

УДК 541.13

СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ В ПРИЭЛЕКТРОДНОЙ ОБЛАСТИ

© 2002 г. И. Б. Ширококов, А. А. Дидик, М. А. Плетнев

Удмуртский государственный университет, Ижевск

Поступила в редакцию 11.01.2001 г.

После переработки поступила 04.10.2001 г.

Методом молекулярной динамики (МД) исследована структура воды вблизи поверхности электрода, рассматриваемого в приближении бесструктурной проводящей поверхности, для ячейки из 216 молекул воды. Показано, что структура воды в приэлектродной области, формирующаяся под действием электрического поля, качественно отличается от структуры воды в объеме. Выявлен эффект анизотропии структуры воды в направлении нормали к поверхности, проявляющийся в меньшей диффузионной подвижности молекул в данном направлении. Этот эффект количественно зависит от поверхностной плотности заряда электрода и затухает при удалении от его поверхности. Основную роль в формировании структуры воды в приэлектродной области играет электростатическое взаимодействие.

Одним из важнейших факторов, определяющих кинетику электродных процессов, является структура и диэлектрические свойства растворителя в приэлектродной области [1]. Компьютерное моделирование, в отличие от экспериментальных методов, позволяет проанализировать эти явления на микроуровне. В данной работе в качестве метода моделирования выбран метод молекулярной динамики (МД) как наиболее информативный, позволяющий рассматривать равновесные и динамические свойства системы. Ранее [2] было проведено подобное исследование методом Монте-Карло (МК) цилиндрической ячейки из молекул воды с использованием упрощенного одноцентрового потенциала Уоршела (электрод рассматривался как непроводящая жесткая стенка). В литературе [3–12] приведены примеры расчетов с использованием как более строгих моделей потенциалов взаимодействия металл–вода, полученных из *ab initio* расчетов, так и менее строгих [2, 13].

В настоящей статье предполагается оценить влияние электрического поля на структуру и свойства воды вблизи поверхности с использованием упрощенной модели поверхности – в виде бесструктурной проводящей плоскости – и, соответственно, с учетом лишь электростатических сил. Наряду с этим были учтены силы зеркального отражения и использовались близкие к тради-

ционным граничные условия. Использование метода МД позволило рассчитать динамическую характеристику системы – коэффициент самодиффузии воды в ячейке, характеризующий поступательную подвижность молекул.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Кубическая ячейка из 216 молекул воды (длина ребра 1.862 нм) помещалась на поверхность электрода, который рассматривался как жесткая бесструктурная проводящая плоскость. По осям, параллельным поверхности, накладывались периодические граничные условия. При попадании молекулы воды на поверхность она упруго отражалась. Аналогичная модель ячейки использовалась ранее в литературе [6, 9].

Рассматривались системы в интервале поверхностных плотностей заряда σ , соответствующих области потенциалов ртутного электрода в растворе поверхностно-инактивного электролита $-0.8 \dots -0.2$ В (н.в.э.); их обозначения приведены в табл. 1.

Энергия системы рассчитывалась как сумма вкладов:

$$U_{\Sigma} = U_{w-w} + U_{Me-w} + U_{field-w}, \quad (1)$$

Таблица 1. Обозначения систем

Плотность заряда электрода, Кл/м ²	–0.640	–0.320	–0.160	–0.056	0.000	Вода без электрода
Обозначение	A	B	C	D	E	F

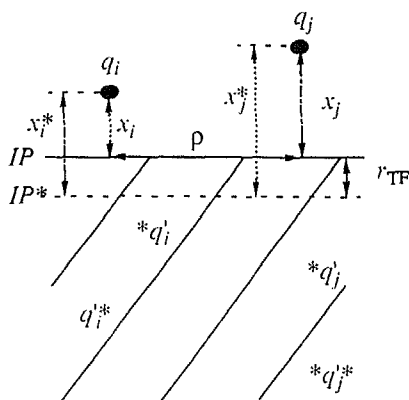


Рис. 1. Схема учета сил отражения: q, q' — реальный и отраженный заряды, x, ρ — координаты, IP — плоскость отражения, r_{TF} — радиус Томаса-Ферми для металла; индекс "*" относится к модели, учитывающей эффект проникновения поля в металл.

где U_{w-w} , U_{Me-w} , $U_{field-w}$ — соответственно энергии взаимодействия "вода-вода", "металлическая поверхность-вода" и энергия воды в поле заряда электрода.

