

# **Estudi del transport de protons en ambients aquosos pel mètode de l'enllaç empíric de valència**

**Jordi Martí**

**Grup de Simulació amb Ordinador en Matèria Condensada,  
Departament de Física i Enginyeria Nuclear, UPC**

**Col·laboració amb:**

**Daniel Laria**

**Universitat de Buenos Aires i  
Comissió Nacional d'Energia Atòmica (Argentina)**

**Elvira Guàrdia**

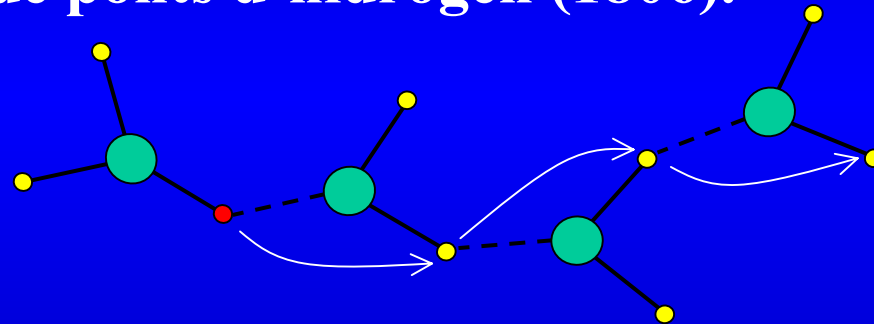
**Grup de Simulació amb Ordinador en Matèria Condensada,  
Departament de Física i Enginyeria Nuclear, UPC**

## Sumari

1. Motivació
2. Mètode de **l'enllaç empíric de valència**
3. Detalls de les simulacions i model de potencial
4. Solvatació del protó en excés: **estructura**
5. **Ritmes de transferència** del protó
6. Coeficients de transport: **difusió**
7. **Espectroscòpia**
8. Conclusions i perspectives

## Motivació

1. **El transport de protons** juga un paper clau en processos com l'equilibri àcid-base (pH), l'autoionització de l'aigua o el transport de càrregues en membranes biològiques.
2. **Mecanisme de Grotthuss:** “Salts” del protó al llarg de cadenes de ponts d'hidrogen (1806).



3. Importància de l'**aigua supercrítica** ( $P_c = 220$  bar,  $T_c = 647$  K) en processos de corrosió, hidròlisi, oxidació de residus orgànics, catàlisi, etc.
4. Els ponts d'hidrogen en aigua supercrítica són **febles**. Això hauria de tenir certa influència en el mecanisme de transport del protó.

## Mètode de l'enllaç empíric de valència (EVB)

L'hamiltonià EVB governa la dinàmica dels nuclis amb coordenades  $\{\mathbf{R}\}$ :

$$\hat{H}_{\text{EVB}}(\{\mathbf{R}\}) = \sum_{i,j} |\phi_i\rangle h_{ij}(\{\mathbf{R}\}) \langle \phi_j|$$

on  $|\phi_i\rangle$  són **estats diabàtics de valència** i els seus valors propis  $\varepsilon_0(\{\mathbf{R}\})$  configuren la superfície d'energia potencial de Born-Oppenheimer.

L'estat fonamental  $|\psi_0\rangle$  satisfà:

$$\hat{H}_{\text{EVB}} |\psi_0\rangle = \varepsilon_0(\{\mathbf{R}\}) |\psi_0\rangle$$

$|\psi_0\rangle$  es pot expressar en una base  $|\phi_i\rangle$ :

$$|\psi_0\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle$$

I, donada la **superfície d'energia potencial**:

$$\varepsilon_0(\{\mathbf{R}\}) = \sum_{i,j} c_i c_j h_{ij}(\{\mathbf{R}\})$$

la dinàmica dels nuclis de massa  $M_k$  es pot calcular amb:

$$M_k \frac{d^2 \mathbf{R}_k}{dt^2} = - \sum_{i,j} c_i c_j \nabla_{\mathbf{R}_k} h_{ij}(\{\mathbf{R}\})$$

## Mecanisme per generar la dinàmica del sistema

### 1. Construcció de l'**hamiltonià (estats diabàtics)**:

- a. Per una configuració donada, la molècula d'aigua més propera al protó en excés es considera que, juntament amb el protó, forma l'**hidroni  $\text{H}_3\text{O}^+$**  (molècula "pivot")
- b. Les aigües que formen ponts d'hidrogen amb el  $\text{H}_3\text{O}^+$  s'identifiquen com a possibles acceptadors del protó
- c. Considerem la següent capa de solvatació...

