

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

на правах рукописи



Бедняков Александр Сергеевич

**Особенности перемещения протонов
в кластерах воды:
неэмпирическая модель**

Специальность 02.00.04—
физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва
2017

Оглавление

Введение	4
1 Литературный обзор	12
1.1 Типы структур	12
1.1.1 Основные характеристики молекулы воды и водородной связи	12
1.1.2 Перестройка сетки водородных связей	15
1.1.3 Общие сведения о кластерах воды	16
1.1.4 Особенности кластерных структур разного размера	20
1.1.5 Водородные связи в кластерах	26
1.1.6 Сетки водородных связей воды и льдов	29
1.2 Перемещение протонов в сетке водородных связей	37
1.2.1 Аномальная подвижность протонов	37
1.2.2 Механизм Гроттгуса	41
1.2.3 Перемещение протонов при бимолекулярных столкновениях кластеров воды	44
1.2.4 Структурные особенности процесса переноса протонов	51
1.2.5 Согласованное перемещение протонов в протонированных системах	56
1.2.6 Перемещение протонов в непротонированных системах	58
1.2.7 Индуцированная лазерным излучением диссоциация воды	63
2 Обсуждение результатов	70
2.1 Модельные системы и квантово-химический метод	70
2.1.1 Выбор модельных систем	70
2.1.2 Квантово-химические методы расчета	73
2.2 Характеристики кластеров на пути процесса перемещения мостиковых протонов в кольце	78
2.2.1 Устойчивые структуры модельных кластеров	78

2.2.2	Гармонические частоты кластерных структур	80
2.2.3	Анализ переходных состояний	86
2.2.4	Пути наименьшей энергии и внешние стенки потенциала	89
2.3	Эволюция систем в модельных потенциалах	98
2.3.1	Двухуровневый потенциал	98
2.3.2	Аппроксимация сечений поверхности потенциальной энергии	102
2.3.3	Собственные состояния модельных систем	104
2.3.4	Оценка вероятностей и времён туннелирования	112
2.4	Воздействие лазерного излучения	118
2.4.1	Двухуровневый случай	118
2.4.2	Многофотонные процессы	125
2.4.3	Двухфотонный резонанс в трехуровневой системе	127
2.4.4	Трёхфотонный резонанс в четырёхуровневой системе	131
2.4.5	Оценки времён возбуждения высоколежащих состояний	133
Выводы		135
Список литературы		142

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Перемещение протонов в сетке водородных связей воды играет важную роль во многих биологических, технологических и атмосферных процессах, включая кислотно-щелочные реакции, протонный обмен в клетках и многие другие. Одной из наиболее примечательных особенностей перемещения протонов в воде является их необычайно высокая подвижность, в два раза большая подвижности гидроксид-ионов и значительно превышающая подвижность ионов щелочных металлов. Столь высокую подвижность связывают с согласованным перемещением протонов по цепочке водородных связей, при этом каждый из протонов перемещается на небольшое расстояние по сравнению с расстоянием, на которое в результате переносится заряд.

В большинстве работ, в которых изучается процесс перемещения протонов в воде, рассматривают протонированные кластеры воды, включающие избыточный протон. Согласно термодинамическим оценкам, характерное время диссоциации случайно выбранной молекулы воды с образованием пространственно разделённых ионов гидроксида и гидроксония в жидкости близко к 10 часам, а один избыточный протон приходится на $5.6 \cdot 10^8$ молекул воды, причём требуемая для диссоциации энергия может быть сосредоточена в соответствующей области пространства. Автопротолиз, обуславливающий появление ионов гидроксония и гидроксида, и аномально высокая подвижность этих ионов (у гидроксид-иона она вдвое ниже, чем у протона, но тем не менее значительно выше максимальной подвижности посторонних частиц, а именно ионов щелочных металлов), по-видимому, определены согласованностью перемещения многих протонов водородных связей (мостиковых протонов) между ядрами кислорода соседних молекул воды. Перемещение протонов по цепочкам водородных связей обеспечивает реализацию огромного числа ферментативных превращений в биохимических системах и многих технологических электрохимических процессов, как правило, при наличии внешнего потенциала. В отсутствие же

внешнего потенциала механизм возникновения и более или менее кратковременной стабилизации ионов остается неясным. При этом в мгновенных структурах жидкой воды, по-видимому, можно выделить молекулярные кольца различного размера, объединенные между собой водородными связями в трёхмерные структуры. В пределах таких колец также должно быть возможно перемещение протонов, отличное по характеру, условиям и результатам от реализующегося в молекулярных цепочках. При относительно больших размерах молекулярных клеток, состоящих из сочлененных молекулярных колец, даже возможно существование метастабильных конфигураций, включающих ионы гидроксония и гидроксида. Однако, энергии таких структур заметно превышают термодинамическую оценку энергии, необходимой для автопротолиза. И в настоящее время отсутствуют модели, предлагающие обоснованный механизм формирования ионов в пределах молекулярных кластеров воды (как прообразов структурных фрагментов жидкости) при меньших энергиях возбуждения и временах, не превышающих времена жизни соответствующих локальных фрагментов динамической структуры. Нерешенным остаётся и вопрос о механизме образования этих ионов, а также о вероятности более кратковременного существования ионных пар, способных в дальнейшем стать разделёнными. В ряде работ явление автопротолиза связывают с квантовыми эффектами, такими как туннелирование, без учёта которых вероятность образования ионов, по мнению исследователей, оказывается пренебрежимо малой.

Известны эксперименты, в которых при облучении воды лазером с частотой, отвечающей частоте колебаний мостиковых протонов, происходит структурирование сетки водородных связей и повышается концентрация ионных частиц. Поскольку все эти процессы и явления, очевидно, обусловлены особенностями динамики мостиковых протонов в воде, представляется важным более детально охарактеризовать процессы перемещения протонов в ограниченных фрагментах сетки водородных связей, по возможности выявить вероятные пути формирования ионных структур и оценить вероятность их образования в рамках единого модельного подхода.

В данной работе сделан шаг в направлении решения этой проблемы. На основании неэмпирического моделирования кластеров воды, состоящих из

сочлененных молекулярных колец, в комбинации с теоретическим анализом состояний систем в рамках построенных квантовомеханических моделей, выявлены условия периодического формирования и кратковременного (порядка пикосекунд) сосуществования ионов H_3O^+ и OH^- в пределах отдельных небольших кластеров воды.

Цели работы. Основной целью является изучение различных путей перемещения протонов, энергетических и структурных особенностей этого процесса и выявление условий, при которых данный процесс может приводить к возникновению и более или менее продолжительному существованию ионных частиц в кластерах воды, как в отсутствие, так и при наличии возмущающего систему внешнего излучения.

Достижение поставленной цели возможно при решении следующих задач.

1. Изучение характера движения мостиковых протонов в кластерах воды, моделирующих фрагменты сетки водородных связей, в зависимости от структуры рассматриваемых систем.
2. Выявление основных типов движений, которые вносят вклад в процесс перемещения протонов.
3. Построение квантовомеханической модели процесса и определение условий, при которых становится возможным образование заряженных фрагментов в структуре водных кластеров при перемещении в ней протонов.
4. Оценка энергетических характеристик, вероятностей и времён формирования заряженных фрагментов в кластерах воды определённого строения.
5. Анализ и интерпретация в рамках предложенной концепции механизма образования ионов при действии на воду излучения с частотой, близкой к частоте колебаний мостиковых протонов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Связь согласованных колебаний мостиковых протонов в замкнутых фрагментах кластеров воды с деформацией кислородного каркаса структуры и их активация при сжатии молекулярных колец.
2. Зависимость характера перемещения мостиковых протонов в структурном молекулярном кольце от координационного окружения составляющих его молекул и возможность возникновения сильно поляризованных переходных конфигураций, включающих ионные фрагменты.
3. Наличие таких состояний кластеров воды, которые имеют энергию на $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ ниже вершины потенциального барьера перемещения мостиковых протонов и отвечают кратковременному сосуществованию ионных фрагментов в пределах водородно-связанных структурных колец.
4. Возможность индуцированного внешним излучением (с длиной волны 3.3 мкм) двухквантового возбуждения кластеров воды, приводящего к динамическому возникновению ионов воды в их структурах.

Научная новизна. Показано, что перемещение протонов в гомодромных молекулярных кольцах (характеризуемых последовательностью регулярно направленных связей) как индивидуальных, так и входящих в состав объёмных кластерных структур, происходит согласованно при вовлечении в процесс всех мостиковых протонов кольца. Такие движения представляют собой движения большой амплитуды и не могут рассматриваться как гармонические и независимые. Они сильно связаны с колебаниями типа сжатия/расширения тех колец кислородного каркаса структуры, в которых осциллируют мостиковые протоны, а в некоторых случаях и с качаниями "свободных" ОН-групп. Определена эффективная масс-взвешенная координата процесса перемещения протонов в молекулярных кольцах, представляющая собой линейную комбинацию описанных выше координат с изменяющимися весами.

Установлено, что величина потенциального барьера на пути процесса согласованного перемещения мостиковых протонов увеличивается с ростом

числа молекул воды, входящих в кольцо. Несимметричное окружение кольца приводит к значительному снижению барьера, а симметричное окружение кольца практически не изменяет его высоту.

Определено, что базовые частоты движений, при значительном возбуждении приводящие к существенным смещениям мостиковых протонов в 20-40 раз меньше частот гармонических колебаний мостиковых протонов и попадают в диапазон $75\text{-}350\text{ см}^{-1}$ в зависимости от структуры. При этом частота тем меньше, чем менее симметрично окружение кольца, в котором перемещаются протоны. Наименьшая частота характерна для процесса, в котором задействованы качания "свободных" ОН-групп.

Выявлено, что в случае различных донорно-акцепторных свойств входящих в молекулярное кольцо молекул, что определяется несимметричностью окружения, переходное состояние процесса согласованного перемещения мостиковых протонов в кольце включает в себя заряженные фрагменты $\text{H}_3\text{O}^{\delta+}$, $\text{H}_5\text{O}_2^{\delta+}$ и $\text{OH}^{\delta-}$. Число и тип таких фрагментов определяются строением кластера. Чем менее регулярным является окружение молекулярного кольца, тем меньше число заряженных фрагментов в переходной конфигурации.

Решение временной задачи с построенными модельными двукривыми потенциалами позволило оценить вероятности и времена туннельного перемещения протонов для всего энергетического спектра состояний. Выяснено, что в зависимости от того, насколько симметричен потенциал, что в свою очередь зависит от симметричности окружения кольца, процесс туннельного перемещения протонов определяется временем (в случае симметричных потенциалов) либо амплитудой вероятности изменения области локализации волновой функции (в случае несимметричного потенциала).

Показано, что в случае высоколежащих (вблизи вершины потенциального барьера) состояний возможно появление структур, схожих с переходными конфигурациями, включающими заряженные фрагменты, с временами существования, сопоставимыми с временами вращательной релаксации молекул воды (порядка 1 пс).

Оценены вероятности и характерные времена возбуждения соответствующих состояний излучением с определённой частотой, что позволило пред-

ложить интерпретацию экспериментальных данных по облучению воды лазером с длиной волны 3.31 мкм, отвечающей колебаниям мостиковых протонов. Показано, что соответствующее двухквантовое возбуждение кластера может быть реализовано при характерных временах порядка микросекунд.

Достоверность научных результатов.

1. Квантовохимическое моделирование кластеров воды выполнено с использованием достаточно гибкого базисного набора, наличие в котором диффузных и поляризационных функций на всех ядрах обеспечивает корректное описание распределения электронной плотности в области стабилизирующих систему водородных связей и ее перераспределение при формировании ионов OH^- и H_3O^+ . Примененный метод решения электронной задачи, а именно второй порядок теории возмущений Меллера-Плессета, позволяет получить корректную аппроксимацию электронной волновой функции и энергии электронной корреляции в случае изучаемых систем в интересующих диапазонах изменения внутримолекулярных параметров. Это следует из данных, представленных в цитируемых публикациях независимых исследователей, и подтверждается специально выполненным автором сравнительным анализом, основанным на результатах квантовохимических расчетов более высокого уровня.
2. Обнаруженные в данной работе особенности согласованных движений ядер кислорода и водорода в кластерах воды в целом коррелируют с известными коллективными свойствами систем, стабилизированных водородными связями, дополняя спектр установленных ранее стационарных и динамических свойств таких систем.
3. Возможность построения одномерных модельных квантовомеханических задач и значимость полученных при их решении энергетических и временных оценок направленной реорганизации структуры кластеров воды подтверждаются данными, полученными при экспериментальном изучении процессов, инициируемых столкновительным объединением частиц $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ и $(\text{D}_2\text{O})_m$: при энергиях столкновения

не выше 0.7 эВ (что соответствует высоколежащим состояниям кластеров, рассматриваемым в представленной работе) происходит практически селективное возбуждение перемещения протонов в пределах объединенной частицы.

4. Основные численные оценки времен жизни и характеристических времен возбуждения определенных состояний кластеров воды лежат в физически значимом диапазоне и согласуются с экспериментальными оценками времен возбуждения при облучении образцов конденсированной фазы воды лазером с длиной волны 3.31 мкм.

Теоретическая и практическая значимость. Проанализировано влияние структурных особенностей кластеров воды на процесс согласованного перемещения протонов в кольцевых фрагментах и выявлены структурные типы фрагментов сетки водородных связей воды, в которых такие процессы должны сопровождаться внутренней ионизацией. Показано, что соответствующие конфигурации, включающие ионные частицы и отвечающие переходным структурам, могут быть стабилизированы и иметь достаточное для экспериментальной регистрации время жизни благодаря квантовым эффектам. Выявлена принципиальная роль колебаний типа сжатия/расширения кислородного каркаса кластеров воды, являющихся термически активируемыми при нормальных условиях, в промотировании процессов перемещения мостиковых протонов в воде. Найденные при решении модельных квантовомеханических задач энергетические и временные характеристики образования заряженных фрагментов в структуре воды проливают свет на механизм процесса как в отсутствие, так и при наличии внешнего излучения.

Личный вклад диссертанта. Автор участвовал в постановке целей и задач настоящей работы, выполнил неэмпирическое моделирование процесса переноса протонов в одиночных кольцевых и объёмных молекулярных кластерах воды, решил соответствующую модельную задачу эволюции системы в заданном потенциале с определением характерных времён и вероятностей процесса, получил оценки времён возбуждения системы лазером в квазиэнергетическом приближении. Автор выполнил поиск и анализ лите-

ратурных данных по теме диссертации, принял активное участие в анализе результатов и подготовке публикаций и докладов по теме исследования.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на IV школе-семинаре молодых ученых "Квантовохимические расчеты: XI международная молодежная конференция ИБХФ РАН-ВУЗы "Биохимическая физика" (Москва, 2011 г.), XV и XVII Симпозиумах по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Петрозаводск, 2010 г. и Владимир, 2014 г.), XXIX Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2011 г.), 14th European Symposium on Gas Phase Electron Diffraction (Moscow, 2011), 5th Japan-Russia International Workshop "Molecular Simulation Studies in Material and Biological Sciences" (MSSMBS'12, Dubna, 2012), XII Всероссийской конференции с международным участием "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам" (Иваново, 2015 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов и списка литературы. Работа изложена на 161 страницах, содержит 38 рисунков и 13 таблиц. Список литературы включает 192 наименования.

Глава 1

Литературный обзор

1.1 Типы структур

1.1.1 Основные характеристики молекулы воды и водородной связи

Для анализа процессов, происходящих в веществе, необходимо знать его структурные данные. Структура вещества определяется его состоянием или фазой. Какой бы ни была рассматриваемая фаза в случае воды, единичный блок её структуры - молекула воды, обладающая заметным дипольным моментом. Распределение электронной плотности близко к тетраэдрическому, чем объясняется, например, строение гексагонального льда. В жидкой воде по данным молекулярно-динамических расчетов [1] тетраэдрическая конфигурация ближайшего окружения искажена. Угол между направлениями, определяемыми локализацией электронов неподеленной пары атома кислорода молекулы воды составляет в среднем всего 80° , а валентный угол молекулы близок к тетраэдрическому. Атом кислорода имеет частичный отрицательный заряд, по разным неэмпирическим оценкам близкий к -0.7 а.е., атомы водорода - соответственно частичный положительный заряд около $+0.35$ а.е. [2]. Вектор дипольного момента направлен от ядра кислорода по биссектрисе угла $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. Длина связи $\text{O}-\text{H}$ свободной молекулы составляет около 0.958 \AA , а угол $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ - 104.5° [3]. По другим данным, которые авторы относят к жидкой воде, средние значения этих величин отличаются: по данным дифракционных исследований и неэмпирических расчетов расстояния $\text{O}-\text{H}$ лежат в диапазоне $0.99-1.01 \text{ \AA}$ а угол $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ равен в среднем 105.5° [4, 5]. Различия в значениях объясняются ослаблением ковалентной связи при наличии водородных связей между молекулами.

Водородные связи образуются благодаря перераспределению электронной плотности $\text{O}-\text{H}$ связи одной молекулы и неподеленной электронной

пары кислорода другой молекулы. Протон, участвующий в водородной связи, таким образом, взаимодействует с двумя атомами кислорода, обуславливая своеобразную связь между ними. Характеризуется водородная связь близким к линейному расположением ядер $O-H...O$ и изменением частоты валентных колебаний $O-H$ связей ($\sim 3000-3500 \text{ см}^{-1}$). Максимально возможное число водородных связей у молекулы воды, таким образом, составляет четыре. В жидкой воде все молекулы образуют, как минимум, одну водородную связь. При этом перколяционной теорией предсказывается существование в жидкой воде кластерных структур, состоящих из молекул воды, имеющих по 4 водородные связи [6].

Среднее число водородных связей в расчёте на молекулу падает с ростом температуры, как было установлено с помощью расчетов, в том числе с использованием эмпирического потенциала TIP4P [7]. Можно было бы предположить образование двух и более слабых водородных связей вместо одной сильной так, что координационное число молекулы воды было бы 5 или 6, однако не было найдено ни одной устойчивой структуры, имеющей подобное строение. Подобные структуры могут возникать лишь как переходные состояния, когда один протон вовлечён в водородные связи сразу с двумя или даже тремя молекулами воды. Такие водородные связи примерно в 2 раза слабее обычной при участии одного протона в двух H -связях и в 6 раз слабее при его участии в трех связях [8]. В работе [9] утверждается, что при нагревании от 25 до 90 °C около 10% молекул воды теряют тетрагональную конфигурацию и образуют лишь две сильные водородные связи, одну как акцептор и одну как донор протона. Таким образом, формируются цепочки либо кольца молекул воды, включенные в неупорядоченную сетку слабых водородных связей.

Интересно отметить также, что по данным дифракционных исследований [10] обнаружено наличие "изобестической точки" - расстояния $O...O$, равного 3.3 Å при котором число пар $O...O$, образованных данным атомом кислорода и характеризуемых указанным расстоянием, в среднем равно 4.3 и не зависит от температуры в диапазоне от 254.2 до 365.9 К. Это может служить аргументом в пользу теорий, в которых вода рассматривается как двухкомпонентная смесь, состоящая из кластеров, включающих проч-

но связанные молекулы воды, и молекул воды со слабыми водородными связями, которые соединяют эти кластеры между собой. Между молекулами воды, составляющими кластеры, и молекулами воды, соединяющими их, предполагается равновесие, зависящее от температуры, причём оба типа водородных связей соответствуют расстояниям $O...O$, меньшим 3.3 \AA в первой координационной сфере. Таким образом, при повышении температуры и превращении части прочных связей в слабые координационное число молекул воды при расстоянии "изобестической точки" не изменяется. В свою очередь, это подтверждает вывод о коллективной природе связей между молекулами в жидкой воде, которые могут быть как прочными, так и слабыми.

Длины водородных связей $H...O$ могут значительно различаться в зависимости от окружения молекулы воды: от прочных коротких ($\sim 1.5 \text{ \AA}$) до длинных слабых ($\sim 2.5 \text{ \AA}$) [11]. При этом чем короче, а значит прочнее связь, тем ближе к линейному расположению ядер $O-H...O$ [12]. Чем выше температура, тем более длинными и изогнутыми становятся водородные связи [13]. В случае тяжелой воды длина водородной связи меньше на 4% [5]. При этом по одним данным длина ковалентной связи $O-D$ на 3% длиннее, чем $O-H$, а по другим является такой же из-за компенсации за счёт квантовых эффектов [14]. Стоит заметить, что длины водородных связей в жидкости постоянно изменяются. Основными критериями при определении энергии водородной связи являются её длина и степень возбуждения валентных колебаний. Во льду длина водородных связей квадратично зависит от температуры и давления [15]. Кроме того, при образовании водородной связи молекула воды-донор протона приобретает дополнительную электронную плотность в области неподелённой пары, что способствует проявлению ею свойств акцептора протона [16, 17]. В свою очередь молекула-акцептор протона характеризуется меньшей электронной плотностью в области протона и неподелённой пары, что приводит к увеличению её протонодонорных свойств и уменьшению акцепторных. Таким образом, молекула воды, образующая одну H -связь как донор протона и одну как акцептор, является более стабилизированной в сравнении с молекулой воды, выступающей исключительно как донор или акцептор двух

протонов.

Энергия водородной связи между молекулами воды по разным данным составляет около 5-10 ккал/моль и лежит между энергией ван-дер-ваальсовых взаимодействий (~ 0.3 ккал/моль) и ковалентных химических связей (~ 100 ккал/моль) [18]. Методом комптоновского рассеяния было показано, что около 90% энергии Н-связи можно отнести к электростатическому типу взаимодействия, а 10% - к ковалентному [19]. По другим данным, водородная связь примерно в 20 раз слабее ковалентной, но тем не менее достаточно прочная [20], чтобы длительное время не разрываться при тепловых колебаниях при комнатной температуре.

1.1.2 Перестройка сетки водородных связей

Если водородная связь разорвана и молекула воды развернулась, то может образоваться новая связь с другой молекулой при подходящем взаимном расположении молекул. По данным фемтосекундной ИК спектроскопии в комбинации с молекулярно-динамическими расчетами молекула воды может изменить своего партнера по водородной связи двумя путями: (1) в результате термической активации, приводящей к разрыву водородной связи и образованию "свободной" ОН-группы, способной образовать другую связь и (2) в результате быстрой смены партнера водородной связи, при котором структура, имеющая "свободный" протон, является переходным состоянием. В обоих случаях по данным фемтосекундной спектроскопии и молекулярно-динамических расчетов [21] после разрыва водородной связи молекула образует новую связь через ~ 200 фс. Таким образом, "свободные" ОН-группы являются нестабильными и вовлекаются в водородную связь за время, сравнимое с периодами межмолекулярных колебаний. Несмотря на подобную динамику, изменения среднего числа водородных связей с течением времени очень малы, а отдельно взятая ОН-группа образует водородные связи в течение 85-90% всего времени [22].

Реориентацию водородной связи можно охарактеризовать двумя временами, отвечающими разным процессам: быстрому и медленному. Быстрый процесс относится к колебаниям типа качаний, когда протон, вовлеченный в водородную связь, изменяет своё положение в пределах конуса небольшой

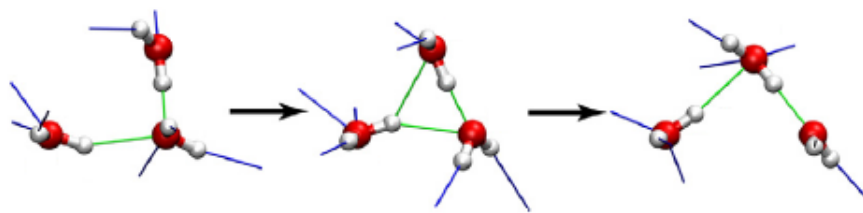


Рисунок 1.1. Поворот молекулы воды, приводящей к разрыву одной и образованию другой водородной связи [23]

ширины (\sim до 40°) вдоль водородной связи. Время подобных процессов по данным молекулярно-динамических расчетов [23] составляет порядка 100 фс, при этом не происходит разрыв старой и образование новой водородных связей. Медленный процесс характеризуется изменением положения протона относительно первоначальной линии водородной связи на угол, больший 60° . Предшествует такому перескоку протона изменение окружения молекулы воды, которой принадлежит этот протон. Оно включает в себя приближение другой молекулы воды и удаление или разворот той молекулы, с которой изначально была образована водородная связь, так, что обе молекулы становятся почти идентичными по своим свойствам с точки зрения потенциального образования с ними водородной связи. Лишь после этого происходит быстрый поворот молекулы воды, приводящий к разрыву одной и образованию другой водородной связи (Рисунок 1.1). Таким образом, смена партнера по водородной связи не зависит от того, сильной или слабой являлась первоначальная водородная связь, как не зависит и от частоты соответствующих O—H колебаний [23].

1.1.3 Общие сведения о кластерах воды

Твердая фаза характеризуется определенным типом кристаллической решетки. В зависимости от условий она может искажаться при сохранении общего порядка связей. Характеристики молекул, определяемые их координационным окружением, имеют периодичность. В аморфных фазах можно выявить только ближний порядок. При этом в случае воды можно

выделить также отдельные фрагменты или кластеры, соединенные между собой водородными связями и напоминающие фрагменты той или иной структуры льдов.

В газовой фазе в зависимости от условий присутствуют отдельные молекулы и кластеры, не связанные между собой. Диапазон молекулярных размеров кластеров достаточно широк (вплоть до нескольких сотен молекул). Анализ кластеров в газовой фазе позволяет получать информацию о типах более устойчивых структур, об энергетически предпочтительных конфигурациях отдельных кластеров, о механизмах процессов, реализующихся в них, в том числе о перемещении протонов. Эта информация важна для понимания процессов, происходящих в жидкой воде, где не так очевидно выделяются отдельные структурные фрагменты.

Считается, что жидкая вода представляет собой постоянно изменяющуюся систему водородных связей, в которой могут возникать и исчезать различные кластерные структуры, находящиеся между собой в динамическом равновесии, определяемом в том числе температурой и давлением. В этой связи представляется важным рассматривать не просто случайным образом выбранные отдельные кластеры воды, перебирая все возможные их конфигурации (которых может быть очень много), а выделить основные типы наиболее характерных для жидкой воды фрагментов структуры (например, наличие одного или нескольких молекулярных колец) и, изучая отдельные кластеры соответствующего типа, обобщать получаемые результаты.

Само понятие структуры в случае жидкости довольно условно. В жидкости молекулы постоянно находятся в движении, однако при наличии достаточно прочных молекулярных связей (как в воде), перемещаться они могут в пределах относительно долгоживущих фрагментов или кластеров, включающих большое количество молекул [24] и связанных друг с другом несколько более слабыми связями. Любой поворот таких фрагментов сопровождается перемещением отдельных молекул воды. Дальний порядок связей при этом нарушается. Однако, может сохраняться ближний порядок вплоть до расстояний около 10 \AA [25]. Предполагается, что в жидкой воде постоянно имеется большое число молекулярных колец различного разме-

ра. Кольца, включающие десять и более молекул воды, маловероятны из-за высокой вероятности образования в них дополнительных водородных связей и соответствующего разделения такого кольца на кольца меньшего размера. Вероятность образования колец из трех молекул также мала из-за большого отличия углов $O...O...O$ от характерных для тетраэдрической сетки связей. Таким образом, наиболее распространенными кольцевыми структурами в жидкой воде оказываются кольца, включающие от четырех до девяти молекул [26]. При этом чем ниже температура, тем выше доля колец, состоящих из пяти-восьми молекул воды.

Частота валентных колебаний $O-H$ групп, вовлеченных в водородные связи, сильно зависит от окружения этих групп. По этой причине одним из наиболее распространенных методов изучения кластеров воды является ИК спектроскопия [27]. Структура и спектр кластеров существенно зависят от их размера. Селективность в случае больших кластеров достигается значительно труднее, чем в случае малых. При этом разделить спектральные сигналы близлежащих по энергии изомеров кластеров большого размера достаточно трудно. Типичное распределение по размерам кластеров в газовой фазе по данным ИК спектроскопии преддиссоциации представлено на рисунке 1.2 [28]. В кластерах большинство молекул располагаются на поверхности и имеют координационное число, равное 3, а многие связи искажены. При этом чем больше размер кластера, тем больше четырехкоординированных молекул, что приближает их по свойствам к объемной фазе [27].

Одиночные или включенные в сетку водородных связей кольцевые структуры являются наиболее характерными мотивами систем, состоящих из молекул воды, во всех фазах: газообразной, жидкой и большом числе твердых фаз. Наиболее выгодными по энергии, особенно в малых кластерах, оказываются гомодромные кольца - структуры, где все вовлеченные в H -связи OH -группы в молекулярном кольце расположены по или против часовой стрелки (Рисунок 1.3) [29–31]. Посредством туннельной микроскопии на примере тетрамера воды на $NaCl/Au$ -носителе было показано [32], что перемещение протонов при температурах 5-20 К в таких кольцах может происходить лишь за счет согласованного туннелирования всех мо-

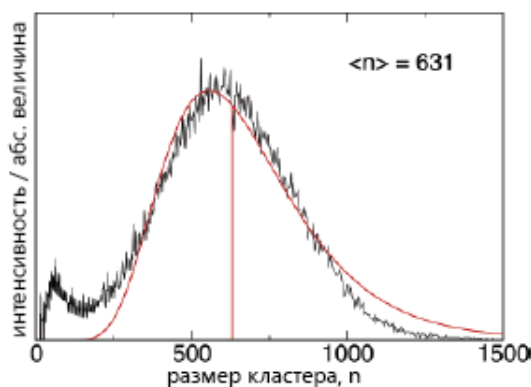


Рисунок 1.2. *Распределение молекулярных кластеров воды по размерам в газовой фазе по данным ИК спектроскопии [28]*

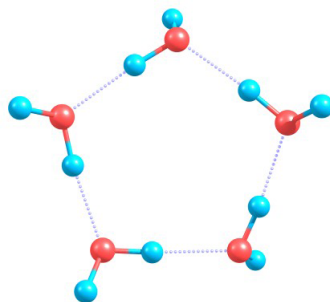


Рисунок 1.3. *Гомодромное кольцо пентамера воды*

стикových протонов с образованием зеркально-симметричной структуры, причём скорость процесса в данном диапазоне не зависит от температуры. По результатам квантово-химических расчетов методом функционала плотности все остальные пути перемещения протонов в таких структурах, например, последовательное перемещение протонов в кольце, имеют значительно более высокие потенциальные барьеры (~ 20 ккал/моль в случае согласованного перемещения и ~ 45 ккал/моль при последовательном перемещении) [32]. Интересно отметить, что высота барьера сильно зависит от расстояния между кольцом молекулы воды и ионом Cl^- . Высота барьера понижается вплоть до ~ 9.2 ккал/моль при расстоянии $(\text{H}_2\text{O})_4-\text{Cl}^-$ в 3.5 \AA . При этом и ширина барьера уменьшается почти в полтора раза, что приводит к увеличению частоты согласованных туннельных перемещений протонов примерно в два раза.

Размеры молекулярного кольца и его окружение определяют донорно-акцепторные свойства входящих в это кольцо молекул воды, что отражается на профиле изменения потенциальной энергии на пути перемещения протонов в кольце. Однако, несмотря на эти различия, можно ожидать, что общие свойства процесса перемещения протона в кольцевых кластерах будут одинаковы. Таким образом, изучая процесс на примере репрезентативного набора молекулярных колец, не только одиночных (как в известных работах), но и объединённых в трёхмерные объёмные структуры, и зная зависимость изменения профиля потенциальной энергии от размера кольца и его окружения, можно попытаться обобщить получаемые результаты.

1.1.4 Особенности кластерных структур разного размера

Для димера, наименьшего из возможных кластеров, исторически предполагались три различные структуры [33], причем первоначально приоритет отдавался "циклической" конфигурации. Позже в качестве более вероятных рассматривали линейную [34, 35], и бифуркационную [36, 37] структуры. В итоге единственно устойчивой оказалась линейная структура [38] (Рисунок 1.4). Для неё характерно наличие нескольких вырожденных по энергии минимумов, между которыми осуществляются туннельные превращения (Рисунок 1.5). Интересно, что даже при низкой температуре (порядка 50 К) для димера характерны достаточно большие осцилляции длины водородной связи и угла O—H...O ($\pm 0.2 \text{ \AA}$ и 9° за время ~ 0.9 пс) [39]. Появление каждой дополнительной молекулы воды в ближайшем окружении димера уменьшает или увеличивает (в зависимости от донорно-акцепторной природы образующейся связи) энергию водородной связи в димере на ~ 0.7 ккал/моль и её длину на $\sim 0.03 \text{ \AA}$. Изменения во второй координационной сфере влияют на водородную связь димера примерно в три раза слабее, чем изменения в ближайшем окружении, и не оказывают влияния на её длину [40].

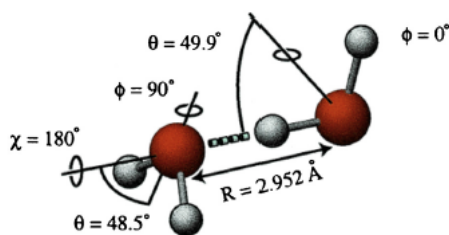


Рисунок 1.4. *Линейная структура димера воды [38]*

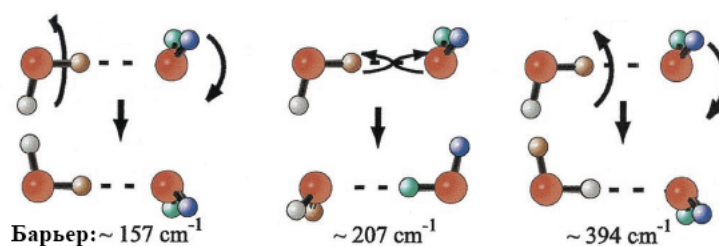


Рисунок 1.5. *Структуры эквивалентных минимумов для димера и высоты соответствующих потенциальных барьеров поворотов [38]*

Изучению геометрических характеристик малых кластеров воды ($n \leq 10$) посвящено большое количество экспериментальных работ [30, 41–46]. Оптимальные структуры тримера, тетрамера и пентамера представляют собой гомодромные кольца [31, 46], т.е. кольца, состоящие из молекул воды, каждая из которых выступает в качестве донора и акцептора одного протона, а все водородные связи направлены по или против часовой стрелки. При этом с увеличением размера кольца увеличивается заряд мостиковых атомов водорода, сокращается длина водородных связей, углы Н...О—Н приближаются к тетраэдрическим, электронная плотность в области водородных связей увеличивается [47]. Для гексамера методами микроволновой спектроскопии было обнаружено сосуществование трех изомеров - так называемых "призмы", "клетки" и "книги" с близкими энергиями (Рисунок 1.6) [48]. Конфигурация "призма" является наиболее устойчивой, а разница с наименее выгодной по энергии конфигурацией гомодромного кольца составляет всего 2.5 ккал/моль [30].

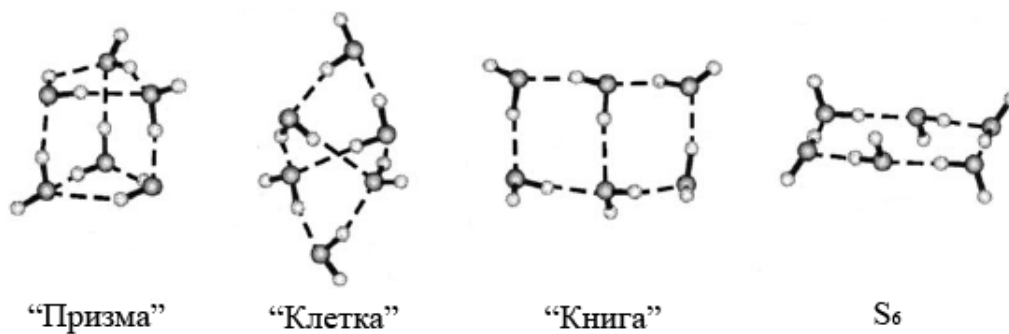


Рисунок 1.6. Структуры гексамера воды [48]

Для кластеров большего размера характерны различные структуры, состоящие из нескольких колец, сопряженных по ребрам. Так, например, для октамера характерна кубическая структура, представляющая собой два тетрамерных кольца, соединенных между собой водородными связями. В целом подобные структуры характеризуются наличием нескольких колец размером от 4 до 6 молекул воды, имеющих общие ребра [49–51].

Для кластеров среднего размера с числом молекул около 20 характерно наличие большого числа изомеров, близких по энергии, и различные методы подчас предсказывают различные оптимальные по энергии структуры [52]. Среди возможных структур выделяют кластеры "поверхностного" типа, у которых все молекулы расположены на поверхности, и "внутренне сольватированные", включающие полностью сольватированные молекулы воды, расположенные в центре кластера (Рисунок 1.7). Общей особенностью таких структур является наличие большого числа четырехчленных и пятичленных колец. Шести- и семичленные кольца начинают появляться в кластерных структурах, начиная с 24 молекул [53]. На рисунке 1.8 собраны структуры различных типов кластеров от димера до 30 молекул воды по данным расчетов методом MP2 с базисом 6-311++G(d,p) [54].

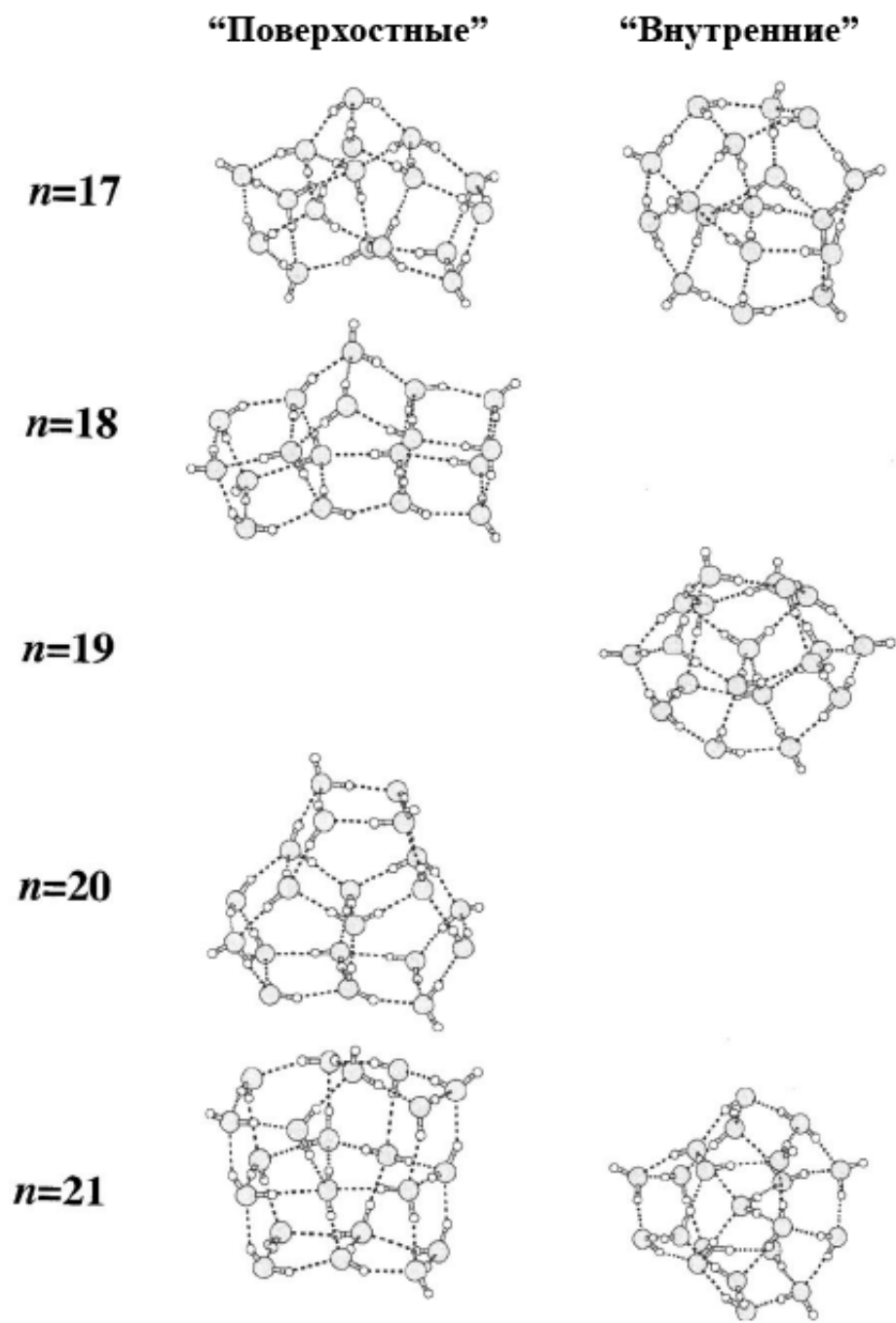


Рисунок 1.7. Структуры кластеров $(H_2O)_n$, $n=17-21$ [53]

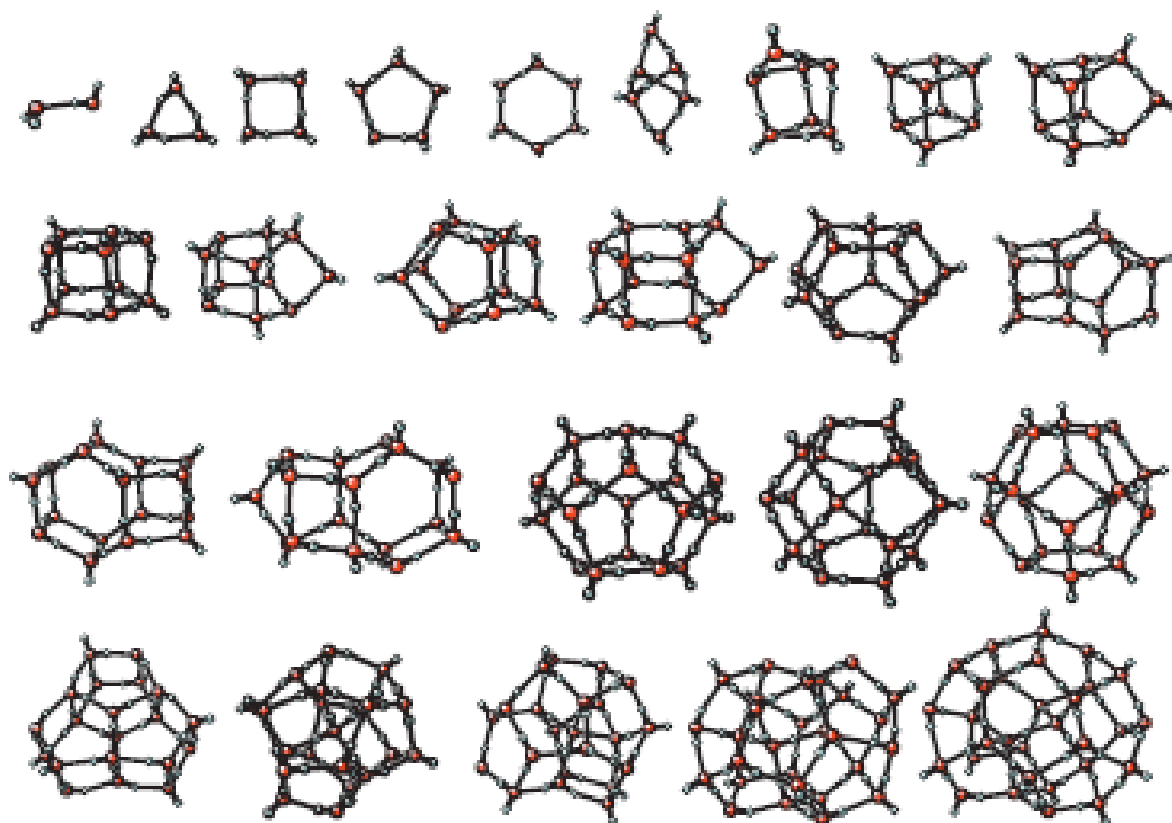


Рисунок 1.8. Структуры кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=2-30$ [54]

Изучение кластеров большого размера экспериментальными методами сталкивается, как уже было сказано, с трудностями селекции по размеру [55, 56], а теоретическими - с большим числом изомеров, мало отличающихся между собой по энергии. По этой причине в большей части работ, посвященных изучению кластеров большого размера, оперируют лишь усредненными характеристиками систем [56], например, средним размером кластеров при определенных температуре и давлении. Кластеры $(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n \geq 400$ уже имеют кристаллическое ядро, окруженное аморфной поверхностью [28].

