

**Folyadékfázisú relaxációs folyamatok tanulmányozása a  
szolvatált elektron modelljének kvantum  
molekuladinamikai szimulációjával**

**Doktori Értekezés**

**Túri László**  
ELTE TTK, Kémiai Intézet  
Budapest  
2006

© 2006

**TÚRI LÁSZLÓ**

**Minden jog fenntartva**

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A dolgozat létrejöttéért számos kollégámnak szeretném köszönetem kifejezni, különösképpen azért az intellektuális élményért, amit a közös tudományos kutatómunka, a közös gondolkodás során kölcsönösen megtapasztaltunk. Közülük is kiemelném külföldi partnereim, Daniel Borgis-t és Peter J. Rossky-t, hazai kollégáim közül pedig Jedlovsky Pált és Keszei Ernőt, de szeretnék megemlékezni korábbi és jelenlegi hallgatóim, Mináry Péter, Harsányi Ildikó és Madarász Ádám közreműködéséről is.

Külön köszönettel tartozom a különböző forrásokból származó kutatási támogatásokért, az OTKA kutatási támogatásokért (F19474, F31966, T49715), az OTKA utazási támogatásokért és ösztöndíjakért (W15439, W15440, U31266, P31474, U40239), valamint különböző ösztöndíjakért, melyek kutatómunkám segítettek, a Magyary Zoltán Ösztöndíjért (AMFK, 1994), a Széchenyi Professzori Ösztöndíjért (MKM, 1999), a Magyar Állami Eötvös Ösztöndíjért (OM, 2000, 2003), és a Bolyai János Ösztöndíjért (MTA, 2003).

**Neked, meg a Fiúknak**

# TARTALOMJEGYZÉK

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	iii
TARTALOMJEGYZÉK	v
TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE	x
ÁBRÁK JEGYZÉKE	xi
I. BEVEZETÉS	1
II. A SZOLVATÁLT ELEKTRONRÓL	9
III. A KEVERT KVANTUMOS-KLASSZIKUS MOLEKULADINAMIKAI MÓDSZER	16
III.1. A módszer származtatása, alapvető jellemzői	16
III.2. A munka során alkalmazott szimulációk lényeges elemei	27
IV. METODIKAI VIZSGÁLATOK	33
IV.1. Egy MD szimulációkban alkalmazható elektron-víz molekula pseudopotenciál bevezetése	34
IV.1.a. A pseudopotenciál-elmélet alapjai	35
IV.1.b. A számítási modell	38
IV.1.c. Az egzakt pseudo-hullámfüggvény	41
IV.1.d. A pseudo-Hamilton-operátor lokális közelítéseiről	45

IV.1.e. Az elektron-víz molekula pszeudopotenciál parametrizálása	47
IV.2. A kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimulációk eredményeinek kvantummechanikai korrekciója. I. Nem-adiabatikus elektronátmenetek sebességének számítása időkorrelációs függvények használatával	54
IV.2.a. A Fermi-aranyszabály alternatív kifejezése	54
IV.2.b. A Fermi-aranyszabály klasszikus közelítése	57
IV.2.c. Az elektronátmenet sebessége klasszikus kifejezésének kvantálása	59
IV.3. A kevert kvantumos-klasszikus molekuladinamikai szimulációk eredményeinek kvantummechanikai korrekciója. II. Nem-adiabatikus elektronátmenetek sebessége és a dekoherencia függvény	62
IV.3.a. A Fermi-aranyszabály kifejezése Gauss-hullámcsomagokkal	62
IV.3.b. A dekoherencia függvény	64
V. VÍZBEN ÉS METANOLBAN SZOLVATÁLT ELEKTRON KVANTUM MOLEKULADINAMIKAI SZIMULÁCIÓI	68
V.1. Egyensúlyi és nem-egyensúlyi, alapállapotú, metanolban szolvatált elektron tulajdonságainak kvantum molekuladinamikai szimulációi	70
V.1.a. A szimulációs módszer	70
V.1.b. Az alapállapot energetikája, elektronszerkezete	72
V.1.c. A szolvátburok szerkezete	75
V.1.d. Egyensúlyi optikai spektroszkópia	78