Энергия взаимодействия вода-вода рассчитывалась с помощью потенциала ТИРЗР (трехточечная модель молекулы) [13]; радиус "обрыва" потенциала составлял ~ 0.45 нм, что позволило лишь частично учесть дальнедействующие взаимодействия в рамках данного потенциала.

Энергия воды в поле электрода рассчитывалась по следующей схеме. Напряженность поля, создаваемая зарядом с поверхностной плотностью σ :

$$E_0 = \frac{\sigma}{2\epsilon\epsilon_0}, \quad (2)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Энергия диполя в поле E_0 :

$$U_{field-w} = \vec{P}_0 \vec{E}_0 = P_x E_x, \quad (3)$$

где $\vec{P}_0$ и P_x соответственно вектор дипольного момента молекулы воды и его проекция на ось поля.

Расчет взаимодействия частицы с поверхностью металла проводился по формальной схеме, учитывающей лишь силы зеркального отображения, которые можно рассматривать как учет в данной модели "непрямых" взаимодействий между молекулами воды вблизи поверхности металла (рис. 1):

$$U_{Me-w} = -\frac{q_i q_j}{\sqrt{\rho^2 + (x_i + x_j)^2}}. \quad (4)$$

В данной модели косвенно учитывался эффект проникновения поля в металл путем сдвига плос-

кости отражений IP на величину радиуса Томаса-Ферми (для ртути ≈ 0.05 нм) в глубь электрода в положение IP^* . Соответственно, вместо U_{Me-w} вычислялось значение U_{Me-w}^* [14].

В модели граничных условий учитывались взаимодействия частицы с отражениями в соседних ячейках. Соответствующие силы рассчитывались как производные энергии по координате.

Интегрирование проводилось с шагом 10^{-15} с, критерием сходимости являлась энергия системы; длина неравновесного участка составляла 50 пс, равновесного — 30 пс. Малая величина неравновесного участка связана с быстрым достижением системой равновесия, что обусловлено, по-видимому, действием поля.

Указанная схема была реализована в рамках модернизированного программного пакета TINKER¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для систем A-F рассчитывалась функция распределения плотности $z(h)$ вдоль нормали к электроду, характеризующая непрерывность структуры в этом направлении:

$$z(h) = \frac{\rho(h)}{\rho_0}, \quad (5)$$

где $\rho(h) = \frac{dN(h)}{dV}$ — плотность слоя толщиной dh на расстоянии h от электрода, $dN(h)$ — число частиц в слое, dV — объем слоя; $\rho_0 = \frac{N}{V}$ — средняя плотность системы, N — общее число молекул, V — объем системы.

Ориентация молекул характеризовалась зависимостью (от расстояния до поверхности) среднего косинуса угла между диполем молекулы и нормалью к электроду (угловая функция). Зависимости $z(h)$ и $\cos \alpha(h)$ представлены на рис. 2, 3.

Для систем A-D выявлен монослой молекул воды на поверхности, сформированный под действием электростатического вклада (рис. 2), причем его плотность возрастает при уменьшении $|\sigma|$ электрода. Для системы A упаковка молекул в слое определяется ван-дер-ваальсовым взаимодействием, в то время как для системы с минимальным $|\sigma|$ — D — основной вклад вносит водородная связь (рис. 4), что связано с уменьшением ориентирующего влияния поля при падении $|\sigma|$.

Для систем A-D выявлено расслоение молекул воды вдоль нормали к поверхности (рис. 5), на что указывают экстремумы на графиках $z(h)$ и $\cos \alpha(h)$ (рис. 2, 3). Координаты максимумов этих функций совпадают; для A-C значения $\cos \alpha(h)$

¹ Пакет программ любезно предоставлен доктором W.J. Ponder (Washington University School of Medicine).

