

ГИДРАТИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОН:  
НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2000 г. Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

Анионы ассоциатов молекул воды  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  с  $n = 2-8$  проанализированы как прообраз гидратированного электрона. Выделены два типа структур, оптимизированных в приближении неограниченного метода Хартри–Фока: избыточный электрон локализован либо отдельным ассоциатом молекул, либо двумя встречными ассоциатами, не образующими между собой водородную связь. Установлено, что вертикальные энергии отрыва электрона от анионов, рассчитанные во втором порядке теории возмущений Меллера–Плессе, положительны при  $n \geq 3$ . Показано, что ассоциат из восьми молекул воды достаточен для образования гидратной оболочки электрона, так как наиболее устойчивый анион встречного строения формируется из обычной цепочечной структуры октамера. Выделены торцевой и интерфейсный типы локализации избыточной электронной плотности.

Анионы  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  получают, вводя в сверхзвуковой поток молекулярных ассоциатов воды свободные электроны или атомы в ридберговских состояниях [1–6]. Кинетическая энергия электронов не превышает 2 эВ, а при специально подобранных условиях эксперимента близка к нулю. Долгоживущие анионы воды получают в результате присоединения электрона к заранее сформированным нейтральным ассоциатам молекул. Такие структуры объединяют  $\geq 11$  молекул. Анионы меньшего размера имеют, по-видимому, избыток энергии Гиббса, превышающий вертикальную энергию отрыва от них электрона ( $\text{ВЭО}^1$ ), и почти мгновенно теряют дополнительный электрон. Стабилизация таких структур возможна в потоке инертного газа (аргона или ксенона), содержащего не более 1% молекул и ассоциатов воды. Атомы инертного газа при столкновениях с только что образовавшимися анионами небольшого размера забирают у них избыток энергии. В итоге доля образовавшихся анионов небольшого размера возрастает, и к настоящему времени, кроме тетрамера, получены уже все анионы  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ , включая димер. В чистом потоке молекул воды подобная стабилизация может достигаться путем присоединения дополнительных молекул воды, увеличивающих размер фиксируемых анионных ассоциатов.

Согласно [6], анионы  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  с  $n < 6$  метастабильны: экспериментальные вертикальные энергии отрыва электрона от анионов с  $n = 11-69$  ап-

проксимируются прямой линией  $\text{ВЭО}(n^{-1/3})$ , пересекающей ось абсцисс между  $n = 5$  и 6. Значит, анионы с  $n < 11$  существуют (возможно, как метастабильные образования) и могут служить пробной моделью гидратированного электрона.

Обычно используемые теоретические модели – это небольшое число молекул воды, либо симметрично расположенных вокруг полости определенного размера [7–10], либо имеющих конфигурацию, близкую к строению нейтрального ассоциата [11, 12]. Специально для описания избыточного электрона атомный базис кластера расширяют значительным количеством диффузных функций, помещенных либо в центр полости, либо просто между ядрами молекул, и результат сильно зависит от числа, типа и расположения этих функций.

Подобное расширение базиса, создающее дополнительные возможности для описания избыточного электрона, может одновременно и искажать результаты. И чем больше дополнительных функций, тем вероятнее артефакты. Причиной их возникновения может быть не только тип и характер используемых функций. Гауссовы орбитали – не более, чем приближение одноцентровых функций, и показатели их экспонент оптимизированы и хорошо применимы к описанию систем с “обычными” электронными конфигурациями. Так, базисные наборы N-31G или N-311G и экспоненты Попла диффузных и поляризационных функций хороши в случае типичных образований. В случае таких сложных систем, как гидратированный электрон, данное приближение может оказаться не столь хорошим.

<sup>1</sup> В англоязычной литературе данная величина обычно обозначается VDE – vertical detachment energy.

Поэтому мы не дополняли базис функциями, центрированными между ядрами ассоциатов, но варьировали экспоненты атомных орбиталей. В качестве основного был выбран базис, позволяющий, согласно нашим предыдущим расчетам, корректно описывать нейтральные и положительно заряженные ассоциаты молекул воды, а именно, 4-31G, расширенный диффузными и поляризационными функциями на всех ядрах. Были сопоставлены четыре экспоненты диффузных  $s$ -функций, центрированных на ядрах водорода: стандартная экспонента Попла  $\alpha = 0.036$  и три меньших значения  $\alpha = 0.024, 0.017$  и  $0.006$ .

Варьировали только показатели диффузных  $s$ -функций водорода, поскольку, согласно предварительным расчетам, именно эти функции вносят наибольший вклад в высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) анионов [13]. Вклады  $sp$ -функций, центрированных на ядрах кислорода, меньше.

Этот результат согласуется с независимыми экспериментальными и теоретическими данными. Угловое распределение электронов, испущенных ассоциатом  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ , указывает на вероятный  $s$ -характер орбитали избыточного электрона [14], а в рамках теоретической модели, соединяющей квантово-механическое описание электрона с классическим описанием молекул воды, основное состояние гидратированного электрона хорошо описывается локализованной волновой функцией  $s$ -типа [15]. Энергия гидратации электрона, рассчитанная с использованием этой модели, составляет 3.2 эВ, в хорошем согласии с экспериментальной оценкой 3.3 эВ [6].

