

Madarász Ádám

Az elektron hidratációja inhomogén és nem- egyensúlyi környezetekben

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Kémiai Intézet, Kémiai Informatikai Laboratórium
Témavezető: Dr. Túri László, D.Sc. egyetemi docens

ELTE TTK
Kémia Doktori Iskola
Iskolavezető: Dr. Inzelt György, D.Sc. egyetemi tanár

Elméleti és Fizikai Kémia, Anyagszerkezetkutatás Doktori Program
Programvezető: Dr. Surján Péter, D.Sc. egyetemi tanár

2008

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm Nagy Bence Jánosnak, Mones Letifnek és Túri Lászlónak a szakmai és baráti segítséget.

Köszöni Kriszta!

Tartalomjegyzék

I.	Bevezetés.....	4
II.	A modell.....	9
II.A	Folyadékszimuláció.....	9
	Molekuladinamika.....	9
	Alkalmazott potenciálok.....	11
	A vízmolekulák leírására alkalmazott potenciálok.....	11
	Az alkalmazott pszeudopotenciál.....	13
	Technikai kérdések.....	16
	A periodikus határfeltétel.....	16
	Maxwell-Boltzmann mintavétel.....	17
	Az energetikai és szerkezeti jellemzők számítása.....	18
	A modell alkalmazhatósága és korlátai.....	20
II.B	Az alkalmazott módszerek összefoglalása.....	22
III.	Szimulációs vizsgálatok.....	23
III.A	A felesleg-elektron lokalizációs analízise.....	23
	Módszer.....	23
	Eredmények.....	24
	Az elektron lokalizációja semleges vízmolekulafürtökön.....	24
	A felesleg-elektron lokalizációja semleges víz/levegő határfelületeken.....	29
	A felesleg-elektron lokalizációja semleges tömbfázisbeli vízben.....	31
	Diskusszió.....	32
III.B	A felesleg-elektron relaxációja különböző víz/levegő határfelületeken.....	33
	Módszer.....	33
	Eredmények.....	34
	Relaxáció a víz/levegő határfelületeken.....	34
	Relaxáció a jég/levegő határfelületeken.....	40
	Diskusszió.....	44
III.C	Metastabil és lehűtött vízmolekulafürt anionok.....	46
	Módszer.....	46
	Eredmények.....	47
	Diskusszió.....	53
III.D	A nagyméretű vízmolekulafürt anionok vizsgálata.....	56
	Módszer.....	56
	Eredmények.....	57
	Diskusszió.....	62
IV.	Konklúziók.....	64
V.	Függelék.....	66
VI.	Összefoglalás.....	67
VII.	Abstract.....	68
VIII.	Irodalom.....	69

I. Bevezetés

A vízben szolvatált elektron, azaz a hidratált elektron a legerősebb redukálószer egyiké, a víz radiolízisével könnyen előállítható. Annak ellenére, hogy nagy reaktivitása miatt csak néhány μs élettartamú species, reakcióiban kinetikai spektroszkópiás módszerekkel jól nyomon követhető, köszönhetően a jelentős fényelnyelésének 720 nm környékén. Előnyös tulajdonságai miatt, mióta 1962-ben előállították és azonosították,¹ fontos szerepet kapott a radiokémiában, és számos kémiai és biológiai transzferfolyamatban mutatták ki jelenlétét,² valamint új reakcióutak tervezését és megértését is lehetővé tette. Szerves vegyületekkel reagálva például a hidratált elektron képes megtámadni az olefinek kettős kötését vagy viselkedhet nukleofilként, mint amikor a halogéntartalmú vegyületek reaktivitását növeli meg azzal, hogy a reakciójuk eredményeként halogéniont szabadít fel.

A hidratált elektron nagyfokú reakciókészsége annak is köszönhető, hogy egyszerre több vízmolekulához kötődik. Az általánosan elfogadott Kevan-féle üregmodell szerint a felesleg-elektront nagyjából hat vízmolekula veszi körül, és úgy stabilizálják, hogy a vízmolekulák OH kötése az üreg középpontja felé mutatnak.³ Ilyen szerkezet kialakulásához akár véges számú vízmolekula is elegendő lehet. 1984-ben sikerült is előállítani olyan vákuumban lévő anionokat, ahol a felesleg-elektront kettő vagy annál több vízmolekula köti meg.^{4,5} Az ilyen ún. vízmolekulafürt anionokban, vagy képlettel kiírva $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n \geq 2$) ionokban néhány vízmolekula esetén értelemszerűen nem jöhet létre a tömbfázisbeli hidratált elektronéhoz hasonló szerkezet. Adódik tehát a kérdés, hogy a kísérletileg előállított vízmolekulafürt anionokban milyen molekulafürt-méret fölött alakul vagy alakulhat ki az előbb említett Kevan-féle szerkezet. A kérdés a mai napig nincs egyértelműen megválaszolva. Az sem pontosan tisztázott, hogy az anionok méretének növekedésével hogyan változhatnak a fizikai tulajdonságaik. Mindenesetre azon túl, hogy a vízmolekulafürt anionok a hidratált elektronoknak egyfajta modelljeként szolgálhatnak, önmagukban is izgalmas témát jelentenek.

Korai útintegrál molekuladinamikai szimulációk eredményei szerint a vízmolekulafürt anionoknak kétféle szerkezetük lehetséges.^{6,7,8} Az úgynevezett belső állapotú vízmolekulafürt anionokban a felesleg-elektron az üregmodell szerint helyezkedik el, megfelelően orientált vízmolekulák között. Ez a hidratált elektronéhoz hasonló szerkezet.^{7,8} A felszíni állapotú vízmolekulafürt anionban a felesleg-elektron sűrűségének jelentős része a molekulafürtön

kívül helyezkedik el. Ez a szerkezet a legegyszerűbben úgy képzelhető el, hogy a negatív töltésű elektron a molekulafürt dipólusának az elektromos térben stabilizálódik.

A vízmolekulafürt anionok egyik legjellemzőbb tulajdonsága az úgynevezett vertikális elektroneltávolítási energia (vertical detachment energy, VDE), amely közvetlenül mérhető fotoelektron spektroszkópiával^{9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24}, számítható ab initio módszerekkel^{25,26,27,28,29,30,31,32,33} vagy számítógépes szimulációkkal^{73,34,35,66}. A VDE megadja, hogy mennyi energia szükséges a felesleg-elektron eltávolításához anélkül, hogy megváltozna a molekulafürt geometriája. A folytonos dielektrikum elméletből levezethető egy lineáris összefüggés a VDE és $n^{-1/3}$ (n a vízmolekulák száma a molekulafürtben) között belső⁷³ és felszíni állapotra⁷⁴ is. (A függelékben egy alternatív levezetés is megtekinthető a belső állapotra.) Ez a trend a korábbi kísérletekben is megjelent⁹, amikor még csak a belső állapotra levezetett lineáris összefüggés volt ismert. Ez alapján belső állapotúnak tételezték fel a kísérletben észlelt vízmolekulafürt anionokat. A végtelen mérethez tartozó 3,3 eV-os VDE csak kicsit különbözik a hidratált elektron 3,2 eV-os fotoemissziós energiájától, úgyhogy ezt az extrapolált értéket a tömbfázisbeli hidratált elektron energiájának tulajdonították. A kísérleti eredmények kiértékelésénél később is gyakran megfeledeztek a felületi állapotokra levezetett lineáris összefüggésről. Még ha figyelembe is vették volna mindkét lehetőséget, a dielektrikum elmélet sem segített volna eldönteni, hogy milyen lehet a kísérleti vízmolekulafürt anionok szerkezete, ugyanis mindkét állapotra hasonló meredekségű egyenest jósol a VDE és az $n^{-1/3}$ közti kapcsolatra. Mindenesetre az elméleti számítások a kísérleti mérettartományban a felszíni állapotokat találták stabilabbnak.^{6,54,66,67,73}

2005-ben új lendületet adott a kutatásoknak, hogy kétféle vízmolekulafürt aniont figyeltek meg molekulásugár kísérletekben,¹³ a régebben is észlelt izomer mellett egy kisebb VDE-jű izomert is találtak. A vízmolekulafürt anionok előállításakor argon vagy hélium vivógáz segítségével vízgőzt expandálnak vákuumkamrába. A gázkeverék útjának nagy energiájú elektronsugárral való keresztezése után képződnek a molekulafürt anionok a másodlagos, lassú energiájú elektronok megkötődésével. A nyomás változtatásával sikerült előállítani a kétféle VDE-vel rendelkező vízmolekulafürt anionokat. Az alacsonyabb nyomáson inkább a nagyobb VDE-jű anionok keletkeztek (I-es izomer), míg magasabb nyomáson – ami alacsonyabb hőmérséklettel szokott járni – jelentek meg az alacsonyabb VDE-jű anionok (II-es izomer). A szerzők úgy gondolták, hogy a belső állapotú ionok mellett (I-es izomer) megtalálták a felszíni állapotú vízmolekulafürt anionokat is.

Ugyanebben az évben jelent meg egy kevert kvantumos-klasszikus szimulációs tanulmány⁶⁶, ami megvizsgálta a kétféle vízmolekulafürt anion fizikai tulajdonságainak

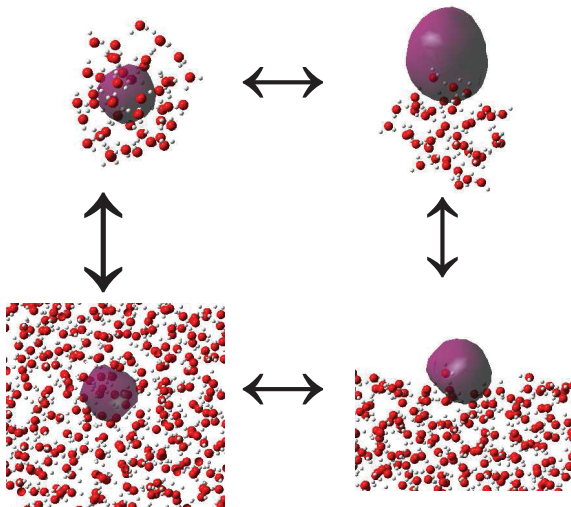
hőmérséklet- és méretfüggését. Ennek a vizsgálatnak az eredményeit most részletesebben ismertetjük, ugyanis a disszertáció anyagát jelentő munka ezután kezdődött és a számítások során ugyanazt a modellt használtuk. Így világossá válik milyen megválaszolandó kérdések motiválták a munkánkat. Az előbb említett vizsgálatban tömbfázisbeli hidratált elektron szimulációjából származó konfigurációkból választottak ki az elektronhoz legközelebbi adott mennyiségű ($n = 20, 30, 45, 66, 104, 200$) vízmolekulát. Az így mesterségesen előállított kezdetben belső állapotú vízmolekulafürt anionokat $T = 100, 200$ és 300 K-en hagyták, hogy egyensúlyi állapotba jussanak. A szerzők azt vizsgálták meg, milyen méretnél és hőmérsékletnél marad az elektron belső állapotban, illetve mikor vándorol ki spontán módon a molekulafürt felszínére. Stabilis belső állapotot 100 K-en a 45 -nél nagyobb molekulafürt anionokra találtak. Magasabb hőmérsékleten csak a 200 -as molekulafürtök maradtak belső állapotban, az összes többi esetben az elektron végül felszíni állapotban lokalizálódott. A belső állapotok abszorpciós spektrumára és az elektron inerciasugarára a tanulmány nem jelzett jelentős méretfüggést, a felszíni állapotokra viszont igen. Mivel a kísérletekben az I-es molekulafürt anionokra is hasonló tendenciák figyelhetők meg, a szimulációk eredményei arra utaltak, hogy mindkét vízmolekulafürt anion izomer felszíni állapotú lehet. Neumark és munkatársai vitatkoznak ezzel a konklúzióval arra hivatkozva, hogy a szimulált VDE-k jelentősen eltérnek a kísérletektől.¹³ Szerintük a VDE értékek 75 %-os átskálázása jól reprodukálná a kísérleti fotoelektron spektrumokat, és ez azt bizonyítaná, hogy az I-es izomer belső állapotú.

Bár a vízmolekulafürt anionok I-es izomerjének szerkezete még mindig vitatott kérdés, IR spektroszkópiás kísérletekkel annyit már sikerült kideríteni, hogy az I-es izomerben két szabad hidrogénnel rendelkező dupla akceptor típusú vízmolekulák (AA) stabilizálják az elektront.^{19,21} Az ilyen típusú vízmolekulák jelenlétét eredetileg Johnson és munkatársai figyelték meg először kisméretű vízmolekulafürt anionokban.^{18,23}

Annak az alapvető kérdésnek az eldöntésén túl, hogy milyen a két izomer pontos szerkezete, több más érdekes probléma, jelenség is megválaszolásra vár, mint például, milyen mechanizmussal keletkezhetnek a kísérletekben megfigyelt anionok. Vizsgálatainkat kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimulációk segítségével hajtottuk végre. Munkánk első szakaszában modelleztük a vízmolekulafürt anionok képződésének első, kezdeti lépését, amikor a semleges vízmolekulafürtökön lokalizálódik a közel zéró kinetikus energiájú alapállapotú felesleg-elektron.³⁶

Amilyen viszonyban áll a belső állapotú vízmolekulafürt anion a hidratált elektronnal, olyan viszonyban állhat egy víz/levegő határfelületen lokalizálódott elektron a felszíni

állapotú molekulafürt anionnal. A szoros kapcsolatot illusztrálja az 1. ábra. Így kutatásainkat kiterjesztettük a víz/levegő határfelületekre is.³⁷ Kíváncsiak voltunk, hogy létezhet-e és, ha igen, milyen körülmények között stabilizálódhat egy felesleg-elektron a víz/levegő határfelületeken. A felesleg-elektron víz/levegő határfelületi lokalizációs analízise után részletezzük az elektron relaxációját különböző víz/levegő felszíneken. A vizsgált felszínek közé a 300 K hőmérsékletű közönséges folyékony víz/levegő, a túlhűtött víz/levegő, a kristályos jég/levegő és az amorf jég/levegő felületek tartoznak.



1. ábra A felesleg-elektron különböző környezetekben kialakuló formáinak viszonyai: belső állapotú vízmolekulafürt anion (bal felső), felszíni állapotú vízmolekulafürt anion (jobb felső), tömbfázisbeli hidratált elektron (bal alsó), víz/levegő határfelületen lokalizálódott elektron (jobb alsó). A berajzolt felszínen belül az elektron megtalálási valószínűsége 80 %.

Az értekezés harmadik fő témájában folytatjuk a vízmolekulafürt anionok képződésének vizsgálatát. A vízmolekulafürt anionok relaxációját elemezzük miután az elektron megkötődött a semleges vízmolekulafürtökön.³⁸ Megvizsgáljuk, milyen hatással van a folyamatra a molekulafürtök mérete hőmérséklete és a semleges molekulafürtök képződésének körülményei. A vizsgálataink utolsó részében hasonló szimulációkat hajtottunk végre, mint a fent ismertetett tanulmányban, csak az előzőeknél jóval nagyobb ($n = 200, 500, 1000, 8000$) molekulafürtökre.³⁹ A mérettartomány kiterjesztésével arra kerestük a választ, hogy a 200-as méretnél nagyobb molekulafürt anionoknál milyen körülmények között

létezhethet stabil belső és felületi állapot. Ilyen méretű molekulafürt anionoknál már elvárható, hogy a tulajdonságaik konvergáljanak a megfelelő határeset azaz a tömbfázisbeli vagy a víz/levegő határfelületi felesleg-elektron tulajdonságaihoz. Így tesztelhetjük, hogy jól működik-e a kis méretről a végtelen nagy méretre történő extrapoláció és összehasonlíthatjuk a megfelelő szerkezeteket is.

Az alábbiakban ismertetjük a disszertáció szerkezetét. Először áttekintjük az alkalmazott módszer lényeges elemeit, részletezzük a kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimulációs technikát. Azután tárgyaljuk, hogy milyen potenciálokkal írjuk le a vízmolekulák közötti és az elektron-vízmolekula közötti kölcsönhatásokat. A technikai kérdéseknél kitérünk arra, hogyan lehet például véges számú molekulával tömbfázist vagy határfelületet szimulálni és felsoroljuk azokat a fontosabb fizikai mennyiségeket, amiket közvetlenül össze lehet hasonlítani a kísérleti eredményekkel, a számítási módjaikkal együtt. A modell tárgyalásának végén szót ejtünk annak alkalmazhatóságairól és korlátairól is. Szimulációs vizsgálataink eredményeit a fent említetteknek megfelelően négy részben mutatjuk be: először a felesleg-elektron lokalizációs analízisét,^{36,37} aztán a lokalizáció után bekövetkező relaxációt a víz/levegő határfelületen³⁷ és különböző módon elkészített molekulafürtökön³⁸. Az utolsó téma, a nagyméretű anionok vizsgálata³⁹ után összefoglaljuk az eredmények jelentőségét, és megpróbálunk rávilágítani a részeredmények összefüggéseiről teljesebb képet adva a hidratált elektron különböző megjelenési formáiról.

II. A modell

II.A Folyadékszimuláció

A folyadékszimulációk segítségével betekintést nyerhetünk a molekuláris jelenségek folyamataiba, a kísérleti eredményekkel való összehasonlítás pedig rávilágíthat a modell kiküszöbölendő hiányosságaira. Módszereit tekintve kétféle csoportba oszthatók: a molekuladinamikai (MD) és Monte Carlo (MC) szimulációk.

Az MD-t nevezhetnénk a „legtermészetesebb” módszernek, mivel ez felel meg az anyagok, folyadékok szerkezetéről felállított általános képnek, miszerint a részecskékre valamilyen potenciálok hatnak, amelyek hatására azok elmozdulnak. Az MD lényege a molekuláris rendszer egyszerű mechanikai leírása. A szimuláció során a mozgásegyenleteket integráljuk az idő függvényében diszkrét időlépések sorozatán keresztül.

Az MC szimuláció kevésbé szemléletes. Az alapelv szerint olyan statisztikus sokaságot próbál modellezni, amelynek eloszlása megfelel a Boltzmann-eloszlásnak. A kezdeti lépések után eléri az egyensúlyi állapotot, ahol megkezdődhet a rendszer egyensúlyi tulajdonságainak számítása egymástól független konfigurációkból kapott adatok átlagolásával. A módszerben „elveszik” a kinetikus energia. A szimuláció előrehaladása nem időbeli előrehaladást jelent, hanem olyan konfigurációk bevételét a mintába, amikkel jellemezni lehet a rendszert. Ennek megfelelően időfüggő folyamatok, tulajdonságok csak nehézkesen szimulálhatók MC-vel. Az MC előnye, hogy adott esetben gyorsabb lehet és számítógépes kódja is egyszerűbb.

A következőkben ismertetjük az MD módszerek alapjait és az általunk alkalmazott számítási időt megtakarító technikákat. A [40,41,42 és 55] könyvekben részletesebb leírás található a folyadékok számítógépes vizsgálatának alapmódszereiről, elméletéről.

Molekuladinamika

A molekuladinamikai szimulációk segítségével egyensúlyi és transzport tulajdonságok számíthatók a klasszikus többtestprobléma numerikus megoldásával. A klasszikus szó ebben az értelemben azt jelenti, hogy a rendszert alkotó részecskék atomjai engedelmeskednek a klasszikus mechanika törvényeinek. Egy N részecskéből álló zárt rendszer Newton egyenletei:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t), \quad \text{II-1}$$

ahol m_i az i -edik részecske tömege, $\mathbf{r}_i(t)$ a koordinátája, $\mathbf{F}_i(t)$ az i -edik részecskére ható eredő erő a t -edik időpillanatban. A számítások során ennek a differenciálegyenletnek az integrálását végezzük el, aminek a főbb (szemléletes) lépései a következők:

1. A részecskék kölcsönhatását leíró V potenciál kiszámítása.
2. Az egyes részecskékre, atomokra ható erők meghatározása a V deriválásával.

$$\mathbf{F}_i(t) = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V. \quad \text{II-2}$$

3. Az erők ismeretében meghatározható a gyorsulás, tehát az új sebesség is.
4. Az új sebesség alapján ismerjük a részecskék elmozdulását, megkapjuk az új koordinátákat.

A gyakorlatban a Verlet-Störmer algoritmusnak nevezett integrálási módszert alkalmazzák az újabb és újabb időpillanatokhoz tartozó koordináták számításához. Felírva a koordinátákat $t+dt$ és $t-dt$ időpillanatokra:

$$\mathbf{r}_i(t+dt) = \mathbf{r}_i(t) + dt\dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{1}{2} dt^2 \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{1}{6} dt^3 \ddot{\ddot{\mathbf{r}}}_i(t) + O[(dt^4)], \quad \text{II-3}$$

$$\mathbf{r}_i(t-dt) = \mathbf{r}_i(t) - dt\dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{1}{2} dt^2 \ddot{\mathbf{r}}_i(t) - \frac{1}{6} dt^3 \ddot{\ddot{\mathbf{r}}}_i(t) + O[(dt^4)]. \quad \text{II-4}$$

A II-3. és II-4. egyenletekből:

$$\mathbf{r}_i(t+dt) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-dt) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} dt^2 + O[(dt^4)]. \quad \text{II-5}$$

Így a t -edik és a $t-dt$ -edik időlépés koordinátáiból az erők ismeretében meghatározhatók a $t+dt$ -edik időpillanathoz tartozó koordináták anélkül, hogy a sebességet ki kellene számolni. A módszer előnye, hogy a közelítés hibája csak az időlépés negyedik hatványával arányos. A sebességek hibája viszont a második rendben jelentkezik.

Alkalmazott potenciálok

A számítógépes szimulációk kiindulópontja a rendszert alkotó részecskék kölcsönhatásának leírása. A cél, hogy a valóságos viszonyokat megjelenítő makroszkopikus állapotjelzők mellett (pl. véges hőmérsékleten és nyomáson) is kvantummechanikai igényességgel szimuláljuk a rendszer viselkedését. Ez a feladat azonban, az esetek többségében elvégezhetetlen a számítási igény miatt, így bizonyos közelítéseket kell alkalmazni.

A kondenzált rendszerek energiaviszonyainak leírásához többtest-potenciálok lennének szükségesek, viszont a számítási idő csökkentése végett kvantumkémiai számításokon alapuló effektív párpotenciálokat használnak, amelyek összegeként adódik a teljes potenciál. Ezek az effektív párpotenciálok közelítőleg magukba foglalják a többtest-kölcsönhatásokat is. Különböző párpotenciálokat használnak az intramolekuláris (az egy molekulán belüli) és az intermolekuláris (különböző molekulák atomjai közötti) kölcsönhatások leírására. A kvantumosan kezelt részecskék (pl. elektronok) és a klasszikusan kezelt részecskék közti kölcsönhatás számítására gyakran az ún. pszeudopotenciálokat alkalmazzák.

