$$\int \rho_i \varphi_0 dV. \quad (2.25)$$

Jelikož hustota polarizačního náboje také přispívá k výslednému potenciálu, tak každý objemový element dielektrika interaguje s celkovým potenciálem a nejen s potenciálem ve vakuu. Nyní je ale potřeba rozlišovat, s jakým potenciálem hustota interaguje, neboť při počítání interakce s indukovaným potenciálem $\varphi_i = \varphi_u + \varphi_e$ jsou započítány interakce dvakrát. Tak dostaneme energii interakce dielektrika s φ_c

$$\int \rho_i \varphi_c dV \quad (2.26)$$

a energii interakce dielektrika s φ_i

$$\frac{1}{2} \int \rho_i \varphi_i dV. \quad (2.27)$$

2.5.4 Volná energie dielektrika v rovnováze

Sečtením všech členů typu (2.23), (2.27), (2.24) a (2.26) přes indexy e, u , dostaneme energii dielektrika

$$F = \int \left(\frac{1}{2} \rho_c \varphi_c - \frac{1}{2} \rho_u \bar{\varphi} - \frac{1}{2} \rho_e \varphi \right) dV + \\ + \int \left(\rho_e \varphi_c + \frac{1}{2} \rho_e \varphi_u + \frac{1}{2} \rho_e \varphi_e + \rho_u \varphi_c + \frac{1}{2} \rho_u \varphi_u + \frac{1}{2} \rho_u \varphi_e \right) dV,$$

kde $\bar{\varphi}$ je zdánlivý potenciál, se kterým by byly atomové a orientační polarizační náboje v rovnováze. Přeuspořádáním dostaneme

$$F = \int \left(\frac{1}{2} \rho_c \varphi_c - \frac{1}{2} \rho_u \bar{\varphi} - \frac{1}{2} \rho_e \varphi + \rho_e \cdot \left(\varphi_c + \frac{1}{2} \varphi_u + \frac{1}{2} \varphi_e \right) + \rho_u \cdot \left(\varphi_c + \frac{1}{2} \varphi_u + \frac{1}{2} \varphi_e \right) \right) dV.$$

Tento vztah lze zjednodušit na

$$F_{\text{rovn}} = \int \left(\frac{1}{2} \rho_c \varphi_c - \frac{1}{2} \rho_u \bar{\varphi} - \frac{1}{2} \rho_e \varphi + \rho_e \cdot \left(\frac{1}{2} \varphi_c + \frac{1}{2} \varphi_u + \frac{1}{2} \varphi_e \right) + \rho_u \cdot \left(\frac{1}{2} \varphi_c + \frac{1}{2} \varphi_u + \frac{1}{2} \varphi_e \right) + \frac{1}{2} \rho_u \varphi_c + \frac{1}{2} \rho_e \varphi_c \right) dV, \quad (2.28)$$

V rovnováze, kdy platí $\bar{\varphi} = \varphi = \varphi_c + \varphi_u + \varphi_e$, se 2. a 5. člen a navíc 3. a 4. člen odečtou. Protože $\rho_i = \rho_u + \rho_e$, zbyde

$$F_{\text{rovn}} = \frac{1}{2} \int (\rho_c \varphi_c + \rho_i \varphi_c) dV = \frac{1}{2} \int \rho_c \varphi dV. \quad (2.29)$$

Tento vztah je ekvivalentní výrazu $\frac{1}{2} \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} dV$ vyjadřujícímu energii pole, kde $\mathbf{D} = \varepsilon_s \mathbf{E}$. Ekvivalentní vztah pro energii odvodíme v dodatku B.

Jelikož v rovnováze platí (2.6), tak lze předchozí rovnici upravit na

$$F_{\text{rovn}} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_c \varphi_c}{\varepsilon_{\text{rs}}} dV. \quad (2.30)$$

Tento výraz je vhodný pro další výpočty, protože v této rovnici vystupují jen vakuové náboje.

2.5.5 Volná energie dielektrika v nerovnováze

Ve výše zmíněném nerovnovážném stavu (kdy ρ_e je v rovnováze s potenciálem, ale ρ_u není) se musíme vrátit k rovnici (2.28). Protože $\varphi = \varphi_c + \varphi_u + \varphi_e$, tak se 3. a 4. člen odečtou. Protože $\rho_i = \rho_u + \rho_e$, zbyde

$$F = \frac{1}{2} \int (\rho_c \varphi_c + \rho_u (\varphi - \bar{\varphi}) + \rho_i \varphi_c) dV. \quad (2.31)$$

Vidíme tedy, že nerovnovážná energie (2.31) obsahuje oproti rovnovážné (2.30) navíc člen $\frac{1}{2} \int \rho_u (\varphi - \bar{\varphi}) dV$.

Nerovnovážnou energii nelze jednoduše vyjádřit pomocí vakuových nábojů jako u rovnovážné rovnice (2.30).

2.6 Variace volné energie

Vztah (2.31) popisuje volnou energii všech nerovnovážných stavů. Existuje nekonečně mnoho stavů X a X^* , které splňují zákon zachování energie (viz dále podmínka ET). My hledáme tu aktivační energii F^* stavu X^* , při které dojde k reakci, tedy hledáme volnou energii s největší pravděpodobností výskytu.

Volná energie F (2.31) závisí na $\rho_u(\mathbf{r})$, je tedy funkcí hustoty, $F[\rho_u(\mathbf{r})]$, a k vyjádření podmínky pro nalezení nejpravděpodobnější volné energie musíme použít

funkcionální derivaci (variaci). Variací vztahu (2.31) při stejném rozložení nábojů ($\delta\rho_c = 0$, $\delta\varphi_c = 0$) dostaneme

$$\delta F = \frac{1}{2} \int (\delta\rho_u (\varphi - \bar{\varphi}) + \rho_u (\delta\varphi - \delta\bar{\varphi}) + \delta\rho_i \varphi_c) dV.$$

Využitím $\rho_i = \rho_u + \rho_e$ a (2.22) tedy můžeme prohazovat variace $\rho_u \delta\bar{\varphi} = -\frac{\alpha_u}{\varepsilon_0} \bar{\rho} \delta\bar{\varphi} = \bar{\varphi} \delta\rho_u$

$$\delta F = \frac{1}{2} \int (\delta\rho_u (-2\bar{\varphi} + \varphi + \varphi_c) + \rho_u \delta\varphi + \delta\rho_e \varphi_c) dV$$

a prohozením dle (2.16) v posledním členu

$$\delta F = \frac{1}{2} \int \left(\delta\rho_u (-2\bar{\varphi} + \varphi + \varphi_c) + \left(\rho_u - \frac{\alpha_e}{\varepsilon_0} \rho_c \right) \delta\varphi \right) dV. \quad (2.32)$$

Potřebujeme všechny variace převést na jednu, to učiníme pomocí identity

$$\int \left(\rho_u - \frac{\alpha_e}{\varepsilon_0} \rho_c \right) \delta\varphi dV = \int (\varphi - \varphi_c) \delta\rho_u dV.$$

To dokážeme rozepsáním $\int \rho_i \delta\varphi_i dV = \int \rho_i \delta(\varphi - \varphi_c) dV$, prohozením (2.16)

$$\int \rho_i \delta(\varphi - \varphi_c) dV = \int \varphi_i \delta\rho_i dV = \int (\varphi - \varphi_c) \left(\delta\rho_u - \frac{\alpha_e}{\varepsilon_0} \delta\rho_v \right) dV,$$

použitím $\delta\varphi_c = 0$, odečtením $\int \rho_e \delta\varphi dV$

$$\int \rho_u \delta\varphi dV = \int (\varphi - \varphi_c) \delta\rho_u dV + \int \varphi_c \frac{\alpha_e}{\varepsilon_0} \delta\rho dV$$

a vyjádřením toho, co potřebujeme

$$\int \left(\rho_u - \frac{\alpha_e}{\varepsilon_0} \rho_c \right) \delta\varphi dV = \int (\varphi - \varphi_c) \delta\rho_u dV.$$

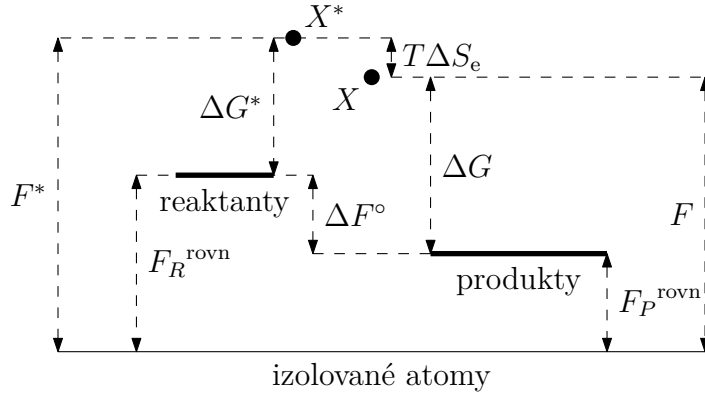
Použitím tohoto dostaneme z (2.32)

$$\delta F = \int (\varphi - \bar{\varphi}) \delta\rho_u dV. \quad (2.33)$$

Jednou možností, jak toto splnit je $\bar{\varphi} = \varphi$, tedy $\rho_u = -\frac{\alpha_u}{\varepsilon_0} \rho$, což odpovídá rovnovážnému stavu. Není to však jediná možnost. Postačující je, aby se jednotlivé příspěvky vyintegrovaly na nulu.

2.7 Podmínka ET

Volná energie stavu X je F a je určena vztahem (2.31). Volná energie stavu X^* je F^* a je určena stejným vztahem (protože jak už bylo zmíněno, oba jsou nerovnovážné). Rovnovážná energie reaktantů je F_R^{rovn} a produktů ve stejných polohách F_P^{rovn} podle (2.30).



Obrázek 2.3: Diagram energetických hladin a stavů diskutovaných v této práci

Ze sčítání energií (viz obrázek 2.3) je změna standardní volné energie reakce¹⁴

$$\Delta F^o = (F^* - F_R^{\text{rovn}}) - T\Delta S_e - (F - F_P^{\text{rovn}}), \quad (2.34)$$

kde ΔS_e je změna entropie způsobená změnou degenerace elektronových orbitalů produktů a reaktantů spojená s ET. Tento člen je ale zanedbatelný. Pokud budeme uvažovat standardní stavy reaktantů a produktů s odlišnými polohami, tak v této rovnici budou ještě další členy související s přesunem reaktantů a produktů z a na tato místa.

Jelikož variace všech členů (2.34) kromě F a F^* je nula, tak variací obou stran máme

$$\delta F^* - \delta F = 0.$$

Využitím vztahu (2.33) pro obě volné energie (obě mají stejné $\bar{\varphi}$ a ρ_u)

$$\delta F^* = \int (\varphi^* - \bar{\varphi}) \delta \rho_u dV$$

dostaneme

$$\int (\varphi^* - \varphi) \delta \rho_u dV = 0. \quad (2.35)$$

To budeme nazývat podmínkou ET.

2.8 Určení zdánlivého náboje

Dosud jsme tedy odvodili vztah pro variaci volné energie (2.33)

$$\delta F^* = \int (\varphi^* - \bar{\varphi}) \delta \rho_u dV$$

a podmínku, kterou volná energie splňuje (2.35)

$$\int (\varphi^* - \varphi) \delta \rho_u dV = 0.$$

Tuto podmínku zohledníme metodou Lagrangeových multiplikátorů. Vynásobením druhé rovnice Lagrangeovým multiplikátorem m a sečtením s první

$$\int (\varphi^* - \bar{\varphi} + m(\varphi^* - \varphi)) \delta \rho_u dV,$$

¹⁴Marcus ve svých člancích [1, 2] definuje ΔF^o jinak: včetně přiblížení reaktantů a produktů z nekonečna, což není moc praktické.

z čehož lze užitím proházování (2.16) a (2.6) určit

$$\bar{\rho}_c = \rho_c^* + m\Delta\rho_c, \quad (2.36)$$

kde $\Delta\rho_c = \rho_c^* - \rho_c$.

Nalezneme-li m , tak najdeme nejpravděpodobnější volnou energii stavu, která splňuje podmínku ET.

2.9 Vyjádření ve vakuovém hustotách a potenciálech

Protože vztahy obsahují celkový potenciál φ a (2.6) neplatí v nerovnovážném stavu, tak nelze do vztahů přímo dosadit konkrétní potenciál iontů. Dále při vyjádření všech potenciálů a hustot ve vakuu by byly potřeba složité algebraické úpravy, a proto využijeme větu, kterou uvádí [11]: Volná energie nerovnovážného systému lze zapsat jako součet energií rovnovážných systémů.

2.9.1 Volná energie nerovnovážného systému jako součet energií rovnovážných systémů

K tomu budeme potřebovat několik myšlenkových systémů, viz tabulka 2.3.

Tabulka 2.3: Přehled systémů

[]	nerovnovážný systém, volné náboje ρ_c , polarizační ρ_e a ρ_u
[0]	ekvivalentní rovnovážný systém, rozložení nábojů ρ_{c0} , které by odpovídalo polarizačním nábojům, jako má nerovnovážný systém $\varphi_{u0} = \varphi_u$
[1]	rovnovážný systém, stejné rozložení nábojů $\rho_{c1} = \rho_c$, ale polarizační náboje v rovnováze s nimi
[1-0]	rovnovážný systém s rozložením nábojů $\rho_{c,1-0} = \rho_{c1} - \rho_{c0}$ a ρ_i v rovnováze s nimi
[1-0, opt]	rovnovážný systém, rozložení nábojů $\rho_{c,1-0}^{\text{opt}} = \rho_{c,1-0}$, reaguje jen $\rho_{e,1-0}^{\text{opt}}$, tedy $\rho_{u,1-0}^{\text{opt}} = 0$

Marcus pak tvrdí, že volná energie nerovnovážného systému [] je pomocí volných energií zmíněných systémů [11, 30]

$$F = F_1 - F_{1-0} + F_{1-0}^{\text{opt}}. \quad (2.37)$$

O tom se můžeme snadno přesvědčit: Ze vztahu (2.29) máme pro dva systémy [1-0, opt] a [1-0] volné energie

$$F_{1-0} = \frac{1}{2} \int \rho_{c,1-0} \varphi_{1-0} dV, \quad (2.38)$$

$$F_{1-0}^{\text{opt}} = \frac{1}{2} \int \rho_{c,1-0}^{\text{opt}} \varphi_{1-0}^{\text{opt}} dV. \quad (2.39)$$

Tyto energie potřebujeme vyjádřit jen pomocí systémů [0] a [1]. K tomu použijeme definice systémů $\rho_{c,1-0} = \rho_{c1} - \rho_{c0} = \rho_{c,1-0}^{\text{opt}}$ a $\varphi_{1-0} = \varphi_1 - \varphi_0$.

Budeme také potřebovat vztah pro $\varphi_{1-0}^{\text{opt}}$. Ze vztahu (2.11) pro rovnovážný systém [1-0, opt]

$$\varphi_{1-0}^{\text{opt}} = \frac{\varphi_{c,1-0}}{\varepsilon_{r,\text{opt}}} = \frac{\varphi_{c1} - \varphi_{c0}}{\varepsilon_{r,\text{opt}}}. \quad (2.40)$$

Dále

$$\varphi - \varphi_0 = \varphi_c + \varphi_u + \varphi_e - (\varphi_{c0} + \varphi_{u0} + \varphi_{e0}) = \varphi_{c,1-0} + \varphi_e - \varphi_{e0}, \quad (2.41)$$

protože $\varphi_c = \varphi_{c1}$ a $\varphi_{u0} = \varphi_u$. Obdobně jako u (2.12) dostaneme pro φ_e

$$\varphi_e - \varphi_{e0} = -\frac{\alpha_e}{\varepsilon_{\text{opt}}} \varphi_{c,1-0}.$$

Tedy z (2.41) podobně jako u (2.11) je

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{\varphi_{c,1-0}}{\varepsilon_{r,\text{opt}}}.$$

Srovnáním s (2.40) platí

$$\varphi_{1-0}^{\text{opt}} = \varphi - \varphi_0.$$

Odečtením vztahů (2.39) a (2.38) dostaneme

$$-F_{1-0} + F_{1-0}^{\text{opt}} = \frac{1}{2} \int (\rho_{c1} - \rho_{c0})(\varphi - \varphi_1) dV.$$

Systémy [0] a [1] jsou rovnovážné tedy

$$F_1 = \frac{1}{2} \int \rho_{c1} \varphi_1 dV$$

a

$$F_0 = \frac{1}{2} \int \rho_{c0} \varphi_0 dV.$$

Tak dostaneme

$$F_1 - F_{1-0} + F_{1-0}^{\text{opt}} = \frac{1}{2} \int ((\rho_{c1} - \rho_{c0})\varphi + \rho_{c0}\varphi_1) dV. \quad (2.42)$$

Zbývá tedy ukázat, že energie $F_1 - F_{1-0} + F_{1-0}^{\text{opt}}$ je shodná s rovnicí (2.31).¹⁵ Rozepsáním φ_i jako součet (2.21) a (2.22), vyjádřením φ_i jako u (2.7) dostaneme

$$\varphi_i = -\frac{\alpha_u}{\varepsilon_s} (\bar{\varphi} - \varphi_i) - \frac{\alpha_e}{\varepsilon_s} \varphi_c.$$

¹⁵Marcus v článku [11] toto ukazuje jinak: Do původního nerovnovážného systému se dostaneme nabitím ze systému [0] při konstantním ρ_u , tedy budeme měnit parametry následovně

$$\rho_c^\xi = \rho_{c0} + \xi(\rho_{c1} - \rho_{c0})$$

$$\varphi^\xi = \varphi_0 + \xi(\varphi - \varphi_0) = \varphi_0 + \xi\varphi_{1-0}^{\text{opt}},$$

kde ξ je parametr od 0 do 1. Nabitím ze systému [0] dostaneme

$$F = F_0 + \iint \varphi^\xi d\rho_c^\xi dV = F_0 + \frac{1}{2} \int (\rho_{c1} - \rho_{c0})(\varphi + \varphi_0) dV = \frac{1}{2} \int ((\rho_{c1} - \rho_{c0})\varphi + \rho_{c1}\varphi_0) dV.$$

Obdobně pro φ_{i1} z (2.9), protože je rovnovážný

$$\varphi_{i1} = -\frac{\alpha_u}{\varepsilon_s}\varphi_c - \frac{\alpha_e}{\varepsilon_s}\varphi_c.$$

Odečtením těchto dvou rovnic a vynásobením ρ_{c0}

$$\rho_{c0}(\varphi_{i1} - \varphi_i) = -\frac{\alpha_u}{\varepsilon_s}\rho_{c0}(\varphi_c + \varphi_i - \bar{\varphi}) = \rho_u(\varphi - \bar{\varphi}).$$

Tedy rovnice (2.31) lze upravit jako

$$F = \frac{1}{2} \int (\rho_{c1}\varphi_{c1} + \rho_i\varphi_{c1} + \rho_{c0}(\varphi_{i1} - \varphi_i)) dV = \frac{1}{2} \int ((\rho_{c1} - \rho_{c0})\varphi + \rho_{c0}\varphi_1) dV,$$

což je shodné s (2.42), tedy $F = F_1 - F_{1-0} + F_{1-0}^{\text{opt}}$, což je vztah (2.37). Tedy volnou energii nerovnovážného systému můžeme spočítat jako součet energií rovnovážných systémů.

