

АК. Предполагаемая значительная стабилизация адсорбционных структур малых ЭДМ в полостях, коррелирующая с высокими значениями напряженности электрического поля в пустотах решетки кремнезема ($\sim 10^7$ В/см) [21], объясняет прочное удерживание поверхностью SiO_2 таких соединений, как вода, *n*-спирты, нитрилы [11].

Таким образом, анализ особенностей распределения электростатического потенциала в приповерхностном слое кремнезема позволяет уточнить строение и стереохимию первичных адсорбционных комплексов и дает наглядное представление о негидроксильной природе центров адсорбции малых полярных соединений.

1. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. — М.: Наука, 1978. — 255 с.
2. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. — М.: Наука, 1972. — 459 с.
3. Ласкорин Б. Н., Стрелко В. В., Стражеско Д. Н., Денисов В. И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. — М.: Атомиздат, 1977. — 304 с.
4. Чукин Г. Д., Малевич В. И. // Журн. структур. химии. — 1977. — 18, № 1. — С. 97—106.
5. Девисон С., Левин Дж. Поверхностные (таммовские) состояния. — М.: Мир, 1978. — 231 с.
6. Copeland R. F. // J. Phys. Chem. — 1971. — 75, N 19. — P. 2967—2969.
7. Preuss E., Londen G., Peuckert M. // Ibid. — 1985. — 89, N 13. — P. 2955—2961.
8. Oliven J. // Phys. stat. solidi B. — 1986. — 138, N 2. — P. 457—464.
9. Миронов С. Л., Горлов Ю. И., Чуйко А. А. // Укр. физ. журн. — 1979. — 24, № 7. — С. 983—987.
10. Липина Э. Т., Самосон А. В., Брей В. В., Горлов Ю. И. // Докл. АН СССР. — 1981. — 259, № 2. — С. 403—408.
11. Горлов Ю. И. // Журн. физ. химии. — 1985. — 59, № 5. — С. 1213—1218.
12. Горлов Ю. И., Заяц В. А., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 1986. — 22, № 5. — С. 533—545.
13. Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo D. H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1975. — 97, N 6. — P. 1285—1293.
14. Anthony D. J. // Theor. chim. acta. — 1981. — 59, N 1. — P. 81—85.
15. Тертых В. А. Закономерности химических реакций и направленные синтезы в поверхностном слое дисперсных кремнезёмов. : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Киев : ИФХ АН УССР. — 1985. — 24 с.
16. Горлов Ю. И., Заяц В. А., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 1988. — 24, № 5. — С. 532—545.
17. Горлов Ю. И., Конопля М. М., Чуйко А. А. // Там же. — 1980. — 16, № 3. — С. 333—338.
18. Конопля М. М., Горлов Ю. И. // Там же. — 1980. — 16, № 5. — С. 638—639.
19. Жидомиров Г. И., Михайкин И. Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур: — М., 1984. — 161 с. (Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь /ВИНИТИ; Т. 9).
20. Beran S. // Chem. Phys. Lett. — 1982. — 91, N 2. — P. 86—90.
21. Йете Д. // Катализ: Новые физические методы исследования. — М.: Мир, 1964. — С. 253—307.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 27.07.90.

УДК 541.183

В. М. Гунько

АВ ИНИЦИО И ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП И АДСОРБЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

Неэмпирическим методом в базисе 3-21G и методами AM1 и МПДП/Н рассчитано пространственное и электронное строение кластеров, моделирующих функциональные группы на поверхности кремнезема: $R_n\text{SiX}$ при $X = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{F}, \text{Cl}, (\text{OH})_2, \text{O}$; $R = \text{OSiH}_3$; $n = 3, 2$. Характерные изменения параметров кластеров для разных X слабо зависят от метода расчета. Сопоставлена структура адсорбционных комплексов молекул H_2O , HF, HCl, полученная различными методами. Проведено сравнение результатов расчетов кластеров методом МПДП для двух вариантов параметризации атома Si с неэмпирическими данными.

Квантовохимические исследования пространственного и электронного строения функциональных групп и адсорбционных комплексов на поверх-

© В. М. Гунько, 1993.