A vízmolekulák leírására alkalmazott potenciálok

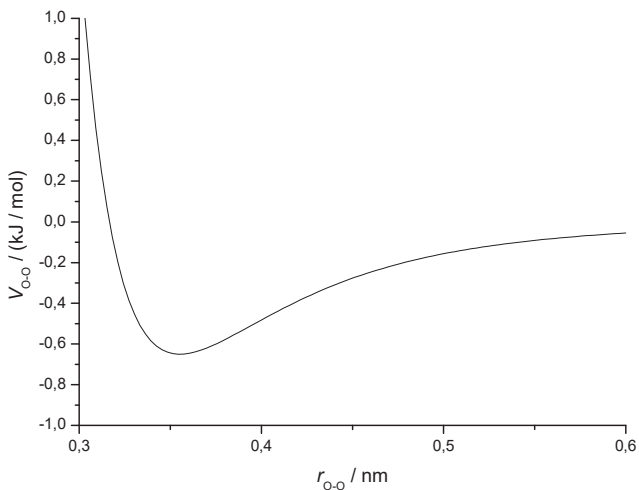
Az intermolekuláris kölcsönhatás a különböző vízmolekulák oxigénatomjai közötti Lennard-Jones potenciálból és az atomokhoz rendelt ponttöltésekből adódó elektrosztatikus potenciálból tevődik össze. (Irodalmi nevén: SPC-simple point charge model^{7,43}). Az O-O atomok közötti Lennard-Jones kölcsönhatás:

$$V_{\text{O-O}} = -\left(\frac{A}{r_{\text{O-O}}}\right)^6 + \left(\frac{B}{r_{\text{O-O}}}\right)^{12}, \quad \text{II-6}$$

ahol

$$A = 0,37122 \text{ nm} (\text{kJ mol}^{-1})^{1/6},$$

$$B = 0,3428 \text{ nm} (\text{kJ mol}^{-1})^{1/12}.$$



2. ábra Oxigén atomok közti Lennard-Jones potenciál.

Az elektrosztatikus kölcsönhatás számítása a molekulák atomjain elhelyezett ponttöltések alapján történik, $+0,41 |e|$ a hidrogéneken és $-0,82 |e|$ az oxigéneken.

Egyszerűbb esetben az intermolekuláris kölcsönhatásokat a harmonikus potenciállal szokták becsülni:

$$V_{\text{har}} = \frac{1}{2} a [(\Delta r_1)^2 + (\Delta r_2)^2] + \frac{1}{2} b (\Delta r_3)^2 + c (\Delta r_1 + \Delta r_2) \Delta r_3 + d \Delta r_1 \Delta r_2, \quad \text{II-7}$$

ahol

$$a = 9,331 \text{ mdyn/\AA},$$

$$b = 2,283 \text{ mdyn/\AA},$$

$$c = 1,469 \text{ mdyn/\AA},$$

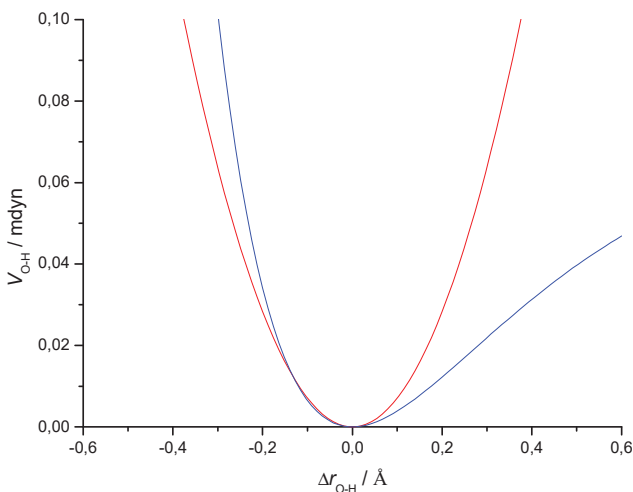
$$d = 0,776 \text{ mdyn/\AA}.^{44}$$

Δr_1 , Δr_2 az egyensúlyi O-H távolságoktól való eltérés, Δr_3 pedig az átlagos H-H távolságétól.

Nagyobb O-H távolságokra a harmonikus potenciál nem írja le megfelelően a kölcsönhatásokat, ennek kiküszöbölése érdekében szokták használni a Morse-potenciált (ld. 3. ábra):

$$V_{\text{Mor}} = \frac{a}{2\rho^2} \left\{ [1 - \exp(-\rho\Delta r_1)]^2 + [1 - \exp(-\rho\Delta r_2)]^2 \right\} + \frac{1}{2}b(\Delta r_3)^2 + c(\Delta r_1 + \Delta r_2)\Delta r_3 + d\Delta r_1\Delta r_2, \quad \text{II-8}$$

ahol $\rho = 2,566 \text{ \AA}^{-1}$.



3. ábra A harmonikus-potenciál (piros) és a Morse-potenciál (kék).

Az egyes részecskékre ható klasszikus erőket a fenti egyenletek egyszerű analitikus deriválásával kaphatjuk.

Az alkalmazott pszeudopotenciál

Általánosságban a pszeudopotenciálok a kémiai szempontból fontos vegyértékelektronok és a belső héjakon elhelyezkedő elektronok kölcsönhatásait írják le. Ezeknek az effektív

potenciáloknak az előnyük abban rejlik, hogy az alkalmazásukkal az egzakt N -elektron-probléma egyelektronossá egyszerűsödik, miközben jól reprodukálják egy vegyértékelektron eloszlását és sajátenergiáit.

Túri és munkatársainak a hidratált elektronra kifejlesztett pszeudopotenciálja^{45,46} a Schnitker és Rossky által kidolgozott pszeudopotenciál elméleten⁴⁴ alapul. A felesleg-elektronra történő alkalmazásával egy egyelektronos Schrödinger-egyenlet írható fel. A pszeudopotenciál kialakításához meghatározták egy semleges vízmolekula legkisebb energiájú betöltetlen molekulapályájának az energiáját és elektroneloszlását HF/6-31++G(d,p)+aug szinten. Ezzel tehát kiszámolták, hogyan hatna kölcsön egy felesleg-elektron a semleges vízmolekula „befagyasztott” molekulapályáival. A pszeudopotenciál a következő egyenlettel adható meg a hidrogénre:

$$V_{\text{hy}} = -\frac{q_{\text{hy}}}{r_{\text{hy}}} \operatorname{erf}(A_{1,\text{hy}} r_{\text{hy}}) + \frac{B_{1,\text{hy}}}{r_{\text{hy}}} [\operatorname{erf}(B_{2,\text{hy}} r_{\text{hy}}) - \operatorname{erf}(B_{3,\text{hy}} r_{\text{hy}})], \quad \text{II-9}$$

és az oxigénre:

$$\hat{V}_{\text{ox}} = -\frac{q_{\text{ox}}}{r_{\text{ox}}} \operatorname{erf}(A_{1,\text{ox}} r_{\text{ox}}) + \frac{B_{1,\text{ox}}}{r_{\text{ox}}} [\operatorname{erf}(B_{2,\text{ox}} r_{\text{ox}}) - \operatorname{erf}(B_{3,\text{ox}} r_{\text{ox}})], \quad \text{II-10}$$

ahol r_{hy} és r_{ox} az elektron-hidrogén és elektron-oxigén távolságokat jelölik. Mivel az $\operatorname{erf}()$ hibafüggvény a növekvő távolsággal az egyhez közelít, a pszeudopotenciál nagy távolságoknál a Coulomb-kölcsönhatáshoz tart.

A pszeudopotenciál paramétereit úgy választották meg, hogy a lehető legjobban reprodukálja a HF számításokkal kapott energiát és elektroneloszlást. Mivel a pszeudopotenciál előző két tagja nem tartalmaz polarizációs hatást, a polarizációs kölcsönhatást egy külön taggal kell figyelembe venni:

$$\hat{V}_{\text{pol}} = -\frac{\alpha}{2(r_{\text{ox}}^2 + C_{1,\text{ox}}^2)^2}. \quad \text{II-11}$$

A C paramétert úgy határozták meg, hogy a lehető legjobban adja vissza hidratált elektronnak tulajdonított -3,3 eV-os energiát. A tömbfázisbeli szimulációk végül -3,1 eV-os

energiát adtak.⁴⁶ Az optimált paramétereket a 1. táblázat tartalmazza. A hidrogén- és az oxigénatomokhoz tartozó parciális töltések (q_{hy} , q_{ox}) az SPC modellből származnak.⁵⁶

	x = ox	x = hy
q_x	-0,820	0,410
$A_{1,x}$	0,575	0,750
$B_{1,x}$	0,620	0,150
$B_{2,x}$	1,000	0,500
$B_{3,x}$	0,400	0,350
$C_{1,x}$	4,400	-

1. táblázat. Az elektron-víz molekula pszeudopotenciál optimált paramétereit. A mértékegységek atomi egységekben vannak megadva.

Egy n db vízmolekulát tartalmazó rendszerben a felesleg-elektronra ható Hamilton-operátort a kinetikus energia operátor és a fent leírt tagok összegeiként kapjuk:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \sum_{i=1}^n (\mathcal{V}_{\text{hy}1,i} + \mathcal{V}_{\text{hy}2,i} + \mathcal{V}_{\text{ox},i} + \mathcal{V}_{\text{pol},i}). \quad \text{II-12}$$

Miután egy adott vízkonfigurációra meghatároztuk a Hamilton-operátort, az egyelektronos Schrödinger-egyenlet megoldásával megkapjuk a felesleg-elektron ε_j sajátenergiáit és Ψ_j sajátfüggvényeit:

$$\hat{H} \Psi_j = \varepsilon_j \Psi_j. \quad \text{II-13}$$

Az egyenlet megoldását egy iteratív és egy blokk-Lánccsoz eljárással hajtottuk végre.^{47,48} Az elektron modellezésére síkhullám-reprezentációt használtunk: az elektron hullámfüggvényét a vizsgált rendszertől függően, 16^3 , 32^3 vagy 64^3 db egyenletesen elosztott rácsponton határoztuk meg. A kocka alakú rácsot a szimuláció során folyamatosan úgy igazítottuk, hogy az elektron középpontja a rács középpontjának a környékén maradjon.

Az alapállapotú elektron hatását a klasszikus atomokra a Hellman-Feynman-tétel szerint számolhatjuk:

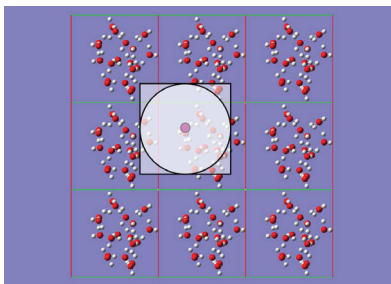
$$\mathbf{F}_{Q_i}(t) = -\langle \Psi_0 | \nabla_{\mathbf{r}_i} \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \quad \text{II-14}$$

A Hamilton-operátor deriváltja egyszerűen meghatározható a pszeudopotenciálok analitikus deriválásával. Az alkalmazott kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimuláció menete csak annyiban bővül a klasszikushoz képest, hogy a klasszikus kölcsönhatások számolása mellett mindig megoldjuk a Schrödinger-egyenletet is, és a molekulák mozgását a klasszikusan és kvantumoson számolt erők eredője fogja meghatározni.

Technikai kérdések

A periodikus határfeltétel

A számítógépes szimulációk során véges számú részecskét szoktak elhelyezni egy ún. szimulációs cellában, leggyakrabban egy kockában (4. ábra). Ezt a cellát önmaga eltoltaival veszik körül a tér minden irányából. Ez a periodikus határfeltétel. Ezzel a megoldással nincs olyan részecske, ami a felületen helyezkedne el, általában ugyanis tömbfázisbeli tulajdonságokat modelleznek. Ha egy részecske egy mozdítás során elhagyja a cellát, a periodikus határfeltétel értelmében a kilépő részecske a szemközti oldalon lép be a cellába. A periodikus határfeltétel translációs periodicitást kényszerít rá az izotrop rendszerekre is, de nagyobb részecskeszám esetén ez a hatás már nem jelentős.



4. ábra A periodikus határfeltétel, a minimum image konvenció és a levágási sugár

A periodikus határfeltételnek köszönhetően minden részecske megfeleltethető egy, az eredeti szimulációs cellával azonos méretű és összetételű cella középpontjának. Az ilyen cella az eredeti cellában levő részecskék olyan „klónjait” tartalmazza, amelyek a legkisebb távolságra vannak a kiszemelt részecskétől. A minimum image konvenció szerint a kölcsönhatás számításakor az ilyen minimális távolságú részecskepárok hozzájárulásának összegét számolják. A cellán kívüli részecskék hozzájárulását egyszerűen elhanyagolják, nullának veszik, vagy valamilyen módon összegzik a távolabbi részecskék hatását (pl. Ewald vagy reakcióter módszer).⁵⁵ A minimum image konvenciónál egyszerűbb és kevesebb számítást igényel a levágási sugár alkalmazása, tehát, ha gömbszimmetrikus levágást alkalmazunk a cellás helyett. Ez a sugár, ami felett nem veszik figyelembe a párok kölcsönhatását a levágási sugár. Számításainkban mindig a szimulációs dobozba beírható legnagyobb gömb sugarát használtuk.

Határfelületek modellezésére az angol nyelvű irodalomban az ún. slab geometriát szokták alkalmazni. Ez a periodikus peremfeltételnek az a változata, amikor a szimulációs cella olyan téglatest, ami egyik irányban sokkal hosszabb, mint a másik kettőben. A víz/levegő példáján bemutatva a szimulációs cellának csak egy részét töltik fel folyadékkal. A cella közepén létrejön tehát egy folyadékugó, ami két irányban érintkezik a szomszédos folyadékugókkal, de a harmadik irányban vákuum választja el őket. Ez a fajta elrendezés tehát igazából végtelen sok folyadékfilm/vákuum felületnek feleltethető meg.

Maxwell-Boltzmann mintavétel

A Maxwell-Boltzmann mintavétel egy egyszerűbb eljárás a rendszer hőmérsékletének beállítására, ami gyakorlatilag az Andersen-termostátnak felel meg.⁵⁵ A rendszer kinetikai hőmérséklete:

$$T = \frac{1}{(3N-3)k} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i}, \quad \text{II-15}$$

ahol k a Boltzmann-állandó, p_i az i -edik részecske impulzusa. (A $3N-3$ tagban a -3 onnan jön, hogy a tömegközéppont sebességét nullán tartjuk, úgyhogy 3 szabadsági fokot elveszítünk.) A módszer lényege ezen a képleten alapszik; egy megfelelő g véletlenszám-generátorral úgy

osztják ki az egyes részecskék különböző irányú sebességeit, hogy az adott hőmérséklethez tartozó sebesség-eloszlást adják. Az i -edik részecske x irányú sebessége:

$$v_{i,x} = g \sqrt{\frac{kT}{m_i}}. \quad \text{II-16}$$

Ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy attól függően, hogy a rendszer pillanatnyi hőmérséklete alacsonyabb-e vagy magasabb a kívántnál, energiát táplálnak be a rendszerbe, vagy energiát vonnak el belőle.

A hőmérséklet (és egyéb peremfeltételek) beállítása, és az adatok gyűjtése alapján egy szimuláció előrehaladását két illetve három szakaszra lehet osztani a kanonikus (N, V, T) és a mikrokanonikus (N, V, E) sokaság esetén. Az egyensúlyi szimulációk elején mindig az ún. ekvibrálatás során állítanak be bizonyos termodinamikai mennyiségeket, pl. jelen esetben a hőmérsékletet, megfelelő gyakoriságú Maxwell-Boltzmann mintavételezéssel. A kanonikus sokaság modellezésénél ezután tovább folytatva a Maxwell-Boltzmann mintavételezést tartják közel állandó értéken a hőmérsékletet, és megkezdhetik az egyensúlyi állapothoz tartozó adatok gyűjtését. Mikrokanonikus sokaság esetén az ekvibrálatás után már abbahagyjuk a Maxwell-Boltzmann mintavételezést, mivel az energiát kell állandó értéken tartani. A megfelelő adatok gyűjtését még nem lehet ezután elkezdni, mert a rendszer még nem feltétlenül egyensúlyi. Ezt a szakaszt nevezzük előegyensúlynak. Az adatgyűjtés akkor kezdődhet, ha a rendszer biztosan egyensúlyba jutott, amiről a termodinamikai paraméterek megfelelően választott időintervallumokon történő átlagolásával győződhetünk meg.

Az energetikai és szerkezeti jellemzők számítása

Ahogy a bevezetőben is említettük az elektron egyik legfontosabb jellemzője, az alapállapotú energiája fotoelektron spektroszkópiával megmérhető. Az ilyen kísérletekben akkor nyelődik el egy foton, ha az energiája megegyezik a felesleg-elektron vertikális eltávolítási energiájával (VDE). Az alkalmazott modellünkben ez megfelel a felesleg-elektron alapállapotú energiájának, ugyanis a szimulációinkban a klasszikus energia és az elektron energiája egyszerűen összeadódik. A modellünkkel meghatározott alapállapotú energiaeloszlás mínusz egyszerese tehát felfogható egy szimulált fotoelektron spektrumnak. A valóságban és az azt pontosabban leíró ab iníció számításokban az elektronok energiája nem

additív, a VDE csak közelítőleg egyenlő az anion legmagasabb energiájú betöltött molekulapályának energiájával. A VDE ab iníció számításához ugyanazon a geometrián meg kell határozni a negatív ion és a semleges rendszer teljes energiájának a különbségét.

A kísérletekkel való összevetésre egy másik lehetőség, hogy a szimulációkból meghatározható az optikai abszorpciós spektrum is. A spektrum alakját alapvetően két tényező határozza meg: egyrészt egy foton csak akkor nyelődhet el az ilyen kísérletekben, ha az energiája megegyezik egy gerjesztett elektronállapot és az alapállapot energiakülönbségével ($\epsilon_n - \epsilon_0$); másrészt az abszorpció valószínűsége egyenesen arányos az átmeneti dipólusmomentum ($\bar{\mu}_{n0} = -e \langle \Psi_n | \hat{r} | \Psi_0 \rangle$) négyzetével. A spektrum meghatározásához tehát a gerjesztési energiáknak az átmeneti dipólusmomentum négyzetével súlyozott eloszlásfüggvényét kell kiszámítani. Számításainkban az első tizenegy gerjesztett állapotot vettük figyelembe.

A kísérleti abszorpciós spektrumokból momentumanalízissel kiszámítható⁷⁵ a felesleg-elektron inerciasugara is, aminek a definíciója a következő egyenlettel adható meg:

$$r_g = \sqrt{\langle \Psi_0 | (\hat{r} - \bar{r}_{\text{com}})^2 | \Psi_0 \rangle}, \quad \text{II-17}$$

ahol $\bar{r}_{\text{com}} = \langle \Psi_0 | \hat{r} | \Psi_0 \rangle$ az elektroneloszlás középpontja.

A molekulafürtök inerciasugara hasonlóan számítható:

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{3n} m_i (\bar{r}_i - \bar{R}_{\text{tkp}})^2}{\sum_{i=1}^{3n} m_i}}, \quad \text{II-18}$$

ahol $\bar{R}_{\text{tkp}} = \frac{\sum_{i=1}^{3n} m_i \bar{r}_i}{\sum_{i=1}^{3n} m_i}$ a molekulafürt tömegközéppontja, m_i és \bar{r}_i pedig az egyes atomok tömegei és helyvektorai.

Ezeknek a geometriai fogalmaknak a bevezetésével egyszerűbb esetekben könnyen megkülönböztethetjük a felszíni és belső állapotú molekulafürt anionokat. Felszíni állapotúnak akkor tartjuk a felesleg-elektront, ha a középpontja \bar{r}_{com} kívül esik a vízmolekulafürt felszínén. Ez természetesen függhet a molekulafürt felszínének a

definíciójától, de az esetek többségében jól elválasztható a kétféle állapot aszerint, hogy a molekulafürt és az elektron középpontjának távolsága kisebb vagy nagyobb-e mint a molekulafürt inerciasugara. Az első eset értelemszerűen a belső, az utóbbi pedig a felszíni állapotokra jellemző.

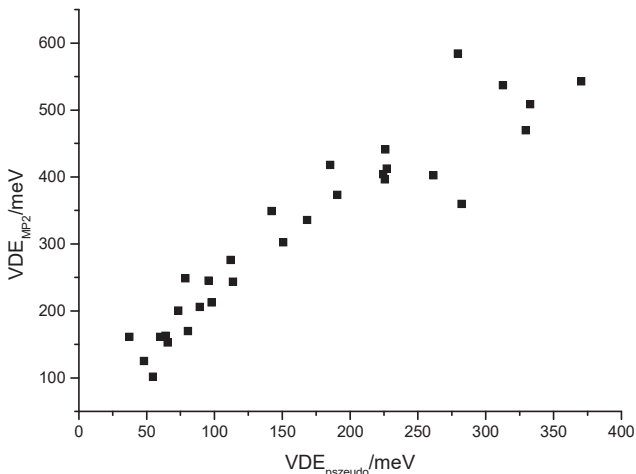
A víz/levegő határfelületek szimulációjakor az előző módszer nem alkalmazható annak eldöntésére, hogy az elektron belső vagy felszíni állapotú-e. A Gibbs-féle elválasztó felület segítségével viszont általában könnyű megmondani, hogy a felesleg-elektron a tömbfázisban vagy a határfelületen helyezkedik-e el, attól függően, hogy az elektron középpontja az elválasztó felületnek melyik oldalára esik. A Gibbs-féle elválasztó felszínnek azt a z irányra merőleges síkot tekintettük, ahol a víz sűrűsége az átlagos tömbfázisbeli sűrűségnek a 90 %-al volt egyenlő.

Az elektron környezetében levő vízmolekulák szerkezetének jellemzéséhez a hidrogénkötéseiket elemeztük. Két vízmolekula közti hidrogénkötést a következőképpen definiáltunk: a megfelelő hidrogén oxigén távolság kisebb, mint 2,4 Å; az oxigén-oxigén távolság kevesebb, mint 3,5 Å; a megfelelő O...O–H kötőszög pedig kisebb, mint 45°. Egy vízmolekula maximum összesen 4 db hidrogénkötésben működhet közre; kettőben mint donor, kettőben mint akceptor. A vízmolekulákat csoportosíthatjuk is aszerint, hogy hány hidrogénkötésben vesznek részt. Vizsgálatainkban a következő típusú vízmolekulákkal foglalkozunk: két szabad hidrogénatommal rendelkező, két hidrogénkötésben résztvevő vízmolekulákkal (AA); egy szabad hidrogénnel rendelkező és 3 hidrogénkötésben résztvevő vízmolekulákkal (AAD); és a négy hidrogénkötésben résztvevő molekulákkal (AADD).

