



**Бедняков Александр Сергеевич**

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

Специальность 02.00.04 —  
физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва  
2017

Работа выполнена в лаборатории строения и квантовой механики молекул  
на кафедре физической химии Химического факультета  
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

**Новаковская Юлия Вадимовна**  
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты:

**Багатурьянц Александр Александрович**  
доктор химических наук, профессор,  
главный научный сотрудник

Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки

Центр фотохимии Российской академии наук

**Маленков Георгий Георгиевич**

доктор химических наук, профессор,  
главный научный сотрудник

Федерального государственного учреждения науки

Институт физической химии

и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО  
«Иркутский государственный университет»

Защита состоится 9 июня 2017 года в 15 часов 30 минут на заседании  
диссертационного совета Д.501.001.90 при МГУ имени М.В.Ломоносова  
(119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, строение 3, Химический  
факультет МГУ, аудитория 446)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени  
М.В.Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д.27 и на сайте  
Химического факультета (<http://www.chem.msu.ru/>). Автореферат диссертации  
размещен на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова  
(<http://chem.msu.ru/>) и на сайте ВАК (<http://vak.ed.gov.ru/>).

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2017 года

Ученый секретарь

диссертационного совета Д.501.001.90,  
кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  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, моде-

лирующих 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  $\sim 500$  см<sup>-1</sup> 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 кольцо 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 двукранными 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 предложить 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  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ . 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 литературных 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.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

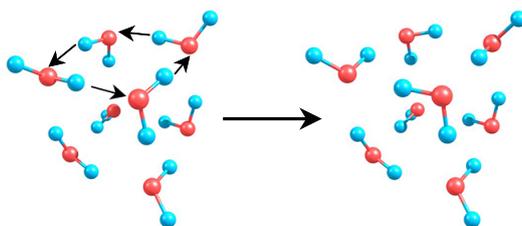
Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов и списка литературы. Во введении даётся обоснование актуальности работы и постановка задачи. Литературный обзор состоит из двух частей. В первой части рассмотрены основные типы структур, характерных для воды, а также особенности строения сетки водородных связей. Во второй части проанализированы особенности процесса переноса протонов в воде, а также экспериментальные данные по взаимодействию с излучением, инициирующим образование заряженных фрагментов. Обсуждение результатов состоит из 4 частей, посвященных изучению процесса согласованного перемещения протонов в кольцевых фрагментах кластеров воды, возможности образования в их структуре заряженных фрагментов типа  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  и  $\text{OH}^-$ , а также взаимодействию их с внешним излучением различных частот.

### 1 Модельные системы и квантово-химический метод

В мгновенных структурах воды можно выделить большое число молекулярных колец с наиболее характерным размером от 4 до 7 молекул и различным порядком расположения в них водородных связей. Наиболее устойчивы гомодромные кольца, в которых все водородные связи ориентированы одинаково (по или против часовой стрелки).

Перемещение протонов в кластерах воды - согласованный процесс, в который вовлечены мостиковые протоны фрагмента с упорядоченными водородными связями. Если такой фрагмент имеет незамкнутую цепочечную конфигурацию, в результирующей неустойчивой структуре (имеющей заметно более высокую энергию, чем исходная) присутствуют разделённые молекулами воды фраг-

менты  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , которые в реальной системе мгновенно рекомбинируют. Если же такой фрагмент имеет замкнутую кольцевую структуру, то после перемещения всех мостиковых протонов возникает конфигурация, состоящая по-прежнему исключительно из нейтральных молекул воды, энергия которой близка или совпадает с исходной. В данной работе был рассмотрен процесс согласованного перемещения протонов в молекулярных кольцах, либо индивидуальных, либо имеющих определённый тип окружения (Рисунок 1).