## МЕТОД РАСЧЕТА

Структуры анионов ассоциатов воды  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  с  $n = 2-8$  оптимизированы в приближении неограниченного метода Хартри-Фока с базисом 4-31++G\*\* без ограничений на взаимное расположение молекул и их внутреннюю геометрию. Энергии оптимизированных структур рассчитаны с учетом поправок второго порядка по теории возмущений Меллера-Плессе (МП2). Все обсуждаемые изомеры соответствуют минимумам на поверхностях потенциальной энергии анионов, что подтверждено анализом частот нормальных колебаний. В качестве начального приближения при оптимизации геометрии анионов обычно (но не всегда) выбирались оптимальные структуры соответствующих нейтральных ассоциатов, причем были рассмотрены циклические, цепочечные и объемные (типа клетки) конфигурации.

О возможности существования аниона судили по вертикальной энергии отрыва от него электрона:

$$\text{ВЭО} = E((\text{H}_2\text{O})_n) - E((\text{H}_2\text{O})_n^-),$$

где  $E((\text{H}_2\text{O})_n^-)$  и  $E((\text{H}_2\text{O})_n)$  – энергии ассоциатов  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  и  $(\text{H}_2\text{O})_n$ , имеющих одну и ту же оптимальную конфигурацию аниона.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соответственно особенностям геометрии и распределения электронной плотности выделены два основных типа анионов воды (рис. 1). В структурах первого типа избыточный электрон локализован отдельным ассоциатом молекул, причем это может быть цепочечный или объемно-циклический ассоциат, в разложении ВЗМО которого доминируют диффузные функции атомов одной молекулы, выступающей в водородных связях исключительно в роли акцептора протонов (А) и циклический объемный или почти плоский ассоциат, в котором приблизительно равный вклад в ВЗМО вносят диффузные орбитали четырех свободных (не вовлеченных в водородные связи) атомов водорода  $\text{H}_f$  (Б). В структурах второго типа в локализации электрона участвуют два фрагмента, не образующие между собой водородную связь, – анион состоит из встречных молекулярных цепочек, и избыточная электронная плотность локализована вокруг ядер водорода тех молекул, которые непосредственно ориентированы друг к другу атомами водорода.

В разложении ВЗМО обычно доминируют диффузные  $s$ -функции, центрированные на ядрах водорода, и число этих ядер равно четырем всякий раз, когда исходная нейтральная структура допускает соответствующую перестройку.

### Структуры типа 1А

Все цепочечные ассоциаты схожи (рис. 2): каждый следующий можно было бы получить из предыдущего, добавляя молекулу воды к тому концу цепочки, который вносит наименьший вклад в локализацию избыточной электронной плотности. При захвате нейтральной цепочки электрона незначительно увеличиваются расстояния O–H в самих молекулах, и заметно изменяются параметры водородных связей: и расстояния O...H, и углы O–H...O уменьшаются. В результате в целом с превращением в анионы цепочки сокращаются и, как правило, становятся более объемными. Из двух цепочечных структур аниона пентамера изомер I напоминает сжатую пружину, а изомер II – ослабленную и изогнутую пружину (на рис. 2 приведен I).

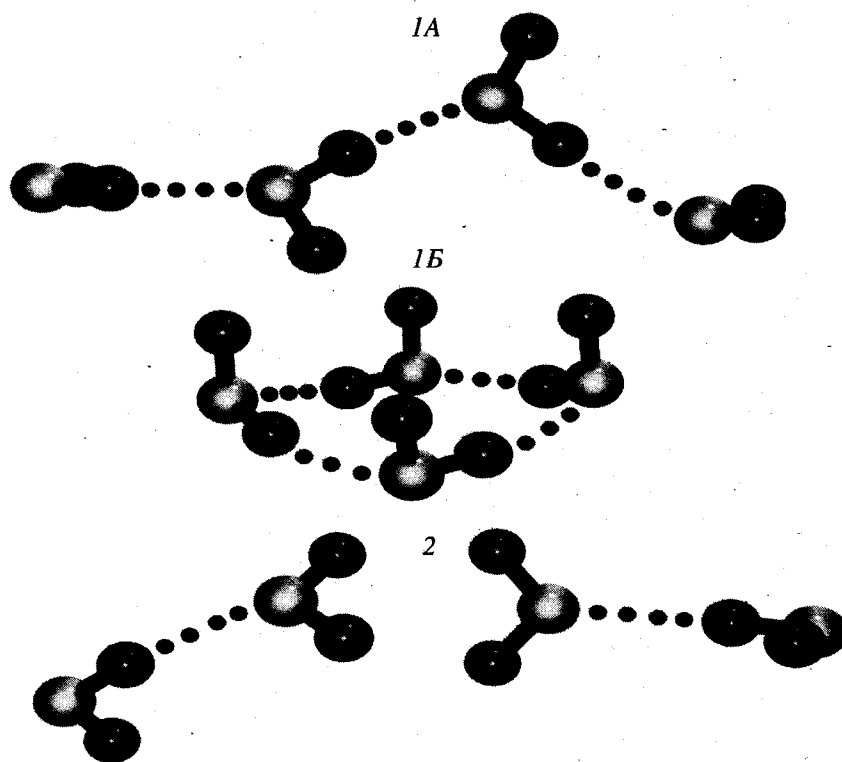


Рис. 1. Анионы тетрамера первого (A и B) и второго типов.

