

Кинетика рождения и гибели ионно-молекулярных комплексов $H^+(H_2O)_n$ для $n = 1..6$

V. V. Reshetniak¹, O. B. Reshetniak¹, A. V. Filippov^{1,2},

¹АО "ГНЦ РФ ТРИНИТИ"

²ОИВТ РАН

viktor.reshetnyak84@gmail.com



Введение

Актуальность исследования плазмохимических процессов во влажном воздухе обусловлена важностью этих процессов для физики атмосферы, проблемы климата и экологической безопасности [1, 2, 3, 4]. Существенную роль в этих процессах играют гидратированные ионы. В настоящей работе рассчитаны константы скорости процессов рождения и гибели комплексов $H^+(H_2O)_n$ с числами $n = 1..6$. В ходе исследования были решены следующие задачи:

- С использованием методов глобальной оптимизации определены конфигурации ионно-молекулярных комплексов, соответствующие глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ);
- В гармоническом приближении рассчитаны колебательные частоты, спектры поглощения ИК и исследованы термодинамические свойства кластеров;
- Определены константы скорости реакций $H^+(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow H^+(H_2O)_n$ и $H^+(H_2O)_n \rightarrow H^+(H_2O)_{n-1} + H_2O$

Описание модели

Расчеты были выполнены в программе Orca [5] с использованием базиса aug-cc-pvtz [6]. Обмен и корреляция электронов учитывались в рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении GGA BLYP. Оптимизация позиций атомов в ионно-молекулярных комплексах выполнена с использованием метода "basin-hopping" [7]. В начальных конфигурациях взаимное расположение молекул воды и протона H^+ задавались случайным образом, причем возможность перекрытия атомов исключалась. Для автоматического выделения из массива структур различных конфигураций использовался анализ радиальной и угловой функций распределения атомов.

Для дальнейшего отбора конфигураций в гармоническом приближении вычислялись термодинамические функции при температурах 300 К. Среди возможных кластеров отбирались соответствующие наиболее низкой энергии Гельмгольца.

Расчеты констант скорости захвата иона $H^+(H_2O)_n$ дипольной молекулы H_2O осуществлялись в рамках модели [8] с использованием эмпирической формулы:

$$\frac{k_{ij}^+}{k_L} = 0.4767x + 0.62, \quad (1)$$

где k_{ij}^+ – константа скорости захвата дипольной молекулы точечным ионом, $x = d_0/(2\alpha k_B T)^{1/2}$, $d_0 = 0.731$ а.е. – дипольный момент, $\alpha = 9.6$ а.е. – поляризуемость. Ланжевенковская константа k_L была рассчитана в предположении о равновесном распределении по скоростям:

$$k_L = \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \sigma_L(v) \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T}\right) dv. \quad (2)$$

Сечение захвата σ_L при этом определяется формулой:

$$\sigma_L = \frac{\pi}{v} \sqrt{\frac{4e^2 \alpha}{\mu}}, \quad (3)$$

где v – скорость относительного движения центров масс молекулы и иона, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – приведенная масса.

При расчете константы скорости диссоциации k_i^- время жизни комплекса $H^+(H_2O)_n$ считалось достаточно большим для установления равновесной функции распределения. При этом использовалась формула:

$$k_i^- = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right). \quad (4)$$

В качестве предэкспоненциального множителя ν была взята частота колебаний атомов кислорода относительно центра масс иона. Температура T комплекса определялась с учетом выделения энергии в ходе реакции захвата. Для этого были исследованы температурные зависимости теплоемкостей комплексов в диапазоне от 300 К до 1700 К. Энергия ΔG была принята равной разности свободных энергий продуктов реакции и реагентов при заданной вычисленной температуре.

Комплексы $H^+(H_2O)_n$

В ходе оптимизации с использованием алгоритма "basin-hopping" было накоплено 200 конфигураций комплексов, для анализа которых вычислялась потенциальная энергия, функции радиального и углового распределения атомов. Начиная с $n = 2$ существует значительное количество различных, но близких по структуре и свойствам комплексов, которые отличаются друг от друга поворотом молекул воды. На рис. 1 представлены примеры таких конфигураций для $n = 2, 3$.

