

МОЛЕКУЛЯРНІ МОДЕЛІ ГІПЕРВАЛЕНТНИХ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Розглянуто деякі проблеми побудови та квантово-хімічного аналізу властивостей молекулярних моделей гіпервалентних структур неорганічних твердих тіл.

Вступ

Принциповим завданням, що стоїть перед хімією твердого тіла, є встановлення зв'язку між будовою поверхневого шару та його реакційною здатністю. Використання квантово-хімічних методів для побудови структурно-хімічних моделей кристалів істотно підвищує інформативність одержуваних результатів [1—3]. Досвід їх практичного застосування свідчить, що найбільш плідним є кластерне наближення [4].

Більшість твердих тіл мають структуру, в якій координаційні числа атомів перевищують їхню валентність. Попри традиційні теоретичні підходи дослідження цих систем [5—8], методичні основи побудови молекулярних моделей для квантово-хімічного аналізу їх будови розроблені недостатньо. Тому залишається актуальним питання про межі застосування відповідних квантово-хімічних моделей. Ця стаття і присвячена розгляду деяких аспектів цієї проблеми.

Кластери як моделі твердого тіла

Використання кластерного наближення передбачає виділення частини кристалічної ґратки з накладанням певних граничних умов на атоми поверхні, оскільки їхнє найближче координаційне оточення істотно відрізняється від координаційного оточення, притаманного внутрішнім атомам. Такі об'єкти можна досліджувати за допомогою стандартних квантово-хімічних методів, розроблених для аналізу молекул [9]. Навіть якщо виділена частина кристала дуже велика, її можна розглядати як гігантську молекулу [10]. Залежно від природи хімічного зв'язку та структури кристалів, існує певна межа поділу неорганічної твердої речовини [11]. Виходячи з геометричних міркувань та експериментальних даних, було встановлено [12], що мінімальний зародок кристала простої речовини має $3 \times 3 \times 3 = 27$ атомів, а для йонної речовини структурного типу NaCl — $6 \times 6 \times 6 = 216$

атомів. Шляхом математичного моделювання процесу формування зародків гідриду алюмінію в гомогенному середовищі було показано [13], що критичний асоціат складається з 57 молекул AlH_3 . Ці висновки підтверджуються результатами квантово-хімічних розрахунків: за даними [1], властивості істотно іонних сполук, наприклад оксидів, задовільно передаються кластерами відносно невеликих розмірів; відтворення властивостей металів вимагає використання моделей значно більших розмірів.

Вимоги, що висуваються до молекулярних моделей

У праці [14] сформульовано такі основні принципи, яких необхідно дотримуватися, вдаючись до кластерних методів: придатність для іонних систем (зарядова стехіометрія); врахування кристалографічних вимог симетрії; вибір найменшого хімічно прийняттого розміру моделі на підставі аналізу експериментальних даних; створення мінімально можливої кількості штучно розірваних хімічних зв'язків; забезпечення електронейтральності кластера; зважене врахування взаємодії між кластером та його кристалографічним оточенням; експериментальне визначення граничних умов; орієнтація на напівкількісний опис переважно локальних фізико-хімічних властивостей моделі.

Розвиток методології кластерного наближення [15] та висунення концепції структурної лабільності поверхні [4, 16] обумовили необхідність дотримуватися ще одного принципу при конструюванні кластерних моделей: ці моделі повинні бути стійкими до спотворень просторової будови в умовах оптимізації геометричних параметрів за критерієм найнижчої повної енергії системи.

Граничні умови та їх задоволення

Шляхи задоволення граничних умов, що виникають внаслідок виділення певної групи атомів із кристала, описано та систематизовано в низці праць [3, 4, 17]. Ці методи можна поділити на дві групи: в одній увага дослідників зосереджена на іонному характері зв'язку, в іншій — ковалентному. Оскільки зв'язок більшості твердих тіл має проміжний характер, такий поділ досить умовний. Ряд авторів [18, 19] виконали порівняльний аналіз іонних та ковалентних схем впливу кристалічного оточення на властивості кластерних моделей та дослідили залежність їхніх фізико-хімічних характеристик від способу врахування граничних умов та розміру кластера.

Іонні моделі. Як відомо [3], обірвані хімічні зв'язки створюють зайві “поверхневі” рівні у валентній зоні. виправити ситуацію можна за рахунок введення додаткової кількості електронів, котрі заповнили б ці рівні. Цей підхід виявився досить успішним і наочним при дослідженні істотно іонних сполук. Недоліком такого підходу є великий зсув та дестабілізація зв'язуючих станів за відсутності стабілізуючого впливу потенціалу іонів оточення, а також неможливість оцінки енергетичних характеристик твердого тіла. Поширеним способом зменшення цієї похибки є розміщення навколо кластера або рівномірно зарядженої сфери (сфери Ватсона), що відповідає накладанню на кластер потенціалу та забезпечує електронейтральність моделі, або певної кількості точкових зарядів. Логічним розвитком цієї моделі є заміна компенсуючих точкових зарядів реальними однозарядними іонами [20], які можуть контактувати з кількома протіонами моделі.

Формально розміщуючи компенсуючі протіони на зовнішніх атомах кластера, отримуємо незаряджені іонні моделі [21], головними рисами яких є зміна зарядів ядер поверхневих атомів кластера на певну величину, що забезпечує електронейтральність моделі, а також зміна (за певними критеріями, що забезпечують отримання реалістичних результатів розрахунків) величин певних квантово-хімічних параметрів, котрі відповідають енергії взаємодії валентних електронів з остовами цих атомів.

Концепція псевдоатомів. Використання псевдоатомів, що насичують обірвані зв'язки, належить до найпростіших способів задоволення граничних умов і фактично еквівалентне насиченню електронами зайвих “поверхневих” енергетичних рівнів. Квантово-хімічні параметри псевдоатома можна підібрати на підставі умов найкращого відтворення електронних характеристик твердого тіла (стехіометрії зарядового

розподілу, ширини забороненої зони, орбітального характеру електронних зон та ін.). В огляді [4] детально описані одноорбітальні та одновалентні псевдоатоми А катіонного типу, що імітують атоми Si та Al, а також псевдоатоми O* аніонного типу, що імітують атоми кисню. Певні труднощі виникають при використанні псевдоатомів для опису структур з великими координаційними числами атомів. У праці [6] для моделювання структури стишовіту використано водневоподібні псевдоатоми, які мають нецілі значення заряду ядра та нецілу кількість електронів. Деякі автори [22] запропонували в моделях оксидів алюмінію використовувати одноорбітальні, але двокоординовані псевдоатоми, що значно підвищує стабільність моделі.

