

**ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ТА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ
ПОВЕРХНІ.
МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ НА ПОВЕРХНІ**

УДК 544.023.55 : 538.91 + 544.222.2 : 544.18 (54-31) doi:10.15407/Surface.2021.13.003

**ДЕНДРИМЕРИ ОКСАНІВ ЧОТИРИВАЛЕНТНИХ
ЕЛЕМЕНТІВ
ЯК МОДЕЛІ ПОЛІМОРФІВ ЇХНІХ ДІОКСИДІВ**

А.Г. Гребенюк

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
Вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: grebenyuk_ag@ukr.net*

Оксиди чотиривалентних елементів зазвичай мають багато кристалічних модифікацій. Так, наприклад, більшість поліморфів кремнезему характеризуються тетраедричним координаційним оточенням атомів силіцію. Навпаки, кристали стишовіту та деяких силікатних мінералів мають атоми силіцію з октаедричною координаційною сферою. Експериментально встановлено, що фазові переходи між поліморфами кремнезему, що супроводжуються перебудовою силіцій-кисневих тетраедрів на октаедри, вимагають поглинання енергії (енергії переваги) 54 кДж/моль. Зі збільшенням маси атома оксидоутворюючого елемента ця величина стрімко зменшується і для оксиду чотиривалентного олова становить -59 кДж/моль. Ці величини можна відтворити теоретично, в рамках сучасних квантовохімічних методів та періодичних моделей.

Високодисперсні наночастинки кремнезему (як і інших оксидів) мають лише найближчий порядок атомного розміщення, тому теоретичні підходи, розроблені для кристалів, не можуть бути застосовані до малих частинок. Ці частинки можуть перетворюватися на стишовітну форму в гідротермальних умовах. Такий процес можна моделювати в рамках кластерного наближення за допомогою молекулярних моделей.

Ця робота присвячена квантовохімічному моделюванню утворення фрагментів з гексакоординованими атомами силіцію та його аналогів в структурі оксидних дендримерів. Було досліджено ряд моделей високої симетрії, що містять два, три, п'ять і сімнадцять атомів силіцію, германію, титану та олова і закінчуються гідроксильними групами. Ці структури можна перетворити на інші, які містять атоми оксидоутворювача з підвищеними (5 або 6) координаційним числом, що імітують рутилоподібну структуру. Такі моделі дозволяють виконувати процедуру трансформації без розриву оксидних зв'язків, залишаючись у рамках деформаційного підходу. Іншою перевагою є виключення помилки суперпозиції базисного набору через використання молекулярних моделей однієї загальної формули для всіх координаційних станів. Усі розрахунки проводилися методом Хартрі-Фока та функціоналу електронної густини з повноелектронним (3-21G) та валентним (SBKJC) базисним набором за допомогою програми GAMESS.*

Розглянуто молекулярні моделі різного розміру, зокрема, дисилоксан $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$, який може бути перетворений у самокоординовану форму, де атоми кремнію стають п'ятикоординованими; трисилоксан $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$ можна перетворити на симетричний ізомер з одним гексакоординованим атомом силіцію.

Пентасилоксан з неструктурою $[(HO)_3Si-O]_4Si$ утворює три координаційні структури, найбільш стійка з них імітує кристал стишовіту; він містить один 6-координований і два 5-координованих атоми кремнію. Силоксан, що містить 17 атомів кремнію, має супернеоструктуру зі складом $\{[(HO)_3Si-O]_3Si-O\}_4Si$, яка включає сім шестикоординованих і чотири п'ятикоординованих атоми силіцію. Досліджено також відповідні моделі для аналогів силіцію.

Аналізуючи залежність різниці енергій між відкритими та координованими оксановими структурами від кількості атомів оксидуєуючого елемента в кластері, можна дійти висновку, що питома величина цієї характеристики монотонно зменшується зі збільшенням кількості атомів в молекулі, наближаючись до експериментальних даних.

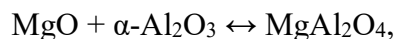
Ключові слова: діоксиди, кластер, структурний перехід у наночастинках, енергія переваги, квантовохімічне моделювання

Вступ

На сьогодні експериментальні та теоретичні підходи до визначення енергетичних характеристик міжатомної взаємодії в кристалах та їхніх змін, що супроводжують структурні перетворення твердих тіл, є важливим інструментом енергетичної кристалохімії та кристалоенергетики [1]. Структурні фазові переходи [2] між різними кристалічними модифікаціями неорганічних твердих тіл зазвичай супроводжуються зміною координаційного оточення атомів, зокрема, зміною їхніх координаційних чисел.

Енергетичний ефект при переході від тетраедричного до октаедричного оточення прийнято називати енергією переваги [3]. Ця величина зазвичай визначається із експериментальних даних непрямими методами, що обумовлює порівняно невелику точність одержуваних результатів. В літературі відомі дані для оксидних, гідридних, халькогенідних та галогенідних систем [3,4].

Перші спроби застосування квантовохімічних методів до розрахунку величини енергії переваги дали лише якісні результати, тоді як одержувані величини відповідні експериментальні значення в декілька разів. Так, для сполук перехідних елементів корисну інформацію може дати теорія кристалічного поля [1]. Напівкількісні результати дають розрахунки на основі виділення в структурі кристалічної ґратки окта- та тетрафрагментів [5]. Однак, наприклад, сучасні неемпіричні розрахунки із врахуванням електронної кореляції для процесу



що супроводжується переходом іонів магнію (а також відповідної кількості іонів кисню) від октаедричної координації до тетраедричної, відтворює експериментальні дані з точністю приблизно 5-7% [6].