2.9.2 F^* pomocí volných nábojů

Pro vyčíslování pomocí věty z předchozí části budeme potřebovat volnou energii pomocí vakuových nábojů (2.30).

V předchozím značení pro stav X^* je $\rho_{c0} = \bar{\rho}_c$ a $\rho_{c1} = \rho_c^*$. Jelikož podle rovnice (2.36) $\bar{\rho}_c = \rho_c^* + m\Delta\rho_c$ a $\rho_{c,1-0} = \rho_{c1} - \rho_{c0} = -m\Delta\rho_c$ a následně $\varphi_{c1} - \varphi_{c0} = -m\Delta\varphi_c$, kde $\Delta\varphi_c = \varphi_c^* - \varphi_c$. Tedy dosazením do (2.30) s (2.6)

$$F_{1-0}^* = \frac{1}{2} \int (\rho_{c1} - \rho_{c0})(\varphi_1 - \varphi_0) dV = \frac{1}{2} \int \frac{(\rho_{c1} - \rho_{c0})(\varphi_{c1} - \varphi_{c0})}{\varepsilon_{rs}} dV = \frac{1}{2} \int \frac{m^2\Delta\rho_c\Delta\varphi_c}{\varepsilon_{rs}} dV.$$

V systému [1-0, opt] na potenciál reaguje podle (2.12) jen elektronová polarizace, proto je tady podle (2.40) místo statické dielektrické konstanty optická

$$F_{1-0}^{\text{opt}} = \frac{1}{2} \int (\rho_{c1} - \rho_{c0})(\varphi - \varphi_0) dV = \frac{1}{2} \int \frac{(\rho_{c1} - \rho_{c0})(\varphi_{c1} - \varphi_{c0})}{\varepsilon_{r,\text{opt}}} dV = \frac{1}{2} \int \frac{m^2\Delta\rho_c\Delta\varphi_c}{\varepsilon_{r,\text{opt}}} dV.$$

Pro systém [1] je podle (2.30)

$$F_1^* = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_c^*\varphi_c^*}{\varepsilon_{rs}} dV.$$

Spočtením $F^* = F_1^* - F_{1-0}^* + F_{1-0}^{\text{opt}}$ dostaneme

$$F^* = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_c^*\varphi_c^*}{\varepsilon_{rs}} dV + m^2\lambda, \quad (2.43)$$

kde λ je reorganizační energie

$$\lambda = \frac{1}{2} \int (\rho_c^* - \rho_c)(\varphi_c^* - \varphi_c) \left(\frac{1}{\varepsilon_{r,\text{opt}}} - \frac{1}{\varepsilon_{rs}} \right) dV. \quad (2.44)$$

2.9.3 Podmínka ET pomocí volných nábojů

Protože podmínka ET je vztah (2.34) pro $F^* - F$, tak nejdříve spočteme F . Budeme postupovat jako u volné energie F^* , ale tady dosadíme jiný rozdíl nábojů. Rovnici (2.36) lze upravit na

$$\bar{\rho}_c = \rho_c + (m + 1)\Delta\rho_c,$$

kde $\Delta\rho_c = \rho_c^* - \rho_c$. Provedením stejného postupu jako v předchozí části ale s rozdílem $\bar{\rho}_c - \rho_c^* = (m + 1)\Delta\rho_c$ dostaneme

$$F = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_c \varphi_c}{\varepsilon_{rs}} dV + (m + 1)^2 \lambda. \quad (2.45)$$

Dosazením do (2.34) spolu s (2.43)

$$-(2m + 1)\lambda = \Delta F^\circ + T\Delta S_e, \quad (2.46)$$

kde jsme použili $F_R^{\text{rovn}} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_c^* \varphi_c^*}{\varepsilon_{rs}} dV$ a $F_P^{\text{rovn}} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_c \varphi_c}{\varepsilon_{rs}} dV$, což plyne z (2.30).

2.10 Určení Lagrangeova multiplikátoru m

Přepsáním volných energií na nulovou hladinu ve standardních stavech $\Delta G^* = F^* - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_c^* \varphi_c^*}{\varepsilon_{rs}} dV$ a $\Delta G = F - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_c \varphi_c}{\varepsilon_{rs}} dV$ dostaneme volnou energii z (2.43) a (2.45)

$$\Delta G^* = m^2 \lambda, \quad (2.47)$$

$$\Delta G = (m + 1)^2 \lambda \quad (2.48)$$

a podmínku ET z (2.46) zdefinováním $\Delta G^\circ = \Delta F^\circ$

$$-(2m + 1)\lambda = \Delta G^\circ + T\Delta S_e. \quad (2.49)$$

Vyjádřením m z podmínky ET (2.49), dosazením do vztahu pro ΔG^* (2.47) a při zanedbání změny entropie $\Delta S_e \approx 0$ dostaneme

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^\circ}{\lambda} \right)^2. \quad (2.50)$$

Toto je obecný vztah pro aktivační energii pomocí reorganizační energie (2.44) libovolného rozložení náboje. Do tohoto vztahu můžeme do λ dosadit libovolný potenciál a hustotu náboje a dostaneme výsledek pro náš konkrétní případ. V praxi potřebujeme jen aproximovat volnou energii. To můžeme na příklad nejjednodušeji dosazením nábojové hustoty a potenciálu pro dvě koule.

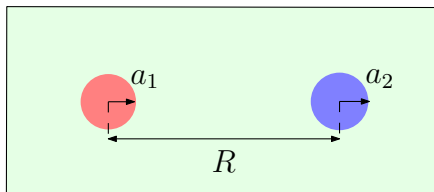
2.11 Reorganizační energie pro dvě koule

Mějme dvě kovové koule umístěné v polohách \mathbf{r}_1 a \mathbf{r}_2 (tedy vzdálené $R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$) o nábojích e_1 a e_2 , poloměrech a_1 a a_2 (viz obrázek 2.4). Jejich hustota náboje je

$$\rho_c^*(\mathbf{r}) = e_1 \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + e_2 \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2).$$

Po skoku náboje Δe z 1. na 2. kouli se změní hustota náboje na

$$\rho_c(\mathbf{r}) = (e_1 - \Delta e)\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + (e_2 + \Delta e)\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2).$$



Obrázek 2.4: Vysvětlení rozměrů koulí

Použijeme rozdělení integrálu (2.44) na potenciální energii a práci pro nabití podle (2.20) a za W_{iso} dosadíme (2.18). Potenciální energie se spočte pomocí vlastnosti delta distribuce $\int f(\mathbf{r})\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) dV = f(\mathbf{r}_1)$. Vztah pro reorganizační energii (2.44) se tedy pro dvě koule zjednoduší na

$$\lambda = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_{\text{opt}}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) (\Delta e)^2. \quad (2.51)$$

To je velice významný vztah ukazující důležité závislosti: pro větší koule je λ menší. Reorganizační energie roste se vzdáleností a samozřejmě závisí na vlastnostech prostředí. Fyzikální význam reorganizační energie budeme diskutovat v části 2.14.2.

2.12 Reorganizační energie vnitřní slupky

Doposud jsme počítali reorganizační energii související s polarizací nesaturovaného dielektrika (vnější slupky, angl. *outer sphere*). Tento vztah (2.44) ale nemůžeme aplikovat na saturované dielektrikum. Za to je považováno dielektrikum kolem volných nábojů, obvykle první solvatační slupka. Dále by nás také mohl zajímat přírůstek k volné energii náležející změnám v rámci samotné molekuly (polarizace částice). Tyto části dohromady se nazývají vnitřní slupka (angl. *inner sphere*). Příspěvek k reorganizační energii od vnitřní slupky je potřeba vypočítat jiným způsobem [14, 31–33].

Nechť q_j jsou zobecněné souřadnice systému částic volných nábojů a částic dielektrika (ať už to jsou polohy, úhly nebo něco úplně jiného) a vibrace probíhají v potenciální energii $U = U(q_1, \dots, q_n)$. Hessova matice s prvky $\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j}$ je zjevně symetrická, a proto ji můžeme diagonalizovat (tak se zbavíme smíšených členů ve vztahu pro U). Souřadnice Q_j , ve kterých je diagonální, se nazývají souřadnice normálních modů. Pokud dochází k oscilacím těchto souřadnic kolem extrémální rovnovážné polohy, tak lze v klasickém přiblížení¹⁶ potenciální energii těchto oscilací aproximovat kvadratickým vztahem a pro reorganizační energii vnitřní slupky lze odvodit [31]

$$\lambda_{\text{inner}} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N k_j (Q_j^r - Q_j^p)^2,$$

kde Q_j^r a Q_j^p jsou rovnovážné hodnoty souřadnic normálních modů pro reaktanty a produkty. Sumace probíhá přes všechny souřadnice částic ve vnitřní slupce a k_j jsou konstanty pružnosti. Ty se pro symetrický průběh spočtou pomocí jednotlivých částí od

¹⁶které je v praxi dost hrubé [34].

reaktantů k_j^r a produktů k_j^p jako [31]

$$k_j = \frac{k_j^r k_j^p}{k_j^r + k_j^p}.$$

Celková reorganizační energie pak je

$$\lambda_c = \lambda_{\text{inner}} + \lambda_{\text{outer}},$$

kde $\lambda_{\text{outer}} = \lambda$ z (2.44) nebo (2.51).

2.13 Rychlostní konstanta

Nyní se vraťme k výpočtu, jak rychle probíhá elektronový přenos.

Klasicky by se dalo očekávat, že reakční konstanta pro elektronový transport je dána Arrheniovou rovnicí

$$k_{\text{ET}} = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right). \quad (2.52)$$

My ale použijeme obecnější (kvantovou) větu.

Mějme systém popsaný časově závislým hamiltoniánem $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t)$: do času $t_0 = 0$ je roven stacionárnímu hamiltoniánu \hat{H}_0 a v čase $t_0 = 0$ zapneme poruchu¹⁷ $\hat{H}'(t) = \hat{H}'$ konstantní v čase

$$\hat{H}'(t) = \begin{cases} 0 & \text{pro } t < 0 \\ \hat{H}' & \text{pro } t \geq 0 \end{cases}.$$

Na počátku (v čase $t < 0$) systém připravíme ve vlastním stavu $|p\rangle$ stacionárního hamiltoniánu \hat{H}_0 , tedy $\hat{H}_0 |p\rangle = E_n |p\rangle$. Jak se systém vyvíjí v čase, určuje řešení časové Schrödingerovy rovnice s nestacionárním hamiltoniánem $\hat{H}(t)$ a počáteční podmínkou $|p\rangle$, které vyjádříme v bázi vlastní stavů stacionárního hamiltoniánu $|n\rangle$ s koeficienty c_n [35]

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}.$$

Budeme se zajímat o pravděpodobnost přechodu ze stavu $|p\rangle$ do kontinua konečných stavů $|k\rangle$ daných hustotou stavů $f_k(E_k)$. Pravděpodobnost přechodu do konkrétního stavu $|k\rangle$ je dána kvadrátem příslušného rozvojového koeficientu

$$P_{kp} = |\langle k|\psi(t)\rangle|^2 = |c_k(t)|^2.$$

Tyto koeficienty $c_k(t)$ lze spočítat z časově závislého poruchového počtu, kdy se omezíme na 1. řád. Pro pravděpodobnost přechodu za jednotku času $k_{kp} = \frac{dP_{kp}}{dt}$ (což odpovídá rychlostní konstantě) se dá za určitých předpokladů odvodit Fermiho zlaté pravidlo [24, 36–38]

$$k_{kp} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle |H'_{kp}|^2 \rangle_k f_k(E_k),$$

kde $\langle |H'_{kp}|^2 \rangle_k$ je střední hodnota¹⁸ kvadrátu nediagonálního prvku poruchy $H'_{kp} = \langle k|\hat{H}'|p\rangle$ středovaná přes všechny konečné stavy $|k\rangle$ se stejnou energií E_k a $f_k(E_k)$ je hustota konečných stavů na konečné energii.

¹⁷V poruchovém počtu bývá zvykem poruchu psát jako $g\hat{V}'(t)$, kde g je malý parametr. Tady jsme tedy vzali $\hat{H}'(t) = g\hat{V}'(t)$.

¹⁸Neboli elektronový coupling, který udává, jak moc spolu stavy interagují.

V případě elektronového přenosu je počáteční stav $|p\rangle$ rovnovážný stav reaktantů a konečný stav $|k\rangle$ je přechodový stav X^* . Hustota pravděpodobnosti výskytu systému ve stavu X^* s volnou energií ΔG^* (2.50) je z Boltzmannova rozdělení

$$f_k(\Delta G^*) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right), \quad (2.53)$$

kde jsme prefaktor získali integrací s využitím integrálu

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

a normováním integrálu hustoty pravděpodobnosti na jednotku. Rychlostní konstanta pro elektronový transport tak je

$$k_{\text{ET}} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle |H'_{kp}|^2 \rangle_k \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda k_B T}\right). \quad (2.54)$$

2.14 Reakční koordináta

V této části se podíváme, jak vyjádřit volnou energii mezi rovnovážnými stavy s hustotami ρ_c^* a ρ_c , a to nejen ve stavech X^* a X . Takto určíme, jak daleko je systém z rovnováhy, a pomocí reakční koordináty popíšeme postup přenosu elektronu. Tato část obsahuje elegantnější odvození vztahů uvedených v [39, 40].

2.14.1 Mikroskopická definice koordináty

Vynesme do grafu závislost potenciální energie systému na všech možných vlastnostech (souřadnicích) částic, které určují jeho stav. Tento graf se nazývá *diagram potenciální energie* a představuje energetickou nadplochu. Vlastně je to graf potenciální energie nad fázovým prostorem, což je prostor všech možných stavů částic. Příkladem souřadnic jsou třeba polohy a orientace molekul prostředí, délky vazeb, jejich úhly, řád vazby a v případě přenosu náboje i velikost náboje. Řekněme, že jich je celkově n . V tomto grafu mějme potenciální energii reaktantů a potenciální energii produktů. Obě tyto nadplochy mají pak dimenzi n . Jejich průnik odpovídající přechodovému stavu (aktivovanému komplexu) má pak dimenzi $n - 1$. Později dokážeme, že existuje *koordináta* (angl. *collective variable*), tedy, že tyto souřadnice můžeme nahradit jednou. Graf závislosti volné energie na koordinátě pak nazýváme *křivka volné energie*.

Každý stav systému je charakterizován jedním bodem v diagramu potenciální energie. Sedlům v tomto diagramu odpovídají extrémální přechodové stavy, lokálním minimům rovnovážné stavy. Směr růstu sedla odděluje ty stavy, které mohou samovolně přejít na reaktanty, od stavů, které mohou samovolně přejít na produkty.

Již zmíněná *reakční koordináta* je lineárně parametrizovaná křivka mezi minimy v diagramu potenciální energie procházející sedlem ve směru největší změny energie (tj. ve směru gradientu energie), což je směr měnících se souřadnic. Tedy reakční koordináta je lineární funkce parametru částice měnící se během reakce a charakterizuje postup chemické reakce.

2.14.2 Koordináta pomocí zdánlivého náboje

Libovolný stav *reakce* chceme vyjádřit pomocí rovnovážného stavu jako funkci reakční koordináty. Reakční koordináta charakterizuje výchylku systému z rovnováhy.

Při reakci se mění ρ_c^* na ρ_c . Pokud tyto hodnoty (2.36) lineárně interpolujeme, tak dostaneme okamžitou hodnotu zdánlivého náboje, se kterým je ρ_u v daném momentu v rovnováze,¹⁹

$$\rho_c(\gamma) = \rho_c^* + \gamma(\rho_c^* - \rho_c), \quad (2.55)$$

kde γ se mění od 0 do -1 , $\gamma \in \langle -1, 0 \rangle$. Tedy γ charakterizuje postup chemické reakce. Proto by se nabízelo definovat reakční koordinátu úměrnou γ nebo rozdílu zdánlivého náboje od rovnovážného stavu, tedy $\rho_c(\gamma) - \rho_c^*$.

