

Сольватированный электрон в ХИМИИ:

структура, динамика, реакции

Вопросы и консультации:
feldman@rc.chem.msu.ru

О чем пойдет речь...

- Локализация избыточных электронов в конденсированных средах
- Экспериментальное обнаружение и спектроскопические проявления гидратированного электрона
- Сольватированные электроны в других молекулярных жидкостях и стеклах
- Модели сольватированного электрона
- Динамика сольватации: “digger” or “seeker” ?
- Термодинамические и транспортные свойства e^-_{aq}
- Сольватированный электрон как химический реагент
- Кинетика и механизм реакций сольватированного электрона
- Некоторые приложения (от неорганической химии до биохимии)

Немного из истории химии: щелочные металлы в жидком аммиаке

- **W. Weyl (1864)**: натрий и калий растворяются в жидком аммиаке с образованием раствора *интенсивной синей окраски*

(образование солей ?)

- **C.A. Seely (1871)**: обратимость (*металл восстанавливается при испарении !*)

???

- **C.A. Kraus (1908)**: гипотеза об «электронном равновесии» в системе аммиак – щелочной металл

концентрированные растворы (> 8%) – *жидкие металлы*
(насыщенный р-р Li в аммиаке: $\sigma = 1.5 \cdot 10^6$ См/м) – «свободные электроны» (?)

разбавленные растворы - электроны, «связанные с молекулами растворителя» (??)



Химическая экзотика ?

(Дж. Томпсон «Электроны в жидком аммиаке» М.: Мир, 1979)

Методы генерации сольватированных электронов

- 1. Радиационно-химический (действие быстрых электронов, рентгеновского излучения и др. ИИ):
 - $M \rightarrow M^{+\cdot} + e_{\text{qf}}^-$ ($e_{\text{qf}}^- \rightarrow e_{\text{loc}}^- \rightarrow e_{\text{s}}^-$) (универсально)
- 2. Фотоионизация растворенных веществ с низкими ПИ, например $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, амины, SO_3^{2-} ($\lambda = 220 - 500$ нм)
- 3. Гетерогенная фотоэлектронная эмиссия из металлов (фотоинжекция электронов из электродов в раствор)
- 4. Химические методы (гетерогенные реакции):
 - $\text{Na} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Na}^+ + e_{\text{s}}^-$
 - $\text{Na}(\text{Hg}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + e_{\text{aq}}^-$
 - $\text{U}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{U}^{4+} + e_{\text{aq}}^-$

...

Избыточные электроны в конденсированных диэлектриках

- **Избыточные (excess) электроны** – неравновесные носители, инжектированные в диэлектрик (путем фотоионизации, электронного удара и проч.)
- Для «**квазисвободных**» избыточных электронов (e^-_{qf}), не обладающих избыточной кинетической энергией:

$$E = V_0$$

$(V_0$ – основной уровень электрона в среде – отсчет от вакуума)

Методы определения V_0

- 1) по разности работ выхода электрона из металла в вакуум и в жидкость:

$$V_0 = \varphi_{liq^-} - \varphi_{vac}$$

- 2) по разности ПИ в газе и жидкости:

$$V_0 = I_g - I_{liq} - P^+$$

$$P^+ = (e^2/8\pi\epsilon_0)(1 - \epsilon_\infty^{-1})$$

Значения V_0 и подвижность электронов в диэлектрических жидкостях

<i>Среда</i>	V_0 , эВ	u , см ² / (В·с)*
Гелий	1.0	0.02
Неон	0.6	0.002
Этан	~0.2	0.014
н-Пентан	~0	0.15
н-Гексан	~0	0.09
Метан	~0	400
Бензол	- 0.14	0.1
Неопентан	- 0.43	70
Тетраметилсилан	- 0.6	100
Ксенон	- 0.65	2200
<i>Этанол</i>	- 0.65	0.0003
<i>Вода</i>	- 1.3 (?)	0.002

* $u = v/E$, в литературе чаще обозначается как μ
 $E_A = 0.02 - 0.5$ эВ (для метана $E_A < 0$)

Автолокализация электронов в решетке диэлектрика. Поляроны

- **Полярон** – квазичастица – движущийся электрон плюс индуцированное им поляризационное поле в кристалле. Поляризация вызывает *деформацию кристаллической решетки* (образуется «*фононное облако*», сопровождающее электрон)
- Поляризационное поле «тормозит» электрон: $m^* > m$ (m – эффективная масса электрона в кристалле, в общем случае $m \neq m_e$)
- Теория полярона: **С.И. Пекар**, Л.Д. Ландау; Н. Frölich
- Случай слабого взаимодействия с решеткой ($\alpha \ll 1$ – **константа Фрёлиха**, характеризующая электрон-фононное взаимодействие):

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}e^2 m^{1/2}}{2\omega_l^{1/2} \hbar^{3/2}} (\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon^{-1}) \quad \frac{m^*}{m} \approx 1 + \frac{\alpha}{6} + 0.0236\alpha^2.$$

