

Расчет емкости плотного слоя воды на поверхности электрода Au(111) в рамках модели Грэма

В растворе поверхностно-неактивного электролита в гальвани-потенциале $\Delta\phi$ выделяют следующие три составляющие:

1. разность потенциалов, обусловленная выходом электронной плотности за пределы ионного остова металла
2. разность потенциалов, вызванная некоторой предпочтительной ориентацией примыкающих к электроду диполей растворителя
3. разность потенциалов (ионный скачок потенциала), обусловленная зарядом электрода q и компенсирующими этот заряд ионами раствора. Выделяют $\Delta\varphi_H$ (от поверхности металла $x = 0$ до внешней плоскости Гельмгольца $x = x_2$) и $\Delta\varphi_2$ (падение потенциала в диффузном слое).

Согласно модели Грэма суммарное значение разности потенциалов разбивается следующим образом:

$$\begin{aligned}\varphi_0 &= \varphi_{02} + \varphi_2 \\ \frac{1}{C} &= \frac{1}{C_{02}} + \frac{1}{C_2}\end{aligned}\quad (1)$$

Это разбиение обусловлено тем, что при $T = \text{const}$ величины φ_{02} , C_{02} не зависят от концентрации раствора, а величины φ_2 , C_2 не зависят от природы металла. Потенциал φ_2 оказывается связанным с зарядом электрода q соотношением (2), а соответствующая емкость C_2 с зарядом электрода q – посредством (3).

$$\varphi_2 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsinh} \frac{q}{2A\sqrt{c}} \quad (2)$$

$$C_2 = \frac{F}{2RT} \sqrt{4A^2c + q^2}, \quad A = \sqrt{2RT\varepsilon_0\varepsilon} \quad (3)$$

Данные по зависимости емкости C от потенциала φ были взяты из статьи [1] (рис. 8а, линия 1). В результате оцифровки рисунка был получен массив точек, который был профитован кубическим сплайном (Рис. 1).

В тексте [1] приведено значение потенциала нулевого заряда $pzc = +0.32$ В. Зависимость заряда электрода q от потенциала φ (Рис. 2 – красным отмечена pzc) была рассчитана по следующей формуле

$$q(\varphi) = \int_{pzc}^{\varphi} C(\varphi') d\varphi'$$

По соотношению (3) получена зависимость C_2 от q , которая затем была использована для расчета зависимости C_{02} от q и C_{02} от φ по соотношению (1) (Рис. 3).

Авторы [2] определяли параметры ультрабыстрой релаксации возбужденных электронов на поверхности электрода Au(111) в растворе $HClO_4$ (Рис. 4). В области 0.3–0.4 В наблюдается изменение тренда в зависимости времени затухания отклика от потенциала электрода, которое авторы объясняют изменением ориентаций молекул воды в плотном приповерхностном слое, совместно с которыми изменяются направление дипольных моментов.

Список литературы

1. D. M. Kolb, J. Schneider. *Electrochimica Acta*, **31**, 8, 1986, 929-936
2. T. Sugiyama, T. Ishioka, A. Harata. *Analytical Sciences*, **17**, 2001, 237-240.

