

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ИЗОМЕРИЯ В КЛАСТЕРАХ ВОДЫ $(\text{H}_2\text{O})_n = 2-5$, СООТВЕТСТВУЮЩИХ ПОЛНОМУ НАБОРУ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ГРАФОВ

© 2024 г. Е. А. Широкова^{1*}, С. К. Игнатов¹,

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: ekashirokova@gmail.com

Поступила в редакцию 15.04.2024;

после доработки 08.05.2024;

принята в печать 20.05.2024

На основе квантовохимического расчета методом X3LYP/6-311++G(2d, 2p) для ориентационных изомеров кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n = 2-5$, соответствующих полному набору ориентированных графов с числом вершин от 2 до 5, определены термодинамические функции и концентрации кластеров в газовой фазе. Установлено, что для правильной оценки газофазных концентраций необходимо учитывать явление ориентационной изомерии кластеров воды. Для полного набора ориентационных изомеров концентрация кластеров воды в газовой фазе в насыщенном паре при стандартных условиях оказывается на 1–2 порядка выше концентраций, рассчитанных лишь для самых низко-энергетических структур.

Ключевые слова: кластеры воды, водородные связи, ориентационная изомерия, атмосферная химия, газофазные концентрации, термодинамика.

DOI: 10.31857/S0207401X24100028

1. ВВЕДЕНИЕ

В атмосфере Земли в малых концентрациях содержится множество веществ, которые играют важную роль в многочисленных физических и химических процессах и потому представляют большой интерес для изучения [1–3]. Одними из таких компонентов атмосферы являются кластеры воды, которые влияют на радиационный перенос, формирование и изменение климата, участвуют в поглощении электромагнитного излучения, представляют собой ядра конденсации, взаимодействуют со следовыми газами и принимают участие в образовании радикалов [4–6]. Имеются данные о способности кластеров воды в десятки и сотни раз ускорять газофазные химические реакции, в частности реакции гидролиза и гидратации, вследствие чего они могут протекать по совершенно иным механизмам, чем при участии одиночных молекул воды [7–11]. Для понимания механизмов перечисленных процессов и явлений важна корректная оценка термодинамических свойств и газофазных концентраций водных кластеров. Однако изучение свойств кластеров воды осложняется существованием большого числа

изомерных структур, которое резко возрастает с увеличением размера кластера.

У каждой молекулы воды в кластере есть возможность образовывать от одной до четырех водородных связей; при этом для двух связей она может выступать донором протона, а для других двух — акцептором. Различные варианты расположения водородных связей обуславливают значительное структурное многообразие кластеров. Для кластера, состоящего из n молекул воды, возможны два типа изомерии:

1) изомерия кислородного “скелета” (рис. 1a) — структуры, образованной атомами кислорода;

2) ориентационная изомерия, которая возникает за счет разной ориентации молекул воды в рамках каждого кислородного “скелета” (рис. 1б).

Ориентационная изомерия подчиняется правилам, аналогичным правилам Бернала—Фаулера для кристаллов льда. В идеальном кристалле льда каждая молекула воды связана водородными связями с четырьмя другими молекулами и каждой связи принадлежит только один атом водорода [12]. Для газофазных кластеров воды эти правила

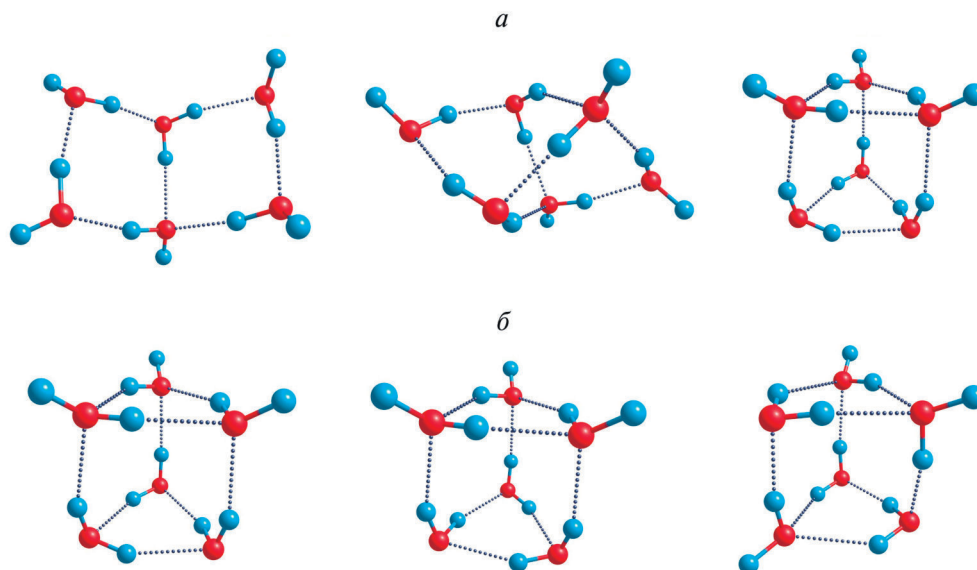


Рис. 1. Виды изомерии кластеров воды: *a* — три типа кислородных “скелетов” для гексамера воды, *б* — некоторые из возможных ориентационных изомеров для одного кислородного “скелета”.

можно сформулировать следующим образом: каждая молекула воды связана водородными связями не более чем с четырьмя другими молекулами и каждой связи принадлежит только один атом водорода; каждый атом водорода участвует в формировании только одной водородной связи.

В настоящее время проведены обширные исследования кластеров воды как экспериментальными, так и теоретическими методами [13, 14]. Теоретические исследования водных кластеров (в том числе кластеров с включением других молекул) представлены в первую очередь методами квантовой химии [15–19] и молекулярной динамики [20–26]. Молекулярное моделирование с использованием эмпирических потенциалов демонстрирует значительное многообразие водных кластеров, однако явление ориентационной изомерии детально рассматривается лишь в небольшом числе работ [26–30], причем влияние ориентационной изомерии на концентрации кластеров в этих работах не исследуется. В работе [31] было показано, что ориентационная изомерия существенно влияет на способность кластеров льда $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ адсорбировать молекулы пероксида водорода, изменяя энергию адсорбции на 10–15%. Необходимость учитывать различные возможные изомеры при описании атмосферных процессов ранее отмечалась и для других компонентов атмосферы, в частности для интермедиатов Криге [32].

Таким образом, несмотря на значительное число исследований свойств кластеров воды, вопрос о способе оценки термодинамических функций кластеров, способных к ориентационной изомерии (что необходимо для определения газофазных концентраций кластеров), в настоящее время остается открытым. Средние значения термодинамических функций можно получить по результатам молекулярного моделирования на основе теории функционала плотности или потенциалов *ab initio*, однако это требует слишком больших вычислительных затрат. Современные хорошо откалиброванные классические потенциалы (в частности, HNB2-pol и MB-pol) хорошо “работают” в случае кластеров из нейтральных молекул воды, но в случае ионизированных систем или присутствия в кластере посторонней адсорбированной молекулы примеси они становятся неприменимыми. Для таких случаев классический квантовохимический расчет остается единственным надежным способом оценки термодинамических функций. Однако стандартный подход, когда физико-химические параметры определяются для небольшого числа наиболее низкоэнергетических структур, представляется не вполне верным, поскольку в нем не учитывается потенциальный разброс параметров изомерных структур. Чтобы прояснить этот вопрос, необходимо рассмотреть плотность состояний для всего набора структур, возникающих вследствие ориентационной изомерии.

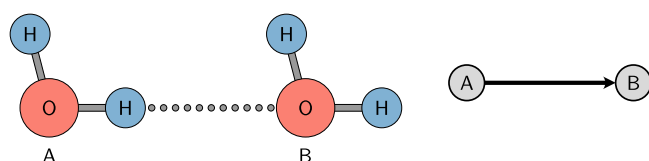


Рис. 2. Представление водородных связей в кластере воды как направленных ребер орграфа (по [30]).

Ранее нами были рассмотрены наборы ориентационных изомеров для ограниченного числа кислородных “скелетов” гексамера воды. Было показано, что даже высокоэнергетические изомеры вносят существенный вклад в газофазные концентрации кластеров [33]. В настоящей работе мы расширяем это исследование на полный набор кислородных “скелетов”. Для определения газофазных концентраций нейтральных кластеров воды рассматриваются все возможные ориентационные изомеры кластеров размером от двух до пяти молекул.

2. МЕТОДОЛОГИЯ РАСЧЕТОВ

Генерация исходных структур

Ориентационные изомеры кластеров воды можно представить в виде связанных ориентированных графов [34–36]: каждая из вершин орграфа соответствует молекуле воды в составе кластера, каждой водородной связи соответствует ребро орграфа, направленное от донора протона к акцептору (рис. 2).