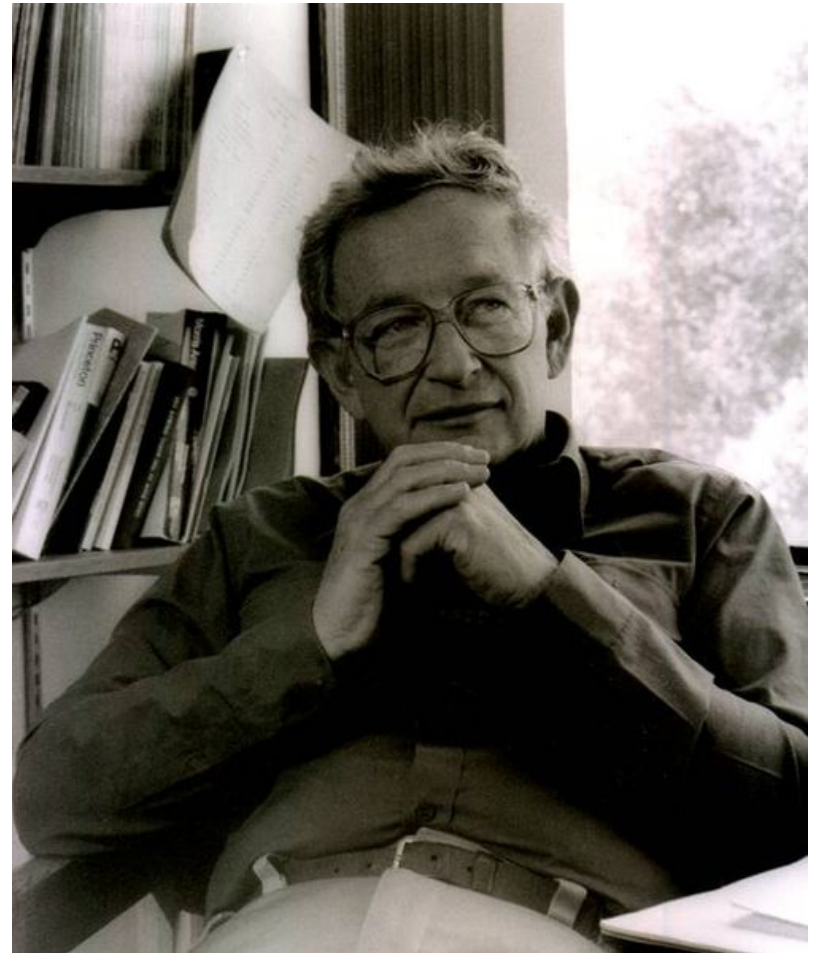
- Случай сильного взаимодействия ($\alpha \geq 5$): **автолокализация** ($r_l - \sim 1$ нм) *локализации*)

$$\frac{m^*}{m} \approx 0.023\alpha^4$$

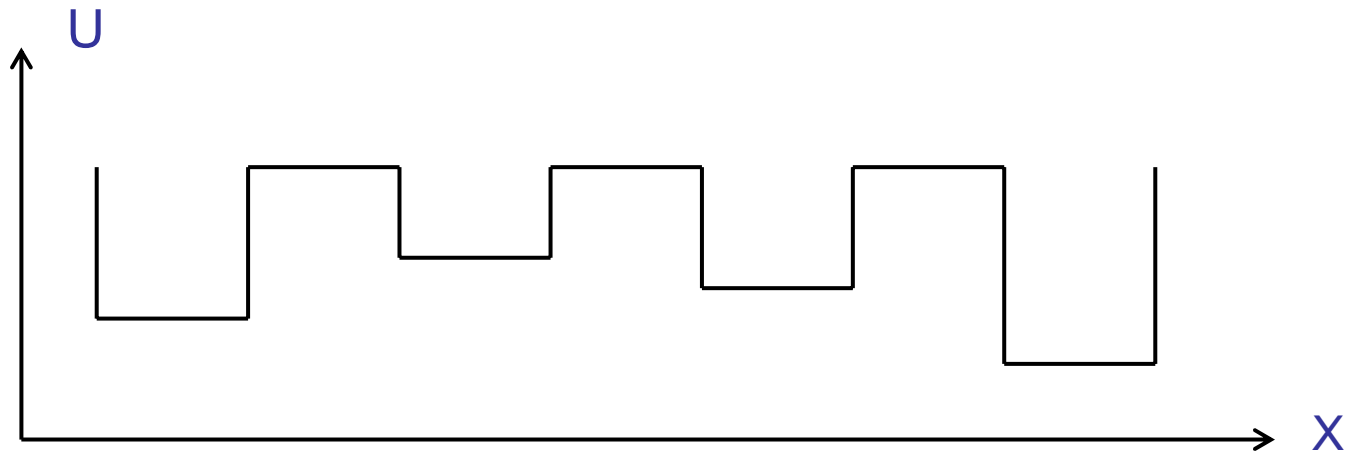
- Поляроны могут захватываться *дефектами*
- Понятие «полярона», введенное для ионных кристаллов, распространено на молекулярные среды, полимеры, низкоразмерные системы...