Оксиди чотиривалентних елементів є дуже зручними об'єктами для моделювання, оскільки зазвичай мають кілька кристалічних модифікацій, які характеризуються або тетраедричним (що відповідає ковалентній структурі), або октаедричним (де, як вважається, 4 атоми-сусіди утворюють ковалентні, а 2 – координаційні зв'язки з атомом) оточенням атомів оксидуєуючого елемента. Як правило, ці дві групи зв'язків мають невелику різницю у довжині. Тетраедричному оточенню оксидуєуючого елемента відповідає координаційне число атома кисню, що дорівнює двом, а відповідна величина для октаедричного оточення - трьом. Так, наприклад, більшість поліморфів кремнезему (так звані тетраоксосилікати - лінійний w -кремнезем, ланцюговий олігосилікат $Ag_{10}Si_4O_{13}$, циклосилікат псевдоволластоніт $Ca_3Si_3O_9$, полісилікат ортоенстатит $Mg_2Si_2O_6$, шаруваті силікати, наприклад, слюда $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$, каркасні тектосилікати (SiO_2)

кристаліт, кварц, тридиміт та ін.) характеризуються тетраедричним координаційним оточенням атомів силіцію [7]. Навпаки, кристали стишовіту та деяких силікатних мінералів (так звані гексаоксосилікати - $\text{Si}^{[6]}\text{O}_2$ стишовіт, $\text{Si}^{[6]}\text{P}_2\text{O}_7$ фосфат, $\text{K}_2\text{Si}^{[6]}\text{Si}_3^{[4]}\text{O}_9$ таумасит, $\text{MgSi}^{[6]}\text{O}_3$ перовскіт, $\text{MgSi}^{[6]}\text{O}_3$ ільменіт, $\text{In}_2\text{Si}_2^{[6]}\text{O}_7$ пірохлор) мають атоми силіцію з октаедричною координаційною сферою.

Експериментально встановлено, що фазові переходи між поліморфами кремнезему, що супроводжуються перебудовою силіцій-кисневих тетраедрів на октаедри, вимагають поглинання енергії 50-54 кДж/моль. Зі збільшенням маси атома оксидуотворюючого елемента ця величина стрімко зменшується і для оксиду чотиривалентного олова становить -59 кДж/моль. Ці величини можна відтворити теоретично, в рамках сучасних квантовохімічних методів та періодичних або кластерних моделей. Так, в роботі [8] виконано квантовохімічні розрахунки періодичних моделей кристаліту та стишовіту з метою моделювання структурного фазового переходу між цими поліморфами кремнезему. Знайдені значення для величин енергії переваги (+53 кДж/моль) та енергії активації процесу (190 кДж/моль) задовільно узгоджуються з експериментальними даними.

Високодисперсні наночастинки кремнезему мають лише найближчий порядок атомного розміщення, тому теоретичні підходи, розроблені для кристалів, не можуть бути застосовані до них. Ці частинки можуть перетворюватися в стишовітну форму в гідротермальних умовах [9]. Такий процес можна моделювати в рамках кластерного наближення за допомогою молекулярних моделей. Тетраедричні структури кремнезему можна легко імітувати різними молекулами силіоксану, закінченими гідроксильними групами. Типові молекулярні моделі поліморфів кремнезему з тетраедричним координаційним оточенням атомів силіцію розглянуто у роботі [10], а з октаедричним – в роботі [11]. Зауважимо, що побудова моделей кристалічних структур з гіпервалентним координаційним середовищем атомів - непросте завдання. Щоб імітувати таку поліморфну модифікацію діоксиду силіцію (стишовіт), було запропоновано низку штучних моделей, що включають надлишок електронів, псевдоатоми з дробовим зарядом ядра або міжмолекулярні комплекси [11].

Ця робота присвячена квантовохімічному моделюванню утворення фрагментів з гексакоординованими атомами силіцію та його аналогів – германію, титану та олова в структурі оксанових дендримерів, а також теоретичному розрахунку величини енергії переваги для цих елементів у кисневому координаційному оточенню.

Моделі і методи дослідження

Досліджено ряд моделей високої симетрії, що містять два, три, п'ять і сімнадцять атомів силіцію і закінчуються гідроксильними групами. Ці структури можна перетворити на інші, що містять атоми силіцію з підвищеним (що дорівнює 5 або 6) координаційним числом, які імітують структуру стишовіту. Такі моделі дозволяють виконувати процедуру трансформації без розриву силіоксанових зв'язків, залишаючись у рамках деформаційного підходу. Іншою їхньою перевагою є виключення помилки суперпозиції базисного набору через використання молекулярних моделей однієї загальної (брутто) формули для всіх координаційних станів. Аналогічні моделі, які містять 17 атомів германію, титану та олова замість атомів силіцію, досліджено таким же чином.

Усі розрахунки проводилися методами Хартрі-Фока та функціоналу електронної густини (функціонали B3LYP1, B3LYP5) [12, 13] з повноелектронним (3-21G*) та валентним (SBKJC) базисними наборами за допомогою програми GAMESS (версія FireFly 8.2.0, створена А.А. Грановським) [14].

Результати та їхнє обговорення

Геометричні та енергетичні співвідношення силоксанових молекул

Механізм перегрупування силоксанових молекул у відповідні ущільнені форми можна представити у вигляді схеми (рис. 1). Утворення нових координаційних зв'язків Si...O забезпечує підвищення координаційних чисел атомів силіцію до 5 або 6, а кисню - до 3.

Систематичні розрахунки методом Хартрі-Фока з базисним набором 3-21G* дали наступні результати. Дисилоксан $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$ (рис. 2) може бути перетворений у самокоординовану форму, де один з атомів силіцію стає п'ятикоординованим, причому внутрішньомолекулярний координаційний зв'язок має довжину 191.5 пм. Процес потребує понад 171 кДж/моль поглинання енергії. Перехідний стан для цього перетворення локалізувати не вдалося.