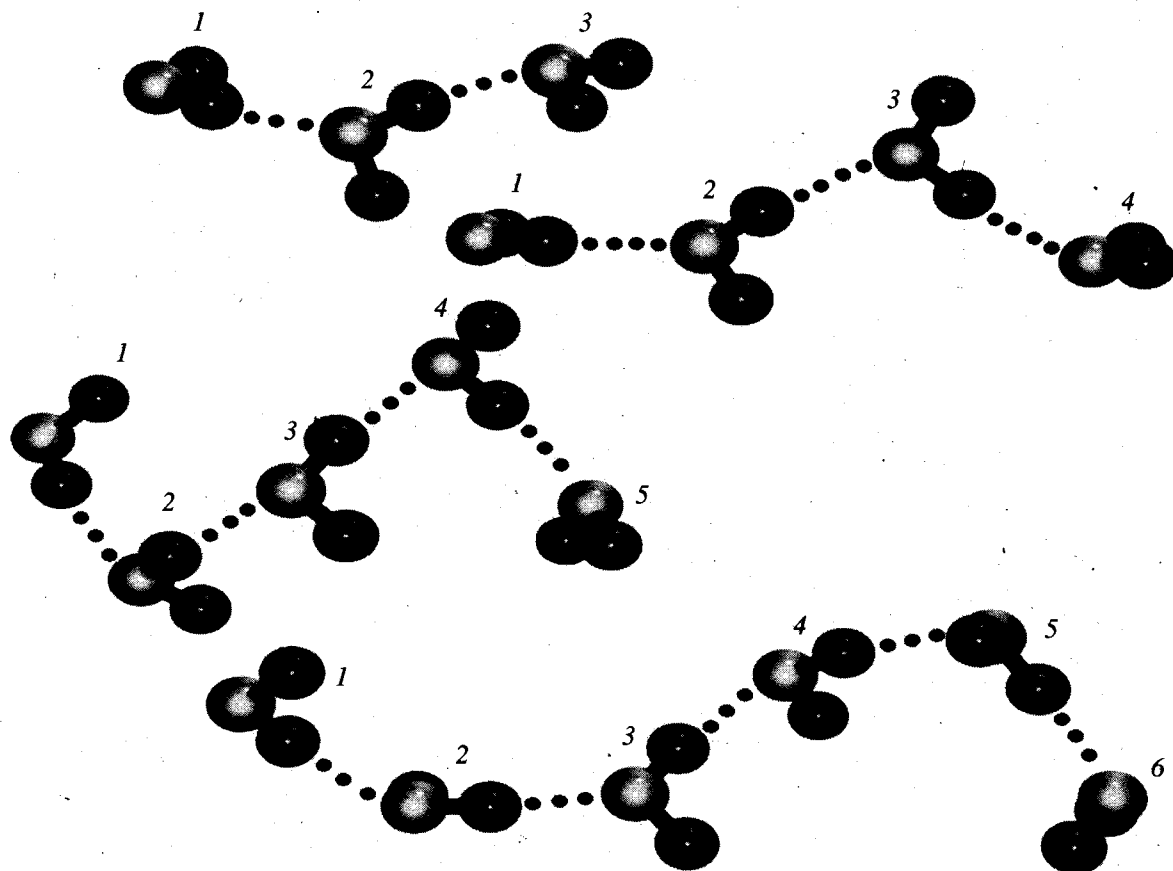


Рис. 2. Цепочечные анионные ассоциаты типа 1A.

