

нам, зависящая от их основности и типа связи в сольватах. Определены граничные значения разностей основности аминов и растворителей, приводящие к полной мономеризации аминов, и найдены уравнения регрессии зависимости констант димеризации аминов от самоассоциации и сольватации, позволяющие рассчитать константы в других апротонных растворителях.

1. Иванова А. Г., Кругликовская Е. А. Спектрофотометрическое изучение молекулярных комплексов вода с анилинами в четыреххлористом углероде.— В кн.: Тр. Том. ун-та, 1975, т. 264, с. 40.
2. Красовицкий Б. М., Вайль Е. И., Савченко О. М. Исследование взаимодействия между аминами и спиртами криоскопическим методом.— Укр. хим. журн., 1956, 22, № 3, с. 330—334.
3. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л.: Химия, 1977.— 359 с.
4. Царевская М. Н. Сольватация кислот и аминов апротонными ароматическими растворителями.— Журн. физ. химии, 1973, 47, № 11, с. 2823—2827.
5. Царевский Н. А., Царевская М. Н. Количественная характеристика самоассоциации триэтиламина и диэтиламина в апротонных растворителях по криоскопическим данным, обработанным на ЭВМ.— Там же, 1979, 53, № 8, с. 1967—1971.
6. Царевская М. Н., Царевский Н. А. Количественная характеристика самоассоциации ароматических аминов в апротонных растворителях по обработанным на ЭВМ криоскопическим данным.— Там же, с. 1972—1975.
7. Koppel I. A., Palm V. A. Advances in linear free energy relation ships.— London: Plenum Press, 1970.— 203 p.

Ворошиловградский
медицинский институт

Поступила 18.04.83

УДК 541.183

КЛАСТЕРНЫЕ МОДЕЛИ γ -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В. М. Гунько, Л. М. Росв

Известно [1], что γ -Al₂O₃ имеет структуру дефектной шпинели с ионами алюминия в тетраэдрических и октаэдрических позициях. Квантовохимические расчеты кластеров оксида алюминия проводили методами X_α -РВ [2—5] и Малликена—Рюденберга [6—8]. В расчетах методом X_α -РВ оксид моделировался в основном одной ячейкой

Параметры электронной структуры кластеров оксида алюминия

Номер кластера	Кластер	Полная энергия	-E _{ВЗМО}	E _{НВМО}	E _{ВМО2}
1	Al(OAl(OH) ₂ (OH ₂) ₃) ₃ OAl(OH) ₂ (OH ₂) ₃	-12947,3	6,1	+3,35	+5,03
2	Al(OAl(OH) ₂ (OH ₂) ₃) ₃	-9707,3	7,9	+3,40	+4,60
3	Al(OAl(OH) ₂ (OH ₂) ₃) ₂ OAl(OH) ₃ (OH ₂) ₂	-9707,5	7,8	+1,59	+2,75
4	HOAl(OAl(OH) ₂ (OH ₂) ₃ (OH) ₂) ₂ OAl(OH ₂) ₃ (OH) ₂	-10249,8	7,7	+2,92	+4,56
5	HOAl(OAl(OH) ₃) ₂ OAl(OH) ₂ H ₂ O	-7001,0	13,1	-2,43	-0,73
6	HOAl(OAl(OH) ₃) ₂ OAl(OH) ₂ H ₂ O	-7006,8	12,8	-3,47	-2,03
7	Al(OAl(OH) ₃) ₃	-6465,8	13,9	-4,22	-0,74
8	Al(OAl(OH) ₂) ₃	-4839,7	14,3	-2,41	-1,15
9	Al(OAl(OH) ₂) ₂ OAl(OH) ₂ H ₂ O	-5387,6	13,2	-1,94	-0,96
10	Al(OAl(OH) ₂) ₂ OAl(OH ₂) ₃ (OH) ₂	-6473,1	11,5	-1,09	-0,35
11	HOAl(OAl(OH) ₂ H ₂ O) ₂ OAlOH(OH ₂) ₂	-6998,2	10,3	-0,20	+2,32
12	Al(OAl(OH) ₂ (OH) ₂) ₃	-6459,6	12,4	+0,22	+1,99
13	Al ₅ O ₁₄ H ₁₃	-7542,5	13,1	-2,83	-1,37
14	AlOAl(OH) ₂ (OAl(OH) ₂ H ₂ O) ₃	-8048,4	9,4	+0,76	+1,69
15	Al ₈ O ₁₂	-6451,8	13,8	-3,14	-1,60