Замість псевдоатомів можна використати атомні групи, склад та координаційне оточення яких відповідає структурі, що моделюється. Саме таким шляхом пішли дослідники [23], які запропонували молекулярні моделі гідроксиду алюмінію, зовнішні атоми яких замкнені двокоординованими двохатомними угрупованнями >Al=O, що дозволило практично кількісно відтворити експериментальні геометричні та енергетичні характеристики кристалів сполуки.

Замість багатокординованих псевдоатомів чи атомних угруповань можна використовувати полідентатні ліганди. Наприклад, структура μ_4 -оксоформіату берилію значною мірою нагадує будову відповідного оксиду і, як показують неемпіричні квантово-хімічні розрахунки [24], властивості центральних та зовнішніх зв'язків метал—кисень вельми подібні.

Модель орбітально-стехіометричного кластера. Для вивчення електронної будови, хімічного зв'язку, зонної структури та інших властивостей як ідеальних, так і дефектних кристалів та різноманітних центрів на їхній поверхні запропоновано [25] модель орбітально-стехіометричного кластера (ОСК), що має низку переваг порівняно з іншими квазімолекулярними підходами. Подібність результатів розрахунків різних властивостей при розширенні ОСК дозволяє обмежитися кластерами невеликих розмірів.

ОСК будується таким чином, що від граничних атомів використовуються тільки локалізовані орбіталі, орієнтовані приблизно в бік відповідних зв'язків. Кількість атомів різного сорту повинна забезпечувати орбітальний склад кластера, еквівалентний формульній одиниці, а кількість електронів має відповідати електронейтральності кластера.

В праці [26] в рамках моделі ОСК проаналізована будова кристалічних речовин з різними типами ґраток і показано, що ця модель адекватно відтворює розподіл електронної гус-

тини і спектр одноелектронних станів як у ковалентних, так і в іонно-ковалентних кристалах.

Виходячи з аналізу можливостей використання локалізованих орбіталей того чи іншого типу в кристалічних сполуках різних класів, було визначено межі застосування моделі ОСК [27]. Показано, що для структур, в яких неможливо виділити кластер з локалізованими зв'язками на його границях, модель ОСК непридатна.

Вбудовані кластерні моделі. Намагання дослідників поліпшити результати розрахунків властивостей кластерних моделей призвели до спроб "зшити" розв'язки для кластера та для його періодичного оточення [4]. Як правило, самоузгодження виконується тільки для самого кластера, тоді як оточення в процесі самоузгодження не варіюється. Різноманітні варіанти такого підходу розглянуті в працях [28–30].

Циклічні молекулярні моделі. Межі застосування кластерних моделей та їх зв'язок із зонною теорією кристалів можуть бути встановлені на підставі більш загального підходу, яким є модель квазімолекулярної елементарної комірки [2], що розглядає певну квазімолекулу, яка визначається розмірами та формою виділеної області, а також атомною структурою елементарної комірки. Так а квазімолекула не є молекулярною системою, оскільки група її симетрії не збігається з точковою групою відповідної молекули, тому що введення циклічних граничних умов забезпечує таку симетрію квантово-хімічного розв'язку, яка дозволяє розрахувати деякі стани, що належать до просторової групи кристала.

В методі періодичного кластера [3] замість основної області кристала розглядається циклічна система, що містить порівняно невелику кількість комірок мінімального об'єму, а решта кристала фактично не враховується, тому що при розрахунку енергетичного спектра такої системи деякі зонні стани не відтворюються.

Варіантами циклічних молекулярних моделей є використання трансляційної симетрії в розрахунках великих кластерних моделей [31] та примусове переміщення розв'язків для центральної частини кластера на периферійні атоми на кожній ітерації процедури самоузгодженого поля [32], що вирівнює розподіл електронної густини в моделях істотно іонних сполук.

Аналіз властивостей твердих тіл на підставі результатів розрахунків відповідних характеристик молекулярних моделей

З усієї сукупності одержуваних квантово-хімічними методами характеристик об'єктів, що вивчаються, найбільш важливі ті, котрі мо-

жна виміряти експериментально, наприклад, геометричні та енергетичні. Тому одним з критеріїв придатності цих методів, розроблених для молекул, до твердого тіла, є відтворюваність таких характеристик. Можливі такі два джерела похибок квантово-хімічних розрахунків: наближення використовуваного методу та заміна твердого тіла обмеженою моделлю.

У праці [33] виконано розрахунки (з повною оптимізацією геометрії) ентальпії утворення (ΔH) кластерних моделей кристалічних твердих тіл різної природи (ковалентний вуглець та силіцій, іонно-ковалентний кварц, іонний хлорид натрію та металічний літій) напівемпіричними методами МЧНДП/3 та МНДП. Виходячи з принципу аддитивності ковалентних зв'язків, обчислено величини ентальпії утворення формульних одиниць кристалів, які задовільно узгоджуються з експериментальними даними. У випадку гіпервалентних структур виявилася необхідною корекція параметрів розрахункових методів, що відповідає зміні електроннегативності атомів металів при переході від молекул до кристалів.

Аналогічний прийом було використано [23] при розрахунках ΔH_f гідроксиду алюмінію на підставі даних для молекулярних моделей шляхом визначення парціальних внесків угруповань з атомами алюмінію в октаедричному оточенні.

Що стосується відтворення характеристик просторової будови кристалів, то, як свідчить накопичений досвід [4–6, 8], вони обчислюються із задовільною точністю в межах як напівемпіричних, так і неемпіричних методів за умови використання адекватної молекулярної моделі.

Принципи побудови молекулярних моделей гіпервалентних твердих тіл

Принцип координаційної стехіометрії

Запропонована в [4] модель одновалентних псевдоатомів для оксидів поряд з вимогою зарядової стехіометрії в неявній формі задовольняє й умову координаційної стехіометрії — однакового для всіх атомів співвідношення середніх координаційних чисел та їхньої іонної валентності [34], що виконується в об'ємі твердого тіла. Поширення цього принципу на гіпервалентні структури веде до необхідності застосування одновалентного, але багатокординованого псевдоатома [22]: спроба оптимізації геометрії системи складу $Al(OH)_3 \dots 3H_2O$ призводить до її розпаду, оскільки окремі відстані $Al-O$ дуже різняться за рівноважною довжиною.

