

СТРУКТУРА ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ДЛЯ $n = 2 - 6$ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРАТАЦИИ ПРОТОНОВ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

В. В. Решетняк^{a,b,c}, О. Б. Решетняк^a, А. В. Филиппов^{a,b}*

^a ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований
108840, Троицк, Москва, Россия

^b Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия

^c Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых
600000, Владимир, Россия

Поступила в редакцию 5 декабря 2022 г.,
после переработки 17 марта 2023 г.
Принята к публикации 17 марта 2023 г.

Методами квантовой химии исследованы изомеры ионно-молекулярных комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, включающих до шести молекул воды. Положения атомов в изомерах, соответствующие глобальному и наиболее глубокому локальному минимумам потенциальной энергии, рассчитаны с использованием алгоритма случайного поиска. Выполнена оценка энергий активации некоторых конфигурационных превращений. В гармоническом приближении определены термодинамические характеристики кластеризации и распада комплексов, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Показана возможность упрощения теоретического исследования реакций путем усреднения термодинамических характеристик по различным каналам для энергетически близких изомеров. Установлена слабая зависимость энтропии реакции от размера комплекса. Для объяснения результатов вычислений предложена упрощенная модель, использование которой для оценки энтропии реакций кластеризации и распада комплексов дает хорошее согласие с экспериментом.

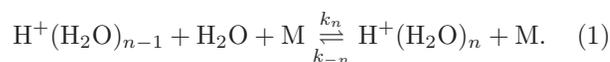
DOI: 10.31857/S0044451023070015
EDN: GDBPТK

1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы гидратации ионов во влажном воздухе тесно связаны с механизмами зарождения и роста дисперсных конденсированных частиц, играющих ключевую роль в физике атмосферы [1]. Исследование равновесного распределения по размерам, а также кинетическое описание процессов гидратации ионов и роста аэрозольных частиц необходимы для моделирования явлений атмосферного электричества, прогнозирования изменений климата, коррозионных процессов [2, 3]. Эволюция распределения по

размерам определяется константами скорости гидратации и диссоциации ионно-молекулярных комплексов, которые исследованы недостаточно [4, 5].

При формировании зародышей аэрозольных частиц в атмосферной плазме значительную роль играют гидратированные протоны [4, 5], для которых уравнение реакций захвата молекулы воды и распада кластера имеет вид



В формуле (1) и далее в настоящей работе индекс n обозначает количество молекул воды, связанных с протоном в комплексе $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. В качестве третьего тела M в этих процессах могут выступать молекулы азота, кислорода и других газов, входящих в состав атмосферы. Константы скорости прямого и

* E-mail: viktor.reshetnyak84@gmail.com

обратного процессов связаны между собой согласно принципу детального равновесия:

$$\frac{k_{-n}}{k_n} = K_{n-1,n}, \quad (2)$$

где константа равновесия $K_{n-1,n}$ определена соотношением

$$K_{n-1,n} = \frac{[\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n]} = \frac{Q_{n-1}Q_0}{Q_n} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (3)$$

Здесь Q_n и Q_0 — соответственно статистические суммы комплекса $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ и отдельной молекулы воды, в квадратных скобках указаны равновесные концентрации компонентов.

Экспериментально равновесные концентрации комплексов различных размеров исследовались в работах [6–12], по полученным данным определялись значения констант равновесия, были вычислены энтальпия и энтропия реакций (1) для $n \leq 10$. Следует заметить, что в природе часто встречаются и играют важную роль ионно-молекулярные комплексы большего размера, исследование которых также представляет научный и практический интерес [13–15].

В работах [16, 17] для исследования реакций (1) применялся метод столкновительно-индуцированной диссоциации. Измерения проводились для комплексов с количеством молекул воды $n < 30$, а затем вычислялись термодинамические характеристики реакции диссоциации по модели Клотса [18]. Однако сравнение с данными [6, 10–12] указывает на существенное расхождение результатов, которое может быть связано со сложностью экспериментальной методики и приближениями использованной в [16, 17] модели.

Известно большое количество экспериментальных работ, посвященных исследованию колебательных спектров комплексов в широком диапазоне значений n методом инфракрасной (ИК) спектроскопии [19–32]. Наиболее детально изучены и теоретически описаны ИК-спектры гидрония H_3O^+ . Подробное исследование ИК-спектра в области 3200–3700 см^{-1} , проведенное в работах [20, 27] с учетом колебательно-вращательной структуры полос поглощения, позволило описать фундаментальные уровни симметричных ν_1 и антисимметричных ν_3 валентных колебаний гидрония. Деформационные колебания ν_4 изучены в работе [22], а инверсионные ν_2 — в работах [23, 24]. Результаты исследований дали подробное объяснение спектральным особен-

ностям, связанным с ангармоническим характером движения атомов, и позволили рассчитать структурные и энергетические характеристики иона гидрония.

Анализ литературных данных свидетельствует о неправомерности использования гармонического приближения при расчете частот колебаний атомов комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ [23, 24, 26, 29–36]. Ангармонический характер движения атомов в комплексах проявляется для всех значений $n \geq 1$, а использование гармонического приближения при расчете частот колебаний приводит к погрешности до 500 см^{-1} [29, 34, 35]. Для значений $n = 2$ и $n = 4$ в работе [26] наблюдалось расщепление линии валентных колебаний атомов водорода, которое авторы связали с возможностью вращения молекул воды в составе комплекса вокруг оси симметрии C_2 для этих молекул.

Заметим, что необходимость учета ангармонического характера движения атомов затрудняет теоретическое исследование термодинамики и кинетики химических реакций. Пренебрежение ангармонизмом при расчете статистических величин, входящих в выражения для констант скорости и равновесия реакций, может внести существенную погрешность в результаты вычислений [37]. Использование классических методов молекулярной динамики (МД) или Монте-Карло (МК) дает возможность вычисления статистической суммы ангармонической системы, однако туннельный эффект и дискретность колебательного спектра при этом не учитываются [38, 39]. Для реакций (1) данный подход применялся в работе [40], причем энергия и силы, действующие на атомы, вычислялись с использованием эмпирических потенциалов, а квантовый характер движения ядер атомов водорода не учитывался. Поскольку квантовые эффекты оказывают существенное влияние на характер движения атомов водорода, применимость указанных приближений при исследовании термодинамики химических реакций (1) вызывает вопросы. При этом необходимо отметить хорошее согласие результатов вычислений [40] и экспериментов при $n \leq 6$.

Корректный расчет статистической суммы внутримолекулярных движений, учитывающий одновременно ангармонизм и квантовый характер движения ядер легких атомов, может быть выполнен с привлечением квантовых методов МД или МК. Теоретическому исследованию влияния квантовой природы атомов на характер их движения в нейтральных и заряженных кластерах с молекулами воды и водородными связями посвящены работы [41–43].

При этом применялись методы классической МД и МД с интегралами по траекториям (PIMD), рассматривались молекулы с различными изотопами водорода, выполнялись расчеты при разных температурах, а затем полученные результаты сравнивались между собой. Анализ показал значительное влияние квантовых эффектов на средние значения длин водородных связей, валентных углов и другие структурные характеристики. Отмечается, что учет туннельного эффекта приводит к существенному увеличению вероятности поворотов молекул воды в кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2, \dots, 4$, что сказывается на спектрах поглощения в дальнем ИК и терагерцевом диапазонах [43]. По-видимому, данные эффекты могут проявляться в спектроскопии кластеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, а также других заряженных и нейтральных комплексов, содержащих молекулы воды.

С учетом изложенного квантовые методы МД и МК представляются наиболее пригодными для исследования термодинамики кластеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Необходимо заметить, что высокую точность результатов можно гарантировать только при обеспечении соответствующей точности расчета сил, действующих на атомы, для любой статистически значимой конфигурации комплекса. Расчет сил *ab initio* требует привлечения значительных вычислительных ресурсов, что в совокупности с использованием методологии PIMD существенно усложняет задачу. Использование различных аппроксимаций поверхности потенциальной энергии (ППЭ) позволяет ускорить вычисления, однако при таком подходе силы, действующие на атомы, могут быть рассчитаны с гарантированно высокой точностью только в тех точках конфигурационного пространства, по которым выполнялась аппроксимация, а применимость модельного потенциала для других реализуемых в вычислениях конфигураций требует проверки.

Согласно литературным данным, гармоническое приближение также обеспечивает высокую точность расчета свободной энергии реакции (1). В программе CP2K реализован алгоритм автоматизированного расчета термодинамических характеристик молекул по известной формуле [44]

$$G_n = H_n - TS_n, \quad (4)$$

где при расчете энтропии $S = k_B \ln Q$ считается, что атомы внутри молекулы движутся как независимые гармонические осцилляторы. Энтальпия $H_n = U_n + pv$, давление p , средний объем v , приходящийся на одну молекулу, и температура T связаны уравнением состояния идеального газа $pv = k_B T$.

Внутренняя энергия U_n связана с потенциальной энергией молекулы E_n выражением

$$U_n = \frac{N+6}{2} k_B T + E_n + \frac{1}{2} \sum_i^N \hbar \omega_i, \quad (5)$$

где N — число внутренних степеней свободы, ω_i — частоты колебаний атомов, суммирование выполняется по всем колебаниям. При расчете статистической суммы Q колебания, вращения и поступательное движение молекулы считаются независимыми, и Q определяется как произведение колебательной Q_{vib} , вращательной Q_{rot} и поступательной Q_{trans} статистических сумм:

$$Q = Q_{vib} Q_{rot} Q_{trans}. \quad (6)$$

Все внутримолекулярные движения считаются гармоническими колебаниями квантовых осцилляторов, и колебательная статистическая сумма определяется выражением [44]

$$Q_{vib} = \prod_i^N \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}\right) \right], \quad (7)$$

где произведение берется по частотам всех осцилляторов. Учет квантового характера движения атомов при этом обеспечивается использованием выражения (7) и добавлением энергии нулевых колебаний атомов при расчете внутренней энергии молекулы (5). Важно заметить, что оговоренные ранее эффекты, обусловленные влиянием туннельного эффекта на ангармонизм движения атомов, в данном приближении не могут быть учтены.