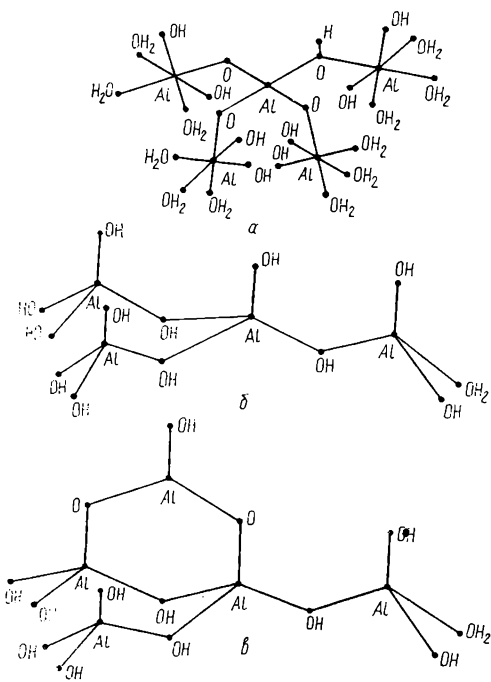
AlO_4^{5-} или AlO_6^{9-} , что в некоторой степени ограничивает возможности исследования влияния окружения на свойства центрального иона металла. В работах [6—8] использовали так называемый псевдомолекулярный стехиометрический кластер с укороченным базисом для ионов на границах модели, включающий одну или две элементарные ячейки кристалла. Результаты, полученные при исследовании адсорбции метанола, КОН, НОН, HF и др., в качественном отношении правильно воспроизводят взаимодействие адсорбат — адсорбент. Однако в рамках этого метода значащие некоторые параметров существенно отличаются от экспериментальных, например орбитальные энергии занижены более чем на 10 эВ. Поэтому представляет интерес рассмотреть кластерные модели оксида алюминия с помощью других методов при включении во фрагменты кристалла большего количества элементарных ячеек. Последнее позволит моделировать все возможные структуры как в объеме оксида, так и на его поверхности.

В исследованиях [2—8] установлено, что ионы Al в октаэдрическом окружении ($\text{Al}_{\text{окт}}$) являются менее «кислыми» люьюсовскими центрами, чем ионы Al, находящиеся в тетраэдрических позициях ($\text{Al}_{\text{тет}}$). В ряде каталитических реакций (дегидратация спиртов, алкилирование фенолов и др.) активными центрами (АЦ) поверхности твердого тела являются ионы $\text{Al}_{\text{тет}}$, а ионы $\text{Al}_{\text{окт}}$ практически не участвуют в каталитических актах. Перед использованием оксида алюминия в качестве катализатора его обычно тренируют при высоких температурах (500° и выше). Термообработка приводит к дегидратации поверхности с образованием многочисленных дефектов, которые в структурном отношении соответствуют уменьшению координационного числа (к.ч.) у поверхностных ионов алюминия с 4 до 3 и с 6 до 5 и ниже. Следовательно, при рассмотрении кластеров $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ необходимо исследовать различные сочетания ячеек с ионами Al, имеющими к.ч. по кислороду от 3 до 6. Такого типа структуры рассчитывали методом ППДП/2, используя «сдвиг уровней» [9] для улучшения сходимости процесса самосогласования. На границах кластеров оборванные связи замыкали атомами водорода, то есть в модель включали OH- и OH_2 -группы, естественным образом входящие в состав частично дегидроксилированной поверхности оксида алюминия. Длины связей Al—O изменяли от 0,1825 до 0,1875 нм в зависимости от характера окружения иона металла. Во всех кластерах длина O—H связи составляла 0,096 нм. Валентные углы выбирали согласно данным [1].

