

К проблеме разрушения озонового защитного слоя. Механизм разделения зарядов в кластерах

С. В. Шевкунов¹⁾

Санкт-Петербургский государственный технический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 11 октября 2002 г.

После переработки 10 ноября 2002 г.

Построена модель, объясняющая интенсивное накопление хлора в микрокластерах льда в стратосфере. Детальная апробация модели на количественную согласованность выполнена компьютерным моделированием методом Монте-Карло. Применена сложная модель межчастичных взаимодействий, включающая непарные силы и перенос заряда, а также поправки на квантостатистическую неопределенность в положении ядер. В условиях термических флуктуаций обнаружены два термодинамически устойчивых состояния молекулы HCl в кластерах воды – связанное и диссоциированное. В кластерах, содержащих более 35 молекул воды, распад молекулы на ионы в условиях полярной стратосферы становится термодинамически выгодным.

PACS: 64.60.Qb, 81.10.Bk

Озоновый слой защищает поверхность Земли от проникновения интенсивного ультрафиолетового излучения. Озон в атмосфере разрушается главным образом в реакциях окисления хлора. Наиболее часто пятна с обедненным содержанием озона формируются в приполярных областях, и их появление скоррелировано с сезонными колебаниями температуры. Согласно современным наблюдениям [1, 2], образованию “озоновых дыр” предшествует появление в стратосфере на высотах порядка 100 км специфических скоплений твердых микрочастиц. Стратосферное облако состоит в значительной степени из микрокристаллов льда. Анализ натуральных наблюдений наряду с лабораторными исследованиями [1–5] позволяет сформулировать следующий наиболее вероятный сценарий разрушения озона. Хлор в составе химически инертных по отношению к озону соединений накапливается в микрокристаллах льда. В период сезонных потеплений он высвобождается и окисляется в реакции с озоном. В фотолитических реакциях формируются соединения хлора, которые опять поглощаются микрокристаллами льда. Таким образом, уже накопленный в стратосфере хлор оказывается вовлеченным в многократно повторяющиеся циклы разрушения озона. Высокая поглощательная способность льда по отношению к HCl, которая, действительно измеряется в лабораторных экспериментах [3–5], делает возможным функционирование разрушительного цикла в целом. Адсорбционная способность льда являлась последнее время объектом ин-

тенсивного изучения как экспериментальными методами [3–5], так и методами компьютерного моделирования [6]. Сообщаемые различными авторами данные измерений демонстрируют значительный разброс, свидетельствующий о сильной зависимости свойств адсорбирующей поверхности льда от способа ее приготовления в лабораторных условиях и микро рельефа. Остается также невыясненным окончательно и фазовое состояние поверхностных слоев льда при стратосферных температурах. Узким местом, определяющим темп процесса в целом, является начальная стадия захвата молекулы HCl из газовой фазы. Теоретически существуют два возможных механизма адсорбции HCl – простая физисорбция и адсорбция с предварительной диссоциацией на ионы. Во втором случае сильное электростатическое взаимодействие ионов с поверхностными слоями льда, обеспечивает быстрый захват ионов уже на начальной стадии. Компьютерное моделирование показало [6], что механизм простой физисорбции не в состоянии обеспечить те высокие значения адсорбционной способности льда, которые наблюдаются в эксперименте. Расхождение измеряется порядками величины. Наиболее вероятным механизмом оказывается адсорбция через распад молекулы на ионы. Поскольку реакция диссоциации требует преодоления активационного барьера, должны существовать силы, которые заставляют молекулу HCl распадаться уже в газовой фазе.

Простое разрушение химической связи недостаточно для разделения зарядов. Диссоциация связана с преодолением сил кулоновского притяжения меж-

¹⁾e-mail: root@shevk.hop.stu.neva.ru

ду ионами, что возможно только при их ослаблении в растворе. Кластеры воды, формирующиеся из пары в электрическом поле полярной молекулы, представляют наиболее благоприятные условия для диссоциации в газовой фазе. Растворяясь в таком кластере, молекула диссоциирует в нем на ионы подобно тому, как это происходит в объемном электролите. Компьютерное моделирование показывает [7–10], что электрическое поле ионов стабилизирует кластеры воды.

