

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО БАЗИСА ДЛЯ АБ ИНИТИО РАСЧЕТОВ ЭНЕРГИИ ГИДРАТАЦИИ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СИЛИКАГЕЛЕЙ

Барабан А. Ю., Иванов В. В., Холин Ю. В., Войтко Т. М.
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
baraban@univer.kharkov.ua

Гибридные органо-кремнеземы нашли широкое применение в создании новых материалов с заданными свойствами. Это привело к развитию моделирования их физико-химических характеристик приповерхностного слоя. Накопленный расчетный опыт говорит о том, что неэмпирические (*ab initio*) квантово-химические расчетные методы — наиболее перспективны для этих целей. К сожалению, в большинстве случаев не достаточно внимания уделяется выбору базиса для проведения расчетов, а интерпретация полученных результатов связана с рядом трудностей вызванных отсутствием соответствующих экспериментальных данных.

В связи со всем вышеперечисленным, было решено провести анализ различных базисных наборов используемых для моделирования процесса гидратации ковалентно-закрепленной на минеральной матрице аминопропильной группы и изучить вклад колебательной составляющей в значение энергии ($\Delta E_{\text{гидр}}^{298}$) и энтальпии ($\Delta H_{\text{гидр}}^{298}$) гидратации. В качестве модели было выбрано простейшее гипотетическое соединение А, молекула которого содержит основные структурные фрагменты характерные гибридным кремнеземам: силоксановую, силанольную связи и ковалентно-связанную аминопропильную группу (рис.1).

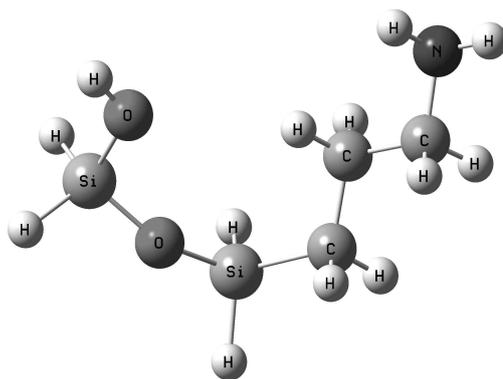


Рис. 1. Модельное соединение А

Модельное соединение последовательно гидратировалась четырьмя молекулами воды.

Для каждой из структур проведена оптимизация геометрии, вычислены ИК-спектры. Предложена стехиометрия и структура гидратированных комплексов. Расчеты гидратации проводились как с использованием супермолекулярного подхода, так и в полуконтинуальной модели,

предполагающей силанольный кластер с несколькими молекулами воды в диэлектрической полости. Обсуждено влияние эффектов ангармонизма на оценки энтальпий гидратации кластеров.

Расчеты проводились методами Хартри-Фока и DFT в базисах 6-31G++(nd,mp), 6-311++G(nd,mp) с помощью программы GAMESS.

Установлено, что при переходе от базиса 6-31G++(d,p) к 6-31G++(2d,2p) наблюдается некоторое изменение значений $\Delta E_{\text{гидр}}^{298}$ и $\Delta H_{\text{гидр}}^{298}$ (см. табл. 1.), причем дальнейшее усложнение базиса не ведет к существенному изменению результатов. Учет колебательной составляющей приводит к понижению абсолютного значения $\Delta E_{\text{гидр}}^{298}$ и $\Delta H_{\text{гидр}}^{298}$ на ≈ 3 ккал/моль. Включение диффузионных функций в базисный набор приводит к значительному изменению $\Delta E_{\text{гидр}}^{298}$ и $\Delta H_{\text{гидр}}^{298}$.

Табл. 1. Зависимость значения $\Delta E_{\text{гидр}}^{298}$ и $\Delta H_{\text{гидр}}^{298}$ от выбранного базиса

Базис	6-31G(d,p)	6-31G++(d,p)	6-31G++(2d,2p)	6-31G++(3d,3p)
Молекулы воды, <i>i</i>	$\Delta E_{\text{гидр}}^{298}$, ккал/моль			
1	-13,84	-12,48	-10,34	-10,82
2	-3,82	-3,32	-2,57	-2,45
3	-6,98	-5,31	-4,43	-4,48
4	-10,25	-6,72	-7,64	-7,63
Молекулы воды, <i>i</i>	$\Delta H_{\text{гидр}}^{298}$, ккал/моль			
1	-11,35	-9,93	-7,95	-8,40
2	-2,38	-1,89	-1,20	-1,09
3	-5,08	-3,49	-2,73	-2,74
4	-8,28	-4,73	-5,73	-5,71