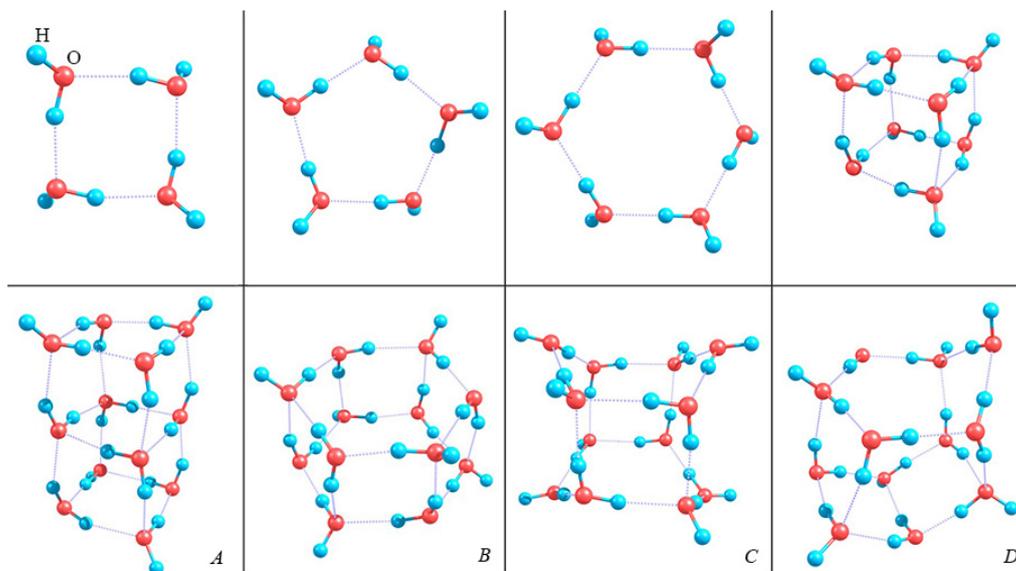


**Рисунок 1.** *Рассматриваемый процесс согласованного перемещения протонов в молекулярном кольце*

Выбранные для рассмотрения кластерные структуры представляют собой одиночные молекулярные кольца, состоящие из четырёх, пяти или шести молекул воды, и объёмные клетки, полученные объединением различного числа кольцевых фрагментов разного размера (Рисунок 2). Структуры октамера и додекамера А использованы в качестве моделей симметричного и несимметричного окружения молекулярного кольца, в котором происходит перемещение протонов. Структуры додекамеров В, С и D характеризуются уменьшающейся степенью регулярности, различным набором соседних молекулярных колец и различными донорно-акцепторными свойствами молекул, входящих в то шестичленное кольцо, в котором происходит перенос протонов. Для выбора подходящего квантово-химического метода была выполнена серия расчётов, где энергия электронной корреляции была учтена во втором порядке теории возмущений Меллера-Плессета (MP2), в рамках метода конфигурационного взаимодействия (CISD), многоконfigurационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF), а также в рамках многоконfigurационной квазивыврожденной теории возмущений в вариантах MCQDPT2 и xMCQDPT2. Расчёты были выполнены со стандартным двухэкспонентным базисом 6-31G, дополненным диффузными и поляризационными функциями на всех ядрах. Все квантово-химические расчеты были выполнены с использованием программных пакетов GAMESS (US) [2] и FireFly [3].

Согласно полученным оценкам, интересующий процесс перемещения протонов в основном электронном состоянии системы можно изучать, не учитывая влияния

ближайших возбужденных электронных состояний и используя метод MP2.



**Рисунок 2.** Модельные структуры кластеров  $(H_2O)_n$ ,  $n=4-12$

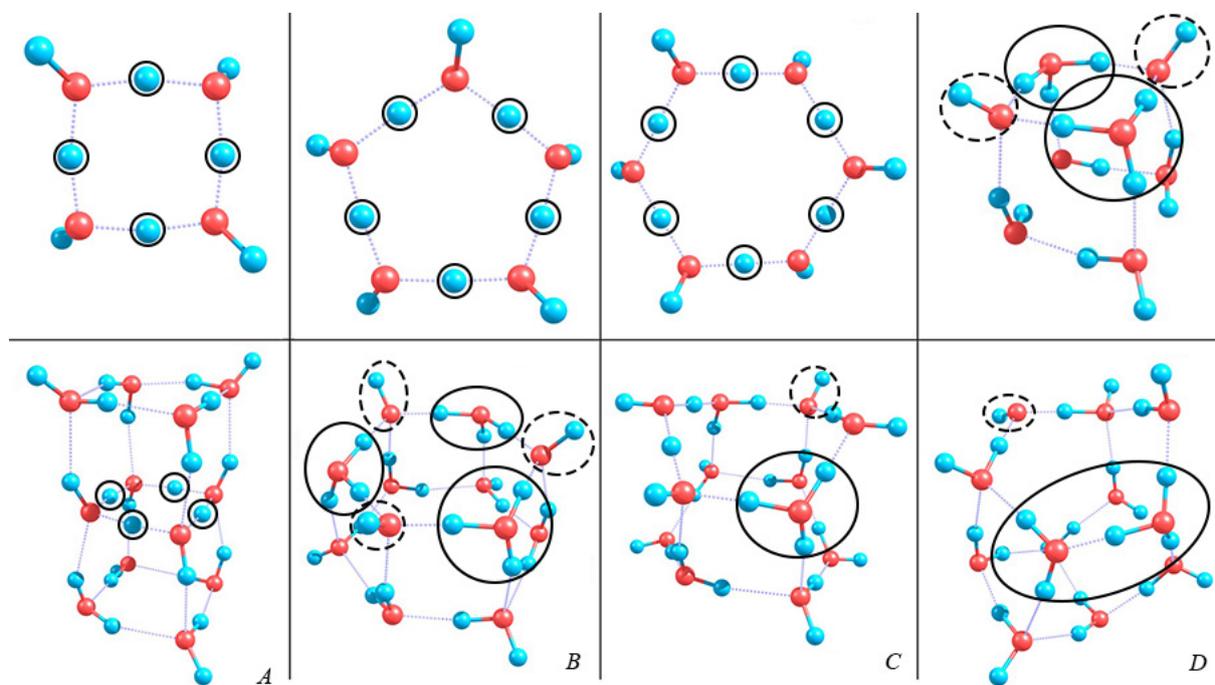
## 2 Характеристики кластеров на пути процесса перемещения мостиковых протонов в кольце

