

Kondenzált fázisú kvantum molekuladinamikai vizsgálatok a hidratált elektron modelljén keresztül

TÚRI László,^{a,*} MADARÁSZ Ádám,^a Daniel BORGIS^b és Peter J. ROSSKY^c

^a*Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Pázmány Péter sétány 1a, 1117 Budapest, Magyarország*

^b*Pôle de Chimie Théorique, UMR-CNRS PASTEUR, Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France*

^c*Department of Chemistry and Biochemistry and Institute for Computational Engineering and Sciences, University of Texas at Austin, Austin, TX 78712*

1. Bevezetés

Vizes közegben, vagy általánosabban folyadékfázisban, lejátszódó fizikai és kémiai folyamatok jelentőségét többek között az adja, hogy a biomolekuláris történések túlnyomó része folyadékfázisban zajlik le. Ezek a folyamatok azonban a részt vevő molekulák nagy száma és mérete miatt rendkívül bonyolultak, a molekuláris szintű történések mechanizmusának, dinamikájának felderítése éppen ezért jelenleg még meghaladja a tudományos megismerés lehetőségeit. Bár a kísérleti módszerek elképesztő ütemű fejlődése következtében ma már femtomásodperces időskálán lejátszódó molekuláris történésekről szerezhetünk információt, ezen információknak a valós történésekkel történő megfeleltetése, azaz az észlelt jelek interpretálása a kísérletek kivitelezésével azonos bonyolultságú kihívást jelent. A kísérleti jelek értelmezéséhez elméleti, molekuláris modellekre van szükség. Az elméleti módszerek esetén a nehézséget az jelenti, hogy a vizsgált rendszer összes elektronja és atommagja viselkedésének leírását adó időfüggő Schrödinger egyenlet megoldása csak nagyon kicsi - néhány atommagot és néhány elektront tartalmazó - rendszerekre lehetséges. A kondenzált fázisokban lejátszódó, óriási számú részecske közreműködésével lejátszódó folyamatok elméleti vizsgálatát alapvetően két módon közelíthetjük meg. Egyrészt egyszerűsített modellek vizsgálatát hajtjuk végre, másrészt a vizsgálati, szimulációs módszerekben bizonyos fokú közelítéseket veszünk figyelembe. Az ELTE Kémiai Intézete Kémiai Informatikai Laboratóriumában mindkét közelítést egyidejűleg használjuk aktuális problémáink megoldására. A jelen munka célja egy, a folyadékfázisú fizikai és kémiai, vagy általánosabban relaxációs folyamatok részletei alapvető összefüggéseinek megértésére alkalmas modell, a folyadékfázisba helyezett egyetlen felesleg elektronból álló rendszer, a szolvatált (hidratált) elektron kvantum molekuladinamikai szimulációja, a szimulációs eredmények elemzése, és azok felhasználása a kísérleti adatok interpretálására.

A hidratált elektron egy olyan, kísérletileg is előállítható spíciesz,¹ melyben a folyadékfázisba elhelyezett oldott részecske, vagy általánosabban a reaktáns szerepét egyetlen felesleg elektron játssza. A hidratált elektron, mint egy vízfürdőbe „helyezett” próbarészecske, vizsgálata több más szempontból is izgalmas. Először is, a hidratált elektron egy sor jelenségben játszik fontos szerepet, leggyakrabban mint reaktív köztitermék. A példák sora a radiokémiaától, a magaslégköri kémiától, az elektrontranszfer folyamatokig,

az elektrokémiáig, a fotoelektrokémiáig terjed.² A hidratált elektron, mivel atommagokhoz társuló szabadsági fokkal nem bír, a legegyszerűbb oldott részecskéként, valamint a legegyszerűbb redukálószerként is felfogható. Relatív egyszerűsége következtében kísérleti manipulálása, például gerjesztése jól kontrollálható. Ugyanez a praktikus szempont, a rendszer egyszerűsége, teszi a szolvatált elektront az elméleti kémikusok vizsgálatainak egyik közkedvelt tárgyává. A hidratált elektron azonban csak a még bonyolultabb folyadékfázisú rendszerekkel összehasonlításban tűnik egyszerűnek és könnyen kezelhetőnek. Ez a megtévesztő egyszerűség a hidratált elektron rendszert folyamatosan a tudományos érdeklődés előterében tartja, amit a legrangosabb folyóiratokban megjelenő kísérleti és elméleti publikációk sora igazol.³⁻¹⁰ Mivel a hidratált elektron dinamikája rendkívül gyors, a kísérletek kivitelezése (és azok értelmezése) technikailag nehezekebb, mint más oldószeres esetén. Az oldószeres megváltoztatásával, más poláros oldószeres alkalmazásával (például metanol) a dinamika bizonyos részletei kizárhatók, más hozzájárulások, momentumok felerősíthetők, és hangsúlyozhatók. Ezért a hidratált elektron vizsgálata mellett más poláros oldószeresekben szolvatált elektronok vizsgálata is hozzájárulhat a relaxációs folyamatok kulcs mozzanatainak megértéséhez.

2. A szimulációs módszer: kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimulációk

A kondenzált fázisokban lejátszódó elemi fizikai történések modellezésének leghatékonyabb eszközei a különböző atomisztikus modelleken alapuló folyadékszimulációs technikák. Mivel a valóst megközelítő méretű szolvatált elektron rendszer teljes kvantummechanikai/dinamikai kezelése kivitelezhetetlen, munkánk során nyilvánvalóan elkerülhetetlen különböző szintű közelítések bevezetése. A hagyományos, klasszikus mechanikai törvényeken alapuló módszerek azonban nem képesek a részecskék között ható, alapvetően kvantumos kölcsönhatások megragadására. Ezért gyakran a tisztán klasszikus mechanikán alapuló módszereket meghaladó, úgynevezett kevert kvantumos-klasszikus módszerek alkalmazására van szükség. A kevert kvantumos-klasszikus szimulációk során a rendszer egy részét, általában az oldószer részecskéit, a klasszikus mechanika szabályai szerint kezeljük, a rendszer kémiai szempontból legfontosabb részletére, például az oldott részecskére, explicit módon megoldjuk a Schrödinger-egyenletet. A kevert kvantumos-

*Tel.: 372-2500/1506; fax: 372-2592; e-mail: turi@chem.elte.hu

klasszikus molekuladinamikai módszerek kidolgozásában és tesztelésében alkalmazható legegyszerűbb modell egy klasszikus fürdőbe helyezett, a kvantummechanika elvei szerint kezelt szolvatált elektron.

