

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ БУДОВИ ТА МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕЛІВ СИЛІКАТНОЇ КИСЛОТИ

Методом СУП МО ИКАО виконано неемпіричні та напівемпіричні (в наближенні РМЗ) квантово-хімічні розрахунки рівноважної просторової будови та електронної структури молекулярних моделей гелів силікатної кислоти. Досліджено пружні властивості невалентних зв'язків у комплексі з двох молекул гексасилікатиої кислоти та водневих зв'язків в асоціатах ортосилікатної кислоти та її олігомерів, що моделюють структуру гелю.

Особливості будови та властивості гелів силікатної кислоти, детально досліджені експериментальними методами [1-3], потребують теоретичного аналізу на молекулярному рівні за допомогою методів квантової хімії. У роботі виконано квантово-хімічні розрахунки рівноважної будови та електронної структури моделей гелів силікатної кислоти, утворених молекулами орто-, ди-, три- та гексасилікатиої кислоти, а також визначено залежність механічної міцності моделей гелів від вмісту води.

Розрахунки виконано напівемпіричним методом РМЗ [4, 5] за допомогою програми [6] та неемпіричним методом Хартрі-Фока-Рутана, використовуючи базисний набір 3-21G (програма GAMESS [7]). Моделі гелів побудовано як асоціати молекул ортосилікатної кислоти та продуктів її конденсації, що містили від 2 до 6 силіцій-кисневих тетраедрів. Усі моделі було спершу

розраховано на напівемпіричному рівні; одержані результати для деяких з них було згодом перевірено неемпіричними розрахунками.

Результати моделювання свідчать, що при взаємодії двох молекул ортосилікатної кислоти найбільш стабільною є структура з двома водневими зв'язками завдовжки 1,75 Å (рис. 1, а - метод HF/3-21G). Незалежно від методу розрахунку, рівноважна відстань Si-Si є близькою до 4,5 Å. На рис. 1 (б) наведено залежність ентальпії взаємодії від відстані між атомами силіцію за даними методу РМЗ. Розрахована напівемпіричним методом ентальпія взаємодії дещо більша (близько 12 ккал/моль), ніж у випадку неемпіричного методу (7,5 ккал/моль), але різниця не є надто значною. Це дало можливість, з метою економії часу на розрахунки, на першому етапі проводити моделювання методом РМЗ.

У праці [8] проведено розрахунок енергії

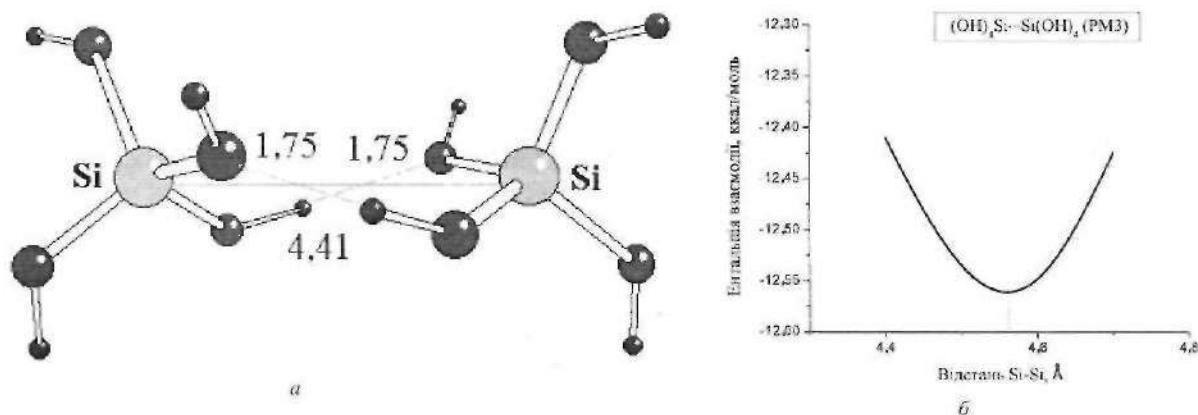


Рис. 1. Рівноважна структура комплексу з двох молекул ортосилікатної кислоти, розрахована неемпіричним методом (а), та залежність ентальпії взаємодії від відстані між атомами силіцію (б - метод РМЗ)

взаємодії двох мономерів ортосилікатної кислоти з використанням методу функціоналу густини (DFT). Рівноважна відстань між атомами силіцію становить 4,66 Å, а серед розглянутих структур із двома, трьома та чотирма водневими зв'язками енергетично найбільш вигідною є структура з двома водневими зв'язками завдовжки 1,81 Å, що з невеликою похибкою узгоджується з одержаними нами результатами.