Вклад поступательного и вращательного движений молекулы как целого в статистическую сумму учитывается с использованием формул классической статистики [44]:

$$Q_{rot} = (2k_B T / \hbar^2)^{3/2} (\pi I_A I_B I_C)^{1/2}, \quad (8)$$

$$Q_{trans} = \frac{e k_B T}{p} \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}.$$

При рассмотрении малых кластеров ($n \leq 6$) рассчитанные *ab initio* в гармоническом приближении энергии Гиббса реакций (1) совпадают с экспериментальными в пределах 1–3 ккал/моль (0.043–0.13 эВ/кластер) [28, 45, 46]. Важно учесть, что задача расчета термодинамических потенциалов кластеров имеет в своей постановке некоторую неопределенность, связанную с существованием большого количества близких по энергиям изомеров. Сама по себе задача исследования методами квантовой химии ППЭ комплексов и отыскания всех наиболее глубоких локальных минимумов ППЭ

представляет существенные трудности [47]. Корректный анализ полученных структур и усреднение термодинамических характеристик по различным каналам реакций, на наш взгляд, также весьма проблематичен. С учетом сказанного точность теоретического расчета свободной энергии Гиббса до 3 ккал/моль выглядит удивительно высокой.

Различные структуры изомеров исследовались теоретически в работах [14, 28, 46, 48–52]. При расчете энергий комплексов и сил, действующих на атомы, использовались как *ab initio* модели, так и эмпирические силовые поля. Было показано, что уже для кластеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ существует не менее двух изомеров, потенциальные энергии которых мало различаются. С увеличением размеров кластеров число изомеров быстро возрастает, и по данным работы [46] достигает 15 при $n = 5$. Поскольку в большей части работ исследование структур изомеров выполнялось с использованием методов локальной оптимизации, в этих работах рассматривалось весьма ограниченное количество изомеров.

В работе [48] считалось, что структура комплекса должна соответствовать глобальному минимуму на ППЭ, который определялся с применением метода случайного поиска (basin-hopping). Расчет энергий комплексов и сил, действующих на атомы, выполнялся с использованием эмпирических потенциалов межатомного взаимодействия, предложенных в работах [53, 54]. Положения атомов, соответствующие по данным [48] глобальным минимумам ППЭ комплексов, доступны в базе данных [55]. В то же время результаты работ [28], полученные для комплексов с использованием *ab initio* моделей, свидетельствуют о наличии более глубоких минимумов ППЭ. Показано существование изомеров, потенциальные энергии которых различаются на несколько ккал/моль, т. е. в пределах точности соответствия расчетных и экспериментальных значений энергий Гиббса. При этом в работе [28] рассматривалось весьма ограниченное количество изомеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, исходное расположение атомов в которых задавалось из общих соображений, после чего оптимизация позиций атомов выполнялась методами градиентного спуска. Можно предположить, что имеющееся расхождение между данными [48] и [28] может быть обусловлено либо использованием в работе [48] эмпирических силовых полей, либо известными трудностями, возникающими при поиске глобального минимума ППЭ многоатомных кластеров. Заметим, что рельеф ППЭ многоатомных систем не упорядочен, поэтому исследование стабильных конфигураций изомеров желательно проводить с использованием ал-

горитмов глобальной оптимизации, которые в работе [28] не применялись.

Важно заметить также, что поскольку равновесный состав газовой смеси при конечной температуре и заданном давлении определяется свободной энергией Гиббса, в этих условиях концентрация изомеров, обладающих наименьшей потенциальной энергией, необязательно максимальна [46, 51, 52]. В частности, ввиду значительного вклада внутренних вращений в энтропию молекулы может оказаться, что вероятность обнаружения в атмосфере комплексов с цепной структурой выше, чем для компактных структур с наименьшей потенциальной энергией, найденных в [48]. Однако использование энергии Гиббса в качестве целевой функции при оптимизации позиций атомов затруднительно, и нам неизвестны работы, в которых задача оптимизации в такой постановке была бы решена для комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$.

Суммируя изложенное выше, можно заключить, что основные трудности, возникающие при теоретическом исследовании реакций (1), связаны с ангармоническим и квантовым характером движения атомов, а также со значительным количеством близких по энергии изомеров, для корректной сортировки которых необходимо привлечение методов квантовой химии высокой точности.

В настоящей работе обсуждается возможность использования ряда упрощений при исследовании термодинамики реакций вида (1). В основе предложенной упрощенной модели лежат предположения о возможности усреднения термодинамических величин по различным конфигурациям комплексов, об аддитивности энтропии и о малом изменении энтропии фрагмента в результате реакции (1). Для исследования правомерности сделанных предположений рассмотрены кластеры $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, количество молекул воды n в которых находится в диапазоне от 2 до 6. В ходе исследования анализировались структуры изомеров, их энергии, энергетические характеристики конфигурационных переходов, связанных с взаимными превращениями изомеров, а также термодинамические характеристики реакций (1). Для исследования были отобраны только изомеры, обладающие низкой потенциальной энергией, при расчете структур которых применялся алгоритм случайного поиска [56]. Энергии кластеров и силы, действующие на атомы, вычислялись *ab initio*. Обсуждается возможность усреднения термодинамических характеристик реакций (1) по различным каналам, связанным с участием различных изомеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, а также применимость гармо-

нического приближения при подсчете статистической суммы реагентов и продуктов реакций. Показано хорошее согласие результатов вычислений с экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов, выполненных в различных приближениях. Предложена упрощенная модель, дающая качественное объяснение полученным результатам и допускающая оценку энтропии реакций в пределах разброса значений, измеренных в экспериментах разными авторами.

2. ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Все вычисления с использованием методов квантовой химии выполнялись в программе CP2K [57]. Комплексы располагались в центре расчетной ячейки, на границах которой задавались аperiодические граничные условия. Размеры расчетной ячейки выбирались таким образом, чтобы расстояния от ближайших атомов до границ ячейки превосходили 10 \AA на каждом шаге вычислений. Обработка результатов вычислений, автоматизированная генерация структур и подготовка входных файлов в ходе поиска минимумов ППЭ выполнялась с использованием средств языка Python и пакета ASE [58]. При стохастическом задании исходных положений атомов предполагалось, что расстояние d_{ab} между двумя ближайшими соседними атомами сортов a и b не может отличаться от соответствующего характерного значения d_0^{ab} более чем в 2 раза: $d_0^{ab}/2 \leq d^{ab} \leq 2d_0^{ab}$, где для пар атомов O–H и H–H были использованы расстояния между атомами в молекуле воды: $d_0^{\text{OH}} = 0.958 \text{ \AA}$ и $d_0^{\text{HH}} = 1.511 \text{ \AA}$. Затем выполнялась оптимизация позиций атомов методом сопряженных градиентов. Прерывание градиентного поиска осуществлялось при достижении максимальной силы, действующей на атомы, значения $F_{max} = 1 \cdot 10^{-4}$ ат. ед. ($1.4 \cdot 10^{-3}$ эВ/Å).

Процедура стохастического выбора начальных позиций и оптимизации повторялась до выполнения одного из следующих условий прерывания. Максимальное число циклов оптимизации было задано равным 1000, кроме того, процедура прерывалась, если за 100 выполненных подряд циклов не было найдено ни одного нового минимума. Для сокращения времени вычислений выполнялась предварительная грубая оптимизация позиций атомов (не более 50 шагов, $F_{max} = 5 \cdot 10^{-4}$ ат. ед.), в которой расчет энергии и сил осуществлялся в рамках полуэмпирической модели GFN-xTB [59]. Необходимо отметить, что тренировочный набор данных, использованный при параметризации GFN-xTB, включал

в себя комплексы $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, что позволяет предположить допустимость использованного в ходе оптимизации упрощения. Затем позиции атомов уточнялись в рамках теории функционала плотности (density functional theory, DFT) с использованием для учета обмена и корреляции электронов обобщенного градиентного приближения Бэкке–Ли–Янга–Парра (GGA-BLYP, [60, 61]) и базиса def2-TZVP [62]. После этого среди полученных структур отбирались изомеры с наиболее низкой энергией, позиции атомов и свойства которых вычислялись методом MP2 [63] в базисе def2-TZVPPD [64].

Расчет энергии взаимодействия молекул H_2O с гидратированными ионами требует корректного учета поляризации в поле иона, а также дисперсионного взаимодействия. Поскольку обозначенные эффекты связаны с коррелированным движением электронов, их корректный расчет в рамках DFT не гарантирован, хотя в отдельных случаях применение DFT может оказаться успешным. Использование эмпирических поправок DFT-D, как и функционала vdW-DF, предложенных для учета дисперсионного взаимодействия в работах [65–67], дает возможность повысить точность расчета взаимодействия между нейтральными молекулами в объемной воде и кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n$. В то же время, поскольку эти модели не предназначены для повышения точности расчета поляризации при взаимодействии молекул с ионами, их применимость для исследования комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ требует предварительной проверки.

Метод MP2 учитывает корреляцию электронов в рамках теории возмущений второго порядка и обеспечивает высокую точность расчета взаимодействия молекул воды с ионами [68–70], а также нейтральных молекул в объеме жидкой воды [71, 72]. Поскольку метод MP2 является более требовательным к вычислительным ресурсам, чем DFT, его использование для исследования многоатомных систем может оказаться затруднительным. Для ускорения расчета в программе CP2K реализована аппроксимация RI-MP2 [73], позволяющая существенно повысить скорость вычислений практически без потери точности [74]. Детальное описание реализации данного приближения в программе CP2K, а также результаты тестирования точности и производительности представлены в работе [74].

Выполненное в настоящей работе исследование малых кластеров методом RI-MP2 оказывается не слишком затратным, но при этом позволяет проверить применимость DFT и полуэмпирической модели GFN-xTB. В ходе тестирования было выпол-

нено сравнение энергий связи $E_{n,n-1}$ для изомеров $n = 2, \dots, 6$ с наименьшей потенциальной энергией, а также средних расстояний между ближайшими атомами кислорода в этих изомерах. Энергии связи молекул воды с фрагментами $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ вычислялись по формуле

$$\Delta E_{n-1,n} = E_n - (E_{n-1} + E_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (9)$$

где нижние индексы соответствуют обозначениям в формуле (1).

В ходе тестирования были рассмотрены следующие обменно-корреляционные функционалы [60, 61, 75–78]: LDA-VWN-5, GGA-PBE, GGA-BLYP, V3LYP, M06. На примере функционала BLYP проведено тестирование моделей учета дисперсионного взаимодействия D3 и vdW-DF. Кроме того, проанализирована точность метода GFN-хТВ. Сравнение результатов расчетов в рамках DFT с данными, полученными методом MP2, указывает на сравнительно низкую точность вычислений с использованием функционала LDA. Значения энергии связи, рассчитанные в рамках DFT-LDA, оказываются завышенными на 4–7 ккал/моль по сравнению с результатами вычислений методом MP2, а расстояния между соседними атомами кислорода — заниженными на 0.05–0.08 Å.