Изучение оксида алюминия начнем с кластера К-1, центральная ячейка которого содержит ион $\text{Al}_{\text{тет}}$ и окружена 4 ячейками с ионами

$E_{\text{ВМОЗ}}$	q_{Al}	$q_{\text{Al}_{\text{ср}}}$	$w_{\text{Al}_{\text{цО}}}$	w_{AlAl}	w_{OH}	w_{AlO}	$-q_{\text{O}_{\text{ц}}}$	$-q_{\text{O}}$	$q_{\text{H}_{\text{к}}}$	$q_{\text{H}_{\text{мос}}}$	$-q_{\text{O}_{\text{мос}}}$	$-E_{\text{атом}}$
+5,09	-0,056	0,017	1,114	0,100	0,925	0,770	0,339	0,302	0,227	0,214	0,218	287,5
+4,80	+0,222	0,016	1,351	0,116	0,924	0,767	0,377	0,270	0,235	—	—	212,1
+3,64	+0,380	0,038	1,255	0,100	0,919	0,761	0,314	0,297	0,222	0,228	0,155	212,3
+4,75	+0,011	0,020	1,115	0,097	0,924	0,769	0,313	0,270	0,213	0,222	0,211	227,8
+0,49	+0,300	0,196	0,999	0,080	0,886	1,223	0,213	0,348	0,210	0,278	0,180	139,8
-0,47	+0,613	0,448	0,884	0,070	0,901	1,162	0,235	0,380	0,145	0,266	0,164	145,6
-0,65	+0,823	0,401	1,039	0,073	0,895	1,167	0,275	0,350	0,147	0,242	0,242	131,4
-1,15	+0,429	0,633	1,247	0,162	0,924	1,172	0,306	0,389	0,154	—	—	85,7
-0,17	+0,432	0,554	1,262	0,142	0,949	1,163	0,318	0,380	0,149	—	—	124,2
+0,42	+0,457	0,500	1,250	0,137	0,884	1,215	0,345	0,404	0,175	—	—	138,7
+2,62	-0,001	0,133	1,104	0,120	0,886	1,222	0,281	0,373	0,171	—	—	137,0
+2,35	+0,358	0,068	1,277	0,157	0,885	1,239	0,271	0,367	0,185	—	—	125,2
-0,37	+0,230	0,226	0,975	0,129	0,889	1,210	0,175	0,380	0,177	0,299	,185	151,3
+1,82	+0,024	0,216	1,134	0,139	0,880	1,221	0,212	0,334	0,180	—	—	147,8
-0,52	+0,331	0,331	1,273	0,166	—	1,273	0,221	0,221	—	—	—	212,1

$Al_{окт}$: $Al(OAl(OH)_2(OH_2)_3)_3OHAAl((OH)_2(OH_2)_3)$ (таблица и рис. 1, а). Количество атомов водорода в этой модели, как и во всех остальных случаях, определяется требованием формальной нейтральности кластера. В таблице приведены значения параметров, усредненные по всему кластеру, исключая заряд на центральном ионе $Al(q_{Al})$. Так, $q_{Al_{cp}}$ — средний заряд ионов Al в боковых ячейках, $W_{Al_{ц}O}$ — усредненное значение индексов Вайберга связей $Al-O$ в центральной ячейке модели, то же самое



для индекса $W_{Al_{ц}Al}$. Величины индексов W_{OH} и W_{AlO} усреднены по всему кластеру, а $q_{O_{ц}}$ — только по центральной ячейке. Значения остальных зарядов — ионов кислорода q_O , атомов водорода мостиковых OH -групп $q_{H_{мос}}$ и концевых групп $q_{H_{к}}$ и ионов кислорода мостиковых групп $q_{O_{мос}}$ — средние для всего кластера.

Известно, что потолок валентной зоны E_v оксида алюминия находится на уровне около $-8,1$ эВ, а дно зоны проводимо-

Рис. 1. Кластеры, моделирующие оксид алюминия: структура, содержащая мостики $Al_{окт}-O-Al_{тет}-O-Al_{окт}$ (а), $Al_{тет}-O-Al_{тет}-O-Al_{тет}$ (б) и кластер, включающий шестичленный цикл с выдвинутым над поверхностью трехкоординированным ионом Al (в).