При збільшенні кількості молекул ортосилікатної кислоти у комплексі до трьох, ентальпія взаємодії дорівнює -13,7 ккал/моль, а відстань між атомами силіцію та довжина водневого зв'язку зростає порівняно з попереднім випадком (рис. 2, а), що свідчить про відносну нестабільність

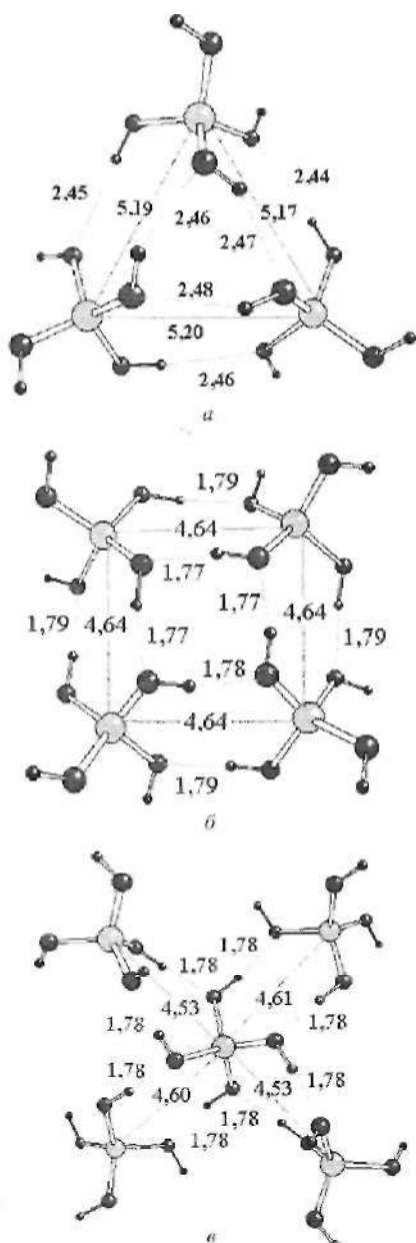


Рис. 2. Рівноважна структура комплексів із трьох (а), чотирьох (б) та п'яти (в) молекул ортосилікатної кислоти (PM3)

цього комплексу. Для комплексів із трьох та чотирьох мономерів (рис. 2, б, в), ентальпія взаємодії становить -30,7 та -33,2 ккал/моль відповідно, що приблизно пропорційно кількості водневих зв'язків, а рівноважні відстані між атомами силіцію та довжини водневих зв'язків в обох випадках майже однакові. Ці результати якісно узгоджуються з даними роботи [9], які одержано на основі неемпіричних розрахунків високого рівня. Розраховані значення енергетичних та структурних параметрів двох останніх комплексів підтверджують можливість їх існування в гелі ортосилікатної кислоти.

Гелеутворення зазвичай відбувається у присутності молекул розчинника в структурі гелю. Отже, актуальним є питання про роль молекул розчинника при взаємодії між частинками. На рис. 3 (а), представлено дві молекули ортосилікатної кислоти, розділені трьома молекулами води; при цьому, за даними напівемпіричних розрахунків, відстань між атомами силіцію в одержаному комплексі збільшується до 5,08 Å, а зв'язування забезпечується системою водневих зв'язків. Ентальпія взаємодії складових цієї