A modell alkalmazhatósága és korlátai

Mivel a fejezetben vázolt eljárás alapvetően egy Born-Oppenheimer típusú molekuladinamika (BOMD) módszernek felel meg, csak adiabatikus (elektron átmenettel nem járó) folyamatok szimulálhatók vele. A komoly közelítések miatt természetesen csak a hidratált elektron kvalitatív tulajdonságai vizsgálhatók kellő biztonsággal. A pszeudopotenciál pontosságának tesztelésére egy sorozat MP2 számítást végeztünk kisebb méretű vízmolekulafürt anionokra Ehhez egyensúlyi szimulációt hajtottunk végre egy 300 K hőmérsékletű $(\text{H}_2\text{O})_{12}^-$ anionra. A trajektóriából 30 független konfigurációt választottunk ki, amikre kiszámoltuk az elektron kötődési energiáját a pszeudopotenciállal és MP2 módszerrel.³⁶ Herbert és Head-Gordon javaslatára az ab iníció számításainkhoz 6-

31(1+3+)G* báziskészletet használtunk,^{49,50} amiket a GAUSSIAN 03 programcsomaggal hajtottunk végre.⁵¹ A kétféle módszerrel számított VDE értékek az 5. ábrán láthatók.



5. ábra a $(\text{H}_2\text{O})_{12}^-$ molekulfűt anionokra számolt VDE értékek pseudopotenciállal és MP2/6-31(1+3+)G* módszerrel

Általánosságban elmondható, hogy a pseudopotenciál kb. 0,2 eV-tal alulbecsüli az MP2-vel számolt kölcsönhatási energiákat. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy a pseudopotenciál elhanyagolja a diszperziós kölcsönhatásokat.^{52,53} Mindenesetre a kétféleképpen számolt VDE közti korreláció elég megbízható. Egy új, CPMD szimuláció szintén megerősíti a pseudopotenciál használhatóságát.⁵⁴ 300 K hőmérsékletű $(\text{H}_2\text{O})_{32}^-$ molekulfűt anionokra azt találták, hogy a felesleg-elektron a felszínen lokalizálódott. Az általuk számolt VDE nagyobb volt, mint a pseudopotenciállal 30-as molekulfűtre. Ezekből az összetevésekből látható, hogy a pseudopotenciál alkalmazható kvalitatív vizsgálatokra. Fontos kihangsúlyozni, hogy a kisebb molekulfűtökre a pseudopotenciál egyértelműen alulbecsüli az elektron kötődési energiáját, ezért a szimulációs eredményeink értékelésekor ezt mindig figyelembe kell venni.

II.B Az alkalmazott módszerek összefoglalása

Mivel a tanulmányozott rendszerek a felesleg-elektronon kívül 20 – 8000 vízmolekulát tartalmaztak, komoly közelítésekkel kellett élni. Kézenfekvő megoldás, ésszerű kompromisszum a kevert kvantumos-klasszikus módszer igénybevétele. A rendszer legegyszerűbb felosztása, ha klasszikusan kezeljük a vízmolekulákat és kvantumosan kezeljük a rendszer negatív töltését adó felesleg-elektront. Ez a szétválasztás azért is hasznos, mert így a kvantumos részben csak egy egyelektronos Schrödinger-egyenletet kell megoldani. A kvantumosan kezelt felesleg-elektron és a klasszikusan kezelt vízmolekulák közti kölcsönhatást a Túri és munkatársai által kidolgozott pszeudopotenciállal írtuk le.^{45,46}

A szimulációk során téglatest alakú szimulációs dobozt, minimum kép konvenciót és periodikus határfeltételeket alkalmaztunk.⁵⁵ A vízmolekulák kölcsönhatásának leírására egy egyszerű, flexibilis SPC potenciált használtunk.^{56,57} A számításokat mikrokanonikus (N, V, E) sokaságon hajtottuk végre, a vízmolekulák atomjaira vonatkozó mozgásegyenleteket a Verlet-módszer szerint integráltuk 1 fs-os lépésközökkel.⁵⁸ A hosszú távú kölcsönhatásokat nem vettük figyelembe, nem használtunk Ewald-összegzést. Ennek oka a túlságosan nagy számításigény, és az a feltételezés, hogy a felesleg-elektron környezetének szerkezetére nincsenek különösebb hatással a távoli kölcsönhatások. A vizsgált rendszereink mindig negatív töltéssel rendelkeztek, nem használtunk töltéskompenzációt. A vízmolekulafürt anionoknál ez gyakorlatilag meg is felelt a kísérleti körülményeknek, mivel vákuumban szokták ezeket a speciereket vizsgálni. A tömbfázisbeli és a víz/levegő határfelületi szimulációknál a végtelen híg oldatok modellezésével, egyszerűen nullának vettük a felesleg-elektron és a végtelen távolban levő pozitív töltés kölcsönhatását.

III. Szimulációs vizsgálatok

III.A A felesleg-elektron lokalizációs analízise

Túri és munkatársai már korábban megvizsgálták, hogy milyen egyensúlyi, kvázi egyensúlyi szerkezetei lehetnek a vízmolekulafürt anionoknak.^{66,67} Mivel a kísérletekben feltételezhetően 200 K alatt képződnek ezek az anionok, nem feltétlenül érik el a legstabilabb szerkezetet. A végső állapot kialakulásában fontos lehet tehát a kiindulási állapot és a relaxáció folyamata. Vizsgálatainkat a vízmolekulafürt anionok képződésének első lépésének analízisével kezdtük. Azt elemeztük, hogy a semleges egyensúlyi rendszerekben, hogyan lokalizálódhat a felesleg-elektron. Nemesak a semleges vízmolekulafürtöket, hanem azoknak a végtelen nagy megfelelőit, a víz/levegő határfelületeket és a tömbfázisbeli vizet is megvizsgáltuk ebből a szempontból. A víz/levegő határfelületi vizsgálatoknál foglalkoztunk a szobahőmérsékletű vízzel, a 200 K hőmérsékletű túlhűtött vízzel, továbbá a 200 K-es kristályos *lh* jég 0001-es felszínével, valamint az amorf jéggel 100 K-en.

Módszer

Az alkalmazott modellnél említett SPC potenciál használatával klasszikus egyensúlyi molekuladinamikai szimulációkat hajtottunk végre $n = 20, 30, 45, 66, 104, 200, 500$ méretű semleges vízmolekulákra. Az elektron kötődésének vizsgálatához 200 ps hosszú mikrokanonikus trajektóriát használtunk. Az elektronnak a molekulafürt által meghatározott elhelyezkedését minden 400-adik fs-ban vizsgáltuk, és ugyanilyen gyakorisággal gyűjtöttük az elektron-molekulafürt kapcsolat jellemzéshez szükséges adatokat. Az 500 db kiválasztott szerkezeten a pszeudopotenciál segítségével számítottuk ki a felesleg-elektron eloszlását, energiáját. Az elektron reprezentációjához 64^3 db rácpontot és 72,68 Å élhosszúságú dobozt használtunk.

A tömbfázisbeli szimulációkat 1600 vízmolekulával végeztük egy 36,34 Å élhosszúságú cellában. Egy egyensúlyi, 200 ps hosszúságú, 300 K-es trajektóriából gyűjtöttünk 500 db független konfigurációt.

A négyféle víz/levegő határfelületek szimulációjához téglatest alakú szimulációs dobozt használtunk. A szimulációs cella mindig 1600 vízmolekulát tartalmazott. A közönséges víz,

tűlűtött víz és az amorf jég szimulációjához a cella élhosszát azonosnak választottuk x és y irányban (36,34 Å) és 4-szer ilyen hosszúnak a felszínre merőleges, z irányban. A hexagonális szerkezet miatt egy kicsit más értékeket kellett használnunk a kristályos jég szimulációjakor (36,14; 39,13 és 144,56 Å). A periodikus határfeltételeket mindhárom dimenzióban alkalmaztuk, és így a szomszédos cellák folyadékfilmjeit több mint 100 Å vákuum választotta el egymástól. A kezdeti 300 K-es folyadékfilm konfigurációt előző tömbfázisbeli szimulációkból vettük.⁴⁶ A kristályos jég előállításához az 1600 vízmolekulát 20 db kettősrétegben osztottuk szét a hexagonális szerkezet szerint, úgy, hogy a (0001) felszín a z irányba nézzen. A vízmolekulák protonjai úgy lettek szétszórva, hogy kielégítsék a Bernal-Fowler szabályt és a jégfilmnek ne legyen dipólusmomentuma.

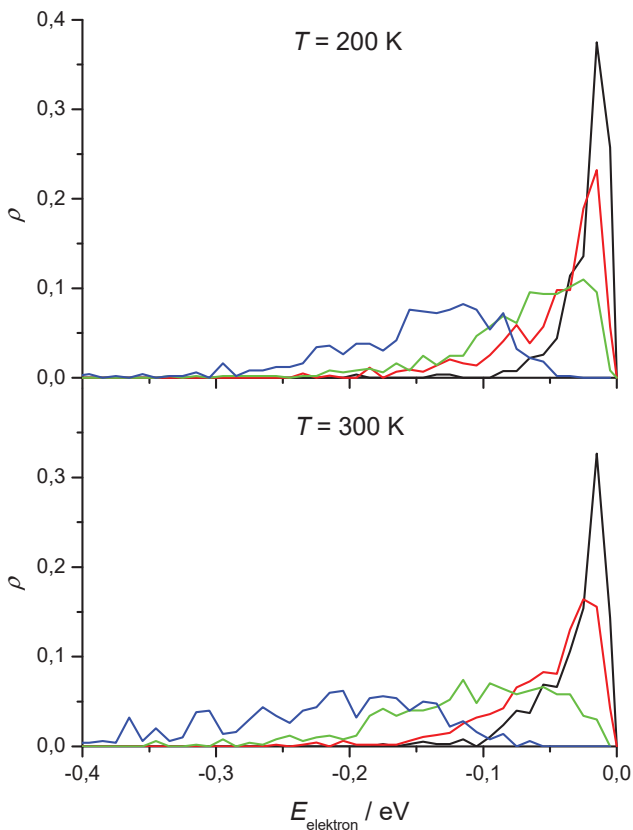
A semleges folyadékfilmeket 300 és 200 K névleges hőmérsékleten ekvilibráltattuk. A kristályos jég hőmérsékletét 200, az amorf jégét 100 K-re állítottuk be. A 200 és 300 K hőmérsékletű rendszerekre 200 ps hosszúságú trajektóriát futtattunk. Ezekből 499-499 db konfigurációt választottunk ki 400 fs távolságra egymástól a lokalizációs analízishez. Az amorf jég esetében a kiválasztott 300 K-es vízkonfigurációkat hűtöttük le 100 K-re 3 ps alatt. Ezeknek a rövidebb futásoknak az utolsó konfigurációit használtuk az amorf jég lokalizációs analíziséhez. A felesleg-elektron és a semleges rendszerek közti kölcsönhatási energiát a pszeudopotenciál segítségével számítottuk ki. Az elektron leírására itt 32^3 db rácsponthoz használtunk, amik egy olyan kocka alakú dobozban voltak egyenesen elosztva, amelynek a szélessége megegyezett a szimulációs cella legrövidebb élhosszával.

Eredmények

Az elektron lokalizációja semleges vízmolekulafürtökön

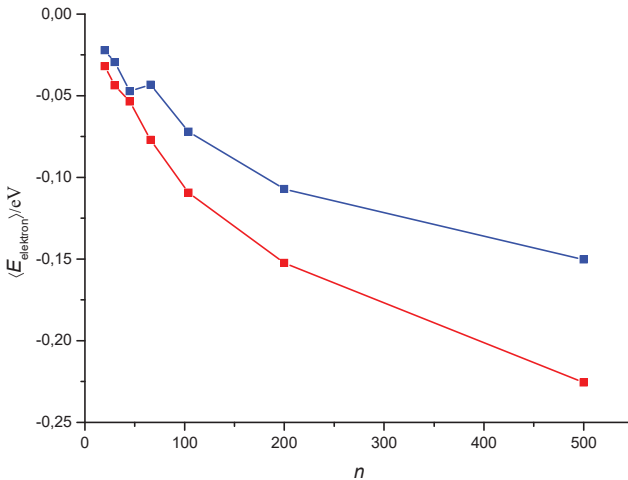
A legfontosabb eredményünk, hogy az összes vizsgált konfigurációban negatív energiával kötődött a felesleg-elektron, azaz a semleges vízmolekulafürtök minden esetben stabilizálták az elektront a vákuum szinthez képest. A további analízisből kihagytuk azokat a szerkezeteket, amik csak az elektron reprezentációjához használt rács véges mérete miatt lokalizálódtak. Ez azt jelenti, hogy csak olyan konfigurációkat vizsgáltunk tovább, amikben az elektron inerciasugara kisebb, mint az elektron reprezentációjához használt dobozba behelyezhető legnagyobb méretű homogén gömbé. Ez matematikailag azt jelentette, hogy azokat a konfigurációkat vetettük el, amikben az elektron inerciasugara nagyobb volt, mint

$\sqrt{\frac{3}{5}} \frac{l_{\text{box}}}{2}$, ahol l_{box} az elektron reprezentációjához használt kocka élhossza. Az előbbi kritériummal az $n = 20$ -as molekulafürtnél 50 % körüli, az $n = 66$ -os molekulafürtöknél 80-90 %-os, míg a 104-nél nagyobb molekulafürtökre közel 100 %-os az elektron lokalizációja.



6. ábra Az $n = 20$ (fekete), 45 (piros), 104 (zöld) és 500 (kék) méretű $(\text{H}_2\text{O})_n$ semleges vízmolekulafürthöz kötött felesleg-elektron alapállapotú energiaeloszlása $T = 200 \text{ K}$ és 300 K hőmérsékleten.

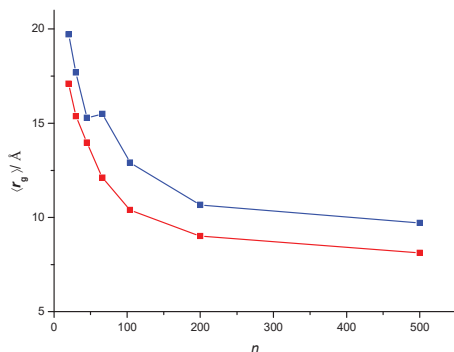
A 6. ábra a különböző méretű vízmolekulafürtökhöz kötődő felesleg-elektron alapállapotú energiájának eloszlását mutatja 200 és 300 K-en. A felesleg-elektron energiája 0 és 400 meV között változik. A molekulafürt-méret növekedésével az elektron egyre mélyebb energiával kötődik. A 7. ábrán látható az elektron átlagos alapállapotú energiája a méret függvényében két különböző hőmérsékleten. Az ábrából világosan látszik, hogy az elektron magasabb hőmérsékletű molekulafürtökön erősebben kötődik. A legmélyebb energiával az 500-as molekulafürtön 300 K-en kötődött az elektron $-0,23$ eV körüli átlagos értékkel. A kapott energiák jó egyezésben állnak a semleges vízcseppekre becsült adiabatikus elektronaffinitási energiával.⁵⁹ Ezt a $0,1$ eV-os elektronaffinitást a folytonos dielektrikum elmélet segítségével számolták ki egy 10 \AA sugarú (kb. 100-200 vízmolekulát tartalmazó) csepre.



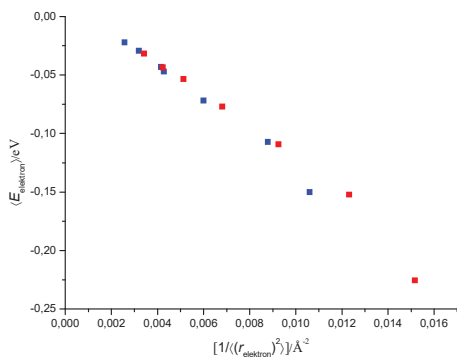
7. ábra A felesleg-elektron átlagos alapállapotú energiája a molekulafürt-méretének függvényében $T = 200 \text{ K}$ (kék) és 300 K (piros) hőmérsékleten.

Most térjünk át a felesleg-elektron térbeli eloszlásának geometriai vizsgálatára. Az összes konfigurációnál az elektron egy nagyon diffúz felületi állapotban stabilizálódik. Az elektron inerciasugara tipikusan 7 és 17 \AA között változott, ami jelentősen nagyobb a relaxált egyensúlyi vízmolekulafürt anionokban számolt $3\text{-}6 \text{ \AA}$ értéknél. A molekulafürtök méretével az elektron sugara folyamatosan csökken (8. ábra) az egyre erősödő elektron-molekulafürt

kölcsönhatás miatt. A két előbb tárgyalt mennyiség között éppen ezért erős korrelációt figyelhetünk meg, melyet a 9. ábrán illusztrálunk. A molekulafürtök méretének növekedésével az elektron egyre mélyebb energiával kötődik, miközben egyre kisebb térrészben lokalizálódik. Az átlagos alapállapotú energia közel lineáris összefüggésben áll az inerciasugár négyzete átlagának inverzével. Ez kvalitatív egyezésben áll a gömbbe zárt részecske modellel, feltételezve, hogy az elektron inerciasugara a potenciálgödör méretével arányos.

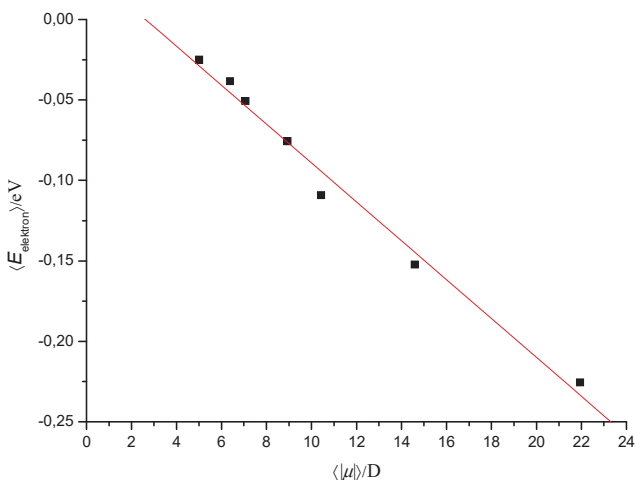


8. ábra A semleges vízmolekulafürtökhöz kötött felesleg-elektron átlagos inerciasugara a molekulafürt-méretének függvényében $T = 200$ K-en (kék) és 300 K-en (piros).

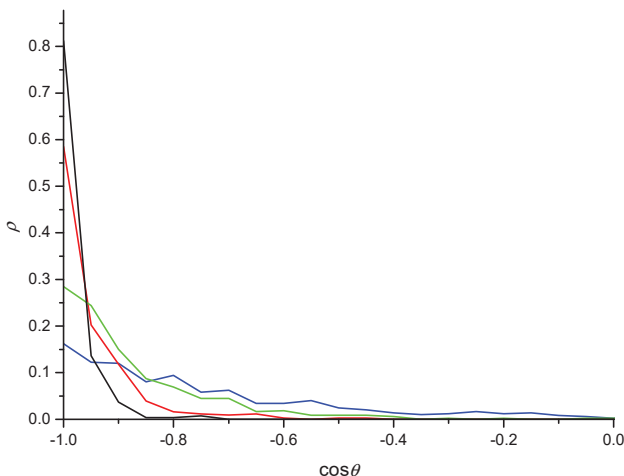


9. ábra A felesleg-elektron átlagos alapállapotú energiája és az elektron átlagos inerciasugár négyzete közti korreláció 200 K-en (kék) és 300 K-en (piros).

A 10. ábra szerint a felesleg-elektron átlagos energiája lineárisan korrelál a semleges molekulafürt átlagos dipólusmomentumával. Ez megfelel a klasszikus ponttöltés-dipólus kölcsönhatásnak: a növekvő dipólusmomentummal egyenes arányban nő az elektron és a molekulafürt közti elektrosztatikus kölcsönhatási energia abszolút értéke. Az elektronnak térbeli orientációját jellemzi a 11. ábra. Az ábrán az elektron középpontjából a molekulafürt középpontjába mutató vektor és a semleges molekulafürt dipólusmomentum-vektora által bezárt szög koszinuszának eloszlása látható különböző molekulafürt-méretekre. A -1 -hez tartozó csúcs azt jelenti, hogy az elektron a molekulafürtökhöz képest abban az irányban helyezkedik el, amilyen irányba a dipólusmomentum-vektor mutat. Bár a méret növekedésével az eloszlás kiszélesedik, egyértelmű, hogy az elektron lokalizációjának helyét alapvetően a molekulafürt dipólusmomentuma határozza meg.



10. ábra A felesleg-elektron átlagos alapállapotú energiája a különböző méretű molekulafürtökön a semleges molekulafürt átlagos dipólusmomentumának függvényében 300 K-en.