Списки связанных неориентированных графов с числом вершин от 2 до 10 в формате g6, полученные Брэнданом Маккеем, представлены на сайте [37]. Для дальнейшей работы с помощью оригинальной программы, написанной на языке Python, были отобраны графы с числом вершин от 2 до 5 (соответствующие кластерам от димера до пентамера включительно) и степенью каждой вершины не более 4 (что обеспечивает выполнение модифицированных для газофазных кластеров воды правил Бернала–Фаулера). Для $n = 2, 3, 4, 5$ заданным условиям удовлетворяют 1, 2, 6, 21 граф, соответственно; отобранные графы приведены на рис. 3. Связанные неориентированные графы (и соответствующие им кислородные “скелеты”), рассматриваемые в работе, обозначаются как $(v-e-m)$, где v — число вершин графа (число молекул воды в кластере), e — число ребер графа (число водородных связей в кластере), m — порядковый номер, который присваивается каждому кластеру (H₂O)_n в пределах одного n .

Представление кислородного “скелета” в виде графа содержит лишь информацию о наличии или отсутствии водородной связи между каждой парой вершин, но не о геометрическом расположении вершин и длинах связей. Для перехода от графов к координатам атомов вершинам графа присваивались пространственные координаты (так, что все вершины оказывались лежащими на сфере) и ставились в соответствие атомы; для каждой связанной ребром пары вершин задавался потенциал Леннарда–Джонса с параметрами $\sigma = 2.8$ и $\epsilon = 10$ в усл. ед, для каждой несвязанной пары — отталкивательная часть этого же потенциала. После этого с помощью программы глобальной оптимизации Globus [38, 39] проводилась процедура поиска структуры, обеспечивающей глобальный минимум энергии. В результате для каждого графа был получен трехмерный кислородный “скелет”, представленный набором декартовых координат для каждого из атомов кислорода.

Для генерации ориентационных изомеров использовался алгоритм *watercluster2* [34] из набора программ *nauty* и *Traces* [40]. С помощью этого алгоритма был получен список всех возможных орграфов с 2–6 вершинами, удовлетворяющих следующим условиям:

- орграф является связным;
- максимальная входящая степень каждой вершины равна двум;
- максимальная исходящая степень каждой вершины равна двум;
- максимальное число ребер между любыми двумя вершинами равно единице.

Данный набор условий обеспечивает генерацию орграфов, которые соответствуют “химически правильным” кластерам воды. Полученные орграфы были обработаны с помощью оригинальной программы на языке Python, которая анализирует каждый граф и в зависимости от расположения его ребер дополняет координаты атомов соответствующего кислородного “скелета”, полученные на предыдущем шаге, координатами атомов водорода, которые рассчитываются, исходя из тетраэдрического представления молекулы воды. Таким образом были получены все возможные в рамках теории графов изомеры для кластеров (H₂O)_{n=2–5}. Число возможных кислородных “скелетов” и ориентационных изомеров для клас-

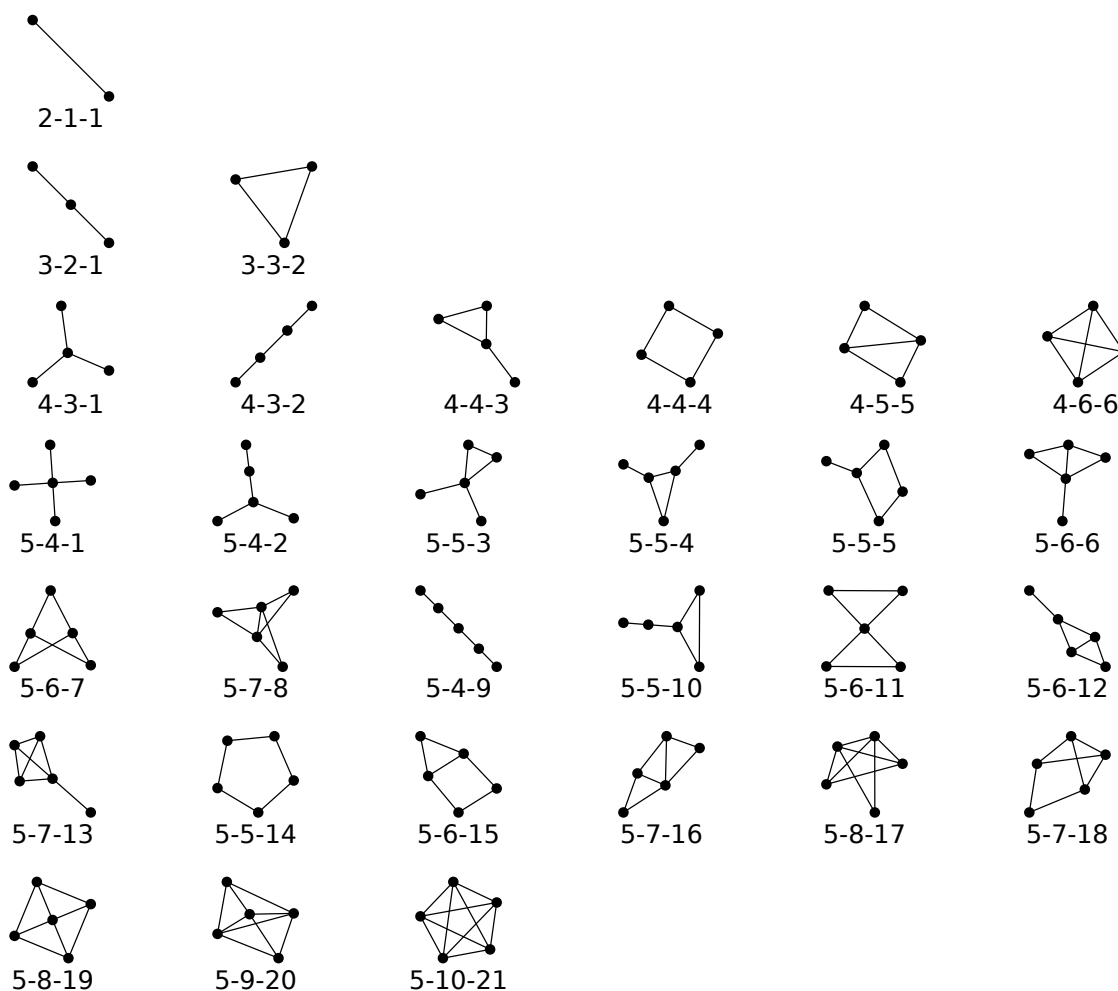


Рис. 3. Связные неориентированные графы, соответствующие рассматриваемым в работе кластерам воды.

теров воды рассматриваемых размеров представлено в табл. 1.

Расчет термодинамических параметров кластеров

Функционал и набор базисных функций для дальнейших квантовохимических расчетов были выбраны на основе специального исследования эффективности метода DFT с функционалами

Таблица 1. Число возможных изомеров для кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ размером от двух до пяти молекул (по [30])

n	Число возможных кислородных "скелетов"	Число возможных ориентационных изомеров
2	1	1
3	2	5
4	6	22
5	21	161

B3LYP, X3LYP, PBE0, M05-2X, M06, M06-2X и M11 и различными наборами базисных функций. Эффективность оценивалась путем сравнения результатов расчетов с вышеуказанными функционалами с результатами расчетов методами MP2 и CCSD(T) (базисный набор aug-cc-pVTZ) для выбранных структур мономера, димера и тримеров воды. В табл. 2 показано среднеквадратичное отклонение (RMSD) результатов различных вариантов DFT от результатов MP2 и CCSD(T) при расчете энергии образования кластера из молекул воды. На основе приведенных данных для дальнейших расчетов был выбран уровень теории X3LYP/6-311++G(2d, 2p), который обеспечивает оптимальное соотношение точности и вычислительных затрат.