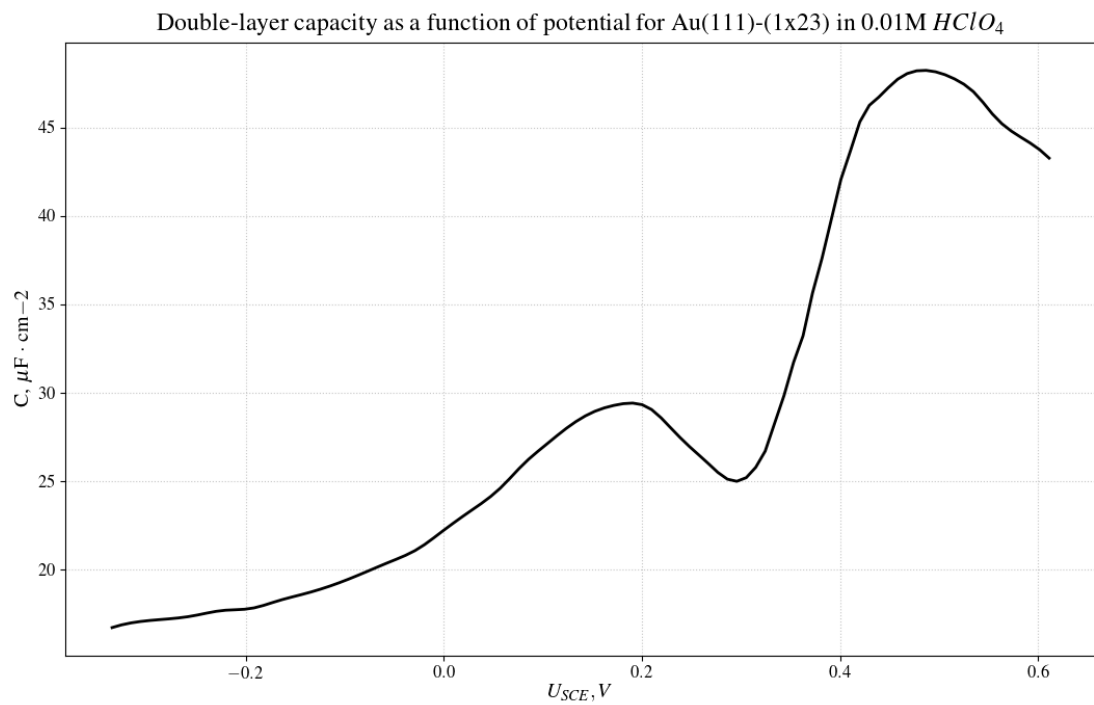


Рис. 1: Оцифрованные данные из статьи [1]

