

УДК 539.193:544.431.133

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ DFT ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ГИДРАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА И ДИЭЛЕКТРОНА**И.И. Захаров**

Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля, Луганск, Украина
Технологический институт, Северодонецк, Украина
E-mail: zvonu@rambler.ru

Статья поступила 9 августа 2013 г.

С доработки — 10 октября 2013 г.

Методом DFT-B3LYP с расширенным базисом 6-311++G(3df,3pd) рассчитано адиабатическое связанное состояние избыточного электрона для кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ в газовой фазе. Для жидкой фазы расчет проведен в модели поляризуемого континуума PCM с учетом влияния растворителя (вода, $\epsilon = 78,38$) в приближении супермолекула—континуум. Значение, рассчитанное методом DFT-B3LYP, вертикальной энергии связи (ВЭС) избыточного электрона в анионном кластере ВЭС— $(\text{H}_2\text{O})_8^- = 0,59$ эВ хорошо соответствует экспериментальному значению 0,44 эВ, полученному из фотоэлектронных спектров в газовой фазе. Рассчитанное значение PCM-B3LYP ВЭС избыточного электрона для кластера $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ в жидкой фазе (ВЭС = 1,70 эВ) хорошо соответствует максимуму полосы поглощения $\lambda_{\text{max}} = 715$ нм (ВЭС = 1,73 эВ) в оптическом спектре гидратированного электрона e_{hydr}^- . Оценивая адиабатическую энергию связывания (АЭС) e_{hydr}^- в кластере $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ (АЭС = 1,63 эВ), получено хорошее соответствие с экспериментальным значением свободной энергии гидратации электрона $\Delta G_{298}^0(e_{\text{hydr}}^-) = 1,61$ эВ. Рассмотрена $(\text{H}_2\text{O})_8^{2-}$ локальная модель гидратированного диэлектрона в приближении супермолекула—континуум. Показано, что гидратированные электрон и диэлектрон имеют одинаковую характеристическую локальную структуру: $-\text{O}-\text{H}\{\uparrow\}\text{H}-\text{O}-$ и $-\text{O}-\text{H}\{\uparrow\downarrow\}\text{H}-\text{O}-$ соответственно.

Ключевые слова: квантово-химические DFT и PCM расчеты, молекулярные кластеры воды $(\text{H}_2\text{O})_8$, $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ и $(\text{H}_2\text{O})_8^{2-}$, модели гидратированного электрона и диэлектрона, приближение супермолекула—континуум.

ВВЕДЕНИЕ

Гидратированный электрон представляет собой электрон, захваченный поляризационным полем водной матрицы [1]. И хотя экспериментальное обнаружение гидратированного электрона датируется 1962 г. [2], еще два столетия назад сольватированные электроны впервые наблюдались в жидком аммиаке [3]. После 1962 г. о гидратированном электроном e_{hydr}^- как о простейшей восстановительной частице накоплено много данных, поскольку e_{hydr}^- возникает в качестве промежуточной частицы во многих химических, электрохимических и фотохимических реакциях (см. обзорные работы [1–3]). Однако, несмотря на такую долгую историю, детальную микроскопическую картину для систем с гидратированным электроном еще только

предстоит воссоздать. Называя e_{hydr}^- простейшей восстановительной частицей [2], в действительности мы имеем дело со сложной квантово-химической системой. Ведь до сих пор многочисленные квантово-химические исследования молекулярных кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ [4, 5] не позволили получить *адиабатическое* связанное состояние избыточного электрона в газовой фазе ни при каких n ! И только недавно такое состояние избыточного электрона удалось достичь в квантово-химических расчетах димера $(\text{H}_2\text{O})_2^-$ [6] и гексамера $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ [7].

В данной работе проведены детальные квантово-химические расчеты энергетических состояний избыточного электрона в объемных кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n^-$, в которых *удалось смоделировать адиабатическое связанное состояние избыточного электрона* как в газовой, так и в жидкой фазе. Квантово-химические расчеты для газовой фазы проводили методом молекулярных орбиталей (МО) по теории функционала плотности DFT/B3LYP [8, 9] с расширенным базисом 6-311++G(3df,3pd). Учет влияния растворителя (вода, $\epsilon = 78,38$) проведен в модели поляризованного континуума (polarizable continuum model — PCM) в рамках комплекса программ Gaussian-03 [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечено нами в работе [7], прецизионные квантово-химические расчеты энергетических состояний избыточного электрона в кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ нуждаются в достаточно широком базисе, чтобы правильно воспроизвести диполь-связанное состояние избыточного электрона. Для количественной оценки энергии связывания избыточного электрона нами проведены расчеты электронной и геометрической структуры кластеров $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ и $(\text{H}_2\text{O})_8$ с использованием расширенного triple- ζ валентно-расщепленного базиса 6-311++G(3df,3pd), включающего 2 диффузные и 4 поляризационные функции (3 d -функции и 1 f -функция) для атомов кислорода, а также 2 диффузные и 4 поляризационные функции (3 p -функции и 1 d -функция) для атомов водорода.