Таблица 1. Параметры молекул ХН

Метод	$-q_X$	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$	$r_{\text{НХ}}, \text{нм}$
H_2O ($r_{\text{НХ}}^{\text{эксп}} = 0,0958 \text{ нм}$, $\text{IP}_{\text{эксп}} = 12,62 \text{ эВ}$)			
STO-3G	0,330	10,68	0,09894
3-21G	0,732	12,99	0,09667
6-31G **	0,670	13,54	0,09431
6-311G **	0,498	13,62	0,09410
AM1	0,382	12,46	0,09613
МПДП	0,326	12,19	0,09432
HF ($r_{\text{НХ}}^{\text{эксп}} = 0,09168 \text{ нм}$, $\text{IP}_{\text{эксп}} = 16,04 \text{ эВ}$)			
3-21G	0,450	16,26	0,09375
4-31G *	0,487	17,03	0,09120
4-31G **	0,380	17,02	0,08997
6-31G *	0,483	17,12	0,09110
6-31G **	0,387	17,11	0,09005
6-311G	0,493	17,44	0,09104
6-311G **	0,318	17,39	0,08960
AM1	0,289	14,09	0,08262
МПДП	0,287	14,82	0,09563
HCl ($r_{\text{НХ}}^{\text{эксп}} = 0,12746 \text{ нм}$, $\text{IP}_{\text{эксп}} = 12,75 \text{ эВ}$)			
3-21G	0,210	13,04	0,12935
6-21G	0,205	13,01	0,12940
CID/6-21G	0,211	12,99	0,13203
AM1	0,168	12,33	0,12836
МПДП	0,183	13,01	0,13484

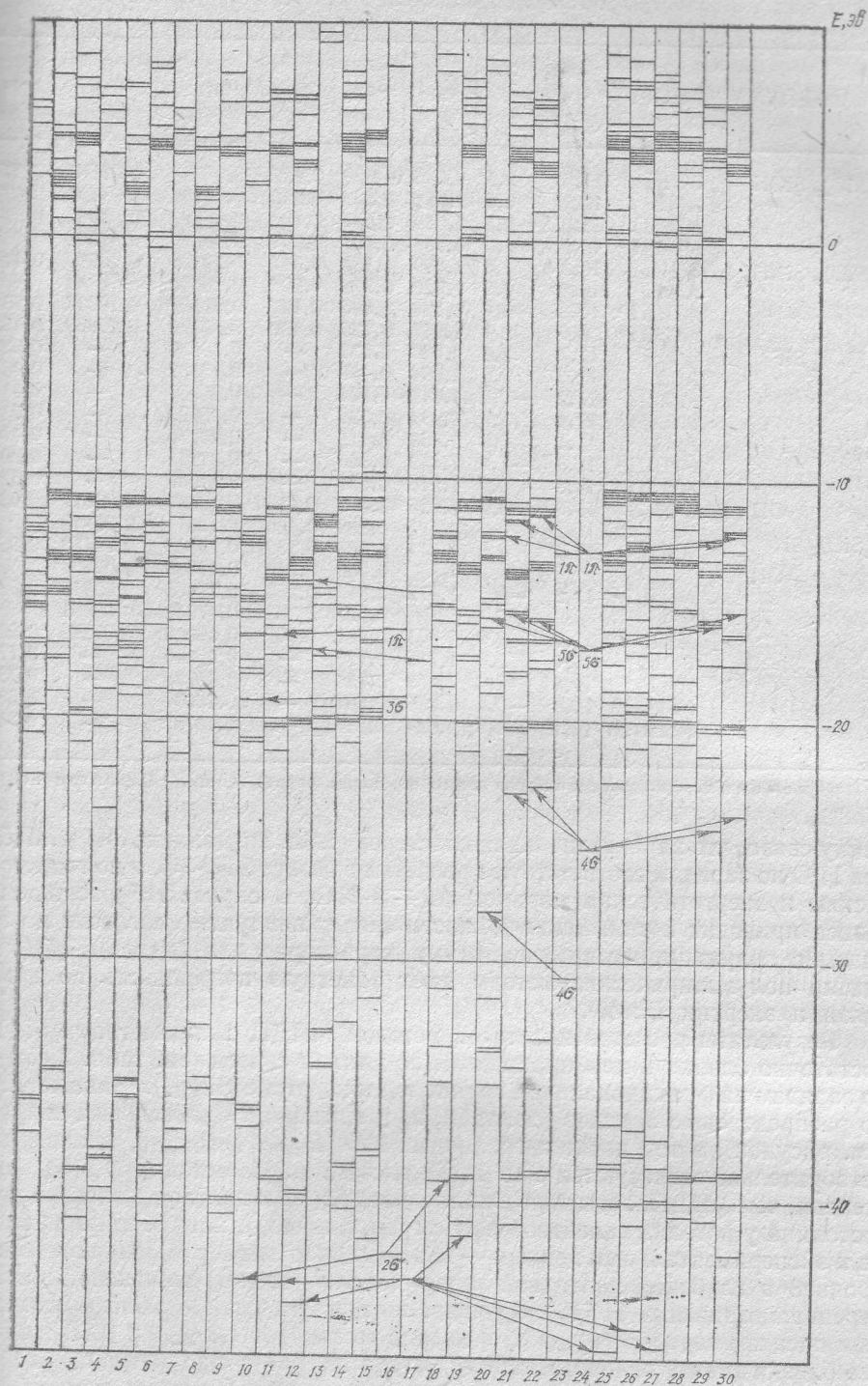
IP — потенциал ионизации.