A következőkben vázlatosan bemutatjuk szolvatált elektron szimulációjára általunk alkalmazott számítási módszer legfontosabb alkotórészeit. A számítások pontosabb leírása az irodalomban megtalálható.¹¹ A molekuladinamikai szimulációk során a klasszikus folyadékszimulációs technikák általános eszköztárát vesszük igénybe, egy kocka alakú szimulációs dobozt, a periodikus határfeltételeket, illetve a minimum kép (minimum image) konvenciót.¹² Bár munkánk során nemcsak végtelen, háromdimenziós rendszerek (a tömbfázis) szimulációját hajtjuk végre, hanem határfelületi szimulációkat is, valamint véges méretű molekulafürtöket is vizsgálunk, az előbb felsorolt technikai eszközök megfelelőképp módosíthatók az aktuális határfeltételek mellett vizsgált problémában. Felületek szimulációjakor például a periodikus határfeltételeket az egyik irányban (a felület irányában) kell megfelelőképpen módosítani. A szimulációk során az oldószermolekulákat a klasszikus mechanika törvényei szerint kezeljük, míg az elektron kezelésében a kvantummechanika elveit követjük. Az oldószermolekulák kölcsönhatását atomokon centrált potenciálokkal írjuk le. A víz-víz kölcsönhatás modellezésére egy egyszerű, három kölcsönhatási helyet tartalmazó, intramolekuláris rezgési, szabadsági fokokat is figyelembe vevő klasszikus potenciált használunk.^{13,14} A kvantumos elektron és a klasszikus oldószermolekulák kölcsönhatását úgynevezett pszeudopotenciálokkal írjuk le.¹⁵ A pszeudopotenciálok kiválasztása a szimulációs technika döntő fontosságú része, ahogy ezt rövidesen illusztráljuk majd. Szimulációinkban az általunk kidolgozott elektron-víz-molekula pszeudopotenciált alkalmazzuk.^{16,17} A szimulációk legtöbbször a hosszú távú kölcsönhatások hatását figyelmen kívül hagyjuk, ami a gyakorlatban azt jelenti, hogy a klasszikus-klasszikus és a klasszikus-kvantumos kölcsönhatásokat a szimulációs cella felének megfelelő távolságban egy nullához tartó sima levágási függvény alkalmazásával nullához közelítjük.¹⁸ A felesleg elektron hullámfüggvényét egyszerűbb függvények lineáris kombinációjaként (az ún. síkhullám-bázison) egy kocka diszkrét rácspontra reprezentáljuk. A kocka méretét és a rácsponatok számát az adott probléma és a problémában szimulált oldószermolekulák száma szabja meg. Ez utóbbi ma már néhány száztól néhány ezer molekuláig terjed. A rácsponatok száma szimulációinkban általában $16 \times 16 \times 16$, $32 \times 32 \times 32$ vagy $64 \times 64 \times 64$. Az adott magkonfigurációhoz tartozó időfüggetlen Schrödinger-egyenlet megoldásához, mely mátrix diagonalizálással ekvivalens, egy iteratív Lánczos-eljárást alkalmazunk.^{11,17} Az adiabatikus (egyetlen elektron potenciálfelületen haladó) dinamika során a klasszikus részecskékre a klasszikus részecskéktől ható klasszikus erő és a kvantumos elektron adott magkonfigurációhoz tartozó betöltött állapotától származó kvantumos erő összege hat.^{11,17} A kvantumos és a klasszikus erők ismeretében a klasszikus fürdő mozgásegyenleteit a Verlet-módszernek megfelelően integráljuk.¹² Szimulációinkat a mikrokanonikus sokaságban hajtjuk végre, az időlépés 1 fs. A szimulációk során nem használunk töltéskompensációt, ami a közönséges ionokat tartalmazó oldatok szimulációjának konvencionális módja. A szimulációk mögötti implicit feltételezés szerint a vizsgált

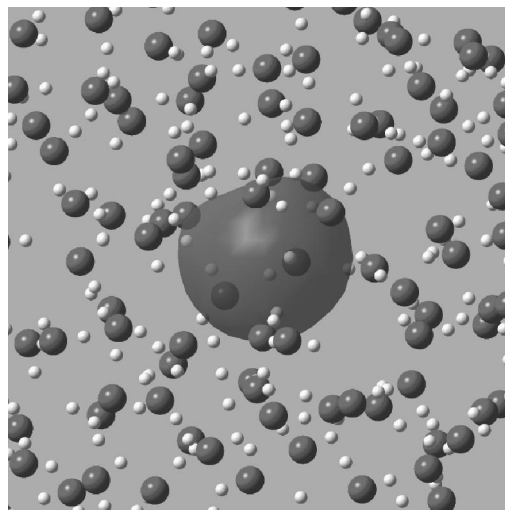
rendszerekben lokalizált töltések híg oldatait modellezzük.

A kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimulációk legfontosabb információit a szimulációs trajektóriák hordozzák. A trajektóriák az idő függvényében megadják a rendszer viselkedését, az oldószer-molekulák koordinátáit, sebességét, valamint az elektron hullámfüggvényét. Ezen információk statisztikai analízisével juthatunk el a rendszerre jellemző, kísérletekkel is ellenőrizhető fizikai tulajdonságokhoz.

3. Eredmények

3.1. A hidratált elektron szerkezete

A hidratált elektron szerkezetére vonatkozó széles körben elfogadott modell szerint az elektron a tiszta víz kicsiny üregeiben lokalizálódik oly módon, hogy a vízmolekulák hidrogénatomjai az elektron irányába orientálódnak. Az üreg-modell szerint a hidratált elektron oldódása tehát nagyon hasonló a hétköznapi anionok, például a kloridion oldódásához. Elektron-spin rezonancia¹⁹ és rezonancia Raman spektroszkópiás mérések²⁰ eredményei is konzisztensek az üreg-moddellel. A legtöbb szimuláció, így az általunk kidolgozott pszeudopotenciállal elvégzett számítás is üreg-szerkezetet jósol, ahogy azt az 1. ábra is mutatja.

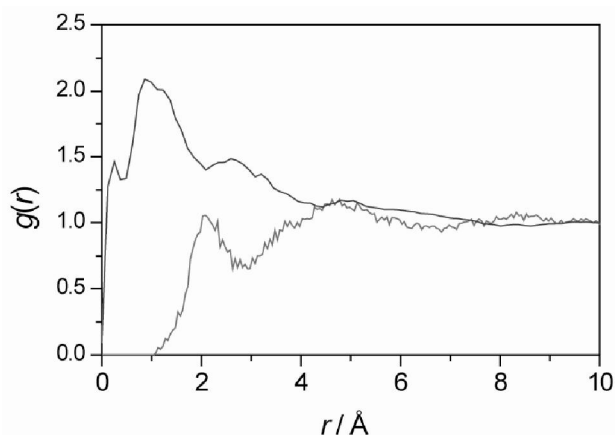


1. Ábra. A hidratált elektron üregszerkezete a molekuladinamikai trajektória egy pillanatfelvételén

Az ábrán piros gömbök jelölik az oxigénatomokat, fehérek a hidrogénatomokat, míg az ábra közepén látható az a felület, melyen belül a felesleg elektron 80 %-os valószínűséggel tartózkodik.

