

2003-A
13916

На правах рукописи

ГЛУХОВ ДМИТРИЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ



**ВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНОВ НА РТУТНОМ
ЭЛЕКТРОДЕ: МОДЕЛИРОВАНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНОМ
МАСШТАБЕ**

02.00.05 - Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань — 2003

Работа выполнена в Казанском государственном
технологическом университете

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Назмутдинов Ренат Равильевич

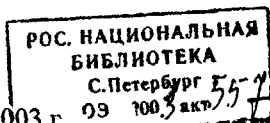
Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
Медведев Игорь Георгиевич

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Будникова Юлия Германовна

Ведущая организация: Институт физической химии РАН,
г. Москва

Защита диссертации состоится 7 октября 2003 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.03 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета.



Автореферат разослан ____ сентября 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета.

Третьякова А.Я.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

Несколько лет тому назад началось интенсивное развитие квантовой электрохимии – науки, находящейся на стыке многих дисциплин и являющейся своеобразным «сплавом» современной теории переноса заряда, эксперимента, квантово-химических подходов и компьютерного моделирования. При этом одну из ведущих ролей играют методы квантовой химии, являясь основой уникального «мостика», с помощью которого теорию удастся в принципе довести до прямого сопоставления с экспериментом. Именно в рамках квантовой электрохимии становится возможным выяснение важнейших молекулярных деталей сложных электродных процессов и создания научных основ «тонких» электрохимических технологий. Хотя квантовая электрохимия ориентирована изначально на количественное описание электродных реакций, ее современное состояние таково, что наиболее надежным остается предсказание и объяснение качественных эффектов. В свою очередь, это стимулирует поиск электрохимических реакций с наиболее ярко выраженными особенностями качественного характера.

В этом смысле реакции восстановления гексацианоферрат и пероксодисульфат-анионов из водных растворов на ртутном электроде хорошо подходят в качестве модельных объектов. Данные процессы демонстрируют ряд интересных эффектов: наличие «ям» на поляризационных кривых в области больших перенапряжений; катионный катализ; аномально низкую температурную зависимость тока восстановления $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и др. Отметим также наличие надежных экспериментальных данных, полученных школой А.Н. Фрумкина. Кроме того, реакция восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ протекает с разрывом химической связи, что стимулирует развитие теоретических подходов с выходом за пределы приближения линейного отклика. Важно подчеркнуть и то, что закономерности протекания электродных процессов восстановления анионов на протяжении многих лет описывались в рамках фрумкинской теории замедленного разряда. Однако феноменологический характер данной теории, дающий в ряде случаев формальное описание результатов экспериментов, не позволяет раскрыть микроскопическую картину электродных процессов. Поэтому обоснование механизма восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ на остается открытой проблемой.

Цель работы

Получение новой информации на молекулярном уровне о механизме электрохимического восстановления пероксодисульфат- и гексацианоферрат анионов. Разработка общего подхода к микроскопическому описанию подобных процессов.

Научная новизна

В рамках подхода на основе сочетания современной теории переноса заряда на границе раздела металл/раствор и квантово-химических моделей впервые:

1. разработаны и апробированы новые методы расчета электронного трансмиссионного коэффициента и работ сближения реагентов;
2. создан эффективный комплекс программ для расчета поляризационных кривых в неадиабатическом пределе переноса электрона;
3. рассчитаны ключевые вклады в энергию активации электрохимического восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$;

4. построены модельные зависимости тока от потенциала, описывающие важнейший качественный эффект реакций восстановления $S_2O_8^{2-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ на ртутном электроде: область минимума и рост тока при больших перенапряжениях;
5. установлена безактивационная природа восстановления гексацианоферрат-иона на ртути и интерпретирован аномально низкий температурный эффект этого процесса;
6. установлены микроскопические детали электрохимического поведения ассоциированных форм $Na^+-S_2O_8^{2-}$ и $Cs^+-S_2O_8^{2-}$;
7. получена новая информация о реакционном слое для случая восстановления $S_2O_8^{2-}$ в присутствии адсорбированных катионов Cs^+ ; дан анализ эффектов катионного катализа с использованием концепции локального потенциала.

Практическая ценность

Результаты работы имеют фундаментальный характер, расширяют и углубляют современные представления о механизме электрохимического восстановления анионов. Разработанные квантовохимические подходы могут быть использованы при изучении широкого класса различных электродных процессов переноса заряда. Полученная информация на молекулярном уровне служит основой для более глубокой интерпретации экспериментальных данных.

Публикации

По результатам диссертации опубликовано 4 статьи и 7 тезисов докладов.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались в форме устных и стендовых сообщений на:

1. 7-ом Международном Фрумкинском симпозиуме «Basic electrochemistry for the science and technology» (Москва, 2001);
2. 3-ей и 4-ой Всероссийской школе-конференции по квантовой и вычислительной химии им. В.А. Фока (Великий Новгород, 2000-2002);
3. Всероссийской конференции молодых ученых (Саратов, 2001);
4. 7-ой Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем" (Яльчик, 2000);
5. отчетных конференциях КГТУ (Казань, 1999-2002).

На защиту выносятся:

1. Микроскопический подход к описанию реакций электрохимического разряда анионов.
2. Обоснование механизма восстановления перексодисульфат- и гексацианоферрат-анионов на ртутном электроде.
3. Молекулярные аспекты катионного катализа.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, семи глав и выводов. Содержит 118 страницы печатного текста, 38 рисунков, 6 таблиц и список литературы из 179 наименования.

В первой главе описаны основы используемых методов исследования. Вторая глава посвящена обзору современных представлений о механизме элементарного акта переноса электрона на межфазной границе металл/раствор. В третьей и четвер-

той главах содержатся детали модельных расчетов вкладов в энергию активации, электронно-трансмиссионного коэффициента, плотности тока. В пятой главе обсуждается механизм электрохимического восстановления ферроцианид-иона. В шестой главе анализируется механизм электрохимического разряда иона персульфата. Седьмая глава посвящена выяснению природы катионного катализа.

Вычислительная часть работы (расчеты электронной структуры реагентов и кинетических параметров исследуемых реакций) осуществлена лично диссертантом. Он участвовал также в анализе и обобщении полученных результатов.

Автор выражает глубокую признательность Г.А.Цирлиной и О.А.Петрию (кафедра электрохимии МГУ) за многочисленные полезные дискуссии и большую помощь в анализе результатов работы.

Основное содержание работы

Модели и методы исследования

Основные квантовохимические расчеты проведены на основе теории функционала плотности (гибридный функционал B3LYP). Тестовые расчеты проделаны также методом *ab initio* Хартри-Фока и с использованием многочастичной теории возмущений Мёллера-Плессе. Для описания внутренних электронов атомов Fe, Hg и Cs применялись эффективные остовные потенциалы Хэя-Вадта.

При исследовании специфической адсорбции реагентов на ртутном электроде поверхность металла описывалась в рамках кластерной модели.

