

# ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

## 1. Аннотация

Понимание физико-химических свойств на границе раздела вода/кремнезем имеет ключевое значение в различных областях. В связи с этим, взаимодействия молекул воды,  $[(\text{H}_2\text{O})_n, n=1-4]$ , с кластером ортокремниевой кислоты,  $[\text{Si}(\text{OH})_2]$ , были изучены несколькими теоретическими методами. Было обнаружено, что получаемые комплексы стабильны и энергия взаимодействия увеличивается с увеличением числа взаимодействующих молекул воды. Расчеты SAPT0 для аддуктов показали, что последовательная адсорбция молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на кластере обуславливается в первую очередь электростатической компонентой (до 70%), а затем индукционными взаимодействиями (~18-20%). Дисперсионная составляющая вносит умеренный вклад (~10-15%) в устойчивость этих взаимодействий. Анализ IGM выявил одновременное участие водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий между молекулами воды и кластером  $\text{Si}(\text{OH})_2$ . Использование техники AIMD показало стабильность кластеров вода/ $\text{Si}(\text{OH})_2$  при комнатной температуре.

## 2. Тема работы

Нековалентные взаимодействия между молекулами и различными сорбентами.

## 3. Состав коллектива

1. Петрушенко Игорь Константинович, к.х.н., доцент, Иркутский национальный исследовательский технический университет, руководитель.
2. Петрушенко Константин Борисович, к.х.н., старший научный сотрудник, Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, исполнитель.
3. Шабалин Александр Александрович, инженер, Иркутский национальный исследовательский технический университет, исполнитель.

## 4. Информация о гранте

Инициативная работа

## 5. Научное содержание работы

### 5.1. Постановка задачи

Цель работы состоит в создании теоретических и методологических основ численного анализа адсорбции различных молекул на наноструктурах с

несколькими типами адсорбционных центров, позволяющих описывать и прогнозировать взаимодействия адсорбата и адсорбента.

## **5.2. Современное состояние проблемы и краткое описание проекта.**

Аналогично предыдущему отчету.

### **6. Методы**

Геометрии всех структур оптимизированы с использованием метагиридного функционала плотности M06-2X [29] с поправкой (RI) в сочетании с базисным набором aug-cc-pVTZ [30]. Расчет частоты выполняется на том же уровне теории, чтобы гарантировать реальные минимумы полученных геометрий. Метод M06-2X ранее широко использовался в исследованиях, включающих различные нековалентные взаимодействия, включая взаимодействие водородных связей [31-33]. Поправка на дисперсию D3 (версия D3zero), предложенная Гrimme, также используется для более эффективного учета дисперсионного взаимодействия, если таковое имеется [34]. Для каждого из образованных комплексов полная энергия взаимодействия ( $E_{int}$ ) рассчитывается с использованием теории возмущений, адаптированной к симметрии (SAPT0) с базисным набором jun-cc-pVDZ. Ранее было показано, что такое сочетание теоретического уровня дает точные теоретические предсказания [35,36]. В данной работе каждая отдельная дополнительная молекула  $H_2O$  рассматривается как один фрагмент, а кластер  $Si(OH)_2$  и любая(ые) уже связанная(ые) молекула(ы)  $H_2O$  вместе рассматриваются как второй фрагмент. Метод SAPT0 позволяет разложить  $E_{int}$  на обменную ( $E_{ex}$ ), электростатическую ( $E_{el}$ ), дисперсионную ( $E_{disp}$ ) и индукционную ( $E_{ind}$ ) составляющие. Расчеты SAPT0 проводились с использованием кода Psi4 (v.1.41) [37], тогда как оптимизация геометрии проводилась с использованием Orca 5.0.3 [38,39]. Следует отметить, что более отрицательное значение  $E_{int}$  указывает на более сильное взаимодействие между взаимодействующими системами. В качестве модели континуального растворителя мы используем модель SMD (модель сольватации, основанная на плотности), которая подробно описана Труларом и др. [40]. Кратко, она разделяет свободную энергию сольватации при фиксированной концентрации на две составляющие. Первая – это объемный электростатический вклад. Вторая – вклад, обусловленный короткодействующими взаимодействиями между молекулами растворенного вещества и растворителя. Эта составляющая, в свою очередь, представляет собой сумму членов, пропорциональных площадям поверхности отдельных атомов растворенного вещества, доступным растворителю, и называется членом «полость–дисперсия–структура растворителя». Кроме того, расчеты DFT также выполняются с использованием