центров оксидов [1, 3—5, 7] и точечных дефектов [8]. Большая часть неэмпирических кластерных расчетов оксидов кремния и алюминия, алюмосиликатов выполнена в минимальном базисе STO-3G [1, 3, 7, 10, 11], что ограничивает надежность полученной информации. Базисы 6-31G*, 6-31G** использовали для расчетов моделей в лучшем случае из двух полиэдров [5—7], что, конечно, не является оптимальным вариантом вследствие сильного влияния на рассчитываемые параметры граничных условий: атомы Н на оборванных связях атомов металла, например $\text{H}_3\text{Si}(\text{OH})\text{AlH}_3$. В последнее время получил широкое распространение базис 3-21G [5, 6, 11], позволяющий рассматривать большие фрагменты твердого тела (четыре и более полиэдров), в которых влияние выбора тех или иных граничных условий меньше сказывается на значениях параметров центральной ячейки кластера.

В настоящей работе проведено сравнение результатов, полученных для однотипных кластеров $(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{SiX}$ при $\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{F}$ полуэмпирическими методами AM1 [13] и МПДП [14] с параметрами Si [15, 16] и поправками для Н-связей [17, 18], а также неэмпирическим методом в базисе 3-21G [19] — программа GAUSSIAN-80. Выбор базиса 3-21G обусловлен размерами рассчитываемых кластеров и приведенными выше соображениями, а также непринципиальными отличиями в геометрии и распределении электронной плотности при переходе к базисам 4-31G, 6-21G, 6-31G. Значительнее различия по отношению к расчетам в базисах с поляризационными функциями, например 6-31G** [3—7, 20], но использование столь широких базисных наборов для выбранных моделей требует нереальных машинных ресурсов. Отметим, что оптимизацию геометрии и более малых структур зачастую проводят в базисе 3-21G, а затем с этой геометрией рассчитывают энергетику и электронное строение в расширенных базисах [21].

Из молекул, далее рассмотренных в адсорбционных комплексах, наиболее близки к неэмпирическим данные МПДП для HCl (табл. 1, рисунок). В целом метод МПДП в молекулах HNaI занижает полярность и завышает

ности твердых тел проводят в основном полуэмпирическими методами (см. обзоры [1, 2] и ссылки к ним). Значительно меньше работ посвящено ab initio расчетам поверхностных структур [1—11]. Однако, как известно, при изучении твердого тела наиболее надежную информацию об электронном строении дают зонные или кластерные подходы «из первых принципов» [1, 2, 8, 9]. Исследования явлений адсорбции и катализа полуэмпирическими методами иногда приводят и к качественно неверным результатам [1]. Следовательно, данные об электронной и пространственной структуре функциональных групп и адсорбционных комплексов на поверхности твердых тел, полученные полуэмпирическими методами, целесообразно сопоставить с результатами неэмпирических расчетов, как это зачастую делают для молекул и газофазных реакций [12], а также при исследовании активных



Уровни орбитальных энергий молекул HF (16, 17) и HCl (23, 24), кластеров R_3SiOH (1—3), $R_2Si(OH)_2$ (4—6), $R_2Si=O$ (7—9), R_3SiF (10—12), R_3SiNH_2 (13—15), R_3SiCl (29, 30), комплексов $\equiv SiN \begin{smallmatrix} H \\ \vdots \\ H \end{smallmatrix}$ HF (18, 19), $\equiv SiN \begin{smallmatrix} H \\ \vdots \\ H \end{smallmatrix}$ HCl (20—22), $\equiv Si \begin{smallmatrix} OH \\ \vdots \\ FH \end{smallmatrix}$ (25, 26), $\equiv Si \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \vdots \\ FH \end{smallmatrix}$ (27), $\equiv Si \begin{smallmatrix} Cl \\ \vdots \\ NH_3 \end{smallmatrix}$ (28). Базис 3-21G (1, 4, 7, 10, 13, 16, 20, 23), AM1 — (2, 5, 8), МПДП [15] — (3, 6, 9, 11, 14, 17, 19, 21, 24, 25, 27—29), МПДП [16] — (12, 15, 22, 26, 30)