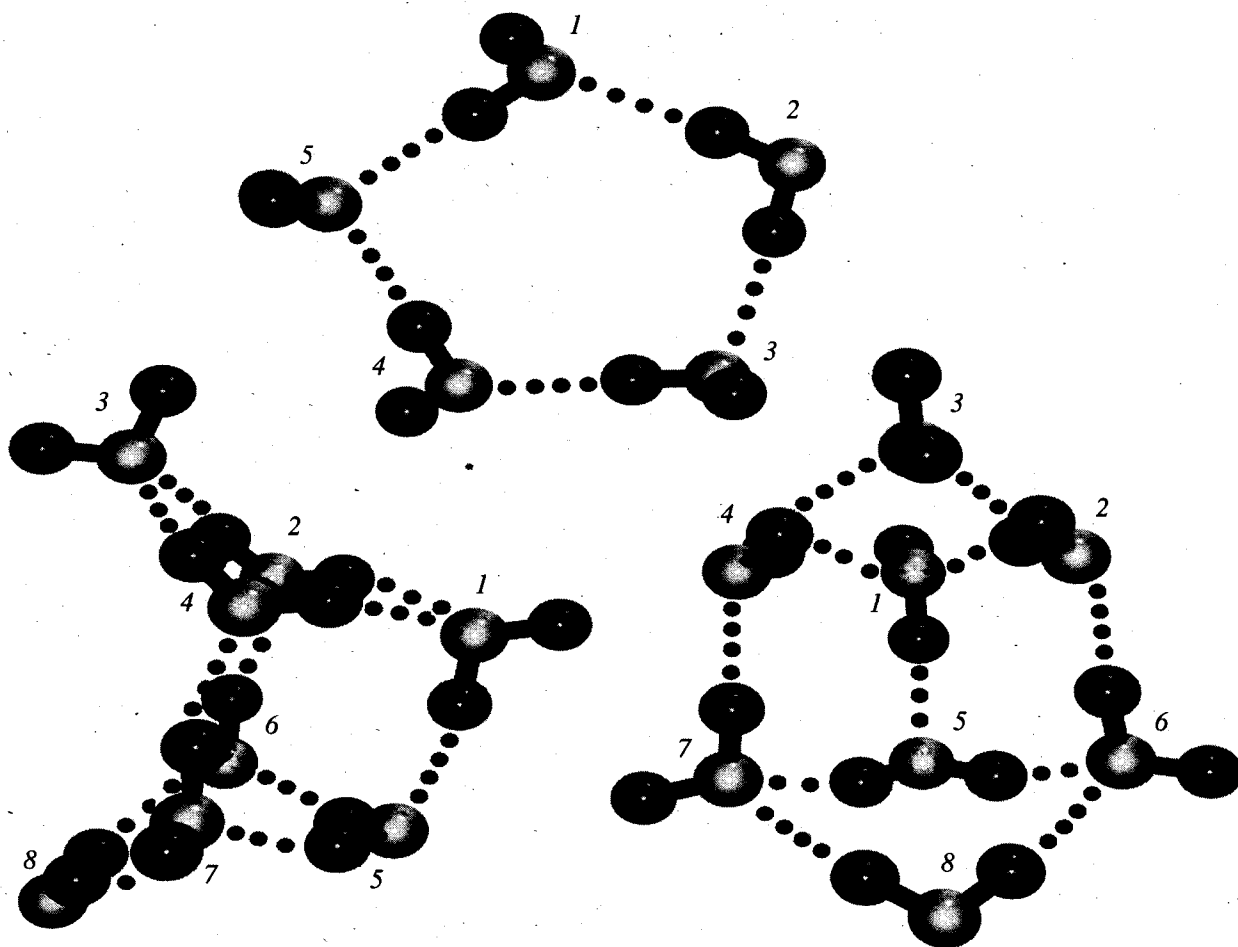


Рис. 3. Циклические анионы первого А-типа (анион кубического октамера I показан в двух проекциях).

Во всех цепочечных анионах диффузные  $s$ -орбитали, центрированные на ядрах концевой молекулы воды доминируют в разложении ВЗМО. При этом с удлинением ассоциата эта молекула

все больше поворачивается в сторону остальной цепочки, благодаря чему в ВЗМО аниона вовлекаются атомные орбитали и соседних молекул. Соответственно заряд (по Левдину) на концевой

Оценки ВЭО (эВ) анионов в зависимости от показателя экспоненты  $\alpha$  диффузной  $s(H)$  функции водорода

Анион	$\alpha = 0.036$	$\alpha = 0.024$	$\alpha = 0.017$	Анион	$\alpha = 0.036$	$\alpha = 0.024$	$\alpha = 0.017$
тип IA				тип IB			
цепочечные структуры				тип 2			
Димер	-0.56	-0.37	-0.24	Тетрамер (II)	-0.26	-0.21	-0.17
Тример	-0.33	-0.17	-0.06	Пентамер (IV)	-0.23	-0.18	-0.15
Тетрамер (I)	-0.19	-0.05	0.04	Гексамер (II)	-0.15	-0.16	-
Пентамер (I)	0.06	0.06	0.13	Гексамер (III)	-0.08	-0.08	-0.06
Пентамер (II)	0.08	0.08	0.13	тип 2			
Гексамер (I)	0.20	0.18	0.18	Димер	-0.34	-0.22	-0.15
циклические структуры				Тетрамер (2 & 2)	0.25	0.26	0.26
Пентамер (III)	0.11	0.23	0.28	Гексамер (3 & 3)	0.57	0.53	0.50
Октамер (I)	-0.15	-0.01	0.07	Гексамер (2 & 4)	0.53	0.50	0.46
				Октамер (4 & 4)	0.77	0.62	0.62
				Октамер (2 & 6)	0.72	0.68	0.65

Примечание. Нам не удалось найти такой изомер аниона циклического гексамера (III), в котором отсутствовала бы дополнительная водородная связь между молекулами 1 и 4, когда базис включал  $s(H)$ -экспоненту, равную 0.017.