Андерсоновская локализация в неупорядоченных средах

- *P.W. Anderson* (1958; Нобелевская премия, 1977): в среде с пространственными неоднородностями *распространение бегущей волны невозможно* → формирование стоячей волны, сконцентрированной в определенной области (**локализация**)
- Применимо к аморфным металлам, полупроводникам, **диэлектрикам**



Энергия электрона в неупорядоченной среде



Простейшая модель одномерной андерсоновской решетки («вертикальный беспорядок»)

Трехмерная решетка: ε_g – порог подвижности (для диэлектриков $\varepsilon_g < \varepsilon_F$)

- *Предельное распределение плотности вероятности ($t \rightarrow \infty$), если энергия принадлежит области локализованных состояний*

$$\rho(R) \sim \text{const} \text{ при } R \ll L$$

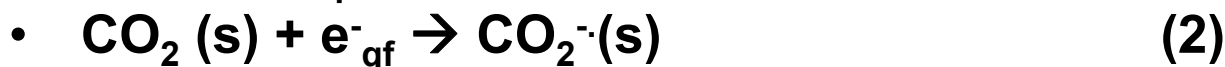
$$\rho(R) \sim \exp(-R/L) \text{ при } R \gg L$$

- Андерсоновский (неупорядоченный) диэлектрик:

$$\sigma = 0 \text{ при } T = 0 \text{ К; «прыжковый» механизм при } T > 0$$

Молекулярная локализация (захват электронов)

- Захват «квазисвободных» электронов молекулами растворителя или растворенных веществ (примесей)



- Роль сольватации: возможность захвата электронов молекулами с нулевым и слабо отрицательным газофазным сродством к электрону ($EAg \leq 0$, пример 3), т. к. $|\Delta G_s(M)| \ll |\Delta G_s(M^{\cdot-})|$

- Возможен захват *димерами или кластерами*:



- Во всех случаях образуются *анион-радикалы с низкой подвижностью*

Локализация избыточных электронов: итоги предварительного рассмотрения

- В кристаллах диэлектриков и неупорядоченных поляризуемых средах (жидкости, стекла) происходит **локализация избыточных электронов** (образование *связанных состояний*) → подвижность резко снижается
- Механизмы локализации могут быть различными
- Важную роль играют дефекты и примеси

Импульсный радиолиз

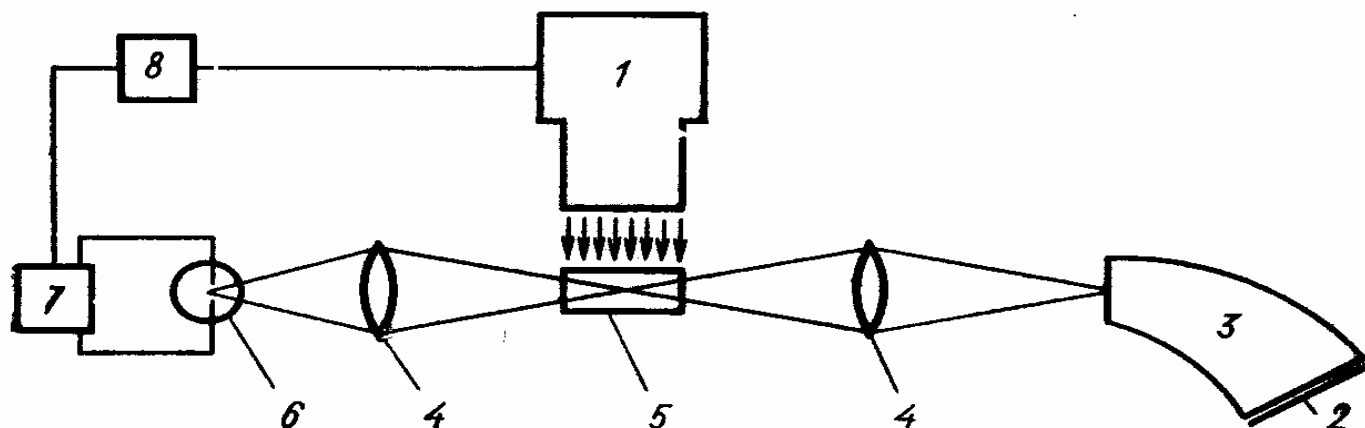


Схема установки для импульсного радиолиза Боуга и Харта (1962): 1 – ускоритель электронов, 2 – фотопластина, 3 – спектрограф, 4 – линза, 5 – ячейка, 6 – импульсная лампа, 7 – блок питания лампы, 8 – блок регулируемой задержки)