Таблица 2. Параметры кластеров кремнезема с различными функциональными группами

Кластер	Метод	$E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НВМО}}$	q_{Si}	$-q_{\text{X}}$	q_{H_X}	r_{SiX}	r_{HX}	$-q_i$
$(\text{H}_3\text{SiO})_3 \text{SiOH}$	3-21G	11,6	2,5	2,056	0,926	0,421	0,16383	0,09581	0,505
	AM1	10,9	0,5	1,921	0,669	0,236	0,17298	0,09493	0,433
	МПДП ¹	11,0	-0,5	1,544	0,544	0,197	0,17087	0,09365	0,347
$(\text{H}_3\text{SiO})_3 \text{SiNH}_2$	МПДП ²	10,9	2,0	1,936	0,667	0,201	0,16623	0,09305	0,466
	3-21G	10,3	1,6	1,890	1,138	0,347	0,17163	0,09973	0,444
	AM1	10,3	0,9	1,922	0,778	0,207	0,16690	—	—
$(\text{H}_3\text{SiO})_3 \text{SiF}$	МПДП ¹	10,3	-0,4	1,478	0,496	0,121	0,17769	0,10017	0,254
	МПДП ²	9,9	2,1	1,947	0,736	0,139	0,17170	0,09869	0,458
	3-26G	11,7	2,4	2,060	0,532	—	0,16030	—	0,532
$(\text{H}_3\text{SiO})_3 \text{SiCl}$	AM1	11,0	0,5	1,994	0,469	—	0,15982	—	0,469
	МПДП ¹	11,2	-0,6	1,649	0,474	—	0,16367	—	0,474
	МПДП ²	11,1	2,0	1,994	0,532	—	0,15999	—	0,532
$(\text{H}_3\text{SiO})_2 \text{Si} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	AM1	11,1	0,0	1,838	0,416	—	0,20376	—	0,416
	МПДП ¹	11,3	-1,4	1,479	0,366	—	0,21174	—	0,366
	МПДП ²	11,3	0,6	1,915	0,521	—	0,21339	—	0,521
$(\text{H}_3\text{SiO})_2 \text{Si=O}$	3-21G	11,5	3,7	2,026	0,909	0,416	0,16637	0,09611	0,957
	AM1	11,0	0,6	1,844	0,889	0,425	0,16311	0,09712	—
	МПДП ¹	11,2	-0,5	1,472	0,683	0,238	0,17305	0,09470	0,866
$(\text{H}_3\text{SiO})_2 \text{Si=O}$	МПДП ²	11,1	2,0	1,861	0,663	0,242	0,17300	0,09501	—
	3-21G	11,1	2,6	1,785	0,563	0,203	0,17069	0,09316	0,686
	AM1	10,8	0,3	1,679	0,529	0,203	0,17042	0,09361	—
	МПДП ¹	10,5	-0,8	1,296	0,671	0,207	0,16660	0,09295	0,903
	МПДП ²	10,1	1,3	1,684	0,779	—	0,15449	—	0,779

Примечания. Орбитальные энергии даны в эВ, длины связей — в нм. ¹ Параметры Si [15]. ² — [16].

длину связи, что характерно и для кластеров (табл. 2). Данные AM1 и МПДП для H_2O по зарядам соответствуют расчетам в базисе STO-3G, а по геометрическим и энергетическим параметрам — 3-21G. В случае HF расширение базиса приводит к снижению ионности связи; наилучшее согласие по зарядам с полуэмпирическими методами характерно для базиса 6-311G**, однако полуэмпирические методы дают заметную погрешность по длине связи и энергии ВЗМО.

Результаты расчетов кластеров методом МПДП с параметрами Si [16] достаточно близки к неэмпирическим по длинам связей (см. табл. 2, r_{SiX}), по зарядам на функциональной группе (q_i) и на атоме Si (q_{Si}). Данные AM1 по распределению зарядов (см. табл. 2) и значениям орбитальных энергий (см. рисунок), в том числе и граничных МО ($E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$), также удовлетворительно согласуются с ab initio расчетами. Но метод AM1 в большей степени, чем МПДП, завышает длины связей Si—O и плотность электронных состояний у потолка валентной полосы (см. рисунок), хотя ее ширина близка к экспериментальным данным — 25 эВ [22]. По методу МПДП положение уровней в глубокой валентной «зоне» (около — 30 эВ) занижено, причем перепараметризация Si [16] ухудшает этот результат. По экспериментальным оценкам заряд на атоме Si в кварце составляет $1,3 \pm 0,2$ [23]. Наиболее близки к этой величине данные метода МПДП с параметрами Si [15], но в этом случае хуже передаются геометрические параметры, чем Si [16]. С данными работы [23] по зарядам хорошо согласуются расчеты кластеров кремнезема в базисе STO-3G [10], но расширение базиса приводит к увеличению ионности связи Si—O до 50 %.