Оценка параметра затухания электронной плотности (β) на границе раздела ртутный электрод/вода проводилась с использованием данных полученных на основе модели «желе».

Заряд электрода (σ) принимался во внимание посредством учёта перенапряжения и работ сближения реагентов (продуктов) в уравнении для расчета плотности тока. Кроме того, учитывалась и зависимость β от σ , что влияло на характер поведения величины электронного трансмиссионного коэффициента (данный эффект для модельного водородоподобного реагента впервые исследовался А.А. Корнышевым, А.М. Кузнецовым и Е. Ульstrupом).

При моделировании эффектов сольватации реагентов в объеме раствора использовались как теория реактивного поля в рамках континуального подхода (Polarized Continuum Model, PCM), так и «супермолекулярный» подход. Во втором случае учитывалось ближайшее сольватное окружение ионов (или его фрагмент), включающее определенное число молекул растворителя.

Квантовохимические расчеты проводились с использованием программных пакетов *Gaussian-94* (4.1) и *Gaussian-98* (A.11) на персональных компьютерах с архитектурой intel.

Механизм электрохимического восстановления анионов на ртутном электроде

Плотность тока

Согласно современной теории неадиабатических процессов переноса заряда на межфазной границе металл/раствор, выражение для плотности тока (j) можно записать следующим образом:

$$j \approx F[C] \left(\frac{\omega_{eff}}{2\pi} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon \int_{z_{min}}^{\infty} dz \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) \kappa_e(z) \exp\{-\Delta E_a(\varepsilon, z)/kT\}, \quad (1)$$

где $[C]$ - объемная концентрация реагента; ΔE_a - энергия активации; κ_e - электронный трансмиссионный коэффициент; ω_{eff} - эффективная частота колебаний поляризации растворителя ($\approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ для воды); z - расстояние от центра реагента до поверхности электрода (z_{min} - расстояние минимального сближения); ε - энергетический уровень электрона в металле; $\rho(\varepsilon)$ - плотность электронных состояний электрода; $f(\varepsilon)$ - функция распределения Ферми - Дирака.

Согласно (1) величину тока определяют два ключевых параметра: ΔE_a и κ_e . В свою очередь, величина энергии активации существенно зависит от характера реорганизации растворителя и внутримолекулярных степеней свободы, а также от работ сближения реагента.

Работа сближения: учет проникновения поля двойного электрического слоя в полость реагента

Работа сближения (W) рассчитывалась следующим образом (микроскопический "пси-прим"-эффект):

$$W = \sum_i q_i \psi(z_i), \quad (2)$$

где $\psi(z_i)$ - потенциал в плоскости, расположенной на расстоянии z_i от поверхности электрода, q_i - заряд i -го атома, определяемый на основе специальной схемы СНЕРГ (в рамках которой атомные заряды подбираются так, чтобы наилучшим образом считать электростатический потенциал молекул и ионов).

Диэлектрические свойства эффективной полости, описывающей реагент, существенно отличаются от свойств растворителя в объеме, что приводит к изменению внешнего электрического поля внутри реагента. В настоящей работе развит подход для учета данного эффекта при расчете работ сближения. Потенциал поля двойного слоя $\psi(z_i)$ (на расстоянии z_i от поверхности электрода), возмущенного полостью с диэлектрической константой $\varepsilon_1 \ll 78$, можно представить в виде суммы:

$$\psi(z_i) = \begin{cases} \psi + V_1 & (\text{вне полости реагента}) \\ \psi + V_2 & (\text{внутри полости реагента}), \end{cases} \quad (3)$$

где ψ - потенциал диффузной части двойного слоя, рассчитанный в рамках теории Гун-Чапмена (в отсутствие диэлектрической полости); V - возмущение, вызываемое реагентом.

В работе обобщено известное решение уравнения Лапласа для случая однородного поля, действующего на диэлектрическую сферу, на систему с нелинейным потенциалом Гун-Чапмена. Было показано, что

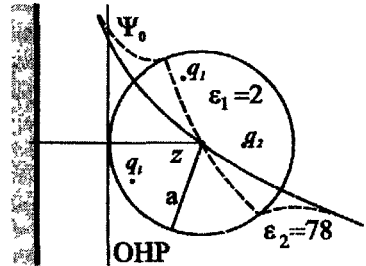


Рис. 1. Модель реакционного слоя при рассмотрении эффектов проникновения электрического поля в полость реагента.

$$V_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{a}{r} \right)^{n+1} \bar{P}_n(z) \text{ и } V_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r}{a} \right)^n \bar{P}_n(z), \text{ где } z = r \cos \theta, a - \text{радиус сферы; } \theta - \text{угол}$$

в сферической системе координат. При этом $\bar{P}_n(z)$ выражаются через присоединенные полиномы Лежандра $P_n(z)$:

$$\bar{P}_n = c_n(z) P_n(z) \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) a}{\varepsilon_1(n+1) + \varepsilon_2 n}, \text{ где } c_n(z) = \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^1 \frac{\partial \Psi_0(z)}{\partial z} \bigg|_{r=a} P_n(z) d \cos \theta.$$

На основе серии расчетов для гипотетических реагентов с различным расположением двух точечных зарядов в сфере было показано, что эффект «диэлектричности» реагента увеличивается с ростом радиуса сферы и возрастанием концентрации электролита фона. При уменьшении дебасовской длины экранирования значение поправки существенно увеличивается.

Аналогичные расчеты были проведены для реального реагента с ярко выраженной неоднородностью зарядовых распределений - гетерополианиона $[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ (рис. 2).

Как видно из рис. 2, в случае относительно большого гетерополианиона изучаемый эффект проявляется довольно ярко. В тоже время расчет микроскопических работ приближения в рамках более простых схем вполне удовлетворителен для низкомолекулярных реагентов даже при выраженной неравномерности зарядовых распределений и наиболее корректен при низких концентрациях электролита фона.

Электронный трансмиссионный коэффициент

Электронный трансмиссионный коэффициент (κ_e) зависит как от электронной плотности электрода, так и от структуры акцепторных молекулярных орбиталей реагента. Расчет ключевого параметра V_f (половина величины резонансного расщепления реакционных термов в точке пересечения), определяющего величину κ_e , проводился в рамках теории возмущений. В качестве возмущения (V) рассматривался электростатический потенциал реагента; особое внимание уделялось влиянию диэлектрических свойств среды на величину V . С целью учета пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости растворителя (ε) на межфазной границе учитывалась зависимость ε от z (см. ниже). Кроме того, принималось во внимание и изменение электростатического потенциала внутри эффективной сферы, описывающей реагент. Второй подход наиболее оправдан для реагентов относительно большого размера. Для обоснованного выбора той или иной модели была разработана методика расчета набора плоскостей максимального орбитального перекрывания реагент-электрод.

