

УДК 539.193:544.431.133

**СТРУКТУРА КЛАСТЕРОВ ВОДЫ  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  И АММИАКА  $(\text{NH}_3)_{13}^-$   
С ИЗБЫТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОНОМ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ****И.И. Захаров***Восточноевропейский национальный университет им. В. Даля, Технологический институт, Северодонецк, Украина*

E-mail: zvonu@rambler.ru

*Статья поступила 9 января 2013 г.*

Методом В3LYP в рамках теории функционала плотности DFT и методом *ab initio* в рамках теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка MP2 с расширенным базисом 6-311++G(3df,3pd) рассчитано адиабатическое связанное состояние избыточного электрона в кластерах воды  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  и аммиака  $(\text{NH}_3)_{13}^-$ . Адиабатическое сродство к электрону кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  и  $(\text{NH}_3)_{13}^-$  составляет 0,03—0,18 и 0,18 эВ соответственно. Рассчитанные значения вертикальной энергии связи избыточного электрона в анионных кластерах ( $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  0,37±0,66 и  $(\text{NH}_3)_{13}^-$  0,26 эВ) хорошо соответствуют экспериментальным значениям 0,50 и 0,22 эВ, полученным из фотоэлектронных спектров. Рассмотрена кавитационная модель сольватированных электронов в воде и аммиаке.

**Ключевые слова:** квантово-химические DFT и MP2 расчеты, молекулярные кластеры воды и аммиака, модель сольватированного электрона.

**ВВЕДЕНИЕ**

Два столетия назад сольватированные электроны впервые наблюдали в жидком аммиаке [ 1 ] (в 1808 г. Г. Деви наблюдал явление окрашивания в голубой и бронзовый цвет растворов калия в аммиаке). В настоящее время явления, происходящие при введении избыточных электронов в различные среды, продолжают оставаться предметом постоянного внимания исследователей (см. [ 2—4 ]). Первую количественную теорию состояния электрона, сольватированного в аммиаке, предложил Огг [ 5 ]. На основе наблюдаемого увеличения мольного объема аммиака при растворении в нем щелочных металлов Огг предположил, что вокруг электрона в аммиаке образуется "полость" (the cavity). Идея об образовании полости в дальнейшем сформировала кавитационную модель (the cavity model) сольватированных электронов в полярных жидкостях (развитие представлений о моделях и физической химии сольватированных электронов рассмотрено в работе [ 2 ]).

С тех пор идея создания кавитационной модели для избыточного электрона  $e_{\text{solv}}^-$  в полярных средах аммиака [ 3 ] и воды [ 4 ] является постоянным стимулом новых физико-химических исследований.

Трудности создания такой модели начинаются с того, что ни молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , ни молекула  $\text{NH}_3$  не могут присоединить избыточный электрон с выигрышем энергии. Тем не менее молекулярные кластеры воды и аммиака могут "связывать" избыточный электрон. Недавние экспериментальные исследования фотоэлектронных спектров анион-аммиачных кластеров  $(\text{NH}_3)_n^-$ , где  $n = 13, 20, 30, 40, 50$  и более [ 6, 7 ], показывают, что объемные кластеры (the cage-cluster) моле-

кул аммиака действительно могут образовывать энергетически связанные состояния с избыточным электроном. Это же свойственно и объемным кластерам воды  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ , где  $n = 6, 7, 10$  и более [ 8 ]. Эти результаты подтверждают идею [ 9 ], что к модели сольватированного электрона можно подойти, рассматривая квантово-химические и экспериментальные свойства избыточного электрона в изолированных объемных "cage"-структурах анионов воды  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  и аммиака  $(\text{NH}_3)_n^-$  в газовой фазе как эмбрионы гидратированных или сольватированных электронов ("as embryonic hydrated electrons" [ 8 ]). Однако здесь трудности создания модели усложняются тем, что до сих пор не удалось охарактеризовать молекулярные структуры анионов воды  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  с  $n \geq 6$  и аммиака  $(\text{NH}_3)_n^-$  с  $n \geq 13$ , для которых квантово-химический расчет давал бы адиабатическое связанное состояние избыточного электрона [ 2—4, 10 ].

