

Badania DFT protonowych klasterów wody

Tomasz Wróblewski, Anna Kamińska

Akademia Pomorska w Słupsku, Instytut Fizyki, ul. Arciszewskiego 22b, 76-200 Słupsk

Badania protonowych klasterów wody prowadzone są w wielu laboratoriach (zob. [1-2] dla referencji). Jednakże wartości eksperymentalne takich wielkości, jak energie dysocjacji lub entalpie tworzenia klasterów charakteryzują się dużym rozrzutem. W otrzymaniu dokładnych wartości energetycznych mogą być pomocne metody obliczeniowe chemii kwantowej, jednakże jest ich tak wiele, że pewnym problemem może być wybór odpowiedniej metody. Dotyczy to szczególnie metod DFT.

W pracy tej przedstawiono wyniki obliczeń entalpii reakcji tworzenia klasterów $H+(H_2O)_n-1 + H_2O \rightarrow H+(H_2O)_n$ z $n=1-4$ dla 10 różnych funkcjonałów w bazie funkcyjnej 6-311G++(3df,3pd) (Tab. 1). Wyniki porównane zostały z wartościami eksperymentalnymi [3] oraz z obliczeniami dokładną metodą CBS Q.

Tabela 1. Entalpie tworzenia protonowych klasterów wody oraz współczynniki determinacji R^2 .

Metoda	ΔH_r^0 (kcal/mol)				R^2
	n=1	n=2	n=3	n=4	
BVP86	163.84	37.55	21.65	16.92	0.99861
B3LYP	163.79	36.20	21.10	17.18	0.99923
B3PW91	165.83	36.26	20.78	16.63	0.99914
MPW1PW1	165.92	36.80	21.40	17.29	0.99915
PBEPBE	163.22	38.15	22.24	17.63	0.99856
PBE1PBE	165.38	37.33	21.87	17.58	0.99903
HCTH	165.70	35.25	19.71	16.05	0.99928
THCTH	166.50	37.32	21.49	17.12	0.99893
TPSSTPSS	164.89	37.37	21.55	17.40	0.99891
CBS-Q	164.03	32.97	20.51	17.20	0.99995
Exp	165.0	32.0	20.0	17.3	

Jako kryterium zgodności obliczonych i eksperymentalnych wartości przyjęto wielkość współczynnika determinacji R^2 . Najlepszą zgodność otrzymano dla metody CBS-Q. Bardzo dobre wyniki obliczeń uzyskane zostały również dla funkcjonałów HCTH ($R^2= 0.99928$) i B3LYP ($R^2= 0.99923$).

[1] T. Wroblewski, , Int. J. Mass Spectr., 97 (2001) 207.

[2] T. Wroblewski, , Rad. Phys. Chem., 68 (2003) 318.

[3] NIST Standard Reference Database Number 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry>