

Введение Для прогноза скоростей различных процессов на межфазных границах на основе микроскопической теории важную роль играет информация о строении реакционного слоя (см., например, работу [1]). Как следует из анализа литературы, наиболее детально структура воды изучена на поверхности Pt(100) [2-8]. Поэтому исследование структурных характеристик воды на других гранях платины, а также сравнительный анализ различных межфазных границ по данным компьютерного эксперимента остается актуальной задачей. В этом сообщении обсуждаются некоторые особенности структуры воды вблизи поверхности Pt(111) по результатам компьютерного моделирования методом молекулярной динамики при нескольких значениях заряда электрода. Детали расчётов 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 (E). 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. 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 $46.7 \text{ \AA}$. Для описания взаимодействия платина-вода использовался потенциал Шпора [9]. Рис. 1 - Эскиз ячейки для проведения компьютерного моделирования границы раздела металл/вода методом молекулярной динамики. Крестиками показаны атомы второго слоя металла

Таблица 1	
Число молекул NVE ансамбля (N)	178
Модель молекулы воды	BJH Shifted Force Method*
Метод учёта эффектов дальнего действия t/c	7.0×10^{-12}
Dt/c	0.25×10^{-15}
*радиус обрезания кулоновских взаимодействий (rcut-off)	$11 \text{ \AA}$
Модельные расчёты проводились для двух случаев:	
(a) монослой из 178 молекул H_2O , заполняющих 80 % поверхности Pt(111);	
(b) монослой (a) + второй слой, состоящий из 46 молекул воды, что составляет 20 % от их полного числа (224).	

Учитывалась не только "гибкость" молекулы воды, но и колебания атомов платины (в рамках модели гармонического потенциала [10]). При описании взаимодействия вода-вода в гамильтониан системы включались также

косвенные взаимодействия посредством зарядов-изображений. Плоскость изображения при этом находилась на расстоянии $0.8 \text{ \AA}$ от атомов Pt в сторону раствора. Тестовые расчеты продемонстрировали заметное влияние поправки, связанной с зарядами-изображениями, на структурные характеристики границы раздела Pt(111)/H₂O. Вычисления проводились с помощью оригинального кода, разработанного Э. Шпором и Ю. Зайц-Бейлем (Институт химии им. Макса Планка, г. Майнц, Германия), на компьютере CRAY-XMP (Вычислительный центр Института физики плазмы, Общество Макса Планка, г. Гаршинг, Германия). Результаты и обсуждение

Вода на поверхности металлов: жидкость или твердое тело? Для ответа на этот фундаментальный вопрос обратимся к технике молекулярного дизайна. Рисунок 2 а наглядно демонстрирует монослой молекул воды, адсорбированных в положении "on-top" на поверхности Pt(111). В соответствии с более ранними результатами [11, 12] степень заполнения монослоя была взята близкой 80%. Видно, что упорядоченная структура адсорбированных молекул воды повторяет симметрию плотноупакованной грани Pt. При этом практически все молекулы воды колеблются в плоскости металла относительно равновесного положения "on-top". Таким образом, состояние воды в первом монослое на поверхности электрода в большей степени напоминает кристаллическую структуру. Напротив, молекулы воды второго слоя обнаруживают значительно более высокую подвижность и относительно свободно мигрируют вдоль плоскости ху, не стремясь занять "свободные" атомы Pt. Это приводит к появлению довольно размытой и неупорядоченной структуры (рис. 2б), характерной для жидкого состояния. (а) (б) Рис. 2 - Наиболее вероятные положения атомов кислорода молекул воды вблизи поверхности Pt(111) в окрестности ПНЗ (а - монослой молекул, адсорбированных на поверхности металла; б - два слоя молекул воды) Дополнительные исследования монослоя H₂O_{ads} указали на устойчивость упорядоченной вдоль поверхности металла структуры при повышении температуры. Традиционный анализ зависимости структурных характеристик жидкости от расстояния до металла обычно начинают с обсуждения поведения ее плотности. При этом удобно от объемной плотности перейти к безразмерной функции ρ/ρ_0 , зависящей только от координаты z: $\rho/\rho_0 = \rho(z)/\rho_0$, (1) где L_x и L_y - размеры ячейки в плоскости ху (рис. 1), а ρ_0 плотность воды в объеме. Рис. 3 - Зависимость относительной плотности от координаты вдоль нормали к поверхности Pt(111), рассчитанная для монослоя молекул воды разных значениях поверхностного заряда ($=0$ - сплошная линия; $=-3.5 \text{ мКл см}^{-2}$ - штрих; $=+4.4 \text{ мКл см}^{-2}$ - пунктир) Как видно из рис. 3, зависимость плотности монослоя молекул воды, адсорбированных на поверхности Pt(111), от расстояния до металла имеет четко выраженный максимум. Это не говорит, однако, об аномально высокой плотности воды в плотной части ДЭС. Легко показать, что средняя плотность, рассчитанная на основе в интервале $4 \text{ \AA}$, близка к 1. Мы также обнаружили, что небольшие значения заряда электрода не приводят к

заметному изменению поведения (рис. 3). Что происходит с водородными связями ? Детальный анализ водно-молекулярных ассоциатов на границе с металлом представлен в табл. 2. Таблица 2 - Доля различных ассоциатов молекул воды (H₂O)_n (в процентах от общего их числа) и среднее число водородных связей ($\bar{n}$) на границе с Pt(111). Рассчитана по результатам моделирования методом МД с учетом двух слоев растворителя и для двух значений поверхностной плотности заряда s

s	N	0	1	2	3	4	$\bar{n}$	$s = 0$ мКл см ⁻¹	14.5
$s = 0$ мКл см ⁻¹	41.6	36	7.7	0.2	1.36				
$s = +1.8$ мКл см ⁻¹	9	33.4	44.7	12.1	0.5	1.6			

Как видно, в условиях ПНЗ большинство молекул воды, находящихся вблизи поверхности Pt(111), связано друг с другом водородными связями, хотя доля неассоциированных мономеров все еще заметна. При этом образование димеров ((H₂O)₂) и тримеров ((H₂O)₃) наиболее вероятно, а наименьший вклад вносят кластеры воды с тремя и особенно с четырьмя водородными связями. Отметим интересный эффект, наблюдаемый при действии слабого электрического поля: небольшой положительный заряд электрода не разрушает водородные связи, а, напротив, приводит к росту ассоциации молекул воды, заметно уменьшая число мономеров и увеличивая долю (H₂O)₃. Заключение Результаты, полученные методом молекулярной динамики, позволяют сделать вывод о заметной упорядоченности молекул воды в первом монослое на поверхности Pt(111); молекулы H₂O второго слоя значительно менее упорядочены и более подвижны. Наиболее вероятно образование ассоциированных молекул с одной и двумя водородными связями. Мы благодарны К. Хайнцингеру, Э. Шпору и Ю. Зайц-Бейлю (Германия) за помощь в расчётах и участие в обсуждении результатов