Omezíme-li se na stavový prostor, kde platí podmínka (2.5) pro lineární dielektrikum, tak $\rho_c(\gamma)$ je přímo reakční souřadnice v diagramu potenciální energie²⁰. Můžeme ho tedy definovat jako koordinátu²¹ v mikroskopickém významu části 2.14.1. Pomocí vztahu (2.55) lze tedy koordinátu definovat jako

$$x = -\sqrt{2\lambda}\gamma = -\gamma\sqrt{\int(\rho_c^* - \rho_c)(\varphi_c^* - \varphi_c)\left(\frac{1}{\varepsilon_{r,\text{opt}}} - \frac{1}{\varepsilon_{rs}}\right) dV}. \quad (2.56)$$

Pomocí tohoto lze rovnici (2.47) nahrazením m za γ upravit na

$$G_R(x) = \frac{1}{2}x^2 \quad (2.57)$$

a zdefinováním $x^\circ = \sqrt{2\lambda}$ z rovnice (2.48)²² a posunutím o ΔG° na stejnou hladinu

$$G_P(x) = \Delta G^\circ + \frac{1}{2}(x - x^\circ)^2, \quad (2.58)$$

přičemž platí $G_P(x^\circ) = \Delta G^\circ$. Tedy graf volné energie tvoří dvě paraboly: jedna odpovídá reaktantům (červená) a druhá produktům (modrá), viz graf 2.5. Paraboly se protínají v bodě

$$x^* = \frac{\lambda + \Delta G^\circ}{\sqrt{2\lambda}},$$

tedy když

$$G_R(x^*) = G_P(x^*) = \frac{1}{2}x^{*2} = \frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda} = \Delta G^*,$$

což je aktivační energie (2.50)²³.

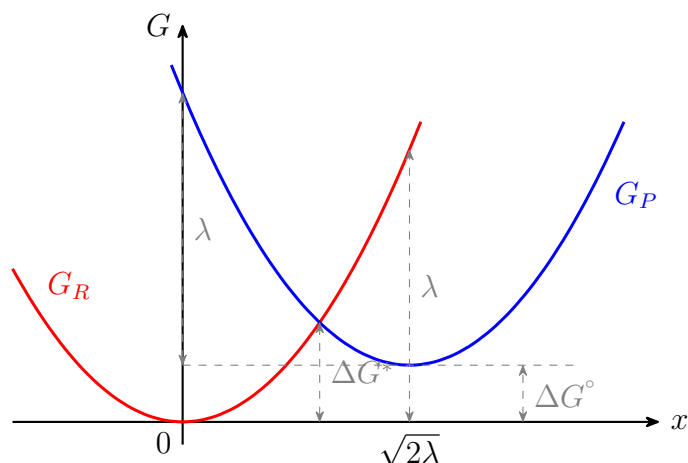
¹⁹Vlastně jsme nahradili konstantu m za spojitě se měnící γ .

²⁰Nebo je tam přítomen nepřímo přes lineárně závislé polarizační náboje prostředí $\rho_u(\gamma)$.

²¹Všechny ostatní souřadnice jsou na něm lineárně závislé, nebo se při ET nemění, nebo jejich změny zanedbáváme, viz část 2.2.

²²Opět s nahrazením m za γ .

²³Vyjádřování Lagrangeova multiplikátoru v části 2.10 vlastně odpovídá hledání průsečíku parabol reaktantů a produktů.



Obrázek 2.5: Křivky volné energie

Dále interpretujeme λ jako reorganizační energii. Z rovnice (2.57) je vidět, že λ odpovídá energii potřebné čistě k přenosu náboje při konstantní polarizaci, tj. bez pomoci od změny polarizace prostředí. Tedy energii pro přenos elektronu při vytrvání na parabolě reaktantů. To ze symetrie rovnic (2.57) a (2.58) také odpovídá energii pro přenos elektronu při vytrvání na parabolě produktů

$$\lambda = G_R(x = \sqrt{2\lambda}) - G_R(x = 0) = G_P(x = 0) - G_P(x = \sqrt{2\lambda}).$$

2.14.3 Koordináta pomocí polarizace

Protože během reakce je $\rho_u(\gamma)$ v rovnováze s $\rho_c(\gamma)$ a ρ_{u1}^* je v rovnováze s ρ_c^* , tak z (2.7) platí

$$\rho_{u1}^* = -\frac{\alpha_u}{\varepsilon_s} \rho_c^*$$

a

$$\rho_u(\gamma) = -\frac{\alpha_u}{\varepsilon_s} \rho_c(\gamma).$$

Pomocí tohoto lze rovnici (2.55) přepsat na

$$\rho_u(\gamma) = -\frac{\alpha_u}{\varepsilon_s} (\rho_c^* + \gamma \Delta \rho_c) = \rho_{u1}^* - \frac{\alpha_u}{\varepsilon_s} \gamma \Delta \rho_c$$

nebo

$$\frac{\varepsilon_s}{\alpha_u} (\rho_{u1}^* - \rho_u(\gamma)) = \gamma \Delta \rho_c. \quad (2.59)$$

Polarizace $\rho_u(\gamma)$ se tedy vyvíjí jako

$$\rho_u(\gamma) = \rho_{u1}^* + \gamma(\rho_{u1}^* - \rho_{u1}).$$

Po dosazení (2.59) do druhé mocniny (2.56) a využitím $\frac{\alpha_u}{\varepsilon_s} = \left(\frac{1}{\varepsilon_{r,\text{opt}}} - \frac{1}{\varepsilon_{rs}} \right) \varepsilon_{r,\text{opt}}$ dostaneme

$$x^2 = \frac{1}{\left(\frac{1}{\varepsilon_{r,\text{opt}}} - \frac{1}{\varepsilon_{rs}} \right) \varepsilon_{r,\text{opt}}^2} \int (\rho_{u1}^* - \rho_u(\gamma)) (\varphi_{u1}^* - \varphi_u(\gamma)) dV.$$

x tedy je přímo úměrné $\rho_{u1}^* - \rho_u(\gamma)$, což charakterizuje, jak moc je systém daleko z rovnováhy ρ_{u1}^* . Koordinátu tedy můžeme ekvivalentně vyjádřit pomocí změn polarizace.

2.14.4 Energy-gap koordináta

Vraťme se k hledání jiné interpretace koordináty (2.56) a spočtěme rozdíl $G_R(x) - G_P(x)$ z (2.47) a (2.48)

$$G_R(x) - G_P(x) = x\sqrt{2\lambda} - \lambda - \Delta G^\circ.$$

To je přímo úměrné koordinátě x , a tedy můžeme definovat koordinátu

$$y = G_R(x) - G_P(x). \quad (2.60)$$

Vztahy (2.47) a (2.48) pak budou mít tvar

$$G_R(y) = \frac{(y + \lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda},$$

$$G_P(y) = \Delta G^\circ + \frac{(y - \lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda}.$$

Z toho tedy vyplývá, že takto definované paraboly se protínají pro $y = 0$.

Díky definici ρ_i (2.3) a (2.4) můžeme v upraveném vztahu (2.31) pro $G_R(y)$ a $G_P(y)$ od polarizačních nábojů ρ_i přejít nazpátek k mikroskopické hustotě protonů a elektronů prostředí $n_i = n_u + n_e$, tedy volná energie s polarizačními náboji je stejná jako ta s hustotami protonů a elektronů.

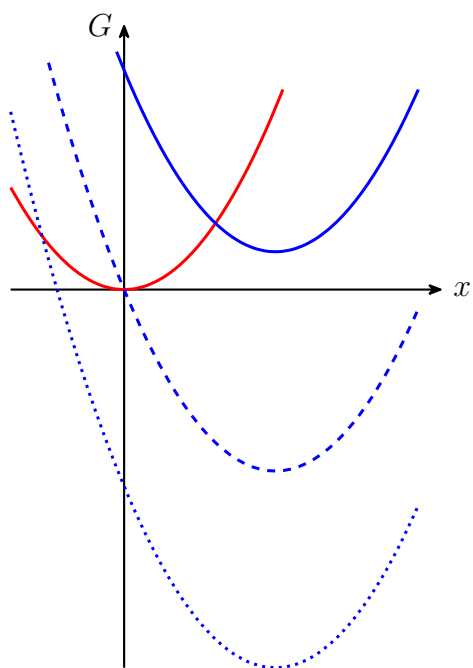
Reakční koordináta (2.60) se nazývá Warshelova energy-gap koordináta, po Arielu Warshelovi [15, 16], který ji uvedl do počítačových simulací elektronového transportu. V molekulární dynamice se dá spočítat volná energie redoxního místa s prostředím [41]. Spočítáme-li volnou energii stavu před skokem elektronu a volnou energii stavu po skoku při stejné konfiguraci molekul rozpouštědla a odečteme je, tak dostaneme koordinátu elektronového přenosu. Tento rozdíl můžeme počítat při rozličných polohách molekul rozpouštědla. Vyneseme-li graf volné energie systému v závislosti na této reakční koordinátě dostaneme 2 paraboly jako v grafu 2.5 (ale posunuté s průsečíkem v $y = 0$).

2.15 Experimentální ověření – inverzní jev

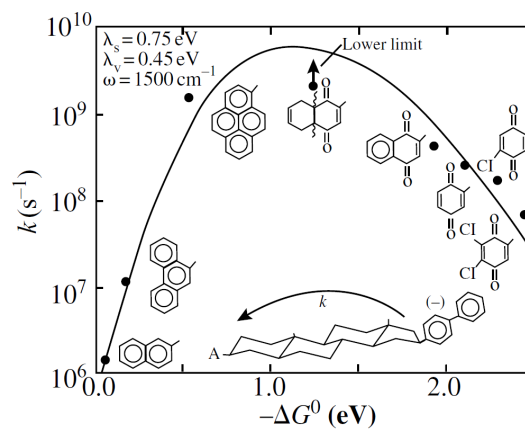
Jak bylo ukázáno v části 2.14.2, tak křivky volné energie reaktantů i produktů jsou paraboly a aktivační energie odpovídá jejich průsečíku. Podívejme se znovu na naši rovnici (2.50) pro aktivační energii ΔG^* . Zajímá nás, co se bude dít, když budeme snižovat standardní volnou energii ΔG° .

Nejdříve bude klesat i bariéra ΔG^* (a tedy růst rychlost reakce, viz graf 2.6, plná parabola). Pak při určité hodnotě ΔG° , kdy parabola produktů prochází minimem paraboly reaktantů (čárkovaná parabola), bude bariéra nulová. Při dalším snižování standardní volné energie by se bez znalosti Marcusovy teorie dalo předpokládat, že rychlost reakce bude dál růst, ale to není správně. Při dalším posouvání paraboly produktů opět roste bariéra a rychlost reakce tak klesá (tečkovaná parabola).

Tento jev se nazývá inverzní režim a byl Millerem [22] naměřen roku 1984 (viz graf 2.7, srovnej s teoretickým grafem 3.2(a)). Tento výsledek je považován za experimentální ověření Marcusovy teorie a vedl k tomu, že Marcus roku 1992 získal Nobelovu cenu za chemii [32].



Obrázek 2.6: Vysvětlení inverzního jevu



Obrázek 2.7: Naměřená data pro inverzní jev, zdroj [22]

3 Počítačové simulace

V této části práce je teorie z předchozí kapitoly rozšířena o skoky elektronu mezi rozhraním (původní článek Chidseyho [13]). Dále je ukázána teorie pro počítání proudu systémem redoxních míst a ukázány simulace těchto toků [18, 23]. Vybudovanou teorii aplikujeme na systémy redoxních proteinů [7, 20] a polovodiče [24, 42, 43].

3.1 Závislosti parametrů

V této části jsou diskutovány závislosti veličin z předchozí kapitoly a dále jsou ukázány typické hodnoty parametrů Marcusovy teorie pro reálné systémy.

Jak bylo zmíněno v úvodu, elektronový transport se uplatňuje v mnoha systémech, viz obrázek 1.1, např. ionty kovů rozpuštěné ve vodě, menší organické molekuly, redoxní bílkoviny a polovodiče. Závislosti reorganizační energie na vzdálenosti podle (2.51) pro různé systémy jsou v obrázku 3.1 (na pravém kraji stupnice jsou limitní hodnoty pro $R \rightarrow \infty$, tzv. *dilute limit*). Nutno poznamenat, že obrázek 3.1 neobsahuje příspěvek k reorganizační energii od vnitřní vrstvy.

Ionty kovů se solvatační slupkou (obr. 3.1(a)) mají malý poloměr (cca 3 Å, [33, 44–47]) a proces probíhá ve vodě, proto je jejich reorganizační energie poměrně velká [48] (viz tabulka 3.1).

Podobně na tom jsou proteiny, kde k transportu dochází také jen z malého centra (3 až 4 Å, [3, 49]), ale protože elektron skáče v prostředí aminokyselin, tak jsou efektivní dielektrické konstanty použité do obrázku 3.1(a) jiné – přibližně kolem $\epsilon_{r,\text{opt}} = 1,7^2$ a $\epsilon_{rs} = 6,5$ [50], což vede k menším reorganizačním energiím, typicky 0,7 až 1,2 eV [3, 7, 51, 52].

V pevných látkách (obr. 3.1(b)) elektrony přeskakují mezi poruchami v krystalické mřížce nebo se lokalizují v dostupných stavech polovodičů. Jako reprezentativní příklad pevný látek bereme TiO_2 s dielektrickými konstantami $\epsilon_{r,\text{opt}} = 2,4^2$, $\epsilon_{rs} = 95$, podle [53, 54].

Další systém, kterým se budeme zabývat, jsou quinony. Jsou to aromatické látky s navázanými kyslíky na aromatické jádro. Jsou zajímavé tím, že neobsahují žádný kov, a přesto mají redoxní charakter. Elektron se lokalizuje poblíž kyslíků a v jejich okolí dochází k reorganizaci, proto opět poloměr 3 Å [55] použitý do (2.51) je menší než celá molekula. Počítáme skoky mezi quinony (a ne s jiným proteinem), proto jsou dielektrické konstanty podobné jako u proteinů [55, 56].

U nanočástic (např. TiO_2 , PbS) převládá příspěvek λ_{inner} [57], který silně závisí na jejich velikosti. Pro příliš velké částice je podle [58] reorganizační energie malá (až ~ 10 meV, viz obr. 3.1(c)). Přenos elektronu mezi nanočásticemi je také neobvyklý tím, že z důvodu jejich stabilizace probíhá v prostředích jako toluen, tetrachloroethylen a dalších nepolárních rozpouštědlech, které mají jiné dielektrické konstanty, viz tabulka 1 ve zdroji [59]. Hodnoty rozměrů nanočástic v obrázku 3.1(c) jsou použité v pořadí ze zdrojů [57–59], aby vypočítané hodnoty byly v souladu s jejich daty.

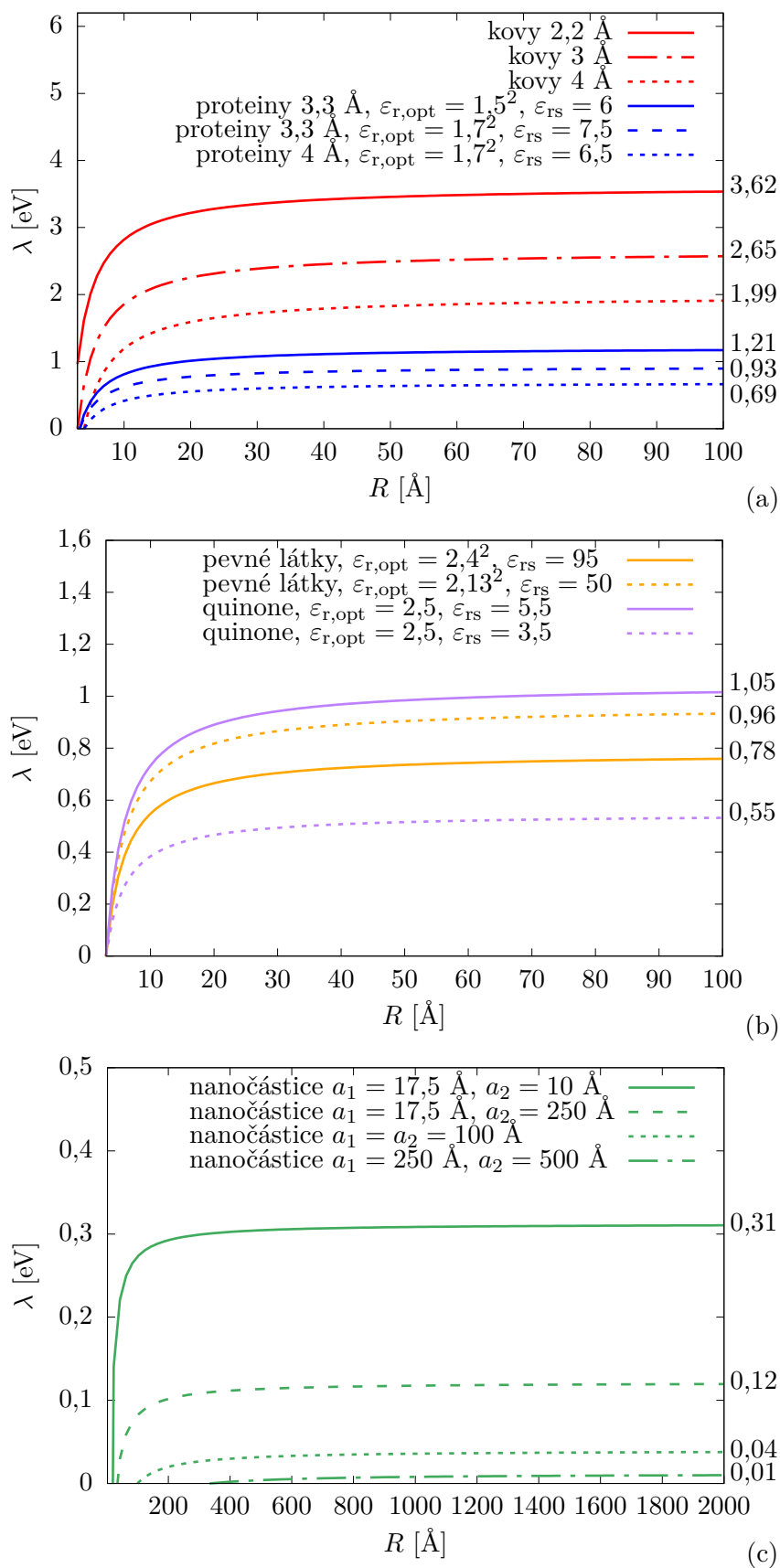
Na obrázku 3.2(a) je závislost aktivační energie na reorganizační energii podle (2.50).