Egy nemrégiben a Science című folyóiratban megjelent molekuladinamikai szimuláción alapuló tanulmány azonban ettől drámaian eltérő, alternatív szerkezetre következtetett.⁹ Ezek szerint az elektron nem az oldószer üregeiben lokalizálódik, hanem számos vízmolekulára kiterjedő módon delokalizálódik, s eközben az általa lefedett térrészben lokálisan megnöveli a víz sűrűségét. Az üreg-szerkezet és a delokalizált szerkezet különbsége legérzékletesebben az elektron-hidrogénatom párkorrelációs

függvényen szemléltethető (2. ábra). Ez a függvény a víz hidrogénatomjainak valószínűségi eloszlását adja meg a felesleg elektron eloszlásának középpontja körül. Az ábrán jól kivehető, hogy az üreg-szerkezet esetén az elektron ~ 1 Å sugarú környezetében a hidrogénatomok megtalálási valószínűsége zérus,¹⁷ a delokalizált szerkezet esetén viszont a hidrogénatomok szabadon behatolhatnak a felesleg elektron felhőjébe.⁹

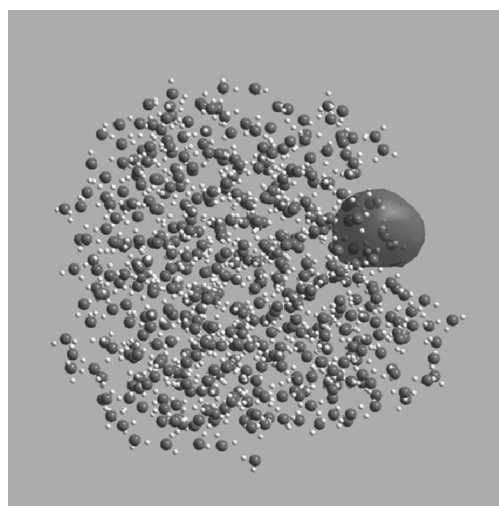


2. Ábra. A hidratált elektron szimulált elektron-hidrogén pátkorrelációs függvénye üregszerkezet (piros görbe) és delokalizált szerkezet (kék görbe) esetén.

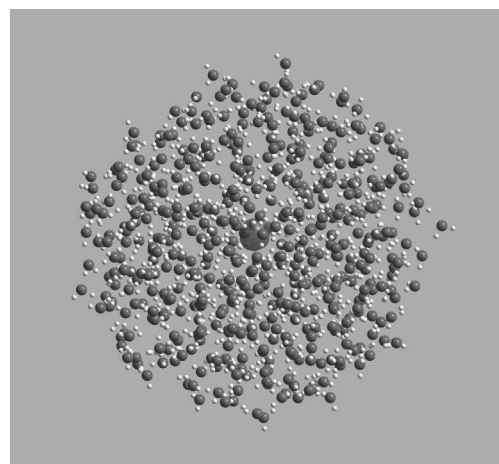
Mivel ez a tanulmány alapvetően kérdőjelezte meg a közel száz éve fennálló modellt, a cikk állításait részletes analízisnek vetettük alá.²¹ A probléma vizsgálata során egyszerű modellekre hajtottunk végre egzakt számításokat (például, egy elektron Schrödinger egyenletének megoldása egy vízmolekula és egy külső potenciál jelenlétében). Eredményeink azt mutatták, hogy a kevert kvantumklasszikus szimulációs módszer kritikus eleme az elektron és a vízmolekula kölcsönhatását leíró effektív potenciál, az ún. pszeudopotenciál. A fenti cikkben leírt delokalizált szerkezet az ott alkalmazott kölcsönhatási potenciál inkonzisztens levezetésének a következménye, mellékterméke. Így ezt az eredményt csak nagy elővigyázatossággal szabad kezelni! Hasonló következtetésre jutott egy másik tanulmány is magas szintű *ab initio* számításokkal összehasonlításban.²² Meg kell azt is jegyezni, hogy egy nemrég megjelent összehasonlító tanulmány kimutatta, hogy a hidratált elektron fontos fizikai tulajdonságainak reprodukálásában az általunk használt, üreg-szerkezetre vezető pszeudopotenciál messze megbízhatóbb az újonnan javasolt modellnél.²³ Csak érdekességképpen, a felesleg elektron eloszlása méretének jellemzésére alkalmas effektív elektronsugár kísérleti értékét számításaink pontosan reprodukálják (2,45 Å vs. 2,42 Å kísérleti érték),^{17,24} míg a delokalizált szerkezet jóval nagyobb értéket (2,69 Å) jósol.²³ A probléma sokszínűségét bizonyítja, hogy nemrég jelent meg egy új elektron-vízmolekula pszeudopotenciál, mely az előző két potenciállal szemben polarizálható vízmolekulákat tartalmaz.²⁵ Ez jelentős előrelépés az előző potenciálokhoz képest. A legújabb potenciállal végrehajtott hidratált elektron szimulációk eredményei,²⁵ valamint több-elektronos *ab initio* kvantum molekuladinamikai szimulációk eredményei²⁶ is üregszerkezetre engednek következtetni.

Az utóbbi években a területen kutatók figyelme egyre inkább a véges méretű hidratált elektron rendszerek, víz

molekulafürt-anionok felé fordult.²⁷ Ezek a molekulafürtök a töltött molekuláris rendszerek egyik igen érdekes csoportját alkotják. A víz molekulafürt-anionok a hidratált elektron modelljének is tekinthetők átmenetet képezve a gázfázisú és a folyadékfázisú rendszerek között. Mind a véges méretű víz molekulafürt-anionok, mind a hidratált elektron központi szerepet játszanak egy sor fontos fizikai folyamatban, ahogy azt egy nemrégiben megjelent összefoglaló dolgozat illusztrálja a vizes közegekben elektronok által inicializált fizikai és kémiai folyamatok áttekintése során.² Legújabb kutatásaink középpontjában a néhány vízmolekulából és egy felesleg elektrontól álló, véges méretű hidratált elektron rendszerek, a víz molekulafürt-anionok fizikai tulajdonságainak megértése áll. A víz molekulafürt-anionok minden szempontból kielégítő jellemzése hosszú időn keresztül problematikusnak bizonyult. A legelső kísérleti²⁷ és elméleti munkák²⁸ óta a hangsúly az elektronszerkezet és az ezzel összefüggő tulajdonságok felderítésén volt. Elméleti tanulmányok két, könnyen megkülönböztethető izomer létét jósolták meg (3. és 4. ábra).²⁸



3. Ábra. Az 500 vízmolekulából álló fürt anion felületi elektronállapotú izomerje a megfelelő elektroneeloszlásokkal. A bíbor színű felület az elektronsűrűség 80 %-át magába foglaló izofelületet jelöli.