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ И $(\text{H}_2\text{O})_8$ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Для обоснования квантово-химической модели избыточного электрона в анионном кластере $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ мы, как и прежде [7], исходили из представлений о наиболее устойчивой структуре (глобальном энергетическом минимуме) анионного плоско-квадратного циклического тетрамера $(\text{H}_2\text{O})_4^-$ [11]. Комбинируя два таких тетрамера воды в один октамер $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ (рис. 1, *a*), мы пришли к глобальному энергетическому минимуму для структуры анионного кластера $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ в газовой фазе. Отметим особенность этой структуры — все некоординированные атомы водорода циклического тетрамера воды направлены в одну сторону. Как было нами показано ранее [7], именно такой структурный мотив обеспечивает высокое электрон-дипольное взаимодействие и связанное состояние избыточного электрона в водной матрице. Результаты B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчета представлены в табл. 1. Следует отметить, что оптимизированная

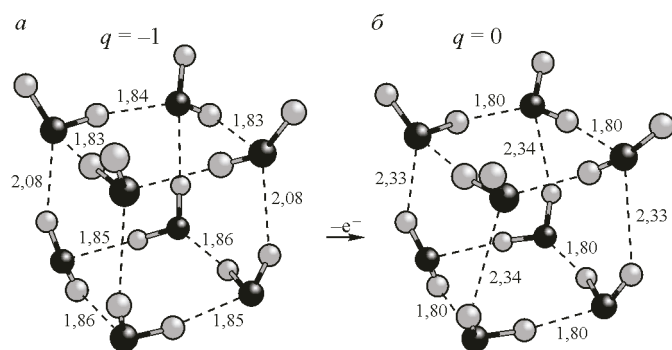


Рис. 1. Результаты B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчета оптимизированных структур (симметрия C_2): для анионного кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ (*a*), для электронейтрального кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_8$ в газовой фазе, при стартовой геометрии для анионного кластера (*б*). Длины водородных связей Н-О указаны в ангстремах

Т а б л и ц а 1

Результаты квантово-химического расчета полной энергии E_{tot} , энергии нулевых колебаний E_0 и абсолютной энтропии S_{298}^0 для молекулярных кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ и $(\text{H}_2\text{O})_8$ в газовой фазе, а также термодинамических величин $\Delta_r G_{298}^0$, $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$ для гидратации электрона в газовой фазе: $(\text{H}_2\text{O})_8 + e^- \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_8^-$

Молекулярная система (электронное состояние)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчет		
	Полная энергия E_{tot} , ат. ед.	Энергия нулевых колебаний E_0 , кДж/моль ^a	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
$(\text{H}_2\text{O})_8$ (¹ A) рис. 1, б + e^- ↓ $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ (² A) рис. 1, а	-611,80493 ^б	524,7 (0)	607,3
----- $\Delta_r G_{298}^0 = -41,3$ кДж (-0,43 эВ)	----- $\Delta_r H_{298}^0 = -49,55$ кДж ^б	----- $\Delta_r S_{298}^0 = -27,7$ Дж/К	----- $\Delta_r S_{298}^0 = -27,7$ Дж/К

^a В круглых скобках приведено число мнимых частот в колебательном спектре молекулярного кластера; отсутствие мнимых частот характеризует молекулярную структуру как стабильную (стационарную).

^б Оптимизированная энергия электронейтрального кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_8$ получена при стартовой геометрии для анионного кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_8^-$.

^в Теплота реакции $\Delta_r H$ рассчитана в приближении: $\Delta_r H = \Delta_r E_{\text{tot}} + \Delta_r E_0$; используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат. ед. = 627,544 ккал; 1 ккал = 4,184 кДж; 1 эВ = 96,5 кДж.

структура электронейтрального кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_8$ получена (см. рис. 1, б) при стартовой геометрии для анионного кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ и характеризуется наибольшим дипольным моментом ($\mu = 10,95$ Д) из всех рассчитанных нами изомеров $(\text{H}_2\text{O})_8$. Это согласуется с "критерием глобального минимума" для анионного кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_8^-$, полученного в работе Жана и Диксона (см. табл. 3 в [15]).