11. ábra A semleges molekulafürt dipólusmomentum-vektora és az elektron középpontjából a molekulafürt középpontjába mutató vektor által bezárt szög koszinuszának az eloszlása különböző méretű molekulafürtökre 300 K-en. $n = 20$ (fekete), 45 (piros), 104 (zöld), 500 (kék)

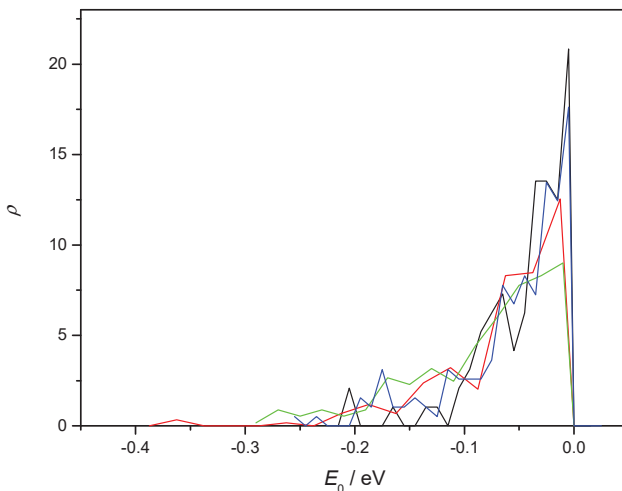
A felesleg-elektron lokalizációja semleges víz/levegő határfelületeken

A vízmolekulafürtök elemzése után megvizsgáltuk, hogyan lokalizálódik egy felesleg-elektron különböző semleges víz/levegő határfelületeken. Mindegyik határfelületi rendszerre 499 db egyensúlyi folyadék film konfigurációt elemeztünk. Az elektronnak a folyadékfilmhez viszonyított helyzetét a folyadékfilm és az elektron középpontjának z irányú (a felületre merőleges irányú) $r = |z_{\text{c.m.e}} - z_{\text{c.m.slabb}}|$ távolságával jellemeztük. A Gibbs-féle elválasztó felület segítségével eldönthetjük, hogy az elektron felszíni vagy belső állapotban lokalizálódott-e. Az elektront felszíni állapotúnak tekintettük, ha $r + r_g \geq R$, ahol $R = |z_{\text{Gibbs}} - z_{\text{c.m.slabb}}|$ a Gibbs-féle elválasztó felület z irányú távolsága a folyadékfilm tömegközéppontjától. Gyakorlatilag az összes konfigurációra azt kaptuk, hogy az elektron a folyadékfilmen kívül, felszíni állapotban lokalizálódik. Mivel csak 2 esetben került az elektron belső állapotba, ezeket kihagytuk a további elemzésekből.

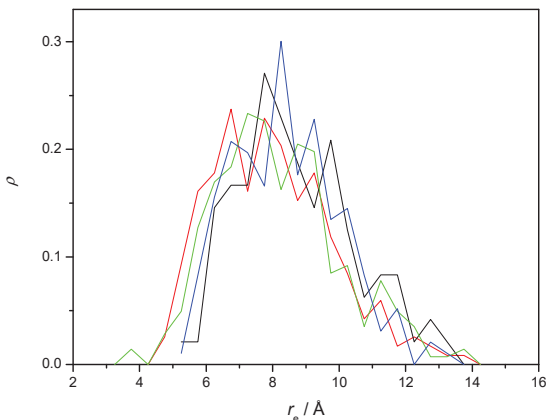
Ahogy a semleges vízmolekulafürtök esetében tettük, itt is akkor tekintettük lokalizálnak az elektront a folyadékfilm terében, ha az elektron inerciasugara kisebb volt, mint

$\sqrt{\frac{3}{5}} \frac{l_{\text{box}}}{2} \approx 14 \text{ \AA}$, ahol l_{box} az elektron reprezentációjához használt kocka élhossza. Ez a kritérium a vizsgált konfigurációk jelentős hányadában teljesült. A túlhűtött és a folyékony víz felszínén kb. 45 és 75 %-ban kötődött az elektron, míg az amorf jég és a kristályos jég felszínén kb. 60 és 75 %-ban. Kezdetben az elektron kötődési energiája meglehetősen gyenge. Gyakran az elektron alapállapotú energiája kissé pozitív. Az ilyen konfigurációkat a viszonylag kicsi szimulációs doboz és a véges bázisméret műtermékének tekintettük. Ezeket az eseteket szintén kihagytuk a további analízisből.

A 12. ábrán mutatjuk be a felesleg-elektron alapállapotú energiaeloszlását azokra a konfigurációkra, amelyek teljesítik mind a geometriai, mind az energetikai kritériumokat. A felesleg-elektron a semleges víz/levegő határfelületeken tipikusan -100 meV-os energiával kötődik, de néhány esetben az elektron energiája a -400 meV-ot is eléri. A különböző víz/levegő határfelületekhez tartozó energiaeloszlások elég hasonlóak. Ez a hasonlóság megfigyelhető az elektron inerciasugarán is a 13. ábrán. Az elektron inerciasugara többnyire 6 és 10 Å között változik, ami diffúz elektroneloszlást jelent.



12. ábra A felesleg-elektron alapállapotú energia-eloszlása azokra a semleges víz/levegő határfelületi konfigurációkra, amelyek kielégítik a geometriai ($r_e < 14 \text{ \AA}$) és energetikai kritériumokat ($E_0 < 0 \text{ eV}$). Túlhűtött víz/levegő (fekete), folyékony víz/levegő (zöld), kristályos jég/levegő (piros), amorf jég/levegő (kék).



13. ábra Az alapállapotú felesleg-elektron inerciasugarának eloszlása azokra a semleges víz/levegő határfelületi konfigurációkra, amelyek kielégítik a geometriai ($r_e < 14 \text{ \AA}$) és energetikai kritériumokat ($E_0 < 0 \text{ eV}$). Túlhűtött víz/levegő (fekete), folyékony víz/levegő (zöld), kristályos jég/levegő (piros), amorf jég/levegő (kék).

A felesleg-elektron lokalizációja semleges tömbfázisbeli vízben

A felesleg-elektron tömbfázisbeli lokalizációs analízisekor az elektron alapállapotú energiájára az 500-as mintából csak 4 alkalommal kaptunk negatív értéket, nagy részük pozitív tartományban, 0,2 és 0,6 eV között szórt. Az elektron inercia sugara 4-18 Å között változott. Az elektron tehát a modellünk szerint egyáltalán nem lokalizálódik stabilan a tömbfázisbeli víz belsejében. Ezzel szemben a vízklaszterek felszínén, valamint a víz/levegő határfelületeken jóval stabilabb módon lokalizálódik a felesleg-elektron. Az általunk feltételezett kétféle elektronkötési mód nyilván a tömbfázisbeli vízben létre sem jöhet.

Rosicky és munkatársai már végeztek hasonló vizsgálatokat MD szimulációkkal,^{60,61,62} melyekben klasszikusan és kvantumosan analizálták, hogy hogyan lokalizálna egy elektron a tömbfázisbeli vízben. Az elektron alapállapotú energiájára 0,3-1,5 eV-ot, az inerciasugarára 3,5-9 Å kaptak, tehát energiára jóval magasabb, az inerciasugárra kisebb értékeket kaptak, mint mi, de mindkettőre az alsó határ egész jól egyezik. A különbségek oka az eltérő pszeudopotenciálón és hőmérsékleten (nekik 283 K, nekünk 300 K) kívül az egy cellán belül szimulált molekulák száma. Mivel ők csak 216 vízmolekulát használtak, míg mi 1600-at,

jelentősen kisebb, feleakkora élhosszúságú szimulációs cellával kellett elvégezniük a számításokat. Ez jól megfelel az inerciasugarak maximális 18 Å-ös és 9 Å-ös értékeinek. Nagyobb szimulációs cellában nagyobb valószínűséggel lokalizálódik az elektron alacsonyabb energiájú helyen. Ezeket figyelembe véve tehát elmondható, hogy hasonló eredményeket kaptunk.

Diszkusszió

A vízmolekulafürt anionok valószínűsíthető képződésének első lépésének modellezésével arra a megállapításra jutottunk, hogy egy felesleg-elektron az esetek túlnyomó részében a semleges vízmolekulafürt anionok felszínén kötődik, igaz egy meglehetősen gyenge, diffúz állapotban. Azt is láthattuk, hogy az elektron lokalizációját alapvetően a semleges molekulafürt dipólusmomentuma határozza meg. Ez megnyilvánul egyrészt abban, hogy az elektron a semleges molekulafürt pozitív oldalán kötődik, másrészt abban, hogy a növekvő dipólusmomentummal egyre erősebben kötődik az elektron. Mivel a molekulafürt-mérettel nő a semleges molekulafürt dipólusmomentuma, logikus, hogy nagyobb molekulafürtökön mélyül az elektron energiája.

Most térjünk át arra, hogy hogyan viszonyulnak egymáshoz a molekulafürtökre, a víz/levegő határfelületekre és a tömbfázisbeli vízre kapott eredmények. Azt várhatnánk, hogy a molekulafürt-méret növekedésével lassan elérjük a végtelen nagy molekulafürtöknek megfelelő tömbfázisbeli és/vagy víz/levegő határfelületi állapotokat. Mivel az elektron mindig felületi állapotban lokalizálódott a molekulafürtökön, logikusnak tűnik, hogy az elektron gyengébben kötődött a tömbfázisbeli vízben, mint a határfelületeken. Az viszont nem teljesen érthető, hogy a víz/levegő határfelületeken miért lokalizálódott gyakran az elektron pozitív energiával. Az is meglepő, hogy az 500-as méretű 300 K-es vízmolekulafürtöknél kapott átlagosan -0,23 eV-os energiánál kevésbé negatív energiájú állapotok jellemzőek a víz/levegő határfelületekre. Ezek az ellentmondások a határfelületi szimulációk véges méretén túl annak köszönhetők, hogy a víz folyadékfilmeknél a rendszer dipólusmomentuma nem mindig merőleges a felületre, és így az elektron nem mindig lokalizálódhat a rendszer dipólusmomentumának irányában. Mivel a felesleg-elektron a semleges tömbfázisbeli vízben pozitív energiával lokalizálódik, az elektron jobban stabilizálódik a semleges víz/levegő határfelületeken. Ez tehát megfelel annak, hogy a semleges molekulafürtökön a felszínen kötődik az elektron.

III.B A felesleg-elektron relaxációja különböző víz/levegő határfelületeken

Miután részletesen elemeztük, hogyan kötődik az elektron különböző semleges víz/levegő határfelületeken a relaxáció $t = 0$ időpillanatában, most azt fogjuk tárgyalni, hogyan folytatódik a hidratáció, hogyan stabilizálódik az elektron ezeken a felszíneken. Mivel a molekulafürt anionoknál kvantum molekuladinamikai számításokkal kétféle stabilis állapotot találtak, érdekes megvizsgálni, hogy a víz/levegő határfelületeknél is kialakulhatnak-e stabilis felszíni vagy belső állapotok. Az elektron kezdeti megkötődését vizsgáló tanulmányunk azt jósolta, hogy az elektron a felületen lokalizálódik. Nem volt tehát egyértelmű, hogy a kezdeti lokalizációt követően milyen állapotba vezet a relaxációs folyamat. Megvizsgáltuk azt is, hogyan függ a felesleg-elektron relaxáció és a kialakuló állapot a kezdeti hőmérséklettől és szerkezettől. Az elektron hidratációját az előző fejezetben említett négyféle víz/levegő felszínen hasonlítottuk össze: folyékony víz/levegő ($T = 300$ K), túlhűtött víz/levegő ($T = 200$ K), kristályos (*Ih*) jég/levegő ($T = 200$ K) és amorf jég/levegő ($T = 100$ K) határfelületeken.

Az utóbbi években két tanulmány is született hasonló témában. Rodriguez és Laria útintegrál módszerrel szimulált egy felesleg-elektront 300 K hőmérsékletű víz/levegő határfelületen.⁶³ Ebben a munkában eleve feltételezték, hogy az elektron bekerül a tömbfázisba, és egy hipotetikus felszíni állapotot vizsgáltak. Baletto és munkatársai ab inició molekuladinamikai szimulációt hajtottak végre egy felesleg-elektronra kristályos jég/levegő felszínen.⁶⁴ Ez a szimuláció meglehetősen kevés, 32 vízmolekulát használt, és a trajektória hossza is rövid, 5 ps volt. A több közelítést alkalmazó modellünk megengedte, hogy hosszabb szimulációt hajtsunk végre sokkal nagyobb rendszerre. A végrehajtott szimulációink így sokkal részletesebb molekuláris szintű betekintést szolgáltatnak a relaxációs folyamatok mechanizmusaiba.

Módszer

Az előző részben tárgyalt lokalizációs analízishez használt 499-499 semleges folyadék víz/levegő, túlhűtött víz/levegő konfigurációkból kiválasztottunk 10-10 szerkezetet, és az elektron hozzáadásával 10 ps hosszúságú trajektóriákat futtattunk. Ez az időtartam jelentősen hosszabb a hidratált elektronnak a 300 K körüli tömbfázisban tapasztalható kevesebb mint 0,5 ps-os relaxációs idejénél.⁴⁶ Összehasonlításként a kristályos jég/levegő felszínekre is

megvizsgáltuk a relaxációs dinamikát két különböző konfigurációból kiindulva. Az egyik esetben egy 200 ps ideig ekvibráltatott semleges, kristályos jég/levegő utolsó konfigurációjából indultunk ki. A másik esetben az eredeti, szabályos kristályos jég/levegő szerkezetet csak 1 ps ideig termostáltuk 200 K-en a Maxwell-Boltzmann sebességszkálázási módszerrel, és utána adtuk hozzá a felesleg-elektront. Az első esetben a relaxációs trajektória hossza 180 ps a második esetben 120 ps. Hasonló 200 ps hosszú molekuladinamikai szimulációt hajtottunk végre a felesleg-elektronnak az amorf jégben történő relaxációjára, amit a lokalizációs analízis legstabilabb konfigurációjából indítottunk el.

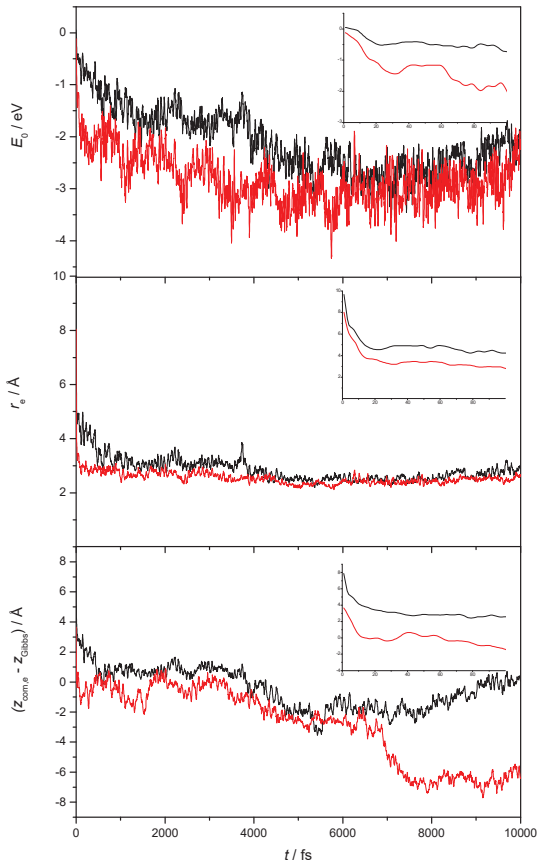
Mivel az elektron inerciasugara már a relaxáció elején jelentősen csökken, csak a szimulációk első 500 fs idejében használtunk 32^3 db rácspontot. Ezután feleakkora dobozban szimuláltuk az elektront 16^3 db ponttal.

Eredmények

Relaxáció a víz/levegő határfelületeken

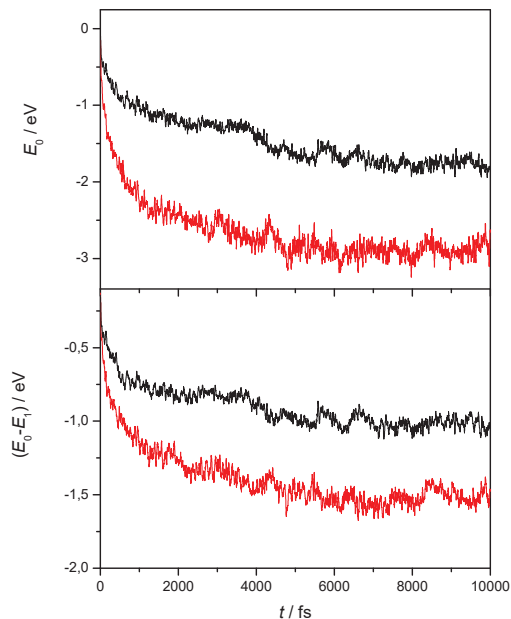
A szimulációk során folyamatosan nyomon követtük a felesleg-elektron energetikai és geometriai tulajdonságait. A 14. ábra mutatja a felesleg-elektron alapállapotú energiáját, az elektron inerciasugarát és az elektron középpontjának a távolságát a Gibbs-féle elválasztó felülettől az idő függvényében egy-egy jellemző trajektóriára a túlhűtött és a szobahőmérsékletű víz/levegő határfelületen. Ezekben a kiválasztott példákban jól látható a fő különbség a 200 K és a 300 K hőmérsékletű rendszerek között. A relaxáció mindig egy nagyon gyengén kötött felszíni állapotból indul. A hidratációnak az ultragyors része 20 fs alatt játszódik le. Úgy 100 fs után az energia durván 0,5 és 2,0 eV-ot csökken a két kiválasztott trajektórián. A 10-10 trajektória átlagaként ez 0,5 és 1,0 eV-ot jelent (15. ábra). Az ultragyors stabilizáció egy sokkal kompaktabb felületi állapothoz vezet. Az elektron mérete 8-10 Å-ről 200 K-en kb. 4 Å-re, míg 300 K-en 3 Å-re csökken. Eközben az elektron középpontja hamar eléri a Gibbs-féle elválasztó felületet. Az első 100 fs utáni hidratáció már hosszabb időskálán játszódik le. Döntő különbség figyelhető meg a kétféle hőmérsékleten lejátszódó relaxáció során az 1-10 ps tartományban. A szimulációk ideje alatt 200 K-en a felesleg-elektron felületi állapotban maradt ($r+r_g-R \sim 0$), viszont 300 K-en a felületiből belső állapotba ($r+r_g-R \ll 0$) került (ld. 14. ábra alsó panel). A kiválasztott 300 K-es trajektórián ez az átmenet jól látható 7 ps körül. 300 K-en a 10 trajektóriából 6 került belső állapotba. A maradék 4 szimulációt

tovább folytattuk 40 ps-ig, ami elegendő időt jelentett ahhoz, hogy ezek is belső állapotba jussanak. A túlűtött víz esetében minden vizsgált esetben a felszínen maradt az elektron. Egyik trajektóriának a hosszát kiterjesztettük 180 ps-ra, de még ennyi idő után is a felületen kötődött az elektron. Ennek a trajektóriának a részletesebb ismertetésére később még visszatérünk.



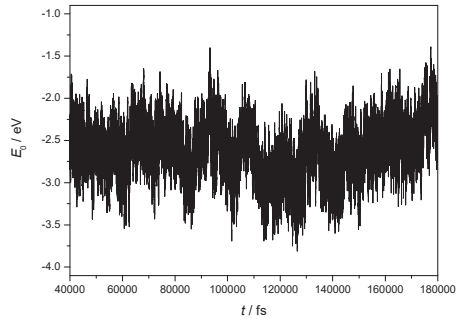
14. ábra Az elektron alapállapotú energiája, inerciasugara és a középpontjának a Gibbs-féle elválasztó felülettől való távolsága az idő függvényében. Egy-egy reprezentatív trajektória a túlűtött víz/levegő (fekete) és a közönséges víz/levegő (piros) határfelületekre. A belső grafikonokon a trajektóriák ultragyors része látható.

A 10-10 db relaxációs trajektóriák átlagolásával számolt tulajdonságok elemzése további betekintést nyújt a relaxációs folyamatokba. A felesleg-elektron átlagos alapállapotú energiája illetve az alapállapot és az első gerjesztett állapot közti energiakülönbség látható a 15. ábrán. A két görbe nem-exponenciális karaktere hasonló, de a trajektóriák hosszabb idő után jelentősen különbözővé válnak a két hőmérsékleten. 10 ps után az alapállapotú energia eléri a -2,0 eV-ot és a -3,0 eV-ot 200 illetve 300 K-en. Hasonlóan nagy különbség figyelhető meg az energiakülönbségekben is; 200 K-en kb. -1,0 eV, 300 K-en -1,5 eV. Az eltérés két tényezőnek köszönhető: egyrészt a relaxáció általában gyorsabb folyamat magasabb hőmérsékleten; másrészt 10 ps után 200 K-en mindegyik trajektória felszíni állapotban maradt, a 300 K-es trajektóriák esetében az átlagolt értékek viszont belső és felszíni állapotokból adódtak. Ezekből a megfontolásokból az is következik, hogy az átlagos mennyiségek még nem érték el az egyensúlyra jellemző értékeket, az idő előrehaladásával további energiacsökkenés várható.

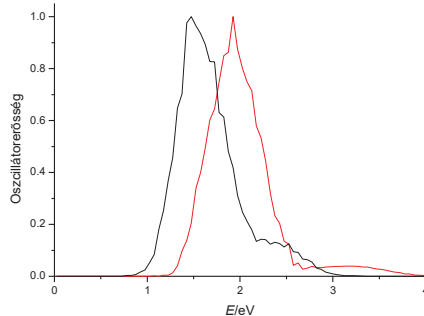


15. ábra A felső ábrán a felesleg-elektron alapállapotú energiája látható a trajektóriák átlagaként, az alsó részen az alapállapot és az első gerjesztett állapot energiakülönbsége szintén a trajektóriákra átlagolva. A fekete vonal a túlhűtött víz/levegő , a piros vonal a közönséges víz/levegő felszínhez tartozik.

Most térjünk át a feltételezhetően teljesen relaxált felületi állapot eredményeinek ismertetésére. A 16. ábrán egy közelítőleg 200 K hőmérsékletű túlhűtött víz/levegő felszínén stabilizálódott elektron alapállapotú energiája látható 40-től 180 ps-ig. Erre az időtartományra számolt alapállapotú energiaeloszlás egy közel szimmetrikus Gauss-eloszlás, -2,6 eV-os átlaggal. Az elektron inerciasugara 2,2 és 3,6 Å között változik, átlagos értéke 2,7 Å. A 17. ábra mutatja a számolt optikai abszorpciós spektrumot a felületi állapotú felesleg-elektronra. Az abszorpciós sáv széles és aszimmetrikus, hasonló a hidratált elektrona szimulálthoz, azzal a különbséggel, hogy az abszorpciós csúc 1,9 eV helyett,⁴⁶ 1,5 eV-nál található. Ez a különbség az eltérő szerkezeten kívül a különböző hőmérsékletnek is köszönhető.

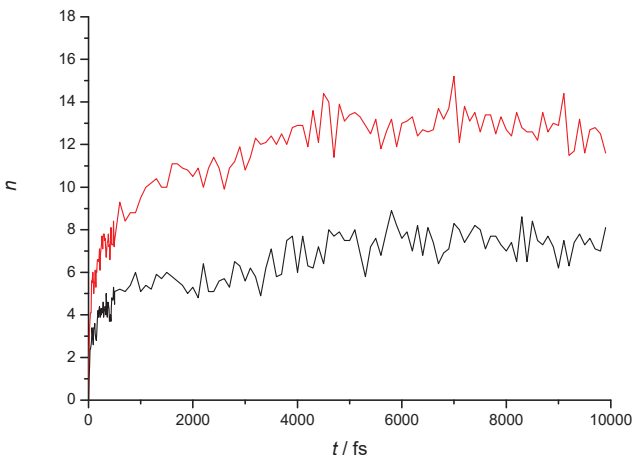


16. ábra A felületi állapotú felesleg-elektron alapállapotú energiája az idő függvényében, a túlhűtött víz/levegő határfelületen



17. ábra A felületi állapotú felesleg-elektron optikai abszorpciós spektruma a túlhűtött víz/levegő határfelületen (fekete). Összehasonlításként látható az ugyanezzel a modellel számolt tömbfázisbeli hidratált elektron spektruma is $T = 300$ K-en (piros)(46-es referencia).