τ (имп.) = 2 мкс, разрешение 5 мкс; спектральный диапазон 300 – 880 нм

Современные установки (*pulse-probe*) :

τ (имп.) = 10 пс, разрешение 1 пс

(*Orsay, France, 2006*)

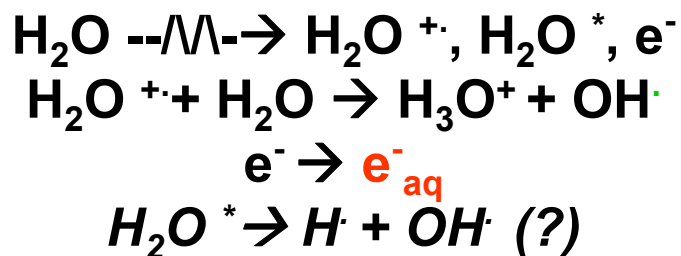
τ (имп.) = 100 фс, разрешение 250 фс (*Osaka, Japan, 2009*)

Открытие гидратированного электрона

- J.W. Boag, E.J. Hart (1962):

Обнаружение поглощения в красной области оптического спектра ($\lambda_{max} \sim 720$ нм) при облучении жидкой воды импульсами быстрых электронов

Отнесено к гидратированному электрону (e^-_{aq}) [$\tau \sim 20$ мкс]



Аргументы:

- (1) спектроскопические: другие частицы в системе (H^\cdot , OH^\cdot , H_2O_2 , H_3O^+ , OH^-) не могут поглощать в красной области
- (2) Химические (подавление поглощения в присутствии акцепторов электрона : O_2 , CO_2 , N_2O)

Спектроскопические характеристики e^-_{aq}

- **Гидратированный электрон:**
 $z = -1, S = 1/2$

(заряженная парамагнитная частица – анион-радикал)

- Оптический спектр (298 K):

$$\lambda_{max} = 715 \text{ нм} (E_{max} = 1.73 \text{ эВ})$$

$$\epsilon_{max} = 1.85 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$$

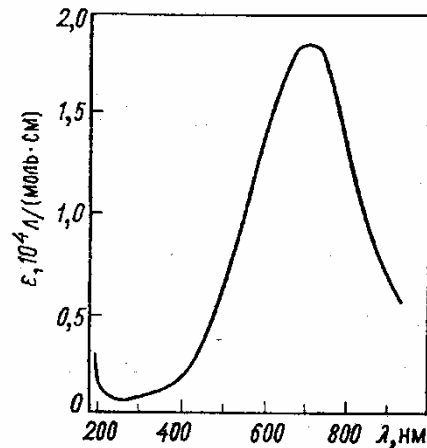
$$\Delta E_{1/2} = 0.93 \text{ эВ}$$

$F \approx 0.7$ (разрешенный переход)*

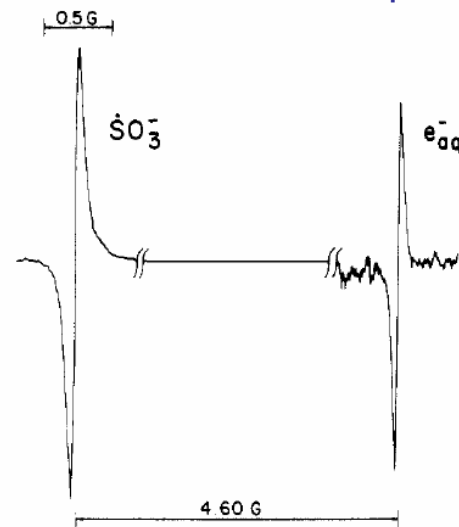
- Сигнал ЭПР (283 K, жидкость)

Синглет $g = 2.00043$ (близко к g_e)

$\Delta B < 0.01 \text{ мТ}$ (динамически сужен ?)



Оптический спектр e^-_{aq} при 298 K (ИР)



Оптический спектр ЭПР e^-_{aq} при 296 K
(Jeevarandan & Fessenden J. Phys. Chem., 1989, 93, 3511) – *in situ* фотолит сульфита

Спектры не зависят от метода генерации

*) F – сила осциллятора, характеризует нормированную вероятность перехода;

$$F = 4.315 \cdot 10^{-9} \int \epsilon d\nu (\nu = 1/\lambda)$$

Сольватированные электроны в других молекулярных жидкостях

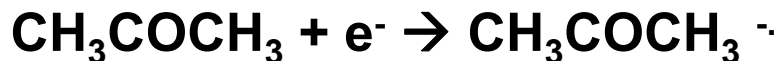
Общее обозначение: e_s^-

<i>Среда</i>	λ_{max} , нм	E_{max} , эВ	μ , D	ϵ
Метанол	630	1.96	1.67	33.6
Этанол	700	1.77	1.70	25.1
Изопропанол	820	1.5	1.65	19
Этиленгликоль	580	2.1	2.28	38
ТГФ	~2100	~0.6	1.63	7.3
н-гексан	> 1600	< 0.8	0.08	1.89
Аммиак (225 К)	1400	0.89	1.44	22
<i>Вода</i>	<i>715</i>	<i>1.73</i>	<i>1.83</i>	<i>80</i>