V.1.e. Az oldószer mozgási módusainak és az elektron energiaszintjeinek csatolásáról	81
V.1.f. Alapállapotú szolvatált elektron nem-egyensúlyi szolvatációja: lineáris válaszelmélet és a hidrogénkötések dinamikája	85
V.2. Egyensúlyi, alapállapotú hidratált elektron tulajdonságainak kvantum molekuladinamikai szimulációja	93
V.2.a. A szimulációs módszer	93
V.2.b. Eredmények: energetika, szerkezet, spektroszkópia	97
V.3. Metanolban szolvatált elektron fotogerjesztési kísérletének molekuladinamikai szimulációja	102
V.3.a. A szimulációs módszer	102
V.3.b. Az individuális nem-adiabatikus trajektóriák jellemzése	104
V.3.c. Nem-adiabatikus átmenetek, az elektronállapotok energiakülönbsége és a szolvatációs dinamika	108
V.3.d. A gerjesztett állapot élettartama	111
V.4. A dekoherencia függvény jellemzése gerjesztett állapotú, metanolban szolvatált elektron alapállapotba történő elektronátmenete során	114
V.4.a. A szimulációs módszer	115
V.4.b. A dekoherencia függvény kiszámításához szükséges mennyiségek, a koordináta-rendszer definíciója	116
V.4.c. A szemiklasszikus dekoherencia függvény vizsgálata	119

V.5. Kvantált idő-korrelációs függvény közelítés nem-adiabatikus átmeneti sebességek kiszámítására: alkalmazás vízben és metanolban szolvatált elektronra	131
V.5.a. A szimulációs módszer	131
V.5.b. Az elektronátmenet sebessége: klasszikus eredmények	136
V.5.c. Az elektronátmenet sebessége: kvantált eredmények időtartománybeli összegzése	138
V.5.d. Kvantált korrelációs függvények és kvantált átmeneti sebességek: a dekoherencia függvény	141
V.5.e. Kvantált korrelációs függvények és kvantált átmeneti sebességek: frekvenciatartománybeli sebességi kifejezések	143
V.5.f. Kvantált korrelációs függvények és kvantált átmeneti sebességek: diszkusszió	145
<b>VI. VÍZKLASZTER ANIONOK TANULMÁNYOZÁSA KEVERT KVANTUMOS-KLASSZIKUS MOLEKULADINAMIKAI SZIMULÁCIÓKKAL</b>	151
VI.1. A negatívan töltött vízklaszterek tanulmányozásának kísérleti és elméleti előzményei	151
VI.2. A vízklaszter anionok méret- és hőmérsékletfüggő tulajdonságainak szimulációja	155
VI.2.a. A szimulációs módszer	155
VI.2.b. A szimuláció eredményei	156
VI.2.c. Az eredmények extrapolációja tömbfázisra	163



VI.2.d. Diskusszió	167
VI.3. Semleges vízklaszterek elektron lokalizációs helyeinek analízise kevert kvantumos-klasszikus módszerrel	168
VI.3.a. A szimulációs módszer	169
VI.3.b. Számítási eredmények	170
VI.3.c. Diskusszió	179
VII. TOVÁBBI KUTATÁSI IRÁNYOK	181
VII.1. Metodikai jellegű vizsgálatok	181
VII.1.a. A hidratált elektron abszorpciós spektrumának kvantálása	181
VII.1.b. Nem-adiabatikus elektronátmenet csatolási mátrixelemeinek és az energiakülönbség kapcsolatának felderítése	182
VII.2. Vízklaszter anionok dinamikájának további vizsgálata	183
VII.2.a. A felületi és a belső állapotú vízklaszter anionok stabilitásának vizsgálata esernyő mintavételezési technika segítségével	183
VII.2.b. Nanoméretű klaszterekben és határfelületeken kialakuló felületi és belső elektronállapotok dinamikájának vizsgálata	186
VIII. ÖSSZEFOGLALÁS	187
IX. REFERENCIÁK	198

## TÁBLÁZATOK JEGYZÉKE

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

49

**2. táblázat.** A hidratált elektron alapállapotának energiája egy reprezentatív oldószer konfiguráció mellett az elektron reprezentálására használt rács méretének ( $L_{gr}=f_{box} \cdot L_{sim}$ , ahol  $L_{sim}=36,3 \text{ \AA}$ ), a rácspontok számának ( $N=M^3$ ) és a potenciál levágási távolságának ( $r_{cutoff}$ ) függvényében.