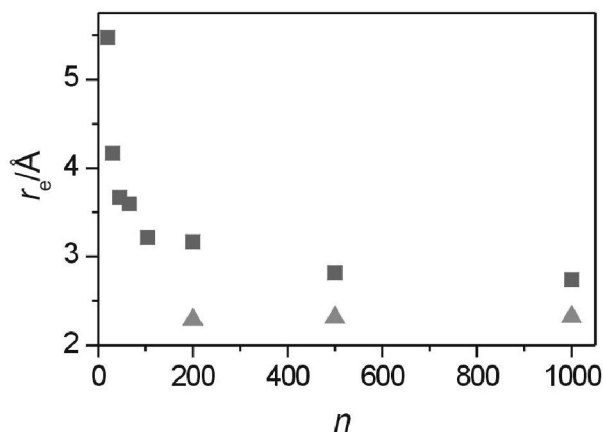


4. Ábra. Az 500 vízmolekulából álló fürt anion belső elektronállapotú izomerje a megfelelő elektroneeloszlásokkal. A bíbor színű felület az elektronsűrűség 80 %-át magába foglaló izofelületet jelöli.

A felületi elektronállapotú fürtökben a molekulafürt molekuláinak konfigurációja a felesleg elektront egy olyan

állapotban stabilizálja, mely elektronsűrűsége túlnyomórészt a molekulafürtön kívül található. Ezzel szemben a belső elektronállapotú molekulafürtök a felesleg elektront a fürt belsejében kialakuló kompakt oldószerüregben kötik meg. Ez utóbbi állapot analóg a tömbfázisban észlelhető hidratált elektron állapotával. Meglepő módon a növekvő méretű víz molekulafürt-anionokon végrehajtott kísérletek az észlelt fizikai tulajdonságok (vertikális ionizációs energia, abszorpciós spektrumok) törés nélküli konvergálását jósolták a tömbfázisú hidratált elektron tulajdonságaihoz.^{29,30} Ez alapján a korai kísérleti munkák egyöntetűen belső elektronállapotot tulajdonítottak az észlelt víz molekulafürt-anionoknak.

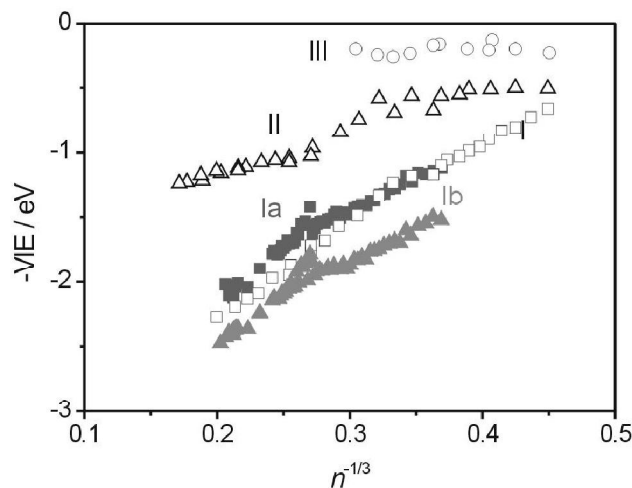
A képet tovább bonyolítja, hogy a folytonos dielektrikumok elméletén alapuló egyszerű modellek szerint mindkét elektroneloszlás konzisztens lehet a kísérleti észlelésekkel.³¹ A negatívan töltött víz molekulafürt-anionok jelentőségét is illusztráló legújabb kísérleti^{3,4,32,33,34} és elméleti munkák^{5,35,36,37} a probléma újabb részleteire világítottak rá. Az általunk elvégzett szimulációk bebizonyították, hogy a felesleg elektron lokalizációja a felületi vagy a belső elektronállapotban a fürt méretétől és belső energiájától függ.^{5,35} Kisebb méretű fürtök a felesleg elektront a felületükön stabilizálják, de felületi állapot jöhet létre nagyobb fűrteméretknél is, nagyobb belső energia mellett. A tanulmány szintén megmutatta, hogy a felületi állapotú molekulafürtök és a belső állapotú fűrtemek drámaian eltérő fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Így ezek a tulajdonságok elvileg alkalmasak lehetnek az izomerek megkülönböztetésére. A fürt-anionok szerkezetével kapcsolatos jellemző példa a felesleg elektron méretének fűrtemérettől való függése. A kísérleti eredmények statisztikai analízise arra utal, hogy a molekulafürtökben az elektron mérete fokozatosan csökken a fűrtem méretének növekedésével.³⁸ Szimulációink tanulsága szerint a felületi állapotú fűrtemek mutatnak ilyen viselkedést, míg a belső állapotú fűrtemek esetén az elektron mérete független a mérettől, értéke jól megegyezik a tömbfázisú hidratált elektron sugarával. Ezek a tendenciák jól látszanak az 5. ábrán.^{5,35} Ez az eredmény tehát arra utal, hogy a kísérleti eredmények kezdeti értelmezését, amennyiben azok belső állapotot tételeztek fel a víz molekulafürt-anionokban, kritikusan kell fogadni.



5. Ábra. A felesleg elektron sugara a víz-molekulafürt anionok mérete függvényében molekuladinamikai szimulációkból. A kék szimbólumok mutatják a felületi állapotú fűrtemeket, míg a pirosak a belső állapotú izomerek felelnek meg.