Оценку квантово-химических результатов для энергетических параметров избыточного электрона в кластере $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ можно получить через сравнение с экспериментальными данными для фотоэлектронных спектров анионных кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ в газовой фазе [12]. 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 (ВЭС) избыточного электрона в кластере. Ее обычно получают в квантово-химических расчетах следующим образом [11]: полную энергию оптимизированной структуры анионного кластера сравнивают с энергией нейтрального кластера той же геометрии; эта разница энергий и будет характеризовать ВЭС избыточного электрона в кластере. Разница энергий в методе B3LYP/6-311++G(3df,3pd) оптимизированной структуры анионного кластера $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ (см. табл. 1, $E_{\text{opt}} = -611,82460$ ат. ед.) и энергии нейтрального кластера $(\text{H}_2\text{O})_6$ той же геометрии (в табл. 1 не показано, $E_{\text{sp}} = -611,80306$ ат. ед.) составила ВЭС = 0,59 эВ. Эту величину можно сравнить с экспериментальными результатами для вертикальной энергии отрыва электрона, полученной из фотоэлектронных спектров анионных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ в газовой фазе [13]. Для кластеров с различными n в работе [13] предложена формула для ВЭС:

$$\text{ВЭС}(n) = -5,62 \cdot n^{-1/3} + 3,248 \text{ (эВ)}.$$

Для $n = 8$ получаем значение $ВЭС(8) = 0,44$ эВ, которое хорошо соответствует результатам нашего расчета: $ВЭС = 0,59$ эВ. Сравнивая же полную энергию *оптимизированной* структуры анионного кластера $(H_2O)_8^-$ с энергией *оптимизированной* структуры нейтрального кластера $(H_2O)_8$, мы оцениваем *адиабатическую* энергию связи (АЭС) избыточного электрона, которая составляет $АЭС = 0,43$ эВ (см. табл. 1). Отметим еще раз, что только *адиабатическая* энергия связи избыточного электрона в водной матрице определяет *возможность самопроизвольной стабилизации* гидратированного электрона e_{hydr}^- . Тогда как предыдущие многочисленные квантово-химические исследования молекулярных кластеров воды $(H_2O)_n^-$ в газовой фазе (см. работы [4, 5] и ссылки в них) не достигали такого результата.

На рис. 1 представлены результаты $B3LYP/6-311++G(3df,3pd)$ расчета оптимизированных структур (симметрия C_2): (а) — для анионного кластера воды $(H_2O)_8^-$; (б) — для электронейтрального кластера воды $(H_2O)_8$ при стартовой геометрии анионного кластера. Отметим, что именно такой структурный мотив для кластера $(H_2O)_8$ обеспечивает его высокий дипольный момент ($\mu = 10,95$ Д), сильное электрон-дипольное взаимодействие и связанное состояние избыточного электрона в водной матрице. Расчеты электронной и спиновой плотности указывают, что избыточный электрон полностью локализован на четырех некоординированных атомах водорода "верхнего" тетрамера $4(H_2O)^-$ в ассоциате $(H_2O)_8^-$ (см. рис. 1, а).

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ $(H_2O)_8^-$ И $(H_2O)_8$ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Для поиска квантово-химической модели стабилизации избыточного электрона в водной матрице жидкофазного состояния мы исходили из представлений о наиболее устойчивой структуре (глобальном энергетическом минимуме) анионного кластера $(H_2O)_8^-$ в условиях реакционного поля растворителя. Для учета реакционного поля использовали неэмпирическую модель поляризуемого континуума (polarizable continuum model — PCM), которая включает эффект сольватации в расчетную схему самосогласования (self-consistent reaction field — SCRF). В используемом методе PCM растворитель моделируется как однородная среда (континуум) с диэлектрической проницаемостью ϵ (вода, $\epsilon = 78,38$). Такой подход в расчетах соответствует приближению "супермолекула—континуум". Расчеты проведены в рамках комплекса программ Gaussian-03 [10] с ключевыми словами: SCRF = (PCM, Solvent = вода), RADII = UAHF, PCMDOC и SCFVAC.

Предыдущие исследования кластеров воды в приближении супермолекула—континуум показали [14], что эффект растворителя может качественно изменить относительную термодинамическую стабильность структур гидратированного аниона, так что наиболее стабильная структура $(H_2O)_n^-$ газовой фазы необязательно будет наиболее стабильной в растворе.

Результаты PCM— $B3LYP/6-311++G(3df,3pd)$ расчета молекулярных кластеров воды $(H_2O)_8^-$ и $(H_2O)_8$ в жидкой фазе приведены в табл. 2 и на рис. 2. Важно отметить, что локальная структура анионного кластера $(H_2O)_8^-$ (см. рис. 2, а), соответствующая глобальному энергетическому минимуму в водном растворе, существенно отличается от таковой в газовой фазе. Отличительная особенность этой структуры состоит в том, что локализация зарядовой и спиновой плотности происходит только на двух некоординированных атомах водорода "верхнего" тетрамера $4(H_2O)^-$ в ассоциате $(H_2O)_8^-$. Как видно на рис. 2, а, это приводит к формированию характеристической локальной структуры — $OH\{\uparrow\}HO$ — с направленными друг на друга атомами водорода ($r_{H-H} = 2,6$ Å). РСМ расчет энергии нейтрального кластера $(H_2O)_8$ той же геометрии, что и для оптимизированного анионного кластера $(H_2O)_8^-$ составил $E_{sp} = -611,83687$ ат. ед. (в табл. 2 не показано). Сравнивая величину E_{sp} с энергией оптимизированного анионного кластера $(H_2O)_8^-$ (см. табл. 2) $E_{tot} = -611,89685$ ат. ед. можно охарактеризовать ВЭС избыточного электрона для кластера $(H_2O)_8^-$ в жидкой фазе: $ВЭС = 1,70$ эВ. Эту величину следует сравнить