При увеличении размера кластеров четырехчленные кольца встречаются всё реже, тогда как пяти- и шестичленные кольца становятся преобладающими, что характерно для гексагонального льда или так называемой "додекаэдрической клетки". Пример одной из таких структур приведен на рисунке 1.9 [28]. Методом фотоионизации, а также при использовании

молекулярно-динамических расчётов с потенциалом TIP4P было показано, что размер льдоподобных структур, которые можно отнести к отдельным кластерам, зависит от температуры [57]. Так, условиям, обозначаемым авторами как "холодные" ($T = 50$ К), характерный для льдоподобных структур пик в ИК спектре (~ 3400 см⁻¹) появляется для кластеров со средним числом молекул воды $\bar{n} = 425 - 575$, а для "теплых" условий ($T = 70$ К) - при $\bar{n} = 275 - 425$. Из этого можно сделать вывод, что чем выше температура, тем менее упорядоченным является расположение молекул воды и тем меньший размер имеют фрагменты, которые можно рассматривать как отдельные кластеры.

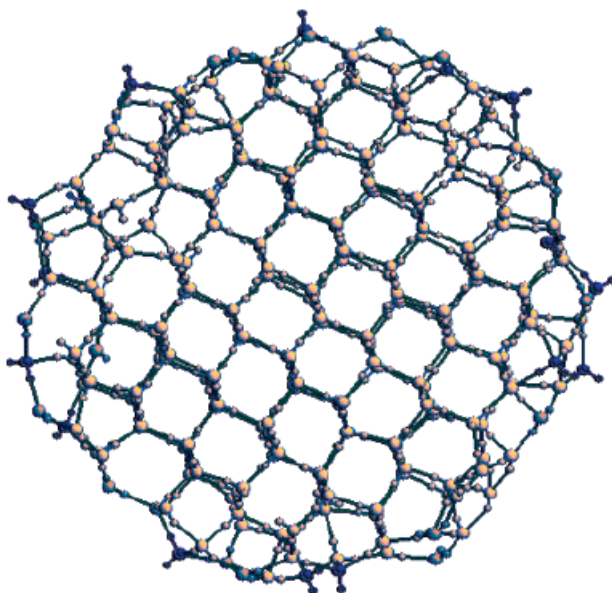


Рисунок 1.9. Пример структуры кластера $(H_2O)_{600}$ [28]

Понятно, что при погружении кластеров в жидкую воду образуется множество новых водородных связей, а структура таким образом "растворяется". Поэтому характеристики кластерных систем невозможно полностью соотносить с характеристиками мгновенных фрагментов в объеме жидкой воды. Однако, их можно рассматривать в качестве первого приближения при моделировании процессов, происходящих в жидкой фазе и являющихся предположительно локальными, т.е. затрагивающими лишь небольшое число компактно расположенных молекул.

1.1.5 Водородные связи в кластерах

Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния [8] энергии разных водородных связей, образованных одной и той же молекулой воды, могут различаться на 6 кДж/моль. Таким образом, не все водородные связи в воде являются эквивалентными даже у одной молекулы. В цепочках водородных связей проявляется заметный кооперативный эффект, когда разрыв первой водородной связи в небольшом кластере наиболее затруднителен, а для разрыва следующих связей требуется меньшая энергия [58]. Так, по данным ИК спектроскопии за счет кооперативных эффектов в жидкой воде водородная связь в среднем является в 2.5 раза более прочной, чем связь в димере [59]. Тем не менее, водородная связь в димере воды достаточно прочная, что обуславливает наличие заметного количества димеров воды в газовой фазе ($\sim 0.2\%$ при 25°C и 85% влажности).

В [60] были выполнены квантово-химические расчеты методом Хартри-Фока с базисом 6-31G, дополненным поляризационными и диффузными функциями, который позволяет получать достаточно хорошие оценки длин связей и углов. Согласно полученным результатам, при увеличении размера молекулярного кольца, расстояния O...O, а, следовательно, длины водородных связей, уменьшаются с 2.70 \AA в тримере до 2.64 \AA в гептамере. Изменяется также угол между связью O—H и линией O...O (отклонение водородной связи от линейной), составляя около 20° в тримере и соответственно 10° и 5° в тетрамере и пентамере. Чем меньше этот угол, тем менее напряженной является связь. Аналогичные тенденции выделяются и при расчетах методом функционала плотности с функционалом B3LYP с более гибким базисом 6-311++G(2d,2p) [50].

Когда молекула воды присоединяется сбоку к циклическому кластеру, существует два типа результирующих структур. В первом случае присоединяющаяся молекула выступает в роли акцептора протона водородной связи, когда неподелённая электронная пара кислорода присоединяющейся молекулы направлена к не участвующему в водородной связи протону молекулы воды кольца. Расстояние O...O образующейся водородной связи почти не зависит от числа молекул воды в циклическом кластере и состав-

ляет около 2.83 \AA [60]. При этом в самом кольцевом кластере расстояния O...O изменяются лишь незначительно. Вторым случаем, когда один из протонов присоединяющейся молекулы воды направлен в сторону неподеленной пары кислорода одной из молекул кольцевого кластера, приводит к образованию неустойчивой структуры. Таким образом, авторы делают вывод, что кольцевые кластеры воды могут выступать лишь как доноры протонов. Этим молекулы воды, образующие водородные связи внутри цепочки, существенно отличаются от тех, которые к цепочке присоединяются. Однако, молекула воды может присоединиться к цепочке в качестве донора протона, если она сама уже выступает в другой цепочке в роли акцептора.

Энергия стабилизации, приходящаяся на одну молекулу воды в кольцевом кластере ($n\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_n$), при увеличении размера цикла сильно возрастает при переходе от тримера к тетрамеру [60], в меньшей степени увеличивается при переходе к пентамеру и выходит на предел 11.8 ккал/моль в гекса- и гептамере. Заметное увеличение энергии стабилизации при переходе от тримера к тетрамеру объясняется высокой напряженностью структуры кольцевого тримера, где углы Н—О...Н сильно отличаются от тетраэдрических. При увеличении размеров кольца углы приближаются к тетраэдрическим, становясь практически им равными уже в гексамере.

Выигрыш в энергии при присоединении молекулы воды сбоку к молекулярному кольцу в качестве акцептора протона составляет 7.73 ккал/моль в случае тримера и 6.66 ккал/моль в случае гексамера и больших колец. При встраивании молекулы воды в шестичленное кольцо образуются две водородные связи, этому процессу отвечает понижение энергии системы на 11.8 ккал/моль . Разницу в энергии между образованием двух водородных связей при встраивании молекулы в кольцо и образованием одной при присоединении к кольцу сбоку, составляющая 5.2 ккал/моль , авторы относят к образованию водородной связи, в которой молекула воды в цикле выступает в качестве акцептора протона. Это является иллюстрацией деления водородных связей в воде на "сильные" и "слабые". Помимо этого, выделяют кооперативные и антикооперативные водородные связи. Так, если молекула воды присоединяется в качестве донора протона к молекуле, которая уже вовлечена в сетку водородных связей как акцептор протона, то

проявляется антикооперативный эффект. В обратном случае - кооперативный [40].

Донорно-акцепторные свойства молекул воды влияют и на частоту валентных колебаний O—H, которая, таким образом, оказывается показателем того, насколько сильна та или иная водородная связь. Наиболее сильной водородной связью в качестве донора протона обладает молекула воды с акцепторно-донорной конфигурацией daa (т.е. донор одного и акцептор двух протонов), частота O—H колебаний при этом наименьшая. Напротив, молекула воды с конфигурацией dda образует наиболее слабую донорную водородную связь, а частота O—H колебаний при этом наибольшая [49]. Энергия водородной связи зависит и от свойств молекулы-акцептора протона. Частота O—H колебаний выше, когда акцептор имеет окружение daa и ниже - в случае ddaa (конфигурация указана уже после образования соответствующей водородной связи).

По данным молекулярно-динамических расчетов с использованием техники интегралов по траекториям [61, 62] квантовые эффекты по-разному влияют на длину водородной связи. С одной стороны, межмолекулярные нулевые колебания и туннельный перенос протонов способствуют растяжению связи O...H, дестабилизируя сетку водородных связей, что приводит к увеличению коэффициента диффузии и уменьшению вязкости. С другой стороны, внутримолекулярные нулевые колебания сказываются на изменениях усредненной по времени геометрии кластера, что выражается в большей величине дипольного момента, обуславливающего более сильные межмолекулярные взаимодействия и увеличение ковалентной составляющей O...H связи, что приводит к более медленной динамике этой связи и уменьшению, таким образом, коэффициента диффузии.

Тем, какой из этих эффектов является доминирующим, определяется прочность водородной связи. Чем прочнее водородная связь, тем, как уже было сказано выше, меньше расстояние O...H. При этом для более коротких связей при учете квантовых эффектов наблюдается уменьшение их длины, а для более длинных связей, напротив, - увеличение [61]. Соответственно, прочные водородные связи становятся прочнее, слабые - слабее. При этом чем выше температура, тем менее квантовые эффекты способству-

ют упрочнению водородных связей [63, 64]. Возможны даже такие случаи, когда за счет квантовых эффектов протон находится ближе к атому кислорода молекулы-акцептора протона, чем к атому кислорода молекулы-донора [65], будучи делокализованным между двумя атомами кислорода. Это, однако, не означает, что происходит автоионизация, так как в последнем случае необходимо, чтобы протон не смог вернуться обратно к "родной" молекуле, что требует, например, переориентации этой молекулы в пространстве.

Согласно данным лазерной спектроскопии накачки-зондирования, перераспределение энергии с одной возбужденной O—H связи на другие происходит быстрее, чем за 100 фс [68]. Колебательная релаксация, включающая многократное перераспределение энергии по связям, характеризуется временем 740 ± 25 фс. Вращательная релаксация определяется двумя процессами: медленным (4 ± 0.4 пс) и быстрым (~ 1 пс), соответствующими перестройке сильных и слабых водородных связей. Время вращательной релаксации напрямую зависит от общего числа водородных связей в жидкости и не зависит от частот соответствующих O—H колебаний. Последние оценки можно рассматривать как верхний предел времени существования объёмных кластерных систем, стабилизированных трёхмерной сеткой водородных связей, в то время как характерное время колебательной релаксации можно трактовать как верхнюю границу временного интервала существования отдельных составляющих клетку колец. Таким образом, используя относительно небольшие кластеры воды в качестве моделей фрагментов сетки водородных связей воды, необходимо учитывать указанные временные ограничения при изучении процессов, протекающих в таких кластерах.

1.1.6 Сетки водородных связей воды и льдов

Основное отличие структуры жидкой воды от льда заключается в нарушении дальнего порядка связей и постоянном изменении сетки водородных связей во времени. При нагревании льда происходит термическая активация колебаний, что приводит к изгибу и разрыву части водородных связей. Некоторые из молекул воды, выведенные из равновесного для льда состояния, попадают затем в пустоты структуры, повышая тем самым среднее

координационное число и порождая дефекты, что и приводит к тому, что плотность жидкой воды оказывается больше, чем у льда.

В последнее время появляются работы, свидетельствующие о наличии в жидкой воде структур, подобных отдельным блокам структуры льда [69]. По данным экспериментов по комптоновскому рассеянию и расчётам методом молекулярной динамики Кара-Паринелло [12] у молекулы воды в первой координационной сфере (для расстояний $O \dots O < 3.2 \text{ \AA}$) присутствует в среднем 3.9 соседних. Это говорит о том, что на небольшом расстоянии молекулы воды в жидкости сохраняют локальный порядок, схожий с тетраэдрической сеткой связей во льду. Это же подтверждается и схожестью функций радиального распределения жидкой воды и льда [70]. Первый пик функции g_{OO} около 2.8 \AA в жидкой воде соответствует четырем молекулам в вершинах тетраэдра, как и в структуре льда. Второй координационной сфере соответствует пик около 4.5 \AA что равно расстоянию между ядрами кислорода молекул в вершинах тетраэдра [71].

С другой стороны, совпадение это не полное. Например, в жидкой воде среднее координационное число равно 4.4, что отличается от значения 4 для льда. По данным экспериментов ЯМР и квазиупругому рассеянию нейтронов [72], времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов [73], а также оптическому эффекту Керра [74] жидкая вода состоит из областей низкой плотности, где доминируют упорядоченные льдоподобные структуры, и областей высокой плотности с менее упорядоченной структурой. Это также подтверждается данными рентгеновской дифракции и рассеяния нейтронов [75, 76]. Области этих двух типов находятся в равновесии, зависящем от температуры: при понижении температуры начинают доминировать структуры, характерные для низкой плотности. Таким образом, можно сказать, что структура жидкости отчасти наследует черты структуры льда.

Рассмотрим фазовую диаграмму воды (Рисунок 1.10). Она достаточно сложна: на данный момент известно 19 твердых фаз, из них 16 являются кристаллическими и три - аморфными. Каждая фаза характеризуется определенным взаимным расположением молекул воды и упорядоченностью водородных связей. Соответственно, в разных фазах различны рас-

стояния O...O, длины и углы водородных связей.

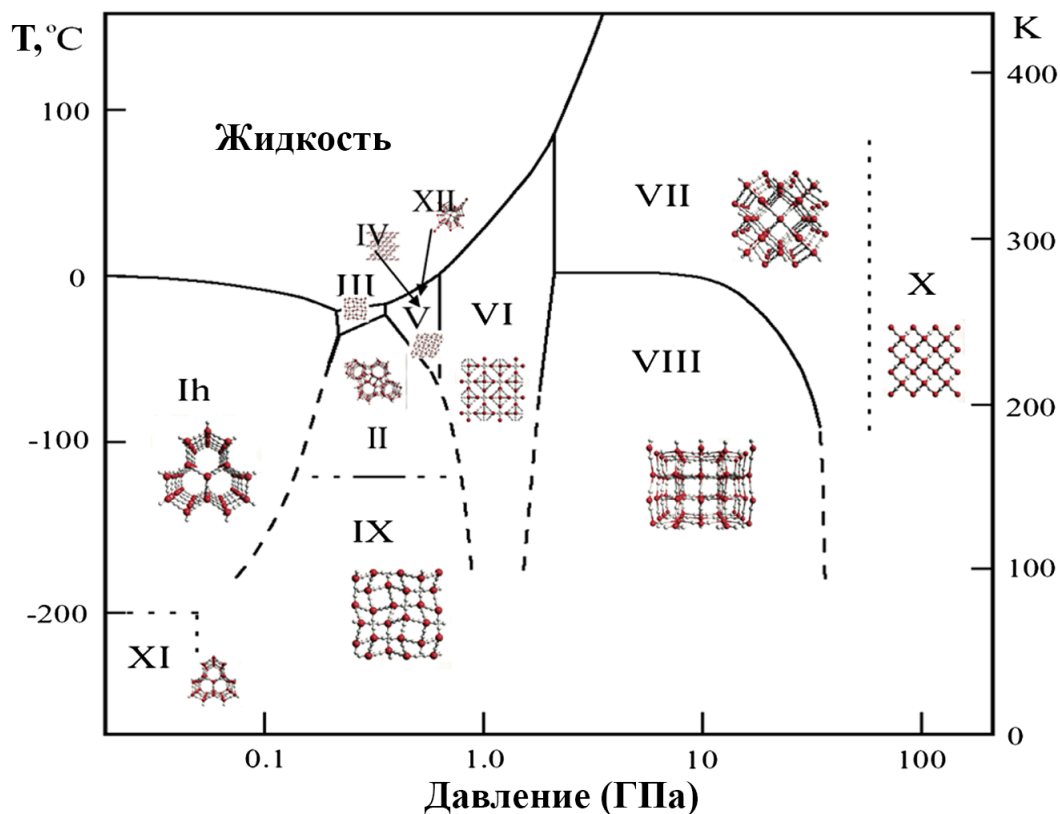


Рисунок 1.10. Фазовая диаграмма воды [82]

Все кристаллические структуры подчиняются так называемому правилу Бернала-Фаулера, которое гласит, что каждая молекула воды должна быть связана водородными связями с четырьмя другими и в каждой водородной связи должен участвовать только один атом водорода, что обеспечивает образование полностью связанной тетраэдрической сетки. Каждая молекула воды при этом является донором двух и акцептором двух протонов водородных связей [77] (Рисунок 1.11).

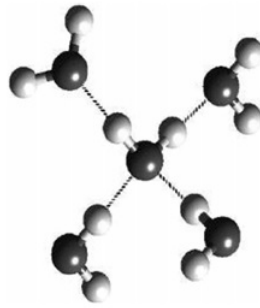


Рисунок 1.11. *Иллюстрация правила Бернала-Фуллера*

Самым распространённым из льдов является лёд Ih, образующийся при нормальных условиях (малых давлениях). Углы O—O—O во льду Ih близки к идеальным тетраэдрическим, равным 109.47° . Структуру льда Ih можно представить слоями гексамеров в форме кресла, лежащих друг на друге и соединённых между собой тремя водородными связями. При увеличении давления молекулы перегруппировываются, чтобы занимать меньший объём. Происходит это за счёт изменения структуры сетки водородных связей, остающейся при этом тетраэдрической, но искажённой. Так, например, для льда II характерны разные углы O—O—O от 80° до 129° . При дальнейшем увеличении давления уменьшение объёма уже не может достигаться лишь за счёт искажения водородных связей: молекулы воды образуют взаимопроницающие сетки. Например, лёд VII представляет собой две взаимопроницающие пространственные решетки типа алмаза. При этом в каждой из сеток молекулы остаются четырехкоординированными. Помимо порядка расположения атомов кислорода существует ещё порядок, определяемый направлением водородных связей. Так, во льдах, сосуществующих с жидкой водой (Ih, III, V, VI, VII), водородные связи неупорядочены. Есть шесть различных вариантов ориентации водородных связей молекулы воды, связанной с четырьмя другими. Схематически это показано на рисунке 1.12. Несмотря на то, что атомы кислорода в перечисленных выше льдах упорядочены, атомы водорода могут и не иметь определенного порядка. При этом на расстояниях около сотни ангстрем может теряться упорядоченность атомов кислорода как следствие локальной конфигурации протонов

[78, 79]. Это приводит к отличию реального локального окружения отдельных молекул воды от получаемых путём кристаллографического структурного анализа. Ранние расхождения между результатами экспериментов по дифракции и спектроскопическими данными впоследствии были устранены путем введения в рассмотрение этой дополнительной неупорядоченности. Если для большей наглядности от макрообразцов льдов перейти к отдельным кластерам, то можно показать, что число возможных конфигураций кластеров в зависимости от ориентации водородных связей резко возрастает с увеличением размера кластера и составляет около 30 тысяч уже в случае додекаэдра [80, 81].

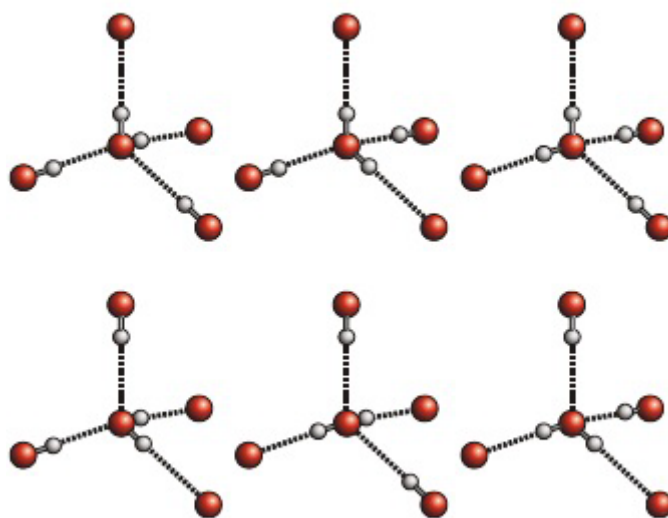


Рисунок 1.12. *Варианты ориентации водородных связей четырёхкоординированной молекулы воды*

При уменьшении температуры можно ожидать, что фазы с более разупорядоченным расположением водородных связей будут становиться более упорядоченными, понижая энтропию системы. В пределе же должна наблюдаться полная упорядоченность. Так в действительности и происходит, например, для льдов III и VII, которые переходят в льды IX и VIII соответственно. Однако, не для всех остальных фаз с неупорядоченным расположением водородных связей понижение температуры приводит к полному упорядочению.

Для формирования полностью упорядоченной системы водородные связи должны иметь возможность менять свою ориентацию. Существенно облегчает этот процесс вращение молекул воды, включенных в сетку водородных связей, что изменяет структуру этой сетки. Это возможно благодаря наличию структурных дефектов, так называемых L- и D- дефектов Бьеррума, где правила Бернала-Фаулера нарушаются, и между двумя атомами кислорода отсутствуют или одновременно находятся два атома водорода, и ионных дефектов (где вместо молекулы воды присутствуют фрагменты H_3O^+ или OH^-) (Рисунок 1.13). Такого рода дефекты облегчают молекулярное вращение. Предполагается, что в упорядоченных льдах III и VII имеется достаточно большое количество дефектов, обеспечивающих упорядочение водородных связей. В других льдах, не упорядочивающихся полностью при уменьшении температуры, количество дефектов считается малым, а сами дефекты - неэффективными в плане рассматриваемого процесса [82].



Рисунок 1.13. Структурные L- и D- дефекты Бьеррума и ионные дефекты в воде

Охлаждение воды ниже её нормальной температуры замерзания при-

водит при стандартном давлении к структуре гексагонального льда. Если степень очистки воды близка к полной, а процесс охлаждения проведен медленно и аккуратно, можно получить переохлажденную жидкую воду вплоть до -42°C [83]. Если заморозка происходит очень быстро, то образуется, например, переохлажденная стеклообразная вода (HGW - hyperquenched glassy water) [84]. Стеклообразная вода имеет структурное и термодинамическое сходство с обычной жидкой водой. Таким образом, вода может существовать в форме некристаллических структур (стекловидных фаз), которые имеют специфические характеристики (плотность, колебательный спектр). Несмотря на то, что обычно предполагается гомогенность этих фаз, нет никаких веских доказательств этого, особенно с учетом того, что большинство стекол являются гетерогенными на нано- и микро- уровне [85]. Все аморфные твердые фазы могут быть получены при атмосферном давлении (0.1 МПа) и 77 К (жидкий азот) и оставаться (мета)стабильными на протяжении относительно продолжительного времени. Несмотря на то, что разные способы получения могут приводить к одной и той же внутренней структуре, в большинстве случаев получаются разные по строению образцы. Одни больше похожи на механически разрушенную структуру льда, другие - на жидкую воду [86].

В большинстве льдов присутствуют кольцевые фрагменты структуры с различным (от 4 до 8 молекул) размером колец. В случае фаз с неупорядоченными водородными связями вероятность наличия гомодромных колец ненулевая и имеет статистический характер.

Отдельно интересно отметить особенности структуры льда X с уменьшенными расстояниями O...O из-за большого давления. Структура льда X симметрична по всем трем осям. По мере увеличения давления статистически случайное расположение протонов водородных связей (отсутствие выделенных направлений) льда VII переходит сначала в динамически случайное расположение (постоянное перемещение от одного атома кислорода к другому), а затем и в симметричное, когда протоны расположены посередине между ядрами кислорода [87, 88]. Предполагается, что во льду X все атомы кислорода и по крайней мере часть атомов водорода являются ионизованными, а также то, что часть протонов находятся в окта-

эдрических пустотах, как и во льду VII [89]. При повышении давления уменьшаются расстояния O—O, тем самым понижая барьер на пути перемещения протона от одного атома кислорода к другому. При определенной температуре энергия такой системы может приблизиться к вершине потенциального барьера, что приводит к постоянному быстрому перемещению протонов между ядрами кислорода с образованием короткоживущих (~ 10 фс) ионов OH^- и H_3O^+ [90], причем проводимость при 30 ГПа и 1000 К выходит на плато из-за полной ионизации молекул воды. При дальнейшем повышении давления барьер на пути переноса протона исчезает вовсе, приводя к наличию всего одного минимума, поэтому во льду X протоны гораздо менее мобильны, будучи локализованы посередине между соседними ядрами кислорода.

Таким образом, структурные особенности различных фаз воды и льда весьма разнообразны, но во всех них можно выделить базовые кольцевые фрагменты, которые в зависимости от условий с большей или меньшей вероятностью оказываются гомодромными. Более того, в процессе динамической перестройки системы водородных связей, сопровождающейся реориентацией молекул воды, могут возникать и относительно длительное время существовать трёхкоординированные молекулы воды, типичные для поверхностных слоёв кластеров. Наконец, как следует из данных о различных структурах льда, внешние воздействия способствующие сближению ядер кислорода, одновременно существенно влияют на динамику мостиковых протонов и тип их энергетически выгодного расположения между соседними ядрами кислорода. Это наблюдение имеет принципиальное значение, поскольку инициировать сближение ядер кислорода в системах ограниченного размера может не только давление, но и активация соответствующих межмолекулярных колебаний. Все эти аспекты были нами учтены при выборе модельных систем и последующем изучении процессов перемещения протонов в них.

1.2 Перемещение протонов в сетке водородных связей

1.2.1 Аномальная подвижность протонов

Одним из свойств воды, напрямую связанных с перемещением протона и отличающих её от других жидкостей, является аномально-высокая протонная проводимость. Она зависит от степени очистки воды. При удалении растворенного углекислого газа из воды проводимость уменьшается с 0.9 до 0.07 мкСм/см [91, 92]. Однако, если удалить растворенные неполярные газы (кислород, азот), проводимость воды увеличивается до 1.2 мкСм/см [93]. Несмотря на то, что на одну растворенную молекулу неполярного газа приходится около 50 000 молекул воды, электрическая проводимость изменяется сильно из-за так называемого эффекта гидрофобной гидратации, когда сочленённые кольца молекул воды с упрочнёнными Н-связями выстраиваются вокруг посторонних частиц, формируя, таким образом, полости, выделяющиеся из общей сетки водородных связей [94]. Для морской воды, содержащей большое число растворенных ионов, проводимость выше на несколько порядков и составляет около 0.05 См/см [95]. При повышении температуры до $\sim 230^\circ\text{C}$ проводимость возрастает, а затем начинает уменьшаться (Рисунок 1.14).

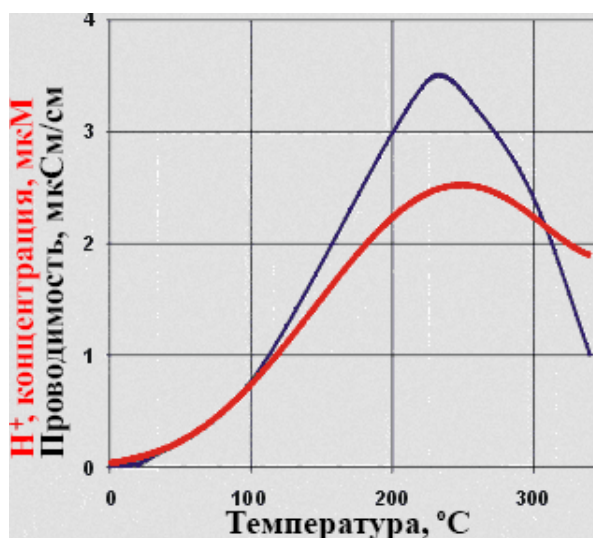


Рисунок 1.14. Зависимость концентрации ионов и проводимости воды от температуры [47]

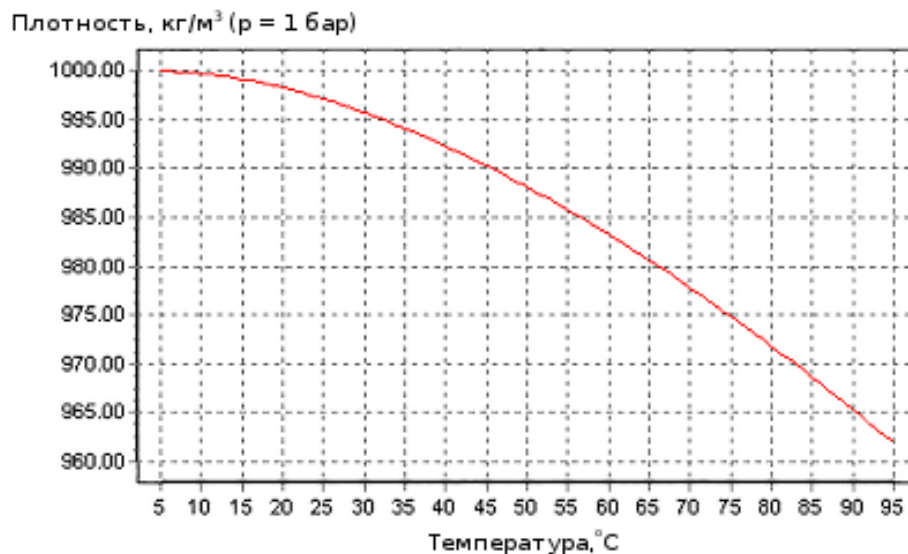


Рисунок 1.15. Зависимость плотности воды от температуры в диапазоне от 4 до 100°

Проводимость зависит от концентрации ионов H^+ и OH^- , а также от их подвижности, на которую влияет концентрация ионов за счет изменения структуры сетки водородных связей. Плотность жидкой воды, находящейся в равновесии с паром, падает при повышении температуры выше 4°C (Рисунок 1.15), что в свою очередь в определенный момент начинает влиять на способность к диссоциации, а, следовательно, и на концентрацию ионов. Таким образом, появляется максимум концентрации ионов при температуре 249°C [96]. Константа диссоциации воды напрямую связана с концентрацией ионов гидроксония, и достигает максимума при той же температуре. При этом собственно мобильность протонов сначала растёт с повышением температуры, но выше 149°C начинает снижаться (Рисунок 1.16) предположительно из-за уменьшения количества катионов Цунделя ($H_5O_2^+$), являющихся промежуточными структурами на стадии перемещения протонов между молекулами воды [97].

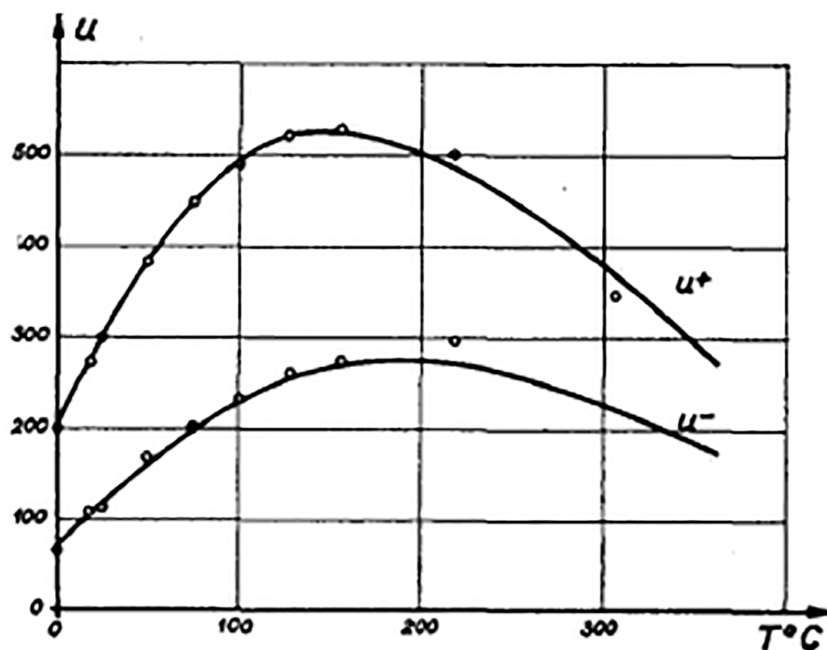


Рисунок 1.16. Зависимость мобильности протонов и гидроксид ионов от температуры [97]

Повышение подвижности ионов с ростом температуры (Рисунок 1.17), несмотря на уменьшение общего числа водородных связей, объясняется тем, что число водородных связей в воде и при нормальных условиях, и даже при 100°C сильно превосходит то, которое минимально необходимо для образования трёхмерной сетки связей. Частичное разрушение водородных связей поэтому приводит к повышению гидродинамической подвижности ионов. Таким образом, сетка водородных связей и её структура являются важнейшими факторами, определяющими перенос протонов. Если в структуре воды выделять кластеры как совокупности молекул, связанных между собой прочнее в сравнении с окружающими молекулами, то изменение внешних условий, таких как повышение температуры, приводит как раз к изменению относительных количеств и размеров этих кластеров [98]. Снижение мобильности протонов выше 149°C (Рисунок 1.16), по-видимому, связано с достижением предела уменьшения числа водородных связей, когда это уже становится лимитирующим фактором [99–101].

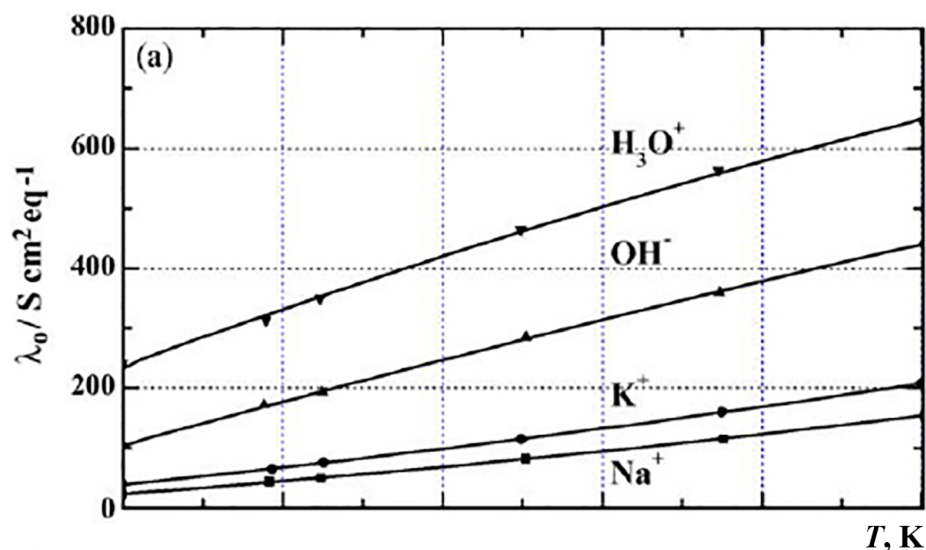


Рисунок 1.17. Зависимость подвижности различных ионов от температуры

Уменьшение вязкости, т.е. ослабление водородных связей между отдельными кластерами, при повышении температуры также может играть роль в увеличении скорости перемещения протона в случае, если вращение кластеров оказывает влияние на скорость перемещения. Однако, судя по всему на скорость перемещения оказывает влияние вращение отдельных молекул воды внутри кластера, что не связано с вращением кластера как целого.

Подвижность протона и гидроксид-иона в воде значительно превосходит скорости перемещения даже однозарядных одноатомных ионов. Так, например, подвижность протона в 4.5 раза выше, чем у Rb^+ или Br^- и почти в 5 и 7 раз больше, чем у K^+ и Na^+ соответственно [102]. Подвижность гидроксид-иона при этом составляет 57% от подвижности протона [103]. Согласно [104] энергия активации процесса перемещения протона при комнатной температуре (2.5 ккал/моль) лишь на 0.4 ккал/моль меньше, чем в случае гидроксид-иона (2.9 ккал/моль) (Рисунок 1.18). Поскольку $\exp(-0.4/RT) = 0.51$, что близко к 0.57, можно ожидать, что предэкспоненциальный множитель для обоих процессов должен быть примерно одинаков. Это означает схожесть механизмов миграции ионов гидроксония и гидроксида, основанных на перемещении протонов вдоль цепочек водородных связей.

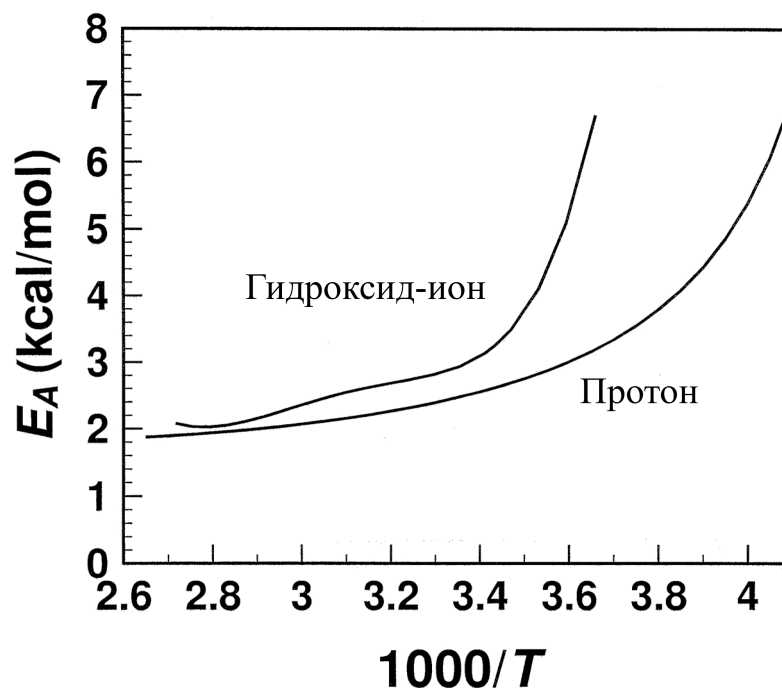


Рисунок 1.18. Зависимость энергии активации процесса переноса протона и гидроксид-иона в воде от температуры [104]

В водных растворах подвижность протонов существенно зависит от природы второго компонента и его концентрации. Так, в растворах ацетонитрила с водой аномальная протонная проводимость проявляется лишь при концентрации воды, выше 20%. А в растворах метанола с ацетонитрилом подобная зависимость не обнаруживается. Это говорит о том, что при наличии воды протоны перемещаются по Н-связанным цепочкам, которые формируются, только если воды в растворе достаточное количество.

1.2.2 Механизм Гроттгуса

В наиболее общем виде столь высокую подвижность протонов объясняет так называемый механизм Гроттгуса [105], предложенный ещё в 1806 году. В те времена считалось, что вода образована одним атомом О и одним атомом Н. Согласно идее Гроттгуса, пары противоположно заряженных частиц, образующих цепочку, могут вращаться и присоединяться к следующей паре, перенося таким образом один заряд в одном направлении, а противоположный - в другом. На современном языке это означает перемещение протонов по цепочке водородных связей от одной молекулы воды

к другой, либо от одного молекулярного кластера к другому. В простейшем виде этот процесс можно представить как $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$. Впоследствии этот механизм был дополнен предположениями о термическом характере активации перескока протонов [106, 107], о возможности туннельных перемещений протонов [77, 108], о специфических сольватационных эффектах [109] и т.д. При этом в жидкой воде лимитирующей стадией процесса является "доставление" H-связанной молекулярной цепочки, в то время как во льду это собственно перемещение протона.

Значительный прогресс в решении этой проблемы был достигнут во второй половине XX века при использовании неэмпирической молекулярной динамики [110–115] и силовых полей в сочетании с формализмом эмпирических валентных связей [116–118]. Согласно общепринятой точке зрения, современный вариант механизма Гроттгуса включает в себя последовательное перемещение протонов вдоль цепочки водородных связей [119, 120]. При этом среднее время жизни отдельных водородных связей, согласно измерениям гетеродином фотонного эха воды, составляет 0.13 пс [121]. Время перестройки сетки водородных связей, включающее в себя разрыв и образование нескольких связей с локальным разрушением изначально существовавшей сетки, составляет 0.7 - 0.9 пс [122]. Разрушение же локальных образований, требующее заметного изменения взаимной ориентации молекул, происходит лишь через 1.2 [123], 5 [124], 2-5 пс [125]. При этом для перемещения протона, как правило, требуется реорганизация сольватного окружения той молекулы воды, к которой должен переместиться протон, так, чтобы оно стало идентичным окружению молекулы воды, от которой происходит перемещение - так называемая пресольватация.

Таким образом, можно выделить следующие особенности механизма Гроттгуса: 1. Начальное и конечное состояния должны быть идентичны ($\Delta G=0$). 2. Каждый протон перемещается только между ядрами O соседних молекул, так что по цепочке переносятся несколько протонов водородных связей, а не один и тот же протон. 3. За счёт смещения нескольких протонов по цепочке водородных связей, небольшое изменение положения протона приводит к перемещению заряда на большие расстояния [98]. 4. Подвижность протонов увеличивается с ростом давления. 5. Процесс ха-

рактируется низкой теплотой активации. 6. Теплота активации уменьшается с увеличением температуры 7. Отношение подвижности протона к подвижности дейтерия должно составлять 1.42 [126].

Лимитирующей стадией процесса переноса протонов вдоль цепочки водородных связей, по-видимому, является вращение отдельных молекул воды с разрывом одних водородных связей и образованием других. Перескок протона от одной молекулы воды к подходящим образом повернутой соседней происходит практически мгновенно. Однако, если протон переместился по цепочке водородных связей, дальнейшее его перемещение в том же направлении потребует реориентации водородных связей с "доставлением" новых молекул цепочки, происходящей при вращении молекул воды.

Методом фемтосекундной спектроскопии [122] установлены два характерных времени вращательной релаксации воды: 13 пс, что по мнению авторов отвечает вращению молекул, образующих сильные водородные связи, и 0.7 пс - имеющих слабые связи. В [127] рассматриваются два процесса переноса протонов в жидкой воде с характерными временами 8-9 пс и 1-2 пс. Первое значение соотносят с "обычным" переносом посредством диффузии, и имеет более выраженную температурную зависимость [128], второе - с аномальной подвижностью протона, характеризуемой таким образом временами того же порядка [129, 130], что и вращение отдельных молекул воды, измеренными в экспериментах по релеевскому рассеянию света [124, 131, 132] и рассеянию нейтронов [133, 134]. Процесс диффузии на молекулярном уровне по мнению авторов [122] представляет собой перемещение молекул воды на расстояние 3.3 \AA из занятого узла тетраэдрической сетки в вакантный. При этом в зависимости от температуры подобное "тетраэдрическое смещение" описывают либо как перескок молекулы воды из занятого центра куба в вакантный, либо как протискивание молекулы воды через пятичленное кольцо с энергией активации 70 кДж/моль и свободную диффузию внутрь колец больших размеров [135]. В случае шестичленных колец может происходить переход между изомерами типа кресло и ванна при разрыве водородной связи, при этом молекулы воды также смещаются на расстояние около 3.3 \AA .

1.2.3 Перемещение протонов при бимолекулярных столкновениях кластеров воды

Для процесса переноса протона в системах $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ и $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ измерением зависимости спин-спиновой релаксации ^{17}O от pH [129] были получены следующие оценки констант скорости при 28°C : $k_1 = (7.1 \pm 0.4) \cdot 10^9$ 1/Мс и $k_2 = (3.4 \pm 0.2) \cdot 10^9$ 1/Мс соответственно. При этом изотопные соотношения констант скоростей составили $k_1^H/k_1^D = 1.6 \pm 0.2$ и $k_2^H/k_2^D = 2.7 \pm 0.4$, превышая классическое изотопное отношение, что говорит о заметном вкладе квантовых эффектов.