E_{max} – оптическая глубина ловушки (характеристика энергии связи e_s^-)
Нет прямой корреляции между E_{max} и молекулярными (дип. момент) или макроскопическими (ϵ_{cm}) характеристиками жидкостей

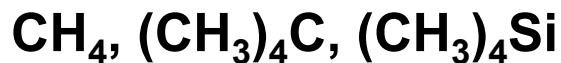
Жидкости, в которых **не** образуется сольватированный электрон

1. Соединения, реагирующие с электроном по механизму простого или диссоциативного захвата:



(образуются малоподвижные анион-радикалы и анионы)

2. Жидкости, состоящие из квазисферических молекул:



(сохраняется высокая подвижность, характерная для «квазисвободных» электронов)

Сольватированные (стабилизированные) электроны в молекулярных стеклах при 77 К

Стекла – переохлажденные жидкости, микроструктура «жидкоподобная», динамика и кинетика – «твердоподобная» ($\eta_{см} / \eta_{ж} \sim 10^{15} - 10^{30}$)

Стабилизированные электроны в стеклах обозначают e^-_{tr}

Время жизни $\tau (e^-_{tr}) \rightarrow \infty$

<i>Среда</i>	λ_{max} , нм	E_{max} , эВ	ΔB , мТл (ЭПР)
Метанол	520	2.38	~1.4
Этанол	540	2.28	~1.2
Изопропанол	645	1.92	~1.0
Этиленгликоль	500	2.41	~1.5
2-МТГФ	1250	1,0	0.4
3-метилпентан	1650	0.75	0.3
<i>Вода (лед)*</i>	<i>630</i>	<i>1.96</i>	<i>~1.5</i>

Спектральные параметры e^-_s и e^-_{tr} близки. $E_{max} (e^-_{tr}) > E_{max} (e^-_s)$ ($\Delta E \sim 0.2-0.4$ эВ).

ΔB **растет с ростом** E_{max} (определяется величиной констант СТВ неспаренного e^- с протонами матрицы и конфигурацией ловушки)

* в присутствии инертных солей

Как устроен сольватированный электрон: модели

- Классы моделей:
- 1. **Континуальные** (связь с макроскопическими характеристиками непрерывной среды): *поляронная модель, модель полости.*
- 2. **Конфигурационно-континуальные** (полуконтинуальные)
- 3. **Molecular dynamics simulation**

Экспериментальные данные для верификации моделей:

- энергия связи (оптическая глубина ловушки)
- оптический спектр поглощения (форма)
- ? - *магнитно-резонансные характеристики (ЭПР) – наиболее чувствительны к геометрическим деталям*

Поляронная модель (до 1960)

- А. С. Давыдов (1948, на основе поляронной теории С.И. Пекара):
- Потенциал: $V = -\beta e^2/r$ ($\beta = \epsilon^{-1}_\infty - \epsilon^{-1}$)
- Оптический переход: $1s \rightarrow 2p$

$$E_{\max}(\text{эВ}) = \Delta E = E_{2p} - E_{1s} \approx 1.93 \beta^2 \frac{m^*}{m}$$

- Оптимальные значения m^*/m : **1.5** (аммиак); **2.7** (вода) (*реалистичные ?*)
- (-) нет ясной физической интерпретации m^*
- (-) не объясняется зависимость $E_{\max}(T, \rho)$
- (-) не объясняется форма спектра
- (-) предсказательная сила отсутствует

неудовлетворительно

Модель полости

Jortner et al. (1964): электрон локализуется в «полости» радиусом R_0

- Потенциал: $V = -\beta e^2/r$ ($r > R_0$)
 $V = -\beta e^2/R_0$ ($r < R_0$)

Получены выражения для энергии перехода $1s \rightarrow 2p$ с использованием подгоночных параметров. E_{max} растет с уменьшением R_0

- Для аммиака $R_0 = 0.30 - 0.34$ нм (оценка из объемного расширения при растворении щелочных металлов в жидком NH_3)
- Для воды (нет прямых экспериментальных данных) оптимизировано $R_0 = 0.14 - 0.15$ нм
- **Модель качественно объясняет для e^-_{aq} :**
- $dE_{max}/dT = -2.9 \cdot 10^{-3}$ эВ/К (<0, термическое расширение полости)
- $dE_{max}/dp = 8 \cdot 10^{-7}$ эВ/кПа (>0, барическое сжатие полости)
- Корреляцию E_{max} (оптика) с ΔV (ЭПР)

Наиболее распространенная – по существу, эмпирическая.