Молекулы воды в одиночных молекулярных кольцах имеют одинаковые донорно-акцепторные свойства: все они являются донором (d) и акцептором (a) одного протона (координация da), что приводит к равной длине всех водородных связей кольца. При этом длины водородных связей уменьшаются при увеличении размера молекулярного кольца, а соответствующие углы O—H...O увеличиваются, т.е. связи становятся менее напряжёнными. Для кубического октамера характерно различие донорно-акцепторных свойств молекул в кольце (две имеют координацию daa, а две - dda), что приводит к различию в параметрах водородных связей. В додекамере А, когда у кольца имеется симметричное окружение, координация всех молекул кольца одинакова - ddaa. В этом случае характеристики всех водородных связей также одинаковы, как и одиночных кольцах. В шестичленном кольце додекамера В, как и в октамере, чередуются молекулы типа dda и daa, причём все боковые сопряженные кольца тоже четырехчленные. В структуре додекамера С имеется уже три донорно-акцепторных типа молекул в кольце: dda, daa и da, а боковые кольца являются четырех- и шестичленными. В додекамере D изучаемое кольцо состоит также из молекул трёх типов, но расположенных нерегулярно, и конфигурации всех боковых сопряженных колец также различны. Таким образом, выбранный набор кластерных структур представляется репрезентативным для изучения влияния размера кольца, его молекулярного окружения

и степени нерегулярности всей структуры молекулярного кластера на процесс переноса протонов.

С различием в донорно-акцепторных свойствах входящих в кольцо молекул связан и характер колебаний мостиковых протонов в кольце. Для одиночных колец и додекамера А характерно наличие колебания, при котором в равной степени смещаются все мостиковые протоны. Для октамера и додекамера В колебания протонов, относящихся к молекулам с различной конфигурацией, различаются по частотам, и при таких колебаниях заметно смещаются лишь протоны молекул одного типа. Для структур додекамера С и D характерно наличие колебания, при котором все мостиковые протоны кольца смещаются синхронно, но в разной степени.

Подобное различие приводит и к различной структуре переходных состояний на пути согласованного перемещения мостиковых протонов кольца (Рисунок 3).



**Рисунок 3.** Структуры переходных состояний на пути согласованного перемещения мостиковых протонов в кластерах  $(H_2O)_n$ ,  $n=4-12$

Так, в одиночных кольцах и структуре додекамера А мостиковые протоны в переходной конфигурации находятся посередине между ядрами кислорода. Для колец с несимметричным окружением (различными донорно-акцепторными свойствами молекул кольца), таких как в октамере и изомерах В, С и D додекамера характерно неодинаковое по величине смещение мостиковых протонов на пути процесса и, соответственно, возникновение различного числа заряженных фрагментов  $H_3O^{\delta+}$ ,  $H_5O_2^{\delta+}$  и  $OH^{\delta-}$  в переходной конфигурации. Положительно заря-

женные частицы возникают преимущественно на месте исходных молекул с координацией dda, а  $\text{OH}^-$  – на месте молекул типа daa. Молекулы с координацией da либо (при отсутствии соседей того же координационного типа) остаются нейтральными молекулами (как в изомере D), либо при наличии соседей с такой же координацией реорганизуются в открытые последовательности с мостиковыми протонами, равноудалёнными от соседних ядер кислорода. Чем менее регулярной является структура (при переходе от изомера додекамера В к С и далее к D), тем меньшим числом заряженных фрагментов характеризуется переходное состояние и тем ниже потенциальный барьер процесса (Таблица 1).

В результате для каждой изучаемой кластерной системы была построена модельная одномерная задача, в которой при заданных значениях искомого расстояния  $\text{O}-\text{H}$ , меньших равновесного, все остальные геометрические параметры структур были оптимизированы. В качестве координаты была выбрана эффективная масс-взвешенная координата:

$$y = \sum_{i,\xi} \sqrt{m_i} \xi_i, \quad (1)$$

где  $m_i$  - масса  $i$ -го ядра,  $\xi_i$  - его смещение по координате  $\xi = x, y, z$ , отсчитываемое от референсной (нулевой) конфигурации, отвечающей переходному состоянию. Участки от седловой точки до соответствующих минимумов были найдены процедурой наискорейшего градиентного спуска.