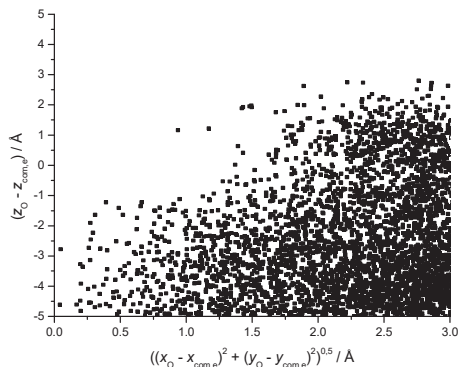
A következőkben a relaxációs folyamatokat kísérő szerkezeti változásokat fogjuk részletesen tárgyalni. A 18. ábrán mutatjuk be hogyan változott a relaxáció során az elektron körül található vízmolekulák száma. Egész pontosan azt vizsgáltuk, hány vízmolekula volt található az elektron középpontja körül 5 Å-nél közelebb. Az ábrán a 10-10 trajektória átlagai szerepelnek 200 és 300 K hőmérsékleten. Kezdetben, amikor még az elektron meglehetősen diffúz, csak 2-4 molekula helyezkedik el az elektron közelében. Ez a szám 10 ps után 200 K-en a 8-as és 300 K-en a 13-as értéket érte el. Ez utóbbi még mindig nem éri el az egyensúlyi hidratált elektronra jellemző 16-os értéket, ami azt bizonyítja, hogy a relaxáció tényleg nem fejeződik be 10 ps után még a szobahőmérsékletű vízre sem.



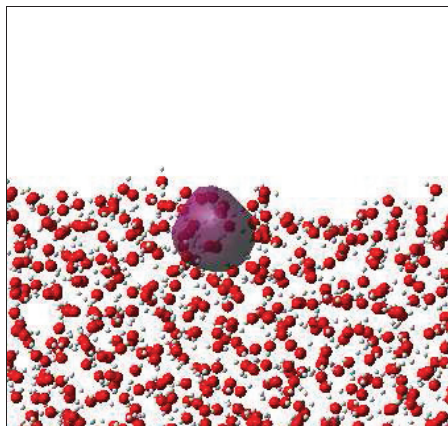
18. ábra A felesleg-elektron középpontjához 5 Å-nél közelebb levő molekulák száma az idő függvényében túlhűtött víz/levegő felszínre (fekete) és folyékony víz/levegő felszínre (piros).

A 180 ps hosszúságú túlhűtött víz/levegő szimuláció platójából a relaxált felszíni állapotra a koordinációs szám 10 körüli. Ez valamivel több mint a hidratált elektronra számított érték fele, ami arra utal, hogy felületi állapotú elektron is behatol valamelyest a víz felszínébe. A 19. ábra jól illusztrálja, hogy ilyenkor az elektron a vízfelszínnek csak egy konkáv bemélyedésben helyezkedik el. A pontok a relaxált platóhoz tartozó konfigurációknak felelnek meg. A grafikon pontjai a vízmolekulák oxigénatomjainak az elektrontól való távolságát jellemzik. Még pontosabban fogalmazva az oxigénatomok z irányú távolságát ábráztuk az xy síkbeli távolság függvényében. Az ábrából így kiderül, hogy annak ellenére,

hogy az elektron behatol a vízfelszínbe, nem „merül el” benne. A 20. ábrán egy határfelületen stabilizálódott elektron jellegzetes eloszlását illusztráljuk. Az elektron felületi jellege vizuálisan is jól látható. Az ilyen ábrákon lila színnel azokat a pontokat jelöljük, amikben az elektron hullámfüggvényének értékei azonosak és olyan zárt felszínt alkotnak, amin belül a felesleg-elektron megtalálási valószínűsége 80 %.



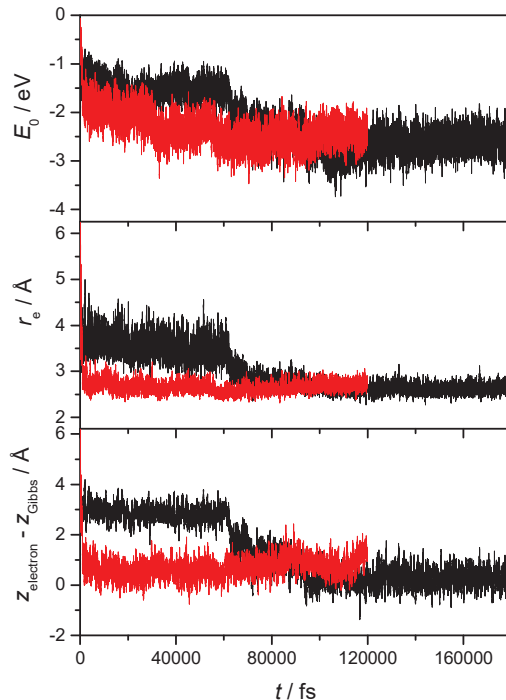
19. ábra A vízmolekulák oxigénjének távolsága az elektron középpontjától z irányban az xy síkbeli távolság függvényében a túlhűtött víz/levegő határfelületén.



20. ábra Egy jellemző konfiguráció a felesleg-elektronnal a túlhűtött víz/levegő felszínén. Az elektront ábrázoló izofelületen belül a megtalálási valószínűség 80 %.

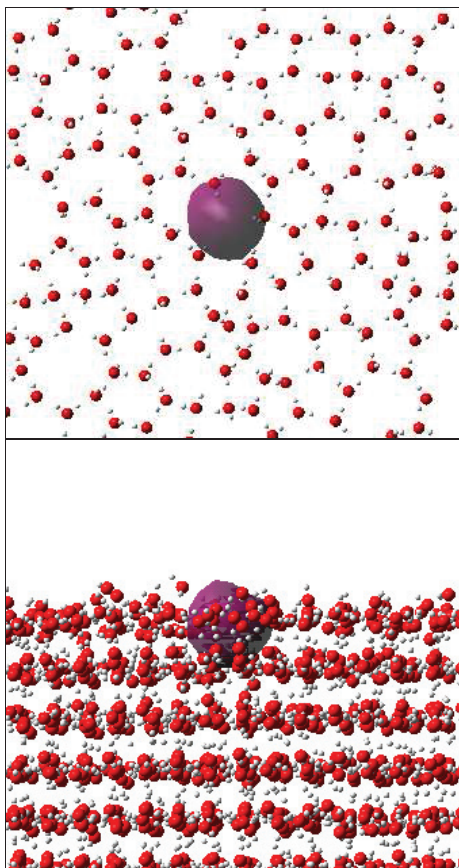
Relaxáció a jég/levegő határfelületeken

Az első esetben, a semleges jégfilm 1 ps-os termosztálása után, az elektron relaxációja egy viszonylag szabályos szerkezetről indul. Ennek köszönhetően a trajektória lassabban relaxál, mint amikor a hosszan ekvilibráltatott jég felszínén kezdődik az elektron hidratációja (ld. 21. ábra). Az első 50 ps alatt az elektron a jég felszínén kívül marad egy kevésbé kompakt formában. További 50 ps után viszont behatol az elektron a felszíni rétegbe, miközben egy erősebben kötött állapotba kerül. Az energetikai és geometriai tulajdonságok alapján megállapítható, hogy még ekkor is felszíni állapotban marad az elektron.



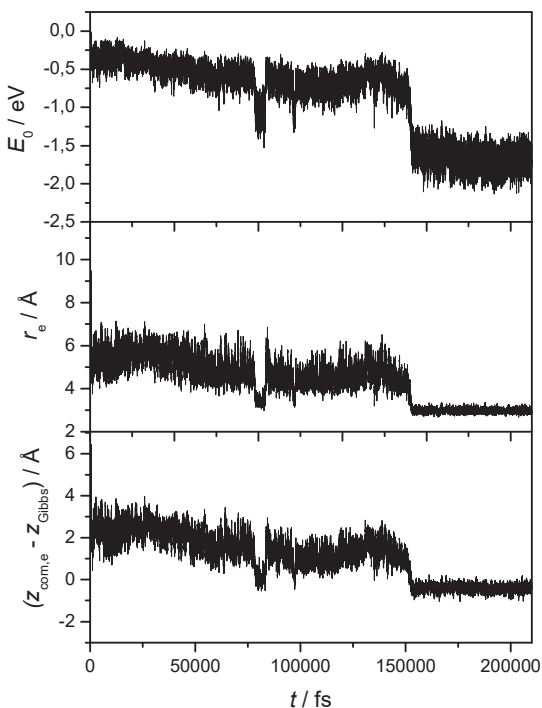
21. ábra Az elektron alapállapotú energiája, inerciasugara és a középpontjának a Gibbs-féle elválasztó felülettől való távolsága az idő függvényében. A fekete trajektóriák esetében az elektron relaxációja egy rövid ekvilibráltatással előkészített semleges jég/levegő felszínén indult; a piros trajektória esetében hosszú ideig ekvilibráltattuk a kristályos jég/levegő határfelületet.

A hosszabb előegyensúllyal előállított trajektória esetén a relaxációból kimarad az előbb említett gyengébben kötött felszíni állapot. Az egyensúlyinak tekinthető jég felszínhez hozzáadott elektron nagyon gyorsan, 1 ps alatt behatolt a felszíni rétegbe, és további relaxáció után ugyanabba a felszíni állapotba került, mint amit a szabályos felszín eredményez. Ezt a szerkezetet a továbbiakban I-es felszíni szerkezetnek fogjuk nevezni. Egy jellegzetes vízkonfiguráció és elektroneloszlás látható a 22. ábrán. A felső panelen jól kivehető 4 vízmolekula, ahogy a hidrogénjeikkel stabilizálják az elektront.



22. ábra Egy jellemző vízkonfiguráció a felületi állapotú elektronnal a kristályos jég/levegő határfelületen. A felső ábra csak a legkülső réteget mutatja felülnézetből. Az elektront ábrázoló izofelületen belül a megtalálási valószínűség 80 %.

Felhívjuk a figyelmet arra, hogy a kristályos jég/levegő határfelületen kötött elektron fizikai tulajdonságai alapvetően azonosak a túlhűtött víz/levegő határfelületen kötöttével. Szám szerint az elektron alapállapotú energiájára $-2,7$ eV-ot, az inerciasugarára pedig $2,6$ Å-öt kaptunk. Az I-es felszíni szerkezet alapállapotú gerjesztési energia $1,6$ eV-os csúcsa csak $0,1$ eV-tal különbözik a túlhűtött víznél számolttól. Ezek az adatok azt valószínűsítik, hogy a kétféle víz/levegő határfelületen gyakorlatilag ugyanaz a felszíni állapot alakulhat ki. Ez bizonyára annak köszönhető, hogy 200 K-en a kristályos jég felszínén is kialakul egy vékony folyadékszerű réteg, ahogy azt összefrekvencia-keltési rezgési spektroszkópiával is kimutatták.⁶⁵

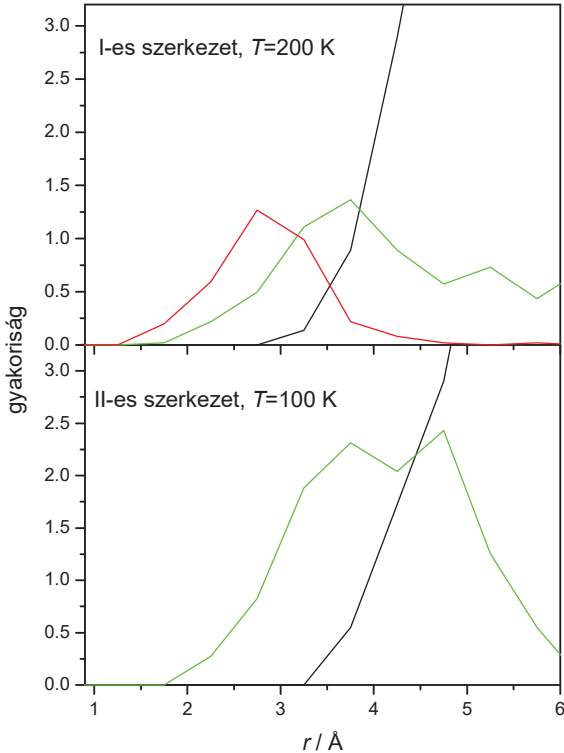


23. ábra Az amorf jégen relaxáló elektron alapállapotú energiája, inerciasugara és a középpontjának a Gibbs-féle elválasztó felülettől való távolsága az idő függvényében 100 K-en.

A 100 K hőmérsékletű amorf jég/levegő szimuláció eredményei még változatosabbá teszik a képet. A 23. ábra mutatja a legfontosabb fizikai mennyiségek időfüggését, miután az elektron lokalizálódott a semleges amorf jég/levegő felszínén. Az elektron ebben az esetben is egy gyors kezdeti relaxáción megy keresztül. Bár az első 20 fs alatt az energiacsökkenés itt csak 0,2 eV, az elektron inerciasugara jelentősen csökken 11 Å -ről 5 Å-re. Az amorf jég merev szerkezetének köszönhetően a további relaxáció sokkal lassúbb folyamat, mint ahogy magasabb hőmérsékleteken láthattuk. 150 ps körül egy hirtelen energiacsökkenéssel az elektron kinetikailag stabil állapotba kerül, -1,6 eV-os alapállapotú energiával. Ez az energia és a 3 Å nagyságú inerciasugár egy gyengébben kötött elektron állapotot jelent, mint amit az I-es felszíni szerkezetnél tapasztalhattunk, úgyhogy erre az állapotra II-es felszíni szerkezetként fogunk a későbbiekben hivatkozni.

Most áttérünk a kétféle felszíni szerkezet hidrogénkötéseken alapuló jellemzésére. A 24. ábrán láthatók a különböző vízmolekulák száma az oxigénatomoknak az elektron középpontjától vett távolságának a függvényében a kétféle szerkezetre. Határozott különbséget vehetünk észre a kristályos jég/levegő és az amorf jég/levegő felszíneken kialakuló szerkezetek között. Az I-es felszíni állapotban az elektronhoz legközelebbi vízmolekulák AA típusúak és az elektron középpontjától kb. 3 Å távolságra helyezkednek el. Az elektron körül átlagosan 3 ilyen vízmolekula található. Az egy szabad hidrogénnel rendelkező AAD típusú vízmolekulák valamivel távolabb találhatók, mint az AA típusúak.

A legfontosabb különbség az I-es és a II-es felszíni szerkezet között, hogy a II-esben egyáltalán nem találtunk AA típusú molekulát, viszont a II-es szerkezetben több AAD molekula stabilizálja az elektront. A szabad hidrogénatommal nem rendelkező AADD típusú molekulák távolabb helyezkednek el az elektrontól, mint az elektront közvetlenül stabilizáló AA és/vagy AAD típusú vízmolekulák. Többnyire ezek az AADD molekulák hidrogénkötésben állnak a felszíni AA és AAD molekulákkal, és donorként vesznek részt ezekben a kötésekben. Az elektron körüli 5 Å sugarú körben nincs jelen más típusú molekula. A túlhűtött víz/levegő határfelületekre elvégzett hidrogénkötés analízis hasonló eredményre vezetett, mint amit a kristályos jégnél láthattunk. A szerkezeti elemzés tehát megerősíti azt a korábbi következtetésünket, hogy a kristályos jég/levegő és a túlhűtött víz/levegő felszínén hasonló elektronállapot alakul ki.



24. ábra Az AA (piros), AAD (zöld) és az AADD (fekete) típusú vízmolekulák száma az oxigénatom elektron középpont távolság függvényében a kristályos jég/levegő (felső rész) és az amorf jég/levegő (alsó rész) határfelületeken.

Diszkusszió

Az értekezésnek ebben a fejezetében elemeztük a felesleg-elektron relaxációs dinamikáját különböző víz/levegő határfelületeken. A vizsgált rendszerek közé tartoztak a közönséges víz/levegő, túlhűtött víz/levegő, kristályos jég/levegő és az amorf jég/levegő határfelületek. Eredményeink szerint a felesleg-elektron relaxációja mindig egy gyengén kötött nagyon diffúz felszíni állapotból indul. A relaxáció első 20 fs-ában az elektron egy gyors felületi lokalizáción megy keresztül. Ez az időskála a rotációs mozgások nagyságrendjébe esik, úgyhogy ilyenkor orientálódhatnak a szabad OH kötések az elektron felé. A relaxációs

folyamat további része erősen függ a hőmérséklettől, habár a folyamat fő lépései megegyeznek a különböző rendszerekben. A 300 K hőmérsékletű víz/levegő felszínén az elektron a tömbfázisba diffundál. Ez a felszíni állapotból belső állapotba történő átmenet a 10 ps-os időskálán zajlik le. Ez az eredmény tehát azt jelzi, hogy a felesleg-elektron normál körülmények között belső állapotban stabil. A hőmérséklet csökkentése jelentősen lelassítja a folyamatot. Az alacsonyabb hőmérsékletű szimulációk során nem figyeltük meg belső állapot kialakulását. 200 K-en mindkét esetben, a túlhűtött víz felületén és a kristályos jég felszínén egy erősen kötött felszíni állapot alakul ki (I-es szerkezet). 100 K-en az amorf jég/levegő határfelületen a még lassúbb relaxációnak és a jég merevségének köszönhetően az elektron már csak egy gyengén kötött állapotba kerül (II-es szerkezet). A kétféle felszíni állapot jól elkülöníthető a szerkezeti tulajdonságaik alapján is. Az I-es felszíni állapotban az elektront gyakran 3 db két szabad hidrogénatommal rendelkező (AA) vízmolekula stabilizálja. A II-es felszíni állapotban viszont a felesleg-elektront csak olyan (AAD) vízmolekulák kötik meg, amelyek egy szabad hidrogénatommal rendelkeznek. Valószínűleg ennek is köszönhető a kétféle állapot közti 1 eV-os energiakülönbség.

Eredményeink kompaktabb és erősebben kötött felszíni állapotokat jósolnak, mint más korábbi munkák. Egy előző szimulációs tanulmányban, ahol 300 K-en mesterségesen tartották a víz felszínén az elektront, az inerciasugárra 3,6 Å-öt számoltak,⁶³ ellenben az I-es felszíni szerkezetre kapott 2,7 Å-ös értékünkkel. Egy másik, ab iníció molekuladinamikai szimuláció szerint az elektron nem hatol be a kristályos jég felszíni rétegébe,⁶⁴ ahogy mi tapasztaltuk. Pedig ez könnyen elképzelhető annak tükrében, hogy a kristályos jég felszínén 200 K felett egy folyadékszerű réteg képződik.⁶⁵ Ennek az eltérésnek az lehet az oka, hogy a számításaik során relatíve kis rendszert (32 vízmolekulát) és rövid szimulációs időt (kb. 5 ps-t) használtak.

Érdeemes összevetni a kapott eredményeket a vízmolekulafürt anionokra szimuláltakkal.^{66,67} A felszíni állapotú vízmolekulafürt anionokból extrapolálható -3,0 eV-os energiaérték nem sokban különbözik az I-es felszíni állapotú felesleg-elektron -2,6 eV-os energiájától. A két érték közti eltérés valószínűleg annak köszönhető, hogy a felszíni szimulációkban elhanyagoltuk a távoli kölcsönhatásokat. Hasonló lehet a helyzet az I-es szerkezetre számított 1,5 eV-os abszorpció energia és az extrapolált 1,7 eV-os érték között. A határfelületi elektron 2,7 Å-ös inerciasugara szintén beleillik a molekulafürt anionokra tapasztalható trendbe. Ezek alapján tehát valószínűsíthetjük a felületi állapotú vízmolekulafürt anionok és az I-es szerkezetű határfelületi elektron szerkezeti hasonlóságát.

III.C Metastabil és lehűtött vízmolekulafürt anionok

Az egyik előző fejezetben analizáltuk a vízmolekulafürt anionok képződésének legelső lépését, amikor a felesleg-elektron megtámadja a semleges vízmolekulafürtöt. A semleges egyensúlyi vízmolekulafürtök és a nulla kinetikus energiájú elektron kölcsönhatásának elemzése megerősítette, hogy a relaxációs folyamat első pillanatában a semleges molekulafürt dipólusmomentuma köti meg az elektront egy nagyon diffúz, felszíni állapotban.

Ebben a fejezetben megpróbáljuk modellezni a közepes méretű vízmolekulafürt anionok képződésének egész folyamatát: a semleges vízmolekulafürtök képződésétől kezdve az elektron relaxációjának a végéig. Ahogy a lokalizációs analízisnél, itt is először a legegyszerűbb feltételezéssel élünk, miszerint a vízmolekulafürt anionok relaxációjának első lépésében egy zéró kinetikus energiájú felesleg-elektron kötődik egy semleges *egyensúlyi* vízmolekulafürthöz. A munkánk kezdeti szakaszában kiderült, hogy az így előállított anionok önmagukban nem képesek reprodukálni a kísérletekben a változó nyomás hatására bekövetkező változásokat. Bár csak korlátozott mennyiségű információ áll rendelkezésre a semleges molekulafürtök képződésének mechanizmusáról, az tudható, hogy a csökkenő nyomás hatására nemcsak melegebb molekulafürtök képződnek, de egyre több *metastabil* szerkezet is keletkezik. Ebből kiindulva vizsgálatainkat kiterjesztettük az egyensúlyinál magasabb potenciális energiával rendelkező szerkezetekre is. A felesleg-elektronnak a molekulafürtökön történő relaxációját tehát kétféle modellel írtuk le. Az első esetben a relaxáció egy közel egyensúlyi, hideg vízmolekulafürtön kezdődik, míg a másodikban a felesleg-elektron hidratációja metastabil vízmolekulafürtökön keresztül zajlik. Ezek a modellek megfelelnek Knapp és munkatársainak^{68,69} a kísérleteivel illetve a párolgással lehűlő sokaságoknak⁷⁰. Megvizsgáltuk továbbá a vízmolekulafürt anionok relaxációjának méret és hőmérsékletfüggését is.