В данной работе проведены детальные квантово-химические расчеты энергетических состояний избыточного электрона в объемных кластерах  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  и  $(\text{NH}_3)_{13}^-$ ; впервые удалось смоделировать адиабатическое связанное состояние избыточного электрона. Квантово-химические расчеты проводили методом молекулярных орбиталей (МО) в рамках теории функционала плотности DFT/B3LYP [ 11, 12 ] и теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка (HF/MP2) [ 13 ]. Заряды атомов  $q_e$  и атомные спиновые заселенности  $q_s$  рассчитывали на основе анализа электронной плотности по Малликену. Значения величин  $q_e$  и  $q_s$  использовали для характеристики локальных свойств избыточного электрона. Все расчеты проводили в рамках комплекса программ Gaussian 03 [ 14 ].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

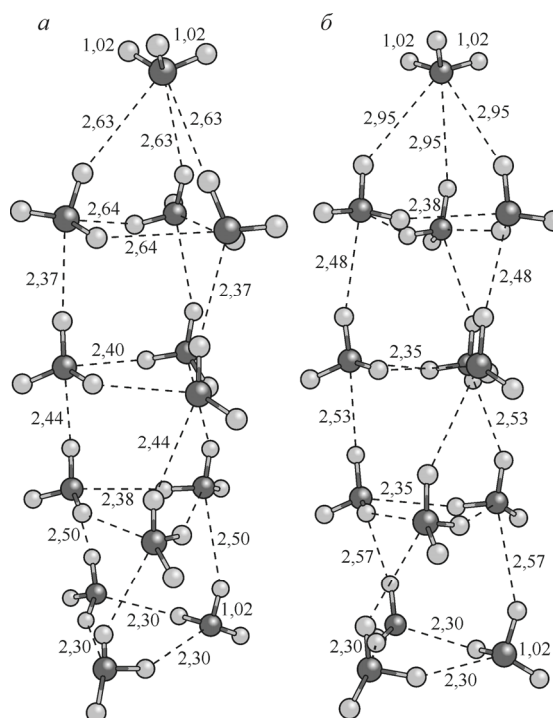
Интенсивные исследования скорости электронных реакций в воде и аммиаке показывают, что реакционная способность электронов в аммиаке на несколько порядков меньше, чем в воде [ 15 ]. Это может быть связано с различными размерами анионных кластеров воды и аммиака. Так, для воды наблюдаются (см. рис. 1 в [ 8 ]) небольшие объемные кластеры, такие как  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ , в то время как аммиак формирует анионы, начиная только с больших размеров  $(\text{NH}_3)_n^-$ , где  $n = 13$  (см. рис. 1 в [ 6 ]). Как отмечено в работе [ 10 ], квантово-химические расчеты энергетических состояний избыточного электрона в кластерах  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  и  $(\text{NH}_3)_n^-$  нуждаются в достаточно широком базисе, чтобы правильно воспроизвести диполь-связанное состояние электрона с очень низкой энергией связи. Для количественной оценки энергии связывания избыточного электрона нами проведены расчеты электронной и геометрической структуры кластеров с использованием расширенного triple- $\zeta$  валентно-расщепленного базиса 6-311++G(3df, 3pd), включающего две диффузные и четыре поляризационные функции (три  $d$ -функции и одна  $f$ -функция) для атомов азота и кислорода, а также две диффузные и четыре поляризационные функции (три  $p$ -функции и одна  $d$ -функция) для атомов водорода.

#### РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ АММИАКА $(\text{NH}_3)_{13}$ И $(\text{NH}_3)_{13}^-$

Для обоснования квантово-химической модели избыточного электрона в анионных кластерах аммиака  $(\text{NH}_3)_n^-$  прежде всего примем во внимание общепризнанные представления [ 10, 16 ] о том, что экспериментально наблюдаемые устойчивые состояния анионных кластеров  $(\text{NH}_3)_n^-$  в газовой фазе [ 6, 7 ] реализуются благодаря высокому электрон-дипольному взаимодействию (диполь-связанное состояние избыточного электрона). В связи с этим стоит задача "смоделировать изомеры кластеров аммиака с существенно большими дипольными моментами" [ 10 ].