Obrázek 3.2(b) znázorňuje inverzní jev (viz část 2.15), kdy s klesající standardní volnou energií reakce roste rychlostní konstanta až do určitého bodu, kde se závislost obrátí – ΔG° vykompenzuje λ v rovnici (2.50) při opačných znaménkách.

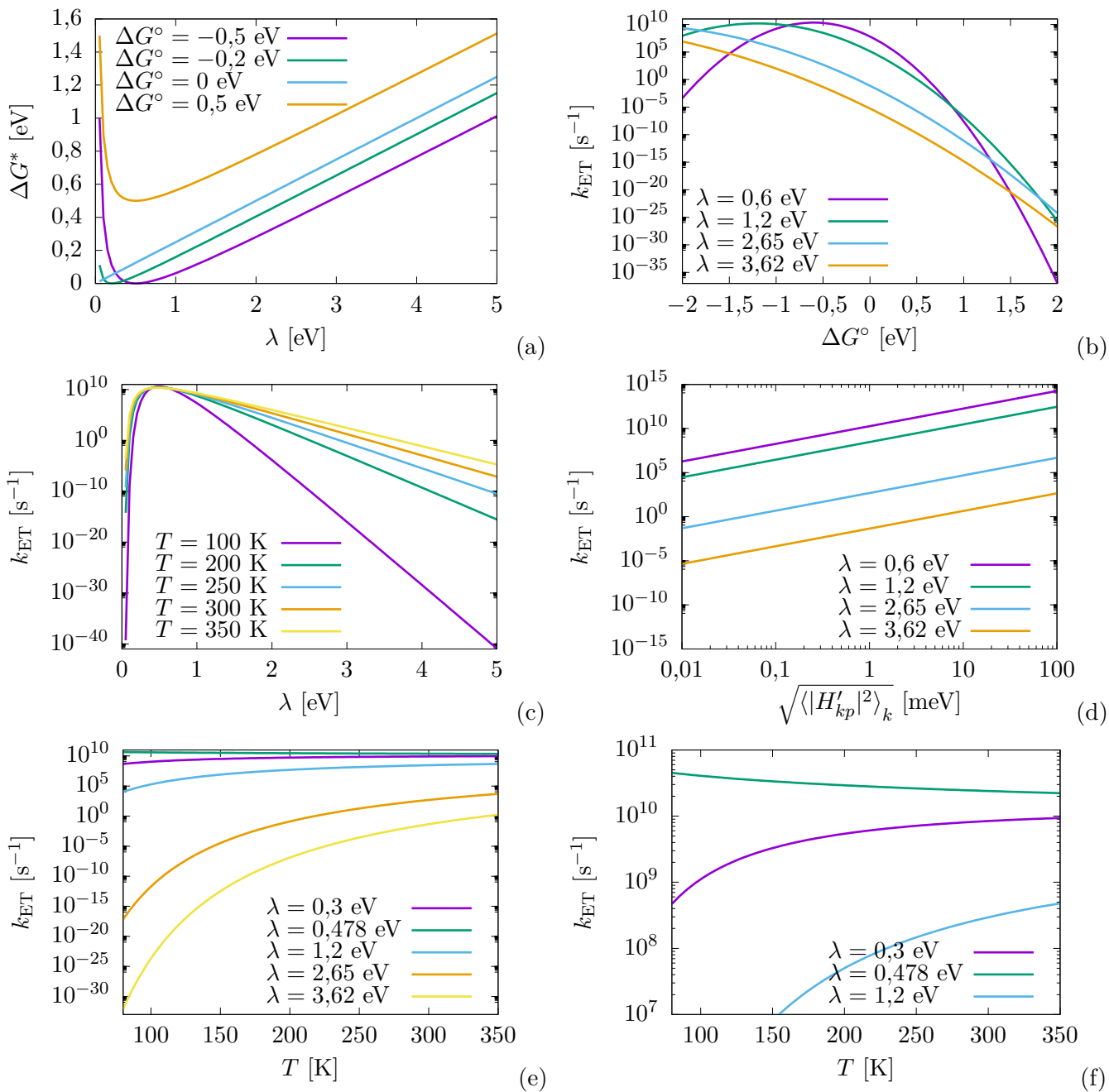
Dále jsou zde ukázány závislosti rychlostní konstanty (2.54) na jednotlivých parametrech (viz obrázek 3.2(b) až (f)). Zde je voleno $\sqrt{\langle |H'_{kp}|^2 \rangle_k} = 1$ meV a $\Delta G^\circ = -0,5$ eV, což jsou typické hodnoty pro organické látky. Rychlostní konstanta obvykle roste s teplotou přes několik řádů, viz obr. 3.2(e). Za zmínku stojí tmavě zelená křivka v tomto obrázku (přiblíženo v obr. 3.2(f)), kdy naopak rychlostní konstanta klesá v rámci jednoho řádu s rostoucí teplotou. To je způsobeno prefaktorem $\frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}}$ v (2.54), který při těchto hodnotách klesá víc, než exponenciála $\exp\left(-\frac{(\lambda+\Delta G^\circ)^2}{4\lambda k_B T}\right)$ roste. V zásadě není žádný důvod k tomu, že by tento efekt nemohl být pozorován experimentálně, ačkoliv nízká reorganizační energie potřebná pro tento jev tuto detekci ztěžuje.

Tabulka 3.1: Porovnání experimentálních hodnot reorganizačních energií iontů

kov	λ [eV]	zdroj
Fe ^{2+/3+}	2,1	[60]
Ru ^{2+/3+}	1,7 až 1,8	[3]
Co ^{2+/3+}	2,24	[60]
Ag ^{1+/2+}	2,34	[40] simulace
Cr ^{2+/3+}	3,47	[60]
V ^{2+/3+}	2,69	[60]
Mn ^{2+/3+}	2,98	[3]



Obrázek 3.1: Srovnání reorganizačních energií (a) organických a anorganických látek (kovy $\epsilon_{r,opt} = 1,77$, $\epsilon_{rs} = 80$, proteiny), (b) pevných látek a quinonů (obě $a_1 = a_2 = 3,3$ Å), (c) nanočástic ($\epsilon_{r,opt} = 2,1$, $\epsilon_{rs} = 5$)



Obrázek 3.2: (a) Závislost aktivační energie na reorganizační energii pro různé rozdíly standardních volných energií; závislost rychlostní konstanty na (b) rozdílu standardních volných energií pro různé reorganizační energie, $\sqrt{\langle |H'_{kp}|^2 \rangle_k} = 1$ meV, $T = 300$ K, (c) reorganizační energii pro různé teploty ($\Delta G^\circ = -0,5$ eV, $\sqrt{\langle |H'_{kp}|^2 \rangle_k} = 1$ meV), (d) elektronovém couplingu pro různé reorganizační energie ($\Delta G^\circ = -0,5$ eV, $T = 300$ K), (e) teplotě pro různé reorganizační energie ($\Delta G^\circ = -0,5$ eV, $\sqrt{\langle |H'_{kp}|^2 \rangle_k} = 1$ meV), (f) přiblížení na klesání s teplotou

3.2 Elektrochemie a definice potenciálů

Mějme redoxní místa mezi elektrodami. Systémy tohoto typu se zabývá elektrochemie. Zabývejme se, jaký jimi poteče proud po přiložení napětí na elektrody. Pro to potřebujeme znát nejen rychlostní konstanty skoků mezi redoxními místy, ale i mezi redoxním místem a elektrodou a opačně.

Standardní redoxní (redukční) energie ΔG_i° daného místa i je energie, která se je potřeba pro redukci tohoto místa (tj. energie redukováného stavu minus energie oxidovaného stavu). Standardní redoxní potenciál pak můžeme definovat jako

$$\epsilon_i^0 = \frac{\Delta G_i^\circ}{e},$$

kde e je elementární náboj (tj. $e > 0$).

Obsazení energie E elektronu v kovu popisuje Fermiho rozdělení

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E - E_F}{k_B T}}, \quad (3.1)$$

kde E_F je Fermiho energie. Pak můžeme definovat Fermiho potenciál jako

$$\mu = \frac{E_F}{e}.$$

3.3 Ovlivňování potenciálů napětím

Vložíme-li redoxní místa mezi elektrody a zapneme napětí V , tak se dá očekávat, že se redoxní potenciály míst změni (někde bude přiložené napětí pomáhat, jinde bude naopak překážkou [61]). Fermiho potenciál na katodě zřejmě vzroste z μ_0 na

$$\mu_L = \mu_0 + \alpha_L V \quad (3.2)$$

a na anodě klesne na

$$\mu_R = \mu_0 - \alpha_R V, \quad (3.3)$$

kde definujeme koeficienty asymetrie rozložení napětí mezi elektrodami α_L a α_R , přičemž bez ztrát napětí na elektrodách platí $\alpha_L + \alpha_R = 1$.

Předpokládejme, že se potenciál v prostoru mezi elektrodami (vzdálenými o r_{LR}) vyvíjí lineárně: klesá lineárně od katody k anodě (obrázek 3.3). Tedy v místě r_{Li} od levé elektrody bude potenciál (s použitím (3.2) a (3.3))

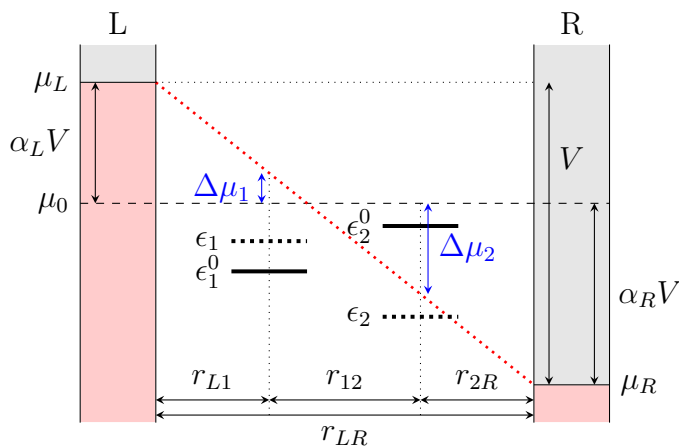
$$\mu(r_{Li}, V) = \mu_L + \frac{\mu_R - \mu_L}{r_{LR}} r_{Li} = \mu_0 + \alpha_L V - \frac{V}{r_{LR}} r_{Li}.$$

Rozdíl od počátečního Fermiho potenciálu pak je

$$\Delta\mu(r_{Li}, V) = \mu(r_{Li}, V) - \mu_0 = \left(\alpha_L - \frac{r_{Li}}{r_{LR}} \right) V.$$

Zřejmě stejný rozdíl bude i na redoxních místech ϵ_i^0 , tedy

$$\epsilon_i = \epsilon_i^0 + \left(\alpha_L - \frac{r_{Li}}{r_{LR}} \right) V. \quad (3.4)$$



Obrázek 3.3: Posun potenciálů po přiložení napětí: Fermiho levely v elektrodách se posunou podle faktorů asymetrie α_L a α_R , (3.2), (3.3), redoxní potenciály se mění podle vzdálenosti od elektrody, rovnice (3.4), zdroj: [4]

3.4 Skok mezi redoxními místy

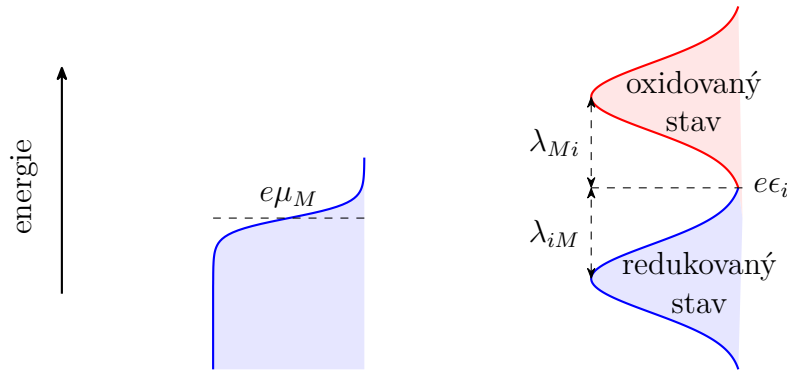
V předchozí kapitole jsme spočítali rychlostní konstantu pro přeskok mezi dvěma reaktanty (2.54). Dále nás bude zajímat použití této rovnice pro více párů redoxních míst. Pomocí definic z předchozí části je při přeskoku elektronu z místa o redoxním potenciálu ϵ_i na místo o redoxním potenciálu ϵ_j standardní volná energie $\Delta G_{ji} = e\epsilon_j - e\epsilon_i$. Tedy z (2.54) je rychlostní konstanta tohoto procesu

$$k_{ji} = \frac{2\pi}{\hbar} H_{ji}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{ji}k_B T}} \exp\left(-\frac{(\lambda_{ji} + e(\epsilon_j - \epsilon_i))^2}{4\lambda_{ji}k_B T}\right), \quad (3.5)$$

kde $H_{ji} = \sqrt{\langle |H'_{ji}|^2 \rangle_j}$ a λ_{ji} jsou jednotlivé parametry pro tento skok.

3.5 Chidseyho integrál

Nyní se budeme zabývat přeskoky z elektrody nebo na elektrodu [13]. Při skoku z elektrody na redoxní místo (nebo z redoxního místa na elektrodu) nemůžeme přímo použít rovnici (2.54) pro rychlostní konstantu, protože v kovu se elektrony *nenacházejí* na diskontinuálních energetických hladinách jako v redoxních místech, které bychom pak dosadili do ΔG° , nýbrž v kovu jsou elektrony v kontinuu stavů dané energetickým rozdělením podle Fermiho rozdělení (3.1), viz obrázek 3.4.



Obrázek 3.4: Znázornění rozdělení stavů pro skok na rozhraní. Hustota stavů redoxního místa je dána Gaussovým rozdělením (2.53) (napravo). V elektrodě jsou elektrony obsazovány podle Fermiho rozdělení (3.1) (nalevo). Rychlostní konstanta přeskoků na rozhraní (3.6) je úměrná překryvu těchto rozdělení.

3.5.1 Skok na elektrodu

Při skoku z energie E v kovu na místo o redoxním potenciálu ϵ_i je standardní volná energie $\Delta G^\circ = \Delta G_{iE} = e\epsilon_i - E$, tedy rychlostní konstanta skoku z této energie je jako (2.54)

$$k_{iE} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle |H'_{iE}|^2 \rangle_i \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{iE}k_B T}} \exp\left(-\frac{(\lambda_{iE} + \Delta G_{iE})^2}{4\lambda_{iE}k_B T}\right).$$

Elektron může skočit z libovolné energie E v kovu, která je obsazená podle (3.1). Definujeme index elektrody M : $M = L$ pro levou a $M = R$ pro pravou. Tedy celkovou rychlostní konstantu dostaneme integrací předchozího vztahu přes Fermiho rozdělení (3.1) pro všechny energie vynásobené hustotou stavů v kovu ρ

$$\begin{aligned} k_{iM} &= \int_{-\infty}^{\infty} k_{iE}(E) f(E) \rho dE = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2\pi}{\hbar} \langle |H'_{iE}|^2 \rangle_i \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{iE}k_B T}} \exp\left(-\frac{(\lambda_{iE} + \Delta G_{iE})^2}{4\lambda_{iE}k_B T}\right) \frac{\rho}{1 + \exp\left(\frac{E - e\mu_M}{k_B T}\right)} dE. \end{aligned}$$

Reorganizační energie $\lambda_{iM} = \lambda_{iE}$ zřejmě nezávisí na energii E . Dále budeme předpokládat, že ρ a $\langle |H'_{iM}|^2 \rangle_i = \langle |H'_{iE}|^2 \rangle_i$ také nezávisí na energii. Substitucí $x = \frac{E - e\mu_M}{k_B T}$ do předchozí rovnice a úpravami dostaneme

$$k_{iM} = \frac{2\pi \langle |H'_{iM}|^2 \rangle_i \rho}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{iM}k_B T}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(\lambda_{iM} + e\epsilon_i - xk_B T - e\mu_M)^2}{4\lambda_{iM}k_B T}\right) \frac{k_B T}{1 + \exp x} dx.$$

Definicí couplingu na rozhraní $\Gamma = 2\pi \langle |H'_{iM}|^2 \rangle_i \rho$ a přeuspořádáním máme

$$k_{iM} = \frac{\Gamma}{\hbar} \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi\lambda_{iM}}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\left(x - \frac{\lambda_{iM} + e(\epsilon_i - \mu_M)}{k_B T}\right)^2 \frac{k_B T}{4\lambda_{iM}}\right] \frac{1}{1 + \exp x} dx. \quad (3.6)$$

Tento vztah se nazývá Chidseyho integrál [13] a nemá řešení v uzavřeném tvaru. Proto se musí řešit numericky.