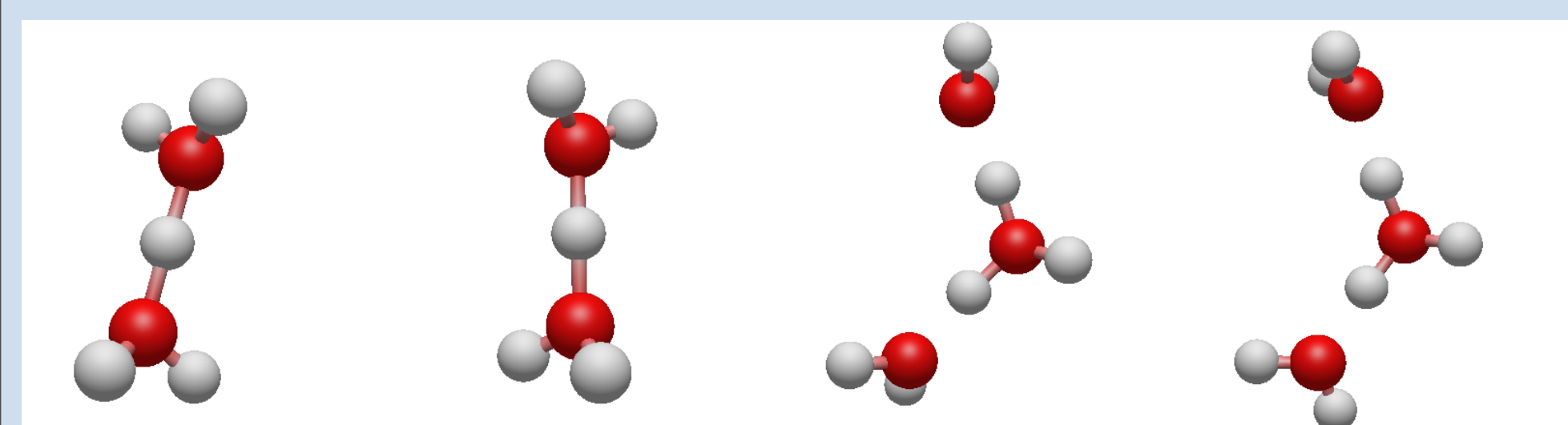


Рис. 1. Близкие по энергиям, дипольным моментам и спектром частот колебаний атомов структуры комплексов $H_5O_2^+$ и $H_7O_3^+$.

Энергии, частоты колебаний и дипольные моменты этих

Комплексы $H^+(H_2O)_n$

комплексов совпадают в пределах точности вычислений, что позволяет анализировать только кластеры с наименьшей свободной энергией. При этом наличие на ППЭ значительного количества близких локальных минимумов с низкой энергией перехода между ними указывает на возможность релаксации энергии столкновения за счет таких переходов.

На рис. 2 изображены структуры, отобранные для дальнейшего анализа по результатам оптимизации.