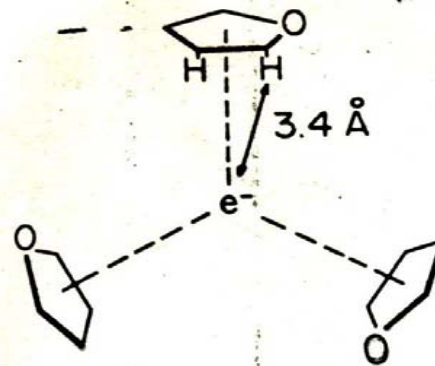
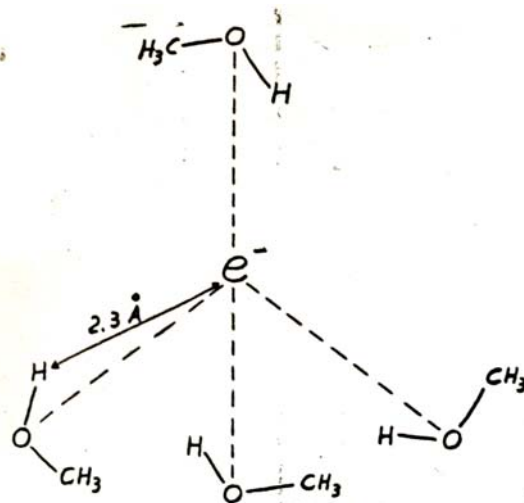
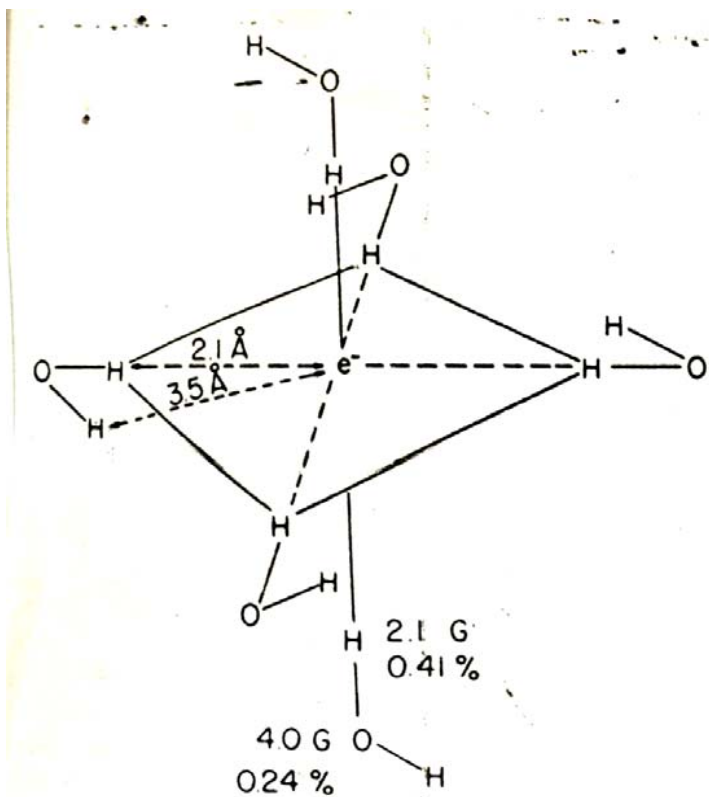
Микроскопический смысл ?

Конфигурационно-континуальные (геометрические) модели

- Определенная геометрическая конфигурация первой координационной сферы («ловушка») + непрерывная среда: $(X_n^-)_{solv}$
- Аргументы:
 - наблюдение метастабильных кластеров типа $(H_2O)_n^-$ в газовой фазе
 - данные импульсных магнитных измерений (электронное спиновое эхо, ЭСЭ) в стеклах

Наиболее вероятные n (данные ЭСЭ): $n = 6$ (вода),
 $n = 4$ (метанол), $n = 3$ (МТГФ)

Геометрия e^-_{tr} в стеклообразных матрицах при 77 К по данным ЭСЭ



Реконструкция геометрической структуры сольватированного электрона в воде и 2-МТГФ по данным ЭСЭ (L. Kevan, Acc. Chem. Res., 1981, 14, 138)

Современные «молекулярно-динамические» модели

- **Статистический** расчет локализации избыточного электрона: матрица «моделируется» (*simulated*) путем задания большого «нежесткого» кластера (200 – 1000 молекул)
- Результаты: хорошо описана форма оптического спектра e^-_s в воде и метаноле
- *Магнитно-резонансные параметры?*
- *Влияние температуры и давления ?*
- *Смешанные растворители ?*

Динамика сольватации электрона: “digger” or “seeker” ?