Квантовохимические расчеты проводились с использованием программы Gaussian 03 [41]. Термодинамические функции рассчитывались в приближении "жесткий ротатор – гармонический

Таблица 2. Рассчитанные значения $\Delta_r E$ реакции образования кластера из отдельных молекул воды (в скобках приведены значения, рассчитанные с применением коррекции BSSE)

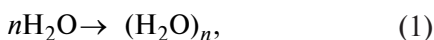
Метод	$\Delta_r E$, ккал/моль						RMSD
	2-1-1	3-2-1 (1)*	3-2-1 (2)*	3-2-1 (3)*	3-3-2 (1)*	3-3-2 (2)*	
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ	-5.22 (-4.74)	-9.38 (-8.46)	-16.27 (-14.96)	-9.37 (-8.47)	-16.27 (-14.96)	-15.47 (-14.20)	0.00 (0.00)
B3LYP/6-311++G(2d,2p)	-4.97 (-4.57)	-8.71 (-7.98)	-15.33 (-14.30)	-8.75 (-8.01)	-15.33 (-14.30)	-14.42 (-13.43)	0.79 (0.57)
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-4.57 (-4.52)	-7.94 (-7.84)	-14.35 (-14.20)	-7.99 (-7.87)	-14.35 (-14.20)	-13.53 (-13.39)	1.61 (0.66)
B3LYP/cc-pVQZ	-5.32 (-4.52)	-9.48 (-7.77)	-16.70 (-14.51)	-9.22 (-7.75)	-16.70 (-14.51)	-15.69 (-13.68)	0.28 (0.54)
MP2/6-311++G(2d,2p)	-5.36 (-4.45)	-9.55 (-7.87)	-16.49 (-13.95)	-9.61 (-7.90)	-16.49 (-13.95)	-15.66 (-13.22)	0.20 (0.79)
MP2/aug-cc-pVTZ	-5.18 (-4.71)	-9.25 (-8.34)	-16.29 (-14.96)	-9.27 (-8.36)	-16.29 (-14.96)	-15.53 (-14.25)	0.07 (0.07)
MP2/cc-pVQZ	-5.49 (-4.68)	-9.88 (-8.19)	-17.45 (-15.14)	-9.68 (-8.18)	-17.45 (-15.14)	-16.52 (-14.43)	0.85 (0.22)
PBE0/6-311++G(2d,2p)	-5.40 (-4.97)	-9.58 (-8.77)	-16.74 (-15.59)	-9.60 (-8.77)	-16.74 (-15.59)	-15.76 (-14.65)	0.33 (0.45)
PBE0/aug-cc-pVTZ	-4.98 (-4.92)	-8.75 (-8.62)	-15.68 (-15.50)	-8.76 (-8.63)	-15.68 (-15.50)	-14.79 (-14.61)	0.58 (0.37)
PBE0/cc-pVQZ	-5.63 (-4.90)	-10.06 (-8.54)	-17.72 (-15.73)	-9.79 (-8.48)	-17.72 (-15.73)	-16.66 (-14.85)	1.04 (0.52)
M06-2X/6-311++G(2d,2p)	-5.54 (-5.12)	-10.01 (-9.22)	-17.84 (-16.76)	— (—)	— (-16.76)	-16.95 (-15.92)	1.14 (1.43)
M06-2X/aug-cc-pVTZ	-5.17 (-5.09)	— (—)	-17.03 (-16.82)	— (—)	— (-16.82)	-16.26 (-16.05)	0.63 (1.62)
M06-2X/cc-pVQZ	-5.55 (-5.01)	— (—)	-18.25 (-16.82)	— (—)	— (-16.82)	-17.33 (-16.04)	1.58 (1.61)
M06/6-311++G(2d,2p)	-5.27 (-4.90)	-9.31 (-8.62)	-17.26 (-16.29)	-9.31 (-8.63)	-17.27 (-16.29)	-16.37 (-15.42)	0.68 (0.92)
M06/aug-cc-pVTZ	-4.79 (-4.63)	-8.44 (-8.13)	-16.09 (-15.62)	-8.38 (—)	-16.09 (-15.62)	-15.30 (-14.83)	0.60 (0.53)
M06/cc-pVQZ	-5.16 (-4.51)	— (—)	-17.16 (-15.41)	-9.00 (-7.76)	-17.16 (-15.41)	-16.26 (-14.61)	0.69 (0.48)
M11/6-311++G(2d,2p)	-5.42	-9.62	—	-9.64	-17.82	-16.94	0.97
M11/aug-cc-pVTZ	-4.94	-8.69	-16.48	-8.66	-16.48	-15.69	0.45
B3LYP-D3/6-311++G(2d,2p)	-5.70	-10.23	-17.66	-10.31	-17.66	-16.70	1.10
PBE0-D3/6-311++G(2d,2p)	-5.87	-10.54	-16.73	-10.59	-18.18	-17.18	1.29
X3LYP/6-311++G(2d,2p)	-5.36	-9.48	-16.45	-9.52	-16.45	-15.53	0.14
M05-2X/6-311++G(2d,2p)	-5.51	-9.92	-17.50	-9.93	-17.50	-16.62	0.92
B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ	-5.30	-9.45	-16.67	-9.54	-16.67	-15.80	0.28
PBE0-D3/aug-cc-pVTZ	-5.44	-9.70	-15.67	-9.76	-17.11	-16.20	0.56
X3LYP/aug-cc-pVTZ	-4.95	-8.68	-15.45	-8.73	-15.45	-14.63	0.71
M05-2X/aug-cc-pVTZ	-5.24	-9.36	-16.92	-9.34	-16.92	-16.15	0.47

Примечание: прочерк означает, что геометрическое строение кластера после оптимизации не совпало с геометрическим строением, полученным в расчете методом CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ.

* В скобках пронумерованы различные ориентационные изомеры, соответствующие одному кислородному “скелету”.

осциллятор” для состояния идеального газа. Визуализация результатов осуществлялась с помощью программ Chemcraft [42] и Moltran [43].

Для каждого ориентационного изомера выбранным методом были оптимизированы геометрические параметры и рассчитаны гармонические колебательные частоты. Для каждого кластера вычислялись: E_{tot} (полная энергия); $E_{tot} + ZPE$ (полная энергия с учетом энергии нулевых колебаний (zero-point energy (ZPE))); $U_{298\text{ К}}^\circ$, $H_{298\text{ К}}^\circ$, $G_{298\text{ К}}^\circ$ (полная энергия с термическими поправками до стандартной внутренней энергии, энтальпии и энергии Гиббса, соответственно) и соответствующие термодинамические функции реакции образования кластера из отдельных молекул



$$\Delta_r \varepsilon = \varepsilon_{(\text{H}_2\text{O})_n} - n\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (2)$$

Здесь $\Delta_r \varepsilon$ — один из термодинамических параметров ($\Delta_r E_{tot}$, $\Delta_r (E_{tot} + ZPE)$, $\Delta_r U_{298\text{ К}}^\circ$, $\Delta_r H_{298\text{ К}}^\circ$, $\Delta_r G_{298\text{ К}}^\circ$) реакции (1), $\varepsilon_{(\text{H}_2\text{O})_n}$ — соответствующий параметр для кластера $(\text{H}_2\text{O})_n$, $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ — для мономера H_2O . Дополнительно рассчитывались соответствующие энергии связывания $\Delta_b E$, $\Delta_b (E + ZPE)$, $\Delta_b U$, $\Delta_b H$, $\Delta_b G$, определяемые как

$$\Delta_b (E, (E + ZPE), U, H, G) = \frac{\Delta_r \varepsilon}{n}. \quad (3)$$

Полученные для разных изомерных структур значения термодинамических параметров $\Delta_r \varepsilon$ для каждого размера кластера усреднялись по формуле

$$\langle \Delta_r \varepsilon \rangle = \left(\sum_{i=1}^k \Delta_r \varepsilon_i \exp \left(-\frac{\Delta_r \varepsilon_i}{RT} \right) \right) \times \left(\sum_{i=1}^k \exp \left(-\frac{\Delta_r \varepsilon_i}{RT} \right) \right)^{-1}, \quad (4)$$

где k — число изомерных структур, для которых проводится усреднение; R — универсальная газовая постоянная; T — температура. Данная формула (в отличие от простого среднего арифметического) позволяет учесть распределение кластеров по энергии в равновесных условиях.

Расчет газофазных концентраций кластеров

После определения энергий образования кластеров и их усреднения на основании изменения энергии Гиббса $\Delta_r G_{298\text{ К}}^\circ$ реакции (1) рассчитывались константы равновесия и абсолютные равно-

весные концентрации кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ в состоянии идеального газа.

Стандартная константа равновесия вычисляется по формуле

$$K^\circ = \frac{a_{(\text{H}_2\text{O})_n}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^n}, \quad (5)$$

где $a_{\text{H}_2\text{O}}$ и $a_{(\text{H}_2\text{O})_n}$ — активности мономера воды и кластера $(\text{H}_2\text{O})_n$ соответственно.