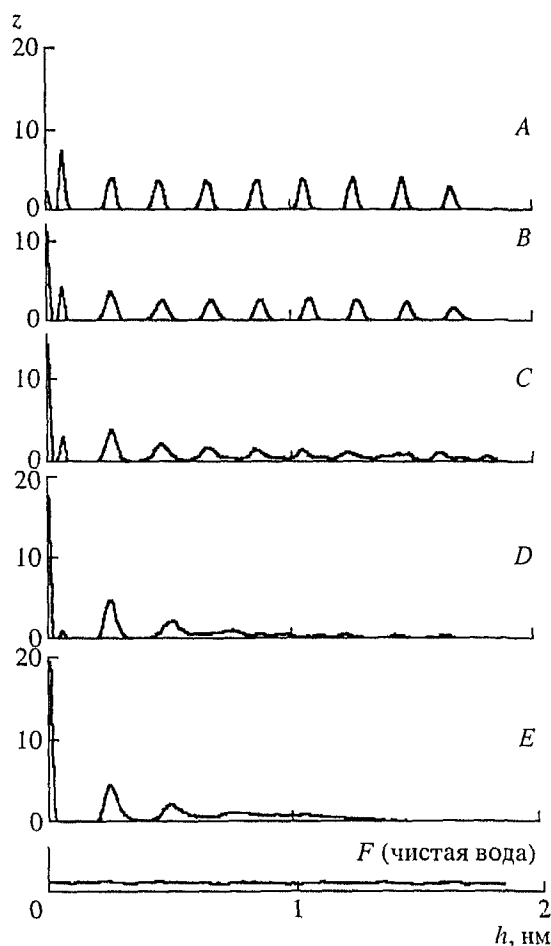


Рис. 2. Распределение плотности вдоль нормали $z(h)$.

близки к единице, что указывает на преимущественную ориентацию молекул в слоях в направлении поля. Расстояния между пиками при изменении заряда практически не меняются, однако сами пики при этом сглаживаются. Для систем C–E проявляется затухание эффекта структурирования при удалении от поверхности электрода.

Данный эффект выявлен также в работе [2], в которой не учитывались силы зеркального отражения и ориентирующие силы поля, поэтому очевидно, что основным фактором, приводящим к расслоению, является наличие жесткой стенки, ограничивающей одну степень свободы. Отсутствие затухания эффекта расслоения в системах A, B (с достаточно большой величиной $|\sigma|$) можно объяснить максимально выраженной ориентацией молекул в направлении поля. В результате этого фиксируется расстояние между соседними слоями и “эффект жесткой стенки” распространяется вдоль нормали с минимальным затуханием. Как следует из рис. 6, взаимодействие между слоями обусловлено водородными связями. Таким образом, постоянство межслойных расстоя-

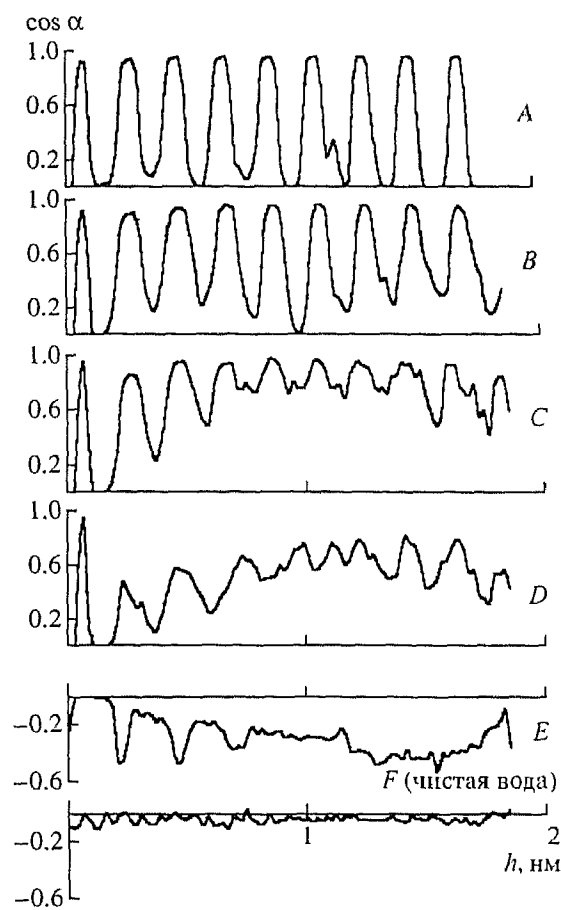


Рис. 3. Зависимость угловой функции вдоль нормали $\cos \alpha(h)$.

ний связано именно с водородными связями, а не с взаимодействием типа “жестких сфер”.

Расслоение приэлектродной области выявлено и в проведенных ранее МД-исследованиях границ вода/Hg, вода/Pt и вода/Ag [3–6, 8–12]. В большинстве случаев выявлены два выраженных пика; при удалении от электрода происходит затухание эффекта. Это справедливо для незаряженных или имеющих небольшой заряд поверхностей (~ 0.05 Кл/м²). В [12] при значительных плотностях заряда (напряженность поля ~ 30 В/нм) затухание в ячейке отсутствует, подобно системе A. Угловые функции распределения для заряженных систем свидетельствуют о преимущественной ориентации молекул в направлении поля [6]. Эти данные, а также их качественное сходство с результатами настоящей работы, где учтена лишь энергия поля, свидетельствуют о преимущественном вкладе последнего в структуру приэлектродной области по сравнению с взаимодействиями “металл–вода” и “вода–вода”.