Трисилоксан $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3$ (рис. 3) можна перетворити на симетричний ізомер з одним гексакоординованим атомом силіцію (довжина координаційних зв'язків становить 195.0 пм). Для цього процесу потрібно близько 221 кДж/моль, і половина цієї величини (утворюються дві координаційні зв'язки), а саме 110.5 кДж/моль, є меншою, ніж відповідна величина для дисилоксанових структур. Відповідний перехідний стан (довжина координаційних зв'язків становить 195.3 пм) є також дуже близький до координаційного стану.

Пентасилоксан (рис. 4) з неоструктурою $[(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}]_4\text{Si}$ утворює три різні координаційні структури, причому найбільш стабільна з них імітує кристал стишовіту; вона містить один 6-координований і два 5-координованих атоми силіцію; необхідне поглинання енергії (326 кДж/моль) слід віднести до утворення чотирьох координаційних зв'язків (на один зв'язок припадає в середньому 81.5 кДж/моль). Інші ізомери включають, крім одного 6-координованого атома силіцію, відповідно чотири та нуль 5-координованих.

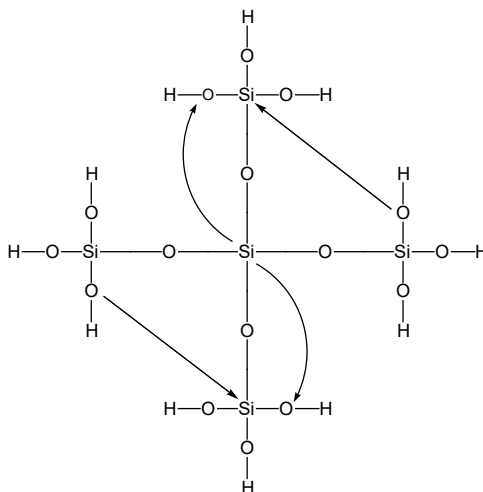


Рис. 1. Механізм перегрупування силоксанових молекул в ущільнену структуру

Силоксан, що містить 17 атомів кремнію (рис. 5), має координовану супернеоструктуру $\{[(\text{HO})_3\text{Si}-\text{O}]_3\text{Si}-\text{O}\}_4\text{Si}$, яка дуже близька до такої у кристалі стишовіту, і її утворення із вільної форми потребує поглинання енергії 678 кДж/моль. Він включає сім шестикоординованих і чотири п'ятикоординованих атоми силіцію. Якщо вважати, що всі координаційні зв'язки мають однакову енергію (тобто утворення одного гексакоординованого атома силіцію є еквівалентним утворенню двох пентакоординованих атомів), можна дійти висновку, що лише близько 75 кДж/моль має бути пов'язано з утворенням окремого гексакоординованого атома силіцію.

Аналізуючи залежність різниці енергій між відкритими (вільними) та координованими силосановими структурами від кількості координованих атомів силіцію в кластері, можна дійти висновку, що питома величина цієї характеристики монотонно зменшується зі збільшенням кількості атомів силіцію у моделі молекули. Найбільша модель, досліджена з відносно невеликим базисним набором, передбачає майже 50-процентне завищення зміни енергії порівняно з експериментальною величиною.

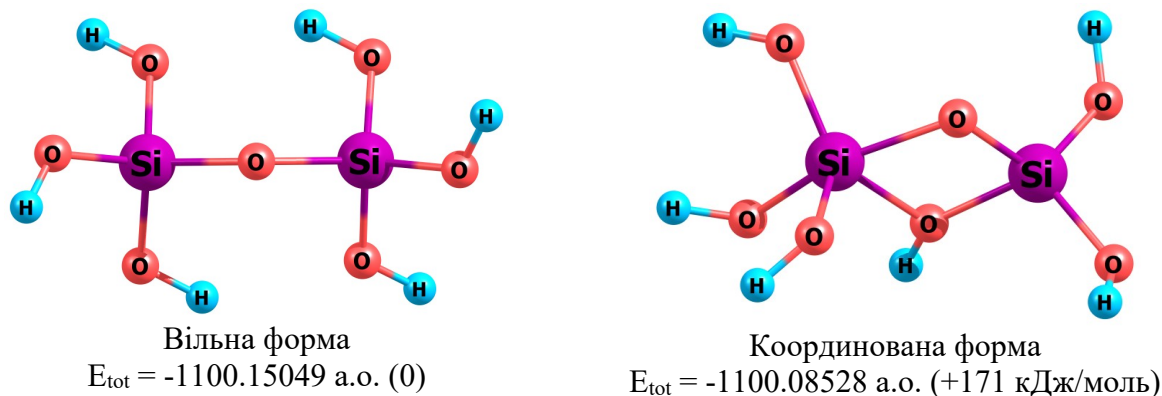


Рис. 2. Ізотермічні форми кластера $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$

