

## КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И СОЛЬВАТАЦИИ

УДК 539.193/539.196.3/541.12

### НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ЦЕОЛИТА

© 2000 г. Т. М. Домрачева, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

Представлена молекулярная модель адсорбции воды на атомах алюминия, координированных тремя атомами кислорода цеолитного каркаса. На основании расчетов в приближении Хартри–Фока предложены два механизма образования протонных центров в цеолитах с участием молекул воды.

Широкое применение цеолитов как кислотных катализаторов инициировало появление большого числа экспериментальных и теоретических исследований, посвященных изучению природы кислотных центров. Много внимания уделено созданию квантово-химических моделей активных центров, дополняющих экспериментально полученные данные (см., например, обзоры [1–3]). В большинстве таких работ рассматриваются кислотные свойства  $AlO(H)Si$ -групп в составе цеолитного каркаса; структура и свойства таких активных центров моделируются с помощью молекулярных фрагментов, содержащих несколько атомов алюминия и кремния.

Экспериментально было установлено, что кислотные центры могут возникать в результате адсорбции воды на дефектах цеолитной структуры. Так, изучение адсорбции воды методом  $^1H$  ЯМР широких линий показало, что кислотность дегидроксилированных образцов после адсорбции небольших количеств воды больше, чем цеолитов, не подвергнутых термообработке [4–7]. Предполагается, что в процессе высокотемпературной обработки в кристаллической решетке возникают дефекты – атомы алюминия в трехкоординированном состоянии. В результате адсорбции воды на таких центрах образуются соединения, проявляющие протонную кислотность. Недостаточные знания о структуре дефектов цеолитного каркаса и их адсорбционных комплексов с молекулами воды не позволяют сделать надежных выводов о механизме возникновения новых кислотных центров.

Настоящая работа посвящена установлению структуры кислотных центров; образующихся при адсорбции воды на трехкоординированных атомах алюминия и продолжает начатые ранее неэмпирические квантово-химические исследования взаимодействия молекул воды с дефектами кристаллической решетки цеолита [8, 9].

### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ И ВЫБОР МОДЕЛИ

Для моделирования дефекта кристаллической решетки цеолита в работе был использован молекулярный фрагмент (МФ)  $Z8 = AlSi_7O_{10}H_{11}$  циклического строения (рис. 1), имитирующий строение вторичных структурных элементов цеолитного каркаса. В качестве концевых атомов в молекулярной модели использованы атомы водорода. Размер МФ позволяет полностью учитывать кислородное окружение не только атома алюминия, но и соседнего атома кремния. Ядерные конфигурации соединений  $Z8$ ,  $Z8-H_2O$  и  $Z8-(H_2O)_2$  были полностью оптимизированы в рамках ограниченного метода Хартри–Фока (ОХФ) с помощью пакета GAMESS [10]. В расчетах был использован базисный набор 6-31 ГФ, дополненный поляризационными функциями на атомах алюминия и кремния. Ранее было установлено, что использование такого базисного набора позволяет хорошо воспроизводить структурные особенности адсорбционных комплексов, но завышает энергию межмолекулярных взаимодействий. Так, включение в базисный набор  $d$ -функций на атомах кислорода приводит к уменьшению на 15% энергии взаимодействия молекулы воды с модельным фрагментом.

Характеристики равновесной геометрии МФ приведены в табл. 1. Межъядерные расстояния  $AlO$  больше, чем расстояния  $SiO$ . Углы  $OSiO$  изменяются в пределах  $106^\circ$ – $111^\circ$ , т.е. близки к тетраэдрическим. Атом алюминия практически находится в плоскости окружающих его трех атомов кислорода. Тетраэдрические субъединицы ( $SiO_4$  и  $AlO_3$ ) образуют кольца так, что угол  $AlOSi$  примерно на  $10^\circ$  меньше, чем углы  $SiOSi$ . Входящие в состав одного кольца атомы расположены в одной плоскости; заметно отклоняется только атом кислорода активного центра  $O^1$ , соединяющий атомы алюминия и кремния. Сочлененные четырехчленные (по числу атомов алюминия и