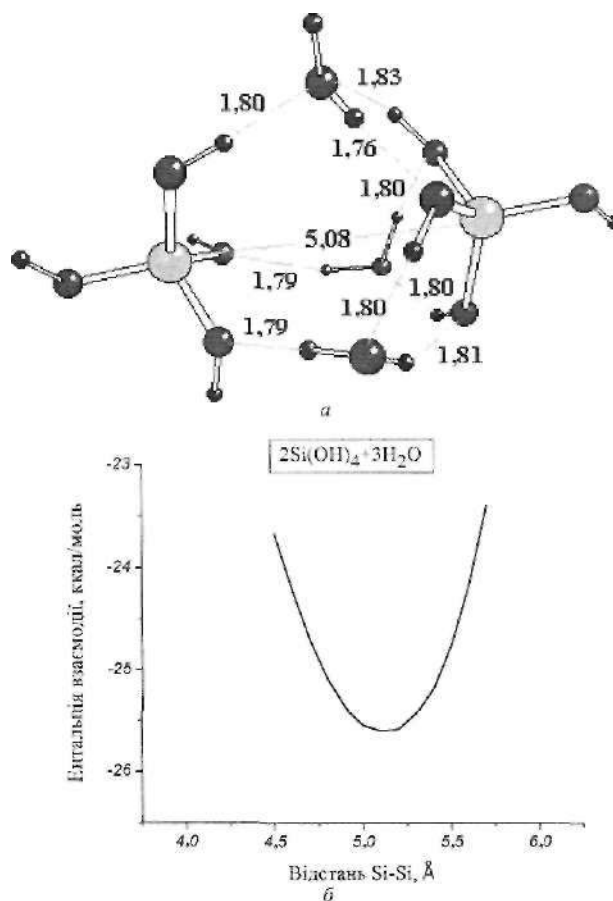


Рис. 3. Рівноважна структура комплексу з двох молекул ортосилікатної кислоти і трьох молекул води (а) та залежність ентальпії взаємодії від відстані між атомами силіцію (б - метод PM3)

структури дорівнює $-25,6$ ккал/моль, а незначне збільшення довжини зв'язку порівняно з комплексом у газовій фазі свідчить про істотний вплив молекул води на зв'язування частинок кремнезему. Крива залежності ентальпії взаємодії від відстані між атомами силіцію має характерний для водневих зв'язків вигляд і наближено може бути описана кривою Морзе (рис. 3, б).

Залежність результатів розрахунків від використаного базисного набору для олігомерів силікатної кислоти [10] свідчить, що для базисного набору 6-31G довжина зв'язку Si-O(H) у молекулі дисилікатної кислоти становить $1,61$ А, а зв'язку Si-O(Si) - $1,65$ А. Одержані у роботі значення для аналогічного об'єкта становлять відповідно $1,68$ А та $1,65$ А, що свідчить про порівняно невелику зміну розрахункових величин при істотному скороченні базисного набору (рис. 4, а). При взаємодії двох молекул дисилікатної кислоти, найстабільнішою є структура з чотирма водневими зв'язками (рис. 4, б), причому відстані Si...Si дещо різняться. В цьому комплексі міжатомні відстані (розглянуті у попередньому випадку) практично не змінюються, однак помітно збільшуються кути Si-O-Si, що

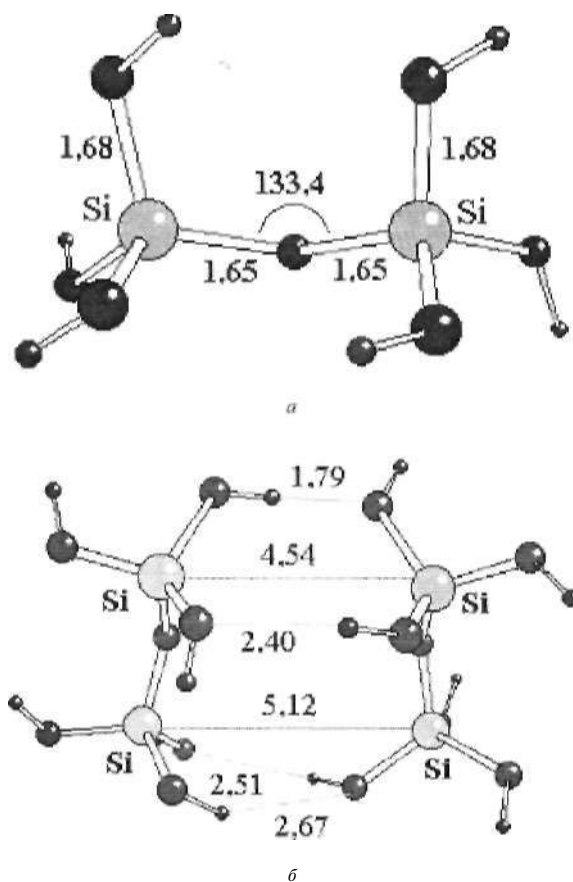


Рис. 4. Рівноважна структура молекули дисилікатної кислоти (а) та комплексу з двох молекул дисилікатної кислоти (б - метод РМ3)

становлять 135° - 140° ; експериментальні значення цих величин, наведені у праці [11] ($1,63$ - $1,68$ А та 143°), свідчать про відповідність одержаних теоретичних даних експериментальним. Ентальпія взаємодії складових цієї структури дорівнює $-8,4$ ккал/моль.