Использование GGA и гибридных функционалов, а также полуэмпирической модели GFN-хТВ для выбранных молекул дает значительно более высокую точность: рассчитанные энергии связи совпадают с результатами вычислений методом MP2 в пределах погрешности 1.8 ккал/моль, а средние расстояния между ближайшими атомами кислорода — в пределах 0.04 Å. При этом использование как гибридных обменно-корреляционных функционалов, так и аппроксимаций для учета дисперсионного взаимодействия, позволяет немного повысить точность расчета энергии и структуры комплексов. Применение метода GFN-хТВ обеспечивает такую же точность расчета энергии, как DFT-D3, vdW-DFT, V3LYP и M06: результаты вычисления $E_{n-1,n}$ в рамках перечисленных моделей совпадают с данными, полученными методом RI-MP2 в пределах 1 ккал/моль. Точность расчета структуры комплексов методом GFN-хТВ оказывается ниже, чем DFT-GGA, но выше, чем DFT-LDA, а скорость вычислений методом GFN-хТВ существенно (более чем в 50 раз) выше скорости расчета методом DFT-GGA.

Чтобы исключить повторяющиеся расчеты, после каждого цикла оптимизации выполнялось сравнение структур изомеров по следующему алгоритму. Для каждой структуры, обозначенной верхним ин-

дексом i , генерировались таблицы расстояний $D_{j,k}^i$ между парами атомов кислорода с номерами j, k ($j \neq k$). Затем эти матрицы были преобразованы в векторы $d_l^i = D_{j,k}^i$; $l = j \max(k) + k$ и отсортированы. Эквивалентными считались структуры i и m в случае малого значения разности соответствующих векторов d_l :

$$\left[\frac{2}{N} \sum_{l=1}^N \left(\frac{d_l^i - d_l^m}{d_l^i + d_l^m} \right)^2 \right]^{1/2} \leq \delta, \quad (10)$$

где $N = C_n^2$ — длина вектора d_l , равная количеству всех возможных пар атомов кислорода в комплексе, а величина $\delta = 0.03$ была подобрана эмпирически.

Подчеркнем, что все предложенные к обсуждению результаты настоящей работы получены с использованием базисного набора def2-TZVPPD и модели RI-MP2. Результаты моделирования GFN-хТВ и GGA-DFT использовались исключительно для расчета входных атомных конфигураций — разумного начального приближения для последующей локальной оптимизации, расчета энергии и колебательных частот методом RI-MP2.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структуры изомеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$

Сравнение структур комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, полученных в результате оптимизации, указывает на наличие более чем одного локального минимума на ППЭ даже для сравнительно небольших комплексов, а с увеличением n количество минимумов быстро возрастает. Однако, на наш взгляд, анализ всех возможных структур изомеров нецелесообразен, в то время как сокращение количества изучаемых конфигураций позволит существенно упростить поставленную задачу. Первым шагом на этом пути может стать исключение из рассмотрения изомеров, потенциальная энергия которых существенно выше глобального минимума ППЭ. Кроме того, анализ структур комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ показал возможность сокращения числа изомеров за счет пренебрежения малыми различиями их структур и энергий. Было замечено, что среди множества изомеров можно выделить подмножество близких по конфигурации и энергии кластеров, структуры которых различаются углом поворота фрагментов относительно линий водородных связей, соединяющих эти фрагменты в комплексе. Пример двух различных изомеров H_5O_2^+ , образованных при относительном вращении молекулы воды, а также график зависимости потенциальной энергии комплекса от угла поворота

представлены на рис. 1. Сканирование поверхности потенциальной энергии при этом проводилось при изменении угла φ с шагом 6° с релаксацией позиций атомов фрагментов на каждом шаге.

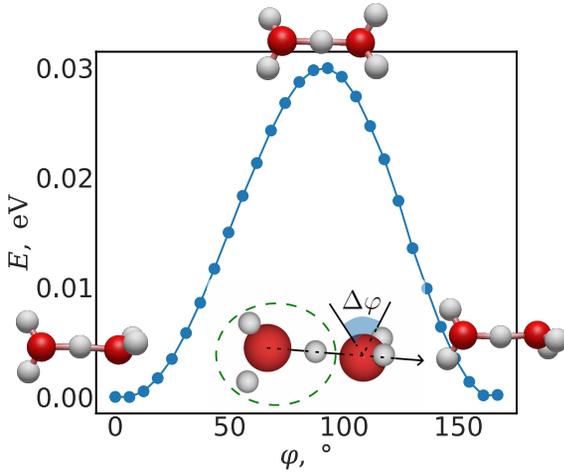


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии комплекса H_5O_2^+ от угла поворота молекулы воды при переходе между двумя изомерами, слабо различающимися по энергии и структуре. Ось вращения обозначена стрелкой

Из рис. 1 видно, что исходная (угол поворота $\varphi = 0^\circ$) и конечная ($\varphi = 156^\circ$) конфигурации практически не различаются как по энергии, так и по структуре. Различие рассчитанных энергий изомеров не превышает 10^{-4} эВ. Структуры различаются взаимной ориентацией двух крайних молекул воды, поэтому изомеры не могут быть совмещены друг с другом преобразованиями трансляции и поворота. Один из возможных путей перехода между конфигурациями, представленный на рис. 1, указывает на малость активационного барьера. Это позволяет предположить равенство концентраций указанных различных изомеров в атмосферной плазме, а также высокую вероятность конфигурационных переходов при движении атомов в комплексе. Заметим, что сканирование поверхности потенциальной энергии с релаксацией позиций атомов, выполненное при построении графика на рис. 1, не позволяет точно рассчитать конфигурацию активированного комплекса и дает оценку сверху для энергии активации. Кроме того, преодоление барьера может ускоряться за счет туннельного эффекта, связанного с квантовым характером движения легких атомов. Возможно также существование других координат реакции, которым в настоящей работе не было уделено внимания. Однако можно утверждать, что энергия активации конфигурационного перехода мала, а вероятность переходов высока при характерных для тропосферы температурах.

Аналогично путем поворота фрагментов относительно линий водородных связей можно получить новые структуры изомеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ для всех $n \geq 2$. Идентификация подобных структур в ходе моделирования затруднительна, а целесообразность их отдельного исследования неочевидна, поэтому данные изомеры в настоящей работе считались идентичными. Не были также учтены различия структур, переход между которыми связан с обменом протоном между соседними молекулами воды в реакциях вида $\text{H}-\text{O}\cdots\text{H} \rightleftharpoons \text{H}\cdots\text{O}-\text{H}$. Для этого при расчете значений векторов межатомных расстояний, входящих в выражение (10), были рассмотрены только расстояния между атомами кислорода, а атомы водорода при установлении идентичных конфигураций исключались из рассмотрения.

При данном подходе к отбору конфигураций комплексы H_5O_2^+ и $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ характеризуются однозначно определенной структурой, для кластеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ было найдено 3 различных изомера, для $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ — 20 изомеров, а для $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ — 27 изомеров. Для дальнейшего упрощения анализа при $n > 4$ среди всех рассчитанных структур были отобраны изомеры, потенциальная энергия которых отличается от энергии глобального минимума ППЭ не более чем на 0.3 эВ ($\sim 10k_B T$ при комнатной температуре $T = 300$ К; k_B — постоянная Больцмана). Изображения всех отобранных таким образом конфигураций комплексов представлены на рис. 2¹⁾.

3.2. Характер межмолекулярного взаимодействия в комплексах $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$

Взаимодействуя с молекулами воды, протон образует ковалентную связь с одной молекулой (ион гидрония H_3O^+) или двумя молекулами (ион Цунделя H_5O_2^+). На всех структурах на рис. 2 эти ионы выделены сплошными красными линиями. Положительный заряд при этом распределяется между атомами водорода, входящими в состав иона, практически равномерно. С ближайшими соседними молекулами воды, выделенными на рис. 2 зелеными штриховыми линиями, ионы взаимодействуют преимущественно электростатически, образуя при этом водородные связи с незначительной долей ковалентной составляющей. Об этом свидетельствуют небольшой перенос заряда между фрагментами, который согласно анализу населенностей по Малликену составляет для данных молекул воды от $+0.04e$ до $+0.16e$

¹⁾ Структурные данные доступны в формате XYZ по ссылке [79].