Módszer

A már tárgyalt modell segítségével itt is egy kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimulációval megvizsgáltuk, hogyan relaxál a felesleg-elektron, miután kapcsolódott az egyensúlyi/nem-egyensúlyi, különböző méretű ($n = 45, 104$) és hőmérsékletű ($T_{\text{név}} = 50, 100, 150$ K) semleges vízmolekulafürtökhöz. Ezekben a szimulációkban az

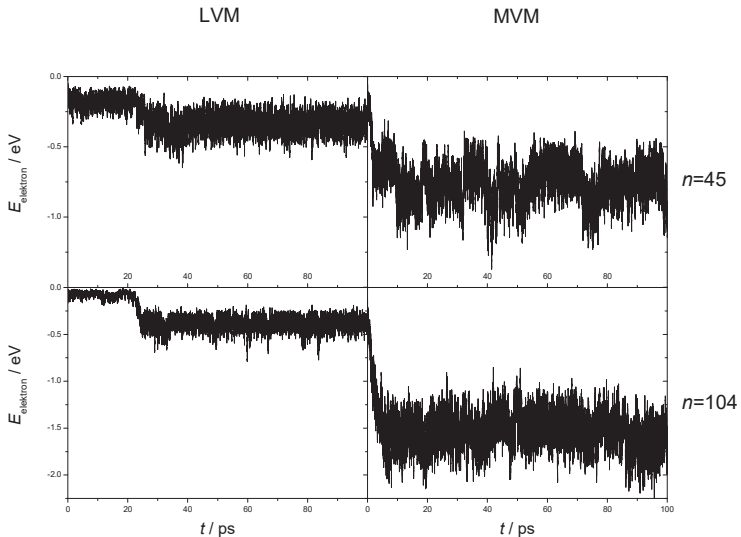
elektron leírására 32^3 db rácsponthot használtunk, amiket egy $36,34 \text{ \AA}$ élhosszúságú dobozban egyenletesen osztottunk szét.

A hideg egyensúlyi semleges vízmolekulafürtök (lehetőtt vízmolekulafürtök, LVM) előállításához egyensúlyi molekulafürtök hőmérsékletét fokozatosan csökkentettük 300 K -ról a névleges hőmérsékletre. A lehűtést a Maxwell-Boltzmann sebességszűrés módszerrel végeztük minden 100 fs -ban alkalmazva. A teljes hűtés ideje $60 \text{ ps} - 100 \text{ ps}$ -ig tartott a kívánt hőmérséklettől függően. A semleges metastabil vízmolekulafürtök (MVM) előkészítéséhez először egy $36,34 \text{ \AA}$ élhosszúságú dobozban szórtuk szét a vízmolekulákat véletlen helyzettel és orientációval, azzal a megkötéssel, hogy két oxigénatom nem lehetett közelebb egymáshoz 3 \AA -nél. Ezután klasszikus molekuladinamikai szimulációt hajtottunk végre $T = 0 \text{ K}$ -en, amíg a relatív potenciális energiacsökkenés nem vált kisebbé, mint $10^{-7}/100000$ lépés. A rendszert aztán a névleges hőmérsékleten termosztáltuk a Maxwell-Boltzmann sebességszűréssel minden 10 fs -ban használva. A semleges molekulafürtök előkészítése után a felesleg-elektronnal együtt hagytuk relaxálni a rendszert. Mindegyik csoportra (a hőmérséklet, méret és előkészítési módszer szerint) $100\text{-}120 \text{ ps}$ hosszúságú trajektóriákat futtattunk le, amiket $20\text{-}50$ különböző kezdeti konfigurációjú semleges molekulafürtökből indítottunk el. A relaxált rendszerek analízisére a trajektóriák utolsó 10 ps hosszúságú szakaszait használtuk.

Eredmények

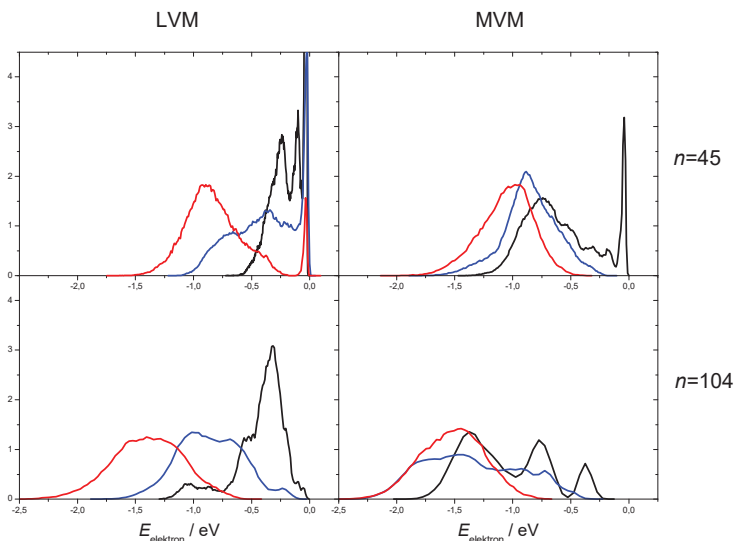
Az elektron hidratációja közben folyamatosan követtük az energetikai és szerkezeti tulajdonságokat. Szeretnénk kihangsúlyozni, hogy a kezdeti semleges LVM szerkezeteik jelentősen stabilabbak voltak, mint az MVM konfigurációk. A 25. ábra mutatja az elektron alapállapotú energiáját az idő függvényében egy-egy jellegzetes LVM és MVM trajektóriára 100 K -en $45\text{-}es$ és $104\text{-}es$ molekulafürt-méretnél. Az elektron relaxációja itt is mindig egy nagyon diffúz, gyengén kötött állapotból indul. Az elektron az első 20 fs -ban egy nagyon gyors relaxáción megy keresztül. A metastabil anionok relaxációja tovább folytatódik közvetlenül az ultragyors rész után és $1\text{-}10 \text{ ps}$ ideig tart. A lehűtött anionoknál a rendszer gyakran megmarad a kezdeti relaxált állapotban egy ideig, amit egy hirtelen lépcsőszerű relaxációs lépés követ (pl. $20\text{-}25 \text{ ps}$ -nál az ábrán). Néhány esetben a kisebb ($n = 45$) LVM anionok egyszerűen megmaradnak a kezdeti gyengén kötött állapotban további relaxáció minden látható jele nélkül. Az is egyértelműen látható, hogy bár az MVM anionok kevésbé

stabilak, mint a LVM anionok, a relaxált elektron VDE-je határozottan magasabb az metastabil anionokban, mint a lehűtött anionokban.



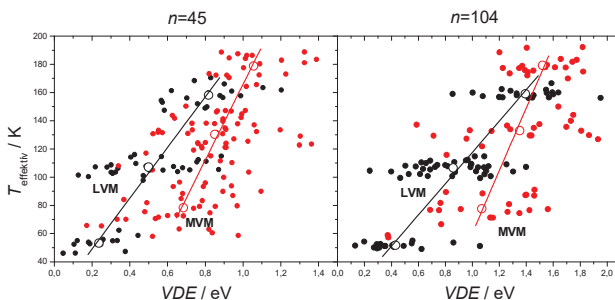
25. ábra A felesleg-elektron alapállapotú energiája az idő függvényében egy-egy kiválasztott trajektóriára.

Most vizsgáljuk meg a relaxált vízmolekulafürt anionok energetikai tulajdonságait a hőmérséklet tükrében. A 26. ábrán látható az elektron alapállapotú energiaeloszlása az egyes csoportokra. A kisebb ($n = 45$) molekulafürtökre a legalacsonyabb névleges hőmérsékleten a $-0,1 - -0,2$ eV közötti éles csúcs azokhoz a gyengén kötött állapotokhoz tartozik, amelyek relaxációja nem jelentős az ultragyors rész után, legalábbis a szimuláció ideje alatt. A hőmérséklet növekedésével fokozatosan válik stabilabbá a felesleg-elektron, ami a csúcsok negatívabb irányba történő eltolódásában jelenik meg. A legfontosabb észrevétel, hogy míg az MVM anionok energiaeloszlása csak kismértékű hőmérsékletfüggést mutat, az LVM anionoké jelentősebbet.



26. ábra A felesleg-elektron alapállapotú energiájának eloszlása a relaxált vízmolekulafürt anionokban $T = 50$ K (fekete), 100 K (kék), 150 K (piros) hőmérsékleten.

A relaxáció során nő az egyes molekulafürtök hőmérséklete, a metastabil molekulafürtöké jobban, a lehűtötteké kevésbé. Mivel állandó értéken tartottuk a rendszer teljes energiáját, amennyivel csökkent az elektron energiája, annival nőtt a vízmolekulák potenciális és kinetikus energiája együttvéve. Minthogy a kétféle anion hőkapacitását azonosnak találtuk és a metastabil anionok hőmérséklete jobban nőtt, mint ahogy az elektron energiájának a csökkenéséből várhatjuk, arra következtethetünk, hogy a metastabil molekulafürtök esetében az elektron hidratációja közben a vízszerkezet is jelentősen relaxál. A 27. ábrán láthatjuk a molekulafürt anionok effektív hőmérséklete és VDE-je közti kapcsolatot. Itt is jól kivehető, hogy a hőmérséklet növekedésével egyre erősebben kötődik az elektron. Az egyes csoportokra átlagolt értékekre illesztett egyenesek meredekségéből érzékelhető, hogy magasabb hőmérsékleten csökken a különbség az LVM és az MVM anionok között. Ez természetesen nem meglepő, hiszen a növekvő hőmérséklettel elvárhatjuk, hogy kiindulási állapottól függetlenül a rendszer egyre könnyebben eléri a megfelelő egyensúlyi állapotot.



27. ábra A lehűtött és a metastabil vízmolekulafürt anionok effektív hőmérséklete és a vertikális elektron eltávolítási energiája közti korreláció a lehűtött vízmolekulafürt anionokra (fekete) és a metastabil vízmolekulafürt anionokra (piros). Az üres körök az átlagos értékre vonatkoznak, a különböző méretű, hőmérsékletű és előkészítési módszerű csoportoknak megfelelően.

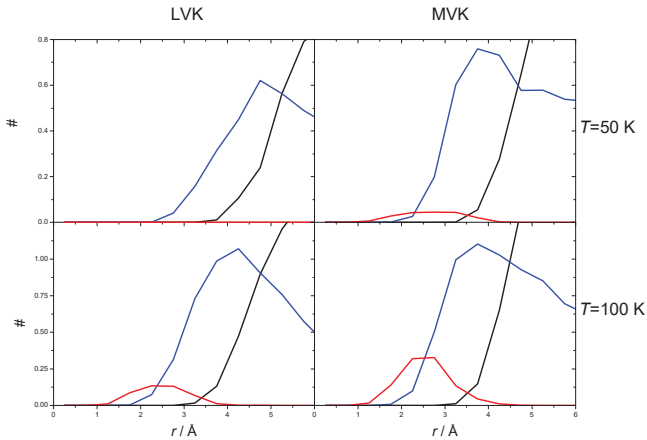
A következő lépésben a relaxált anionok szerkezete és az elektron alapállapotú energiája közötti kapcsolatokat fogjuk áttekinteni. A vízmolekulafürt anionok szerkezeti jellemzését a hidrogénkötések analizálásával hajtottuk végre hasonlóan ahhoz, ahogy a víz/levegő határfelületen relaxált elektron szimulációjakor tettük. A hidrogénkötések definíciójára ugyanazokat a geometriai kritériumokat alkalmaztuk. A 28. ábra mutatja a különböző típusú vízmolekulák számát az elektron-középpont – oxigén távolság függvényében a kisebb vízmolekulafürt anionokra ($n = 45$) $T = 50$ és 100 K névleges hőmérsékleten. A hidrogénkötés mintázatok jelentős különbséget mutatnak az LVM és MVM anionok között. Az egyik legfontosabb különbség, hogy míg 50 K-en a metastabil anionokban az elektront a két szabad hidrogénnel rendelkező AA típusú vízmolekulák stabilizálják, a lehűtött vízmolekulafürt anionokban egyáltalán nincs AA típusú vízmolekula. Kétségtelen, hogy 100 K-en már az LVM anionokban is megfigyelhetünk AA típusú vízmolekulákat, de az MVM anionokban továbbra is dominánsabb a jelenlétük. A különböző típusú vízmolekulákhoz tartozó csúcsok elhelyezkedése hasonló a határfelületeken tapasztaltaknál, csak a csúcsok méretei különböznek. Részletesebb, kvantitatív összehasonlításhoz a különböző hidrogénkötés-mintázattal rendelkező vízmolekulák átlagos számait a 2. táblázatba gyűjtöttük össze. A táblázatban a következő mennyiségek láthatók:

i) azoknak az OH kötéseknek a száma (n_{OH}), amelyek az elektron középpontja felé mutatnak (az $e \cdots O-H$ kötésszög kisebb, mint 45°);

ii, iii, iv) a két (AA), az egy ($AAD+AD$) és a nulla ($AADD+ADD$) szabad hidrogénnel rendelkező vízmolekulák számai;

v) az elektron alapállapotú energiája (E_{elektron}).

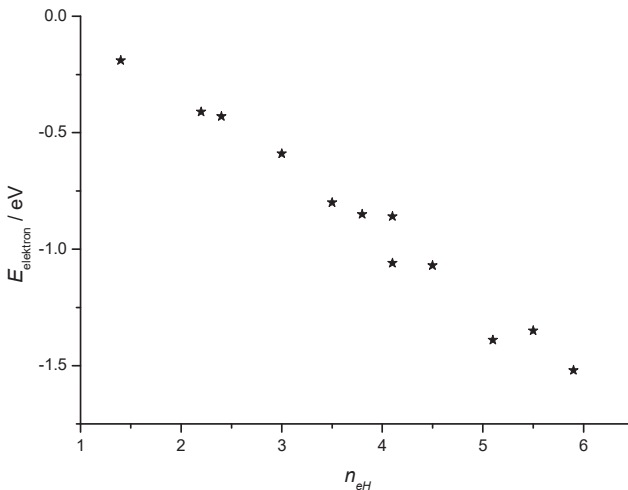
A táblázatban csak azok a vízmolekulák szerepelnek, amelyek közelebb vannak az elektronhoz, mint 6 \AA . Az egyes csoportokat növekvő n_{eH} szerint rendeztük. Így várhatóan a hasonló szerkezetek kerülnek egymás alá. A 29. ábra mutatja az elektron felé mutató H atomok számának függvényében (n_{eH}) az elektron átlagos alapállapotú energiáját a különböző molekulafürt anion csoportokra. A két mennyiség között lineáris korrelációt figyelhetünk meg, ami azt jelenti, hogy a közepes méretű molekulafürt anionokra az alkalmazott modellünkben a kedvező elektron vízmolekula kölcsönhatások egyszerűen összeadódnak.



28. ábra Az AADD (fekete), AAD (kék), AA (piros) típusú vízmolekulák száma az oxigénatomoknak az elektron középpontjától való távolságának a függvényében a 45-ös méretű vízmolekulafürt anionokban.

	n_{eH}	AA	AAD+AD	AADD+ADD	$E_{\text{elektron}} / \text{eV}$
LVM, $n = 45$, $T = 50\text{K}$	1.4	0.0	1.8	1.0	-0.2
LVM, $n = 45$, $T = 100\text{K}$	2.2	0.1	2.4	2.0	-0.4
LVM, $n = 104$, $T = 50\text{K}$	2.4	0.1	2.9	2.4	-0.4
MVM, $n = 45$, $T = 50\text{K}$	3.0	0.2	3.0	2.4	-0.6
LVM, $n = 45$, $T = 150\text{K}$	3.5	0.4	3.7	2.9	-0.8
MVM, $n = 45$, $T = 100\text{K}$	3.8	0.5	3.4	3.1	-0.9
MVM, $n = 45$, $T = 150\text{K}$	4.1	0.9	3.4	3.0	-1.1
LVM, $n = 104$, $T = 100\text{K}$	4.1	0.3	3.5	4.4	-0.9
MVM, $n = 104$, $T = 50\text{K}$	4.5	0.2	4.0	4.8	-1.1
Amorf jég/levegő, $T = 100\text{K}$	4,5	0	5,0	2,6	-1,6
LVM, $n = 104$, $T = 150\text{K}$	5.1	0.8	3.4	5.0	-1.4
MVM, $n = 104$, $T = 100\text{K}$	5.5	0.7	3.8	5.7	-1.4
MVM, $n = 104$, $T = 150\text{K}$	5.9	1.0	3.8	5.4	-1.5
Tűlhűtött víz/levegő, $T = 200\text{K}$	5,9	1,6	2,9	5,0	-2,6
Kristályos jég/levegő, hosszan ekvilibráltatott, $T = 200\text{K}$	5,9	1,8	2,5	5,0	-2,7
Kristályos jég/levegő, röviden ekvilibráltatott, $T = 200\text{K}$	6,6	1,8	3,3	4,0	-2,7

2. táblázat A jellemző hidrogénkötési számok a vízmolekulafürt anionokra és a különböző víz/levegő határfelületen kötött elektronra. n_{eH} : az elektron középpontja felé mutató OH kötések száma; AA: A két szabad hidrogénnel rendelkező vízmolekulák száma; AAD+AD: az egy szabad hidrogénnel rendelkező vízmolekulák száma (többnyire az AAD típusú vízmolekulák); AADD+ADD: a szabad hidrogénnel nem rendelkező vízmolekulák száma (többnyire az AADD típusú vízmolekulák); E_{elektron} : az elektron alapállapotú energiája.



29. ábra Az elektron átlagos alapállapotú energiája a különböző vízmolekulafürt anion csoportokra, az elektron felé mutató OH kötések számának függvényében.

Diszkusszió

Kevert kvantumos klasszikus molekuladinamikai szimulációkat hajtottunk végre a felesleg-elektron relaxációjára semleges vízmolekulafürtökön. A hidratáció során nyomon követtük az elektron energetikai és szerkezeti változásait a kiindulási semleges rendszerek mérete ($n = 45, 104$), hőmérséklete ($T = 50, 100, 150$ K) és elkészítési módjának függvényében. Az egyensúlyi (lehetőtt) és a metastabil vízmolekulafürtöket két különböző eljárással állítottuk elő. A felesleg-elektron relaxációja a semleges molekulafürtökön indult. A kétfajta vízmolekulafürt anion tulajdonságai közt komoly különbségeket fedeztünk fel.

A lehetőtt molekulafürtök stabilabbak, és így kevésbé hajlamosak jelentős relaxációra. Ráadásul az LVM anionok relaxációja általában több időt igényel, mint az MVM anionoké. Néhány esetben a kisebb ($n = 45$) vízmolekulafürtökre, főleg a lehűtöttekre a relaxáció nem folytatódott az ultragyors rész után és az elektron a szimuláció időtartama alatt a kezdeti gyengén kötött állapotban maradt. A relaxáció nagysága erősen függ a vízmolekulafürtök szerkezetétől. A kezdetben stabilabb, lehűtött molekulafürtökben a több hidrogénkötés miatt merevebb a molekulafürt szerkezete. Az LVM anionok merevsége nemcsak a lassúbb

relaxációban jelenik meg, hanem az elektron alapállapotú energiájának kisebb fluktuációjában is. A metastabil molekulafürtöknek viszont a magasabb potenciális energiának megfelelően kevésbé merev a szerkezetük, és így a felesleg-elektron könnyebben relaxál rajtuk. A metastabil molekulafürtöknél az elektronikus relaxáció mellett jelentős magának a molekulafürtnek a szerkezeti relaxációja is. Ennek is köszönhetően emelkedik az MVM hőmérséklete jobban a hidratáció során, mint az LVM-é.

Mielőtt tovább folytatnánk az eredmények diszkutálását, egyértelművé szeretnénk tenni, hogy milyen értelemben használjuk itt a stabil/metastabil fogalmakat. Az nyilvánvaló, hogy a semleges molekulafürtök esetében az egyensúlyi molekulafürtök lassú lehűtésével energetikailag stabilabb szerkezeteket hoztunk létre, mint a szabad vízmolekulák alacsony hőmérsékletű szimulációjával. A stabil és metastabil elnevezés itt tehát helytálló. Nem ilyen egyszerű a helyzet az elektron relaxációja után. Alacsony hőmérsékleten az elektron negatívabb energiával kötődik a metastabil molekulafürtökhöz, mint a lehűtöttekhez. Az elektron szempontjából tehát stabilabb állapot alakul ki a metastabil molekulafürtökhöz. Ha azonban az anionok egészét, a vízmolekulákat és az elektront együtt tekintjük, akkor nem lehet megmondani, hogy melyik fajta anion rendelkezik alacsonyabb energiával. Magas hőmérsékleten, ahol már a kiindulási állapottól függetlenül beállhat a termális egyensúly, nem lesz különbség a kétféle semleges molekulafürtből képződő anion között. A továbbiakban tehát, amikor a metastabil vízmolekulafürt (MVM) és lehűtött vízmolekulafürt (LVM) anion kifejezést használjuk, csak az elkészítés módjára szeretnénk utalni, nem pedig az energetikai viszonyaikra.

A hidrogénkötési mintázatok is jellegzetes különbséget mutatnak a kétféle relaxált molekulafürt anion között. A legfontosabb, hogy a legalacsonyabb szimulált hőmérsékleten a két szabad hidrogénnel rendelkező AA típusú vízmolekulák csak a metastabil anionoknál jelennek meg. Magasabb hőmérsékleteken is sokkal gyakrabban található AA típusú vízmolekula az MVM anionokban. Mivel semleges rendszerekben nem jellemző ez a mintázat, ésszerű feltételezni, hogy a metastabil szerkezetekből könnyebben képződik. Az MVM és LVM anionok VDE energiáit összehasonlítva egyértelmű, hogy az AA típusú molekulák jelenléte erősebben kötött állapotokkal párosul. Magasabb hőmérsékleteken a részecskék növekvő kinetikus energiájának következtében a kétfajta anion közti energiakülönbség csökken, a tulajdonságaik fokozatosan konvergálnak egymáshoz. A közepes méretű vízmolekulafürt anionok két izomerje közül csak a nagyobb VDE-vel rendelkező I-es izomerben mutatták ki IR spektroszkópiával az AA típusú vízmolekulák jelenlétét.^{20,22} Tapasztalataink tehát összhangban állnak ezekkel a kísérletekkel is.