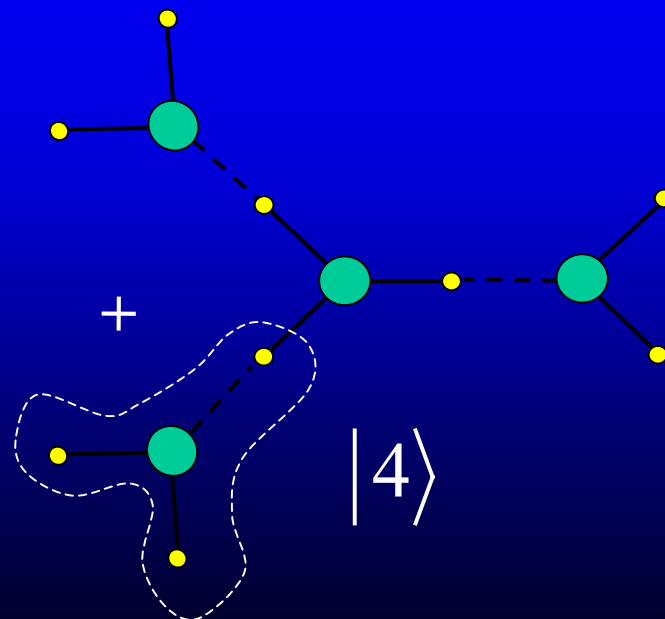
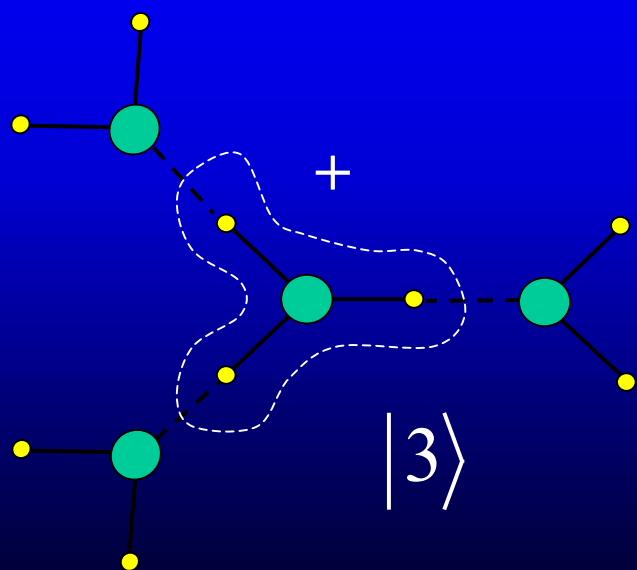
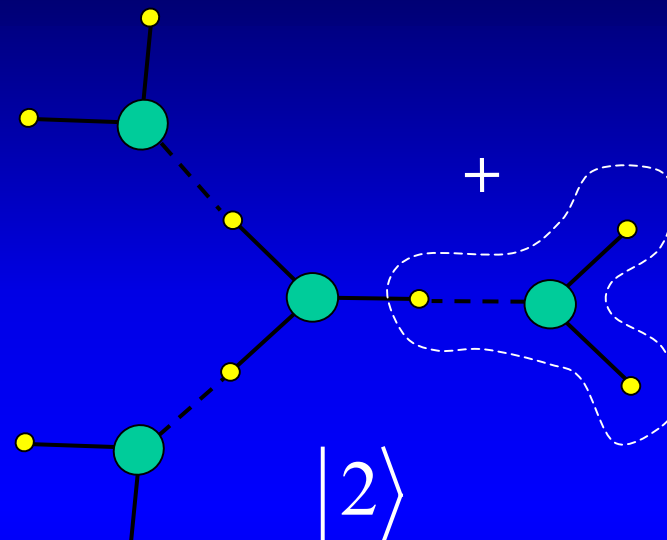
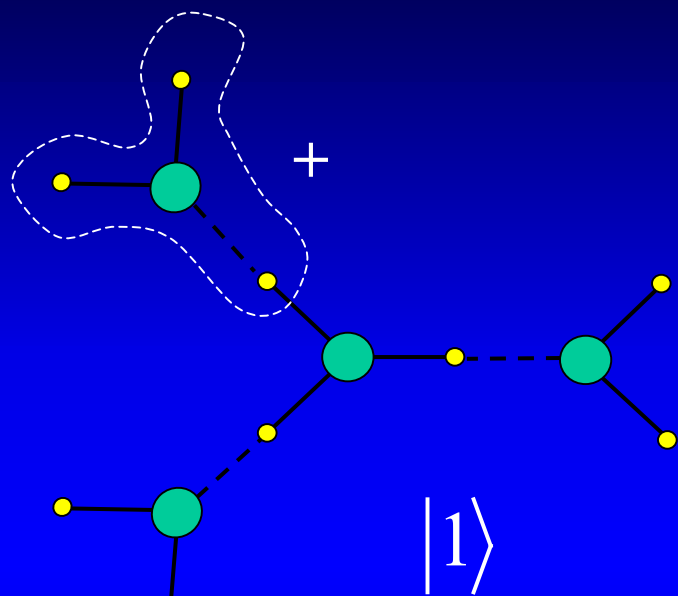
### 2. **Diagonalització** del hamiltonià, que proporciona els valors i vectors propis de l'estat fonamental $|\psi_0\rangle$

3. Les **forces quàntiques** sobre els nuclis es calculen mitjançant el teorema de Hellmann-Feynman:

$$\mathbf{F}_{\{\mathbf{r}\}} = -\left\langle \psi_0 \left| \frac{\partial \hat{H}_{\text{EVB}}}{\partial \{\mathbf{R}\}} \right| \psi_0 \right\rangle = -\sum_i c_i^2 \frac{\partial \hat{H}_{ii}}{\partial \{\mathbf{R}\}} - 2 \sum_{i \neq j} c_i c_j \frac{\partial \hat{H}_{ij}}{\partial \{\mathbf{R}\}}$$

4. Es calcula la resta de **forces clàssiques**

# Exemple: 4 estats EVB (diabàtics) pel complex d'Eigen ( $\text{H}_9\text{O}_4^+$ )





## Característiques de les simulacions

1. Sistemes compostats per **1 protó en excés** i **125** molècules d'aigua
2. Col·lectiu microcanònic (N,V,E) en condicions **ambient** (298 K, 1 gcm<sup>-3</sup>) i **supercrítiques**: T = 673 ± 20 K, a diverses densitats (0.05, 0.1, 0.3, 0.65, 1 gcm<sup>-3</sup>)
3. Pas de temps **Δt = 0.5 fs**
4. Condicions periòdiques de contorn + **suma d'Ewald** per interaccions de llarg abast (Coulomb)
5. Definició **geomètrica** dels ponts d'hidrogen:

$$r(\text{O}^* \cdots \text{H}) < 2.8 \text{ \AA}, \quad \varphi(\text{H} - \text{O} \cdots \text{O}) < 30^\circ$$

# Model de potencial [Schmitt and Voth, J.Chem.Phys. 111, 9361 (1999)]

**Termes diagonals** de  $\hat{H}_{\text{EVB}}$  (energia cinètica + potencial) :

$$h_{ii} = V_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{intra}} + \sum_{k=1}^N V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{intra},k} + \sum_{k=1}^N V_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_2\text{O}}^{\text{inter},k} + \sum_{k < k'}^N V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{inter},kk'}$$

Tensió OH tipus Morse + termes angulars HOH harmònics

Tensió OH harmònica + termes angulars HOH harmònics

Lennard-Jones per OO' + Coulomb + part repulsiva per O\*O

TIP3P:  
Coulomb + Lennard-Jones

**Termes no-diagonals** de  $\hat{H}_{\text{EVB}}$  (acoblament entre estats diabàtics, que dóna la probabilitat de transferència del protó):

$$h_{ij} = (V_{\text{const}}^{ij} + V_{\text{ex}}^{ij}) \cdot A(R_{\text{OO}}, q)$$

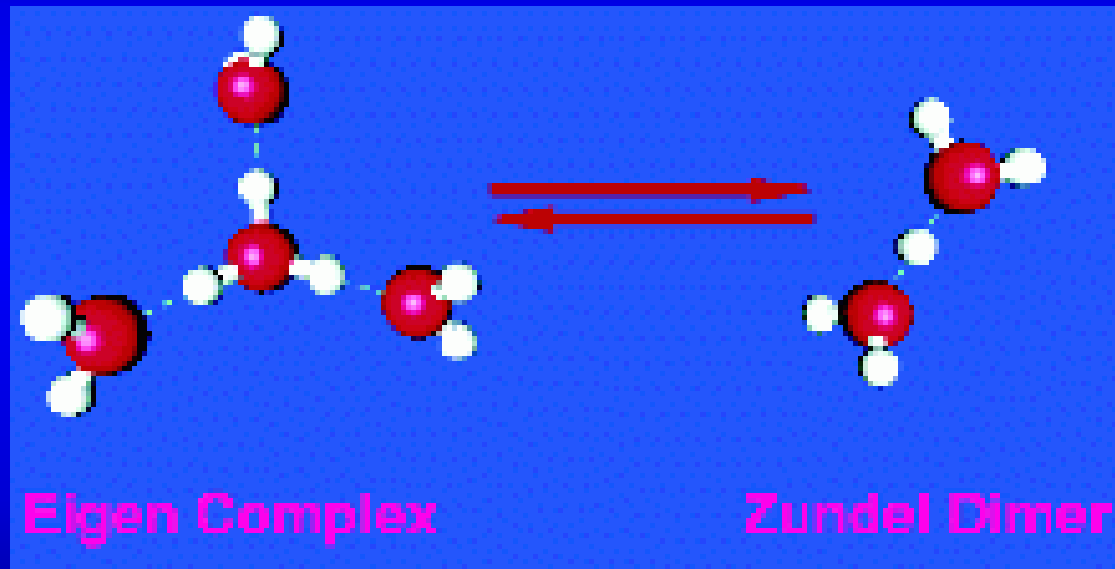
Terme constant  
d'acoblament

Força electrostàtica de bescanvi  
entre les 7 càrregues puntuals en  
el dímer de Zundel ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) i les  
N-1 aigües que resten