95

**3. táblázat.** Egyensúlyi, gerjesztett állapotú, vízben és metanolban szolvatált elektron elektronátmenetére vonatkozó energiakülönbségek és csatolási mátrixelemek átlagai, valamint azok fluktuációi. A  $q$  alsó index a harmonikus közelítésben kvantált mennyiségeket jelöli. Minden mennyiség fs mértékegységben van megadva.

134

**4. táblázat.** Egyensúlyi, gerjesztett állapotú, vízben és metanolban szolvatált elektron elektronátmenetére vonatkozó klasszikus és kvantumos élettartamok. A kvantált mennyiségek számítása a harmonikus (H) vagy a standard (S) közelítésben készült. A klasszikus fázisvesztési időket és a harmonikus közelítésben számított dekoherencia időket is feltünteti a táblázat. Minden mennyiség fs mértékegységben van megadva.

140

## ÁBRÁK JEGYZÉKE

**IV-1. ábra.** Az extra elektron első állapotának (alapállapotának) elektronsűrűsége az SE közelítésben (a (IV/1) egyenlet megoldása, szaggatott görbe). Az ábra feltünteti az egzakt pszeudo-hullámfüggvény elektronsűrűségét is (folytonos görbe), lásd később. A mértékegységek atomi egységekben vannak feltüntetve.

41

**IV-2. ábra.** Az extra elektron alapállapotának elektronsűrűsége az SE közelítésben használva a (IV/8) egyenletben definiált lokalizáló potenciált (a (IV/9) egyenlet megoldása, szaggatott görbe). Az ábra feltünteti az egzakt pszeudo-hullámfüggvény elektronsűrűségét is (folytonos görbe). A mértékegységek atomi egységekben vannak feltüntetve.

42

**IV-3. ábra.** Az extra elektron alapállapotának elektronsűrűsége az LR-SCE lokális közelítésben, használva a (IV/10)-(IV/12) egyenletben definiált lokális potenciálokat (szaggatott görbe). Az ábra feltünteti az egzakt pszeudo-hullámfüggvény elektronsűrűségét is (folytonos görbe). A mértékegységek atomi egységekben vannak feltüntetve.

47

**IV-4. ábra.** Az extra elektron teljes potenciális energiája egyetlen vízmolekula terében a statikus kicserélődési (SE) közelítésben.

49

**IV-5. ábra.** Az extra elektron alapállapotának elektronsűrűsége az SE közelítésben, használva a (IV/8) egyenletben definiált lokalizáló potenciált és az illesztett pseudopotenciált (szaggatott görbe). Az ábra feltünteti az egzakt pszeudo-hullámfüggvény elektronsűrűségét is (folytonos görbe). A mértékegységek atomi egységekben vannak feltüntetve.

50

**IV-6. ábra.** Az extra elektron teljes potenciális energiájának lokális tagjai egyetlen vízmolekula terében a statikus kicserélődési közelítésben: az elektrosztatikus tag (pontosított-szaggatott görbe), a lokális taszítási tag (pontosított görbe) és a lokális kicserélődési potenciál (szaggatott görbe).

51

**IV-7. ábra.** A polarizációs potenciál hozzájárulása (szaggatott görbe) az extra elektron teljes potenciális energiájához (folytonos görbe).

53

**V-1. ábra.** Az egyensúlyi, alapállapotú szolvatált elektron első hat sajátértékének időbeli változása flexibilis metanolmolekulákból álló klasszikus fürdőben

72

**V-2. ábra.** Az egyensúlyi, alapállapotú szolvatált elektron alapállapotának és első (nem betöltött) gerjesztett állapotának elektroneloszlását jellemző kontúrábra. A négyzetek oldala 10 Å hosszúságú.

73

**V-3. ábra.** Az egyensúlyi, alapállapotú szolvatált elektron inerciasugarának változása az idő függvényében flexibilis metanolmolekulákból álló klasszikus fürdőben.