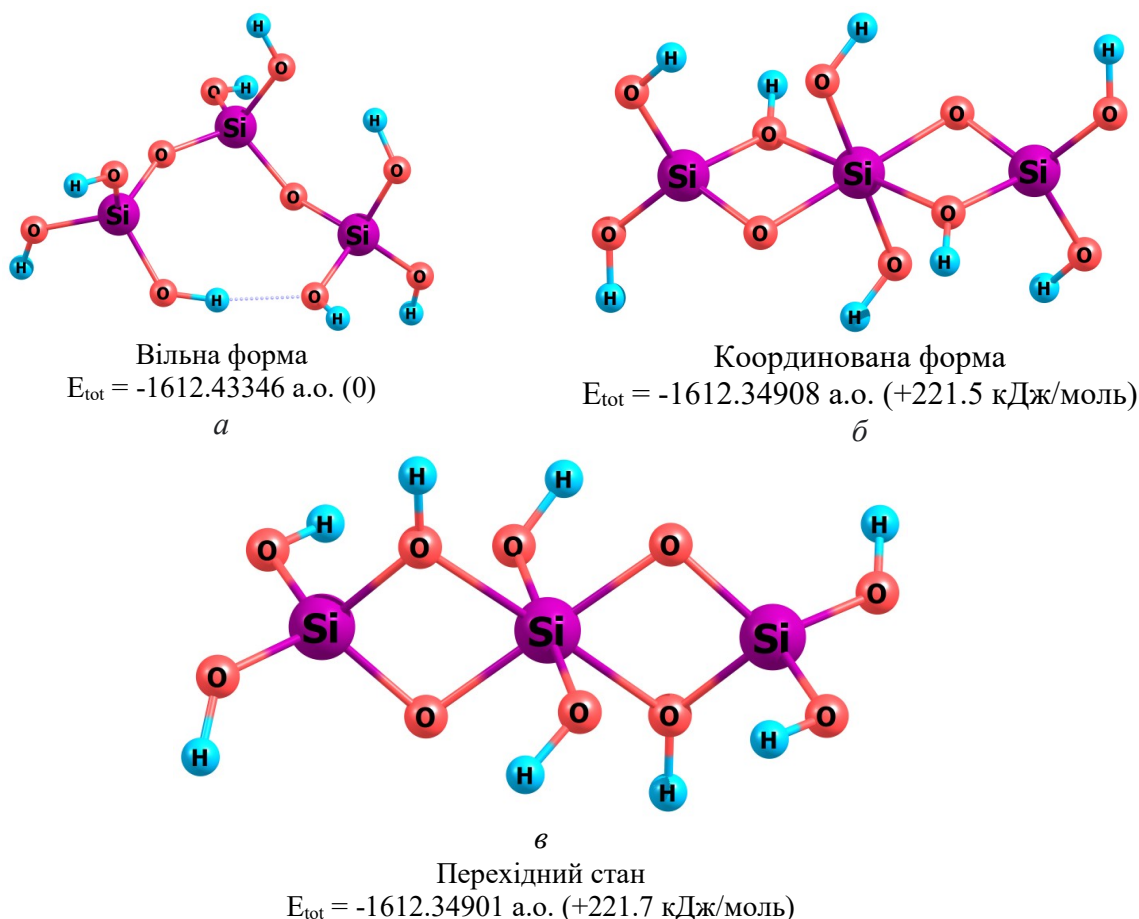


Рис. 3. Ізотермічні форми кластера $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_2\text{OSi}(\text{OH})_3$

Вплив накладання умов симетрії на результати розрахунків енергії переваги

Досі ми розглядали суто молекулярні моделі силосанів, без врахування умов симетрії, властивих кристалам. Оптимізація геометричних параметрів цих моделей

призводить до спотворення їхньої просторової будови через утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, які виникають випадковим чином. До того ж, використаний у цих розрахунках базисний набір є досить обмеженим, а метод Хартрі-Фока не враховує електронну кореляцію. З метою поліпшити результати розрахунків, ми використали валентний базисний набір SBKJС з одноіменним ефективним остовним потенціалом, застосування якого істотно спрощує розрахунки молекул, які містять важкі атоми, методом функціоналу електронної густини (функціонали B3LYP1 та B3LYP5).