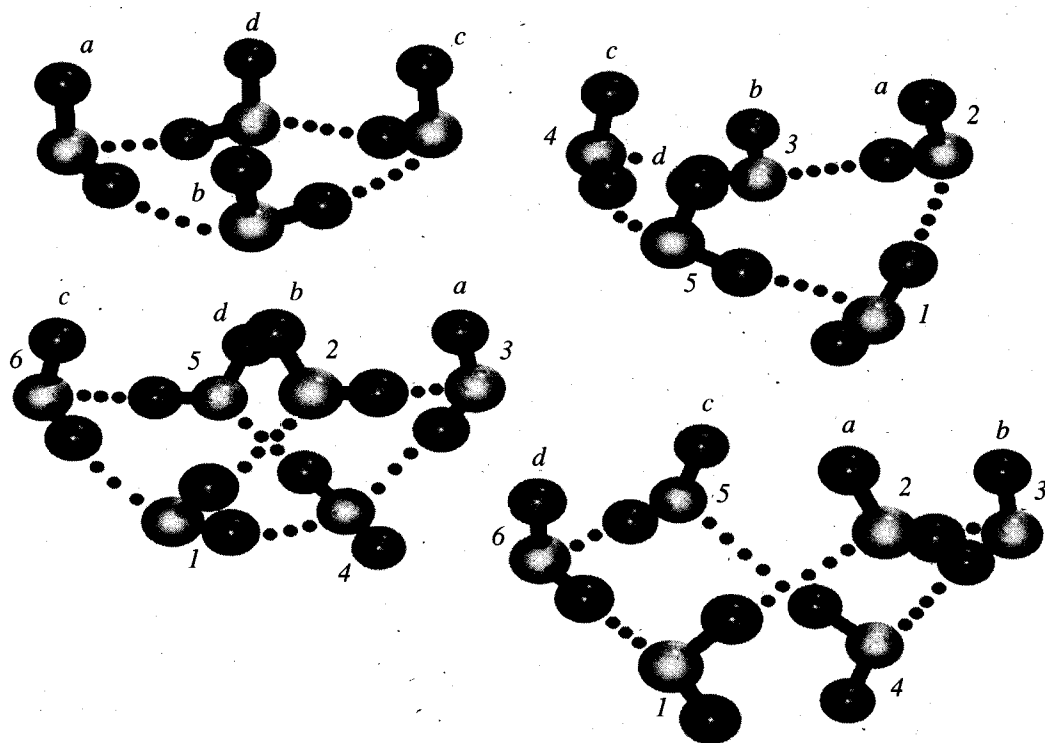


Рис. 4. Анионные структуры первого B-типа.

молекуле воды по абсолютной величине оказывается меньше:

Анион	димер	три- мер	тетра- мер (I)	пента- мер (I)	пента- мер (II)	гекса- мер (I)
Молекула $k$	2	3	4	5	5	6
$-q(k)$ , а. е.	0.89	0.83	0.79	0.66	0.64	0.60

Аналогичен и характер локализации избыточного электрона в циклическом изомере III аниона пентамера и изомере I аниона октамера (рис. 3). Оба они имеют наименьшую полную энергию среди структур своего размера, поскольку стабилизированы наибольшим числом водородных связей. Представленный анион октамера I получается при добавлении электрона к нейтральному кубическому октамеру: куб раскрывается в одной вершине, и две из шести его граней существенно деформируются. Тем не менее структура сохраняет достаточно высокую симметрию. В обоих анионах избыточная электронная плотность локализована вокруг ядер атомов водорода одной молекулы воды ( $q(5) = -0.75$  а. е. в пентамере III и  $q(3) = -0.84$  а. е. в октамере I), а ВЗМО имеет по существу такой же состав, как и в цепочечных изомерах.

Вертикальные энергии отрыва электрона от анионов типа IA приведены в таблице. Увеличение диффузности  $s$ -орбиталей, центрированных на ядрах атомов водорода способствует большей устойчивости анионов. Согласно расчетам с экспо-

нентой  $s(H)$ -функции, равной 0.017, дополнительный электрон может быть удержан (локализован) даже тетрамером. А с базисом, включающим стандартные диффузные экспоненты Попла, устойчивы анионы, начиная с пентамера, что в целом согласуется с экспериментальной работой [6].

#### Структуры типа 1B

В таких циклических довольно компактных изомерах (рис. 4) избыточный электрон локализован около ядер четырех свободных атомов водорода, образующих слегка искаженный квадрат. Нейтральный циклический тетрамер имеет симметрию  $S_4$ : свободные атомы водорода расположены через один над и под плоскостью атомов кислорода. В присутствии дополнительного электрона тетрамер приобретает форму зонтика или медузы: все свободные атомы водорода расположены с одной стороны от плоскости кислородов, и структура в целом имеет слегка искаженную симметрию  $C_4$ .

Циклический пентамер IV по форме напоминает открытый конверт: атомы кислорода молекул 1, 3, 4 и 5 лежат практически в одной плоскости, сбоку над которой расположена молекула 2, образующая водородные связи с молекулами 1 и 3. При добавлении электрона молекулы 2, 4 и 5, наиболее удаленные друг от друга в нейтральном изомере, сближаются. И в разложении ВЗМО

аниона доминируют диффузные функции свободных атомов водорода этих молекул и молекулы 3.

Наиболее устойчивый изомер нейтрального гексамера имеет конфигурацию раскрытой книги или призмы. С превращением в анион симметрия структуры повышается: угол между плоскостями, в каждой из которых лежит по четыре атома кислорода (1, 2, 3, 4) и (1, 4, 5, 6), наполовину уменьшается, а расположенные на торцах молекулы 2, 3, 5 и 6 образуют слегка скрученный четырехугольник. Ориентация и взаимное расположение связей O—H<sub>fr</sub> этих молекул примерно те же, что в анионе тетрамера II, и именно вокруг ядер этих четырех свободных атомов водорода локализована избыточная электронная плотность. Два изомера аниона гексамера (II и III) различаются только наличием водородной связи между молекулами 1 и 4, образующими корешок книги и практически не вносящими вклад в локализацию избыточной электронной плотности:

Анион	тетрамер (II)	пентамер (IV)	гексамер (II)	гексамер (III)
$q(a) = q(c)$ , а. е.	0.01	-0.01	-0.01	0.02
$q(b) = q(d)$ , а. е.	0.12	0.15	0.15	0.13