Т а б л и ц а 2

Результаты квантово-химического расчета полной энергии E_{tot} , энергии нулевых колебаний E_0 и абсолютной энтропии S_{298}^0 для молекулярных кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ и $(\text{H}_2\text{O})_8$ в жидкой фазе растворителя (вода, $\epsilon = 78,38$), а также термодинамических величин $\Delta_r G_{298}^0$, $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$ для гидратации электрона в жидкой фазе: $(\text{H}_2\text{O})_8 + e^- \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_8^-$

Молекулярная система (электронное состояние)	PCM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчет		
	Полная энергия E_{tot} , ат. ед.	Энергия нулевых колебаний E_0 , кДж/моль ^a	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
$(\text{H}_2\text{O})_8$ (¹ A) рис. 2, б + e^- ↓	-611,83687 ^б	508,5 (0)	665,5
$(\text{H}_2\text{O})_8^-$ (² A) рис. 2, а	-611,89685	504,7 (0)	613,65
----- $\Delta_r G_{298}^0 = -157,5$ кДж (-1,63 эВ)	----- $\Delta_r E_{\text{tot}} = -157,5$ кДж ^б	-----	----- $\Delta_r S_{298}^0 = -51,85$ Дж/К

^{a, б} См. сноску к табл. 1.

^б В расчетах PCM используется приближение: $\Delta_r E_{\text{tot}} \approx \Delta_r G_{298}^0$.

с экспериментальными результатами для вертикальной энергии отрыва гидратированного электрона, полученной из оптических спектров поглощения e_{hydr}^- ($\lambda_{\text{max}} = 715$ нм, ВЭС = 1,73 эВ) [1].

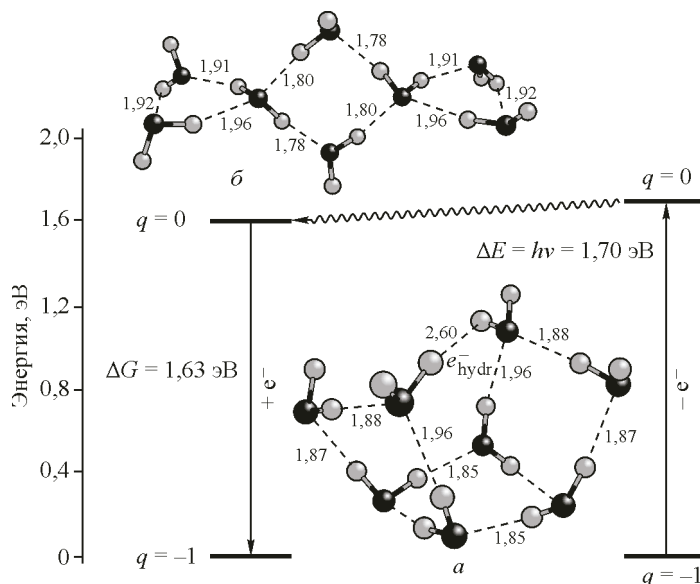


Рис. 2. Результаты PCM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчета гидратации и фотовозбуждения e_{hydr}^- , а также оптимизированных структур (симметрия C_2): для анионного кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ ($q = -1$) (а), для электронейтрального кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_8$ ($q = 0$) в жидкой фазе, при стартовой геометрии для анионного кластера (б)

Таким образом, мы рассчитываем энергию вертикального отрыва гидратированного электрона как в газовой, так и в жидкой фазе, в рамках одного и того же подхода. В связи с этим мы считаем такой подход к расчету энергии фотовозбуждения гидратированного электрона в водной среде практически полезной методикой. Применяя этот подход для расчета фотовозбуждения гидратированного *диэлектрона*, мы также получили хорошее совпадение с экспериментальными данными. В работе [15] авторы использовали классический подход — расчет электронного спектра. Они попытались рассчитать первую полосу $s \rightarrow p$ возбуждения гидратированного электрона методами TD-DFT и CIS. Результат оказался плачевным: вертикальная энергия возбуждения составила $\approx 0,8$ эВ (см. табл. 5 в работе [15]).

