

## СПІВІСНУВАННЯ ІОННИХ ПАР ТА МОЛЕКУЛЯРНИХ АСОЦІАТІВ У НАНОЧАСТИНКАХ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

А.Г. Гребенюк

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
Вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: grebenyuk\_ag@ukr.net*

*Проаналізовано можливість існування кластерів неорганічних речовин у стані молекулярного асоціата та сукупності іонних пар. Розглянуто основні причини виникнення іонних пар: часткове або повне перенесення електрона або електронної пари з однієї молекули на іншу, перенесення протона (прототропія) або галогенід-іонів (галотропія) між молекулами, перетворення контактних іонних пар в мікрокристалах солей на розділені за рахунок сольватації. Визначено умови структурних переходів між ними. Описано вплив розмірів наночастинок та температури на відносну термодинамічну стабільність цих двох форм кластерів.*

*Огляд охоплює широке коло об'єктів: кластери, які утворені молекулами води, гідратовані молекули безкисневих та кисневмісних кислот, неорганічних основ (гідроксидів лужних металів та амоніаку) та солей; безводні та гідратовані кластери, що містять одночасно молекули кислот та основ; кластери координаційних сполук та деяких інших речовин. Висвітлено результати квантовохімічних розрахунків методами Хартрі-Фока (HF), теорії функціоналу електронної густини (DFT), теорії зв'язаних кластерів із однократними, подвійними та потрійними збудженнями (CCSD(T)) та теорії збурень Меллера-Плессета другого порядку (MP2) просторової будови та енергетичних характеристик розглянутих моделей. Теоретичні результати порівнюються з наявними експериментальними даними.*

*Виявлено, що дисоціація O–H зв'язків можлива в кластерах, що утворені принаймні п'ятьма молекулами води, і є складною реакцією, яка контролюється утворенням водневих зв'язків, причому дві молекули води мають діяти як промотори реакції гідролізу, де відбувається синхронне переміщення двох протонів, а іони  $H_3O^+$  та OH діють як потрійні акцептори та потрійні донори водневих зв'язків. В кластерах гідратованих молекул неорганічних кислот, як безкисневих, так і кисневмісних, які містять 3–5 молекул води, можливі колективні (тобто узгоджені) протонні переходи та іонна дисоціація. Іонна дисоціація гідроксидів та галогенідів лужних металів потребує від 3 до 7 молекул води в кластері.*

*Показано, що в кластерах, що складаються з однакової кількості молекул амоніаку та соляної кислоти  $(HCl)_n \cdot (NH_3)_n$ , перехід від водневого зв'язку до іонної пари відбувається уже при  $n = 2$ . Іонні координаційні сполуки можуть утворювати олігомерні асоціати, в яких відстань між катіоном та аніоном залежить від координаційного числа катіона і є проміжною між величинами, характерними для контактних та розділених іонних пар.*

**Ключові слова:** *кластер, молекулярний асоціат, іонна пара, прототропія, галотропія, структурний перехід у наночастинках, квантовохімічне моделювання*

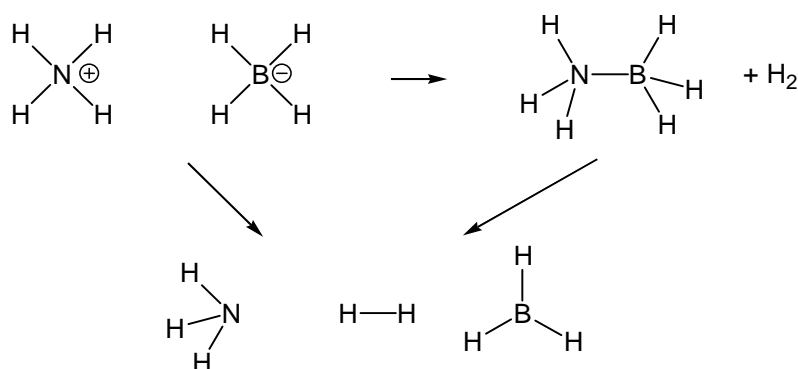
### Вступ

На сьогодні швидше за все прогресує один з найбільш перспективних напрямків сучасної хімії – нанохімія. Ця галузь науки вивчає різноманітні фізико-хімічні процеси у

високодисперсних речовинах та окремих частинках, що складаються з невеликої кількості атомів або іонів [1, 2]. Широкого застосування у дослідженні таких об'єктів набули теоретичні підходи, зокрема методи квантової хімії, які оперують переважно ідеалізованими моделями [3].

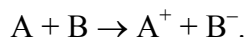
Наночастинки неорганічних речовин можуть мати суто кристалічну форму, тобто складатися з окремих іонів, які утворюють контактні або розділені іонні пари, або ж являти собою молекулярний асоціат, утворений окремими електронейтральними молекулами. В реальних випадках ці дві форми наночастинок можуть співіснувати, причому рівновага між ними істотно залежить як від зовнішніх умов, так і від розмірів частинок.

Контактні пари можуть утворювати декілька ізомерів, які різняться числом контактів катіон-аніон [4]: тут проявляються електростатичні та кореляційні ефекти. Якщо іони є достатньо великими за розмірами, але мають невеликий за абсолютною величиною заряд, утворюються розділені електронні пари, в яких можливе практично вільне обертання іонів. Так, в роботі [5] розглянуто одну з найпростіших координаційних сполук - гідридоборат (боргідрид) амонію, кристали якої складаються з тетраедричних катіонів та аніонів. Стабільною є і молекула  $\text{NH}_4\text{BH}_4$ . Можливими каналами перетворення цієї іонної пари є утворення молекули зі зв'язком B-N та виділенням молекули водню, або ж асоціата, що складається з молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{BH}_3$  та  $\text{NH}_3$ :



В структурі хлориду амонію таке обертання є справді вільним [6], тоді як у фторидах амонію ( $\text{NH}_4\text{F}$  та  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) наявність міжіонних водневих зв'язків [7] істотно гальмує його.

Іонні пари у кластерах можуть утворюватись з різних причин. У найпростішому випадку це відбувається внаслідок часткового або повного перенесення електрона з однієї молекули на іншу:

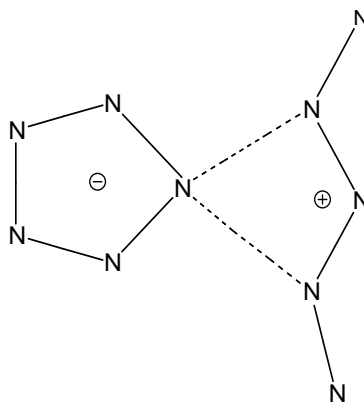


Це є можливим, якщо потенціал іонізації електронодонора та спорідненість до електрона електроноакцептора є принаймні близькими за абсолютною величиною [8]. Можливе перенесення електронної пари внаслідок реакції диспропорціонування з утворенням іонної пари, де обидва іони складаються з атомів одного елемента.

Найбільш стабільною формою азоту у звичайних умовах є газ, що складається з двохатомних молекул. Однак теоретичні дослідження з використанням квантовохімічних розрахунків високого рівня свідчать, що при низьких температурах у молекулярних кластерах азоту можливе існування іонних структур, наприклад, імовірно утворення іонних пар [9]:

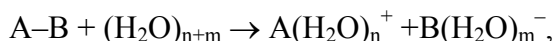


В цій структурі аніон має форму п'ятикутника, а катіон – зигзагоподібного ланцюга:



Більш поширеним випадком є перенесення протона (прототропія) [10, 11] або галогенід-іонів (галотропія) між молекулами. Так, кристали пентахлориду фосфору складаються з катіонів  $\text{PCl}_4^+$  та аніонів  $\text{PCl}_6^-$  [12], тоді як в кластерах, утворених із невеликої кількості молекул, окрім молекул  $\text{PCl}_5$  та згаданих іонів, можлива присутність нейтральних олігомерних структур [13]. Так, молекулярний асоціат пентахлориду фосфору, що містить 8 молекул, може вступати у реакцію диспропорціонування, перетворюючись на іонний структурний ізомер, що складається з чотирьох катіонів  $\text{PCl}_4^+$  та чотирьох комплексних аніонів  $\text{PCl}_6^-$ , що відповідає твердій речовині.

Можливість перебігу таких процесів визначається величинами енергії спорідненості молекул та відповідних аніонів до протона або катіонів до галогенід-іона. Нарешті, перетворення контактних іонних пар в мікрочастицях солей на розділені [14] можливе за рахунок сольватації



що обумовлює розчинність цих солей.

Цей огляд має на меті висвітлити деякі методичні аспекти застосування методів квантової хімії до розрахунку параметрів фазових перетворень наночастинок, обумовлених перенесенням іонів між окремими молекулами.

### Утворення іонних пар в кластерах води

Загальновизнаною молекулярною основою гідролізу води є перенесення протонів між молекулами води. Детальне теоретичне дослідження механізму утворення пар іонів  $\text{OH}^-$  та  $\text{H}_3\text{O}^+$  у водних кластерах неемпіричними методами квантової хімії свідчить, що стабілізація структур з розділенням зарядів, електростатичне притягання яких істотно компенсується завдяки утворенню системи водневих зв'язків, можлива уже у кластерах, що складаються з 8 молекул води [15]. В роботі [16] методами HF та MP2 з базисним набором 6-311++G\*\* досліджено гідратовані іонні пари складу  $(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH}^-)$  та, для порівняння, відповідні нейтральні пентамери. Детально вивчено їхню термодинаміку, ІЧ-спектри, дипольні моменти та просторову будову. Досягнуто добру відповідність експериментальним даним. Показано, що гідратовані іонні пари стабілізуються завдяки електронній кореляції більше, ніж нейтральні.

Автори роботи [17] запропонували механізм диссоціації води, де ефекти сольватації враховано для мінімальної стабільної моделі, що складається з 5 молекул води. Він базується на результатах розрахунків методами HF, MP2 та зв'язаних кластерів із врахуванням одно- та двократно збуджених конфігурацій (CCSD) з різними розширеними базисними наборами. В результаті диссоціації утворюються іони  $\text{H}_3\text{O}^+$  та  $\text{OH}^-$  як стабільні продукти; виявлено, що активаційний бар'єр процесу становить 21.2 ккал/моль. Ця величина добре узгоджується з експериментально визначеною ентальпією реакції.

В роботі [18] досліджено гідроліз води на рівні HF-MP2 з використанням повністю оптимізованих структур малих агрегатів води (від тримера до гексамера). Виявилось, що дисоціація O-H зв'язків в цих кластерах є складною реакцією, яка контролюється утворенням водневих зв'язків. Результати дослідження свідчать, що принаймні дві молекули води мають діяти як промотори реакції гідролізу, де відбувається синхронне переміщення двох протонів завдяки значним неадитивним тричастинковим взаємодіям. Виявлено лише одну стабільну структуру, в якій іони діють як потрібні акцептори та потрібні донори водневих зв'язків.

Якщо кластер води складається з достатньо великої кількості молекул, виникає можливість існування ізомерів, де іони гідроксонію та гідроксиду віддалені одне від одного на різну відстань. Так, в роботі [19] на рівні B3LYP/6-311++G\*\* досліджено цвіттеріонний водний кластер складу  $H_{24}O_{12}$  сфероподібної форми з порожниною. Виявилось, що ця структура має два локальних цвіттеріонні мінімуми, розділені низьким бар'єром, який передбачає рух двох протонів вздовж водневих зв'язків. Цвіттеріон перетворюється на нейтральну структуру  $(H_2O)_{12}$  через перенесення протонів, причому цей канал реакції є ендотермічним при 77 К; отже він може бути виявлений у низькотемпературних експериментах. Енергія активації реакції нейтралізації при 77 К становить від 2.9 до 3.8 ккал/моль, а при 298 К – від 2.3 до 3.1 ккал/моль.

### Утворення іонних пар у кластерах гідратованих молекул неорганічних кислот

Теоретичні дослідження гідратованих молекул неорганічних кислот, як безкисневих, так і кисневмісних, свідчать, що уже в кластерах, які містять 3 – 5 молекул, можливі колективні (тобто узгоджені) протонні переходи та іонна дисоціація [20].

### Безкисневі кислоти

#### HF

У роботі [21] представлено результати дослідження методом HF структури та стабільності гідратованих кластерів молекул фтороводню (HF),  $HF \cdot (H_2O)_n$  ( $n = 1 - 7$ ). Виявлено, що для кожної кластерної системи у найбільш стабільній структурі відсутня іонна пара. Результати розрахунків узгоджуються зі слабкою кислотністю HF у воді. Розраховані ІЧ спектри стабільних кластерів  $HF \cdot (H_2O)_n$  передбачають значний червоний зсув частот валентних коливань ковалентних H-F та водневих O-H зв'язків.

Явища гідратації та дисоціації кластерів  $HF \cdot (H_2O)_n$  ( $n \leq 10$ ) досліджено в роботі [22] з використанням методів DFT з базисним набором 6-311++G\*\* та MP2 з базисним набором aug-cc-pVDZ+(2s2p/2s). Вперше описано структури для  $n \geq 8$ . Виявилось, що дисоційована форма фтористоводневої кислоти в кластерах  $HF \cdot (H_2O)_n$  є менш стабільною при 0 К, недисоційована аж до  $n = 8$ . HF не може бути дисоційована молекулами води при 0 К, оскільки зв'язок  $HF \cdots H$  міцніше за  $HO \cdots H$ , всупереч сподіванням, що дисоційована форма  $HF \cdot (H_2O)_n$  буде більш стабільною, ніж недисоційована, в присутності великої кількості молекул води. Дисоціація можлива лише для частини гідратованих кластерів HF згідно з розподілом Больцмана при обмеженій температурі. Цей факт контрастує з іншими галогеноводневими кислотами (HCl, HBr, HI), які дисоціюють при 0 К уже при  $n \geq 4$ . Виявлено, що структури та енергії зв'язування кластерів  $HF \cdot (H_2O)_n$  є подібними до таких для  $(H_2O)_{n+1}$ . Цікаво, що структури  $HF(H_2O)_{n=5,6,10}$  трохи менш стабільні, ніж інші, так само як і  $(H_2O)_{n=6,7,11}$ .

#### HCl

У роботі [23] неемпіричним методом СУП МО ЛКАО з базисним набором OСТ-3ГФ виконано квантовохімічні розрахунки комплексів  $HCl \cdot nH_2O$  ( $n = 1 - 3$ ). Ідентифіковано локальні мінімуми та визначено їхні геометричні характеристики.