3.2. A hidratált elektron energiája

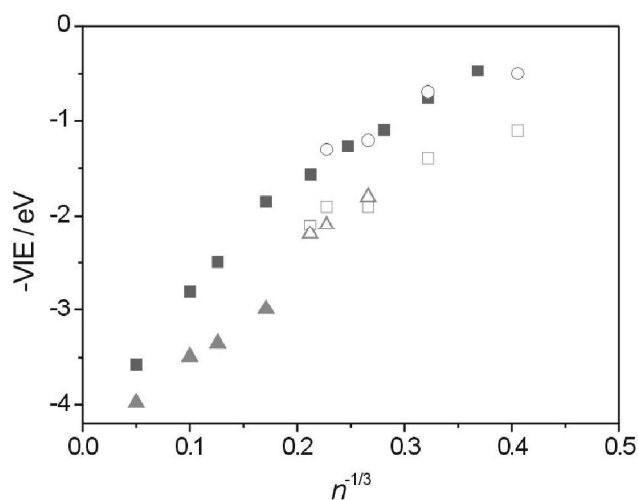
A hidratált elektron legfontosabb energetikai jellemzője a felesleg elektron vizes fázisból történő állandó magelrendződés melletti eltávolításához szükséges energia, a vertikális ionizációs energia (VIE). A legelső kísérleti munkák véges méretű molekulafürt anionok ionizációjához szükséges energia méretfüggéséből, a végtelen fűrtemre történő extrapolációval 3,3 eV értékre következtettek.³⁰ A legújabb ultragyors molekulafürt-mérések a VIE értékét a 3,3-4,0 eV intervallumba helyezik.^{4,33,34} A tömbfázisú hidratált elektron VIE értékének közvetlen kísérleti meghatározása csak az utóbbi években vált lehetővé. Ezek a mérések 3,3-3,5 eV körüli értéket eredményeztek.^{8,39,40} A jó egyezés a molekulafürt anionok extrapolált VIE értéke és a közvetlen mérések között tovább erősítette azt az elképzelést, miszerint a felesleg elektronok a fürt-anionok belsejében lokalizálódnak. A mérések során azonban legalább további háromféle, különböző ionizációs energia - méret összefüggést is felfedeztek a fotoelektron spektrumokban (6. ábra).⁴ Ezek a tendenciák arra utalnak, hogy az egyes csoportokon belül valamilyen azonos szerkezeti hasonlóságnak, kötésbeli mintázatnak kell fellépnie. A víz-molekulafürt anionok tanulmányozásának egyik legfőbb kihívásává az utóbbi években a kísérletileg észlelt, különböző típusú fűrtem izomerek energetikai eltéréseinek magyarázata, a kötési mintázatok azonosítása vált. Mint azt az előző részben már tárgyaltuk, az elektront legerősebben kötő mintázatot (I izomer) belső elektronállapotú izomerként posztulálták.⁴ A valamivel gyengébben kötő izomert (II izomer) felületi állapotú fűrtemnek feltételezték, míg egy nagyon gyengén kötő csoportot (III izomer) metastabil fűrtemként aposztrofáltak.⁴ Későbbi vizsgálatok arra utaltak, hogy az I izomer jele is két jelsorozatból tevődik össze (Ia és Ib izomerek).³⁴ A 6. ábra a fűrtem méret negatív köbgyökének (a fűrtem reciprok sugarának) függvényében mutatja a kísérleti ionizációs energiákat. Ez az ábrázolásmód a folytonos dielektrikum-elmélet nyomán honosodott meg a területen, ahol is az összefüggés ebben az ábrázolásban lineáris.^{28,31} A független változó zérus értékénél leolvasott tengelymetszet adja a végtelen méretre extrapolált VIE értéket.



6. Ábra. A felesleg elektron vertikális ionizációs energiája a víz molekulafürt-anionok mérete függvényében, ultragyors fotoelektron spektroszkópiás mérésekből.

Molekuladinamikai szimulációink a felületi és belső állapotú

fürtökre figyelemre méltó eredményekkel szolgáltak.^{5,35,41} Először is a számítások jól közelítették a kísérleti mérések tartományát. Ezen túlmenően a szimulációk szerint mindkét izomer közel azonos végtelen mérethez tartozó VIE értékre extrapolál. Bár ezek az értékek valamivel meghaladják a kísérleti intervallum felső határát, az eredmények kvalitatív üzenete fontos: tisztán az energia kiszámításából nem dönthető el egyértelműen, hogy a kísérletekben milyen fürt izomert állítottak elő és észleltek.^{5,35} Polarizálható vízmodellel nemrégiben végrehajtott egyelektronos kevert kvantumos-klasszikus szimulációk, valamint többelektronos kvantum molekuladinamikai szimulációk eredményei hasonló következtetésre vezettek.^{36,37} Megjegyezzük, hogy az utóbbi munka minden kétséget kizáróan a jelenlegi legnagyobb pontosságú elméleti eredményeket szolgáltatja a területen. Éppen ezért a 7. ábrán összefoglaltuk az általunk elvégzett szimulációk VIE értékeit,^{5,35} összehasonlításban a több-elektronos számítások eredményeivel.³⁷ A dielektrikumok elméletéből származó lineáris összefüggést a molekuladinamikai szimulációk jól reprodukálják. Megjegyezzük, hogy az irodalomban az utóbbi időben számos *ab iníció* molekuladinamikai tanulmány is megjelent.^{42,43,44} Ezek jó egyezést mutatnak az egy-elektronos kezelésem alapuló modellünkkel.



7. Ábra. A felesleg elektron vertikális ionizációs energiája a víz-molekulafürt anionok mérete függvényében molekuladinamikai szimulációkból. A kék szimbólumok mutatják a felületi állapotú fürtöket, míg a pirosak a belső állapotú izomerek felelnek meg. A tele szimbólumok egy-elektron kevert kvantumos-klasszikus szimulációkból,^{5,35} míg az üres szimbólumok több-elektron szimulációból származnak.³⁷ Az üres fekete szimbólumok valószínűsíthetően metastabil fürtökhöz tartoznak.³⁷

Fontos ezen a ponton visszautalni arra, hogy szimulációink szerint a felületi elektronállapottal rendelkező fürtök fizikai tulajdonságainak (különösképpen az elektron sugarának) méretfüggése felel meg leginkább a kísérletileg észlelt I izomer tendenciájának. Az újabb kísérletekben³⁴ felismert Ia és Ib jelű izomerek léte felveti azt a lehetőséget is, hogy a gyengébben kötő Ia valójában a korábban észlelt I izomer, és így felületi állapotú, míg a csak néhány tized eV-tal erősebben kötő Ib fürttípus belső állapotban lokalizálja a felesleg elektront. Utóbb az is világossá vált, mint ahogy azt Neumark és kollégái kísérletileg illusztrálták, hogy a molekulafürt anionok állapotát a méreten és hőmérsékleten

kívül, a fürt-anion előállításának körülményei is befolyásolják.⁴ Így könnyen elképzelhető, hogy alacsony hőmérsékletű molekulafürt-anionok metastabil, nem teljesen relaxált állapotban stabilizálják az elektront. Ezt a feltételezést szimulációs munkánkkal sikerült alátámasztani,⁴¹ melyet megerősített egy hasonló *ab iníció* molekuladinamikai tanulmány is.⁴⁵