74

**V-4. ábra.** Elektron-oxigén, elektron-hidrogén, és elektron-metil-csoport radiális páreloszlási függvények egyensúlyi, alapállapotú, metanolban szolvatált elektronra vonatkozóan flexibilis (folytonos görbe) és merev (szaggatott görbe) molekulákat tartalmazó klasszikus fürdőben

75

**V-5. ábra.** Az oldószer elektronhoz viszonyított orientációját jellemző szögek koszinuszainak eloszlásfüggvényei flexibilis (folytonos görbe) és merev (szaggatott görbe) metanolmolekulákat tartalmazó klasszikus fürdőben. A felső ábra a dipólusmomentum orientációját, az alsó ábra az O-H kötés irányultságát jellemzi.

77

**V-6. ábra.** Az egyensúlyi, alapállapotú, metanolban szolvatált elektron számított abszorpciós spektruma (folytonos görbe) és a kísérletileg meghatározott spektrum (szaggatott görbe). A számított görbe alatti sávok a három *s-p* átmenet hozzájárulásait jelzik a számított spektrumhoz.

78

**V-7. ábra.** Az egyensúlyi, alapállapotú, metanolban szolvatált elektron inerciasugara és az átlagos *s-p* energiakülönbség közötti korreláció.

80

**V-8. ábra.** A metanolban szolvatált egyensúlyi, alapállapotú elektron aszimmetria paramétere és a *p*-típusú gerjesztett állapotok felhasadása közötti korreláció.

81

**V-9. ábra.** Sebesség autokorrelációs függvények Fourier-transzformáltjai a metanolban szolvatált elektron rendszerben (felülről lefelé haladva) a metanolmolekula tömegközéppontja, a metil-csoport, a hidroxil-csoport hidrogénje és az oxigénatom sebességére vonatkoztatva. Az intenzitások önkényes egységekben vannak feltüntetve.

83

**V-10. ábra.** A metanolban szolvatált elektron alapállapotú energiája fluktuációinak Fourier-transzformáltja (bal oldali ábra), valamint az átlagos  $s$ - $p$  energiakülönbség fluktuációinak Fourier-transzformáltja (jobb oldali ábra).

85

**V-11. ábra.** A metanolban szolvatált elektron egyensúlyi és nem-egyensúlyi válaszfüggvényei: a tiszta oldószerre vonatkozó egyensúlyi függvény (alsó folytonos görbe), a szolvatált elektronra vonatkozó egyensúlyi függvény (felső folytonos görbe), az elektronszolvatáció nem-egyensúlyi válaszfüggvénye (szaggatott görbe).

88

**V-12. ábra.** A metanolban szolvatált elektron inerciasugarának időbeli változása nem-egyensúlyi relaxáció során.

90

**V-13. ábra.** A metanolban szolvatált elektront körülvevő első szolvátburok hidrogénkötéses dinamikája: koordinációs szám (pontosított görbe),  $n_2$  (folytonos görbe),  $n_1$  (szaggatott görbe).

92

**V-14. ábra.** Elektron-hidrogén (folytonos görbe) és elektron-oxigén (szaggatott görbe) radiális páreloszlási függvények egyensúlyi, alapállapotú hidratált elektronra vonatkozóan.

98

**V-15. ábra.** Hidratált elektron abszorpciós spektruma. A nagyobb ábra a számolt spektrumot mutatja a három  $s$ - $p$  átmenetnek megfelelő hozzájárulásokkal. A kisebb ábra a számított görbére (folytonos görbe) és a kísérleti spektrumra illesztett (szaggatott görbe) Gauss-Lorentz függvényt mutatja.

99

**V-16. ábra.** Hidratált elektron egyensúlyi válaszfüggvényei: az alapállapot energiája fluktuációinak autokorrelációs függvénye (folytonos vonal), az alapállapot és az első gerjesztett állapot közötti energiakülönbség fluktuációinak autokorrelációs függvénye (szaggatott görbe).

101

**V-17. ábra.** Metanolban szolvatált elektron sajátenergiáinak időbeli változása (alternáló folytonos és szaggatott görbék) egy tipikus fotogerjesztési trajektória mentén. A betöltött állapotot a háromszögek jelzik. Az elektron a  $t=0$  időpillanatban gerjesztődik az első gerjesztett állapotba.