В представленном исследовании статистико-механическое моделирование кластеров $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}^-$ выполнено методом Монте-Карло в каноническом статистическом ансамбле при температурах 200 К и 300 К. Взаимодействия в системе описываются с помощью специально разработанной сложной псевдопотенциальной модели, включающей в неявной форме поправку на квантовый характер молекулярного движения и эффект флуктуирующего заряда. Модель учитывает непарные взаимодействия, связанные с частичной коллективизацией электронных оболочек, перенос избыточного заряда, поляризацию, образование водородных связей, а также обычные электростатические взаимодействия, обменное отталкивание и дисперсионные силы. Подробное описание функциональной формы потенциала взаимодействия выходит за рамки данной публикации, однако большая часть слагаемых детально представлена в [7–10]. Численные значения параметров взаимодействий ион – вода найдены методом последовательных приближений из требования максимально точного согласия с экспериментальными данными по свободной энергии и энтальпии нуклеации паров воды на ионах H_3O^+ и Cl^- [11, 12]. Свободная энергия кластеров рассчитывалась методом биканонического статистического ансамбля, разработанного в [13] и развитого в последующих работах. Численные значения параметров прямых межйонных взаимодействий установлены такими, чтобы воспроизвести энергии кластеров, полученные в квантовохимических расчетах для комплексов $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n = 1, 2, 3$ [14]. Получено хорошее согласие как с экспериментальными данными, так и с квантовохимическими расчетами. Свободная энергия воспроизведена с точностью самих экспериментальных значений (доли $k_B T$).

Чтобы предотвратить испарение кластеров в вакуум, система помещалась в сферическую полость радиусом 20 \AA , центр иона гидрония фиксировался внутри полости, чтобы предотвратить прямой контакт кластера со стенками. Длины марковских цепей, используемых для расчета равновесных средних,

составляли 10–30 миллионов молекулярных конфигураций, причем первые 2–3 миллиона использовались для термализации системы. Применена процедура последовательного наращивания размера кластера, при которой последняя конфигурация предыдущей цепи использовалась для формирования начальной конфигурации текущей цепи с последующей термализацией.

Точки плавления кластеров воды размером в 20–40 молекул находятся в температурном интервале, отвечающем полярной стратосфере. В то же время электрическое поле ионов не облегчает кристаллизацию кластеров, а наоборот, способно разрушить переход в упорядоченное кристаллическое состояние [15]. Поведение теплоемкости, рассчитанной по флуктуационной теореме, а также ориентационных корреляционных функций молекул свидетельствуют о квазижидком состоянии кластеров в исследуемом диапазоне условий. Термические флуктуации в таких кластерах имеют определяющее значение, и необходимо применение статистико-механического описания.

Потенциал средней силы $W(R; T)$ имеет смысл энергии взаимодействия ионов на расстоянии R между ними, включающей не только прямые, но и все взаимодействия, осуществляемые через молекулы кластера, усредненные по положению молекул и ориентации ионов. Потенциал средней силы связан с корреляционной функцией ион-ион $g_{+-}(R; T)$ известным соотношением

$$W(R; T) = k_B T \cdot \ln(g_{+-}(R; T)) + \text{const.} \quad (1)$$

Расчет $W(R; T)$ методом Монте-Карло осуществлен прямым усреднением полной энергии системы для пары ионов, фиксированных на различных расстояниях R . На кривой $W(R; T)$ обнаруживаются два глубоких минимума, разделенных мощным максимумом, см. рис.1. Положения минимумов соответствуют устойчивым положениям ионов внутри кластера. Ближайший минимум при $R = 3.6 \text{ \AA}$ отвечает двум ионам на расстоянии, близком к контактному. Это расстояние на $0,47 \text{ \AA}$ больше, чем равновесное положение двух ионов в вакууме, – силы, действующие со стороны молекул воды, несколько раздвигают ионы. Второй максимум расположен на расстоянии около 15 \AA . Этот минимум отвечает устойчивому положению ионов в диссоциированном состоянии HCl . Его существование свидетельствует о возможности распада молекулы. Положение первого минимума почти не зависит от размера кластера, в то время как второй минимум смещается к большим расстояниям примерно пропорционально линейным размерам кластера. Термодинамически выгод-