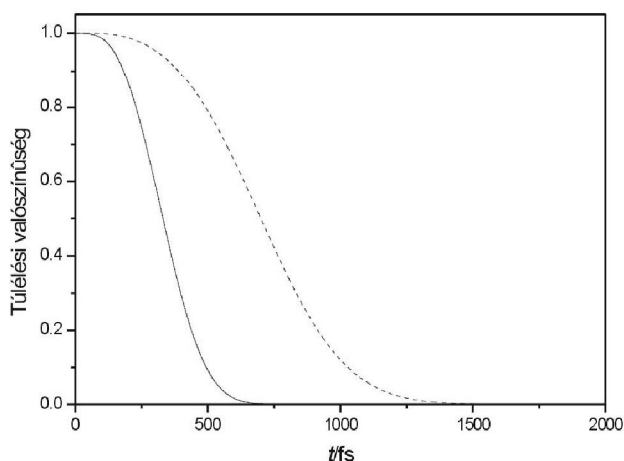
A teljesség kedvéért megjegyezzük, hogy a véges méretű molekulafürt anionok két, általunk felderített lokalizációs módjának, a felületi állapotnak és a belső állapotnak, két különböző, végtelen méretű határeset felel meg. Míg a molekulafürt-anionok belső elektronállapotai a tömbfázisú hidratált elektron állapotához tartanak a fürt méretének növelésével, a felületi állapot végtelen méretre extrapolált megfelelője a víz/levegő határfelületen stabilizálódó felesleg elektron. A hidratált elektronnal történő összehasonlítás kedvéért szimulációs vizsgálatokat hajtottunk végre 300 K hőmérsékletű víz/levegő határfelületen, 200 K hőmérsékletű túlhűtött víz/levegő határfelületen, 200 K hőmérsékletű jég/levegő határfelületen és 100 K hőmérsékletű amorf jég/levegő határfelületen stabilizálódó felesleg elektron tulajdonságainak jellemzésére.⁴⁶ Hasonlóan a negatívan töltött molekulafürt-anionok viselkedéséhez, a hőmérséklet fontos szerepet játszik az elektron lokalizációs módjának meghatározásában. Míg a 300 K hőmérsékletű víz/levegő határfelületen a felesleg elektron a felületről lassan (~ ps időskálán) a tömbfázis belsejébe, belső állapotba diffundál, az alacsonyabb hőmérsékletű rendszerek esetén az elektron valószínűleg metastabil felületi állapotban stabilizálódik. A 200 K hőmérsékletű túlhűtött víz/levegő határfelületen és a 200 K hőmérsékletű jég/levegő határfelületen relaxáló elektron egyensúlyi tulajdonságai hasonlóak egymáshoz, és kiválóan korrelálnak a 200 K hőmérsékletű molekulafürt anionok végtelen mérethez történő extrapolációjával megjósolt fizikai tulajdonságokkal.⁴⁶

3.3. A hidratált elektron dinamikája

Mint a bevezetésben arra már utaltunk, a hidratált elektron kiváló modell lehet folyadékfázisban lejátszódó relaxációs folyamatok alapvető törvényszerűségeinek felderítésében. Fontos ezzel összefüggésben megjegyezni, hogy a hidratált elektronnal kapcsolatos leggyorsabb elemi történések jellemzően a 10^{-15} s időskálán zajlanak le, így megfigyelésükhöz rendkívül fejlett kísérleti technikákra van szükség. A különböző, lehetséges relaxációs folyamatok közül az alapállapotú, egyensúlyi hidratált elektron első gerjesztett állapotába történő gerjesztését követő relaxáció vizsgálata különösen érdekesnek bizonyult. A folyamat során a következő elemi történéseket kell számításba venni. Az alapállapotú egyensúlyi hidratált elektron energiaszintjei folyamatosan fluktuálnak az oldószerrészecskék szakadatlan mozgása következtében. A betöltött alapállapot és az üres gerjesztett állapot közötti energiakülönbség, mindazonáltal, felvesz egy jól meghatározott átlagértéket. A gerjesztő fényimpulzus hatására az elektron az első gerjesztett állapotba kerül, megváltozik elektroneloszlása, s ezáltal nem-egyensúlyi oldószerkörnyezetben találja magát. Az oldószert és a gerjesztett állapotú „oldott részecske” kölcsönösen relaxálnak, megtörténik a gerjesztett állapot hidratációja. Ennek során a betöltött gerjesztett állapot és az üres alapállapot energiakülönbsége folyamatosan

csökken. A csökkenéssel párhuzamosan megnő az elektron készsége arra, hogy az oldószer mozgásának következtében fellépő energiafluktuációk segítségével egy sugárzásmentes elektron-átmeneti lépés során átugorjon az alapállapotba. Amennyiben az elektron átlépése megtörténik, most a létrejövő alapállapotú elektron talál nem-egyensúlyi oldószer eloszlást maga körül, s ez újabb folyadék-relaxációs folyamatot indukál. Ezek a folyamatok azonban nem választhatók szét teljesen a kísérleti jelekben. A részletes molekuláris mechanizmus megalkotására az atomisztikus szimulációk teremtik meg a lehetőséget.

Munkánk során a felesleg elektron vizes közegben mutatott relaxációs tulajdonságainak vizsgálatára kidolgoztunk egy új kvantummechanikai eljárást, mely a Fermi-féle arany szabályból kiindulva gerjesztett elektronállapotok megszűnésének sebességére vonatkozó számításokat tesz lehetővé.⁴⁷ A formalizmus idő-autokorrelációs függvényeket használ, melyek a kevert kvantumklasszikus molekuladinamikai szimulációkból viszonylag könnyen kinyerhetőek, valamint relatíve egyszerűen korrigálhatók kvantummechanikai effektusokra. Ezen formalizmus felhasználásával megmutattuk, hogy az egyensúlyi, gerjesztett állapotú hidratált elektron élettartama drámaian csökken a formalizmusban kulcsszerepet játszó időkorrelációs függvények kvantumos korrekciójának hatására.⁴⁷ A kvantumosan korrigált élettartamok jóval 100 fs alatt találhatók. Eredményeink szerint tehát az egyensúlyi alapállapotból első gerjesztett állapotba juttatott elektron relaxációja során a gerjesztett állapot elektroneloszlásához adaptálódó folyadék relaxációja a domináns folyamat. A folyadék relaxációja során a két elektronállapot közötti energiakülönbség folyamatosan csökken, s ez egyre gyorsuló elektronátmenetet okoz. A gerjesztett állapot azonban így nem kerül egyensúlyba, addigra az alapállapotba történő elektronátmenet gyakorlatilag befejeződik. Az események analízise során felállítottunk egy kinetikai modellt, mely az elektronátmenet energiakülönbségtől való függése mellett a folyadék relaxációjának hatását is figyelembe vette.⁴⁸



8. Ábra. Gerjesztett állapotú felesleg elektron túlélési valószínűsége a gerjesztett állapotban az alapállapotba történő elektron-átmeneti lépést megelőzően. A szaggatott görbét klasszikus idő-autokorrelációs függvényekből számítottuk, a folytonos görbe számításakor a magok mozgásával kapcsolatos kvantummechanikai korrekciókat is figyelembe vettünk.⁴⁸

A kinetikai modell alkalmazásával megalkottunk egy túlélési valószínűségi függvényt (8. ábra), mely megadja, hogy az alapállapotból az első gerjesztett állapotba juttatott elektron milyen valószínűséggel „él túl” a gerjesztett állapotban t hosszúságú időt. A függvény képe alatti terület adja a gerjesztett állapot élettartamát, s mint ilyen közvetlenül összehasonlítható a kísérleti eredményekkel. Szimulációs eredményeink (330 fs élettartam)⁴⁸ teljesen konzisztensnek bizonyultak a kísérletileg észlelt gerjesztett állapotú élettartamokkal (300-500 fs).^{6,49,50,51} A következő lépésben szimulációk végrehajtását tervezzük gerjesztett állapotú molekulafürt-anionok élettartamának meghatározására. Ezen számítások motivációjául az szolgál, hogy a kísérletek az I izomer esetén nagyon rövid élettartamot (<100 fs) jósolnak.⁴ A kérdés tehát ismét visszavezet a víz molekulafürt-anionok izomerjeihez (felületi vs. belső elektronállapotú fürtök). Azt várjuk, hogy a felületi állapotú fürtök esetén találunk majd rövid élettartamokat, a belső állapotokra vonatkozó élettartamok pedig összevethetőek lesznek a tömbfázisban talált 330 fs élettartammal. Előzetes szimulációink alátámasztják várakozásainkat.