Оценивая АЭС избыточного электрона в кластере $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ в рамках метода PCM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd), мы приходим к значению АЭС = 1,63 эВ (см. табл. 2), которое хорошо соответствует экспериментальной величине свободной энергии гидратации $\Delta_{\text{hydr}}G_{298}^0(e^-) = -156,5$ кДж (1,62 эВ) [1]. Свободная энергия гидратации несколько меньше энергии фотопоглощения ($\lambda_{\text{max}} = 715$ нм, ВЭС = 1,73 эВ). Однако это не значит, что поглощение света выводит e_{hydr}^- из сольватной оболочки. На самом деле после оптического перехода электрон флуоресцирует и возвращается в основное (адиабатическое) состояние. Поляризационное поле адиабатического состояния с энергией 1,62 эВ и определяет свободную энергию гидратации электрона ($\Delta G_{298}^0 = -156,5$ кДж/моль [1]). На рис. 2 графически отображены процессы оптического возбуждения гидратированного электрона, его флуоресценции и адиабатической поляризации средой, а также представлены результаты PCM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчета оптимизированных структур: анионного кластера $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ и электронейтрального кластера $(\text{H}_2\text{O})_8$, при стартовой геометрии для анионного кластера. Из сравнения рассчитанных геометрий для анионного $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ (см. рис. 2, а) и для нейтрального $(\text{H}_2\text{O})_8$ (см. рис. 2, б) кластеров воды можно сделать вывод, что локальная структура избыточного электрона в ассоциате $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ хорошо соответствует известным представлениям [1] о том, что гидратированный или сольватированный электрон e_{hydr}^- — это электрон, захваченный в полости, которая образована поляризованными молекулами H_2O . Как видно на рис. 2, нейтральный кластер $(\text{H}_2\text{O})_8$ характеризуется практически плоской структурой, тогда как анионный кластер $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ формирует объемную "cage"-структуру.

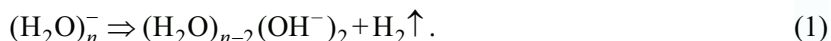
Полученное в данной работе удивительное согласие рассчитанных и экспериментальных величин энергии гидратации и фотовозбуждения e_{hydr}^- говорит в пользу того, что мы правильно смоделировали локальную структуру гидратированного электрона в жидкой фазе. При анализе полученных результатов мы задались вопросом — разве может такое быть, чтобы в большом количестве литературных данных по расчетам кластеров воды (см. обзоры [2, 4, 5, 12—14] и ссылки в них) не были ранее рассмотрены структуры, подобные нашим? Так в действительности и оказалось. В работе [15] в рамках приближения супермолекула—континуум, в базисе 6-31++G**, методами MP2 и DFT-B3LYP показано, что анионный кластер $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ (см. рис. 2, а в данной работе и рис. 3, А в [15]) имеет наиболее устойчивую структуру в жидкой фазе. Авторы [15] сделали также очень важный вывод, что эта локальная структура и определяет "химическую природу сольватированного электрона в воде".

Дальнейшее обоснование этой модели e_{hydr}^- нами проведено в следующем параграфе на примере расчета молекулярного кластера $(\text{H}_2\text{O})_8^{2-}$ с двумя избыточными электронами, сольватированных в жидкости и образующих спин-связанное состояние — биполярон (диэлектрон).

**РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНОГО КЛАСТЕРА $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ С ДВУМЯ ИЗБЫТОЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ
И СТАБИЛИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРОНА**

Выше уже отмечалось, что отличительная особенность локальной структуры рассчитанного анионного кластера $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ в жидкой фазе (см. рис. 2, а) состоит в локализации избыточного электрона на двух некоординированных атомах водорода "верхнего" тетрамера. Это приводит к формированию характеристической локальной структуры $-\text{O}-\text{H}\{\uparrow\}\text{H}-\text{O}-$ с направленными друг на друга атомами водорода и к потенциальной возможности последующего образования молекулярного водорода. В принципе все реакции e_{hydr}^- с водой заканчиваются выделением молекулярного водорода. При реакции e_{hydr}^- с водой в экспериментах по флэш-фотолизу [16, 17] впервые получено указание на образование интермедиата, которому гидратированный электрон e_{hydr}^- являлся предшественником (precursor). Авторы [16, 17] постулировали, что эта промежуточная частица представляет собой гидратированный диэлектрон $(e_2^{2-})_{\text{hydr}}$.

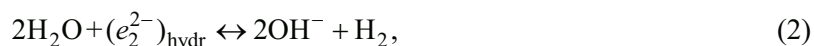
Первое экспериментальное наблюдение $(e_2^{2-})_{\text{hydr}}$ получено совсем недавно в масс-спектрах наноразмерных капель воды с регистрацией свойств двукратнозаряженных анионных кластеров воды [18]. Методом молекулярной динамики был смоделирован кластер воды $(\text{H}_2\text{O})_n^{2-}$ с $n = 105$, для которого наблюдалось устойчивое состояние синглет-спаренного диэлектрона. При увеличении массы кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_n^{2-}$ (для $n > 105$) происходил сдвиг масс-спектрального пика на две единицы, обусловленный выделением H_2 . На основании этих результатов авторы [18] сделали попытку охарактеризовать реакционный путь от диэлектрона до молекулярного водорода на примере кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_n^{2-}$ с $n = 105$:



