

Madarász Ádám

Az elektron hidratációja inhomogén és nem- egyensúlyi környezetekben

Doktori értekezés tézisei

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Kémiai Intézet, Kémiai Informatikai Laboratórium

Témavezető: Dr. Túri László, D.Sc. egyetemi docens

ELTE TTK

Kémia Doktori Iskola

Iskolavezető: Dr. Inzelt György, D.Sc. egyetemi tanár

Elméleti és Fizikai Kémia, Anyagszerkezetkutatás Doktori Program

Programvezető: Dr. Surján Péter, D.Sc. egyetemi tanár

2008

I. Bevezetés

A hidratált elektron előnyös tulajdonságai miatt, mióta 1962-ben előállították és azonosították, fontos szerepet kapott a radiokémiában, és számos kémiai és biológiai transzferfolyamatban mutatták ki jelenlétét, valamint új reakcióutak tervezését és megértését is lehetővé tette. Az általánosan elfogadott Kevan-féle üregmodell szerint a hidratált elektront nagyjából hat vízmolekula veszi körül, és úgy stabilizálják, hogy a vízmolekulák OH kötései az üreg középpontja felé mutatnak. Ilyen szerkezet kialakulásához akár véges számú vízmolekula is elegendő lehet. 1984-ben sikerült is előállítani olyan vákuumban lévő anionokat, ahol a felesleg-elektront kettő vagy annál több vízmolekula köti meg. Az ilyen ún. vízmolekulafürt anionokban, vagy képlettel kiírva $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n \geq 2$) ionokban néhány vízmolekula esetén értelemszerűen nem jöhet létre a tömbfázisbeli hidratált elektrónéhoz hasonló szerkezet. Adódik tehát a kérdés, hogy a kísérletileg előállított vízmolekulafürt anionokban milyen molekulafürt-méret fölött alakul vagy alakulhat ki az előbb említett Kevan-féle szerkezet. A kérdés a mai napig nincs egyértelműen megválaszolva. Az sem pontosan tisztázott, hogy az anionok méretének növekedésével hogyan változhatnak a fizikai tulajdonságaik. Mindenesetre azon túl, hogy a vízmolekulafürt anionok a hidratált elektronoknak egyfajta modelljeként szolgálhatnak, önmagukban is izgalmas témát jelentenek.

Korai útintegrál molekuladinamikai szimulációk eredményei szerint a vízmolekulafürt anionoknak kétféle szerkezetük lehetséges. A belső állapotú vízmolekulafürt anionokban a felesleg-elektron a hidratált elektrónéhoz hasonló üregmodell szerint helyezkedik el. A felszíni állapotú vízmolekulafürt anionban a felesleg-elektron sűrűségének jelentős része a molekulafürtön kívül helyezkedik el. Ez a szerkezet a legegyszerűbben úgy képzelhető el, hogy a negatív töltésű elektron a molekulafürt dipólusának az elektromos terében stabilizálódik.

A vízmolekulafürt anionok egyik legjellemzőbb tulajdonsága az úgynevezett vertikális elektroneltávolítási energia (vertical detachment energy, VDE), amely közvetlenül mérhető fotoelektron spektroszkópiával, számítható ab iniáció módszerekkel vagy számítógépes szimulációkkal. A VDE megadja, hogy mennyi energia szükséges a felesleg-elektron eltávolításához anélkül, hogy megváltozna a molekulafürt geometriája. A folytonos dielektrikum elméletből levezethető egy lineáris összefüggés a VDE és $n^{-1/3}$ (n a vízmolekulák száma a molekulafürtben) között belső és felszíni állapotra is. Ez a trend a korábbi

kísérletekben is megjelent, amikor még csak a belső állapotra levezetett lineáris összefüggés volt ismert. Ez alapján belső állapotúnak tételezték fel a kísérletekben észlelt vízmolekulafürt anionokat. A végtelen mérethez tartozó -3,3 eV-os extrapolált értéket pedig a tömbfázisbeli hidratált elektron energiájának tulajdonították. Az elméleti számítások viszont a kísérleti mérettartományban a felszíni állapotokat találták stabilabbnak.