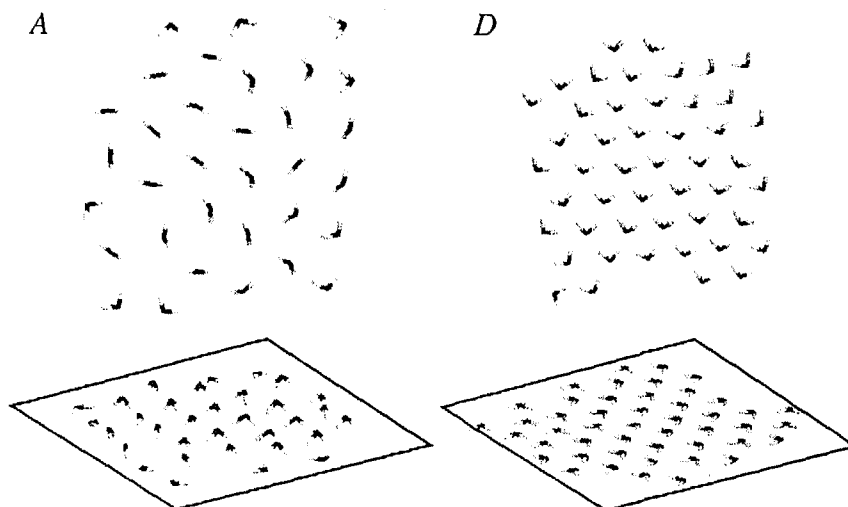


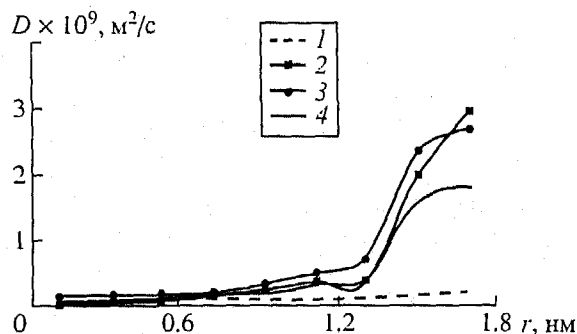
Рис. 4. Адсорбционные слои систем A, D.



Рис. 5. Вид ячейки A вдоль оси поля.



Рис. 6. Водородные связи между слоями.

Рис. 7. Зависимость координатных компонент коэффициента самодиффузии: 1 – D_x , 2 – D_y , 3 – D_z и объемного коэффициента самодиффузии D (4) от расстояния до электрода для системы D.

Наблюдаемый эффект анизотропии в направлении поля проявляется также в отличии компоненты коэффициента самодиффузии вдоль нормали (D_x) от компонент вдоль параллельных плоскостей осей Y и Z (D_y , D_z) и объемного (D), значения которых вычислялись по формулам:

$$D_x = \frac{1}{2t} \overline{[x(t) - x(0)]^2}, \quad (6)$$

$$D = \frac{1}{3}(D_x + D_y + D_z). \quad (7)$$

Как видно из табл. 2, компоненты D_x имеют меньшие по сравнению с D_y и D_z значения, свидетельствующие о незначительном обмене молекулами воды между слоями и большей их подвижности в слоях.

Различие в величине компонентов D связано, по-видимому, с влиянием “жесткой стенки” – поверхности электрода, а не с действием поля, поскольку экранирование последнего в данной области происходит посредством внутримолекулярных колебаний молекул воды.

Малые величины D_x , D_y и D_z для A–E по сравнению с чистой водой позволяют рассматривать структуру воды вблизи поверхности как квазикристаллическую (табл. 2).

Как и эффекты структурирования, величины D зависят от расстояния до электрода: трансляционная подвижность молекул при удалении от его поверхности возрастает (рис. 7).

По геометрическому критерию ($\angle \text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O} \geq 130^\circ$; $r_{\text{O} \cdots \text{H}} \leq 0.32$ нм) рассчитывалось количество водородных связей на одну молекулу (табл. 3). Данный критерий базируется непосредственно на энергетическом критерии [15, 16] водородной свя-

Таблица 2. Коэффициенты самодиффузии молекул воды

Система	Коэффициенты самодиффузии по осям $\times 10^9$, м ² /с (усреднение по ячейке)			
	D_x (поле)	D_y	D_z	объемный
A	0.041	0.463	0.339	0.281
B	0.169	1.671	2.385	1.409
C	0.229	2.636	2.647	1.839
D	0.353	3.373	3.420	2.382
E	1.577	2.843	2.788	2.403
F	2.645	2.660	2.632	2.646

Таблица 3. Количество Н-связей в системах A–F

Система	A	B	C	D	E	F
Число Н-связей на одну молекулу n_h	3.25	3.41	3.34	3.59	3.68	3.17; 2.80*; 3.64**

* и ** Данные [15] и [16] соответственно.