Характер изменений параметров кластеров R_3SiX и R_2SiX в зависимости от X по полуэмпирическим и неэмпирическим расчетам совпадает для всех X (см. табл. 2, q_{Si} , q_{X} , $E_{\text{ВЗМО}}$, q_i и рисунок). Так, при замещении OH-группы на аминогруппу уровень ВЗМО, локализованной на атоме N и соответствующей его неподеленной электронной паре, отщепляется в за-

преценную зону (см. рисунок, 13—15), что соответствует сильным электронодонорным свойствам группы $\equiv\text{SiNH}_2$. При этом $E_{\text{ВЗМО}}$ по МПДП [15] и *ab initio* практически совпадают, как и заряды на функциональной группе, только уже для параметров Si [16]. Замещение OH-группы на F дает противоположное изменение параметров относительно $\equiv\text{SiNH}_2$: q_{Si} растет, а $E_{\text{ВЗМО}}$ понижается. При этом энергия МО, локализованной на атоме F, по неэмпирическим данным составляет —16,6 эВ (вклад АО—F в более высокие занятые МО незначителен), а по МПДП [16] — 14,3 эВ, т. е. эти уровни близки к $E_{\text{ВЗМО}}$ молекулы HF (см. табл. 1), но в первом случае происходит стабилизация, а во втором — разрыхление орбиталей, соответствующих неподеленным парам атома F (см. рисунок).

В силановой группе ВЗМО локализована на атоме O (сумма квадратов коэффициентов МО ЛКАО атома O $C_{\text{O}}^2 = 0,8$). Изменение заряда на атоме O относительно силанольной группы по *ab initio* и полумэмпирическим расчетам противоположно, хотя q_{F} увеличивается, а q_{Si} снижается независимо от метода расчета. Соответственно расположены уровни неподеленных электронных пар атома O (см. рисунок, 7—9). Судя по значениям параметров, силановая группа обладает высокими электроноакцепторными (неполнокоординированный атом Si) и протонноакцепторными (атом O) свойствами, что согласуется с экспериментальными данными о ее значительной реакционной способности [24].

Авторы [17, 18] внесли в схему МПДП поправку для правильного описания H-связей, причем модификация МПДП/H [18] позволяет адекватно описывать и H^+ -перенос, а вариант [17] завышает активационный барьер этого процесса. В то же время данные МПДП/H [17] лучше согласуются по энергии H-связи с неэмпирическими расчетами, чем МПДП/H [18]. Так, для $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HF}$ энергия связи по МПДП/H [17] составляет 54 кДж/моль, согласно [18], — 33 кДж/моль, а расчеты в базисе 6-31G** дают 48 кДж/моль, 6-311G** — 51 кДж/моль и с учетом электронной корреляции [25] около 60 кДж/моль; по AM1 — всего 14 кДж/моль. Результаты расчетов H-комплексов молекул H_2O , HF, HCl на SiO_2 методом МПДП/H хорошо согласуются с неэмпирическими данными по длине H-связи (табл. 3, r_{HNH}), по переносу заряда на адсорбат ($q_{\text{адс}}$) и по изменению орбитальных энергий, а также по относительному увеличению длины связи $r_{\text{ну}}$ в молекулах.

Данные МПДП/H согласуются с [10] по относительной стабильности H-комплексов молекулы H_2O , хотя их энергии занижены. В случае $\equiv\text{SiNH}_2 \cdots \text{HCl}$ энергия связи по МПДП/H завышена на 36,7 кДж/моль относительно расчетов в базисе 3-21G. Однако известно [25], что при расширении базиса и учете электронной корреляции энергия H-связей увеличивается на 10—20 % и хорошо согласуется с экспериментальными данными. Следовательно, метод МПДП/H [17] для определения энергии H-связей более надежен, чем [18], а тем более AM1 (см. табл. 3), однако для изучения H^+ -переносов по H-связям лучше использовать подход [18]. Погрешности метода МПДП/H обусловлены невозможностью подбора констант в поправочном выражении, одинаково хорошо описывающих связь $\text{R}_1\text{XH} \cdots \text{YR}_2$ для всех R_1 и R_2 , так как в зависимости от R_1 и R_2 изменяются не только заряды на атомах X, Y и H, но и поляризуемости связей и перенос заряда в комплексах. Это приводит к более сложной зависимости в поправочном выражении, чем предложено в [17, 18], как, например, в методе AM1 [13] или в МПДП [26]. Однако использование одноцентровых поправок на остов-остовное взаимодействие в AM1 не дает достаточно хорошего согласия с экспериментальными данными во многих случаях.