- **Digger:** электрон сам «выкапывает» себе ловушку за счет ориентации молекул растворителя в сильном локальном электростатическом поле
- **Seeker:** электрон «ищет» подходящую ловушку (конфигурацию диполей), изначально существующую в полярной жидкости (*pre-existing trap, pre-trap*)
- Первое прямое наблюдение динамики сольватации электрона:
(J.H. Vaxendale, P. Wardman, *Nature*, 1971, **230**, 449)
Спирты (этанол, 1- и 2-пропанол, бутанол при $T = 150 - 180$ К)



e^-_{loc} – локализованный электрон (захваченный в «мелкую» ловушку)

- Время сольватации: этанол $\tau_s = 3$ нс (166 К)
- 1- пропанол $\tau_s = 5$ нс (178 К); 60 нс (152 К)
- 2-пропанол: $\tau_s = 6$ нс (186 К)
- 1-бутанол : $\tau_s = 4$ нс (184 К) $1 \text{ нс} = 10^{-9} \text{ с}$

... both “digger” and “seeker” ?



2-я стадия: «непрерывная» ориентационная поляризация (углубление ловушки – “digging”) или прыжковый (либо туннельный) перенос между ловушками ?

Корреляция между временем сольватации и молекулярной динамикой жидкости

Времена сольватации электрона в спиртах при 300 K (G.A. Kenney-Wallace, 1982)

Спирт	τ_S , пс	τ_2 , пс*	η , сПз
Метанол	11	12	0.55
Этанол	18	20	1.10
1-пропанол	24	22	2.00
1-бутанол	30	27	2.60
1-октанол	45	39	8.95
1-деканол	51	48	14.1

*время вращательной релаксации *мономерных* молекул

$$\tau_S \sim \tau_2 \text{ (“digging” ?)}$$

(вероятно, характеризует релаксацию второй сольватной сферы)

нет корреляции с вязкостью

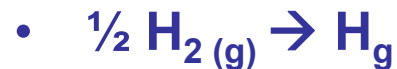
$$\tau_S(e^-_{aq}) = 0.54 \text{ пс (Yoshida et al., 2010)}$$

$$1 \text{ пс} = 10^{-12} \text{ с}$$

Термодинамические свойства e^-_{aq}

- $E^0 = -2.87 \text{ В}$
- $\Delta G^0 = -157 \text{ кДж/ моль}$
- $\Delta H^0 = -136.4 \text{ кДж/ моль}$
- $S^0 = 69.8 \text{ Дж/ (моль} \cdot \text{К)}$
- $\Delta S^0_{hydr} = 49 \text{ Дж/ (Моль} \cdot \text{К)}$

Расчет $\Delta G^0 (e^-_{aq})$



Транспортные свойства e^-_{aq}

Предельная ионная электропроводность:

$$\lambda^0_-(e^-_{aq}) = 185 \text{ см}^2/(\text{ом} \cdot \text{г-ЭКВ})$$

(ср.: OH^- : 198; Cl^- : 70)

Электрическая подвижность

$$u_-(e^-_{aq}) = 1,92 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$$

Коэффициент диффузии

$$D(e^-_{aq}) = 4.96 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$$

*(существенно выше, чем у тяжелых анионов → «смешанный»
механизм подвижности)*

Сольватированный электрон как химический реагент

Li	Cs	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Pt	Au
-3,04	-3,01	-2,92	-2,90	-2,87	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,28	-0,25	-0,14	-0,13	0	+0,34	+0,80	+0,85	+1,28	+1,5
Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2 H	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺

e^-_{aq}

Гидратированный электрон – уникальный «чистый» *одноэлектронный восстановитель* (более эффективный, чем атом H, не дает «побочных» продуктов)

Основные типы реакций e^-_{aq}

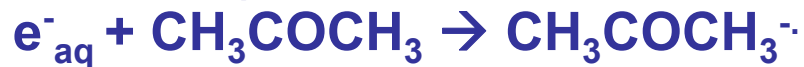
Восстановление катионов металлов



Реакции с неорганическими анионами



Реакции присоединения к нейтральным молекулам



Реакции диссоциативного присоединения:



Кинетика реакций e^-_{aq}

- Измерено **> 1500** констант скорости *различных* бимолекулярных реакций e^-_{aq} (с ионами, молекулами, макромолекулами, биомолекулами...)

Классификация реакций:

- быстрые (диффузионно-контролируемые)
- **«сверхбыстрые»**
- **медленные**

<i>Молекула или ион</i>	<i>k, M⁻¹c⁻¹*</i>
Cd(II)	5.1·10¹⁰
Ag (I)	3.9·10¹⁰
Cu(II)	3.5·10¹⁰
MnO₄⁻	3.3·10¹⁰
Хлороформ	3·10¹⁰
O₂	1.9·10¹⁰
N₂O	9.1·10⁹
CO₂	7.7·10⁹
Ацетон	6.6·10⁹
Бензол	1.2·10⁷(pH=11- 13)
Метанол	< 10⁴

*pH = 7, если не оговорено особо

Диффузионно-контролируемые реакции e^-_{aq} :