Для компонента i в смеси газов $a_i = f_i/P^\circ$, где P° — стандартное давление, f_i — летучесть, которая в случае идеального газа равна парциальному давлению P_i компонента i в смеси [44]. Тогда в выражении для константы равновесия (5) активности a_i можно заменить на соотношения P_i/P° :

$$K^\circ = \frac{P_{(\text{H}_2\text{O})_n}/P^\circ}{(P_{\text{H}_2\text{O}}/P^\circ)^n}, \quad (6)$$

где $P^\circ = 10^5$ Па, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление насыщенного водяного пара при $T = 298.15$ К (24 Торр или 3200 Па), n — число молекул в кластере. В то же время константа равновесия выражается следующим образом:

$$K^\circ = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right). \quad (7)$$

Выразим из формулы (6) давление кластеров воды и подставим в полученное выражение K° из (7):

$$P_{(\text{H}_2\text{O})_n} = K^\circ \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ} \right)^n P^\circ = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right) \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ} \right)^{(n-1)} P_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (8)$$

Тогда выражение для абсолютной концентрации кластеров воды можно записать в виде:

$$[(\text{H}_2\text{O})_n] = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right) \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ} \right)^{(n-1)} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}. \quad (9)$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ геометрических параметров кластеров

Для некоторых кластеров оптимизация геометрических параметров сопровождалась перестройкой кислородного “скелета”. При этом в случае $n > 3$ количество стабильных структур уменьшалось: для тетрамеров осталось только три типа “скелетов” из шести исходных, для пентамеров —

11 из 21. Это можно объяснить тем, что некоторые кластеры, полученные “математически” на основе теории графов, на самом деле нестабильны и поэтому склонны к перестроению в более энергетически выгодные структуры.

Анализ кластеров, кислородные “скелеты” которых перестроились в процессе оптимизации геометрических параметров, позволяет выделить в качестве дестабилизирующего фактора наличие в кластере молекул воды, оба атома водорода которых не участвуют в образовании водородных связей, что соответствует вершинам орграфа с исходящей степенью, равной нулю. Данный факт ранее отмечался для более крупных кластеров воды и нанотрубок из молекул воды [45, 46], а также согласуется с работой [47], в терминах которой такие молекулы считаются акцепторными. В подавляющем большинстве случаев при наличии одной или нескольких таких молекул в кластере оптимизация геометрических параметров приводит к перестройке кислородного “скелета”.

Графы, соответствующие “скелетам”, которые остались после оптимизации, приведены на рис. 4.

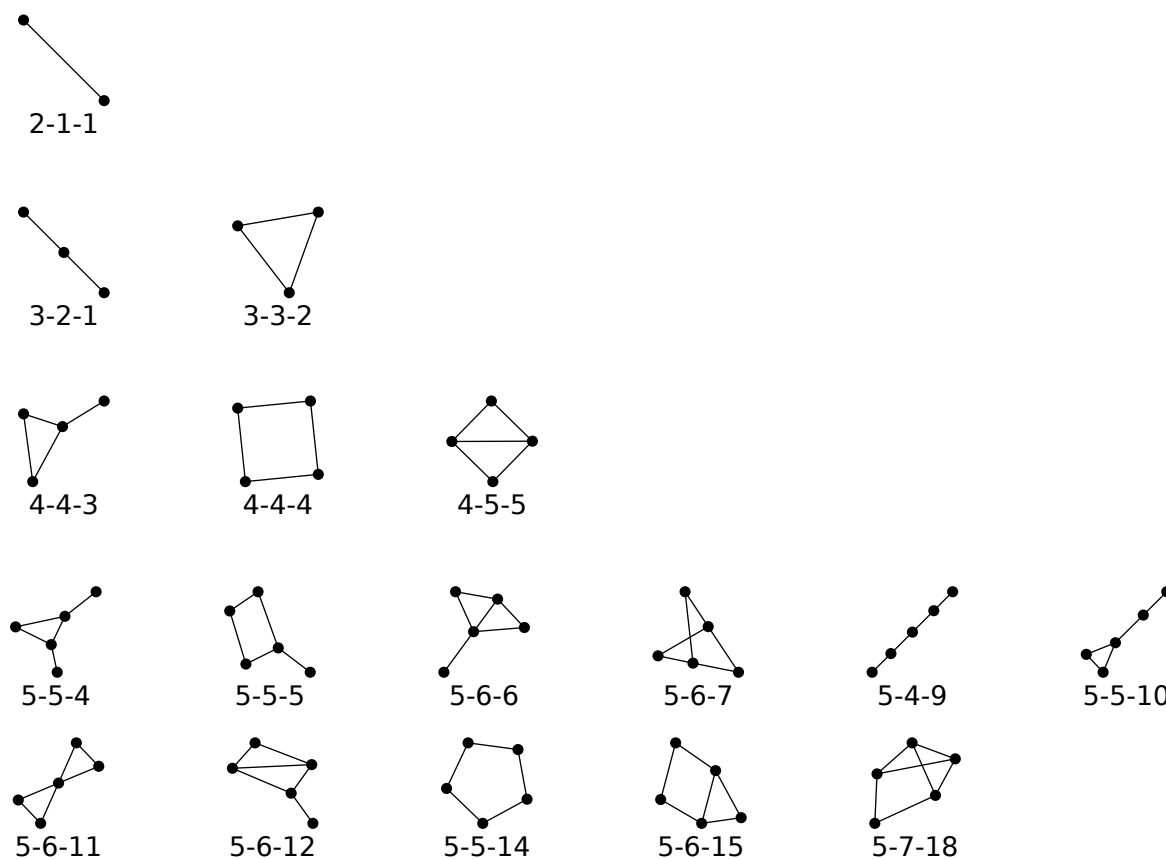


Рис. 4. Неориентированные графы, которые реализуются для кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n, n = 2-5$.

На рис. 5 приведены диаграммы, отображающие структурные преобразования кислородных “скелетов” в ходе оптимизации геометрических параметров кластеров. Вдоль горизонтальной оси отмечены исходные типы кислородных “скелетов”, а разными цветами показаны типы конечных структур. Самыми многочисленными конфигурациями среди оптимизированных кластеров для $n = 3, 4, 5$ стали “скелеты” 3-3-2, 4-4-4 и 5-5-14, которые соответствуют циклическому строению кластеров. Это согласуется с имеющимися результатами других исследований, где было показано, что для водных кластеров такого размера преобладают циклические структуры. Также можно отметить, что среди реализуемых конфигураций помимо циклических изомеров преобладают структуры, которые представляют собой различные комбинации трех- и четырехчленных циклов, т.е. их строение сводится к более простым низкоэнергетическим структурным элементам. Линейные фрагменты в оптимизированных кластерах встречаются относительно редко.

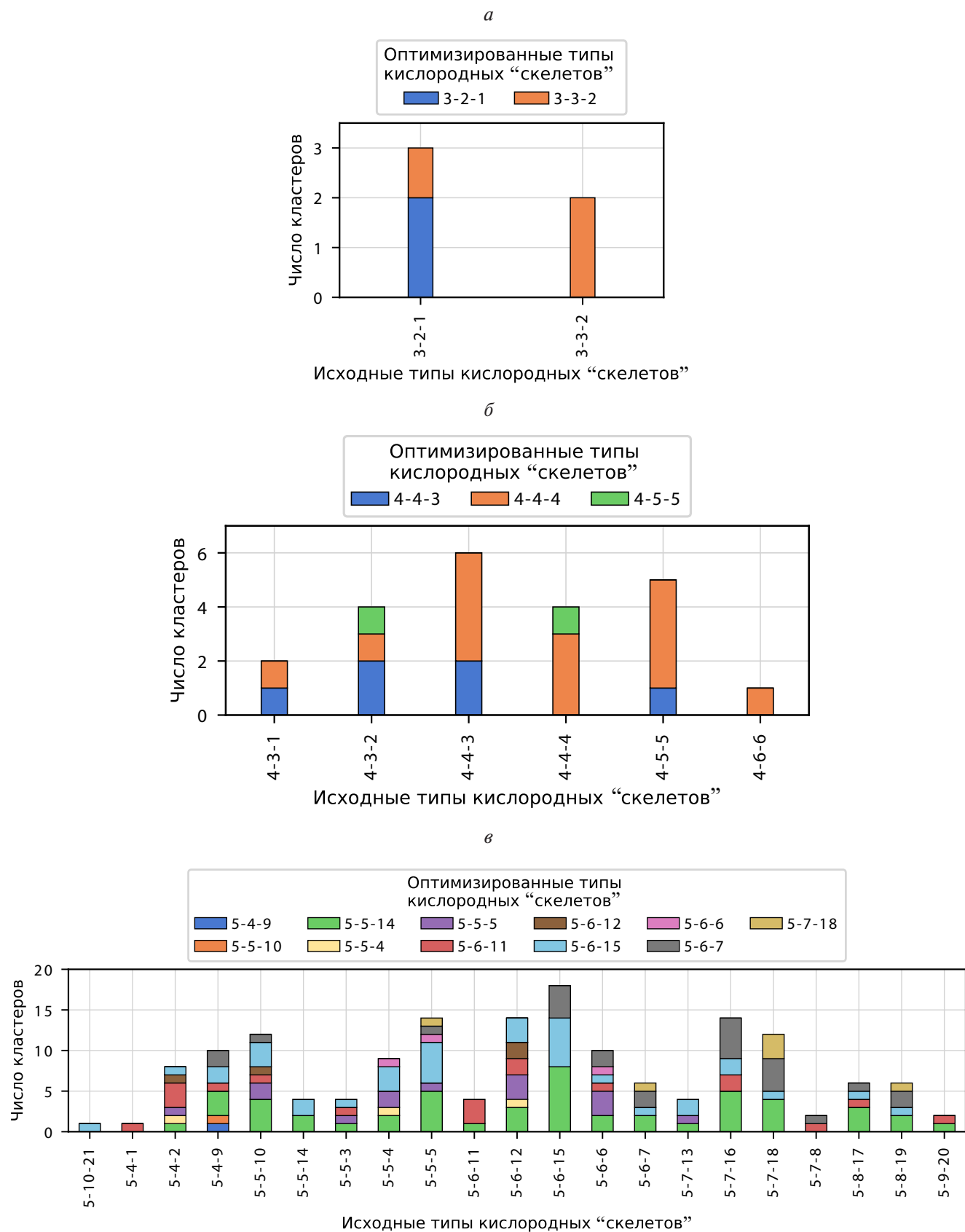


Рис. 5. Анализ преобразований кислородных "скелетов" в ходе оптимизации геометрии кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$; *a* – $n = 3$, *б* – $n = 4$, *в* – $n = 5$.

