

Введение С точки зрения модельных расчетов энергии активации различных электродных процессов большой интерес представляет энергия электрохимической десорбции растворителя, являющаяся результатом конкуренции различных типов взаимодействий в реакционном слое. Вместе с энергией частичной десольватации реагента она вносит вклад в величину работы сближения реагента с поверхностью электрода. В свою очередь, работа сближения существенно влияет на константу скорости электродного процесса (см., например, выражение для константы скорости реакции переноса электрона в работе [1]). Грубая оценка энергии десорбции растворителя может быть сделана на основе квантово-химических подходов, но наиболее полную информацию дают методы молекулярной динамики и Монте-Карло. Для реакций, протекающих на межфазной границе ртутный электрод/водный раствор, накоплен большой экспериментальный материал, поэтому данная электрохимическая система по-прежнему интересна с точки зрения моделирования. В данной работе приводятся результаты расчетов энергии десорбции молекул воды с поверхности ртути, полученные методом молекулярной динамики. Детали расчетов Эскиз модельной ячейки показан на рис. 1. В плоскости xy (вдоль стенок электрода) учитывались периодические граничные условия. "Конструкция" ячейки в принципе позволяет исследовать структуру воды как вблизи металла, так и в объеме жидкости (центр ячейки). Более того, становится возможным одновременное моделирование катодной и анодной поляризации (на двух металлических стенках). При исследовании влияния заряда электрода (s) на структурные характеристики растворителя в гамильтониан системы вводился вклад, описывающий взаимодействие зарядов атомов H и O в молекуле H_2O с внешним однородным электрическим полем (ϕ). При этом подразумевалось, что моделирует поле плотной части двойного электрического слоя (ДЭС) ($= s/2$). Температура ансамбля поддерживалась в диапазоне от 294 до 300 K. Атомы ртути образовывали гексагональную плотную упаковку, их подвижностью пренебрегалось. Другие детали приведены в табл. 1.

Рис. 1 - Эскиз ячейки для проведения компьютерного моделирования границы раздела металл/вода методом молекулярной динамики. Атомы ртути образуют две стенки электрода, между которыми помещается ансамбль молекул воды. Размеры ячейки в плоскости xy : $L_x=38.806\text{\AA}$ и $L_y=38.806\text{\AA}$. В качестве расстояния между двумя металлическими стенками было взято значение $28.8\text{\AA}$. Для описания взаимодействия ртуть-вода использовался потенциал, взятый из работы [2].

Таблица 1	Число молекул NVE ансамбля (N)	модель молекулы воды,	метод учета дальнедействующих кулоновских взаимодействий, длина	равновесного интервала для расчета средних $\langle t \rangle$ и шаг интегрирования (Dt) N	Модель воды	Метод учёта эффектов дальнего действия t/c	Dt/c	448 SPC	Суммирование по-Эвальду	40.1×10 ⁻¹²	90.0×10 ⁻¹²	2.5×10 ⁻¹⁵	Вычисления
													проводились с помощью оригинального кода, разработанного Э. Шпором на

компьютерах университета Ульма (Германия). Результаты и обсуждение В нашей модели средняя полная энергия ансамбля частиц $\bar{E}(z)$ состоит из трех вкладов: $\bar{E}(z) = \bar{E}_{Hg-w}(z) + \bar{E}_{w-w}(z) + \bar{E}_{field-w}(z)$, (1) где $\bar{E}_{Hg-w}(z)$ - энергия взаимодействия вода-металл, $\bar{E}_{w-w}(z)$ - энергия взаимодействия вода-вода и $\bar{E}_{field-w}(z)$ соответствует энергии взаимодействия воды с электрическим полем ($\bar{\dots}$ обозначает средние по NVE - ансамблю). Важно отметить, что функция $\bar{E}(z)$ имеет некоторый минимум вблизи поверхности ртутного электрода [3]. Тогда средняя величина $\bar{DE}_{des}$ может быть рассчитана следующим образом: , (2) где $\bar{DE}(z) = \bar{E}(z) - \bar{E}(z_{\infty})$, а $\bar{E}(z_{\infty})$ - энергия молекул воды в объеме. Основной вклад в интегралы дает довольно узкая область минимума $E(z)$. Рис. 2 - Энергия электрохимической десорбции воды на поверхности ртути (DE_{des}) как функция от заряда электрода (s) Зависимость $\bar{DE}_{des}$ от заряда ртутного электрода показана на Рис. 2. При потенциале нулевого заряда (ПНЗ) рассчитанное значение $\bar{DE}_{des}$ составляет 5.5 ккал моль⁻¹, что соизмеримо с энергией водородных связей в воде и находится в хорошем согласии с известными экспериментальными оценками (6.0-6.8-ккал моль⁻¹), сделанных на основе анализа измерений поверхностного натяжения на границах ртуть/вода и ртуть/вакуум [4]. В то же время наш результат не подтверждает вывод Л.И. Кришталлика об очень слабом взаимодействии ртуть-вода (1 ккал моль⁻¹ [5]). Как видно из Рис. 2, рост заряда электрода приводит к увеличению энергии электрохимической адсорбции воды на ртути. Найденные значения хорошо аппроксимируются параболой: $\bar{DE}_{des}(s) \approx 5.64 + 0.077s + 0.014s^2$ (3) Представим молекулы воды, взаимодействующие с электрическим полем, в виде некоторого эффективного диполя с дипольным моментом $\bar{\mu}_{eff}$. Тогда в приближении линейного отклика можно записать: , (4) где - неэлектростатическая компонента энергии адсорбции и a - поляризуемость эффективного диполя. Таким образом, происхождение квадратичной зависимости $\bar{DE}_{des}(s)$ становится более прозрачным. Заключение Рассчитанная энергия десорбции воды с поверхности ртути имеет минимум в области небольших отрицательных зарядов электрода. Положительные заряды ртути приводят к более резкому росту энергии десорбции по сравнению с отрицательными зарядами. Полученные оценки хорошо согласуются с некоторыми экспериментальными данными.