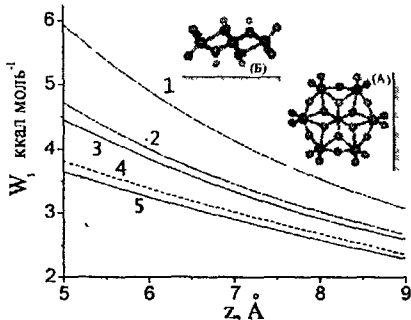


Рис. 2. Работа сближения гетерополианиона $[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ (W), рассчитанная в зависимости от расстояния центра эффективной сферы до внешней плоскости Гельмгольца (z). Рассматривались ориентация А с учетом (1) и без учета (2) эффекта «диэлектричности» реагента; ориентация Б с учетом (3) и без учета (4) эффекта «диэлектричности»; (5) - точечный заряд в центре реагента.

Восстановление $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$

Электрохимическое восстановление гексацианоферрат-аниона на ртутном электроде предоставляет уникальную возможность проверки прогнозов теории элементарного акта переноса электрона для широкого интервала перенапряжений. Основной задачей является выяснение природы экспериментально наблюдаемого роста тока восстановления гексацианоферрат-аниона при высоких отрицательных зарядах электрода. Поскольку реагент (даже вследствие образования ионных пар) является анионом, в рамках традиционных представлений в безактивационной области следует ожидать медленного снижения тока при смещении в сторону более отрицательных потенциалов из-за усиления электростатического отталкивания - в этом смысле участок роста является аномальным.

Энергия активации

Анализ проводился с использованием достаточно простой модели реакционного слоя: в качестве единственного реагента рассматривался свободный трехзарядный анион, описываемый сферической полостью в диффузной части двойного электрического слоя. Учитывая отсутствие специфической адсорбции гексацианоферрат-аниона при отрицательных зарядах поверхности, расстояние максимального приближения ($z_{\min}$) определяли условием касания края эффективной полости и внешней плоскости Гельмгольца, расстояние до которой от поверхности металла принимали равным 0,4 нм.

Энергию активации рассчитывали для интервала перенапряжений 1,2 – 1,9 В, отвечающего экспериментально исследованной области потенциалов. Квантовохимические расчеты предсказывают для ферроцианид-иона крайне низкую внутримолекулярную энергию реорганизации. Энергию реорганизации растворителя оценивали по теории Маркуса в рамках модели проводящих сфер. Как показали вычисления, максимальный вклад в величину тока вносят энергетические уровни в металле, лежащие значительно глубже уровня Ферми ε_F (на 0,4 эВ при минимальном и на 1,1 эВ при максимальном значениях перенапряжения в исследованном интервале). Эффективный энергетический интервал $\delta\varepsilon^*$, оцененный по теореме о среднем интегральном:

$$\int j(\varepsilon)\rho(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = g(\varepsilon_F)\delta\varepsilon^*, \quad (4)$$

где $g(\varepsilon_F) = \frac{1}{2}j(\varepsilon_F)\rho(\varepsilon_F)kT$, мало зависит от перенапряжения и составляет около 0,4 эВ.

Таким образом, удалось не только подтвердить предварительный вывод о протекании реакции восстановления гексацианоферрата в окрестности безактивационной области, но и показать, что процесс во всем исследованном интервале перенапряжений является безактивационным.

С учетом данного обстоятельства важную роль в интерпретации аномального температурного эффекта может играть температурная зависимость работы сближения реагента. Расчет^{*} показал, что с ростом температуры потенциал на внешней плоскости Гельмгольца увеличивается, причем зависимость является монотонной. Следовательно, с ростом температуры отталкивание реагента несколько усиливает-

^{*} использовались экспериментальные данные Б.Б. Дамаскина.

ся, но этот эффект полностью или частично компенсируется ростом величины kT в подэкспоненциальном выражении в правой части уравнения (1).

Температурная зависимость работы подвода реагента дает отрицательный температурный эффект, который в интервале шириной 30 °С составляет не менее 10%. Это заключение не позволяет отнести экспериментальный эффект противоположного знака (рост тока на 24% при переходе от 0 к 30 °С) к энергии активации. Таким образом, для интерпретации наблюдаемых закономерностей необходим анализ температурной зависимости предэкспоненциального множителя.

Зависимость электронного трансмиссионного коэффициента от расстояния, заряда электрода и температуры

Электронный трансмиссионный коэффициент рассчитывался в рамках модели, предусматривающей ступенчатое изменение диэлектрической проницаемости растворителя ϵ . Вследствие некоторой неопределенности в существующих моделях межфазной границы, рассматривали два сценария (рис 3.)

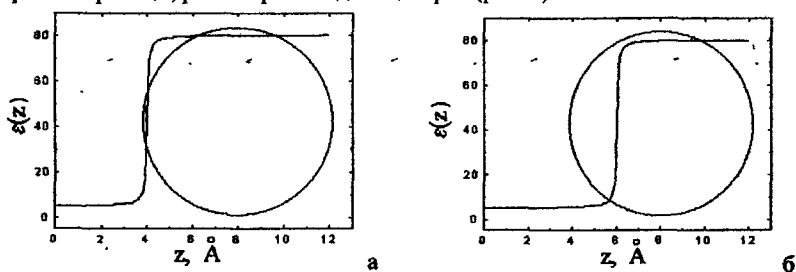


Рис. 3. Выбранные конфигурации для моделирования реакционного слоя I (а) и II (б). Край сферы, имитирующей реагент, находится на расстоянии 0.4 нм от поверхности металла, ступенчатая кривая отвечает изменению диэлектрической проницаемости с расстоянием.

На рис. 4 показано строение акцепторной орбитали гексацианоферрата, в которую основной вклад вносят d -орбитали атома железа. Локализованный характер акцепторной орбитали приводит к существенной зависимости величины электронного перекрытия от ориентации $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ относительно поверхности электрода. Именно данное обстоятельство может определять особенности минимума тока на поляризационных кривых $j(\eta)$ восстановления гексацианоферрата при отрицательных зарядах поверхности электрода: подъем тока на восходящей ветви кривой после минимума выражен слабее, чем для многих других реагент-анионов. Рассматривались две ориентации реагента (рис.5).

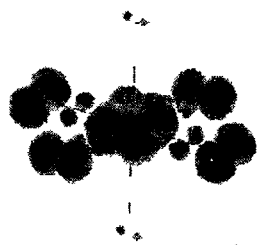


Рис 4. Изображение акцепторной орбитали $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Величина κ_e^* как функция от z представлена на рис. 6 (а). Как видно, даже на расстоянии максимального приближения перенос электрона в исследуемой системе носит неадиабатический характер.

В рамках используемой модели температурная зависимость $\kappa_e(z)$ может определяться главным образом изменением хода зависимости статической диэлектрической проницаемости растворителя от температуры.

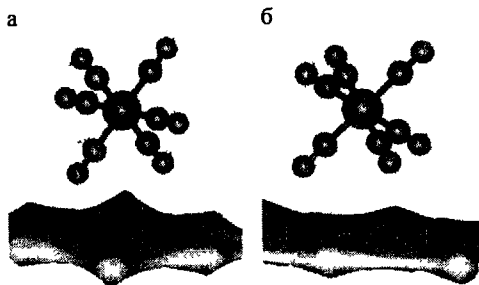


Рис. 5. Реакционно-активные ориентации октаэдрического комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ относительно поверхности электрода (а – «ребром», б – «гранью»); ориентация «вершиной» приводит к крайне низким значениям κ_e .