Показано, що комплексам з перенесенням протона від молекул HCl до молекул H<sub>2</sub>O відповідають значення  $n = 3$ . Пізніше [24] рівноважну геометрію цих систем досліджували методом MP2. Знайдено, що вони мають форму кільця з водневими зв'язками, де HCl є донором протона. Виявилось, що трьох молекул води недостатньо для дисоціації молекули кислоти (необхідно щонайменше 4). Цей висновок було перевірено в роботі [25] шляхом симуляції відпалу неемпіричним методом Монте-Карло (ця процедура ефективно знаходить мінімуми на поверхні потенціальної енергії) з використанням функціоналу електронної густини B3LYP і теорії збурень (MP2) та базисного набору 6-31G\*.

Нарешті, в роботі [26] гідратовані кластери молекули HCl• $n$ H<sub>2</sub>O ( $n = 1 - 5$ ) досліджувались методом DFT. Виявлено, що для найбільш стабільних структур кластерів для  $n = 1 - 3$  перенесення протона не характерне. У випадку кластерів з  $n = 4$  структури з перенесенням протона та без такого мають близькі значення повної енергії. При  $n = 1 - 5$  існують декілька стабільних ізомерів, причому всі вони характеризуються перенесенням протона. Відносна стабільність прямої іонної пари H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>•(H<sub>2</sub>O) та непрямой іонної пари H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)Cl<sup>-</sup> пояснюється особливостями їхньої будови. Для HCl•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> було знайдено лише ізомери із сильною взаємодією H–Cl, однак було локалізовано і асоційовані, і дисоційовані структури молекули HCl в кластерах HCl•(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.

Збільшення кількості молекул води у кластері полегшує іонізацію хлороводневої кислоти. В роботі [27] методом неемпіричної молекулярної динаміки досліджено властивості дейтерованих агрегатів HCl•(H<sub>2</sub>O) <sub>$n$</sub>  з 1 – 6 молекулами води. Особлива увага приділяється явищу автодисоціації кислоти HCl як функції розміру сольватної оболонки. Результати розрахунків використано як основу для характеристики енергетики автодисоціації, а також з точки зору впливу теплових коливань на структуру, включаючи протонну рухливість, та з точки зору інфрачервоних коливальних спектрів, розрахованих із врахуванням ангармонізму. Стабілізація структури визначається міцними водневими зв'язками, які, в свою чергу, сильно впливають на дисоціацію кислоти. Остання вперше переважає, коли  $n = 4$ . У цьому випадку хлорид-аніон може мати три водневі зв'язки, в той же час катіон гідроксонію ідеально сольватується, утворюючи власний комплекс. Наявність водневого зв'язку між DCl та сольватуєчими молекулами істотно впливають на динамічну поведінку зв'язку D–Cl. Це можна побачити у рухливості та сформованій тенденції до передачі протонів для більших кластерів. Залучення ІЧ-спектрів до структурної інформації можливе, якщо врахувати наступні спостереження. Цвітертійонні види виявляють характерні відмінності в області гідроксонію, тоді як валентні коливання D–Cl корисні для розрізнення нейтральних агрегатів. Крім того, у випадку рухливих протонів рух великої амплітуди призводить до характерних зсувів смуги поглинання та значних ефектів її розширення.

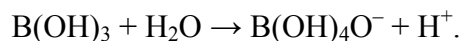
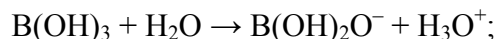
## H<sub>2</sub>S

В роботі [28] виконано методом MP2/6-311++G(3df,2p)//B3LYP/6-31+G\*\* неемпіричні розрахунки поверхонь потенціальної енергії системи H<sub>2</sub>S•(H<sub>2</sub>O) <sub>$n$</sub> /SH<sup>-</sup>•H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>•(H<sub>2</sub>O) <sub>$n-1$</sub>  із  $n = 5 - 7$ . Одержано локальні 121, 326, та 553 мінімуми відповідно для  $n = 5 - 7$ . Для цих кластерів малого розміру структури типу SH<sup>-</sup>•H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>•(H<sub>2</sub>O) <sub>$n-1$</sub>  виявились нестабільними відносно структур типу H<sub>2</sub>S•(H<sub>2</sub>O) <sub>$n$</sub> . Глобальні мінімуми для H<sub>2</sub>S•(H<sub>2</sub>O) <sub>$n$</sub>  дуже близькі до таких для чистих кластерів води складу (H<sub>2</sub>O) <sub>$n+1$</sub> . Термодинамічні розрахунки, що ґрунтуються на одержаних даних, виявили структурний перехід від подібного до (H<sub>2</sub>O) <sub>$n+1$</sub>  змішаного кластера (глобального мінімуму) при низьких температурах до незмішаних комплексів між H<sub>2</sub>S та (H<sub>2</sub>O) <sub>$n$</sub>  при високих температурах.

## Кисневмісні кислоти

### **V(OH)<sub>3</sub>**

Ортоборна кислота V(OH)<sub>3</sub> поводить у водному розчині як слабка кислота; її розчинність у воді становить 4%, а величина рК дорівнює 9.0 при 298 К. Завдяки львівській природі кислотності ортоборної кислоти у розчині, можна розглядати два процеси гідратації:



В роботі [29] розраховано оптимізовані структури та величини енергії стабілізації гідратованих кластерів молекули ортоборної кислоти V(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (*n* = 1 – 5), з використанням гібридного функціоналу електронної густини. Хоча було виявлено деякі структури з іонною парою у випадках кластерів з *n* = 4 та 5, найбільш стабільна структура має форму без перенесення протона аж до гідратованих кластерів з *n* = 5. Розраховані ІЧ-спектри стабільних форм кластерів V(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> при *n* = 3 – 5 передбачають невеликий червоний зсув частот коливань груп OH, що мають водневі зв'язки. Розрахована геометрія та ІЧ-спектри відповідають слабкій кислотності ортоборної кислоти.

### **HNO<sub>3</sub>**

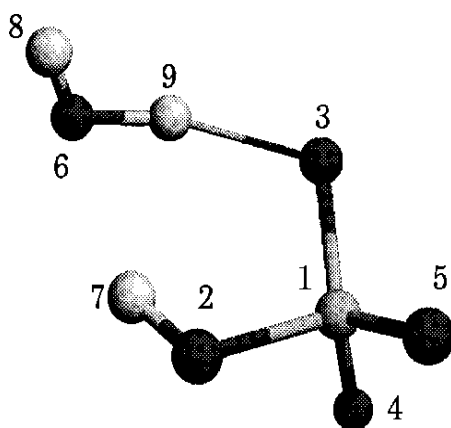
Методами MP2 та DFT (функціонал B3LYP, базисний набір 6-311++G(2d,p)) в роботі [30] виконано розрахунки комплексів азотної кислоти з водою з метою визначення оптимальної геометрії та величин енергії зв'язування для систем HNO<sub>3</sub>•*n*H<sub>2</sub>O (*n* = 1 - 4). Структури для глобального мінімуму мають гомодромні (утворені послідовними водневими зв'язками) кільця. Переріз поверхні потенціальної енергії для кластерів HNO<sub>3</sub>•*n*H<sub>2</sub>O має доволі неглибокий мінімум. Перша стабільна конфігурація іонної пари одержана для комплексу HNO<sub>3</sub>•4H<sub>2</sub>O. Іонна пара H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> - NO<sub>3</sub><sup>-</sup> розділена трьома молекулами води, утворюючи структуру типу іона Айгена (H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>). Визначено також перехідні стани та активаційні бар'єри для *n* = 1 - 4. Бар'єр перехідного стану для іонної пари, скоригований на енергію нульових коливань, становить лише 0.5 ккал/моль. Для більших за розмірами кластерів HNO<sub>3</sub>•*n*H<sub>2</sub>O (*n* аж до 32) визначено, що в них переважає мотив іонної пари.

### **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

В роботі [31] використано метод DFT на рівні B3LYP/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p) для дослідження гідратів сірчаної кислоти (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>•*n*H<sub>2</sub>O) for *n* = 0 – 7 та димера тригідрату сірчаної кислоти, (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Виявлено, що перші шість нейтральних кластерів H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>•*n*H<sub>2</sub>O (*n* = 1 – 6) є молекулярними комплексами з водневими зв'язками і не містять іонів H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Іони H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> та HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> утворюються у кластерах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>•*n*H<sub>2</sub>O для *n* = 3 - 7. Це контрастує з конденсованою фазою, де молекула H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та дві молекули H<sub>2</sub>O перетворюються на два іони H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> та вільний іон SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Визначено також енергетику реакції гідратації. Вільна енергія утворення комплексу з молекул H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O має мінімум при *n* = 3 – 4 при кімнатній температурі. Однак вільна енергія утворення H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>•*n*H<sub>2</sub>O з молекул H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і H<sub>2</sub>O швидко зменшується із зростанням температури з мінімумом, що стає менш вираженим і повністю зникає при 248 К. Нижче 248 К відсутній бар'єр вільної енергії для утворення більших гідратів.

Сірчана кислота має тенденцію до утворення гідратів, невеликих кластерів, що містять кілька молекул води, у газовій фазі. Утворення гідратів стабілізує вплив пару, коли тиск сірчаної кислоти спадає відносно негідратованої пари, зменшуючи швидкість нуклеації. У класичних теоріях нуклеації енергію гідратації та розподіл гідратів передбачають, припускаючи, що гідрати можна описати як краплини рідини, що мають

термодинамічні властивості об'єму рідини. Для кращого розуміння структур та енергій утворення найменших кластерів у роботі [32] виконано неемпіричні обчислення методом DFT моно-, ди- та тригідратів. Водневі зв'язки між молекулами виявились міцними. Чим більше молекул води містить гідрат, тим чіткіше утворюється кільцеподібна структура. Порівняння з класичними значеннями ентальпії гідратації підтверджує, що властивості об'єму рідини не надто добре описують властивості найменших кластерів. Енергетичний бар'єр для реакції перенесення протонів  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+$  для моно- та дигідрату високий, і протонізація навряд чи відбудеться, але у тригідратів протонізація майже відбулася і бар'єр дуже низький. Вивчено також однократно протонізований моногідрат ( $\text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) і виявлено, що хоча сірчана кислота утворює з водою водневі зв'язки частинами ОН, іон гідросульфату має тенденцію зв'язуватися з водою групою (S=O), а другий протон міцно тримається в іоні:



Різні ізомерні структури гідратованих кластерів сірчаної кислоти  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1 - 5$ ) досліджено в [33] методом DFT. Через малу різницю енергії між транс- і цис-конформаціями щодо двох ОН-груп сірчаної кислоти, існує три типи ізомерних форм гідратованих кластерів сірчаної кислоти, які включають транс-конформер без перенесення протона, протонний трансформер, трансформер і цис-конформер сірчаної кислоти без перенесення протона. У випадку трансoidalної структури  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , іонні пари, утворені через перенесення протона, стають більш стійкими, ніж вихідні структури, оскільки кількість молекул води збільшується. Гідратовані кластери цис-конформації залишаються нейтральними структурами з водневими зв'язками, навіть якщо кількість молекул води збільшується. Усі стабільні кластери мають тенденцію утворювати багатоциклічні структури. Хоча обидва протони молекули сірчаної кислоти беруть участь у циклічному водневому зв'язку в нейтральних структурах, група ОН іона  $\text{HSO}_4^-$  у структурах іонної пари залишається звисаючою, тому що протиіон  $\text{H}_3\text{O}^+$  утворює водневі зв'язки з молекулами води та/або  $\text{HSO}_4^-$  фрагментом. Різниця в енергії між найбільш стійкими структурами ізомерів з перенесенням протона та без такого виявляється меншою за 1 ккал/моль у разі кластерів при  $n = 3$  та 4. Іонно-парна структура  $\text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  стає на 2 ккал/моль стійкішою, ніж нейтральний кластер, пов'язаний з водневими зв'язками  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$  у випадку  $n = 5$ . Енергія взаємодії багатьох тіл виявляється важливою для опису різниці у стабільності нейтральних та іонних кластерів внаслідок різниці потоку заряду у нейтральній та іонно-парній структурах у багатоциклічному водневому зв'язку. Розраховані ІЧ-спектри стабільних ізомерів кластерів  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  наочно демонструють значний червоний зсув частот деформаційних коливань ОН-груп молекул сірчаної кислоти та молекул води з водневими зв'язками із збільшенням розміру кластера. Прогнозується, що деформаційні коливання в ІЧ-спектрах гідратованої сірчаної кислоти мають проявитися в трьох областях, іони  $\text{H}_3\text{O}^+$  з водневими зв'язками ( $2500 - 2800 \text{ см}^{-1}$ ),

молекули води з водневими зв'язками ( $3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ ), і молекули води без таких ( $3800 - 3900 \text{ cm}^{-1}$ ).

У роботі [34] вивчено кластери, що містять дві молекули сірчаної кислоти та 0 – 8 молекул води, використовуючи метод DFT. Досліджено енергії та структури сформованих кластерів, нуклеацію води за допомогою кислоти, і величини вільної енергії утворення кластерів. Показано, що для одиночної молекули кислоти відрив першого протона має місце, коли є три молекули води. Тут друга молекула кислоти замінить воду, і депротонація відбудеться, коли будуть дві молекули води. Друга молекула кислоти буде депротонувана у кластерах, що містять чотири молекули води. У більших кластерах ( $n = 5 - 8$ ) обидві молекули кислоти одночасно депротоновані. Не спостерігалось жодної подвійно депротонованої молекули сірчаної кислоти, тобто іона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Виявилось, що найбільш стабільні структури містять відокремлені молекулами розчинника пари іонів кислоти – гідроксонію, коли це можливо.

Газоподібна сірчана кислота та її гідрати відіграють важливу роль у формуванні та виділенні атмосферних аерозолів за рахунок зародження бінарних парів сірчаної кислоти та води. Виявлено [35], що дипольний момент молекул контролює швидкість зародження кластерів. Вперше обчислюються дипольні моменти моно-, ди- та тригідратів сірчаної кислоти. Повідомляється про молекулярні структури, енергії, коливальні частоти, інтенсивності поглинання та дипольні моменти гідратів. Розрахунки методом DFT були проведені з функціоналом PW91 та базисним набором TZP. Визначено оптимальні конформації молекул сірчаної кислоти у газовій фазі та її моно-, ди- та тригідратів та обчислено їхні дипольні моменти.

В роботі [36] виконано розрахунки методом DFT, результати яких використано для аналізу кластерів та періодичних систем, що описують першу стадію гідратацію сірчаної кислоти. Визначено відносну стійкість іонної та нейтральної форм. Кілька факторів, такі як кількість молекул води та топологія гідрату, контролюють перенесення протона з молекули кислоти у воду.