сти E_c — около $-0,8$ эВ [10]. Сопоставляя эти значения с результатами расчета (таблица), видим, что в $K-1$ орбитальная энергия верхней занятой МО $E_{ВЗМО}$ на $2,0$ эВ выше, чем E_v , в запрещенной зоне E_c-E_v нет уровней и энергия нижней вакантной МО ($E_{НВМО}$) лежит выше E_c более чем на 4 эВ. По-видимому, сдвиг орбитальных энергий кластера вверх вызван, в первую очередь, наличием в системе 12 OH_2 -групп. Известно [7], что адсорбция молекул воды приводит к значительному повышению энергий акцепторных состояний, которые остались незаполненными в процессе взаимодействия адсорбат—адсорбент. Но, судя по $E_{НВМО}$, в $K-1$ все акцепторные уровни заняты. Кроме того, в $K-1$ отсутствуют дефекты структуры, то есть моделируются только объемные свойства оксида алюминия. В этом случае в системе может быть только одно акцепторное состояние, появление которого обусловлено наличием мостиковой OH -группы в центральной ячейке кластера (см. рис. 1, а). О заполненности возможного акцепторного состояния в $K-1$ свидетельствуют значения зарядов на ионах Al , причем на центральном ионе металла заряд отрицательный (см. таблицу, q_{Al}).

Кластер $K-2$ отличается от $K-1$ тем, что в нем отсутствует одна ячейка с $Al_{окт}$ и нет мостиковой OH -группы (см. таблицу), то есть моделируется возможная структура на поверхности оксида. В этом случае $E_{ВЗМО}$ почти точно соответствует значению E_v , но вакантные уровни плохо описывают акцепторное состояние $E_{НВМО}$ и дно зоны проводимости ($E_{ВМО2}$ — энергия второго вакантного уровня). Последнее, как и в $K-1$, связано с наличием большого количества хемосорбированных молекул воды. Подтверждением данному выводу служит расчет $K-3$ (см. таблицу), который отличается от $K-2$ тем, что из одной молекулы H_2O на границе модели удален атом водорода и образована мостико-

вая ОН-группа в центральной ячейке, то есть хемосорбция молекулы воды в К-2 заменена в К-3 диссоциативной хемосорбцией. Этот процесс энергетически выгоден: $\Delta E = -0,2$ эВ. Энергия $E_{\text{ВЗМО}}$ осталась практически на том же уровне, а $\Delta E_{\text{НВМО}} = -1,81$ эВ. Кроме того, заряды на ионах Al стали более положительными (см. таблицу, q_{Al} и $q_{\text{Al}_{\text{cp}}}$). Бренстедовская кислотность мостиковой ОН-группы в центральной ячейке К-3 увеличилась относительно К-1. Так, заряд $q_{\text{Н}_{\text{мос}}}$ изменился на $+0,014e$, а индекс Вайберга связи О—Н_{мос} уменьшился на 0,013. Следовательно, наличие дефекта в центральной ячейке К-3 приводит к усилению не только льюисовской кислотности АЦ иона алюминия ($E_{\text{НВМО}}$, q_{Al}), но и к увеличению кислотных свойств соседних с АЦ мостиковых ОН-групп. Это соответствует тому, что подобные дефекты являются сдвоенными АЦ каталитических процессов, проходящих на поверхности оксида алюминия.

Диссоциативная хемосорбция молекулы H_2O на центральной ячейке К-3 (см. таблицу, К-4) приводит к уменьшению и льюисовской кислотности АЦ ($E_{\text{НВМО}}$, q_{Al}) и бренстедовской кислотности мостиковых ОН-групп ($q_{\text{Н}_{\text{мос}}}$). Следовательно, кислотность АЦ ионов алюминия максимальна в дефектных структурах (к. ч. = 3 в К-3) и минимальна — в регулярных, кроме того, она уменьшается при адсорбции молекул воды (молекулярная > диссоциативная).