Модель кластера аммиака  $(\text{NH}_3)_{13}$  с наибольшим дипольным моментом из всех его изомеров представлена на рис. 1, б ( $\mu = 10,5$  Д). Высокий дипольный момент в таком изомере обусловлен тем, что водородные связи Н---N между циклическими тримерами  $3\text{NH}_3$  направлены

Рис. 1. V3LYP/6-311++G(3df,3pd) оптимизированные структуры (симметрия  $C_3$ ) молекулярных кластеров аммиака  $(\text{NH}_3)_{13}^-$  и  $(\text{NH}_3)_{13}$ : для отрицательно заряженного состояния  $q = -1$ , в котором избыточный электрон локализован на атомах водорода в "верхнем" тетрамере  $(\text{NH}_3)_4$  (а); для электронейтрального состояния,  $q = 0$  (б). Длины водородных связей Н--Н указаны в ангстремах



только в одну сторону. Этот изомер очень удобно рассматривать как нанотрубку  $4 \cdot 3\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ , составляющим элементом которой является циклический тример  $3\text{NH}_3$ . Геометрия рассчитанного изомера  $(\text{NH}_3)_{13}$  соответствует симметрии  $C_3$ . Результаты V3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчета молекулярных кластеров  $(\text{NH}_3)_{13}^-$  и  $(\text{NH}_3)_{13}$  представлены в табл. 1.

Для оценки полученных результатов расчета мы в первую очередь пытались выяснить, какими энергетическими параметрами можно охарактеризовать рассчитанное связанное состояние избыточного электрона в кластере аммиака. Так, хорошо известные спектроскопические результаты фотоэлектронных спектров анионных кластеров аммиака  $(\text{NH}_3)_n^-$  [6, 7] можно рационализировать в энергетические характеристики избыточного электрона. Центр пика фотоэлектронного спектра соответствует вертикальной энергии отрыва электрона из анион-кластера (Vertical Detachment Energy — VDE). Эту энергетическую величину можно интерпретировать как вертикальную энергию связи избыточного электрона в кластере. Ее можно получить квантово-химическими расчетами следующим образом [17]: полную энергию оптимизированной струк-

Т а б л и ц а 1

Результаты V3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчета электронной структуры молекулярных кластеров аммиака  $(\text{NH}_3)_{13}^-$  и  $(\text{NH}_3)_{13}$

Молекулярная система, симметрия и свойства	V3LYP/6-311++G(3df,3pd)	
	$(\text{NH}_3)_{13}^-$ $C_3$ (рис. 1, а)	$(\text{NH}_3)_{13}$ $C_3$ (рис. 1, б)
Полная энергия $E_{\text{tot}}$ , ат.ед. <sup>а</sup>	-735,71000	-735,70322
Дипольный момент $\mu$ , Д	—	10,5 (13,6) <sup>б</sup>
Избыточный электрон:		
ВЭС, эВ	0,26 [0,22] <sup>в</sup>	—
АЭС, эВ	0,18	—
Зарядовая плотность $q_e$	$q_e(\text{NH}_3)_4 = -0,90$ <sup>г</sup>	$q_e(\text{NH}_3)_4 = -0,03$ <sup>г</sup>
Спиновая плотность $q_s$	$q_s(\text{NH}_3)_4 = +0,90$ <sup>г</sup>	—

<sup>а</sup> Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат.ед. = 27,21 эВ.

<sup>б</sup> В круглых скобках приведено значение  $\mu$  для оптимизированной геометрии аниона.

<sup>в</sup> В квадратных скобках приведены экспериментальные значения ВЭС [6].

<sup>г</sup> Зарядовая и спиновая плотность приведена для "верхнего" тетрамера  $(\text{NH}_3)_4$  в структуре  $(\text{NH}_3)_{13}$  (см. рис. 1).

туры анионного кластера сравнить с энергией нейтрального кластера той же геометрии; эта разница энергий и будет характеризовать вертикальную энергию связи (ВЭС) избыточного электрона в кластере. Сравнивая же полную энергию *оптимизированной* структуры анионного кластера с энергией *оптимизированной* структуры нейтрального кластера, мы оцениваем *адиабатическую* энергию связи (АЭС) избыточного электрона.