### Структуры типа 2

Большинство структур типа 2 получено оптимизацией геометрии аниона, формирующегося в присутствии избыточного электрона не из одного оптимального нейтрального ассоциата, а из двух меньших, не связанных друг с другом, но достаточно сближенных (расстояние между ближайшими атомами кислорода разных фрагментов не превышало 10 Å). Подобная вариация стартовой конфигурации оптимизируемого аниона стала необходимой после расчета оптимальной структуры аниона октамера, сформировавшейся в присутствии дополнительного электрона из оптимального цепочечного октамера воды. Процесс не завершился простой деформацией исходной цепочки. Водородная связь между двумя молекулами оказалась разорвана, оторвавшаяся часть кластера реориентировалась “вокруг” электрона, и в результате он локализовался между двумя встречными цепочками, состоящими соответственно из двух и шести молекул. При этом структура дополнительно стабилизировалась новыми водородными связями. Таким образом, цепочка из восьми молекул воды уже смогла сольватировать избыточный электрон в строгом соответствии с традиционной концепцией процесса сольватации – с разрывом существующих связей между молекулами растворителя и образованием новых связей как между молекулами растворителя и

сольватируемой частицей, так и между самими молекулами растворителя.

В структурах второго типа (рис. 5) двугранный угол между плоскостями молекул воды, непосредственно смотрящих друг на друга, заключен между 0° и 90°. Меньше всего он в димере – единственном анионе второго типа, который, согласно нашим расчетам, не может удержать избыточный электрон. В остальных структурах этот угол близок к 90°. Поскольку расстояния между атомами водорода двух встречных молекул почти одинаковы (различаются не более, чем на 5–8%), можно считать, что эти атомы лежат в вершинах вытянутого тетраэдра. Соответствующие расстояния Н...Н (см. рис. 5) составляют<sup>2</sup> 5.38–5.53 Å в тетрамер-анионе 2 & 2, 5.18–5.43 и 5.10–5.31 Å в гексамер-анионах 2 & 4 и 3 & 3 и 4.97–5.43 и 4.95–5.27 Å в октамер-анионах 2 & 6 и 4 & 4 соответственно. Таким образом, среднее расстояние Н...Н сокращается по мере удлинения как одной, так и обеих цепочек, составляющих анион.

Дополнительный электрон не только не проявляет тенденции к отрыву от ассоциата (о чем свидетельствуют и оценки ВЭО, см. таблицу), но напротив, связывает воедино две цепочки. Особенно интересно то, что в устойчивых анионах гексамера и октамера второго типа, ВЭО *увеличивается с уменьшением* диффузности орбиталей  $s(H)$ .

Устойчивость аниона заметно повышается, а верхняя занятая орбиталь приобретает явно связывающий характер, когда число молекул хотя бы в одной из встречных цепочек превосходит 3 (гексамер 2 & 4 и октамер 2 & 6). Этот результат частично коррелирует с выводами ранних работ [8–10] о необходимости двух или даже трех координационных сфер вокруг электрона для его эффективного связывания.

### Устойчивость анионов и характер локализации избыточной электронной плотности

Принято различать так называемый поверхностный и внутренний характер локализации избыточной электронной плотности. При этом обычно полагают, что внутренняя локализация возможна лишь в ассоциатах достаточно большого размера. Насколько большого – в этом мнения исследователей заметно расходятся. Так, в результате молекулярно-динамического моделирования электрона (описываемого квантово-механически) в окружении классических молекул воды авторы [16] заключили, что до  $n = 32$  доминирует поверхностная локализация, а при  $n \geq 64$  – внутренняя; т.е. переход от поверхностной к внутренней локали-

<sup>2</sup> Обозначения  $i$  &  $j$  показывают, что анионная структура состоит из двух встречных цепочек, состоящих из  $i$  и  $j$  молекул соответственно.