Існуючі літературні дані про побудову електронейтральних моделей гіпервалентних систем свідчать, що такі моделі у багатьох випадках не

можуть бути побудовані із збереженням симетрії іонів, властивої кристалам. Це вказує на безпідставність намагань деяких дослідників будь-що зберегти симетрію кристала, що звичайно призводить до побудови заряджених моделей [35].

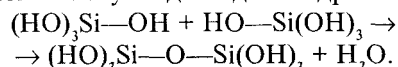
Асоціативний принцип утворення гіпервалентних структур

Поширеним способом побудови координаційної сфери атомів у молекулярних моделях гіпервалентних оксидів є використання координованих до катіонів молекул води. Оптимізація геометрії таких структур призводить до значної різниці у відстанях Me-OH та Me...OH₂, тому інколи вдаються до примусового вирівнювання цих величин шляхом накладання на модель додаткових умов оптимізації [36].

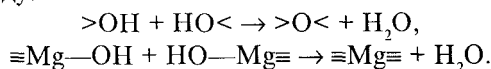
Молекулярні моделі оксидів зі збільшеними координаційними числами можна побудувати шляхом утворення асоціатів молекул гідроксидів; гідроксильні групи кожної з таких молекул координуються до позитивно заряджених атомів інших молекул. Цей прийом було використано в моделях стишовіту [37], діоксиду титану [38], оксидів алюмінію [39—41] та магнію [42], а також подвійних оксидів [43]. Збільшення координаційних чисел атомів може відбуватись за рахунок утворення внутрішньомолекулярних координаційних зв'язків оксидних структур [16, 44].

Конденсаційний принцип утворення координаційних вузлів

Найпростіші кластерні моделі повновалентних оксидів можна утворити шляхом конденсації декількох молекул відповідних гідроксидів:

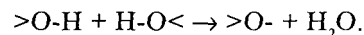


У разі гіпервалентних оксидів ситуація дещо складніша, оскільки спершу треба утворити певні асоціати із молекул гідроксиду [37, 38], а вже потім будувати кластер оксиду шляхом конденсації певної кількості асоціатів, причому можна видаляти молекули води, оксиду чи гідроксиду:



Підставою успішного застосування конденсаційного принципу для побудови молекулярних моделей гіпервалентних оксидів є те, що в переважній більшості кристалічних структур оксидів та відповідних гідроксидів координаційні числа катіонів однакові, а конденсація гідроксильних груп з утворенням кисневих координаційних вузлів вимагає лише незначної деформації структур гідроксидів. Якщо у конденсації беруть

участь однакові за будовою атомні угруповання, одержуваний вузол має парне координаційне число; шляхом конденсації різних атомних угруповань можна отримати вузол з непарним координаційним числом:



Такий спосіб конденсації легко реалізується, якщо вихідний асоціат складається з атомних угруповань різного типу.

Молекулярні моделі гіпервалентних структур простих речовин

Серед простих речовин гіпервалентне координаційне оточення атомів властиве насамперед металам [45—51]. Серед неметалів таку структуру можуть мати бор [52, 53] та сірка [54, 55]. Специфікою кластерів металів є те, що їхня геометрія істотно відрізняється від будови масивних металів; вони мають аномальні магнітні та оптичні властивості, а при збільшенні кількості атомів в кластерах, як правило, відбувається перехід діелектрик — метал; поверхневі атоми мають “вільні валентності”. Однак кластери достатньо великих розмірів задовільно відтворюють основні риси енергетичного спектру металів.

При побудові кластерних моделей металів, як правило, не накладають будь-яких граничних умов, тоді як у випадку неметалів необхідно хоча б ввести до складу кластера поверхневі атоми водню або воднеподібні псевдоатоми.

Молекулярні моделі бінарних сполук

Вибір молекулярної моделі значною мірою обумовлений просторовою будовою речовини, що моделюється, оскільки в багатьох випадках можна знайти зв'язки, розрив яких внаслідок утворення кластера найменше вплине на властивості моделі. Так, у випадку шаруватих структур кластер можна вибрати в межах одного шару, ланцюжкових — одного ланцюжка, а в разі острівних структур можна виділити групу острівних одиниць. Для каркасних структур основу моделі має складати система замкнених циклів, поєднання яких утворює каркас кристала.

Аналогічні за будовою структури об'єднуються у структурний тип, а однакові не тільки за геометричною структурою, але й за формальними валентностями відповідних атомів речовини утворюють валентно-структурний тип. Перенесення правил побудови молекулярної моделі з одного валентно-структурного типу на інший, споріднений, може спричинити певні вади моделі. Наприклад, до структурного типу NaCl належать також оксид магнію, нітрид скандію, карбід титану. Якщо для перших трьох сполук вибір молекулярної моделі у вигляді кубічного кластера забезпечує для всіх атомів поверхні

гіпервалентне або повновалентне координаційне оточення, то для кутових атомів титану або вуглецю (що є чотиривалентними) моделі TiC виникають "вільні валентності"; це обов'язково призведе до збільшення кратності зв'язків за участю поверхневих атомів, що не властиве кристалу.

Молекулярні моделі гідридів

Клас гідридів демонструє широке розмаїття властивостей залежно від того, з яким елементом поєднаний водень. В праці [56] розглянуто кластерні моделі (до Li_3H_9) гідриду літію, що має кубічну структуру. А. Зюбін дослідив структуру та стабільність олігомерів гідриду алюмінію [57] та галію [58] і пояснив різницю в механізмах олігомеризації цих сполук.

Молекулярні моделі галогенідів

Гіпервалентні структури здатні утворювати галогеніди одно-, дво-, три- та п'ятивалентних елементів. Багато праць присвячено дослідженню хлориду натрію (наприклад, [59]) та іншим галогенідам лужних металів [60]. Цікаву структуру мають кластери орторомбічного іодиду одновалентного талію [61].

Хлорид магнію моделювався кластерами (з оптимізацією геометрії) напівемпіричними [62] та неемпіричними [63] методами, що дозволило встановити, що кластери $\text{Mg}_n\text{Cl}_{2n}$ відтворюють реальну структуру кристалічної ґратки, коли n перевищує 20. Молекулярні моделі, що склалися із 24 формульних одиниць, використано для дослідження склоподібних BeF_2 [64] та ZnCl_2 [65].