2005-ben új lendületet adott a kutatásoknak, hogy kétféle vízmolekulafürt aniont figyeltek meg molekulásugár kísérletekben, a régebben is észlelt izomer (I-es izomer) mellett egy kisebb VDE-jű izomert (II-es izomer) is találtak. A szerzők úgy gondolták, hogy a belső állapotú ionok mellett megtalálták a felszíni állapotú vízmolekulafürt anionokat is. Ugyanebben az évben jelent meg egy kevert kvantumos-klasszikus szimulációs tanulmány, ami megvizsgálta a kétféle vízmolekulafürt anion fizikai tulajdonságainak hőmérséklet- és méretfüggését. A szimuláció eredményei arra utaltak, hogy mindkét izomer felszíni állapotú lehet. Bár a vízmolekulafürt anionok I-es izomerjének szerkezete még mindig vitatott kérdés, IR spektroszkópiás kísérletekkel annyit már sikerült kideríteni, hogy az I-es izomerben két szabad hidrogénnel rendelkező dupla akceptor típusú vízmolekulák (AA) stabilizálják az elektront.

Annak az alapvető kérdésnek az eldöntésén túl, hogy milyen a két izomer pontos szerkezete, több más érdekes probléma, jelenség is megválaszolásra vár, mint például, milyen mechanizmussal keletkezhetnek a kísérletekben megfigyelt anionok. Vizsgálatainkat kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimulációk segítségével hajtottuk végre. Munkánk első szakaszában modelleztük a vízmolekulafürt anionok képződésének első, kezdeti lépését, amikor a semleges vízmolekulafürtökön lokalizálódik a közel zéró kinetikus energiájú alapállapotú felesleg-elektron.

Amilyen viszonyban áll a belső állapotú vízmolekulafürt anion a hidratált elektronnal, olyan viszonyban állhat egy víz/levegő határfelületen lokalizálódott elektron a felszíni állapotú molekulafürt anionnal. Így kutatásainkat kiterjesztettük a víz/levegő határfelületekre is. Kíváncsiak voltunk, hogy létezhet-e és, ha igen, milyen körülmények között stabilizálódhat egy felesleg-elektron a víz/levegő határfelületeken. A vizsgált felszínek közé a szobahőmérsékletű víz/levegő, a túlhűtött víz/levegő, a kristályos jég/levegő és az amorf jég/levegő felületek tartoznak.

Az értekezés harmadik fő témájában folytattuk a vízmolekulafürt anionok képződésének vizsgálatát. A vízmolekulafürt anionok relaxációját elemeztük miután az elektron megkötődött a semleges vízmolekulafürtökön. Megvizsgáltuk, milyen hatással van a folyamatra a molekulafürtök mérete, hőmérséklete és a semleges molekulafürtök

képződésének körülményei. A vizsgálataink utolsó részében a korábbiaknál jóval nagyobb ($n = 200, 500, 1000, 8000$) molekulafürt anionokra hajtottunk végre szimulációkat. Arra kerestük a választ, hogy a 200-as méretnél nagyobb molekulafürt anionoknál milyen körülmények között létezhet stabil belső és felületi állapot. Ilyen méretű molekulafürt anionoknál már elvárható, hogy a tulajdonságaik konvergáljanak a megfelelő határeset azaz a tömbfázisbeli vagy a víz/levegő határfelületi felesleg-elektron tulajdonságaihoz. Így tesztelhetjük, hogy jól működik-e a kis méretről a végtelen nagy méretre történő extrapoláció és összehasonlíthatjuk a megfelelő szerkezeteket is.

II. Módszer

Mivel a tanulmányozott rendszerek a felesleg-elektronon kívül 20 – 8000 vízmolekulát tartalmaztak, komoly közelítésekkel kellett élni. Kézenfekvő megoldás, ésszerű kompromisszum a kevert kvantumos-klasszikus módszer igénybevétele. A rendszer legegyszerűbb felosztása, ha klasszikusan kezeljük a vízmolekulákat és kvantumosan kezeljük a rendszer negatív töltését adó felesleg-elektront. Ez a szétválasztás azért is hasznos, mert így a kvantumos részben csak egy egyelektronos Schrödinger-egyenletet kell megoldani. A kvantumosan kezelt felesleg-elektron és a klasszikusan kezelt vízmolekulák közti kölcsönhatást a Túri és munkatársai által kidolgozott pszeudopotenciállal írtuk le.