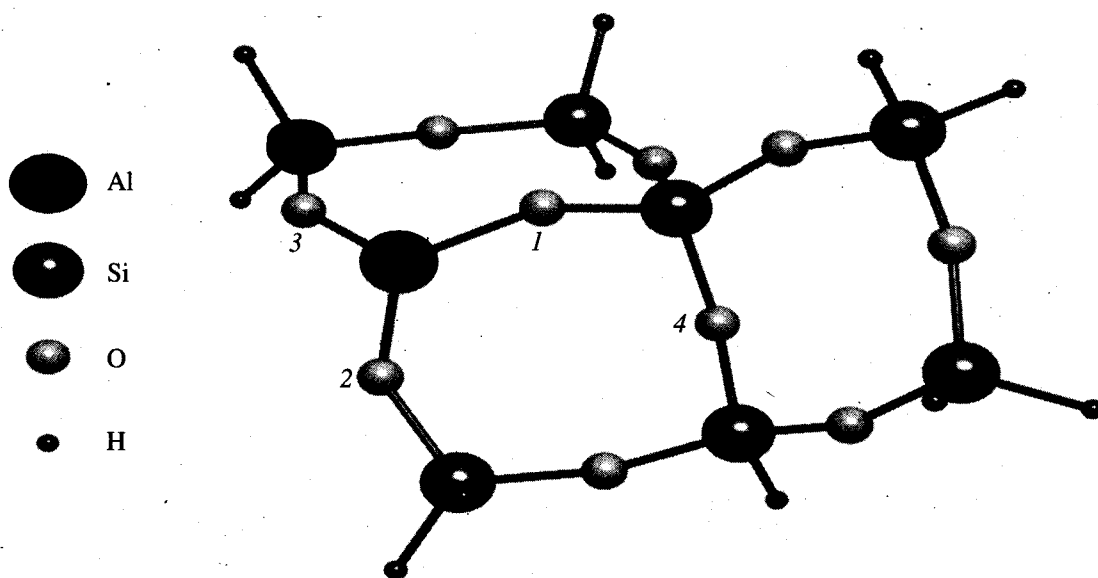


Рис. 1. Структура модельного фрагмента Z8.

кремния) кольца расположены под углом примерно  $120^\circ$  друг к другу.

Моделируемые активные центры являются дефектами кристаллической решетки цеолитов, которые могут возникнуть на одной из граней гексагональной призмы в цеолитах со структурой фожазита. Взаимное расположение колец в равновесной структуре МФ хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа для соответствующего фрагмента правильной структуры цеолита типа Y. Таким образом, с одной стороны, образование описанных дефектов не должно вызывать значительных изменений в строении решетки. С другой стороны, выбранный нами относительно небольшой по размеру модельный фрагмент хорошо воспроизводит не только ближайшее окружение активного центра, но и такую важную характеристику, как жесткость цеолитного каркаса.

В работе были изучены два типа взаимодействия молекулы воды с активным центром. Моле-

кула может координироваться у атома алюминия или диссоциировать на активном центре, образуя гидроксильную группу, связанную с атомом алюминия, и протон у "мостикового" атома кислорода. В обоих случаях присутствие четырехкоординированного атома алюминия в структурах адсорбционных комплексов указывает на их возможную протонную кислотность. О кислотности соответствующей OH-группы в образовавшихся соединениях судили по характеру взаимодействия со второй молекулой воды.

В системах данного типа эталоном может служить свободный ион  $\text{H}_3\text{O}^+$ , проявляющий наибольшие протонодонорные свойства. Поэтому критерием "кислотности" анализируемых комплексов вода-цеолит может быть близость структурных параметров, распределения электронной плотности, а также частот и форм нормальных колебаний соответствующих фрагментов OH к аналогичным характеристикам иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Таблица 1. Характеристики модельного фрагмента Z8

Межъядерные расстояния, Å		Углы, град		Заряды на атомах, а. е.		
				атом	по Малликену	по Левдину
$\text{AlO}^1$	1.69	$\text{O}^1\text{AlO}^2$	115	Al	+ 1.29	+ 0.60
$\text{AlO}^2$	1.68	$\text{O}^1\text{AlO}^3$	116	Si	+ 1.39	+ 0.63
$\text{AlO}^3$	1.68	$\text{O}^2\text{AlO}^3$	127	$\text{O}^1$	-0.80	-0.38
$\text{SiO}^1$	1.62	$\text{O}^1\text{SiO}^4$	108	$\text{O}^2$	-0.80	-0.38
$\text{SiO}^4$	1.61	$\text{SiO}^4\text{Si}$	148	$\text{O}^3$	-0.80	-0.38
		$\text{AlO}^1\text{Si}$	141	$\text{O}^4$	-0.73	-0.38