Електронну будову олігомерів пентафторидів молібдену [66] та ніобію [67], що утворюються за рахунок побудови координаційної сфери атомів металу до октаедра (завдяки приєднанню атома фтору сусідньої молекули), досліджено в рамках нерелятивістського наближення методу ДВ-Ха.

Молекулярні моделі оксидів

Оксиди різних елементів представляють велику кількість валентно-структурних типів речовин, однак їхні спільні риси дають можливість порівнювати об'ємні та поверхневі властивості на підставі аналізу результатів розрахунків характеристик однотипних моделей [68].

Оксиди s- та p-елементів. У переважній більшості праць, присвячених квантово-хімічному аналізу гіпервалентних структур оксидів неперехідних елементів, розглядаються електронна та просторова будова кластерних моделей, що відповідають деяким структурним типам: MgO , Al_2O_3 , SiO_2 зі структурою стишовіту та його аналогам.

Рівноважну геометрію та енергію різноманітних ізомерів із складом $(\text{MgO})_n$ (n не пере-

вищує 13) було досліджено неемпіричним методом [69]. Ряд дослідників [70, 71] оптимізували просторову будову кластерів оксиду магнію та детально дослідили геометрію координаційного оточення і адсорбційні властивості неповнокординованих атомів магнію щодо молекул води, водню та метану. Аналогічні неемпіричні розрахунки адсорбції молекул CO наведено в праці [72].

В. Гунько [73] запропонував кластерну модель α -оксиду алюмінію, що включала псевдоатоми кількох типів. Ним та іншими вченими досліджено [74] молекулярні моделі γ -оксиду алюмінію. Згодом було запропоновано також кластерну модель корунду, граничні умови в якій забезпечуються надлишковою кількістю атомів водню [75]. Різноманітні аспекти моделювання структури оксидів алюмінію розглянуто також в працях [22, 39—41].

Цікавий спосіб побудови молекулярних моделей діоксиду олова запропоновано в праці [76]: певна кількість молекул SnO_2 розташовувалася поруч таким чином, що вони разом утворювали "заморожений" асоціат, подібний за геометрією до поверхні кристалу. Пізніше цей підхід було поширено на оксиди SiO_2 , GeO_2 , PbO_2 [77]. Моделюванню структури діоксидів присвячено також праці [36—38].

Оксиди перехідних елементів. Оксиди перехідних елементів належать до кількох структурних типів; найбільш докладно вивчено електронну будову оксидів із структурою типу NaCl (головним чином NiO), оксид цинку ZnO , діоксид титану TiO_2 .

Методом АSED було розраховано [78] електронну будову монооксидів Mn , Fe , Co , Ni за допомогою кубічних моделей розміром $2 \times 2 \times 2$ та $4 \times 4 \times 4$ атоми за умови оптимізації відстані метал—кисень. Автори праці [79] методом МЧНДП/3 дослідили кластери M_9O_9 , де M — метали першого перехідного періоду.

Серед праць, присвячених дослідженню кластерних моделей ZnO , відзначимо [80], де виконано оптимізацію геометрії кластерних моделей $\text{Zn}_{16}\text{O}_{16}$ та досліджено форми адсорбції діоксиду вуглецю.

Напівемпіричні розрахунки кластерів рутилу, що складаються з молекул TiO_2 , наведено в праці [81]. Рядом дослідників [82] запропоновано методику побудови молекулярних моделей стехіометричного рутилу: якщо розмір кластера позначити як $n_x * n_y * n_z$, де n_x та n_y — кількість елементарних комірок у напрямках відповідно x та y , а n_z — кількість шарів у напрямку z , то кількість кисневих атомів у кластері n_o залежить від кількості атомів титану n_{Ti} таким чином:

$$n_o = 2 * n_{\text{Ti}} - 2\{n_x * [n_z/2] + [(n_z + 1)/2]\}.$$

Молекулярні моделі халькогенідів

Халькогеніди металів мають багато спільних рис з відповідними оксидами, що дає можливість застосовувати для них аналогічні моделі. Було вивчено [83] відносну стабільність циклічних структур у склоподібному GeS_2 та можливість перемикання зв'язків за участю гіпервалентних конфігурацій, що формуються за рахунок донорно-акцепторної взаємодії між атомами Ge та S. Різноманітні ізомерні кластери селеніду одновалентної міді досліджено неемпіричним методом [84].

Молекулярні моделі трипарних сполук

Гідроксиди

Гідроксиди різних елементів характеризуються досить різноманітною структурою, що обумовлює необхідність побудови специфічних молекулярних моделей в кожному окремому випадку. Рівноважна геометрія олігомерних кластерів гідроксиду літію [85, 86] виявилася далекою від просторової будови кристалів. Було розраховано [87] енергетичні та геометричні характеристики молекулярних моделей елементарного шару кристала гідроксиду магнію, що будувались у вигляді асоціатів молекул, та досліджено вплив координаційного оточення на кислотно-основні властивості гідроксильних груп сполуки. Запропоновано також молекулярні моделі гідроксиду алюмінію [23], стійкі в умовах оптимізації геометрії.

Подвійні оксиди

Подвійні оксиди звичайно утворюють структури, що мають різні за складом та будовою елемент-кисневі поліедри; це обумовлює шляхи побудови молекулярних моделей таких сполук [43]. В кластерному наближенні виконано дослідження [88] ймовірних льюїсівських та бренстедівських кислотних центрів алюмофосфатів, які складаються з алюміній-кисневих та фосфоркисневих тетраедрів. На підставі аналізу результатів квантово-хімічних розрахунків молекулярних моделей було пояснено ефект збільшення кислотності поверхні при введенні атомів силіцію до алюмофосфатної матриці [89].

Силікати та алюмосилікати

Силікати являють собою дуже великий за кількістю сполук та поширеністю в природі клас, і тому багато їх досліджено квантово-хімічними методами [90]. Молекулярні моделі було запропоновано, зокрема, для силікатів магнію — форстериту Mg_2SiO_4 [91] та енстатиту MgSiO_3 [92], а також титаносилікатів [93].