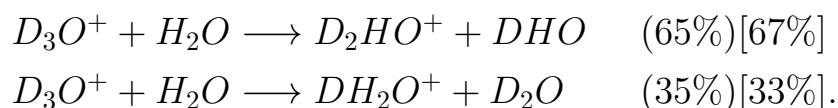
Интересны результаты исследований процесса перемещения протона от иона гидроксония к молекуле воды или дейтерированным аналогам с использованием техники молекулярных пучков. В [136] был изучен процесс $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{D}_2\text{O}$ с целью выяснения, происходит ли реакция непосредственно при столкновении частиц, или при столкновении частиц сначала формируется реакционный комплекс. В первом случае переход протона от иона гидроксония должен осуществляться настолько быстро, что состояние остающейся молекулы H_2O почти не должно измениться, и она удалится из зоны столкновения с той же скоростью, с какой двигался изначально ион гидроксония (так называемый прямой процесс). Во втором случае за время жизни образующегося комплекса может осуществиться перемещение более одного протона, и лишь затем новые частицы разлетятся (сложный процесс). Были рассмотрены различные энергии столкновения реагентов: 4.99, 3.45, 1.96 и 0.68 эВ. При больших значениях прицельного параметра, небольших углах и высоких энергиях (2-5 эВ) прямой механизм оказался доминирующим. При низких энергиях (0.7 эВ) преимущественно образовывался реакционный комплекс, среднее время жизни которого имело порядок периода вращения и составляло $6.4 \cdot 10^{-13}$ с. В случае сложного механизма наблюдался также и изотопный обмен между частицами комплекса.

Для процесса $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$, в котором перемещение протона предполагается происходящим через формирование промежуточного комплекса H_5O_2^+ , были выполнены и квантовые, и квазиклассические расчеты. Энергия столкновения составляла в них от 0.01 до 0.5 эВ [137]. При этом была ис-

пользована упрощенная модель, в которой фрагмент $O(H_2)$ рассматривали как квазиатом X , а весь комплекс моделировали квазичастицей $[XHX]^+$, в пределах которой происходил перенос протона от одного X к другому. Подобная модель отвечает ситуации, когда колебательные степени свободы молекул воды не влияют на процесс, что в первом приближении можно принять с учетом того, что периоды валентных и деформационных колебаний молекул воды составляют около 9 и 20 фс. При нулевом полном моменте вращения комплекса $[XHX]^+$ и при отсутствии вращения его X фрагмента относительно связи $X-H$ время жизни превышало время прослеженной в расчете эволюции системы (13.5 пс). При увеличении вращательного момента время жизни комплекса сокращалось. При энергии столкновения 0.25 эВ оно составило 1.1 пс (при $j=3$), 0.5 пс ($j=6$), 0.2 пс ($j=9$). При энергии 0.5 эВ время жизни составило 0.77 пс ($j=3$), 0.35 пс ($j=6$) и 0.16 пс ($j=9$).

В конденсированных образцах, где вращательное движение молекул сильно ограничено сеткой водородных связей, большие вращательные моменты едва ли возможны, а число водородных связей, обеспечивающих перераспределение энергии возбуждения, велико, поэтому времена жизни аналогичных комплексов должны быть заметно больше. Таким образом, при появлении в небольшом локальном фрагменте структуры избыточного протона возможно большое число последовательных перемещений протонов, причем и таких, при которых не происходит результирующего изменения поляризации водородной связи.

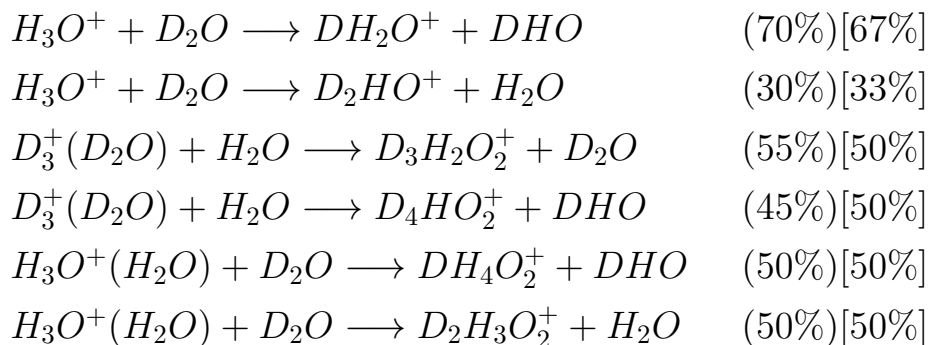
В [138] были проведены эксперименты по взаимодействию масс-селективного потока низкоэнергетических ионов $H_3O^+(H_2O)_n$, $n = 0, 1, 2$ с контролируемыми количествами нейтральных молекул легкой или тяжелой воды, вводимых в поток газа-носителя относительно высокого давления. Согласно результатам этих исследований, для рассматриваемой реакции при $n = 0$ реализуются два доминирующих канала:



В круглых скобках указано реальное распределение продуктов, в квадрат-

ных - соотношение продуктов, которое было бы при полностью статистическом распределении изотопов Н и D. Эффективная константа скорости превращения составила $2 \cdot 10^{-9} \text{см}^3/\text{с}$ при 300 К.

Распределения продуктов и эффективные константы скорости при столкновениях других частиц с другим изотопным составом таковы:



Было отмечено также, что при столкновениях гидратированного иона гидроксония и молекул воды реакции происходят с практически единичной вероятностью. За время существования реакционного комплекса происходят быстрые перемещения всех протонов и дейтронов между ядрами кислорода.

При этом при столкновениях иона гидроксония с молекулой аммиака или иона аммония с молекулой воды такое перемещение протонов не происходит (либо происходит с вероятностью меньше 0.1%), то есть реализуется лишь перенос одного протона от иона к молекуле. Это можно объяснить различием в энергиях начальной и конечной структур при перемещениях протонов в системах, включающих частицы разной природы (кислород и азот).

Отличие реально наблюдаемых соотношений частиц продуктов от статистических объясняется различием в энергиях нулевых колебаний частиц разного изотопного состава, делающих менее дейтерированные частицы энергетически более выгодными [137]. При малых энергиях столкновения частиц $H_3O^+(H_2O)_n$ и D_2O с равной вероятностью происходит как Н/D обмен, так и перемещения протонов во фрагменте $(H_2O)_n$ ("растворителе"). При увеличении энергии столкновения вклад Н/D обмена снижается, а перемещения протонов в "растворителе" становятся доминирующими.

Согласно более поздним экспериментам [139, 140], соотношение каналов

простого обмена протоном между сталкивающимися частицами и перемещений протонов внутри комплекса частиц заметно отличается от статистического (Таблица 1.1).

Таблица 1.1. *Продукты бимолекулярных процессов в молекулярных пучках и их относительные количества при энергии столкновения 0.04 эВ при 298 К [140]*

реагенты	продукты	соотношение	вероятность образования	
$H_3O^+ + D_2O$	HD_2O^+ / H_2DO^+	0.9 ± 0.3	HD_2O^+ (47%)	H_2DO^+ (53%)
$H_5O_2^+ + D_2O$	$H_3D_2O_2^+ / H_4DO_2^+$	1.5 ± 0.3	$H_3D_2O_2^+$ (60%)	$H_4DO_2^+$ (40%)
$H_7O_3^+ + D_2O$	$H_5D_2O_3^+ / H_6DO_3^+$	2.3 ± 0.3	$H_5D_2O_3^+$ (70%)	$H_6DO_3^+$ (30%)
$H_9O_4^+ + D_2O$	$H_7D_2O_4^+ / H_8DO_4^+$	2.9 ± 0.3	$H_7D_2O_4^+$ (74%)	$H_8DO_4^+$ (26%)
$D_3O^+ + H_2O$	DH_2O^+ / D_2HO^+	1.0 ± 0.2	DH_2O^+ (50%)	D_2HO^+ (50%)
$D_5O_2^+ + H_2O$	$D_3H_2O_2^+ / D_4HO_2^+$	1.5 ± 0.4	$D_3H_2O_2^+$ (60%)	$D_4HO_2^+$ (40%)
$D_7O_3^+ + H_2O$	$D_5H_2O_3^+ / D_6HO_3^+$	2.2 ± 0.3	$D_5H_2O_3^+$ (69%)	$D_6HO_3^+$ (31%)
$D_9O_4^+ + H_2O$	$D_7H_2O_4^+ / D_8HO_4^+$	3.3 ± 0.5	$D_7H_2O_4^+$ (77%)	$D_8HO_4^+$ (23%)

Такое соотношение между продуктами реакции было объяснено формированием достаточно долгоживущего комплекса сталкивающихся частиц с временем жизни порядка нескольких периодов колебаний, посредством которых и происходит обмен протонами внутри комплекса, и не менее одного периода вращений, что обеспечивает статистически независимое распределение углов и скоростей рассеяния от начальных параметров столкновения. В этом комплексе происходят многочисленные перемещения протонов, обуславливающие появление различных промежуточных структур и, как следствие, продуктов изомеризации и диссоциации (Рисунок 1.19). В случае столкновения частиц большего размера вероятных промежуточных структур больше, соответственно больше и каналов превращений.

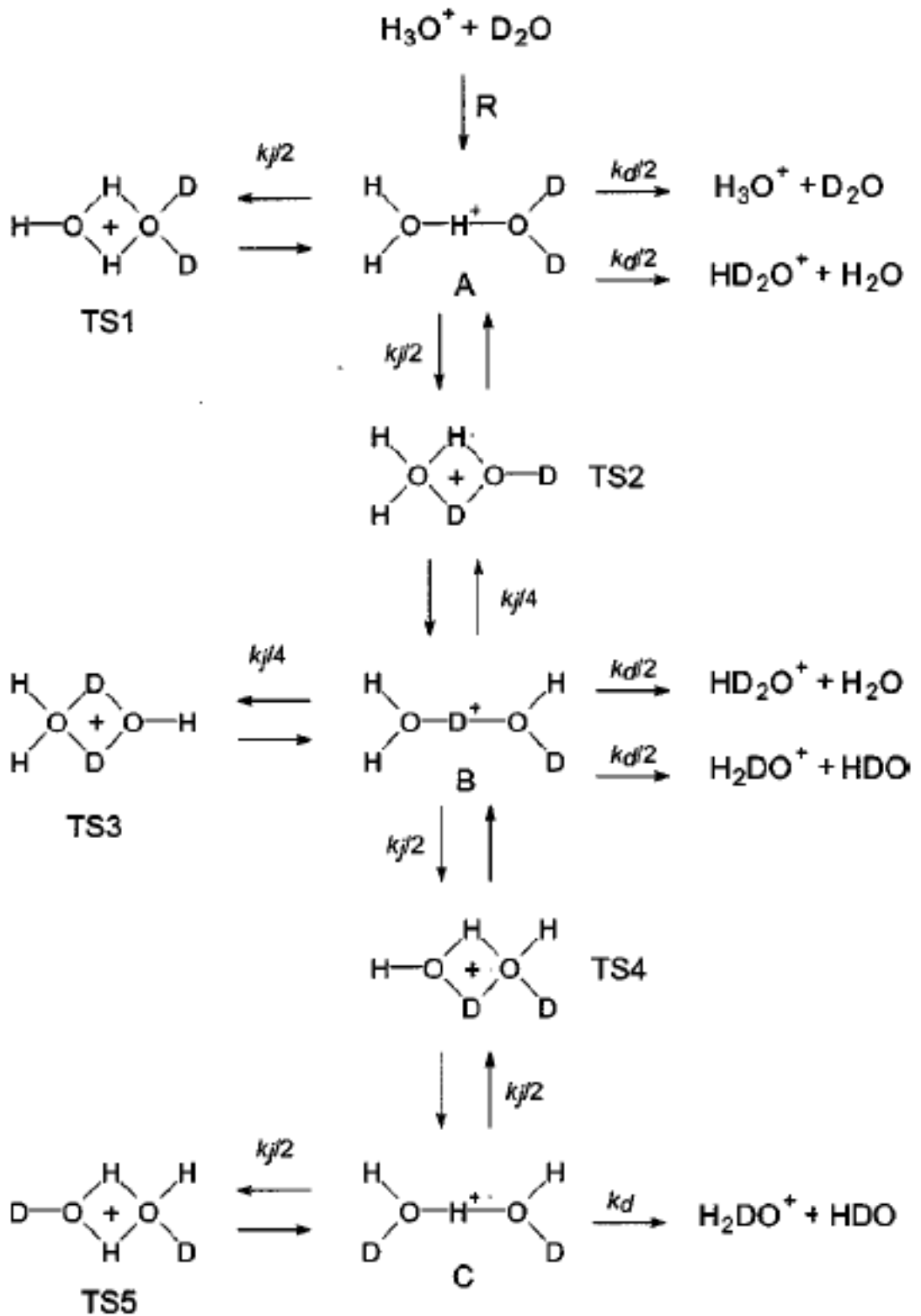


Рисунок 1.19. Структуры, образующиеся при бимолекулярном столкновении H_3O^+ и D_2O [140]

При анализе реакций взаимодействия кластеров $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ и

$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ с молекулами тяжелой воды в пучках [141] было выявлено два различных вероятных механизма этих процессов. В случае $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ происходит замена молекулы обычной воды молекулой тяжелой воды, в случае же $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ происходит H/D обмен. Было отмечено, что время жизни комплексов, образующихся при столкновении частиц, при увеличении размера кластера выходит на плато при $n = 10$. При этом для $n \geq 7$ соотношение H/D отвечает статистическому распределению.

В [142] была рассмотрена зависимость сечения реакции $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n + \text{D}_2\text{O}$ от размера кластера молекул воды при энергии столкновения от 0.05 до 1.0 эВ. Возможные пути процесса представлены на рисунке 1.20. Были выделены два типа процессов: присоединение и диссоциация. В случае присоединения при столкновении кластера с молекулой D_2O он включает её в свой состав, впоследствии теряя одну или несколько молекул воды, изначально в него входивших. При этом может происходить H/D обмен внутри образовавшегося комплекса. В случае диссоциации протонный обмен не происходит. Молекула тяжелой воды и несколько молекул обычной воды исходного кластера покидают образующийся комплекс. Отмечено, что при низких энергиях столкновения доминирует присоединение, а при высоких - диссоциации. Сечение реакции при этом сильно увеличивается при переходе от 4 к 5, от 6 к 7 и от 8 к 9 молекулам воды в кластере $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Сечение тем меньше, чем более стабильным является начальный кластер. Стабильность кластеров воды, включающих лишней протон, обусловлена тем, насколько законченной оказывается сольватная оболочка вокруг ионов Эйгена или Цунделя. При энергии столкновения 0.05 и 0.1 эВ имеются локальные минимумы сечения процесса при $n = 6$ и 8, что объяснено стабилизацией избыточного протона в виде H_5O_2^+ симметричной структурой гексамера и в виде H_3O^+ кубической структурой октамера. Помимо этого, гексамер и октамер характеризуются компактной структурой вокруг ионов, что приводит к уменьшению энергии взаимодействия молекул кластера с молекулой D_2O .

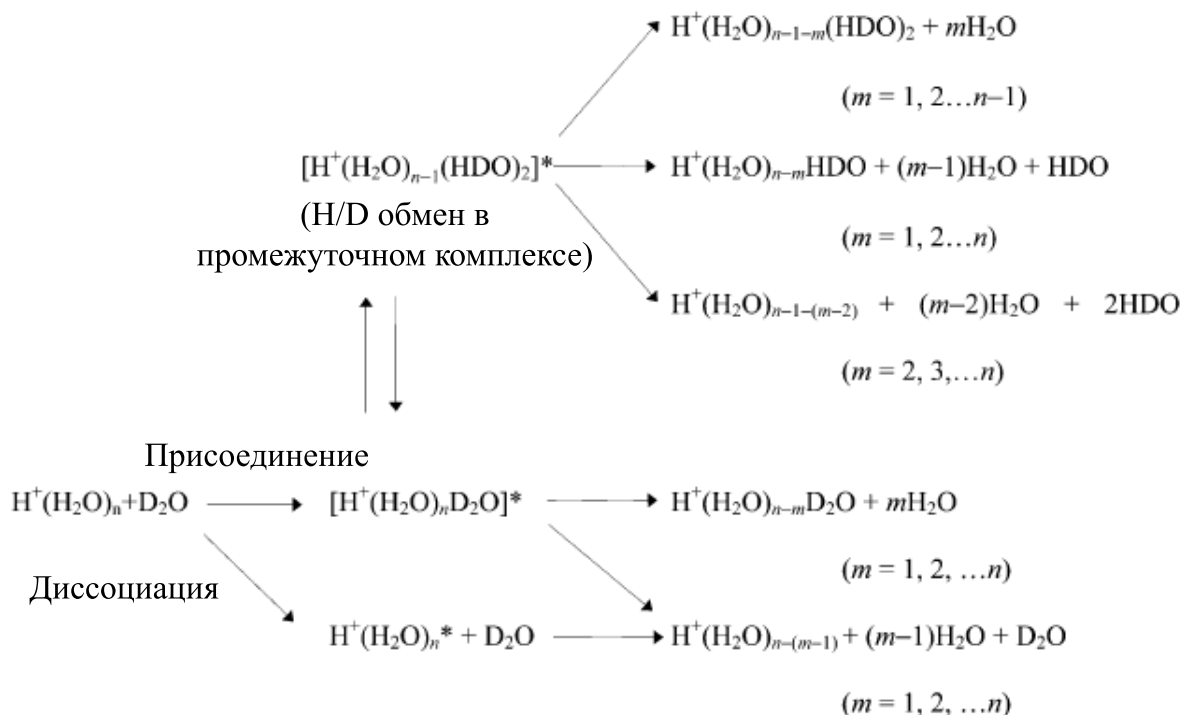


Рисунок 1.20. Схема возможных путей процесса при столкновении $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ и D_2O [142]

Изучение реакций $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n + \text{D}_2\text{O}$, $(\text{H}_2\text{O})^- + \text{D}_2\text{O}$ и $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})^- + \text{D}_2\text{O}$ в молекулярных пучках [143] позволило сделать вывод, что перемещение протонов внутри кластера молекул воды происходит лишь в случае $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. В системах $(\text{H}_2\text{O})^-$ и $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})^-$ подобного не наблюдается. В последнем случае происходит лишь присоединение молекулы D_2O с последующим отщеплением молекулы обычной воды.

Таким образом, в газофазных экспериментах энергия столкновения протонированных кластеров воды с отдельными молекулами тяжелой воды, составляющая 0.7 эВ, оказывается небольшой. При таких энергиях доминирует инициируемый столкновением процесс перемещения протонов в пределах кластера, а не H/D обмен между столкнувшимися частицами. Более того, время жизни образующихся при таких столкновениях комплексов, выходит на плато уже при $n = 10$, что является основанием для использования относительно небольших кластеров (до 12 молекул включительно) при изучении особенностей процессов перемещения протонов. Кроме того,

найденные экспериментально времена жизни комплексов имеют ту же величину, что и времена вращательной релаксации жидкой воды, что, на наш взгляд, является серьёзным аргументом в пользу возможности экстраполяции оценок, получаемых при изучении отдельных кластеров, на свойства локальных фрагментов сетки водородных связей воды.

1.2.4 Структурные особенности процесса переноса протонов

В качестве локальной структуры воды, включающей избыточный протон, Эйген предложил [144–146] комплекс H_9O_4^+ , в котором центральный ион гидроксония как донор протонов связан водородными связями с тремя молекулами воды. Цундель же предложил [147, 148] симметричный ион H_5O_2^+ , в котором избыточный протон расположен посередине между двумя ядрами кислорода. Впоследствии в качестве одной из ключевых стадий механизма переноса протона было постулировано взаимное превращение этих двух типов комплексов, а сами структуры ионов Эйгена и Цунделя стали рассматриваться как предельные случаи [111, 118] соответственно локализации протона вблизи одной молекулы воды и его делокализации между двумя соседними молекулами.

Большую же часть времени по данным динамических расчетов наиболее вероятной сольватной структурой для протона является искаженный катион Эйгена $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ [149], в котором одна водородная связь у центрального иона гидроксония короче, чем две другие. Это отвечает образованию так называемой "особенной пары" [110], включающей центральный ион гидроксония и ту соседнюю молекулу воды, водородная связь с которой является наиболее короткой. При этом длины всех трёх связей изменяются во времени в зависимости от реорганизации второй координационной оболочки иона, так что наиболее короткой может периодически становиться каждая из трёх связей. Потеря акцепторной водородной связи со второй координационной сферой иона у молекулы воды, составляющей "особенную пару" с ионом гидроксония [149–151], предваряет превращение "особенной пары" в катион Цунделя $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{OH}_2$, у которого есть четыре донорные водородные связи и нет ни одной акцепторной.

После потери акцепторной водородной связи у молекулы воды со второй

координационной оболочкой иона длина связи в "особенной паре" уменьшается на 0.1 \AA , образуя катион Цунделя, в котором протон, расположенный между ядрами кислорода двух молекул воды, быстро перемещается от одного к другому, благодаря низкому (0.15 ккал/моль) потенциальному барьеру процесса [111], меньшему энергии тепловых колебаний при нормальной температуре (0.59 ккал/моль). Затем катион Цунделя может превратиться обратно в катион Эйгена или перейти в катион Эйгена, центрированный на другой молекуле воды "особенной пары" [152], в зависимости от перестройки второй сольватной оболочки, включающей в себя около 20 молекул, и образованию соответствующих акцепторных водородных связей у одной из молекул, образующих катион Цунделя, что подтверждается данными терагерцевой спектроскопии [153]. Во втором варианте реализуется перенос избыточного протона от одной молекулы воды к другой. Молекула воды "особенной пары", к которой в итоге переместится протон (молекула А на рисунке 1.21), по данным молекулярно-динамических расчетов в модели SPC должна обладать более короткими донорными водородными связями ($A \rightarrow 1A$ и $1A \rightarrow 2A$) и более длинной акцепторной водородной связью ($1A \leftarrow 2A$). Обратная зависимость характерна для молекулы воды, от которой перемещается протон (D).

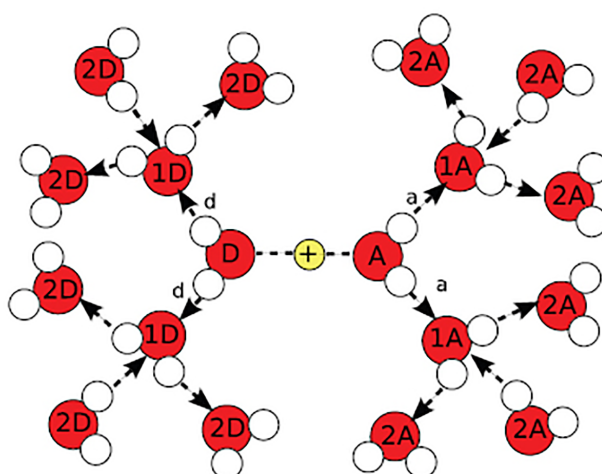


Рисунок 1.21. Сольватная структура протона в воде, включающая "особенную пару"

Таким образом, динамика жидкой воды может рассматриваться как кол-

лективное движение с корреляциями вплоть до второй сольватной оболочки [154, 155]. Поворот отдельной молекулы воды в процессе вращательной релаксации требует перестройки всего кластера молекул вокруг неё [156].

Перемещающийся протон всегда является частью кластера молекул воды, достаточно прочно связанного в его окрестности. Чем больше по размеру кластер и чем прочнее водородные связи в нем, тем быстрее происходит перемещение протона. Более прочные водородные связи отвечают более коротким расстояниям O—O, обеспечивающим более низкие потенциальные барьеры перемещения протона. Более короткие донорные водородные связи молекулы воды в "особенной паре" способствуют локализации избыточного протона у этой молекулы [157].

По данным неэмпирической молекулярной динамики методами функционала плотности [158] в процессе перемещения протона большую роль играет наличие четвертой молекулы воды, имеющей слабую водородную связь с H_3O^+ и являющейся донором одного протона, а не акцептором. Образование такой водородной связи относится к так называемой стадии "пресольватации", предшествующей перемещению протона. Эта дополнительная молекула на начальной стадии процесса находится на расстоянии примерно 2 Å от иона гидроксония и наклонена под углом 10-20 ° к прямой, проходящей через атом кислорода гидроксония и равноудаленной от трех его протонов. На стадии "отдыха", когда протон не перемещается, указанное расстояние составляет 3 Å, а угол - 20-60 °. Изначально эта четвертая молекула воды уже находится неподалеку от иона гидроксония в состоянии "готовности" образовать водородную связь, а не перемещается в пространстве в эту позицию. В случае отсутствия такой четвертой молекулы воды перемещение протона от иона гидроксония оказывается маловероятным. Важным фактором является и координационное число молекулы воды, к которой перемещается протон. На стадии пресольватации оно должно уменьшиться с 4 до 3, что приближает донорно-акцепторные свойства молекулы к тем, которые должны быть у иона гидроксония, для чего требуется перестройка второй сольватной оболочки иона гидроксония.

Судя по данным молекулярно-динамического моделирования с использованием метода эмпирических валентных связей [159], большую часть

времени, около 70%, избыточный протон проводит в форме, близкой к H_9O_4^+ , и лишь 30% времени - в форме, схожей с катионом Цунделя (H_5O_2^+). Координационное число иона гидроксония равно 3.0 по сравнению с 4.4, характерным для молекул в объеме воды. Интересно отметить, что у молекул первой сольватной оболочки иона гидроксония координационное число составляет 3.7. Это значение, близкое к $11/3$, может быть объяснено тем, что у одной из трёх молекул, связанных водородными связями с гидроксонием, координационное число три, в то время как у двух других оно равно четырём. Трехкоординированная молекула как раз и образует "особую связь", в которой протон перемещается туда и обратно. В [160] также отмечено, что молекулы воды, от которой и к которой перемещается избыточный протон, обе должны быть трехкоординированы. Таким образом, протон локализуется у молекул, по своему координационному окружению схожих с ионом гидроксония. Перемещение избыточного протона происходит при расстоянии $\text{O}-\text{O}$, равном 2.4 \AA , и реализуется, согласно [160, 161] по классическому механизму, где туннелирование не вносит значительного вклада. Поправочный множитель к константе скорости при учете туннелирования был оценен как 1.02-1.03.

Известно, что в структуре жидкой воды преимущественными структурными фрагментами являются кольца, состоящие из различного числа молекул воды [162–164], с наиболее характерными размерами от 5 до 7 молекул. Число молекулярных колец около одной молекулы воды в гексагональном льду составляет 12, а среднее число колец около молекулы в жидкой воде, по данным неэмпирической молекулярной динамики с применением метода функционала плотности BLYP [165], составляет 13.57, причем эта величина имеет большой разброс в диапазоне от 3 до 25 и зависит от выбираемого расстояния $\text{O}\dots\text{O}$, характеризующего длину водородной связи. В обсуждаемой работе оно было выбрано равным 3.3 \AA . Среднее число колец около иона гидроксония меньше и близко к 9.86, около гидроксид-иона, напротив, больше - около 15.58. При этом чем меньше молекулярных колец вокруг иона гидроксония, тем большее время он локализован вблизи ядра кислорода отдельной молекулы воды до следующего перемещения. При наличии меньшего, чем среднее, числа колец это время составляет больше 5 пс, при

числе колец больше среднего оно снижается до менее, чем 2 пс [158]. В объеме нейтральной воды разброс размера окружающих молекулярных колец достаточно большой и основу составляют пента-, гекса- и гептамолекулярные кольца. Для иона гидроксония и гидроксид-иона разброс значительно меньше, и большую часть составляют гексамеры.

Как было отмечено в предыдущей главе, структурные молекулярные кольца могут быть гомодромными и негомодромными. Внутри гомодромных колец молекулы являются акцепторами и донорами одного протона (da). В негомодромных кольцах отдельные молекулы воды являются донорами или акцепторами двух протонов соседних молекул кольца (dd или aa). При этом если в кольце имеется молекула dd, то по лемме теории графов должна присутствовать и молекула с координацией aa.

Ион гидроксония в кольце всегда имеет координацию dd, а гидроксид-ион, - aa. Несмотря на более низкую энергию отдельных гомодромных колец по сравнению с кольцами, включающими одну или несколько пар молекул типа dd или aa, число последних в больших ансамблях превалирует [165]. По-видимому, это связано с конфигурацией окружения и возможностью вращательной релаксации отдельных молекул воды в кольце, приводящих к смене направления водородных связей в части кольцевой системы.

В работе [166] методом фемтосекундной спектроскопии было исследовано влияние структурообразующих ионов на примере растворов солей $Mg(ClO_4)_2$, $NaClO_4$ и Na_2SO_4 на времена вращательной релаксации молекул воды. Было показано, что для молекул за пределами первой сольватной оболочки ионов времена релаксации не зависят от концентрации растворенной соли и составляют 2.5 ± 0.1 пс, а, следовательно, и динамика водородных связей не имеет принципиальных отличий от таковой в отсутствие ионов. Времена же вращательной релаксации молекул воды, входящих в первую сольватную оболочку ионов, составляют 7.6 ± 0.3 пс. Таким образом, в динамической структуре раствора формируются малоизменяемые фрагменты, представляющие собой ионы, окружённые молекулами первой сольватной оболочки. И если ионы имеют положительный заряд, такие фрагменты оказываются препятствием на пути перемещения мостиковых протонов, что делает эффективный путь переноса протонов более

сложным и протяжённым.

1.2.5 Согласованное перемещение протонов в протонированных системах

Помимо одиночных последовательных перескоков протона может происходить и одновременное перемещение нескольких протонов. Эйген [146] рассмотрел возможность делокализации протона вдоль цепочки водородных связей. Подобного рода явления наблюдаются, например, для протеинов и нанотрубок [167–169]. Так, по результатам расчетов методом функционала плотности с функционалом B3LYP [167], перенос протона в карбоангидразе от цинкового центра к гистидиновому остатку по цепочке водородных связей, включающей три мостиковых протона, происходит полностью согласованным образом. Для такого процесса характерны наличие одной седловой точки и небольшая высота потенциального барьера процесса (5.3 ккал/моль с учетом нулевых колебаний). При большем числе мостиковых молекул воды механизм может быть частично согласованным либо последовательным. Аналогичный эффект был обнаружен при образовании цепочек молекул воды в кислотно-щелочных реакциях [170, 171]. К примеру, согласно экспериментальным оценкам методом фемтосекундной спектроскопии, во льду с добавлением 8-гидроксипирен-1,3,6-трисульфокислоты и карбоната натрия при электронном возбуждении молекулы кислоты высвобождаются протоны, перемещение которых характеризуется двумя механизмами [170]. При первом, отвечающем ситуации, когда молекулы кислоты и основания разделены двумя молекулами воды, происходит быстрое согласованное перемещение протонов за время около 1 пс, при этом время не зависит от температуры в диапазоне 240-270 К. Второй тип перемещения протонов, характерный для ситуации, когда кислота и основание разделены примерно четырьмя молекулами воды, - последовательный, когда протоны перемещаются не одновременно. Время, за которое протон достигает основания, во втором случае составляет около 300 пс и сильно зависит от температуры.

Механизм Гроттгуса в его стандартной интерпретации подразумевает одинаковый механизм перемещения всех протонов. Однако, несколько лет

назад посредством неэмпирического молекулярно-динамического моделирования с применением метода функционала плотности с функционалом BLYP [165] было показано, что процесс может идти по различным путям, включать в себя перескоки одиночных протонов, или согласованное перемещение нескольких протонов по цепочке водородных связей. Расстояние, характерное для отдельных перескоков протона за время порядка пикосекунд, составляет 4-8 Å, причем время между отдельными перескоками протонов может различаться от долей пикосекунды до 10 пс в зависимости от молекулярного окружения. Схожая картина наблюдается и в случае гидроксид-иона, для которого характерны согласованные перемещения нескольких протонов при их дефиците с последующим периодом "отдыха". Перемещение протонов при этом характеризуется наличием трех акцепторных связей у гидроксид-иона, в то время как периоды "отдыха" - четыремя.

Когда ион гидроксония и гидроксид-ион оказываются на расстоянии меньше, чем 6 Å [145], происходит быстрый перескок нескольких протонов, приводящий к их взаимной нейтрализации. При этом по данным неэмпирических молекулярно-динамических расчетов с использованием метода плоских волн [172] необходимым условием для нейтрализации является сжатие цепочки молекул воды между ионами, что затем приводит к быстрому, в несколько десятков фемтосекунд согласованному перескоку нескольких протонов. Таким образом, уменьшение расстояний O—O является одним из важнейших факторов, определяющих перенос протона. Стоит отметить, что согласованные перемещения протонов не всегда приводят к перемещению протона на большие расстояния. Они могут происходить даже тогда, когда протон находится "в ловушке", т.е. в итоге не перемещается далеко от своего начального положения [158]. Это может относиться, например, к согласованным перемещениям протонов в гомодромных кольцах.

Альтернативой гроттгусовской является модель, близкая к солитонной. Она была предложена в работе [173] и развита впоследствии в [174, 175]. Модель предполагает следующее: (1) наличие зигзагообразных цепочек молекул, которые в первом приближении можно считать не взаимодействующими.

ющими с остальной трехмерной структурой, так что взаимодействия не влияют на движение протона вдоль выбранной цепочки; (2) наличие двух равновесных положений для каждого из протонов водородной связи, разделенных барьером, так что существуют пары вырожденных основных состояний цепочек; (3) высота потенциального барьера, разделяющего эти минимумы, сильно зависит от расстояния между соответствующими ядрами кислорода, так что связь колебаний одномерной решетки и колебаний протона в двукратном потенциале может обуславливать снижение эффективного барьера перемещения протона и облегчать его перенос от одной молекулы воды к другой. С помощью этого подхода удалось получить близкое к экспериментальному значение подвижности протона в воде $(6.6-6.9) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{Вс}$.

Таким образом, даже при наличии избыточного протона в молекулярной структуре воды его перемещение оказывается наиболее вероятным при сближении ядер кислорода, между которыми он перемещается, до расстояний, близких к 2.4 \AA . Предпочтительное же координационное число соответствующих молекул воды должно быть равно трём, что отвечает либо молекулам в поверхностных слоях или дефектах объёмной структуры, или молекулам в относительно небольших кластерных системах.

1.2.6 Перемещение протонов в непротонированных системах

В [176] сформулирована концепция, согласно которой явление автопротолиза - следствие чисто квантовых эффектов, так как лишь за счёт туннелирования может достигаться столь большая вероятность образования ионов. При этом авторы связывают автопротолиз с вероятностью перемещения протона одной молекулы воды к середине Н-связи с другой молекулой. Интересно отметить, что при использовании такой модели авторы построенной моделью предсказывают незначительное снижение вероятности автопротолиза при повышении температуры, однако известно, что вплоть до 393К она в действительности растёт. По-видимому, это связано с тем, что для рассмотрения температурной зависимости были взяты системы с $T=300 \text{ К}$ и $T=673 \text{ К}$. При 673 К , как было отмечено ранее, число водородных связей в системе уменьшается настолько, что это снижает вероятность

перемещения протонов. При этом снижение давления ожидаемо приводит к уменьшению вероятности автопротолиза за счёт увеличения расстояний O—O. Интересно отметить, что в рамках предложенной концепции перемещение протонов скоррелировано и вероятность перескока двух соседних протонов в цепочке в 5 раз превышает вероятность последовательного независимого перемещения двух протонов.

Обсуждавшиеся выше теоретические работы относились к системам, в которых изначально наличествовал избыточный протон либо гидроксид-ион. Характерное среднее время диссоциации случайно выбранной молекулы воды в жидкости близко к 10 часам [66], и один избыточный протон при нормальных условиях приходится на $5.6 \cdot 10^8$ молекул воды. Такие оценки отвечают ионам, разделенным более чем двумя молекулами воды (расстоянием O...O более 6 Å) [67], что подразумевает относительно длительное (порядка десятков микросекунд) их существование. Однако, нерешенным остается вопрос о механизме образования этих ионов, а также о вероятности более кратковременного существования ионных пар, способных в дальнейшем вследствие перестройки сетки водородных связей стать разделенными. При этом для ионов предполагается состояние, в котором время их жизни будет больше или сопоставимо с временем вращательной релаксации, составляющей около 1 пс, что может привести к разрыву водородной связи, соединяющей эти ионы.

Для цепочки молекул воды, связанных между собой водородными связями, конфигурация, отвечающая результату перемещения протона от одной молекулы воды к другой, отделенной от первой несколькими другими молекулами, не имеет локального минимума в отсутствие внешних полей [66], что приводит к мгновенной нейтрализации в случае возникновения таких конфигураций. Следовательно, устойчивое образование ионов путём простого переноса протонов по цепочке водородных связей, невозможно. В той же работе методом молекулярной динамики Кара-Паринелло с применением отбора по переходным состояниям показано, что при согласованном перемещении нескольких протонов по цепочке водородных связей при наличии внешнего электрического поля возможна стабилизация конфигурации, включающей ионы. Однако, применительно к реальным системам, не ясна

ни природа, ни частота появления такой флуктуации электрического поля, которая была бы способна обеспечить образование ионов. Время разрыва водородной связи в этом случае, составляет около 150 фс, что согласуется с экспериментальными оценками (0.13 пс), полученными при измерении гетеродином фотонного эха воды [121]. При этом время существования таких ионов оценено как 1 пс, т.е. имеет порядок времени вращательной релаксации. Авторы отмечают, что (1) образовавшиеся ионы могут быть стабилизированы, только если отделены друг от друга как минимум тремя водородными связями; (2) процесс автопротолиза является согласованным перемещением многих атомов и (3) квантовые эффекты должны вносить существенный вклад в этот процесс.

В случае отдельных колец размером до 7 молекул, являющихся основными структурными единицами жидкой воды, также не существует минимума, отвечающего конфигурации, включающей ионы. Наименьшей системой, у которой имеется локальный минимум, отвечающий наличию в структуре ионов гидроксония и гидроксида, является октамер [177]. В нём ионы гидроксония и гидроксида разделены тремя димерами воды. Однако и в этом случае локальный минимум, отвечающий внутренне ионизованной структуре оказывается значительно выше по энергии по сравнению с глобальным минимумом, отвечающим кубической клетке [178], и отделен от последнего очень невысоким барьером (0.5-1 ккал/моль). Это означает, что очень небольших флуктуаций энергии, типичных для реальных систем, уже достаточно для внутренней нейтрализации такого цвиттер-иона и формирования устойчивой структуры кластера воды.

Диапазон энергий, в который попадают все изомеры октамера воды, состоящие из нейтральных молекул, по разным оценкам составляет от 7 до 10 ккал/моль. Но уже для $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ аналогичный диапазон в несколько раз шире - почти 70 ккал/моль, согласно оценкам методом функционала плотности [179]. При такой большой разнице в энергиях у кластера уже существуют молекулярные изомеры, в которых может происходить либо безбарьерное, либо имеющее очень небольшой барьер перемещение протона, так что в пространственно наиболее удаленных частях кластера формируются фрагменты OH^- и H_3O^+ (e и f на рисунке 1.22). Энергия структуры, вклю-

чающей в себя ионы, при этом меньше, чем энергия нейтрального изомера, на 11 или 14 ккал/моль по оценкам методами MP2 и DFT соответственно (Рисунок 1.23). Примечательно, что наиболее устойчивый симметричный цвиттер-ион такого типа лежит всего на 10 (по оценкам методом DFT) и 11.6 ккал/моль (по оценкам методом MP2) выше по энергии, чем наиболее устойчивый изомер молекулярного строения. Менее симметричная структура, в которой менее четко выражены соответствующие фрагменты, больше похожие на H_3O_2^- и H_5O_2^+ , имеет еще более низкую энергию: всего на 10.4 ккал/моль выше глобального минимума энергии.

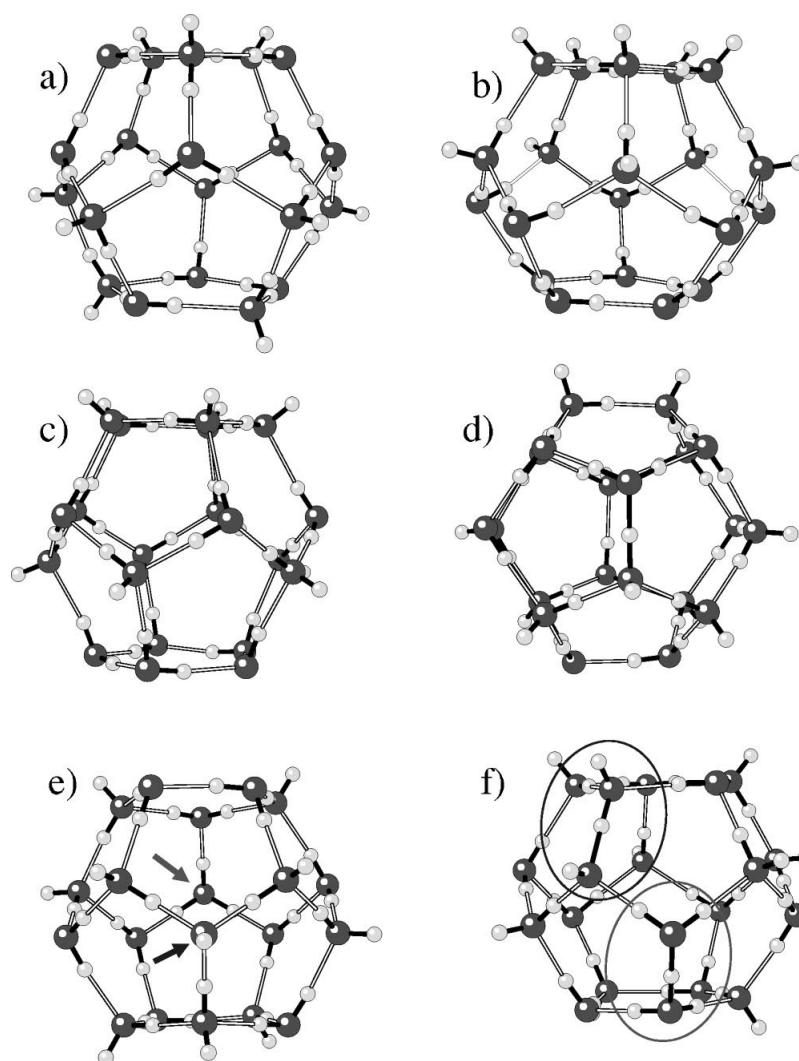


Рисунок 1.22. *Изомеры $(\text{H}_2\text{O})_{20}$, в том числе неустойчивые к диссоциации с образованием в структуре фрагментов OH^- и H_3O^+ [179]*

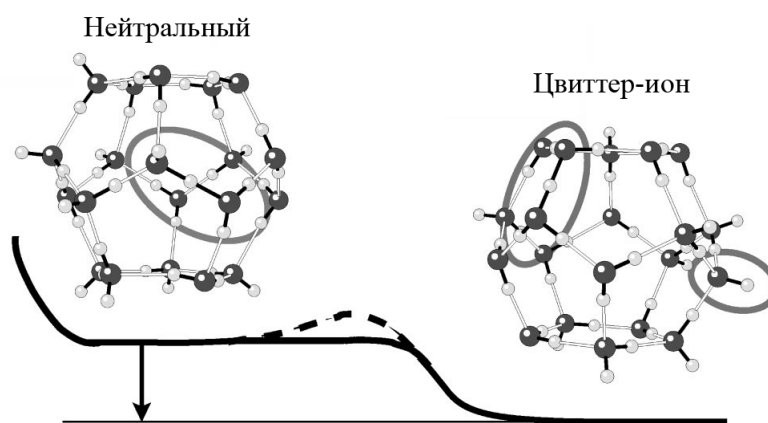


Рисунок 1.23. Условный вид сечения поверхности потенциальной энергии вдоль процесса диссоциации в одном из изомеров додекаэдра воды

Однако, энергетические оценки сильно зависят от метода расчета и выбора базиса. Сами авторы не исключали, что при более корректном учете энергии электронной корреляции и использовании более гибкого базисного набора различия в энергии внутренне ионизованных и молекулярных структур могут увеличиться. Аргументом служил тот факт, что, по экспериментальным оценкам, энергия диссоциации молекулы воды на протон и гидроксид-ион в жидкости составляет 13.6 ккал/моль [180], а значит, в относительно небольших кластерах воды различие энергий едва ли может быть меньше. Для изомеров додекамера воды также характерен большой разброс длин водородных связей между молекулами, и цвиттер-ионные структуры формируются преимущественно тогда, когда соответствующие расстояния являются наименьшими.