A szimulációk során téglatest alakú szimulációs dobozt, minimum kép konvenciót és periodikus határfeltételeket alkalmaztunk. A vízmolekulák kölcsönhatásának leírására egy egyszerű, flexibilis SPC potenciált használtunk. A számításokat mikrokanonikus (N, V, E) sokaságon hajtottuk végre, a vízmolekulák atomjaira vonatkozó mozgásegyenleteket a Verlet-módszer szerint integráltuk 1 fs-os lépésközökkel. A hosszú távú kölcsönhatásokat nem vettük figyelembe, nem használtunk Ewald-összegzést. Ennek oka a túlságosan nagy számítási igény, és az a feltételezés, hogy a felesleg-elektron környezetének szerkezetére nincsenek különösebb hatással a távoli kölcsönhatások. A vizsgált rendszereink mindig negatív töltéssel rendelkeztek, nem használtunk töltéskompenzációt. A vízmolekulafürt anionoknál ez gyakorlatilag meg is felelt a kísérleti körülményeknek, mivel vákuumban szokták ezeket a specicskéket vizsgálni. A tömbfázisbeli és a víz/levegő határfelületi szimulációknál a végtelen híg oldatok modellezésével, egyszerűen nullának vettük a felesleg-elektron és a végtelen távolban levő pozitív töltés kölcsönhatását.

III. Eredmények és következtetések

Kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimulációinak eredményei a kísérletekkel jól összeegyeztethető konzisztens, ésszerű képet adnak a hidratált elektron különböző környezetekben várható tulajdonságairól. Az eredményeink tovább erősítik azt az elképzelést, hogy a kísérletekben megfigyelhető vízmolekulafürt anionok I-es izomerjében a felesleg-elektron felszíni állapotú.

III.1 A felesleg-elektron lokalizációs analízise

A felesleg-elektron lokalizációs analízise a semleges vízmolekulafürt anionokon ($n = 20, 30, 45, 66, 104, 200, 500$) kimutatta, hogy az elektront a semleges molekulafürt dipólusmomentuma köti meg: az elektron alapállapotú energiája egyenes arányos a dipólusmomentummal, és a dipólusmomentum vektor az elektron lokalizációs helyének az irányába mutat. Az elektron ilyenkor mindig egy diffúz nagyon gyengén kötött állapotban stabilizálódik. A tömbfázisban végzett hasonló vizsgálatokban az elektron pozitív energiával kötődött, míg a víz/levegő határfelületeken negatívval. A lassú elektronok vízmolekulafürtön történő relaxációja tehát valószínűleg felszíni állapotból indul.

III.2 A felesleg-elektron relaxációja különböző víz/levegő határfelületeken

300 K hőmérsékleten a felesleg-elektron a víz/levegő határfelületről indított relaxációk során belső állapotban stabilizálódik. 200 K-en már csak a felszíni vízmolekulák elég mozgékonyak ahhoz, hogy a felesleg-elektron behatolhasson a felszíni rétegekbe és egy erősen kötött felszíni állapot alakulhasson ki. Ezen a hőmérsékleten gyakorlatilag ugyanaz az állapot alakult ki a túlhűtött víz/levegő és a kristályos jég/levegő határfelületen. A 100 K hőmérsékletű amorf jég/levegő határfelületen már túl merevek a vízmolekulák hidrogénkötései, úgyhogy az elektron csak egy gyengébb felszíni állapotban kötődik. A hidrogén-kötés analízis kimutatta, hogy az erősebb felszíni állapotban a felesleg-elektront két szabad hidrogénatommal rendelkező (AA típusú) vízmolekulák stabilizálják.