Конечно, метод AM1 более последователен, чем МПДП/H, поскольку соответствующие поправки учитываются для всех пар атомов, а не только для связанных H-связью. Однако, например, в [27] полученное строение димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ по AM1 не соответствует глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), рассчитанной неэмпирическим методом. Дальнейшие расчеты в более широких базисах и с учетом электронной корреляции [28] показали ошибочность выводов [27]. Для заряженных

Таблица 3. Параметры адсорбционных комплексов $\equiv\text{SiX}\cdots\text{H}-\text{Y}, \text{E} \Delta_t, \text{кДж/моль}$

Комплекс	Метод	$-\Delta E_t$	$-E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НВМО}}$	q_{Si}	$-q_X$	q_{H_X}	
$\equiv\text{SiO}\cdots\text{H}$ HOH	3-21G МПДП *	28 13	11,2	-0,7	1,540	0,535	0,199	0,358
$\equiv\text{SiOH}\cdots\text{OH}_2$	МПДП *	13,5	10,8	-0,2	1,540	0,551	0,224	0,337
$\equiv\text{SiO}\cdots\text{H}$ HF	МПДП	51	11,3	-0,8	1,561	0,567	0,210	0,350
$\equiv\text{SiO}\cdots\text{H}$ HCl	АМ1 МПДП	18 61	11,1 11,3	0,3 -0,9	1,930 1,563	0,689 0,541	0,239 0,213	0,222 0,358
$\equiv\text{SiN}\cdots\text{H}$ HOH	АМ1 МПДП *	13 15	10,2 10,7	0,9 -0,6	2,084 1,461	0,783 0,468	0,210 0,120	0,335 0,300
$\equiv\text{SiN}\cdots\text{H}$ HF	3-21G МПДП	55 52	11,3 11,0	1,1 -0,8	1,883 1,470	1,150 0,470	0,359 0,122	0,565 0,366
$\equiv\text{SiN}\cdots\text{H}$ HCl	3-21G МПДП	50 87	10,9 10,9	1,0 -1,0	1,895 1,483	1,120 0,424	0,364 0,132	0,398 0,444
$\equiv\text{SiF}\cdots\text{H}$ HOH	МПДП**	88	10,8	1,2	1,904	0,553	0,128	0,460
$\equiv\text{SiF}\cdots\text{H}$ HOH	3-21G	34	11,5	0,6	1,933	0,522	—	0,780
	АМ1	18	11,1	0,3	1,996	0,482	—	0,408
	МПДП	44	11,4	-0,9	1,655	0,486	—	0,378
$\equiv\text{Si}=\text{O}\cdots\text{H}$ HOH	АМ1	20	10,9	0,2	1,706	0,773	—	0,417
	МПДП *	31	9,9	-0,3	1,328	0,606	—	0,372

* МПДП/Н [18], остальные [17]; ** параметры Si [16], остальные [15]

Таблица 4. Параметры донорно-акцепторных комплексов молекулы HF

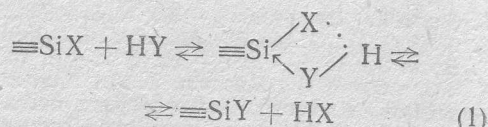
Параметр	$\equiv\text{Si}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{FH} \end{matrix}$			$\equiv\text{Si}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{FH} \end{matrix}$	
	3-21G	МПДП	МПДП *	МПДП	АМ1
$-\Delta E_t$	29	26	90	41 **	101
$-E_{\text{ВЗМО}}$	10,0	10,4	10,4	10,5	9,8
$E_{\text{НВМО}}$	1,7	0,2	0,1	-0,2	1,5
q_{Si}	1,936	1,585	1,562	1,514	1,880
$-q_X$	0,946	0,656	0,647	0,565	0,773
q_{H_X}	0,430	0,203	0,205	0,120	0,195
$-q_F$	0,418	0,169	0,130	0,238	0,145
q_{H_F}	0,522	0,359	0,376	0,367	0,410
$q_{\text{аде}}$	0,104	0,190	0,240	0,129	0,270
r_{XH_F}	0,21858	0,20510	0,22544	0,15891	0,32601
r_{SiF}	0,20636	0,19142	0,18241	0,19107	0,17400
r_{HF}	0,09495	0,09770	0,09714	0,09898	0,09400

* С учетом поправки на остов-остовное взаимодействие Si $\leftarrow$ F; ** $-\Delta E_t = 101$ кДж/моль при учете остов-остовного взаимодействия Si $\leftarrow$ F.