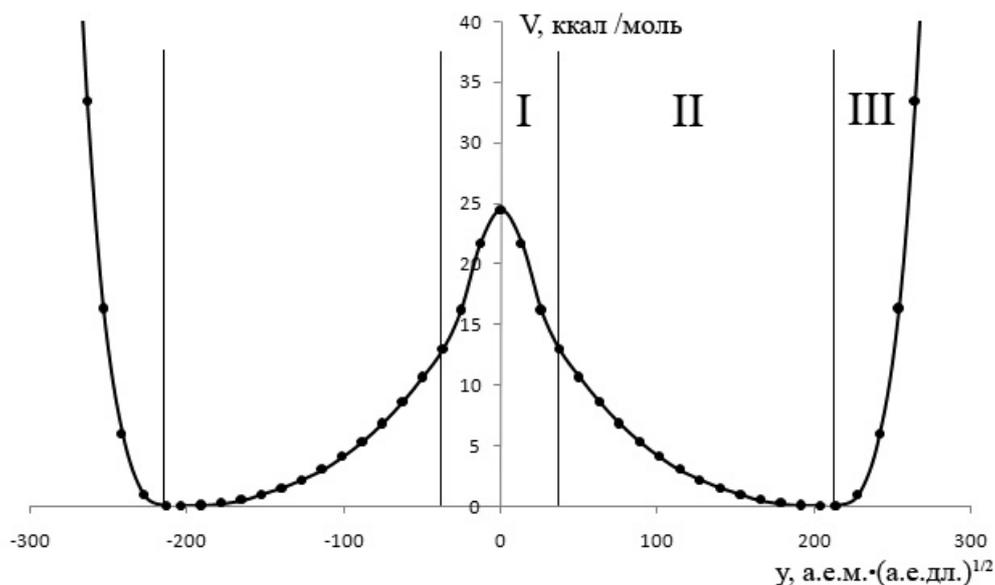
**Таблица 1.** *Величины потенциальных барьеров ( $\Delta E$ , ккал/моль) процесса согласованного перемещения протонов в молекулярных кольцах кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_n$  с  $n = 4, 5, 6, 8$  и  $12$*

$n$	4	5	6	8	12 A	12 B	12 C	12 D
$\Delta E$	24.4	26.7	30.8	21.9	24.1	28.1	27.0	19.1

Анализ построенных сечений поверхности потенциальной энергии  $V(y)$  показал, что участки вблизи точек минимума вплоть до половины высоты барьера (12-15 ккал/моль) отвечают комбинированному движению, причем небольшое увеличение расстояния  $\text{O}-\text{H}$  сопровождается существенно более заметным сокращением расстояния  $\text{O}\dots\text{O}$  (Рисунок 4, II). Граница таких участков соответствует примерно энергии первого возбужденного состояния гармонического (нормального) осциллятора, отвечающего синхронному колебанию мостиковых протонов. На данных участках доминирует сближение всех молекул воды, т.е. сжатие молекулярного кольца. Участки потенциальных кривых приблизительно от половины

высоты барьера до его вершины (Рисунок 4, I) отвечают преимущественно согласованному перемещению мостиковых протонов.

Движения мостиковых протонов большой амплитуды в молекулярных кольцах (индивидуальных, либо входящих в состав объёмных клеток), таким образом, 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.