3.5.2 Skok z elektrody

Podobně pro skok na elektrodu se standardní volnou energií $\Delta G^\circ = \Delta G_{iE} = E - e\epsilon_i$ a hustotou neobsazenosti stavů

$$1 - f(E) = \frac{1}{1 + \exp \frac{e\mu_M - E}{k_B T}}.$$

Celková rychlostní konstanta je

$$k_{Mi} = \int_{-\infty}^{\infty} k_{iE}(E)(1 - f(E))\rho dE.$$

Úpravami jako v minulé části dostaneme substitucí $x = \frac{e\mu_M - E}{k_B T}$

$$k_{Mi} = \frac{\Gamma}{\hbar} \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi\lambda_{Mi}}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[- \left(x - \frac{\lambda_{Mi} - e(\epsilon_i - \mu_M)}{k_B T} \right)^2 \frac{k_B T}{4\lambda_{Mi}} \right] \frac{1}{1 + \exp x} dx. \quad (3.7)$$

V obrázcích 3.6(a), (b) je integrand Chidseyho integrálu pro redukci (3.6) a oxidaci (3.7). V obrázku 3.6(c) jsou oba integrály numericky spočítané pro zvolené hodnoty pomocí knihovny SciPy [62].

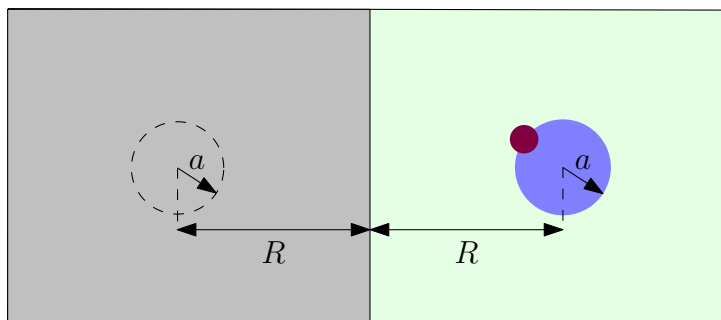
3.6 Reorganizační energie pro přeskok na rozhraní

Už známe reorganizační energii pro přeskok mezi redoxními místy (2.51). V této části se podíváme, jak se změní při přeskoku na rozhraní [11].

V elektrochemickém systému máme v roztoku rozpuštěnou látku (nabitou kouli) a kovovou elektrodu vzdálenou o R . Protože v kovu musí být $\mathbf{E} = 0$, tak jeho přítomnost je ekvivalentní přítomnosti elektrostatického obrazu nabité koule v kovu s opačným nábojem ve stejné vzdálenosti od povrchu kovu, tedy ve vzdálenosti $2R$ od skutečné koule (viz obr. 3.5). Tedy se v podstatě jedná o přeskok mezi stejnými molekulami (angl. *self-exchange*) s $a_1 = a_2 = a$ na vzdálenost $2R$. Obraz v kovu se samozřejmě nemusí reorganizovat, proto je reorganizační energie z (2.51)¹

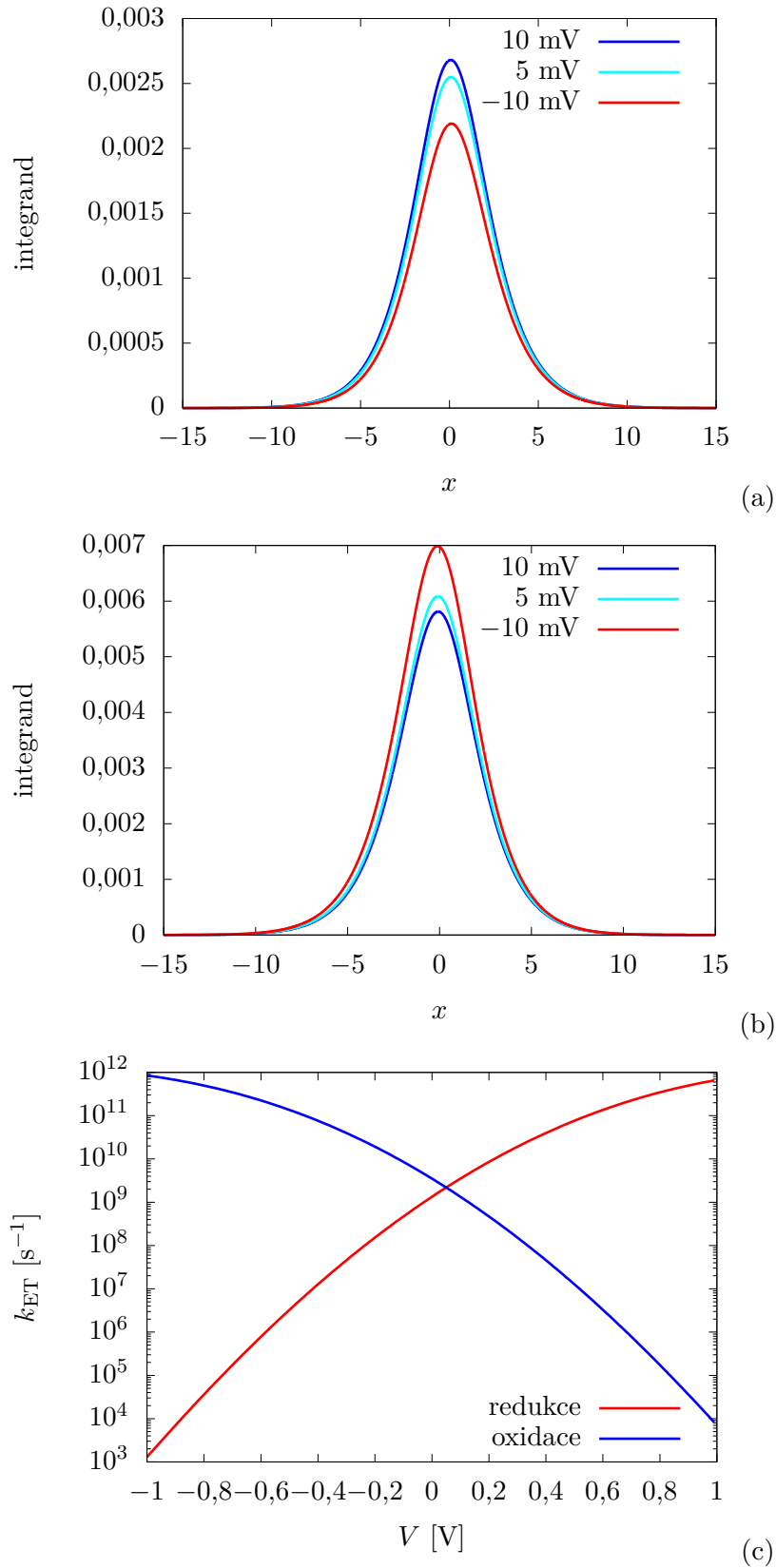
$$\lambda_{iM} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_{\text{opt}}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{2R} \right) (\Delta e)^2. \quad (3.8)$$

Srovnáním s (2.51) vidíme, že tato hodnota bývá přibližně poloviční než mezi redoxními místy.



Obrázek 3.5: Vysvětlení elektrostatického obrazu koule v elektrodě

¹To by se také dalo odvodit opakováním části 2.9.2.



Obrázek 3.6: (a) Integrand Chidseyho integrálu (3.6) pro redukci místa na levé elektrodě v závislosti na integrační proměnné pro různá přiložená napětí, (b) integrand Chidseyho integrálu (3.7) pro oxidaci místa na levé elektrodě v závislosti na integrační proměnné pro různá přiložená napětí, (c) Chidseyho integrál v závislosti na přiloženém napětí pro redukci (červená (3.6)) a oxidaci místa (modrá (3.7)), $\alpha_L = \alpha_R = 0,5$, $\mu_0 = 0$, $\frac{r_{L1}}{r_{LR}} = 0,5$, $\epsilon_1^0 = 25$ mV, $\lambda_{1M} = 0,5$ eV, $\Gamma = 1$ meV, $T = 300$ K

3.7 Proud redoxními místy mezi elektrodami

Nyní se budeme zabývat tokem proudu systémem redoxních míst. Narozdíl od [7, 17–20] nejdříve odvodíme podmínky detailní rovnováhy pro obecný systém N míst se všemi možnými skoky: tedy se skoky z každého místa na libovolné jiné – každý s každým, podobně jako [21]². Poté toto aplikujeme na lineární řetízky redoxních míst.

3.7.1 Obecný systém redoxních míst mezi elektrodami

Mějme systém redoxních míst mezi dvěma elektrodami. Pokud na nich není napětí, systémem neteče proud. Pokud na elektrody přivedeme napětí, tak elektrony budou skákat z elektrody na redoxní místa do systému a mezi nimi. Na konci skočí opět na druhou elektrodu. Systémem tak bude procházet proud. Pro každé redoxní místo definujeme populaci $P_i \in \langle 0,1 \rangle$, která popisuje míru obsazení redoxního místa. Tok elektronů z místa i na místo j je přímo úměrný nejen rychlostní konstantě k_{ji} podle (3.5) ale i obsazenosti i -tého místa a neobsazenosti j -tého místa (kinetika druhého řádu), tedy $J_{ji} = k_{ji}P_i(1 - P_j)$, obdobně v opačném směru $J_{ij} = k_{ij}P_j(1 - P_i)$. Rychlostní konstanty k_{iM} podle (3.6) a k_{Mi} podle (3.7) už obsahují pravděpodobnosti (Fermiho rozdělení (3.1) a jeho doplněk $1 - f(E)$), proto tyto členy jsou násobeny pouze P_j , resp. $1 - P_j$. Tok z i na elektrodu tak je $J_{Mi} = k_{Mi}P_i$ a tok z elektrody na i je $J_{iM} = k_{iM}(1 - P_i)$.

Celkově tedy do místa i přitéká

$$k_{iL}(1 - P_i) + k_{iR}(1 - P_i) + \sum_{j=1}^N k_{ij}P_j(1 - P_i).$$

Z místa i celkově odtéká

$$k_{Li}P_i + k_{Ri}P_i + \sum_{j=1}^N k_{ji}P_i(1 - P_j).$$

Změna populace v čase je rovna toku elektronů do daného místa minus toku elektronů z tohoto místa

$$\begin{aligned} \frac{dP_i}{dt} = & \left(k_{iL}(1 - P_i) + k_{iR}(1 - P_i) + \sum_{j=1}^N k_{ij}P_j(1 - P_i) \right) - \\ & - \left(k_{Li}P_i + k_{Ri}P_i + \sum_{j=1}^N k_{ji}P_i(1 - P_j) \right). \end{aligned}$$

Po delší době dojde k tomu, že se tok elektronů ustálí, tzn. populace na jednotlivých místech se nebudou měnit $\frac{dP_i}{dt} = 0$ pro $\forall i$ a to co přiteče, bude stejné jako to, co odeče

$$k_{iL}(1 - P_i) + k_{iR}(1 - P_i) + \sum_{j=1}^N k_{ij}P_j(1 - P_i) = k_{Li}P_i + k_{Ri}P_i + \sum_{j=1}^N k_{ji}P_i(1 - P_j).$$

Převedením členu $(k_{iL} + k_{iR})P_i + \sum_{j=1}^N k_{ij}P_jP_i$ na pravou stranu a vyjádřením populace i -tého místa

$$P_i = \frac{k_{iL} + k_{iR} + \sum_{j=1}^N k_{ij}P_j}{(k_{Li} + k_{Ri} + k_{iL} + k_{iR}) + \sum_{j=1}^N (k_{ji} + (k_{ij} - k_{ji})P_j)} \quad (3.9)$$

²Tam se ale přístup liší formulací toků lineárně závislých pouze na jedné populaci – aproximace kinetikou prvního řádu. V této části ale budeme používat kinetiku druhého řádu [3, 24].

pro $\forall i$. Máme vyjádřenou populaci i -tého místa pomocí populací všech ostatních míst. Tyto rovnice budeme řešit iterativně.

Pokud nalezneme populace všech míst, tak ustálený proud spočteme jako

$$J = \sum_{i=1}^N k_{iL}(1 - P_i) - k_{Li}P_i = \sum_{i=1}^N k_{Ri}P_i - k_{iR}(1 - P_i), \quad (3.10)$$

kde poslední rovnost musí platit z rovnováhy stavu. Toto přepočteme na proud v ampérech vynásobením elementárním nábojem e .

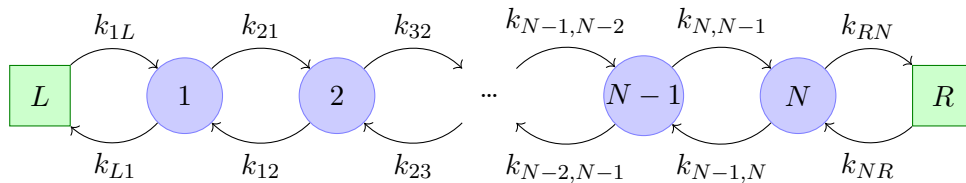
Definujeme ireverzibilní proud, když $k_{Li} = k_{iR} = 0$ pro $\forall i$, tedy proud může téct pouze směrem zleva doprava.

3.7.2 Lineární řetízek redoxních míst mezi elektrodami

Pro lineární řetízek položíme

$$k_{ij} = \begin{cases} k_{i,i+1} & \text{pro } j = i + 1 \\ k_{i,i-1} & \text{pro } j = i - 1 \\ 0 & \text{pro ostatní } j \end{cases}$$

a obdobně pro k_{ji} . Přičemž zahrnujeme také $i = 0$ pro levou elektrodu a $i = N + 1$ pro pravou. Tzn. uvažujeme jen skoky mezi sousedními redoxními místy $j = i + 1$ a $j = i - 1$ s i , viz obrázek 3.7.



Obrázek 3.7: Znázornění lineárního řetízku redoxních míst a skoků mezi nimi, zdroj [4]

Tedy dostaneme ustálený stav [7, 17–20]

$$\begin{aligned} k_{1L}(1 - P_1) + k_{12}P_2(1 - P_1) &= k_{L1}P_1 + k_{21}P_1(1 - P_2) \\ k_{i,i-1}P_{i-1}(1 - P_i) + k_{i,i+1}P_{i+1}(1 - P_i) &= k_{i-1,i}P_i(1 - P_{i-1}) + k_{i+1,i}P_i(1 - P_{i+1}) \\ k_{N,N-1}P_{N-1}(1 - P_N) + k_{NR}(1 - P_N) &= k_{N-1,N}P_N(1 - P_{N-1}) + k_{RN}P_N, \end{aligned}$$

což se dá také dokázat napřímo z podmínky detailní rovnováhy. Po vyjádření jednotlivých populací máme

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{k_{12}P_2 + k_{1L}}{(k_{12} - k_{21})P_2 + k_{1L} + k_{L1} + k_{21}} \\ P_i &= \frac{k_{i,i-1}P_{i-1} + k_{i,i+1}P_{i+1}}{(k_{i,i-1} - k_{i-1,i})P_{i-1} + (k_{i,i+1} - k_{i+1,i})P_{i+1} + k_{i-1,i} + k_{i+1,i}} \\ P_N &= \frac{k_{N,N-1}P_{N-1} + k_{NR}}{(k_{N,N-1} - k_{N-1,N})P_{N-1} + k_{NR} + k_{RN} + k_{N-1,N}}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Ustálený proud pak bude

$$J = k_{1L}(1 - P_1) - k_{L1}P_1 = k_{RN}P_N - k_{NR}(1 - P_N). \quad (3.12)$$

Shodně s předchozí částí pak máme ireverzibilní tok, když $k_{L1} = k_{NR} = 0$.

Závislosti proudu pro různě dlouhé lineární řetězce (společně pro reverzibilní a ireverzibilní případ) a závislost na teplotě pro vybrané parametry jsou v obrázku 3.8. V obrázku 3.8(a) je proudová křivka pro jedno redoxní místo a v obrázku 3.8(b) pro tři. S rostoucím počtem redoxních míst tedy proud klesá.

3.8 Algoritmus programu

Program pro počítání proudu postupuje následovně

1. Pro dané napětí spočteme, jak jsou ovlivněny redoxní potenciály podle (3.4) a Fermiho potenciály na elektrodách podle (3.2) a (3.3).
2. Spočteme rychlostní konstanty přeskoků s elektrodami podle (3.6) a (3.7), mezi redoxními místy podle (3.5).
3. Iterováním rovnic (3.9) nebo (3.11) pro $\forall i$, dokud se hodnoty populací nebudou měnit méně než je požadovaná chyba, zjistíme výsledné hodnoty P_i .
4. Podle (3.10) nebo (3.12) spočteme proud.
5. Opakujeme pro různá napětí V a případně teploty.

K této práci je připojen soubor `marcus-n-site.py` počítající proud podle uvedeného algoritmu. Vyžaduje nainstalovaný Python a knihovny SciPy [62], NumPy [63] a Matplotlib [64].