Термодинамические свойства кластеров

На рис. 6 представлено распределение всех оптимизированных кластеров по энергии связывания $\Delta_b E$. Данное распределение для $n = 4, 5$ существенно отличается от гауссова; помимо диапазона энергий, в который попадает большинство структур, имеется длинный “хвост” с более высокоэнергетическими структурами. Видно, что с увеличением n ожидаемо растет медианное абсолютное значение энергии связывания в кластере, что объясняется увеличением числа водородных связей.

В табл. 3 приведены термодинамические параметры для самых низкоэнергетических изомеров каждого кислородного “скелета”. Наименьшая энергия связывания $\Delta_b E$ наблюдается для циклических изомеров; для них также характерны наименьшие (среди кластеров с одинаковым n) значения $\Delta_b(E + \text{ZPE})$, $\Delta_b U$, $\Delta_b H$, $\Delta_b G$. Структуры этих изомеров изображены на рис. 8.

В таблице 4 приведены термодинамические параметры каждого типа кислородного “скелета” рассматриваемых кластеров, усредненные по формуле (4). Усреднение термодинамических функций не повлияло на выбор самых низкоэнергетических изомеров, однако разброс между значениями параметров для кластеров одного размера заметно снизился по сравнению со значениями только для наиболее стабильных кластеров, что подтверждает предположение о существенном влиянии ориентационной изомерии кластеров воды на их физико-химические свойства.

Концентрации кластеров в газовой фазе

Рассчитанные газофазные концентрации кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n = 2-5$ приведены в табл. 5. В этой таблице в столбце для C_{sum} приводится суммарная концентрация изомерных кластеров заданного размера, C_{min} — концентрация для самой низкоэнергетической структуры (т.е. концентрация, которая рассчитывается по термодинамическим

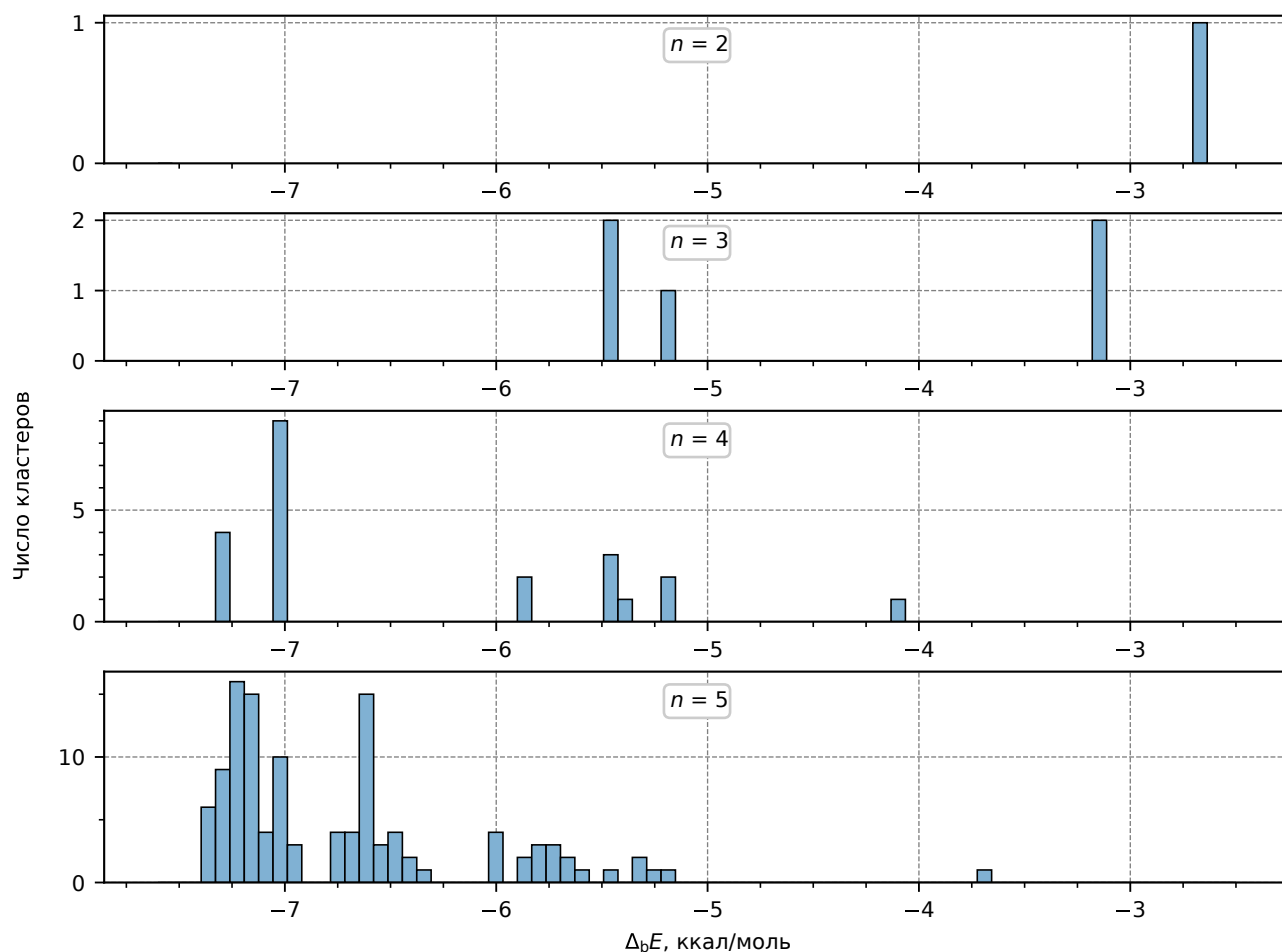


Рис. 6. Распределение кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2-5$) по энергии связывания $\Delta_b E$.

Таблица 3. Термодинамические параметры самых низкоэнергетических изомеров для кислородных “скелетов” кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2-5$

Кислородный “скелет”	$\Delta_b E$	$\Delta_b(E + \text{ZPE})$	$\Delta_b U$	$\Delta_b H$	$\Delta_b G$
2-1-1	-2.68	-1.58	-1.54	-1.84	1.26
3-2-1	-3.17	-1.89	-1.69	-2.09	1.98
3-3-2	-5.48	-3.61	-3.85	-4.24	1.33
4-4-3	-5.48	-3.63	-3.68	-4.13	1.72
4-4-4	-7.29	-5.17	-5.45	-5.89	0.72
4-5-5	-5.83	-3.83	-4.00	-4.45	1.93
5-4-9	-3.70	-2.28	-1.92	-2.39	2.26
5-5-10	-5.20	-3.39	-3.33	-3.80	2.08
5-5-14	-7.67	-5.56	-5.76	-6.23	0.68
5-5-4	-5.57	-3.73	-3.69	-4.17	1.88
5-5-5	-6.72	-4.71	-4.81	-5.28	1.19
5-6-11	-6.59	-4.47	-4.63	-5.10	1.72
5-6-12	-5.80	-3.83	-3.87	-4.35	2.09
5-6-15	-7.29	-5.15	-5.35	-5.83	1.20
5-6-6	-5.87	-3.90	-3.94	-4.41	2.04
5-6-7	-7.25	-5.06	-5.30	-5.77	1.39
5-7-18	-6.00	-3.88	-4.02	-4.49	2.45

Таблица 4. Усредненные по формуле (4) термодинамические параметры в ккал/моль для всех типов кислородных “скелетов” кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2-5$