Кластеры 2—4 моделируют незначительные дефекты поверхности, поэтому мы не наблюдаем в запрещенной зоне акцепторных уровней ($E_{\text{НВМО}} > E_c$). Для исследования сильных льюисовских кислотных центров изменим состав боковых ячеек кластеров и от $\text{Al}_{\text{окт}}$ перейдем к $\text{Al}_{\text{тет}}$. В К-5 центральный ион $\text{Al}_{\text{тет}}$ окружен тремя ячейками $\text{ОНAl}(\text{ОН})_3$ и, кроме того, имеет концевую ОН_2 -группу (см. рис. 1, б). Сочетание ячеек в К-5 соответствует значительным дефектам поверхности, так как, согласно [1], в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ стационарная поверхность не содержит мостики $\text{Al}_{\text{тет}}\text{—O—Al}_{\text{тет}}$. Изменение структуры кластера сказывается на значениях всех параметров. $E_{\text{ВЗМО}}$ лежит значительно ниже, чем в кластерах 1—4. В запрещенной зоне появляется стабилизированный акцепторный уровень — $E_{\text{НВМО}}$. НВМО локализована на ионах алюминия К-5. Вторая вакантная МО (ВМО_2) также локализована на ионах Al и ее орбитальная энергия близка по величине к E_c . Заряды на ионах Al в боковых ячейках больше, чем в кластерах 1—4, что связано с переходом $\text{Al}_{\text{окт}} \rightarrow \text{Al}_{\text{тет}}$ и уменьшением числа дополнительных атомов водорода, введенных в К-5 для нейтрализации его формального заряда. Указанный переход ведет к изменению структуры связей Al—O как в центральной ячейке, так и в боковых. Если в первой связи становятся менее прочными, то в последних наблюдается обратное (см. таблицу, $W_{\text{Al}_{\text{ц}}\text{O}}$ и W_{AlO}). Кислотность мостиковых ОН-групп растет ($q_{\text{Н}_{\text{мос}}}$) и в целом все связи О—Н в К-5 менее прочные ($W_{\text{ОН}}$).

Кластер К-6 по составу такой же, как и К-5, но для поверхностных ОН-групп проведена оптимизация геометрических параметров. Отметим, что в модельных кластерах используется два типа ОН-групп: первый — поверхностные (на рис. 1, б расположены в верхней части), валентный угол AlOH равен $107\text{—}109^\circ$; второй — группы, моделирующие связи кластера с остальной частью твердого тела, валентный угол выбирается из условия сохранения направления связи с ионом Al решетки. В процессе проведенной оптимизации в К-6 получены следующие величины для длин связей $r_{\text{AlO}} = 0,2071$ нм и $r_{\text{OH}} = 0,1039$ нм, то есть они несколько превышают экспериментальные значения. В К-6 в запрещенную зону попали два акцепторных уровня $E_{\text{НВМО}}$ и $E_{\text{ВМО}_2}$, а третий свободный уровень $E_{\text{ВМО}_3}$ лежит чуть выше дна зоны проводимости E_c . Понижение орбитальных энергий вакантных МО сопровождается ростом положительного заряда на ионах Al, особенно на центральном ($\text{Al}_{\text{ц}}$). Вклад АО $\text{Al}_{\text{ц}}$ в вакантные орбитали увеличивается на 10—20 %, то есть акцепторные уровни в большей степени лока-

лизуются именно на центральной ячейке кластера. Степень этой локализации еще больше возрастает в К-7, который отличается от К-6 тем, что на центральном ионе Al отсутствует поверхностная OH-группа. Расчет К-7 также проведен с оптимизацией геометрии оставшихся поверхностных OH-групп. При переходе К-6→К-7 изменения величин q_{Al} и $q_{Al_{cp}}$ носят противоположный характер, также как и для E_{H_2O} и E_{BMO_2} (см. таблицу).

