

ПОБУДОВА ТА КВАНТОВОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ МОЛЕКУЛЯРНИХ МОДЕЛЕЙ КАРКАСНИХ ФТОРИДІВ

Запропоновано способи побудови молекулярних моделей гіпервалентних каркасних структур. Виконано квантовохімічні розрахунки рівноважної геометрії та властивостей нанокластерів фторидів берилію та алюмінію.

Одним з найважливіших інструментів сучасної структурної хімії є побудова і теоретичний аналіз властивостей моделей молекул або твердих тіл, які можуть бути розраховані з достатньою точністю за допомогою квантовохімічних методів.

Стандартним прийомом побудови молекулярної моделі твердого тіла є виділення певного обмеженого фрагмента кристала за умови задоволення граничних умов для поверхневих атомів, що мають “обірвані валентності”. Такий підхід є досить тривіальним у випадку ковалентних кристалів, але стикається зі значними труднощами, коли у структурі, що моделюється, координаційне число атомів перевищує їхню валентність.

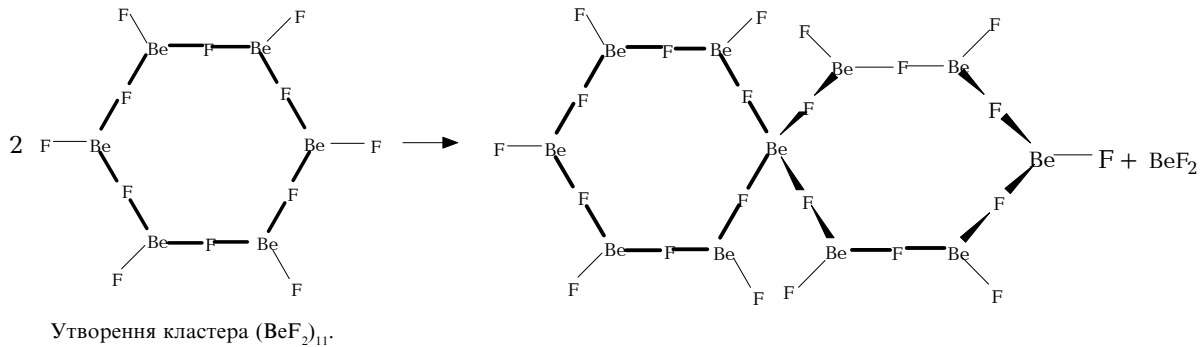
Ця робота присвячена дослідженню молекулярних моделей гіпервалентних каркасних структур фторидів берилію та алюмінію, що є досить важливими для промисловості речовинами. Квантовохімічні розрахунки виконано як напівемпіричними методами (МНДП, АМ1 та ПМ3, з використанням програми [1]), так і неемпіричним (у валентному базисі Стівена-Баша-Крауса, що базується на ефективному основному потенціалі, за допомогою програми GAMESS [2]).

Моделі фториду берилію. Фторид берилію утворює кристали, близькі за геометричними параметрами до структури кремнезему [3]. У цій структурі можна виділити кільця, утворені шістьма тетраедрами BeF_4 , що мають спільні вершини. Таку структуру дозволяє змоделювати конденсаційний принцип, що полягає в об’єднанні асоціатів низькомолекулярних сполук за рахунок видалення окремих молекул. На рис. 1 показано, як за рахунок об’єднання двох кластерів $(\text{BeF}_2)_6$ утворюється кластер $(\text{BeF}_2)_{11}$ з чо-

тирикоординованим атомом берилію в центрі, а також вільна молекула BeF_2 . Аналогічним чином побудовані кластери $(\text{BeF}_2)_{23}$ та $(\text{BeF}_2)_{50}$, де таких атомів відповідно 5 та 14. Всі розрахунки виконано методом МНДП, який добре відтворює геометричні та енергетичні характеристики молекули BeF_2 [4]. Результати розрахунків наведено у таблиці 1. З них випливає, що питома ентальпія утворення кільцевих кластерів практично не залежить від розмірів, тоді як збільшення кількості чотирикоординованих атомів берилію призводить до її зростання. Рівноважні значення довжини зв’язків чітко поділяються на 3 групи в залежності від координаційного оточення атомів. Теоретичні значення добре узгоджуються з експериментальними (-241.2 ккал/моль [5]) та 155 пм [3]).

Моделі фториду алюмінію. Кристали фториду алюмінію мають каркасну структуру, побудовану з октаєдрів AlF_6 зі спільними вершинами (тобто можна виділити цикли $[-\text{Al}-\text{F}]_4$), причому відстані $\text{Al}-\text{F}$ дорівнюють 179.4 та 180.1 пм [6]. Це дозволяє будувати кластери як прямокутні паралелепіеди, утворювані атомами алюмінію з різною кількістю координованих атомів фтору, причому, “зовнішні” атоми фтору монокоординовані. Для таких кластерів можна запропонувати топологічне рівняння, яке зв’язує симетрію та стехіометрію.