Terme “damping” que  
cancel·la l'acoblament de  
geometries no-favorables

## Solvatació del protó en excés:

Per un protó en excés en aigua, hi ha 2 estructures rellevants:  
El dímer de Zundel ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) i el catió d'Eigen ( $\text{H}_9\text{O}_4^+$ )



A les simulacions, hem observat que hi ha **interconversió** entre ambdues estructures: complex híbrid ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ )/( $\text{H}_9\text{O}_4^+$ )

# Energia lliure d'un paràmetre d'ordre $\xi$

$$\xi = c_1^2 - c_2^2$$



$$\beta W(\xi^*) \propto -\ln[\langle \delta(\xi - \xi^*) \rangle]$$

$\xi = 0 \rightarrow$  dímer de Zundel

$\xi = 1 \rightarrow$  complex d'Eigen

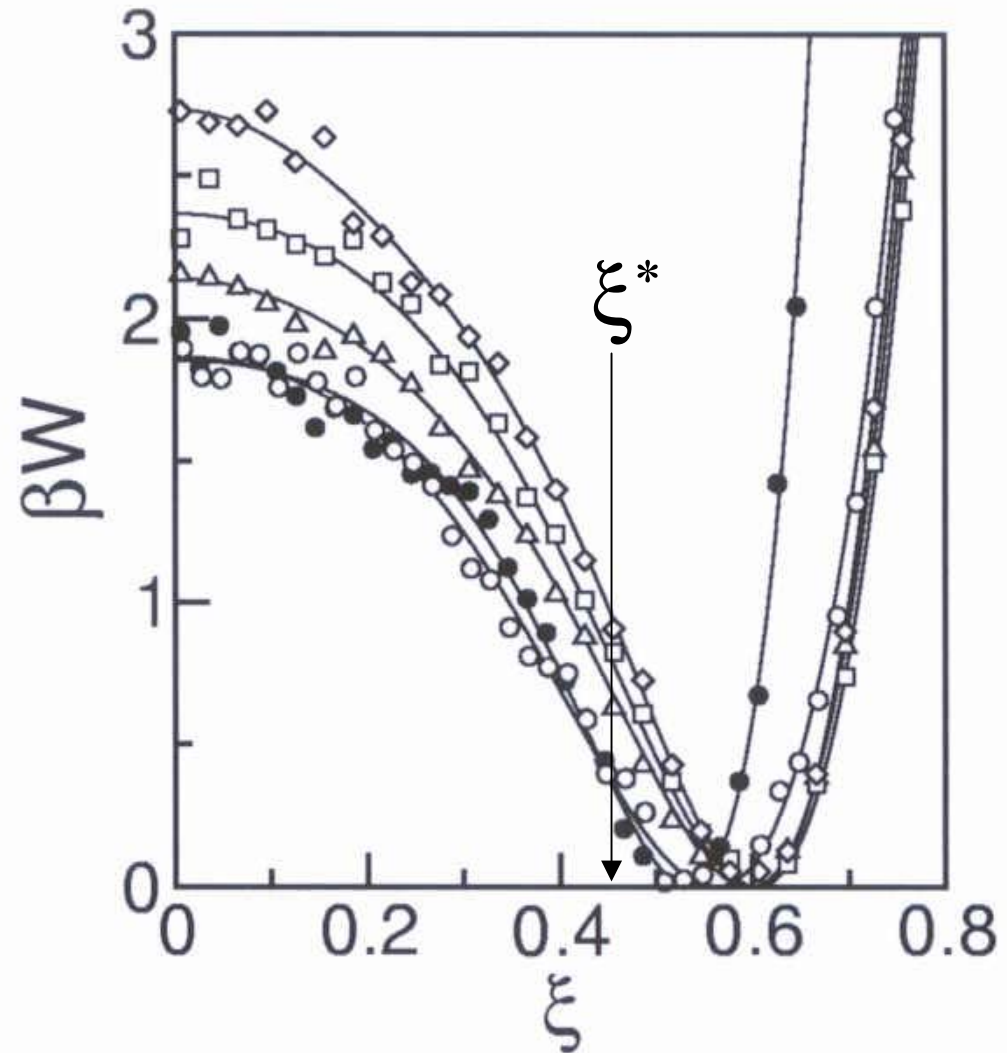
T = 298 K,  $\rho = 1 \text{ gcm}^{-3}$  ●—●

T = 673 K,  $\rho = 1 \text{ gcm}^{-3}$  ○—○

T = 673 K,  $\rho = 0.3 \text{ gcm}^{-3}$  △—△

T = 673 K,  $\rho = 0.1 \text{ gcm}^{-3}$  □—□

T = 673 K,  $\rho = 0.05 \text{ gcm}^{-3}$  ◇—◇



## Constants d'equilibri

$$K_{eq} = \frac{x_{Eigen}}{x_{Zundel}} = \frac{\int_{\xi^*}^{\infty} \exp(-\beta W(\xi)) d\xi}{\int_0^{\xi^*} \exp(-\beta W(\xi)) d\xi}$$

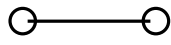




$\rho_w$ (gcm <sup>-3</sup> )	$x_E$	$K_{eq}$
0.05	0.76	3.2
0.1	0.73	2.7
0.3	0.70	2.3
0.65	0.67	2.1
1.0	0.63	1.7
1.0 (298 K)	0.55	1.2