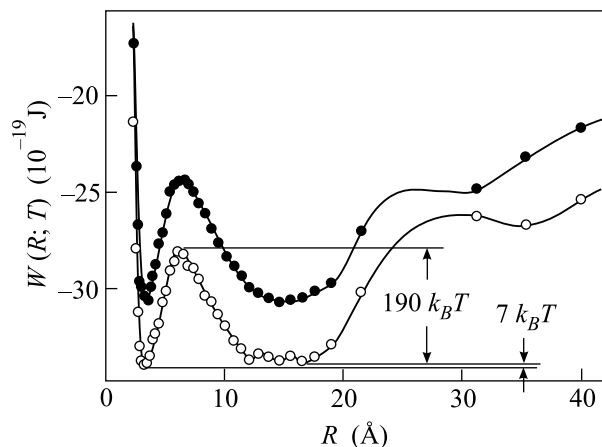


Рис.1. Потенциал средней силы взаимодействия ионов гидрония и хлора в кластере $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{30}\text{Cl}^-$ как функция расстояния между ионами: \circ – 200 К, \bullet – 300 К

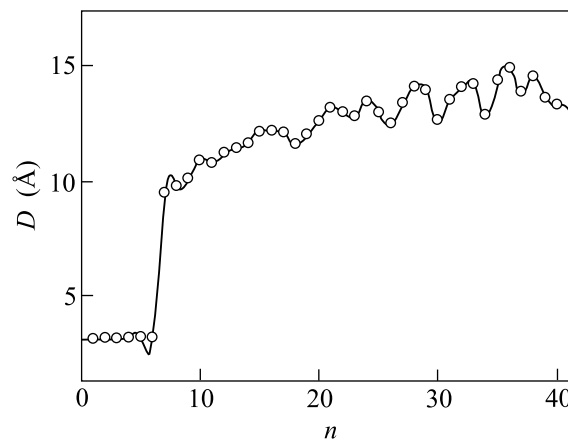


Рис.2. Среднее расстояние между ионами гидрония и хлора в кластерах $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}^-$ для диссоциированных состояний при температуре 200 К как функция размера кластера

ными оказываются такие положения ионов, при которых большая часть молекул находится в межионном промежутке, а ионы – у поверхности кластера. При уменьшении размера кластера второй минимум становится менее глубоким и в кластерах с размером $n < 5$ полностью исчезает. Рассчитанные корреляционные функции ион – ион имеют в области минимумов резкие максимумы с полушириной $\sim 0.5 \text{ \AA}$ для первого максимума и $\sim 1 \text{ \AA}$ для второго. Эти значения дают представление о характерной величине флуктуаций межионного расстояния. При повышении температуры до комнатной характер зависимости $W(R; T)$ от расстояния не меняется, хотя кривая, в целом, поднимается примерно на $3 \cdot 10^{-19}$ Дж.

На рис.2 представлено изменение среднего расстояния между ионами при варьировании размера кластера для диссоциированных состояний молекулы HCl . Выделение таких состояний осуществлялось предварительной термализацией системы в конфигурации с раздвинутыми на расстояние 20 \AA ионами. Затем следовала термализация в режиме с нефиксированными ионами, после чего производился расчет средних. Барьер, отделяющий диссоциированные состояния от связанных в кластерах с $n > 6$, препятствует рекомбинации ионов в течение сеанса моделирования. В кластерах с $n \leq 6$ ионы под действием электростатических сил притяжения сближаются на контактное расстояние, вытесняя из межионного промежутка молекулы воды. Из рис.2 видно, что при изменении размера кластера на одну молекулу, от $n = 6$ к $n = 7$, расстояние между ионами меняется скачком в 4 раза, и ионы стабилизируются на расстоянии, отвечающем второму минимуму

$W(R; T)$. При дальнейшем наращивании кластера ионы продолжают раздвигаться, причем в кластерах с $n > 20$ наблюдаются небольшие осцилляции среднего межионного расстояния с размером кластера, свидетельствующие о процессах микроструктурирования. При комнатной температуре получается аналогичная зависимость со скачком в той же точке $n = 7$, однако колебания межионного расстояния оказываются сглаженными.