В нейтральных молекулярных кольцах может происходить одновременное перемещение всех мостиковых протонов с образованием зеркально-симметричной структуры. При этом классифицировать эти энантиомеры можно в соответствии с ориентацией водородных связей в кольце: по часовой стрелке (cw) или против (ccw). Разделяет две такие конфигурации один потенциальный барьер [181]. Поскольку энантиомеры зеркально-симметричны, они обладают одинаковой энергией, и сечение поверхности потенциальной энергии, отвечающее переносу протонов и соединяющее две устойчивые конфигурации, должно быть симметрично относительно пере-

ходного состояния. При этом попарное вырождение уровней должно сниматься за счёт взаимодействия состояний. Подобное расщепление энергий было оценено в работе [181] на примере тримера и тетрамера. Были выделены два типа туннельных эффектов. Первый, так называемый путь малой кривизны (Small Curvature Tunneling - SCT), отвечал туннелированию через потенциальный барьер в направлении пути наименьшей энергии. Судя по построенным путям процесса, в рассматриваемых системах в перемещение протонов вносят вклад колебания О—Н мостиковых протонов, колебания О—О кислородного каркаса и колебания "свободных" ОН-групп. Как следствие, эффективная масса оказывается большой, а вероятность туннельного перехода - малой. Второй путь большой кривизны (Large Curvature Tunneling - LCT) представлял собой перемещение только мостиковых протонов при различном расположении ядер кислорода, что предполагало возможность туннельного перехода мостиковых протонов при разных степенях сжатия кислородного каркаса, возникающих на пути от точки минимума к переходному состоянию. Согласно результатам [181], именно второй процесс оказывается наиболее значимым, а расщепления, отвечающие соответствующим состояниям - на несколько порядков больше, чем в случае пути малой кривизны. Так для тримера $\Delta E(SCT) = 8.2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ и $\Delta E(LCT) = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. Для тетрамера $\Delta E(SCT) = 2.2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ и $\Delta E(LCT) = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Значение расщеплений уровней тетрамера на порядок больше, чем в случае тримера, что объясняется меньшей величиной потенциального барьера на пути процесса (27.0 ккал/моль в случае тримера и 23.3 ккал/моль для тетрамера).

1.2.7 Индуцированная лазерным излучением диссоциация воды

В ранних работах [182, 183] по воздействию на воду инфракрасным излучением с частотой, близкой к частоте колебаний мостиковых протонов, было обнаружено, что вода становится "прозрачной" для излучения при повышении мощности с 1 до 10 МВт/см². Такая мощность не является достаточно высокой для того, чтобы можно было говорить о насыщении О—Н колебательных степеней свободы. Известно, что длина волны О—Н колебаний в газе лежит в диапазоне 2.5-2.9 мкм, в то время как в жид-

кости она составляет 2.7-3.3 мкм. Различие в частотах колебаний связывают с образованием более прочных водородных связей в жидкой воде. Было показано [183], что интенсивность комбинационного рассеяния при более низких частотах, характерных для более прочных водородных связей молекул, уменьшается с ростом температуры, в то время как при более высоких частотах (более слабые водородные связи) увеличивается. Таким образом, возникновение "прозрачности" воды по отношению к лазерному излучению соответствующих частот было объяснено разрывом водородных связей.

Эти результаты позднее были уточнены в экспериментах по нелинейной инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния жидкой воды [184]. В спектре зависимости пропускания от мощности излучения при длинах волн 2.73 и 3.31 мкм, отвечающих менее прочным и более прочным водородным связям соответственно, наблюдалось монотонное увеличение пропускания для менее прочно связанных молекул и "осцилляции" пропускания для более прочно связанных (Рисунок 1.24). Таким образом, при повышении мощности излучения более прочные водородные связи претерпевают изменения, приводящие к немонотонности характера дальнейшего поглощения излучения с частотой, равной частоте соответствующих О—Н колебаний. При этом авторы изначально не ожидали неравновесного распределения энергии, т.к. характерные времена релаксационных процессов имеют порядок 1 пс, а заселенность возбужденного состояния при воздействии наносекундным импульсом с мощностью 10 МВт/см² мала ($< 10^{-7}$).

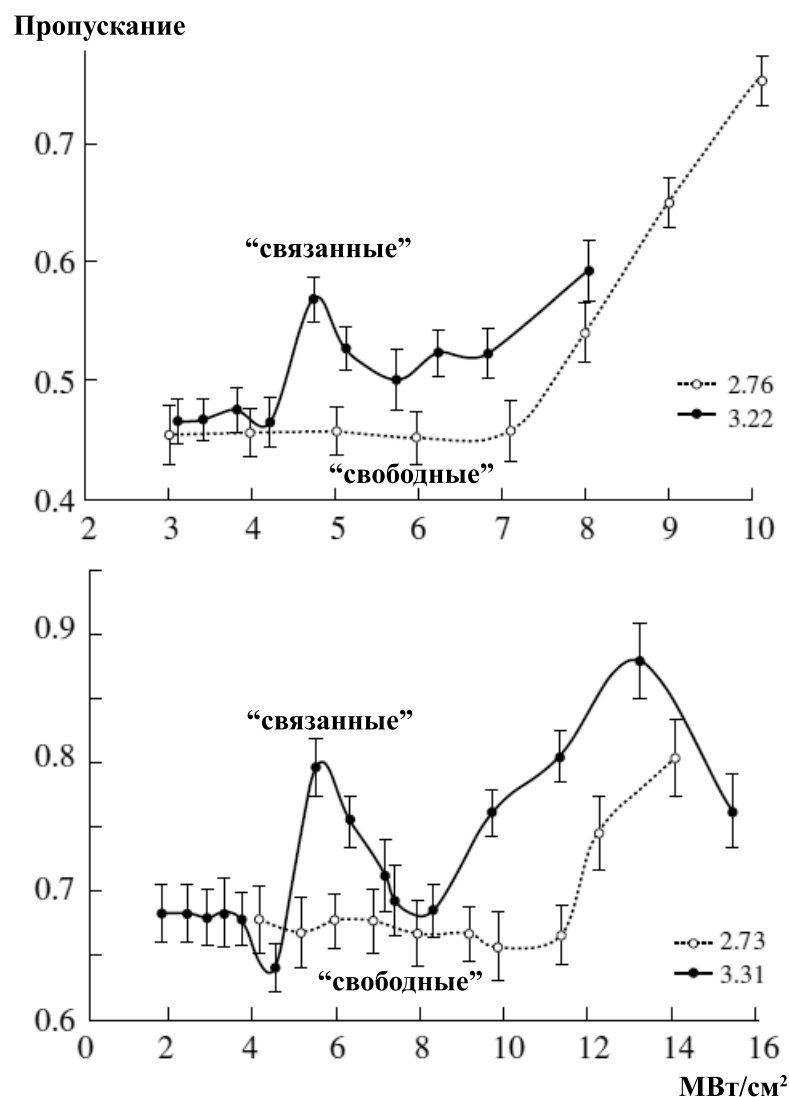


Рисунок 1.24. Зависимость пропускания при облучении воды лазером от мощности излучения при длинах волн 2.73 и 3.31 мкм [184]

В этой же работе спектр комбинационного рассеяния при облучении лазером с длиной волны 2.73 и 3.31 мкм (Рисунок 1.25) был сопоставлен со спектрами комбинационного рассеяния при различных температурах (296 К и 358 К). Как и в [183], при нагревании интенсивность более высокочастотного сигнала, отвечающего менее прочным водородным связям, повышается, а интенсивность более низкочастотного, напротив, снижается, что приводит к смещению положения всей полосы поглощения в сторону более высоких частот (Рисунок 1.25а). При облучении лазером с длиной волны 2.73 мкм изменения в спектре аналогичны равновесному повышению тем-

пературы, что говорит о равновесном нагреве системы при её облучении. При воздействии лазера с длиной волны 3.31 мкм, напротив, повышается интенсивность поглощения в области более сильных водородных связей (Рисунок 1.25b). Если бы система находилась в термодинамическом равновесии, то изменения в спектре соответствовали бы тем, что наблюдаются при обратимом нагреве. Однако, это не так, значит в рассматриваемой системе при воздействии на неё лазерного излучения с длиной волны 3.31 мкм равновесие отсутствует. Сопоставляя спектры комбинационного рассеяния воды в отсутствие облучения и при облучении её лазером с длиной волны 3.31 мкм (Рисунок 1.25c), авторы сделали вывод, что лазерное излучение производит новое "вещество". При этом спектр этого нового "вещества" схож со спектром льда.

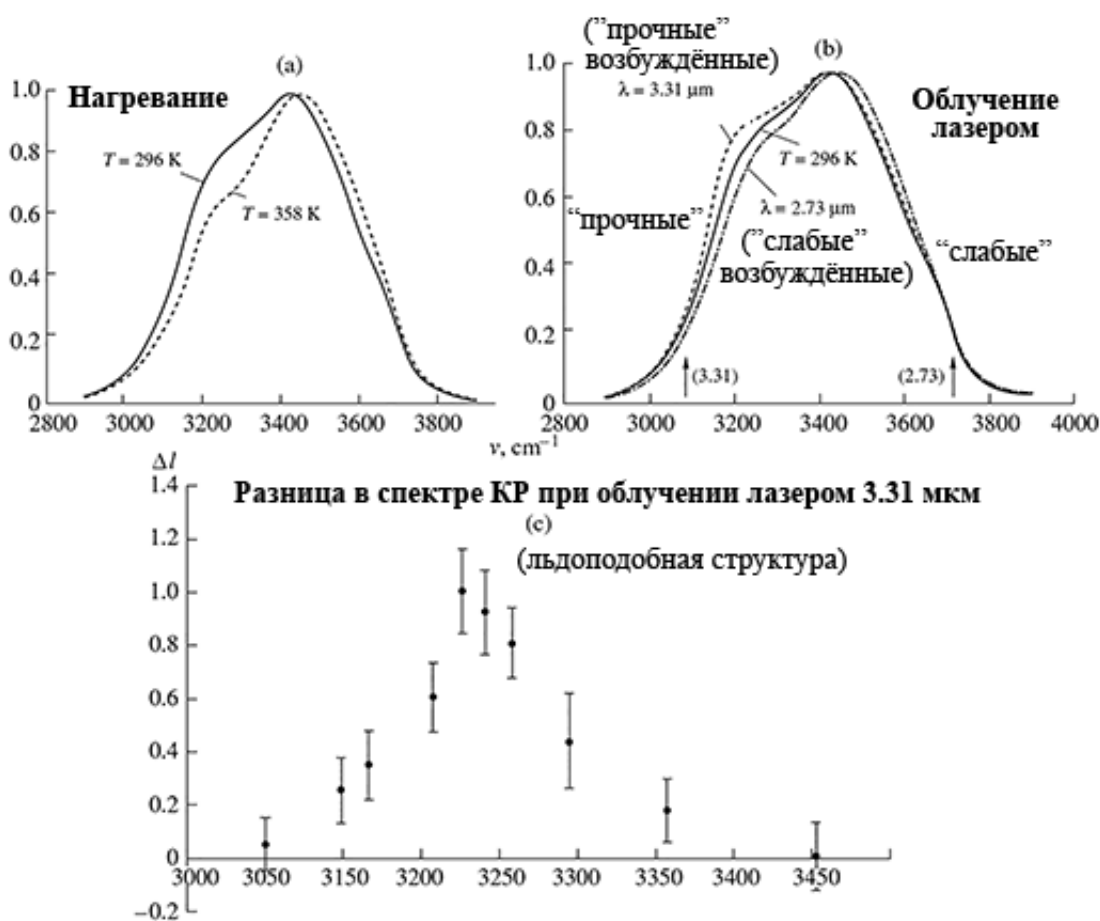


Рисунок 1.25. КР спектр растяжения ОН-связей при (a) разных температурах (b) под действием лазерного излучения разной длины волны (c) разница в спектрах КР образцов после облучения с длиной волны 3.31 мкм и без облучения [184]

Для проверки этого утверждения были сняты спектры комбинационного рассеяния растворов NaOH и NaCl в области частот O—H колебаний (Рисунок 1.26). Оказалось, что присутствие ионов приводит к увеличению интенсивности полосы в области более прочных водородных связей. Поскольку данные посторонние частицы не способны поглощать в данном диапазоне, подобное изменение должно происходить за счёт образования сольватных оболочек. При этом известно, что водородные связи в сольватных оболочках ионов являются более прочными, чем в объеме воды, что и приводит к увеличению интенсивности поглощения в более низкочастотной части области O—H колебаний.

Помимо этого в эксперименте по нелинейной лазерной фотоакустике [184] при облучении лазером с длиной волны 1064 нм (что соответствует примерно трехкратному возбуждению O—H колебаний) воды при температуре 4°C ожидали отсутствия фотоакустического сигнала, поскольку термический коэффициент расширения равен нулю. Однако, оказалось, что несмотря на снижение интенсивности сигнала на 40-50%, он не пропадает. Но сильно изменяется его форма при температурах 3-10°C: появляется трехполяризованный импульс вместо двухполяризованного. Традиционное объяснение появления трехполяризованного импульса, при котором дополнительно учитываются нелинейные поправки к коэффициенту расширения в зависимости от температуры, в данном случае не работает, т.к. нелинейная поправка оказывается значительно меньше линейной. Подобное поведение было объяснено наличием "горячих" гетерогенных включений (или частиц), меняющих форму импульса, причем концентрация этих включений не изменяется при разбавлении. Подобное изменение сигнала было получено в опыте с растворами NaOH и NaCl без и после их смешения, где было показано, что наличие ионов приводит к изменениям в фотоакустическом сигнале. В случае же воды изменение сигнала после облучения лазером с длиной волны 1064 нм объяснено появлением при диссоциации воды ионов, формирующих вокруг себя сольватные оболочки. Ионы с гидратной оболочкой, таким образом, и есть новое "вещество".

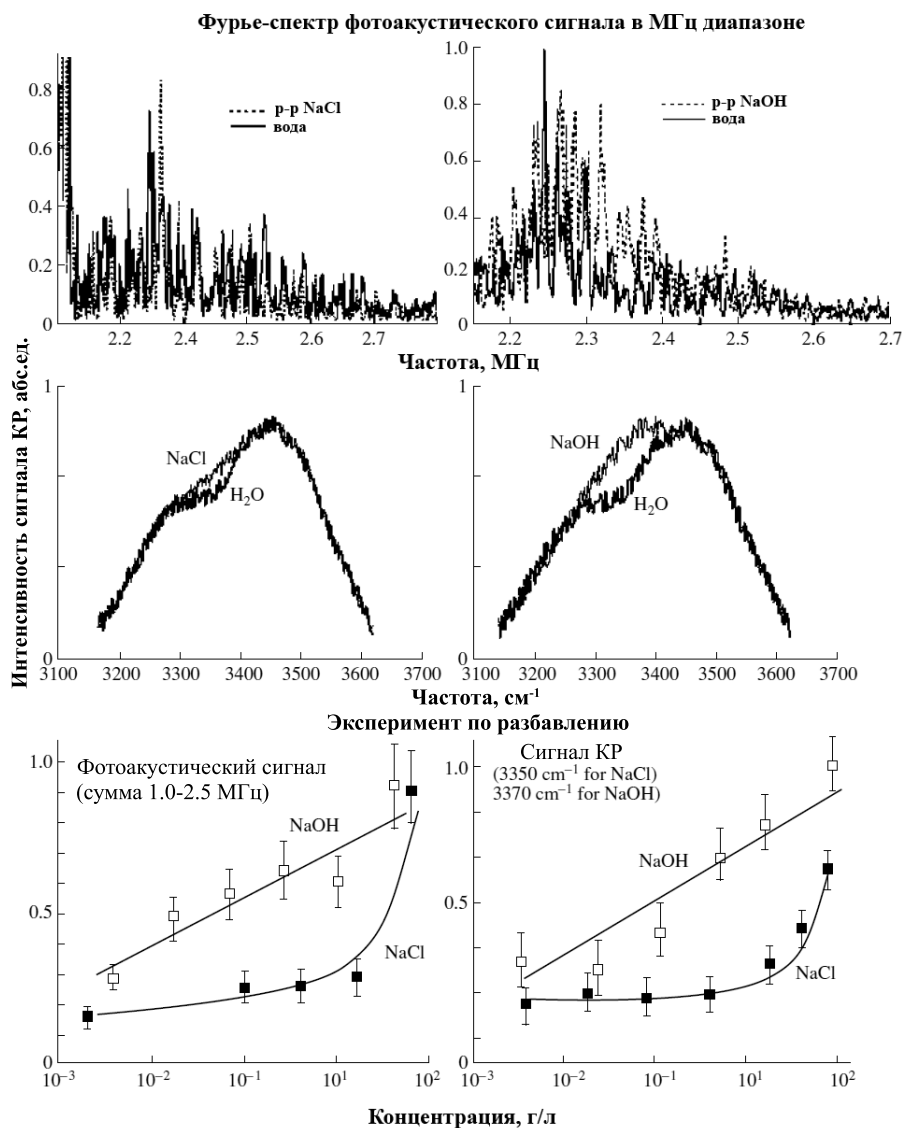


Рисунок 1.26. Фурье спектры высокочастотной части фотоакустического сигнала при облучении излучением с длиной волны 1064 нм (0.5 МВт/см^2) в воде и растворах 0.01 г/л NaCl и NaOH. Различия в КР спектрах этих растворов в области частот O—H колебаний. Зависимость интегральной амплитуды фотоакустической Фурье-компоненты (1-2.5 МГц) и сигнала спектра КР растворов от концентрации [184]

Таким образом, лазерное излучение с частотой, близкой к частоте валентных колебаний прочно связанных молекул воды, приводит к структурированию системы, схожему с тем, какое наблюдается при появлении растворённых ионов, молекулы воды в первых сольватных оболочках которых имеют заметный положительный заряд. Аналогичная ионизация оказывается возможной и в отсутствие посторонних ионов; и её обуславливает

поглощение лазерного излучения, которое в данных условиях может индуцировать более чем однофотонные процессы. Взаимодействие с лазерным излучением было рассмотрено нами в так называемом квазиэнергетическом приближении [185].

Глава 2

Обсуждение результатов

2.1 Модельные системы и квантово-химический метод

2.1.1 Выбор модельных систем

Возможность перемещения протонов вдоль цепочки молекул воды определена в первую очередь упорядоченностью водородных связей, т.е. наличием последовательностей чередующихся ковалентных (O—H) и водородных (H...O) связей. Если такая последовательность включает малое число звеньев, то перемещение протонов приводит к возникновению пары близко расположенных фрагментов H_3O^+ и OH^- , которые почти мгновенно рекомбинируют. Как было отмечено в главе 1, для минимально устойчивого (точнее, метастабильного) разделения ионов H_3O^+ и OH^- необходимо наличие между ними трех не менее чем бимолекулярных цепочек с упорядоченными водородными связями. Следовательно, ожидать образования заряженных фрагментов можно при синхронном или последовательном перемещении нескольких протонов водородных связей в пространственных структурах типа клеток, состоящих из нескольких молекулярных колец, имеющих попарно общие ребра O—H...O. Частный случай такого процесса – перемещение всех мостиковых протонов в одном из гомодромных колец, составляющих структуру, приводящее к зеркально-симметричному обращению водородных связей в кольце. Промежуточные конфигурации и результирующие структуры таких процессов, как и энергия их активации, должны зависеть от количества и расположения окружающих кольцо и связанных с ним дополнительных молекул воды. В данной работе был рассмотрен процесс согласованного перемещения протонов в молекулярных кольцах, либо индивидуальных, либо имеющих определённый тип окружения (Рисунок 2.1).

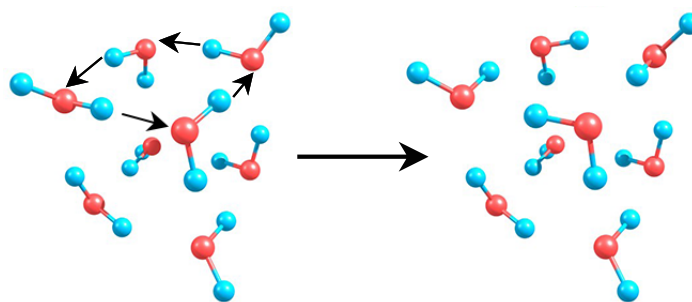


Рисунок 2.1. *Рассматриваемый процесс согласованного перемещения протонов в молекулярном кольце*

В мгновенной сетке водородных связей жидкой воды можно выделить структуры типа клеток, состоящие из нескольких соединенных между собой одиночных колец, как одинаковых, так и отличающихся по размеру. Большинство молекул в таких кластерах образуют водородные связи с тремя соседними, выступая и как доноры, и как акцепторы протонов. Соответственно локальному окружению, определяемому типом фрагмента и размером составляющих его колец, протоно-донорные и акцепторные свойства молекул различаются. Поэтому нами была изучена серия кластерных структур типа клеток, различающихся числом составляющих четырех-, пяти- и шестимолекулярных колец и их взаимным расположением. Помимо этого были рассмотрены индивидуальные кольца, являющиеся основными структурными единицами кластерных образований типа клеток. Это интересно и практически важно с точки зрения выделения общих особенностей перемещения протонов в различных системах, определения основных характеристик этого процесса (высот потенциальных барьеров, влияния различных межмолекулярных колебаний и др.). В кольцевых кластерах, состоящих из четырех, пяти и шести молекул воды (Рисунок 2.2) все молекулы имеют одинаковую координацию, выступая донорами (d) и акцепторами (a) одного протона в связях с соседями (da). Гомодромные кольцевые структуры тетра- и пентамера отвечают глобальным минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии, а гексамера – локальному минимуму. Сопоставление данных для колец, состоящих из четырех, пяти и шести молекул, дает возможность судить, сколь заметно могут

измениться искомые характеристики процесса перемещения протонов при увеличении размера молекулярного кольца.

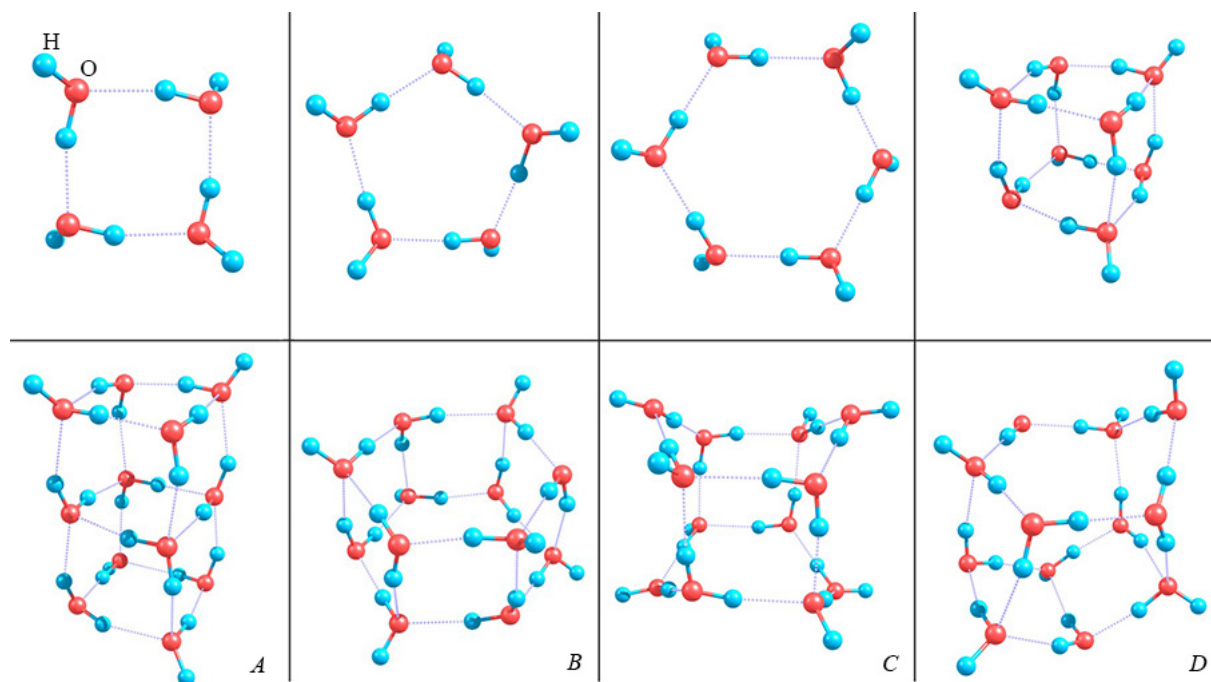


Рисунок 2.2. Оптимальные структуры кластеров $(H_2O)_n$, $n=4-12$

При $n \geq 6$ наиболее устойчивы структуры типа клеток, составленные из нескольких сопряженных колец. Среди небольших молекулярных клеток можно найти такие структуры, в которых "основное" небольшое кольцо имеет более или менее сформированное окружение. В наиболее простом варианте можно выделить симметричный и несимметричный тип окружения. Конфигурации октамера и додекамера А (Рисунок 2.2), построенные из сопряженных четырехчленных колец, представляют собой наименьшие кластеры, соответствующего типа. В октамере "базовое" четырехчленное кольцо имеет сформированный мономолекулярный слой с одной стороны, а в додекамере А - такие однослойные фрагменты с обеих сторон кольца. Таким образом кубический октамер моделирует несимметричное окружение молекулярного кольца, а додекамер - симметричное.

Остальные модельные системы, построенные из 12 молекул воды, имели следующее строение: (структура В) два почти параллельно расположенных кольцевых гексамера с попарно соединенными вершинами; (структу-

ра С) замкнутая последовательность четырех шестимолекулярных ванн, имеющих в каждом соединении по две общие водородные связи, т.е. последовательности $O-H\cdots O-H\cdots O$; и (структура D) два кольцевых гексамера, имеющих конфигурацию полукресла и книги соответственно, соединенных между собой пятью водородными связями (Рисунок 2.2). Шестимолекулярные кольца во всех изучаемых изомерах являются гомодромными. Большинство молекул в клетках имеет координацию либо daa, либо dda. В единственной структуре додекамера (A) все молекулы центрального кольца четырехкоординированы (ddaa). Особенности структурной реорганизации кластера при перемещении всех мостиковых протонов в одном из шестичленных колец структуры (связывающей две конфигурации с зеркально-симметричной ориентацией водородных связей в указанном кольце), а также вероятные динамические характеристики такого процесса и стали основным объектом исследования.

2.1.2 Квантово-химические методы расчета

Большинство литературных данных опирается на расчеты методом функционала плотности либо второго порядка теории возмущений Меллера–Плессета (MP2). При этом сравнительные оценки высот потенциальных барьеров на пути процессов, аналогичных изучаемым нами, как и энергетических щелей между основным и первым возбужденным состояниями отсутствуют, что говорит о важности проверки предположений о применимости указанных методов аппроксимации волновых функций.

Для выбора подходящего квантово-химического метода при описании структур и построении сечений поверхностей потенциальной энергии кластеров, была выполнена серия расчетов, в которых энергия электронной корреляции была учтена во втором порядке теории возмущений Меллера–Плессета, в рамках метода конфигурационного взаимодействия (CI) и многоконфигурационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF), а также в рамках многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений в вариантах MCQDPT2 и xMCQDPT2. Расчеты методом CASSCF позволяют оценить вклад статической корреляции, методом MP2 - динамической. Вариант метода CI на функциях, опти-

мизированных методом CASSCF, и метод xMCQDPT2 учитывают вклад и статической, и динамической корреляции, поэтому анализ всей совокупности результатов, полученных перечисленными методами, позволяет достаточно обоснованно выбрать расчётный метод.

Расчеты были выполнены со стандартным двухэкспонентным базисом 6-31G, дополненным поляризационными и диффузными функциями на всех ядрах (6-31++G(d,p)). Поляризационные функции необходимы для корректного описания распределения электронной плотности в области водородных связей и в сильно поляризованных структурах, в том числе включающих ионные фрагменты $\text{H}_3\text{O}^{\delta+}$ и $\text{OH}^{\delta-}$, а диффузные функции необходимы при описании структур, в которых протоны водородных связей равноудалены от ядер кислорода соседних молекул воды.

Выбор расчетного метода проводился на примере кольцевых тетра- и пентамера. Расчет методом CASSCF при этом был выполнен в двух вариантах. Модельное пространство в первом случае включало все возможные варианты распределения $2n$ валентных электронов кластера $(\text{H}_2\text{O})_n$ по $2n$ орбиталям, во втором случае - $4n$ электронов по $3n$ орбиталям. Расчеты были проведены как с усреднением по двум низшим (основному и первому возбужденному) состояниям, так и без усреднения.

Были сопоставлены аппроксимации электронных волновых функций и энергий основного и низшего возбужденного состояний кластеров в окрестностях выбранных точек минимума и вершин потенциальных барьеров, отвечающих переходному состоянию системы на пути процесса в основном электронном состоянии. В переходном состоянии соседние ядра кислорода кольца попарно сближены в среднем на 0.3 \AA (в сравнении с устойчивой конфигурацией) и каждый мостиковый протон расположен практически посередине между ядрами кислорода тех двух молекул воды, между которыми и происходит его перемещение.

При синхронном перемещении протонов в переходной конфигурации заряды на атомах водорода, чьи ядра расположены приблизительно посередине между соответствующими парами ядер кислорода, немного больше, чем на тех атомах водорода, которые не вовлечены в водородные связи (в среднем 0.34 и 0.29 а.е. согласно анализу заселенностей по Лёвдину). В це-

лом и те, и другие заряды немного больше, чем в устойчивой структуре, состоящей из молекул воды (0.30 и 0.27 а.е.). Соответственно, и заряды на атомах кислорода немного больше по абсолютной величине: в среднем -0.63 по сравнению с -0.57 а.е.

В возбужденном электронном состоянии происходит перераспределение электронной плотности из области водородных связей структуры к одному из атомов водорода, не вовлеченных в водородные связи. При этом основной вклад в разложение электронной волновой функции основного состояния вносит определитель Слейтера, отвечающий основной (хартри-фоковской) электронной конфигурации. Согласно расчетам методом CASSCF 16/12, его вес не ниже 0.956 при конфигурации, отвечающей переходному состоянию.

Оценки потенциального барьера перемещения протонов, полученные методами MP2, CASSCF в варианте 8/8 (в пространстве 16/12 величина барьера оказывается практически такой же) и xMCQDPT2 на функциях CASSCF, построенных в пространствах 8/8 и 16/12, составляют 24.4, 46.9, 33.4 и 25.2 ккал/моль соответственно (Рисунок 2.3).

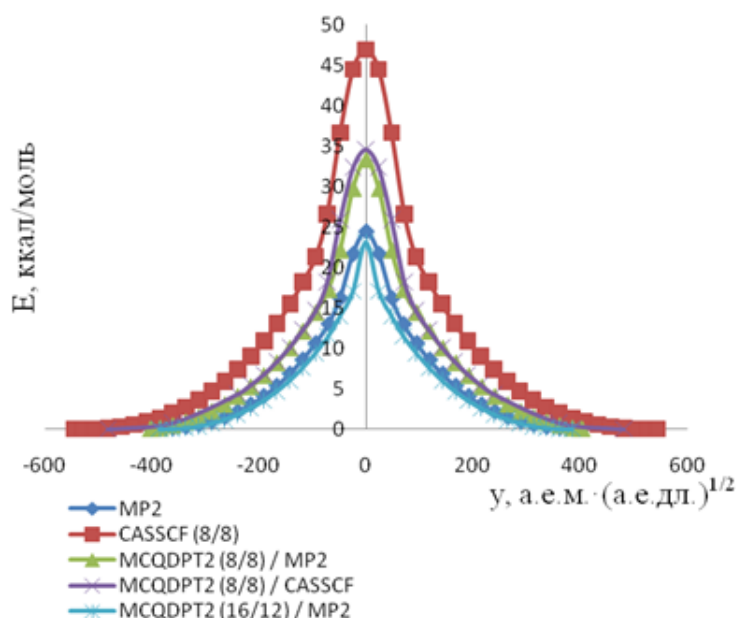


Рисунок 2.3. Сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координаты синхронного переноса мостиковых протонов в тетрамере воды, построенные разными методами

Это говорит о том, что учет динамической составляющей энергии электронной корреляции имеет решающее значение, и при расширении активного пространства результат, предсказываемый в варианте xMCQDPT2, приближается к оценке, полученной методом MP2.

В случае преимущественного смещения только одного мостикового протона в кольце (при ограничении смещений остальных мостиковых протонов) была выполнена серия расчетов методом CI в нескольких вариантах: (1) с замороженными $4n$ орбиталями и учетом однократных возбуждений (CIS) $2n$ электронов с n верхних занятых орбиталей кластера на все виртуальные орбитали (2) с учетом всех одно- и двукратных возбуждений (CISD) $2n$ электронов с n верхних занятых орбиталей на $8n$ низших виртуальных орбиталей. При этом дополнительно проводились расчеты методом CI с орбиталями, оптимизированными методом CASSCF в варианте $2n/2n$ (n исходно занятых и n вакантных орбиталей).

При равновесной конфигурации кластера разница энергий между основным и первым возбужденным состояниями составляет 9.2 эВ, согласно расчетам методом CISD с усреднением по состояниям. В электронную волновую функцию возбужденного состояния при начальной конфигурации наибольший вклад вносят возбуждения с третьей и четвертой сверху занятых молекулярных орбиталей на вторую виртуальную орбиталь, а также с высшей и ближайшей к ней занятых молекулярных орбиталей на низшую вакантную орбиталь. Это формально отвечает перераспределению электронной плотности между молекулами, которые являются ближайшими соседями той молекулы, которая впоследствии "теряет протон", причем плотность смещается в сторону молекулы, на месте которой сформируется фрагмент H_3O .

При конфигурации, отвечающей выходу на узкое плато (отвечающее неустойчивому выделению фрагментов H_3O и OH) в основном электронном состоянии кластера, электронная плотность распределена так, что заряд фрагмента, возникающего на месте молекулы воды, от которой осуществляется перенос протона, равен $q = -0.6$ а.е., а заряд фрагмента, возникающего на месте молекулы, к которой переходит протон, составляет $q = 0.56$ а.е. (что фактически в пределах соответствует формированию ионной пары

$\text{OH}^{\delta-} \dots \text{H}_3\text{O}^{\delta+}$). При той же конфигурации кластера в первом возбужденном электронном состоянии, распределение зарядов выглядит иначе (-0,19 и 0,24 а.е. соответственно). Заряды указанных фрагментов почти в три раза меньше, что отвечает формированию радикалов OH и H_3O .

Таким образом, и в основном, и в первом возбужденном электронных состояниях характер распределения электронной плотности не претерпевает заметных изменений вдоль всего пути процесса формирования фрагментов H_3O и OH , а разница энергий состояний по оценкам разными методами превышает 5 эВ. Поэтому можно рассматривать такой процесс перемещения протонов в основном электронном состоянии системы, не учитывая влияния ближайших возбужденных электронных состояний.

Более того, основной вклад в электронную волновую функцию основного состояния вносит определитель Слейтера невозбуждённой конфигурации. Согласно расчетам тетрамера воды методом CISD на орбиталях, полученных методом Хартри-Фока, его вес не ниже, чем 0,985, а в расчёте CI с орбиталями, оптимизированными методом CASSCF (в варианте $2n/2n$), на всём протяжении пути перемещения протона он составляет не менее 0,977.

Оценки энергии, затрачиваемой на формирование фрагментов OH и H_3O в результате переноса протона, полученные методами MP2, CI на функциях Хартри-Фока с усреднением по двум состояниям и методом CI на функциях CASSCF тоже с усреднением по состояниям составляют 47,3, 39,97 и 50,0 ккал/моль соответственно.

Таким образом, и в случае синхронного смещения мостиковых протонов кольца (отвечающего пути наименьшей энергии), и в случае преимущественного смещения только одного протона (отвечающего неустойчивому выделению фрагментов OH и H_3O) оценки энергий и аппроксимации волновой функции в приближении MP2 являются достаточно надёжными вдоль всего пути интересующего процесса. Именно этот метод и был использован в последующих расчетах. При построении координаты процесса были найдены точки минимума и седловые точки первого порядка, что было подтверждено анализом нормальных колебаний. Внутренняя реакционная координата была определена методом наискорейшего градиентного спус-

ка из седловой точки. Дальнейшие перемещения мостиковых протонов, при которых расстояние между ними и соответствующими ядрами кислорода становятся меньше равновесного, было изучено как в отсутствие каких-либо ограничений, так и при ограниченном изменении расстояний между ядрами кислорода молекулярного кольца (см. ниже). Все квантово-химические расчеты были выполнены с использованием программных пакетов GAMESS (US) [186] и FireFly [187].

2.2 Характеристики кластеров на пути процесса перемещения мостиковых протонов в кольце

2.2.1 Устойчивые структуры модельных кластеров

В тетрамере воды длины водородных связей $(\text{HO})\text{H}\dots\text{O}(\text{H}_2)$ составляют примерно 1.79 \AA а углы $(\text{HO})\text{H}\dots\text{O}(\text{H})-\text{H}$ близки к 104° . При переходе к пентамеру эти параметры изменяются до 1.76 \AA и 112° для четырех связей с чередующимся положением протонов, не участвующих в водородных связях, относительно плоскости кольца, и до 1.79 \AA и 113° для водородной связи между молекулами, свободные ОН-группы которых расположены по одну сторону от кольца. В гексамере длины водородных связей составляют 1.75 \AA а углы 118° . Таким образом, при увеличении размера кольца от тетрамера к гексамеру, длины водородных связей уменьшаются, а соответствующие углы увеличиваются. Длина ковалентной связи $\text{O}-\text{H}$ (Н - мостиковый протон) при этом одинакова для всех трёх колец и составляет 0.98 \AA .

Конфигурация октамера - четырехугольная призма с ромбическим основанием. При этом боковые грани имеют почти квадратную форму. Ядра кислорода четырехчленных колец, лежащих в основаниях призмы, образуют ромбы с длинами водородных связей 1.71 и 1.95 \AA . Углы $(\text{HO})\text{H}\dots\text{O}(\text{H})-\text{H}$ при этом равны 98 и 109° . Расстояния $(\text{HO})\text{H}\dots\text{O}(\text{H}_2)$ между соседними кольцами составляют 1.95 \AA а соответствующие углы 99° . Длины ковалентных связей $\text{O}-\text{H}$ различаются и составляют 0.97 \AA для молекул типа dda и 0.99 \AA в случае молекул daa .

В додекамере А центральное кольцо является почти неискаженным квадратом с длинами водородных связей 1.81 \AA и углами 101.5° . Два соседних кольца имеют ромбическую форму с длинами водородных связей 1.73 и 1.95 \AA и углами 98 и 108° . Расстояния $(\text{OH})\text{H}\dots\text{O}(\text{H}_2)$ между соседними кольцами составляют 1.95 \AA . Таким образом, видно, что при наличии симметричного сольватного окружения сохраняется симметричность основного кольца структуры, при этом длины водородных связей незначительно увеличиваются, а углы $(\text{HO})\text{H}-\text{O}(\text{H})\text{H}-\text{H}$ - уменьшаются в сравнении с отсутствием окружения.

Структура додекамера В характеризуется чередующимися молекулами типа dda и daa. Для молекул типа dda длины водородных связей составляют 1.87 \AA а углы $(\text{HO})\text{H}-\text{O}(\text{H})\text{H}-\text{H}$ 116° . В случае молекул daa это 1.68 \AA и 119° соответственно. Расстояние между шестимолекулярными кольцами составляет 1.94 \AA .

В додекамере С имеется три донорно-акцепторных типа молекул: dda, daa и da. Молекулы шестичленного кольца типа da находятся вне плоскости, образуемой четырьмя молекулами типа dda и daa. Длина водородной связи между молекулами dda и daa составляет 1.89 \AA , а все водородные связи молекул da в кольце - всего 1.70 \AA . Углы $(\text{HO})\text{H}-\text{O}(\text{H})\text{H}-\text{H}$ составляют 112 и 115° . Боковые шестичленные кольца имеют аналогичные характеристики. Расстояние между верхним и нижним гексамерами составляет 1.89 \AA . Боковые четырехчленные кольца имеют форму, близкую к квадратной.

В додекамере D также имеется три донорно-акцепторных типа молекул (dda, daa, da), при этом все длины и углы водородных связей в изучаемом шестичленном кольце различны за исключением характеристик Н-связей молекулы воды, находящейся вне плоскости кольца. Длины её водородных связей составляют 1.86 \AA а углы 111 и 113° . Остальные длины связей лежат в диапазоне от 1.60 до 1.76 \AA а углы - от 113 до 120° .

Таким образом, рассматриваемые кластеры в совокупности представляют достаточно репрезентативный набор моделей для изучения влияния размера молекулярных колец, симметричности и несимметричности их окружения, донорно-акцепторных свойств отдельных молекул на процесс переноса протонов.

2.2.2 Гармонические частоты кластерных структур

Для каждой из оптимизированных конфигураций был проведен нормально-координатный анализ. Основные типы колебаний и соответствующие им диапазоны частот тетрамера представлены на рисунке 2.4. Все приведенные частоты даны с учётом масштабирующего множителя, равного 0.96.

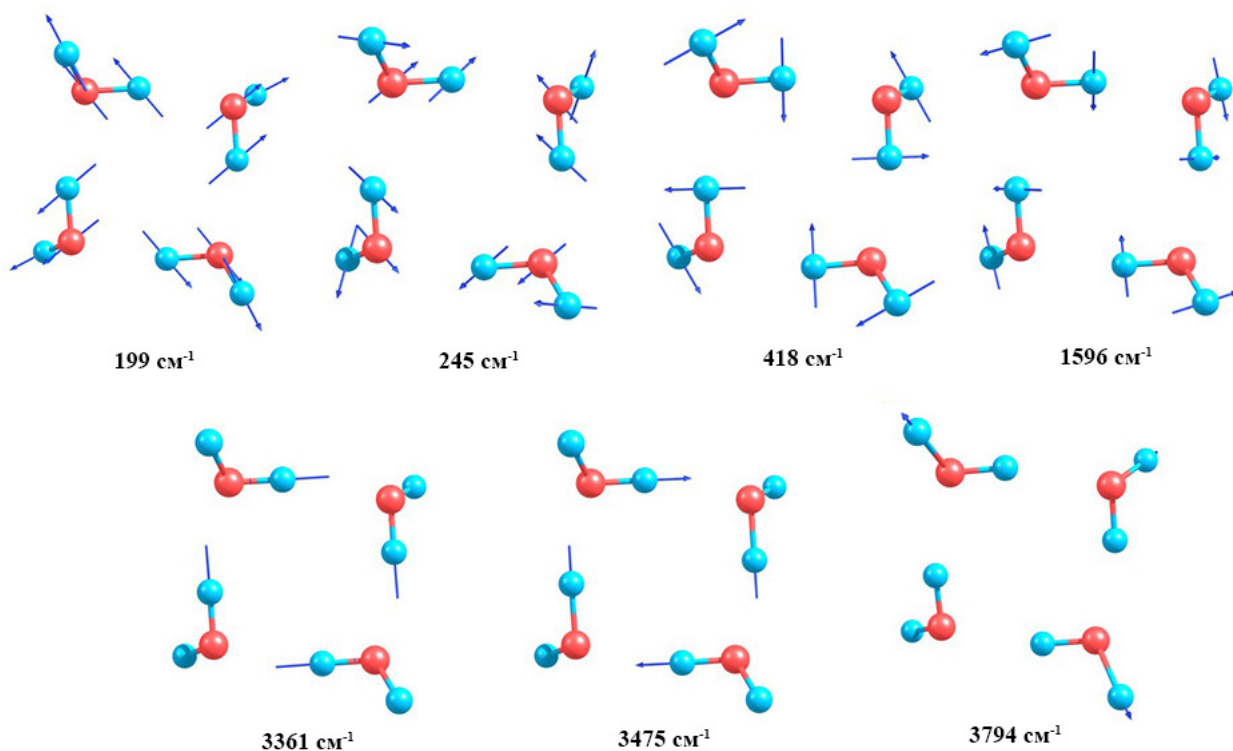


Рисунок 2.4. Основные типы гармонических нормальных колебаний в тетрамере воды

Согласованные колебательные движения мостиковых протонов в направлении водородной связи, очевидно, непосредственно определяют интересующий процесс перемещения протонов. Частоты соответствующих движений всех мостиковых протонов, происходящих в одной фазе, уменьшаются с ростом размера молекулярного кольца (3361 см⁻¹ в тетрамере, 3317 см⁻¹ в пентамере и 3307 см⁻¹ в гексамере). Это связано с уменьшением длины и, соответственно, увеличением прочности водородных связей при увеличении размера кольца.