температурой на ~20%. Таким образом, для интерпретации слабой температурной зависимости нет необходимости рассматривать гипотезу об участии в процессе ионных ассоциатов.

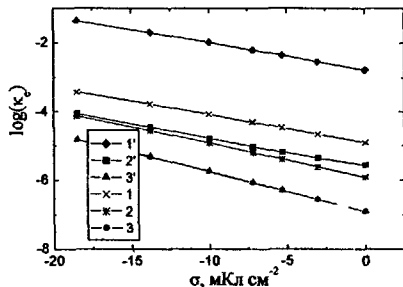
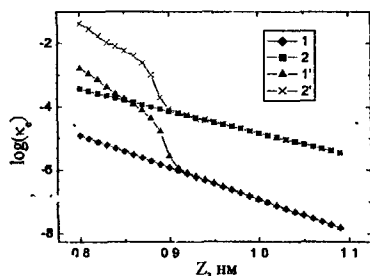


Рис. 6. Зависимости κ_e от расстояния металл-центр частицы реагента (а) и от заряда электрода σ (б); 1а, 2а, 1б, 2б, 3б – расчет для конфигурации I, 1'а, 2'а, 1'б, 2'б, 3'б – для конфигурации II; σ : 1а, 1'а – 0, 2а, 2' – 19 мКл/см²; 2: 1б, 1'б – 0,8, 2б, 2'б – 0,9, 3б, 3'б – 1,0 нм².

Моделирование поляризационных кривых

Во всех последующих расчетах тока величина объемной концентрации гексацианоферрата $[\text{C}]$ принималась равной 0,33 мМ. Для сопоставления с расчетом использовались данные для растворов 0,33 мМ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ без электролита фона и с добавкой 1,5 мМ KCl.

Если ограничиться рассмотрением вклада реагента на расстоянии максимального приближения и не учитывать зависимость электронного перекрытия от заряда электрода, то воспроизвести наблюдаемый медленный рост тока с перенапряжением в расчете не удастся. Дополнительный учет вкладов удаленных реагентов делает снижение тока менее резким, но, по-прежнему, не обеспечивает получения в расчете эффекта увеличения тока с перенапряжением.

* значения κ_e нормированы на величину $\rho(\epsilon_F)\delta\epsilon^*$.

Последний удается смоделировать только при условии зависимости предэкспоненциального множителя от заряда электрода.

На рис. 7 результаты вычислений сопоставлены с экспериментальными данными. Значения модельных токов промасштабированы таким образом, чтобы можно было сравнить ход кривых для электролитов разного состава. Видно, что качественно экспериментальный эффект более высокого наклона восходящей ветви в растворе с добавкой фона хорошо воспроизводится для обеих модельных конфигураций, а количественное согласие лучше для конфигурации II.

Микроскопические эффекты, приводящие к росту тока при больших отрицательных зарядах электрода, удобно описать, используя понятие о реакционном объеме δz ,

$$j = \int_{z_{\min}}^{\infty} j^*(z) dz \approx j^*(z_{\min}) \cdot \delta z. \quad (5)$$

Таким образом, рост величины δz может играть важную роль в понимании особенностей протекания безактивационных процессов.

Представляют интерес оценки истинного коэффициента симметрии θ , который можно оценить, дифференцируя по перенапряжению модельную поляризационную кривую, если построить ее без учета эффектов отталкивания реагента, вкладов удаленных от поверхности реагентов, а также при условии независимости предэкспоненциального множителя от заряда. Полученные величины в исследуемом интервале стремятся к нулю и составляют менее 10^{-2} на нижней границе интервала перенапряжений.

Восстановление персульфат-аниона $S_2O_8^{2-}$

Основными экспериментально установленными особенностями восстановления $S_2O_8^{2-}$ на ртути и ртутеподобных металлах являются:

- наличие минимума тока на поляризационных кривых $j(\eta)$ при отрицательных зарядах поверхности электрода в разбавленных растворах;
- увеличение тока в области минимума с ростом концентрации электролита фона;
- “катионный катализ”, т.е. существенное увеличение скорости разряда персульфат-иона при изменении природы катионов фона в ряду $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$;
- чрезвычайно слабая температурная зависимость, отвечающая нулевым (а в некоторых случаях небольшим отрицательным) энергиям активации.

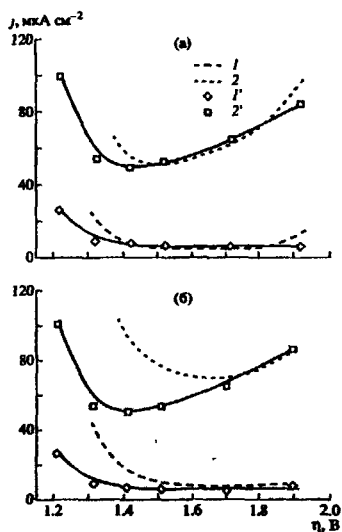


Рис. 7. Рассчитанные для конфигураций I (а) и II (б) модельные (1, 2) и экспериментальные (1', 2') поляризационные кривые восстановления $[Fe(CN)_6]^{3-}$ на ртутном электроде; 1 — в отсутствие электролита фона, 2 — в присутствии добавки 1,5 мМ KCl. Масштабирующие коэффициенты: 800 (а) и 30 (б).

Адсорбционное взаимодействие реагента с ртутным электродом

В работе дан анализ адсорбционного взаимодействия $S_2O_8^{2-}$ с поверхностью ртутного электрода, основанный на результатах модельных вычислений. Энергию адсорбции иона на электроде из раствора, ΔE_{ads}^* , можно приближенно представить как сумму нескольких вкладов: (1) энергия адсорбции из газовой фазы δE_{ads}^v ; (2) затраты энергии на потерю как минимум трех молекул воды из ближайшей сольватной оболочки реагента (частичная десольватация) при непосредственном контакте с металлом, δE_{H-bond} ; (3) проигрыш в энергии, связанный с десорбцией по меньшей мере нескольких молекул воды с поверхности ртутного электрода, δE_{des} . В табл. 1 приведены результаты квантовохимических расчетов в рамках кластерной металла и супермолекулярного подхода (см. рис. 9)

Таблица 1. Равновесное расстояние от центра реагента до поверхности ртутного электрода (z^*), эффективный радиус сферы, описывающей ион (r_{eff}), составляющие энергии адсорбции иона и ее результирующее значение (кДж моль⁻¹), рассчитанные для персульфат-иона.*

$z^*/\text{нм}$	$r_{eff}/\text{нм}$	δE_{ads}^v	δE_{des}	δE_{H-bond}	ΔE_{ads}^*
0.38	0.36	-231	+135	+115	+19

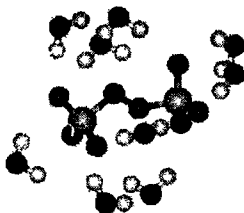


Рис. 9. Структура ближайшего сольватного окружения $S_2O_8^{2-}$, рассчитанная в рамках "супермолекулярного" подхода.