r_{HY}	r_{HY}	r_{HXY}	r_{HX}^{Y}	$-q_{\text{адс}}$	r_{HY}
	0,191	0,18621	0,014	0,09706	
358	0,174	0,18145	0,014	0,09710	
337		0,18938	-0,008	0,09549	
350	0,312	0,16010	0,038	0,09741	
225	0,217	0,20484	0,008	0,12943	
359	0,278	0,15495	0,081	0,14083	
395	0,202	0,28301	0,001	0,09694	
363	0,194	0,18561	0,017	0,09718	
	0,498	0,16665	0,067	0,09631	
565	0,309	0,15901	0,067	0,09858	
366					
398	0,265	0,15544	0,133	0,14348	
444	0,275	0,14942	0,169	0,14488	
460	0,322	0,14894	0,138	0,14565	
780	0,395	0,18608	0,037	0,09708	
403	0,200	0,22143	0,003	0,09616	
378	0,210	0,16880	0,021	0,09730	
417	0,230	0,20597	0,004	0,09634	
372	0,205	0,17280	0,017	0,09721	

структур, например протонированных аминов, энергия взаимодействия с молекулами воды по данным АМ1 хорошо согласуется с экспериментом — погрешность не превышает 5 кДж/моль [29]. Однако для Н-комплексов на поверхности кремнезема метод АМ1 завышает длины Н-связей, а энергию занижает (см. табл. 3), т. е. для описания таких Н-комплексов лучше использовать метод МПДП/Н [17] или [26].

При исследовании механизма реакций наибольший интерес представляют особые точки на ППЭ, соответствующие переходным состояниям и интермедиатам. Многие процессы модифицирования SiO_2 протекают по механизму $\text{S}_{\text{Ni}} - \text{Si}$ [30—33]:



(X, Y = OH, NH_2 , Hal и др.), включающему образование Н-комплексов $\equiv \text{SiX} \cdots \text{HY}$. Расчеты методами МПДП/Н и АМ1 сечений ППЭ (1) при $\text{H} = \text{OH}$, O, $(\text{OH})_2$ и NH_2 ; Y = Hal, OH, OCH_3 , $\text{OOCCH}_2\text{NH}_2$ показали [31—33], что структура переходного состояния соответствует циклическому комплексу, четырех- или шестицентровому в зависимости от строения адсорбата (шестицентровый для кислот, например глицина [33]) и количества молекул реагента на одном центре поверх-

ности SiO_2 (две молекулы HF образуют шестицентровый комплекс) с лимитирующей стадией H^+ -переносом.

Поэтому для расчетов сечений ППЭ реакций типа (1) необходим метод, хорошо описывающий Н-связи, перенос протона и донорно-акцепторные связи $\text{Si} \leftarrow \text{Y}$, т. е. он должен обладать достоинствами методов МПДП/Н [17, 18, 26] и АМ1. Интересно, что при $\text{X} = \text{OH}$ или NH_2 и $\text{Y} = \text{F}$ в отличие от реакций с другими HHal на ППЭ появляется дополнительный локальный минимум, соответствующий стабилизированному четырехцентровому предреакционному комплексу (1А). Структура этого интермедиата по неэмпирическим данным в базисе 3-21G более рыхлая (табл. 4, r_{SiF} , r_{HF}) и перенос заряда на кластер меньше ($q_{\text{адс}}$), хотя энергия стабилизации на 4 кДж/моль больше, чем по данным МПДП/Н. Более точное описание донорно-акцепторного взаимодействия $\text{Si} \leftarrow \text{Y}$ в рамках неэмпирического подхода возможно в базисах, включающих поляризационные (или диффузные) 3d-АО и на Si, и на Y. В МПДП/Н необходимо учесть поправку на остов-остовное взаимодействие между атомами Si и Y [34]. С учетом последней строения четырехцентрового комплекса HF несколько изменяется: увеличивается разрыхление Н-связи (r_{HF}) и упрочняется связь $\text{Si} \leftarrow \text{F}$ (r_{SiF}), возрастает энергия стабилизации комплекса, которая приближается к ΔE_c по данным АМ1.

Более жесткий четырехцентровый комплекс молекула HF образует с донорно-акцепторной группой. Так, Н-связь практически не ослабляется по МПДП/Н (в отличие от АМ1), а соответствующий барьер H^+ -переноса имеет меньшую высоту — 15 и 29 кДж/моль соответственно. В целом особенности строения групп $\equiv \text{SiOH}$ и $\equiv \text{SiNH}_2$ приводят к тому, что HCl замещает

ОН-группу в отличие от HF при значительном повышении температуры ($T \geq 670$ К) — энергия активации выше почти на 100 кДж/моль по данным МПДП/Н, а НВг и НI практически не реагируют с силанольными группами, но достаточно легко замещают аминогруппы при $T \sim 350-400$ К.