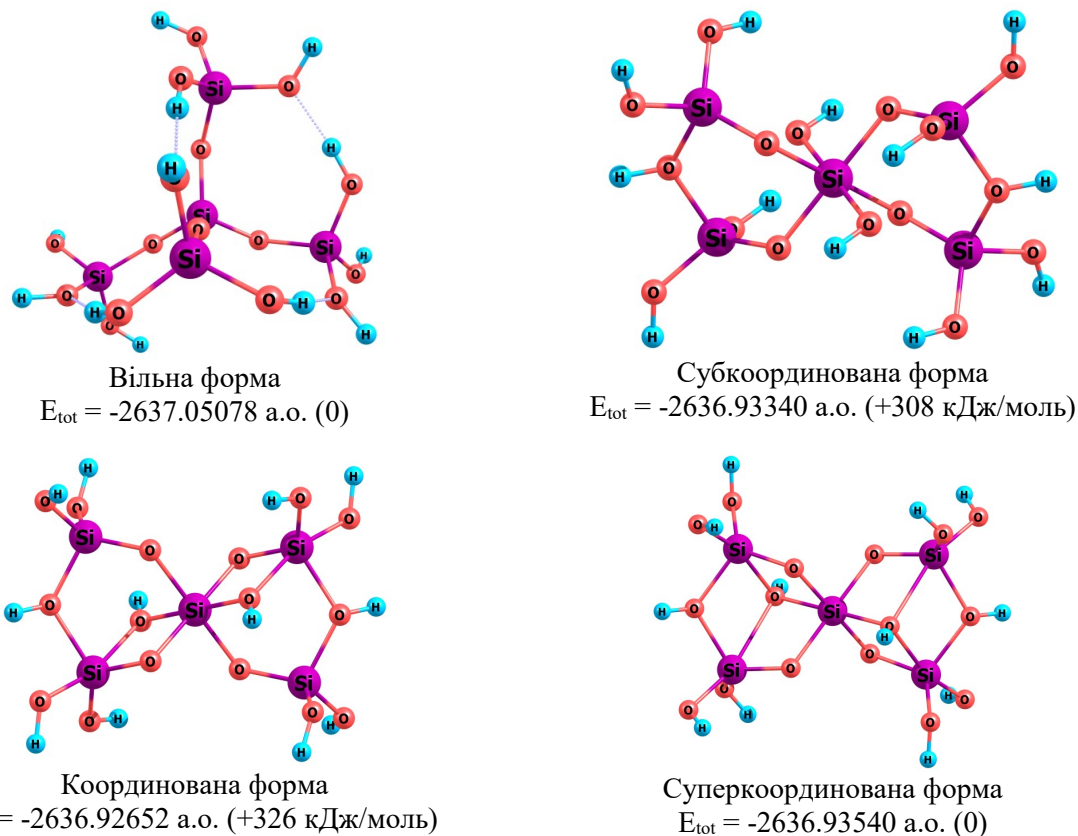


Рис. 4. Ізмерні форми кластера $[(HO)_3Si-O]_4Si$

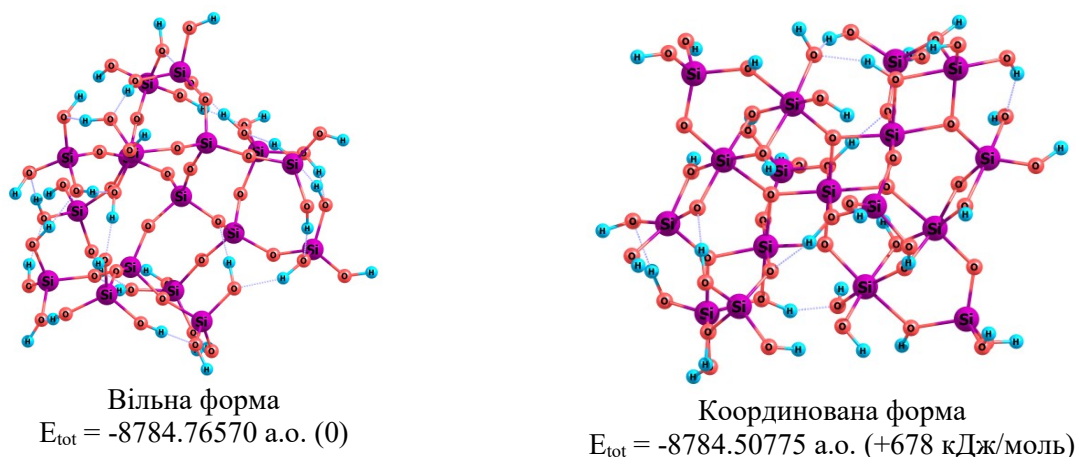


Рис. 5. Ізмерні форми кластера $\{[(HO)_3Si-O]_3Si-O\}_4Si$

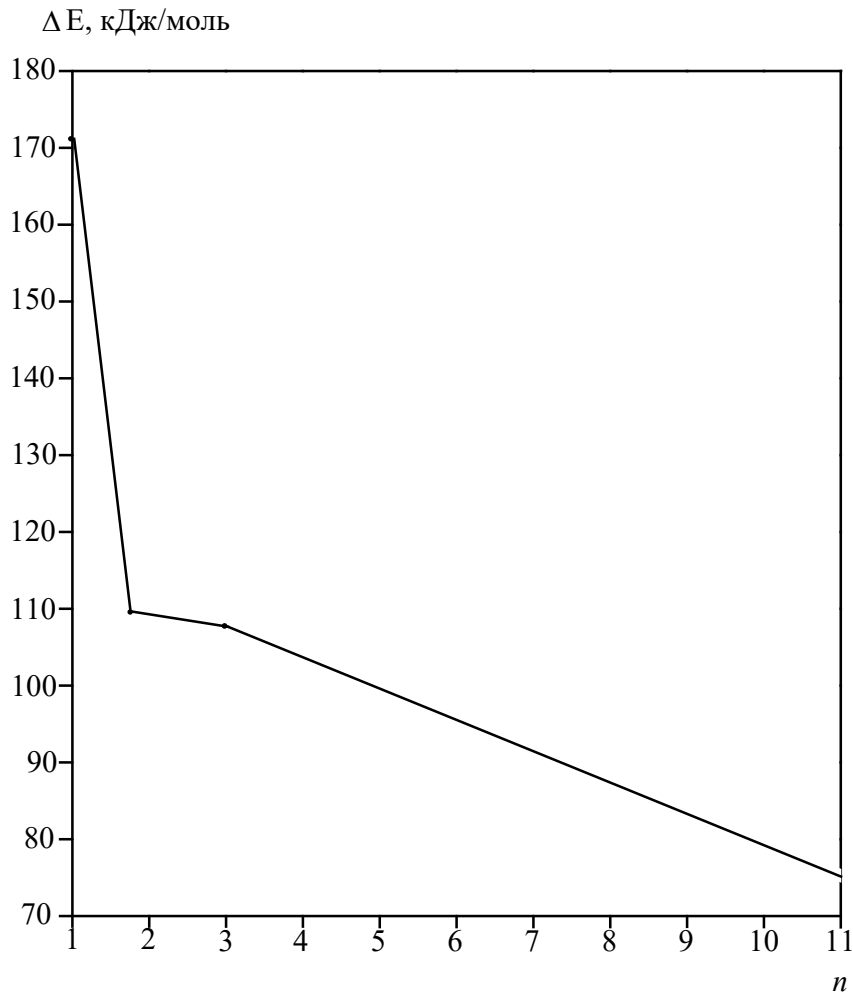


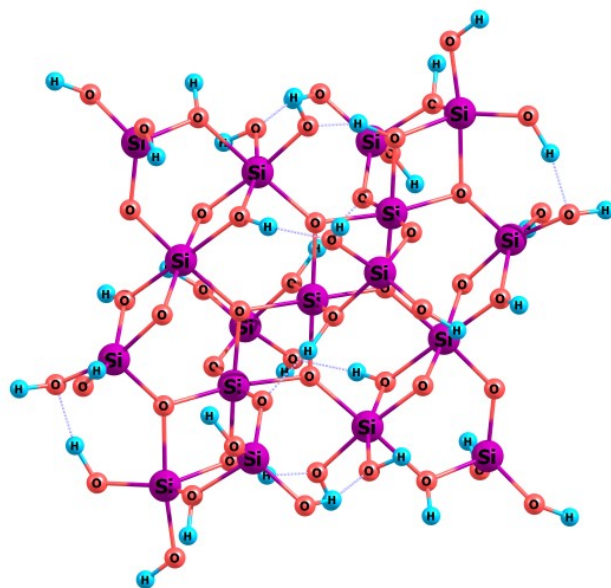
Рис. 6. Розрахована залежність питомої енергії координації атома силіцію від кількості координованих атомів у кластері

Молекулярна модель стишовіту, що містить 17 атомів силіцію, має точкову групу симетрії C_i , а відповідна модель бета-кристобаліту – T (рис. 7), причому можливі принаймні два конформери молекул з атомами силіцію в тетраедричному кисневому оточенні, які різняться розташуванням внутрішньомолекулярних водневих зв'язків і, отже, мають різну величину повної енергії. Так, модель $T-1$ має 12 силанольних груп, які утворюють такі зв'язки (24 групи є вільними), тоді як модель $T-2$, навпаки, має 24 силанольних групи, які утворюють такі зв'язки (12 груп є вільними).

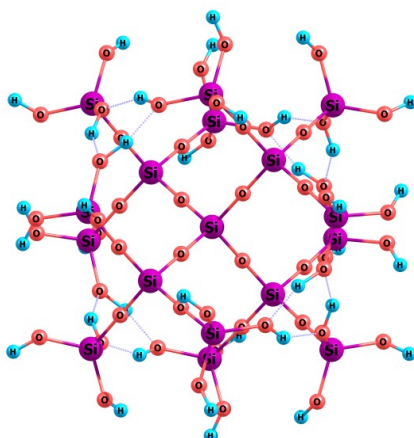
Отже, форма $T-2$ є енергетично більш вигідною і її використання для визначення енергії переваги істотно зменшуватиме шукану величину. Але, оскільки координована форма має дуже небагато внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, слід порівнювати її повну енергію з відповідною величиною для форми $T-1$.

Розрахунок енергії переваги октаедричного кисневого оточення атомів чотиривалентних елементів

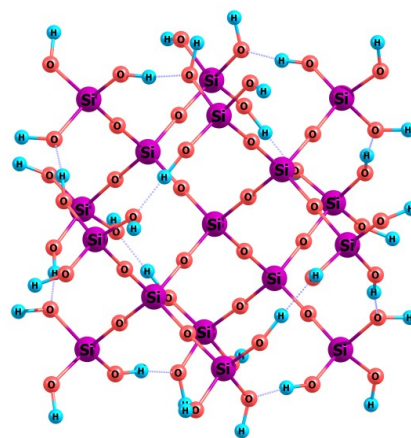
Аналоги силіцію – германій, титан та олово – утворюють кристалічні діоксиди, просторова будова яких аналогічна будові поліморфних модифікацій діоксиду силіцію.



Координована форма (C_i)
 $E_{tot} = -919.44116$ a.o. (B3LYP1),
 -917.93805 a.o. (B3LYP5)



Вільна форма ($T-1$)
 $E_{tot} = -919.62398$ a.o. (B3LYP1),
 -918.12291 a.o. (B3LYP5)



Вільна форма ($T-2$)
 $E_{tot} = -919.67042$ a.o. (B3LYP1),
 -918.16916 a.o. (B3LYP5)

Рис. 7. Ізомерні форми кластера $\{[(\text{HO})_3\text{Si-O}]_3\text{Si-O}\}_4\text{Si}$ в умовах накладання симетрії

