

ТФП-МОДЕЛИРОВАНИЕ N-МЕРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Надыкто А.Б.^{1,2}, Дж.Херб (J.Herb)¹, Е.С.Назаренко², К.М. Назаренко², Ф.Ю. (F.Yu)¹

¹State University of New York at Albany, 251 Fuller Rd., Albany, NY 12203, USA

²Московский Государственный Технологический Университет «Станкин», 127055
Россия, г. Москва, Вадковский пер., д. 3а, e-mail: soralumina@gmail.com

В данной работе проведен численный эксперимент по определению структуры и свойств N-меров серной кислоты (N=0-7). Исследования проведены с помощью Теории Функционала Плотности (ТФП) с использованием PW91PW91/6-311++G(3df,3pd) метода [1]. Определены термодинамические и дипольные свойства $(\text{H}_2\text{SO}_4)_N$ и исследован переход газ-кластер-макроскопическая жидкость, происходящий в ходе их формирования. Проведено сравнение модельных результатов с экспериментальными данными и показано, что переход пошаговых изменений свободной энергии Гиббса к значениям, характерным для макроскопической жидкости, происходит очень быстро. Так, например при $N > 5$, различие между значениями свободной энергии Гиббса реакции присоединения мономера отличается от соответствующей величины для жидкой H_2SO_4 не более чем на 1-1.5 ккал/моль, которые не превышают типичную погрешность измерений и расчетов. А это означает, что уже на 6-7 шаге формирования кластеров их термодинамические характеристики практически неотличимы от характеристик макроскопической H_2SO_4 жидкости, что, в свою очередь, указывает на возможность применения классического приближения сплошной среды к системам нанометрового размера, вглубь нано- и микро- шкал вплоть до кластеров, состоящих из десятка молекул. С другой стороны, значительные отклонения пошаговых значений свободной энергии Гиббса от значения, характеризующего макроскопическую жидкость, указывают на недопустимость применения классического приближения сплошной среды в задачах, в которых происходит образование наночастиц из газовой фазы (нуклеация, расчет энергии образования кластеров) без вычисления квантовой поправки в области малых размеров ($N < 5$). Предел применимости приближения сплошной среды индивидуален для каждого вещества/соединения и может быть получен с помощью квантовых расчетов. Другим важным результатом исследования являются дипольные характеристики исследуемых N-меров [2]. В частности, в целом ряде случаев дипольный момент $(\text{H}_2\text{SO}_4)_N$ достаточно высок, что напрямую влияет на скорости захвата данных соединений, которые в изобилии присутствуют в атмосфере, заряженными наночастицами, что в итоге приводит к высокой токсичности формируемых нано- и ультрадисперсных частиц.

Литература.

1. Nadykto, A. B., J. Herb, F. Yu, Y. Xu, and E. S. Nazarenko. Estimating the Lower Limit of the Impact of Amines on Nucleation in the Earth's Atmosphere. *Entropy* 17 (5), 2764-2780 (2015).
2. Nadykto, A. B., Yu, F. Dipole moment of condensing monomers: A new parameter controlling the ion-induced nucleation. *Phys.Rev.Lett.*,93(1), 016101 (2004).