III.3 Hidratáció az egyensúlyi és metastabil vízmolekulafürtökön

A vízmolekulafürt anionok relaxációját erősen befolyásolja a semleges vízmolekulafürt képződésének körülményei. Kétféle előéletű semleges vízmolekulafürtöket ($n = 45$ és 104) vizsgáltunk a kísérletekre jellemző alacsony hőmérsékleteken ($T = 50, 100, 150$ K-en). A közel egyensúlyinak tekinthető vízmolekulafürtöket egyensúlyi 300 K-es szerkezetek lehűtésével állítottuk elő. A másikfajta, metastabil molekulafürtöket úgy állítottuk elő, alacsony hőmérsékleten, hogy nem volt lehetőség a molekulafürt szerkezetének relaxációjára. A metastabil vízmolekulafürtökön a hőmérséklettől függetlenül, erősen kötött felszíni állapot jön létre. A hideg, közel egyensúlyi vízmolekulafürtökön a csökkenő hőmérséklettel egyre gyengébb felszíni állapotok alakulnak ki. Mivel a lehűtött vízmolekulafürtök tulajdonságai önmagukban nem képesek reprodukálni a kísérleti megfigyeléseket, úgy gondoljuk, hogy a kísérletek értelmezésében fontos szerepe lehet a metastabil szerkezeteknek. A szerkezeti analízis itt is kimutatta, hogy az erősebben kötött felszíni állapotokban sokkal gyakrabban található AA típusú vízmolekula.

III.4 Nagyméretű vízmolekulafürtaniok

A nagyobb méretű ($n = 200, 500, 1000, 8000$) vízmolekulafürt anionok felszíni és belső állapotban is stabilisnak mutatkoztak 200 K-en. A két állapot közt elképzelésünk szerint egy energiagátnak kell lennie. A korábbi hasonló kisebb ($n = 20, 30, 45, 66, 104, 200$) vízmolekulafürt anionok szimulációs eredményeihez képest újdonság, hogy meghatároztuk a 200 K hőmérsékletű belső állapotú vízmolekulafürt anionok $VDE \cdot n^{-1/3}$ függvény meredekségét. A folytonos dielektrikum elméletnek megfelelően kb. hasonló meredekséget kaptunk a kisméretű felszíni állapotú vízmolekulafürt anionokra is. A nagyobb méretű vízmolekulafürt anionok a pontosabb extrapolációval rávilágítottak a hosszútávú kölcsönhatások fontosságára. A felszíni és a belső állapotok VDE értékeiből végtelenre extrapolált értékek ugyanis jelentősen mélyebbek voltak, mint amit a víz/levegő határfelületi elektronra és a tömbfázisbeli elektronra korábban számoltunk. A hidratált elektron energiájára extrapolált érték kb. $-4,4$ eV jelentősen alacsonyabb az eddig elfogadott $-3,3$ eV-os kísérleti értéknél is.

IV. A doktori értekezés alapjául szolgáló publikációk

Tudományos közlemények

L. Túri, A. Madarász and P. J. Rossky: „*Excess Electron Localization Sites in Neutral Water Clusters*” J. Chem. Phys. **125**, 014308 (2006).

A. Madarász, P. J. Rossky and L. Túri: „*Excess Electron Relaxation Dynamics at Water/Air Interfaces*” J. Chem. Phys. **126**, 234707 (2007).

A. Madarász, P. J. Rossky and L. Túri: „*Quenched and Metastable Water Cluster Anions – A Quantum Molecular Dynamics Study*” kézirat előkészületben

A. Madarász, P. J. Rossky and L. Túri: „*Interior- and Surface-Bound Excess Electron States in Water Cluster Anions, at Water/Air Interfaces and in Bulk Water*” kézirat előkészületben

Poszterek

A. Madarász, P. J. Rossky and L. Túri: „*Az elektron hidratációja inhomogén és nem-egyensúlyi környezetekben*” Tudományos nap, ELTE, Kémiai Intézet, Budapest (2007).

A. Madarász, P. J. Rossky and L. Túri: „*Excess Electron at Water/Air Interfaces*” ESF Research Conference on Water Interfaces, Oberurgl, Ausztria (2007).