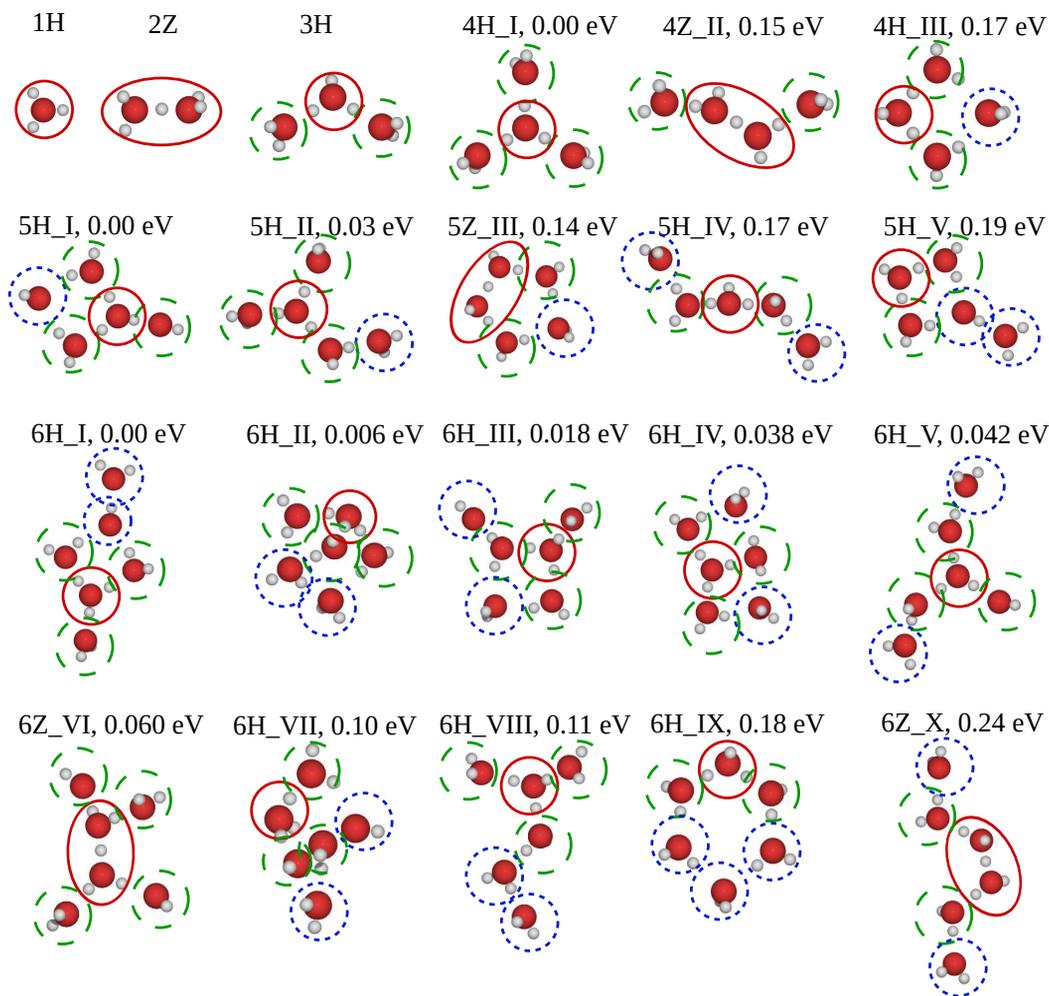


Рис. 2. Структуры $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, рассчитанные для $n = 2-6$. Ионы гидроксония H_3O^+ и ионы Цунделя H_5O_2^+ выделены красными сплошными линиями. Ближайшие молекулы воды, связанные с этими ионами водородными связями, обозначены зелеными штриховыми линиями. Молекулы воды, не образующие водородных связей с ионами, но связанные с другими нейтральными молекулами, обозначены синими пунктирными линиями. Для обозначения каждой из структур использован формат nI_N , где n — количество молекул воды в составе комплекса; $I = \langle \text{H} \rangle$ или $\langle \text{Z} \rangle$, если структура комплекса включает ион гидрония или ион Цунделя; N — порядковый номер изомера при сортировке по возрастанию энергии, записанный римскими цифрами. Для конфигураций с несколькими изомерами указано значение энергии данного изомера относительно глобального минимума ППЭ

(e — элементарный заряд), и небольшие значения индексов Вайберга–Майера (от 0.14 до 0.24). Длины водородных связей при этом в среднем составляют 1.530 Å, что намного больше длины ковалентной связи в ионах Цунделя (1.196 Å) и гидроксония (0.978 Å).

Начиная с $n = 4$, в структурах комплекса могут появляться молекулы воды, не образующие связей с атомами водорода, входящими в состав центрального иона. Эти молекулы, обозначенные на рис. 2 синими пунктирными линиями, непосредственно взаимодействуют с нейтральными молекулами воды, входящими в состав комплекса. Вклад обменного взаимодействия в образованные при этом водородные

связи пренебрежимо мал, перераспределения заряда между молекулой и ионным фрагментом не происходит, а значения индексов Вайберга–Майера равны нулю с точностью порядка 10^{-2} . Длина водородной связи между данной молекулой и связанной с ней молекулой воды, входящей в состав ионного фрагмента, в среднем составляет 1.849 Å, т. е. больше, чем для молекул, связанных непосредственно с центральным ионом H_3O^+ или H_5O_2^+ . Для комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ длины водородных связей между нейтральными молекулами изменяются от 1.655 Å до 2.082 Å, что приблизительно соответствует длинам связей в нейтральных молекулярных кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n$ [80–82].

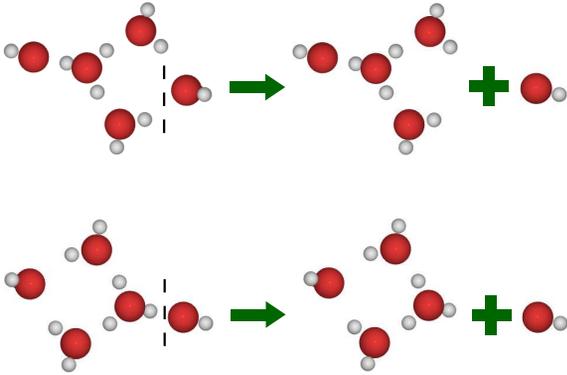


Рис. 3. Примеры выбора конфигураций комплексов при расчете энергии связи

Энергии связи молекулы воды с фрагментом иона $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ вычислялись по формуле (9). При этом среди всех возможных изомеров $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ выбирались структурно наиболее близкие комплексу $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ после удаления из его состава соответствующей молекулы воды. Несколько примеров выбора изомеров при расчете энергии связи представлены на рис. 3.

Абсолютные значения энергий связи для молекул, связанных непосредственно с ионом, в среднем на 0.15 эВ превышают значения, рассчитанные для молекул, связанных с другими нейтральными молекулами. Это позволяет предположить, что предпочтительными для реакции распада комплексов являются каналы, связанные с отделением слабо связанных фрагментов, а именно крайних молекул воды, не имеющих непосредственных связей с центральным ионом. Энергия водородных связей между нейтральными молекулами воды зависит от размера комплекса и составляет в среднем -0.603 эВ для $n = 5$ и -0.531 эВ для $n = 6$. Эти значения близки по величине энергиям связи молекул воды в кластерах $(\text{H}_2\text{O})_n$ при $n \geq 3$, которые по данным [83] составляют $-(0.49-0.54)$ эВ, но заметно отличаются от энергии связи молекул воды в димере, равной -0.23 эВ. Можно предположить, что ввиду экранирования электрического поля центрального иона ближайшими соседними молекулами воды на малых расстояниях вклад этого поля в энергию взаимодействия молекулы H_2O с ионным фрагментом $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ незначителен.

При увеличении расстояния между ионом $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ и молекулой воды потенциальная энергия системы монотонно возрастает. Для $n = 2$ и 3 было выполнено исследование ППЭ при пошаговом увеличении расстояния между фрагментами с релаксацией позиций атомов на каждом шаге.

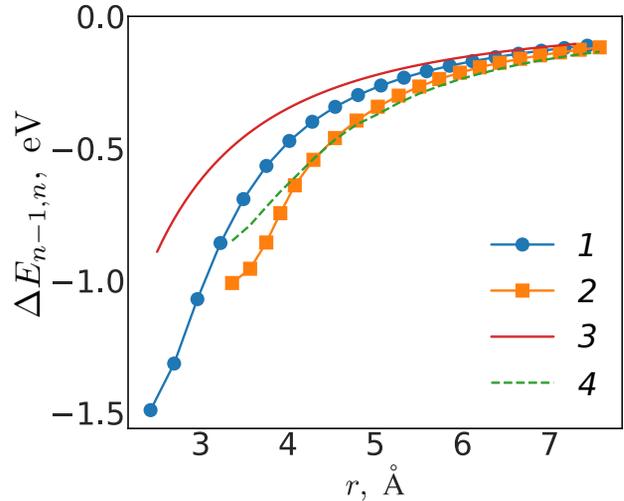


Рис. 4. Зависимости потенциальной энергии комплекса от расстояния между фрагментами, рассчитанные по формулам (9) (метод MP2, кривые 1, 2) и (11) (аналитический расчет, кривые 3, 4). Расчеты методом MP2 выполнены вдоль предполагаемых координат реакций $\text{H}_5\text{O}_2^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (кривая 1) и $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{H}_5\text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ (кривая 2), причем в качестве расстояния между фрагментами принималось расстояние между их центрами масс. Кривая 3 соответствует расположению заряда в центре масс фрагмента $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$, а при построении кривой 4 предполагалось, что заряд локализован в центре масс иона гидрония, смещенного относительно центра масс фрагмента $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$

Рассчитанные зависимости потенциальной энергии комплексов от расстояния между центрами масс фрагментов представлены на рис. 4, в качестве нулевой при этом была взята суммарная потенциальная энергия невзаимодействующих фрагментов. Для сравнения на рис. 4 представлена также энергия электростатического взаимодействия точечного иона с диполем, расположенных на расстоянии r_{id} :

$$E_{id} = \frac{ed}{r_{id}^2}. \quad (11)$$

Все величины в (11) задаются в атомных единицах, используется рассчитанное в настоящей работе значение дипольного момента молекулы воды $d = 0.713$ ат. ед., которое хорошо согласуется с экспериментальным 0.723 ат. ед. [84].

Анализ зависимости потенциальной энергии от расстояния между фрагментами позволяет сделать вывод о существенной (более 40%) погрешности оценки по формуле (11). Для рассмотренных ионов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2, 3$, этот эффект наиболее заметен на малых расстояниях $r \leq 5 \text{ \AA}$ и убывает с увеличением r . Различие рассчитанных методом MP2 и полученных с использованием аналитической оцен-

ки (11) данных может быть связано с пренебрежением в оценках поляризационным и обменным взаимодействиями фрагментов, вкладами мультипольных моментов в электростатический потенциал, отталкиванием молекул воды на малых расстояниях и другими факторами. С учетом того, что вклады от перечисленных факторов убывают с увеличением расстояния быстрее, чем $1/r^2$, причина уменьшения погрешности оценки по формуле (11) на больших расстояниях становится очевидной. Отметим также чувствительность результатов оценки по формуле (11) к выбору метода расчета расстояния r_{id} , связанного с локализацией точечного иона. В настоящей работе рассматривалось два возможных варианта вычисления r_{id} . В первом случае предполагалось, что заряд локализован в центре масс ионного фрагмента, причем $r_{id} = r$ (кривая 3 на рис. 4). Согласно результатам *ab initio* вычислений в комплексе $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ заряд преимущественно локализован на ионе гидрония H_3O^+ , положение которого смещено относительно центра масс фрагмента $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поэтому при оценке по формуле (11) для данного комплекса считалось, что положение точечного заряда совпадает с положением центра масс иона H_3O^+ . При этом точечный заряд оказывается смещен относительно центра масс фрагмента $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $r \neq r_{id}$. Существенное различие полученных зависимостей (кривые 3 и 4 на рис. 4) указывает на ограничения модели точечного иона для комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Изменения структуры ионного фрагмента в процессе диссоциации может сопровождаться перераспределением заряда между соседними атомами, поэтому выбор локализации точечного заряда в оценках (11) не имеет строгого обоснования. С увеличением расстояния точность оценки возрастает, и при выполнении условия $r/R > 3$ погрешность не превышает 10%. Здесь R — характерный размер комплекса $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, определяемый расстоянием от центра масс до ядра крайнего атома водорода.