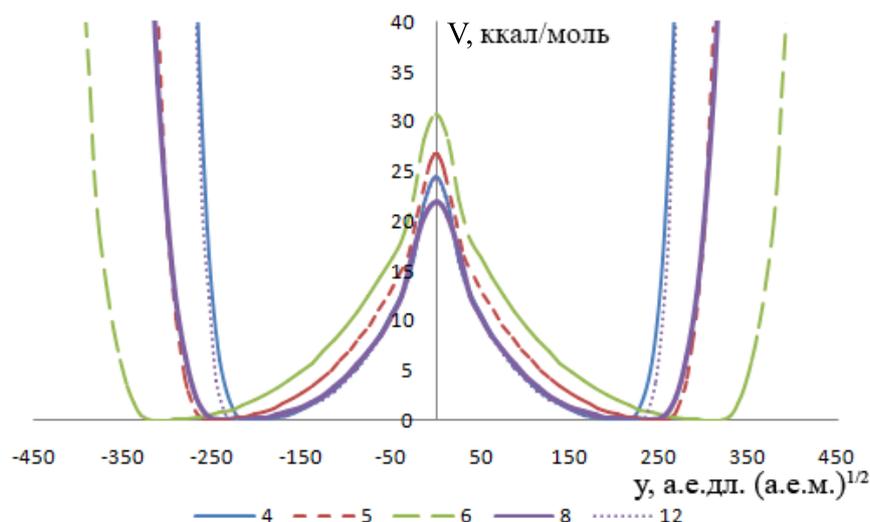


**Рисунок 4.** Участки сечения поверхности потенциальной энергии на пути синхронного перемещения мостиковых протонов с различным доминирующим типом движения: I - перемещение мостиковых протонов, II - сжатие/расширение кислородного каркаса структуры, III - уменьшение расстояний О—Н при увеличении расстояний О...О

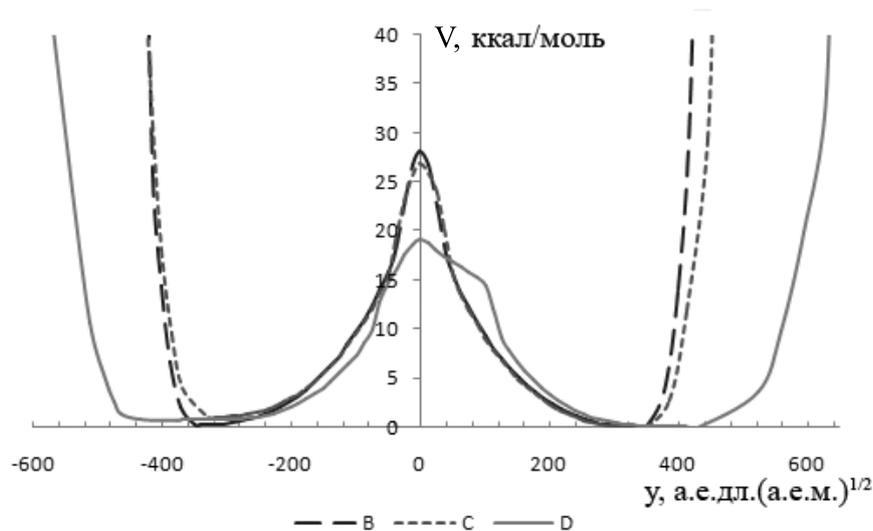
В случае одиночных колец или симметричного окружения кольца, как в случае структуры додекамера А, сечения поверхностей потенциальной энергии представляют собой симметричные двоямные потенциалы (Рисунок 5), для октамера левая и правые потенциальные ямы также практически не различаются по положению минимума и ширине. В случае же структур додекамера В, С и D левый и правый полупотенциалы различаются как по положению минимумов, так и по ширине (Рисунок 6). Ширина потенциальных ям определена степенью деформации кислородного каркаса структуры и оказывается тем больше, чем большее сжатие кольца предшествует перемещению мостиковых протонов и чем большее расширение может сопровождать сближение протонов с ядрами кислорода (чем меньше внешние ограничения такого расширения).

Сечения поверхностей потенциальной энергии кластеров вдоль масс-взвешенной эффективной координаты процесса были аппроксимированы линейными комбинациями лоренцевой, нескольких гауссовых и степенной функции:

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



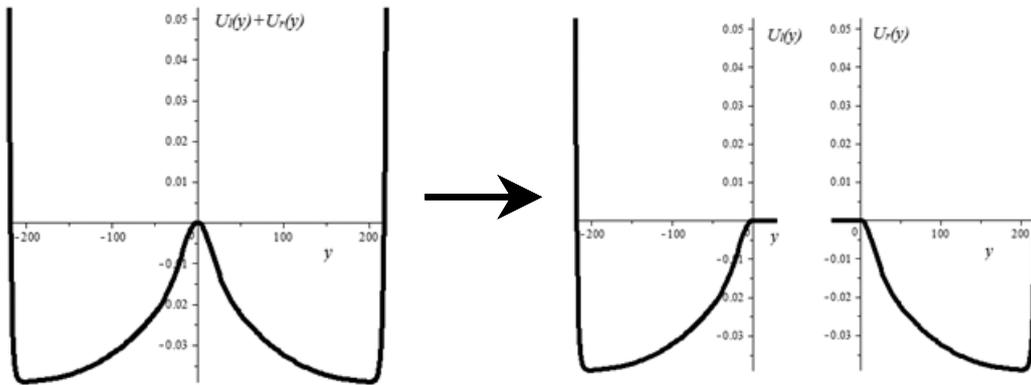
**Рисунок 5.** Сечения поверхности потенциальной энергии вдоль пути синхронного перемещения мостиковых протонов в кластерах  $(H_2O)_n$ ,  $n = 4, 5, 6, 8, 12$ -А



**Рисунок 6.** Сечения поверхности потенциальной энергии вдоль координаты согласованного процесса перемещения мостиковых протонов в додекамере с исходной структурой B, C и D

### 3 Эволюция систем в модельных потенциалах

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 двоячным потенциалом (состояния  $\Phi_i$  с энергиями  $E_i$ ) было рассмотрено совместно с решением двух частных задач, отвечающих одноямным 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 7).