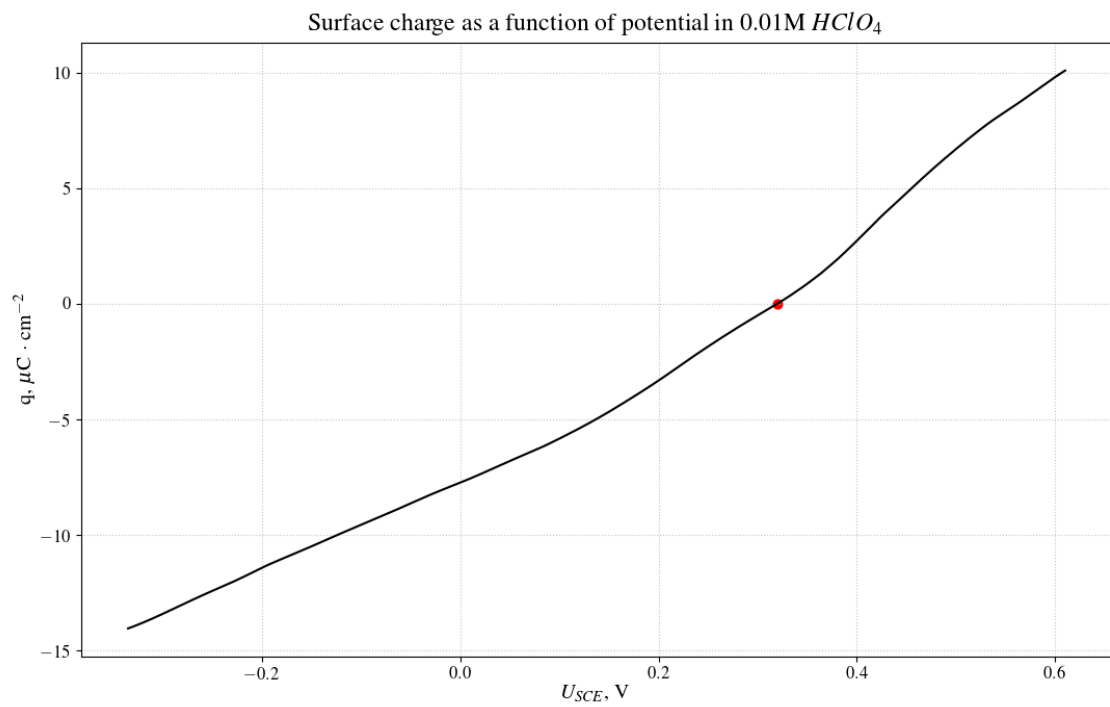


Рис. 2: Зависимость поверхностного заряда q от потенциала U

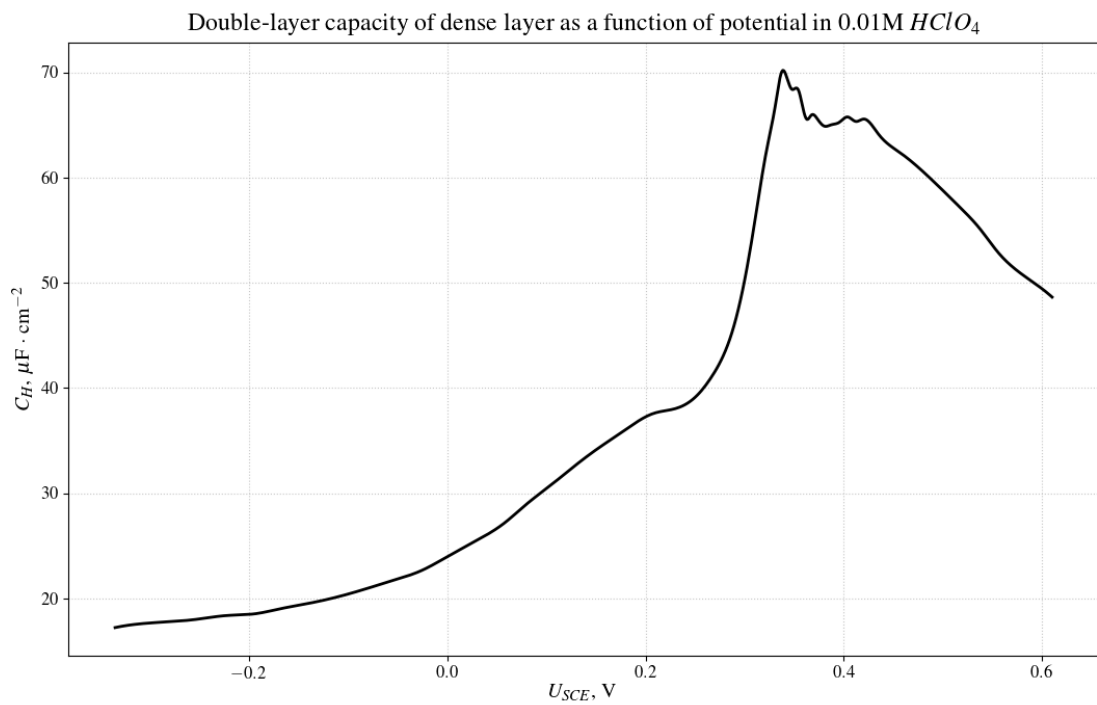


Рис. 3: Зависимость емкости плотного слоя C_{O_2} от потенциала электрода φ

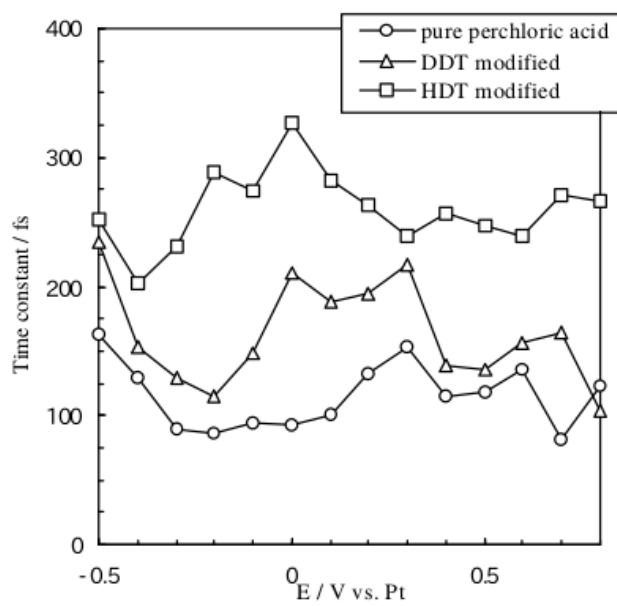


Рис. 4: Зависимость времени затухания отклика в зависимости от потенциала электрода φ