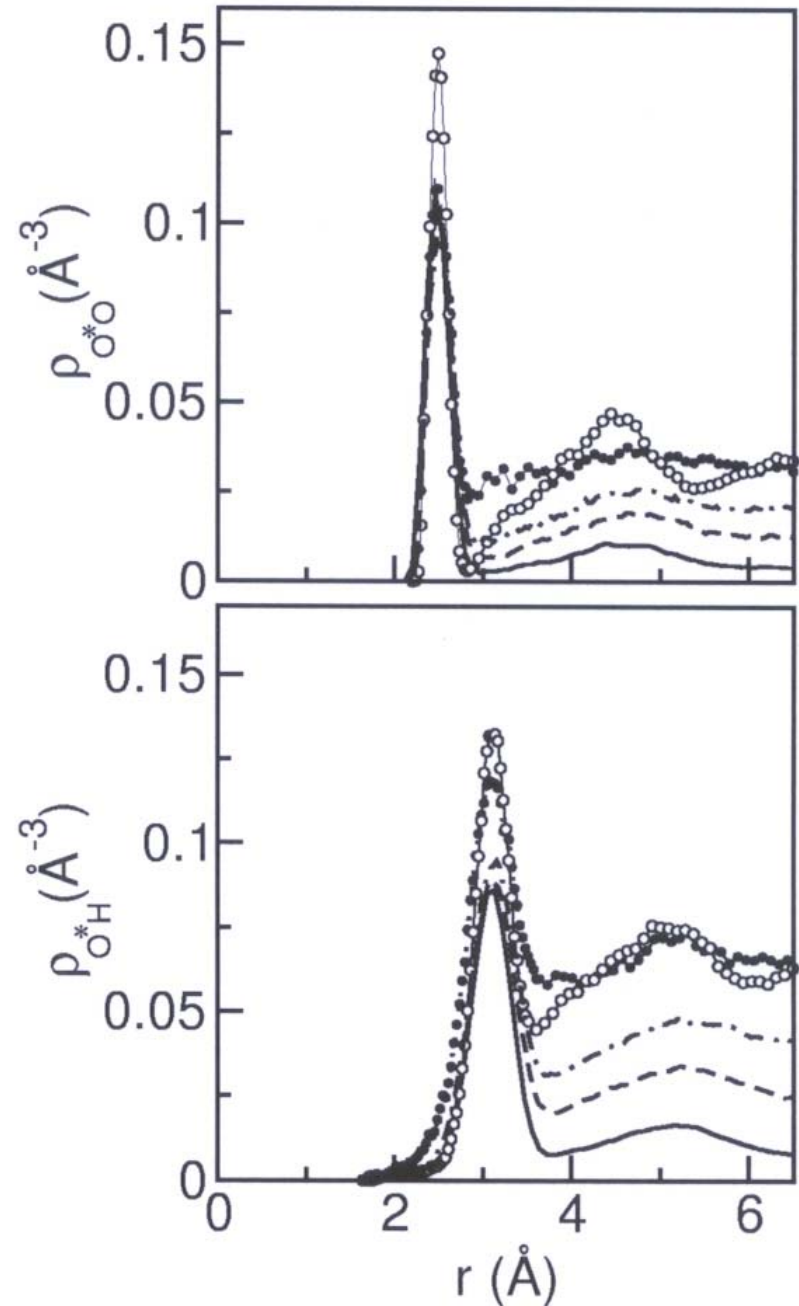
## Densitat local de l'aigua pivot

$$\rho_{O^*\alpha}(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \left\langle \sum_i \delta(|r_{O^*} - r_i^\alpha| - r) \right\rangle$$

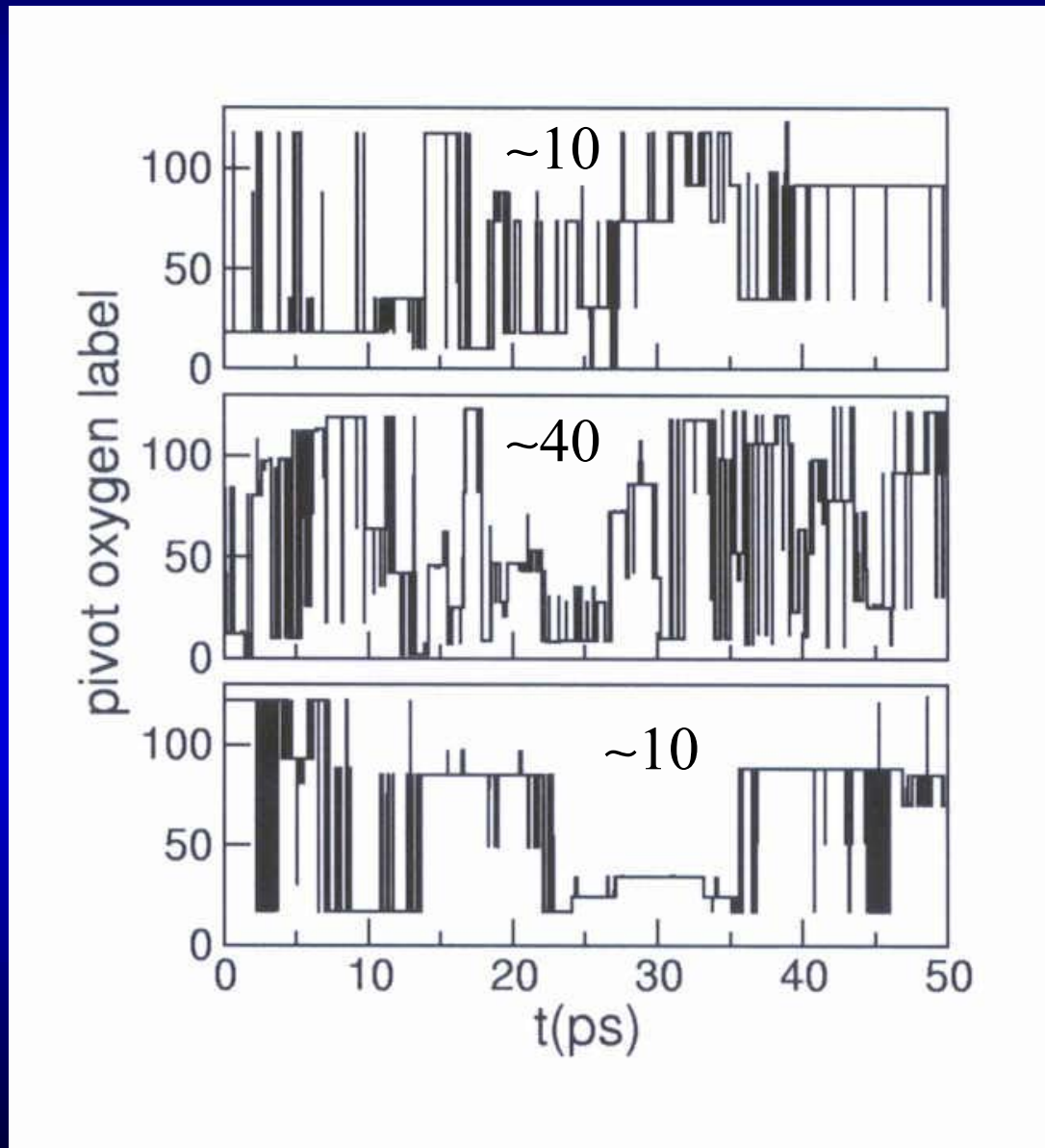
$\alpha = \text{O, H}$

No hi ha cap evidència d'una molècula **pivot acceptadora de pont d'hidrogen: O—H.....O\***

T = 298 K, $\rho = 1 \text{ gcm}^{-3}$	
T = 673 K, $\rho = 1 \text{ gcm}^{-3}$	
T = 673 K, $\rho = 0.65 \text{ gcm}^{-3}$	
T = 673 K, $\rho = 0.3 \text{ gcm}^{-3}$	
T = 673 K, $\rho = 0.05 \text{ gcm}^{-3}$	