1. Диффузионно-контролируемые) реакции A + B: $k \approx k_{dif}$
(реакция происходит при каждом столкновении)

$$k_{dif} = \frac{4\pi r D N_A}{1000} (t \rightarrow \infty)$$

$$r = R_A + R_B; D = D_A + D_B$$

(для реакций с нейтральными молекулами)

$$k_{dif} = \frac{4\pi r_{eff} D N_A}{1000} \quad r_{eff} = \left[\int_r^\infty \frac{\exp(U / kT)}{x^2} dx \right]^{-1}$$

(для реакций с заряженными частицами, с учетом потенциала взаимодействия)

В случае реакций гидратированного электрона $k_{dif} \sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$

Большинство реакций e^-_{aq} лимитируются диффузией
«Диффузионный» радиус e^-_{aq} (из ур-ния Смолуховского) $R \sim 0.25 \text{ нм}$

Кинетика реакций e^-_{aq} : другие случаи

- 2. Медленные реакции : $k \ll k_{dif}$



Сложные реакции, вероятно, включают обратимую стадию

- 3. Сверхбыстрые («сверхдиффузионные» реакции): $k > k_{dif}$



Формальный радиус реакции $r > R_A + R_B$ (до 1 – 1.5 нм) \rightarrow перенос на расстоянии (вклад *туннелирования электрона*)

Сольватированный электрон: приложения в неорганической химии

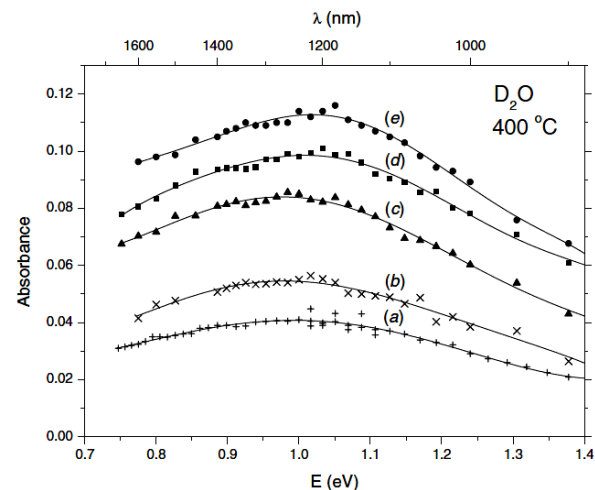
- Изучение механизмов неорганических реакций, протекающих с переносом электрона
- Получение и исследование ионов металлов в необычных степенях окисления: *Cd(I), Zn(I), Hg(I), In(II), Eu(II), Yb(II), Sm(II), Am(II)* и другие
- Исследование спектральных характеристик нейтральных атомов в растворах: охарактеризованы *Pb⁰, Ag⁰*
- Исследование строения и свойств нестабильных неорганических радикалов

Сольватированный электрон: приложения в органической и биорганической химии

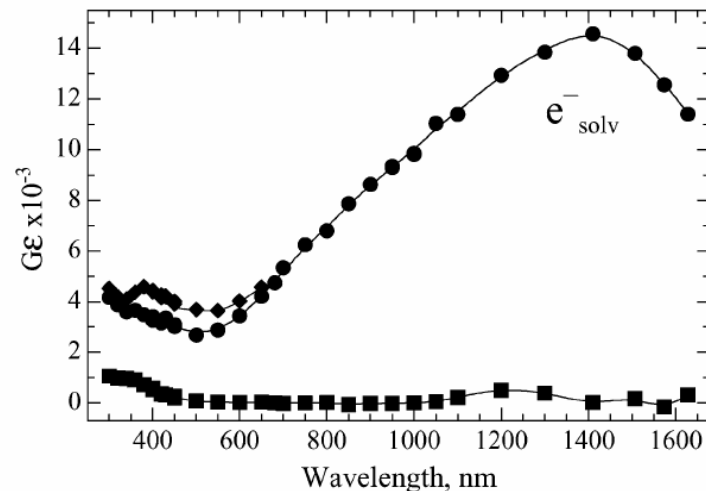
- Изучение механизмов органических реакций с переносом электрона
- Получение и **прямое** исследование структуры и реакционной способности органических радикалов, анион-радикалов и карбанионов (в воде и органических растворителях)
- Препаративное восстановление органических соединений (селективно)
- Моделирование биологических процессов с переносом электрона, реакций переноса электрона в организованных системах (мицеллы), ферментативных реакций, действия радиопротекторов

Сольватированный электрон: проблемы и перспективы

- Динамика сольватации в субпикосекундном диапазоне (вода, ЭГ)
- Микросольватация (организованные системы)
- Сольватированные электроны в сверхкритической воде
- Структура и динамика сольватации электрона в ионных жидкостях
- Механизмы «сверхбыстрых» и «медленных» реакций
- Роль гидратированного электрона в биологических процессах



Оптический спектр e_{aq}^- в сверхкритической D_2O при различных p (Jay-Gerin et al., JCP, 2008, **129**, 141511)



Оптический спектр e_{aq}^- в ионной жидкости R_4NNTf_2 (Wishart & Neta, JPC B, 2003, **107**, 7261)