

Состояние гидроксония в наночастицах воды: неэмпирическое описание¹

Чулков Сергей Константинович

студент

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: csk@rambler.ru

Ион и радикал гидроксония вовлечены в многочисленные процессы и в биологических системах, и в верхних слоях атмосферы. Присоединение электрона к H_3O^+ с образованием H_3O и последующей диссоциацией на атом водорода и молекулу воды является одним из важнейших окислительно-восстановительных процессов, кинетические и термодинамические параметры которого в газовой фазе определены достаточно надежно.

В воде и водных растворах ион и радикал гидроксония могут образовываться при воздействии УФ-излучения среднего диапазона. Высокая гидрофильность иона гидроксония предопределяет его существование в виде относительно долгоживущих аквакомплексов состава $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Захват электрона такой системой приводит к появлению нейтральных комплексов $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$, условия распада которых с образованием атома водорода в зависимости от n до сих пор точно не известны.

Моделирование систем $\text{H}_3\text{O}^{+/0}(\text{H}_2\text{O})_n$ осуществлялось с использованием теории возмущений Меллера-Плессе (MP2) и метода функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP на функциях неограниченного метода Хартри-Фока с базисом 6-31++G(1p,1d). В катионных кластерах фрагмент H_3O расположен преимущественно на поверхности кластера за исключением клатратоподобных структур, в которых центральный фрагмент H_3O^+ имеет относительно симметричное окружение.

Распад кластеров $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$, образующихся в результате присоединения электрона к катионам $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ с поверхностным расположением гидроксония, на H и $(\text{H}_2\text{O})_{n+1}$ может быть инициирован однократным возбуждением антисимметричного валентного колебания фрагмента H_3O . Если же радикал гидроксония возникает в объеме сетки водородных связей, он оказывается неустойчивым: последовательные перемещения ядер водорода вдоль водородных связей кластера приводят к спонтанному отщеплению атома водорода.

Анализ различных вариантов построения сечений поверхности потенциальной энергии вдоль координаты отрыва атома водорода от кластеров воды показал, что классический вариант медленного изменения предполагаемой координаты реакции при одновременной релаксации ядерной подсистемы молекулы может приводить к артефактам. В то же время мгновенные изменения координаты реакции с последующей релаксацией ядерной подсистемы, отвечающие колебательно инициированному процессу, дают качественно правильную картину, несколько завышая барьер.

Последнее подтверждено динамическими расчетами комплексов $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n=0-6$ в приближении Борна-Оппенгеймера, моделирующими эволюцию указанных систем при различных начальных условиях – отвечающих либо формированию комплекса в результате вертикального присоединения электрона к катиону, либо колебательному возбуждению нейтральной системы вблизи ее метастабильной конфигурации.

¹ Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 05-03-33153) и Федеральной программы поддержки Ведущих Научных Школ (РИ-112/001/056).