На рис. 5 (а) представлено комплекс, що складається з двох молекул трисилікатної кислоти; як бачимо, найстабільнішою є структура з двома водневими зв'язками між силіцій-кисневими тетраедрами молекул завдовжки $1,81$ А та $1,75$ А. Ентальпія взаємодії становить близько -14 ккал/моль.

Цікавим є комплекс із двох взаємопроникних молекул гексасилікатної кислоти, у якому рівноважна відстань між атомом кисню однієї молекули та атомом силіцію іншої дорівнює $2,83$ А

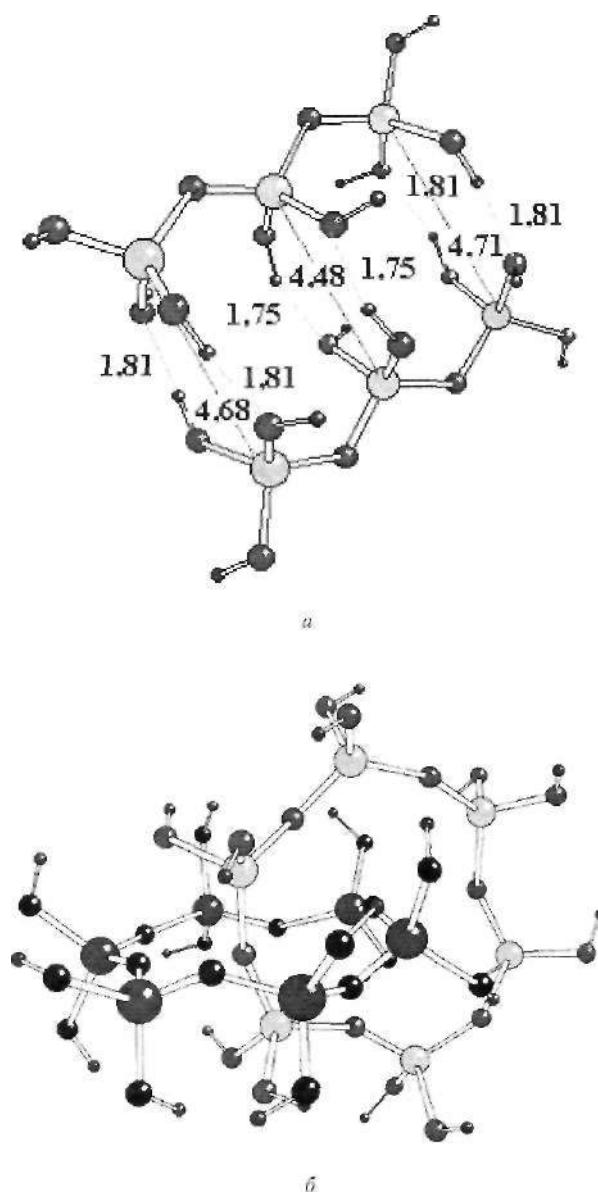


Рис. 5. Рівноважна структура комплексів із двох молекул трисилікатної (а) та гексасилікатної (б) кислот (метод РМ3)

(рис. 5, 6). Особливістю цієї системи є позитивне значення ентальпії взаємодії в усьому досліджуваному діапазоні відстаней Si...O, що свідчить про напруженість структури.

Одержані залежності ентальпії взаємодії від відстаней між атомами силіцію можна використати для аналізу пружних властивостей гелів, якщо виконати лінеаризацію цих залежностей згідно з законом Гука (рис. 6).

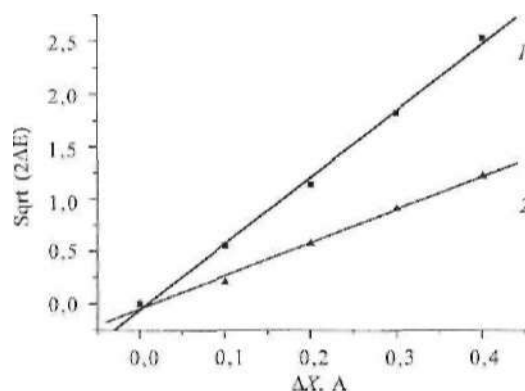


Рис. 6. До розрахунку константи пружності при стискуванні (1) та розтягуванні (2) комплексу з двох молекул ортосилікатної кислоти: $\sqrt{2\Delta E} = \Delta X \cdot \sqrt{k}$