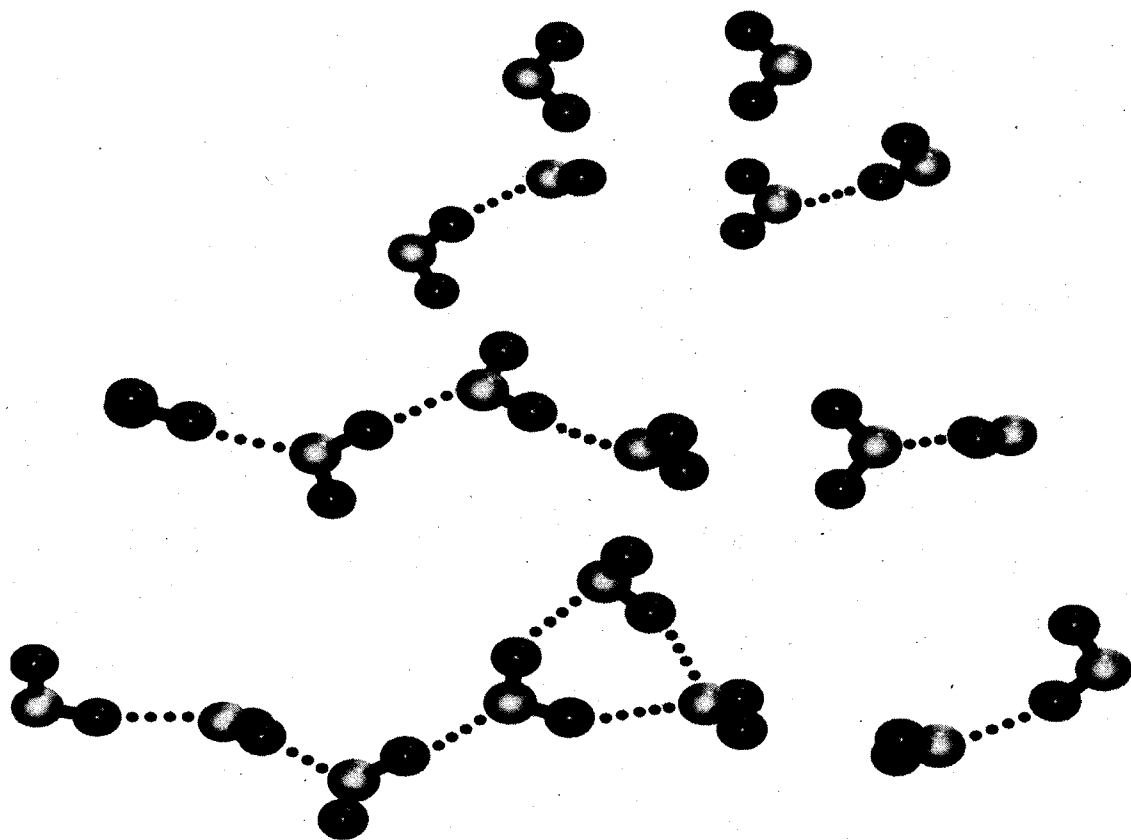


Рис. 5. Типичные анионы встречного строения.

зации избыточной электронной плотности происходит при  $n = 32-64$ . Экспериментаторы же [6], основываясь на измерениях ВЭО, полагают, что монотонная зависимость ВЭО( $n^{-1/3}$ ) в интервале  $n$  от 11 до 69 указывает на однотипную локализацию избыточного электрона, а значит, на переход от поверхностной локализации к внутренней уже при  $n = 11$  или даже 6 (данные для одного из изомеров гексамера укладываются на аппроксимирующую прямую).

Очевидно, поверхностной в строгом смысле можно было бы назвать гипотетическую локализацию дополнительного электрона вокруг ядер свободных атомов водорода октамера, расположенных снаружи куба, тем более что, как мы видели, наиболее высокую ВЭО имеют те анионы, ВЗМО которых охватывает, по крайней мере, четыре атома водорода. Однако дополнительный электрон не локализуется вокруг этих свободных атомов водорода — он инициирует разрушение кубической структуры и локализуется вокруг ядер одной молекулы, которая в деформированной структуре остается лишь акцептором протонов водородных связей. Возможной причиной могло бы быть то, что расстояния между указанными атомами (5.63 Å) слишком велики для эффектив-

ного перекрытия соответствующих диффузных функций.

Оптимальное расстояние между ядрами водорода, которому соответствует наибольшее перекрытие диффузных  $s$ -функций, можно оценить, удвоив расстояние, отвечающее максимуму функции радиального распределения электронной плотности  $s(\text{H})$ -орбитали. При  $\alpha = 0.017$  значение  $R_{\text{max}} = 2.87 \text{ \AA}$  и соответственно  $r = 2R_{\text{max}} = 5.74 \text{ \AA}$ . Если же считать, что перекрытие функций  $1s$ -типа достаточно велико также в области между точками перегиба радиальных функций, то допустимыми можно считать расстояния между ядрами водорода, попадающие в интервал 2.68–8.66 Å.

Итак, расстояния Н...Н между ядрами свободных атомов водорода нейтрального кубического октамера (5.63 Å) близки к оптимальному для ядер, на которых центрированы  $s(\text{H})$ -функции с  $\alpha = 0.017$  (5.74 Å). По-видимому, дополнительный электрон разрушает обсуждаемую кубическую структуру потому, что в ней вершины тетраэдра, занятые данными четырьмя ядрами водорода, разделены четырьмя другими вершинами, точнее молекулами, все атомы водорода которых вовлечены в водородные связи. Последнее и препятствует формированию орбитали, которая покрыла

бы весь ассоциат. Если бы каждая из восьми молекул имела один свободный атом водорода, формирование такой орбитали стало бы теоретически возможным. Однако в этом случае нельзя было бы получить полностью Н-связанную кубическую конфигурацию ассоциата, т.е. практически локализация дополнительного электрона "вокруг" незначительно деформированного кубического октамера невозможна.

Условно поверхностной можно было бы назвать локализацию электрона в анионах первого типа. Однако здесь правильнее говорить о *торцевой* локализации, поскольку избыточная электронная плотность в этих структурах локализована либо вблизи одного конца структуры, либо вокруг ядер свободных атомов водорода, расположенных по одну сторону от остальной структуры. В последнем случае анионы не устойчивы к отрыву электрона (см. таблицу), что, вероятно, обусловлено следующим. Расстояния между ядрами водорода, диффузные функции которых доминируют в разложении ВЗМО, составляют в среднем 3.53 Å в анионе тетрамера, 3.54 и 3.73 Å в анионе пентамера и 3.59 и 4.45 Å в анионе гексамера<sup>3</sup>. Эти расстояния являются по сути результатом компромисса. Оптимальные расстояния между атомами кислорода молекул воды, объединенных с помощью водородных связей в нейтральный цикл, составляют ~2.85 Å. Оптимальные же расстояния между ядрами водорода, обеспечивающие наилучшее перекрывание диффузных  $s$ -функций, должны быть, как отмечено выше, близки к 5.7 Å. Компромиссные расстояния в циклических анионах, по-видимому, малы и не позволяют построить энергетически выгодную орбиталь избыточного электрона.