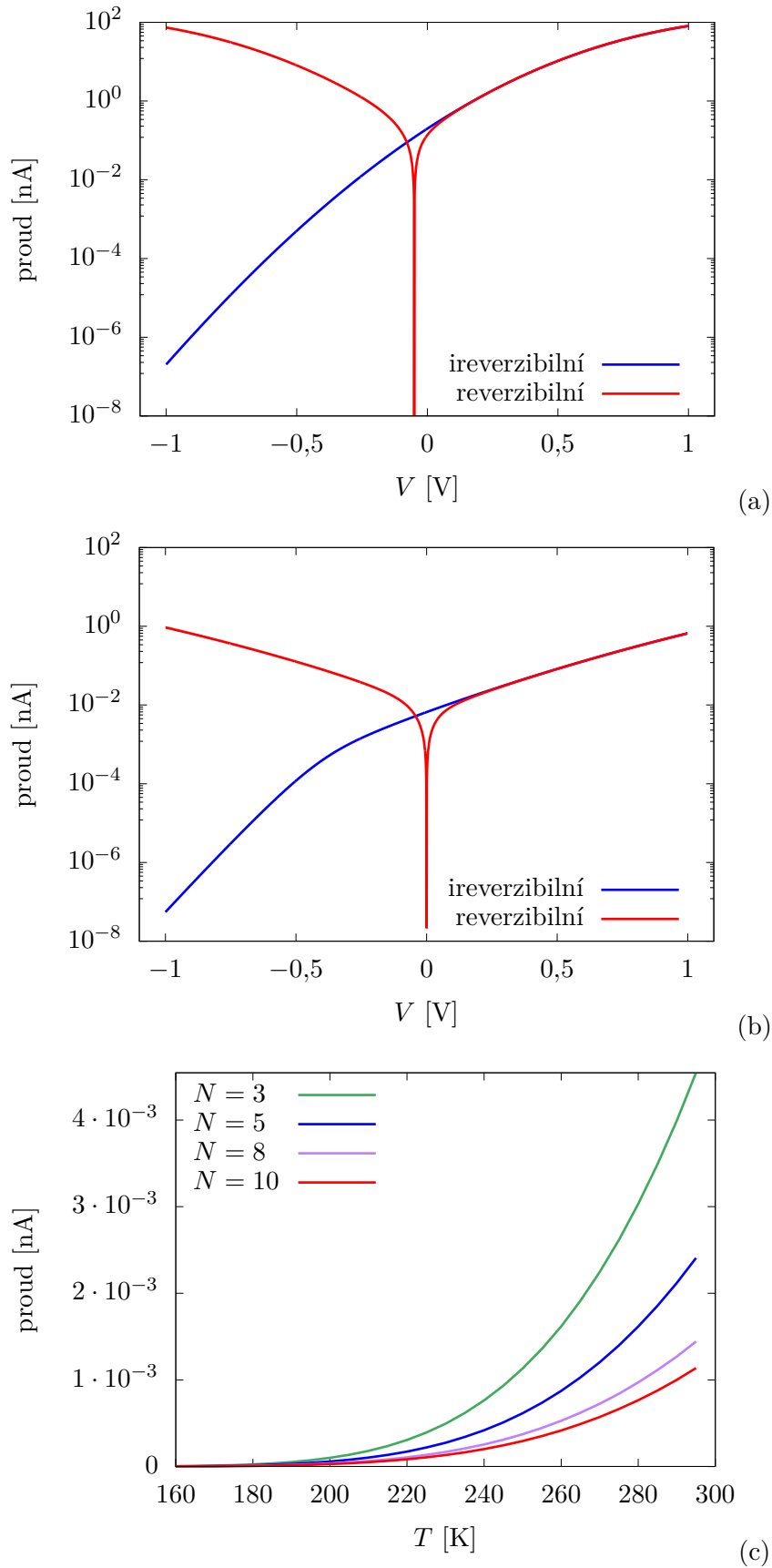
3.9 Optimalizace závislosti proudu na teplotě

Obvykle je uvažováno [5, 6], že pokud je v experimentu naměřen proud s velice slabou závislostí na teplotě, tak se nemůže jednat o nekoherentní transport, ale o jiný mechanismus – koherentní přenos elektronu, jehož charakteristickou vlastností je právě téměř neznatelná závislost na teplotě [8].

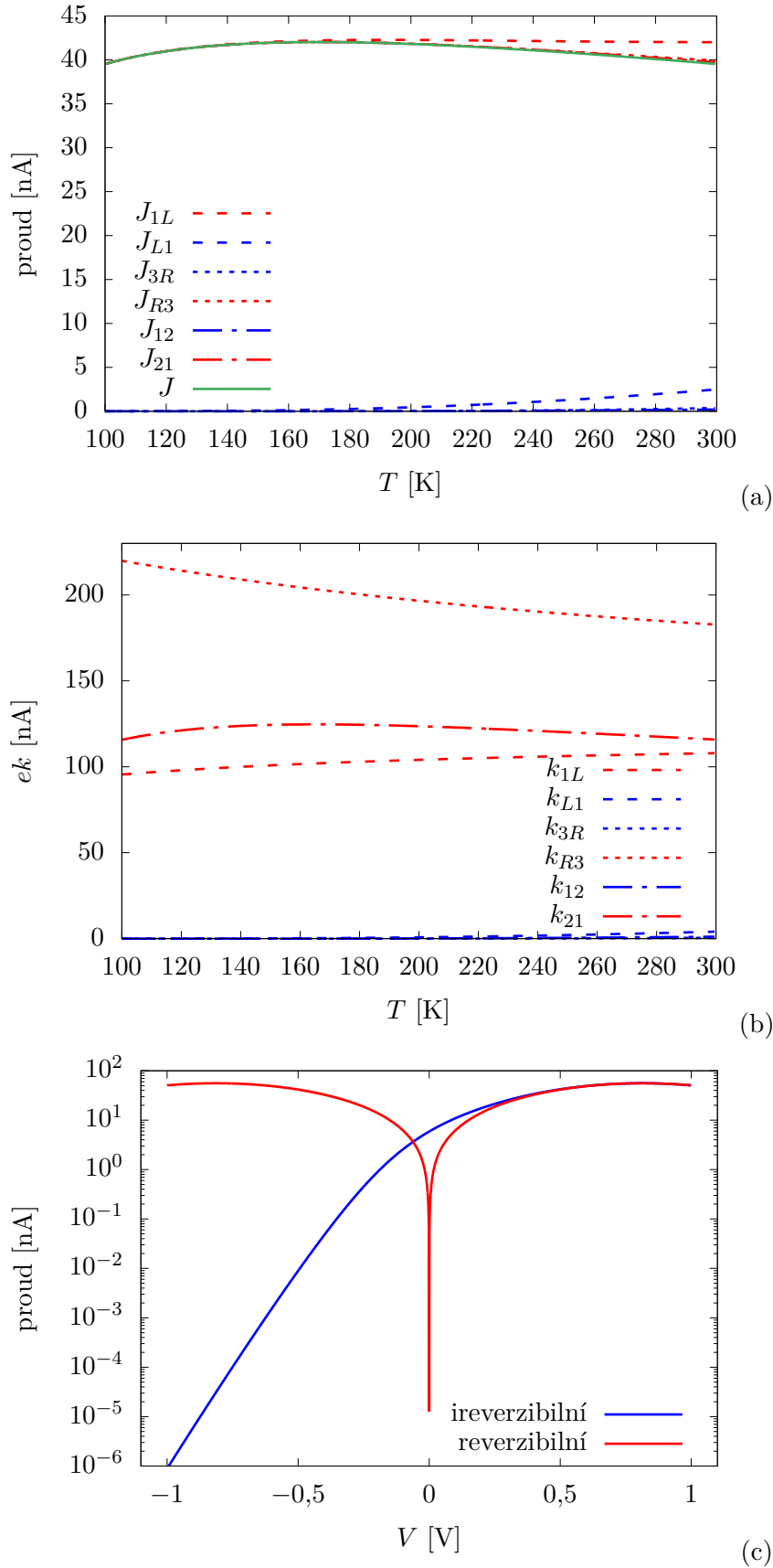
Pokud ale podle modelu nekoherentního transportu popsaného v předchozí části provedeme optimalizaci koncových hodnot proudů na intervalu teplot 100 až 300 K teplotní závislosti s $N = 3$ místy pro parametry $\epsilon_i^0 = \epsilon_1^0 = \epsilon_2^0 = \epsilon_3^0$, λ_{ij} pro všechna místa stejné ($\lambda_{iM} = \frac{1}{2}\lambda_{ij}$ na rozhraní) a napětí V , tak dostaneme slabou závislost na teplotě, viz obrázek 3.9(a) pro hodnoty $V = 0,477$ V, $\epsilon_i^0 = 0,034$ V, $\lambda_{ij} = 0,193$ eV. Dokonce v podintervalu teplot proud klesá, protože k_{ij} má velký vliv, a to může s teplotou klesat, viz obrázek 3.2(f).

Máme reorganizační energii $\lambda_{ij} = 0,193$ eV, tedy se jedná o systém pevných struktur, $\epsilon_i^0 = 0,034$ V, což je obvyklá hodnota pro organické látky. Napětí přibližně do 0,5 V, protože při moc velkém napětí se struktura rozpadne.

Z toho vyplývá, že zmíněná metoda určování mechanismu není jednoznačná a může vést k chybným závěrům i pro reálné systémy. Lze najít parametry, kdy nekoherentní proud nebude příliš záviset na teplotě.



Obrázek 3.8: Závislost proudu na přiloženém napětí (a) jedním redoxním místem, (b) lineárním řetězcem 3 redoxních míst ($T = 300$ K), (c) závislost proudu na teplotě pro různé počty redoxních míst při $V = 0,05$ V, $\Gamma = 1$ meV, $H_{ji} = H_{ij} = 5$ meV pro $\forall i, j$, $\epsilon_1^0 = 0,025$ V, $\epsilon_2^0 = -0,050$ V, $\epsilon_3^0 = 0,050$ V, ostatní $\epsilon_i^0 = 0,050$ V, $\mu_0 = 0$, $\alpha_L = \alpha_R = 0,5$, $r_{L1} = 3$ Å, $r_{L2} = 6$ Å, $r_{L3} = 9$ Å, $r_{LR} = 12$ Å, v (c) vzdálenost sousedních míst 3 Å, $\lambda_{ij} = 0,75$ eV pro $\forall i, j$, $\lambda_{1L} = \lambda_{3R} = 0,5$ eV



Obrázek 3.9: Optimalizovaná teplotní závislost proudu 3 redoxními místy (a) porovnání proudů mezi jednotlivými místy, (b) porovnání jednotlivých rychlostních konstant (limitující je skok z levé elektrody), (c) závislost proudu na přiloženém napětí pro optimalizovaný systém při $T = 300$ K, $\Gamma = 1$ meV, $H_{ji} = H_{ij} = 5$ meV pro $\forall i, j$, $\mu_0 = 0$, $\alpha_L = \alpha_R = 0,5$, $r_{L1} = 3$ Å, $r_{L2} = 6$ Å, $r_{L3} = 9$ Å, $r_{LR} = 12$ Å

3.10 Aplikace na reálné systémy

3.10.1 Proteiny

Teorie nekoherentního přenosu bývá používána pro počítání proudu redoxními proteiny [4, 7, 20, 65]. V této části se podíváme na proud třemi proteiny.

STC je malý protein skládající se z 4 hemů (obr. 3.10(a)). V každém hemu je železo, které se chová jako redoxní centrum. Proudová křivka tohoto proteinu podle parametrů z [20] je na obrázku 3.10(b) a závislost proudu na teplotě při $V = 0,05$ V je srovnána s experimentálními daty z [6] v obrázku 3.10(c). Data ze simulace proudu STC byla vynásobena 100, protože se předpokládá [20], že byl měřen [6] proud 100 molekulami STC. Teplotní závislost odpovídá zde prezentovanému modelu jen v blízkosti teploty 300 K, při které byly jednotlivé parametry modelu fitovány [20].

MtrF je nelineární protein složený z 10 hemů. Jeho ležící struktura je stabilní (viz obrázek 3.11(a)), a tak se nabízí 3 možné cesty pro skok elektronu: Přes hlavní osu proteinu (hem číslo 5) nebo přes jeden ze dvou postranních řetězců hemů, na obrázku označených čísly 2 a 7. Srovnání proudů těmito cestami je v obrázku 3.11(b). Je vidět, že simulovaná křivka popisuje charakter experimentálních dat jen pro malá napětí. Použité hodnoty pro simulaci jsou ze zdroje [7]: elektronové couplingy z POD metody a reorganizační energii u všech nastaveny na $\lambda_{ij} = 0,4$ eV pro $\forall i, j$ a $\lambda_{iM} = 0,2$ eV s elektrodami pro $\forall i$ jako v [7], protože jak tam bylo diskutováno, spočtené hodnoty reorganizačních energií z molekulární dynamiky (MD) jsou ve vodě a experiment byl proveden na suché struktuře. Teplotní závislost celkového proudu tímto proteinem a srovnání s experimentem [6] je v obrázku 3.11(c), kdy je zřejmé, že přenos probíhá jiným mechanismem, protože pro numericky získané hodnoty parametrů proud závisí na teplotě přes několik řádů. Zde jsou ale příspěvky v postranních větvích výrazně menší než hemem 5.

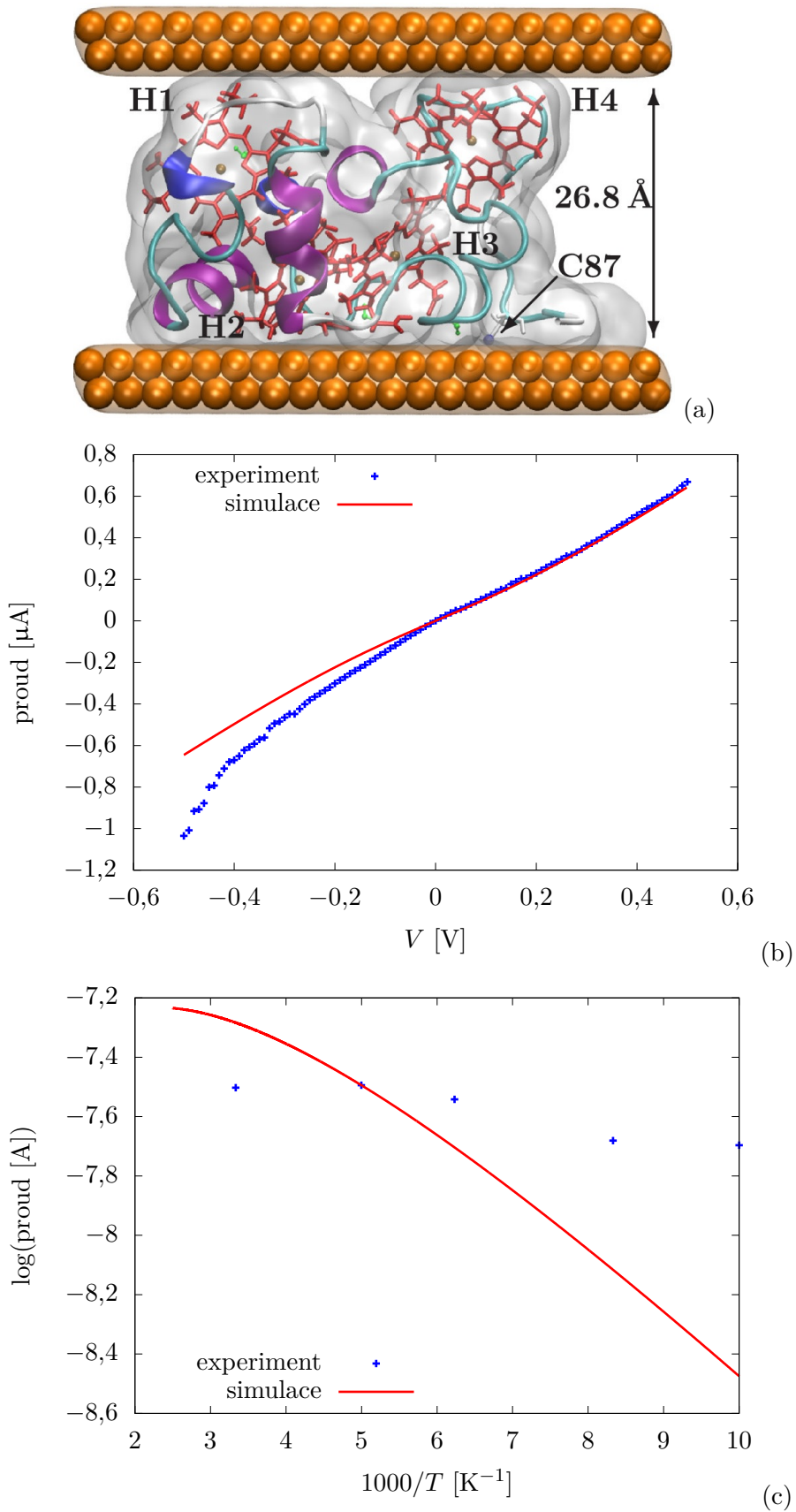
Jednotlivé příspěvky mají srovnatelnou velikost pro příbuzný protein MtrC (struktura v obrázku 3.12(a)), viz obrázek 3.12(b) a teplotní závislost v obrázku 3.12(c). Použité parametry opět z [7].