Стоит отметить, что помимо синхронных колебаний мостиковых протонов, происходящих в фазе, у каждого кластера есть колебания мостиковых протонов, смещающихся в противофазе. Суммарное количество колебаний такого типа равно числу мостиковых протонов в кольце, т.е. четыре у тетрамера, одно из которых - в фазе; пять у пентамера и т.д. Частоты синхронных смещений протонов, происходящих в фазе, отличаются от остальных движений такого типа более чем на 60 см^{-1} . У тетрамера последние лежат в диапазоне $3440\text{-}3475 \text{ см}^{-1}$, у пентамера это $3386\text{-}3446 \text{ см}^{-1}$, а у гексамера - $3371\text{-}3441 \text{ см}^{-1}$. В ансамбле кластеров различного размера колебания мостиковых протонов в противофазе одного из кластеров могут быть квазивыврождены по энергии с синхронными колебаниями протонов в одной фазе в другом кластере, что может приводить к перераспределению энергии между ними при их возбуждении внешним излучением.

Из других типов колебаний стоит выделить сжатие/расширение кислородного каркаса структуры, имеющее частоту $199, 169$ и 148 см^{-1} в тетрамере, пентамере и гексамере соответственно. Частоты этих колебаний также снижаются с ростом размера молекулярного кольца. Для колебаний такого типа характерно уменьшение расстояний между отдельными молекулами в кольце, что, судя по литературным данным, должно способствовать понижению потенциального барьера на пути переноса протонов и, как следствие, облегчать процесс. При таких колебаниях в пентамере характерны также ограниченные повороты свободных ОН-групп, что не наблюдается в тетрамере и гексамере. По-видимому, это связано с нечетным числом молекул в кольце пентамера, а значит, наличием двух соседних молекул со свободными ОН-группами, расположенными по одну сторону от плоскости кольца. При уменьшении размера кольца уменьшаются и расстояния между протонами этих групп и, как следствие, они изменяют своё положение друг относительно друга.

Другие типы колебаний включают и изменение формы кислородного каркаса с характерными частотами $53\text{-}245, 20\text{-}281$ и $32\text{-}307 \text{ см}^{-1}$ в тетрамере, пентамере и гексамере соответственно. Такие колебания едва ли могут способствовать синхронному перемещению протонов, однако часть из них имеет частоты, близкие к сжатию/расширению структурных колец. Следо-

вательно, при взаимодействии с излучением соответствующих частот возможно возбуждение всех таких колебаний.

Помимо этого можно выделить колебания, представляющие собой синхронные качания молекул воды, образующих кольцо, при наличии или в отсутствие дополнительного растяжения О—Н связей. Такие колебания попадают в частотный диапазон: $215-977\text{ см}^{-1}$ в случае тетрамера, $165-977\text{ см}^{-1}$ для пентамера и $181-968\text{ см}^{-1}$ для гексамера. Возбуждение большинства из этих колебаний должно препятствовать процессу перемещения протонов в кольце из-за увеличения углов О—Н...О и, как следствие, искривления и удлинения пути перемещения протонов.

Аналогична ситуация и с колебаниями, представляющими собой изменения валентных углов Н—О—Н. При отклонении этих углов от равновесных увеличиваются длины и уменьшаются углы водородных связей, что должно приводить к затруднению процесса переноса протонов в кольце. Частоты деформационных колебаний составляют $1596-1636$, $1605-1654$ и $1603-1653\text{ см}^{-1}$ в тетрамере, пентамере и гексамере.

Последний тип колебаний, характерный для молекулярных колец, - изменение расстояний в свободных О—Н группах при одновременно незначительном изменении длины связей О—Н с мостиковыми протонами. Среди подобных колебаний тетрамера и гексамера есть и такое, в котором все не вовлечённые в Н-связи протоны смещаются синхронно в одной фазе, причем оно характеризуется наибольшей частотой. В пентамере колебание такого типа отсутствует, вместо этого есть колебание, при котором синхронно смещаются четыре из пяти протонов свободных ОН-групп, а пятый практически не меняет своего положения. Колебания подобного типа практически вырожденные и лежат в диапазоне $3793-3794$, $3791-3796$ и $3792-3793\text{ см}^{-1}$ в тетрамере, пентамере и гексамере соответственно. Интересно, что эти частоты практически не изменяются при увеличении размера кольца.

В объёмных структурах ситуация оказывается сложнее. В отличие от простых молекулярных колец, где каждая молекула выступает в роли донора и акцептора одного протона da, в объёмных кластерах молекулы имеют различные протоно-донорно-акцепторные свойства. Так, в кубическом октамере половина молекул имеет координацию dda, а вторая половина -

daa. Такие различия в координационном окружении молекул закономерно приводят к различным изменениям энергии при смещении их мостиковых протонов. Поэтому результатом нормально-координатного анализа является набор колебаний, при которых в большей степени смещаются (в одной фазе или противофазе) мостиковые протоны, принадлежащие молекулам одного типа, смещение при этом мостиковых протонов, относящихся к молекулам другого типа, примерно в 8 раз меньше (Рисунок 2.5). Поскольку в каждом структурном кольце октамера молекулы с различным координационным окружением чередуются, нет ни одного колебания этого кластера, при котором бы синхронно двигались все мостиковые протоны только одного структурного кольца. Синхронные смещения протонов молекул типа daa в октамере имеют частоту 3198 и 3221 см^{-1} в зависимости от того, движутся ли такие протоны в фазе или в противофазе в двух молекулярных кольцах. Для молекул типа dda частоты составляют 3541 и 3555 см^{-1} . Такие перемещения мостиковых протонов приводят в пределе к возникновению не зеркально-симметричной структуры, состоящей из нейтральных молекул, а структуры, в которой соседствуют ионные фрагменты $\text{H}_3\text{O}^{\delta+}$ и $\text{OH}^{\delta-}$. Подобные структуры имеют высокую энергию и являются неустойчивыми.

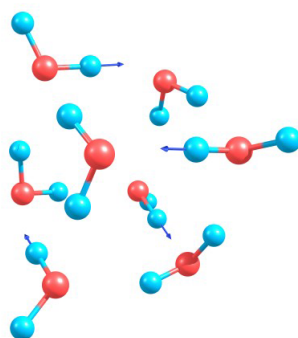


Рисунок 2.5. Вид колебания мостиковых протонов в октамере воды с частотой 3198 см^{-1}

Интересно отметить также изменение частоты сжатия/расширения кислородного каркаса структуры при переходе к объёмным клеткам. В октамере есть синхронное сжатие всех колец, происходящее в одной фазе с

частотой 181 см^{-1} , и есть колебание, когда противоположные кольца сжимаются в противофазе с частотой 164 см^{-1} . Таким образом, наличие несимметричного окружения у кольца понижает частоты сжатия - расширения кислородного каркаса. Заметим, что подобные колебания должны быть активны при любой температуре выше точки замерзания воды.

Аналогичная ситуация наблюдается и в додекамере типа В, составленном из двух сопряжённых шестичленных колец. Частота синхронных колебаний мостиковых протонов молекул типа daa в данном случае составляет 3152 и 3172 см^{-1} , а протонов молекул dda - 3536 и 3596 см^{-1} . Таким образом, при переходе от четырехчленных колец к шестичленным уменьшается частота колебаний мостиковых протонов молекул типа daa и увеличивается в случае молекул dda . Частота сжатия/расширения кислородного каркаса при этом составляет 130 и 139 см^{-1} , когда размеры противоположных колец изменяются в фазе и в противофазе соответственно.

В додекамере А, состоящем из трёх четырехчленных колец, расположенных друг над другом, среднее кольцо имеет симметричное окружение, и все его молекулы имеют одну и ту же координацию $ddaa$. Это приводит к тому, что, как и в тетрамере, существует колебание, при котором перемещаются одновременно все мостиковые протоны этого кольца. И частота этого колебания 3329 см^{-1} близка к соответствующей частоте в тетрамере. Частота сжатия/расширения кислородного каркаса также значительно ближе к наблюдаемой в кольцевом тетрамере по сравнению с октамером и составляет 198 см^{-1} . Таким образом, характер окружения молекулярного кольца в значительной степени влияет на типы и частоты колебаний, приводящих к перемещению протонов в кольце.

Как уже было отмечено, в додекамере С молекулы в кольце различаются по протоно-донорно-акцепторным свойствам. Несмотря на это, у этого кластера есть колебания, при которых одновременно смещаются все мостиковые протоны кольца, однако амплитуды этих смещений существенно различны: от молекул daa протоны смещаются значительно больше, чем от молекул da , а те, в свою очередь, заметно больше, чем протоны молекул dda . Это в целом согласуется с результатами, полученными для октамера. Чем более протоно-акцепторными свойствами обладает молекула воды (т.е.

донором чем большего числа протонов выступает), тем большая энергия необходима для того, чтобы увеличить расстояние между ядром кислорода и мостиковым протоном. Частоты колебаний мостиковых протонов в верхнем и нижнем кольцах кластера С составляют 3201 и 3215 см^{-1} при смещении протонов в фазе и в противофазе соответственно. Частоты сжатия/расширения кислородного каркаса структуры составляют 137 и 139 см^{-1} при изменении размера нижнего и верхнего колец в фазе и в противофазе соответственно. Эти значения очень близки к частотам, наблюдаемым в додекамере В и достаточно близки к соответствующим частотам колебаний в кольцевом гексамере. Таким образом, по-видимому, при переходе от тетрамера к гексамеру влияние молекулярного окружения на сжатие/расширение кислородного каркаса структуры снижается.

Для додекамера, имеющего структуру D, также характерно наличие молекул воды с различным окружением: две расположенные рядом молекулы воды в шестичленном кольце относятся к типу dda, две, расположенные через одну молекулу воды, имеют координацию daa и остальные – da. Соседние структурные кольца различаются по размеру и конфигурации. Как и в случае додекамера С, в структуре D есть колебание, при котором синхронно смещаются все мостиковые протоны одного шестичленного кольца, однако на различные расстояния. Наименьшие смещения протонов опять наблюдаются для молекул типа dda и da. Частота такого колебания составляет 3251 см^{-1} . Синхронное сжатие всей структуры имеет частоту 143 см^{-1} , что соотносится с частотой сжатия/расширения отдельного гексамера и шестичленного кольца в додекамерах В и С.

Таким образом, из всех возможных колебаний в рассматриваемых кластерах с точки зрения влияния на процесс переноса протонов в кольце нас в первую очередь могут интересовать колебания с характерными частотами 3200-3300 и около 3700 см^{-1} , а также колебания типа сжатия/расширения кислородного каркаса структуры с частотами 150-200 см^{-1} , активные при нормальных условиях. Частота последних в случае четырехчленных колец изменяется в зависимости от окружения. В случае же шестичленных колец это влияние мало. При этом согласованные смещения мостиковых протонов характеризуются не только разными частотами, но и разными

амплитудами смещений протонов молекул разного типа.

2.2.3 Анализ переходных состояний

Поиск переходных состояний происходил в несколько этапов. На первом этапе были рассмотрены отдельные молекулярные кольца. Поиск седловой точки производился при смещении одного из мостиковых протонов в кольце. При этом найденным переходным состояниям соответствовали структуры, в которых все мостиковые протоны находились посередине между ядрами кислорода. Единственное колебание с мнимой частотой у таких структур представляло собой синхронные смещения всех мостиковых протонов, а сам кластер оказывался сжатым, т.е. с уменьшенными расстояниями между ядрами кислорода. Даже в случае пентамера, при равновесной конфигурации которого одно из колебаний было преимущественно смещением лишь одного мостикового протона, обнаружить седловую точку со структурой, в которой смещен был бы только один протон, не удаётся. Схожая ситуация наблюдается и при попытке локализовать переходное состояние, отвечающее смещению лишь некоторых определённых мостиковых протонов.

В одиночных кольцах (тетрамере, пентамере и гексамере) в переходном состоянии все расстояния O...H между ядрами кислорода и мостиковыми протонами равны 1.2 Å. Расстояния между ядрами кислорода, таким образом, сокращаются с 2.75, 2.74 и 2.73 в равновесных конфигурациях тетрамера, пентамера и гексамера соответственно до 2.4 Å.

В объёмных клетках характер смещения мостиковых протонов в целом схож, однако расстояния, на которые смещаются отдельные протоны, различаются в зависимости от координационного окружения соответствующих молекул. Так, расстояния между ядрами кислорода в октамере сокращаются на 0.44 Å для связи молекул dda-daa (где мостиковый протон молекулы dda образует водородную связь с молекулой daa) и на 0.26 Å для связей молекул daa-dda, приводя в итоге к тому, что все четыре расстояния $r(\text{O}\dots\text{O})$ становятся равными 2.42 Å. При этом расстояния $r(\text{O}-\text{H})$ первого типа увеличиваются на 0.14 Å, а второго - на 0.26 Å, и в переходном состоянии мостиковые протоны расположены не на середине рёбер O...O.

В каждой тройке ядер $O...H...O$ расстояния $O...H$ равны 1.330 и 1.112 Å, причём у каждой вершины четырёхугольника расстояния $O...H$ одинаковы, так что формально можно выделить чередующиеся фрагменты H_3O и OH , имеющие равные по величине и различающиеся по знаку заряды (0.46 а.е. в схеме Лёвдина и 0.77 а.е. в схеме Малликена). Фрагменты H_3O возникают на месте молекул с координацией dda , а фрагменты OH - на месте молекул daa (Рисунок 2.6). Таким образом, при различном локальном окружении молекул зеркальное обращение последовательности водородных связей в одном структурном кольце кластера происходит через переходное состояние, более похожее на комбинацию чередующихся ионных фрагментов $H_3O^{\delta+}$ и $OH^{\delta-}$. При этом расстояния $O-H$ в свободных OH группах равны 0.98 и 0.965 Å соответственно для $H_3O^{\delta+}$ и $OH^{\delta-}$. Расстояние между кольцами также уменьшается на 0.07-0.1 Å. Расстояния между кислородами в нижнем кольце при этом увеличиваются с 2.86 до 2.92 Å. Таким образом можно ожидать, что в процесс переноса протонов по кольцу должны в большей степени вносить вклад сжатия/расширения противоположных колец структуры, происходящие в противофазе.

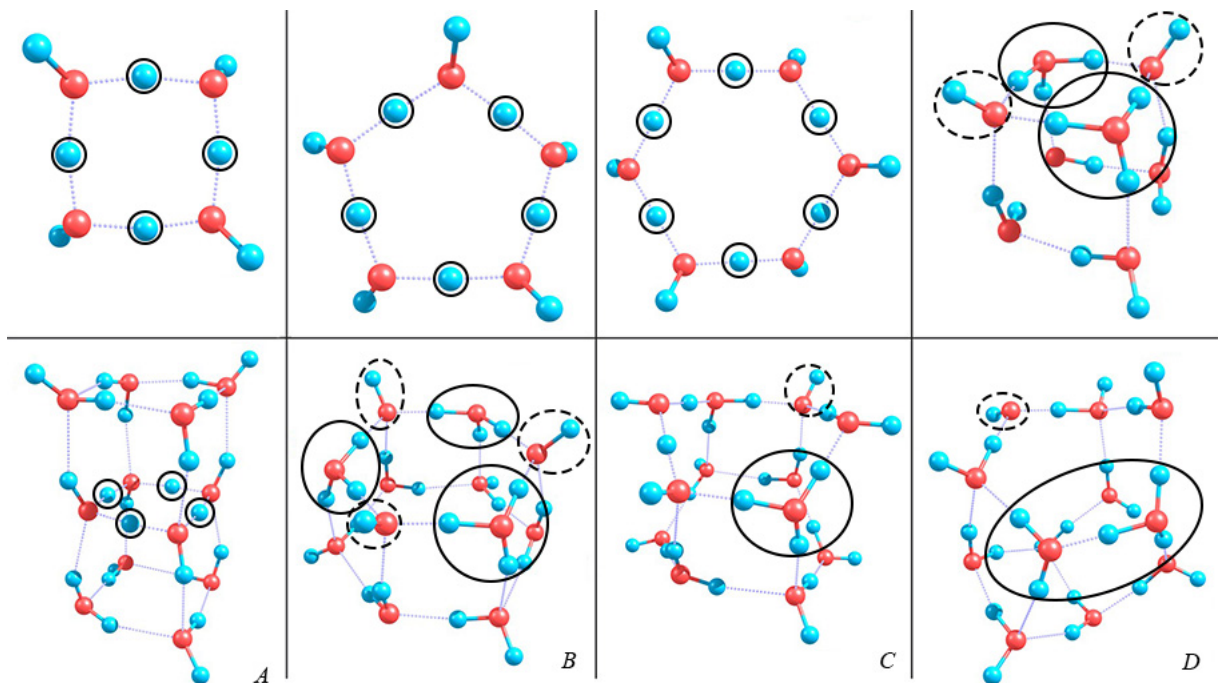


Рисунок 2.6. Структуры переходных состояний для процесса синхронного перемещения мостиковых протонов в кластерах $(H_2O)_n$, $n=4-12$

В додекамере А, построенном исключительно из четырехчленных колец, такого не наблюдается, а конфигурация в седловой точке близка к соответствующей в одиночном тетрамере. Расстояния О...Н в кольце тем не менее различны. Это, по-видимому, связано с различием в протонно-донорно-акцепторных свойствах молекул воды в соседних кольцах, с которыми связаны водородными связями молекулы центрального кольца. Так, расстояния О...Н в центральном кольце лежат в диапазоне от 1.19 до 1.23 Å. Расстояния между ядрами кислорода одинаковы и составляют 2.41 Å.

В додекамере В в переходной конфигурации можно выделить три пары заряженных фрагментов Н₃О и ОН (Рисунок 2.6). Расстояния между ядрами кислорода в кольце все равны 2.42 Å в сравнении с 2.66 и 2.84 Å в устойчивой структуре. Расстояния О...Н во фрагментах Н₃О составляют 1.12 Å, а в ОН - 1.31 Å. Расстояния между плоскостями колец уменьшаются на 0.08 Å по сравнению с равновесной конфигурацией, а расстояния между ядрами кислорода в параллельном кольце составляют 2.87 и 2.65 Å по сравнению с 2.84 и 2.66 Å в равновесной структуре, т.е. практически не изменяются. Это может говорить о том, что на процесс переноса протонов в основном влияет сжатие/расширение одного молекулярного кольца.

Для переходного состояния в додекамере С характерно наличие лишь одной пары заряженных фрагментов типа Н₃О и ОН. При этом два мостиковых протона, вовлечённых в водородные связи с молекулой да, наиболее удаленной в кольце от фрагмента Н₃О, лежат посередине между ядрами кислорода, а сами заряженные фрагменты разделены с одной стороны одной молекулой воды, а с другой - тремя. Расстояния между верхним и нижним кольцами сокращаются на 0.05 Å по сравнению со структурой, отвечающей минимуму, а расстояния между ядрами кислорода противоположного кольца составляют 2.92 и 2.63 Å вместо 2.86 и 2.69 Å, характерных для устойчивой структуры. В этом случае можно говорить, что противоположное кольцо незначительно искажается при сохранении среднего расстояния между ядрами кислорода.

В структуре седловой точки в додекамере D можно выделить пару заряженных фрагментов Н₅О₂^{δ+} и ОН^{δ-}. Расстояния между ядрами кислорода в кольце все различны, но в среднем уменьшаются на 0.3 Å по сравне-

нию с равновесной структурой. В противоположащем кольце расстояния в большинстве своем увеличиваются в пределах 0.05 \AA . При этом кольца сближены на 0.1 \AA . Заряженные фрагменты разделены между собой фактически двумя молекулами воды при общем расстоянии между ними около 5 \AA , что достаточно близко к значению в 6 \AA , при котором ионы считаются разделёнными.

Таким образом, наличие или отсутствие, а также число и тип заряженных фрагментов, характерных для структуры седловой точки, зависят от исходной структуры кластера и, в частности, от протоно-донорно-акцепторных свойств составляющих кольца молекул. Чем менее симметрично окружение молекулярного кольца, тем меньшее число заряженных фрагментов присутствуют в структуре, соответствующей седловой точке. Для всех переходных состояний объемных кластеров характерно сжатие молекулярного кольца, в котором происходит процесс, соседние же кольца слегка расширяются или почти не изменяются. Протоны свободных ОН-групп при этом либо не изменяют своего положения относительно плоскости кольца, как в случае колец с четным числом молекул, либо изменяют, как в пентамере, из-за сближения протонов, лежащих по одну сторону от кольца, при общем сжатии структуры.

2.2.4 Пути наименьшей энергии и внешние стенки потенциала

После нахождения седловых точек, методом наискорейшего градиентного спуска в точки минимума, соответствующие начальной и конечной (после перемещения всех протонов по кольцу) конфигурации, были построены пути наименьшей энергии (IRC). В качестве эффективной координаты была выбрана комбинация масс-взвешенных координат ядер:

$$y = \sum_{i,\xi} \sqrt{m_i} \xi_i, \quad (2.1)$$

где m_i - масса i -го ядра, ξ_i - его смещение по координате $\xi = x, y, z$, отсчитываемое от референсной (нулевой) конфигурации, отвечающей вершине барьера.

Для построения внешних потенциальных стенок полученного таким об-

разом двуямного потенциала была выполнена серия расчетов, в которых при заданных значениях искомым расстояний О—Н, меньших равновесного, все остальные геометрические параметры структур были оптимизированы (вариант "мягких" стенок, Рисунок 2.7, а). Это отвечает случаю отсутствия у структуры окружения, которое бы заметно ограничивало сжатие и расширение кислородного каркаса структуры.

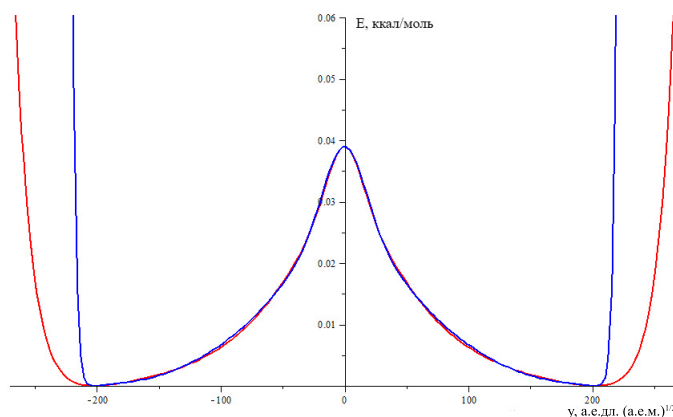


Рисунок 2.7. Вид вариантов потенциальных стенок для синхронного процесса перемещения мостиковых протонов в тетрамере воды

Дополнительно был рассмотрен другой предельный вариант, когда молекулярное окружение структуры не даёт возможности сжатия и расширения кислородного каркаса. Этот случай моделировался заморозкой расположения ядер кислорода, отвечающего устойчивой структуре, при изменении положения мостиковых протонов (приближения их к соответствующим ядрам кислорода). Потенциальные стенки в этом случае получаются значительно более крутыми (Рисунок 2.7, б). В реальности в жидкой воде или льду, по-видимому, реализуются всевозможные промежуточные варианты потенциалов, когда сжатие и расширение кислородного каркаса кластера частично затруднено наличием окружения.

Для одиночных колец построенные симметричные двуямные одномерные потенциалы, отвечающие координате синхронного перемещения мостиковых протонов, в результате которого происходит зеркальное обращение последовательности водородных связей в этих кольцах, характеризуются барьерами 24.4, 26,7 и 30.8 ккал/моль, т.е. при увеличении молекулярно-

го размера кольца высота потенциального барьера увеличивается (Таблица 2.1). Сечение поверхности потенциальной энергии симметрично относительно вершины барьера и имеет два эквивалентных минимума (Рисунок 2.8).

Таблица 2.1. Высота потенциального барьера (ΔE , ккал/моль) процесса согласованного перемещения протонов в молекулярных кольцах кластеров $(H_2O)_n$ с $n = 4, 5, 6, 8$ и 12

n	4	5	6	8	12 A	12 B	12 C	12 D
ΔE	24.4	26.7	30.8	21.9	24.1	28.1	27.0	19.1

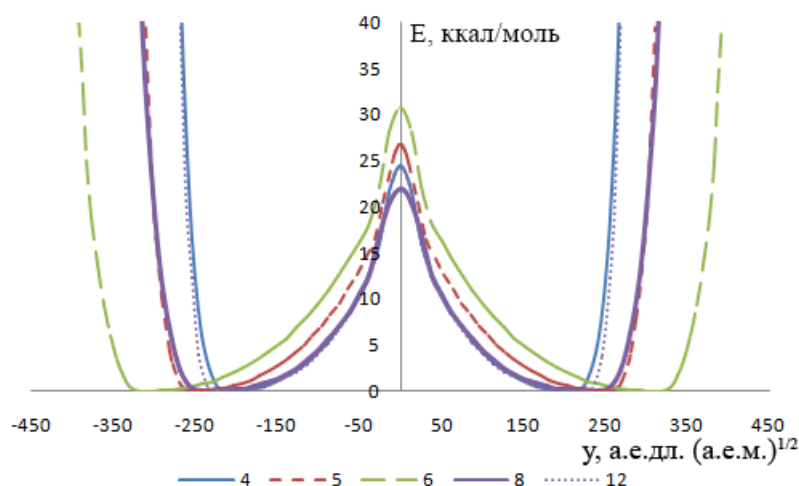


Рисунок 2.8. Сечения поверхности потенциальной энергии вдоль пути синхронного перемещения мостиковых протонов в кластерах $(H_2O)_n$, $n = 4, 5, 6, 8, 12$ -A

Участки потенциальных кривых вблизи точек минимума отвечают комбинированному движению, причем небольшое увеличение расстояния O—H сопровождается существенно более заметным сокращением расстояния O...O: в среднем при увеличении $r(O-H)$ на 0.001 \AA расстояния $r(O...O)$ уменьшаются на 0.025 \AA в тетрамере и на 0.022 \AA в пентамере и гексамере (Рисунок 2.9, II). Такой характер эффективной координаты наблюдается вплоть до половины высоты барьера. Фактически при соответствующих энергиях доминирует синхронное сближение всех молекул воды, т.е. сжатие молекулярного кольца.

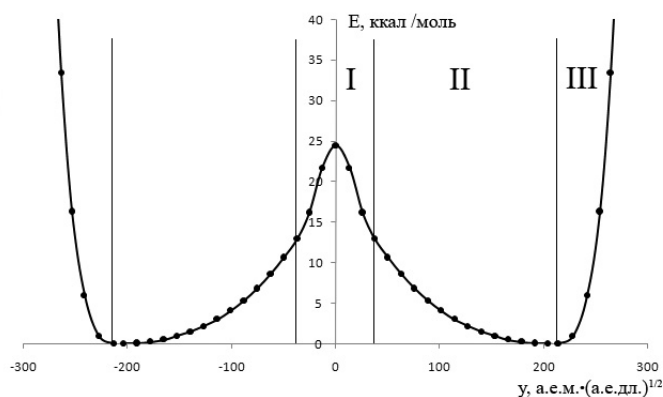


Рисунок 2.9. Участки сечения поверхности потенциальной энергии вдоль пути синхронного перемещения мостиковых протонов с различным доминирующим вкладом в эффективную координату: I - перемещение мостиковых протонов, II - сжатие/расширение кислородного каркаса структуры, III - уменьшение расстояний O—H и O...O

Участки потенциальных кривых приблизительно от половины высоты барьера до его вершины (Рисунок 2.9, I) отвечают преимущественно согласованному перемещению мостиковых протонов: вблизи вершины удаление протонов от ядер кислорода их родных молекул превосходит 0.150 \AA при изменении расстояния между самими ядрами кислорода не более 0.010 \AA . Итоговое увеличение расстояний $r(\text{O—H})$ составляет приблизительно 0.21 \AA при сокращении расстояний $r(\text{O...O})$ на $0.33\text{-}0.36 \text{ \AA}$ в зависимости от числа молекул в кольце. Все одиночные молекулярные кольца сжимаются до $r(\text{O...O})=2.40 \text{ \AA}$ в переходном состоянии, и мостиковые протоны в них расположены точно посередине между ядрами кислорода.

Половина высоты барьера в кольцевых структурах тетра-, пента- и гексамера воды составляет 12-15 ккал/моль, т.е. приблизительно равна энергии первого возбужденного состояния гармонического (нормального) осциллятора, отвечающего синхронному колебанию всех мостиковых протонов. То, что протоны начинают заметно смещаться именно при такой энергии, кажется закономерным.

Участки сечений поверхности потенциальной энергии, относящиеся к потенциальным стенкам (Рисунок 2.9, III), отвечают сокращению расстояний $r(\text{O—H})$ и одновременному увеличению расстояний между отдельными

молекулами воды.

В объемных кластерах ситуация оказывается сложнее. Согласно расчетам, два минимума, отвечающие структурам додекамера с симметрией S_4 и D_{2d} различаются по энергии меньше, чем на 18 см^{-1} , при этом изомеру D_{2d} соответствует немного меньшая энергия. Барьер на пути процесса согласованного переноса протонов по кольцу в октамере равен 21.9 ккал/моль . Таким образом, при переходе от тетрамера к октамеру, т.е. при появлении несимметричного окружения, высота барьера уменьшается. Исходные расстояния $r(\text{O—H})$ различны: в молекулах типа dda они составляют 0.974 \AA , а в молекулах daa - 0.992 \AA . Сближение центров масс молекул инициирует приблизительно вдвое более "быстрое" смещение мостиковых протонов от молекул второго типа. Так, на большей части пути процесса расстояния $r(\text{O—H})$ увеличиваются в среднем на 0.001 \AA при сокращении $r(\text{O...O})$ на 0.010 \AA . При сближении молекул dda - daa в кольце до расстояний 2.46 и 2.42 \AA в значительной степени начинают смещаться мостиковые протоны, причем протоны, изначально принадлежавшие молекулам daa , смещаются значительно больше, чем принадлежащие молекулам dda (0.12 и 0.31 \AA соответственно), что и приводит в итоге к тому, что в переходной конфигурации протоны оказываются не посередине между ядрами кислорода, так что возникают фрагменты, схожие с $\text{H}_3\text{O}^{\delta+}$ и $\text{OH}^{\delta-}$.

В додекамере A при симметричном окружении молекулярного кольца высота потенциального барьера практически такая же, как в тетрамере, и составляет 24.1 ккал/моль . Эффективная координата процесса в этом случае тоже мало отличается от той, что характеризовала процесс в отдельном четырёхмолекулярном кольце: относительные изменения расстояний $r(\text{O—H})$ и $r(\text{O...O})$ на отдельных участках пути и их итоговое изменение точно такие же. Таким образом можно говорить о том, что симметричное окружение кольца практически не влияет на процесс перемещения протонов в нём.

Энергетический барьер согласованного перемещения протонов в шестичленном кольце додекамера, имеющего структуру B , C или D , составляет соответственно 28.1 , 27.0 и 19.1 ккал/моль . Все эти величины ниже, чем в случае аналогичного процесса в индивидуальном кольцевом гексамере.

Сечение поверхности потенциальной энергии, построенное вдоль пути такого процесса от начальной конфигурации додекамера В, представляет собой две практически одинаковые потенциальные ямы, дно одной из которых выше по энергии на 90 см^{-1} (Рисунок 2.10). Изменение взаимного расположения ядер при перемещении мостиковых протонов сходно с наблюдаемым в октамере. Изменение эффективной координаты в интервале от точки минимума до полувысоты барьера ($\sim 17 \text{ ккал/моль}$) отвечает сжатию молекулярного кольца, при котором расстояния $\text{O}\dots\text{O}$ от чередующихся в оптимальной конфигурации 2.67 и 2.84 \AA уменьшаются до 2.40 и 2.45 \AA соответственно. Начиная от полувысоты барьера и до его вершины, согласованно перемещаются мостиковые протоны в кольцо. При этом протоны, исходно принадлежавшие молекулам, которые выступали донорами одного протона и акцепторами двух в водородных связях с соседями, перемещаются на большее расстояние по сравнению с протонами, исходно принадлежавшими молекулам воды, которые были донорами двух и акцепторами одного протона в оптимальной структуре (0.24 и 0.11 \AA соответственно). В итоге в структуре переходного состояния можно выделить три пары чередующихся фрагментов, похожих на $\text{H}_3\text{O}^{\delta+}$ и $\text{OH}^{\delta-}$, причём каждый фрагмент $\text{H}_3\text{O}^{\delta+}$ является донором трёх протонов, а каждый фрагмент $\text{OH}^{\delta-}$ - акцептором трёх протонов водородных связей.

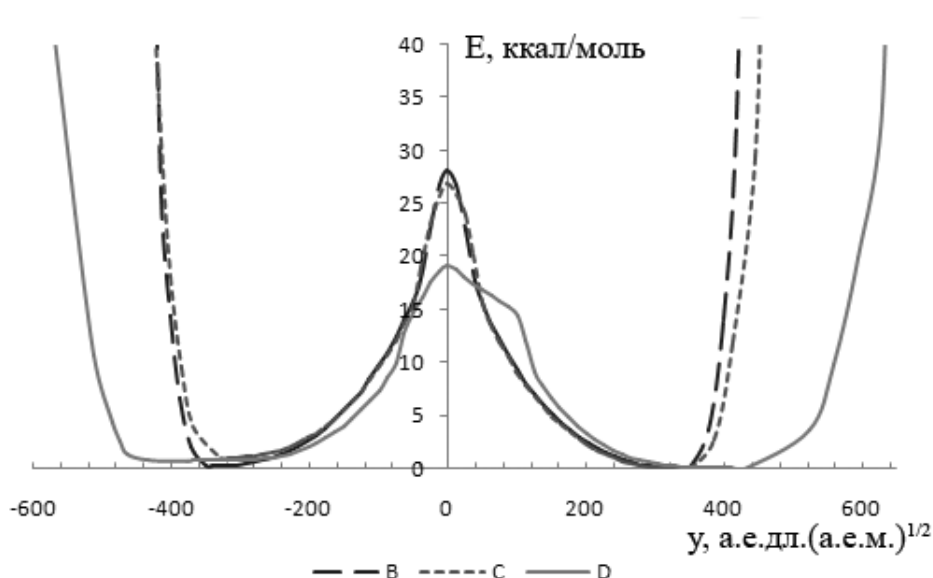


Рисунок 2.10. Сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координаты согласованного перемещения мостиковых протонов в додекамере *B*, *C* и *D*

В случае стартовой конфигурации *C* потенциальные ямы немного различаются по форме (Рисунок 2.10). Различие в энергии минимумов составляет порядка 391 см^{-1} . При сжатии шестимолекулярного кольца, предшествующего смещению мостиковых протонов, расстояния $\text{O}\dots\text{O}$ сокращаются от 2.69 и 2.85 Å до близких, но не одинаковых значений 2.42 и 2.49 Å. Оба соседних молекулярных кольца сжимаются, хотя и несимметрично: эффект более заметен вблизи кольца, в пределах которого перемещаются мостиковые протоны. В противолежащем же молекулярном кольце два расстояния $\text{O}\dots\text{O}$ немного увеличиваются, так что соответствующие четырёхугольные грани молекулярной клетки превращаются из почти квадратов в трапеции с основаниями $\text{O}\dots\text{O}$, различающимися на 0.43 Å. Среди перемещающихся протонов в наибольшей степени изменяется положение тех, которые принадлежали исходно молекулам, выступавшим в роли акцепторов двух протонов и доноров одного, а также протонов тех соседних молекул, к которым перемещаются первые. Протоны двух оставшихся молекул воды смещаются на приблизительно втрое меньшее расстояние.

Причина различного смещения мостиковых протонов - в особенностях взаимного расположения молекул. В сжатой конфигурации, предшествую-

щей началу перемещения протонов, расстояние между ядрами кислорода той молекулы воды, к которой затем в наибольшей степени приближается мостиковый протон, и соседней молекулы параллельной кольцевой грани короче на 0.1 \AA по сравнению с расстоянием до ближайшей молекулы в том же кольце, имеющей аналогичное координационное окружение. Меньшее расстояние $O\dots O$ между молекулами соседних колец способствует формированию фрагмента $H_3O^{\delta+}$. Различные расстояния между центрами масс молекул, вероятно, обусловлены тем, что валентные углы $H-O-H$ в формирующемся фрагменте H_3O стремятся к значениям, характерным для гидратированного иона гидроксония, около $113-114^\circ$ (в зависимости от окружения), что невозможно в неискажённой структуре. В структуре, отвечающей вершине барьера, можно выделить полукольцо, образованное фрагментом $H_3O^{\delta+}$, слабо искаженной молекулой воды и фрагментом $OH^{\delta-}$, и второе полукольцо $(H_2O)_3$, в котором (подобно тому, как это было в индивидуальном кольцевом гексамере) два мостиковых протона расположены посередине между ядрами кислорода.

При анализе же структуры додекамера D оказалось, что левая и правая ямы характеризуются существенно разной шириной, положением минимумов (разница в энергиях составляет 253 см^{-1}) и общей формой кривой на участках между минимумами и седлом (Рисунок 2.10). При перемещении протонов в шестимолекулярном кольце все расстояния $O\dots O$ в нём сокращаются на 0.3 \AA кроме одного, являющегося ребром тетрамера, которое почти не изменяется. В кольце есть всего одна пара соседних молекул, одна из которых является донором одного и акцептором двух протонов, а вторая - акцептором одного и донором двух протонов. После сжатия кислородного каркаса структуры наиболее заметно смещается именно протон водородной связи между этими молекулами, и лишь затем в большей или меньшей степени смещаются остальные мостиковые протоны кольца. В результате в структуре, отвечающей вершине барьера, можно выделить одну почти не искажённую молекулу воды, фрагмент $OH^{\delta-}$ и фрагмент, промежуточный между $H_3O^{\delta+}$ и $H_5O_2^{\delta+}$, где один из мостиковых протонов удалён от двух ядер кислорода на расстояния 1.1 и 1.3 \AA .

Таким образом, в зависимости от конфигурации кластера в целом и

характера координационного окружения отдельных молекул перемещение мостиковых протонов в одном из структурных колец может происходить по-разному. Если бы речь шла о динамическом процессе, можно было бы сказать, что протоны движутся с различной непостоянной скоростью, что приводит к возникновению мгновенных промежуточных структур, включающих разное число различных поляризованных фрагментов. При этом чем больше локально поляризованных фрагментов структуры в переходной конфигурации, тем выше потенциальный барьер на пути процесса. В свою очередь число заряженных фрагментов тем больше, чем симметричнее расположение молекул с одинаковым координационным окружением. Наконец, в этом случае максимально число синхронно смещающихся мостиковых протонов и, как следствие, наиболее симметричен и монотонен потенциал. В целом высота барьера процесса перемещения мостиковых протонов в кольцевых структурах объёмных кластеров в сравнении с индивидуальным кольцом того же молекулярного размера, несмотря на значительно большую поляризацию возникающих конфигураций, обусловлена стабилизирующим эффектом окружающих молекул воды, способных изменять как свою конфигурацию, так и взаимное расположение.

Различное координационное окружение молекул в кластере предопределяет различное изменение энергии при перемещении их протонов. Это проявляется не только в преимущественном сближении определённых ядер кислорода и водорода с формированием в переходном состоянии заряженных фрагментов, сходных с ионами $\text{OH}^{\delta-}$, $\text{H}_3\text{O}^{\delta+}$ и $\text{H}_5\text{O}_2^{\delta+}$, но и в результатах нормально-координатного анализа: нормальные колебания представляют собой согласованные смещения (в фазе или противофазе) в большей степени тех мостиковых протонов, которые принадлежат молекулам с одинаковым координационным окружением и в меньшей степени - с другим типом координационного окружения. В рассматриваемых нами объёмных структурах можно выделить по несколько групп таких молекул, принадлежащих, как правило, различным рёбрам и граням молекулярной клетки. Так, например, для додекамера А колебание с частотой 3152 см^{-1} представляет собой смещение мостиковых протонов от молекул daa к молекулам dda , а также почти в 8 раз меньшее смещение мостиковых протонов в коль-

це от молекул dda к молекулам daa. Однако, ни у одной из структур октамера и додекамера В, С и D нет колебания, при котором синхронно сместились бы все мостиковые протоны только одного структурного кольца. Это означает, что искомое согласованное перемещение мостиковых протонов какого-либо одного молекулярного кольца могло бы стать результатом одновременной активации нескольких нормальных колебаний с различными частотами. Например, в структуре додекамера А наиболее существенный вклад должны давать два колебания с частотами 3152, 3172 см⁻¹, различие которых в 20 см⁻¹ после учёта ангармонизма колебаний может оказаться достаточно малым для заметного смешения соответствующих однократно возбуждённых модельных состояний.

2.3 Эволюция систем в модельных потенциалах

2.3.1 Двухмный потенциал

Анализ полученных сечений поверхностей потенциальной энергии позволяет сделать вывод о том, что в интересующую нас координату процесса вносят вклад лишь колебания мостиковых протонов и сжатие/расширение кислородного каркаса структуры. Вклад остальных типов движений является незначительным. Дополнительно в пользу этой гипотезы говорят и результаты расчётов недиагональных элементов матриц силовых постоянных и кинетической энергии в импульсном представлении для набора симметризованных координат в тетрамере, где значимыми являются недиагональные элементы, отвечающие смещениям всех мостиковых протонов структуры (синхронное изменение расстояний O...H) и сжатию/расширению кислородного каркаса. Недиагональные матричные элементы, отвечающие этим двум типам колебаний и остальным типам движений при этом являются пренебрежимо малыми.

Для оценки вероятности $W(t)$ и периода T структурной перестройки кластерных систем, определяемой перемещением мостиковых протонов в одном из молекулярных колец, решение квантовой задачи с одномерным двухмным потенциалом (состояния Φ_i с энергиями E_i) было рассмотрено совместно с решением двух частных задач [188], отвечающих одномерным

полупотенциалам, – соответственно левой (U_l) и правой (U_r) части построенного сечения поверхности потенциальной энергии $V(y) = U_l(y) + U_r(y)$ (наборы состояний $\{\Phi_{li}\}$ с энергиями $\{E_{li}\}$ и состояний $\{\Phi_{ri}\}$ с энергиями $\{E_{ri}\}$ соответственно, Рисунок 2.11).

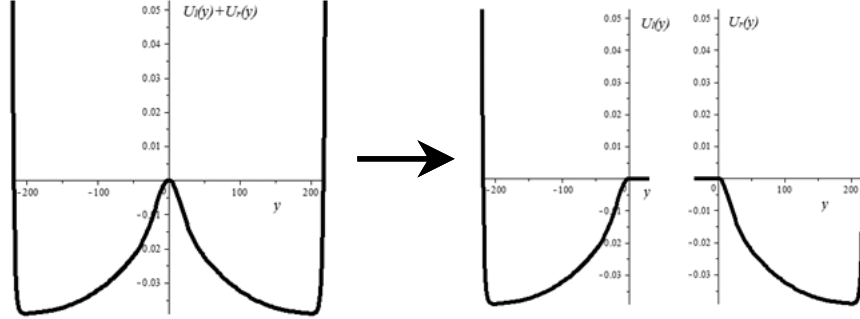


Рисунок 2.11. Вид "полного" потенциала и соответствующие левый и правый потенциалы в задаче о двух потенциальных ямах

Стационарные уравнения Шредингера для каждого (левого и правого) полупотенциала

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + U_l(y)\right)\Phi_l(y) &= E_l\Phi_l(y) \\ \left(-\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + U_r(y)\right)\Phi_r(y) &= E_r\Phi_r(y) \end{aligned} \quad (2.2)$$

в интересующем нас энергетическом интервале (до вершины потенциального барьера) имеют дискретные спектры решений. Оценить вероятность локализации системы в окрестности одного из минимумов (т.е. существования соответствующей определенной конфигурации кластерной системы) можно располагая решениями временного уравнения в полном потенциале

$$H\Psi(y, t) = i\frac{\partial\Psi(y, t)}{\partial t} \quad (2.3)$$

и оценивая искомые величины как $W_l(t) = |\langle\Psi(y, t)|\Phi_l(y)\rangle|^2$ и $W_r(t) = |\langle\Psi(y, t)|\Phi_r(y)\rangle|^2$ в базисе функций $\Phi_l(y), \Phi_r(y)$.