## Històries de transferència del protó



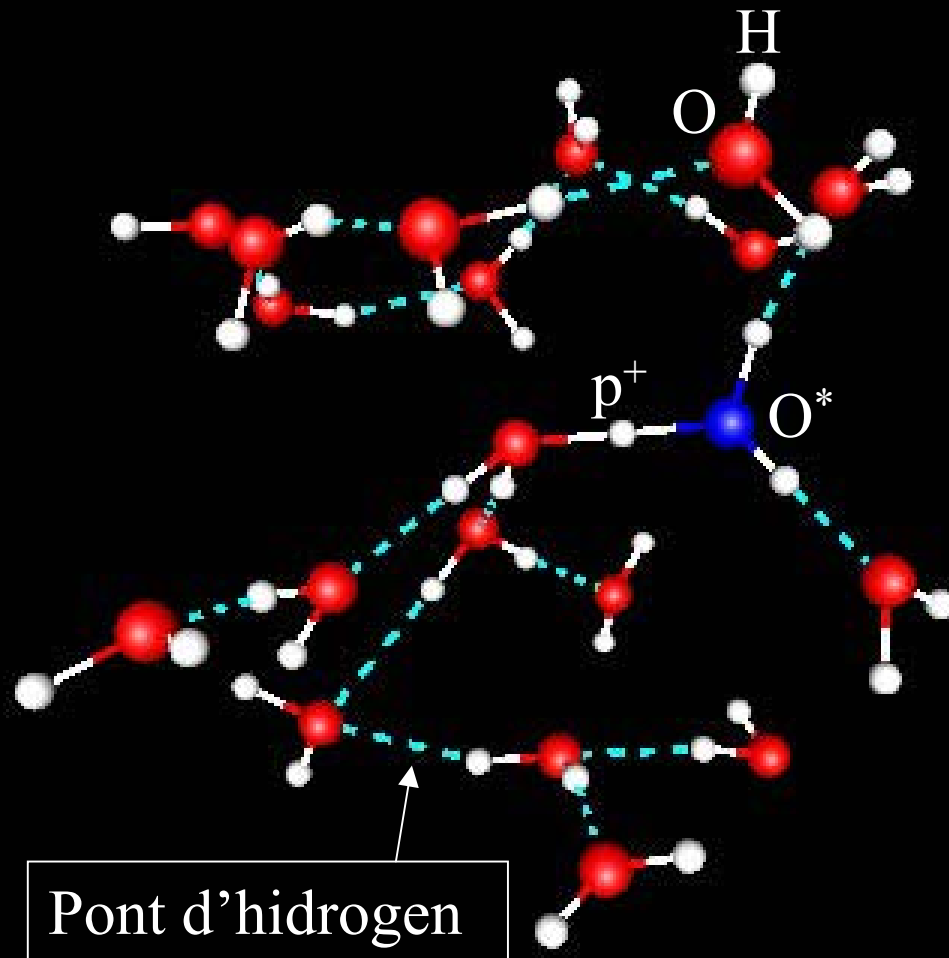
←  $T = 673$  K,  
 $\rho = 0.05$  gcm $^{-3}$

←  $T = 673$  K,  
 $\rho = 1$  gcm $^{-3}$

←  $T = 298$  K,  
 $\rho = 1$  gcm $^{-3}$



## Aigua en condicions ambientals (298 K, 1 g/cm<sup>3</sup>)



Transferència  
del protó:

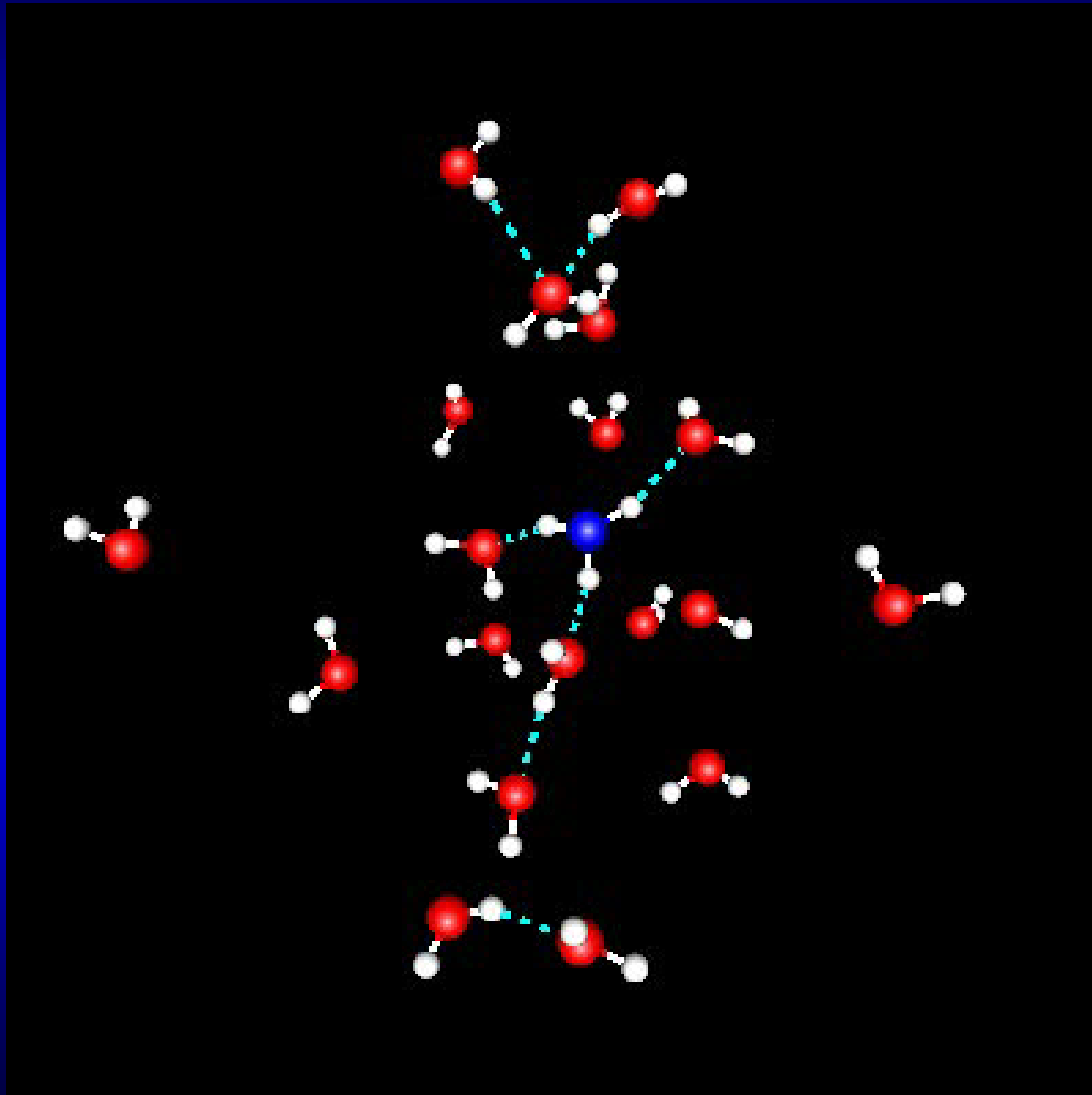
**Mecanisme de  
“Moisés”:**

Trencament d'un  
pont d'hidrogen a  
la segona capa de  
solvatació

[Agmon, N.  
Chem. Phys. Lett.  
244, 456 (1995)]