3.10.2 Polovodiče

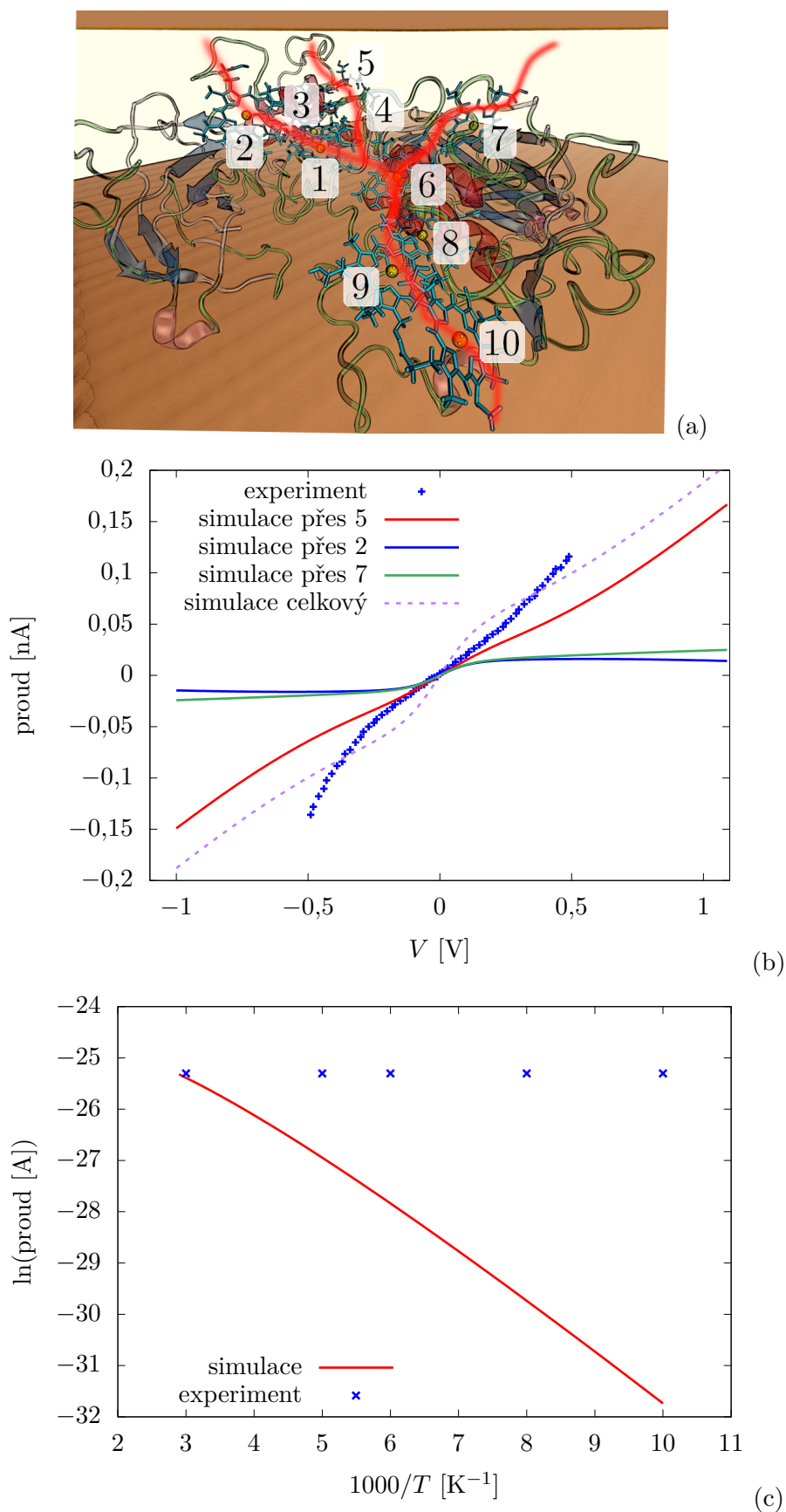
Dále tuto metodu počítání proudů aplikujeme na systém mřížky $n \times n$ (obr. 3.13(a)), kterým modelujeme přeskoky elektronů (případně elektronových děr) např. v polovodičích. V mřížce, kdy v důsledku poruchy chybí na nějakém místě elektron, po přiložení napětí elektrony začnou přeskakovat do této díry a tím se tato chyba posouvá v mřížce a systémem protéká proud.

Zde volíme reorganizační energii $\lambda_{ij} = 1,33$ eV pro $\forall i, j$ a $\lambda_{iM} = 0,665$ eV, [42, 43] pro MgO, $\epsilon_i^0 = 0$ pro $\forall i$, protože dochází ke skoku mezi částicemi stejného druhu, coupling $H_{ij} = 224$ meV a $\Gamma = 112$ meV pro $\forall i, j$. Volíme tedy pro vzdálenost defektů 6 primitivních buněk z článku [42], protože při menší vzdálenosti nejsou elektrony dostatečně lokalizované a neuplatňuje se zde Marcusova teorie. Jak znázorňuje obrázek 3.13(b), tak s větší mřížkou klesá proud. Teplotní závislost je v obrázku 3.13(c).

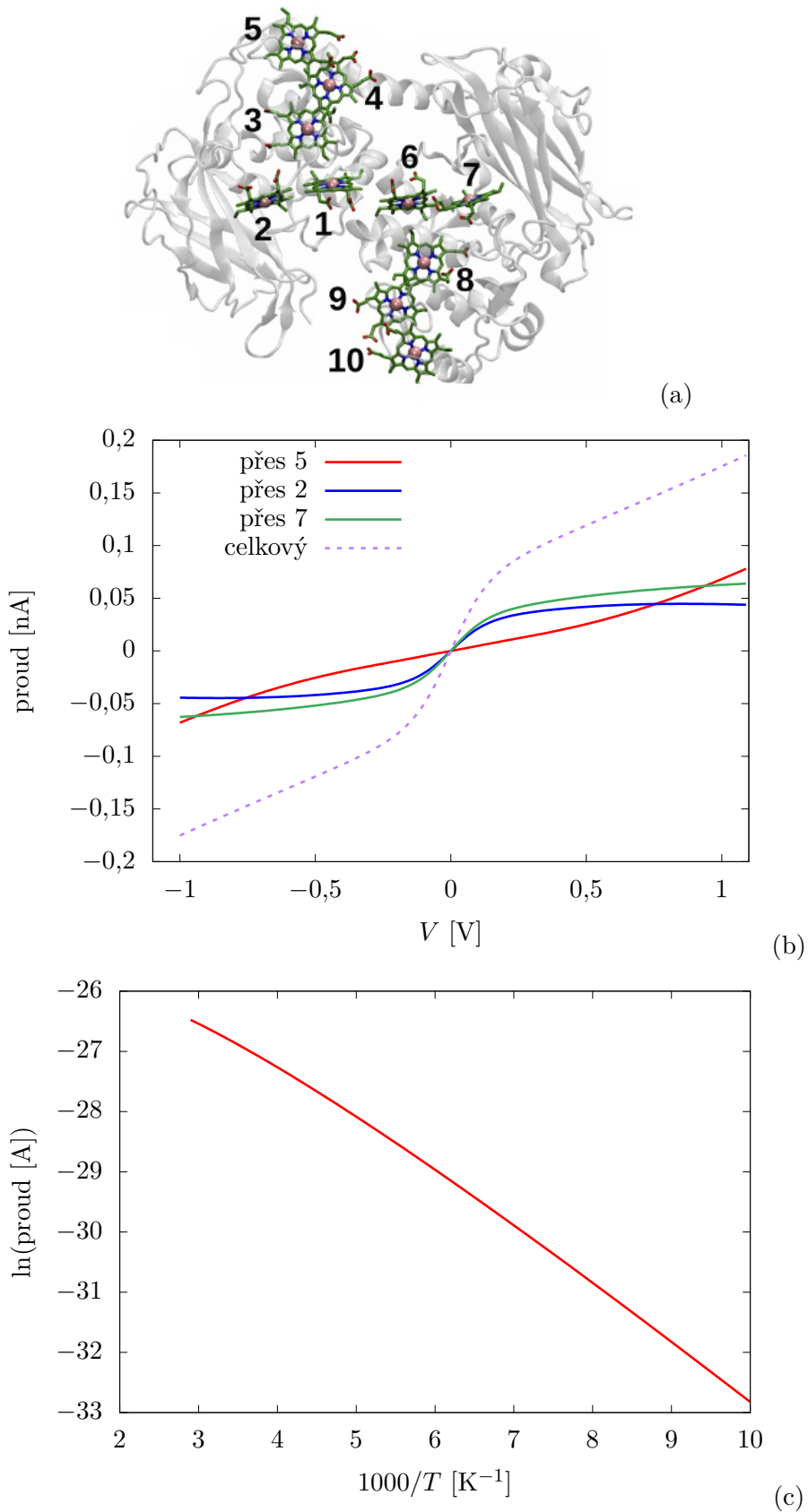
Simulace je provedena včetně periodických okrajových podmínek na horním a dolním kraji mřížky, kdy elektron v poslední řadě při skoku dolů je přemístěn do redoxního místa v horní řadě.



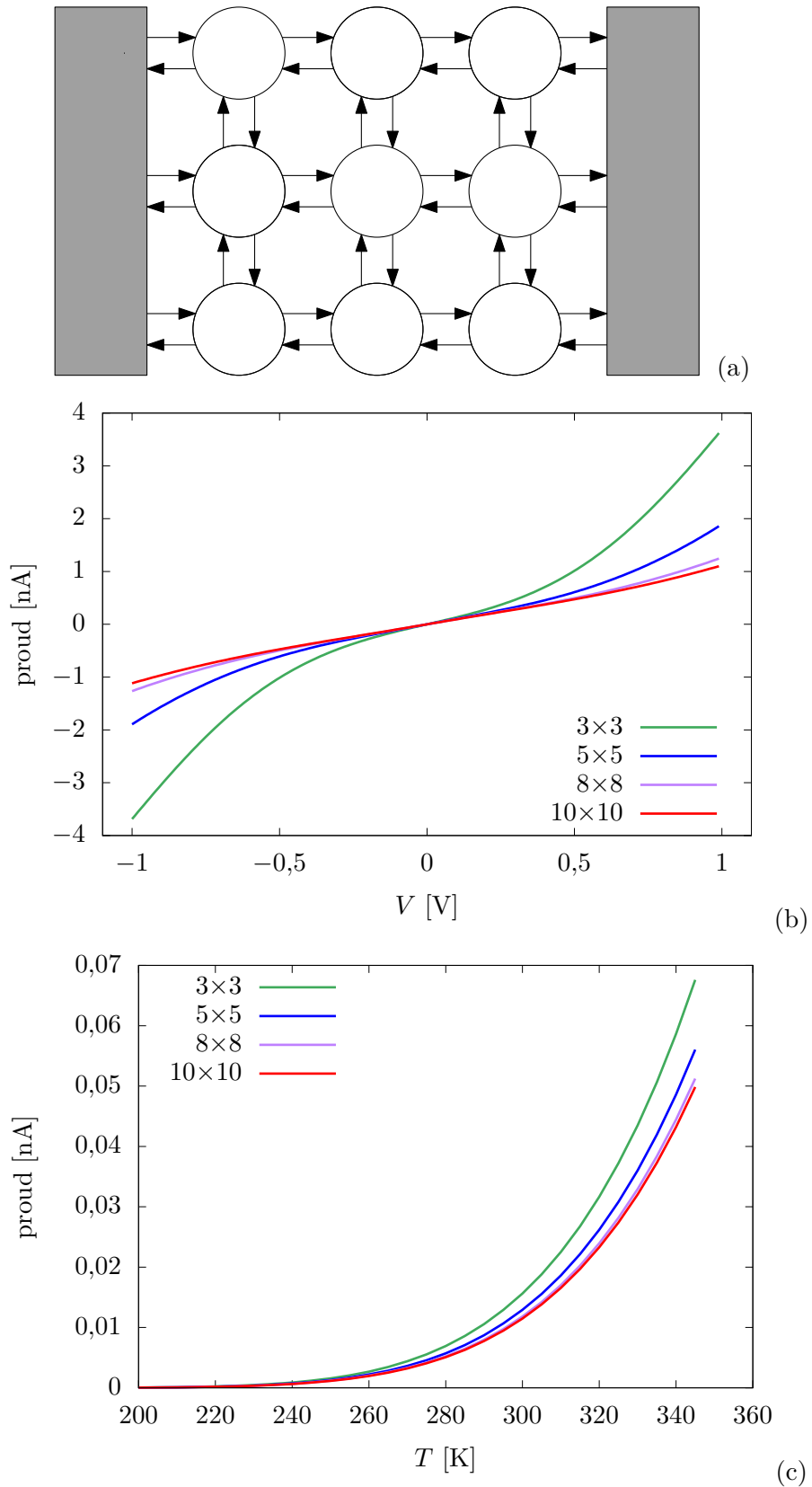
Obrázek 3.10: (a) Schéma STC (4 redoxní místa), zdroj [20], (b) proud lineárním řetězcem 100 STC v závislosti na přiloženém napětí při $T = 300$ K, experimentální data [6], (c) závislost proudu STC na teplotě při $V = 0,05$ V, $\Gamma = 9$ meV, $H_{12} = 2,17$ meV, $H_{23} = 3,08$ meV, $H_{34} = 2,08$ meV, $\epsilon_i^0 = 0,01$ V pro $\forall i$, $\mu_0 = 0$, $\alpha_L = 0,475$, $\alpha_R = 0,425$, $r_{L1} = 3,891$ Å, $r_{L2} = 7,775$ Å, $r_{L3} = 13,149$ Å, $r_{L4} = 18,535$ Å, $r_{LR} = 22$ Å, $\lambda_{ij} = 0,22$ eV pro $\forall i, j$, $\lambda_{1L} = \lambda_{4R} = 0,11$ eV, podle [20]



Obrázek 3.11: (a) Schéma MtrF, (b) jednotlivé příspěvky k proudu u MtrF při $T = 300$ K a experimentální data [6], (c) závislost proudu MtrF na teplotě při $V = 0,05$ V, couplingy H_{ij} z Tab. S1 reference [7] pro kompletní strukturu, $\lambda_{ij} = 0,4$ eV pro $\forall i, j$ a s rozhraním $\lambda_{iM} = 0,2$ eV, $\epsilon_i^0 = 0$ pro $\forall i$, $\mu_0 = 0$, přidány skoky z 2 a 7 na elektrodu s $\Gamma = 50$ meV



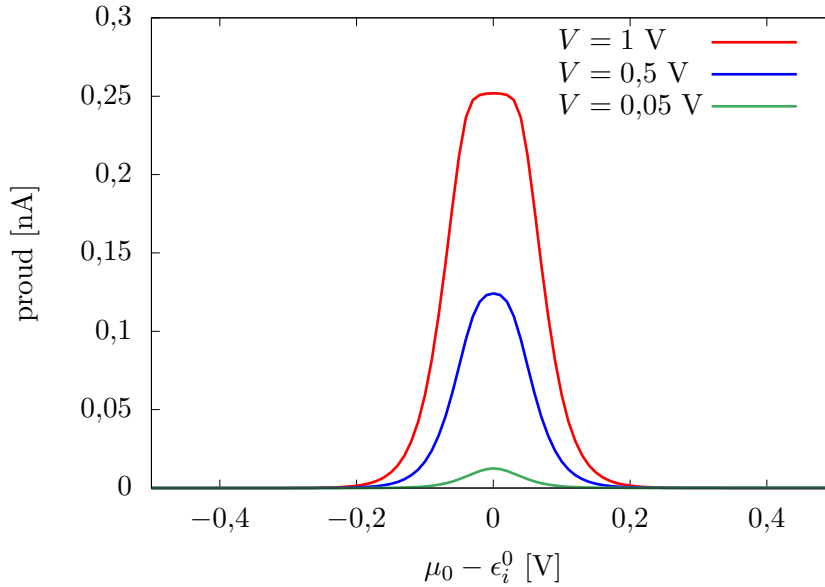
Obrázek 3.12: (a) Schéma MtrC, zdroj [7], (b) jednotlivé příspěvky k proudu u MtrC při $T = 300$ K, (c) závislost proudu MtrC na teplotě při $V = 0,05$ V, couplingy H_{ij} z Tab. S1 reference [7] pro kompletní strukturu, $\lambda_{ij} = 0,4$ eV pro $\forall i, j$ a s rozhraním $\lambda_{iM} = 0,2$ eV, $\epsilon_i^0 = 0$ pro $\forall i$, $\mu_0 = 0$, přidány skoky z 2 a 7 na elektrodu s $\Gamma = 50$ meV



Obrázek 3.13: (a) Schéma mřížky 3×3 mezi elektrodami, (b) proud různě velkými mřížkami v závislosti na přiloženém napětí při $T = 300$ K, $\lambda_{ij} = 1,33$ eV, $\lambda_{iM} = 0,665$ eV, $H_{ij} = 224$ meV pro $\forall i, j$, $\Gamma = 112$ meV, podle [42, 43] pro MgO, $\epsilon_i^0 = 0$ pro $\forall i$, $\mu_0 = 0$, mřížková konstanta $7,37$ Å, (c) závislost proudu různě velkými mřížkami na teplotě při $V = 0,05$ V

3.11 Přechod ke koherentnímu mechanismu

Podívejme se na závislost proudu na rozdílu redoxního potenciálu od Fermiho levelu. Při velkém rozdílu $\mu_0 - \epsilon_i^0$ neteče podle Marcusovy teorie téměř žádný proud (viz obrázek 3.14), protože bariera pro skok z elektrody do systému je příliš vysoká. To ukazuje limity platnosti této teorie, protože v tomto případě se začne uplatňovat koherentní mechanismus ET, kdy se elektron „protuneluje“ přes bariéru.