Окрему групу силікатів становлять шаруваті сполуки. Серед досліджень, присвячених їхньо-

му квантово-хімічному моделюванню, відзначимо працю [94], в якій запропоновано спосіб побудови молекулярних моделей кристалів шаруватих алюмосилікатів та розраховано геометричні й енергетичні характеристики кластерних моделей елементарного шару кристала каоолініту. Вчені [95] виконали квантово-хімічне моделювання та реалістично описали структуру ділянки базальної поверхні діоктаедричного шаруватого силікату без ізоморфних заміщень та з ізоморфними заміщеннями $\text{Al} \rightarrow \text{Si}$ та $\text{Mg} \rightarrow \text{Al}$ при компенсації одиночного від'ємного заряду безводним та гідратованим 1–4 молекулами води катіоном Li^+ . Результати квантово-хімічного дослідження гідратації катіона Mg^{2+} , розташованого в дитригональній порожнині базальної поверхні мінералів глини, наведено в праці [96].

Гексаоксосилікати

Штишовіт та подвійні оксиди, в яких атоми силіцію мають октаедричне координаційне оточення, об'єднуються в групу гексаоксосилікатів. До таких сполук належать силікофосфати, молекулярні моделі яких досліджено рядом вчених [97,98]. З'ясовано, зокрема, що приєднання фосфорильних груп до атома силіцію енергетично вигідне, а утворені зв'язки $\text{Si}-\text{O}$ за своїми електронними характеристиками є проміжними між ковалентними та координаційними.

Класичні координаційні сполуки

При моделюванні координаційних сполук дослідники звичайно розглядають найближчу координаційну сферу комплексного іона, а вплив протиіонів враховують яким-небудь спеціальним методом. Було зроблено спробу [99] включити до електронної задачі всі атоми комплексної сполуки; оптимізація геометрії молекулярної моделі зі складом $[\text{LiAlH}_4]_2$ призвела до зменшення координаційних чисел атомів порівняно з такими в стартовій конфігурації.

Застосування молекулярних моделей для аналізу структурно-хімічних перетворень гіпервалентних сполук

Якщо молекулярна модель стабільна в умовах оптимізації геометрії, а її рівноважна структура відповідає будові кристалів речовини, вона може бути використана для дослідження різноманітних процесів, що відбуваються на поверхні та в об'ємі твердого тіла. Серед уже цитованих праць вкажемо на дослідження [64,65,83], присвячені вивченню структурних перетворень склоподібної речовини, а також на спроби моделювання міграції іонів на поверхні простих та мішаних [95, 96] оксидів. Аналіз результатів та-

ких досліджень показує, що їх надійність значною мірою залежить від розмірів використаних моделей та адекватності методів розрахунку, що вимагає спеціального розгляду в кожному окремому випадку.

Прикінцеві зауваження

Викладений матеріал свідчить, що молекулярні моделі в дослідженнях властивостей поверхні та об'єму кристалічних і аморфних неор-

ганічних сполук використовуються уже досить широко; поступово такий підхід поширюється на більш складні за будовою та непрості для моделювання системи. Можна сподіватися, що збільшення розмірів моделей дозволить практично знівелювати граничні ефекти та отримувати результати майже тотожні тим, що дають періодичні розрахунки.

1. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980.— 288 с.
2. Эварестов Р. А. Квантово-химические методы в теории твердого тела.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1982.— 280 с.
3. Губанов В. А., Курмаев Э. З., Ивановский А. Л. Квантовая химия твердого тела. М.: Наука, 1984.— 304 с.
4. Жидомиров Г. М., Михайкин И. Д. Кластерное приближение в квантово-химических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур // Строение молекул и химическая связь (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР).— 1984.— 9.— С. 3—161.
5. Эварестов Р. А., Котомин Е. А., Ермошкин А. Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкозонных твердых телах.— Рига: Зинатне, 1983.— 287 с.
6. Sauer J. Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts // Chem. Rev.— 1989.— 89, N 1.— P. 199—255.
7. Jug K., Geutner G., Bredow T. Theoretical investigation on adsorption at ion crystal surfaces // J. Mol. Catal.— 1993.— 82, N 2—3.— P. 171—194.
8. Jug K. Extension of semiempirical methods to simulation of surfaces // Int. J. Quant. Chem.— 1996.— 58, N 3.— P. 283—295.
9. Datta N. C. Some theoretical techniques in cluster model calculations // J. Sci. Ind. Res.— 1989.— 48, N 8.— P. 375—393.
10. Алесковский В. Б. К вопросу о структурных единицах твердого вещества // Докл. АН СССР.— 1990.— 311, № 5.— С. 1140—1142.
11. Бананов С. С., Бокарев В. П. О пределе дробления кристаллов неорганических веществ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.— 1980.— 16, № 9.— С. 1650—1652.
12. Ахутов Е. И. Размер кристаллического зародыша кубической формы // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология.— 1984.— 27, № 12.— С. 1425—1427.
13. Базаров Л. Ш., Гордеева В. И., Дребуцак Т. Н., Уракаев Ф. Х. Математическое моделирование процесса формирования зародышей гидрида алюминия (a-AlH₃) в гомогенной среде // Кристаллография.— 1999.— 44, № 5.— С. 917—919.
14. Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М. Принципы выбора и квантово-химического анализа "минимальных" поверхностных комплексов в кластерных методах // Журн. физич. химии.— 1981.— 55, № 1.— С. 1—11.
15. Жидомиров Г. М., Пельменичиков А. Г., Жантеев Н. У., Гребенюк А. Г. Кластерный подход в квантово-химических расчетах хемосорбции и гетерогенно-каталитических систем // Кинетика и катализ.— 1987.— 28, № 1.— С. 86—99.
16. Жидомиров Г. М., Пельменичиков А. Г. Молекулярные модели в квантово-химическом исследовании строения дефектных центров окисных катализаторов // Журн. структуры, химии.— 1986.— 27, № 6.— С. 150—157.
17. Жидомиров Г. М. О некоторых подходах в квантово-химической теории гетерогенного катализа // Кинетика и катализ.— 1977.— 18, № 5.— С. 1192—1201.
18. Корсунов В. А., Чувылкин Н. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Сопоставление ионных и ковалентных схем учета кристаллического окружения активных центров на окислах // Кинетика и катализ.— 1980.— 21, № 2.— С. 402—407.
19. Пельменичиков А. Г., Сенченя И. Н., Жидомиров Г. М. Исследование зависимости физико-химических характеристик модельного поверхностного кластера и его взаимодействия с простейшими молекулами от способа учета граничных условий и размера кластера // Кинетика и катализ.— 1983.— 24, № 4.— С. 827—831.
20. Balzarotti A., Antonangeli F., Girlande R., Martino G. Electronic energy levels of 0c-Al₂O₃ from L-edge photoadsorption of aluminium and small-cluster CNDO calculations // Phys. Rev. B: Condens. Matter.— 1984.— 29, N 10.— P. 5903—5908.
21. Чувылкин Н. Д., Корсунов В. А., Казанский В. Б. Незаряженные ионные модели в кластерном квантово-химическом анализе парамагнитных дефектов и их комплексов с молекулами на поверхности MgO // Журн. физич. химии.— 1985.— 59, № 5.— С. 1070—1084.
22. Кластерные квантово-химические модели гипервалентного координационного окружения атомов в структуре оксидов алюминия / Н. Н. Ильченко, А. Г. Гребенюк, Л. Г. Горб и др. // Теорет. и эксперим. химия.— 1989.— 25, № 5.— С. 581—586.
23. Гребенюк А. Г., Горлов Ю. П., Чуйко А. А. Молекулярные модели гидроксида алюминия // Теорет. и эксперим. химия.— 1991.— 27, № 4.— С. 471—473.
24. Рыкова Е. П., Клименко Н. М., Григорьев А. Н. Квантово-химическое исследование электронного строения и, и с⁺-оксоформатов бериллия // Журн. неорган. химии.— 1995.— 40, № 10.— С. 1688—1692.
25. Литинский А. О. Модель орбитально-стехиометрического псевдомолекулярного кластера в теории электронной структуры совершенных и дефектных кристаллов и локальных центров на их поверхности. I. Качественная теория. // Журн. структуры, химии.— 1982.— 23, № 4.— С. 40—47.
26. Литинский А. О. Модель орбитально-стехиометрического псевдомолекулярного кластера в теории электронной структуры совершенных и дефектных кристаллов и локальных центров на их поверхности. II. Орбитально-стехиометрические кластеры различных типов кристаллических решеток // Журн. структуры, химии.— 1982.— 23, № 4.— С. 48—55.
27. Литинский А. О. Классификация кластеров по типу локализованных граничных орбиталей. Область применимости модели // Журн. структуры, химии.— 1985.— 26, № 5.— С. 85—92.