Таблица 4. Диэлектрические проницаемости систем A–D

Система	A	B	C	D
ϵ	1.18	1.30	2.09	4.11

зи, однако использование последнего приводит к значительно большим затратам машинного времени.

Вилочковых и кольцевых димеров для чистой воды и для систем с электродом не обнаружено.

При уменьшении $|\sigma|$ (A–E) количество водородных связей возрастает в соответствии с повышением их вклада в структурирование приэлектродной области относительно сил поля.

Интересно, что количество водородных связей для систем с электродом больше, чем для чистой воды. Это объясняется, по-видимому, качественным отличием структуры воды в поле электрода от объемной.

В соответствии с выражением [2]:

$$\epsilon_{\text{cp}} = \frac{E_0(h_2 - h_1)}{h_2 \int_{h_1}^{\bar{h}} E^h(h) dh}, \quad (8)$$

где E_0 – напряженность поля электрода; $E(h)$ – средняя напряженность поля в слое dh на расстоянии h от электрода, включающая E_0 и поле, создаваемое диполями системы; h_1 и h_2 – границы ячейки вдоль нормали, для систем A–D рассчитывались величины диэлектрической проницаемости, приведенные в табл. 4.

Полученные данные незначительно отличаются от приведенных в [2] (соответственно 1.4, 2.0, 2.5 и 4.8), а также от средней диэлектрической проницаемости приэлектродной области реальных систем (≈ 6 [17]). Таким образом, структура воды в приэлектродной области формируется главным образом за счет действия электростатического поля.

ВЫВОДЫ

1. Структура воды в приэлектродной области анизотропна в направлении электрического поля, ориентирующего молекулы в поверхностных слоях.

2. Трансляционная поверхность молекул воды вблизи поверхности электрода меньше таковой для воды в объеме и минимальна в направлении нормали (квазикристалличность).

3. При уменьшении модуля плотности заряда и удалении от поверхности электрода эффект анизотропии, проявляющийся в расслоении молекул воды и зависимости их динамических характеристик от направления, затухает.

4. Количество водородных связей возрастает при уменьшении модуля заряда поверхности электрода, что указывает на происходящее при этом увеличение вклада водородной связи в структурирование воды.

5. Рассчитанные величины диэлектрических проницаемостей воды вблизи поверхности электрода близки к экспериментальным, что позволяет судить о преимущественно электростатическом вкладе в формирование структуры приэлектродной области реальных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Двойной слой и электродная кинетика / Под ред. Казаринова В.Е. М.: Наука, 1981. 376 с.
2. Эдельштейн Л.Л., Шейхет И.И., Левчук В.Н., Экилик В.В., Симкин Б.Я. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 244.
3. Spohr E., Toth G., Heinzinger K. // Electrochim. Acta. 1996. V. 41. P. 2131.
4. Kohlmeyer A., Witschel W., Spohr E. // J. Chem. Phys. 1996. V. 213. P. 211.
5. Spohr E. // Electrochim. Acta. 1999. V. 44. P. 1697.
6. Dmitrov D.I., Raev N.D. // J. Electroanal. Chem. 2000. V. 486. P. 1.

7. *Spohr E., Trokhymchuk A., Henderson D.* // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 450. P. 281.
8. *Spohr E.* // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 450. P. 327.
9. *Eck B., Spohr E.* // Electrochim. Acta. 1997. V. 42. P. 2779.
10. *Bopp A., Heinzinger K.* // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 450. P. 165.
11. *Yen I.-C., Berkowitz M.L.* // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 301. P. 81.
12. *Yen I.-C., Berkowitz M.L.* // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 450. P. 313.
13. *Симкин Б.Я., Шейхет И.И.* Квантово-химическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия, 1989. 251 с.
14. *Назмутдинов Р.Р., Борисевич С.В.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 1241.
15. *Родникова М.Н., Товчигречко А.Д., Франк-Каменецкий М.М.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1443.
16. *Товчигречко А.Д., Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 622.
17. *Афанасьев Б.Н., Скобочкина Ю.П., Сердюкова Г.Г.* // Сб. Физ.-хим. основы действия ингибиторов коррозии. Ижевск, 1990. С. 20–27.