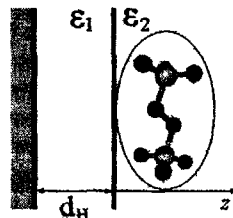


Рис. 8. Модель реакционного слоя для описания электрохимического восстановления персульфат-аниона;

Как видно из табл. 1, несмотря на значительную энергию взаимодействия персульфат-иона с поверхностью ртути, благодаря вкладам (2) и (3), значение ΔE_{ads}^* для персульфат-иона становится положительным. Таким образом, проведенные оценки не предсказывают специфической адсорбции $S_2O_8^{2-}$ на ртутном электроде, по крайней мере при отрицательных и нулевом зарядах поверхности. Это заключение позволяет ограничиться моделью реакционного слоя, представленной на рис. 8, и не рассматривать возможность частичного проникновения реагента в плотную часть ДЭС.

Построение поляризационных кривых

Как следует из квантово-химических расчетов, перенос первого электрона на $S_2O_8^{2-}$ приводит к разрыву "пероксидной" связи O-O с образованием радикала $SO_4^{\cdot-}$ и сульфат-иона SO_4^{2-} . Поскольку в этом случае приближение линейного отклика не работает, в работе использовалась теория Германа-Кузнецова, позволяющая рассчитывать франк-кондоновский барьер в неадиабатическом пределе для систем с произвольной поверхностью свободной энергии, описывающей реорганизацию вдоль эффективной внутримолекулярной координаты r :

* Результаты относятся к условиям потенциала нулевого заряда (ПНЗ).

$$\Delta F_f = U_i(r) - U_f(r) - E_s \left\{ 1 - 2 \frac{\partial U_i(r)/\partial r}{\partial U_i(r)/\partial r - \partial U_f(r)/\partial r} \right\}, \quad (6)$$

$$\Delta E_a = W_i + U_i(r^*) - U_i(r_i^{(0)}) + E_s \left\{ \frac{\partial U_i(r)/\partial r}{\partial U_i(r)/\partial r - \partial U_f(r)/\partial r} \right\}_{r=r^*} \quad (7)$$

где ΔF_f - изменение свободной энергии процесса; $U_i(r)$ и $U_f(r)$ - термы, описывающие изменение системы в начальном и конечном состояниях, r^* - корень уравнения (6).

При построении термов $U_i(r)$ и $U_f(r)$ в качестве эффективной координаты внутрисферной реорганизации была выбрана связь О-О. Отметим, что попытка описать исследуемую реакцию с разрывом связи на основе широко используемой модели Савьена не привела к физически разумным параметрам модели.

Анализ акцепторной орбитали реагента показал, что она имеет существенно делокализованный характер (рис. 11 а). Электронный трансмиссионный коэффициент κ_e как функцию от z рассчитывали для двух ориентаций реагента (рис. 11 б). Полученные зависимости представлены на рис. 11 б. Как видно из рисунка 11 б, перенос электрона носит неадиабатический характер.

При построении модельных поляризационных кривых, описывающих восстановление $S_2O_8^{2-}$, важен учет работ сближения. Как показали расчеты, "ориента-

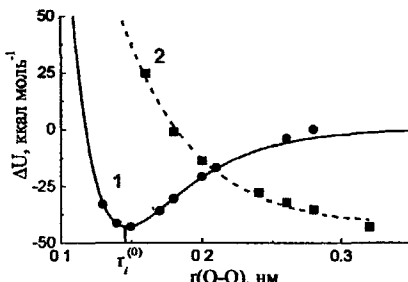


Рис. 10. Полная энергия персульфат-аниона в окисленном (1) и восстановленном (2) состоянии как функция от внутрисферной координаты реакции $r(O-O)$; пунктиром показана экспоненциальная аппроксимация, сплошной линией - аппроксимация потенциалом Морзе.

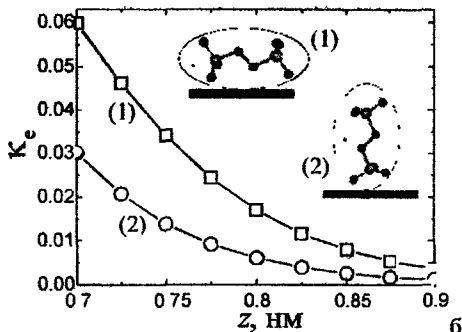
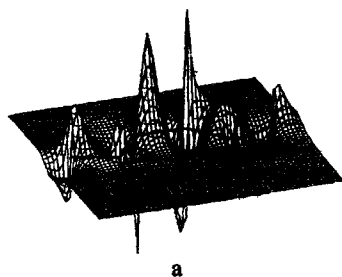


Рис. 11. а - трехмерное сечение акцепторной орбитали персульфат иона; б - зависимость электронного трансмиссионного коэффициента от расстояния - электрод, рассчитанная для двух ориентаций реагента*.

* значения κ_e нормированы на величину $\rho(\epsilon_F)\delta\epsilon^*$.

ционная" зависимость W , для персульфат-иона выражена слабо. В дальнейшем ограничимся случаем, показанным на рис. 8, основываясь на более высоких значениях трансмиссионного коэффициента для такой ориентации (см. рис. 11 б).

В расчетах тока величина объемной концентрации персульфат-иона принималась равной 0.5 мМ. На рис. 12 а, б представлены модельные поляризационные кривые, учитывающие рост реакционного объема ΔZ , (и, следовательно, интегрирование по z), зависимость k_2 от σ и вклады нефермиевских уровней. Моделирование проводили для двух значений толщины плотной части ДЭС (d_H).

Для сравнения на рис. 12 представлены характерные экспериментальные кривые восстановления персульфат-аниона в растворах с теми же концентрациями 1,1-валентного фонового электролита. Модельные зависимости в целом удовлетворительно описывают общие тенденции для этой серии кривых и находятся с ними в количественном согласии.

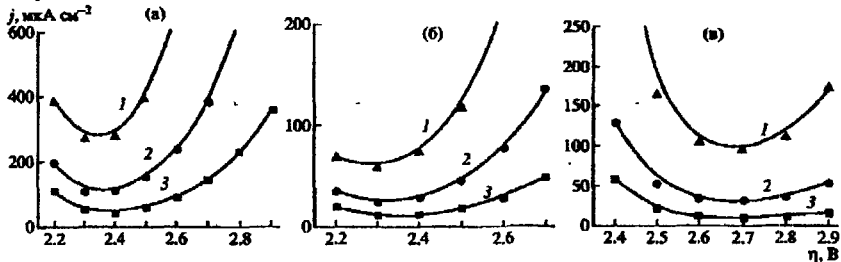


Рис. 12. Модельные (а – $d_H=0.4$ нм, б– $d_H=0.6$ нм) и экспериментальные (в) поляризационные кривые восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ на ртутном электроде при различных концентрациях фонового электролита NaF, М: 1 – 0.02, 2 – 0.01, 3 – 0.005.