28. Канторович Л. Н. Метод внедренного молекулярного кластера в расчете электронной структуры точечных дефектов в широкощелевых диэлектриках // Журн. физ. химии.— 1987.— 61, № 12.— С. 3137—3150.
29. Соболев А. Б., Ерухимович С. М., Старцев В. С., Кеда О. А. Внедрение кластера в решетку точечных зарядов в формализе ССП-РВ метода (идеальный кристалл) // Журн. структуры, химии.— 1991.— 32, № 4.— С. 17—21.
30. Pisani C. Embedded cluster techniques for the quantum mechanical study of surface reactivity // *J. Mol. Catal.*— 1993.— 82, N 2—3.— P. 229—252.
31. Pakkanen T. A., Muiilu J. Ab initio molecular-orbital calculations on large lattice cluster models. Use of translational symmetry // *Theor. Chim. Acta.*— 1993.— 86, N 4.— 285—296.
32. Жарикова Е. А., Ермаков А. И., Озеров Р. П. Электронное строение гидридов щелочных металлов по данным кластерных расчетов методом МО ССП ППДП // Журн. структуры, химии.— 1997.— 38, № 3.— С. 431—437.
33. Гребенюк А. Г., Заец В. А., Горлов Ю. И. Применение методов МЧПДП/3 и МПДП к расчету энтальпии образования твердых тел // *Укр. хим. журнал.* 1995.— 61, № 9.— С. 23—25.
34. Гребенюк А. Г., Горб Л. Г., Ильченко Н. Н., Гончарук В. В. Кластерные квантово-химические модели в исследовании электронной структуры оксидных систем с гипервалентным координационным окружением // *Высокотемпературная химия силикатов и оксидов: Тез. докл. Шестого всес. совещания.*— Л.: Наука, 1988.— С. 221—222.
35. Соболев А. Б., Безель А. В. Электронная структура кристалла NaCl в модели кристаллического кластера // Журн. структуры, химии.— 1990.— 31, № 2.— С. 17—23.
36. Lasaga A. C, Gibbs G. V. Applications of quantum mechanical potential surfaces to mineral physics calculations // *Phys. and Chem. Miner.*— 1987.— 14, N 7.— P. 107—117.
37. Grebenyuk A. G., Zayets V. A., Gorlov Yu. I. Molecular models for surfaces of solids with hypervalent coordination environment // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1993.— 50, N 1—2.— P. 263—268.
38. Grebenyuk A. G, Zayets V. A., Gorlov Yu. I. An improved version of NDDO method and its use in the study of the bulk and surface properties of titania // *React. Kinet. Catal. Lett.*— 1993.— 50, N 1—2.— P. 257—262.
39. Kawakami H., Yoshida S. Quantum-chemical studies of alumina. I. Bronsted acidity and basicity // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.*— 1985.— 81, N 7.— P. 1117—1127.
40. Kawakami H., Yoshida S. Quantum-chemical studies of alumina. II. Lewis acidity // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.*— 1985.— 81, N 7.— P. 1129—1137.
41. Kawakami H., Yoshida S. Quantum-chemical studies of alumina. III. Acidity and basicity of the spinel-type crystal // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.*— 1986. 82, N 9.— P. 1385—1397.
42. Kawakami H., Yoshida S. Theoretical approach to the basicity of alkaline-earthmetal oxide catalysts. Relationship between basicity and surface structure of magnesium oxide // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.*— 1984.— 80, N 8.— P. 921—933.
43. Kawakami H., Yoshida S., Yonezawa T. A quantum-chemical approach to the generation of solid acidity in composite metal oxides // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.*— 1984.— 80, N 3.— P. 205—217.
44. О химической природе льюисовского кислотного центра дегидроксилированных алюмосиликатных катализаторов / Л. Г. Горб, Н. Н. Ильченко, А. Г. Гребенюк и др. // *Теорет. и эксперим. химия.*— 1990.— 26, № 3.— С. 383.
45. Кузьминский М. Б., Багатурьянц А. А. Квантово-химические расчеты атомных кластеров металлов // *Кинетика и катализ (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР).*— 1980.— 8.— С. 99—181.
46. Петров Ю. И. Физика малых частиц.— М.: Наука, 1982.— 359 с
47. Koutecky J., Fantucci P. Theoretical aspects of metal atom clusters // *Chem. Rev.*— 1986.— 86, N 3.— P. 539—587.
48. Schumacher E. Metal clusters: between atom and bulk // *Chimia.*— 1988.— 42, N 11.— P. 357—376.
49. Uppenbrink J., Wales D. J. Structure and energetics of model metal clusters // *J. Chem. Phys.*— 1992.— 96, N 11.— P. 8520—8534.
50. Uppenbrink J., Wales D. J. Structure and dynamics of model metal clusters // *J. Chem. Phys.*— 1993.— 98, N 7.— P. 5720—5733.
51. Muller H., Opitz C. The periodic system of metal clusters — a tool for deriving various forms of "cluster-matter" // *Croat. Chem. Acta.*— 1995.— 68, N 4.— P. 721—743.
52. Гадияк Г. В., Мороков Ю. Н. Расчет свойств малых кластеров бора и алюминия // Журн. структуры, химии.— 1989.— 30, № 5.— С. 48—54.
53. March N. H. Some cluster and condensed-phase properties of light elements — B to P // *Int. J. Quant. Chem.*— 1997 — 63, N 3.— P. 695—707.
54. Зюбин А. С, Дембовский С. А. Квантово-химическое моделирование многоцентровых дефектов в некристаллической сере // Журн. неорганической химии.— 1994.— 39, № 3.— С. 473—482.
55. Зюбин А. С, Дембовский С. А., Григорьев Ф. В. Квантово-химическое моделирование дефектов пар с переменной валентностью и гипервалентных конфигураций в аморфной сере // *Материаловедение.*— 1999.— № 4.— С. 31—37.
56. Rao B. K., Jene P. Molecular cluster calculations of the electronic structure of lithium hydride // *J. Phys. C: Solid State Phys.*— 1986.— 19, N 21.— P. 5167—5172.
57. Зюбин А. С Квантово-химическое исследование структуры и стабильности олигомеров гидроксида алюминия // Журн. неорганической химии.— 1997.— 42, № 4.— С. 676—682.
58. Зюбин А. С. Квантово-химическое исследование структуры и стабильности олигомеров гидроксида галлия // Журн. неорганической химии.— 1999.— 44, № 2.— С. 281—284.
59. Ochsenfeld C, Ahlrichs R. An ab initio investigation of clusters Na_nCl_n // *J. Chem. Phys.*— 1992.— 97, N 5.— P. 3487—3497.
60. Ochsenfeld C, Ahlrichs R. An ab initio investigation of structure and energetics of clusters K_nCl_n and Li_nF_n // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*— 1994.— 48, N 1.— P. 34—37.
61. Otto P., Wagner F., Beck H. P. Ab initio molecular-cluster study of the (Tl) crystal // *Phys. Rev. B.*— 1992.— 45, N 6.— P. 2654—2661.
62. Жанпеисов Н. У., Паукитис Е. А., Жидомиров Г. М., Захаров В. А. Кластерное квантово-химическое исследование взаимодействия молекулы монооксида углерода с поверхностными кислотными центрами высокодисперсного хлорида магния // *Кинетика и катализ.*— 1995.— 36, № 2.— С. 207—210.
63. Eichkorn K., Schneider U., Ahlrichs R. An ab initio investigation of structure and energetics of cluster Mg Cl , // *J. Chem. Phys.*— 1995.— 102, N 19.— 7557—7563."
64. Зюбин А. С, Кондакова О. А., Дембовский С. А. Квантово-химическое моделирование разрушения непрерывной неупорядоченной сетки в стеклообразном BeF_2 // Журн. неорганической химии.— 1998.— 43, № 6.— С. 1025—1030.
65. Зюбин А. С, Кондакова О. А., Дембовский С. А. Квантово-химическое моделирование свойств непрерывной