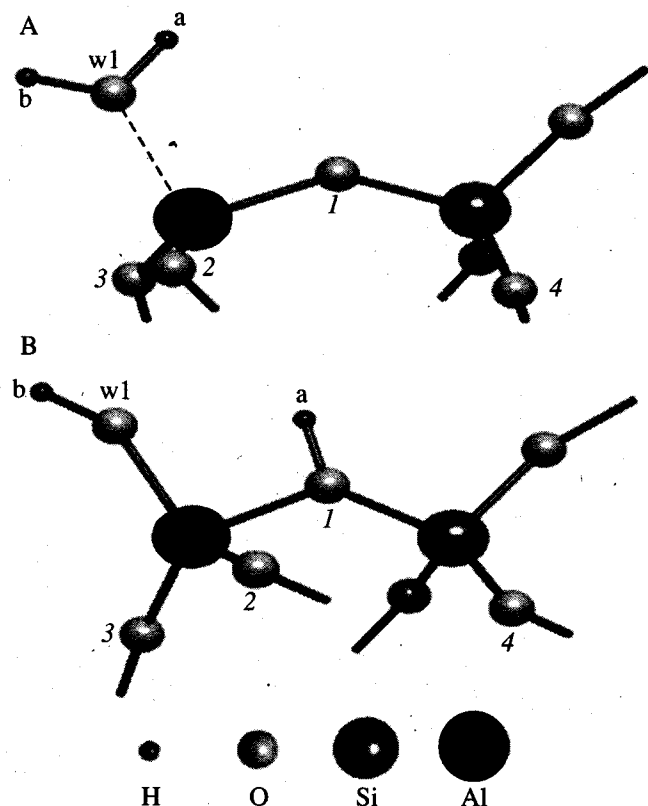


Рис. 2. Фрагменты структуры адсорбционных комплексов  $Z8-H_2O$ .

Структуры всех адсорбционных комплексов были полностью оптимизированы, и в стационарных точках поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) проведен полный колебательный анализ в гармоническом приближении. Для оценки энергии взаимодействия молекул воды с активным центром были рассчитаны адиабатические энергии диссоциации комплексов на молекулы воды и соответствующий МФ, учитывающие энергии нулевых колебаний.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На ППЭ комплекса  $Z8-H_2O$  найдены два минимума, соответствующие структурам, которые могут сформироваться при координации молекулы воды у атома алюминия (изомер А) или при ее диссоциации под влиянием активного центра (изомер В). В результате диссоциации образуется гидроксильная группа, связанная с атомом алюминия, и протон у мостикового атома кислорода. Фрагменты адсорбционных комплексов, показывающие расположение молекулы воды относительно активного центра, изображены на рис. 2. Изомер А прочнее на 11 кДж/моль (с учетом энергии нулевых колебаний).

В комплексах  $Z8-(H_2O)_2$  вторая молекула воды выступает в роли основания и образует как акцептор протона водородную связь с "кислотной" ОН-группой, в результате чего соответствующее межъядерное расстояние  $O-H^a$  увеличивается до 1 Å. Образующаяся водородная связь ( $R(OO) = 2.50$  Å для изомеров А и В) несколько укорочена по сравнению с водородной связью, возникающей между молекулами воды в газовой фазе ( $R(O^1O^2) = 2.84$  Å,  $R(OH) = 0.96$  Å по данным расчета ОХФ/6-31ГФ), что свидетельствует о более сильном взаимодействии между молекулами воды в присутствии адсорбирующей поверхности. Кроме того, атомы, участвующие в образовании водородной связи в комплексах, не лежат на прямой: угол  $OH^aO$  приблизительно равен  $160^\circ$ . Фрагменты структур адсорбционных комплексов  $Z8-(H_2O)_2$  представлены на рис. 3. Образование изомера типа А в данном случае энергетически еще более выгодно:  $\Delta E = 18$  кДж/моль.