Механизм стабилизации диссоциированного состояния HCl в кластерах воды становится ясным из сопоставления поведения различных компонент энергии системы при раздвижении ионов. Первый минимум $W(R; T)$ образуется главным образом за счет прямых взаимодействий ион – ион и взаимодействий вода – вода, рис.3. Основной вклад в формирование второго минимума $W(R; T)$ дают взаимодействия ион – вода, см. рис.3, причем в диссоциированном состоянии взаимодействие иона гидрония с молекулами воды в два раза сильнее, чем иона хлора. В связанном состоянии энергии различаются в двадцать раз. Ион гидрония играет ведущую роль как в стабилизации диссоциированного состояния, так и в стабилизации кластера в целом. В связанном состоянии молекулы HCl гидратная оболочка иона хлора практически разрушена полем иона гидрония – молекулы ориентированы своими дипольными моментами в направлении преимущественно от ионной пары. Молекулы воды образуют сеть водородных связей с ярко выраженной преимущественной ориентацией дипольных моментов в направлении силовых линий поля ионов. Для стабилизации диссоциированного состояния HCl в промежутке между ионами должно находиться

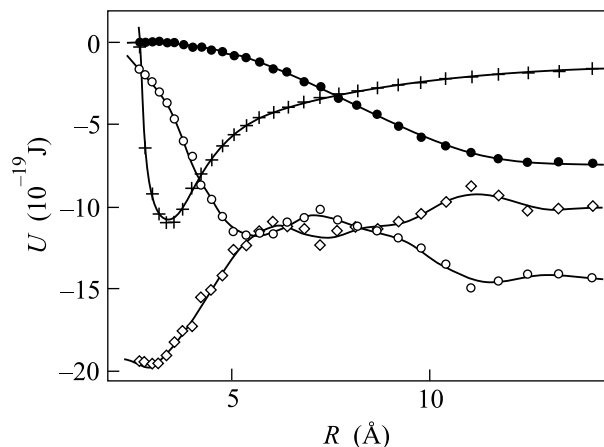


Рис.3. Различные типы взаимодействий, входящие в потенциал средней силы для ионов гидрония и хлора в кластере $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{30}\text{Cl}^-$ при температуре 200 К: \circ – H_3O^+ – молекулы воды, \bullet – Cl^- – молекулы воды, $+$ – H_3O^+ – Cl^- , \diamond – энергия взаимодействий между молекулами воды и молекул воды с ионами

ся не менее трех слоев молекул. Устойчивые при нулевой температуре структуры с мономолекулярным слоем, разделяющим ионы H_3O^+ и Cl^- [14], оказываются неспособными стабилизировать систему при стратосферных температурах. Два минимума, отвечающие связанному и диссоциированному состояниям молекулы, разделены мощным максимумом высотой $190k_B T$. Метод Монте-Карло не представляет возможности рассчитать кинетические характеристики, и в том числе характерное время преодоления этого барьера в процессе термических флуктуаций. Тем не менее, следует ожидать, что оно имеет тот же порядок, что и время диссоциации молекулы в объемном водном растворе, то есть в макроскопических временных масштабах между двумя состояниями устанавливается термодинамическое равновесие. Относительные статистические веса состояний зависят экспоненциально от разности их свободных энергий. Для оценочных расчетов достаточно сравнить внутренние энергии. Внутренняя энергия диссоциированного состояния в кластере из $n = 30$ молекул на $7k_B T$ выше, однако с ростом n эта разница уменьшается. Точка смены знака разности, то есть размер кластера, при котором диссоциированное состояние становится энергетически более выгодным, чем связанное, может быть определена экстраполяцией к пересечению графиков внутренней энергии связанного и диссоциированного состояний. Из рис.4 видно, что при наращивании размера кластера энергии обоих состояний, оставаясь отрицательными, падают, однако энергия диссоциированного состояния па-