- неупорядоченной сетки в стеклообразном $ZnCl_2$ // Журн. неорган. химии.— 1999.— **44**, № 6.— С. 977—983.
66. *Voigt E. I., Voigt A. V., Гончарук В. К., Сергиенко В. И.* Квантово-химическое исследование геометрического и электронного строения пентафторида молибдена // Журн. структуры, химии.— 1999.— **40**, № 3.— С. 459—467.
67. *Voigt E. I., Voigt A. V., Гончарук В. К., Сергиенко В. И.* Квантово-химическое исследование геометрического и электронного строения пентафторида ниобия // Журн. структуры, химии.— 1999.— **40**, № 4.— С. 623—629.
68. *Nortier P., Borosy A. P., AUavena M.* Ab initio Hartree-Fock study of Bronsted acidity at the surface of oxides II *J. Phys. Chem. B.*— 1997.— **101**, N 8.— P. 1347—1354.
69. *Recio J. M., Pandey R., Ayuela A., Kunz A. B.* Molecular orbital calculations on $(MgO)_n$ and $(MgO)_n^+$ clusters ($n = 1—13$) // *J. Chem. Phys.*— 1993.— **98**, N 6. P. 4783—4792.
70. *Жанпеисов Н. У., Пельменищikov А. Г., Жидомиров Г. М.* Кластерное квантово-химическое исследование взаимодействия молекул с поверхностью оксида магния. I. Диссоциативная хемосорбция молекул водорода и метана // *Кинетика и катализ.*— 1990.— **31**, № 3.— С. 563—569.
71. *Жанпеисов Н. У., Пельменищikov А. Г., Жидомиров Г. М.* Кластерное квантово-химическое исследование взаимодействия молекул с поверхностью оксида магния. II. Молекулярная и диссоциативная адсорбция H_2O // *Кинетика и катализ.*— 1991.— **32**, № 4.— С. 970—972.
72. *Pelmenschikov A. G., Morosi G., Gamba A., Coluccia S.* Unimportance of the surrounding lattice in the adsorption of CO on low-coordinated Mg sites of MgO II *J. Phys. Chem. B.*— 1998.— **102**, N 12.— P. 2226—2231.
73. *Гуныко В. М.* Квантово-химическое исследование $\alpha-Al_2O_3$ в приближении молекулярного кластера // *Теорет. и эксперим. химия.*— 1985.— **21**, № 6.— С. 651—659.
74. *Гуныко В. М., Роев Л. М.* Кластерные модели у-оксида алюминия // *Укр. хим. журнал.*— 1984.— **50**, № 4.— С. 350—356.
75. *Brown A. S., Spackman M. A.* Ab initio cluster calculations of the electron density and electric field gradient in corundum // *J. Phys. Chem.*— 1992.— **96**, N 23. P. 9200—9204.
76. *Добровольский Ю. А., Зюбина Т. С.* Моделирование процессов хемосорбции диоксида серы на поверхности оксидного электрода // *Электрохимия.*— 1992. **28**, № 10.— С. 1558—1566.
77. *Зюбина Т. С., Добровольский Ю. А., Зюбина А. С.* Миграция катионов H^+ , Li^+ , Na^+ по поверхности оксидов со структурой рутила // *Электрохимия.*— 1996. **32**, № 4.— С. 469—474.
78. *Grimes R. W., Onwood D.* Computational study of the formation of metal-oxide diatomics and clusters II *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*— 1980.— **86**, N 2.— P. 233—240.
79. *Цыбулев П. Н., Пинчук А. М., Пархоменко Н. В.* Адсорбция молекул водорода на грани (100) оксидов 3d металлов первого переходного периода // *Журн. структуры, химии.*— 1992.— **33**, № 3.— С. 27—31.
80. *Жанпеисов Н. У., Жидомиров Г. М., Баернс М.* Кластерное квантово-химическое исследование взаимодействия молекулы монооксида углерода с поверхностью оксида цинка // *Журн. структуры, химии.*— 1994.— **35**, № 1.— С. 12—16.
81. *Hagfeld A., Siegbahn H., Lindqvist S.—E., Lunell S.* Semiempirical calculations of TiO_2 (rutile) clusters II *Int. J. Quant. Chem.*— 1992.— **44**, N 4.— P. 477—495.
82. *Bredow T., Jug K.* Cluster simulation of bulk properties for stoichiometric and non-stoichiometric rutile II *Chem. Phys. Lett.*— 1994.— **223**, N 1—2.— P. 89—94.