Тип кластера	N	$\Delta_b E$	$\Delta_b(E + \text{ZPE})$	$\Delta_b U$	$\Delta_b H$	$\Delta_b G$
2-1-1	1	-2.68	-1.58	-1.54	-1.84	1.26
3-2-1	2	-3.17	-1.89	-1.68	-2.07	1.91
3-3-2	3	-5.41	-3.56	-3.78	-4.18	1.37
4-4-3	6	-5.39	-3.57	-3.61	-4.05	1.72
4-4-4	14	-7.13	-5.05	-5.30	-5.75	0.79
4-5-5	2	-5.83	-3.83	-4.00	-4.45	1.93
5-4-9	1	-3.70	-2.28	-1.92	-2.39	2.26
5-5-10	1	-5.20	-3.39	-3.33	-3.80	2.08
5-5-14	50	-7.65	-5.54	-5.74	-6.21	0.69
5-5-4	3	-5.43	-3.63	-3.58	-4.05	1.87
5-5-5	14	-6.66	-4.68	-4.76	-5.24	1.21
5-6-11	18	-6.54	-4.43	-4.58	-5.09	1.75
5-6-12	4	-5.71	-3.76	-3.79	-4.27	2.11
5-6-15	36	-7.14	-5.01	-5.21	-5.68	1.30
5-6-6	3	-5.85	-3.88	-3.92	-4.40	2.04
5-6-7	25	-7.21	-5.04	-5.26	-5.74	1.41
5-7-18	6	-5.92	-3.82	-3.95	-4.42	2.48

Примечание: N – число ориентационных изомеров, найденных для данного типа кислородного “скелета”.

Таблица 5. Газофазные концентрации частиц в см^3 кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ размером от двух до пяти молекул при $T = 298.15$ К и давлении водяного пара 3200 Па ($P^\circ = 10^5$ Па)

n	C_{sum}	C_{min}	C_{av}
2	$3.41 \cdot 10^{14}$	$3.41 \cdot 10^{14}$	$3.41 \cdot 10^{14}$
3	$2.35 \cdot 10^{12}$	$9.00 \cdot 10^{11}$	$4.16 \cdot 10^{11}$
4	$1.66 \cdot 10^{12}$	$1.90 \cdot 10^{11}$	$6.02 \cdot 10^{10}$
5	$1.18 \cdot 10^{11}$	$2.51 \cdot 10^9$	$2.43 \cdot 10^8$

Примечание: N – число ориентационных изомеров, найденных для данного типа кислородного “скелета”.

Таблица 6. Газофазные концентрации частиц в см^3 кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$ размером от двух до пяти молекул различных конфигураций при $T = 298.15$ К и давлении водяного пара 3200 Па ($P^\circ = 10^5$ Па)

n	N	C_{sum}	C_{min}	C_{av}
2-1-1	1	$3.41 \cdot 10^{14}$	$3.41 \cdot 10^{14}$	$3.41 \cdot 10^{14}$
3-2-1	2	$9.71 \cdot 10^{10}$	$3.33 \cdot 10^{10}$	$4.77 \cdot 10^{10}$
3-3-2	3	$2.25 \cdot 10^{12}$	$9.00 \cdot 10^{11}$	$4.16 \cdot 10^{11}$
4-4-3	6	$1.32 \cdot 10^9$	$2.22 \cdot 10^8$	$2.14 \cdot 10^8$
4-4-4	14	$1.66 \cdot 10^{12}$	$1.90 \cdot 10^{11}$	$1.19 \cdot 10^{11}$
4-5-5	2	$1.07 \cdot 10^8$	$5.35 \cdot 10^7$	$5.35 \cdot 10^7$
5-4-9	1	$3.99 \cdot 10^3$	$3.99 \cdot 10^3$	$3.99 \cdot 10^3$
5-5-10	1	$1.80 \cdot 10^4$	$1.80 \cdot 10^4$	$1.80 \cdot 10^4$
5-5-14	50	$1.17 \cdot 10^{11}$	$2.51 \cdot 10^9$	$2.27 \cdot 10^9$
5-5-4	3	$3.33 \cdot 10^5$	$1.02 \cdot 10^5$	$1.11 \cdot 10^5$
5-5-5	14	$4.09 \cdot 10^8$	$3.26 \cdot 10^7$	$2.88 \cdot 10^7$
5-6-11	18	$5.54 \cdot 10^6$	$3.80 \cdot 10^5$	$3.02 \cdot 10^5$
5-6-12	4	$5.64 \cdot 10^4$	$1.71 \cdot 10^4$	$1.38 \cdot 10^4$
5-6-15	36	$6.32 \cdot 10^8$	$3.01 \cdot 10^7$	$1.27 \cdot 10^7$
5-6-6	3	$7.78 \cdot 10^4$	$2.51 \cdot 10^4$	$2.51 \cdot 10^4$
5-6-7	25	$1.29 \cdot 10^8$	$5.90 \cdot 10^6$	$5.05 \cdot 10^6$
5-7-18	6	$3.91 \cdot 10^3$	$8.30 \cdot 10^2$	$5.96 \cdot 10^2$

Примечание: N – число ориентационных изомеров, найденных для данного типа кислородного “скелета”.

параметрам, полученным из общепринятого подхода, когда рассматриваются только наиболее стабильные изомеры), C_{av} – концентрация, рассчитанная по среднему значению $\Delta_b G_{298}^\circ$ К. Видно, что расчет концентраций в общепринятом подходе ведет к занижению концентраций на 1–2 порядка, а с увеличением n влияние ориентационной изомерии на газофазные концентрации кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ возрастает.

Концентрации, рассчитанные аналогичным образом для каждого кислородного “скелета” кластеров воды $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 2-5$, приведены в табл. 6. Из приведенных значений видно, что самый су-

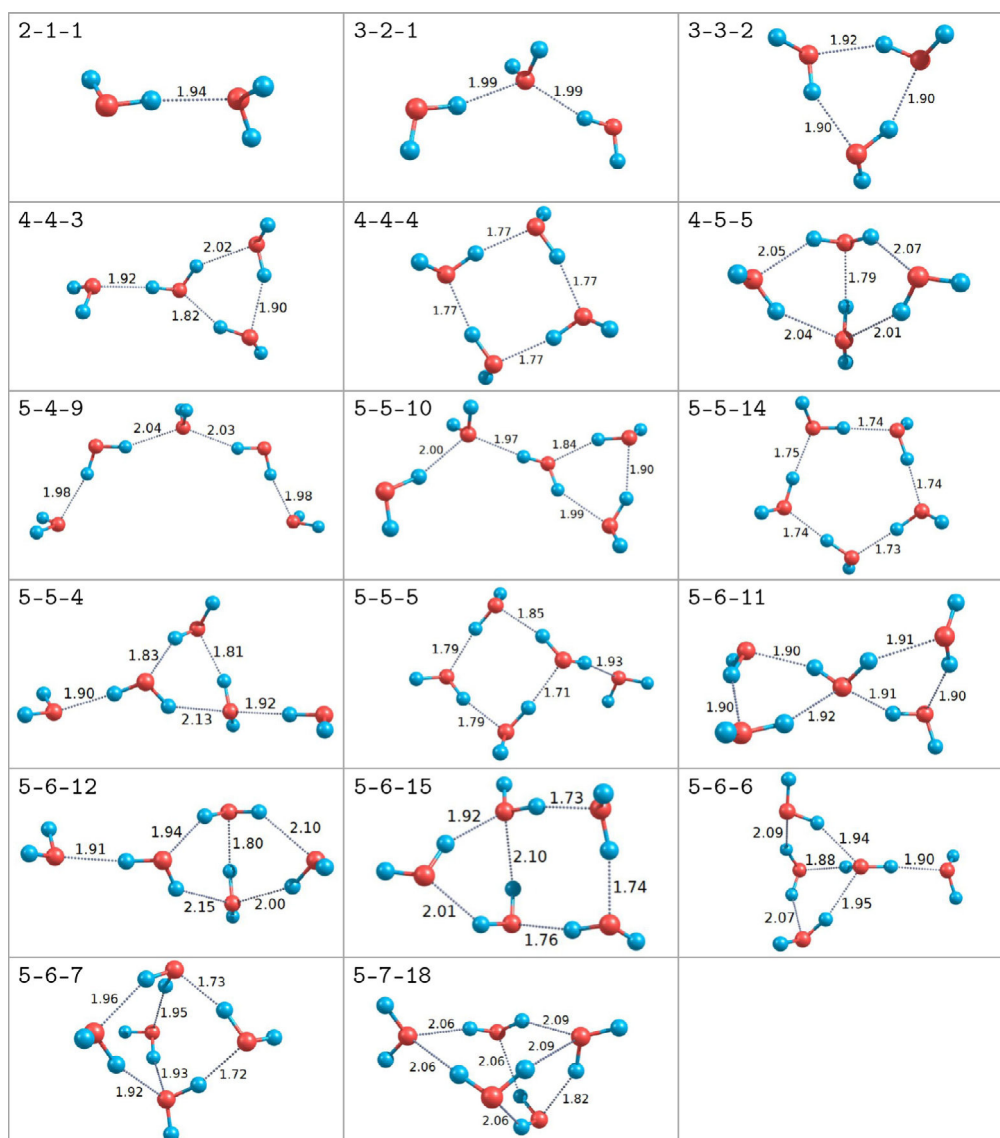


Рис. 7. Изомеры с наименьшим значением $\Delta_b E$ для каждого кислородного “скелета”; длины связей приведены в Å.