программного пакета Gaussian [41] на уровне теории M06-2X/aug-cc-pVTZ, а значения  $E_{int}$  вычисляются для тех же фаз в газе и растворителе (SMD) (без поправки BSSE). Также выполняется анализ естественных орбиталей связи (NBO) для определения первичного донора и акцептора и расчета энергии возмущения второго порядка ( $E(2)$ ), индекса связи Вайберга (WBI) и переноса заряда между ними [42]. Начальные структуры для моделирования *ab initio* молекулярной динамики (AIMD) релаксируются с использованием метода M06-2X/aug-cc-pVTZ (с коррекцией D3). Все моделирования AIMD использовали временной шаг 1 фемтосекунду, ансамбль NVT с использованием термостата Ноза-Хувера и алгоритм скорости–Верле для интегрирования уравнения движения. Для полного цикла вычислений AIMD использовался временной период 40 000 фемтосекунд. Эти вычисления также выполнялись с помощью Orca 5.0.3. Программа Multiwfns 3.8.0 [43] использовалась для получения изоповерхностей независимой градиентной модели (IGM) [44,45]. Для визуализации использовались программы VMD [46] и Chemcraft [47].

## 7. Полученные результаты

1. Подводя итог, мы изучили взаимодействие молекул воды с кластером ортоокремниевой кислоты, используя оптимизацию геометрии DFT на уровне теории M06-2X/aug-cc-pVTZ, энергетическое разложение SAPT0 (SAPT0/jun-cc-pVDZ), визуальные представления IGM и моделирование AIMD. Кроме того, были оценены значения  $E_{int}$ ,  $E(2)$  и WBI. На основании этих данных можно сделать следующие выводы:
2. Электростатические взаимодействия играют основную роль в стабилизации взаимодействия между выбранными молекулами, за которыми следуют индукционные и дисперсионные взаимодействия.
3. Из-за увеличения числа водородных связей расчетная энергия взаимодействия выше для кластера с большим количеством молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .
4. Использование модели SMD показало номинальное снижение стабильности выбранных комплексов наряду с номинальными или значительными структурными изменениями. Моделирование AIMD (количество молекул  $\text{H}_2\text{O} = 2\text{--}4$ ) показало устойчивость комплексов при  $T = 300 \text{ K}$  в газовой фазе на протяжении всего цикла моделирования. Однако включение модели SMD выявило некоторое нарушение молекулярного кластера с миграцией нескольких молекул воды на большие расстояния от исходного  $\text{Si(OH)}_2$ .
5. Моделирование AIMD (количество молекул  $\text{H}_2\text{O} = 30$ ) показывает устойчивость большого комплекса  $30\text{H}_2\text{O/Si(OH)}_2$ . Большинство молекул воды претерпевают значительные позиционные сдвиги, но при этом образуют новые водородные связи между соседними молекулами.

## 8. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

**A theoretical study on the interaction of orthosilicic acid with water molecules**

I. K. Petrushenko, Bapan Saha // Chemical Physics 599 (2025) 112876.

<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2025.112876>

**9. Эффект от использования кластера в достижении целей работы**

Использование квантово-химического моделирования на базе оборудование ИВЦ НГУ является значимой частью работы, поскольку позволяет получать ценные расчетные данные. Во-вторых, оно дает возможность осуществления направленного проведения синтеза необходимых материалов и прогнозирования ожидаемых результатов их использования. Использование многопроцессорных суперкомпьютеров с этой точки зрения является обязательным условием, поскольку позволяет проводить вычисления с высокой скоростью.