Результаты V3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчета ВЭС избыточного электрона в кластере  $(\text{NH}_3)_{13}^-$  представлены в табл. 1. Разница энергий оптимизированной структуры анионного кластера ( $E_{\text{opt}} = -735,71000$  ат. ед.) и нейтрального кластера  $(\text{NH}_3)_{13}$  той же геометрии ( $E_{\text{sp}} = -735,70027$  ат. ед.) составила 0,26 эВ. Эту величину можно сравнить с экспериментальными результатами для вертикальной энергии отрыва электрона, полученной из фотоэлектронных спектров анионных кластеров аммиака  $(\text{NH}_3)_n^-$  [ 6 ]. Для кластеров с  $n \geq 13$  в работе [ 6 ] предложена формула для ВЭС:

$$\text{ВЭС}(n) = 1,5 - 3,0 \cdot n^{-1/3} \text{ (эВ)}.$$

Для  $n = 13$  получаем значение  $\text{ВЭС}(13) = 0,22$  эВ, которое хорошо соответствует результатам нашего расчета:  $\text{ВЭС} = 0,26$  эВ. Оценивая АЭС избыточного электрона в кластере  $(\text{NH}_3)_{13}^-$  в рамках метода V3LYP/6-311++G(3df,3pd), мы приходим к значению 0,18 эВ (см. табл. 1).

Таким образом, оцененное нами значение  $0,18 \div 0,26$  эВ для энергии связывания избыточного электрона в кластере  $(\text{NH}_3)_{13}^-$  дает фундаментальное обоснование для структуры сольватированного электрона в аммиаке  $e_{\text{solv}}^-$ . В соответствии с предыдущими представлениями [ 18, 19 ] из расчетов следует, что  $e_{\text{solv}}^-$  — это электрон, захваченный в полости, которая образована поляризованными молекулами  $\text{NH}_3$ . Как видно на рис. 1, а, сольватная полость в ассоциате  $(13\text{NH}_3)^-$  сформирована "верхним" тетрамером  $4\text{NH}_3$  в форме искаженного тетраэдра с симметрией  $C_3$ . Расчеты электронной  $q_e$  и спиновой плотности  $q_s$  подтверждают, что избыточный электрон полностью локализован на "верхнем" тетрамере  $4\text{NH}_3$  ассоциата  $(13\text{NH}_3)^-$  (см. рис. 1, а). Это соответствует анализу молекулярных структур  $(\text{NH}_3)_n$  в работе [ 10 ], где делается вывод, что наиболее подходящей структурой (с наибольшим дипольным моментом) для локализации избыточного электрона является тетрамер  $4\text{NH}_3$  с симметрией  $C_3$  или  $C_{3v}$  (см. рис. 4 в [ 10 ]).

#### РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ И $(\text{H}_2\text{O})_6$

Для рассмотрения квантово-химической модели избыточного электрона в анионном кластере воды  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  мы исходили из представлений о наиболее устойчивых структурах анионных кластеров тетрамера  $(\text{H}_2\text{O})_4^-$  [ 17 ] и димера  $(\text{H}_2\text{O})_2^-$  [ 20 ]. На рис. 2 представлена рассчитанная геометрия  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  как ассоциативная структура аниона тетрамера  $(\text{H}_2\text{O})_4^-$  и димера  $(\text{H}_2\text{O})_2^-$ : основанием анионного кластера  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  служит циклический, плоский тетрамер  $(\text{H}_2\text{O})_4$ , у которого все некоординированные атомы водорода направлены в одну сторону, а сверху к тетрамеру ассоциирован димер  $(\text{H}_2\text{O})_2^-$ . Как показано в [ 17 ], именно такая структура тетрамера  $(\text{H}_2\text{O})_4$  наиболее склонна к локализации избыточного электрона (см. рис. 2, С в [ 17 ]). Ассоциированный димер  $(\text{H}_2\text{O})_2^-$  в структуре кластера воды  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  (см. рис. 2) характеризуется как *цис*-изомер (см. рис. 1 в [ 20 ]), в котором тоже все некоординированные атомы