## **HSO<sub>3</sub>F**

Іонізація або іонна дисоціація фторсульфонової кислоти ( $\text{HSO}_3\text{F}$ ) у кластерах складу  $\text{HSO}_3\text{F} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1 - 3$ ) та потрійній системі  $\text{HSO}_3\text{F} - \text{NH}_3 - (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 0, 1$ ) досліджується в роботі [37] методом DFT та в рамках *ab initio* молекулярної теорії. Рівноважні структури, енергії зв'язку та гармонічні частоти коливань обчислено за допомогою методів DFT (B3LYP) та MP2 з базисним набором 6-311++G\*\*. Виявлено, що молекула цієї кислоти потребує як мінімум трьох молекул води, щоб відбулася іонізація, і хоча б одна молекула води необхідна для протонування молекули амоніаку. Сила та споріднені властивості фторсульфонової кислоти обговорено та порівняно з властивостями хлорної та сірчаної кислот у контексті кластерів з амоніаком та водою.

## **НСіО<sub>4</sub>**

У роботі [38] методом DFT та в рамках *ab initio* молекулярної теорії досліджено іонізацію та іонну дисоціацію молекул хлорної кислоти в кластерах  $\text{НСіО}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1 - 3$ ) та  $\text{НСіО}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 0, 1$ ). Виявлено, що, як і в попередній роботі, молекули хлорної кислоти потребують як мінімум трьох молекул води для іонізації і хоча б однієї молекули води для протонування молекули амоніаку. Відповідні кластери з меншою кількістю молекул води виявляють міцні водневі зв'язки. Сила хлорної кислоти та пов'язані з цим властивості обговорюються та порівнюються із властивостями сірчаної кислоти.



## Утворення іонних пар у кластерах гідратованих молекул неорганічних основ

### Гідроксиди лужних металів

Теоретичним моделюванням з'ясовано природу розчинення гідроксидів лужних металів у воді. В роботі [39] досліджено структуру, стійкість, термодинамічні величини, енергії дисоціації, інфрачервоні спектри та електронні властивості молекули LiOH, гідратованої 1–7 молекулами води, за допомогою теорії DFT та теорії збурень MP2. Подальший точний аналіз, що базується на теорії CCSD(T), узгоджується з результатами, одержаними методом MP2. Відстань Li–OH в кластері значно зростає зі збільшенням кількості молекул води, і зв'язок з часом зникає після дисоціації. Виявлено, що сім молекул води потрібно для стабільної дисоціації LiOH з утворенням повністю дисоційованої конформації, на відміну від випадків RbOH та CsOH, для яких потрібно чотири та три молекули води відповідно.

В роботі [40] цими ж методами досліджено гідратовані структури, енергії дисоціації, термодинамічні величини, інфрачервоні спектри та електронні властивості гідроксидів лужних металів (MOH, M = Na та K), гідратованих до шести молекул води [MOH•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n = 1–6]. Подальше уточнення результатів розрахунків методом CCSD(T) підтвердило результати, одержані методом MP2. Молекула NaOH демонструє своєрідну тенденцію до дисоціації: вона починає утворювати частково дисоційовану структуру для n = 3, роз'єднує катіон та аніон для n = 4 та 6, тоді як для n = 5 вона є нероз'єднана. Однак для n = 5, дисоційована структура є майже ізоенергетичною до нерозчленованої структури. Для молекули KOH відбувається часткова дисоціація для n = 5, а повністю вона дисоціює при n = 6.

Для розуміння найважливіших рис основної дисоціації молекул гідроксиду рубідію у комплексах з молекулами води в роботі [41] використовуються обчислення методами DFT та *ab initio*. Досліджено гідратовані структури, стабільність, термодинамічні величини, енергії дисоціації, інфрачервоні спектри та електронні властивості кластерів складу RbOH•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n = 0–5. При послідовному додаванні молекул води до молекули RbOH зв'язок Rb–OH значно подовжується (від 2.45 для n = 0 до 3.06 Å для n = 5). Цікаво відзначити, що для стабільної дисоціації RbOH з утворенням майже дисоціативної конформації потрібні чотири молекули води, тоді як п'ять молекул води потрібні для повної дисоціації без будь-якого розтягування зв'язку Rb–OH, на відміну від молекули основи CsOH, що належить до тієї ж групи, якій потрібно лише три молекули води для майже дисоціативної конформації та чотири молекули води для повної дисоціації.

### Амоніак

Структура та стабільність іонних форм NH<sub>4</sub><sup>+</sup>•OH<sup>-</sup>, що виникають в результаті зсуву рівноваги NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O ↔ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>, в роботі [42] аналізується методами HF, MP2 та DFT з функціоналом електронної густини Бекке–Лі–Янга–Парра. Одержані результати свідчать, що подвійний іонний кластер NH<sub>4</sub><sup>+</sup>•(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>•OH<sup>-</sup>, в якому три молекули розташовані між іонами NH<sub>4</sub><sup>+</sup> та OH<sup>-</sup>, є стабільним і на шкалі енергії лежить на 5–10 ккал/моль вище, ніж різні нейтральні кластери, що містять одну молекулу амоніаку і чотири молекули води. Показано, що процес утворення подвійного іонного кластера з геометрично подібного нейтрального кластера є синхронним, при цьому одночасно передаються два протони. Методи MP2 та BLYP дають подібний опис структури та стабільності цих кластерів.

Деякі значні структури кластерів NH<sub>3</sub>•(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 3, 4) були ідентифіковані у роботі [43] методом імітаційного відпалу *ab initio* Монте-Карло, що дозволяє ефективно відбирати мінімуми на поверхні потенціальної енергії. У цій процедурі обчислювали енергію *ab initio* на кожному етапі процедури Монте-Карло методом DFT з функціоналом B3LYP та базисним набором 6-31G\*. Всі геометричні параметри ізомерів, знайдених для кожного кластера, були уточнені шляхом повної загальноприйнятої оптимізації геометрії і

частотний аналіз проводився на рівнях як B3LYP, так і MP2 з базисним набором 6-311+G(d,p). Відносні енергії ізомерів, одержані методами B3LYP та MP2, підтверджувались одноточковими розрахунками методом QCISD(T) з базисним набором 6-311+G(d,p), виконаними на оптимізованих методом MP2 структурах. Було знайдено лише асоційовані ізомери для  $\text{NH}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ . Однак для  $\text{NH}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  були виявлені як асоційовані, так і дисоційовані структури.

Для розуміння автоіонізації чистої води та розчинення амоніаку у воді в роботі [44] досліджено недисоційовані та дисоційовані (іонні пари) структури  $(\text{H}_2\text{O})_n$  та  $\text{NH}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  ( $n = 5, 8, 9, 21$ ) з використанням теорії DFT та теорії збурень MP2. Також вивчали стабільність, термодинамічні властивості та інфрачервоні спектри. Дисоційована форма кластерів, як правило, надає перевагу відокремленій розчинником іонній парі  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{NH}_4^+$  та  $\text{OH}^-$ . Що стосується кластера  $\text{NH}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$ , то нерозчленована структура має внутрішню конформацію, на відміну від поверхневої конформації для кластера  $(\text{H}_2\text{O})_{21}$ , тоді як дисоційована структура  $\text{NH}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{20}$  має поверхневу конформацію. Зі збільшенням розміру кластера  $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{NH}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ , різниця величин стандартної вільної енергії між нерозділеними та дисоційованими (іонними) кластерами асимптотично добре підтверджується експериментальною зміною вільної енергії при нескінченному розведенні  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{NH}_4^+$  та  $\text{OH}^-$ . Обговорюються прогнозовані частоти деформаційних коливань NH та OH нерозділених та дисоційованих (іонна пара) кластерів.

### Утворення іонних пар у кластерах гідратованих молекул солей

Відомо, що переважна більшість галогенідів лужних металів добре розчиняється у воді. Тому вплив мікросольватації на іонну дисоціацію кластерів таких сполук завжди цікавив дослідників. В огляді [14] висвітлено механізми утворення розділених іонних пар в кластерах води в умовах сольватації. Автори роботи [45] виконали систематичне дослідження впливу мікросольватації на структуру двохатомних молекул галогенідів лужних металів.

### LiX

У роботі [46] геометрії та коливальні частоти частинок  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ,  $n = 4, 5, 6, 8, 18$  та  $\text{LiX}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $n = 3, 6$  обчислюються на різних рівнях до MP2/6-31+G\*. Структура розчину та коливальні спектри з некоординуючими протиіонами найбільш відповідають частинкам з тетракоординованим іоном літію. Спектри розчинів хлориду літію та розчинів броміду відповідають прогнозованим спектрам іонних пар. Показано, що для правильного моделювання коливального спектра солі Li-X іони і літію, і галогену повинні сольватуватися достатньою кількістю (аж до 18) молекул води.

### NaX

У роботі [47] вивчено явища дисоціації галогенідів натрію у кластерах молекул води. Структури, енергії зв'язку, електронні властивості та ІЧ-спектроскопічні особливості були досліджені за допомогою методів DFT, MP2 та CCSD(T). У разі, якщо галогеніди натрію гідратовані трьома молекулами води, найбільш стійкі структури демонструють особливість часткової дисоціації. Дисоційовані структури спочатку знаходять для  $\text{NaX}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n = 5$  для  $X = \text{Br}$  та  $\text{I}$ , хоча ці структури дещо вищі за енергією, ніж глобальна структура мінімальної енергії. Що стосується гексагідратованих галогенідів натрію, то глобальні структури мінімальної енергії виявляються розділеними ( $X = \text{F/I}$ ) або частково дисоційованими ( $X = \text{Cl/Br}$ ), тоді як інші майже ізоенергетичні структури є нерозділені, а дисоційовані кубічні структури є вищі за енергією, ніж відповідна глобальна структура з мінімальною енергією.

## NaCl

З підручників відомо, що для розчинення кам'яної солі в рідкій воді при звичайних умовах потрібно щонайменше дев'ять молекул води на одну формульну одиницю солі. Виникає очевидне, але до цих пір не вирішене питання: скільки молекул води потрібно для сольвати однієї молекули хлориду натрію? Іншими словами, яким є найменший кластер води, в якому стабілізується розділена розчинником іонна пара  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ ? У роботі [48] показано, що відповідь, заснована на точних квантовохімічних розрахунках, полягає в тому, що проста екстраполяція з рідини є кількісно неправильною і що гексамер являє собою найменшу водну частинку, яка розчиняє молекулу NaCl.

Процес гетеролітичного розщеплення мікрористала NaCl вивчався у роботі [49] за допомогою неемпіричних обчислень. Спочатку двохатомну молекулу Na-Cl піддавали асоціації з молекулою  $\text{H}_2\text{O}$ . Однак гетероліз  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$  не був досягнутий навіть після додавання восьми молекул води. По-друге, були вивчені дві моделі кластерів  $(\text{NaCl})_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $m = 4$  і  $6$ ). При  $n = 6$  була успішно отримана модель, що дисоціює, де пара кутових іонів натрію та хлориду залишає кластер NaCl. Коли дві вільні орбіталі молекули води спрямовані до двох іонів натрію, підвищується кислотність атомів водню молекули  $\text{H}_2\text{O}$ , що призводить до утворення міцного водневого зв'язку з хлоридним іоном. Спрямованість водневих зв'язків змушує іон покинути кутове місце. Таким чином, гетеролітична дисоціація ініціюється одночасною дисоціацією двох іонів за допомогою поляризованих молекул води. Модель  $(\text{NaCl})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_9$  може описати повну дисоціацію іонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$ .

Взаємодія іонної пари хлориду натрію з трьома молекулами води досліджена в роботі [50] експериментальними (обертальні спектри) та теоретичними (квантовохімічні розрахунки в рамках схем CCSD(T) та MP2) методами. У структурному переході іонної пари від вільної іонної молекули до гідратованої контактної іонної пари в кінцевій системі встановлено помітне зростання віддалі  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$  зі збільшенням ступеня сольватації.

У роботі [51] комбінованим квантомеханічним/молекулярномеханічним методом розраховано вільну енергію гідратації моделі іонної пари NaCl при 973 K. Цей метод дозволяє обчислити  $\Delta G$  моделі QM/MM, у якій взаємодії Na-Cl, Na- $\text{H}_2\text{O}$  та Cl- $\text{H}_2\text{O}$  обчислюються методами *ab initio*, і лише взаємодії  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$  обчислюються за допомогою моделі молекулярної механіки. Оцінено величину константи асоціації,  $\lg K_c = 2.3 \pm 0.3$  для іонної пари NaCl. Це добре узгоджується з експериментальною величиною  $\lg K_c = 2.6$ .

## NaI

Термодинамічна стабільність пар іонів солей NaI у кластерах води досліджена в роботі [52] за допомогою обчислення потенціалу середньої сили іонних пар, використовуючи моделювання методом Монте-Карло з модельними потенціалами та теорією збурень для визначення величини вільної енергії. Основним висновком цього теоретичного дослідження є те, що іонна пара є досить стійкою щодо дисоціації на вільні іони навіть у дуже великих кластерах, а аналіз енергій сольватації кластера в рамках простої діелектричної моделі дозволяє припустити, що стабільність іонних пар насправді пов'язана з дуже повільною конвергенцією енергій сольвації кластерних іонів зі збільшенням розміру кластера, що робить розділені іони кластера термодинамічно малоімовірними. Швидше, іонні пари, як правило, існують як "контактні" іонні пари та іонні пари, відокремлені розчинником у більших кластерах.

## KX

В роботі [53] іонну дисоціацію солей досліджували за допомогою теоретичного моделювання молекул KX ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), гідратованих до шести молекул води

$KX \cdot (H_2O)_n$  ( $n = 1 - 6$ ). Розрахунки проводилися з використанням теорії DFT та теорії збурень MP2). Щоб забезпечити більш переконливі результати, розрахунки енергії в одній точці з використанням теорії CCSD(T) проводили на оптимізованих геометріях MP2. Особливості дисоціації солей досліджували з точки зору довжини K–X та частоти валентних коливань зв'язку K–X. Взагалі, послідовне включення молекул води до кластера подовжує відстань K–X, а отже, і відповідна частота зменшується. Близько 0 К пари іонів солей KX можуть бути частково розділені більш ніж п'ятьма молекулами води. Сіль KX, гідратована 5 молекулами води, частково дисоційована, хоча ці частково дисоційовані структури є майже ізоенергетичними щодо нерозділених іонних пар для KF/KCl. Для гексагідратних комплексів KF іонна пара нерозділена, KCl/KBr частково дисоційовані, а KI дисоційований, хоча ця дисоційована структура є майже ізоенергетичною до частково дисоційованої. З іншого боку, при кімнатній температурі нерозділені пента- та гексагідратні структури, які мають менше водневих зв'язків, можуть бути стійкішими, ніж частково дисоційовані, через ефект ентропії. Тому дисоціація при кімнатній температурі може мати місце для більш гідратованих кластерів, ніж гексагідратовані.