В адсорбционных комплексах типа А межъядерное расстояние  $AlO^{w1}$  несколько больше трех прочих расстояний  $AlO$  и изменяется от 1.91 до 1.87 Å в зависимости от числа молекул воды в комплексе. В изомерах типа В то же самое происходит с межъядерным расстоянием  $AlO^1$ , которое уменьшается от 1.93 до 1.89 Å в результате присо-

Таблица 2. Адсорбционные комплексы  $Z8-H_2O$

Межъядерные расстояния, Å		Углы, град		Заряды на атомах, а. е.						
				атом	по Малликену		по Левдину			
	А	В		А	В		А	В	А	В
$AlO^{w1}$	1.91	1.71	$O^1AlO^2$	114	105	Al	+1.34	+1.40	+0.43	+0.42
$AlO^1$	1.73	1.93	$O^{w1}AlO^1$	95	90	Si	+1.39	+1.43	+0.62	+0.67
$AlO^2$	1.71	1.70	$O^1SiO^4$	111	106	$O^1$	-0.83	-0.91	-0.41	-0.35
$SiO^1$	1.61	1.70	$AlO^1Si$	141	133	$O^2$	-0.82	-0.81	-0.39	-0.41
$O^{w1}H^a$	0.95	-	$H^aO^{w1}H^b$	116	-	$O^3$	-0.82	-0.82	-0.41	-0.39
$O^{w1}H^b$	0.95	0.94	$H^aO^1Al$	-	105	$O^{w1}$	-0.86	-0.92	-0.37	-0.55
$O^1H^a$	-	0.96				$H^a$	+0.51	+0.52	+0.38	+0.39

единения второй молекулы воды. Таким образом, кислородное окружение атома алюминия в адсорбционных комплексах практически одинаково, независимо от типа образовавшейся структуры. Основные геометрические характеристики комплексов приведены в табл. 1 и 2.

Происходящие при взаимодействии с молекулами воды изменения в структуре МФ локальны и затрагивают только ближайшее окружение атома алюминия: уменьшаются углы  $OAlO$ , и в среднем на  $0.4 \text{ \AA}$  увеличиваются расстояния  $AlO$ . Структурные изменения заметнее в комплексах  $Z8-(H_2O)_2$ , так как в них кислородное окружение атома алюминия более приближено к тетраэдрическому. Появление "мостикового" протона приводит к уменьшению соответствующего угла  $AlOSi$  примерно на  $10^\circ$  (табл. 3).

Затрагивающая только атомы активного центра релаксация структуры не изменяет взаимного расположения концевых атомов модельного фрагмента. Это дает основания надеяться, что использование предложенной молекулярной модели не приводит к переоценке структурной "нежесткости" активного центра. Поэтому можно использовать адиабатические энергии диссоциации комплексов как теоретические оценки теплот адсорбции воды на дефектах структуры цеолита.

Все рассмотренные адсорбционные комплексы устойчивы к диссоциации на молекулы воды и модельный фрагмент. Схема, иллюстрирующая результаты расчетов, представлена на рис. 4. Согласно полученным оценкам, большие начальные теплоты адсорбции воды могут быть следствием ее взаимодействия с такими структурными дефектами, как трехкоординированный атом алюминия. Присоединение второй молекулы воды должно сопровождаться примерно в два раза меньшим тепловым эффектом независимо от ти-

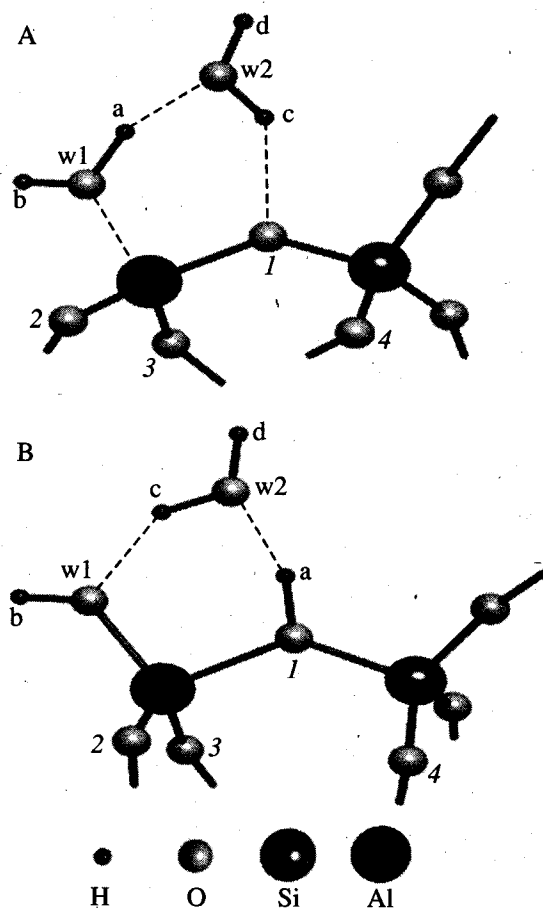


Рис. 3. Фрагменты структуры адсорбционных комплексов  $Z8-(H_2O)_2$ .