Восстановление ионных пар

В качестве первого шага к исследованию проблемы катионного катализа была проанализирована кинетика восстановления ионных ассоциатов $S_2O_8^{2-} \cdot Na^+$ и $S_2O_8^{2-} \cdot Cs^+$, вероятность образования которых в растворах электролитов достаточно высока.

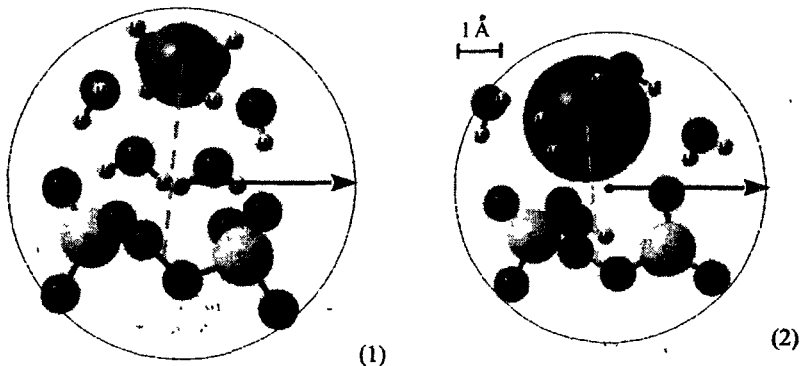


Рис. 13. Структура ионных ассоциатов по данным квантово-химических расчетов: (1) $S_2O_8^{2-} \cdot Na^+$, (2) $S_2O_8^{2-} \cdot Cs^+$ (показана часть молекул воды).

Для учета ближайшей сольватной оболочки модельных ионных пар $\text{Na}^+\cdot\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и $\text{Cs}^+\cdot\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ в "супермолекулярную" модель включали 9 молекул H_2O . На рис. 13 показана равновесная структура ассоциатов, демонстрирующая наиболее существенную черту: наличие общих молекул воды между ионами Na^+ и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и их отсутствие в случае $\text{Cs}^+\cdot\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Для обоих ассоциатов анализ заселенностей указывает на незначительный перенос электронной плотности с $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на катион. ($q(\text{Na}) \approx +0.91e$ и $q(\text{Cs}) \approx +0.95e$.)

На рис. 14 показаны две противоположные ориентации ассоциатов. Для реакционной конфигурации (б) электростатическое отталкивание растет с ростом отрицательного заряда, в то время как в случае ориентации (а) работа сближения остается практически постоянной (см. рис. 15).

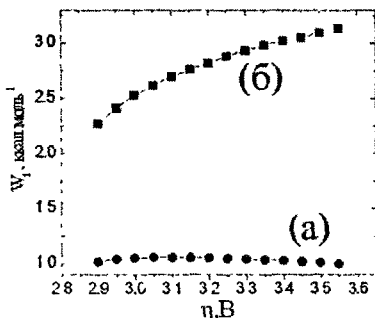


Рис. 15. Зависимость работы сближения ионной пары $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \cdot \text{Na}^+$ от перенапряжения ртутного электрода, построенная для двух различных ориентаций (см. рис. 14).

Результаты сравнительного анализа поляризационных кривых позволяют заключить, что, по крайней мере, при зарядах отрицательнее, чем -1 мкКул см^{-2} , разряд ионной пары и в милли-, и в сантимольярных растворах протекает быстрее, нежели разряд неассоциированного аниона.

В принципе на основе полученных данных можно дать простую интерпретацию эффекта катионного катализа, наиболее ярко выраженного для персульфат-иона именно при больших от-

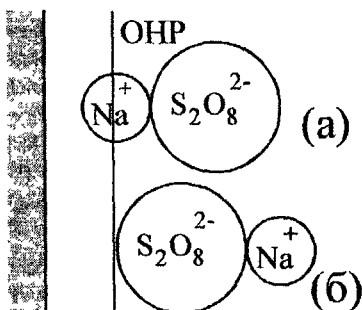


Рис. 14. Исследованные ориентации ионной пары $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \cdot \text{Na}^+$ относительно поверхности электрода.

Как следует из квантовохимических расчетов с учётом влияния растворителя, перенос электрона с участием ионной пары происходит практически полностью на орбиталь $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. На рис. 16 показана гистограмма распределения областей максимального перекрывания орбиталей электрода и ионной пары в конфигурации $\text{Na}^+\cdot\text{S}_2\text{O}_8^{2-}\cdot\text{Hg}$. Как видно, основная область точек максимального перекрывания группируется на эффективной границе полости реагента и внутри нее. Это обстоятельство служит дополнительным обоснованием использования для расчета k_e модели, учитывающей различие диэлектрической полости, описывающей реагент и объема растворителя.

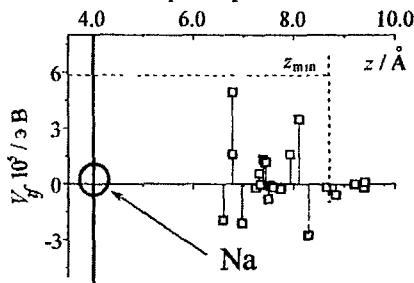


Рис. 16. Распределение областей максимального перекрывания орбиталей металл-ионная пара в ориентации (а).

рицательных потенциалах. В то же время сравнительный анализ скорости процесса с участием ассоциатов $Na^+ \cdot S_2O_8^{2-}$ и $Cs^+ \cdot S_2O_8^{2-}$ не выявили каких либо качественных различий в поведении поляризационных кривых.

Адсорбция Cs^+ на ртути и локальные эффекты

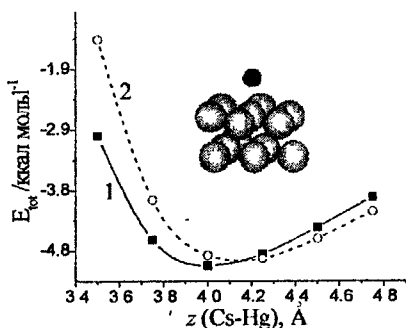


Рис. 17. Зависимость полной энергии адсорбционной системы $Hg_{13} \cdot Cs^+$ от расстояния ион-металл, построенные для двух различных положений адсорбата; (1) – "on top" (2) – "hollow".

Анализ заселенностей показал практически отсутствие переноса заряда на ион.

Катион Cs^+ , адсорбированный на поверхности ртутного электрода, индуцирует локальный потенциал (U_{loc}), который может играть важную роль в механизме ускорения восстановления $S_2O_8^{2-}$. Расчет U_{loc} проводился в рамках модели резкой границы с учетом пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости растворителя, эффекта проникновения поля в металл в приближении Томаса-Ферми, а также экранирования раствором электролита на основе теории Дебая-Хюккеля (впервые использованной М.А. Воротынцевым для анализа специфической адсорбции ионов).