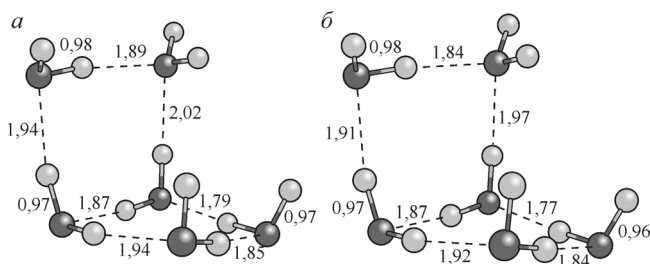


Рис. 2. Результаты V3LYP/6-311++G(3df,3pd) (а) и MP2/6-311++G(3df,3pd) (б) расчета оптимизированной структуры (симметрия  $C_1$ ) анионного кластера воды  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ . Длины водородных связей Н--О указаны в ангстремах

водорода направлены в одну сторону. Как было показано выше, для кластеров аммиака именно такой структурный мотив обеспечивает высокое электрон-дипольное взаимодействие и связанное состояние избыточного электрона.

Здесь уместно заметить, что в работе [20] квантово-химическим расчетом *ab initio* CCSD(T) по теории связанных кластеров (Coupled Cluster) впервые правильно воспроизведен фотоэлектронный спектр для аниона димера воды  $(\text{H}_2\text{O})_2^-$  [8, 16]: рассчитанное значение вертикальной энергии связи избыточного электрона ВЭС  $\approx 40$  мэВ (см. рис. 1 в [20]) хорошо согласуется с экспериментальным значением ВЭС =  $45 \pm 5$  мэВ (см. рис. 6 в [16]).

Геометрия и электронная структура аниона воды  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  нами рассчитаны в рамках теории функционала плотности DFT/B3LYP и теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка HF/MP2. Результаты расчета представлены на рис. 2 и в табл. 2. Разница энергий в методе B3LYP оптимизированной структуры анионного кластера  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  ( $E_{\text{opt}} = -458,85869$  ат. ед.) и энергии нейтрального кластера  $(\text{H}_2\text{O})_6$  той же геометрии ( $E_{\text{sp}} = -458,83428$  ат. ед.) составила ВЭС = 0,66 эВ. В то же время в методе MP2 эта разница энергий ( $E_{\text{opt}} = -458,01217$  ат. ед.) и ( $E_{\text{sp}} = -457,99863$  ат. ед.) составила ВЭС = 0,37 эВ. Эти величины можно сравнить с экспериментальными результатами для вертикальной энергии отрыва электрона ВЭС = 0,50 эВ, полученной из фотоэлектронных спектров анионного кластера  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  (см. рис. 1 в [8]). Оценивая АЭС избыточного электрона в кластере  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  в рамках метода B3LYP, мы приходим к значению 0,18 эВ, в рамках метода MP2 — к значению 0,03 эВ (см. табл. 2).

Таким образом, теоретически полученное значение  $0,37 \div 0,66$  эВ для вертикальной энергии связывания избыточного электрона в кластере  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  хорошо соответствует экспериментальному результату для энергии отрыва электрона ВЭС = 0,50 эВ из фотоэлектронных спектров [8].

Анализируя литературные данные по расчетам ВЭС избыточного электрона в анионных кластерах аммиака [10] и воды [17, 21], следует отметить очень важный момент, который декларируется во всех экспериментальных исследованиях и анионных кластеров [7, 8, 16], и соль-

Т а б л и ц а 2

Результаты B3LYP и MP2 расчета электронной структуры молекулярных кластеров воды  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  и  $(\text{H}_2\text{O})_6$

Параметр	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)		MP2/6-311++G(3df,3pd)	
	$(\text{H}_2\text{O})_6^-$ $C_1$ (рис. 2, а)	$(\text{H}_2\text{O})_6$ $C_1$ (рис. 3, а)	$(\text{H}_2\text{O})_6^-$ $C_1$ (рис. 2, б)	$(\text{H}_2\text{O})_6$ $C_1$ (рис. 3, б)
Полная энергия $E_{\text{tot}}$ , ат. ед. <sup>а</sup>	-458,85869	-458,85198	-458,01217	-458,01120
Дипольный момент $\mu$ , Д	—	2,0 (9,2) <sup>б</sup>	—	6,4 (9,7) <sup>б</sup>
Избыточный электрон:				
ВЭС, эВ	0,66 [0,50] <sup>в</sup>	—	0,37 [0,50] <sup>в</sup>	—
АЭС, эВ	0,18	—	0,03	—
Зарядовая плотность $q_e$	$q_e(\text{H}_2\text{O})_2 = -0,94$ <sup>г</sup>	$q_e(\text{H}_2\text{O})_2 = 0,0$ <sup>г</sup>	$q_e(\text{H}_2\text{O})_2 = -1,1$ <sup>г</sup>	$q_e(\text{H}_2\text{O})_2 = -0,1$ <sup>г</sup>
Спиновая плотность $q_s$	$q_s(\text{H}_2\text{O})_2 = +0,90$		$q_s(\text{H}_2\text{O})_2 = +1,0$	

<sup>а</sup> Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат. ед. = 27,21 эВ.

