

Р. Р. Назмутдинов, Д. В. Глухов, Т. Т. Зинкичева

ОБ ЭНЕРГИИ ДЕСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С ПОВЕРХНОСТИ РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА*Ключевые слова: ртутный электрод, десорбция растворителя, молекулярная динамика.**Методом классической молекулярной динамики рассчитана энергия десорбции молекул воды с поверхности ртутного электрода с различным зарядом.**Key words: mercury electrode, solvent desorption, molecular dynamics.**Classic molecular dynamics simulations were performed to calculate the desorption energy of water molecules from a mercury electrode at different surface charge densities.***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 расчётов

Эскиз модельной ячейки показан на рис. 1. В плоскости $xу$ (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 (σ) на структурные характеристики растворителя в гамилтониан системы вводился вклад, описывающий взаимодействие зарядов атомов Н и О в молекуле H_2O с внешним однородным электрическим полем (\vec{E}). При этом подразумевалось, что \vec{E} моделирует поле плотной части двойного электрического слоя (ДЭС) ($\vec{E} = \sigma/2$). Температура ансамбля поддерживалась в диапазоне от 294 до 300 К. Атомы ртути образовывали гексагональную плотную упаковку,

их подвижностью пренебрегалось. Другие детали приведены в табл. 1.

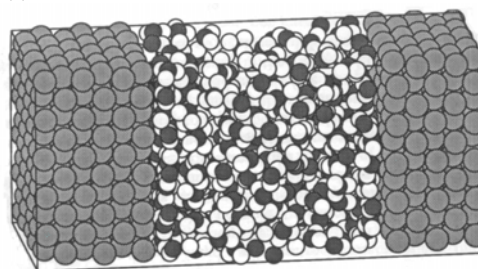


Рис. 1 - Эскиз ячейки для проведения компьютерного моделирования границы раздела металл/вода методом молекулярной динамики. Атомы ртути образуют две стенки электрода, между которыми помещается ансамбль молекул воды

Размеры ячейки в плоскости $xу$: $L_x=38.806\text{\AA}$ и $L_y=38.806\text{\AA}$. В качестве расстояния между двумя металлическими стенками было взято значение 28.8\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 (τ) и шаг интегрирования (Δt)

N	Модель воды	Метод учета эффектов дальнего действия	τ/c	$\Delta t/c$
448	SPC	Суммирование по-Эвальду	$40.1 \cdot 10^{-12}$ $90.0 \cdot 10^{-12}$	$2.5 \cdot 10^{-15}$

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 $\langle E(z) \rangle$ состоит из трех вкладов:

$$\langle E(z) \rangle = \langle E_{Hg-w}(z) \rangle + \langle E_{w-w}(z) \rangle + \langle E_{field-w}(z) \rangle, \quad (1)$$

где $\langle E_{Hg-w}(z) \rangle$ - энергия взаимодействия вода-металл, $\langle E_{w-w}(z) \rangle$ - энергия взаимодействия вода-вода

и $\langle E_{\text{field-w}}(z) \rangle$ соответствует энергии взаимодействия воды с электрическим полем ($\langle \dots \rangle$ обозначает средние по NVE - ансамблю).

Важно отметить, что функция $\langle E(z) \rangle$ имеет некоторый минимум вблизи поверхности ртутного электрода [3]. Тогда средняя величина $\langle \Delta E_{\text{des}} \rangle$ может быть рассчитана следующим образом:

$$\langle \Delta E_{\text{des}} \rangle = - \frac{\int \langle \Delta E(z) \rangle \exp(\langle E(z) \rangle / kT) dz}{\int \exp(\langle E(z) \rangle / kT) dz}, \quad (2)$$

где $\langle \Delta E(z) \rangle = \langle E(z) \rangle - \langle E(z \rightarrow \infty) \rangle$, а $\langle E(z \rightarrow \infty) \rangle$ - энергия молекул воды в объеме. Основной вклад в интегралы дает довольно узкая область минимума $E(z)$.