### CsF

Структура, стійкість, термодинамічні величини, енергії дисоціації, інфрачервоні спектри та електронні властивості CsF, гідратованих молекулами води, досліджуються в роботі [54] методами DFT, MP2, CCSD(T) та неемпіричного молекулярно-динамічного моделювання (AIMD). Виявлено, що при 0 К три молекули води (як структура, що є глобальним мінімумом) починають подовжувати відстань Cs–F, і шість молекул води (хоча це не є глобальна структура мінімальної енергії) можуть дисоціювати іонну пару. Поєднання точних конформаційних енергій CCSD(T) для  $CsF \cdot (H_2O)_6$  при 0 К з внеском теплової енергії AIMD виявляє, що напівдисоційована структура є найбільш стійкою при 0 К, але ця структура (яка, як і раніше, є найбільш стабільна) змінюється на дисоційовану вище 50 К. Також повідомляється про спектри кластера  $CsF \cdot (H_2O)_{1-6}$  за розрахунками методами MP2 та AIMD при 50 та 100 К.

### AgCl

У роботі [55] методом теорії функціоналу електронної густини досліджено структурні, енергетичні, коливальні та електронні властивості пар іонних солей AgCl та NaCl в кластерах води. У відповідності з результатами недавніх теоретичних досліджень кластерів вода-NaCl, структури, де пара іонів солі розділена молекулами води, були виявлені в агрегатах  $AgCl \cdot (H_2O)_6$  та  $AgCl \cdot (H_2O)_8$ . Одержані результати свідчать, що для малих кластерів AgCl-вода контактні іонні пари є енергетично більш стабільні, ніж розділені молекулами розчинника, тоді як для кластерів NaCl-вода спостерігалася протилежна тенденція. Основна різниця між кластерами AgCl-вода та NaCl-вода стосується передачі заряду. У кластерах вода-AgCl з контактною іонною парою заряд переноситься з молекул розчинника до іонної пари. Однак у кластерах NaCl-вода з контактною іонною парою заряд перенесений з іонної пари на молекули води. Розрахунки енергії збудження методом TDDFT свідчать, що при комплексоутворенні AgCl і NaCl з молекулами води енергії збудження значно збільшуються відносно ізолюваних іонних пар. Сила осцилятора переходів у збуджені стани менше для розділених пар, ніж для контактних. Однак одержані результати також свідчать, що різниця між енергіями збудження та силою осцилятора цих двох структур може зменшуватися зі збільшенням розміру кластера.

## Утворення іонних пар у кластерах, що містять молекули основ та кислот

### Перенесення протона у безводних кластерах солей амонію

В роботі [56] надмолекулярна модель  $\text{NH}_3 \cdot (\text{HF})_n$ , з  $n$  в межах 3 - 5, використовується для дослідження впливу молекул розчинника на утворення пари іонів між  $\text{NH}_3$  та  $\text{HF}$ . Типові олігомерні структури та їхні енергії визначали на рівні  $\text{MP2/6-31+G}^{**}$  *ab initio*. Було виявлено утворення контактної пари іонів при  $n = 3$  в конкуренції з циклічним молекулярним комплексом. Для  $n = 4$  і більше, всі ізомери являють або "контактні", або "розділені розчинником" іонні пари. Бідентатна координація іона  $\text{NH}_4^+$  в комплексі  $\text{NH}_4^+ \text{F}^-$  залишається несприятливою за енергією, навіть якщо вона стабілізується двома додатковими містками  $(\text{HF})_2$  між залишковими центрами координації іонних субодиниць.

В роботі [57] ангармонічні коливальні частоти та інтенсивності обчислюються для комплексів 1:1 і 2:2  $(\text{HCl})_n \cdot (\text{NH}_3)_n$  та  $(\text{HCl})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ , використовуючи метод корегування на кореляцію, самоузгодженого поля з *ab initio* потенціальними поверхнями на обчислювальному рівні  $\text{MP2/TZP}$ . Для комплексу 4:4  $(\text{HCl})_n(\text{H}_2\text{O})_n$  коливальні спектри обчислюються на гармонічному рівні і оцінюються ангармонічні ефекти. Подібно до того, як структура  $(\text{HCl})_n \cdot (\text{NH}_3)_n$  переходить від водневого зв'язку до іонної пари для  $n = 2$ , кластер  $(\text{HCl})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  перетворюється на іонну структуру для  $n = 4$ . Для  $(\text{HCl})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ , структура з найменшою енергією відповідає воднево-зв'язаній формі. Однак конфігурації іонної форми відокремлені від цього мінімуму бар'єром, меншим від енергії деформації O–H. Це свідчить про можливість експериментів з динаміки іонізації з використанням інфрачервоного збудження воднево-зв'язаної форми. Сильні кооперативні впливи на водневий зв'язок та супутній перехід до іонного зв'язку дають можливість точної оцінки великого ступеня ангармонічності, що має вирішальне значення для розуміння інфрачервоних спектрів цих систем. Ангармонічність, як правило, складає кілька сотень  $\text{см}^{-1}$  для рухів протонів, що беруть участь у водневому чи іонному зв'язку, а також може бути досить великою для внутрішньомолекулярних рухів. Крім того, великі кооперативні ефекти в комплексах 2:2 та вищого порядку  $(\text{HCl})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  можуть мати цікаві наслідки для розчинення галогенідів водню на поверхні льоду.

Глобальна мінімальна енергія та інші значні структури кластерів  $\text{HCl} \cdot (\text{NH}_3)_n$ ,  $n = 1 - 4$ , були визначені в роботі [58] методом імітаційного відпалу *ab initio* Монте – Карло. Геометрія ізомерів була оптимізована в розрахунках методами DFT та  $\text{MP2}$ . Відносні величини повної енергії підтверджувались в одноточкових розрахунках вищого рівня. У той час як для  $\text{HCl} \cdot (\text{NH}_3)$  було знайдено лише одну структуру, пов'язану з водневим зв'язком, для великих кластерів існують і іонні, і молекулярні структури. Стабілізація водневим зв'язком виявляється менш важливою в кластерах амоніаку, ніж у кластерах води подібної величини.

В роботі [59] для дослідження зв'язку молекул амоніаку з  $\text{HCN}$  використовували розрахунки методами DFT та *ab initio*. Валентно-розщеплений дифузно-поляризований базисний набір 6-311++G(d,p) був основним для використання. Розглянуто кластери, що містять до двох молекул  $\text{HCN}$  та від двох до чотирьох молекул  $\text{NH}_3$ . Ідентифіковано кілька стійких змішаних кластерів з водневим зв'язком, які є циклічними структурами, в яких молекули  $\text{NH}_3$  слугують як донорами, так і акцепторами водню.

Серед речовин, що утворюють кристали острівного типу, особливий інтерес являють такі з них, яким властивий перехід від молекулярної до іонної структури при зміні агрегатного стану. Хлорид амонію відомий як дуже легка речовина, але у твердому стані утворює іонні кристали, які вкривають поверхню скляного посуду у будь-якій хімічній лабораторії. Механізм сублімації амонієвих солей загалом недостатньо з'ясований; взаємозв'язок між енергіями сублімації та енергіями активації сублімації не був зрозумілий. В роботі [60] вивчено кінетику та механізм сублімації  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , прототипу

амонієвої солі, за розрахунками з перших принципів, використовуючи теорію функціональної густини. Були використані суперкомірки, що містять від 8 до 64 одиниць  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , і передбачувана сублімаційна енергія, 41.0 ккал/моль для  $\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{HCl} (\text{g})$ , відмінно відповідає експериментальній величині, 42.2 ккал/моль.

З'ясовано, що одна молекула хлороводню з однією молекулою амоніаку утворює лише водневий зв'язок. Перехід від водневих зв'язків до іонізації відбувається в кластерах, що містять однакову кількість молекул  $\text{HCl}$  та  $\text{NH}_3$ , причому іонна форма є енергетично більш вигідною, коли кількість молекул у кластері досягає 8.

Результат статистико-теоретичних розрахунків вказує на те, що десорбція молекулярного комплексу  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$  з активаційним бар'єром  $15.5 \pm 1.0$  ккал/моль, замість окремих молекул  $\text{NH}_3$  та  $\text{HCl}$ , з релаксованої кристалічної поверхні є етапом, що контролює швидкість процесу. Швидкість десорбції прогнозується на рівні  $25.0 \times \exp(-13.2 \text{ ккал/моль}/RT)$  см/с, що повністю узгоджується з експериментальними даними. Так вперше сублімація амонієвої солі була успішно модельована квантовомеханічним шляхом. Одержаний результат підтверджує раніше непояснений експериментальний висновок про те, що енергія активації для процесу сублімації значно нижча, ніж зміна ентальпії, і молекулярний комплекс  $\text{NH}_3$  та  $\text{HCl}$  десорбується одночасно як пара. Крім того, передбачені енергії десорбції  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  та  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$  від вихідної та релаксованої поверхні  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

#### ***Перенесення протона у гідратованих кластерах солей амонію***

Для дослідження структур та квантових ефектів руху протона в кластерах  $\text{NH}_3\cdot\text{HCl}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ , ( $n = 0 - 3$ ). В роботі [61] були проведені молекулярно-орбітальні розрахунки на теоретичному рівні  $\text{MP2}/\text{aug-cc-pVDZ}$ . Для цих кластерів досліджуються три нові стабільні структури та одна структура перехідного стану. Детальний аналіз міжмолекулярних взаємодій свідчить про те, що взаємодії трьох тіл відіграють важливу роль для визначення відносної стабільності для кожного кластера. Квантові ефекти руху протона призводять до зсуву частоти валентних коливань протонів. Використані одновимірні та двовимірні моделі досить добре відтворюють експериментальну частоту валентного коливання кластера  $\text{NH}_3\cdot\text{HCl}$ . Найбільш стійкий ізомер для  $n = 1$  має структуру з перенесенням протонів.

Реакцію перенесення протона в газовій фазі між молекулами азотної кислоти і амоніаку та вплив перших трьох молекул води досліджено в роботі [62] шляхом обчислень *ab initio* високого рівня на прикладі молекулярних кластерів  $\text{HNO}_3\cdot\text{NH}_3\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n = 0, 1, 2, 3$ . Рівноважні структури, енергії зв'язку та гармонічні частоти кластерів, а також поверхні потенціальної енергії по шляху перенесення протонів між азотною кислотою та амоніаком обчислюються методом  $\text{MP2}$  з двома розширеними базисними наборами 6-311G(d) і 6-31111G(d,p). Встановлено, що або без води, або з однією молекулою води система амоніак-азотна кислота існує завдяки водневому зв'язку, де азотна кислота виступає донором, а амоніак – акцептором. Маючи дві-три молекули води, система стає іонною парою, що є результатом повного перенесення протона з азотної кислоти на амоніак. Поступове додавання молекул води призводить до підвищення стабільності іонної пари порівняно з молекулярною формою. Першої молекули води недостатньо для стабілізації іонної пари, але це призводить до зменшення величини потенціального бар'єра для передачі протона. Друга молекула води забезпечує додаткову стабілізаційну енергію, яка допомагає повністю стабілізувати іонну пару. Третя молекула води сприяє подальшій стабілізації іонної пари. В роботі аналізуються гармонічні частоти та інтенсивність інфрачервоних спектрів кластерів, які дають додаткові докази щодо переходу від водневого зв'язку до структури іонних пар при поетапному введенні молекул води. На основі цих результатів зроблено висновок, що амоніачна селітра може

утворюватися при реакції у газовій фазі азотної кислоти з амоніаком за наявності достатньої кількості водяної пари.

В роботі [63] активність молекул води, що індукують перенесення протона в комплексах  $(\text{O}_2\text{NOH}\cdots\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$  та  $(\text{ClH}\cdots\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1-3$ ), проаналізовано в рамках диференціального підходу до стабілізації продукту реакції та перехідного стану, що виражає активність молекулярного середовища в електростатичному, обмінному, делокалізаційному та кореляційному внесках. В обох випадках активність визначається взаємодією двох тіл і переважає багатополіусний електростатичний внесок, тоді як інші внески становлять до 20% і суттєво нівелюють одне одного. Крім того, було випробувано придатність квантовомеханічного/молекулярномеханічного методу, що свідчить про необхідність достатньо точного подання розподілу молекулярного заряду у навколишньому середовищі.

Сірчана кислота та водяні кластери важливі для утворення нових частинок в атмосфері. Останні експериментальні дослідження демонструють, що критичні кластери в різних атмосферних середовищах містять дві молекули кислоти і можуть також включати додаткові молекули амоніаку або інших N-вмісних речовин (тобто основу). В роботі [64] використана неемпірична молекулярна динаміка, аби показати, що наявність двох молекул сірчаної кислоти в кластерах  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_m\cdot\text{основа}\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$  завжди достатня для утворення подвійного іона, тоді як однієї молекули кислоти навіть у присутності молекули основи, - ні.

Взаємодії та реакції перенесення протонів галогенсульфонової кислот ( $\text{HSO}_3\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) з амоніаком ( $\text{NH}_3$ ) у гідратованих кластерах складу  $\text{HSO}_3\text{X}\cdot\text{NH}_3\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) досліджували в роботі [65] методами DFT та *ab initio*. Безводні системи  $\text{HSO}_3\text{X}\cdot\text{NH}_3$  мають водневий зв'язок, попри високу кислотність  $\text{HSO}_3\text{X}$ , тоді як однієї молекули води достатньо для сприяння перенесенню протона з кислоти на амоніак. Для кожної з перших кількох молекул води виявлено великі значення енергії гідратації та вільної енергії, що вказує на високу стійкість малих гідратованих кластерів у газовій фазі.

В роботі [66] застосовано точні методи квантової хімії для вивчення термодинаміки молекулярних кластерів, що містять амоніак, воду та сірчану кислоту, та досліджено початкові етапи реакції нуклеації в атмосфері шляхом обчислення величин вільної енергії для пов'язаних реакцій. Результати розрахунків свідчать, що амоніак є ключовим реагентом, що сприяє зростанню малих водно-кислотних кластерів в атмосферних умовах. Роль амоніаку стає значною, коли нанокластери містять більше однієї або двох молекул сірчаної кислоти. Це означає нижню межу 1:3 для мольного співвідношення  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  атмосферних кластерів сірчана кислота-вода-амоніак.

### Іонні пари в кластерах координаційних сполук

Іонні координаційні сполуки можуть утворювати олігомерні асоціати, в яких відстань між катіоном та аніоном залежить від координаційного числа катіона і є проміжною між величинами, характерними для контактних та розділених іонних пар.

Гексафторид ксенону  $\text{XeF}_6$  взаємодіє з багатьма стабільними фторидами  $\text{AF}_x$  ( $x = 1\dots 6$ ), утворюючи комплексні сполуки із загальною формулою  $n\text{XeF}_6\cdot\text{AF}_x$ . Подібно до  $\text{XeF}_6$ , в твердій фазі вони мають зазвичай полімерну структуру, а при нагріванні легко розкладаються на вихідні фториди. Через виражену іонність, комплексні фториди ксенону часто описують формулою  $\text{XeF}_5^+\text{AF}_{x+1}^-$ .