Eredményeink lehetőséget adnak arra is, hogy megvizsgáljuk, hogyan hathat a változó háttérnyomás a vízmolekulafürt anionok képződésére. Magasabb nyomáson több ütközés történik a semleges molekulafürt részecskéi és a nemesgáz atomok között. A gyakoribb ütközéseknek köszönhetően könnyebben beállhat a megfelelő egyensúlyi helyzet. Mivel a nemesgáz atomok könnyebben elpárolognak a molekulafürtök felszínéről, mint a vízmolekulák, a hélium illetve argon atomok képesek energiát elvinni a molekulafürtöktől. Minél nagyobb tehát a vívőgáz nyomása, annál alacsonyabb hőmérsékletre lehet a molekulafürtöket lehűteni. Alacsonyabb nyomáson pedig a kevesebb ütközés miatt a molekulafürtök nemcsak melegebbek lesznek, de az energiaelozslásuk is kiszélesedik, ami egyre több metastabil molekulafürt keletkezésével is együtt jár. Az előzőek alapján, ha csak az LVM anionok jelenlétét feltételeznénk a molekulaszugarakban, akkor a VDE fokozatosan nőne a csökkenő háttérnyomással, és a fotoelektron spektrum fő csúcsa egyszerűen csak a nagyobb értékek felé tolna. Azonban alacsonyabb nyomásnál nemcsak melegebb molekulafürtök keletkeznek, hanem egyre több metastabil molekulafürt is várható. Alacsonyabb nyomásnál tehát meg kellene jelennie az MVM anionokhoz tartozó csúcsnak is, amihez jelentősen nagyobb VDE értékek tartoznának, mint az LVM anionokéhoz. A nyomás további csökkenésével az LVM anionok csúcsa csökkenne, míg a MVM anionoké tovább nőne. Mivel egészen hasonló viselkedést tapasztalhatunk a vízmolekulafürt anionok kísérleteiben,^{12,13,14} feltételezhetjük, hogy az erősebben kötött I-es izomer metastabil vízmolekulafürtökből képződik. Eredményeinknek konkrét kísérleti vonatkoztatásai is lehetnek. A vízmolekulafürtök I-es és II-es izomerjeit nagy nyomású nemesgázba vezetve, az alacsony hőmérséklet ellenére egyféle anionnak kellene képződnie. A sok ütközés hatására ugyanis lehetőség nyílik egy energetikailag stabilabb szerkezet kialakulására, a kinetikai gát helyett a termodinamikai kontroll érvényesülhet.

Egy 2PPE spektroszkópiával végzett kísérletben D₂O molekulafürtöket választottak le Cu(111) felszínre alacsony hőmérsékleten.⁷¹ A réz perturbáló hatása ellenére a szerzők következtetései hasonlóak miénkhez. Azt tapasztalták, hogy a porózus molekulafürtök nagyobb energiával kötik az elektront, mint a kompaktnak. Ahhoz, hogy megállapíthassák az elektron kötődési módját, Xe atomokat is leválasztottak a klaszter/fém felületre. Mivel a spektrum csúcsa nagyobb energiák felé toldott, arra következtettek, hogy az elektron felszíni állapotban lokalizálódik. Ez az energiaeltolódás a Xe és elektron közvetlen kölcsönhatásán túl talán köszönhető annak is, hogy a Xe kondenzációjakor a vízmolekulák és a Xe atomok ütközéseivel a molekulafürt anionok stabilabb szerkezetet vehetnek fel.

III.D A nagyméretű vízmolekulafürt anionok vizsgálata

Az alkalmazott modellünkkel már kimutatták, hogy a kisméretű vízmolekulafürt anionok ($n = 20-200$) milyen állapotokban létezhetnek.⁶⁶ A vizsgálat úgy történt, hogy tömbfázisbeli hidratált elektron szimulációjából származó konfigurációkból kiválasztották az elektronhoz legközelebbi n db vízmolekulát, és megvizsgálták, hogy az ilyen mesterségesen előállított anionokban milyen körülmények közt marad a felesleg-elektron belső állapotú. Azt találták, hogy a méret növekedése és az alacsonyabb hőmérséklet kedvez a belső állapotnak. Az $n = 200$ -as méretű vízmolekulafürtre mindhárom vizsgált hőmérsékleten ($T = 100, 200, 300$ K-en) stabilisnak mutatkozott a belső állapot. Ehhez képest új információkat számított az az eredményünk, hogy 200 K-en a víz/levegő határfelületekre a felszínen lokalizálódott a felesleg-elektron. Így érdemesnek tűnt megvizsgálni azt, hogy léteznek-e a 200-nál nagyobb méretű molekulafürtökre stabilis felszíni állapotok.

A nagyobb molekulafürtök vizsgálatával megbízhatóbb következtetéseket vonhatunk le a végtelen méretű rendszerek tulajdonságaira vonatkozóan. Esetünkben tehát a belső és a felszíni állapotú vízmolekulafürtökből extrapolált eredményeket összehajthatjuk a tömbfázisbeli és a határfelületi felesleg-elektronéval. Szimuláció technikai szempontból ez azért is érdekes, hasznos, mert a molekulafürtök szimulációjánál nem lépnek fel bizonyos problémák. Egyrészt a molekulafürtöknél az összes kölcsönhatást figyelembe tudjuk venni, nem kell becsülnünk a hosszútávú kölcsönhatást. Másrészt az egyszerűen negatív töltésű molekulafürt képe is elfogadhatóbb, mint a negatív töltésű tömbfázis.

Ebben a fejezetben tehát meg fogjuk vizsgálni, hogy molekuladinamikai szimulációink milyen stabil állapotokat jósolnak a 200 K hőmérsékletű $n \geq 200$ méretű vízmolekulafürt anionokra. A kapott eredményeket pedig összevetjük korábbi szimulációkkal: kisebb méretű vízmolekulafürt anionokkal, tömbfázisbeli és határfelületi hidratált elektronnal.

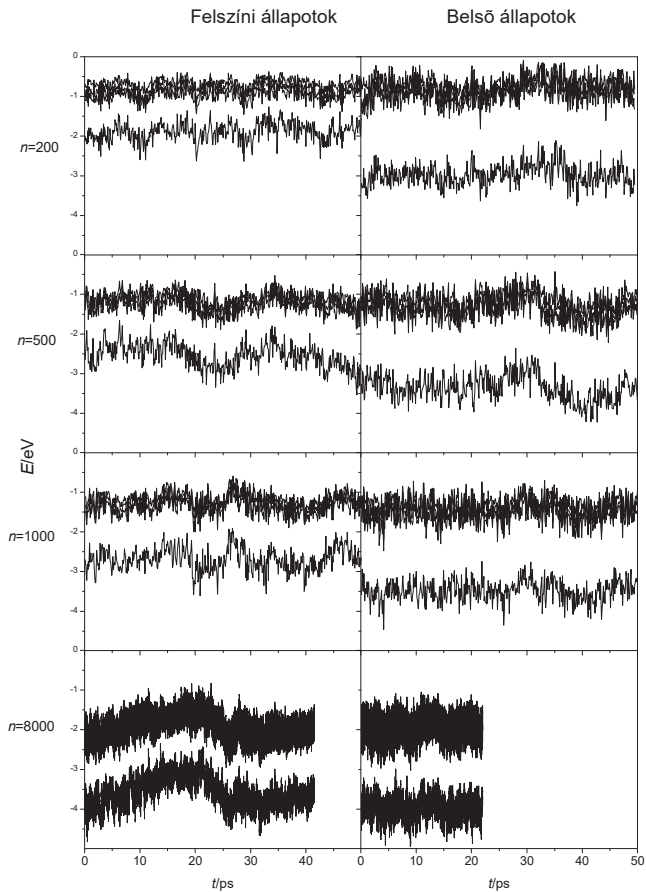
Módszer

A szokásos modellt alkalmaztuk nanoméretű $n = 200, 500, 1000, 8000$ vízmolekulafürt anionok szimulációjára 200 K hőmérsékleten. Az elektron leírására 32^3 db rácspontot használtunk, kivéve a 8000-es molekulafürtöket, ahol a rendszer mérete következtében fellépő számítási igény miatt csak 16^3 db-ot. Minden méretnél előállítottunk belső és felszíni állapotú elektronokat. A belső állapotú anionokat többnyire egy előző tanulmányhoz hasonlóan

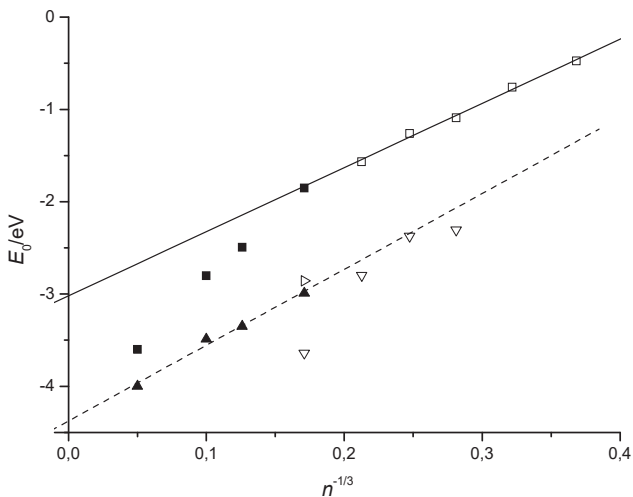
készítettük el.⁶⁶ Tömbfázisbeli hidratált elektron szimulációjából vett konfigurációkból vágtunk ki az elektron körüli adott számú vízmolekulát. A felszíni állapotú elektronokat úgy állítottuk elő, hogy egy esernyőpotenciállal „kihúztuk” az elektront a molekulafürt belsejéből annak felszínére. Az esernyőpotenciál egy mesterséges taszítópotenciál, melyet úgy paramétereztünk, hogy az elektronnra a molekulafürt belsejében nagy, a felületén viszont kicsi potenciál hasson. Így értük el, hogy az elektron a molekulafürt felszínére jusson. Miután az elektron felszíni állapotba került, már nem alkalmaztuk ezt a külső potenciált. A 8000-es molekulafürt esetében kivételesen egyensúlyi semleges molekulafürtön hagytuk relaxálni a felesleg-elektront. Az egyensúlyi szerkezetek elérése után 20-50 ps hosszúságú trajektóriákon gyűjtöttük az energetikai és geometriai adatokat.

Eredmények

A geometriai kritériumok alapján a felesleg-elektron az összes esetben a kezdeti felszíni illetve belső állapotban maradt. Az eredményeink ismertetését az energetikai mennyiségek bemutatásával kezdjük. A 30. ábra mutatja a különböző méretű belső és felszíni állapotú vízmolekulafürt anionok alapállapotú és első három gerjesztett állapotú energiájának időbeli változását 200 K-en. Az alapállapotú energiaértékeket a 31. ábrán mutatjuk be a molekulafürt-méret köbe reciprokának függvényében. Az ábra tartalmazza a kisebb molekulafürtökre vonatkozó korábbi szimulációs eredményeket is.⁶⁶ Ezeknél a kisebb molekulafürtöknél stabilis belső állapotot csak 100 K-en a $n = 45$, 66 és 104-es méreteknél találtak. A belső állapotokhoz tartozó adatpontok egy $-4,4$ eV tengelymetszetű egyenesre illeszkednek. Az egyetlen kivétel a 100 K-es $n = 200$ -as méretű molekulafürt anion. A felszíni állapotú, 200 K hőmérsékletű molekulafürtök nem viselkednek ilyen egységesen. A 200-as méretnél kisebb molekulafürt anionokra illeszthető egyenes meredeksége hasonló a belső állapotokra illeszthető egyenes meredekségével. Ennek az egyenesnek a tengelymetszete $-3,1$ eV. A 200-as méretnél nagyobb molekulafürtökhöz tartozó adatpontoknál viszont nő a meredekség, ahogy azt a felszíni állapotokra alkalmazott folytonos dielektrikum elmélet is jósolja.⁷⁴

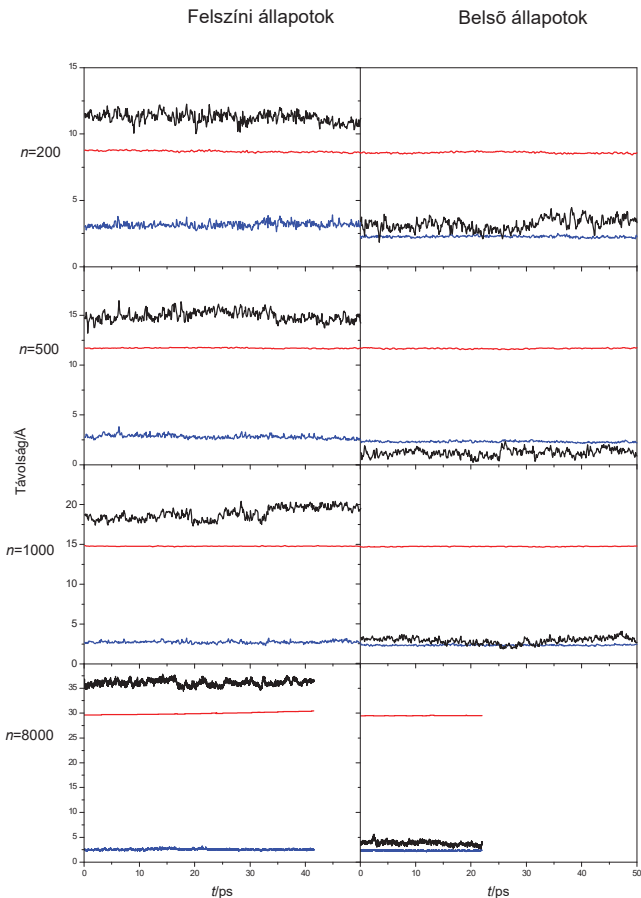


30. ábra A felesleg-elektron alapállapotú energiája és az első három gerjesztett állapot energiája egyensúlyi vízmolekulafürt anionokban 200 K hőmérsékleten. A baloldali oszlop a felszíni állapotokra, a jobboldali pedig a belső állapotokra vonatkoznak.



31. ábra A felszíni állapotú (négyyszögek) és a belső állapotú (háromszögek) vízmolekulafürt anionok alapállapotú energiái. A teli szimbólumok a jelen munkához tartoznak, míg az üresek egy korábbihoz.⁶⁶

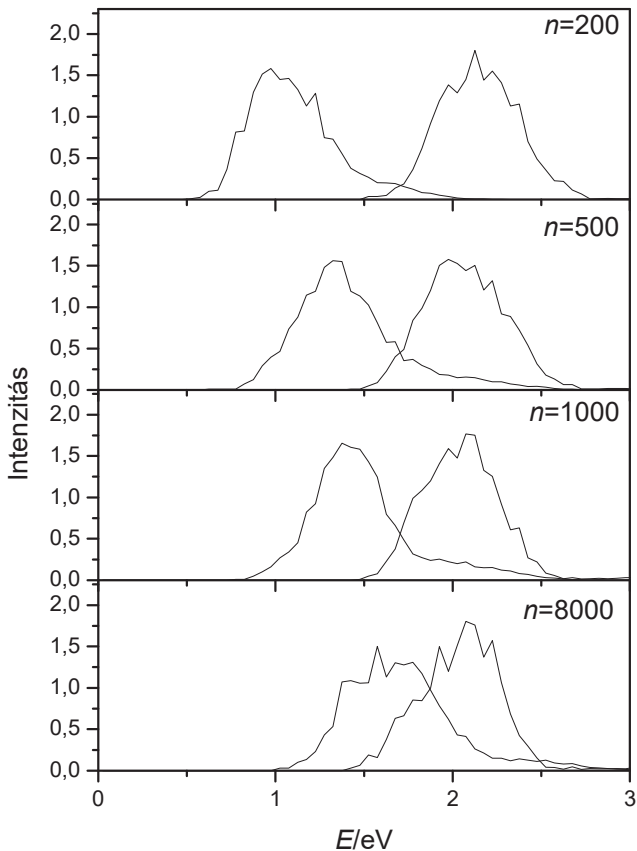
A 32. ábra illusztrálja a főbb szerkezeti különbségeket a kétféle anion között. Az ábrán az elektron és a molekulafürt inerciasugarai és a középpontjaik távolsága látható az idő függvényében. Az egyik legnyilvánvalóbb különbség az elektronközéppont – oxigén távolságban mutatkozik meg. Míg a felszíni állapotokra egyértelműen nagyobb ez a távolság a molekulafürt inerciasugaránál, addig a belső állapotokra fordított a helyzet. Ez persze nem meglepő, hiszen eleve ezen geometriai tulajdonságok alapján definiáltuk a felszíni és belső állapotokat. Jelentősebb a különbség a két állapot között, ha az elektron inerciasugarát tekintjük. A belső állapotokra mérettől függetlenül 2,3-2,4 Å körüli, ami jó egyezésben áll a tömbfázisbeli hidratált elektron 2,4 Å-ös inerciasugarával.⁴⁶ A felszíni állapotban levő elektronok diffúzabbak, viszont a méret növekedésével egyre kompaktabbak. Míg a 200-as felszíni állapotú molekulafürt anionoknál az elektron inerciasugara 3,2 Å, a 8000-esnél már csak 2,6 Å.



32. ábra A 200 K hőmérsékletű vízmolekulafürt anionok geometriai tulajdonságainak időbeli változása. A bal oszlop a felszíni, a jobboldali pedig a belső állapotokra vonatkozik. Kék vonal: az elektron inerciasugara; piros vonal: a molekulafürt inerciasugara; fekete vonal: az elektron és a molekulafürt középpontjainak távolsága.

Az anionok számított abszorpciós spektrumát a 33. ábrán mutatjuk be. A belső állapothoz tartozó spektrumok mindig a 300 K-es tömbfázisbeli hidratált elektron spektrumától (a kísérleti maximum 1,72 eV,⁷² a szimulált 1,91 eV⁴⁶) nagyobb energiák felé található. Ráadásul a belső állapotok abszorpciós spektruma nem mutat különösebb méretfüggést. A

felszíni állapotok a hidratált elektron spektrumához képest kisebb energiáknál jelennek meg, és a méret növekedésével fokozatosan a nagyobb energiák felé tolódik. Ez megegyezik a közepes méretű molekulafürt anionokra szimulált tapasztalatokkal,⁶⁶ és a kísérletekben megfigyelhető trendekkel.^{15,13,14}



33. ábra A vízmolekulafürt anionok kvázi-stacionárius abszorpciós spektruma 200 K hőmérsékleten. Bal oldalt a felszíni, jobb oldalt a belső állapotok láthatók.

Diszkusszió

A 200 K hőmérsékletű nagyméretű ($n = 200, 500, 1000, 8000$) vízmolekulafürt anionok szimulációja azt mutatja, hogy mind a felszíni, mind a belső állapot kinetikailag stabil lehet. A 3. táblázatba gyűjtöttük össze a jelenlegi és a korábbi munkából megfigyelt stabilis állapotokat a méret és a hőmérséklet függvényében. 300 K-en a molekulafürt anionok az esetek túlnyomó többségében a kiindulási állapottól függetlenül egyféle állapotba kerülhetnek. Az alkalmazott modell a 200-as méret alatt csak felszíni állapotot jósol, 200-as méret felett viszont csak belső állapotot. A 200-as molekulafürt egy átmeneti tartományba tartozik, mivel mindhárom hőmérsékleten stabilis mindkét lokalizálódási forma. 200 K-en kialakul egy energiagát az elérhető belső állapotok és a felszíni állapotok között, a 200-as és az annál nagyobb molekulafürtökre mindkét állapot létrejöhet. Minden bizonnyal hasonló viselkedést várhatunk ugyanezekre a molekulafürtökre 100 K-en is. Ilyen alacsony hőmérsékleten már csak a legkisebb molekulafürtökre ($n = 20, 30$) nem érhető el a belső állapot. Azokra a rendszerekre, amelyekre mindkét állapot elérhető, konkrét szabadenergia számításokra volna szükség ahhoz, hogy biztosan megmondhassuk, melyik állapot a stabilisabb. Mindazonáltal a 300 K-es viselkedésből feltételezhetjük, hogy a 200-nál kisebb molekulafürtökre a felszíni, a nagyobb molekulafürtökre pedig a belső állapot a kedvezőbb energiájú.

A vízmolekulafürt anion $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ mérete (n)										
T	20	33	45	66	104	200	500	1000	8000	∞
100 K	F	F	F/B	F/B	F/B	F/B	(F/B)	(F/B)	(F/B)	(F/B)
200 K	F	F	F	F	F	F/B	F/B	F/B	F/B	F/B
300 K	F	F	F	F	F	F/B	B	B	B	B

3. táblázat A szimulációkban megfigyelt létező állapotok a vízmolekulafürt anionokra a hőmérséklet és a molekulafürt-méretének a függvényében. A felszíni állapotot F-fel, a belső állapotot B-vel jelöltük. F/B-vel jeleztük, ha mindkét állapot stabilis. A 100 K-es adatoknál a zárójeles állapotokat a 200 K-es viselkedésből becsültük. A végtelen méret a tömbfázisbeli hidratált elektronnak (B) és a víz/levegő határfelületen lokalizáló elektronnak (F) felel meg.

Ahogy azt a folytonos dielektrikum elmélet jósolja^{73,74}, hasonló meredekségű egyenes illeszthető a kisebb méretű felszíni állapotok és a belső állapotok VDE $- n^{-1/3}$ függvényeire. Az elmélettel összhangban áll az a megfigyelésünk is, hogy nagyobb méretű felszíni állapotú molekulafürt anionoknál az egyenes meredeksége nő. Ez a lineáris összefüggés lehetőséget

teremt arra, hogy a molekulafürtök anionok VDE-jének extrapolációjával becsüljük a végtelen méretű határesetet. A belső állapotú vízmolekulafürt anionokra illesztett egyenes $-4,4$ eV-os tengelymetszete tehát a tömbfázisbeli hidratált elektron energiáját kell, hogy jelentse. Ugyanez a modell a 300 K-es tömbfázisbeli egyensúlyi hidratált elektron szimulációjakor $-3,1$ eV energiát adott.⁴⁶ Bár a hidratált elektron fizikai tulajdonságai mutatnak némi hőmérsékletfüggést, csak kis változást várhatnánk az elektron stabilizációjában 200 K-en a 300 K-hez képest. A nagy eltérés valószínűleg annak köszönhető, hogy a tömbfázisbeli szimulációknál elhanyagolták a hosszútávú kölcsönhatásokat. Ennek az elképzelésnek a tesztelésére olyan egyensúlyi 300 K-es szimulációkat hajtottunk végre, amelyekben a hosszútávú kölcsönhatásokat is figyelembe vettük az Ewald-módszerrel.⁵⁵ Az így kapott $-3,9$ eV-os energiaérték már jobb összhangban áll az extrapolált értékkel, és megerősíti a hipotézisünket a hosszútávú kölcsönhatások fontosságáról. A hidratált elektron alapállapotú energiájára kísérletileg elfogadott $-3,3$ eV-os értéket Coe és munkatársai a vízmolekulafürt anionokra mért fotoelektron spektrumokból számították a fentiekhez hasonló extrapolációs módszerrel. Nyilván ennek az értéknek a hitelességét erősen befolyásolja, hogy milyen szerkezetűek a kísérleti vízmolekulafürt anionok. Az eredményeink értékelését megnehezíti a pszeudopotenciál alkalmazásával járó kvantitatív bizonytalanság, de ahogy a pszeudopotenciál leírásánál már említettük, az MP2 számításaink és egy CPMD szimuláció⁵⁴ alapján a modellünk alulbecsüli a VDE értékeket. Az eredményeink tehát egyértelműen azt jelzik, hogy a hidratált elektron energiája jelentősen alacsonyabb, mint az előbb említett kísérletinek tartott érték.