Таблиця 1. Коefіцієнти пружності моделей гелів силікатної кислоти (метод РМЗ, відносні одиниці)

| КОМПЛЕКС | Стискування | Розтягування | Середнє значення |
|--|-------------|--------------|------------------|
| 2Si(OH) ₄ | 40,1 | 10,0 | 25,0 |
| 3Si(OH) ₄ | 21,6 | 10,9 | 19,7 |
| 4Si(OH) ₃ | 91,2 | 62,1 | 76,6 |
| 5Si(OH) ₄ | 63,3 | 26,4 | 44,8 |
| 2Si(OH) ₄ +3R ₂ O | 20,8 | 6,4 | 13,6 |
| 2(HO) ₃ Si-O-Si(OH) ₃ | 28,0 | 15,4 | 21,6 |
| 2(HO) ₁ Si-O-Si(OH) ₂ -O-Si(OH) ₃ | 28,4 | 20,2 | 24,3 |

Із одержаних результатів, наведених у табл. 1, випливає, що константи пружності, розраховані на підставі гілки стискування, є більшими, ніж ті, що розраховані з гілки розтягування; це свідчить про істотне відхилення цих залежностей від гармонічної.

Отже, відповідно до одержаних результатів, взаємодія молекул силікатної кислоти чи її олігомерів у газовій фазі, найімовірніше, здійснюється через утворення сітки водневих зв'язків. Збільшення розміру кластера зумовлює зростання ентальпії взаємодії приблизно пропорційно кількості водневих зв'язків. Молекули води виступають як інтермедіати між частинками кремнезему, утворюючи між ними водневі зв'язки, які істотно впливають на енергію комплексоутворення.

Результати розрахунків свідчать, що склад та будова кластерів, що моделюють гелі силіцевої кислоти, істотно впливають на їхні пружні властивості. Зокрема, введення молекул води та утворення олігомерів приводить до зменшення пружності цих моделей.

1. Химия поверхности кремнезема: В 2 ч. / Под ред. А. А. Чуйко.- Киев, 2001.- 1236 с.
2. Чуйко А. А., Горлов Ю. И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции.- К.: Наук, думка, 1992.- 248 с.
3. Айлер Р. Химия кремнезема.- М.: Мир, 1982.- Ч. 1-2.- 1127 с.
4. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method II J. Comput. Chem.- 1989.- V. 10.- № 2.- P. 209-220.
5. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. II. Applications II J. Comput. Chem.- 1989.- V. 10.- № 2.- P. 221-264.
6. Пилипенко А. Т., Заец В. А., Хаврюченко В. Д., Фалендыш Е. Р. Программа, реализующая метод МПДП/ВС с аналитическим вычислением первых производных и расчетом колебательных спектров // Журн. структ. химии.- 1987.- Т. 28.- № 5.- С. 155-156.
7. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General atomic and molecular electronic-structure system: Review II J. Comput. Chem.- 1993.- V. 14.- № П.- P. 1347-1363.
8. Kanzaki M. Interaction of two Si(OH)₄ monomers: an ab initio molecular orbital study II J. Geochim. et Cosmochim. Acta Suppl.- 2003.- V. 67, Iss. 18.- P. 201.
9. Xue X, Kanzaki M. Correlation between ²⁹Si, ¹⁷O and ¹H NMR properties and local structures in silicates: an ab initio calculation II Phys. Chem. Miner.- 1998.- V. 26.- № 1.- P. 14-30.
10. Nedelec J. M., Hench L. L. Effect of basis set and of electronic correlation on ab initio calculations on silica rings II J. Non-Cryst. Solids.- 2000.- V. 277.- № 1.- P. 106-113.
11. Мицюк Б. М. Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях.- Киев: Наук, думка, 1974.- 89 с.

A. Kravchenko, A. Grebenyuk, V. Lobanov

**QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF GEOMETRY
AND MECHANICAL PROPERTIES OF SILICA ACID GELS**

Ab initio and semiempirical (PM3) quantum chemical calculations have been carried out within SCF MO LCAO method on the equilibrium geometries and electronic structures of molecular models for silica acid gels. Elastic properties have been examined of non-valence and hydrogen bonds in gel structures.