Розраховані величини повних енергій для відповідних моделей, що містять 17 атомів оксидуєтворюючого елемента, наведено в таблиці 1, а визначені з цих даних теоретичні значення енергії переваги октаедричного кисневого оточення чотиривалентних атомів – в таблиці 2. Із наведених даних випливає, що застосування в розрахунках функціоналів B3LYP1 та B3LYP5 дає аналогічні результати (досвід застосування різних функціоналів у розрахунках цих систем засвідчив, що найкращі результати дає функціонал B3LYP). Порівняння теоретичних значень енергії переваги з експериментальними [1] свідчить, що для силіцію шукані величини відтворюються в цій розрахунковій схемі майже кількісно, тоді як для важких елементів розбіжності досить великі (для германію вони недооцінюються, а для олова – істотно переоцінюються).

Зазначимо, що експериментальне визначення величини енергії переваги для германію виконано зі значною похибкою, оскільки діоксид германію схильний до утворення склоподібної фази [15], в якій співіснують атоми германію в тетраедричному та

октаедричному оточенні. Більше того, високотемпературний (кварцоподібний) поліморф, на відміну від кремнезему, при кімнатній температурі може перетворюватися на низькотемпературний (рутилоподібний) лише в гідротермальних умовах [16]. Таким чином, величина енергії переваги має бути близькою до нуля; на користь цього висновку свідчить також проміжне положення германію між силіцієм та оловом у Періодичній таблиці.

Велика різниця між експериментальною та теоретичною величинами енергії переваги для титану може бути обумовлена, окрім недоліків розрахункового методу, відносно малими розмірами молекулярної моделі, оскільки в кристалі майже всі атоми титану є гексакоординовані, причому лише на поверхні присутні 4- та 5-координовані атоми, а адсорбовані на дефектній поверхні молекули води утворюють групи Ti-OH та Ti-OH-Ti, послаблюючи координаційні зв'язки у кристалічній ґратці [17]. Отже, наша модель може розглядатися як менш стабільний оксидо-гідроксид, а не оксид.