Есть некоторые основания назвать внутренней локализацию избыточной электронной плотности в анионах второго типа, но не в том смысле, в каком этот термин используют обычно. Скорее данный тип локализации следует называть *интерфейсным*, поскольку электрон локализован между двумя встречными ассоциатами, ничем, кроме него, не связанными и при последующем отрыве электрона утрачивающими эту единственную связь между собой. Оценки ВЭО показывают, что такая локализация возможна уже в тримере и эффективна, начиная с гексамера.

Еще один вопрос, заслуживающий специального рассмотрения, — это зависимость полных энергий анионов от характера атомных базисных функций. В приближении МП2/4-31++G\*\* энергии структур встречного типа, оптимизированных с различными показателями экспоненты

диффузной  $s(N)$ -функции, изменяются следующим образом:

$\alpha$	0.036	0.024	0.017	0.006
димер	-152.31642	-152.32059	-152.32310	-152.33692
тример 2& 1	-228.50006	-228.50293	-228.50465	-228.50546
тетрамер 2& 2	-304.68257	-304.68450	-304.68504	-304.68221
гексамер 3& 3	-457.04520	-457.04583	-457.04539	-457.04081
гексамер 2& 4	-457.04457	-457.04590	-457.04543	-457.04134
октамер 2& 6	-609.40674	-609.40710	-609.40634	-609.40085

Начиная с тетрамера при  $\alpha \approx 0.024-0.017$  наблюдается небольшой минимум. Это можно рассматривать как свидетельство того, что оптимальная для описания избыточного (гидратированного) электрона экспонента диффузной  $s$ -функции водорода составляет ~0.02, а не 0.000001 или 0.001, как обычно полагают исследователи, расширяя базисные наборы для описания анионных ассоциатов воды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные для ассоциатов  $(H_2O)_n^-$  с  $n \leq 8$ , позволяют сформулировать предварительные ответы на два вопроса, давно привлекающие внимание исследователей: каковы размер наименьшего устойчивого аниона ассоциата воды и характер локализации избыточного электрона. Избыточная электронная плотность всегда локализована вокруг ядер свободных атомов водорода либо одной, либо нескольких молекул воды, но можно выделить два типа анионов. Первый объединяет цепочечные (А) и компактные циклические (Б) структуры, возникающие при захвате электрона отдельным ассоциатом, структурная перестройка которого практически обращается при отрыве электрона. Анионы второго типа образуются либо при захвате электрона достаточно длинной (не менее восьми молекул) цепочкой, которая при этом разрывается, создавая условия для локализации электрона между двумя ее фрагментами, ориентированными атомами водорода навстречу друг другу; либо при таком же связывании электроном двух независимых ассоциатов.

Уже тример, состоящий из встречных димерной и мономерной цепочек, имеет положительную вертикальную энергию отрыва электрона. А начиная с пентамера, все анионы первого (А) и второго типов способны удержать дополнительный электрон. Локализация избыточного электрона может быть названа торцевой в структурах первого типа и интерфейсной в структурах второго типа. При этом наиболее устойчивы те структуры, в которых в разложении ВЗМО доминируют диффузные  $s$ -функции, центрированные на ядрах четырех свободных атомов водорода, лежащих в

<sup>3</sup> Приводимые в тексте межъядерные расстояния рассчитаны для анионных конфигураций, оптимизированных с экспонентой  $s(N)$ -функции, равной 0.017.



вершинах искаженного тетраэдра. Существует оптимальное значение экспоненты функции  $s(H)$ , близкое к 0.02, при котором достигается наименьшая полная энергия устойчивых анионных структур встречного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-33251) и Программы "Университеты России – фундаментальные исследования".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haberland H., Langosch H., Schindler H.-G., Worsnop D.R. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 3903.
2. Haberland H., Ludewigt C., Schindler H.-G., Worsnop D.R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3742.
3. Knapp M., Echt O., Kreisle D., Recknagel E. // Ibid. 1986. V. 85. P. 636.
4. Desfrancois C., Khelifa N., Lisfi A. et al. // Ibid. 1991. V. 95. P. 7760.
5. Desfrancois C., Abdoul-Carime H., Khelifa N. et al. // Ibid. 1995. V. 102. P. 4952.
6. Coe J.V., Lee G.H., Eaton J.G. et al. // Ibid. 1990. V. 92. P. 3980.
7. Newton M.D. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 2795.
8. Noel J.O., Morokuma K. // Ibid. 1977. V. 81. P. 2295.
9. Rao B.K., Kestner N.R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 1587.
10. Kestner N.R., Jortner J. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 3818.
11. Barnett R.N., Landman U., Dhar S. et al. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 7797.
12. Tsurusawa T., Iwata S. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 287. P. 551.
13. Новаковская Ю.В., Степанов Н.Ф. // Изв. РАН. Сер. физ. 1998. Т. 62. С. 1127.
14. Campagnola J., Posey L.A., Johnson M.A. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 3243.
15. Staib A., Borgis D. // Ibid. 1995. V. 103. P. 2642.
16. Barnett R.N., Landman U., Cleveland C.L., Jortner J. // Ibid. 1988. V. 88. P. 4429.