A kétféle vízmolekulafürt anionok inerciasugarának és abszorpciós spektrumának méret- és hőmérsékletfüggésében ugyanazt tapasztaltuk, mint a korábbi, kisebb molekulafürtök szimulációjánál. A felszíni állapotokra mindkét tulajdonságban jelentős hőmérsékletfüggést láthattunk, eltérően a belső állapotú vízmolekulafürt anionoktól. Érdemes kihangsúlyozni, hogy a molekulafürt-méret növekedésével nem tapasztaltunk fokozatos átmenetet a felszíni és belső állapot között olyan értelemben, hogy az egyre nagyobb molekulafürtökben egyre mélyebbre kerülne az elektron. A kísérletekre jellemző alacsonyabb hőmérsékleten is fokozatosan csökkent a felszíni állapotú elektron inerciasugara a molekulafürt-mérettel, de a végtelennek tekinthető határesetben, a 200 K-es víz/levegő határfelületen sem került tömbfázisba az elektron. A vízmolekulafürt anionok fotoelektron spektrumaiból momentumanalízissel számítható inerciasugaraknál is hasonló tendenciát tapasztaltak.⁷⁵

IV. Konklúziók

A hidratált elektron kevert kvantumos klasszikus molekuladinamikai szimulációinak eredményei a kísérletekkel jól összeegyeztethető konzisztens, ésszerű képet adnak a hidratált elektron különböző környezetekben várható tulajdonságairól. Az eredményeink tovább erősítik azt az elképzelést, hogy az elektron szempontjából stabilabb vízmolekulafürt anion izomerben felszínen kötött a felesleg-elektron. A felesleg-elektron lokalizációs analízise a semleges vízmolekulafürt anionokon kimutatta, hogy az elektront a semleges molekulafürt dipólusmomentuma köti meg, amit kísérleti eredmények is valószínűsítettek⁷⁶. Az elektron ilyenkor mindig egy eléggé diffúz nagyon gyengén kötött állapotban stabilizálódik. A tömbfázisban végzett hasonló vizsgálatokban az elektron pozitív energiával lokalizálódott, míg a víz/levegő határfelületeken negatívvá. A lassú elektronok vízmolekulafürtön történő relaxációja tehát valószínűleg felszíni állapotból indul.

A felesleg-elektron további hidratációja erősen függ a hőmérséklettől. 300 K-en a felesleg-elektron egy adott környezetben az esetek jó részében egyféleképpen stabilizálódik. A kis vízmolekulafürt anionok esetében ez felszíni állapotot jelent, de a nagy rendszerekben, beleértve a víz/levegő határfelületről indított relaxációkat is, a belső állapot a stabilis. Átmenetet a 200-as molekulafürt-méret környékén figyelhettünk meg, ahol mindkét állapot stabilisnak bizonyult. 200 K-en már csak a felszíni vízmolekulák elég mozgékonyak ahhoz, hogy a felesleg-elektron behatolhasson a felszíni rétegekbe és egy erősen kötött felszíni állapot alakulhasson ki. Ezen a hőmérsékleten gyakorlatilag ugyanaz az állapot alakult ki a túlhűtött víz/levegő és a kristályos jég/levegő határfelületen. A 100 K hőmérsékletű amorf jég/levegő határfelületen már túl merevek a vízmolekulák hidrogénkötései, úgyhogy az elektron csak egy gyengébb felszíni állapotban stabilizálódik.

A vízmolekulafürt anionok relaxációját erősen befolyásolja a semleges vízmolekulafürt képződésének körülményei. Kétféle előéletű semleges vízmolekulafürtöket vizsgáltunk. A közel egyensúlyinak tekinthető vízmolekulafürtöket egyensúlyi 300 K-es szerkezetek lehűtésével állítottuk elő. A másik fajta, úgynevezett metastabil molekulafürtöket úgy állítottuk elő, alacsony hőmérsékleten, hogy nem volt lehetőség a molekulafürt szerkezetének relaxációjára. Mivel a lehűtött vízmolekulafürtök tulajdonságai önmagukban nem képesek reprodukálni a kísérleti megfigyeléseket, úgy gondoljuk, hogy a kísérletekben fontos szerepe lehet a metastabil szerkezeteknek.

A 45-ös és 104-es vízmolekulafürt anionok relaxációjában is alapvetően kétféle felszíni állapotot találtunk. Erősebben kötött felszíni állapot jött létre a metastabil vízmolekulafürtökön. A hideg, közel egyensúlyi vízmolekulafürtökön gyengébb felszíni állapot alakult ki. Az erősen kötött felszíni állapotú vízmolekulafürt anionok és az erősen kötött víz/levegő határfelületen lokalizálódott elektron rendszerek közös szerkezeti jellemezője, hogy az elektron stabilizációjában részt vesznek két szabad hidrogénnel rendelkező AA típusú vízmolekulák. A gyengén kötött állapotokban ilyen vízmolekulákat nem találtunk, az elektront csak egy szabad hidrogénnel rendelkező AAD típusú vízmolekulák stabilizálták.

A nagyobb méretű ($n = 200, 500, 1000, 8000$) vízmolekulafürt anionok felszíni és belső állapotban is stabilisnak mutatkoztak 200 K-en. A két állapot közt elképzelésünk szerint egy energiagátnak kell lennie. Ahhoz, hogy biztosan megmondhassuk, melyik állapot stabilabb, konkrét szabadenergia-számításokra van szükség. Ezekben a számításokon már dolgozunk. A korábbi hasonló kisebb ($n = 20, 30, 45, 66, 104, 200$) vízmolekulafürt anionok szimulációs eredményeihez képest újdonság, hogy meghatároztuk a 200 K hőmérsékletű belső állapotú vízmolekulafürt anionok $VDE-n^{-1/3}$ függvény meredekségét. A folytonos dielektrikum elméletnek megfelelően kb. hasonló meredekséget kaptunk a kisméretű felszíni állapotú vízmolekulafürt anionokra is. A nagyobb méretű vízmolekulafürt anionok a pontosabb extrapolációval rávilágítottak a hosszútávú kölcsönhatások fontosságára. A felszíni és a belső állapotok VDE értékeiből végtelenre extrapolált értékek ugyanis jelentősen mélyebbek voltak, mint amit a víz/levegő határfelületi elektronra és a tömbfázisbeli elektronra korábban számoltunk. A hidratált elektron energiájára extrapolált érték kb. -4,4 eV jelentősen alacsonyabb az eddig elfogadott -3,3 eV-os kísérleti értéknél is.

V. Függelék

A VDE - $n^{-1/3}$ egyenes levezetése a polarizációs kölcsönhatásból

Az elektron-víz polarizációs kölcsönhatását a következőképpen számolhatjuk:

$$V_{\text{pol}} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{(r^2 + C^2)^2}, \text{ ahol } \alpha \text{ a víz izotróp polarizálhatósága, } r \text{ a víz és az elektron közti}$$

távolság, C egy állandó. A következő feltételezéseket tételezzük fel:

1. Egy R_0 távolságon felül csak a polarizációs kölcsönhatás ad járulékot az elektron energiájához.
2. Az elektron a molekulafürt közepén helyezkedik el.
3. A molekulafürt egy R_c sugarú ρ sűrűségű homogén gömbnek tekinthető.
4. $R_0 \gg C$
5. Az elektroneloszlás az R_0 méreténél nagyobb molekulafürtökre már nem változik.

Az elektron energiája így a következőképpen írható fel:

$$E_{\text{electron}} = E_0 + \int_{r=R_0}^{r=R_c} -\frac{1}{2} \frac{\alpha}{(r^2 + C^2)^2} 4\pi r^2 \rho dr$$

E_0 az elektronhoz R_0 -nál közelebb levő vízmolekuláktól származó energia, amit állandónak veszünk. A $4\pi r^2 \rho dr$ tag a vízmolekulák számát adja meg a dr sugarú gömbhéjban. A 4. feltételezés miatt egyszerűsödik az integrál:

$$E_{\text{electron}} = E_0 - 2\pi\alpha\rho \int_{r=R_0}^{r=R_c} \frac{1}{r^2} dr = E_0 + 2\pi\alpha\rho \left[\frac{1}{r} \right]_{r=R_0}^{r=R_c} = E_0 - 2\pi\alpha\rho \frac{1}{R_0} + 2\pi\alpha\rho \frac{1}{R_c} = E_0' + 2\pi\alpha\rho \frac{1}{R_c}$$

E_0' tag az E_0 és az $1/R_0$ -ás rész összevonásából származik, szintén állandó.

A molekulafürtben található részecskék száma:

$$n = \frac{4}{3} R_c^3 \pi \rho$$

Ez alapján

$$E_{\text{electron}} = E_0' + 2\pi\alpha\rho \sqrt[3]{\frac{4}{3} \pi n}^{-1/3}$$

VI. Összefoglalás

Kevért kvantumos-klasszikus szimulációkkal megvizsgáltuk egy felesleg-elektron hidratációját különböző inhomogén és nem-egyensúlyi környezetekben. Elemzéseinket a felesleg-elektron lokalizációs analízisével kezdtük semleges vízmolekulafürtökhöz és semleges víz/levegő határfelületeken. Eredményeink azt mutatják, hogy egy lassú elektron relaxációja az ilyen semleges vízrendszereken mindig egy nagyon diffúz felületi állapotból indul. Az elektron kötődését a vízmolekulák közös dipólusmomentuma határozza meg az elemi elektrosztatika törvényeinek megfelelően.

Következő lépésben megnéztük, hogyan relaxál a felesleg-elektron különböző víz/levegő határfelületeken. A szobahőmérsékletű víz/levegő határfelületen az elektron tömbfázisba, azaz belső állapotba kerül. 200 K-en a túlűtött víz/levegő és a kristályos jég/levegő határfelületen az elektron csak az első molekuláris rétegbe képes behatolni, aminek eredményeként egy erősen kötött felszíni állapot jön létre. A 100 K hőmérsékletű amorf jég/levegő határfelületen a jég szerkezete olyan merev, hogy csak egy gyenge felszíni állapot jöhet létre.

A felesleg-elektron relaxációját a vízmolekulafürtökre is megvizsgáltuk, ahol a hőmérséklet és méretfüggésen kívül megvizsgáltuk a semleges molekulafürtök képződésének a hatását is. A metastabil molekulafürtökön az elektron erősen kötődött a hőmérséklettől függetlenül, míg az egyensúlyi semleges molekulafürtökön a hőmérséklet csökkenésével egyre gyengébben. A kétféle hőmérsékletfüggésből arra következtettünk, hogy a metastabil molekulafürtöknek fontos szerepük lehet a kísérletekben előállított vízmolekulafürt anionok képződésében. A határfelületek és a molekulafürtök szerkezeti vizsgálatával kimutattuk, hogy az elektron jobban kötődik a két szabad hidrogénnel rendelkező AA típusú vízmolekulák jelenlétében.

A nagyméretű ($n \geq 200$) vízmolekulafürt anionok szimulációja szerint 200 K-en a felszíni és a belső elektronállapot is stabilis. A belső állapotú elektron energiájából a tömbfázisú hidratált elektronéra extrapolálva jelentősen mélyebb értéket jósolunk az eddig elfogadotthoz képest.

Az összes eredményünk azt az elképzelést támogatja, hogy a kísérletekben szereplő vízmolekulafürt anionok felszíni állapotúak.

VII. Abstract

We have performed mixed quantum-classical molecular dynamics simulations on hydration of an excess electron in different inhomogeneous and non-equilibrium environments. First we analyzed the localization sites of the excess electron in neutral water clusters and at water/air interfaces. Our results indicate that the relaxation starts from a very diffuse surface state in these neutral water systems in all cases. The strength of the binding of the electron is determined by the total dipole moment of the water cluster according to the laws of elementary electrostatic.

In the next step we investigated the relaxation dynamics of an excess electron at water/air interfaces. At 300 K the electron diffuses into bulk, interior state from the initial ambient water/air interface. At 200 K due to the relative intense mobility of the interfacial water molecules the electron is stabilised in similarly strong surface bound states for both the supercooled water/air and *Ih* ice/air interfaces. At 100 K the electron does not break the hydrogen-bonds of the amorphous solid water, so it relaxes in a weaker surface state.

We investigated the relaxation of the excess electron also on the water clusters as a function of the temperature, size and preparation method of the cluster. The electron is strongly bound to the metastable water cluster anions independently of the temperature. On the other hand the equilibrium clusters binds the electron weaker at lower temperatures. These two different behaviors indicate that the metastable water cluster may have an important role in the preparation of the water cluster anions in experiments. The structural analysis shows for both the interfaces and the clusters that the electron is stabilized stronger in the presence of the water molecules with two dangling hydrogen atoms (AA type hydrogen-bonding pattern).

The simulation of the large-sized water cluster anions ($n \geq 200$) predicts the stability of both the surface and interior states at 200 K. The extrapolated value from the energy of interior state electron suggests a deeper energy for the bulk hydrated electron than the previous ones, and the extrapolation value based on cluster experiments.

All of our results strongly support that experimentally observed water cluster anions bind the excess electron in surface states.

VIII. Irodalom

-
- ¹ E. J. Hart and J. W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4090 (1962).
- ² C. Garrett, D. A. Dixon, D. M. Camaioni et al., *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **105**, 355 (2005).
- ³ L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **85**, 1628 (1981).
- ⁴ H. Haberland, H. G. Schindler, and D. R. Worsnop, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**, 270 (1984).
- ⁵ H. Haberland, C. Ludewigt, H. G. Schindler, and D. R. Worsnop, *J. Chem. Phys.* **81**, 3742 (1984).
- ⁶ R. N. Barnett, U. Landman, C. L. Cleveland, and J. Jortner, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 811 (1987).
- ⁷ J. Schnitker and P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **86**, 3471 (1987).
- ⁸ P. J. Rossky and J. Schnitker, *J. Phys. Chem.* **92**, 4277 (1988).
- ⁹ J. V. Coe, G. H. Lee, J. G. Eaton, S. T. Arnold, H. W. Sarkas, and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **92**, 3980 (1990).
- ¹⁰ J. V. Coe, A. D. Earhart, M. H. Cohen, G. J. Hoffman, H. W. Sarkas, and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **107**, 6023 (1997).
- ¹¹ J. V. Coe, *Int. Rev. Phys. Chem.* **20**, 33 (2001).
- ¹² J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. M. Neumark, *Science* **307**, 93 (2005).
- ¹³ J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. M. Neumark, *Science* **310**, 1769 (2005).
- ¹⁴ A. Kammrath, J. R. R. Verlet, Graham B. Griffin, and D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **125**, 076101 (2006).
- ¹⁵ P. Ayotte and M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **106**, 811 (1997).
- ¹⁶ A. E. Bragg, J. R. R. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. M. Neumark, *Science* **306**, 669 (2004).
- ¹⁷ D. H. Paik, I.-R. Lee, D.-S. Yang, J. S. Baskin, and A. H. Zewail, *Science* **306**, 672 (2004).
- ¹⁸ N. I. Hammer, J.-W. Shin, J. M. Headrick, E. G. Diken, J. R. Roscioli, G. H. Weddle, and M. A. Johnson, *Science* **306**, 675 (2004).
- ¹⁹ N. I. Hammer, J. R. Roscioli, and M. A. Johnson, *J. Phys. Chem. A* **109**, 7896 (2005).

-
- ²⁰ K. R. Asmis, G. Santambrogio, J. Zhou, E. Garand, J. Headrick, D. Goebbert, M. A. Johnson, and D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **126**, 191105 (2007).
- ²¹ J. R. Roscioli and M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **126**, 0243071 (2007).
- ²² J. R. Roscioli, N. I. Hammer, and M. A. Johnson, *J. Phys. Chem. A* **110**, 7517 (2006).
- ²³ N. I. Hammer, J. R. Roscioli, J. C. Bopp, J. M. Headrick, and M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **123**, 244311 (2005).
- ²⁴ A. E. Bragg, J. R. R. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, and D. M. Neumark, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15283 (2005).
- ²⁵ H. M. Lee, S. Lee, and K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **119**, 187 (2003).
- ²⁶ A. Khan, *J. Chem. Phys.* **121**, 280 (2004).
- ²⁷ J. M. Herbert and M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5217 (2005).
- ²⁸ J. M. Herbert and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 68 (2006).
- ²⁹ T. Sommerfeld, S. D. Gardner, A. DeFusco, and K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **125**, 174301 (2006).
- ³⁰ J. M. Herbert and M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13932 (2006).
- ³¹ A. Khan, *J. Chem. Phys.* **125**, 024307 (2006).
- ³² T. Sommerfeld and K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5828 (2006).
- ³³ J. M. Herbert and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 68 (2006).
- ³⁴ K. Wang and K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **119**, 11645 (2003).
- ³⁵ T. Sommerfeld and K. D. Jordan, *J. Phys. Chem. A* **109**, 11531 (2005).
- ³⁶ L. Túri, A. Madarász and P. J. Rossky:” *J. Chem. Phys.* **125**, 014308 (2006).
- ³⁷ A. Madarász, P. J. Rossky and L. Túri: *J. Chem. Phys.* **126**, 234707 (2007).
- ³⁸ A. Madarász, P. J. Rossky and L. Túri: kézirat előkészületben
- ³⁹ A. Madarász, P. J. Rossky and L. Túri: kézirat előkészületben
- ⁴⁰ D. Frenkel, B. Smit, „*Understanding Molecular Simulation*” Academic Press, (1996).
- ⁴¹ A. Baranyai, L. Pusztai, „*Rendezetlenség kondenzált fázisokban*”, A kémia újabb eredményei, Akadémiai Kiadó, Budapest (1995).
- ⁴² R. Schiller, A. Baranyai, „*Statisztikus mechanika vegyészeknek*” Akadémiai Kiadó, Budapest (2003).
- ⁴³ K. Toukan, A. Rahman, *Phys. Rev. B* **31**, 2643 (1985).
- ⁴⁴ J. Schnitker, P.J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **86**, 3462 (1987).
- ⁴⁵ L. Turi, M.-P. Gaigeot, N. Levy, D. Borgis, *J. Chem. Phys.* **114**, 7805 (2001).
- ⁴⁶ L. Turi, D. Borgis, *J. Chem. Phys.* **117**, 6186 (2002).

-
- ⁴⁷ F. A. Webster, P. J. Rossky, R. A. Friesner, *Comput. Phys. Commun.* **63**, 494 (1991).
- ⁴⁸ J. K. Cullum, R. A. Willoughby, *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations* (Birkhauser, Boston, USA, 1985).
- ⁴⁹ J. M. Herbert and M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5217 (2005).
- ⁵⁰ J. M. Herbert and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 68 (2006).
- ⁵¹ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel és munkatársai, *GAUSSIAN 03*, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- ⁵² F. Wang and K. D. Jordan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 367 (2003).
- ⁵³ K. D. Jordan, *Science* **306**, 618 (2004).
- ⁵⁴ T. Frigato, J. VandeVondele, B. Schmidt, C. Schuette, P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. A*, elfogadva.
- ⁵⁵ M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon, Oxford, 1987).
- ⁵⁶ H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, J. Hermans, *Intermolecular Forces*, szerkesztő: B. Pullmann, (Reidel, Dordrecht, 1981) 331.
- ⁵⁷ K. Toukan, A. Rahman, *Phys. Rev. B* **31**, 2643 (1985).
- ⁵⁸ L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- ⁵⁹ P. R. Antoniewicz, G. T. Bennett, and J. C. Thompson, *J. Chem. Phys.* **77**, 4573 (1982).
- ⁶⁰ J. Schnitker, P. J. Rossky, G. A. Kenney-Wallace, *J. Chem. Phys.* **85**, 2986 (1986).
- ⁶¹ K. A. Motakabbir and P. J. Rossky, *Chem. Phys.* **129**, 253 (1989).
- ⁶² K. A. Motakabbir, J. Schnitker, P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **97**, 2055 (1992).
- ⁶³ J. Rodriguez, and D. Laria, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 6473 (2005).
- ⁶⁴ F. Baletto, C. Cavazzoni, and S. Scandolo, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 176801 (2005).
- ⁶⁵ X. Wei, P. B. Miranda, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1554 (2001).
- ⁶⁶ L. Turi, W.-S. Sheu, and P. J. Rossky, *Science* **309**, 917 (2005).
- ⁶⁷ L. Turi, W.-S. Sheu, and P. J. Rossky, *Science* **310**, 1769 (2005).
- ⁶⁸ M. Knapp, O. Echt, D. Kreisle, and E. Recknagel, *J. Chem. Phys.* **85**, 636 (1986).
- ⁶⁹ M. Knapp, O. Echt, D. Kreisle, and E. Recknagel, *J. Phys. Chem.* **91**, 2601 (1987).
- ⁷⁰ C. E. Klots, *J. Chem. Phys.* **83**, 5854 (1985).
- ⁷¹ J. Stahler, M. Mehlhorn, U. Bovensiepen, M. Meyer, D.O. Kusmieriek, K. Morgenstern, M. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206105 (2007).
- ⁷² F.-Y. Jou, G. R. Freeman, *J. Phys. Chem.* **81**, 909 (1977).
- ⁷³ R. N. Barnett, U. Landman, C. L. Cleveland, and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **88**, 4429 (1988).

⁷⁴ G. Makov and A. Nitzan, J. Phys. Chem. **98**, 3459 (1994).

⁷⁵ D. M. Bartels, J. Chem. Phys. **115**, 4404 (2001).

⁷⁶ D. Yu. Dubov and A. A. Vostrikov, JETP Letters, **86**, 454 (2007).