Діоксид олова кристалізується лише як мінерал каситерит зі структурою рутилу, де атоми олова мають октаедричне координаційне оточення; енергетичні характеристики для тетракоординації не можна визначити безпосередньо, тому непряме визначення величини енергії переваги має невелику точність. З іншого боку, для квантовохімічних розрахунків ми використали псевдорелятивістський базисний набір (SBKJC), який може бути недостатньо точним для моделювання сполук важких елементів.

Таблиця 1. Розраховані величини повної енергії (а.о.) ізомерних форм оксанових молекул складу $\{[(\text{HO})_3\text{Ei-O}]_3\text{Ei-O}\}_4\text{Ei}$

Елемент Ei	Модель симетрії C_i		Модель симетрії $T (T-1)$	
	SBKJC/B3LYP1	SBKJC/B3LYP5	SBKJC/B3LYP1	SBKJC/B3LYP5
Si	-919.44116	-917.93805	-919.62398	-918.12291
Ge	-918.48700	-916.98594	-918.48841	-916.98942
Ti	-1842.86792	-1840.85069	-1842.85089	-1840.83602
Sn	-911.44263	-909.94540	-911.14820	-909.65308

Таблиця 2. Величини енергії переваги октаедричного кисневого оточення чотиривалентних атомів

Елемент	Енергія переваги, кДж/моль		
	Експеримент [1]	SBKJC/B3LYP1	SBKJC/B3LYP5
Si	50.2	53.3	53.9
Ge	-21.3	0.4	1.0
Ti	-46.0	-5.0	-4.2
Sn	-58.6	-85.9	-82.4

Висновки

Із аналізу результатів розрахунків різниці енергій між відкритими (вільними) та координованими оксановими структурами від кількості координованих атомів оксидуотворювача в кластері випливає, що питома величина цієї характеристики монотонно зменшується зі збільшенням кількості атомів у моделі молекули, поступово наближаючись до експериментальної величини для кристалів відповідних діоксидів. Накладання умов симетрії на порівняно невеликі моделі з 17 тетра- та октакоординованими атомами силіцію та його аналогів істотно поліпшує результати розрахунків, які напівкількісно відтворюють експериментальні дані.

Література

1. *Резницкий Л.А.* Химическая связь и превращения оксидов. – Москва: Изд-во МГУ, 1991. – 168 с.
2. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. – Москва: Наука, 1982. – 304 с.
3. *Резницкий Л.А., Филиппова С.Е.* Энергетика кислородных координационных полиэдров. Расчетные методы и области применения // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 12. – С.711-721.
4. *Кеслер Я.А., Филимонов Д.С.* Кристаллоэнергетика неорганических соединений с плотной упаковкой анионов // Неорган. матер. – 2001. – Т. 37, № 9. – С.1047-1054.
5. *Шубин М.С., Литинский А.О., Попов Г.П., Мень А.Н.* Энергии предпочтения к катионному распределению в кристаллах бинарных оксидов переходных металлов со структурой шпинели // Журн. структ. химии. – 1976. – Т. 17, № 1. – С.160-165.
6. *Catti M., Valerio J., Dovesi R., Causa M.* Quantum-mechanical calculations of the solid-state equilibrium $\text{MgO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ MgAl}_2\text{O}_4$ (spinel) versus pressure // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49. – P.14179-14187.
7. *Либау Ф.* Структурная химия силикатов. – Москва: Мир, 1988. – 412 с.
8. *Silvi B., Jolly L.-H., D'Arco Ph.* Pseudopotential periodic Hartree-Fock study of the cristobalite to stishovite phase transition // J. Mol. Struct. (Theochem.). – 1992. – V. 260, N 1-2. – P.1-9.
9. *Бенделиани Н.А.* Гидротермальное выращивание стишовита (SiO_2) // Усп. физ. наук. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 485-486.
10. *M.-H. Du, L.-L. Wang, A. Kolchin, and H.-P. Cheng.* Water-silica interactions in clusters // Eur. Phys. J. D. – 2003. – V. 24, N 1-3. – P.323-326.
11. *Sauer J.* Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts // Chem. Rev. – 1989. – V. 89, N 1. – P.199-255.
12. *Cohen A.J., Mori-Sanchez P., Yang W.* Challenges for density functional theory // Chem. Rev. – 2012. – V. 112, N 1. – P.289–320.
13. *Becke A. et al.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98, N 7. – P.648 – 5652.
14. *Schmidt M., Baldrige K., Boatz J., Elbert S., Gordon M., Jensen J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K., Su S., Windus T., Dupuis M., Montgomery J.* General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem. - 1993. – V. 14, N 11. - P. 1347-1363.
15. *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы. – Москва: Мир, 1970. – 312 с.
16. *Bertini L., Ghigna P., Scavini M., Cargnoni F.* Germanium K edge in GeO_2 polymorphs. Correlation between local coordination and electronic structure of germanium // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – V. 5, N 7. – P.1451-1456.
17. *Bourikas K., Kondulis Ch., Lycourghiotis A.* Titanium dioxide (anatase and rutile): surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts // Chem. Rev. – 2014. – V. 114, N 19. – P.9754-9823.