В роботі [67] на основі результатів неемпіричних квантовохімічних розрахунків та аналізу розподілу лапласіану електронної густини і функції локалізації електронів розглянуто особливості міжатомної взаємодії в молекулах  $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$  ( $\text{A} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ). Визначено геометричні параметри досліджуваних сполук. Проведено порівняння електронної та геометричної будови комплексних фторидів із гексафторидом ксенону

$\text{XeF}_6$  і його іонізованим димером  $[\text{XeF}_5\text{XeF}_6]^+$ . Показано, що локалізація електронів на атомах фтору формує центр електрофільної атаки, а великий заряд на атомі ксенону і його просторова відкритість – центр нуклеофільної атаки, що пояснює тенденцію комплексних фторидів, утворених гексафторидом ксенону, до утворення зв'язків за участю “місткового” атома фтору. Встановлено, що найбільшу реакційну здатність має молекула  $\text{XeF}_5^+\text{SbF}_6^-$ , параметри критичної точки зв'язку якої ( $\rho = 0.0420$  ат.од., а  $\nabla^2\rho = 0.1930$  ат.од.) характеризують взаємодію між ксеноном та “містковим” фтором в цій молекулі як найслабшу серед досліджуваних сполук.

В роботі [68] обмеженим методом HF розраховано геометричні параметри молекул  $\text{XeF}_5^+\text{VF}_6^-$ ,  $\text{XeF}_5^+\text{NbF}_6^-$  та  $\text{XeF}_5^+\text{TaF}_6^-$ . Їхня електронна будова і реакційна здатність досліджені за допомогою аналізу розподілу функції локалізації електронів та параметрів критичних точок у розподілі електронної густини. Встановлено, що на атомі перехідного елемента спостерігається залежність кількості незв'язуючих аттракторів (точок, де градієнт електронної густини дорівнює нулю) від електронної взаємодії на лініях зв'язку цього атома з атомами фтору.

В роботі [69] виконано неемпіричні квантовохімічні розрахунки комплексів  $\text{XeF}_5^+\text{XF}_6^-$  ( $X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  і  $\text{Bi}$ ) з використанням релятивістських псевдопотенціалів для важких атомів та повноелектронних базисних наборів. Хімічні зв'язки характеризувались параметрами критичних точок (електронна густина, її лапласіан, повна енергія електронів та її кінетична та потенціальна компоненти). Було продемонстровано, що взаємодія між катіоном  $\text{XeF}_5^+$  та аніоном  $\text{XF}_6^-$  у  $\text{XeF}_5^+\text{XF}_6^-$  відповідає схемі, що включає спрямовані взаємодії містків між атомами фтору і ксенону  $\text{F}_b \rightarrow \text{Xe}$ , і що структуруюча функція незв'язуючої електронної пари атома Хе полягає в компенсації дестабілізуючої електростатичної взаємодії між атомами Хе і X, що несуть надлишкові позитивні заряди.

В роботі [70] вивчено можливість формування іонних кластерів різних видів під час розчинення сполуки  $\text{LiAsF}_6$  у низько- або високомолекулярному розчиннику. Матриця Гессе для кластерів була розрахована чисельним та аналітичним диференціюванням їхньої повної енергії в наближенні МО ЛКАО, використовуючи метод Хартрі–Фока–Рутана та програмний пакет PC GAMESS. Було встановлено, що стабільні іонні кластери представлені іонними парами  $\text{Li}^+[\text{AsF}_6]^-$  з дво- або тридентатною координацією катіона щодо октаедричного аніона, трійками іонів  $[\text{AsF}_6]^- \text{Li}^+ [\text{AsF}_6]^-$  і  $\text{Li}^+ [\text{AsF}_6]^- \text{Li}^+$  з дво- або тридентатною координацією, іонними димерами  $\{\text{Li}^+ [\text{AsF}_6]^- \}_2$  з бідентатною координацією, а також іонними тримерами  $\{\text{Li}^+ [\text{AsF}_6]^- \}_3$  та іонними тетрамерами  $\{\text{Li}^+ [\text{AsF}_6]^- \}_4$  у формі симетричних кільцевих структур з монодентатною координацією. Розраховано частоти та інтенсивності ІЧ-смуг поглинання різних видів іонних кластерів у газоподібній фазі та неводних розчинах (ацетон, етанол, нітрометан та тетрагідрофуран). Ця інформація є основою для ідентифікації іонних частинок під час ІЧ-спектроскопічних вимірювань в електролітних розчинах, що містять  $\text{LiAsF}_6$ . Однак в роботі [71] показано, що тримери  $\{\text{Li}^+ [\text{XF}_6]^- \}_3$  і тетрамери  $\{\text{Li}^+ [\text{XF}_6]^- \}_4$  у вигляді симетричних кільцевих структур з монодентатною координацією є стійкими лише для  $[\text{AsF}_6]^-$ , на відміну від  $[\text{PF}_6]^-$ .

Рівноважні структури комплексів  $\text{XeF}_5^+\text{XF}_6^-$  ( $X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) були встановлені в роботі [72] за допомогою неемпіричних обчислень методом самоузгодженого поля. Топологічний аналіз електронної густини (ЕГ) та функції локалізації електронів виявив активний центр реакції, наявність якого є причиною формування молекул полімолекулярних структур. Міцність усіх зв'язків у молекулах була оцінена за допомогою аналізу значень ЕГ у критичних точках зв'язку. Оцінки стійкості, реакційної активності та розчинності цих сполук ґрунтуються на порівняльному аналізі місткових фрагментів  $\text{Xe}-\text{F}-\text{X}$ .



Можливе існування сполуки  $\text{FN}_5$  було вивчено в роботі [73] неемпіричним методом. Розрахунки проводилися на теоретичних рівнях  $\text{MP2/6-31+G(d)}$  та  $\text{CCSD(T)/aug-cc-pVDZ}$  для пари іонів  $\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$  та продуктів її розкладання до  $\text{FN}_5$  та  $\text{AsF}_5$ . Ідентифіковано шість різних вібраційно стійких ізомерів  $\text{FN}_5$ . Розрахунки внутрішньої координати реакції (*англ.* IRC) та динамічного шляху реакції (*англ.* DRP) були використані для дослідження ізомеризації молекули  $\text{FN}_5$  та її розкладання до  $\text{FN}_3$  та  $\text{N}_2$ . Проведено аналіз Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (RRKM), який вказав верхні межі часу життя ізомерів  $\text{FN}_5$  в наносекундному діапазоні. Ці теоретичні прогнози були підтверджені експериментальним дослідженням термолізу  $\text{N}_5\text{AsF}_6$  і  $[\text{N}_5]_2\text{SnF}_6$  та витиснення  $\text{FN}_5$  зі сполуки  $\text{N}_5\text{SbF}_6$  за допомогою  $\text{CsF}$ , використовуючи ІЧ-спектроскопію. Відповідно до теоретичних прогнозів, не можна було спостерігати продукт первинної реакції  $\text{FN}_5$ , але були визначені продукти його розпаду  $\text{FN}_3$ ,  $\text{F}_2\text{N}_2$  та  $\text{NF}_3$ .

### Іонні пари в кластерах деяких інших сполук

Розвиток спектроскопічних методів ЯМР, таких як ядерний ефект Оверхаузера (NOE) та імпульсна градієнтна спінова луна (PGSE) для вивчення явищ поєднання іонів, поглибив розуміння природи взаємодії аніонів з катіонами в металоорганічній хімії та її впливу на реакційну здатність в гомогенному каталізі [74]. Ці розробки значно виграли від обчислювальних досліджень, проведених спільно з експериментальними спостереженнями. Хороший опис бажаних центрів для аніонної взаємодії отримують при аналізі заряду на власне катіоні. Однак залежно від природи аніона, ймовірно, можуть спостерігатися структури з різною геометрією, і лише точні розрахунки структур іонних пар дозволяють розмежувати різні можливості. Такі іонні пари можуть змінювати відносну енергію ізомерів та/або стабілізувати перехідні стани, пов'язані з заданим шляхом, тим самим ведучи до аніонного контролю реакційної здатності в деяких випадках.

Вплив заміщення алкілом ( $\text{CH}_3$  та  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) атома водню на бар'єри протонного перенесення в амоніачній селітрі (AN) та гідроксиламонійній селітрі (HAN) вивчався в роботі [75] за допомогою неемпіричних обчислень електронної структури. Оптимізовані воднево-зв'язані структури нейтральної пари та перехідні стани іонної пари для перенесення протонів визначено на рівні  $\text{B3LYP/6-311++G(d,p)}$ . Для отримання величин енергії зв'язку для цих молекул із водневими зв'язками застосовуються розрахунок енергії нульових коливань, врахування суперпозиційної похибки та одноточкові розрахунки методом  $\text{MP2}$  на оптимізованих структурах. Алкільні заміщувачі посилюють водневі зв'язки як у нейтральних комплексах, так і в іонній парі, але форми іонних пар стабілізуються більшою мірою, що призводить до зменшення бар'єру передачі та обміну протонів. Енергетичний бар'єр перенесення протона в AN становить 8.1 ккал/моль, тоді як у нітратах метиламонію (MeA), етиламонію (EtA) та диметиламонію (diMeA) цей бар'єр знижується відповідно до 4.1, 3.7 та 1.4 ккал/моль. Заміщення алкіла знижує протонний бар'єр, але диалкільне заміщення ще більше знижує його. Аналогічна тенденція стосується HAN і метилгідроксиламоній нітрату (MeHAN); бар'єр для перенесення протона від найбільш стійкої нейтральної пари HAN до конфігурації іонів з найменшою енергією становить 13.6 ккал/моль, тоді як цей бар'єр зменшується до 9.5 ккал/моль у відповідному комплексі MeHAN. Обговорено також вплив алкільних замінів на основність та міцність водневих зв'язків у комплексах.

Структурні та термодинамічні властивості кластерів  $\text{Na}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$ ,  $\text{I}^-(\text{CH}_3\text{CN})_n$  та  $\text{NaI}\cdot(\text{CH}_3\text{CN})_n$  були досліджені в роботі [76] за допомогою моделювання методом Монте-Карло при кімнатній температурі з модельними потенціалами, розробленими для відтворення прогнозованих властивостей малих кластерів, розрахованих методами квантової хімії. Відомо, що іони набувають структуру внутрішньої сольватної оболонки, причому перша оболонка містить 6 та 8 ацетонітрильних молекул для великих кластерів

$\text{Na}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$  та  $\Gamma(\text{CH}_3\text{CN})_n$  відповідно. Структурні особливості  $\text{Na}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$  схожі з таким для кластерів  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ , але такі характеристики  $\Gamma(\text{CH}_3\text{CN})_n$  контрастують із характеристиками  $\Gamma(\text{H}_2\text{O})_n$ , для яких спостерігалися "поверхневі" сольваційні структури. Розрахунки з потенціалом середньої сили демонструє, що іонна пара  $\text{NaI}$  є термодинамічно стабільною щодо іонної дисоціації основного стану в ацетонітрильних кластерах. Властивості кластерів  $\text{NaI}(\text{CH}_3\text{CN})_n$  виявляють деяку схожість з кластерами  $\text{NaI}(\text{H}_2\text{O})_n$ , за наявності структури контактних іонів та розділених розчинниками іонних структур, але, на відміну від кластерів води, обидва типи іонних пар набувають чітко визначену структуру оболонки внутрішньої іонної сольватації в кластерах ацетонітрилу. У той час як контактні іонні пари переважають термодинамічно в невеликих кластерах, розділені молекулами розчинника пари іонів, як правило, стають термодинамічно стійкішими при розмірі кластера понад 26 молекул. Отже, розділення зарядів в основному стані відбувається при більших розмірах для кластерів ацетонітрилу, ніж для кластерів води. Автори роботи вважають, що відсутність великого сигналу продукту  $\text{Na}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$  в мультифотонних експериментах іонізації  $\text{NaI} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_n$  може виникнути внаслідок великої стабілізації основного іонного стану розчинником та можливого гальмування механізму фотозбудження, який може бути менш вираженим для кластерів  $\text{NaI}(\text{H}_2\text{O})_n$  через структури поверхневої сольвації. Навпаки, збільшене випаровування розчинника, що виникає внаслідок збільшення надлишкової енергії при фотозбудженні або основної перебудови розчинника в іонізованому стані, може пояснювати спостережувану селективність розчинника при багатифотонній іонізації кластера  $\text{NaI}$ .

Розрахунки електронної структури високого рівня використовувались в роботі [77] для відображення відповідних ділянок поверхні потенціальної енергії вивільнення  $\text{H}_2$  з димерів аміноборану  $\text{BH}_3\text{NH}_3$  (AB). Використовуючи кореляційно узгоджений базисний набір aug-cc-pVTZ, методом теорії збурень MP2 оптимізовано геометрії стаціонарних точок. Відносні енергії були обчислені в цих точках за допомогою теорії зв'язаних кластерів CCSD(T) з кореляційно узгодженим базисним набором, щонайменше, на рівні aug-cc-pVTZ, а в деяких випадках екстраполювались до повної базисної межі. Результати свідчать, що існує ряд можливих димерів, що включають різні типи взаємодій з водневим зв'язком. Найбільш стабільний димер газоподібної фази  $(\text{AB})_2$  стабілізується на 14.0 ккал/моль щодо двох мономерів AB. Комплекс  $(\text{AB})_2$  може генерувати одну або дві молекули  $\text{H}_2$  декількома прямими шляхами з енергетичними бар'єрами в межах від 44 до 50 ккал/моль. Діамоніат ізомера пари іонів диборану,  $[\text{BH}_4^-][\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3^+]$  (DADB), на 10.6 ккал/моль менш стійкий, ніж  $(\text{AB})_2$ , і може утворюватися з двох мономерів AB, долаючи енергетичний бар'єр 26 ккал/моль. DADB також може бути отриманий шляхом послідовного додавання двох молекул  $\text{NH}_3$  до  $\text{B}_2\text{H}_6$  та конденсації AB з відокремленими молекулами  $\text{BH}_3$  та  $\text{NH}_3$ . Шлях видалення  $\text{H}_2$  з DADB характеризується меншим енергетичним бар'єром у 20.1 ккал / моль. Розраховано, що альтернативна іонна пара  $[\text{NH}_4^+][\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3^-]$  має енергію на 16.4 ккал/моль вище за  $(\text{AB})_2$  і піддається викиду  $\text{H}_2$  з енергетичним бар'єром 17.7 ккал/моль. Елімінація  $\text{H}_2$  з обох ізомерів пари іонів дає ланцюг  $\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_3$  як продукт реакції. Одержані результати говорять про те, що нейтральний димер відіграватиме незначну роль при вивільненні  $\text{H}_2$  з аміноборану, з домінуючою роллю іонних пар, як це спостерігається експериментально в іонних рідинах і твердому стані.