щественный вклад в суммарную концентрацию (независимо от способа оценки концентраций) вносят циклические изомеры 3-3-2, 4-4-4 и 5-5-14, которые, как было отмечено ранее, являются наиболее энергетически выгодными.

Отметим, что концентрация C_{sum} всегда больше либо равна C_{av} и C_{min} :

C_{sum} представляет собой сумму концентраций, рассчитанных для каждого кластера в отдельности, поэтому она заведомо не может быть меньше любой из этих концентраций;

концентрация C_{av} рассчитывается по усредненному значению $\Delta_r G_{298}^\circ$ К. Это усредненное значение всегда лежит в интервале между наибольшим и наименьшим значениями $\Delta_r G_{298}^\circ$ К, следовательно,

C_{av} лежит в интервале между наибольшей и наименьшей “индивидуальными” концентрациями кластеров. Таким образом, C_{sum} не может быть меньше C_{av} .

Концентрация C_{av} может быть как больше, так и меньше C_{min} . Для расчета C_{av} используется усредненное значение $\Delta_r G_{298}^\circ$ К, а для расчета C_{min} — значение $\Delta_r G_{298}^\circ$ К, соответствующее кластеру с наименьшей энергией связывания $\Delta_b E$. При этом у кластера с наименьшей энергией связывания $\Delta_b E$ энергия $\Delta_r G_{298}^\circ$ К не всегда оказывается также наименьшей (для данной группы кластеров). Следовательно, усредненное значение $\Delta_r G_{298}^\circ$ К может оказаться меньше, чем $\Delta_r G_{298}^\circ$ К самой низкоэнергетической структуры. Это объясняет случаи, когда C_{av} оказывается больше C_{min} .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены все возможные ориентационные изомеры для кластеров воды размером от двух до пяти молекул, которые можно сгенерировать на основе полного набора ориентированных графов с числом вершин от 2 до 5. Установлено, что существование большого числа изомерных кластеров воды существенно увеличивает их концентрацию в газовой фазе. Поэтому для правильного расчета концентраций кластеров необходимо учитывать явление ориентационной изомерии. Общепринятая методика расчета, когда рассматриваются только самые низкоэнергетические изомеры, приводит к занижению концентрации кластеров на 1–2 порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларин И.К. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 5. С. 37; doi: 10.31857/S0207401X22050089
2. Голяк И.С., Анфимов Д.Р., Винтайкин И.Б. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 3; doi: 10.31857/S0207401X23040088
3. Голубков Г.В., Берлин А.А., Дьяков Ю.А. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 10. С. 64; doi: 10.31857/S0207401X23100072
4. Vaida V. // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. № 2. P. 020901; doi: 10.1063/1.3608919
5. Anglada J.M., Hoffman G.J., Slipchenko L.V. et al. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. № 40. P. 10381; doi: 10.1021/jp407282c
6. Frederiks N.C., Hariharan A., Johnson C.J. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2023. V. 74. № 1. P. 99; doi: 10.1146/annurev-physchem-062322-041503
7. Ignatov S.K., Sennikov P.G., Razuvaev A.G. et al. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 41. P. 8705; doi: 10.1021/jp034618h
8. Ignatov S.K., Sennikov P.G., Razuvaev A.G. et al. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 16. P. 3642; doi: 10.1021/jp038041f
9. Morokuma K., Muguruma C. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 22. P. 10316; doi: 10.1021/ja00101a068
10. Vincent M.A., Palmer I.J., Hillier I.H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 14. P. 3431; doi: 10.1021/ja973640j
11. Okumoto S., Fujita N., Yamabe S. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 22. P. 3991; doi: 10.1021/jp980705b
12. Bernal J.D., Fowler R.H. // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. № 8. P. 515; doi: 10.1063/1.1749327
13. Jordan K.D., Sen K. // Chemical Modelling. V.13. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016. P. 105; doi: 10.1039/9781782626862-00105
14. Gadre S.R., Yeole S.D., Sahu N. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 24. P. 12132; doi: 10.1021/cr4006632
15. Xantheas S.S. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 11. P. 4505; doi: 10.1063/1.469499
16. Dunn M.E., Pokon E.K., Shields G.C. // Intern. J. Quantum Chem. 2004. V. 100. № 6. P. 1065; doi: 10.1002/qua.20251
17. Dunn M.E., Pokon E.K., Shields G.C. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 8. P. 2647; doi: 10.1021/ja038928p
18. Temelso B., Archer K.A., Shields G.C. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 43. P. 12034; doi: 10.1021/jp2069489
19. Bates D.M., Tschumper G.S. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. № 15. P. 3555; doi: 10.1021/jp8105919
20. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Чуканов В.Н. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 3. С. 90.
21. Новрузова О.А., Новрузов А.Н., Рахманова О.Р. и др. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 7. С. 74.
22. Галашев А.Е. // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 7. С. 86; doi: 10.7868/S0207401X1305004X
23. Галашев А.Е. // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 11. С. 32; doi: 10.7868/S0207401X14110041
24. Дроздов С.В., Востриков А.А. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 11. С. 90.
25. Белега Е.Д., Татаренко К.А., Трубников Д.Н. и др. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 5. С. 79.
26. Babin V., Paesani F. // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 580. P. 1; doi: 10.1016/j.cplett.2013.06.041
27. Wang Y., Babin V., Bowman J.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 27. P. 11116; doi: 10.1021/ja304528m
28. Tissandier M.D., Singer S.J., Coe J.V. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 4. P. 752; doi: 10.1021/jp992711t
29. Mallory J.D., Mandelshtam V.A. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 6. P. 064308; doi: 10.1063/1.4960610
30. Brown S.E., Götz A.W., Cheng X. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 20. P. 7082; doi: 10.1021/jacs.7b03143
31. Ignatov S.K., Razuvaev A.G., Sennikov P.G. et al. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2009. V. 908. № 1–3. P. 47; doi: 10.1016/j.theochem.2009.05.003
32. Дьяков Ю.А., Адамсон С.О., Ванг П.К. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 6. С. 85; doi: 10.31857/S0207401X22060036.
33. Shirokova E.A., Razuvaev A.G., Mayorov A.V. et al. // J. Clust. Sci. 2023. V. 34. № 4. P. 2029; doi: 10.1007/s10876-022-02365-9

34. *Brinkmann G.* // J. Math. Chem. 2009. V. 46. № 4. P. 1112;
doi: 10.1007/s10910-008-9496-y
35. *Kuo J.-L., Coe J.V., Singer S.J. et al.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 6. P. 2527;
doi: 10.1063/1.1336804
36. *Miyake T., Aida M.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 363. № 1–2. P. 106;
doi: 10.1016/S0009-2614(02)01150-8
37. *McKay B.* Combinatorial data; <https://users.cecs.anu.edu.au/~bdm/data/graphs.html>
38. *Ignatov S.K., Razuvaev A.G., Masunov A.E.* // Book of Abstracts "16-th V. A. Fock meeting on Quantum, Theoretical and Computational Chemistry". Sochi, Russia, 2018. P. 10.
39. *Liu D.C., Nocedal J.* // Mathemat. Programming. 1989. V. 45. № 1–3. P. 503;
doi: 10.1007/bf01589116
40. *McKay B.D., Piperno A.* // J. Symb. Comput. 2014. V. 60. P. 94;
doi: 10.1016/j.jsc.2013.09.003
41. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., J. B. Cross, Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C. and Pople J.A., Gaussian 03. Rev. D.01 Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2004.*
42. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations; <https://www.chemcraftprog.com>
43. *Ignatov S.K.* Moltran v.2.5 – Program for molecular visualization and thermodynamic calculations. University of Nizhny Novgorod, 2004; <http://www.qchem.unn.ru/moltran>
44. *DeVoe H.* Thermodynamics and Chemistry. Second Edition. 2019; <https://www2.chem.umd.edu/thermobook/v10-screen.pdf>
45. *Kirov M.V., Fanourgakis G.S., Xantheas S.S.* // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 461. № 4–6. P. 180;
doi: 10.1016/j.cplett.2008.04.079
46. *Gudkovskikh S.V., Kirov M.V.* // Chem. Phys. 2023. V. 572. P. 111947;
doi: 10.1016/j.chemphys.2023.111947
47. *Xantheas S.S.* // Chem. Phys. 2000. V. 258. № 2–3. P. 225;
doi: 10.1016/S0301-0104(00)00189-0

ORIENTATIONAL ISOMERISM IN WATER CLUSTERS (H₂O)_{n=2–5}, CORRESPONDING TO THE COMPLETE SET OF ORIENTED GRAPHS

E. A. Shirokova*, S. K. Ignatov

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

**E-mail: ekashirokova@gmail.com*

On the basis of quantum-chemical calculation X3LYP/6-311++G(2d, 2p) for orientational isomers of water clusters (H₂O)_{n=2–5}, corresponding to the full set of oriented graphs with the number of vertices from 2 to 5, thermodynamic functions and concentrations of clusters in the gas phase have been determined. It is found that the phenomenon of orientational isomerism of water clusters must be taken into account to correctly estimate the gas-phase concentrations. For the full set of orientational isomers, the concentration of water clusters in the gas phase in saturated vapor under standard conditions is 1–2 orders of magnitude higher than the concentrations calculated only for the lowest-energy structures.