Кластер К-8 (см. таблицу) получен при удалении всех поверхностных OH-групп в К-5. В запрещенной зоне находится три уровня. E_{BMO_2} и E_{BMO_3} вырождены вследствие симметрии кластера — точечная группа C_{3v} — и лежат близко ко дну зоны проводимости E_c . Льюисовская кислотность центральной ячейки в К-8 ниже, чем в К-7 (q_{Al} и E_{H_2O}), но заряды в боковых ячейках в К-8 выше, вследствие чего E_{BMO_2} и E_{BMO_3} лежат ниже, чем в К-7. Следовательно, в К-8 все ионы алюминия обладают высокой кислотностью, в то время как в К-7 аномально высокой кислотностью характеризуется только ион Al центральной ячейки.

В кластере К-9 одна боковая ячейка имеет Al_{Tet} , а в К-10 — Al_{Okt} (см. таблицу). С ростом к. ч. у нецентрального иона Al заряд ионов $Al_{ц}$ увеличивается, в боковых ячейках наблюдается обратный процесс, кроме того, монотонно растут значения орбитальных энергий в валентной зоне (E_{BMO}), запрещенной (E_{H_2O}) и в зоне проводимости (E_{BMO_2} и выше). Изменения величин зарядов ионов Al менее заметны, чем изменения орбитальных энергий. При оценке льюисовской кислотности кластеров 8—10 по этим параметрам мы приходим к противоречию: по значениям вакантных орбиталей кислотность К-8→К-9→К-10 уменьшается, так же как и по зарядам для нецентральных ионов Al, а изменение заряда $Al_{ц}$ свидетельствует об обратном. В работах [6—8] высказывалось предположение, что для сравнения кислотных свойств АЦ $\gamma-Al_2O_3$ в рамках кластерного подхода более надежной характеристикой является энергетический параметр E_{H_2O} , а не заряд ионов алюминия. По-видимому, это положение справедливо и в данном случае.

Кластер К-11 по составу воспроизводит К-5, но все мостиковые OH-группы в центральной ячейке заменены на OH_2 -группы на границах модели. Кислотность кластера настолько уменьшилась, что заряд q_{Al} стал меньше нуля и акцепторные уровни из запрещенной зоны переместились значительно выше (см. таблицу). Как и в случае К-2 и К-3, данные для К-11 свидетельствуют о выгоды диссоциативной адсорбции молекул H_2O на $\gamma-Al_2O_3$ (К-5), так, при переходе К-5→К-11 изменение полной энергии ΔE равно 2,8 эВ. Переход К-7→К-12 аналогичен предыдущему и подтверждает этот вывод (см. таблицу).

В кластере К-13 (рис. 1, в) моделируется образование шестичленного цикла с выдвинутым над поверхностью оксида ионом Al. Основная часть К-13 аналогична структуре К-5, только две поверхностные группы на соседних ионах Al заменены на фрагмент O_2AlOH . Кислотность К-13 по энергии акцепторного состояния (E_{H_2O}) выше, чем у К-5, но заряд на ионе $Al_{ц}$ почти нулевой. Заряды в боковых ячейках практически не изменились.

Кластер К-14 отличается от К-13 отсутствием циклической связи (выдвинутый над поверхностью ион Al связан только с центральной ячейкой) и мостиковых OH-групп, то есть на границах образованы OH_2 -группы. Как и ранее, введение OH_2 -групп сильно уменьшает льюисовскую кислотность АЦ (см. таблицу).

Кластер К-15, сформированный без привлечения атомов водорода на границах, коренным образом отличается от ранее рассмотренных систем. В [5] аналогичная структура рассчитывалась методом X_α —РВ. Ионы Al находятся в вершинах куба с ребром длиной в 0,341 нм а ионы O лежат над ребрами куба (точечная группа симметрии кластера O_h , локальная симметрия ближайшего окружения ионов Al— C_{3v})

Такое построение не соответствует возможным поверхностным структурам, но может рассматриваться как приближенная модель АЦ с координационно ненасыщенными ионами алюминия. Уровень $E_{\text{НВМО}}$ в К-15 (невыврожденный, тип симметрии a_{1g}) находится в запрещенной зоне, так же как и следующий трехкратно вырожденный уровень $E_{\text{ВМО}_2}$ (тип t_g). Уровень $E_{\text{ВМО}_3}$ также трехкратно вырожденный ($-0,52$ эВ). Расчет методом X_α -РВ дает пять акцепторных уровней в запрещенной зоне и, если их значения сопоставить с полученными