Методом молекулярной динамики показано, что реакция начинается в диэлектронном кластере через согласованное сближение двух протонов, принадлежащих двум соседним молекулам воды, во внутренней полости кластера. Последующее обобщение этих двух протонов с диэлектронном и приводит к образованию H_2 :

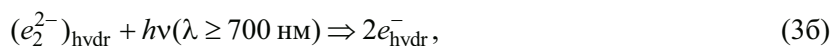


В работе [18] отмечается, что стадии процесса (1) являются "хорошо согласованными и очень быстрыми". Формально реакцию (1) можно представить как взаимодействие двух молекул воды с диэлектронном:



продуктами которой являются гидратированный гидроксил и молекулярный водород.

Если реакцию (2) проводить в щелочном растворе, насыщенном молекулярным водородом, то можно сдвинуть равновесие реакции влево и создать экспериментальные условия для идентификации интермедиата $(e_2^{2-})_{\text{hydr}}$. Именно таким образом Баско с сотр. [16, 17] впервые удалось наблюдать равновесный процесс (3):



в котором предшественником диэлектрона $(e_2^{2-})_{\text{hydr}}$ выступал гидратированный электрон e_{hydr}^- . В работе [18] из анализа молекулярно-динамических расчетов был тоже сделан вывод, что наблюдаемые ансамбли двукратно заряженных кластеров воды $(e_2^{2-})_{\text{hydr}}$ должны включать в себя модели для гидратированного электрона e_{hydr}^- . Основываясь на этих представлениях, мы рассчитывали локализацию второго избыточного электрона в той же самой кавитационной полос-

Результаты квантово-химического РСМ расчета полной энергии E_{tot} , энергии нулевых колебаний E_0 и абсолютной энтропии S_{298}^0 для молекулярных кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ и $(\text{H}_2\text{O})_8^{2-}$ в жидкой фазе растворителя (вода, $\epsilon = 78,38$), а также термодинамических величин $\Delta_r G_{298}^0$, $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$ для гидратации диэлектрона: $(\text{H}_2\text{O})_8^- + e^- \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_8^{2-}$

Молекулярная система (электронное состояние)	PCM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчет		
	Полная энергия E_{tot} , ат. ед.	Энергия нулевых колебаний E_0 , кДж/моль ^a	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
$(\text{H}_2\text{O})_8^-$ (² A) рис. 2, а	-611,89685	504,7 (0)	613,65
+ e^- ↓	—	—	—
$(\text{H}_2\text{O})_8^{2-}$ (¹ A) рис. 3	-611,95346	494,5 (0)	631,95
----- $\Delta_r G_{298}^0 = -148,6$ кДж (-1,54 эВ)	----- $\Delta_r E_{\text{tot}} = -148,6$ кДж ^b	-----	----- $\Delta_r S_{298}^0 = +18,3$ Дж/К

^a См. сноску к табл. 1.

^b В расчетах РСМ используется приближение: $\Delta_r E_{\text{tot}} \approx \Delta_r G_{298}^0$.

ти, что и для первого. Другими словами, оптимизацию локальной структуры диэлектрона в кластере $(\text{H}_2\text{O})_8^{2-}$ проводили при стартовой геометрии $(\text{H}_2\text{O})_8^-$, полученной из PCM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчетов для гидратированного электрона e_{hydr}^- .

Результаты PCM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчета локальной структуры для спин-спаренного состояния диэлектрона в кластере $(\text{H}_2\text{O})_8^{2-}$ приведены в табл. 3 и на рис. 3. Отметим, что локальная структура диэлектрона $(\text{H}_2\text{O})_8^{2-}$ (см. рис. 3) существенно не отличается от структуры

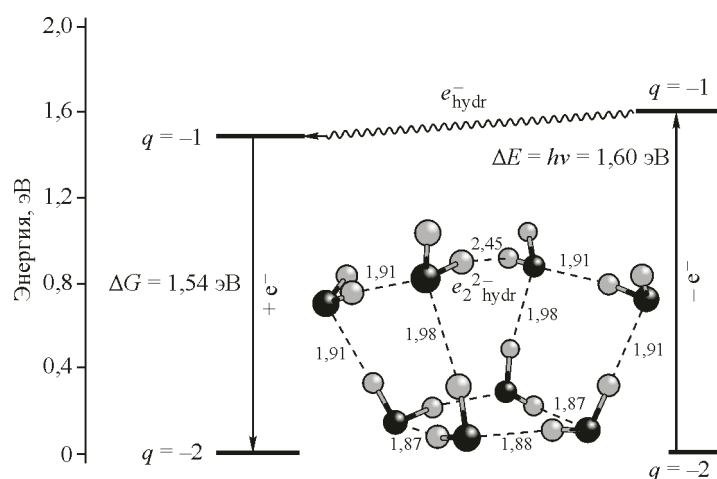


Рис. 3. Результаты PCM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd) расчета гидратации и фото-возбуждения $(e_2^-)_{\text{hydr}}$, а также оптимизированной структуры (симметрия C_2) двукратно заряженного анионного кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_8^{2-}$ ($q = -2$) в жидкой фазе, при стартовой геометрии для анионного кластера $(\text{H}_2\text{O})_8^-$.