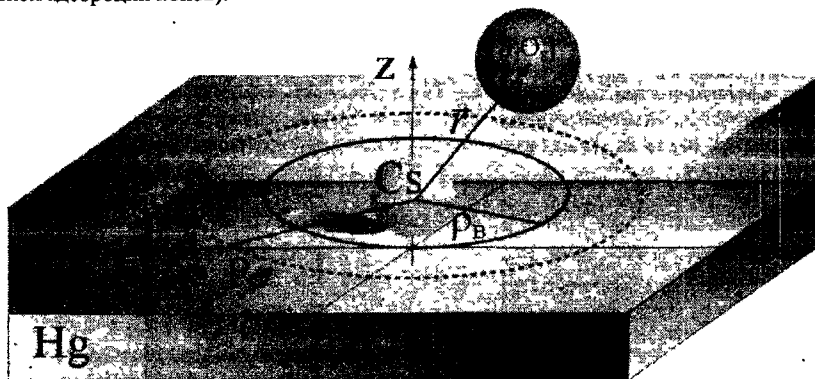


Рис. 18. Система координат, выбранная для описания локальных эффектов при восстановлении $S_2O_8^{2-}$ на ртутном электроде.

Для более детального учета локальных эффектов необходимо ввести «стерический» множитель (γ^*), учитывающий зависимость предэкспоненты в выражении для тока от поверхностной концентрации ионов цезия. Фактор γ^* имеет вероятностную природу и может быть оценен как отношение площадей двух окружностей. Радиус первой окружности определяется величиной проекции вектора $\vec{r}$ (равным по модулю бьеррмусовскому радиусу) на плоскость металла (рис. 18), в то время как радиус второго круга (ρ_{eff} - равен среднему расстоянию между частицами в монослое) может быть рассчитан из плотности заряда специфически адсорбированных ионов цезия.

После вычислений с использованием экспериментальных данных Б.Б. Дамаскина с соотр., зависимость $\gamma^*(\sigma)$ принимает вид, показанный на рис. 19. Значения 0.5 и 1 нм для величины ρ_B , соответствуют различным расстояниям реагента до электрода.

Подинтегральное выражение для тока $j^*(z)$ с учетом введенного выше стерического множителя можно представить в следующем виде:

$$j^*(z) \approx j_0(z) \cdot \left((1 - \gamma^*) + \gamma^* \exp \left\{ - \frac{\langle U_{loc}(z) \rangle}{kT} \right\} \right), \quad (8)$$

где $j_0(z)$ соответствует разряду неассоциированного $S_2O_8^{2-}$ без учета локальных эффектов; $\langle U_{loc}(z) \rangle$ - потенциал средней силы, полученный из потенциала $U_{loc}(z, \rho)$ усреднением ρ (см. рис 18).

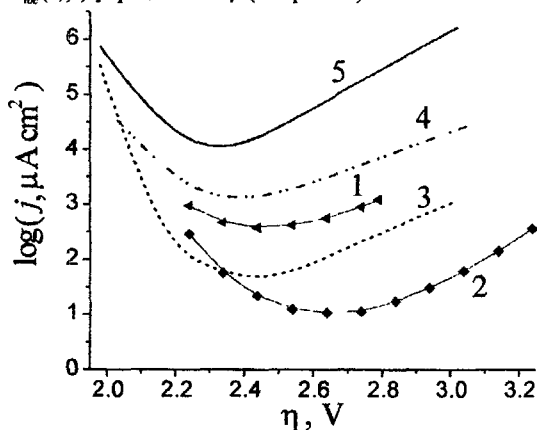


Рис. 20. Модельные и экспериментальные поляризационные кривые, соответствующие различным сценариям восстановления $S_2O_8^{2-}$ на ртутном электроде: (1,2) - экспериментальные данные для водных растворов электролитов $Cs_2 \cdot S_2O_8$ и $Na \cdot S_2O_8$, соответственно; (3) - неассоциированный анион; (4) - ионная пара $Na^+ \cdot S_2O_8^{2-}$ в ориентации (а), см. рис. 14; (5) - учет локальных эффектов $Cs_{ads}^+ \cdot S_2O_8^{2-}$.

В дальнейшем полагалось, что взаимодействие $S_2O_8^{2-}$ с адсорбированным катионом цезия приводит к образованию «поверхностного» ассоциата $Cs_{ads}^+ \cdot S_2O_8^{2-}$.

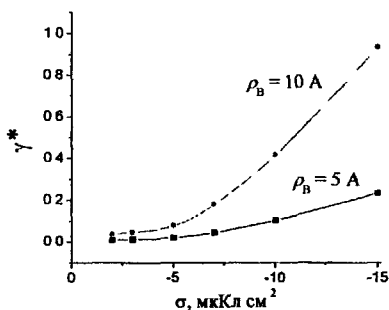


Рис. 19. Зависимости стерического фактора от заряда ртутного электрода.

Равновесное расстояние Cs^+ -электрод как функция от σ оценивалось минимизацией по z суммы электростатического вклада, возникающего вследствие скачка потенциала в плотной части ДЭС и зависимости, построенной по результатам квантово-химических расчетов $U_{\text{ads}}(z)$ (см. рис. 17). Как показали вычисления, при отрицательном заряде электрода порядка -15 мКл см^{-2} наблюдается сдвиг иона Cs^+ на 0.04 нм к поверхности металла. Смещение Cs_{ads}^+ с ростом отрицательных зарядов электрода инициирует сближение с поверхностью металла всего поверхностного ассоциата $\text{Cs}_{\text{ads}}^+ \bullet \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Основные результаты показаны на рисунках 20 и 21. Во всех расчетах учитывалась зависимость величины κ_c от заряда электрода. Для сравнения приведены экспериментальные поляризационные кривые восстановления персульфат-аниона на ртути из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Важно отметить, что, несмотря на количественные расхождения между результатами расчетов и экспериментальными данными, удалось передать главные закономерности качественного характера.

«Локальный» сценарий с участием адсорбированного катиона Cs^+ предсказывает наблюдаемое в эксперименте смещение минимума на поляризационной кривой в область более низких перенапряжений. Как видно из рис. 20 выбор «объемных» ионных пар в качестве электрохимически активной формы и учет локальных эффектов ($\text{Cs}_{\text{ads}}^+ \bullet \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) приводит к схожему росту тока по сравнению с разрядом неассоциированного персульфат иона. Кроме того, именно в рамках «локального подхода» удастся получить наиболее заметный рост тока. Особенно ярко это прослеживается на рис. 21, где в целях наглядности показаны отношения токов. Видно, что только модельная версия с образованием конфигурации $\text{Cs}_{\text{ads}}^+ \bullet \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ качественно воспроизводит экспериментальные закономерности.