Эта задача была решена следующим образом. При условии, что в спектрах состояний $\Phi_l(y)$ и $\Phi_r(y)$ можно выделить такие пары, для которых различие собственных значений (E_l и E_r) существенно меньше разницы

энергий состояний в спектрах каждой из частных задач, соответствующие пары функций системы в полном потенциале могут быть в первом приближении аппроксимированы линейными комбинациями

$$\Phi_i(y) = a_{i,l}\Phi_l(y) + a_{i,r}\Phi_r(y), \quad i = 1, 2 \quad (2.4)$$

Соответствующую двумерную вариационную задачу **НС** = **ESC** можно решить аналитически, располагая выражениями матричных элементов полного гамильтониана:

$$\begin{aligned} H_{ll} &= \langle \Phi_l | -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + U_l + U_r | \Phi_l \rangle = E_l + U_r^{ll} \\ H_{rr} &= E_r + U_l^{rr} \\ H_{lr} &= \langle \Phi_l | -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + U_l + U_r | \Phi_r \rangle = E_r S + U_r^{lr} \\ H_{rl} &= E_l S + U_r^{rl}. \end{aligned}$$

Определитель системы уравнений

$$(E_l + U_r^{ll} - E)(E_r + U_l^{rr} - E) - [S(E_r - E) + U_l^{lr}][S(E_l - E) + U_r^{rl}] = 0$$

приводим к виду

$$\begin{aligned} E^2(1 - S^2) + E(E_l S^2 + E_r S^2 + U_r^{rl} S + U_l^{lr} S - E_l - E_r - U_r^{ll} - U_l^{rr}) + \\ + (E_l + U_r^{ll})(E_r + U_l^{rr}) - (E_l S + U_r^{rl})(E_r S + U_l^{lr}) = 0. \end{aligned}$$

и получаем его собственные значения

$$E_{1,2} = \frac{Z \pm \sqrt{D}}{2(1 - S^2)}, \quad (2.5)$$

где

$$\begin{aligned} Z &= E_l + E_r + U_r^{ll} + U_l^{rr} - (U_r^{rl} + U_l^{lr}) \cdot S - (E_l + E_r) \cdot S^2, \\ D &= Z^2 - 4(1 - S^2)[(E_l + U_r^{ll})(E_r + U_l^{rr}) - (E_l \cdot S + U_r^{rl})(E_r \cdot S + U_l^{lr})]. \end{aligned}$$

Учитывая условие нормировки $a_{i,l}^2 + a_{i,r}^2 + 2a_{i,l}a_{i,r}S = 1$, находим коэффи-

циенты в разложении функции полной задачи по решениям частных задач:

$$\Phi_{1,2}(y) = \frac{1}{\sqrt{1 - 2S \cdot \tilde{a}_{1,2} + \tilde{a}_{1,2}^2}} \cdot (\Phi_l(y) - \Phi_r(y) \cdot \tilde{a}_{1,2}),$$

$$\tilde{a}_{1,2} = \frac{E_l - E_{1,2} + U_r^{ll}}{(E_r - E_{1,2}) \cdot S + U_l^{lr}}$$

Соответственно, зависящая от времени функция, являющаяся решением ур.(2.3), может быть аппроксимирована зависящей от времени суперпозицией этих двух решений:

$$\Psi(y, t) = A_0 \Phi_1(y) e^{-iE_1 t} + B_0 \Phi_2(y) e^{-iE_2 t} = A(t) \Phi_1(y) + B(t) \Phi_2(y), \quad (2.6)$$

где коэффициенты $A(t)$ и $B(t)$ суть линейные комбинации амплитуд иско- мых вероятностей локализации системы в окрестности одного из миниму- мов. Значения A_0 и B_0 определены начальными условиями, например:

$$\Psi(y, 0) = A_0 \Phi_1(y) + B_0 \Phi_2(y) = \Phi_l,$$

$$A_0 = \frac{\langle \Phi_1 | \Phi_l \rangle}{\langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle} = 1 - S \frac{E_l - E_1 + U_r^{ll}}{(E_r - E_1)S + U_l^{lr}},$$

$$B_0 = \frac{\langle \Phi_2 | \Phi_l \rangle}{\langle \Phi_2 | \Phi_2 \rangle} = 1 - S \frac{E_l - E_2 + U_r^{ll}}{(E_r - E_2)S + U_l^{lr}}.$$

Используя представление (2.6), можно выразить вероятность локализации системы в окрестности одного из минимумов как

$$W_l(t) = |\langle \Psi(y, t) | \Phi_l(y) \rangle|^2 = 1 - 2A_0^2 B_0^2 [1 - \cos(E_1 - E_2)t].$$

В последнем преобразовании использовано условие нормировки $|A_0|^2 + |B_0|^2 = 1$.

Таким образом, вероятность локализации системы в окрестностях одно- го из минимумов изменяется по гармоническому закону:

$$W_l(t) = 1 - W_r(t) = 1 - 4A_0^2(1 - A_0^2) \cdot \sin^2 \frac{E_1 - E_2}{2} t, \quad (2.7)$$

Будем называть величину $4A_0^2(1 - A_0^2) = W_r(t)$ максимальной вероятностью изменения области локализации волновой функции (в правой яме при

начальном условии $\Psi(y, 0) = \Phi_l(y)$ и обозначать как P_{max} . При заметной разнице решений частных задач, отвечающих полупотенциалам, эта величина близка к нулю, а волновая функция системы в полном потенциале практически полностью локализована в одной из потенциальных ям. Если же состояния Φ_l и Φ_r близки по энергии и, соответственно, максимальная вероятность изменения области локализации волновой функции велика, то на протяжении значительного времени волновая функция системы будет представлять собой суперпозицию частных решений с сопоставимыми весами $|A(t)|^2$ и $|B(t)|^2$. Такая картина наблюдается в случае высоколежащих состояний. Формально таким состояниям соответствуют структуры промежуточные между отвечающими отдельным минимумам.

2.3.2 Аппроксимация сечений поверхности потенциальной энергии

Сечения поверхностей потенциальной энергии кластеров вдоль масс-взвешенной координаты согласованного смещения мостиковых протонов кольца были аппроксимированы линейными комбинациями лоренцевой, нескольких гауссовых и степенной функций:

$$V(y) = \frac{A}{\pi y^2 + B} + C_0 e^{-D_0 y^2} + \sum_k (C_{k1} e^{-D_{k1}(y-y_k)^2} + C_{k2} e^{-D_{k2}(y+y_k)^2}) + F y^p + K, \quad (2.8)$$

Соответствующие коэффициенты аппроксимации для структур $(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n = 4, 5, 6, 8$ и додекамера 12-А приведены в таблице 2.2. Значение $y = 0$ в каждом случае соответствует вершине потенциального барьера. Коэффициенты аппроксимирующей функции были оптимизированы при условии точного совпадения энергии в минимумах и максимуме $V(y)$ с результатами расчётов. Особое внимание было уделено также совпадению формы и ширины потенциальных барьеров на пути процесса в рассчитанных точках пути наименьшей энергии. Для достижения необходимой точности аппроксимации были использованы варьируемые веса исходных данных и рассчитываемых отклонений. Наибольшие отклонения характерны для потенциальных стенок, которые в свою очередь различны, как уже было отмечено

но в предыдущем разделе, для разного типа окружения кластера. В этой связи можно ожидать, что любой из вариантов аппроксимации потенциальных стенок, являющийся промежуточным между двумя предельными случаями (отсутствие внешних ограничений и льдоподобная структура), описывает один из возможных вариантов деформации кластера, имеющего определенное окружение.

Таблица 2.2. Коэффициенты аппроксимации потенциалов, отвечающих движению мостиковых протонов большой амплитуды в молекулярных кольцах кластеров $(H_2O)_n$ с $n = 4, 5, 6, 8$ и 12-А

n	4	5	6	8	12 - А
A	429.9	808.5	600.0	330.66	407.52
B	13520	23400	17000	12400	13500
C_0	0.01044	0.012254	0.012454	0.01057	0.0111
D_0	$-26 \cdot 10^{-4.0}$	$-20 \cdot 10^{-3.96}$	$-180 \cdot 10^{-4.9}$	$-35 \cdot 10^{-4.6}$	$-150 \cdot 10^{-4.8}$
C_1	–	–	0.0045	0.002	-0.0005
D_1	–	–	$-70 \cdot 10^{-6.0}$	$-35 \cdot 10^{-4.7}$	$-150 \cdot 10^{-5.2}$
y_1	–	–	105	85	165
C_2	–	–	–	0.0005	–
D_2	–	–	–	$-35 \cdot 10^{-4.3}$	–
y_2	–	–	–	60	–
F_1	$2.06 \cdot 10^{-50}$	$1.0 \cdot 10^{-56}$	$1.4 \cdot 10^{-48}$	$8.0 \cdot 10^{-47}$	$7.2 \cdot 10^{-70}$
p_1	20	22	18	18	28
F_2	–	–	–	$2.0 \cdot 10^{-18}$	–
p_2	–	–	–	6	–
K	-0.003299	-0.004175	-0.002827	-0.002354	-0.002668

Для одиночных колец сечение поверхности потенциальной энергии симметрично относительно вершины барьера. В этом случае расщепления уровней энергии, отвечающих отдельным полупотенциалам, за счет взаимодействия состояний в полном потенциале должны определяться лишь энергией этих уровней. Таким образом, в данном случае небольшие погрешности в качестве аппроксимации практически не должны оказывать влияния на оценки расщеплений.

Минимумы энергий для октамера различаются на 18 см^{-1} . На начальном этапе исследований нас интересовало влияние молекул, различным

образом координированных вблизи кольца одного и того же размера, на профиль потенциального барьера и, соответственно, расщепление уровней на примере сравнения результатов, полученных для тетрамера, октамера и додекамера А. По этой причине сечение поверхности потенциальной энергии для октамера так же принималось симметричным. Для додекамера А сечение ППЭ, как и для одиночного тетрамера, полностью симметрично относительно переходного состояния. В случае структур додекамера В, С и D значительное отличие положений минимумов левого и правого полупотенциалов было явно учтено при построении аппроксимирующих функций.

2.3.3 Собственные состояния модельных систем

Для расчёта уровней энергии и волновых функций было выполнено численное интегрирование уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.9)$$

где

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(y) \quad (2.10)$$

методом Нумерова.

Программный код включал следующие шаги:

1. Задание входных параметров: интервала интегрирования, числа точек, явного вида потенциальной функции, требуемой точности расчёта и граничных условий.
2. Расчет волновых функций и их производных "слева направо" и "справа налево" для границ и середины заданного энергетического интервала с последующей проверкой точности посредством сравнения результатов для двух направлений интегрирования.
3. Определение энергии состояния с определенным числом узлов методом деления интервала энергий пополам.
4. Суммирование данных об интересующих состояниях и требующихся для вспомогательных расчётов матричных элементов.
5. Оценка интегралов перекрывания волновых функций.

Во избежание накопления численных ошибок при интегрировании "слева направо" для потенциальных ям, отличных от самой левой, из-за близости волновых функций низших состояний к нулю в районе барьера проводилось дополнительное интегрирование "справа налево" и сравнение результатов. Для верхних состояний в силу значительного отличия от нуля волновых функций под барьером подобная проблема отсутствовала. Граничные условия предполагали равенство нулю волновой функции на левой (или правой) границе. Значение же в соседней точке (которое при единичной нормировке волновых функций не играет существенной роли) полагали равным 10^{-7} .

Численные оценки уровней энергии изучаемых систем приведены в таблице 2.3 и 2.4 [189]. В случае симметричного потенциала (структуры с $n = 4, 5, 6, 8$ и 12 А) уровни энергии в левом и правом полупотенциале совпадают. Соответственно, в "полном" потенциале в энергетическом диапазоне от минимума потенциала до приблизительно двух третей высоты барьера все состояния двукратно вырождены (с точностью 0.1 см^{-1}). При более высокой энергии состояния заметно взаимодействуют, что приводит к расщеплению уровней энергии.

Для структур додекамера В, С и D уровни, отвечающие полупотенциалам, различаются по энергии, поэтому в таблице указаны все значения, причём приведены энергии состояний так, чтобы они были попарно наиболее близкими. Сдвиг уровней (отличие энергии состояния в полном потенциале от соответствующего уровня в полупотенциале) определён не только близостью к вершине потенциального барьера, но и наличием близлежащих уровней в соседнем полупотенциале. Если минимумы энергии левого и правого полупотенциалов различны, то чем более сходны между собой профили этих потенциальных ям, тем меньше вероятность сближения решений частных задач (ур.(2.2)). В предельном варианте энергии всех состояний в одном полупотенциале (например, E_l) отличаются на постоянную величину от состояний в другом (E_r). Такой вариант реализуется в случае структуры В, где $|E_l - E_r| \approx 90 \text{ см}^{-1}$. Принципиально иная картина наблюдается в случае додекамера D, где в силу сильного различия левого и правого полупотенциалов, несмотря на то, что разница энергий между минимумами

составляет 253 см^{-1} , по мере приближения к вершине барьера появляется некоторое число близких по энергии уровней [190].

Таблица 2.3. Средние значения энергии E (см^{-1}) пар состояний (в скобках указаны расщепления между ними, превышающие 0.1 см^{-1}), отвечающие движению мостиковых протонов большой амплитуды в молекулярных кольцах кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n = 4, 5, 6, 8$ и 12 А

$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=8$	$n=12$
185.5	179.4	142.9	121.3	154.0
524.2	503.1	417.5	359.3	446.2
866.5	821.9	690.5	618.5	779.6
1221.3	1145.5	963.8	901.8	1124.3
1590.6	1476.9	1237.9	1205.5	1479.3
1974.9	1817.3	1513.0	1524.1	1847.8
2373.8	2167.0	1789.5	1852.5	2230.9
2786.5	2525.9	2068.1	2187.3	2628.3
3212.0	2893.5	2349.5	2527.2	3039.2
3649.2	3269.2	2634.5	2873.4	3462.7
4097.3	3652.3	2923.8	3228.1	3898.2
4556.3	4041.9	3218.2	3593.7	4345.7
5026.8	4437.2	3518.0	3971.9	4806.4
5510.7(0.1)	4837.5	3823.6	4363.3	5281.9
6009.4(0.5)	5243.1	4135.2	4767.7	5773.6(0.3)
6523.0(1.7)	5655.3	4452.6	5184.1	6281.7(1.0)
7050.0(5.4)	6076.7	4775.8	5611.2(0.2)	6804.7(3.6)
7586.2(15.9)	6509.5(0.1)	5104.7	6047.1(0.9)	7339.1(11.0)
8125.5(40.5)	6954.9(0.4)	5439.0	6489.1(3.2)	7878.7(30.0)
	7412.8(1.5)	5778.6	6932.6(10.7)	
	7881.5(4.5)	6123.6	7370.7(31.3)	
	8358.1(12.1)	6474.4		
	8837.8(29.7)	6831.6		
		7196.0		
		7568.2		
		7948.7(0.2)		
		8337.3(0.5)		
		8733.8(1.3)		
		9137.3(3.2)		
		9546.4(7.4)		
		9959.1(16.1)		
		10373.0(32.1)		

Таблица 2.4. Энергетические состояния E_1 и E_2 (см^{-1}) додекамера со структурой B, C и D

B							
E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2
211.2	119.6	2429.5	2335.3	4934.8	4843.5	7857.3	7775.5
440.6	348.6	2692.4	2597.8	5237.2	5147.0	8211.2	8130.5
673.2	581.6	2958.1	2863.3	5545.0	5455.8	8570.1	8490.5
911.6	820.3	3227.2	3132.3	5858.1	5769.9	8932.8	8853.9
1155.5	1064.1	3500.0	3405.4	6176.7	6089.6	9298.3	9216.9
1404.0	1312.2	3777.2	3682.9	6500.8	6414.8	9669.1	9572.9
1656.1	1563.8	4059.0	3965.3	6830.8	6745.9		
1911.3	1818.4	4345.7	4252.7	7166.9	7083.0		
2169.1	2075.5	4637.6	4545.4	7509.1	7426.2		
C							
E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2
-	93.9	2089.7	2158.2	4520.9	4556.8	7370.9	7310.4
-	275.2	2344.9	2412.0	4815.0	4843.1	7715.3	7639.3
467.4	482.7	2602.9	2668.3	5114.5	5134.1	8063.9	7970.9
646.4	704.9	2864.0	2927.3	5419.6	5430.0	8415.5	8304.1
863.3	935.3	3128.8	3189.4	5730.4	5731.0	8767.8	8636.9
1098.2	1171.6	3397.6	3454.9	6047.0	6037.1	9115.4	8966.2
1340.6	1412.8	3670.9	3724.2	6369.4	6348.3		9283.4
1587.2	1658.2	3949.1	3997.5	6697.6	6664.4		
1837.1	1906.8	4232.4	4275.0	7031.6	6985.3		
D							
E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2
-	52.9	1248.1	1284.2	3049.8	3127.1	5296.8	5366.7
-	158.1	1404.9	1449.7	3254.1	3332.8	5533.2	5578.0
294.6	271.2	1568.0	1620.6	3465.0	3542.5	5769.7	5767.0
357.1	395.0	1737.1	1796.6	3682.4	3757.5	6005.2	5942.0
452.3	-	1911.9	1977.2	3905.3	3979.2	-	6116.8
563.7	528.2	2092.0	2161.1	4132.3	4207.4	6237.9	6292.1
686.2	669.0	2276.6	2347.4	4362.1	4440.2	6456.2	6477.1
816.7	815.9	2465.1	2536.1	4593.8	4675.1		6634.2
954.0	967.6	2656.6	2728.3	4827.0	4909.6		
1097.8	1123.6	2851.2	2925.3	5061.3	5141.3		

Состояния, отвечающие отдельному полупотенциалу, практически

вплоть до вершины барьера хорошо аппроксимируют функции вида

$$E = X_0(v + 1/2) + X_1(v + 1/2)^2 + X_2(v + 1/2)^3 + X_3(v + 1/2)^4. \quad (2.11)$$

Абсолютные значения коэффициентов X_i (Таблица 2.5, 2.6) дают основания рассматривать их как гармоническую частоту (X_0) и ангармонические поправки (X_i , $i = 1, 2, 3$). При этом величины X_0 близки к частотам сжатия/расширения кислородного каркаса молекулярных кластеров, полученным в результате нормально-координатного анализа, выполненного в точках минимума поверхностей потенциальной энергии. Эти частоты в кольцевых кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n$ при $n=4, 5$ и 6 равны ~ 199 , ~ 169 и ~ 148 см^{-1} . В октамере частота происходящих в противофазе сжатий/расширений двух четырехчленных колец, в которых и возможны движения мостиковых протонов большой амплитуды, равна 164 см^{-1} ; а синхронное сжатие всего кислородного каркаса (молекулярного куба) характеризуется частотой 181 см^{-1} . В додекамере А гармоническая частота сжатия/расширения центрального четырехчленного кольца равна 198 см^{-1} .

Таблица 2.5. Гармонические частоты сжатия/расширения кислородного каркаса структуры (ω_{br} , см^{-1}) и параметры аппроксимации (X_i , см^{-1}) уровней энергии, отвечающих движениям мостиковых протонов ограниченной амплитуды в молекулярных кольцах кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n = 4, 5, 6, 8$ и 12 А

n	4	5	6	8	12 А
ω_{br}	199	169	148	{164; 181} ¹	198
X_0	335.0	317.7	276.0	231.5	291.5
X_1	3.65	2.40	-0.87	9.3	8.81
X_2	0.2016	0.0407	0.1231	-0.2451	-0.1606
X_3	-0.00509	0.00003	-0.00132	0.00478	0.00420

¹В октамере частота происходящих в противофазе сжатий/расширений двух четырехчленных колец, в которых и возможны движения мостиковых протонов большой амплитуды, равна 164 см^{-1} ; а синхронное сжатие всего кислородного каркаса (молекулярного куба) характеризуется частотой 181 см^{-1} .

Таблица 2.6. Гармонические частоты сжатия/расширения кислородного каркаса структуры (ω_{br} , см^{-1}), происходящие в фазе или противофазе, и параметры аппроксимации (X_i и ΔE_{min} , см^{-1}) уровней энергии, отвечающих согласованному движению мостиковых протонов ограниченной амплитуды в окрестности определенных конфигураций додекамера В, С и D

Структура	В		С		D	
	левая	правая	левая	правая	левая	правая
ω_{br}	{137; 139}		{137; 139}		{143}	
X_0	233.0	233.6	192.5	196.4	79.1	115.3
X_1	1.04	0.79	5.03	3.55	4.71	1.11
X_2	0.0310	0.0481	-0.1217	-0.0589	-0.0383	0.1129
X_3	-0.00014	-0.00045	0.00191	0.00077	-0.00024	-0.00256
E_{min}	90.3	0	390.8	0	253.1	0

Величина X_0 в случае додекамера, имеющего структуру В, составляет 233 см^{-1} , что в 1.6-1.7 раз превышает среднюю гармоническую частоту, соответствующую сжатию/расширению кислородного каркаса структуры (частота происходящих в противофазе сжатий/расширений двух шестичленных колец равна 137 см^{-1} , а синхронное сжатие всего кислородного каркаса имеет частоту 139 см^{-1}). Для структуры додекамера С это отношение составляет 1.4 при $X_0 = 196 \text{ см}^{-1}$ (частота синхронного сжатия обоих молекулярных колец составляет 137 см^{-1} , частота сжатий/расширений двух колец в противофазе имеет частоту 139 см^{-1}). Разные соотношения между X_0 и гармонической частотой сжатия/расширения кислородного каркаса структуры для изомеров В и С обусловлены разным характером внешних стенок потенциала: в случае структуры С они более пологие (Рисунок 2.10), что в свою очередь является следствием большей гибкости структуры С в сравнении с В, обусловленной меньшим числом водородных связей и большей свободой в компенсирующем смещении протонов, не вовлеченных в водородные связи, при уменьшении расстояний O—H в кольце.

В случае структуры D (в силу существенной асимметрии потенциала) величины X_0 различаются для левого и правого полупотенциалов (79 и 115 см^{-1} соответственно), составляя 0.5 и 0.8 гармонической частоты сжатия/расширения структуры (143 см^{-1}). Вероятно, столь низкое относитель-

ное значение X_0 определено тем, что в изучаемом нами процессе первоначальное сжатие шестичленного кислородного кольца сопровождается поворотом той молекулы воды, которая расположена над плоскостью полукресла. Гармоническая частота такого колебания близка к 37 см^{-1} .

При изменении положения потенциальных стенок изменяется число уровней в потенциальных ямах и их энергии. В качестве примера в таблице 2.7 представлены уровни энергии модельной системы, отвечающие перемещению мостиковых протонов в индивидуальном кольцевом тетрамере воды при гибком и нерасширяющемся кислородном каркасе структуры. При почти в полтора раза более высокой гармонической составляющей частоты во втором случае она всё же по порядку величины остаётся близкой именно к частоте сжатия/расширения кислородного каркаса, очевидно, существенно ограниченным в данном случае. О том, насколько значимы такие изменения при динамической эволюции систем, будет сказано в следующем разделе.

Таким образом, в небольших молекулярных кольцах воды реальное комбинированное колебание, включающее в себя сжатие кислородного каркаса при растяжении связей О–Н, имеет немного более высокую частоту, чем величина, получаемая при нормально-координатном анализе для сжатия/расширения кольца. В кластерах большего размера, представляющих собой структуры типа клеток, комбинированное колебание может иметь частоту даже меньшую, чем частота общего сжатия/расширения структуры.

Итак, движения мостиковых протонов большой амплитуды в молекулярных кольцах (индивидуальных, либо входящих в состав объёмных клеток) не могут рассматриваться не только как гармонические, но и как независимые. Они сильно связаны с колебаниями кислородного каркаса структуры, а именно со сжатием/расширением тех колец, в которых и осциллируют мостиковые протоны, а иногда и с качаниями "свободных" ОН-групп, в зависимости от типа структуры. При этом базовые частоты движений, при значительном возбуждении приводящие к существенным смещениям мостиковых протонов, в 20–40 раз меньше частот гармонических колебаний мостиковых протонов и попадают в диапазон от 75 до 350 см^{-1} .

Таблица 2.7. Средние значения энергии E (см^{-1}) пар состояний (в скобках указаны расщепления между ними, превышающие 0.1 см^{-1}), отвечающие движению мостиковых протонов большой амплитуды в молекулярном кольце $(\text{H}_2\text{O})_4$ в случае свободных и жёстких потенциальных стенок

Свободные	Жёсткие
185.5	268.6
524.2	672.0
866.5	1109.9
1221.3	1565.4
1590.6	2033.8
1974.9	2514.8
2373.8	3008.1
2786.5	3514.0
3212.0	4034.5
3649.2	4574.0
4097.3	5137.0
4556.3	5725.9(0.2)
5026.8	6339.5(1.0)
5510.7(0.1)	6973.6(4.5)
6009.4(0.5)	7619.1(17.8)
6523.0(1.7)	8262.5(56.5)
7050.0(5.4)	
7586.2(15.9)	
8125.5(40.5)	

Волновые функции состояний, для которых ещё не наблюдается заметного взаимодействия, локализованы в пределах одной из потенциальных ям и практически совпадают с волновыми функциями для отдельных полупотенциалов. В случае верхних уровней энергии волновые функции с хорошей точностью могут быть аппроксимированы линейными комбинациями пар функций, отвечающих частным задачам с правым и левым полупотенциалами примерно с равными весами.

Теперь, располагая данными об энергиях состояний в полном потенциале и отдельных полупотенциалах, а также соответствующими интегралами перекрывания функций и рассчитанными на них матричными элементами полупотенциалов, можно проследить за динамикой системы.

2.3.4 Оценка вероятностей и времён туннелирования

Используя формулу (2.7), можно оценить максимальную вероятность изменения области локализации волновой функции P_{max} , а также характерное "время жизни" промежуточных конфигураций $\frac{2\pi}{(E_1 - E_2)}$ [191]. Результаты расчетов приведены в таблице 2.8, 2.9. Стоит отметить, что в полностью симметричном потенциале $A_0^2 = B_0^2$ и

$$W_l(t) = 1 - \sin^2 \frac{E_1 - E_2}{2} t.$$

В этом случае максимальная вероятность изменения области локализации волновой функции равна единице. Это значит, что система оказывается локализованной поочередно в окрестности то одного, то другого минимума (Рисунок 2.12). Формально, существование промежуточных структур при этом определено исключительно интервалами времени, которые будут уменьшаться при увеличении энергии уровня, достигая пикосекунд и долей пикосекунд для верхних состояний. Показательными являются значения, меньшие времён вращательной релаксации воды, составляющие по разным данным порядка нескольких пикосекунд. Это соответствует энергиям около 7000 см^{-1} в случае октамера.

Структура, отвечающая промежуточной конфигурации с ур.(2.4), схожа с переходной структурой, где мостиковые протоны молекул воды dda смещены меньше, а молекул daa - больше, что приводит к выделению пар заряженных фрагментов.

Таблица 2.8. Период изменения области локализации волновой функции (t , пс) для верхних уровней энергии (см^{-1}) в симметричных потенциалах структур $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 4, 5, 6, 8, 12\text{-A}$

4		5		6		8		12-A	
E	t	E	t	E	t	E	t	E	t
4097	$3.0 \cdot 10^4$	5243	$1.4 \cdot 10^4$	7196	$7.6 \cdot 10^2$	3972	$3.8 \cdot 10^4$	3898	$5.1 \cdot 10^4$
4556	$3.9 \cdot 10^3$	5655	$2.3 \cdot 10^3$	7568	$2.4 \cdot 10^2$	4363	$6.1 \cdot 10^3$	4346	$6.6 \cdot 10^3$
5026	$7.0 \cdot 10^2$	6077	$5.0 \cdot 10^2$	7949	85	4768	$1.3 \cdot 10^3$	4806	$1.2 \cdot 10^3$
5510	$1.5 \cdot 10^2$	6510	$1.2 \cdot 10^2$	8337	32	5184	$3.0 \cdot 10^2$	5282	$2.4 \cdot 10^2$
6009	36	6955	35	8734	13	5611	73	5774	58
6523	10	7413	11	9137	5.2	6047	19	6282	16
7050	3.1	7882	3.8	9546	2.3	6489	5.2	6805	4.7
7586	1.0	8358	1.4	9959	1.0	6933	1.6	7339	1.5
8125	0.41	8838	0.56	10373	0.52	7371	0.53	7879	0.56

Таблица 2.9. Уровни энергии E_1, E_2 (см^{-1}), величина $|E_1 - E_l|$ (см^{-1}), период T (пс) и максимальная вероятность изменения области локализации волновой функции P_m додекамера со структурой B, C или D

B							
E_1	7509.1	7857.4	8211.3	8570.2	8932.8	9298.4	9669.2
E_2	7426.3	7775.6	8130.6	8490.6	8853.9	9217.0	9572.9
$ E_1 - E_l $	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	0.21	2.69	18.2
T	0.40	0.41	0.41	0.42	0.42	0.41	0.35
P_m	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$9.1 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$	0.04	0.21	0.70
C							
E_1	7031.6	7370.9	7715.3	8063.9	8415.4	8767.4	9115.7
E_2	6985.3	7310.4	7639.3	7970.9	8304.0	8636.6	8965.3
$ E_1 - E_l $	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$9.5 \cdot 10^{-2}$	0.30	0.30
T	0.72	0.55	0.44	0.36	0.30	0.26	0.22
P_m	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$9.2 \cdot 10^{-6}$	$6.7 \cdot 10^{-5}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	0.03	0.16
D							
E_1	5296.8	5533.2	5769.7	6005.2	6237.9	6456.2	
E_2	5366.7	5578.0	5767.0	5942.0	6292.1	6477.1	
$ E_1 - E_l $	$7.9 \cdot 10^{-5}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	0.29	8.46	
T	0.48	0.74	12.3	0.53	0.62	1.59	
P_m	$2.6 \cdot 10^{-8}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	0.01	0.94	

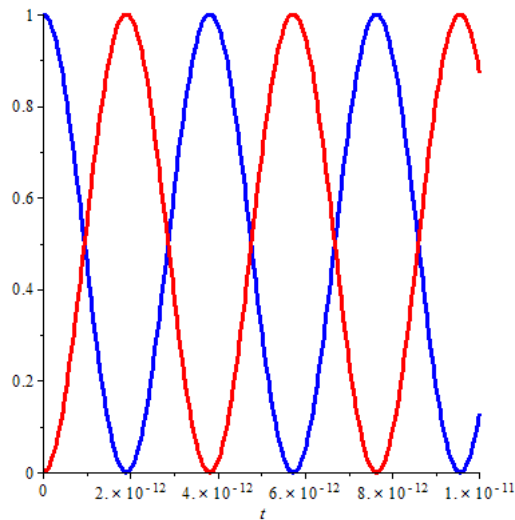


Рисунок 2.12. Эволюция вероятности локализации волновой функции для верхних состояний симметричного потенциала (синий - в левой, красный - в правой потенциальной яме)

Для асимметричного потенциала ситуация отличается. Характерные времена образования промежуточных структур практически не изменяются для всего спектра состояний из-за того, что в разницу $(E_1 - E_2)$ в большей степени вносит вклад изначальное отличие по энергии уровней E_l и E_r , а не величина их сдвига при взаимодействии. Времена для всего спектра составляют от долей пикосекунд до десятка пикосекунд, что попадает в диапазон интересующих нас значений. Таким образом, характерные времена процесса в случае асимметричного потенциала имеют второстепенную роль. Показательной величиной же является максимальная вероятность изменения области локализации волновой функции, изменяющаяся в зависимости от энергии состояния. Например, для додекамера В она составляет значимую величину (0.21 и 0.7) лишь для двух пар верхних уровней с энергиями 9217, 9298 см^{-1} и 9573, 9669 см^{-1} соответственно (Таблица 2.9). В случае додекамера С это 0.16 для самой верхней пары уровней с энергией 8965 и 9115 см^{-1} . Всего одна пара уровней с энергиями 6456 и 6477 см^{-1} имеется и для додекамера D, P_{max} в этом случае составляет 0.94.

Полученные результаты говорят о том, что для всех исследуемых систем нас в первую очередь будут интересовать лишь возбуждённые состояния, энергии которых близки к вершине потенциального барьера. При этом

энергия активации перемещения протонов по кольцу сильно различается для разных кластеров и составляет от 6400 до 9500 см^{-1} , т.е. формально соответствует двух- либо трехкратному возбуждению О—Н колебаний мостиковых протонов с частотой около 3000-3200 см^{-1} . Так, при структуре додекамера D энергия активации процесса составляет около 18 ккал/моль и формально отвечает двукратно возбужденному колебанию с частотой 3200 см^{-1} . Более того, на основании полученных результатов можно предположить, что она отвечает приблизительно 25-кратному возбуждению колебаний, заметный вклад в которые вносит термически активируемая деформация кислородного каркаса структуры. Заметим, что такая деформация может охватывать большие фрагменты реальных агрегатов молекул, поскольку сжатие одного структурного кольца сопровождается расширением соседних и наоборот. Соответственно, и локальная концентрация возбуждения может быть достаточно высока, если объемные кластеры представляют собой сопряженные по ребрам кольца разного размера.

Интересно отметить, что для состояний выше потенциального барьера классические оценки ($t \sim \int_{y_1}^{y_2} \frac{y}{\sqrt{2(E-U(y))}} dy$, где y_1, y_2 - пределы, в которых считаем, что структура включает заряженные фрагменты) времён существования системы в области над барьером, т.е. промежуточных структур, составляют десятки фемтосекунд, что на один-два порядка меньше, чем соответствующие времена при туннельном перемещении протонов. Ожидаемо, что подобные оценки сравнимы по величине с характерными временами осцилляций мостиковых протонов. Таким образом, при туннельном механизме образуются относительно долгоживущие (порядка пикосекунд) динамические структуры, включающие заряженные фрагменты.

Пары мало различающихся частных решений имеются, как правило, при несимметричной форме потенциала с сильно различным профилем левого и правого полупотенциалов, и чем менее сходны их профили при различии в глубине, тем больше пар близких или квазивырожденных решений частных задач. При этом вероятность изменения области локализации зависит от разницы энергий $|E_1 - E_2|$, произведения недиагональных матричных элементов полупотенциалов и от интеграла перекрытия S (ур. (2.5), (2.7)). Последние возрастают по мере приближения к вершине потенциаль-

ного барьера, но вдали от вершины большой вклад дают члены, содержащие разницу энергий, которая колеблется от нескольких до десятков см^{-1} . Поэтому, например, в случае структур додекамера С и D период колебаний вероятности изменения области локализации (за исключением случаев квазивырождения уровней) составляет от десятых долей пикосекунды до нескольких пикосекунд. При квазивырождении же он тем меньше, чем выше энергия уровней. Роль недиагональных матричных элементов полупотенциалов и интеграла перекрывания функций Φ_l и Φ_r возрастает с уменьшением ширины барьера на соответствующей высоте, а потому оказывается более значительной при меньшем числе заряженных фрагментов в переходном состоянии, что приводит к более высокой вероятности возникновения таких конфигураций.

Таким образом, в случае относительно симметричных потенциалов, таких как, например, у додекамера В, число заряженных фрагментов в переходном состоянии большое, и потенциальный барьер процесса высок, что обуславливает заметную вероятность изменения области локализации системы и, соответственно, возникновения промежуточных структур, лишь при энергиях возбуждения не менее 1 эВ. Такой результат кажется вполне ожидаемым в силу того, что вероятность внутренней ионизации кластера молекул воды с образованием нескольких пар заряженных фрагментов $\text{H}_3\text{O}^{\delta+}$ и $\text{OH}^{\delta-}$ действительно должна быть чрезвычайно малой. При несимметричном же потенциале, как в случае структуры D, переходная конфигурация включает всего одну пару заряженных фрагментов, и потенциальный барьер процесса значительно ниже, что предопределяет достаточно высокую вероятность кратковременного периодического возникновения ионных фрагментов уже при энергии возбуждения около 0.8 эВ.

В случае нерасширяющегося молекулярного кольца, несмотря на различие в энергии уровней, характерные времена процесса перемещения мостиковых протонов имеют тот же порядок, что и в случае гибкого кислородного каркаса (Таблица 2.10). Таким образом, общие особенности процесса переноса мостиковых протонов в кольце в существенно большей степени зависят от взаимного расположения молекул воды, связанных между собой прочными водородными связями, и почти не зависят от наличия внешних

более слабо связанных молекул.

Таблица 2.10. Период изменения области локализации волновой функции (t , пс) для верхних уровней энергии (см^{-1}) для структуры $(\text{H}_2\text{O})_4$ при нерасширяемом кислородного каркасе

E	t
6341	16
6978	3.7
7637	0.9
8319	0.3

Для оценки термодинамических характеристик исследуемых систем были проведены расчёты энергии Гиббса, энтропии и энтальпии для оптимизированных и переходных структур всех исследуемых кластеров. При этом основное внимание было уделено слагаемым, относящимся к колебательным суммам по состояниям, т.к. электронные и поступательные суммы совпадают для структур минимума и седловой точки и в случае внедрённого в определённую среду кластера не имеют смысла. В предположении, что рассматриваемые модельные кластеры воды являются составной частью жидкой фазы, разницей во вращательных суммах по состояниям для структур минимумов и переходных состояний также можно пренебречь. В таблице 2.11 приведены соответствующие оценки термодинамических величин.

Таблица 2.11. Разница энтальпий (ΔH_{298} , ккал/моль), энтропий (ΔS_{298} , ккал/моль·К) и энергий Гиббса (ΔG_{298} , ккал/моль), а также разницы полных электронных энергий (ΔE , ккал/моль) и стандартных энтальпий (ΔH_{298}^0 , ккал/моль), энергий Гиббса (ΔG_{298}^0 , ккал/моль) между переходной и устойчивой структурами для модельных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 4-12$

n	4	5	6	8	12 A	12 B	12 C	12 D
ΔH_{298}	-8.33	-10.50	-12.94	-7.02	-9.69	-10.54	-9.55	-7.08
ΔS_{298}	-13.55	-17.48	-14.42	-11.99	-6.71	-15.33	-19.93	-17.66
ΔG_{298}	-4.30	-5.29	-8.63	-3.449	-7.69	-5.97	-3.60	-1.82
ΔE	24.40	26.70	30.80	21.90	24.10	27.86	26.94	19.07
ΔH_{298}^0	16.07	16.20	17.86	14.88	14.41	17.58	17.39	11.99
ΔG_{298}^0	20.10	21.42	22.16	18.45	16.41	22.15	23.34	17.25

Во всех рассмотренных случаях коллективные эффекты приводят к понижению высоты потенциального барьера (разница стандартных энергий Гиббса ниже, чем соответствующая разница в энергиях переходной и оптимальных структур кластера). При этом вклады энтальпийной и энтропийной составляющих входят с разными знаками: энтальпийная составляющая способствует процессу, энтропийная, напротив, - противодействует. При повышении температуры, т.е. при возрастании вклада энтропийного фактора, реализация процесса усложняется.

Таким образом, дополняя приведённые выше классические динамические оценки времён взаимного превращения изомеров кластеров воды, при котором возникают промежуточные внутренне ионизованные структуры, термодинамическими оценками активации соответствующего процесса, можно констатировать, что при температуре вблизи нуля процесс будет одновременно и более вероятным с энергетической точки зрения, и относительно замедленным в кинетическом плане.

2.4 Воздействие лазерного излучения

2.4.1 Двухуровневый случай

Рассмотрим модельную систему, ограничиваясь двумя её состояниями, имеющими энергии E_1 и E_2 [185]. Обозначим $\omega_{21} = E_2 - E_1$ частоту перехода между этими двумя уровнями. Система находится в поле с электрической компонентой

$$\bar{E}(t) = \bar{\varepsilon} \cdot \cos \omega t = \frac{1}{2} \cdot \bar{\varepsilon} \cdot (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad (2.12)$$

предположительно постоянной в пределах интересующей системы. В первом порядке энергия его взаимодействия с системой есть

$$V = -(\bar{d}, \bar{E}), \quad (2.13)$$

где \bar{d} - дипольный момент (будем для простоты считать \bar{d} и $\bar{\varepsilon}$ параллельными). Определим отстройку частоты перехода ω_{21} от частоты излучения

ω :

$$\Delta = \omega_{21} - \omega \quad (2.14)$$

Будем считать, что $\Delta \ll \omega_{21}, \omega$ - условие резонансности взаимодействия. Оно выполнено при не слишком большой энергии взаимодействия частицы с полем, когда

$$|V| = |d\varepsilon| \ll \omega_{21} \quad (2.15)$$

Для переходов с $d \approx 1$ Д это условие начинает нарушаться в инфракрасном диапазоне при интенсивности $10^{11} - 10^{13}$ Вт/см², а в видимом и ультрафиолетовом - при $10^{13} - 10^{15}$ Вт/см². Напряженность поля при этом не должна превышать напряженность атомного поля $E_0 \approx e/a_0^2 = 5 \cdot 10^9$ В/см ($e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл - заряд электрона, $a_0 = 0.53$ Å - радиус первой боровской орбиты атома водорода). Этому значению напряженности соответствует интенсивность линейно поляризованного излучения, примерно равная $I \approx 3,5 \cdot 10^{16}$ Вт/см². Условие (2.15), как правило, является более сильным. При выполнении условий резонанса уравнение Шредингера, описывающее рассматриваемое взаимодействие, решается в резонансном приближении, суть которого изложена ниже.

Пусть \hat{H}_0 - гамильтониан, отвечающий независимым частице и полю, а \hat{V} - оператор взаимодействия между ними. Тогда временное уравнение Шредингера записывается в виде

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V}) \Psi \quad (2.16)$$

Аппроксимируем волновую функцию Ψ частицы в поле линейной комбинацией волновых функций индивидуальной частицы с зависящими от времени коэффициентами:

$$\Psi = a_1(t) \Phi_1 + a_2(t) \Phi_2, \quad (2.17)$$

где

$$\Phi_1 = \varphi_1(\vec{r}) e^{-iE_1 t}, \quad \Phi_2 = \varphi_2(\vec{r}) e^{-iE_2 t} \quad (2.18)$$

и функции $\varphi_1(\vec{r})$ и $\varphi_2(\vec{r})$ - решения стационарного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}_0 \varphi_1 = E_1 \varphi_1, \quad \hat{H}_0 \varphi_2 = E_2 \varphi_2. \quad (2.19)$$

Подставляя разложение (2.17) в ур.(2.16) получаем:

$$i \frac{\partial}{\partial t} [a_1(t)e^{-iE_1t}\varphi_1 + a_2(t)e^{-iE_2t}\varphi_2] = (\hat{H}_0 + \hat{V})[a_1(t)e^{-iE_1t}\varphi_1 + a_2(t)e^{-iE_2t}\varphi_2]. \quad (2.20)$$

В левой части уравнения имеем

$$i\dot{a}_1(t)e^{-iE_1t}\varphi_1 + ia_1(t)(-iE_1)e^{-iE_1t}\varphi_1 + i\dot{a}_2(t)e^{-iE_2t}\varphi_2 + ia_2(t)(-iE_2)e^{-iE_2t}\varphi_2, \quad (2.21)$$

а в правой части:

$$E_1a_1(t)e^{-iE_1t}\varphi_1 + E_2a_2(t)e^{-iE_2t}\varphi_2 + a_1(t)\hat{V}e^{-iE_1t}\varphi_1 + a_2(t)\hat{V}e^{-iE_2t}\varphi_2. \quad (2.22)$$

Второе и четвертое слагаемые в (2.21) сокращаются с первым и вторым слагаемыми в (2.22), и в результате приходим к

$$i\dot{a}_1(t)e^{-iE_1t}\varphi_1 + i\dot{a}_2(t)e^{-iE_2t}\varphi_2 = a_1(t)\hat{V}e^{-iE_1t}\varphi_1 + a_2(t)\hat{V}e^{-iE_2t}\varphi_2. \quad (2.23)$$

Домножим (2.23) на φ_1^* , либо на φ_2^* , и проинтегрируем по всем пространственным координатам, учтя ортонормированность функций φ_1 и φ_2 и используя определённую выше отстройку частоты перехода (2.14).