105

**V-18. ábra.** Metanolban szolvatált elektron sajátenergiáinak időbeli változása egy kevésbé tipikus fotogerjesztési trajektória mentén. Vegyük észre a gyors le-fel-le nem-adiabatikus átmeneti szekvenciát 700 fs környékén.

107

**V-19. ábra.** Metanolban szolvatált elektron sajátenergiáinak időbeli változása egy tipikus fotogerjesztési trajektória mentén, melyben az elektront a második  $p$ -állapotba gerjesztjük.

107

**V-20. ábra.** Az extra elektron alapállapota és az első gerjesztett állapot energiájának különbsége sokaságátlagos. Folytonos görbe: az elektron kezdetben az alapállapotot tölti be,  $t=0$  időpillanatban történik a fotogerjesztés. Szaggatott görbe: az elektron kezdetben az első  $p$ -állapotot tölti be,  $t=0$  időpillanatban történik a nem-adiabatikus elektronátmenet.

108

**V-21. ábra.** A fotogerjesztést (felső folytonos görbe) és a nem-adiabatikus átmenetet követő (alsó folytonos görbe) relaxációhoz tartozó nem-egyensúlyi válaszfüggvények. Az egyensúlyi alapállapothoz tartozó egyensúlyi válaszfüggvényt a pontozott görbe ábrázolja.

110

**V-22. ábra.** Gerjesztett állapotú, metanolban szolvatált elektron túlélési valószínűségfüggvénye. A hisztogram azon trajektóriák arányát mutatja, melyekben az elektron a gerjesztett állapotot tölti be. Az illesztett szaggatott görbe egy nem-lineáris paraméterbecslési eljárás eredménye (lásd alább). A felső sarokban a megfelelő átmeneti valószínűsűrsűrűség-függvény látható.

112

**V-23. ábra.** A szemiklasszikus dekoherencia függvény valós része QNM/ET (folytonos görbe), QNM/HT (szaggatott görbe) és CC/HT (pontozott görbe) reprezentációban. A felső kis ábra az egyes trajektóriák hozzájárulását mutatja QNM/ET reprezentációban.

120

**V-24. ábra.** A szemiklasszikus dekoherencia függvény (QNM/ET, folytonos görbe) közelítései: a dekorrelációval közelített függvény ((V/12) egyenlet, szaggatott görbe) és az átfedési közelítésben számított függvény ((V/14) egyenlet, pontozott görbe).

122

**V-25. ábra.** A dekoherencia függvény (V/15) egyenletnek megfelelő hozzájárulásai:  $\langle D_x(t) \rangle$  (pontosított görbe),  $\langle D_p(t) \rangle$  (pont-vonal görbe) és a  $\langle D_{xp}(t) \rangle$  tag valós része (vonal-pont-pont görbe). A három függvény szorzata adja a szaggatott görbével jelzett függvényt. Az egzakt függvényt folytonos görbe tünteti fel.

123

**V-26. ábra.** Individuális magmódusok hozzájárulásai a dekoherencia függvény pozíció és impulzus szerinti komponenseihez az (V/16) egyenlet szerint. A felső ábra a  $\langle d_{i,x}(t) \rangle$  hozzájárulások, az alsó a  $\langle d_{i,p}(t) \rangle$  tagok szerepét illusztrálja.

125

**V-27. ábra.** Individuális magmódusok hozzájárulásai a dekoherencia függvény pozíció és az impulzus szerinti komponenseihez az (V/16) egyenlet szerint rövid időknél. A felső ábra a  $\langle d_{i,x}(t) \rangle$  hozzájárulások, az alsó a  $\langle d_{i,p}(t) \rangle$  tagok szerepét illusztrálja.

126

**V-28. ábra.** A dekoherencia függvény különböző közelítései: az ST közelítésben egzakt hőmérsékletfüggéssel számított függvény (szaggatott görbe), ST függvény a magas hőmérsékleti limitben (pontosított görbe) és az (V/17) egyenlet szerinti  $t^4$  tagot is tartalmazó függvény (pont-vonal görbe). Az egzakt függvényt folytonos görbével ábrázoltuk.