4. Diskusszió, következtetések

Jelen munkánkban hidratált elektron rendszerekkel kapcsolatos szimulációs tanulmányaink eredményeit foglaltuk össze. Szimulációink a kísérletekkel kiváló összhangban álló eredményeket szolgáltatottak, annak ellenére, hogy a jelen munkában használt egy-elektronos közelítés természetesen limitált. Eredményeink szépen illusztrálják a módszer alkalmazhatóságát a kísérleti eredmények kvalitatív értelmezésére. Fontos eredmény, hogy a hidratált elektron legfontosabb tulajdonságainak megértésére az üregmodell továbbra is kiválóan alkalmas. Ezen túlmenően számításaink lehetőséget nyújtanak arra is, hogy a kísérletek által nem felderíthető molekuláris részletekre fény derüljön. Külön kiemelő a véges méretű hidratált elektron molekulafürtök szerkezetének értelmezése, a felületi és belső elektronállapotú fürt-anionok jellemzése, és annak illusztrálása, hogy ezen izomerek fizikai tulajdonságai jelentős mértékben eltérnek egymástól. Elvileg ez lehetővé teszi kísérleti megkülönböztetésüket. A hidratált elektron rendszer dinamikai viselkedésének implikációi széles területeken használhatók. A sugárzásmentes elektronátmenetek tanulmányozásának legegyszerűbb modellje a hidratált elektron. Még ebben az egyszerű modellben is számos folyamat játszódik le egy időben, s ezek megkülönböztetése kísérletileg nem lehetséges. Szimulációink részletes képet adnak a relaxáció mechanizmusáról. Az elektronátmenetet az elektront körülvevő folyadék relaxációja hajtja, miközben az elektron hidratálódik, az elektron-átmenet sebessége fokozatosan növekszik, s közben a már alapállapotba került elektron-populáció körül is folyadék relaxáció zajlik, egészen az egyensúly eléréséig.

Köszönetnyilvánítás

Jelen dolgozat szerzői köszönetüket fejezik ki a különböző forrásokból származó kutatási támogatásokért, melyek közül ki kell emelni az OTKA által nyújtott kutatási támogatásokat (T49715, K75285).

Hivatkozások

- Hart, E. J.; Boag, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4090-4095.
- Garrett, B. C. *et al. Chem. Rev.* **2005**, *105*, 355-389.
- Paik, D.H.; Lee, I.-R.; Yang, D.-S.; Baskin, J. S.; Zewail, A. H. *Science* **2004**, *306*, 672-65.
- Verlet, J. R. R.; Bragg, A. E.; Kammrath, A.; Cheshnovsky, O.; Neumark, D. M. *Science* **2005**, *307*, 93-96.
- Turi, L.; Sheu, W.-S.; Rossky, P. J. *Science* **2005**, *309*, 914-917.
- Wang, C.-R.; Lu, Q.-B. *Angew. Chem. Intl. Ed.* **2007**, *46*, 6316-6320.
- Neumark, D. M. *Nature Chem.* **2010**, *2*, 247-248.
- Siefermann, K. R.; Liu, Y.; Lugovoy, E.; Link, O.; Faubel, M.; Buck, U.; Winter, B.; Abel, B. *Nature Chemistry*, **2010**, *2*, 274-27.
- Larsen, R. E.; Glover, W. J.; Schwartz, B. J. *Science*, **2010**, *329*, 65-69.
- Siefermann, K. R.; Abel, B. *Angew. Chem. Intl. Ed.* **2011**, *50*, 5264-5272.
- Webster, F. A.; Rossky, P. J.; Friesner, R. A. *Comput. Phys. Commun.* **1991**, *63*, 494-522.
- Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon: Oxford, **1987**.
- Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; Hermans, J. in *Intermolecular Forces*; Pullman, B. Ed.; Reidel: Dordrecht, 1981, 331-342.
- Toukan, K.; Rahman, A. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 2643-2648.
- Phillips, J. C.; Kleinman, L. *Phys. Rev.* **1959**, *116*, 287-294.
- Turi, L.; Gaigeot, M.-P.; Levy, N.; Borgis, D. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 7805-7815.
- Turi, L.; Borgis, D. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6186-6195.
- Schnitker, J.; Rossky, P. J. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3462-3470.
- Kevan, L. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1628-1636.
- Tauber, M. J.; Mathies, R. A. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10952-10960.
- Turi, L.; Madarász, Á. *Science*, **2011**, *331*, 1387-1387.
- Jacobson, L. D.; Herbert, J. M. *Science*, **2011**, *331*, 1387-1387.
- Herbert, J. M.; Jacobson, L. D. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14470-14483.
- Coe, J. V.; Williams, S. M.; Bowen, K. H. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *27*, 27-51.
- Jacobson, L. D.; Herbert, J. M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 154506.
- Boero, M. Parrinello, M.; Terakura, K.; Ikeshoji, T.; Liew, C. C. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 226403.
- Armbruster, M.; Haberland, H.; Schindler, H. G. *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 323-326.
- Barnett, R. N.; Landman, U.; Cleveland, C. L.; Jortner, J. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4429-4447.
- Ayotte, P.; Johnson, M. A. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 811-814.
- Coe, J. V.; Lee, G. H.; Eaton, J. G.; Arnold, S. T.; Sarkas, H. W.; Bowen, K. H.; Ludewigt, C.; Haberland, H.; Worsnop, D. R. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 3980-3982.
- Makov, G.; Nitzan, A. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3459-3466.
- Zappa, F.; Denifl, S.; Mähr, I.; Bacher, A.; Echt, O.; Märk, T. D.; Scheier, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5573-5578.
- Griffin, G. B.; Young, R. M.; Ehrler, O. T.; Neumark, D. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 194302.
- Ma, L.; Majer, K.; Chirot, F.; von Issendorff, B. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 144303.
- Madarász, Á.; Rossky, P. J.; Turi, L. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 124319.
- Jacobson, L. D.; Herbert, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19889-19899.
- Barnett, R. N.; Giniger, R.; Cheshnovsky, O.; Landman, U. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 7378-7391.
- Bartels, D. M. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4404-4405.
- Shreve, A. T.; Yen, T. A.; Neumark, D. M. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *493*, 216-219.
- Tang, Y.; Shen, H.; Sekiguchi, K.; Kurahashi, N.; Mizuno, T.; Suzuki, Y.-I.; Suzuki, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3653-3655.
- Madarász, Á.; Rossky, P. J.; Turi, L. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 2331-2337.
- Frigato, T.; VandeVondele, J.; Schmidt, B.; Schütte, C.; Jungwirth, P. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6125-6133.
- Marsalek, O.; Frigato, T.; VandeVondele, J.; Bradforth, S. E.; Schmidt, B.; Schütte, C.; Jungwirth, P. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 915-920.
- Marsalek, O.; Uhlig, F.; Frigato, T.; Schmidt, B.; Jungwirth, P. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 043002.
- Marsalek, O.; Uhlig, F.; Jungwirth, P. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20489-20495.
- Madarász, Á.; Rossky, P. J.; Turi, L. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 234707.
- Borgis, D.; Rossky, P. J.; Turi, L. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 064501.
- Borgis, D.; Rossky, P. J.; Turi, L. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 174508.
- Kee, T. W.; Son, D. H.; Kambhampati, P.; Barbara, P. F. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8434-8439.
- Kambhampati, P.; Son, D. H.; Kee, T. W.; Barbara, P. F. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2374-2378.
- Wang, C.-R.; Hu, A.; Lu, Q.-B. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 241102.