83. *Зюбин А. С., Дембовский С. А., Козюхин С. А.* Квантово-химическое исследование трансформации непрерывной неупорядоченной сетки в стеклообразном GeS_2 // *Журн. неорганич. химии.*— 1998.— **43**, № 4.— С. 631—637.
84. *Schafer A., Ahlrichs R.* Ab initio study of structures and energetics of small copper-selenium clusters II *J. Amer. Chem. Soc.*— 1994.— **116**, N 23.— P. 10686—10692.
85. *Sapse A.—M., Raghavachari K., Schleyer P. von R., Kaufmann E.* Theoretical studies of LiF , $LiOH$, and $LiNH_3$ tetramers // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1985.— **107**, N 23.— P. 6483—6486.
86. *Raghavachari K., Sapse A.—M., Jain D. C.* Clusters of ionic molecules: octahedral vs. planar ring structures of LiF , $LiOH$, and $LiNH_3$ hexamers II *Inorg. Chem.*— 1987.— **26**, N 16.— P. 2585—2588.
87. *Гребенюк А. Г.* Молекулярные модели гидроксида магния // *Укр. хим. журнал.*— 1997.— **63**, № 7.— С. 13—17.
88. *Pelmenschikov A. G., Zhidomirov G. M.* Quantum-chemical studies of acidic centers in aluminophosphates II *React. Kinet. Catal. Lett.*— 1983.— **23**, N 3—4.— P. 295—299.
89. *Beletskii I. P., Gorlov Yu. I., Grebenyuk A. G., Kiymentko V. E.* Comparative investigation of the electronic structure and acidic properties of aluminophosphates and of silicoaluminophosphates II *React. Kinet. Catal. Lett.*— 1993.— **50**, N 1—2.— P. 377—382.
90. *Gibbs G. V.* Molecules as models for bonding in silicates II *Amer. Mineralogist.* 1982.— **67**, N 5—6.— P. 421—450.
91. *Tamada O., Tanaka K.* Molecular orbital study (CNDO/2) of cation charges in forsterite ($\alpha-Mg_2SiO_4$) II *Miner. J.*— 1988.— **14**, N 1.— P. 12—19.
92. *Tamada O., Tanaka K.* Molecular orbital study (CNDO/2) of atomic charges on Mg ions in etstatite ($\alpha-Mg_3Si_2O_{10}$) II *Miner. J.*— 1988.— **14**, N 4.— P. 126—132.
93. *De Man A. J. M., Sauer J.* Coordination, structure, and vibrational spectra of titanium in silicates and zeolites in comparison with related molecules. An ab initio study II *J. Phys. Chem.*— 1996.— **100**, N 12.— P. 5025—5034.
94. *Гребенюк А. Г., Горлов Ю. И., Чуйко А. А.* Квантово-химическое изучение геометрических и энергетических характеристик кластерных моделей каолинита // *Теорет. и эксперим. химия.*— 1993.— **29**, № 3.— С. 214—218.
95. *Аксененко Е. В., Тарасевич Ю. И.* Квантово-химическое моделирование гидратации обменных ионов Li^+ слоистых силикатов // *Теорет. и эксперим. химия.*— 1995.— **31**, № 6.— С. 379—381.
96. *Computational design of clay minerals: hydration of Mg-exchange cation located in ditrigonal cavity I* L. G. Gorb, E. V. Aksenenko, J. W. Adams et al. II *J. Mol. Struct. (Theochem).*— 1998.— **425**.— С. 129—135.
97. *Белецкий И. П., Гребенюк А. Г., Клименко В. Е.* Молекулярные модели кремнийфосфатных соединений // *Коорд. химия.*— 1994.— **20**, № 12.— С. 911—914.
98. *Белецкий И. П., Гребенюк А. Г., Клименко В. Е.* Особенности электронного строения кремнийфосфатных соединений // *Коорд. химия.*— 1996.— **22**, № 3.— С. 174—176.
99. *Зюбин А. С., Чаркин О. П., Шлойер П. Ф. Р.* Квантово-химическое исследование структуры и стабильности димера алюмогидрида лития $[LiAlH_2]_2$ // *Журн. неорган. химии.*— 1993.— **28**, № 8.— С. 1400—1408.

Grebenyuk A. G.

MOLECULAR MODELS
FOR HYPERVALENT INORGANIC COMPOUNDS

Some problems are discussed of constructing and quantum chemical analysis of the properties of molecular models for hypervalent structures of inorganic solids.