**Рисунок 7.** Вид полного потенциала и соответствующие левый и правый потенциалы в задаче о двух потенциальных ямах

Для расчёта уровней энергии и волновых функций было выполнено численное интегрирование уравнения Шредингера  $\hat{H}\Phi = E\Phi$ , где  $\hat{H} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(y)$  и аналогичных частных задач с полупотенциалами  $V_l(y)$  и  $V_r(y)$ , методом Нумерова.

Состояния, отвечающие отдельному полупотенциалу, практически вплоть до вершины барьера хорошо аппроксимируют функции вида

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

Абсолютные значения коэффициентов  $X_i$  (Таблица 2,3) 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.

**Таблица 2.** Гармонические частоты сжатия/расширения кислородного каркаса структуры ( $\omega_{br}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и параметры аппроксимации ( $X_i$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) 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
$\omega_{br}$	199	169	148	{164; 181} <sup>1</sup>	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

В небольших молекулярных кольцах воды полученное комбинированное колебание, включающее в себя сжатие кислородного каркаса при растяжении связей О–Н, имеет немного более высокую частоту, чем величина, характеризующая при нормально-координатном анализе сжатие/расширение кольца. В кластерах большего размера, представляющих собой структуры типа клеток, комбинированное колебание может иметь частоту даже меньшую, чем частота общего сжатия/расширения структуры благодаря более сложному характеру реорганизации структуры, вклад в которую дают ещё более низкочастотные движения, такие как ограниченные повороты свободных ОН-групп.

**Таблица 3.** Гармонические частоты сжатия/расширения кислородного каркаса структуры ( $\omega_{br}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), происходящие в фазе или противофазе, и параметры аппроксимации ( $X_i$  и  $\Delta E_{min}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) 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
$\omega_{br}$	{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

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

Таким образом, несмотря на то, что перемещение протонов становится заметным лишь при энергии активации около 12-15 ккал/моль, что формально отвечает однократно возбуждённому колебанию с частотой 2800-3500 см<sup>-1</sup>, реально это может быть приблизительно 15-кратным возбуждённым колебанием, основной вклад в которое поначалу вносит термически активируемая деформация кислородного каркаса структуры. 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 высока, если объёмные кластеры представляют собой сопряжённые по рёбрам кольца разного размера.

Анализ спектров решений частных задач (отвечающих отдельным полупотенциалам) и полной задачи (с потенциалом  $V(y)$ ) показывает, что в большинстве случаев решение полной задачи может быть с хорошей точностью аппроксимировано линейной комбинацией всего двух частных решений, отвечающих близким или совпадающим энергиям:

$$\Phi_i(y) = a_{i,l}\Phi_l(y) + a_{i,r}\Phi_r(y). \quad (4)$$

Анализ временной задачи

$$H\Psi(y, t) = i\frac{\partial\Psi(y, t)}{\partial t}, \quad (5)$$

моделирующей эволюцию изучаемой системы в построенном модельном потенциале при аппроксимации функции  $\Psi$  линейной комбинацией базисных функций с зависящими от времени коэффициентами

$$\Psi(y, t) = A_0\Phi_1(y)e^{-iE_1t} + B_0\Phi_2(y)e^{-iE_2t} = A(t)\Phi_1(y) + B(t)\Phi_2(y) \quad (6)$$

позволил получить аналитические выражения для вероятности локализации системы в окрестности одной из устойчивых конфигураций. В частности, для начальных условий локализации волновой функции в левой части потенциала ( $\Psi(t=0) = \Phi_l$ ) вероятность её локализации в окрестности конфигурации, отвечающей минимуму левого полупотенциала, оказывается следующей:

$$W_l(t) = |\langle\Psi(y, t)|\Phi_l(y)\rangle|^2 = 1 - W_r(t) = 1 - 4A_0^2(1 - A_0^2) \cdot \sin^2 \frac{E_1 - E_2}{2}t, \quad (7)$$

где  $A_0 = \frac{\langle\Phi_1|\Phi_l\rangle}{\langle\Phi_1|\Phi_1\rangle}$ .

