

**КЛАСТЕРЫ ВОДЫ (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n = 2–6: ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ  
ИЗОМЕРИИ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
И ГАЗОФАЗНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ**

*Широкова Е.А., Разуваев А.Г., Игнатов С.К.*

Национальный исследовательский

Нижегородский государственный университет  
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

Повышенный интерес к кластерам воды обусловлен их участием в ряде важных химических и физических процессов, протекающих в атмосфере Земли.

Кластеры воды (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> образуются за счёт объединения *n* молекул воды водородными связями. Для этих мультимолекулярных комплексов характерны два типа изомерии: 1) изомерия кислородного «скелета» (структуры, образованной атомами кислорода), 2) изомерия сетки водородных связей для одного и того же «скелета». Существование второго типа изомерии связано с тем, что образование водородных связей в кластере подчиняется правилам, аналогичным правилам Бернала – Фаулера для кристалла льда.

В данной работе исследуется влияние ориентационной изомерии малых нейтральных кластеров воды на их термодинамические функции и концентрации в газовой фазе. Рассматриваются все возможные изомерные структуры для кластеров (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> с *n* от 2 до 6 включительно. Термодинамические параметры кластеров определяются напрямую квантовохимическим расчётом.

Исходные структуры для расчёта генерируются с помощью оригинальной программы в два этапа: сначала из плоских графов с *n* вершинами отбираются те, которые можно преобразовать в трёхмерный кислородный «скелет», затем для каждого кислородного «скелета» генерируются все возможные ориентационные изомеры, для которых выполняются правила Бернала – Фаулера для кластеров воды.

Для каждого из рассматриваемых изомеров квантовохимическими методами выполняется оптимизация геометрии, расчёт колебательных частот и термодинамических свойств (полной энергии  $E_{\text{tot}}$ , энергии с учётом нулевых колебаний  $E_{\text{tot}} + \text{ZPE}$ , стандартных внутренней энергии  $U^0_{298\text{K}}$ , энергии Гиббса  $G^0_{298\text{K}}$  и энтальпии  $H^0_{298\text{K}}$ ). Вычисляются термодинамические параметры реакции образования кластера воды из отдельных молекул, а также константа равновесия этой реакции и концентрации кластеров в газовой фазе. В расчёте концентраций учитываются все возможные ориентационные изомеры, что позволяет получить новые результаты по сравнению с общепринятым подходом, когда концентрация рассчитывается только для нескольких наиболее энергетически выгодных структур. Дополнительно изучается энергетическое распределение кластеров и зависимость энергетических параметров кластеров от их геометрии.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Нижегородской области в рамках научных проектов № 20-03-00282 и 18-43-520012.*