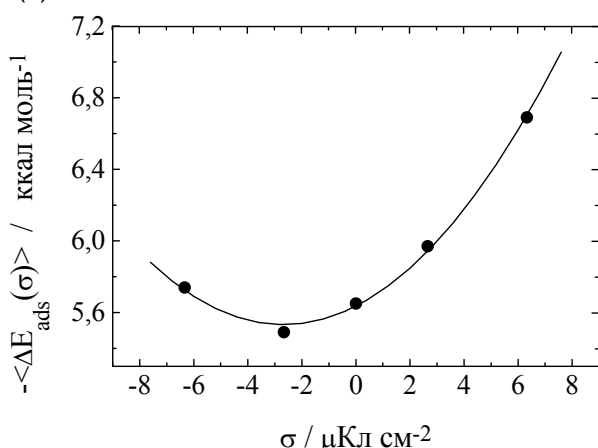


Рис. 2 - Энергия электрохимической десорбции воды на поверхности ртути (ΔE_{des}) как функция от заряда электрода (σ)

Зависимость $\langle \Delta E_{\text{des}} \rangle$ от заряда ртутного электрода показана на Рис. 2. При потенциале нулевого заряда (ПНЗ) рассчитанное значение $\langle \Delta E_{\text{des}} \rangle$ 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. Кришталика 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:

$$\langle \Delta E_{\text{des}}(\sigma) \rangle \approx 5.64 + 0.077\sigma + 0.014\sigma^2 \quad (3)$$

Представим молекулы воды, взаимодействующие с электрическим полем, в виде некоторого эффективного диполя с дипольным моментом $\langle \mu_{\text{eff}} \rangle$. Тогда в приближении линейного отклика можно записать:

$$\langle \Delta E_{\text{des}}(\sigma) \rangle \approx \Delta E_{\text{des}}^{(0)} + \langle \mu_{\text{eff}} \rangle + \alpha E \approx \Delta E_{\text{des}}^{(0)} + \langle \mu_{\text{eff}} \rangle \sigma + \alpha \sigma^2, \quad (4)$$

где $\Delta E_{\text{ads}}^{(0)}$ - неэлектростатическая компонента энергии адсорбции и α - поляризуемость эффективного диполя. Таким образом, происхождение квадратичной зависимости $\langle \Delta E_{\text{des}}(\sigma) \rangle$ 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.

Литература

1. Р.Р. Назмутдинов, Т.Т. Зинкичева, А.М. Сайфутдинов, В.К. Половняк. Вестник КГТУ, № 6, 7-13 (2009).
2. J. Böcker, R.R. Nazmutdinov, E. Spohr, K. Heinzinger. Surf. Sci, **335**, 372-377 (1995).
3. J. Böcker, Z. Gurskii, K. Heinzinger. J. Phys. Chem., **100**, 14969-14977 (1996).
4. M.C. Wilkinson. Chem.Rev. **72**, 575-675 (1972).
5. Л.И. Кришталик. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. Наука, Москва, 1979, 224 с.

© Р. Р. Назмутдинов – д-р хим. наук, проф. каф. неорганической химии КНИТУ, nazmutdi@mail.ru; Д. В. Глухов - канд. хим. наук, доцент каф. хим. кибернетики КНИТУ, dimkin3@gmail.com; Т. Т. Зинкичева - канд. хим. наук, доцент каф. неорганической химии КНИТУ, zatochka@list.ru.

© R. R. Nazmutdinov – Doctor of Chemical Science, Professor at the dept. of Inorganic Chemistry KNRTU, nazmutdi@mail.ru; D. V. Glukhov – PhD., Associate Professor at the dept. of Chemical Cybernetics KNRTU, dimkin3@gmail.com; T. T. Zinkicheva - PhD., Associate Professor at the dept. of Inorganic Chemistry KNRTU, zatochka@list.ru.