127

**V-29. ábra.** Az individuális magmódusok  $d_i$  hozzájárulásai a dekoherencia függvényhez az ST közelítésben.

128

**V-30. ábra.** Az egyensúlyi, gerjesztett állapotú, metanolban szolvatált elektron alapállapotba történő elektronátmenetét követő oldószer relaxációra jellemző egyensúlyi (folytonos görbe) és nem-egyensúlyi válaszfüggvények (szaggatott görbe).

130

**V-31. ábra.** A gerjesztett állapotú, vízben (felső ábra) és metanolban (alsó ábra) szolvatált elektron egyensúlyi trajektóriájának 10 ps hosszú részlete. Az ábrákon a felső görbe az energiakülönbségnek megfelelő frekvenciát, az alsó, az átfedés elkerülésére) a nem-adiabatikus csatolás abszolút értékének negatívját mutatja.

133

**V-32. ábra.** A gerjesztett állapotú, vízben (felső ábra) és metanolban (alsó ábra) szolvatált elektron energiakülönbség autokorrelációs függvénye.

134

**V-33. ábra.** A gerjesztett állapotú, vízben (felső ábra) és metanolban (alsó ábra) szolvatált elektron csatolási mátrixeleme autokorrelációs függvényének spektrális sűrűsége.

135

**V-34. ábra.** Egyensúlyi, gerjesztett állapotú, vízben (felső ábra) és metanolban (alsó ábra) szolvatált elektron elektronátmenetére vonatkozó klasszikus reaktív fluxus. Numerikus integrálás eredménye (körök) és az (V/20) egyenlettel közelített függvény (folytonos görbe).

137

**V-35. ábra.** Kvantum reaktív fluxus korrelációs függvény vízre (felső ábra) és metanolra (alsó ábra). A numerikus integrálás eredménye (a (IV/37) egyenlet szerint, folytonos görbe), az (V/21) egyenlet közelítései szerint számolt függvény (szaggatott görbe) és a klasszikus eredmény (pont-vonal görbe).

139

**V-36. ábra.** Vízre (felső ábra) és metanolra (alsó ábra) vonatkozó frekvenciafüggő átmeneti sebességek. A folytonos görbe a harmonikus közelítés kvantált eredményeit illusztrálja, míg a vonal-pont görbe a standard kvantálási séma hozzájárulásait mutatja ((IV/35)-(IV/37) egyenletek). A szaggatott görbe az (V/30) egyenlet Gauss-típusú ablakfüggvénye.

144

**V-37. ábra.** Egyensúlyi, gerjesztett állapotú hidratált elektron  $P(\Omega)$  energiakülönbség valószínűségi eloszlása (felső ábra folytonos vonal), közelítése Gauss-függvénnyel (felső ábra, szaggatott vonal) és  $V_{12}^2$  átlaga adott  $\Omega$  energiakülönbség mellett.

146

**V-38. ábra.** Egyensúlyi, gerjesztett állapotú hidratált elektron élettartama az átlagos energiakülönbség függvényében: klasszikus eset (folytonos görbe), standard kvantálási séma (szaggatott görbe), harmonikus kvantálási séma (pontosított görbe) és harmonikus kvantálási séma az  $5500 \text{ cm}^{-1}$  feletti hozzájárulás elhagyásával (pont-vonal görbe).

147

**VI-1. ábra.** Vízklaszter anionok legkülső elektronjának vázlatos elektroneloszlása felületi és belső (hidratált elektronnak megfelelő) állapotban.

155



**VI-2. ábra.** Vízklaszter anionok jellemző geometriai paramétereinek ( $r_c$  folytonos görbe,  $r_c$  szaggatott görbe,  $R$  pontozott görbe) időbeli evolúciója belső (I) és felületi állapotokban (S).

157

**VI-3. ábra.** Vízklaszter anionok által stabilizált elektron alap- és első három gerjesztett állapota energiájának időbeli evolúciója.

158

**VI-4. ábra.** Az  $n=45$  vízklaszter anion felületén lokalizálódott elektron alap- és első gerjesztett állapotának illusztrációja az elektron tartózkodási valószínűségének 80 %-át tartalmazó elektronsűrűségi izofelülettel.

159

**VI-5. ábra.** A  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  vízklaszter anionok abszorpciós spektrumai három különböző nominális hőmérsékleten. A nyíl a hidratált elektron szimulált spektrumának maximumát jelzi 298 K-en.