Obrázek 3.14: Závislost proudu na rozdílu redoxního potenciálu od Fermiho levelu, $N = 30$, $\lambda_{ij} = 0,5$ eV, $\lambda_{iM} = 0,25$ eV, $H_{ij} = 5$ meV pro $\forall i, j$, $\Gamma = 1$ meV, $\epsilon_i^0 = 0$ pro $\forall i$, $\alpha_L = \alpha_R = 0,5$, vzdálenost mezi místy 3 Å, $T = 300$ K

4 Závěr

Zabýval jsem se Marcusovou teorií nekoherentního přenosu elektronu v různých prostředích. Teorie byla aplikována na reálné systémy – proteiny a polovodiče.

Cílem této práce, jak byl specifikován v zadávacím protokolu, bylo vytvořit rešerši Marcusovy teorie, aplikovat ji na reálné systémy a provést kinetické simulace redoxních systémů, které slouží k výpočtu proudových toků.

Zreprodukoval jsem odvození Marcusovy teorie z původních článků [1, 2] a navíc ho zobecnil pomocí formulované teorie dielektrika pomocí indukovaných hustot náboje a potenciálů, což nám umožnilo počítat i s vyššími členy multipólového rozvoje.

Byly diskutovány typické hodnoty parametrů této teorie a jejich závislosti. Teorie je aplikovatelná na ionty kovů rozpuštěné ve vodě, redoxní organické molekuly, redoxní bílkoviny a polovodiče.

Na základě této teorie jsem napsal kód v Pythonu pro počítání nekoherentních proudů obecným systémem redoxních míst, kde řeším Chidseyho integrály a kinetické rovnice. Aplikovatelnost modelu nekoherentních skoků a meze jeho platnosti byly ukázány na simulacích proudů v proteinech a polovodičích. Provádím optimalizaci na minimální teplotní závislost proudu a ukazuji, že nekoherentní mechanismus nemusí záviset silně na teplotě.

Všechny cíle bakalářské práce byly splněny. Práce mi přinesla nejen porozumění Marcusově teorii, ale i lepší vhled do elektrodynamiky a teorie dielektrika – formulaci v potenciálech.

Dodatek A

Integrál energie pomocí polí

Následující část není esenciální pro hlavní výklad, ale jaksí ho doplňuje. V běžných učebnicích [25–29] je dokázána energie kulových nábojů z (2.23), stejně jak to bylo uděláno v části 2.11. V tomto dodatku dokážeme tuto energii i ze vztahu $\frac{\varepsilon_0}{2} \int \mathbf{E}^2 dV$. Budeme postupovat podle Dodatku I zdroje [1].

Pole koule mimo ni je

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) = -\nabla_r \varphi(\mathbf{r}) = -k_e \nabla_r \frac{e_1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -k_e e_1 \nabla_r \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

obdobně pro druhou kouli. Dosazením do energie $\varepsilon_0 \int \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2 dV$ dostaneme netriviální integrál

$$I = \int \nabla_r \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \cdot \nabla_r \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV,$$

kde integrujeme přes celý prostor. Integrand ale není všude spojitý, a tak si kolem \mathbf{r}' a \mathbf{r}'' představíme malé koule o objemu ε , a pak je limitou pošleme do nuly. Integrál na oblasti $\tau - \varepsilon$ bez malých koulí upravíme pomocí Greenovy první identity¹ $\int \nabla \phi \cdot \nabla \psi dV = \int \phi \nabla \psi \cdot d\mathbf{S} - \int \phi \nabla^2 \psi dV$ na jeden plošný a jeden objemový

$$I = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \nabla_r \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot d\mathbf{S} - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \underbrace{\int_{\tau - \varepsilon} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \nabla_r^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV}_{\rightarrow 0}.$$

Mimo koule je $\nabla^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -\nabla \cdot \frac{\hat{\mathbf{r}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} = -4\pi \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = 0$, kde $\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ je jednotkový vektor ve směru mezi \mathbf{r}' a \mathbf{r} . Proto je druhý integrál nulový.

První integrál budeme řešit po částech. Ten je nulový na malé kouli kolem \mathbf{r}'' a na povrchu v nekonečnu. Naproti tomu na malé kouli v \mathbf{r}' tento integrál vyřešíme ve sférických souřadnicích, kde je $dS = r \sin \vartheta d\varphi r d\vartheta = r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$

$$\begin{aligned} I &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \nabla_r \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot d\mathbf{S} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \frac{\hat{\mathbf{r}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \cdot \hat{\mathbf{r}} dS = \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \frac{4\pi}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|}. \end{aligned}$$

Tedy původní integrál je

$$I = \int \nabla_r \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \cdot \nabla_r \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dV = \frac{4\pi}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|}.$$

¹Její platnost lze snadno nahlédnout použitím Gaussovy věty $\int \nabla \cdot \mathbf{A} dV = \int \mathbf{A} \cdot d\mathbf{S}$ na identitu $\nabla \cdot \underbrace{(\phi \nabla \psi)}_{\mathbf{A}} = \phi \nabla^2 \psi + \nabla \phi \cdot \nabla \psi$. Dostaneme $\int \nabla \cdot \mathbf{A} dV = \int \phi \nabla \psi \cdot d\mathbf{S} = \int (\phi \nabla^2 \psi + \nabla \phi \cdot \nabla \psi) dV$.

Nakonec tento výsledek použijeme pro spočtení vlastní energie koule o poloměru a_1 (práce pro nabití koule)

$$\frac{\varepsilon_0}{2} \int \mathbf{E}_1^2 dV = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e_1^2}{2a_1}$$

a potenciální energie dvou koulí o polích \mathbf{E}_1 a \mathbf{E}_2

$$\varepsilon_0 \int \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2 dV = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e_1 e_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

Dodatek B

Zajímavosti teorie dielektrika

V tomto dodatku se podíváme, co se všechno zjednoduší v teorii dielektrika pomocí potenciálů.

B.1 Pole indukované v dielektriku

Běžné učebnice klasické elektrodynamiky jako [25, 26, 29] explicitně neuvádí vztah mezi polarizací \mathbf{P} lineárního dielektrika a indukovaným polem \mathbf{E}_i , i když je triviálním důsledkem dobře známých rovnic. Zavedme do rovnice $\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho_i$ substituci $\mathbf{P} = -\varepsilon_0 \mathbf{E}_i$. Tak dostaneme

$$\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho_i = -\varepsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E}_i.$$

Protože pro \mathbf{E}_i platí Gaussův zákon $\nabla \cdot \mathbf{E}_i = \frac{\rho_i}{\varepsilon_0}$, tak je \mathbf{E}_i pole indukované v dielektriku, pro které platí

$$\mathbf{E}_i = -\frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0}.$$

Celkové pole pak je $\mathbf{E} = \mathbf{E}_c + \mathbf{E}_i$. Dosazením (2.1) a $\mathbf{E}_i = -\frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0}$ dostaneme s použitím (2.10) vztah $\mathbf{E} = \frac{\mathbf{E}_c}{\varepsilon_{rs}}$.

B.2 Energie dielektrika pomocí vakuových polí

Vztah (2.29) pro rovnovážnou volnou energii je pro lineární dielektrikum ekvivalentní vztahu $E = \frac{1}{2} \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} dV$. V běžných učebnicích se odvozuje další totožný vztah $E = \frac{1}{2} \int \varepsilon_0 \mathbf{E}_c^2 - \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_c dV$, jehož odvození bývá komplikované [25, 26]. V následující části tento vztah odvodíme elementárně ve formalismu teorie dielektrika v potenciálech.

Energie dielektrika přepsáním do potenciálů je

$$E = \frac{1}{2} \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} dV = \frac{1}{2} \int \rho_c \varphi dV = \frac{1}{2} \int \rho \varphi_c dV.$$

Rozepsáním poslední rovnosti a vrácením do polí dostaneme

$$E = \frac{1}{2} \int \rho_c \varphi_c + \rho_i \varphi_c dV = \frac{1}{2} \int \varepsilon_0 \mathbf{E}_c^2 - \mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_c dV,$$

což jsme chtěli dokázat.

Literatura

- [1] R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics*, 1956, **24**, 979–989.
- [2] R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics*, 1956, **24**, 966–978.
- [3] J. Blumberger, *Chemical Reviews*, 2015, **115**, 11191–11238.
- [4] Z. Futera, X. Wu a J. Blumberger, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2023, **14**, 445–452.
- [5] C. D. Bostick, S. Mukhopadhyay, I. Pecht, M. Sheves, D. Cahen a D. Lederman, *Reports on Progress in Physics*, 2018, **81**, 026601.
- [6] K. Garg, M. Ghosh, T. Eliash, J. H. van Wonderen, J. N. Butt, L. Shi, X. Jiang, Z. Futera, J. Blumberger, I. Pecht, M. Sheves a D. Cahen, *Chemical Science*, 2018, **9**, 7304–7310.
- [7] X. Jiang, B. Burger, F. Gajdos, C. Bortolotti, Z. Futera, M. Breuer a J. Blumberger, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, **116**, 3425–3430.
- [8] S. Larsson a A. Klimkāns, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2000, **80**, 713–720.
- [9] W. F. Libby, *The Journal of Physical Chemistry*, 1952, **56**, 863–868.
- [10] R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics*, 1963, **38**, 1335–1340.
- [11] R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics*, 1963, **38**, 1858–1862.
- [12] R. A. Marcus, *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, **98**, 7170–7174.
- [13] C. E. D. Chidsey, *Science*, 1991, **251**, 919–922.
- [14] N. S. Hush, *Transactions of the Faraday Society*, 1961, **57**, 557.
- [15] A. Warshel, *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, **86**, 2218–2224.
- [16] J. K. Hwang a A. Warshel, *Journal of the American Chemical Society*, 1987, **109**, 715–720.
- [17] S. M. Strycharz-Glaven, R. M. Snider, A. Guiseppi-Elie a L. M. Tender, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 4366.
- [18] S. Pirbadian a M. Y. El-Naggar, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 13802.

- [19] M. Breuer, K. M. Rosso a J. Blumberger, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, **111**, 611–616.
- [20] Z. Futera, I. Ide, B. Kayser, K. Garg, X. Jiang, J. H. van Wonderen, J. N. Butt, H. Ishii, I. Pecht, M. Sheves, D. Cahen a J. Blumberger, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, **11**, 9766–9774.
- [21] N. F. Polizzi, S. S. Skourtis a D. N. Beratan, *Faraday Discuss.*, 2012, **155**, 43–61.
- [22] J. R. Miller, L. T. Calcaterra a G. L. Closs, *Journal of the American Chemical Society*, 1984, **106**, 3047–3049.
- [23] X. Jiang, Z. Futera, M. E. Ali, F. Gajdos, G. F. von Rudorff, A. Carof, M. Breuer a J. Blumberger, *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**, 17237–17240.
- [24] A. Nitzan, *Chemical dynamics in condensed phases*, Oxford University Press, 2006.
- [25] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, 1998, s. 832.
- [26] A. Zangwill, *Modern electrodynamics*, Cambridge University Press, 2013, s. 977.
- [27] D. J. Griffiths, *Introduction to electrodynamics*, Addison-Wesley, 2012.
- [28] B. Sedlák a I. Štoll, *Elektřina a magnetismus*, Karolinum, 3. vyd., 2012.
- [29] J. Kvasnica, *Teorie elektromagnetického pole*, Academia, 1. vyd., 1985.
- [30] R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics*, 1963, **39**, 1734–1740.
- [31] R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.*, 1960, **29**, 21–31.
- [32] R. A. Marcus, *Reviews of Modern Physics*, 1993, **65**, 599–610.
- [33] B. S. Brunschwig, J. Logan, M. D. Newton a N. Sutin, *Journal of the American Chemical Society*, 1980, **102**, 5798–5809.
- [34] J. Blumberger, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, **10**, 5651.
- [35] J. Zamastil a J. Benda, *Kvantová mechanika a elektrodynamika*, Karolinum, 2. vyd., 2021.
- [36] J. Klíma a B. Velický, *Kvantová mechanika II.*, Karolinum, 1. vyd., 2018.
- [37] P. Cejnar, *A Condensed Course of Quantum Mechanics*, Karolinum Press, 2013.
- [38] J. Formánek, *Úvod do kvantové teorie II.*, Academia, 2. vyd., 2004.
- [39] J. C. Rasaiah a J. Zhu, *The Journal of Chemical Physics*, 2008, **129**, 214503.
- [40] J. Blumberger a M. Sprik, *Computer Simulations in Condensed Matter Systems: From Materials to Chemical Biology Volume 2*, Springer Berlin Heidelberg, 2006, vol. 704, str. 481–506.
- [41] G. King a A. Warshel, *The Journal of Chemical Physics*, 1990, **93**, 8682–8692.
- [42] K. P. McKenna a J. Blumberger, *Physical Review B*, 2012, **86**, 245110.

- [43] J. Blumberger a K. P. McKenna, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**, 2184.
- [44] M. Ross, A. Andersen, Z. W. Fox, Y. Zhang, K. Hong, J.-H. Lee, A. Cordones, A. M. March, G. Doumy, S. H. Southworth, M. A. Marcus, R. W. Schoenlein, S. Mukamel, N. Govind a M. Khalil, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, **122**, 5075–5086.
- [45] J. Blumberger, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 16065–16068.
- [46] R. Ayala a M. Sprik, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2006, **2**, 1403–1415.
- [47] K. M. Rosso, D. M. A. Smith a M. Dupuis, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**, 5242–5248.
- [48] Z. Futera, K. Sodeyama, J. V. Burda, Y. Einaga a Y. Tateyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 19530–19539.
- [49] O. V. Kontkanen, D. Biriukov a Z. Futera, *The Journal of Chemical Physics*, 2022, **156**, 175101.
- [50] O. Krivosudský, P. Dráber a M. Cifra, *EPL (Europhysics Letters)*, 2017, **117**, 38003.
- [51] X. Jiang, J. H. van Wonderen, J. N. Butt, M. J. Edwards, T. A. Clarke a J. Blumberger, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, **11**, 9421–9425.
- [52] T. Druffel, O. Buazza, M. Lattis, S. Farmer, M. Spencer, N. Mandzy a E. A. Grulke, SPIE Proceedings, 2008.
- [53] J. Azadmanjiri, C. C. Berndt, J. Wang, A. Kapoor, V. K. Srivastava a C. Wen, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 3695–3708.
- [54] J. McPherson, J. Kim, A. Shanware, H. Mogul a J. Rodriguez, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2003, **50**, 1771–1778.
- [55] V. V. Ptushenko a L. I. Krishtalik, *Photosynthesis Research*, 2018, **138**, 167–175.
- [56] D. D. Tanner, N. Deonarian a A. Kharrat, *Canadian Journal of Chemistry*, 1989, **67**, 171–175.
- [57] B.-R. Hyun, A. C. Bartnik, L. Sun, T. Hanrath a F. W. Wise, *Nano Letters*, 2011, **11**, 2126–2132.
- [58] P. Han, X. Yao, K. Müllen, A. Narita, M. Bonn a E. Cánovas, *Nanoscale*, 2020, **12**, 16046–16052.
- [59] B.-R. Hyun, A. C. Bartnik, J.-K. Lee, H. Imoto, L. Sun, J. J. Choi, Y. Chujo, T. Hanrath, C. K. Ober a F. W. Wise, *Nano Letters*, 2009, **10**, 318–323.
- [60] K. M. Rosso a J. R. Rustad, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, **104**, 6718–6725.
- [61] S. Fletcher, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, **14**, 705–739.

- [62] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, Í. Polat, Y. Feng, E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa, P. van Mulbregt a SciPy 1.0 Contributors, *Nature Methods*, 2020, **17**, 261–272.
- [63] C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt, R. Gommers, P. Virtanen, D. Cournapeau, E. Wieser, J. Taylor, S. Berg, N. J. Smith, R. Kern, M. Picus, S. Hoyer, M. H. van Kerkwijk, M. Brett, A. Haldane, J. F. del Río, M. Wiebe, P. Peterson, P. Gérard-Marchant, K. Sheppard, T. Reddy, W. Weckesser, H. Abbasi, C. Gohlke a T. E. Oliphant, *Nature*, 2020, **585**, 357–362.
- [64] J. D. Hunter, *Computing in Science & Engineering*, 2007, **9**, 90–95.
- [65] H. S. Byun, S. Pirbadian, A. Nakano, L. Shi a M. Y. El-Naggar, *ChemElectroChem*, 2014, **1**, 1932–1939.

Seznam obrázků

1.1	Příklady systému, kde probíhá přenos náboje	2
2.1	Ilustrativní schéma uvažované reakce $A + B \rightarrow X^* \rightarrow X \rightarrow A^+ + B^-$. .	4
2.2	Ilustrační schéma polarizačních nábojů	7
2.3	Diagram energetických hladin a stavů diskutovaných v této práci	14
2.4	Vysvětlení rozměrů koulí	19
2.5	Křivky volné energie	23
2.6	Vysvětlení inverzního jevu	25
2.7	Naměřená data pro inverzní jev, zdroj [22]	25
3.1	Srovnání reorganizačních energií	29
3.2	Závislost aktivační energie na reorganizační energii a závislosti rychlostní konstanty	30
3.3	Posun potenciálů po přiložení napětí	32
3.4	Znázornění rozdělení stavů pro skok na rozhraní	33
3.5	Vysvětlení elektrostatického obrazu koule v elektrodě	34
3.6	Chidseyho integrál	35
3.7	Znázornění lineárního řetízku redoxních míst a skoků mezi nimi, zdroj [4]	37
3.8	Závislost proudu na přiloženém napětí redoxními místy	39
3.9	Optimalizovaná teplotní závislost proudu 3 redoxními místy	40
3.10	Proud STC	42
3.11	Proud MtrF	43
3.12	Proud MtrC	44
3.13	Proud mřížkou	45
3.14	Závislost proudu na rozdílu redoxního potenciálu od Fermiho levelu	46