Нещодавній синтез іонної сполуки, що містить  $\text{N}_5^+$ , припустив можливе існування чистих солей азоту, таких як  $\text{N}_5^+ - \text{N}_3^-$  або подібних сполук. Як попередній крок на шляху до вивчення цієї можливості в роботі [78] проведено ab initio дослідження заряджених систем  $\text{N}_5^+$ ,  $\text{N}_3^-$  і  $\text{N}_5^-$ , і вивчали стабільність іонних кластерів  $\text{N}_5^+\text{N}_3^-$ ,  $\text{N}_5^+\text{N}_5^-$  і  $(\text{N}_5^+\text{N}_5^-)_2$ . Іонний кластер  $\text{N}_5^+\text{N}_5^-$  має локальний мінімум в геометрії  $\text{C}_{2v}$  і є стабільним

щодо передачі заряду. Аналогічні результати отримані для  $(N_5^+N_5^-)_2$  у симетрії  $C_{2h}$ , тоді як для форми  $N_5^+N_3^-$ , не знайдено справжнього мінімуму.

У роботі [79] представлено результати детального дослідження газозфазної та кристалічної структури тiocіанату натрію. За допомогою обчислень методами *ab initio* високого рівня (MP2, QCISD, CCSD(T), CBS-Q) було передбачено існування чотиричленного кільцевого мономера. Три мінімуми були знайдені на ППЕ димерів NaSCN за допомогою методів HF, B3LYP та MP2, і два з них були визначені як основні будівельні блоки кристала NaSCN. Систематичне збільшення розмірів кластерів вздовж осей кристала на рівні HF призвело до зближення геометричних параметрів та енергії взаємодії кластерів. Згідно одержаних результатів, модель супермолекули з одним шаром молекул навколо центральної молекули недостатньо велика, щоб імітувати загальну кристалічну структуру NaSCN, але модель 17-членної супермолекули (два шари сусідів) відмінно узгоджується з експериментальними даними.

## Висновки

Таким чином, утворення іонних пар у молекулярних асоціатах можливе уже в кластерах, що складаються з невеликої кількості молекул. В малих за розмірами кластерах іонна дисоціація, як правило, потребує поглинання енергії, яка витрачається на розділення електричних зарядів, але при збільшенні кількості формульних одиниць у кластері відбувається стабілізація іонних пар завдяки взаємній компенсації додатніх (відштовхувальна взаємодія іонів одного знаку) та від'ємних (взаємне притягання іонів протилежного знаку, міжмолекулярна та іон-молекулярна взаємодія) внесків в повну енергію кластера.

Кластери з іонними парами можуть бути термодинамічно нестабільними, але кінетично стабільними, якщо альтернативні структури розділені достатньо великими потенціальними бар'єрами. Іонні пари, властиві олігомерам координаційних сполук, можуть утворюватись внаслідок диспропорціонування молекул із ковалентним зв'язком.

1. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – Москва: Наука, 1986. – 368 с.
2. Лахно В.Д. Кластеры в физике, химии, биологии. – Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2001. – 256 с. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы. – Москва: Мир, 1989. – 376 с. Suresh C.H., Gadre S.R., Gejji S.P. Theoretical studies on the structure of  $M^+BF_4^-$  ion pairs  $M = Li^+, NH_4^+$ : The role of electrostatics and electron correlation // *Theor. Chem. Accounts.* – 1998. – V. 99, N 3. – P.151-157.
5. Баранов Л.Я., Чаркин О.П. Теоретическое исследование нежесткого вращения тетраэдрических катиона и аниона в молекуле  $NH_4BH_4$  // *Журн. структ. химии.* – 1989. – Т. 30, № 5. – С.27-34. Alavi A., Lyndenbell P.M., Willis P.A., Swainson I.P., Brown R.J.C. An *ab initio* and neutron diffraction study of ammonium chloride // *Can. J. Chem.* – 1998. – V. 76, N 11. – P.1581-1587. Van Reeuwijk S.J., Van Beek K.G., Feil D. Hydrogen bonds in  $NH_4F$  and  $NH_4HF_2$  crystals. Comparison of electron density distribution obtained by X-ray diffraction and by quantum chemistry // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104, N 46. – P.10901-10912. Глориозов И.П., Васильков А.Ю., Устынюк Ю.А. Учет взаимодействия анион-катион при исследовании структуры солей дибензолхрома методом функционала плотности // *Журн. физ. химии.* – 2006. – Т. 80, № 2. – С.292-295. Wang L.J., Mezey P.G., Zgierski M.Z. Stability and structures of nitrogen clusters  $N_{10}$  // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 391, N 4-6. – P.338-343. Lill M.A., Hutter M.C., Helms V. Accounting for environmental effects in *ab initio* calculations of proton transfer barriers // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104, N 35. – P.8283-8289. Sheiner S. Theoretical studies of proton transfers // *Account Chem. Res.* – 1985. – V. 18, N 6. – P.174-180. Preiss H. Strukturverfeinerung und Untersuchung der thermischen Schwingungen am festen Phosphor(V)-chlorid // *Zs. anorg. allg. Chem.* – 1971. – V. 380, H.1. – S.51-55.

13. Гребенюк А.Г. Квантовохімічне дослідження утворення іонних структур у молекулярних асоціатах пентахлориду фосфору // Наук. записки НаУКМА. - Т.19. Хімічні науки і технології. - Київ: КМ Academia, 2001. - С.53-56. *Claude Dedonder-Lordeux, Gilles Grégoire, Christophe Jouvef, Séverine Martrenchard, and Daniel Solgadi.* Charge separation in molecular clusters dissolution of a salt in a salt-(Solvent)<sub>n</sub> cluster // Chem. Rev. – 2000. – 100, N 11. – P.4023-4037. *Lee Ch., Sosa C., Novoa J.J.* Evidence of the existence of dissociated water molecules in water clusters // J. Chem. Phys. – 1995. – V. 103, N 10. – P.4360-4362.
16. *Jensen J.O., Samuels A.C., Krishnan P.N., Burke L.A.* Ion pairs formation in water clusters. A theoretical study // Chem. Phys. Lett. – 1997. – V. 276, N 1-2. – P.145-151.
17. *Cárdenas R., Lagúnez-Otero, Flores-Rivero A.* Ab initio study of the reaction mechanism of water dissociation into the ionic species OH<sup>-</sup> and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> // Int. J. Quant. Chem. – 1998. – V. 68, N 4. – P.253-259.
18. *Bernal-Uruchurtu M.I., Ortega-Blake I.* On the molecular basis of water hydrolysis. A detailed ab initio study // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103, N 7. – P.884-892.
19. *Anick D. J.* Ab initio study of an H<sub>24</sub>O<sub>12</sub> zwitterion // J. Phys. Chem. A. – 2003. – V. 107, N 9. – P.1348-1358.
20. *Smith A., Vincent M.A., Hillier I.H.* Mechanism of acid dissociation in water clusters: Electronic structure studies of (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>HX (n = 4, 7; X = OH, F, HS, HSO<sub>3</sub>, OOSO<sub>2</sub>H, OOH\*SO<sub>2</sub>) // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103, N 8. – P.1132-1139.\*
21. *Suyong R.* Enhanced stability of non-proton-transferred clusters of hydrated hydrogen fluoride HF(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1-7): A molecular orbital study // J. Phys. Chem. A. – 2001. – V. 105, N 42. – P.9725-9735.
22. *Odde S., Mhin B.J., Lee K. H., Lee H.M., Tarakeshwar P., Kim. K.S.* Hydration and dissociation of hydrogen fluoric acid (HF) // J. Phys. Chem. A. – 2006. – V. 110, N 25. – P.7918-7924.
23. *Горб Л.Г., Ильченко Л.Г., Гончарук В.В.* Квантово-химическое исследование геометрической структуры комплексов HCl\*nH<sub>2</sub>O (n = 1-3) // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65, № 9. – С.2419-2421.
24. *Packer M.J., Clary D.C.* Interaction of HCl with water clusters: (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>HCl, n = 1-3 // J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99, N 39. – P.14323-14333.
25. *Baselo D.E., Binning R.C. (Jr.), Ishikawa Y.* Ab initio Monte Carlo simulated annealing study of HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 3, 4) clusters // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103, N 24. – P.4631-4640.\*
26. *Re S., Osamura Y., Suzuki Y., Schaefer H. F. (III).* Structures and stability of hydrogen chloride, HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n = 1-5 // J. Chem. Phys. – 1998. – V. 109, N 3. – P.973-977.
27. *Masia M., Forbert H., Marx D.* Connecting structure to infrared spectra of molecular and autodissociated HCl-water aggregates // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111, N 49. – P.12181-12191.
28. *Maeda S., Ohno K.* Microsolvation of hydrogen sulfide exploration of H<sub>2</sub>S\*(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> and SH<sup>-</sup>\*H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>\*(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=5-7) cluster structures on ab initio potential energy surfaces by the scaled hypersphere search method // J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 112, N 13. – P.2962-2968.
29. *Masanori Tachikawa.* A density functional study on hydrated clusters of orthoboric acid, B(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1–5) // Journal of Molecular Structure (Theochem). – 2004. - V. 710, N 1-3. - P.139–150.
30. *Scott J.R., Wright J.B.* Computational investigation of the solvation of nitric acid: formation of the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ion pair // J. Phys. Chem. A. – 2004. - V. 108, N 47. – P.10578-10585.
31. *Bandy A.R., Ianni S.C.* Study of the hydrates of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using density functional theory // J. Phys. Chem. A. – 1998. – V. 102, N 32. – P.6533-6539.

32. *Arstila H., Laasonen K., Laaksonen A.* Ab initio study of gas-phase sulphuric acid containing 1 to 3 water molecules // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 108, N 3. – P.1031-1039.
33. *Re S., Osamura Y., Morokuma K.* Coexistence of neutral and ion-pair clusters of hydrated sulphuric acid  $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1-5$ ) – A molecular orbital study // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103, N 18. – P.3535-3547.
34. *Ding Ch.-G., Laasonen K., and Laaksonen A.* Two sulphuric acids in small water clusters // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107, N 41. – P.8648-8658.
35. *Natsheh A.A., Nadykto A.B., Mikkelsen K.V., Yu F., and Ruuskanen J.* Sulfuric acid and sulfuric acid hydrates in the gas phase: A DFT investigation // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108, N 41. – P.8914-8929.
36. *Arrouvel C., Viosset V., Minot C.* Theoretical study of hydrated sulfuric acid: cluster and periodic modeling // *J. Mol. Struct. Theochem.* – 2005. – V. 718, N 1-3. – P.71-76.
37. *Shujin Li, Weber Kevin H., Tao Fu-Ming, Gu Renao.* Theoretical investigation of ionic dissociation of fluorosulfonic acid in microsolvated clusters // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 323, N 2-3. – P.397-406.
38. *Weber K.H., Tao F.-M.* Ionic dissociation of perchloric acid in microsolvated clusters // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105, N 7. – P.1208-1213.
39. *Veeraman A., Myong L.H., Kim K.S.* Dissolution nature of lithium hydroxide by water molecules // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123, N 8. – P.084321/1-084321/7.
40. *Kumar A., Park M., Huh J.Y., Lee H.M., Kim K.S.* Hydration phenomena of sodium and potassium hydrolysis by water molecules // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110, N 45. – P.12484-12493.
41. *Odde S., Lee H.M., Kotaski M., Nhin B.J., Kim K.S.* Dissolution of a base (RbOH) by water clusters // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121, N 10. – P.4665-4670.
42. *Lee Ch., Fitzgerald G., Planas M., Novoa J.J.* Ionization in water: structure and stability of the  $\text{NH}_4^+ \dots \text{OH}^-$  ionic forms in ammonia-water clusters // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, N 18. – P.7398-7404.
43. *Bacelo D.E.* Theoretical study of microscopic solvation of ammonia in water-ammonia clusters:  $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=3, 4$  // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – V.106, N 46. – P.11190-11196.
44. *Karthikeyan S., Singh N.J., Kim K.S.* Undissociated versus dissociated structures for water clusters and ammonia-water clusters:  $(\text{H}_2\text{O})_n$  and  $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  ( $n=5, 8, 9, 21$ ). Theoretical study // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112, N 29. – P.6527-6532.
45. *Woon D.E., Dunning T.H.* The pronounced effect of microsolvation on diatomic alkali halides: Ab initio modeling of  $\text{MX}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ ;  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ;  $n=1-3$ ) // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1995. – V. 117, N 3. – P.1090-1097.
46. *Pye C.E.* An ab initio investigation of lithium ion hydration. II. Tetracoordination versus hexa-coordination and halide complexes // *Int. J. Quant. Chem.* – 2000. – V. 76, N 1. – P.62-76.
47. *Oletta A.C., Lee H.M., Kim K.S.* Ab initio study of hydrated sodium halides  $\text{NaX} (\text{H}_2\text{O})_{1-6}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$ ) // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 124, N 2. – P.024321/1-024321/14.
48. *Jungwirth P.* How many waters are necessary to dissolve a rock salt molecule ? // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104, N 1. – P.145-148.
49. *Yamabe S., Kouno H., Matsumura K.* A mechanism of the ion separation of the NaCl microcrystal via the association of water clusters // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V.104, N 44. – P.10242-10252.
50. *Mizogushi A., Ohshima Y., Endo Y.* Microscopic hydration of the sodium chloride ion pair // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, N 7. – P.1716-1717.
51. *Liu W., Wood R.H., Doren D.J.* Hydration free energy and potential of mean force for a model of the sodium chloride ion pair in supercritical water with ab initio solute-solvent interactions // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118, N 6. – P.2837-2844.