<sup>б</sup> В круглых скобках приведены значения  $\mu$  для оптимизированной геометрии аниона.

<sup>в</sup> В квадратных скобках приведены экспериментальные значения ВЭС [8].

<sup>г</sup> Зарядовая и спиновая плотность приведена для "верхнего" димера  $(\text{H}_2\text{O})_2$  в структуре гексамера  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  (см. рис. 2).

ватированных электронов [ 18, 19 ]: *адиабатическая энергии связи избыточного электрона должна быть лишь немного меньше вертикальной энергии связи*. Так, например, для сольватированных электронов в воде максимум полосы поглощения  $\lambda_{\text{макс}} = 715$  нм соответствует энергии 1,73 эВ, достаточной для выхода его из сольватной оболочки [ 18 ]. После оптического перехода электрон флуоресцирует и возвращается в основное (адиабатическое) состояние. Поляризованное поле адиабатического состояния с энергией 1,63 эВ и определяет свободную энергию гидратации  $e_{\text{solv}}^-$  ( $\Delta G_{298}^0 = -157,3$  кДж [ 22 ]).

В связи с этими представлениями в расчетах анионных кластеров необходимо смоделировать структуру кластеров воды и аммиака, способных к удерживанию избыточного электрона в равновесных условиях (адиабатическое связывание). Именно такого результата и не достигнуто в предыдущих исследованиях [ 10, 17, 21 ].

Рассмотрим конкретно результаты расчета кластера воды  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  в работе [ 21 ]. В ней на рис. 2 приведена рассчитанная структура *б,4(бкл)* с вертикальной энергией связи избыточного электрона 0,566 эВ (см. табл. 2 в [ 21 ]). Мы также рассчитывали такую структуру  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ . Она характеризуется *меньшей энергетической устойчивостью* по сравнению со структурой, рассмотренной в нашей работе (см. рис. 2). Отметим также, что при расчете энергии оптимизированной структуры электронейтрального кластера воды  $(\text{H}_2\text{O})_6$  при стартовой геометрии для анионного кластера воды  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  типа *б,4(бкл)* мы получаем значение энергии кластера, которое указывает на *отсутствие адиабатической энергии связи* избыточного электрона (энергию нужно затратить, чтобы из нейтрального кластера получить устойчивое состояние анионного кластера воды  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  типа *б,4(бкл)*). Ясно, что такие анионные кластеры воды не могут рассматриваться как эмбрионы гидратированных электронов. Все это заставило нас искать более устойчивую структуру анионного кластера воды  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ , которая представлена в данной работе на рис. 2. В связи с вышесказанным можно сделать одно методическое обобщение: если мы попытаемся смоделировать анионные кластеры для гидратированного электрона через "подгонку под эксперимент" только рассчитанной ВЭС избыточного электрона при отсутствии его адиабатического связывания в этих кластерах, то мы можем легко прийти к неправильному выводу, как, например, в работе [ 21 ], что экспериментальная "величина  $\sim 1,7$  эВ вообще весьма сомнительна" для энергии гидратации электрона.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом V3LYP в рамках теории функционала плотности DFT и методом *ab initio* в рамках теории возмущений Меллера—Плессе второго порядка MP2 с расширенным базисом 6-311++G(3df,3pd) охарактеризовано адиабатическое связанное состояние избыточного электрона в кластерах воды  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  и аммиака  $(\text{NH}_3)_{13}^-$ . Адиабатическое сродство к электрону кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_6$  и  $(\text{NH}_3)_{13}$  составляет 0,03—0,18 эВ и 0,18 эВ соответственно. Рассчитанные значения ВЭС избыточного электрона в этих кластерах ( $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  0,37±0,66 эВ и  $(\text{NH}_3)_{13}^-$  0,26 эВ) хорошо соответствуют экспериментальным значениям 0,50 эВ и 0,22 эВ, полученным из фотоэлектронных спектров. Из сравнения рассчитанных геометрий для анионного  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  (см. рис. 2) и нейтрального  $(\text{H}_2\text{O})_6$  (рис. 3) кластеров воды можно сделать вывод, что локальная структура избыточного электрона в ассоциатах  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  и  $(\text{NH}_3)_{13}^-$  хорошо соответствует известным представлениям [ 18, 19 ] о том, что гидратированный или сольватированный электрон  $e_{\text{solv}}^-$  — это электрон, захваченный в полости, которая образована поляризованными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NH}_3$ . Нейтральный кластер  $(\text{H}_2\text{O})_6$  характеризуется практически плоской структурой, тогда как анионный кластер  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  формирует объемную "cage"-структуру.