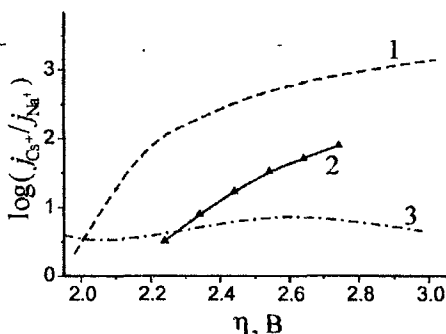


Рис. 21. Отношение экспериментальных и модельных токов, соответствующих двум различным сценариям восстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на ртути:

- (1) $j(1)/j(2)$, см. рис. 20;
- (2) $j(5)/j(4)$, см. рис. 20;
- (3) $j(\text{Cs}^+ \bullet \text{S}_2\text{O}_8^{2-})/j(\text{Na}^+ \bullet \text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ — токи построенные для «объемных пар».

ВЫВОДЫ

1. Показано, что учет изменения поля диффузной части двойного электрического слоя внутри полости, описывающей реагент, приводит к увеличению работ сближения и играет заметную роль с ростом концентрации электролита фона для частиц большого размера с несимметричным распределением заряда.
2. Продемонстрирована важность учета эффектов пространственной неоднородности среды в оценках величины электронного трансмиссионного коэффициента для гетерогенных реакций переноса заряда с участием достаточно крупных реагентов (например, ионных ассоциатов).

3. Установлено, что перенос первого электрона на персульфат-ион $S_2O_8^{2-}$ приводит к разрыву связи O-O, в то время как восстановление комплексного ферроцианид-иона $[Fe(CN)_6]^{3-}$ сопровождается незначительной внутрисферной реорганизацией.
4. Предсказано отсутствие специфической адсорбции $S_2O_8^{2-}$ из водных растворов на поверхности ртути в области ПНЗ и отрицательных зарядов электрода.
5. Установлены каналы переноса заряда в исследуемых реакциях: для ферроцианид-иона определяющую роль играет d -орбиталь центрального атома, а в случае $S_2O_8^{2-}$ и его ионных ассоциатов электрон переносится на делокализованную молекулярную орбиталь $S_2O_8^{2-}$.
6. Установлен безактивационный характер электрохимического восстановления ферроцианид-иона. Аномально низкая температурная зависимость скорости реакции является результатом одновременного понижения экспоненциального фактора и увеличения электронного трансмиссионного коэффициента с возрастанием температуры.
7. Показано, что ключевыми факторами роста скорости восстановления ферроцианид- и персульфат-ионов на ртути в области больших перенапряжений служат возрастание реакционного объема (учет вкладов от реагента на различных расстояниях) и увеличение трансмиссионного коэффициента с ростом отрицательного заряда электрода.
8. Выявлены отличия в структурных характеристиках ассоциированных форм с участием $S_2O_8^{2-}$, Na^+ и Cs^+ в объеме водного раствора электролита; показано наличие сольватно-разделенной структуры для $Na^+ \cdot S_2O_8^{2-}$ и непосредственной связи катиона с анионом в случае цезия.
9. Установлено, что в различных областях отрицательного заряда электрода, ионные пары $Na^+ \cdot S_2O_8^{2-}$ и $Cs^+ \cdot S_2O_8^{2-}$, ориентированные как положительным, так и отрицательным фрагментом к поверхности ртути, могут рассматриваться в качестве электрохимически активных форм.
10. Показано, что объяснение всех экспериментально наблюдаемых закономерностей каталитического влияния катионов цезия на скорость восстановления $S_2O_8^{2-}$ требует обязательного рассмотрения эффектов локальной природы, связанных со специфической адсорбцией Cs^+ на ртутном электроде и образованием «поверхностного» ассоциата $Cs^+_{ads} \cdot S_2O_8^{2-}$.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Цирлина Г.А., Петрий О.А., Назмутдинов Р.Р., Глухов Д.В. Пси-прим эффект: моделирование на молекулярном уровне //Электрохимия. -2002. -т.38. -с.154-163.
2. Назмутдинов Р.Р., Глухов Д.В., Цирлина Г.А., Петрий О.А. Молекулярный подход к описанию реакции восстановления персульфат-ионов на ртутном электроде //Электрохимия. -2002. -т.38. -с.812-824.
3. Назмутдинов Р.Р., Глухов Д.В., Цирлина Г.А., Петрий О.А. Безактивационное восстановление гексацианоферрат-аниона на ртутном электроде //Электрохимия. -2003. -т.39. -с.105-116.

4. Назмутдинов Р.Р., Зинкичева Т.Т., Глухов Д.В., Шапник М.С. Квантово-химическое исследование взаимодействия хлорид-иона и атома хлора с поверхностями индия и галлия //Электрохимия. -2003. -т.39. -с.717-724.
5. Назмутдинов Р.Р., Зинкичева Т.Т., Глухов Д.В. Вычисление франк-кондоновских барьеров в процессах гетерогенного переноса электрона: новые возможности квантовой химии //VII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», 19-24 июня, 2000: Тез. докл. Москва-Казань-Йошкар-Ола. -с.13.
6. Назмутдинов Р.Р., Глухов Д.В. Микроскопический подход к расчету энергии взаимодействия реагента с полем двойного электрического слоя //VII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем», 19-24 июня, 2000: Тез. докл. Москва-Казань-Йошкар-Ола. -с.32.
7. Glukhov D.V., Nazmutdinov R.R. Microscopic models of the processes involving hydrogen adatoms at a mercury electrode surface //7th International Frumkin Symposium "Basic electrochemistry for the science and technology", 23-28 October, 2000: Abstracts. Moscow, Russia. p.102-103.
8. Nazmutdinov R.R., Glukhov D.V., G.A. Tsirlina. Puzzle of the electrochemical reduction of a persulphate ion: a quantum chemical study //III Всероссийская школа-конференция по квантовой и вычислительной химии им. В.А. Фока. 21-25 мая 2001: Тез. докл. Великий Новгород, 2001. -с.98.
9. Glukhov D.V., Nazmutdinov R.R. Electronic transmission coefficient in the reactions of heterogeneous charge transfer: quantum chemical calculations //III Всероссийская школа-конференция по квантовой и вычислительной химии им. В.А. Фока. 21-25 мая 2001: Тез. докл. Великий Новгород, 2001. -с.45.
10. Глухов Д.В., Назмутдинов Р.Р. Квантовохимические модели для расчета кинетических параметров гетерогенных реакций переноса электрона //III Всероссий. конф. мол. ученых «Современные проблемы теорет. и эксп. химии», Саратов, 3-5 сентября, 2001: Тез. докл. -2001. -с.230.
11. Nazmutdinov R.R., Glukhov D.V., Tsirlina G.A. Challenge of the activationless charge transfer: first experience of a microscopic study //IV Всероссийская школа-конференция по квантовой и вычислительной химии им. В.А. Фока. 13-18 мая 2002: Тез. докл. Великий Новгород, 2002. -с.61.

Соискатель

Глухов Д.В.

Заказ № 261

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, г.Казань, ул. К.Маркса, 68



2003-A
13916

13916