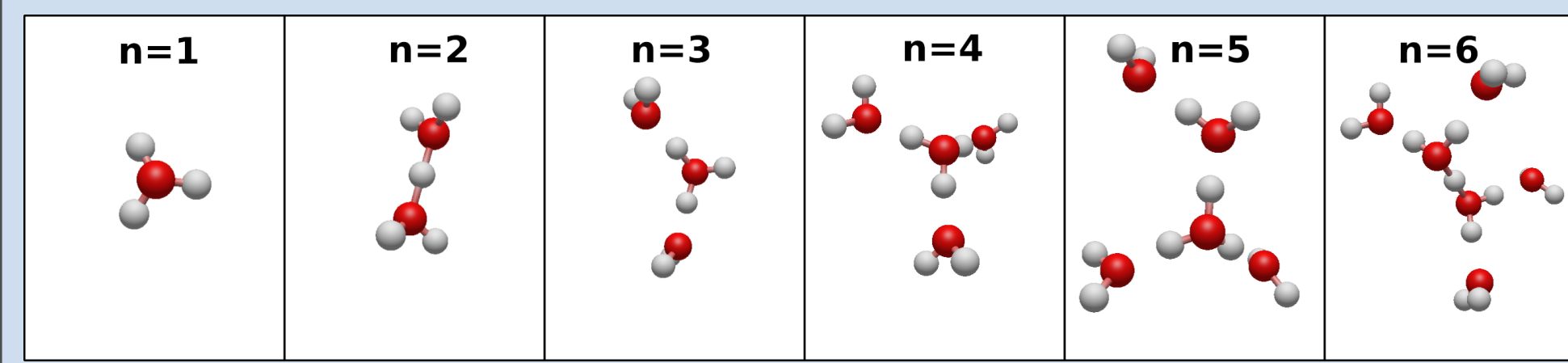


Рис. 2. Комплексы $H^+(H_2O)_n$, $n = 1..6$, отобранные для анализа по результатам оптимизации и сравнения свободной энергии

Для $H^+(H_2O)_n$, $n = 1..6$ спектры поглощения ИК изучены экспериментально и теоретически в работах [9, 10, 11]. В настоящей работе спектры вычислялись в гармоническом приближении для всех структур, представленных на рис. 2. Результаты расчетов сравнивались с известными литературными данными. На рис. 3 в качестве примера приводятся результаты для двух конфигураций $H^+(H_2O)_2$ (см. рис. 1), а так же экспериментальные и теоретические данные из работ [9, 11].

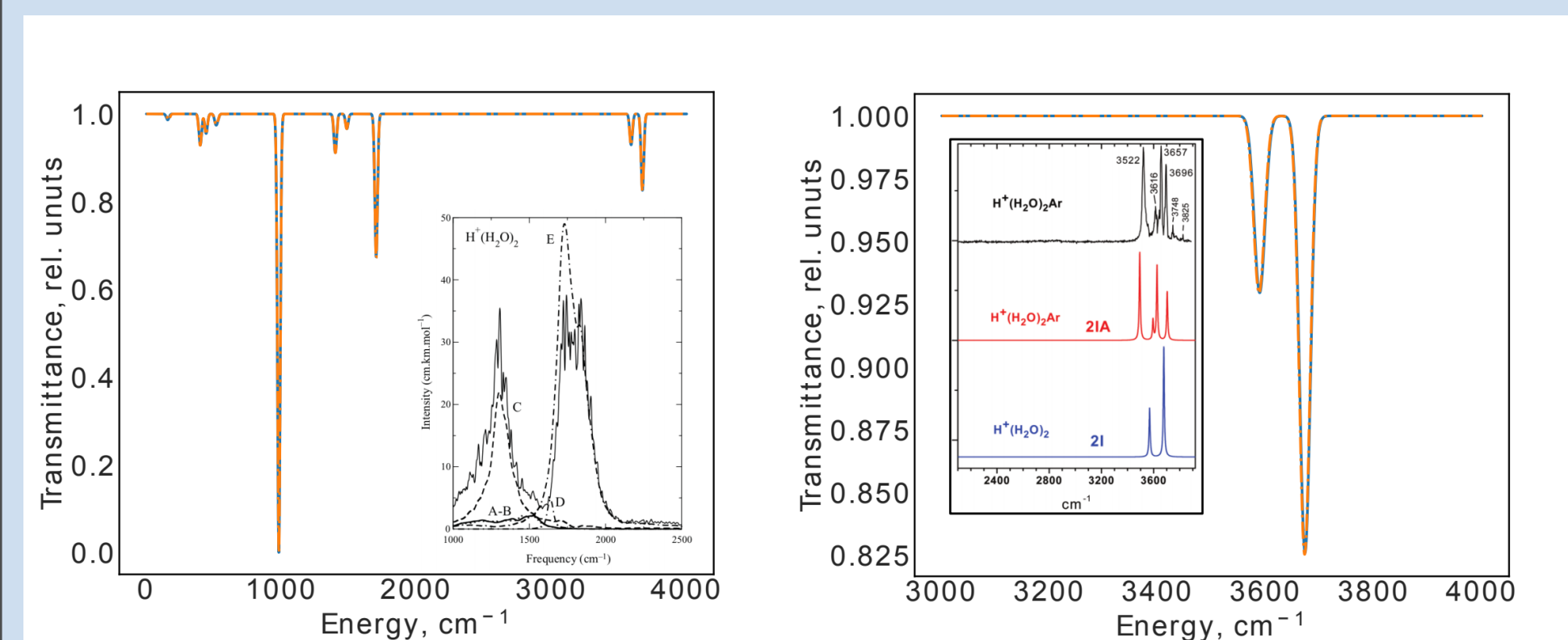


Рис. 3. Расчетные спектры пропускания ИК $H_5O_2^+$, изображенных на рис. 1, и данные из работ [9, 11] (представлены в виде вставки).