па образующегося комплекса. Кроме того, сравнивая энергии диссоциации комплексов, модельные фрагменты которых имеют и не имеют гидроксильные группы (например,  $Z8-H_2O$  и  $Z4-H_2O$

Таблица 3. Адсорбционные комплексы  $Z8-(H_2O)_2$

Межъядерные расстояния, $\text{Å}$			Углы, град			Заряды на атомах, а. е.				
						атом	по Малликену		по Левдину	
	A	B		A	B		A	B	A	B
$AlO^{w1}$	1.87	1.75	$O^1AlO^2$	112	106	Al	+1.38	+1.42	+0.44	+0.43
$AlO^1$	1.75	1.90	$O^{w1}AlO^1$	99	98	Si	+1.40	+1.43	+0.62	+0.65
$AlO^2$	1.71	1.71	$O^1SiO^4$	109	107	$O^1$	-0.89	-0.98	-0.43	-0.37
$SiO^1$	1.62	1.69	$AlO^1Si$	138	130	$O^2$	-0.81	-0.81	-0.41	-0.39
$OH^a$	0.99	1.00	$H^aO^{w1}H^b$	117	-	$O^3$	-0.82	-0.82	-0.40	-0.40
$O^{w1}H^b$	0.95	0.95	$H^cO^{w2}H^d$	116	117	$O^{w1}$	-0.94	-0.95	-0.41	-0.56
$O^{w2}H^c$	0.96	0.97				$H^a$	+0.59	+0.61	+0.39	+0.40
$O^{w2}H^d$	0.95	0.95				$H^b$	+0.49	+0.43	+0.36	+0.32
$O^{w1}O^{w2}$	2.50	-	$O^{w2}H^aO^{w1}$	155	-	$O^{w2}$	-0.94	-0.94	-0.60	-0.62
$H^aO^{w2}$	1.57	1.54	$O^{w2}H^aO^1$	-	158	$H^c$	+0.53	+0.53	+0.35	+0.35
$O^1O^{w2}$	-	2.50				$H^d$	+0.45	+0.44	+0.32	+0.32

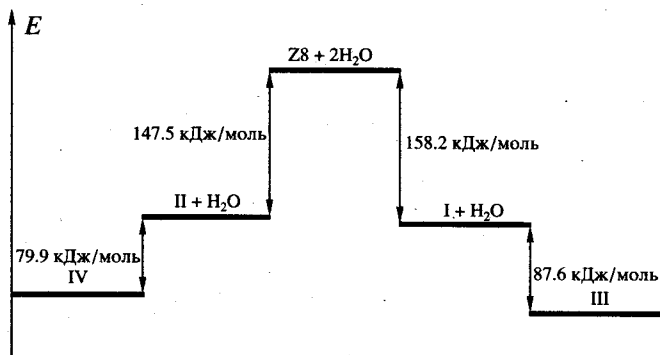


Рис. 4. Адиабатические энергии диссоциации адсорбционных комплексов (I–IV см. табл. 4).

из [9]), можно предположить, что адсорбция воды на сильно аморфизированных образцах будет сопровождаться большими тепловыми эффектами. Это связано с возможностью образования дополнительных водородных связей между молекулами воды и концевыми OH-группами, образующимися при разрушении кристаллической структуры, что увеличивает энергию взаимодействия молекулы воды с адсорбционным центром.