(Actualment hi ha  
certa controvèrsia)

## Aigua supercrítica (673 K, 0.05 g cm<sup>-3</sup>)



**Transferència del  
protó:**

**No hi ha evidència  
del mecanisme de  
“Moisés”:**

**La segona capa de  
solvatació gairebé  
no existeix. És un  
fenomen restringit  
a la primera capa  
de coordinació**

## Ritmes de transferència del protó

$$C(t) = \frac{\langle h_i(t) \cdot \delta h_i(0) \rangle}{\langle (\delta h_i)^2 \rangle}, \text{ on } \delta h_i(t) = h_i(t) - \langle h_i \rangle$$

La **funció característica**  $h_i(t)$  es defineix com:

$$h_i(t) = \begin{cases} 1, & \text{si el pivot existeix a temps } t \\ 0, & \text{en altre cas} \end{cases}$$

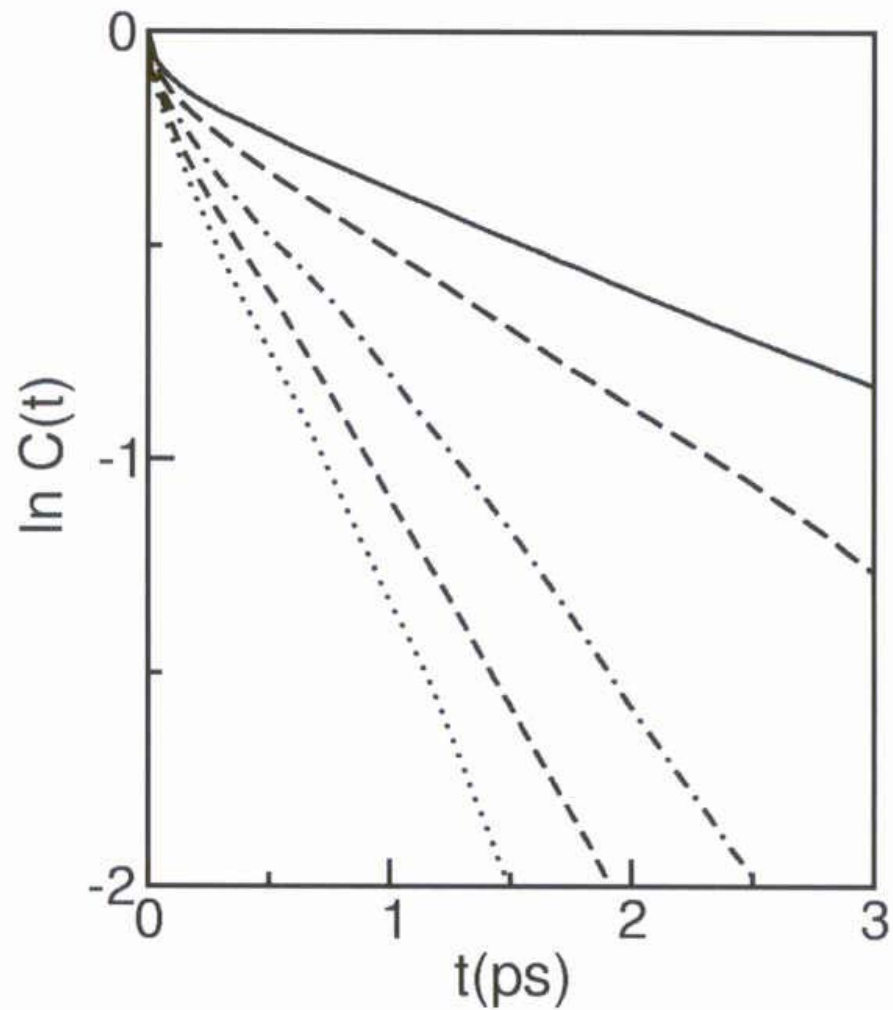
El comportament a temps llarg de  $C(t)$  (hipòtesi de regressió d'Onsager) dóna el **ritme de transferència del protó**  $\tau_{tr}^{-1}$ :

$$C(t) \propto \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_{tr}} \right\}$$

## Ritmes de transferència del protó (a 673 K)

$\rho = 0.05 \text{ gcm}^{-3}$  ———  
 $\rho = 0.1 \text{ gcm}^{-3}$  - - - -  
 $\rho = 0.3 \text{ gcm}^{-3}$  - · - · -  
 $\rho = 0.65 \text{ gcm}^{-3}$  - - - -  
 $\rho = 1 \text{ gcm}^{-3}$  ······

$\rho_w \text{ (gcm}^{-3}\text{)}$	$\tau_{tr}^{-1} \text{ (ps)}$
<b>0.05</b>	<b>2.4</b>
<b>0.1</b>	<b>3.6</b>
<b>0.3</b>	<b>6.8</b>
<b>0.65</b>	<b>9.7</b>
<b>1.0</b>	<b>11.7</b>
<b>1.0 (298 K)</b>	<b>3.0</b>



## Transport del protó en excés

### Resultats experimentals

A 298 K, els protons aïllats es difonen unes 4 vegades més ràpid que l'aigua: **mecanisme de Grotthuss**

Quan la temperatura augmenta, les dues mobilitats es fan properes i, en **ambients supercrítics a baixa densitat**, resulta que l'aigua es difon prop d'un ordre de magnitud més de pressa que els protons

### Difusió de la coordenada del protó

$$D_{\text{H}^+} = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \left| r_p(t) - r_p(0) \right|^2 \right\rangle, \text{ amb } r_p = \sum_{i=1}^L c_i^2 r_{pvt}^i$$

## Difusió a 673 K

$\rho_w$ (gcm <sup>-3</sup> )	$D_{H^+}$ (Å <sup>2</sup> ps <sup>-1</sup> )	$D_w$	$D_{H^+}^*$
0.05	6.2 ± 0.4	54.1	7.5
0.1	5.5 ± 0.8	24.8	5.3
0.3	3.0 ± 0.8	9.2	2.6
0.65	2.7 ± 0.7	5.0	1.9
1.0	2.6 ± 0.5	2.4	—
1.0 (298 K)	0.45 ± 0.11	0.32	—

$D_{H^+}^*$  és la difusió d'un model simplificat amb un únic estat EVB: la mobilitat d'un protó en ambients supercrítics és bàsicament deguda a la **difusió hidrodinàmica**