Литературные данные свидетельствуют о неадекватности гармонического приближения для описания спектров ионно-молекулярных комплексов $H^+(H_2O)_n$. Анггармонических характер колебаний для комплексов H_3O^+ и $H_5O_2^+$ подробно изучен, например, в [12, 13]. Наши результаты, хотя и не предсказывают связанного с анггармонизмом колебаний расщепления линий спектра, неплохо согласуются с аналогичными расчетами других авторов. Кроме того, сравнение с данными NIST [14] значений термодинамических величин, вычисленных в гармоническом приближении, дает разумное совпадение результатов, что позволяет судить об их низкой чувствительности к анггармонизму колебаний.

Для расчета константы скорости гибели мы использовали температурную зависимость теплоемкости, которая была рассчитана для комплексов различной структуры и аппроксимирована полиномами второго порядка. Анализ показал, что теплоемкости кластеров одинакового размера (в т.ч. существенно различных по структуре и энергии) совпадают с высокой точностью, и при $n \geq 2$ зависимость $C_V(n)$ близка к линейной:

$$C_V = (\mathbf{K} \cdot \mathbf{n})^T \mathbf{T}, \quad (5)$$

где $\mathbf{T} = T \mathbf{p}_2 = \{T^2, T, 1\}$, $\mathbf{n} = n \mathbf{p}_1 = \{n, 1\}$, $\mathbf{p}_i = \{i, i-1, \dots, 0\}$ – вектор показателей степени полинома порядка i , матрица параметров \mathbf{K} была определена путем аппроксимации для $n = 2$:

$$\mathbf{K} = \begin{vmatrix} -2.05 \times 10^{-6} & -1.39 \times 10^{-6} \\ 8.42 \times 10^{-3} & 4.21 \times 10^{-3} \\ 6.88 & -3.94 \end{vmatrix} \quad (6)$$

Зависимости $C_V(T)$ для 4 различных конфигураций комплексов $n = 5, 6$, вычисленные *ab initio* представлены на рис. 4 в сравнении с результатами расчета по формуле (5).