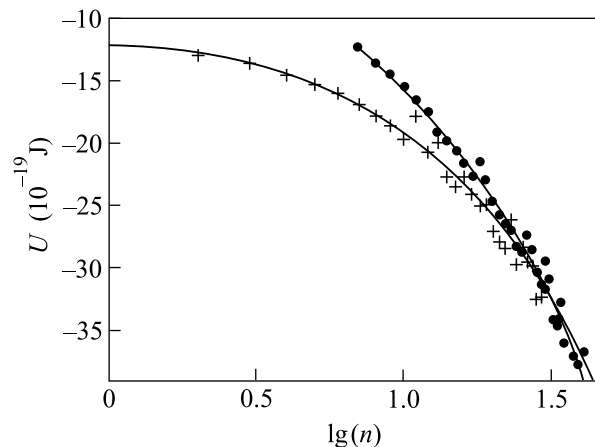


Рис.4. Суммарная энергия взаимодействий в кластерах $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}^-$ при температуре 200 К как функция размера кластера для двух состояний молекулы HCl : \bullet – диссоциированное состояние, $+$ – связанное состояние

дает быстрее. Точка пересечения отвечает размеру $n = 37$, однако, учитывая более высокую энтропию диссоциированного состояния, следует ожидать, что последнее станет термодинамически более выгодным уже в кластерах с размером $n = 35-36$ молекул воды. Таким образом, диссоциация HCl с образованием ионов хлора происходит в кластерах с размером $n > 35$ молекул. Наши предварительные расчеты показывают, что кластеры такого размера в поле двух противоионов находятся на границе устойчивого равновесия с насыщенным паром. Этим объясняется определяющая роль таких кластеров в кинетике накопления ионов хлора – все ионы хлора проходят стадию гидратации ионной пары. Следует ожидать, что относительно резкое понижение температуры приведет к формированию около поверхности микрочастицы льда слоя пересыщенного пара и росту устойчивого размера кластеров в поле ионов, что, в свою очередь, сместит динамическое равновесие в сторону диссоциации HCl и быстрой адсорбции ионов хлора на поверхности льда. Вероятно, именно этот механизм обеспечивает относительно высокую чувствительность скорости поглощения и эмиссии хлора с поверхности микрочастиц льда к сезонным колебаниям температуры в стратосфере.

Отдельно исследована устойчивость гидратной оболочки иона хлора в парах воды у адсорбирующей поверхности. Рассчитаны свободная энергия и работа гидратации. В насыщенном паре сближение иона с поверхностью сопровождается сцеплением гидратной оболочки с поверхностью и ее быстрым ростом в направлении вдоль поверхности. Одновременно молекулы гидратной оболочки формируют подобие “ко-

кона”, накрывающего ион. Таким образом ион хлора оказывается встроенным под поверхностный слой уже на начальном этапе процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках проекта INTAS # 99-01162.

1. S. M. Solomon, R. R. Garcia, F. S. Rowland, and D. J. Wuebbles, *Nature* **321**, 755 (1986)
2. D. C. Clary, *Science* **271**, 509 (1996).
3. H. A. Dansig, D. Herridge, and J. C. Vickerman, *J. Phys. Chem.* **A102**, 2302 (1998).
4. M.-T. Leu, L. F. Keyser, and R. S. Timonen, *J. Phys. Chem.* **B101**, 6259 (1997).
5. B. Fluckinger, L. Chaix, and M. J. Rossi, *J. Phys. Chem.* **A104**, 11739 (2000).
6. G. J. Kroes and D. C. Clary, *J. Phys. Chem.* **96**, 7079 (1992).
7. С. В. Шевкунов, *ДАН* **379**, 181 (2000).
8. С. В. Шевкунов, *ЖЭТФ* **119**, 485 (2001).
9. С. В. Шевкунов, *Колл. ж.* **62**, 569 (2000).
10. S. V. Shevkunov and A. Vegiri, *Molecular Physics* **98**, 149 (2000).
11. Y. K. Lau, S. Ikuta, and P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1462 (1982).
12. M. Arshadi, R. Yamdagni, and R. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **74**, 1475 (1970).
13. С. В. Шевкунов, А. А. Марциновский, П. Н. Воронцов-Вельяминов, *ТВТ* **26**, 246 (1988).
14. S. Re, Y. Osamura, and Y. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **109**, 973 (1988).
15. С. В. Шевкунов, *Колл. ж.* **63**, 560 (2001).