При домножении слева на φ_1^* и интегрировании получаем:

$$\begin{aligned} i\dot{a}_1(t) &= a_1(t) \int \varphi_1^* \hat{V} \varphi_1 d\vec{r} + a_2(t) e^{-i\omega_{21}t} \int \varphi_1^* \hat{V} \varphi_2 d\vec{r} = \\ &= a_1(t) \langle \varphi_1 | \hat{V} | \varphi_1 \rangle + a_2(t) \langle \varphi_1 | \hat{V} | \varphi_2 \rangle e^{-i\omega_{21}t} \end{aligned} \quad (2.24)$$

В первом слагаемом в правой части подынтегральная функция нечетная в силу четности произведения $\varphi_1^* \varphi_1$ и нечетности дипольного момента, которая при интегрировании даст ноль, так что

$$i\dot{a}_1(t) = a_2(t) e^{-i\omega_{21}t} \langle \varphi_1 | \hat{V} | \varphi_2 \rangle \quad (2.25)$$

Представим $\langle \varphi_1 | \hat{V} | \varphi_2 \rangle = -\frac{1}{2}(\bar{\varepsilon}, \bar{d}_{12})(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$ и получим

$$i\dot{a}_1(t) = -\frac{1}{2}a_2(t)(e^{i(\omega-\omega_{21})t} + e^{-i(\omega+\omega_{21})t})(\bar{\varepsilon}, \bar{d}_{12}), \quad (2.26)$$

где $d_{12} = \langle \varphi_1 | \hat{d} | \varphi_2 \rangle$. В силу малости отстройки Δ и при относительно большой разности энергий $(E_2 - E_1)$ быстро осциллирующим слагаемым $e^{-i(\omega+\omega_{21})t}$ можно пренебречь. Тогда

$$i\dot{a}_1(t) = -\frac{1}{2}a_2(t)e^{-i(\omega_{21}-\omega)t}\varepsilon d_{12} \quad (2.27)$$

Аналогично, после домножения (2.23) слева на φ_2^* и интегрирования, получаем

$$i\dot{a}_2(t) = -\frac{1}{2}a_1(t)e^{i(\omega_{21}-\omega)t}\varepsilon d_{12} \quad (2.28)$$

Коэффициенты a_i можно представить в симметричном экспоненциальном виде, поскольку, очевидно, при дифференцировании экспонента получается только из экспоненты:

$$a_1 = \psi_1 e^{-i(\omega_{21}-\omega)t/2}, \quad a_2 = \psi_2 e^{i(\omega_{21}-\omega)t/2} \quad (2.29)$$

Тогда ур.(2.27) принимает вид

$$i\frac{\partial\psi_1}{\partial t}e^{-i(\omega_{21}-\omega)t/2} + i\left(-i\frac{\omega_{21}-\omega}{2}\right)\psi_1 e^{-i(\omega_{21}-\omega)t/2} = -\frac{1}{2}\psi_2 e^{i(\omega_{21}-\omega)t/2}\varepsilon d_{12}e^{-i(\omega_{21}-\omega)t} \quad (2.30)$$

После сокращения экспоненциальных множителей приходим к

$$i\frac{\partial\psi_1}{\partial t} = -\frac{1}{2}(\omega_{21}-\omega)\psi_1 - \frac{1}{2}d_{12}\varepsilon\psi_2 \quad (2.31)$$

Аналогично, из ур.(2.28) получаем

$$i\frac{\partial\psi_2}{\partial t} = -\frac{1}{2}(\omega_{21}-\omega)\psi_2 - \frac{1}{2}d_{21}\varepsilon\psi_1 \quad (2.32)$$

Эволюция во времени функций ψ_1 и ψ_2 определяет динамику искомой функции Ψ рассматриваемой двухуровневой системы под действием поля $\bar{E}(t)$. После выполненных преобразований функцию Ψ можно представить следующим образом

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2, \quad (2.33)$$

где

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= a_1(t)\Phi_1 = \psi_1\phi_1 e^{-i(\omega_{21}-\omega)t/2} e^{-iE_1 t} \\ \Psi_2 &= a_2(t)\Phi_2 = \psi_2\phi_2 e^{i(\omega_{21}-\omega)t/2} e^{-iE_2 t}.\end{aligned}\tag{2.34}$$

Рассмотрим попарные произведения $\Psi_1\Psi_1^*$, $\Psi_1\Psi_2^*$, $\Psi_2\Psi_1^*$, $\Psi_2\Psi_2^*$

$$\begin{aligned}\Psi_1\Psi_1^* &= \psi_1\psi_1^*\phi_1\phi_1^*, \\ \Psi_1\Psi_2^* &= \psi_1\psi_2^*\phi_1\phi_2^*e^{i\omega t}, \\ \Psi_2\Psi_1^* &= \psi_2\psi_1^*\phi_2\phi_1^*e^{-i\omega t}, \\ \Psi_2\Psi_2^* &= \psi_2\psi_2^*\phi_2\phi_2^*.\end{aligned}\tag{2.35}$$

Интегрируя первое и последнее уравнения по всему пространству, найдем вероятности обнаружить частицу в состояниях 1 и 2, соответственно. Обозначим эти вероятности ρ_{11} и ρ_{22} . В силу ортонормированности функций стационарных состояний ϕ_1 и ϕ_2 получаем

$$\begin{aligned}\rho_{11} &= \psi_1\psi_1^*\langle\phi_1|\phi_1\rangle = \psi_1\psi_1^*, \\ \rho_{22} &= \psi_2\psi_2^*\langle\phi_2|\phi_2\rangle = \psi_2\psi_2^*.\end{aligned}\tag{2.36}$$

Функции ρ_{11} и ρ_{22} , таким образом, определяют динамику заселенностей уровней 1 и 2 в поле излучения. Оценим средний дипольный момент частицы в состоянии Ψ :

$$\langle d \rangle = \langle \Psi | \hat{d} | \Psi \rangle.\tag{2.37}$$

Подставляя соотношения (2.35), имеем

$$\begin{aligned}\langle d \rangle &= \psi_1\psi_1^*\langle\phi_1|\hat{d}|\phi_1\rangle + \psi_1\psi_2^*\langle\phi_2|\hat{d}|\phi_1\rangle + \\ &+ \psi_2\psi_1^*\langle\phi_1|\hat{d}|\phi_2\rangle + \psi_2\psi_2^*\langle\phi_2|\hat{d}|\phi_2\rangle.\end{aligned}\tag{2.38}$$

Поскольку оператор дипольного момента - нечетная функция, первый и последний интегралы обращаются в ноль. Второй и третий интегралы суть матричные элементы оператора дипольного момента $d_{21} = d_{12}$. В результате

$$\langle d \rangle = d_{21}(\psi_1\psi_2^*e^{i\omega t} + \psi_2\psi_1^*e^{-i\omega t}).\tag{2.39}$$

Рассмотрим поле с постоянной амплитудой $\bar{\epsilon}_0$, включаемое в момент

$t = 0$. Пусть в этот момент времени $a_1 = 1$, $a_2 = 0$, т.е. $\Psi(t = 0) = \Phi_1$. Это эквивалентно условию $\psi_1(t = 0) = 1$ и $\psi_2(t = 0) = 0$. В произвольный момент времени функции $\psi_1(t)$ и $\psi_2(t)$ можно представить в виде $\psi_1 = c_1 \cos(\Omega t) + c_2 \sin(\Omega t)$ и $\psi_2 = c_3 \cos(\Omega t) + c_4 \sin(\Omega t)$, что при учёте начальных условий даёт:

$$\psi_1 = \cos(\Omega t) + B \sin(\Omega t), \quad \psi_2 = C \sin(\Omega t), \quad (2.40)$$

Подставляем ур.(2.40) в (2.31):

$$-i\Omega \sin(\Omega t) + iB\Omega \cos(\Omega t) = -\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)[\cos(\Omega t) + B \sin(\Omega t)] - \frac{1}{2}d_{21}\varepsilon_0 C \sin(\Omega t) \quad (2.41)$$

Равенство должно выполняться при любых значениях Ωt , что возможно только в случае, если коэффициенты при \sin и \cos попарно равны:

$$\begin{cases} -i\Omega = -\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)B - \frac{1}{2}d_{21}\varepsilon_0 C, \\ iB\Omega = -\frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega) \end{cases} \quad (2.42)$$

Аналогично, после подстановки ур.(2.40) в (2.32):

$$iC\Omega \cos(\Omega t) = \frac{1}{2}(\omega_{21} - \omega)C \sin(\Omega t) - \frac{1}{2}d_{21}\varepsilon_0 \cos(\Omega t) - \frac{1}{2}d_{21}\varepsilon_0 B \sin(\Omega t) \quad (2.43)$$

Приходим к

$$iC\Omega = -\frac{1}{2}d_{21}\varepsilon_0, \quad (2.44)$$

так что

$$C = -\frac{d_{21}\varepsilon_0}{2i\Omega} \quad (2.45)$$

Подставляя этот результат в (2.42), имеем

$$\begin{aligned} -i\Omega &= \frac{1}{2} \frac{(\omega_{21} - \omega)^2}{2i\Omega} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0^2 d_{21}^2}{2i\Omega} \\ \Omega &= \frac{1}{2} \sqrt{(\omega - \omega_{21})^2 + (d_{21}\varepsilon_0)^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + \Omega_0^2}, \end{aligned} \quad (2.46)$$

где введена величина $\Omega_0 = d_{21}\varepsilon_0$, называемая частотой Раби [185]. Таким

образом,

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \cos \Omega t + i \frac{\Delta}{2\Omega} \sin \Omega t \\ \psi_2 &= i \frac{d_{21}\varepsilon_0}{2\Omega} \sin \Omega t.\end{aligned}\tag{2.47}$$

Определим вероятность нахождения частицы в состоянии 2:

$$\rho_{22} = \psi_2 \psi_2^* = \frac{d_{21}^2 \varepsilon_0^2}{4\Omega^2} \sin^2 \Omega t = \frac{d_{21}^2 \varepsilon_0^2}{8\Omega^2} (1 - \cos 2\Omega t) = \frac{1}{2} \frac{\Omega_0^2}{\Delta^2 + \Omega_0^2} (1 - \cos 2\Omega t).\tag{2.48}$$

Таким образом, ρ_{22} осциллирует между 0 и некоторым максимальным ρ_{max} , определяемым Δ и Ω_0 при лоренцевской форме амплитуды. При общей плотности частиц N плотность заселенности уровня 2 составляет

$$N_2 = N \cdot \rho_{22}\tag{2.49}$$

Рассмотрим предельные случаи [185].

1. При большой отстройке ($\Delta^2 \gg \Omega_0^2$, т.е. $\Omega \approx \frac{1}{2}\Delta$) или слабом поле излучения:

$$\rho_{22} = \frac{1}{2} \frac{\Omega_0^2}{\Delta^2} (1 - \cos \Delta t).\tag{2.50}$$

В силу того, что $\frac{\Omega_0^2}{\Delta^2} \ll 1$, вероятность нахождения частицы на верхнем уровне никогда не достигает единицы. Осцилляции при этом происходят с частотой отстройки.

2. При малой отстройке или сильном поле излучения ($\Delta^2 \ll \Omega_0^2$)

$$\rho_{22} = \frac{1}{2} (1 - \cos \Omega_0 t),\tag{2.51}$$

и квантовая система осциллирует между верхним и нижним состояниями с частотой Раби. При точном резонансе ($\Delta = 0$) частица достигает верхнего уровня, однако за очень большое время, определяемое длительностью осцилляций Раби, если только релаксационные процессы на таком временном промежутке можно считать несущественными. Увеличивая напряженность поля при постоянной отстройке, можно добиться ситуации, когда система начнет осциллировать между двумя уровнями.

2.4.2 Многофотонные процессы

Рассмотренные выше случаи - взаимодействие двухуровневой квантовой системы с излучением с частотой, близкой к частоте перехода. Однако, изучаемые нами системы являются многоуровневыми. При этом в них можно выделить серии состояний, частоты перехода между которыми относительно близки. В таких системах могут происходить многофотонные переходы. Для рассмотрения интенсивных резонансных взаимодействий используют квазиклассическое приближение в сочетании с методом квазиэнергии [185]. Запишем уравнение Шредингера системы, помещенной во внешнее гармоническое поле частоты ω :

$$i \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} = \hat{H} \Psi_n + \cos \omega t \hat{V} \Psi_n, \quad (2.52)$$

где \hat{H} - гамильтониан свободной системы, $\hat{V} = -(\bar{d}, \bar{\varepsilon}_0)$ - оператор взаимодействия с полем, $\{\Psi_n\}$ - полный набор базисных функций. Введём в правую часть единичный проектор $\sum_{n'} |\Psi_{n'}\rangle \langle \Psi_{n'}|$:

$$i \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} = \sum_{n'} H_{nn'} \Psi_{n'} + \cos \omega t \sum_{n'} V_{nn'} \Psi_{n'}. \quad (2.53)$$

Разложим искомую функцию Ψ_n по базису функций, представляющих собой произведения функций поля $e^{ik\omega t}$ и функций системы:

$$\Psi_n = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \Psi_{n,k}(t) e^{ik\omega t}. \quad (2.54)$$

Подставляя разложение (2.54) в ур.(2.53), получим

$$\begin{aligned} i \sum_k \frac{\partial \Psi_{n,k}(t)}{\partial t} e^{ik\omega t} - k\omega \sum_k \Psi_{n,k}(t) e^{ik\omega t} = \\ = \sum_{n'} \sum_k H_{nn'} \Psi_{n,k}(t) e^{ik\omega t} + \cos \omega t \sum_{n'} \sum_k V_{nn'} \Psi_{n,k}(t) e^{ik\omega t} \end{aligned} \quad (2.55)$$

Используя преобразование

$$\cos \omega t (\cos k\omega t + i \sin k\omega t) = \frac{1}{2} e^{i(k-1)\omega t} + \frac{1}{2} e^{i(k+1)\omega t}, \quad (2.56)$$

приходим к

$$\begin{aligned}
& i \sum_k \frac{\partial \Psi_{n,k}(t)}{\partial t} e^{ik\omega t} - k\omega \sum_k \Psi_{n,k}(t) e^{ik\omega t} = \sum_{n'} \sum_k H_{nn'} \Psi_{n,k}(t) e^{ik\omega t} + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{n'} \sum_k V_{nn'} \Psi_{n,k}(t) e^{i(k+1)\omega t} + \frac{1}{2} \sum_{n'} \sum_k V_{nn'} \Psi_{n,k}(t) e^{i(k-1)\omega t}
\end{aligned} \tag{2.57}$$

Выделяем члены с одинаковой гармоникой:

$$\begin{aligned}
& i \frac{\partial \Psi_{n,k}(t)}{\partial t} - k\omega \Psi_{n,k}(t) = \sum_{n'} H_{nn'} \Psi_{n,k}(t) + \\
& \frac{1}{2} \sum_{n'} V_{nn'} \Psi_{n,k-1}(t) + \frac{1}{2} \sum_{n'} V_{nn'} \Psi_{n,k+1}(t),
\end{aligned} \tag{2.58}$$

и от системы уравнений с переменными коэффициентами ($\cos \omega t$) переходим к системе уравнений более высокого ранга с постоянными коэффициентами. Однако, число начальных условий для $\Psi_{n,k}(t)$ больше числа условий для $\Psi_n(t=0)$. Поэтому в интересующей нас задаче начальные условия выберем на основании физической модели. Единственное инвариантное требование - выполнение равенства

$$\Psi_n(t=0) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \Psi_{n,k}(t=0). \tag{2.59}$$

При отсутствии внешнего возмущения ($V_{nn'} = 0$) функции Ψ_n являются собственными функциями оператора \hat{H} . Ур. (2.53) принимает вид:

$$i \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} = E_n \Psi_n, \tag{2.60}$$

а ур.(2.58):

$$i \frac{\partial \Psi_{n,k}(t)}{\partial t} = k\omega \Psi_{n,k} + \sum_{n'} \langle \Psi_n | H | \Psi_{n'} \rangle \Psi_{n',k} = (E_n + k\omega) \Psi_{n,k}, \tag{2.61}$$

так что $E_{nk} = E_n + k\omega$. Уровни E_{nk} называют уровнями квазиэнергии. Они отвечают суммарной энергии системы и квантов поля. Статистика фотонов при этом, однако, не учитывается и поле формально рассматривается

как классическое. Поэтому функции $\Psi_{n,k}$ отличаются от амплитуд вероятностей обнаружить систему в состоянии n при наличии k фотонов поля. Каждому квазиэнергетическому состоянию соответствует не одно состояние с фиксированным числом фотонов, а их суперпозиция.

2.4.3 Двухфотонный резонанс в трехуровневой системе

Один из вероятных вариантов процесса возбуждения в изученных кластерах воды - переход в состояние с энергией около 6500 см^{-1} через промежуточное состояние с энергией $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$, что близко к частоте используемого в эксперименте лазерного излучения [184]

Пусть $E_3 > E_2 > E_1$, причём $E_2 - E_1 \neq E_3 - E_2$, $\bar{E}(t) = \bar{\varepsilon}_0 \cos \omega t$. Рассмотрим набор функций Ψ_n , собственных для \hat{H} . Запишем соответствующую систему ур. (2.53)

$$\begin{aligned} i \frac{\partial \Psi_1(t)}{\partial t} &= E_1 \Psi_1 + d_{12} \varepsilon_0 \Psi_2 \cos \omega t \\ i \frac{\partial \Psi_2(t)}{\partial t} &= E_2 \Psi_2 + d_{21} \varepsilon_0 \Psi_1 \cos \omega t + \bar{d}_{23} \bar{E}_0 \Psi_3 \cos \omega t \\ i \frac{\partial \Psi_3(t)}{\partial t} &= E_3 \Psi_3 + d_{32} \varepsilon_0 \Psi_2 \cos \omega t \end{aligned} \quad (2.62)$$

с начальным условием $\Psi_1(0) = 1$. Рассмотрим случай когда частоты переходов $1 \rightarrow 2$ и $2 \rightarrow 3$ отличаются от частоты внешнего поля, но близки к ней:

$$\begin{aligned} (E_2 - E_1 - \omega) &\ll \omega \\ (E_3 - E_2 - \omega) &\ll \omega. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Выберем начальное условие для квазиэнергетических функций в виде $\Psi_{1,0}(t=0) = 1$, и включим в рассмотрение только $\Psi_{1,0}$, $\Psi_{2,-1}$ и $\Psi_{3,-2}$ - так называемое резонансное приближение. Тогда система ур. (2.58) примет

вид

$$\begin{aligned}
i \frac{\partial \Psi_{1,0}(t)}{\partial t} &= E_1 \Psi_{1,0} + \frac{d_{12}\varepsilon_0}{2} \Psi_{2,-1} \\
i \frac{\partial \Psi_{2,-1}(t)}{\partial t} &= (E_2 - \omega) \Psi_{2,-1} + \frac{d_{21}\varepsilon_0}{2} \Psi_{1,0} + \frac{d_{23}\varepsilon_0}{2} \Psi_{3,-2} \\
i \frac{\partial \Psi_{3,-2}(t)}{\partial t} &= (E_3 - 2\omega) \Psi_{3,-2} + \frac{d_{32}\varepsilon_0}{2} \Psi_{2,-1}
\end{aligned} \tag{2.64}$$

Для этой системы используем метод обобщенных функций и преобразование Фурье: перейдём к функциям, совпадающим с искомыми при $t > t_0$ и равным нулю при $t < t_0$ (что приводит в случае $\Psi_{n,k}(t=0) = 1$ к появлению добавки $i\delta(t)$). Определим прямое и обратное преобразования Фурье как $\Psi(\varepsilon) = \int \Psi(t)e^{-i\varepsilon t} dt$ и $\Psi(t) = \int \Psi(\varepsilon)e^{i\varepsilon t} d\varepsilon$ соответственно. Первое уравнение системы (2.64) примет вид

$$\begin{aligned}
\int (-i\Psi_{1,0}(\varepsilon) \cdot i\varepsilon e^{-i\varepsilon t} - E_1 \Psi_{1,0}(\varepsilon)e^{-i\varepsilon t} - \frac{d_{12}\varepsilon_0}{2} \Psi_{2,-1}(\varepsilon)e^{-i\varepsilon t}) d\varepsilon &= i \int e^{-i\varepsilon t} d\varepsilon \\
\varepsilon \Psi_{1,0}(\varepsilon) - E_1 \Psi_{1,0}(\varepsilon) - \frac{d_{12}\varepsilon_0}{2} \Psi_{2,-1}(\varepsilon) &= i
\end{aligned} \tag{2.65}$$

Аналогично, два других уравнения

$$\begin{aligned}
\varepsilon \Psi_{2,-1} - (E_2 - \omega) \Psi_{2,-1} - \frac{d_{21}\varepsilon_0}{2} \Psi_{1,0} - \frac{d_{23}\varepsilon_0}{2} \Psi_{3,-2} &= 0 \\
\varepsilon \Psi_{3,-2} - (E_3 - 2\omega) \Psi_{3,-2} - \frac{d_{32}\varepsilon_0}{2} \Psi_{2,-1} &= 0.
\end{aligned} \tag{2.66}$$

Решение этой системы уравнений для $\Psi_{3,-2}$ состояния, отвечающего поглощению двух квантов энергии поля, имеет вид

$$\Psi_{3,-2}(\varepsilon) = \begin{vmatrix} \varepsilon - E_1 & -\frac{d_{12}\varepsilon_0}{2} & i \\ -\frac{d_{21}\varepsilon_0}{2} & \varepsilon - E_2 + \omega & 0 \\ 0 & -\frac{d_{32}\varepsilon_0}{2} & 0 \\ \hline \varepsilon E_1 & -\frac{d_{12}\varepsilon_0}{2} & 0 \\ -\frac{d_{21}\varepsilon_0}{2} & \varepsilon - E_2 + \omega & -\frac{d_{23}\varepsilon_0}{2} \\ 0 & -\frac{d_{32}\varepsilon_0}{2} & \varepsilon - E_3 + 2\omega \end{vmatrix} \tag{2.67}$$

Полагая $E_1 = 0$, с учетом $\Omega_{ij} = d_{ij}\varepsilon_0$ и $\omega_{ij} = E_i - E_j$ получаем

$$\Psi_{3,-2}(\varepsilon) = \frac{i\Omega_{21}\Omega_{32}}{4\varepsilon(\varepsilon - \Delta_2)(\varepsilon - \Delta_3) - \varepsilon\Omega_{23}\Omega_{32} - \Omega_{12}\Omega_{21}(\varepsilon - \Delta_3)}, \quad (2.68)$$

где $\Delta_2 = \omega_{12} - \omega$, $\Delta_3 = \omega_{13} - 2\omega$, $\Delta_{32} = \Delta_3 - \Delta_2$.

Случай большой первой отстройки $\Omega_{ij} \ll \Delta_2$: В этом случае $\Omega_{23}\Omega_{32}$ и $\Omega_{12}\Omega_{21}(\varepsilon - \omega_{13} + 2\omega)$ малы, в знаменателе остается только первое слагаемое:

$$\Psi_{3,-2}(\varepsilon) = \frac{i\Omega_{21}\Omega_{32}}{4\varepsilon(\varepsilon - \Delta_2)(\varepsilon - \Delta_3)} \quad (2.69)$$

Обратное преобразование Фурье даёт:

$$\Psi_{3,-2}(t) = \int \frac{i\Omega_{21}\Omega_{32}}{4\varepsilon(\varepsilon - \Delta_2)(\varepsilon - \Delta_3)} e^{i\varepsilon t} d\varepsilon \quad (2.70)$$

Разложим подынтегральное выражение

$$\frac{ie^{i\varepsilon t}}{4\varepsilon(\varepsilon - \Delta_2)(\varepsilon - \Delta_3)} = \frac{A}{4\varepsilon} + \frac{B}{\varepsilon - \Delta_2} + \frac{C}{\varepsilon - \Delta_3} \quad (2.71)$$

и найдем коэффициенты

$$A = \frac{i}{\Delta_2\Delta_3}, B = -\frac{ie^{i\Delta_2 t}}{4\Delta_2\Delta_{32}}, C = \frac{ie^{i\Delta_3 t}}{4\Delta_3\Delta_{32}}$$

После интегрирования с учетом

$$\int \frac{1}{\varepsilon} d\varepsilon = \ln(|\varepsilon|) \Big|_0 = 1 \quad (2.72)$$

получаем

$$\Psi_{3,-2}(t) = \frac{i\Omega_{21}\Omega_{32}}{4\Delta_2\Delta_3} - \frac{i\Omega_{21}\Omega_{32}}{4\Delta_2\Delta_{32}} e^{i\Delta_2 t} + \frac{i\Omega_{21}\Omega_{32}}{4\Delta_3\Delta_{32}} e^{i\Delta_3 t}. \quad (2.73)$$

Таким образом, заселенность 3 уровня заметна, только если одна из отстроек сравнима с частотой Раби.

Случай малых отстроек При малых Δ_2 и Δ_{32} система будет быстро и с большой амплитудой осциллировать между двумя состояниями, при медленном увеличении вклада третьего. В этом случае трёхуровневая система фактически эквивалентна двухуровневой. Если $\Delta_3 \rightarrow 0$, то имеет место

так называемый двухфотонный резонанс. Заселенность первого и третьего уровней (в квазиэнергетическом приближении - состояний $\Psi_{1,0}$ и $\Psi_{3,-2}$) при этом медленно осциллирует. Рассмотрим отдельно знаменатель выражения (2.68) для $\Psi_{3,-2}$:

$$4\varepsilon(\varepsilon - \Delta_2)(\varepsilon - \Delta_3) - \varepsilon\Omega_{23}^2 - (\varepsilon - \Delta_3)\Omega_{21}^2 \quad (2.74)$$

Поделив на $-4\Delta_2$, получаем

$$\varepsilon(\varepsilon - \Delta_3) + \frac{\varepsilon\Omega_{32}^2}{4\Delta_2} + (\varepsilon - \Delta_3)\frac{\Omega_{21}^2 - 4\varepsilon^2}{4\Delta_2} \quad (2.75)$$

Нас интересуют лишь энергии вблизи нуля, остальные уровни не резонансы. В рассматриваемом случае $\Delta_2 \neq 0$ и $\frac{\varepsilon^2}{\Delta_2} \approx 0$. Тогда

$$\Psi_{3,-2}(\varepsilon) = \frac{-\frac{i\Omega_{21}\Omega_{32}}{4\Delta_2}}{\varepsilon(\varepsilon - \Delta_3) + \frac{\Omega_{32}^2\varepsilon}{4\Delta_2} + \frac{\Omega_{21}^2(\varepsilon - \Delta_3)}{4\Delta_2}} = -\frac{i\frac{\Omega_{21}\Omega_{32}}{4\Delta_2}}{(\varepsilon - \varepsilon_1)(\varepsilon - \varepsilon_2)}, \quad (2.76)$$

где $\varepsilon_{1,2}$ - корни соответствующего квадратного уравнения после обратного преобразования Фурье

$$\Psi_{3,-2}(t) = \int \frac{-i\Omega_{12}\Omega_{32}/4\Delta_2 e^{i\varepsilon t} d\varepsilon}{(\varepsilon - \varepsilon_1)(\varepsilon - \varepsilon_2)} = \frac{i\Omega_{12}\Omega_{32}}{8\Delta_2\Omega_{eff}} (e^{i\varepsilon_2 t} - e^{i\varepsilon_1 t}), \quad (2.77)$$

где

$$\Omega_{eff}^2 = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{4} = \left(\frac{\Delta_3}{2} - \frac{\Delta_{12}^2 + \Delta_{32}^2}{8\Delta_2}\right)^2 + \frac{\Omega_{12}^2}{4\Delta_2}\Delta_3 \quad (2.78)$$

Учитывая, что

$$e^{i\varepsilon_2 t} - e^{i\varepsilon_1 t} = -2e^{i\left[\frac{\Delta_3}{2} - \frac{\Omega_{32}^2 + \Omega_{12}^2}{8\Delta_2}\right]t} \sin \Omega_{eff} t, \quad (2.79)$$

получаем

$$\Psi_{3,-2}(t) = \frac{\sin \Omega_{eff} t}{\Omega_{eff}} \frac{\Omega_{21}\Omega_{32}}{4\Delta_2} e^{i\left[\frac{\Delta_3}{2} - \frac{\Omega_{32}^2 + \Omega_{12}^2}{8\Delta_2}\right]t}, \quad (2.80)$$

и заселенность третьего уровня может быть оценена как

$$\rho_{33} = |\Psi_3(t)|^2 \simeq |\Psi_{3,-2}(t)|^2 = \frac{\sin^2 \Omega_{eff} t \Omega_{21}^2 \Omega_{32}^2}{\Omega_{eff}^2 16 \Delta_2^2} \quad (2.81)$$

Найдем минимальное значение Ω_{eff}^2 , которое отвечает максимальному ρ_{33} .

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega_{eff}^2}{d\Delta_3} &= \frac{\Delta_3}{2} - \frac{\Omega_{12}^2 + \Omega_{32}^2}{8\Delta_2} + \frac{\Omega_{12}^2}{4\Delta_2} = 0 \\ \Delta_3 &= \frac{\Omega_{32}^2 - \Omega_{12}^2}{4\Delta_2}, \quad \Omega_{eff} = \frac{\Omega_{12}\Omega_{32}}{4\Delta_2}. \end{aligned} \quad (2.82)$$

В этом случае

$$\rho_{33} = \sin^2 \frac{\Omega_{32}\Omega_{21}}{4\Delta_2} t = \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{\Omega_{32}\Omega_{21}}{2\Delta_2} t\right). \quad (2.83)$$

Рассмотрим отличие $\rho_{33} = \frac{1}{2}(1 - \cos \frac{\Omega_{32}\Omega_{21}}{2\Delta_2} t)$ от двухуровневого случая $\rho_{22} = \frac{1}{2}(1 - \cos \Omega_{12} t)$. Частоты отличаются на $\frac{\Omega_{32}}{2\Delta_2} = \frac{d_{32}\varepsilon_0}{2\Delta_2}$. Переход из состояния $\Psi_{1,0}$ в состояние $\Psi_{3,-2}$ происходит через отстроенное на величину Δ_2 от резонанса промежуточное состояние $\Psi_{2,-1}$. Отношение амплитуд вероятностей заселения уровней 2 и 1 при условии ($\Delta_2 \gg \Omega_{21}, \Omega_{32}, \varepsilon$) равно:

$$\frac{\Psi_{2,-1}}{\Psi_{1,0}} = \frac{-i\frac{\Omega_{21}}{2}(\varepsilon - \Delta_3)}{i(\varepsilon - \Delta_2)(\varepsilon - \Delta_3) - i(\frac{\Omega_{23}}{2})^2} \approx \frac{\Omega_{21}}{2\Delta_2} \quad (2.84)$$

Следовательно, композиционный матричный элемент перехода между уровнями 1 и 3 ($V_{13} = \frac{(d_{12}\varepsilon_0)(d_{23}\varepsilon_0)}{2\Delta_2}$) включает в себя отношение амплитуд вероятностей заселения промежуточного и основного уровней и множитель $\frac{d_{23}\varepsilon_0}{2}$, равный матричному элементу перехода $\Psi_{2,-1} \rightarrow \Psi_{3,2}$.

2.4.4 Трёхфотонный резонанс в четырёхуровневой системе

В изучаемых нами системах, как показано в предыдущей главе, спектр состояний (отвечающих в итоге возбуждению осцилляций мостиковых протонов с большой амплитудой) оказывается относительно плотным, причём высота барьера может достигать $10\,000 \text{ см}^{-1}$, так что переходы в состояния вблизи вершины барьера могут отвечать и трёхкратному возбуждению с энергией около $3000\text{-}3200 \text{ см}^{-1}$. При увеличении числа промежуточ-

ных уровней особенности переходов остаются теми же. Для случая четырёх уровней метод квазиэнергии в резонансном приближении дает

$$\begin{aligned}
i \frac{\partial \Psi_{1,0}(t)}{\partial t} &= \frac{d_{12}\varepsilon_0}{2} \Psi_{2,-1} \\
i \frac{\partial \Psi_{2,-1}(t)}{\partial t} &= [E_2 - \omega] \Psi_{2,-1} + \frac{d_{21}\varepsilon_0}{2} \Psi_{1,0} + \frac{d_{23}\varepsilon_0}{2} \Psi_{3,-2} \\
i \frac{\partial \Psi_{3,-2}(t)}{\partial t} &= [E_3 - 2\omega] \Psi_{3,-2} + \frac{d_{3,-2}\varepsilon_0}{2} \Psi_{2,-1} + \frac{d_{3,4}\varepsilon_0}{2} \Psi_{4,-3} \\
i \frac{\partial \Psi_{4,-3}(t)}{\partial t} &= [E_4 - 3\omega] \Psi_{4,-3} + \frac{d_{4,-3}\varepsilon_0}{2} \Psi_{3,-2}
\end{aligned} \tag{2.85}$$

После преобразования Фурье при промежуточных отстройках, больших по сравнению с ε , получим

$$\begin{aligned}
\varepsilon \Psi_{1,0}(\varepsilon) - \frac{d_{12}\varepsilon_0}{2} \Psi_{2,-1}(\varepsilon) &= i \\
\varepsilon \Psi_{2,-1}(\varepsilon) - (\omega_{21} - \omega) \Psi_{2,-1}(\varepsilon) - \frac{d_{21}\varepsilon_0}{2} \Psi_{1,0}(\varepsilon) - \frac{d_{23}\varepsilon_0}{2} \Psi_{3,-2}(\varepsilon) &= 0 \Rightarrow \\
\Rightarrow -\Delta_2 \Psi_{2,-1}(\varepsilon) - \frac{d_{21}\varepsilon_0}{2} \Psi_{1,0}(\varepsilon) - \frac{d_{23}\varepsilon_0}{2} \Psi_{3,-2}(\varepsilon) &= 0 \\
-\Delta_3 \Psi_{3,-2}(\varepsilon) - \frac{d_{3,2}\varepsilon_0}{2} \Psi_{2,-1}(\varepsilon) - \frac{d_{3,4}\varepsilon_0}{2} \Psi_{4,-3}(\varepsilon) &= 0 \\
(\varepsilon - \Delta_4) \Psi_{4,-3}(\varepsilon) - \frac{d_{4,3}\varepsilon_0}{2} \Psi_{3,-2}(\varepsilon) &= 0
\end{aligned} \tag{2.86}$$

Таким образом,

$$\Psi_{4,-3}(\varepsilon) = i \prod_{m=2}^4 \left(-\frac{d_{m,m-1}\varepsilon_0}{2} \right), \tag{2.87}$$

и аналогично случаю с тремя уровнями получаем для заселенности верхнего состояния:

$$\begin{aligned}
\rho_{44} &= \frac{1}{2} (1 - \cos V_{1,4}t), \\
V_{1,4} &= 2 \prod_{k=1}^{n-1} \frac{\Omega_{k,k+1}}{2\Delta_{k+1}}
\end{aligned} \tag{2.88}$$

Интерпретация этого выражения аналогична случаю двухфотонного резонанса в трехуровневой системе в предположении низкой заселенности промежуточных уровней.

2.4.5 Оценки времён возбуждения высоколежащих состояний

Для оценки времён переходов в возбуждённые колебательные состояния, отвечающие согласованному перемещению мостиковых протонов в кластерах воды, требуется знать характер изменения дипольного момента системы вдоль всей координаты процесса в рассматриваемом (основном) электронном состоянии. Для этого была проведена дополнительная серия расчётов при конфигурациях, соответствующих пути наименьшей энергии, а также в области внешних стенок потенциала. Полученные оценки для отдельных компонент дипольного момента были аппроксимированы набором аналитических функций вида

$$d_i = \sum_n a_{i,n} e^{-b_{i,n}(y+c_{i,n}n)^2} + K,$$

$i = x, y, z$. Найденные аналитические выражения были затем использованы при вычислении матричных элементов оператора дипольного момента.

Были рассмотрены переходы из всех низколежащих состояний, имеющих значимую заселённость по Больцману при нормальных условиях, во все высоколежащие состояния, которым отвечает ненулевая амплитуда вероятности изменения области локализации волновой функции [192]. Часть из этих переходов характеризуется близким к нулю матричным элементом дипольного момента перехода и, соответственно, являются очень маловероятными. Для всех остальных были оценены характерные времена переходов при условии, что энергия верхнего уровня кратна частоте излучения, которая лежит в диапазоне ~ 3000 - 3200 см^{-1} , при мощности излучения в 1 $\text{МВт}/\text{см}^2$.

Интересующие нас времена переходов лежат в промежутке от десятков микросекунд, что соответствует времени нейтрализации пространственно разделённых ионов по данным молекулярного моделирования, до пикосекунд, - характерного времени вращательной релаксации в воде. Для рассматриваемых нами структур $(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n=4, 5, 6, 12$ (А,В,С) высота потенциальных барьеров на пути согласованного перемещения мостиковых протонов составляет от ~ 8000 до $\sim 10\ 000$ см^{-1} , что соответствует трёхкратному возбуждению с двумя промежуточными состояниями. Для трёхкван-

товых переходов оценки времён далеко выходят за пределы интересующего нас диапазона. В случае октамера двухквантовое возбуждение должно иметь базовую энергию порядка 3600 см^{-1} , что значительно превосходит экспериментально используемые частоты. Основное внимание, таким образом, в этой задаче было уделено структуре 12-D, в которой близкое к единице P_{max} было получено для состояний с энергией немного ниже 6500 см^{-1} , что как раз отвечает двухквантовому переходу.

Таблица 2.12. *Характерные времена процессов двухквантового возбуждения структуры додекамера D с начального уровня с энергией E_i (см^{-1}) и заселённостью по Больцману N_i при нормальных условиях внешним излучением с частотой, равной половине энергии верхнего уровня E_f (см^{-1})*

N_i	E_i	E_f			
		6185	6239	6403	6424
0.31	0	$1.04 \cdot 10^{-3}$	$3.25 \cdot 10^{-4}$	—	—
0.19	105	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$3.70 \cdot 10^{-6}$	—	—
0.11	218	—	—	$6.79 \cdot 10^{-6}$	$8.37 \cdot 10^{-6}$
0.10	242	$7.29 \cdot 10^{-4}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$	—	—
0.07	304	$1.02 \cdot 10^{-3}$	$1.47 \cdot 10^{-2}$	—	—
0.06	342	$1.17 \cdot 10^{-4}$	—	—	$2.22 \cdot 10^{-6}$
0.05	399	—	—	$2.54 \cdot 10^{-5}$	$8.22 \cdot 10^{-5}$
0.03	475	$1.47 \cdot 10^{-5}$	$9.02 \cdot 10^{-7}$	—	—
0.03	511	—	—	$1.63 \cdot 10^{-4}$	$1.35 \cdot 10^{-4}$
0.02	616	—	—	$1.58 \cdot 10^{-6}$	$1.82 \cdot 10^{-6}$
0.01	633	$2.49 \cdot 10^{-5}$	$7.59 \cdot 10^{-5}$	—	—
0.01	763	$2.47 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
0.01	764	—	$6.54 \cdot 10^{-4}$	$1.09 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$

Из полученных данных (Таблица 2.12) видно, что в интересующий нас диапазон попадает большое число двухквантовых переходов для додекамера D, что означает достаточно высокую вероятность того, что при воздействии лазерного излучения указанной частоты на систему, в которой присутствуют такие структурные фрагменты, произойдёт их возбуждение, что приведёт к периодическому возникновению внутренне ионизованных конфигураций, включающих ионные фрагменты гидроксония и гидроксида. Этот результат объясняет экспериментальные данные [184] по облучению жидкой воды лазером с длиной волны 3.31 мкм , в результате которой было

зафиксировано повышенное содержание ионов в образце.

Выводы

1. Перемещение протонов водородных связей (мостиковых протонов) в молекулярных кластерах воды является согласованным движением, в которое в случае колец с упорядоченными водородными связями вовлечены все мостиковые протоны.
2. Колебания мостиковых протонов в молекулярных кольцах (индивидуальных либо входящих в состав объёмных клеток) являются движениями большой амплитуды и должны рассматриваться как сильно ангармонические и связанные с колебаниями (сжатием/расширением) кислородного каркаса структуры и при определенных особенностях структуры с качаниями не вовлеченных в водородные связи гидроксильных групп. Базовые частоты движений, при значительном возбуждении приводящие к существенным смещениям мостиковых протонов, в 20–40 раз ниже частот гармонических колебаний мостиковых протонов и попадают в диапазон от 75 до 350 см^{-1} .
3. При несимметричном окружении того молекулярного кольца, в котором перемещаются мостиковые протоны, конфигурация, отвечающая вершине потенциального барьера на пути изучаемого процесса, включает заряженные фрагменты $\text{H}_3\text{O}^{\delta+}$, $\text{H}_5\text{O}_2^{\delta+}$ и $\text{OH}^{\delta-}$, число которых и взаимное расположение определены конфигурацией ближайшего окружения кольца. Чем менее симметрично окружение кольца, тем меньше заряженных фрагментов в структуре, соответствующей седловой точке, больше расстояние между ними и ниже потенциальный барьер.
4. Согласно анализу модельных одномерных квантовых задач, при энергиях возбуждения, на $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ ниже вершины барьера, формируются такие состояния кластера, в которых конфигурации, включающие заряженные фрагменты, имеют характерные времена жизни порядка пикосекунд и долей пикосекунд. В небольших изученных кластерах

процесс оказывается возможен уже при энергии возбуждения 17-18 ккал/моль.

5. Формирование состояний, отвечающих кратковременному устойчивому сосуществованию заряженных фрагментов, может быть инициировано воздействием лазерного излучения с частотой $3000-3200 \text{ см}^{-1}$. Согласно теоретическим оценкам, характерные времена соответствующих возбуждений составляют микросекунды, что согласуется с экспериментами, в которых зафиксировано существенное повышение концентрации ионов в воде при облучении лазером указанной частоты.