160

**VI-6. ábra.** Felületi elektronállapotú  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  vízklaszter anionok dipólusmomentuma három különböző nominális hőmérsékleten (■: 300 K, ▲: 200 K, ▼: 100 K).

162

**VI-7. ábra.** Belső elektronállapotú  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  ( $n=200$ ) vízklaszter anionok elektron-hidrogén (folytonos görbe) és elektron-oxigén (szaggatott görbe) nem-normált pátkorrelációs függvényei három hőmérsékleten.

163

**VI-8. ábra.**  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  vízklaszter anionok abszorpciós spektrumainak maximumához tartozó energiaértékek (felső ábra) és a VDE értékek (alsó ábra) negatívja. A tele körök a felületi állapotokra vonatkozó különböző hőmérsékletekre vonatkozó adatok átlagai, míg a belső állapotokra vonatkozó összes eredményt feltüntettük (□: 300 K, Δ: 200 K, ∇: 100 K). A számolt adatokra illesztett folytonos egyenes mellett, a kísérleti adatokra illesztett szaggatott egyeneseket is feltüntettük. A tömbfázisú hidratált elektronra vonatkozó szimulált adatokat a telt csillag jelzi  $n^{-1/3} = 0$  értéknél.

164

**VI-9. ábra.** Az extra elektron inerciasugara és kinetikus energiája  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  vízklaszter anionokban három szimulációs hőmérsékleten ( $\square$ : 300 K,  $\Delta$ : 200 K,  $\nabla$ : 100 K). A telt szimbólumok a felületi állapotokat, az üres szimbólumok a belső állapotokat jelölik. A szaggatott vonal a hidratált elektron szimulált inerciasugarát és kinetikus energiáját mutatja 298 K-en.

166

**VI-10. ábra.** Az  $n=20$  (szaggatott-pontozott görbe), 45 (pontozott görbe), 104 (szaggatott görbe) és 500 (folytonos görbe) vízmolekulából álló semleges klaszterhez kötött extra elektron alapállapotú energiájának eloszlása  $T=200$  K és 300 K hőmérsékleten.

173

**VI-11. ábra.** Semleges klaszterekhez kötött extra elektron átlagos alapállapotú energiája ( $\blacksquare$ : 300 K,  $\blacktriangle$ : 200 K).

173

**VI-12. ábra.** Semleges klaszterekhez kötött extra elektron átlagos inerciasugara ( $\blacksquare$ : 300 K,  $\blacktriangle$ : 200 K).

174

**VI-13. ábra.** A semleges klaszterekhez kötődő extra elektron alapállapotának energiája és inerciasugara közötti korreláció 200 K és 300 K hőmérsékleten.

175

**VI-14. ábra.** A vizsgált semleges klaszterekhez kötődő extra elektron átlagos alapállapotú energiája az inerciasugár négyzet átlaga inverzének függvényében. ( $\blacksquare$ : 300 K,  $\blacktriangle$ : 200 K).

176

**VI-15. ábra.** Különböző méretű semleges vízklaszterekhez kapcsolódó extra elektron alapállapotának átlagos energiája a semleges klaszter pillanatnyi átlagos dipólusmomentumának függvényében 300 K hőmérsékleten.

177

**VI-16. ábra.** A klaszter pillanatnyi dipólusmomentum vektora orientációjának eloszlása az extra elektronhoz viszonyítva  $n=20$  (szaggatott-pontozott görbe), 45 (pontozott görbe), 104 (szaggatott görbe) és 500 (folytonos görbe) vízmolekulából álló semleges klaszterre 300 K hőmérsékleten.

177

**VI-17. ábra.** Az  $E_0-E_1$  energiakülönbség eloszlási görbéje a teljesen relaxált anionban (szaggatott görbe) és az ütközés pillanatában formálódó anionban (folytonos görbe) az  $n=104$ ,  $T=300$  K esetre.

179

**VII-1. ábra.** Az  $n=45$ ,  $T=100$  K (felső ábra) és az  $n=45$ ,  $T=300$  K (alsó ábra) vízklaszter anionok szabadenergia-profilja.

184

**VII-2. ábra.** Az  $n=200$ ,  $T=300$  K vízklaszter anion szabadenergia-profilja.

185