В случае симметричного потенциала это выражение упрощается:

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

Величина  $4A_0^2(1 - A_0^2)$  определяет максимальную вероятность изменения области локализации волновой функции (в правой яме при начальном условии  $\Psi(y, 0) = \Phi_l(y)$ ), обозначим её как  $P_{max}$ . При заметной разнице решений частных задач, отвечающих полупотенциалам, эта величина близка к нулю, а волновая функция системы в полном потенциале оказывается практически полностью локализована в окрестности одной из устойчивых конфигураций. Если же состояния  $\Phi_l$  и  $\Phi_r$  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. Такая картина наблюдается в случае высоколежащих состояний.

Используя формулу (7), можно оценить максимальную вероятность изменения области локализации волновой функции  $P_{max}$ , а также характерное "время жизни" состояний  $2\pi/(E_1 - E_2)$  с сопоставимыми весами волновых функций левой и правой ям. Результаты расчетов приведены в таблице 4, 5.

**Таблица 4.** *Период изменения области локализации волновой функции ( $t$ , пс) для верхних уровней энергии ( $\text{см}^{-1}$ ) в потенциалах симметричного типа для 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

В случае полностью симметричного потенциала максимальная вероятность изменения области локализации волновой функции равна единице. Это значит, что система оказывается локализованной поочередно в окрестности то одного, то другого минимума. Формально, образование состояний с сопоставимыми весами функций левой и правой ям при этом будет определено исключительно интервалами времени, которые будут уменьшаться при увеличении энергии уровня, достигая пикосекунд и долей пикосекунд для верхних состояний. Показательными

в данном случае являются значения меньше, чем времена вращательной релаксации воды, составляющие по разным данным порядка нескольких пикосекунд.

**Таблица 5.** Уровни энергии  $E_1, E_2$  ( $\text{см}^{-1}$ ), величина  $|E_1 - E_l|$  ( $\text{см}^{-1}$ ), период  $T$  (пс) и максимальная вероятность изменения области локализации волновой функции  $P_m$  додекамера со структурой А, В или С

В							
$E_1$	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
С							
$E_1$	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	

Характерные времена процесса в случае асимметричного потенциала имеют второстепенную роль, в силу 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. Показательной величиной является максимальная вероятность изменения области локализации волновой функции, зависящая от энергии состояния. Например, для структуры додекамера В она составляет значимую величину (0.21 и 0.7) лишь для двух пар верхних уровней с энергией 9217, 9298  $\text{см}^{-1}$  и 9573, 9669  $\text{см}^{-1}$  соответственно (Таблица 5). В случае изомера С это 0.16 для самой верхней пары уровней с энергией 8965 и 9115  $\text{см}^{-1}$ . Всего одна пара уровней с энергиями 6456 и 6477  $\text{см}^{-1}$  имеется и для структуры D, но максимальная вероятность изменения области локализации  $P_{max}$  в этом случае весьма велика и составляет 0.94. Это значит, что при энергии около 6500  $\text{см}^{-1}$  в таком кластере уже могут кратковременно возникать внутренне ионизованные структуры, близкие к переходной

конфигурации. Эта энергия формально отвечает приблизительно двукратному возбуждению нормальных колебаний с частотами 3200-3250 см<sup>-1</sup>.

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 суперпозиционных состояний, отвечающих структурам, в которых присутствуют заряженные фрагменты, лишь при энергиях возбуждения не менее 1 эВ. Такой результат вполне ожидаем в силу того, что вероятность внутренней ионизации кластера молекул воды с образованием нескольких пар заряженных фрагментов Н<sub>3</sub>О<sup>δ+</sup> и ОН<sup>δ-</sup> 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.

#### 4 Воздействие лазерного излучения

При помещении системы во внешнее поле с определённой вероятностью реализуются индуцированные излучением переходы. При использовании в качестве источника лазера оказываются возможными многоквантовые переходы. В частности, при наличии  $n$  почти эквидистантных уровней энергии может происходить возбуждение системы с основного уровня через  $(n - 1)$  промежуточных на верхний. В этом случае заселённость последнего ( $\rho_n$ ) определяется выражением:

$$\rho_n = \frac{1}{2}(1 - \cos V_{1n}t), V_{1n} = 2 \prod_{k=1}^{n-1} \frac{\Omega_{k,k+1}}{2\Delta_{k+1}}, \quad (8)$$

где индекс  $k$  нумерует уровни,  $\Omega_{k,k+1} = d_{k,k+1}\varepsilon_0$ ,  $d_{k,k+1}$  - матричный элемент дипольного момента перехода из состояния с номером  $k$  в состояние с номером  $k + 1$ ,  $E_0$  - напряженность внешнего поля,  $\Delta_{k+1}$  - отстройка частоты перехода между уровнями с номерами  $k$  и  $k + 1$  от частоты внешнего излучения. Согласно результатам предыдущего раздела, в изучаемых нами системах можно ожидать, что при часто используемой частоте лазера 3000-3200 см<sup>-1</sup>, отвечающей нормальным колебаниям мостиковых протонов в воде, вероятны двух- или трёхквантовые процессы возбуждения, приводящие к возникновению внутренне ионизованных структур.