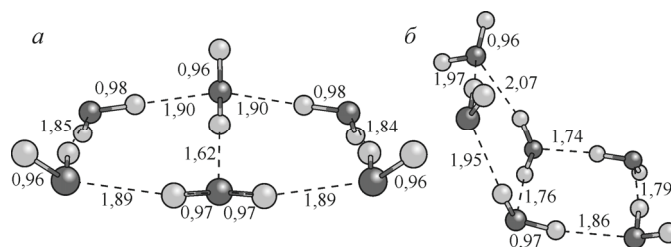


Рис. 3. Результаты B3LYP/6-311++G(3df,3pd) (а) и MP2/6-311++G(3df,3pd) (б) расчета оптимизированной структуры (симметрия  $C_1$ ) электро-нейтрального кластера воды  $(\text{H}_2\text{O})_6$  при стартовой геометрии для анионного кластера воды  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  (см. рис. 2). Длины водородных связей Н--О указаны в ангстремах

Данная работа была выполнена с использованием вычислительных ресурсов объединенного вычислительного кластера НТК "Институт монокристаллов" и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины в составе Украинского национального грида.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zurek E., Edwards P.P., Hoffman R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – **48**. – P. 8198 – 8232.
2. Бродский А.М., Царевский А.В. // *Успехи химии.* – 1987. – **56**, № 10. – С. 1693 – 1716.
3. Shkrob I.A. // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – **110**. – P. 3967 – 3976.
4. Shkrob I.A. // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – **111**. – P. 5223 – 5231.
5. Ogg R.A. // *Phys. Rev.* – 1946. – **69**. – P. 668 – 669.
6. Lee I.-R., Lee W., Zewail A.H. // *Chem. Phys. Chem.* – 2008. – **9**. – P. 83 – 88.
7. Sarkas H.W., Arnold S.T., Eaton J.G. et al. // *J. Chem. Phys.* – 2002. – **116**. – P. 5731 – 5737.
8. Coe J.V., Lee G.H., Eaton J.G. et al. // *J. Chem. Phys.* – 1990. – **92**. – P. 3980 – 3982.
9. Krebs P. // *J. Phys. Chem.* – 1984. – **88**. – P. 3702 – 3709.
10. Sommerfeld T. // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – **112**. – P. 11817 – 11823.
11. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5652.
12. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**. – P. 785 – 797.
13. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – **153**. – P. 503 – 506.
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
15. Schindewolf U., Wunschel P. // *Canad. J. Chem.* – 1977. – **55**. – P. 2159 – 2164.
16. Castleman A.W., Bowen K.H. // *J. Phys. Chem.* – 1996. – **100**. – P. 12911 – 12944.
17. Herbert J.M., Head-Gordon M. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* – 2006. – **103**, N 39. – P. 14282 – 14287.
18. Hart E.J., Anbar M. *The Hydrated Electron.* – N.-Y.: Wiley-Interscience, 1970.
19. Thompson J.C. *Electrons in Liquid Ammonia.* – Oxford: Clarendon Press, 1976.
20. Takayanagi T., Yoshikawa T., Motegi H., Shiga M. // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – **482**, N 4-6. – P. 195 – 200.
21. Новаковская Ю.В. // *Журн. физ. химии.* – 2010. – **84**, № 2. – С. 291 – 306.
22. Lepoutre G., Jotner J. // *J. Phys. Chem.* – 1972. – **76**. – P. 683 – 687.