3.3. Конфигурационные превращения изомеров

Хорошо известно, что атомы и молекулы в нейтральных наноклстерах воды весьма подвижны при сравнительно низких температурах. Теоретические вычисления [85, 86] и результаты экспериментов [87] свидетельствуют о том, что кластеры испытывают плавление уже при температурах менее 200 К. О высокой подвижности молекул воды в комплексах $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ для $5 \leq n \leq 22$ известно из ра-

бот [50, 52], где было показано, что уже при температурах 100–150 К возможны структурные переходы между различными изомерами. Этот факт позволяет предположить возможность непрерывных конфигурационных переходов между близкими по энергии изомерами, сопровождаемых практически свободным движением молекул воды вокруг центрального иона. Учитывая частично ковалентный характер межатомного взаимодействия, возможно также предположить, что такое движение может быть ограничено для молекул воды, связанных непосредственно с центральным ионом. При этом движение молекул воды в ионах и переходы между различными конфигурациями могут быть замедлены. Вероятности таких переходов при заданной температуре определяются соответствующими энергиями активации, величину которых можно оценить путем сканирования ППЭ. Для комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ и $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ конфигурационные переходы между изомерами всегда обусловлены движением связанных с центральным ионом молекул воды. Сканирование ППЭ для этих комплексов выполнялось при пошаговом изменении одной из внутренних координат молекулы (межатомных расстояний или валентных углов) с релаксацией остальных внутренних координат. Результаты вычислений представлены на рис. 5.

Исследование ППЭ свидетельствует о сравнительно низкой энергии активации движения молекул воды вокруг центрального иона, максимальное значение которой составляет 0.3 эВ для комплекса $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$. При температуре 300 К значение аррениусовской экспоненты составляет от $\sim 10^{-5}$ для движения в соответствии с рис. 5a до 0.17 при переходе $4\text{H_III} \rightarrow 4\text{Z_II}$ (рис. 5c). Поскольку движение молекул воды, связанные с разрывом сильной водородной связи с ионом гидрония (рис. 5a, b), характеризуются энергией активации $E_a \gg k_B T$, вероятность таких процессов достаточно низка и движение вдоль данной степени свободы является колебательным. Можно предположить, что при подсчете статистической суммы для данной степени свободы допустимо применение гармонического приближения. Движения, соответствующие переходам $4\text{Z_II} \rightarrow 4\text{H_I}$ и $4\text{Z_II} \rightarrow 4\text{H_III}$ (рис. 5b и 5c), связаны с разрывом сильной водородной связи с ионом Цунделя и характеризуются энергией активации $E_a \sim 0.08 \text{ эВ} \approx 3k_B T$. По-видимому, движения в этом направлении не могут считаться ни гармоническими колебаниями, ни свободными вращениями. Превращение изомеров $4\text{H_III} \rightarrow 4\text{Z_II}$ связано с разрывами сравнительно более слабых водородных связей между двумя нейтральными молеку-

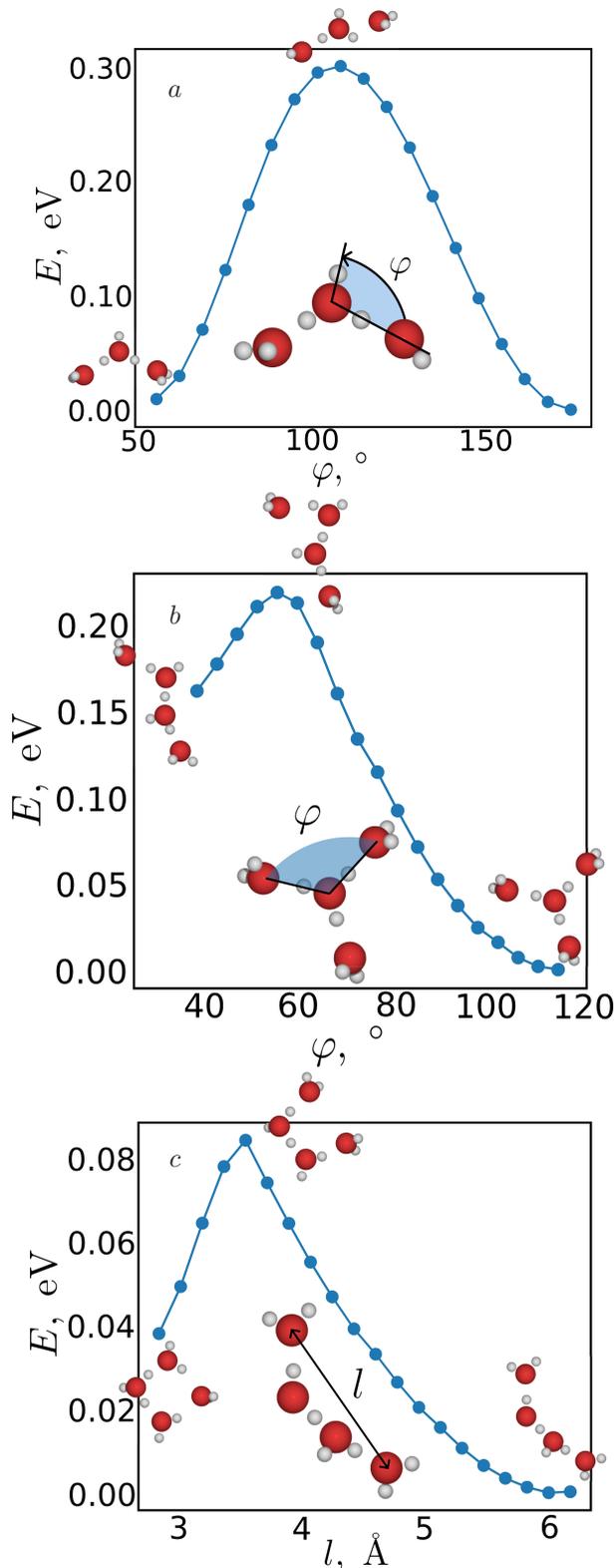


Рис. 5. Зависимости потенциальной энергии комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (a) и $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ (b, c) от расположения крайних молекул воды относительно центрального иона. Сканирование ППЭ для комплексов выполнялось в направлениях предполагаемых координат реакций $4\text{H_I} \rightleftharpoons 4\text{Z_II}$ (b) и $4\text{Z_II} \rightleftharpoons 4\text{H_III}$ (c)

лами воды и характеризуется энергией активации $E_a \sim 0.04 \text{ эВ} \sim k_B T$. При расчете статистической суммы для таких движений приближение свободных вращений может оказаться более пригодным, чем гармоническое.

Количество сильных водородных связей, которые могут возникнуть между ионами и соседними с ними молекулами воды, не превышает трех для гидрония и четырех для иона Цунделя. Поэтому с увеличением размеров комплексов количество молекул воды, связанных более слабыми связями с другими нейтральными молекулами, возрастает. Так, структура каждого из изомеров $n = 5$ включает не менее одной такой молекулы, а для комплексов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ количество таких молекул почти всегда равно двум. Исключение составляет изомер 6Z_VI , у которого все четыре крайние молекулы воды связаны с ионом Цунделя непосредственно. Однако расчеты показывают, что и для этого иона движение крайних молекул вокруг центра характеризуется сравнительно низкой энергией активации. Представленные на рис. 6 результаты сканирования ППЭ в направлениях предполагаемых координат переходов $5\text{H_I} \rightleftharpoons 5\text{H_II}$ и $6\text{H_III} \rightleftharpoons 6\text{Z_VI}$ показывают, что энергии активации таких переходов по величине близки к энергии теплового движения атомов.

Использованная методика оценки энергии активации конфигурационных переходов и вращательных движений крайних молекул относительно центрального иона не претендует на высокую точность, а полученные значения энергий можно рассматривать как оценки сверху. Тем не менее представленные данные позволяют сформулировать следующие важные утверждения. Гармоническое приближение неправомерно для описания внутренних движений молекул воды в комплексах для любых значений $n \geq 1$ при температуре 300 К. Энергии активации внутренних вращений молекул воды и более крупных фрагментов комплексов относительно линий водородных связей соизмеримы по величине со средней энергией теплового движения атомов. Ближайшие соседние молекулы связаны с центральным ионом сильными водородными связями, преимущественно электростатическими с небольшой долей ковалентной составляющей. Энергия этих связей достаточно высока для ограничения вращения молекул вокруг центрального иона.

С увеличением размеров комплексов до $n \geq 4$ в структурах появляются молекулы воды, не связанные с центральным ионом непосредственно. Их соединение с фрагментом комплекса сопровождается образованием водородных связей с нейтральными

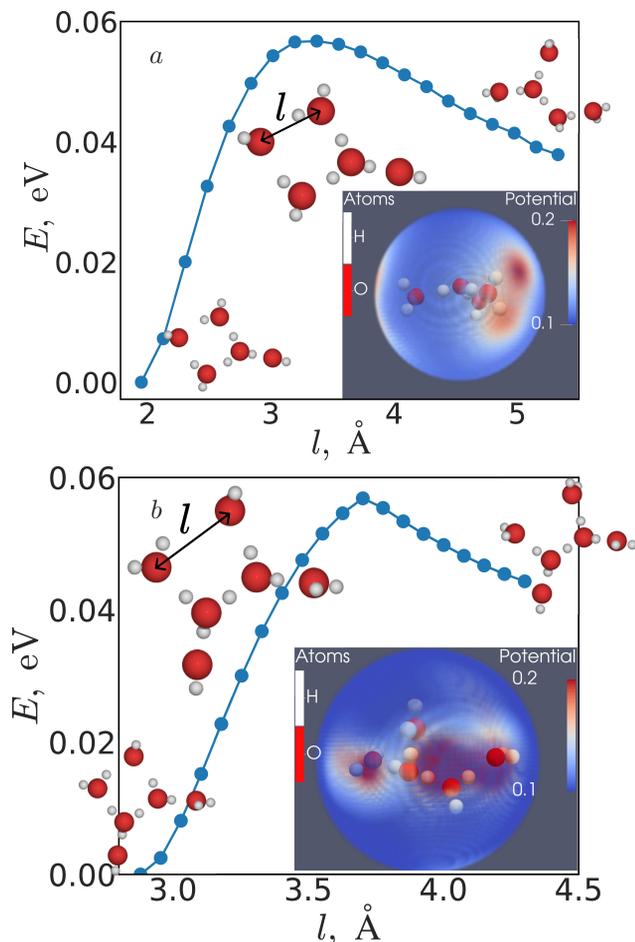


Рис. 6. Зависимости потенциальной энергии комплексов $H^+(H_2O)_5$ (a) и $H^+(H_2O)_6$ (b) от расположения крайних молекул воды относительно центрального иона. Сканирование ППЭ выполнено в направлениях предполагаемых координат реакций $5H_I \rightleftharpoons 5H_II$ и $6H_III \rightleftharpoons 6Z_VI$. На вставках изображены карты распределения электростатических потенциалов фрагментов $H^+(H_2O)_{n-1}$, построенные на сферах радиусами $r = 4.5 \text{ \AA}$ и $r = 5.0 \text{ \AA}$, которые примерно равны расстояниям между центрами масс и наиболее удаленными от них атомами в ионных фрагментах $H^+(H_2O)_4$ и $H^+(H_2O)_5$