Keywords: water clusters, hydrogen bonds, orientational isomerism, atmospheric chemistry, gas-phase concentrations, thermodynamics

REFERENCES

1. I.K. Larin, Russ. J. Phys. Chem. B **16**, 492 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030083>
2. Il. S. Golyak, D. R. Anfimov, I. B. Vintaykin et al., Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 320 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020264>
3. G.V. Golubkov, A.A. Berlin, Y.A. Dyakov et al., Russ. J. Phys. Chem. B **17**, 1216 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123050214>
4. V. Vaida, J. Chem. Phys. **135**, 020901 (2011).
<https://doi.org/10.1063/1.3608919>
5. J.M. Anglada, G.J. Hoffman, L.V. Slipchenko et al., J. Phys. Chem. A **117**, 10381 (2013).
<https://doi.org/10.1021/jp407282c>
6. N.C. Frederiks, A. Hariharan, and C.J. Johnson, Annu. Rev. Phys. Chem. **74**, 99 (2023).
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-062322-041503>
7. S.K. Ignatov, P.G. Sennikov, A.G. Razuvaev et al., J. Phys. Chem. A **107**, 8705 (2003).
<https://doi.org/10.1021/jp034618h>
8. S.K. Ignatov, P.G. Sennikov, A.G. Razuvaev, and O. Schrems, J. Phys. Chem. A **108**, 3642 (2004).
<https://doi.org/10.1021/jp038041f>
9. K. Morokuma and C. Muguruma, J. Am. Chem. Soc. **116**, 10316 (1994).
<https://doi.org/10.1021/ja00101a068>
10. M.A. Vincent, I.J. Palmer, I.H. Hillier, and E. Akhmatskaya, J. Am. Chem. Soc. **120**, 3431 (1998).
<https://doi.org/10.1021/ja973640j>
11. S. Okumoto, N. Fujita, and S. Yamabe, J. Phys. Chem. A **102**, 3991 (1998).
<https://doi.org/10.1021/jp980705b>
12. J.D. Bernal and R.H. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).
<https://doi.org/10.1063/1.1749327>
13. K.D. Jordan and K. Sen, in Chemical Modelling (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2016).
<https://doi.org/10.1039/9781782626862-00105>
14. S.R. Gadre, S.D. Yeole, and N. Sahu, Chem. Rev. **114**, 12132 (2014).
<https://doi.org/10.1021/cr4006632>
15. S.S. Xantheas, J. Chem. Phys. **102**, 4505 (1995).
<https://doi.org/10.1063/1.469499>
16. M.E. Dunn, E.K. Pokon, and G.C. Shields, Int. J. Quantum Chem. **100**, 1065 (2004).
<https://doi.org/10.1002/qua.20251>
17. M.E. Dunn, E.K. Pokon, and G.C. Shields, J. Am. Chem. Soc. **126**, 2647 (2004).
<https://doi.org/10.1021/ja038928p>
18. B. Temelso, K.A. Archer, and G.C. Shields, J. Phys. Chem. A **115**, 12034 (2011).
<https://doi.org/10.1021/jp2069489>
19. D.M. Bates and G.S. Tschumper, J. Phys. Chem. A **113**, 3555 (2009).
<https://doi.org/10.1021/jp8105919>
20. A.E. Galashev, O.R. Rakhmanova, and V.N. Chukanov, Khimicheskaya fizika **24**, 90 (2005).
<https://doi.org/>
21. O.A. Novruzova, A.N. Novruzov, O.R. Rakhmanova, and A.E. Galashev, Khimicheskaya fizika **26**, 74 (2007).
<https://doi.org/>
22. A.E. Galashev, Russ. J. Phys. Chem. B **7**, 502 (2013).
<https://doi.org/10.1134/S1990793113050047>
23. A.E. Galashev, Russ. J. Phys. Chem. B **8**, 793 (2014).
<https://doi.org/10.1134/S1990793114110049>
24. S.V. Drozdov and A.A. Vostrikov, Tech. Phys. Lett. **26**, 397 (2000).
<https://doi.org/10.1134/1.1262856>
25. E.D. Belega, K.A. Tatarenko, D.N. Trubnikov and E.A. Cheremukhin, Russ. J. Phys. Chem. B. **3**, 404 (2009).
<https://doi.org/10.1134/S1990793109030105>
26. V. Babin and F. Paesani, Chemical Physics Letters **580**, 1 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.06.041>

27. Y. Wang, V. Babin, J. M. Bowman, and F. Paesani, J. Am. Chem. Soc. **134**, 11116 (2012).
<https://doi.org/10.1021/ja304528m>
28. M.D. Tissandier, S.J. Singer, and J.V. Coe, J. Phys. Chem. A **104**, 752 (2000).
<https://doi.org/10.1021/jp992711t>
29. J.D. Mallory and V.A. Mandelshtam, J. Chem. Phys. **145**, 064308 (2016).
<https://doi.org/10.1063/1.4960610>
30. S. E. Brown, A. W. Götz, X. Cheng et al., J. Am. Chem. Soc. **139**, 7082 (2017).
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b03143>
31. S.K. Ignatov, A.G. Razuvaev, P.G. Sennikov, and O. Schrems, J. Mol. Struct.: THEOCHEM **908**, 47 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.05.003>
32. Y.A. Dyakov, S.O. Adamson, P.K. Wang et al., Russ. J. Phys. Chem. B **16**, 543 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122030149>
33. E.A. Shirokova, A.G. Razuvaev, A.V. Mayorov et al., J. Clust. Sci. **34**, 2029 (2023).
<https://doi.org/10.1007/s10876-022-02365-9>
34. G. Brinkmann, J. Math. Chem. **46**, 1112 (2009).
<https://doi.org/10.1007/s10910-008-9496-y>
35. J.-L. Kuo, J.V. Coe, S.J. Singer, Y.B. Band, and L. Ojamäe, J. Chem. Phys. **114**, 2527 (2001).
<https://doi.org/10.1063/1.1336804>
36. T. Miyake and M. Aida, Chem. Phys. Lett. **363**, 106 (2002).
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01150-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01150-8)
37. B. McKay, Combinatorial data. — URL: <https://users.cecs.anu.edu.au/~bdm/data/graphs.html>
38. S.K. Ignatov, A.G. Razuvaev, and A.E. Masunov, in Book of Abstracts "16-Th V. A. Fock Meeting on Quantum, Theoretical and Computational Chemistry" (Sochi, 2018), p. 10.
39. D.C. Liu and J. Nocedal, Mathematical Programming **45**, 503 (1989).
<https://doi.org/10.1007/bf01589116>
40. B.D. McKay and A. Piperno, J. Symb. Comput. **60**, 94 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.jsc.2013.09.003>
41. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT. Gaussian 03, Revision D.01.
42. Chemcraft — graphical software for visualization of quantum chemistry computations.
43. S.K. Ignatov. Moltran v.2.5 — Program for molecular visualization and thermodynamic calculations, University of Nizhny Novgorod, 2004.
44. H. DeVoe. Thermodynamics and Chemistry. Second Edition. 2019. <https://www2.chem.umd.edu/thermobook/v10-screen.pdf>
45. M.V. Kirov, G.S. Fanourgakis, and S.S. Xantheas, Chem. Phys. Lett. **461**, 180 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.04.079>
46. S.V. Gudkovskikh and M.V. Kirov, Chem. Phys. **572**, 111947 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2023.111947>
47. S.S. Xantheas, Chem. Phys. **258**, 225 (2000).
[https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00189-0](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00189-0)