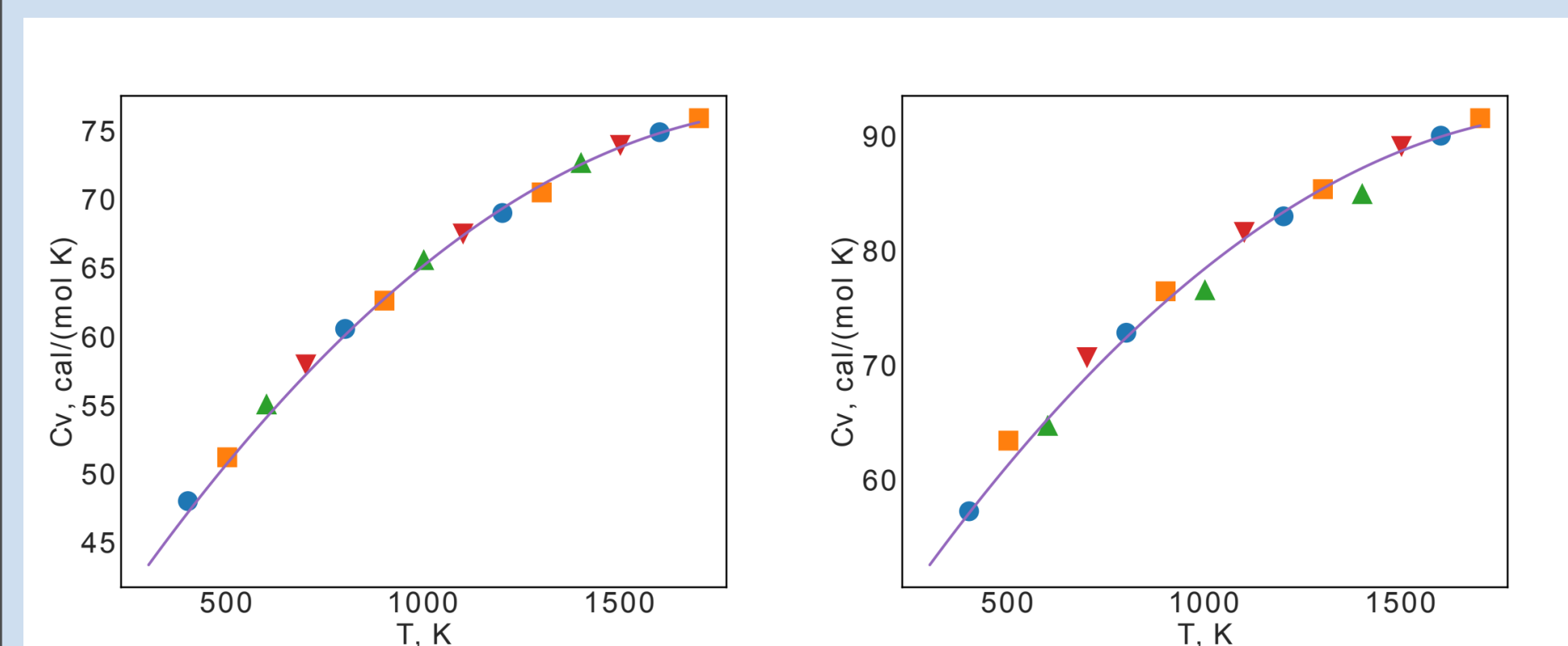


Рис. 4. Результаты *ab initio* расчетов $C_V(T)$ для четырех различных конфигураций кластеров $n = 5, 6$ (точки) и аналитических вычислений по формуле (5) с параметрами (6) (сплошная линия)

Вычисления свидетельствуют о том, что для каждой из представленных на рис. 2 структур, кроме $n = 6$ дипольный момент отличен от нуля. Значения дипольных моментов комплексов соизмеримы по величине с величиной дипольного момента молекулы воды d_0 . При этом анализ различных структур свидетельствует о существовании метастабильных комплексов с дипольными моментами в 1.5 – 2 раза большими d_0 . Вероятность реализации этих состояний в ходе столкновения с полярной молекулой не анализировалась, а вклад взаимодействия двух диполей в потенциальную энергию не был учтен в модели захвата. Для анализа вклада различных слагаемых

Комплексы $H^+(H_2O)_n$

в потенциальную энергию было выполнено сканирование ППЭ при сближении центров масс молекулы H_2O и иона H_3O^+ . При расстояниях $r \geq 6$ Å результаты с высокой точностью совпадают с аналитической потенциальной кривой для диполя с точечным ионом, а вклад поляризационной и диполь-дипольной поправок пренебрежимо мал (что ожидаемо ввиду малости поправок при $r = r_0 = 6$ Å их быстрого убывания с ростом r). При $r < r_0$ для аппроксимации $u(r)$ необходим учет возникающей химической связи, что достигается включением в аналитическую зависимость экспоненциальной поправки. О химическом характере взаимодействия при этом свидетельствует так же перераспределение электронной плотности между молекулой и ионом. Указанное расстояние примерно в 2 раза меньше ланжевенковского прицельного параметра, однако с ростом n можно ожидать увеличение r_0 , что должно быть учтено в модели.

Константы скорости реакций

При расчете значений k_i^- по формуле (4) выполнялся с использованием дополнительного множителя, учитывающего симметрию комплексов (рис. 2). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

	$H^+(H_2O)_2$	$H^+(H_2O)_3$	$H^+(H_2O)_4$	$H^+(H_2O)_5$	$H^+(H_2O)_6$
ΔG , eV	1.119	0.505	0.33	0.17	0.1
ΔG , eV [14]	1.09	0.37	0.40	0.24	0.2
ΔH , eV	-1.522	-0.883	-0.71	-0.54	-0.53
ΔH , eV [14]	-1.41	-0.871	-0.76	-0.57	-0.52
T , K	1126	940	708	557	511
$k_{ij}^+ \times 10^{10}$, $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	9.61	3.17	2.77	2.61	2.54
$k_i^- \times 10^{-10}$, s^{-1}	0.02	3.53	12.1	26.0	371

Результаты вычислений, приведенные в табл. 1, находятся в неплохом соответствии с данными [14, 15]. Тем не менее, необходимо учитывать ряд ограничений примененной модели захвата [8], которая использовалась и в работе [15].