Для получения оценок матричного элемента дипольного момента перехода была проведена серия расчётов при всех конфигурациях, возникающих вдоль эффективной координаты процесса. Полученные оценки для отдельных декартовых компонент были аппроксимированы набором аналитических функций.

Были рассмотрены переходы со всех низколежащих уровней, имеющих значимую заселённость по Больцману при нормальных условиях, во все высоколежащие состояния, которым отвечает ненулевая амплитуда вероятности изменения области локализации волновой функции. Часть из этих переходов характеризуется близким к нулю матричным элементом дипольного момента и, соответственно, являются очень маловероятными.

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  $\sim 8000$  до  $\sim 10\,000$   $\text{см}^{-1}$ , что соответствует трёхкратному возбуждению с двумя промежуточными состояниями. Для трёхквантовых переходов оценки времён далеко выходят за пределы интересующего нас диапазона. В случае октамера двухквантовое возбуждение должно иметь базовую энергию порядка  $3600$   $\text{см}^{-1}$ , что значительно превосходит экспериментально используемую частоту. 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  $6500$   $\text{см}^{-1}$ , что как раз отвечает двухквантовому переходу.

Из полученных данных (Таблица 6) видно, что в интересующий нас диапазон попадает большое число двухквантовых переходов для додекамера D, что означает достаточно высокую вероятность того, что при воздействии лазером указанной частоты на систему, в которой присутствуют такие структурные фрагменты, произойдёт их соответствующее возбуждение, а оно в свою очередь приведёт к периодическому возникновению внутренне ионизованных конфигураций, включающих ионные фрагменты гидроксония и гидроксида. Этот результат объясняет экспериментальные данные [1] по облучению жидкой воды лазером с длиной волны  $3.31$  мкм, в результате которой было зафиксировано повышенное содержание ионов в образце.

**Таблица 6.** Характерные времена процессов двухквантового возбуждения структуры додекамера  $D$  с начального уровня с энергией  $E_i$  ( $\text{см}^{-1}$ ) и заселённостью по Больцману  $N_i$  при нормальных условиях внешним излучением с частотой, равной половине энергии верхнего уровня  $E_f$  ( $\text{см}^{-1}$ )

$N_i$	$E_i$	$E_f$			
		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	—	$6.54 \cdot 10^{-4}$	$1.09 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$

## 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  $\text{см}^{-1}$ .
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 использованных источников

1. Manykin E.A., Oshurko V.B. Water ordering under laser radiation. // *Las. Phys.* – 2007. – V.17. – N.6. – P.1-11.
2. 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.
3. Granovsky A.A. Firefly version 8.  
URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

### Публикации по теме диссертации

1. 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.

2. Бедняков А.С., Новаковская Ю.В. Образование заряженных фрагментов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  при согласованном перемещении протонов в кластерах воды. // Журн. физ. химии. – 2016. – т.90. – №.9. – с.1358-1367.
3. Новаковская Ю.В., Бедняков А.С. Согласованное перемещение протонов в молекулярных кольцах воды: возникновение ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . // Докл. РАН. – 2016. – т.471. – №.1. – с.45-48.
4. Бедняков А.С., Новаковская Ю.В. Условия и механизм миграции протонов в кластерах воды. // XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Петрозаводск, 2010, Тезисы докладов, с.113.
5. Бедняков А.С., Новаковская Ю.В. Туннельное перемещение протонов в ансамблях молекул воды и возникновение ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ . // XI международная молодежная конференция ИБХФ РАН-ВУЗы "Биохимическая физика". Москва, 2011, Тезисы докладов, с.8.
6. Бедняков А.С., Новаковская Ю.В. Вероятность и механизм внутренней ионизации кластеров воды. // XXIX Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Москва, 2011, Тезисы докладов, с.34.
7. Bednyakov A.S., Novakovskaya Yu.V. Synchronous motion of bridge hydrogen atoms and selfionization of water clusters excited by visible light. // 14th European Symposium on Gas Phase Electron Diffraction. Moscow, 2011, Book of Abstracts, p. 42.
8. Bednyakov A.S., Novakovskaya Yu.V. Proton tunneling in water clusters under sunlight radiation: probabilities and structural implications. // 5th Japan-Russia International Workshop "Molecular Simulation Studies in Material and Biological Sciences"(MSSMBS'12). Dubna, 2012, Book of Abstracts, p. 59-60.
9. 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, 2015, Тезисы докладов, с.136.