В табл. 4 приведены частоты колебаний OH-групп, полученные в результате полного колебательного анализа, выполненного для описанных адсорбционных комплексов в гармоническом приближении.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существование двух изомерных структур адсорбционных комплексов свидетельствует о двух возможных механизмах формирования кислотного центра при участии молекулы воды. Роль протонного центра может играть сама молекула воды, которая при координации у атома алюминия по своим структурным и зарядовым характеристикам становится похожа на ион  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Кроме того, при диссоциации молекулы воды под влиянием дефекта кристаллической решетки цеолита может образоваться группа  $\text{AlO}(\text{H})\text{Si}$ , в которой и расстояние O–H, и заряд на атоме водорода ближе к аналогичным параметрам иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ , чем к обычной струк-

турной гидроксильной группе.  $\text{AlO}(\text{H})\text{Si}$ -Группы существуют в регулярной структуре цеолита, и их кислотные свойства хорошо известны. Кислотные свойства координированной молекулы воды были рассмотрены в работах [8, 9].

Используя в качестве характеристик кислотности межъядерные расстояния  $\text{OH}^a$  и заряды на атомах гидроксильных групп в комплексах  $\text{Z8-H}_2\text{O}$ , можно предположить, что в результате диссоциации молекулы воды образуется более сильный протонный центр. Это подтверждают и результаты колебательного анализа: частота валентного колебания “мостиковой” OH-группы в комплексе  $\text{Z8-H}_2\text{O-B}$  меньше частот колебаний адсорбированной молекулы воды в комплексе  $\text{Z8-H}_2\text{O-A}$ .

Поскольку кислотно-основные свойства вещества проявляются только при взаимодействиях, более корректным является сравнение протонных центров адсорбционных комплексов на примере изомеров  $\text{Z8-(H}_2\text{O)}_2$ . Вторая молекула воды в этих комплексах выступает в роли основания. Распределение зарядов и межъядерные расстояния  $\text{OH}^a$  указывают на более ярко выраженные кислотные свойства изомеров типа B.

Следуя экспериментальным методам определения кислотности OH-групп цеолитов, сравним оценки теплот адсорбции второй молекулы воды и сдвиги частот валентных колебаний OH-группы в комплексах  $\text{Z8-(H}_2\text{O)}_2$ . Сильный красный сдвиг частоты валентного колебания кислотной OH-группы происходит из-за образования водородной связи со второй молекулой воды. Величина сдвига характеризует возникающую водородную связь, а следовательно, и кислотно-основные взаимодействия в адсорбционном комплексе. Сильный сдвиг соответствующей частоты наблюдается в комплексах  $\text{Z8-(H}_2\text{O)}_2$  независимо от их структуры, что свидетельствует об образовании прочной водородной связи. В комплексе  $\text{Z8-(H}_2\text{O)}_2\text{-A}$  образуется водородная связь с параметрами  $R(\text{O}^{\text{w1}}\text{O}^{\text{w2}}) = 2.50 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{O}^{\text{w2}}\text{H}^a) = 1.57 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{O}^{\text{w1}}\text{H}^a) = 0.99 \text{ \AA}$ , угол  $(\text{O}^{\text{w1}}\text{H}^a\text{O}^{\text{w2}}) = 155^\circ$ , а сдвиги частот антисимметричного и симметричного валентного колебания адсорбированной молекулы воды равны 898 и 754  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. В комплексе  $\text{Z8-(H}_2\text{O)}_2\text{-B}$

Таблица 4. Частоты гармонических колебаний ( $\text{cm}^{-1}$ ) OH-групп в адсорбционных комплексах

Z8-H <sub>2</sub> O-A (I)	Z8-H <sub>2</sub> O-B (II)	Z8-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -A (III)	Z8-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> -B (IV)
$\nu(\text{OH})_{\text{as}} = 4122$ $\nu(\text{OH})_{\text{s}} = 3978$ $\nu(\text{HOH}) = 1767$	$\nu(\text{O}^1\text{H}^a) = 3956$	$\nu(\text{O}^{\text{w2}}\text{H}^d) = 4145$ $\nu(\text{O}^{\text{w1}}\text{H}^b) = 4109$ $\nu(\text{O}^{\text{w2}}\text{H}^c) = 3852$ $\nu(\text{O}^{\text{w1}}\text{H}^a) = 3224$ $\delta(\text{H}^c\text{O}^{\text{w2}}\text{H}^d) = 1860$ $\delta(\text{H}^a\text{O}^{\text{w1}}\text{H}^b) = 1732$	$\nu(\text{O}^{\text{w2}}\text{H}^d) = 4153$ $\nu(\text{O}^{\text{w2}}\text{H}^c) = 3652$ $\nu(\text{O}^1\text{H}^a) = 3077$ $\delta(\text{H}^c\text{O}^{\text{w2}}\text{H}^d) = 1748$ $\delta(\text{H}^a\text{O}^1\text{Si}) = 1583$