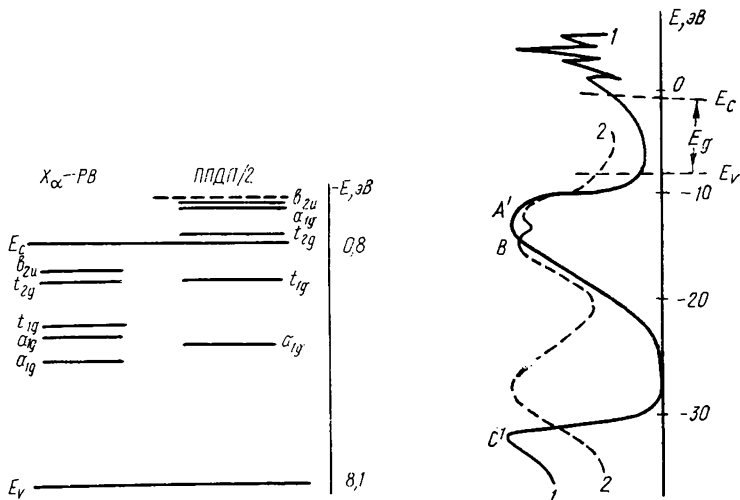


Рис. 2. Уровни орбитальных энергий в запрещенной зоне оксида алюминия, рассчитанные методами X_α -РВ [5] и ППДП/2.

Рис. 3. Интегральная плотность состояний в валентной зоне кластера $\text{Al}(\text{OAl}(\text{OH})_2)_3$ (1) и РЭС оксида алюминия [10] (2).

нами, то необходимо отнести дно зоны проводимости к уровню $\sim +0,50$ эВ (см. рис. 2). Количество уровней в запрещенной зоне в этом случае будет такое же, как и в [5], только уровень типа a_{1g} (0,28 эВ) переместился выше уровней типа t_g . Порядок остальных уровней в запрещенной зоне одинаков. Следовательно, потолок валентной зоны в расчетах методом ППДП/2 сдвинут вниз (см. таблицу, $E_{\text{ВМО}}$, и рис. 2), а дно зоны проводимости — вверх (см. рис. 2, E_c'). Но в качественном отношении данные метода ППДП/2 об акцепторных уровнях в запрещенной зоне вполне сравнимы с результатами расчетов методом X_α -РВ (по количеству уровней в этой зоне и по значениям $E_{\text{НВМО}}$, которые почти совпадают). Однако по значениям некоторых параметров, например E_c , расхождение весьма заметное. Поэтому при использовании метода ППДП/2 для расчетов в рамках кластерного подхода оксидов металлов и процессов адсорбции на их поверхности лучше использовать относительные изменения орбитальных энергий акцепторных состояний, чем их абсолютные значения.

В качестве доказательства корректности рассмотренных моделей оксида алюминия проведем сопоставление его рентгеноэлектронных спектров (РЭС) [10] с рассчитанной нами интегральной плотностью состояний в валентной зоне кластеров. Плотность состояний вычислялась в соответствии с работой [11] для наиболее простого кластера (таблица, К-8), моделирующего дегидратированную поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На рис. 3 представлена плотность состояний $\rho(E, \sigma)$ и РЭС Al_2O_3 [10]. Из рисунка видно, что экспериментальные пики А и В слились в один пик на теоретической кривой (возможно, вследствие того, что расчет проводился с достаточно большим шагом по E — 1,0 эВ и для одного значения $\sigma=1$). В целом у потолка валентной зоны ход теоретической кривой хорошо соответствует РЭС. Нижняя часть валентной зоны (< -20 эВ) передана хуже. Это вызвано, по-видимому, тем,

что метод ППДП/2 занижает уровни энергий заполненных МО и поэтому наблюдается сдвиг максимума плотности состояний у дна валентной зоны вниз по энергетической шкале. Однако большинство процессов в катализе на поверхности оксидов сопровождается вовлечением в ходе реакции электронов твердого тела, находящихся у потолка валентной зоны, либо участием «дырок» запрещенной зоны. В качественном отношении эти участки в расчетах плотности состояний переданы удовлетворительно.