Нехай N_a, N_b, N_c — кількість атомів алюмінію, розташованих у напрямках відповідно a, b, c на ребрах кластера. Тоді маємо кількість атомів алюмінію $N_{\text{Al}} = N_a * N_b * N_c$, фтору — втричі більше, причому число зовнішніх атомів фтору дорівнює $N(\text{F}) = N_a * N_b + N_a * N_c + N_b * N_c$, а алюмінію — $N(\text{Al}) = 2 * N_a * N_b + 2 * N_a * N_c + 2 * N_b * N_c - 4 * N_a - 4 * N_b - 4 * N_c + 8$, які роз-



Розрахункові характеристики кластерів $(\text{BeF}_2)_n$

n	Ентальпія утворення, ккал/моль		Міжатомні відстані, пм		
	Загальна	Питома	$\text{Be}^3 - \text{F}^1$	$\text{Be}^3 - \text{F}^2$	$\text{Be}^4 - \text{F}^2$
6(кільце)	-1518.6	-253.1	148.4	160.7	-
10(кільце)	-2538.3	-253.8	148.7	160.6	-
11	-2841.0	-258.3	148.7	160.7	164.0
18(кільце)	-4577.0	-254.3	148.7	160.6	-
23	-6090.1	-264.8	148.7	160.2	164.1
50	-13397.9	-267.9	148.4	160.6	164.3

поділяються таким чином: в кутах — $N(\text{Al}, \kappa) = 8$ атомів; на ребрах — $N(\text{Al}, \rho) = 4 \cdot N_a + 4 \cdot N_b + 4 \cdot N_c - 24$ атомів; на гранях — $N(\text{Al}, \gamma) = 2 \cdot N_a \cdot N_b + 2 \cdot N_a \cdot N_c + 2 \cdot N_b \cdot N_c - 8 \cdot N_a - 8 \cdot N_b - 8 \cdot N_c + 24$ атомів.

Отже, $N(\text{Al}) = N(\text{Al}, \kappa) + N(\text{Al}, \rho) + N(\text{Al}, \gamma)$.

Нехай k_κ , k_ρ , k_γ — координаційні числа зовнішніх атомів алюмінію. Тоді

$$N(\text{F}) = (k_\kappa - 3) \cdot N(\text{Al}, \kappa) + (k_\rho - 4) \cdot N(\text{Al}, \rho) + (k_\gamma - 5) \cdot N(\text{Al}, \gamma).$$

Це рівняння в натуральних числах можна розв'язати відносно N_a , N_b та N_c окремо для кожного з можливих наборів k_κ , k_ρ , k_γ . Серед його розв'язків особливо цікавими є ті, що відповідають існуванню дуже малого кластера ($2 \cdot 2 \cdot 3$), в якому 4 атоми алюмінію мають октаедричне, а 8 — тетрадричне оточення, а також високосиметричних кластерів з кубічною симетрією при $N_a = N_b = N_c = 4$.

За даними розрахунків методом МНДП, питома ентальпія утворення слабко залежить від розмірів кластера (від -313.2 до -336.7 ккал/моль при зміні числа атомів алюмінію від 4 до 64, що досить близько до експерименту (-359.5 ккал/

моль)). Відтворюється також відстань між атомами алюмінію та фтору у кристалі (теорія дає 182.5 пм). Зазначимо, що за стехіометричним та координаційним складом різниця між кластером ($2 \cdot 2 \cdot 3$) та двома кільцевими структурами $[-\text{AlF}_2-\text{F}]_4$ відповідає чотирьом формульним одиницям речовини у кристалічному стані. Відповідні розрахунки методом МНДП дають величину -314.7 , АМ1 -359.5 , ПМ3 -314.3 ккал/моль. Неемпіричні розрахунки цих моделей дозволяють визначити енергію когезії кристалу, експериментальне значення якої -71.6 ккал/моль [5], а теоретичне — -67.8 ккал/моль, що свідчить про достатність використаних моделей.

Таким чином, запропоновано та реалізовано конденсаційний принцип побудови молекулярних моделей бінарних сполук, алгоритм пошуку симетричних структур на основі розв'язків топологічного рівняння, а також спосіб розрахунку ентальпії утворення кристала за даними для молекулярних моделей. Результати виконаних розрахунків речовин з каркасною структурою добре узгоджуються з експериментом.

1. Пилипенко А. Т., Заец В. А., Хаврюченко В. Д., Фалендыш Е. Р. Программа, реализующая метод МПДП/ВС с аналитическим вычислением первых производных и расчетом колебательных спектров // Журн. структ. химии.— 1987.— 28, № 5.— С. 155—156.

2. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A. et al. General atomic and molecular electronic — structure system (review) // J. Comput. Chem.— 1993.— 14, N 11.— P. 1347—1363.

3. Новоселова А. В. Фтористый бериллий и фторбериллаты // Усп. химии.— 1959.— 28, № 1.— С. 33—43.

4. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / Под ред. К. С. Краснова.— Л.: Химия, 1979.— 448 с.

5. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций.— М.: Химия, 1970.— 520 с.

6. Hoppe R., Kissel D. Kenntnis von AlF_3 und InF_3 // J. Fluor. Chem.— 1984.— 24, N 3.— P. 327—340.

Grebenyuk A. G.

CONSTRUCTING AND QUANTUM CHEMICAL ANALYSIS OF MOLECULAR MODELS FOR CARCASUS FLUORIDES

A way to construct molecular models for hypervalent carcasus compounds has been proposed. Quantum chemical calculations have been carried out on the equilibrium geometry and properties of berillium fluoride and aluminum fluoride nanoclusters.