водородная связь с относительным расположением атомов кислорода и водорода на расстояниях  $R(\text{O}^{\text{w}}\text{O}^{\text{w}2}) = 2.50 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{O}^{\text{w}2}\text{H}^{\text{a}}) = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{O}^{\text{1}}\text{H}^{\text{a}}) = 1.00 \text{ \AA}$  и углом  $(\text{O}^{\text{1}}\text{H}^{\text{a}}\text{O}^{\text{w}2}) = 158^\circ$  создает сдвиг частоты валентного колебания  $\text{OH}^{\text{a}}$ -группы, равный  $901 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, колебательный анализ подтверждает вывод о большей кислотности гидроксильной группы в изомере В.

Сравнение оценок теплот адсорбции второй молекулы воды, показывает, что больший тепловой эффект должен наблюдаться в случае взаимодействия молекулы воды с координированной атомом алюминия молекулой воды, а не с "мостиковой"  $\text{OH}^{\text{a}}$ -группой. Этот факт, однако, не противоречит сделанным выше выводам, так как рассматриваемая величина связана с энергетической устойчивостью комплексов, и с осторожностью должна использоваться в качестве характеристики кислотно-основного взаимодействия.

Таким образом, правильный вывод, основанный на данных колебательного анализа, состоит в том, что в результате диссоциации молекулы воды под влиянием трехкоординированного атома алюминия в составе кремнекислородного каркаса образуются более сильные кислотные центры, чем в случае молекулярной адсорбции воды на дефектах структуры. Тем не менее, в рассмотренном случае вряд ли можно говорить о значительном различии в кислотности комплексов разных типов. Полученные данные свидетельствуют прежде всего о том, что молекулярная адсорбция воды на дефектах цеолитной структуры может приводить к образованию кислотных центров, сравнимых по силе с  $\text{AlO}(\text{H})\text{Si}$ -группами, но несколько более устойчивых.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена молекулярная модель взаимодействия воды с дефектами цеолитной структуры. Молекулярный фрагмент, предложенный для моделирования дефекта решетки (атома алюминия, координированного тремя атомами кислорода цеолитного каркаса), позволяет адекватно воспроизводить ближайшее химическое ок-

ружение атома алюминия и жесткость решетки цеолита. В результате взаимодействия молекулы воды с атомом алюминия в трехкоординированном состоянии кислотные центры могут образоваться как при диссоциации молекулы воды, так и в случае ее координации у атома алюминия. Адсорбция воды вызывает локальные изменения строения кремнекислородного каркаса, связанные, главным образом, с формированием кислородного тетраэдра вокруг атома алюминия и зависящие от количества адсорбированной воды. Образующиеся кислотные центры сходны по строению и сравнимы по устойчивости и кислотным свойствам  $\text{OH}^{\text{a}}$ -групп. Тем не менее, координация молекулы воды у атома алюминия приводит к образованию энергетически более устойчивых протонных центров, а диссоциация воды – менее стабильных, но более эффективных центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках программы "Ведущие научные школы" (код проекта 96-15-97469).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Santen R., Kramer G. // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 3. P. 637.
2. Farneth W.E., Gorte R. // Ibid. 1995. V. 95. № 3. P. 615.
3. Sauer J., Ugliengo P., Garrone E., Saunders V. // Ibid. 1994. V. 94. № 7. P. 2095.
4. Batmack P., Doremieux-Morin C., Fraissard J. // Cat. Lett. 1991. P. 119.
5. Honger M., Freude D., Pfeifer H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 4. P. 657.
6. Batmack P., Doremieux-Morin C., Vincent R., Fraissard J. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 38. P. 9779.
7. Heeribout L., Semmer V., Batmack P. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. № 21. P. 3933.
8. Степанов Н.Ф., Новаковская Ю.В., Кубасов А.А., Домрачева Т.М. // Докл. РАН. 1998. Т. 359. № 4. С. 507.
9. Домрачева Т.М., Новаковская Ю.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. В печати.
10. Schmidt M., Dalgridge K., Boatz J. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.