Список иллюстраций

1.1	Поворот молекулы воды, приводящей к разрыву одной и образованию другой водородной связи [23]	16
1.2	Распределение молекулярных кластеров воды по размерам в газовой фазе по данным ИК спектроскопии [28]	19
1.3	Гомодромное кольцо пентамера воды	19
1.4	Линейная структура димера воды [38]	21
1.5	Структуры эквивалентных минимумов для димера и высоты соответствующих потенциальных барьеров поворотов [38]	21
1.6	Структуры гексамера воды [48]	22
1.7	Структуры кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=17-21$ [53]	23
1.8	Структуры кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=2-30$ [54]	24
1.9	Пример структуры кластера $(\text{H}_2\text{O})_{600}$ [28]	25
1.10	Фазовая диаграмма воды [82]	31
1.11	Иллюстрация правила Бернала-Фоулера	32
1.12	Варианты ориентации водородных связей четырёхкоординированной молекулы воды	33
1.13	Структурные L- и D- дефекты Бьеррума и ионные дефекты в воде	34
1.14	Зависимость концентрации ионов и проводимости воды от температуры [47]	37
1.15	Зависимость плотности воды от температуры в диапазоне от 4 до 100°	38
1.16	Зависимость мобильности протонов и гидроксид ионов от температуры [97]	39
1.17	Зависимость мобильности различных ионов от температуры	40
1.18	Зависимость энергии активации процесса переноса протона и гидроксид-иона в воде от температуры [104]	41
1.19	Структуры, образующиеся при бимолекулярном столкновении H_3O^+ и D_2O [140]	48

1.20	Схема возможных путей процесса при столкновении $H^+(H_2O)_n$ и D_2O [142]	50
1.21	Сольватная структура протона в воде, включающая "особенную пару"	52
1.22	Изомеры $(H_2O)_{20}$, в том числе неустойчивые к диссоциации с образованием в структуре фрагментов OH^- и H_3O^+ [179] .	61
1.23	Условный вид сечения поверхности потенциальной энергии вдоль процесса диссоциации в одном из изомеров додекаэдра воды	62
1.24	Зависимость пропускания при облучении воды лазером от мощности излучения при длинах волн 2.73 и 3.31 мкм [184]	65
1.25	КР спектр растяжения ОН-связей при (а) разных температурах (б) под действием лазерного излучения разной длины волны (с) разница в спектрах КР образцов после облучения с длиной волны 3.31 мкм и без облучения [184]	66
1.26	Фурье спектры высокочастотной части фотоакустического сигнала при облучении излучением с длиной волны 1064 нм (0.5 МВт/см^2) в воде и растворах 0.01 г/л NaCl и NaOH. Различия в КР спектрах этих растворов в области частот О—Н колебаний. Зависимость интегральной амплитуды фотоакустической Фурье-компоненты (1-2.5 МГц) и сигнала спектра КР растворов от концентрации [184]	68
2.1	Рассматриваемый процесс согласованного перемещения протонов в молекулярном кольце	71
2.2	Оптимальные структуры кластеров $(H_2O)_n$, $n=4-12$	72
2.3	Сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координаты синхронного переноса мостиковых протонов в тетрамере воды, построенные разными методами	75
2.4	Основные типы гармонических нормальных колебаний в тетрамере воды	80

2.5	Вид колебания мостиковых протонов в октамере воды с частотой 3198 см^{-1}	83
2.6	Структуры переходных состояний для процесса синхронного перемещения мостиковых протонов в кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=4-12$	87
2.7	Вид вариантов потенциальных стенок для синхронного процесса перемещения мостиковых протонов в тетрамере воды	90
2.8	Сечения поверхности потенциальной энергии вдоль пути синхронного перемещения мостиковых протонов в кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 4, 5, 6, 8, 12\text{-A}$	91
2.9	Участки сечения поверхности потенциальной энергии вдоль пути синхронного перемещения мостиковых протонов с различным доминирующим вкладом в эффективную координату: I - перемещение мостиковых протонов, II - сжатие/расширение кислородного каркаса структуры, III - уменьшение расстояний O—H и O...O	92
2.10	Сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координаты согласованного перемещения мостиковых протонов в додекамере В, С и D	95
2.11	Вид "полного" потенциала и соответствующие левый и правый потенциалы в задаче о двух потенциальных ямах	99
2.12	Эволюция вероятности локализации волновой функции для верхних состояний симметричного потенциала (синий - в левой, красный - в правой потенциальной яме)	114

Список таблиц

1.1	Продукты бимолекулярных процессов в молекулярных пучках и их относительные количества при энергии столкновения 0.04 эВ при 298 К [140]	47
2.1	Высота потенциального барьера (ΔE , ккал/моль) процесса согласованного перемещения протонов в молекулярных кольцах кластеров $(H_2O)_n$ с $n = 4, 5, 6, 8$ и 12	91
2.2	Коэффициенты аппроксимации потенциалов, отвечающих движению мостиковых протонов большой амплитуды в молекулярных кольцах кластеров $(H_2O)_n$ с $n = 4, 5, 6, 8$ и 12 -A	103
2.3	Средние значения энергии E ($см^{-1}$) пар состояний (в скобках указаны расщепления между ними, превышающие $0.1 см^{-1}$), отвечающие движению мостиковых протонов большой амплитуды в молекулярных кольцах кластеров $(H_2O)_n$ с $n = 4, 5, 6, 8$ и 12 A	106
2.4	Энергетические состояния E_1 и E_2 ($см^{-1}$) додекамера со структурой В, С и D	107
2.5	Гармонические частоты сжатия/расширения кислородного каркаса структуры (ω_{br} , $см^{-1}$) и параметры аппроксимации (X_i , $см^{-1}$) уровней энергии, отвечающих движениям мостиковых протонов ограниченной амплитуды в молекулярных кольцах кластеров $(H_2O)_n$ с $n = 4, 5, 6, 8$ и 12 A	108
2.6	Гармонические частоты сжатия/расширения кислородного каркаса структуры (ω_{br} , $см^{-1}$), происходящие в фазе или противофазе, и параметры аппроксимации (X_i и ΔE_{min} , $см^{-1}$) уровней энергии, отвечающих согласованному движению мостиковых протонов ограниченной амплитуды в окрестности определенных конфигураций додекамера В, С и D	109

2.7	Средние значения энергии E (см^{-1}) пар состояний (в скобках указаны расщепления между ними, превышающие 0.1 см^{-1}), отвечающие движению мостиковых протонов большой амплитуды в молекулярном кольце $(\text{H}_2\text{O})_4$ в случае свободных и жёстких потенциальных стенок	111
2.8	Период изменения области локализации волновой функции (t , пс) для верхних уровней энергии (см^{-1}) в симметричных потенциалах структур $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 4, 5, 6, 8, 12\text{-A}$	113
2.9	Уровни энергии E_1, E_2 (см^{-1}), величина $ E_1 - E_2 $ (см^{-1}), период T (пс) и максимальная вероятность изменения области локализации волновой функции P_m додекамера со структурой В, С или D	113
2.10	Период изменения области локализации волновой функции (t , пс) для верхних уровней энергии (см^{-1}) для структуры $(\text{H}_2\text{O})_4$ при нерасширяемом кислородного каркасе	117
2.11	Разница энтальпий (ΔH_{298} , ккал/моль), энтропий (ΔS_{298} , кал/моль·К) и энергий Гиббса (ΔG_{298} , ккал/моль), а также разница полных электронных энергий (ΔE , ккал/моль) и стандартных энтальпий (ΔH_{298}^0 , ккал/моль), энергий Гиббса (ΔG_{298}^0 , ккал/моль) между переходной и устойчивой структурами для модельных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 4\text{-}12$	117
2.12	Характерные времена процессов двухквантового возбуждения структуры додекамера D с начального уровня с энергией E_i (см^{-1}) и заселённостью по Больцману N_i при нормальных условиях внешним излучением с частотой, равной половине энергии верхнего уровня E_f (см^{-1})	134

Литература

- [1] Mason P.E., Brady J.W. "Tetrahedrality" and the Relationship between Collective Structure and Radial Distribution Functions in Liquid Water. // J. Phys. Chem. B. – 2007. – V.111. – N.20. – P.5669.
- [2] Martin F., Zipse H. Charge Distribution in the Water Molecule - A Comparison of Methods. // J. Comput. Chem. – 2005. – V.26. – P.97-105.
- [3] Csaszar A.G., Czako G., Furtenbacher T., Tennyson J., Szalay V., Shirin S.V., Zobov N.F., Polyansky O.L. On equilibrium structures of the water molecule. // J. Chem. Phys. – 2005. – V.122. – P.214305.
- [4] Silvestrelli P.L., Parrinello M. Structural, electronic, and bonding properties of liquid water from first principles. // J. Chem. Phys. – 1999. – V.111. – P.3572-3580.
- [5] Soper A.K., Benmore C.J. Quantum Differences between Heavy and Light Water. // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V.101. – P.065502.
- [6] Stanley H.E., Teixeira J. Interpretation of the unusual behavior of H₂O and D₂O at low temperatures: Tests of a percolation model. // J. Chem. Phys. – 1980. – V.73. – P.3404.
- [7] Jorgensen W.L., Madura J.D. Temperature and size dependence for Monte Carlo simulations of TIP4P water. // Mol. Phys. – 1985. – V.56. – N.6. – P.1381-1392.
- [8] Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N. Some peculiarities of liquid water structure. // J. Mol. Liq. – 2003. – V.106. – P.167-177.
- [9] Wernet Ph., Nordlund D., Bergmann U., Cavalleri M., Odellius M., Ogasawara H., Naslund L.A., Hirsch T.K., Ojamae L., Glatzel P., Pettersson L.G.M., Nilsson A. The Structure of the First Coordination Shell in Liquid Water. // Science. – 2004. – V.304. – P.995-999.

- [10] Skinner L.B., Benmore C.J., Neufeind J.C., Parise J.B. The structure of water around the compressibility minimum. // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V.141. – N.21. – P.214507.
- [11] Rastogi A., Ghosh A.K., Suresh S.J. Hydrogen bond interactions between water molecules in bulk liquid, near electrode surfaces and around ions. // In *Thermodynamics - Physical Chemistry of Aqueous Systems*. J. C. Moreno-Pirajan (Ed.) – 2011. – P.351-364.
- [12] Hakala M., Nygard K., Manninen S., Huotari S., Buslaps T., Nilsson A., Pettersson L.G.M., Hamalainen K. Correlation of hydrogen bond lengths and angles in liquid water based on Compton scattering. // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V.125. – P.084504.
- [13] Modig K., Pfrommer B.G., Halle B., Temperature-Dependent Hydrogen-Bond Geometry in Liquid Water. // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V.90. – P.075502.
- [14] Zeidler A., Salmon P.S., Fischer H.E., Neufeind J.C., Simonson J.M., Lemmel H., Rauch H., Markland T.E. Oxygen as a Site Specific Probe of the Structure of Water and Oxide Materials. // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V.107. – P.145501.
- [15] Dougherty R.C. Temperature and pressure dependence of hydrogen bond strength: A perturbation molecular orbital approach. // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V.109. – N.17. – P.7372-7378.
- [16] Bartha F., Kapuy O., Kozmutza C., Van Alsenoy C. Analysis of weakly bound structures: hydrogen bond and the electron density in a water dimer. // *J. Mol. Struct.* – 2003. – V.666-667. – P.117-122.
- [17] Tombari E., Ferrari C., Salvetti G. Heat capacity anomaly in a large sample of supercooled water. // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V.300. – P.749.
- [18] Stillinger F.H. Water revisited. // *Science.* – 1980. – V.209. – P.451-457.

- [19] Isaacs E.D., Shukla A., Platzman P.M., Hamann D.R., Barbiellini B., Tulk C.A. Compton scattering evidence for covalency of the hydrogen bond in ice. // J. Phys. and Chem. of Solids. – 2000. – V.61. – P.403-406.
- [20] Muller N., Is there a region of highly structured water around a nonpolar solute molecule? // J. Solution Chem. – 1988. – V.17. – P.661-672.
- [21] Eaves J.D., Loparo J.J., Fecko C.J., Roberts S.T., Tokmakoff A., Geissler P.L. Hydrogen bonds in liquid water are broken only fleetingly . // Proc. Nat. Acad. Sci. – 2005. – V.102. – P.13019-13022.
- [22] Bakker H.J., Skinner J.L. Vibrational Spectroscopy as a Probe of Structure and Dynamics in Liquid Water. // Chem. Rev. – 2010. – V.110. – P.1498-1517.
- [23] Laage D., Hynes J.T. Do more strongly hydrogen-bonded water molecules reorient more slowly ? // Chem. Phys. Lett. – 2006. – V.433. – P.80-85.
- [24] Martynov G.A. Structure of fluids from the statistical mechanics point of view. // J. Mol. Liq. – 2003. – V.106. – P.123-130.
- [25] Dore J.C., Sufi M.A.M., Bellissent-Funel M.-C. Structural change in D2O water as a function of temperature: the isochoric temperature derivative function for neutron diffraction. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2000. – V.2. – P.1599-1602.
- [26] Speedy R.J., Madura J.D., Jorgensen W.L. Network topology in simulated water. // J. Phys. Chem. – 1987. – V.91. – P.909-913.
- [27] Fujii A., Mizuse K. Infrared spectroscopic studies on hydrogen-bonded water networks in gas phase clusters. // Int. Rev. in Phys. Chem. – 2013. – V.32. – N.2. – P.266-307.
- [28] Steinbach C., Andersson P., Kazimirski J.K., Buck U., Buch V., Beu T.A. Infrared Predissociation Spectroscopy of Large Water Clusters: A Unique Probe of Cluster Surfaces. // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V.108. – P.6165-6174.

- [29] Saenger W., Lindner K. OH Clusters with Homodromic Circular Arrangement of Hydrogen Bonds. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1980. – V.19. – P.398-399.
- [30] Xantheas S.S. Cooperativity and hydrogen bonding network in water clusters. // *Chem. Phys.* – 2000. – V.258. – P.225-231.
- [31] Saenger W. Circular hydrogen bonds. // *Nature.* – 1979. – V.279. – P.343-344.
- [32] Drechsel-Grau C., Marx D. Tunnelling in chiral water clusters: Protons in concert. // *Nat. Phys.* – 2015. – V.11. – P.216.
- [33] Van Thiel M., Becker E.D., Pimentel G.C. Infrared Studies of Hydrogen Bonding of Water by the Matrix Isolation Technique. // *J. Chem. Phys.* – 1957. – V.27. – P.486-490.
- [34] Fredin L., Nelander B., Ribbegard G. On the structure of the water dimer. // *Chem. Phys. Lett.* – 1975. – V.36. – P.375-376.
- [35] Fredin L., Nelander B., Ribbegard G. Infrared spectrum of the water dimer in solid nitrogen. I. Assignment and force constant calculations. // *Chem. Phys.* – 1977. – V.66. – P.4065-4072.
- [36] Bentwood R.M., Barnes A.J., Orville-Thomas W.J. Studies of intermolecular interactions by matrix isolation vibrational spectroscopy: Self-association of water. // *J. Mol. Spect.* – 1980. – V.84. – P.391-404.
- [37] Engdahl A., Nelander B. On the relative stabilities of H- and D-bonded water dimers. // *J. Chem. Phys.* – 1987. – V.86. – P.1819-1823.
- [38] Mukhopadhyay A., Cole W.T.S., Saykally R.J. The water dimer I: Experimental characterization. // *Chem. Phys. Lett.* – 2015. – V.633. – P.13-26.
- [39] Tachikawa H. Electron capture dynamics of the water dimer: a direct ab initio dynamics study. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V.370. – P.188-196.
- [40] Hus M., Urbic T. Strength of hydrogen bonds of water depends on local environment. // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V.136. – P.144305.

- [41] Dyke T.R., Muentner J.S. Microwave spectrum and structure of hydrogen bonded water dimer. // J. Chem. Phys. – 1974. – V.60. – P.2929-2930.
- [42] Pugliano N., Saykally R.J., Measurement of quantum tunneling between chiral isomers of the cyclic water trimer. // Science. – 1992. – V.257. – P.1937.
- [43] Cruzan J.D., Braly L.B., Liu K., Brown M.G., Loeser J.G., Saykally R.J. Quantifying Hydrogen Bond Cooperativity in Water: VRT Spectroscopy of the Water Tetramer. // Science. – 1996. – V.271. – P.59.
- [44] Liu K., Brown M.G., Carter C., Saykally R.J., Gregory J.K., Clary D.C. Characterization of a cage form of the water hexamer. // Nature. – 1996. – V.381. – P.501-503.
- [45] Liu K., Cruzan J.D., Saykally R.J. Water Clusters. // Science. – 1996. – V.271. – P.929-933.
- [46] Keutsch F.N., Saykally R.J. Water clusters: Untangling the mysteries of the liquid: one molecule at a time. // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2001. – V.98. – P.10533-10540.
- [47] Chaplin M. Water structure and science.
URL: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/>
- [48] Perez C., Muckle M.T., Zaleski D.P., Seifert N.A., Temelso B., Shields G.C., Kisiel Z., Pate B.H. Structures of Cage, Prism, and Book Isomers of Water Hexamer from Broadband Rotational Spectroscopy. // Science. – 2012. – V.336. – P.897-901.
- [49] Yang H.-h., Song Y., Chen H.-s. Stabilities, Vibrational States and Hydrogen Bond Characteristics of Water Clusters. // J. Cluster Sci. – 2016. – V.27. – P.775-789.
- [50] Maheshwary S., Patel N., Sathyamurthy N., Kulkarni A.D., Gadre S.R. Structure and Stability of Water Clusters (H₂O)_n, n=8-20: An Ab Initio Investigation. // J. Phys. Chem. A. – 2001. – V.105. – P.10525-10537.

- [51] Fanourgakis G.S., Apra E., de Jong W.A., Xantheas S.S. High-level ab initio calculations for the four low-lying families of minima of $(\text{H}_2\text{O})_{20}$. II. Spectroscopic signatures of the dodecahedron, fused cubes, face-sharing pentagonal prisms, and edge-sharing pentagonal prisms hydrogen bonding networks. // J. Chem. Phys. – 2005. – V.122. – P.134304.
- [52] Lagutschenkov A., Fanourgakis G.S., Niedner-Schatteburg G., Xantheas S.S. The spectroscopic signature of the “all-surface” to “internally solvated” structural transition in water clusters in the $n=17-21$ size regime. // J. Chem. Phys. – 2005. – V.122. – P.194310.
- [53] Furtado J.P., Rahalkar A.P., Shanker S., Bandyopadhyay P., Gadre S.R. Facilitating Minima Search for Large Water Clusters at the MP2 Level via Molecular Tailoring. // J. Phys. Chem. Lett. – 2012. – V.3. – P.2253-2258.
- [54] Liu X., Lu W.-C., Wang C.Z., Ho K.M. Energetic and fragmentation stability of water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n, n = 2 - 30$. // Chem. Phys. Lett. – 2011. – V.508. – P.270-275.
- [55] Buck U., Huisken F. Infrared Spectroscopy of Size-Selected Water and Methanol Clusters. // Chem. Rev. – 2000. – V.100. – P.3863-3890.
- [56] Buch V., Sigurd B., Devlin J.P., Buck U., Kazimirski J.K. Solid water clusters in the size range of tens–thousands of H_2O : a combined computational/spectroscopic outlook. // Int. Rev. Chem. Phys. – 2004. – V.23. – P.375-433.
- [57] Buck U., Pradzynski C.C., Zeuch T., Dieterich J.M., Hartke B. A size resolved investigation of large water clusters. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V.16. – P.6859-6871.
- [58] Dannenberg J.J. Cooperativity in hydrogen bonded aggregates. Models for crystals and peptides. // J. Mol. Struct. – 2002. – V.615. – P.219-226.
- [59] Luck W.A.P. The importance of cooperativity for the properties of liquid water. // J. Mol. Struct. – 1998. – V.448. – P.131-142.

- [60] Peeters D. Hydrogen bonds in small water clusters: A theoretical point of view. // *J. Mol. Liq.* – 1995. – V.67. – P.49-61.
- [61] Li X.-Z., Walker B., Michaelides A. Quantum nature of the hydrogen bond. // *Proc. Nat. Acad. Sci.* – 2011. – V.108. – P.6369-6373.
- [62] Habershon S., Markland T.E., Manolopoulos D.E. Competing quantum effects in the dynamics of a flexible water model. // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V.131. – P.024501.
- [63] Markland T.E., Berne B.J. Unraveling quantum mechanical effects in water using isotopic fractionation. // *Proc. Nat. Acad. Sci.* – 2012. – V.109. – P.7988-7991.
- [64] Wang L., Ceriotti M., Markland T.E. Quantum fluctuations and isotope effects in ab initio descriptions of water. // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V.141. – P.104502.
- [65] Ceriotti M., Cuny J., Parrinello M., Manolopoulos D.E. Nuclear quantum effects and hydrogen bond fluctuations in water. // *Proc. Nat. Acad. Sci.* – 2013. – V.110. – P.15591-15596.
- [66] Geissler P.L., Dellago C., Chandler D., Hutter J., Parrinello M. Autoionization in Liquid Water. // *Science.* – 2001. – V.291. – P.2121-2124.
- [67] Eigen M., De Maeyer L. Untersuchungen über die Kinetik der Neutralisation. I // *Z. Electrochem.* – 1955. – V.59. – P.986-993.
- [68] Woutersen S., Bakker H.J. Resonant intermolecular transfer of vibrational energy in liquid water. // *Nature.* – 1999. – V.402. – P.507-509.
- [69] Michaelides A., Morgenstern K. Ice Nanoclusters at Hydrophobic Metal Surfaces. // *Nat. Mat.* – 2007. – V.6. – P.597-601.
- [70] Soper A.K. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa. // *Chem. Phys.* – 2000. – V.258. – P.121-137.

- [71] Urquidi J., Singh S., Cho C.H., Robinson G.W. Origin of Temperature and Pressure Effects on the Radial Distribution Function of Water. // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V.83. – N.12. – P.2348-2350.
- [72] Chen S.-H., Mallamace F., Mou C.-Y., Broccio M., Corsaro C., Faraone A., Liu L. The violation of the Stokes-Einstein relation in supercooled water. // Proc. Nat. Acad. Sci. – 2006. – V.103. -- N.35. – P.12974-12978.
- [73] Souda R. Liquid-liquid transition in supercooled water investigated by interation with LiCl and Xe. // J. Chem. Phys. – 2006. – V.125. – P.181103.
- [74] Torre R., Bartolini P., Righini R. Structural relaxation in supercooled water by time-resolved spectroscopy // Nature. – 2004. – V.428. – P.296-299.
- [75] Mishima O., Calvert L.D., Whalley E. "Melting ice" I at 77 K and 10 kbar: a new method of making amorphous solids. // Nature. – 1984. – V.310. – P.393-395.
- [76] Bellissent-Funel M.-C., Texeira J., Bosio L. Structure of high-density amorphous water. II. Neutron scattering study. // J. Chem. Phys. – 1987. – V.87. – P.2231-2235
- [77] Bernal J.D., Fowler R.H. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. // J. Chem. Phys. – 1933. – V.1. – N.8. – P.515–548.
- [78] Kuhs W.F., Finney J.L., Vettier C., Bliss D.V. Structure and hydrogen ordering in ices VI, VII and VIII by neutron powder diffraction. // J. Chem. Phys. – 1984. – V.81. – P.3612.
- [79] Kuhs W. F., Lehmann M.S. The structure of ice Ih. // Water Sci. Rev. – 1986. – V.2. – P.1-66.
- [80] Kuo J.-L., Coe J.V., Singer S.J., Band Y.B., Ojamae L. On the use of graph invariants for efficiently generating hydrogen bond topologies and

- predicting physical properties of water clusters and ice. // J. Chem. Phys. – 2001. – V.114. – P.2527-2540.
- [81] Kuo J.-L., Ciobanu C.V., Ojamae L., Shavitt I., Singer S.J. Short H-bonds and spontaneous self-dissociation in $(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}$: Effects of H-bond topology. // J. Chem. Phys. – 2003. – V.118. – P.3583-3588.
- [82] Bartels-Rausch T., Bergeron V., Cartwright J.H.E., Escribano R., Finney J.L., Grothe H., Gutierrez P.J., Haapala J., Kuhs W.F., Pettersson J.B.C., Price S.D., Sainz-Diaz C.I., Stokes D.J., Strazzulla G., Thomson E.S., Trinks H., Uras-Aytemiz N. Ice structures, patterns, and processes: A view across the icefields. // Rev. Mod. Phys. – 2012. – V.84. – P.885-944.
- [83] Cavagna A. Supercooled liquids for pedestrians. // Phys. Rep. – 2009. – V.476. – P.51-124.
- [84] Kohl I., Bachmann L., Hallbrucker A., Mayera E., Loerting T. Liquid-like relaxation in hyperquenched water at ≤ 140 K. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – V.7. – P.3210-3220.
- [85] Roy R., Tiller W.A., Bell I., Hoover M.R. The Structure of Liquid Water; Novel Insights from Materials Research; Potential Relevance to Homeopathy. // Ind. J. Res. Hom. – 2009. – V.3. – N.2. – P.1-24.
- [86] Kim C.U., Barstow B., Tate M.W., Gruner S.M. Evidence for liquid water during the high-density to low-density amorphous ice transition. // Proc. Nat. Acad. Sci. – 2009. – V.106. – P.4596-4600.
- [87] Hirsch K.R., Holzappel W.B. Symmetric hydrogen bonds in ice X. // Phys. Lett. A. – 1984. – V.101. – P.142-144.
- [88] Iitaka T., Fukui H., Li Z., Hiraoka N., Irifune T. Pressure-induced dissociation of water molecules in ice VII. // Sci. Rep. – 2015. – V.5. – P.12551.
- [89] Guthrie M., Boehler R., Tulk C.A., Molaison J.J., dos Santos A.M., Li K., Hemley R.J. Neutron diffraction observations of interstitial protons in

- dense ice. // Proc. Nat. Acad. Sci. – 2013. – V.110. – N.26. – P.110552-10556.
- [90] Goncharov A.F., Goldman N., Fried L.E., Crowhurst J.C., Kuo I-Feng W., Mundy C.J., Zaug J.M. Dynamic Ionization of Water under Extreme Conditions. // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V.94. – P.125508.
- [91] Kohlrausch F., Heydweiller A. Ueber reines Wasser. // Z. Phys. Chem. – 1894. – V.14. – P.317.
- [92] SI Chemical Data./ Aylward G., Findlay T. 3rd ed. J. New York: Wiley, 1994.
- [93] Pashley R.M., Rzechowicz M., Pashley L.R., Francis M.J. De-Gassed Water Is a Better Cleaning Agent. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V.109. – P.1231-1238.
- [94] Head-Gordon T. Is water structure around hydrophobic groups clathrate-like? // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. – 1995. – V.92. – P.8308-8312.
- [95] Thomas B.D., Thompson T.G., Utterback C.L. The Electrical Conductivity of Sea Water. // J. Cons. int. Explor. Mer. – 1934. – V.9. – N.1. – P.28-34.
- [96] Marshall W.L. Electrical Conductance of Liquid and Supercritical from 0°C and 0.1 MPa to High Temperatures and Reduced-State Relationships. // J. Chem. Eng. Data. – 1987. – V.32. – N.221. – 7 p.
- [97] Han J., Zhou X., Liu H. Ab initio simulation on the mechanism of proton transport in water. // J. Power Sour. – 2006. – V.161. – P.1420.
- [98] Gileadi E., Kirowa-Eisner E. Electrolytic conductivity—the hopping mechanism of the proton and beyond. // El. Acta. – 2006. – V.51. – P.6003–6011.
- [99] Eucken A. Ionenhydrate in wässriger Lösung. // Z. Elektrochem. – 1948. – V.52. – P.6.
- [100] Gierer A., Wirtz K. Anomalous Mobility of H⁺ and OH⁻ Ions. // J. Chem. Phys. – 1949. – V.17. – P.745.

- [101] Gierer A. Anomale D^+ - und OD^- -Ionenbeweglichkeit in schwerem Wasser. // Z. Naturforsch. – 1950. – V.5a. – P.581.
- [102] Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H. Effects of Electrolytes on the Transport Phenomena in a Cation-Exchange Membrane. // J. Coll. Int. Sci. – 2001. – V.238. – P.188-195.
- [103] Electrolyte Solutions. / Robinson R.A., Stokes R.H. 2nd ed. London.: Butterworths, 1959. 571 p.
- [104] Agmon N. Mechanism of hydroxide mobility. // Chem. Phys. Lett. – 2000. – V.319. – P.247-252.
- [105] de Grotthuss C.J.T. Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique. // Ann. Chim. – 1806. – V.58. – P.54-74.
- [106] Huckel E. Theorie der Beweglichkeiten des Wasserstoff- und Hydroxylions in wässriger Lösung. // Z. Elektrochem. – 1928. – V.34. – P.546-562.
- [107] Stearn A.E., Eyring J. The deduction of reaction mechanisms from the theory of absolute rates. // J. Chem. Phys. – 1937. – V.5. – P.113-124.
- [108] Wannier G. Die Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions in wässriger Lösung. // Ann. Phys. – 1935. – V.24. – P.545-590.
- [109] Huggins M.L. Hydrogen bridges in ice and liquid water. // J. Phys. Chem. – 1936. – V.40. – P.723-731.
- [110] Tuckerman M.E., Laasonen K., Sprik M., Parrinello M. Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of hydronium and hydroxyl ions in water. // J. Chem. Phys. – 1995. – V.103. – P.150.
- [111] Marx D., Tuckerman M.E., Hutter J., Parrinello M. The nature of the hydrated excess proton in water. // Nature. – 1999. – V.397. – P.601.
- [112] Marx D., Chandra A., Tuckerman M.E. Aqueous basic solutions: Hydroxide solvation, structural diffusion, and comparison to the hydrated proton. // Chem. Rev. – 2010. – V.110. – N.4. – P.2174–2216.

- [113] Tuckerman M.E., Marx D., Parrinello M. The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solution. // *Nature*. – 2002. – V.417. – N.6892. – P.925–929.
- [114] Geissler P.L., Dellago C., Chandler D., Hutter J., Parrinello M. Autoionization in liquid water. // *Science*. – 2001. – V.291. – N.5511. – P.2121–2124.
- [115] Tuckerman M., Laasonen K., Sprik M., Parrinello M. Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of H_3O^+ and OH^- ions in water. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V.99. – N.16. – P.5749–5752.
- [116] Voth G.A. Computer simulation of proton solvation and transport in aqueous and biomolecular systems. // *Acc. Chem. Res.* – 2006. – V.39. – N.2. – P.143–150.
- [117] Knight C., Maupin C.M., Izvekov S., Voth G.A. Defining condensed phase reactive force fields from ab-initio molecular dynamics simulations: the case of the hydrated excess proton. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2010. – V.6. – N.10. – P.3223–3232.
- [118] Markovitch O. Special pair dance and partner selection: Elementary steps in proton transport in liquid water. // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V.112. – N.31. – P.9456–9466.
- [119] *Physical Chemistry.*/ Atkins P., de Paula J. 8th Ed. Oxford, UK: Oxford Univ. Press, 2006. 1097 p.
- [120] Marx D. Proton transfer 200 years after von Grotthuss: Insights from ab initio simulations. // *Chem. Phys. Chem.* – 2007. – V.8. – N.2. – P.209–210.
- [121] Yeremenko S., Pshenichnikov M.S., Wiersma D.A. Hydrogen-bond dynamics in water explored by heterodyne-detected photon echo. // *Chem. Phys. Lett.* – 2003. – V.369. – P.107–113.
- [122] Woutersen S., Emmerichs U., Bakker H.J. Femtosecond mid-IR pump-probe spectroscopy of liquid water: evidence for a two-component structure. // *Science*. – 1997. – V.278. – P.658–660.

- [123] Castner Jr. E.W., Chang Y.J., Chu Y.C., Walrafen G.E. The intermolecular dynamics of liquid water. // J. Chem. Phys. – 1995. – V.102. – P.653-659.
- [124] Montrose C.J., Bucaro J.A., Marshall-Coakley J., Litovitz T.A. Depolarized Rayleigh scattering and hydrogen bonding in liquid water. // J. Chem. Phys. – 1974. – V.60. – P.5025-5029.
- [125] Lawrence C.P., Skinner J.L. Ultrafast infrared spectroscopy probes hydrogen-bonding dynamics in liquid water. // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V.369. – P.472-477.
- [126] Conway B.E., Bockris J.O'M., Linton H., Proton conductance and the existence of the H_3O^+ ion. // J. Chem. Phys. – 1956. – V.24. – N.4. – P.834-851.
- [127] Agmon N. Tetrahedral displacement: the molecular mechanism behind the Debye relaxation in water. // J. Phys. Chem. – 1996. – V.100. – P.1072-1080
- [128] Barthel J., Bachhuber K., Buchner R., Hetzenauer H. Dielectric spectra of some common solvents in the microwave region. Water and lower alcohols. // Chem. Phys. Lett. – 1990. – V.165. – N.4. – P.369-373.
- [129] Halle B., Karlstrom G. Prototropic charge migration in water. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. – 1983. – V.79. – P.1031-1046.
- [130] Meiboom S. Nuclear Magnetic Resonance Study of the Proton Transfer in Water. // J. Chem. Phys. – 1961. – V.34. – P.375-388.
- [131] Conde O., Teixeira J. Hydrogen bond dynamics in water studied by depolarized Rayleigh scattering. // Journal de Physique. – 1983. – V.44. – P.525-529.
- [132] Conde O., Teixeira J. Depolarized light scattering of heavy water, and hydrogen bond dynamics. // Mol. Phys. – 1984. – V.53. – P.951-959.
- [133] Bellissent-Funel M.-C., Teixeira J. Dynamics of water studied by inelastic neutron scattering. // J. Mol. Struct. – 1991. – V.250. – P.213-230.

- [134] Chen S.-H., Texeira J. Structure and dynamics of low-temperature water as studied by scattering techniques. // *Adv. in Chem. Phys.* – 1986. – V.64. – P.1-45.
- [135] Walrafen G.E., Chu Y.C. Shear Viscosity and Self-Diffusion Evidence for High Concentrations of Hydrogen-Bonded Clathrate-like Structures in Very Highly Supercooled Liquid Water. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V.99. – P.10635-10643.
- [136] Ryan P.V., Blakley C.R., Vestal M.L., Futhell J.H. Crossed-beam study of the reaction $H_3O^+(D_2O, H_2O)D_2HO^+$. // *J. Phys. Chem.* – 1980. – V.84. – N.6. – P.561-567.
- [137] Rheinecker J., Xie T., Bowman J.M. A reduced dimensionality quasiclassical and quantum study of the proton transfer reaction $H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H_3O^+$. // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V.120. – N.15. – P.7018-7023.
- [138] Smith D., Adams N.G., Henchmen M.J. Studies of the binary reactions of $H_3O^+(H_2O)_{1,2}$ ions and their deuterated analogues with D_2O , H_2O and NH_3 . // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V.72. – N.9. – P.4951-4957.
- [139] Anicich V.G., Sen A.D. Deuterium exchange in the systems of H_2O/H_2O and H_3O^+/H_2O . // *Int. J. of Mass Spect. and Ion Proc.* – 1998. – V.172. – P.1-14.
- [140] Honma K., Armentrout P.B. The mechanism of proton exchange: Guided ion beam studies of the reactions, $H(H_2O)_n^+(n = 1 - 4) + D_2O$ and $D(D_2O)_n^+(n = 1 - 4) + H_2O$. // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V.121. – N.17. – P.8307-8320.
- [141] Andersson P.U., Ryding M.J., Sekiguchi O., Uggerud E. Isotope exchange and structural rearrangements in reactions between size-selected ionic water clusters, $H_3O^+(H_2O)_n$ and $NH_4^+(H_2O)_n$ and D_2O . // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V.10. – P.6127-6134.
- [142] Yamaguchi S., Kudoh S., Okada Y., Orii T., Takeuchi K., Ichikawa T., Nakai H. Size-Dependent Reaction Cross Section of Protonated Water

- Clusters $H^+(H_2O)_n$ ($n=2-11$) with D_2O . // J. Phys. Chem. A. – 2003. – V.107. – P.10904-10910.
- [143] Sun Z., Siu C.-K., Balaj O.P., Gruber M., Bondybey V.E., Beyer M.K. Proton transfer in Ionic water clusters. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – V.45. – P.4027-4030.
- [144] Wicke E., Eigen M., Ackermann Th. Uber den Zustand des Protons (Hydroniumions) in wassriger Losung. // Z. Phys. Chem. – 1954. – V.1. – P.340-364.
- [145] Eigen M., DeMaeyer L. Self-dissociation and protonic charge transport in water and ice. // Proc R Soc Lond A. – 1958. – V.247. – N.1251. – P.505–533.
- [146] Eigen M. Proton transfer, acid-base catalysis, and enzymatic hydrolysis. Part I: Elementary processes. // Angew. Chem. Int. Ed., Engl. – 1964. – V.3. – N.1. – P.1–19.
- [147] Zundel G., Metzger H. Energiebander der tunnelnden Uberschuss-Protonen in flussigen Sauren. Eine IR-spektroskopische Untersuchung der Natur der Gruppierungen $H_5O_2^+$. // Z. Physik. Chem. – 1968. – V.58. – P.225-245.
- [148] Zundel G. The Hydrogen Bond - Recent Developments in Theory and Experiments. II. Structure and Spectroscopy. eds P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy. 1976. – P.683-766.
- [149] Markovitch O., Chen H., Izvekov S., Paesani F., Voth G.A., Agmon N. Special Pair Dance and Partner Selection: Elementary Steps in Proton Transport in Liquid Water. // J. Phys. Chem. B. – 2008. – V.112. – P.9456.
- [150] Agmon N. The Grotthuss mechanism. // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V.244. – P.456.

- [151] Agmon N., Goldberg S.Y., Huppert D. Salt Effect on Transient Proton Transfer to Solvent and Microscopic Proton Mobility. // J. Mol. Liq. – 1995. – V.64. – P.161.
- [152] Lapid H., Agmon N., Petersen M.K., Voth G.A. A bond-order analysis of the mechanism for hydrated proton mobility in liquid water. // J. Chem. Phys. – 2005. – V.122. – P.014506.
- [153] Tielrooij K.J., Timmer R.L.A., Bakker H.J., Bonn M. Structure Dynamics of the Proton in Liquid Water Probed with Terahertz Time-Domain Spectroscopy. // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V.102. – P.198303.
- [154] Ohmine I., Saito S. Water Dynamics: Fluctuation, Relaxation, and Chemical Reactions in Hydrogen Bond Network Rearrangement. // Acc. Chem. Res. – 1999. – V.32. – P.741.
- [155] Rao F., Garrett-Roe S., Hamm P. Structural Inhomogeneity of Water by Complex Network Analysis. // J. Phys. Chem. B. – 2010. – V.114. – P.15598.
- [156] Arkhipov V.I., Agmon N. Relation between Macroscopic and Microscopic Dielectric Relaxation Times in Water Dynamics. // Isr. J. Chem. – 2003. – V.43. – P.363.
- [157] Shevchuk R., Agmon N., Rao F. Network analysis of proton transfer in liquid water. // J. Chem. Phys. – 2014. – V.140. – P.244502.
- [158] Tse Y.-L.S., Knight C., Voth G.A. An analysis of hydrated proton diffusion in ab initio molecular dynamics. // J. Chem. Phys. – 2015. – V.142. – P.014104.
- [159] Vuilleumier R., Borgis D. An extended empirical valence bond model for describing proton transfer in $H^+(H_2O)_n$ clusters and liquid water. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – V.284. – P.71-77.
- [160] Zahn D., Brickmann J. A comparative study of proton migration in water and deuteron transport in heavy water by means of mixed

- quantum/classical molecular dynamics simulation. // Chem. Phys. Lett. – 2000. – V.331. – P.224-228.
- [161] Geissler P.L. Ab initio analysis of proton transfer dynamics in $(H_2O)_3H^+$. // Chem. Phys. Lett. – 2000. – V.321. – P.225-230.
- [162] Rahman A., Stillinger F.H. Hydrogen-bond patterns in liquid water. // J. Am. Chem. Soc. – 1973. – V.95. – N.24. – P.7943–7948.
- [163] Belch A.C., Rice S.A. The distribution of rings of hydrogen-bonded molecules in a model of liquid water. // J. Chem. Phys. – 1987. – V.86. – N.10. – P.5676–5682.
- [164] Matsumoto M., Baba A., Ohmine I. Topological building blocks of hydrogen bond network in water. // J. Chem. Phys. – 2007. – V.127. – N.13. – P.134504.
- [165] Hassanali A., Gibertia F., Cunyb J., Kühnec T. D., Parrinello M. Proton transfer through the water gossamer. // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2013. – V.110. – N.34. – P.13723–13728.
- [166] Omta A.W., Kropman M.F., Woutersen S., Bakker H.J. Negligible effect of ions on the hydrogen-bond structure in liquid water. // Science. – 2003. – V.301. – P.347-349.
- [167] Cui Q., Karplus M. Is a "proton wire" concerted or stepwise? A model study of proton transfer in carbonic anhydrase. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V.107. – N.4. – P.1071–1078.
- [168] Dellago C., Naor M.M., Hummer G. Proton transport through water-filled carbon nanotubes. // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V.90. – N.10. – P.105902.
- [169] Cao Z. Mechanism of fast proton transport along one-dimensional water chains confined in carbon nanotubes. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V.132. – N.33. – P.11395–11397.
- [170] Timmer R.L.A., Cox M.J., Bakker H.J. Direct observation of proton transfer in ice Ih using femtosecond spectroscopy. // J. Phys. Chem. A. – 2010. – V.114. – N.5. – P.2091–2101.

- [171] Cox M.J., Timmer R.L., Bakker H.J., Park S., Agmon N. Distance-dependent proton transfer along water wires connecting acid–base pairs. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – V.113. – N.24. – P.6599–6606.
- [172] Hassanali A., Prakash M.K., Eshet H., Parrinello M. On the recombination of hydronium and hydroxide ions in water. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2011. – V.108. – N.51. – P.20410–20415.
- [173] Солитоны и движение протонов в льдоподобных структурах. / Давыдов А.С., Антонченко В.Я., Золотарюк А.В. Киев: ИТФ, 1981. 23 с.
- [174] Pang X.-F., Feng Y.-P. Mobility and conductivity of the proton transfer in hydrogen-bonded molecular systems. // Chem. Phys. Lett. – 2003. – V.373. – P.392-401.
- [175] Pnevmatikos S. Soliton dynamics of hydrogen-bonded networks: a mechanism for proton conductivity. // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V.60. – N.15. – P.1534-1537.
- [176] Ceriotti M., Cuny J., Parrinello M., Manolopoulos D. Nuclear quantum effects and hydrogen bond fluctuations in water. // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2013. – V.110. – N.39. – P.15591.
- [177] Lee C., Sosa C., Novoa J.J. Evidence of the existence of dissociated water molecules in water clusters. // J. Chem. Phys. – 1995. – V.103. – P.4360-4362.
- [178] Tozer D.J., Lee C., Fitzgerald G. An investigation of hydrogen transfer in water clusters. // J. Chem. Phys. – 1996. – V.104. – N.14. – P.5555-5557.
- [179] Kuo J.L., Ciobanu C.V., Ojamae L., Shavitt I., Singer S.J. Short H-bonds and spontaneous self-dissociation in $(H_2O)_2O$: Effects of H-bond topology. // J. Chem. Phys. – 2003. – V.118. – N.8. – 3583-3588.
- [180] Holzapfel W.B. Effect of Pressure and Temperature on the Conductivity and Ionic Dissociation of Water up to 100 kbar and 1000°C. // J. Chem. Phys. – 1969. – V.50. – P.4424–4428.

- [181] Loerting T., Liedl K.R., Rode B.M. Predictions of rate constants and estimates for tunneling splittings of concerted proton transfer in small cyclic water clusters. // J. Chem. Phys. – 1998. – V.109. – N.7. – P.2672-2679.
- [182] Vodopyanov K.L. Water and ethanol as bleachable radiation absorbers in an yttrium-erbium-aluminum garnet laser ($\lambda = 2.94 \mu\text{m}$). // Zh. Exp. Teor. Fiz. – 1982. – V.82. – P.1820-1824.
- [183] Walrafen G.E. Raman spectral studies of the effects of temperature of water structure. // J. Chem. Phys. – 1967. – V.47. – P.114-126.
- [184] Manykin E.A., Oshurko V.B. Water ordering under laser radiation. // Las. Phys. – 2007. – V.17. – N.6. – P.1-11.
- [185] Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. / Акулин В.М., Карлов Н.В. М.: Наука, 1987. 311 с.
- [186] Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery Jr. J.A. The General Atomic and Molecular Electronic Structure System. // J. Comput. Chem. – 1993. – V.14. – P.1347-1363.
- [187] Granovsky A.A. Firefly version 8.
URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- [188] Туннельные явления в химической физике. / Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флёрв В.Н. М: Наука, 1986. 296 с.
- [189] Бедняков А.С., Степанов Н.Ф., Новаковская Ю. В. Движения протонов большой амплитуды в кластерах воды. // Журн. Физ. химии. – 2014. – т.88. – №.1. – с.79-87.
- [190] Бедняков А.С., Новаковская Ю.В. Образование заряженных фрагментов H_3O^+ и OH^- при согласованном перемещении протонов в кластерах воды. // Журн. Физ. химии. – 2016. – т.90. – №.9. – с.1358-1367.

- [191] Новаковская Ю.В., Бедняков А.С. Согласованное перемещение протонов в молекулярных кольцах воды: возникновение ионов H_3O^+ и OH^- . // Докл. РАН. – 2016. – т.471. – №.1. – с.45-48.
- [192] Бедняков А.С., Новаковская Ю.В. Кластерные структуры воды: колебания мостиковых протонов и вероятность внутренней ионизации. // XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам». Иваново, Россия. – 2015. – Тезисы докладов, с.136.