Таким образом, исходя из сравнения с экспериментом и расчетами, выполненными методом X_α —РВ, можно заключить, что метод ППДП/2 вполне пригоден для моделирования активных центров поверхности оксида алюминия. В процессе проведенных расчетов установлено влияние структуры кластеров, соответствующих возможным дефектам поверхности при наличии ОН- и ОН₂-групп, на льюисовскую кислотность АЦ оксида. Показано, что введение в модели Al₂O₃ электронодонорных ОН₂-групп приводит к неудовлетворительным результатам в описании зонной структуры оксида алюминия и поверхностных акцепторных состояний. Наиболее удовлетворительные результаты получены для кластеров, содержащих на границах только ОН-группы.

1. *Knozinger H., Ratnasamy P.* Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites.— *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1978, **17**, N 1, p. 31—70.
2. *Tossell J. A.* The electronic structure of silicon, aluminium and magnesium in tetrahedral coordination with oxygen from SCF— X_α MO calculation.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97**, N 17, p. 4840—4844.
3. *Tossell J. A.* The electronic structure of Mg, Al and Si in octahedral coordination with oxygen from SCF— X_α MO calculation.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1975, **36**, N 5, p. 1273—1280.
4. *Гагарин С. Г., Губский А. Л.* Влияние внешнего поля на электронную структуру кластеров окиси алюминия в приближении X_α рассеянных волн.— *Теорет. и эксперим. химия*, 1980, **16**, № 1, с. 60—66.
5. *Гагарин С. Г., Тетерин Ю. А., Губский А. Л.* Квантовохимический анализ и идентификация методом рентгеноэлектронной спектроскопии локальных состояний окиси алюминия.— Там же, 1981, **17**, № 4, с. 507—514.
6. *Особенности взаимодействия метанола с поверхностью окиси алюминия* / П. Я. Гохберг, А. О. Литинский, Б. Н. Горбунов и др.— *Журн. физ. химии*, 1976, **50**, № 9, с. 2420—2421.
7. *Влияние модификаторов и адсорбированных молекул на льюисовскую кислотность поверхности γ -Al₂O₃* / П. Я. Гохберг, А. О. Литинский, А. П. Хардин, А. В. Бержюнас.— *Кинетика и катализ*, 1981, **22**, № 5, с. 1169—1173.
8. *Поверхностные акцепторные состояния и их связь с апротонной кислотностью γ -Al₂O₃* / П. Я. Гохберг, А. О. Литинский, А. П. Хардин и др.— Там же, 1980, **21**, № 4, с. 927—932.
9. *Маслов В. Г.* О применении метода «сдвига уровней» для обеспечения сходимости в полуэмпирических квантовохимических расчетах.— *Журн. структур. химии*, 1979, **20**, № 4, с. 761—763.
10. *Брытов И. А., Ромащенко Ю. Н.* Энергетические схемы окислов кремния и алюминия.— *Физика тверд. тела*, 1978, **20**, № 9, с. 2843—2846.
11. *Salahub D. R., Messmer R. P.* Molecular-orbital study of aluminum cluster containing up to 43 atoms.— *Phys. Rev.*, B, 1977, **16**, N 6, p. 2526—2537.

Отделение нефтехимии Института физико-органической химии и углехимии АН УССР, Киев

Поступила 25.01.83

УДК 539.196

РЕАКЦИИ ЭТИЛЕНА С АЗОТОМ И КИСЛОРОДОМ В ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ БЕЗ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

В. И. Лутошкин, С. В. Волков, В. А. Барлетов, В. П. Коваленко, Н. И. Курильчик

Одним из способов создания неравновесной химически активной плазмы является пучково-плазменный разряд (ППР) [1], возникающий при инжекции интенсивного электронного пучка в разреженный газ