ми молекулами воды, причем вращательное движение этих молекул относительно ионного фрагмента сравнительно легко активируется. Высокая подвижность молекул при этом обусловлена преимущественно электростатическим характером взаимодействия и малым изменением электростатического потенциала в направлении движения. По-видимому, при $T = 300 \text{ K}$ движение таких молекул относительно фрагмента комплекса может считаться колебательным только в радиальном направлении. При этом возможны многократные превращения между различными изомерами, имеющими близкие по величине значения потенциальной энергии. Данное

утверждение подтверждают результаты работ [50, 52], где в ходе исследований методом молекулярной динамики была показана возможность конфигурационных переходов уже при $100\text{--}150 \text{ K}$ при $n \geq 5$.

3.4. Термодинамические характеристики реакций рождения и гибели комплексов

Корректный расчет статистической суммы комплексов с учетом превращения изомеров, ангармонизма и квантового движения ядер легких атомов затруднителен. При этом из литературы известно, что хорошее согласие с экспериментом дают как расчеты, использующие для вычисления свободной энергии комплексов гармоническое приближение [28, 45, 46], так и вычисления классическим методом Монте-Карло [40]. В настоящей работе также уделено внимание возможности использования гармонического приближения для расчета статистических сумм и термодинамических характеристик реакций (1). Результаты сравнения с экспериментальными данными работ [6, 10–12] и вычислениями [45, 46] представлены в таблице.

Данные таблицы свидетельствуют о хорошем согласии результатов настоящей работы с данными расчетов [45, 46] и экспериментов [6, 10–12].

Представленные в таблице значения энтальпии выше табличного значения энтальпии испарения воды при нормальной температуре кипения [88] $\Delta h = 9.96 \text{ ккал/моль}$, однако приближаются к этому значению с увеличением размера комплекса. Так, рассчитанное значение $-\Delta H_{4,5} = 0.57 \text{ эВ}$ (13.14 ккал/моль) отличается от приведенного справочного значения на 3.1 ккал/моль , а $-\Delta H_{5,6} = 0.492 \text{ эВ}$ (11.35 ккал/моль) — на 1.4 ккал/моль . Рассчитанные значения энтропии близки по величине к значению постоянной Траутона $\Delta s = 21 \text{ ккал/моль}$, которое является неплохим приближением для энтропии испарения жидкостей при их температурах кипения при нормальных условиях [89]. Энтропию испарения воды при температуре кипения при нормальных условиях можно рассчитать более точно по известным значениям скрытой теплоты испарения и температуры кипения по формуле $\Delta s = \Delta h/T$. Подставляя данные для воды из [88], получим значение $\Delta s = 26 \text{ э.е.}$, которое также хорошо согласуется с расчетными данными из таблицы.

Сравнение с результатами экспериментов позволяет сделать вывод о допустимости в данном случае усреднения термодинамических характеристик реакций (1) по всем каналам с одинаковыми веса-

Таблица. Термодинамические характеристики реакций кластеризации (1), рассчитанные при температуре 300 К, в сравнении с расчетными и экспериментальными данными других авторов (энтропийная единица $1 \text{ э. е.} = 1 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$)

Реакция	$-\Delta E_{n-1, n}$, эВ	$-\Delta G_{n-1, n}$, эВ	$-\Delta H_{n-1, n}$, эВ	$-\Delta S_{n-1, n}$, э.е.
$H_3O^+ \rightarrow H_5O_2^+$	1.49 ^{a)} , 1.49–1.60 ^{b)}	1.12 ^{a)} , 1.05–1.08 ^{c)}	1.51 ^{a)} , 1.37–1.56 ^{c)}	30.0 ^{a)} , 24.0–33.3 ^{c)}
$H_5O_2^+ \rightarrow H^+(H_2O)_3$	1.01 ^{a)} , 1.03–1.09 ^{b)}	0.57 ^{a)} , 0.56–0.59 ^{c)}	0.90 ^{a)} , 0.82–0.97 ^{c)}	26.2 ^{a)} , 20.9–29.0 ^{c)}
$H^+(H_2O)_3 \rightarrow 4H_I$	0.85 ^{a)} , 0.87–0.93 ^{b)}	0.43 ^{a)}	0.76 ^{a)}	25.8 ^{a)}
$H^+(H_2O)_3 \rightarrow 4Z_II$	0.70 ^{a)}	0.33 ^{a)}	0.68 ^{a)}	26.8 ^{a)}
$H^+(H_2O)_3 \rightarrow 4H_III$	0.68 ^{a)}	0.12 ^{a)}	0.59 ^{a)}	36.4 ^{a)}
$H^+(H_2O)_3 \rightarrow H^+(H_2O)_4$ ^{d)}	0.74 ^{a)}	0.30 ^{a)} , 0.37–0.41 ^{c)}	0.68 ^{a)} , 0.74–0.78 ^{c)}	29.7 ^{a)} , 27.1–28.4 ^{c)}
$4H_I \rightarrow 5H_I$	0.616 ^{a)} , 0.59–0.65 ^{b)}	0.080 ^{a)}	0.530 ^{a)}	34.6 ^{a)}
$4H_I \rightarrow 5H_II$	0.586 ^{a)}	0.171 ^{a)}	0.525 ^{a)}	27.2 ^{a)}
$4Z_II \rightarrow 5H_II$	0.738 ^{a)}	0.265 ^{a)}	0.606 ^{a)}	26.2 ^{a)}
$4Z_II \rightarrow 5Z_III$	0.625 ^{a)}	0.043 ^{a)}	0.533 ^{a)}	37.7 ^{a)}
$4Z_II \rightarrow 5H_IV$	0.597 ^{a)}	0.183 ^{a)}	0.503 ^{a)}	24.6 ^{a)}
$4H_III \rightarrow 5H_I$	0.789 ^{a)}	0.387 ^{a)}	0.701 ^{a)}	24.2 ^{a)}
$4H_III \rightarrow 5Z_III$	0.646 ^{a)}	0.255 ^{a)}	0.622 ^{a)}	28.2 ^{a)}
$4H_III \rightarrow 5H_V$	0.603 ^{a)}	0.188 ^{a)}	0.541 ^{a)}	27.0 ^{a)}
$H^+(H_2O)_4 \rightarrow H^+(H_2O)_5$ ^{d)}	0.649 ^{a)}	0.197 ^{a)} , 0.21–0.24 ^{c)}	0.570 ^{a)} , 0.50–0.66 ^{c)}	28.7 ^{a)} , 19.9–32.6 ^{c)}
$5H_I \rightarrow 6H_I$	0.558 ^{a)} , 0.56–0.58 ^{b)}	0.101 ^{a)}	0.516 ^{a)}	31.9 ^{a)}
$5H_I \rightarrow 6H_II$	0.551 ^{a)}	0.169 ^{a)}	0.485 ^{a)}	24.2 ^{a)}
$5H_I \rightarrow 6H_III$	0.540 ^{a)}	0.254 ^{a)}	0.470 ^{a)}	16.6 ^{a)}
$5H_I \rightarrow 6H_IV$	0.519 ^{a)}	–0.019 ^{a)}	0.435 ^{a)}	34.8 ^{a)}
$5H_I \rightarrow 6H_VII$	0.456 ^{a)}	0.168 ^{a)}	0.414 ^{a)}	18.9 ^{a)}
$5H_II \rightarrow 6H_III$	0.570 ^{a)}	0.078 ^{a)}	0.490 ^{a)}	31.6 ^{a)}
$5H_II \rightarrow 6H_V$	0.554 ^{a)}	0.156 ^{a)}	0.511 ^{a)}	22.3 ^{a)}
$5H_II \rightarrow 6H_VI$	0.527 ^{a)}	0.220 ^{a)}	0.511 ^{a)}	22.3 ^{a)}
$5H_II \rightarrow 6H_VIII$	0.476 ^{a)}	0.077 ^{a)}	0.419 ^{a)}	26.3 ^{a)}
$5Z_III \rightarrow 6Z_IX$	0.526 ^{a)}	0.140 ^{a)}	0.439 ^{a)}	23.0 ^{a)}
$5H_IV \rightarrow 6H_V$	0.686 ^{a)}	0.245 ^{a)}	0.579 ^{a)}	25.7 ^{a)}
$5H_IV \rightarrow 6Z_X$	0.493 ^{a)}	0.056 ^{a)}	0.487 ^{a)}	33.1 ^{a)}
$5H_V \rightarrow 6H_I$	0.743 ^{a)}	0.300 ^{a)}	0.676 ^{a)}	29.0 ^{a)}
$H^+(H_2O)_5 \rightarrow H^+(H_2O)_6$ ^{d)}	0.553 ^{a)}	0.150 ^{a)} , 0.14–0.18 ^{c)}	0.492 ^{a)} , 0.47–0.56 ^{c)}	26.3 ^{a)} , 22.2–30.3 ^{c)}

Примечания.

^{a)} Данные, рассчитанные в настоящей работе.

^{b)} Результаты теоретических работ [45, 46].

^{c)} Экспериментальные данные из статей [6, 10–12].

^{d)} Усредненные по всем рассмотренным в настоящей работе каналам значения термодинамических характеристик реакций.