## Espectroscòpia del protó

### Espectre d'absorció infraroig

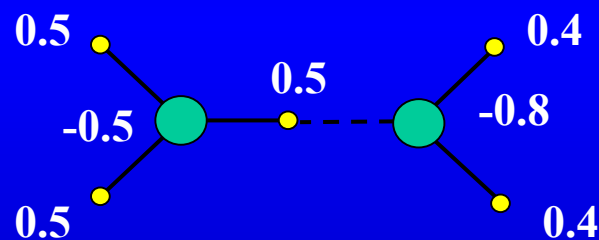
$$I(\omega) \propto \int_0^{\infty} \exp(-i\omega t) \langle \dot{\boldsymbol{\mu}}(t) \cdot \dot{\boldsymbol{\mu}}(0) \rangle dt$$

En l'esquema EVB:

$$\dot{\boldsymbol{\mu}}(t) = \sum_i q_i(t) \dot{\mathbf{R}}_i(t) + \sum_i \dot{q}_i(t) \mathbf{R}_i(t)$$

on

$$q_i(t) = \sum_j c_j^2 q_i^j \rightarrow$$



i  $q_j^i$  és la càrrega del lloc  $i$ -èssim que participa en el  $j$ -èssim estat EVB. Els coeficients  $\dot{q}_i(t)$  es poden obtenir de:

$$\dot{c}_i = \sum_{j \neq 0} \frac{1}{\mathcal{E}_j - \mathcal{E}_0} \left( \sum_k \nabla_{\mathbf{R}_k} h_{j0} \cdot \mathbf{R}_k \right) \langle \phi_i | \psi_j \rangle$$

**Càlcul de  $\dot{q}_i(t)$ :**

$$\dot{q}_i = \sum_{k=1}^{N_{estats}} 2c_k \dot{c}_k q_i^k$$

**De:**

$$|\dot{\psi}_0\rangle = \sum_i \dot{c}_i |\phi_i\rangle \Rightarrow \dot{c}_i = \langle \phi_i | \dot{\psi}_0 \rangle$$

**fent ús de :**

$$\langle \psi_n | \times \frac{d}{dt} (\hat{H} |\psi_0\rangle = \epsilon_0 |\psi_0\rangle) \Rightarrow \langle \psi_n | \dot{\hat{H}} |\psi_0\rangle = (\epsilon_0 - \epsilon_n) \langle \psi_n | \dot{\psi}_0 \rangle$$

**introduint  $|\psi_n\rangle$ , sumant-ho tot i multiplicant per  $\langle \phi_j |$  tenim:**

$$\langle \phi_i | \dot{\psi}_0 \rangle = \sum_n \frac{\langle \psi_n | \dot{\hat{H}} |\psi_0\rangle \langle \phi_j | \psi_n \rangle}{\epsilon_0 - \epsilon_n}$$

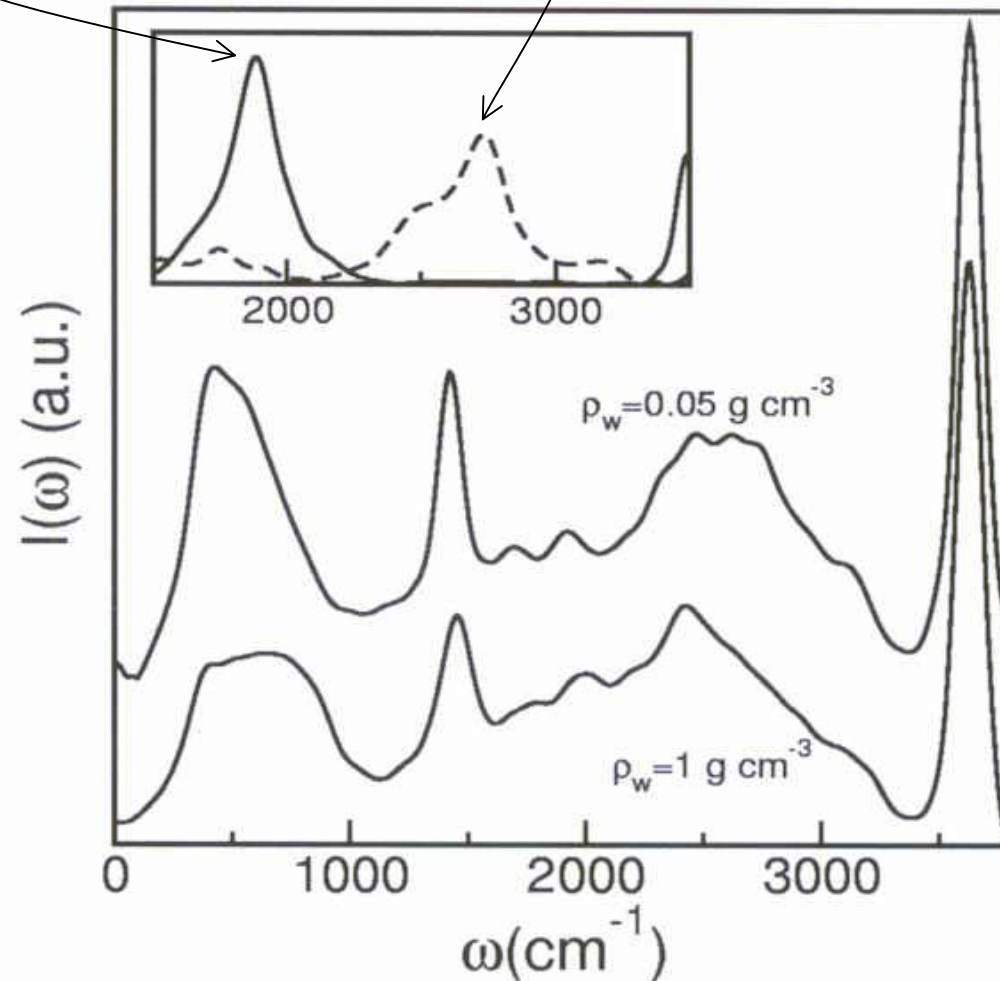


## Espectre infraroig d'absorció a 673 K

Catió d'Eigen (fase gas)

Dímer de Zundel (fase gas)

Dues bandes prominents associades amb el protó en excés: a 2000 i a 2500  $\text{cm}^{-1}$ . La darrera pateix un desplaçament al blau a baixes densitats: **efecte de grumoll** (“clustering”)



## Conclusions

- El mètode EVB és apropiat per l'estudi de la transferència de protons en medis aquosos

- S'observa evidència de l'efecte “**grumoll**”:

(a) L'estructura dominant en estats a alta temperatura i baixa densitat és l'anomenat **complex d'Eigen**, mentre que les estructures d'Eigen i Zundel són igualment presents en condicions ambientals

(b) El **ritme de transferència del protó** en estats supercrítics a baixa densitat és menor que en els d'alta densitat