Длины водородных связей указаны в ангстремах

гидратированного электрона в $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ (см. рис. 2, *a*), и локализация зарядовой плотности также происходит на двух некоординированных атомах водорода "верхнего" тетрамера $4(\text{H}_2\text{O})$. Это приводит к формированию характеристической локальной структуры $-\text{O}-\text{H}\{\uparrow\downarrow\}\text{H}-\text{O}-$ с направленными друг на друга атомами водорода. Из сравнения рис. 2, *a* и 3 видно, что расстояние между атомами водорода уменьшается от $r_{\text{H}-\text{H}} = 2,60 \text{ \AA}$ в структуре e_{hydr}^- до $r_{\text{H}-\text{H}} = 2,45 \text{ \AA}$ в структуре $(e_2^-)_{\text{hydr}}$. Это уменьшение $r_{\text{H}-\text{H}}$, несомненно, указывает на потенциальную возможность последующего образования молекулярного водорода, которое наблюдается в эксперименте [18] по сдвигу на две единицы масс-спектрального пика диэлектронных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n^{2-}$.

PCM расчет энергии однократно заряженного анионного кластера $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ той же геометрии, что и для оптимизированного двукратно заряженного кластера $(\text{H}_2\text{O})_8^{2-}$ составил $E_{\text{sp}} = -611,89463$ ат. ед. (в табл. 3 не показано). Сравнивая величину E_{sp} с энергией анионного кластера $(\text{H}_2\text{O})_8^{2-}$ (см. табл. 3) $E_{\text{tot}} = -611,95346$ ат. ед., можно охарактеризовать ВЭС одного избыточного электрона для кластера $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ в жидкой фазе: ВЭС = 1,60 эВ. Эту величину следует сравнить с экспериментальными результатами для оптического поглощения диэлектрона $(e_2^-)_{\text{hydr}}$ в равновесном процессе (3) с гидратированным электроном e_{hydr}^- ($\lambda = 700$ нм, ВЭС = 1,77 эВ) [16, 17]. Оценивая АЭС одного избыточного электрона в кластере $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ в рамках метода PCM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd), мы приходим к значению АЭС = 1,54 эВ (см. табл. 3), которое соответствует значению свободной энергии гидратации $\Delta_{\text{hydr}}G_{298}^0(e_2^-)$ диэлектрона $(e_2^-)_{\text{hydr}}$ относительно гидратированного электрона e_{hydr}^- . Все эти результаты расчета графически представлены на рис. 3.

Для сравнения полученных результатов расчета с немногочисленными литературными данными по свойствам сольватированного диэлектрона [18—22] прежде всего отметим работы Фуеки [19, 20]. Расчеты, выполненные в полуэмпирической модели поляризационного континуума, показали возможность конфигурационной стабильности основного состояния диэлектрона с абсолютной энергией гидратации $\Delta G_{\text{hydr}}(e_2^-) \approx 3,5$ эВ. В нашей работе эта величина составила $\Delta G_{\text{hydr}}(e_2^-) = (1,63 \text{ эВ} + 1,54 \text{ эВ}) = 3,17$ эВ (см. табл. 2 и 3). Это хорошо согласуется с общими представлениями [20, 21], что энергия сольватации диэлектрона должна соответствовать двукратному значению энергии сольватации одиночного избыточного электрона. Что касается энергии оптического поглощения диэлектрона $(e_2^-)_{\text{hydr}}$, то в работах [19, 20, 22] предсказан небольшой сдвиг в синюю сторону спектра относительно максимума оптического поглощения e_{hydr}^- ($\lambda_{\text{max}} = 715$ нм, ВЭС = 1,73 эВ). Это хорошо соответствует экспериментальным результатам для оптического поглощения диэлектрона $(e_2^-)_{\text{hydr}}$ в равновесном процессе (3) ($\lambda \approx 700$ нм, ВЭС $\approx 1,77$ эВ) [16, 17] и результатам наших расчетов, представленных на рис. 3 ($\lambda_{\text{max}} = 775$ нм, ВЭС = 1,60 эВ).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом DFT-B3LYP с расширенным базисом 6-311++G(3df,3pd) рассчитано адиабатическое связанное состояние избыточного электрона для кластера воды $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ в газовой фазе. Для жидкой фазы расчет проведен в модели поляризуемого континуума PCM с учетом влияния растворителя (вода, $\epsilon = 78,38$) в приближении супермолекула—континуум.