52. *Pelsherbe G.H., Ladanyi B.M., Hynes J.T.* Free energetics of NaI contact and solvent-separated ion pairs in water clusters // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104, N 19. – P.4533-4548.
53. *Oletta A.C., Lee H.M., Kim K.S.* Ab initio study of hydrated potassium halides  $KX (H_2O)_{1-6}$  ( $X=F, Cl, Br, \text{ and } I$ ) // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126, N 4. – P.144311/1-144311/11.
54. *Jiten S.S.N., Yi H.-B., Min S.K., Park M., Kim K.S.* Dissolution nature of cesium fluoride by water molecules // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, N 8. – P.3808-3815.
55. *Godinko S.S.M.C., Cabral do Couto P., Costa Cabral B.J.* Polarization effects and charge separation in AgCl-water clusters // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 112. – N 4. – P.044316/1-044316/14.
56. *Heidrich D.* Ion pair formation modelled by  $NH_3(HF)_n$  ( $n = 3-5$ ) // *J. Mol. Struct. Theochem.* – 1998. – V. 429. – P.87-94.
57. *Chaban G.M., Gerber R.B., Janda K.C.* Transition from hydrogen bonding to ionization in  $(HCl)_n(NH_3)_n$  and  $(HCl)_n(H_2O)_n$  clusters: consequences for anharmonic vibrational spectroscopy // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105, N 36. – P.8323-8322.
58. *Bacelo D.E., Fioressi S.E.* Theoretical study of microscopic solvation of HCl in ammonia:  $HCl(NH_3)_n$ ,  $n=1-4$  // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119, n 22. – P.11695-11703.
59. *Plummer P.L.M.* Theoretical study of hydrogen bond complexes of ammonia and hydrogen cyanide // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108, N 51. – P.19582-19588.
60. *Zhu R. S., Wang J. H., and Lin M. C.* Sublimation of Ammonium Salts: A Mechanism Revealed by a First-Principles Study of the  $NH_4Cl$  System // *J. Phys. Chem. C* 2007, V. 111, N 37. - P.13831-13838.
61. *Asada T., Takitani S., Koseki S.* Theoretical calculation of structures and proton transfer in hydrated ammonia-hydrogen chloride clusters // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – V. 109, N 9. – P.1821-1827.
62. *Tao F.-M.* Gas phase proton transfer reaction of nitric acid-ammonia and the role of water // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 108, N 1. – P.193-202.
63. *Dziekonski P., Sokalski W. A., Leszczyński J.* Physical nature of environmental effects on intermolecular proton transfer in  $(O_2NOH...NH_3)(H_2O)_n$  and  $(ClH...NH_3)(H_2O)_n$  ( $n=1-3$ ) complexes // *Chem. Phys.* – 2001. – V.272, N 1. – P.37-45.
64. *Anderson K.E., Siepmann I.J., McMurry P.H., Vaude V.J.* Importance of the number of acid molecules and the strength of the base for double ion formation in  $(H_2SO_4)_m \cdot \text{base} \cdot (H_2O)_6$  clusters // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, N 43. – P.14144-14147.
65. *Li Shujin, Tao Fu-Ming, Gu Renao.* Theoretical study of proton transfer reactions of halosulfonic acids with ammonia in hydrated clusters // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. - V. 417, N 4-6. – P.434-440.
66. *Torpo Leena, Kurtén Theo, Vehkamäki Hanna, Laasonen Krai, Suudberg Markku R., Kulmala Markku.* Significance of ammonia in growth of atmospheric nanoclusters // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111, N 42. – P.10671-10674.
67. *Цветков А.В., Бобров М.Ф., Цирельсон В.Г.* Межатомное взаимодействие в комплексных фторидах ксенона  $XeF_5^+AF_6^-$  ( $A = As, Sb, Bi$ ) // *Журн. физ. химии.* – 2002. – Т. 76, № 8. – С.1459-1467.
68. *Цветков А.В., Бобров М.Ф., Цирельсон В.Г.* Электронное строение и межатомные взаимодействия в соединениях гексафторидов ксенона  $XeF_5^+MF_6^-$  ( $M = V, Nb, Ta$ ) // *Журн. физ. химии.* – 2003. – Т. 77, № 1. – С.59-64.
69. *Бобров М.Ф., Цирельсон В.Г.* Химическая связь в комплексных соединениях  $XeF_5^+XF_6^-$  ( $X = P, As, Sb, Bi$ ) // *Координационная химия.* – 2005. – Т. 31, № 10. – С.746-756.
70. *Popov S.E., Nikiforov A.E., Bushkova O.V., Zhukovsky V.M.* Quantum chemical study of ion association in electrolyte systems containing  $LiAsF_6$  // *J. Phys. Chem. A.* – 2004. – V. 108, N 46. – 10280-10287.

71. Попов С.Э., Никифоров А.Е., Бушкова О.В., Жуковский В.М. Квантовохимическое исследование ионной ассоциации солей лития  $\text{LiXF}_6$  ( $X = \text{As, P}$ ) // *Электрохимия*. – 2005. – Т. 41, № 5. – С.546-555.
72. Tsvetkov A.V., Bobrov M.F., Tsirelson V.G. The features of the electron density in  $\text{XeF}_5\text{XF}_6$  ( $X = \text{P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta}$ ) molecules // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. – 2003. - V. 624, N 1-3. – P. 145–152.
73. Netzloff H.M., Gordon M.S., Christe K., Wilson W.W., Vij A., Vij V., Boatz J.A. On the existence of  $\text{FN}_5$ , a theoretical and experimental study // *J. Phys. Chem. A*. – 2003. – V. 107, N 34. – P.6638-6647.
74. Eric Clot. Ion-Pairing in Organometallic Chemistry: Structure and Influence on Proton Transfer from a Computational Perspective // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. - V. 16. – P.2319–2328.
75. Alavi S., Thompson D.L. Effects of alkyl-group substitution on the proton transfer barriers in ammonium and hydroxylammonium nitrate salts // *J. Phys. Chem. A*. – 2004. –V. 108, N 41. – P.8801-8809.
76. Tao-Nhân V. Nguyen, Sean R. Hughes, and Gilles H. Peslherbe. Microsolvation of the Sodium and Iodide Ions and Their Ion Pair in Acetonitrile Clusters: A Theoretical Study†// *J. Phys. Chem. B* 2008, 112, N 2. - 621-635.
77. Vinh Son Nguyen, Myrna H. Matus, Daniel J. Grant, Minh Tho Nguyen, and David A. Dixon. Computational Study of the Release of  $\text{H}_2$  from Ammonia Borane Dimer  $(\text{BH}_3\text{NH}_3)_2$  and Its Ion Pair Isomers // *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, N 36. – P. 8844-8856.
78. Evangelisti S., Leininger T. Ionic nitrogen clusters // *J.Mol. Struct. Theochem*. – 2003. – V. 621, N 1-2. – P.43-50.
79. Oláh J., Van Alsenoy C., Veszpremi T.  $\text{NaSCN}$ : Striking differences between its gas-phase and crystal charge structure: A theoretical study // *J. Phys. Chem. A*. – 2004. – V.108, N 40-. – P.8400-8406.
1. Petrov Yu.N. *Clusters and small particles*. (Moscow: Nauka, 1986). [in Russian].
2. Lakhno V.D. *Clusters in Physics, Chemistry, Biology*. (Izhevsk: SPC “Regular and chaotic dynamics”, 2001). [in Russian]. Hobza P., Zahradnik R. *Intermolecular Complexes*. (Elsevier: Amsterdam, 1988).
4. Suresh C.H., Gadre S.R., Gejji S.P. Theoretical studies on the structure of  $\text{M}^+\text{BF}_4^-$  ion pairs  $\text{M} = \text{Li}^+, \text{NH}_4^+$ : The role of electrostatics and electron correlation. *Theor. Chem. Accounts*. 1998. **99**(3): 151.
5. Baranov L.Ya., Charkin O.P. Theoretical study on the non-rigid rotation of tetrahedral cation and anion in molecule  $\text{NH}_4\text{BH}_4$ . *Zhurn. Struct. Chem.* 1989. **30**(5): 27. [in Russian]. Alavi A., Lyndenbell P.M., Willis P.A., Swainson I.P., Brown R.J.C. An ab initio and neutron diffraction study of ammonium chloride. *Can. J. Chem.* 1998. **76**(11): 1581. Van Reeuwijk S.J., Van Beek K.G., Feil D. Hydrogen bonds in  $\text{NH}_4\text{F}$  and  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  crystals. Comparison of electron density distribution obtained by X-ray diffraction and by quantum chemistry. *J. Phys. Chem. A*. 2000. **104**(46): 10901. Gloriovov I.P., Vasilkov A.Yu., Ustyiniuk Yu.A. Accounting anion-cation interactions when studying the structure of chromium dibenzene by density functional method. *Zhur. Fiz. Khim.* 2006. **80**(2): 292. [in Russian]. Wang L.J., Mezey P.G., Zgierski M.Z. Stability and structures of nitrogen clusters  $\text{N}_{10}$ . *Chem. Phys. Lett.* 2004. **391**(4-6): 338. Lill M.A., Hutter M.C., Helms V. Accounting for environmental effects in ab initio calculations of proton transfer barriers. *J. Phys. Chem. A*. 2000. **104**(35): 8283. Sheiner S. Theoretical studies of proton transfers. *Account Chem. Res.* 1985. **18**(6): 174. Preiss H. Strukturverfeinerung und Untersuchung der thermischen Schwingungen am festen Phosphor(V)-chlorid. *Zs. anorg. allg. Chem.* 1971. **380**(1): 51.
13. Grebenyuk A.G. A quantum chemical study on the formation of ionic structures in molecular associates of phosphorus pentachloride. *Transactions of NaUKMA. Chemical sciences and*

- technologies*. 2001. **19**: 53. [in Ukrainian]. Claude Dedonder-Lordeux, Gilles Grégoire, Christophe Jouvef, Séverine Martrenchard, and Daniel Solgadi. Charge separation in molecular clusters dissolution of a salt in a salt-(Solvent)<sub>n</sub> cluster. *Chem. Rev.* – 2000. **100**(11): 4023. Lee Ch., Sosa C., Novoa J.J. Evidence of the existence of dissociated water molecules in water clusters. *J. Chem. Phys.* 1995. **103**(10): 4360.
16. Jensen J.O., Samuels A.C., Krishnan P.N., Burke L.A. Ion pairs formation in water clusters. A theoretical study. *Chem. Phys. Lett.* 1997. **276**(1-2): 145.
  17. Cárdenas R., Lagúnez-Otero, Flores-Rivero A. Ab initio study of the reaction mechanism of water dissociation into the ionic species OH<sup>-</sup> and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. *Int. J. Quant. Chem.* 1998. **68**(4): 253.
  18. Bernal-Uruchurtu M.I., Ortega-Blake I. On the molecular basis of water hydrolysis. A detailed ab initio study. *J. Phys. Chem. A*. 1999. **103**(7): 884.
  19. Anick D. J. Ab initio study of an H<sub>24</sub>O<sub>12</sub> zwitterion. *J. Phys. Chem. A*. 2003. **107**(9): 1348.
  20. Smith A., Vincent M.A., Hillier I.H. Mechanism of acid dissociation in water clusters: Electronic structure studies of (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>HX (n = 4, 7; X = OH, F, HS, HSO<sub>3</sub>, OOSO<sub>2</sub>H, OOH\*SO<sub>2</sub>). *J. Phys. Chem. A*. 1999. **103**(8): 1132.
  21. Suyong R. Enhanced stability of non-proton-transferred clusters of hydrated hydrogen fluoride HF(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1-7): A molecular orbital study. *J. Phys. Chem. A*. 2001. **105**(42): 9725.
  22. Odde S., Mhin B.J., Lee K. H., Lee H.M., Tarakeshwar P., Kim. K.S. Hydration and dissociation of hydrogen fluoric acid (HF). *J. Phys. Chem. A*. 2006. **110**(25): 7918.
  23. Gorb L.G., Ilchenko N.N., Goncharuk V.V. Quantum chemical study on the geometrical structure of the complexes HCl\*nH<sub>2</sub>O (n = 1-3). *Zhurn. Fiz. Khim.* 1991. **65**(9): 2419. [in Russian].
  24. Packer M.J., Clary D.C. Interaction of HCl with water clusters: (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>HCl, n = 1-3. *J. Phys. Chem.* 1995. **99**(39): 14323.
  25. Baselo D.E., Binning R.C. (Jr.), Ishikawa Y. Ab initio Monte Carlo simulated annealing study of HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 3, 4) clusters. *J. Phys. Chem. A*. 1999. **103**(24): 4631.
  26. Re S., Osamura Y., Suzuki Y., Schaefer H. F. (III). Structures and stability of hydrogen chloride, HCl(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n = 1-5. *J. Chem. Phys.* 1998. **109**(3): 973.
  27. Masia M., Forbert H., Marx D. Connecting structure to infrared spectra of molecular and autodissociated HCl-water aggregates. *J. Phys. Chem. A*. 2007. **111**(49): 12181.
  28. Maeda S., Ohno K. Microsolvation of hydrogen sulfide exploration of H<sub>2</sub>S\*(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> and SH<sup>-</sup>\*H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>\*(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n=5-7) cluster structures on ab initio potential energy surfaces by the scaled hypersphere search method. *J. Phys. Chem. A*. 2008. **112**(13): 2962.
  29. Masanori Tachikawa. A density functional study on hydrated clusters of orthoboric acid, B(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1–5). *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 2004. **710**(1-3): 139.
  30. Scott J.R., Wright J.B. Computational investigation of the solvation of nitric acid: formation of the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ion pair. *J. Phys. Chem. A*. 2004. **108**(47): 10578.
  31. Bandy A.R., Ianni S.C. Study of the hydrates of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using density functional theory. *J. Phys. Chem. A*. 1998. **102**(32): 6533.
  32. Arstila H., Laasonen K., Laaksonen A. Ab initio study of gas-phase sulphuric acid containing 1 to 3 water molecules. *J. Chem. Phys.* 1998. **108**(3): 1031.
  33. Re S., Osamura Y., Morokuma K. Coexistence of neutral and ion-pair clusters of hydrated sulphuric acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1-5) – A molecular orbital study. *J. Phys. Chem. A*. 1999. **103**(18): 3535.
  34. Ding Ch.-G., Laasonen K., and Laaksonen A. Two sulphuric acids in small water clusters. *J. Phys. Chem. A*. 2003. **107**(41): 8648.