Таким образом, методы АМ1 и МПДП/Н правильно передают характер изменения параметров в зависимости от строения функциональных групп на поверхности SiO_2 , соответствующий неэмпирическим данным, качественно верно описывают Н-связи (МПДП/Н [17]) и структуру промежуточных комплексов с донорно-акцепторными связями $\text{Si} \leftarrow \text{Y}$ (МПДП/Н [18] с поправками на остов-остовное взаимодействие атомов Si и Y лучше, чем АМ1) в реакции замещения функциональных групп на SiO_2 .

1. Жидомиров Г. М., Михайкин И. Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур. — М., 1984. — 161 с. (ИНТ. Строение молекул и хим. связь. ВИНТИ. — Т. 9).
2. Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. — М.: Мир, 1983. — 336 с.
3. Sauer J., Zahradnik R. // Int. J. Quantum Chem. — 1984. — 26. — P. 793—822.
4. Sauer J., Morgencyr C., Schroder K.-P. // J. Phys. Chem. — 1984. — 88, N 18. — P. 5375—6386.
5. Sauer J. // Ibid. — 1987. — 91, N 5. — P. 2315—2319.
6. Gibbs G. V., DiArco P., Boisen M. B. // Ibid. — 91, N 13. — P. 5347—5354.
7. Beran S. // Ibid. — 1988. — 92, N 2. — P. 766—768.
8. Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Ермошкин А. Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. — Рига: Зинатне, 1983. — 287 с.
9. Baldrige K. K. // Ann. Rev. Phys. Chem. — 1987. — 38, N 2. — P. 211—252.
10. Ruelle P., Nam-Tran H., Buchmann M., Kesselring U. W. // J. Mol. Struct. Theochem. — 1984. — 109, N 3/4. — P. 177—193.
11. O'Malley P. J., Dwyer J. // Zeolites. — 1988. — 8, N 4. — P. 317—321.
12. Dewar M. J. S., Storch D. M. // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — 107, N 11. — P. 3898—3902.
13. Dewar M. J. S., Zebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P. // Ibid. — 1985. — 107, N 12. — P. 3902—3909.
14. Dewar M. J. S., Thiel W. // Ibid. — 1977. — 99, N 16. — P. 4899—4907.
15. Dewar M. J. S., Reza H. S., McKee M. L. // Ibid. — 1978. — 100, N 10. — P. 3607.
16. Dewar M. J. S., Friedheim J., Grady G. et al. // Organometal. — 1986. — 5, N 2. — P. 375—379.
17. Буриштейн К. Я., Исаев А. Н. // Журн. структур. химии. — 1984. — 25, № 1. — С. 25—30.
18. Буриштейн К. Н., Исаев А. Н. // Там же. — 1986. — 27, № 3. — С. 3—7.
19. Gordon M. S., Binkley S., Pople J. A. // J. Amer. Chem. Soc. — 1982. — 104, N 9. — P. 2797—2803.
20. Tossell J. A. // Phys. Chem. Miner. — 1987. — 14, N 4. — P. 320—326.
21. Bredas J. L., Street G. B. // J. Amer. Chem. Soc. — 1988. — 110, N 22. — P. 7001—7005.
22. Брытов И. А., Ромащенко Ю. Н. // Физика твердого тела. 1978. — 20, № 9. — С. 2843—2846.
23. Finster J. // Surf. Interface Analys. — 1988. — 12, N 1. — P. 309—314.
24. Бобышев А. А., Радциг В. А. // Кинетика и катализ. — 1988. — 29. — № 3. — С. 638—647.
25. Hobza P., Zahradnik R. Intermolecular complexes. — Prague: Academia, 1988. — 307 p.
26. Близнюк А. А., Войтюк А. А. // Журн. структур. химии. — 1988. — 29, № 2. — С. 31—37.
27. Herndon W. S., Radhakrishnan T. P. // Chem. Phys. Lett. 1988. — 148, N 6. — P. 492—496.
28. Dannenberg J. J. // J. Phys. Chem. — 1988. — 92, N 22. — P. 6869—6871.
29. Dannenberg J. J., Vinson L. K. // Ibid. — 1988. — 92, N 19. — P. 5635—5639.
30. Соммер Л. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений. — М.: Мир, 1966. — 190 с.
31. Гунько В. М. // Журн. неорган. химии. — 1989. — 34, № 8. — С. 1940—1945.
32. Гунько В. М. Кинетика и катализ. — 1990. — 31, № 3. — С. 570—579.
33. Гунько В. М., Басюк В. А., Чернявская Т. В., Чуйко А. А. // Укр. хим. журн. — 1990. — 56, № 6. — С. 571—578.
34. Горлов Ю. И., Заец В. А., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 1988. — 24, № 3. — С. 532—545.