DFT-B3LYP рассчитанное значение вертикальной энергии связи (ВЭС) избыточного электрона в анионном кластере ВЭС— $(\text{H}_2\text{O})_8^- = 0,59$ эВ хорошо соответствует экспериментальному значению 0,44 эВ, полученному из фотоэлектронных спектров в газовой фазе. PCM-B3LYP рассчитанное значение ВЭС избыточного электрона для кластера $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ в жидкой фазе (ВЭС =

= 1,70 эВ) хорошо соответствует максимуму полосы поглощения $\lambda_{\max} = 715$ нм (ВЭС = 1,73 эВ) в оптическом спектре гидратированного электрона e_{hydr}^- . Оценивая АЭС e_{hydr}^- для кластера $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ в приближении супермолекула—континуум, получено значение АЭС = 1,63 эВ, которое хорошо соответствует экспериментальному значению свободной энергии гидратации электрона $\Delta G_{298}^0(e_{\text{hydr}}^-) = 1,61$ эВ.

Рассчитана $(\text{H}_2\text{O})_8^{2-}$ локальная модель гидратированного диэлектрона в приближении супермолекула—континуум. Результаты расчета хорошо соответствуют имеющимся в литературе теоретическим и экспериментальным данным по энергии гидратации и оптическому поглощению $(e_2^{2-})_{\text{hydr}}$. Показано, что гидратированные электрон и диэлектрон имеют одинаковую характеристическую локальную структуру: $-\text{O}-\text{H}\{\uparrow\}\text{H}-\text{O}-$ и $-\text{O}-\text{H}\{\uparrow\downarrow\}\text{H}-\text{O}-$ соответственно.

Таким образом, локализация гидратированного электрона реализуется преимущественно у поверхности кавитационной полости. Сама же полость (a cavity) образуется при захвате избыточного электрона нейтральным водным кластером, который из плоской структуры трансформируется в объемную структуру с увеличением молярного объема. Занимает ли гидратированный электрон кавитационную полость или нет? Сейчас об этом ведется оживленная дискуссия в высокорейтинговых журналах [23—25]. И как отмечается в работе [25], только будущие эксперименты и теоретические расчеты могут ответить на вопрос.

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. Hart E.J., Anbar M. The Hydrated Electron. – N.-Y.: Wiley-Interscience, 1970.
2. Turi L., Rossky P.J. // Chem. Rev. – 2012. – **112**. – P. 5641 – 5674.
3. Zurek E., Edwards P.P., Hoffman R. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – **48**. – P. 8198 – 8232.
4. Shkrob I.A. // J. Phys. Chem. A. – 2007. – **111**. – P. 5223 – 5231.
5. Новаковская Ю.В. // Журн. физ. химии. – 2010. – **84**, № 2. – С. 291 – 306.
6. Takayanagi T., Yoshikawa T., Motegi H., Shiga M. // Chem. Phys. Lett. – 2009. – **482**, N 4-6. – P. 195 – 200.
7. Захаров И.И. // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 1. – С. 7 – 13.
8. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5652.
9. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**. – P. 785 – 797.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
11. Herbert J.M., Head-Gordon M. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2006. – **103**, N 39. – P. 14282 – 14287.
12. Castleman A.W., Bowen K.H. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 12911 – 12944.
13. Coe J.V. // Int. Rev. Phys. Chem. – 2001. – **20**, N 1. – P. 33 – 58.
14. Garrett B.C., Dixon D.A., Camaioni D.M. et al. // Chem. Rev. – 2005. – **105**. – P. 355 – 389.
15. Zhan C.-G., Dixon D.A. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**. – P. 4403 – 4417.
16. Basco N., Kenney G.A., Walker D.C. // J. Chem. Soc. D: Chem. Commun. – 1969. – N 16. – P. 917 – 918.
17. Basco N., Kenney G.A., Vidyarthi S.K., Walker D.C. // Canad. J. Chem. – 1972. – **50**, N 13. – P. 2059 – 2070.
18. Barnett R.N., Giniger R., Cheshnovsky O., Laudman U. // J. Phys. Chem. A. – 2011. – **115**, N 25. – P. 7378 – 7391.
19. Fueki K. // J. Chem. Phys. – 1969. – **50**. – P. 5381 – 5385.
20. Feng D.F., Fueki K., Kevan L. // J. Chem. Phys. – 1973. – **58**. – P. 3281 – 3294.
21. Kaukonen H.P., Barnett R.N., Landman U. // J. Chem. Phys. – 1992. – **97**. – P. 1365 – 1377.
22. Larsen R.E., Schwartz B.J. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – **108**, N 31. – P. 11760 – 11773.
23. Larsen R.E., Glover W.J., Schwartz B.J. // Science. – 2010. – **329**. – P. 65.
24. Jacobson L.D., Herbert J.M. // Science. – 2011. – **331**. – P. 1387-1.
25. Larsen R.E., Glover W.J., Schwartz B.J. // Science. – 2011. – **331**. – P. 1387-e.