ми. Имеющаяся погрешность вычисления термодинамических характеристик может быть обусловлена использованием приближенной квантово-химической модели, выбранным способом усреднения, а также погрешностью гармонического приближения. Сравнение результатов вычисления энергии комплексов с расчетами других авторов, выполненных с использованием различных моделей, свидетельствует о том, что погрешность, связанная с выбо-

ром квантово-химической модели в данном случае составляет от 0.01 до 0.1 эВ. Из-за сильного ангармонизма погрешность вычисления энергии нулевых колебаний и энтропии осцилляторов имеет соизмеримую величину. При наличии накопительного эффекта для системы осцилляторов эта погрешность может давать существенный вклад в энтропию и энтальпию комплекса. Учитывая сложный характер относительного движения атомов в ком-

плексах $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, считаем, что вопрос о физических причинах хорошего согласия результатов расчета термодинамических характеристик реакций (1) в гармоническом приближении с экспериментальными данными требует дополнительного обсуждения.

Заметим, что вклад в энергию Гиббса реакции слагаемых, зависящих от внутренних движений атомов, практически не меняется с увеличением размера комплекса. Согласно таблице, с изменением n значения энтропии реакции (1) остаются постоянными в пределах погрешности экспериментов. Различия вычисленных значений энтропии реакций в большей степени связаны с выбором изомера, чем с размерами комплексов. Полученные при усреднении по конфигурациям значения энтропии практически не зависят от n . Потенциальная энергия и энтальпия реакции уменьшаются с увеличением n , при этом значение энтальпии реакции обычно оказывается немного больше значения потенциальной энергии, а разность $\Delta H_{n-1,n} - \Delta E_{n-1,n}$ в среднем составляет 0.06 эВ и слабо зависит от n . Следовательно, энергия Гиббса реакции определяется энергией связи молекулы воды с ионным фрагментом и некоторой поправкой, обусловленной внутримолекулярными движениями и слабо зависящей от размера комплекса в выбранном диапазоне n .

Независимость температурных слагаемых в энергии Гиббса от n можно объяснить, учитывая характер межмолекулярных взаимодействий в комплексах $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Для этого предположим, что присоединение молекулы воды к ионному фрагменту $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ не оказывает существенного влияния на внутренние движения молекул и атомов, которые как до, так и после реакции характеризуются большими амплитудами и сопровождаются конфигурационными переходами. В этом случае при расчете энтальпии и энтропии реакции вклады ионного фрагмента в характеристики продуктов реакции и реагентов взаимно компенсируются. Тогда для расчета энтропии реакции (1) возможно использование упрощенной модели, исключающей из рассмотрения внутренние движения фрагментов и учитывающей только их относительное движение. При не слишком малых значениях n ионный фрагмент можно считать тяжелым и неподвижным. Радиальные движения молекулы воды относительно центра масс иона будем считать гармоническими колебаниями, а вращения молекулы как вокруг иона, так и вокруг собственного центра масс будем считать свободными. При этом мы предполагаем малость соответствующих энергий активации, что справедливо для $n \geq 5$. Внутренние движения

комплекса $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, которые были учтены при подсчете энтропии реакции (1) в рамках данной модели, схематически представлены на рис. 7.

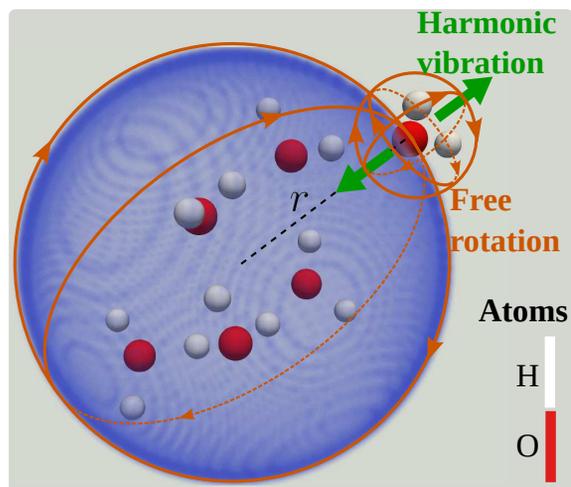


Рис. 7. Внутренние движения комплекса $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, которые были учтены при расчете энтропии реакции (1) в рамках упрощенной модели, на примере комплекса $6\text{H}_1\text{I}$

Для не слишком малых кластеров ($n \geq 2$) частота радиальных гармонических колебаний молекул воды принимает значения примерно от 100 до 300 cm^{-1} . Рассчитанные в рамках упрощенной модели значения колебательной энтропии дают малый вклад в энтропию реакции, поэтому использование среднего значения частоты $\omega \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ не приводит к появлению значительной погрешности.

Чтобы определить изменение внутренней энергии комплекса в ходе реакции (1) для оценки энтальпии, воспользуемся выражением (5), которое без учета внутренней структуры и внутримолекулярных движений фрагментов примет вид

$$U_{n-1,n} = E_{n-1,n} + \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (12)$$

При этом сразу получаем, что при 300 К энтальпия $H_{n-1,n} = U_{n-1,n} + k_B T$ будет отличаться от энергии связи $E_{n-1,n}$ на величину $k_B T + 0.5\hbar\omega \approx 0.05 \text{ эВ}$. Эта величина соответствует разнице 0.06 эВ, рассчитанной ранее с учетом всех внутренних степеней свободы в гармоническом приближении.

Поскольку предполагается, что в ходе реакции (1) энтропия фрагмента $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ не меняется, энтропия реакции полностью определяется изменением энтропии молекулы воды вследствие образования или разрыва связи:

$$\Delta S_{n-1,n} = S_{\text{vib}} + S_{\text{rot}} - S_{\text{trans},0} - S_{\text{rot},0}, \quad (13)$$

где S_{vib} и S_{rot} — колебательная и вращательная энтропии молекулы воды, связанной с ионным фрагментом $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ в комплексе $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $S_{trans,0}$ и $S_{rot,0}$ — энтропии свободных вращательного и поступательного движений молекулы, не связанной с ионом. Слагаемые из правой части (13) вычислялись с использованием уравнений (6)–(8), определяющих значение статистической суммы системы независимых осцилляторов и ротаторов с учетом поступательного движения, согласно выражениям

$$\begin{aligned} S_{trans,0} &= k_B \ln \left[\frac{ek_B T}{p} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \\ S_{rot,0} &= \frac{1}{2} k_B \ln \left[\left(\frac{2k_B T}{\hbar^2} \right)^3 I_{0A} I_{0B} I_{0C} \right], \\ S_{rot} &= \frac{1}{2} k_B \ln \left[\left(\frac{2k_B T}{\hbar^2} \right)^3 I_{0A} I^2 \right], \\ S_{vib} &= k_B \left\{ \ln \left[\frac{1}{1 - \exp[-\hbar\omega/(k_B T)]} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\hbar\omega/(k_B T)}{\exp[\hbar\omega/(k_B T)] - 1} \right\}, \end{aligned} \quad (14)$$

где давление $p = 1$ бар, I_{0A} , I_{0B} , I_{0C} — главные моменты инерции свободной молекулы H_2O , первый из которых соответствует вращению вокруг оси симметрии, $I = mr^2$ — момент инерции вращения молекулы вокруг фрагмента $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$, r — расстояние между центрами масс фрагмента и связанной с ним молекулы воды в комплексе $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, а m — масса молекулы H_2O .

Значения энтропии поступательного и вращательного движений свободной молекулы, $S_{trans,0} \approx 34.7$ э.е. и $S_{rot,0} \approx 10.7$ э.е., не зависят от размеров комплекса. Величина колебательной энтропии $S_{vib} \approx 2.1$ э.е. может меняться с изменением n в случае зависимости частоты ω от размера комплекса. В выбранном приближении эта зависимость не учитывается, что не может оказать существенного влияния на результат ввиду того, что $S_{vib} \ll \Delta S_{n-1,n}$. Величина энтропии свободного вращения молекулы относительно центра масс фрагмента $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ в комплексе $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ определяется моментом инерции $I \propto r^2 \sim n^{2/3}$. Заметим, что ввиду медленного возрастания логарифмической функции $S_{rot}(n)$, увеличение размера комплекса в диапазоне $n = 2, \dots, 6$ слабо сказывается на вращательной энтропии. Для рассмотренных кластеров при $n \geq 2$ значение r изменялось от 3.3 для H_5O_2^+ до 5.1 для структуры $6Z_X$, причем значения вращательной энтропии

составляли от $S_{rot} \approx 20.5$ э.е. в первом случае до $S_{rot} \approx 22.2$ э.е. во втором. Таким образом, по крайней мере для $2 \leq n \leq 6$, в пределах погрешности модели и экспериментов можно считать энтропию не зависящей от n . Анализ экспериментальных данных [11, 12] указывает на справедливость данного утверждения и в более широком диапазоне $n \leq 9$. Используя среднее значение $S_{rot} \approx 21.4$ э.е., получаем энтропию реакции $-\Delta S_{n-1,n} \approx 21.9$ э.е., что неплохо согласуется с экспериментальными данными [6, 10–12], с результатами вычислений в гармоническом приближении, полученными в настоящей работе и в [45, 46], а также с данными моделирования методом Монте-Карло [40]. Хорошее согласие результатов моделирования и экспериментальных данных свидетельствует в пользу правильности предположения о слабом изменении энтропии фрагментов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ в ходе реакции (1) и о незначительном вкладе этого изменения в энтропию реакции при любых n .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При теоретическом исследовании реакций кластеризации и распада ионно-молекулярных комплексов (1) возникают трудности, связанные с ангармоническим характером внутренних движений атомов, а также с необходимостью выявления и анализа большого количества изомеров, слабо различающихся по энергиям. Полученные в настоящей работе данные для кластеров малых размеров $n = 2-6$ указывают на возможность упрощения данной задачи с использованием следующих приближений.

Анализ характеристик реакции (1) для множества различных каналов, возникающих для различных изомеров, может быть заменен анализом усредненных характеристик, при расчете которых вклады всех близких по энергиям изомеров учитываются с одинаковым весом. При этом изомеры, структуры которых могут быть совмещены при повороте фрагментов относительно линий водородных связей, можно приближенно считать эквивалентными.

В ходе реакции (1) изменение энтропии фрагмента $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ несущественно, поэтому при расчете энтропии реакции может быть использована упрощенная модель с ограниченным количеством внутренних степеней свободы. В этой модели основной вклад в термодинамические характеристики реакции (1) дает изменение энергии нулевых колебаний и энтропии молекулы воды в результате ее связывания (или разрыва связи) с тяжелым ионным фрагментом. Предположения о колебательном

радиальном движении молекулы в комплексе $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ и ее свободном вращении относительно собственного центра масс и центра масс фрагмента $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ позволяют рассчитать энтропию реакции с приемлемой точностью.