Выводы

- Колебательные спектры ионно-молекулярных комплексов, рассчитанные в настоящей работе, плохо согласуются с экспериментальными данными из-за анггармонизма колебаний. При этом рассчитанные термодинамические величины находятся в разумном соответствии с данными [14];
- При $n \geq 2$ в колебательных спектрах присутствуют линии с частотами ниже 200 cm^{-1} (288 К). При расчете k_{ij}^+ необходим учет внутренних степеней свободы иона;
- С ростом n размер комплекса приближается к значению ланжевенковского прицельного параметра. Требуется анализ применимости модели точечного иона;
- Теплоемкость комплексов при $n \geq 2$ линейно зависит от n , а $C_V(T)$ в диапазоне $300 \leq T \leq 1700$ К хорошо аппроксимируется полиномом второго порядка;

Литература

- [1] Я. И. Френкель et al. *Теория явлений атмосферного электричества*. Гостехиздат, 1949.
- [2] Б. М. Смирнов. Электрический цикл в земной атмосфере. *Усп. физ. наук*, 184(11):1153–1176, 2014.
- [3] S Lapuerta, N Béron, N Moncoffre, N Millard-Pinard, H Jaffrézic, D Crusset, and D Feron. The influence of relative humidity on iron corrosion under proton irradiation. *Journal of nuclear materials*, 375(1):80–85, 2008.
- [4] C Mun, L Cantrel, and C Madic. Review of literature on ruthenium behavior in nuclear power plant severe accidents. *Nuclear technology*, 156(3):332–346, 2006.
- [5] Frank Neese. The orca program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(1):73–78, 2012.
- [6] Thom H Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics*, 90(2):1007–1023, 1989.
- [7] David J Wales and Harold A Scheraga. Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules. *Science*, 285(5432):1368–1372, 1999.
- [8] Timothy Su and Walter J Chesnavich. Parametrization of the ion–polar molecule collision rate constant by trajectory calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 76(10):5183–5185, 1982.
- [9] GE Doublerly, RS Walters, J Cui, KD Jordan, and MA Duncan. Infrared spectroscopy of small protonated water clusters, $h^+(h_2o)_n$ ($n = 2 - 5$): Isomers, argon tagging, and deuteration. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(13):4570–4579, 2010.
- [10] Jeffrey M Headrick, Eric G Diken, Richard S Walters, Nathan I Hammer, Richard A Christie, Jun Cui, Evgeniy M Myshakin, Michael A Duncan, Mark A Johnson, and Kenneth D Jordan. Spectral signatures of hydrated proton vibrations in water clusters. *Science*, 308(5729):1765–1769, 2005.
- [11] Federica Agostini, Rodolphe Vuilleumier, and Giovanni Cicciotti. Infrared spectroscopy and effective modes analysis of the protonated water dimer $h^+(h_2o)_2$ at room temperature under h/d substitution. *The Journal of chemical physics*, 134(8):084303, 2011.
- [12] Di-Jia Liu, Nathan N Haese, and Takeshi Oka. Infrared spectrum of the ν_2 vibration-inversion band of h_3o^+ . *The Journal of chemical physics*, 82(12):5368–5372, 1985.
- [13] Marcel Baer, Dominik Marx, and Gerald Mathias. Assigning predissociation infrared spectra of microsolvated hydronium cations $h_3o^+(h_2o)_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) by *ab initio* molecular dynamics. *ChemPhysChem*, 12(10):1906–1915, 2011.
- [14] Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase. National Institute of Standards and Technology, August 2020.
- [15] L Wayne Sieck, John T Heron, and David S Green. Chemical kinetics database and predictive schemes for humid air plasma chemistry. part i: Positive ion–molecule reactions. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 20(2):235–258, 2000.