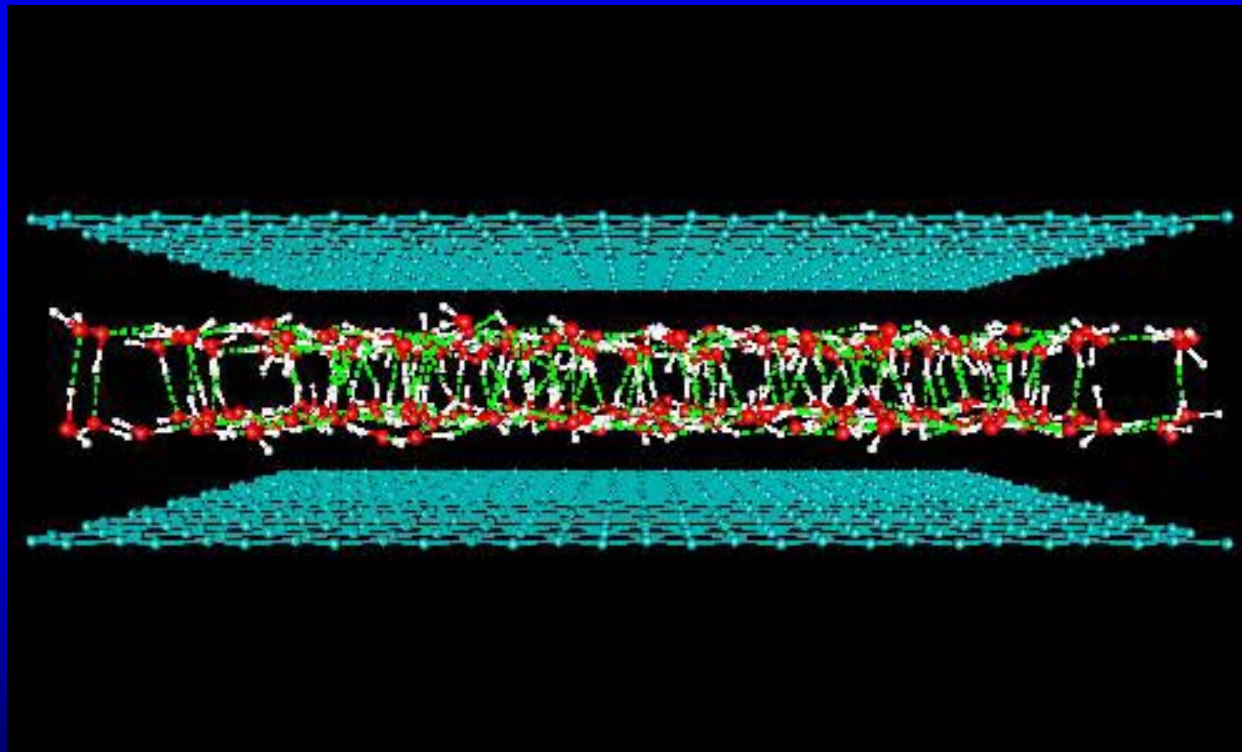
(c) D'acord amb les evidències experimentals, **la difusió es redueix** quan anem a ambients propers al vapor: el mecanisme de Grotthuss es redueix a favor de la difusió hidrodinàmica

- Els espectres d'absorció indiquen un **desplaçament al blau** per densitats decreixents, que podem associar a les característiques de la transferència del protó

## Perspectives

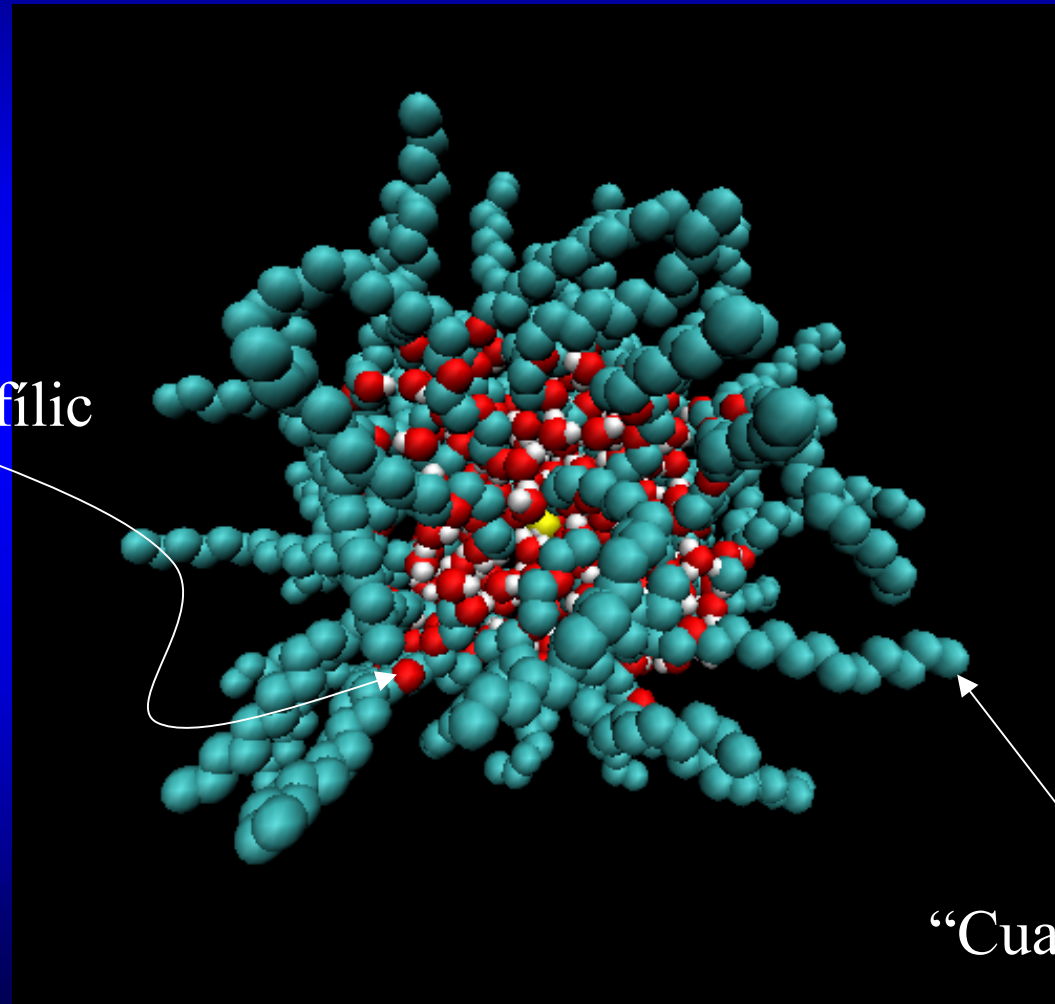
- **Mecanisme de la transferència del protó:** és realment el de “Moisés” en condicions ambientals? Què passa en entorns supercrítics (a baixa densitat)?
- Millora del **model de potencial:** el model actual està ajustat a un valor del moment dipolar de l'aigua de 2.5 D, mentre que en fase gas  $\mu = 1.85$  D
- Introducció **d'efectes quàntics** en el tractament del  $p^+$ : ens pot permetre corregir la sub-estimació del coeficient de difusió i els ritmes de transferència

- **Transferència del protó en aigua en interfases**
  - a) **En geometries quasi-2D: aigua en l'interior de parets de grafit**



**b)  $p^+$  dins d'una micel·la inversa: connexió amb problemes biològics**

“Cap” hidrofílic



“Cua” hidrofòbica