Model studies of condensed phase quantum molecular dynamics: the hydrated electron

Excess electrons are known to stabilize in water as hydrated electrons. The localization and the hydration of excess electrons are of fundamental importance in condensed phase chemistry and physics with direct implications in, among other fields, electrochemistry, photochemistry, radiation chemistry and electron transfer in condensed phases and in biological systems. Experiment and theory contribute parallel to the understanding of this species. Since in many cases solvated electron properties are reflected only by indirect experimental information, theory has a central role in interpreting these data. The solvated electron, and in particular, the hydrated electron, forms a model system in several respects. Besides being the simplest reducing agent, the hydrated electron can be thought of as the simplest possible solute having only a single electronic degree of freedom. The coupling of the excess electron state(s) to solvent dynamics is also directly manifest in

solvated electron dynamics. The anticipated relative simplicity is an attractive feature of the hydrated electron system, and it makes the hydrated electron an ideal candidate for a symbiotic interplay between experiment and theory. In the present work we study the basic molecular level picture and principles underlying the condensed phase dynamics via mixed quantum-classical molecular dynamics simulations of the hydrated electron. The simulation technique, where the hydrated electron is treated quantum mechanically and the solvent molecules via classical mechanics represent a reasonable compromise between accuracy and computational demand. The standard simulation tools of the simulation model are also overviewed in the paper. The remaining discussion of the paper focuses on the most critical issues and still unresolved questions about the basic aspects of the physics of the hydrated electron systems that also have direct general implications for condensed phase dynamics.

First, we examine the structure of the hydrated electron, namely the traditional cavity model that has been recently challenged. We point out that the most sensitive part of the computational method is the electron-water molecule pseudopotential. We performed exact quantum mechanical model calculations examining a recently implemented pseudopotential that leads to a delocalized electron distribution over several water molecules in a region of enhanced water density. We illustrate that the simulations predicting non-cavity structure are based on a model potential that contains inaccuracies. The reported simulated properties of the hydrated electron are shown to be very sensitive to this problem. Based on the analysis and the following simulations, we believe that the cavity picture is still a viable model for the hydrated electron. Next, we turn our attention to the structural aspects of finite size hydrated electron systems, water cluster anions. An aggregate of few water molecules and an excess electron form water cluster anions, which might also be considered as simpler models for the fully hydrated electron. Since the earliest experimental and theoretical studies, the focus has been on the electronic structure and the related physical properties of water cluster anions. Theory has predicted two distinct types of cluster isomers: surface-bound (SB) state clusters, where the cluster configuration supports a localized excess electronic ground state with electron distribution outside the molecular frame, and clusters with compact interior-bound (IB) electronic states in a solvent void, more similar to those characteristic of the bulk hydrated electron. Our simulations show that the localization of the excess electron in a surface state or in an interior state depends on both the cluster size and the internal energy of the cluster. Smaller clusters preferentially stabilize the excess electron in a surface state. Surface state clusters can also be formed in larger clusters with increasing internal energy. We also demonstrate that the set of surface states and the set of interior states exhibit unique, clearly distinguishable signatures in the simulation data.

Next we turn toward the energetics of the hydrated electron. We analyze the size dependence of the vertical detachment energy (VDE) of the excess electrons from water cluster anions. Sophisticated experiments on size selected clusters observe at least three characteristic cluster anion classes appearing as three distinctly different trends in the variation of the vertical electron detachment energy with size. These systematic trends clearly suggest the presence of common structural patterns within each class. A main challenge in the field is to identify the source of this regularity in the properties of water cluster isomers. Cluster simulations testify that the VDE of interior state clusters are somewhat larger than those for the surface state clusters. We predict

that it would be difficult to distinguish these isomers based solely on VDE data. Nevertheless, the computed results nicely agree with experimental photo-electron spectroscopy results, and the latest, more sophisticated *ab initio* molecular dynamics simulations. It is found that the data for the surface state clusters correspond closely to the experimentally observed energetic, spectral, and structural trends with cluster size for one of the strongest binding motifs. The positive identification of interior state clusters still presents a challenge. We also illustrated that in addition to the internal energy and cluster size, the experimental conditions of the formation of cluster anions can influence the observed state and physical properties. The extension of our cluster anion work concentrates on the relaxation of a ground state excess electron at interfaces of different phases of water with air. The investigated systems include ambient water/air, supercooled water/air, *Ice* ice/air and amorphous solid water/air interfaces. In the case of the ambient liquid interface the electron slowly (on the 10 ps timescale) diffuses into the bulk to form an interior-bound state. In each other case, the excess electron persists on the interface in surface-bound states.

The last part of the paper is devoted to dynamical issues that are relevant in a wider context of condensed phase relaxation dynamics. In particular, here we study the lifetime of an excited state hydrated electron following an excitation from its equilibrium ground state. The analysis is based on a new, alternative form of the Fermi golden rule formula defining the non-adiabatic transition rate between two quantum states. The formula involves quantum time correlation functions that are computed from the classical correlation functions of molecular dynamics simulations and the subsequent quantum corrections for the nuclear degrees of freedom. The resulting excited state lifetime for a hypothetical *equilibrium* excited state appears to be extremely short, in the sub-100 fs regime. We conclude that the electronic transition to the ground state after the excitation is strongly influenced, in fact dominated, by solvent reorganization dynamics in the excited state. In the subsequent kinetic analysis the quantized, gap-dependent rates are computed and applied in a phenomenological kinetic equation. This equation provides the survival probability function of the excited state electron that then yields an effective excited state lifetime of around 300 fs for the non-equilibrium process in pump-probe experiments. This value is consistent with the findings of several experimental groups and previous theoretical estimates.

The authors of the present work gratefully acknowledge the financial support from the National Research Fund of Hungary (OTKA) under Contracts Nos. T49715 and K75285.