Предположение о возможности использования перечисленных упрощающих допущений подтверждается хорошим согласием результатов приближенных оценок с результатами экспериментов [6, 10–12]. Также результаты приближенных оценок хорошо согласуются с результатами других расчетов, использующих различные приближения и методы. Анализировались теоретические результаты настоящей работы и работ [45, 46], где расчеты выполнялись в гармоническом приближении с учетом всех степеней свободы, а также данные [40], полученные методом Монте-Карло с учетом ангармонизма, но с использованием псевдопотенциалов и без учета квантового движения легких атомов. Предложенная упрощенная модель позволяет объяснить высокую точность вычисления термодинамических характеристик реакции (1) в рамках гармонического приближения. Данная модель может быть полезна при исследовании равновесных и кинетических характеристик реакции (1) с участием комплексов больших размеров, $n > 9$, для которых применение методов квантовой химии ограничено быстро возрастающей с ростом n вычислительной сложностью задачи.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Госкорпорации «Росатом» (государственный контракт от 20.04.2021 № Н.4з.241.09.21.1069).

ЛИТЕРАТУРА

- Q. Li, J. Jiang, and J. Hao, *KONA Powder Particle J.* **32**, 57 (2015).
- Б. М. Смирнов, *Физика глобальной атмосферы. Парниковый эффект, атмосферное электричество, эволюция климата*, Интеллект, Долгопрудный (2017).
- C. Leygraf, I. O. Wallinder, J. Tidblad, and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, John Wiley & Sons (2016).
- L. W. Sieck, J. T. Heron, and D. S. Green, *Plasma Chem. Plasma Proces.* **20**, 235 (2000).
- А. В. Филиппов, И. Н. Дербенев, Н. А. Дятко, С. А. Куркин, Г. Б. Лопанцева, А. Ф. Паль, А. Н. Старостин, *ЖЭТФ* **152**, 293 (2017).
- P. Kebarle, S. K. Searles, A. Zolla, J. Scarborough, and M. Arshadi, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 6393 (1967).
- F. H. Field and D. P. Beggs, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1576 (1971).
- A. J. Cunningham, J. D. Payzant, and P. Kebarle, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 7627 (1972).
- Y. K. Lau, S. Ikuta, and P. Kebarle, *J. Amer. Chem. Soc.* **104**, 1462 (1982).
- M. Meot-Ner and C. V. Speller, *J. Phys. Chem.* **90**, 6616 (1986).
- K. D. Froyd and E. R. Lovejoy, *J. Phys. Chem. A* **107**, 9800 (2003).
- Y. Nakai, H. Hidaka, N. Watanabe, and T. M. Kojima, *J. Chem. Phys.* **144**, 224306 (2016).
- K. A. Servage, J. A. Silveira, K. L. Fort, and D. H. Russell, *Phys. Chem. Lett.* **5**, 1825 (2014).
- J. W. Shin, N. I. Hammer, E. G. Diken, M. A. Johnson, R. S. Walters, T. D. Jaeger, M. A. Duncan, R. A. Christie, and K. D. Jordan, *Science* **304**, 1137 (2004).
- K. Mizuse, N. Mikami, and A. Fujii, *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 10119 (2010).
- T. F. Magnera, D. E. David, and J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 363 (1991).
- Z. Shi, J. V. Ford, S. Wei, and A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.* **99**, 8009 (1993).
- C. E. Klotz, *Z. Physik D Atoms, Mol. Clusters* **21**, 335 (1991).
- H. A. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **67**, 5525 (1977).
- M. H. Begemann, C. S. Gudeman, J. Pfaff, and R. J. Saykally, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 554 (1983).
- M. H. Begemann and R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **82**, 3570 (1985).
- M. Gruebele, M. Polak, and R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **87**, 3347 (1987).
- D.-J. Liu, N. N. Haese, and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **82**, 5368 (1985).
- D.-J. Liu and T. Oka, *J. Chem. Phys.* **84**, 1312 (1986).
- L. I. Yeh, M. Okumura, J. D. Myers, J. M. Price, and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **91**, 7319 (1989).
- L. I. Yeh, Y. T. Lee, and J. T. Hougen, *J. Molec. Spectr.* **164**, 473 (1994).
- J. Tang and T. Oka, *J. Molec. Spectr.* **196**, 120 (1999).

28. J.-C. Jiang, Y.-S. Wang, H.-C. Chang, S.H. Lin, Y.T. Lee, G. Niedner-Schatteburg, and H.-Ch. Chang, *J. Amer. Chem. Soc.* **122**, 1398 (2000).
29. J. M. Headrick, E. G. Diken, R. S. Walters, N. I. Hammer, R. A. Christie, J. Cui, E. M. Myshakin, M. A. Duncan, M. A. Johnson, and K. D. Jordan, *Science* **308**, 1765 (2000).
30. G. E. Doublerly, R. S. Walters, J. Cui, K. D. Jordan, and M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **114**, 4570 (2010).
31. F. Agostini, R. Vuilleumier, and G. Ciccotti, *J. Chem. Phys.* **134**, 084303 (2011).
32. K. Mizuse and A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7129 (2011).
33. G. M. Chaban, J. O. Jung, and R. B. Gerber, *J. Phys. Chem. A* **104**, 2772 (2000).
34. M. Park, I. Shin, N. J. Singh, and K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A* **111**, 10692 (2007).
35. M. Baer, D. Marx, and G. Mathias, *Chem. Phys. Chem.* **12**, 1906 (2011).
36. Q. Yu and J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* **123**, 1399 (2019).
37. П. Робинсон, К. Холбрук, *Мономолекулярные реакции*, Мир, Москва (1975).
38. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, В. С. Филинов, *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике*, Наука, Москва (1977).
39. Д. Френкель, Б. Смит, *Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем*, Научный мир, Москва (2013).
40. С. В. Шевкунов, *Ж. физ. химии* **78**, 1808 (2004).
41. K. Suzuki, M. Shiga, and M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* **129**, 144310 (2008).
42. X. Z. Li, B. Walker, and A. Michaelides, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **108**, 6369 (2011).
43. C. L. Vaillant, D. J. Wales, and S. C. Althorpe, *Phys. Chem. Lett.* **10**, 7300 (2019).
44. Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, *Теоретическая физика. Статистическая физика*, ч. 1, т. 5, Наука, Москва (1964).
45. Yangsoo Kim and Yongho Kim, *Chem. Phys. Lett.* **362**, 419 (2002).
46. A. V. Lebedev, *J. Analyt. Chem.* **74**, 1325 (2019).
47. S. M. Woodley, T. Lazauskas, M. Illingworth, A. C. Carter, and A. A. Sokol, *Faraday Discussions* **2011**, 593 (2018).
48. M. P. Hodges and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **324**, 279 (2000).
49. R. A. Christie and K. D. Jordan, *J. Phys. Chem. A* **105**, 7551 (2001).
50. J.-L. Kuo and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **122**, 024516 (2005).
51. Y. Luo, S. Maeda, and K. Ohno, *J. Comput. Chem.* **30**, 952 (2009).
52. O. C. Nguyen, Y.-S. Ong, and J.-L. Kuo, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 2629 (2009).
53. R. E. Kozack and P. C. Jordan, *J. Chem. Phys.* **96**, 3131 (1992).
54. M. P. Hodges and A. J. Stone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6766 (1999).
55. <https://www-wales.ch.cam.ac.ukCCD.html>
56. Н. Н. Калиткин, *Численные методы*, БХВ-Петербург, Санкт-Петербург (2011).
57. T. D. Kühne, M. Iannuzzi, M. D. Ben et al., *J. Chem. Phys.* **152**, 194103 (2020).
58. A. H. Larsen, J. J. Mortensen, J. Blomqvist et al., *J. Phys.: Cond. Matt.* **29**, 273002 (2017).
59. S. Grimme, C. Bannwarth, and P. Shushkov, *J. Chem. Theory Comput.* **13**, 1989 (2017).
60. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
61. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
62. F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
63. Chr. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1937).
64. D. Rappoport and F. Furche, *J. Chem. Phys.* **133**, 134105 (2010).
65. S. Grimme, *J. Comp. Chem.* **27**, 1787 (2006).
66. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
67. Y. Andersson, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 102 (1996).
68. E. C. Lee, H. M. Lee, P. Tarakeshwar, and K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **119**, 7725 (2003).
69. J. S. Rao, T. C. Dinadayalane, J. Leszczynski, and G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A* **112**, 12944 (2008).

70. V. S. Bryantsev, M. S. Diallo, A. C. T. van Duin, and W. A. Goddard, *J. Chem. Theory Comput.* **5**, 1016 (2009).
71. M. Del Ben, M. Schönherr, J. Hutter, and J. VandeVondele, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3753 (2013).
72. M. Del Ben, J. Hutter, and J. VandeVondele, *J. Chem. Phys.* **143**, 054506 (2015).
73. M. Feyereisen, G. Fitzgerald, and A. Komornicki, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 359 (1993).
74. M. Del Ben, J. Hutter, and J. VandeVondele, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2654 (2013).
75. S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canad. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
76. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
77. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
78. Y. Zhao and D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Accounts* **120**, 215 (2008).
79. https://www.researchgate.net/publication/369203964_structuresxyz
80. S. Maheshwary, N. Patel, N. Sathyamurthy, A. D. Kul-karni, and S. R. Gadre, *J. Phys. Chem. A* **105**, 10525 (2001).
81. F. Yang, X. Wang, M. Yang, A. Krishtal, C. Van Alsenoy, P. Delarue, and P. Senet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 9239 (2010).
82. A. S. Bednyakov, N. F. Stepanov, and Yu. V. Novakovskaya, *Russ. J. Phys. Chem. A* **88**, 287 (2014).
83. S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **100**, 7523 (1994).
84. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Атомиздат, Москва (1980).
85. J. Rodriguez, E. J. Marceca, and D. A. Estrin, *J. Chem. Phys.* **110**, 9039 (1999).
86. W. A. Adeagbo and P. Entel, *Phase Transitions* **77**, 63 (2004).
87. C. Hock, M. Schmidt, R. Kuhnen, C. Bartels, L. Ma, H. Haberland, and B. v. Issendorff, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 073401 (2009).
88. И. К. Кикоин, *Таблицы физических величин. Справочник*, Атомиздат, Москва (1976).
89. Д. Эверет, *Введение в химическую термодинамику*, Изд-во иностр. лит., Москва (1963).