35. Natsheh A.A., Nadykto A.B., Mikkelsen K.V., Yu F., and Ruuskanen J. Sulfuric acid and sulfuric acid hydrates in the gas phase: A DFT investigation. *J. Phys. Chem. A*. 2004. **108**(41): 8914.
36. Arrouvel C., Viosset V., Minot C. Theoretical study of hydrated sulfuric acid: cluster and periodic modeling. *J. Mol. Struct. Theochem*. 2005. **718**(1-3): 71.
37. Shujin Li, Weber Kevin H., Tao Fu-Ming, Gu Renao. Theoretical investigation of ionic dissociation of fluorosulfonic acid in microsolvated clusters. *Chem. Phys. Lett*. 2006. **323**(2-3): 397.
38. Weber K.H., Tao F.-M. Ionic dissociation of perchloric acid in microsolvated clusters. *J. Phys. Chem. A*. 2001. **105**(7): 1208.
39. Veerman A., Myong L.H., Kim K.S. Dissolution nature of lithium hydroxide by water molecules. *J. Chem. Phys*. 2005. **123**(8): 084321.
40. Kumar A., Park M., Huh J.Y., Lee H.M., Kim K.S. Hydration phenomena of sodium and potassium hydrolysis by water molecules. *J. Phys. Chem. A*. 2006. **110**(45): 12484.
41. Odde S., Lee H.M., Kołaski M., Nhin B.J., Kim K.S. Dissolution of a base (RbOH) by water clusters. *J. Chem. Phys*. 2004. **121**(10): 4665.
42. Lee Ch., Fitzgerald G., Planas M., Novoa J.J. Ionization in water: structure and stability of the  $\text{NH}_4^+ \dots \text{OH}^-$  ionic forms in ammonia-water clusters. *J. Phys. Chem*. 1996. **100**(18): 7398.
43. Bacelo D.E. Theoretical study of microscopic solvation of ammonia in water-ammonia clusters:  $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=3, 4$ . *J. Phys. Chem. A*. 2002. **106**(46): 11190.
44. Karthikeyan S., Singh N.J., Kim K.S. Undissociated versus dissociated structures for water clusters and ammonia-water clusters:  $(\text{H}_2\text{O})_n$  and  $\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  ( $n=5, 8, 9, 21$ ). Theoretical study. *J. Phys. Chem. A*. 2008. **112**(29): 6527. Woon D.E., Dunning T.H. The pronounced effect of microsolvation on diatomic alkali halides: Ab initio modeling of  $\text{MX}(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ ;  $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$ ;  $n=1-3$ ). *J. Amer. Chem. Soc*. 1995. **117**(3): 1090.
46. Pye C.E. An ab initio investigation of lithium ion hydration. II. Tetracoordination versus hexacoordination and halide complexes. *Int. J. Quant. Chem*. 2000. **76**(1): 62.
47. Oletta A.C., Lee H.M., Kim K.S. Ab initio study of hydrated sodium halides  $\text{NaX}(\text{H}_2\text{O})_{1-6}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$ ). *J. Chem. Phys*. 2006. **124**(2): 024321.
48. Jungwirth P. How many waters are necessary to dissolve a rock salt molecule ? *J. Phys. Chem. A*. 2000. **104**(1): 145.
49. Yamabe S., Kouno H., Matsumura K. A mechanism of the ion separation of the NaCl microcrystal via the association of water clusters. *J. Phys. Chem. B*. 2000. **104**(44): 10242.
50. Mizogushi A., Ohshima Y., Endo Y. Microscopic hydration of the sodium chloride ion pair. *J. Amer. Chem. Soc*. 2003. **125**(7): 1716.
51. Liu W., Wood R.H., Doren D.J. Hydration free energy and potential of mean force for a model of the sodium chloride ion pair in supercritical water with ab initio solute-solvent interactions. *J. Chem. Phys*. 2003. **118**(6): 2837.
52. Pelsherbe G.H., Ladanyi B.M., Hynes J.T. Free energetics of NaI contact and solvent-separated ion pairs in water clusters. *J. Phys. Chem. A*. 2000. **104**(19): 4533.
53. Oletta A.C., Lee H.M., Kim K.S. Ab initio study of hydrated potassium halides  $\text{KX}(\text{H}_2\text{O})_{1-6}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{and I}$ ). *J. Chem. Phys*. 2007. **126**(4): 144311.
54. Jiten S.S.N., Yi H.-B., Min S.K., Park M., Kim K.S. Dissolution nature of cesium fluoride by water molecules. *J. Phys. Chem. B*. 2006. **110**(8): 3808.
55. Godinko S.S.M.C., Cabral do Couto P., Costa Cabral B.J. Polarization effects and charge separation in AgCl-water clusters. *J. Chem. Phys*. 2005. **112**(4): 044316.
56. Heidrich D. Ion pair formation modelled by  $\text{NH}_3(\text{HF})_n$  ( $n = 3-5$ ). *J. Mol. Struct. Theochem*. 1998. **429**: 87.

57. Chaban G.M., Gerber R.B., Janda K.C. Transition from hydrogen bonding to ionization in  $(\text{HCl})_n(\text{NH}_3)_n$  and  $(\text{HCl})_n(\text{H}_2\text{O})_n$  clusters: consequences for anharmonic vibrational spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*. 2001. **105**(36): 8323.
58. Bacelo D.E., Fioressi S.E. Theoretical study of microscopic solvation of HCl in ammonia:  $\text{HCl}(\text{NH}_3)_n$ ,  $n = 1-4$ . *J. Chem. Phys.* 2003. **119**(22): 11695.
59. Plummer P.L.M. Theoretical study of hydrogen bond complexes of ammonia and hydrogen cyanide. *J. Phys. Chem. B*. 2004. **108**(51): 19582.
60. Zhu R. S., Wang J. H., and Lin M. C. Sublimation of Ammonium Salts: A Mechanism Revealed by a First-Principles Study of the  $\text{NH}_4\text{Cl}$  System. *J. Phys. Chem. C*. 2007. **111**(37): 13831.
61. Asada T., Takitani S., Koseki S. Theoretical calculation of structures and proton transfer in hydrated ammonia-hydrogen chloride clusters. *J. Phys. Chem. A*. 2005. **109**(9): 1821.
62. Tao F.-M. Gas phase proton transfer reaction of nitric acid-ammonia and the role of water. *J. Chem. Phys.* 1998. **108**(1): 193.
63. Dziekonski P., Sokalski W. A., Leszczynski J. Physical nature of environmental effects on intermolecular proton transfer in  $(\text{O}_2\text{NOH}\dots\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$  and  $(\text{ClH}\dots\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1-3$ ) complexes. *Chem. Phys.* 2001. **272**(1): 37.
64. Anderson K.E., Siepmann I.J., McMurry P.H., Vaude V.J. Importance of the number of acid molecules and the strength of the base for double ion formation in  $(\text{H}_2\text{SO}_4)_m^*\text{base}^*(\text{H}_2\text{O})_6$  clusters. *J. Amer. Chem. Soc.* 2008. **130**(43): 14144.
65. Li Shujin, Tao Fu-Ming, Gu Renao. Theoretical study of proton transfer reactions of halosulfonic acids with ammonia in hydrated clusters. *Chem. Phys. Lett.* 2006. **417**(4-6): 434.
66. Torpo Leena, Kurtén Theo, Vehkamäki Hanna, Laasonen Krai, Suodberg Markku R., Kulmala Markku. Significance of ammonia in growth of atmospheric nanoclusters. *J. Phys. Chem. A*. 2007. **111**(42): 10671.
67. Tsvetkov A.V., Bobrov M.F., Tsirelson V.G. Interatomic interaction in complex xenone fluorides  $\text{XeF}_5^+\text{AF}_6^-$  ( $A = \text{As, Sb, Bi}$ ). *Zhurn. Fiz. Khim.* 2002. **76**(8): 1459. [in Russian].
68. Tsvetkov A.V., Bobrov M.F., Tsirelson V.G. Electronic structure and interatomic interactions in compounds of xenone fluorides  $\text{XeF}_5^+\text{MF}_6^-$  ( $M = \text{V, Nb, Ta}$ ). *Zhurn. Fiz. Khim.* 2003. **77**(1): 59. [in Russian].
69. Bobrov M.F., Tsirelson V.G. Chemical bond in complex compounds  $\text{XeF}_5^+\text{XF}_6^-$  ( $X = \text{P, As, Sb, Bi}$ ). *Koordinatsionnaya Khimiya*. 2005. **31**(10): 746. [in Russian].
70. Popov S.E., Nikiforov A.E. Bushkova O.V., Zhukovsky V.M. Quantum chemical study of ion association in electrolyte systems containing  $\text{LiAsF}_6$ . *J. Phys. Chem. A*. 2004. **108**(46): 10280.
71. Popov S.E., Nikiforov A.E. Bushkova O.V., Zhukovsky V.M. Quantum chemical study of ion association of lithium salts  $\text{LiXF}_6$  ( $X = \text{As, P}$ ). *Elektrokhimiya*. 2005. **41**(5): 546. [in Russian].
72. Tsvetkov A.V., Bobrov M.F., Tsirelson V.G. The features of the electron density in  $\text{XeF}_5\text{XF}_6$  ( $X = \text{P, As, Sb, Bi, V, Nb, Ta}$ ) molecules. *J. Mol. Struct. Theochem.* 2003. **624**(1-3): 145.
73. Netzloff H.M., Gordon M.S., Christe K., Wilson W.W., Vij A., Vij V., Boatz J.A. On the existence of  $\text{FN}_5$ , a theoretical and experimental study. *J. Phys. Chem. A*. 2003. **107**(34): 6638.
74. Eric Clot. Ion-Pairing in Organometallic Chemistry: Structure and Influence on Proton Transfer from a Computational Perspective. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. **16**: 2319.
75. Alavi S., Thompson D.L. Effects of alkyl-group substitution on the proton transfer barriers in ammonium and hydroxylammonium nitrate salts. *J. Phys. Chem. A*. 2004. **108**(41): 8801.
76. Tao-Nhân V. Nguyen, Sean R. Hughes, and Gilles H. Peslherbe\* Microsolvation of the Sodium and Iodide Ions and Their Ion Pair in Acetonitrile Clusters: A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B*. 2008. **112**(2): 621.

77. Vinh Son Nguyen, Myrna H. Matus, Daniel J. Grant, Minh Tho Nguyen, and David A. Dixon. Computational Study of the Release of H<sub>2</sub> from Ammonia Borane Dimer (BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Its Ion Pair Isomers. *J. Phys. Chem. A*. 2007. **111**(36): 8844.
78. Evangelisti S., Leininger T. Ionic nitrogen clusters. *J. Mol. Struct. Theochem*. 2003. **621**(1-2): 43.
79. Oláh J., Van Alsenoy C., Veszpremi T. NaSCN: Striking differences between its gas-phase and crystal charge structure: A theoretical study. *J. Phys. Chem. A*. 2004. **108**(40): 8400.

## СОСУЩЕСТВОВАНИЕ ИОННЫХ ПАР И МОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТОВ В НАНОЧАСТИЦАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А.Г. Гребенюк

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, Ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: grebenyuk\_ag@ukr.net*

*Проанализирована возможность существования кластеров неорганических веществ в состоянии молекулярного ассоциата и совокупности ионных пар. Рассмотрены основные причины возникновения ионных пар: частичное или полное перенесение электрона или электронной пары с одной молекулы на другую, перенесение протона (прототропия) или галогенид-ионов (галотропия) между молекулами, превращение контактных ионных пар в микрокристаллах солей в разделенные за счет сольватации. Определены условия структурных переходов между ними. Описано влияние размеров наночастиц и температуры на относительную термодинамическую стабильность этих двух форм кластеров.*

*Обзор охватывает широкий круг объектов: кластеры, образованные молекулами воды, гидратированные молекулы бескислородных и кислородсодержащих кислот, неорганических оснований (гидроксидов щелочных металлов и аммиака) и солей; безводные и гидратированные кластеры, содержащие одновременно молекулы кислот и оснований; кластеры координационных соединений и некоторых других веществ. Освещены результаты квантовохимических расчетов методами Хартри-Фока (HF), теории функционала электронной плотности (DFT), теории связанных кластеров с однократными, двойными и тройными возбуждениями (CCSD(T)) и теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка (MP2) пространственного строения и энергетических характеристик рассмотренных моделей. Теоретические результаты сравниваются с известными экспериментальными данными.*

*Обнаружено, что диссоциация O–H связей возможна в кластерах, образованных по крайней мере пятью молекулами воды, и является сложной реакцией, которая контролируется образованием водородных связей, причем две молекулы воды должны быть прототорами реакции гидролиза, в которой происходит синхронное перемещение двух протонов, а ионы H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> та OH<sup>-</sup> действуют как тройные акцепторы и тройные доноры водородных связей. В кластерах гидратированных молекул неорганических кислот, как бескислородных, так и кислородсодержащих, которые включают 3–5 молекул воды, возможны коллективные (то есть согласованные) протонные переходы и ионная диссоциация. Ионная диссоциация гидроксидов и галогенидов щелочных металлов требует от 3 до 7 молекул воды в кластере.*

*Показано, что в кластерах, состоящих из одинакового количества молекул аммиака и соляной кислоты (HCl)<sub>n</sub>•(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, переход от водородной связи к ионной паре происходит уже при n = 2. Ионные координационные соединения могут образовывать олигомерные ассоциаты, в которых расстояние между катионом и анионом зависит от координационного числа катиона и является промежуточной между величинами, характерными для контактных и разделенных ионных пар.*

**Ключевые слова:** кластер, молекулярный ассоциат, ионная пара, прототропия, галотропия, структурный переход в наночастицах, квантовохимическое моделирование

## COEXISTENCE OF ION PAIRS AND MOLECULAR ASSOCIATES IN THE NANOPARTICLES OF INORGANIC COMPOUNDS

A.G. Grebenyuk

*O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
General Naumov Street, 17, Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: grebenyuk\_ag@ukr.net*

*The possibility of the existence of clusters of inorganic substances in the state of a molecular associate and a combination of ion pairs is analyzed. The main causes of the appearance of ionic pairs are considered: partial or complete transfer of an electron or electron pair from one molecule to another, transfer of a proton (prototropy) or halide ions (halotropy) between molecules, conversion of contact ionic pairs in microcrystals of salts into salts separated by solvation. The conditions of structural transitions between them are determined. The influence of nanoparticle sizes and temperature on the relative thermodynamic stability of these two forms of clusters is described.*

*The review covers a wide range of subjects: clusters formed by water molecules, hydrated molecules of oxygen and oxygen-free acids, inorganic bases (alkali metal and ammonia hydroxides) and salts; anhydrous and hydrated clusters containing simultaneously acid and base molecules; clusters of coordination compounds, and some other substances. The results are presented of quantum chemical calculations by Hartree-Fock (HF), electron density functional theory (DFT), coupled single, double and triple excitation (CCSD (T)) and second-order Möller-Plesset perturbation theory (MP2) methods of the spatial structure and energy characteristics of the models under consideration. The theoretical results are compared with the available experimental data.*

*It is revealed that dissociation of O–H bonds is possible in clusters formed by at least five water molecules and is a complex reaction controlled by the formation of hydrogen bonds, with two water molecules acting as promoters of the hydrolysis reaction where a synchronous displacement occurs of two protons, and the  $H_3O^+$  and  $OH^-$  ions act simultaneously as hydrogen bond triple acceptors and triple donors. In clusters of hydrated inorganic acid molecules, both anoxic and oxygen-containing, including 3 to 5 water molecules, collective (i.e. concerted) proton transitions and ionic dissociation are possible. The ionic dissociation of alkali metal hydroxides and halides requires 3 to 7 water molecules in the cluster.*

*It has been shown that in clusters consisting of the same number of molecules of ammonia and hydrochloric acid  $(HCl)_n \cdot (NH_3)_n$ , the transition from the hydrogen bond to the ion pair occurs already at  $n = 2$ . Ionic coordination compounds can form oligomeric associates, where the distance between the cation and the anion depends on the coordination number of the cation and is intermediate between the values characteristic of the contact and separated ion pairs.*

**Keywords:** cluster, molecular associate, ion pair, prototropy, halotropy, structural transition in nanoparticles, quantum chemical simulation