References

1. Reznitsky L.A. *Chemical bond and oxides transformations.* (Moscow: MGU Publ., 1991). [In Russian].
2. Gufan Yu. M. *Structural phase transitions.* (Moscow: Nauka, 1982). [In Russian].
3. Reznitsky L.A. Filippova S.E. Energetics of oxygen coordination polyhedra. Calculation methods and application fields. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2002. **47**(12): 711.
4. Kesler Ya.A., Filimonov D.S. Crystal energetics of inorganic compounds with close packing of anions. *Inorgan. Mater.* 2001. **37**(9): 1047. [In Russian].

5. Shubin M.S., Litinsky A.O., Popov G.P., Men' A.N. Preference energies to cation distribution in binary transition metal oxide crystals with spinel structure. *J. Struct. Chem.* 1976. **17**(1): 160.
6. Catti M., Valerio J., Dovesi R., Causa M. Quantum-mechanical calculations of the solid-state equilibrium $\text{MgO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (spinel) versus pressure. *Phys. Rev. B.* 1994. **49**: 14179.
7. Liebau F. *Structural Chemistry of Silicates*. (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1985).
8. Silvi B., Jolly L.-H., D'Arco Ph. Pseudopotential periodic Hartree-Fock study of the cristobalite to stishovite phase transition. *J. Mol. Struct. (Theochem.)*. 1992. **260**(1-2): 1.
9. Bendeliani N.A. Hydrothermal growth of stishovite (SiO_2) // *Uspekhi Phys.* 2002. **172**(4): 485. . [In Russian].
10. M.-H. Du, L.-L. Wang, A. Kolchin, and H.-P. Cheng. Water-silica interactions in clusters. *Eur. Phys. J. D.* 2003. **24** (1-3): 323.
11. Sauer J. Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts. *Chem. Rev.* 1989. **89**(1): 199.
12. Cohen A.J., Mori-Sanchez P., Yang W. Challenges for density functional theory. *Chem. Rev.* 2012. **112**: 289.
13. Becke A. et al. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. **98**(7): 5648.
14. Schmidt M., Baldridge K., Boatz J., Elbert S., Gordon M., Jensen J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K., Su S., Windus T., Dupuis M., Montgomery J. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem.* 1993. **14**(11): 1347.
15. Rawson H. *Inorganic glass forming systems*. (Academic Press, 1967.)
16. Bertini L., Ghigna P., Scavini M., Cargnoni F. Germanium K edge in GeO_2 polymorphs. Correlation between local coordination and electronic structure of germanium. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. **5**(7): 1451.
17. Bourikas K., Kondulis Ch., Lycourghiotis A. Titanium dioxide (anatase and rutile): surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts. *Chem. Rev.* 2014. **114**(19): 9754.

OXANE DENDRIMERS OF TETRAVALENT ELEMENTS AS MODELS FOR THEIR DIOXIDE POLYMORPHS

A.G. Grebenyuk

*O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
General Naumov Street, 17, Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: grebenyuk_ag@ukr.net*

Oxides of tetravalent elements are well known to have a lot of crystalline modifications. For example, most of silica polymorphs are characterized by tetrahedral coordination environment of silicon atoms. On the contrary, crystals of stishovite and of some silicate minerals have their silicon atoms in octahedral coordination spheres. It has been found experimentally that the phase transitions between silica polymorphs accompanied by a rearrangement of silica-oxygen tetrahedrons into octahedra require an energy income (preference energy) of 54 kJ/mol. When increasing the atomic mass of the oxide forming element, the former decreases extremely and for tin dioxide is equal to -59 kJ/mol. These values can be reproduced in a theoretical way, within the frameworks of modern quantum chemical methods and periodic models.

High disperse silica nanoparticles (as well as those for other oxides) have only the nearest order of atomic stationing, so that theoretical approaches developed for crystals cannot

be applied to small particles. These particles can be transformed into stishovite form under hydrothermal conditions. Such a process can be simulated within cluster approximation by use of molecular models.

This work is devoted to quantum chemical simulation of formation of the fragments with hexa-coordinated atoms of silicon and of its analogs in the structure of oxane dendrimers. A row of high symmetry models was examined containing two, three, five, and seventeen atoms of silicon and of germanium, titanium and tin, terminated with hydroxyl groups. These structures can be rearranged into another ones including oxide forming atoms with elevated (equal to 5 or 6) coordination number, so mimicking the rutile-like structure. Such models let it possible to fulfill the procedure of transformation without rupturing siloxane bonds, so remaining within a deformation approach. Another advantage is the exclusion of the basis set superposition error due to use of molecular models of the same total formula for all the coordination states. All calculations were carried out by Hartree-Fock and density functional theory methods with the all-electron (3-21G*) and valent (SBKJC) basis sets by means of the GAMESS program.

Models of various size have been examined, in particular, disiloxane $(HO)_3Si-O-Si(OH)_3$ which can be transformed into a self-coordinated form where one of silicon atoms becomes a five-coordinated; trisiloxane $(HO)_3Si-O-Si(OH)_2-O-Si(OH)_3$ can be rearranged into symmetric isomer with one hexa-coordinated silicon atom. Pentasiloxane with neo-structure of $[(HO)_3Si-O]_4Si$ forms three coordination structures, the most stable of them mimicking the stishovite crystal; it contains one 6-coordinated and two 5-coordinated silicon atoms. Siloxane containing 17 silicon atoms has a super-neo-structure of $\{[(HO)_3Si-O]_3Si-O\}_4Si$; it includes seven six-coordinated and four five-coordinated silicon atoms. Relative models for silicon analogs have been also examined.

When analyzing a dependence of the energy differences between open and coordinated oxane structures on the number of atoms of the oxide forming element in the cluster, one can jump to the conclusion that the specific value of this characteristic monotonously decreases with the increase in the number of atoms of the molecular model, so becoming close to the experimental data.

Keywords: dioxides, cluster, structural transition in nanoparticles, preference energy, quantum chemical simulation