

## КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ ФУЛЕРЕНОПОДІБНИХ МОЛЕКУЛ ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ

О.В. Філоненко, В.В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
бул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна*

*Методом функціоналу густини з гібридним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP і базисним набором 6-31G(d, p) розраховано інфрачервоні спектри фулереноподібних молекул  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  і  $(\text{SiO}_2)_{20}$  і раманівські спектри гідроксильованих молекул  $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$  та виконано віднесення частот у відповідності з типом коливань.*

### Вступ

На сьогодні синтезовано велику кількість нанооб'єктів різноманітної морфології та хімічного складу, серед яких особливий інтерес викликають такі наноструктурні форми речовини, як нанотрубки та фулерени [1–3]. Проводять інтенсивні пошуки можливих їх аналогів для інших речовин, зокрема неорганічних, таких як  $\text{SiO}_2$ . Більшість форм діоксиду кремнію мають структуру нескінченної тривимірної сітки зв'язків Si–O, утворену кремній-кисневими тетраедрами, сполученими вершинами або ребрами за винятком молекулярних форм  $\text{SiO}_2$ , які існують у колоїдних та в силікатних розчинах у вигляді молекул кремнієвих кислот (від мономера до вищих олігомерів) та відповідних їм аніонів [4, 5]. Експериментально встановлено [6], що протягом перших годин золь-гель синтезу матеріалів на основі діоксиду кремнію у розчині утворюються різні олігомерні види, а саме димери, тримери, тетрамери, три- та чотиричленні кільця, октамерні комірки та інші олігомери більш складної структури. Структура олігомерів кремнієвих кислот (частинки розміром 1–2 нм) невідома.

Існування силосанових сполук типу  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ , ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ;  $n = 8, 10, 12, \dots$ ) [7] так званих олігомерних сілсесквіоксанів не виключає можливості утворення сферичних пустотілих молекул полісилосанів при поліконденсації кремнієвої кислоти. Експериментальні дані [8] щодо аніонного складу водних розчинів силікатів лужних металів, отримані методом спектроскопії ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$ , який дозволяє визначити не тільки середню ступінь полімеризації, але й структуру окремих типів олігомерів, показали, що серед продуктів конденсації кремнієвої кислоти із ступінню полімеризації  $n = 8 - 10$  існують атоми кремнію, до яких примикають три силосанові зв'язки. Останнє свідчить про появу тримірних каркасних структур кубічної та призматичної форм, що також наводить на думку про можливість утворення в розчині каркасних сферичних молекул полісилосанів більших розмірів. Однак однозначні докази їх існування відсутні і тому не досліджена їх можлива структура.

В роботах [9, 10] методом функціоналу густини з гібридним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP та базисним набором 6-31G(d, p) визначені структурні і енергетичні характеристики фулереноподібних молекул діоксиду кремнію (ФМДК)  $(\text{SiO}_2)_N$  і  $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$  та доведена їх відносна стійкість. Теоретично обґрунтована [11] можливість утворення фулереноподібних молекул кремнієвих кислот  $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$  як інтермедіатів при гідротермальному та золь-гель синтезі матеріалів з наперед заданими властивостями на основі діоксиду кремнію. Порівняння експериментально вимірянних ІЧ- та КР-спектрів олігомерів кремнієвих кислот з теоретично отриманими коливальними спектрами ФМДК може надати докази їх існування у водних розчинах з огляду на наявність у останніх структурних елементів молекул кремнієвих кислот.

## Методи розрахунку

Частоти та типи коливань атомів розглянутих систем знаходили як власні значення та власні вектори мас-зваженого гесіану відповідно, отриманого в наближенні DFT/B3LYP/6-31G (d, p) в рамках пакету US GAMESS [12]. При розрахунку спектрів комбінаційного розсіювання (КР) застосовували модель континууму, що поляризується, для врахування впливу розчинника. Був задіяний коефіцієнт масштабування теоретично обчислених частот, який зазвичай використовується при розрахунках в гармонічному наближенні частот нормальних коливань в вище наведеному наближенні, величина якого дорівнює 0,96 [13].

## Результати та їх обговорення

**ІЧ-спектр молекули  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ .** Метод ІЧ-спектроскопії широко застосовують для дослідження систем на основі діоксиду кремнію [14]. Наявність характеристичних смуг для різних кремній-кисневих груп дозволяє провести їх ідентифікацію. Так, у тривимірних структурах поглинання Si–O зв'язків спостерігається в області частот ( $1050 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ ): у кристобаліту  $1050 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ , у кварцу  $980 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ , у кварцевого скла  $1027 - 1195 \text{ cm}^{-1}$ . Для двомірних структур (шаруватих, кільцевих) і одновимірних у вигляді ланцюгів смуга валентних асиметричних коливань Si–O зв'язку розміщена в інтервалі  $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  [15].

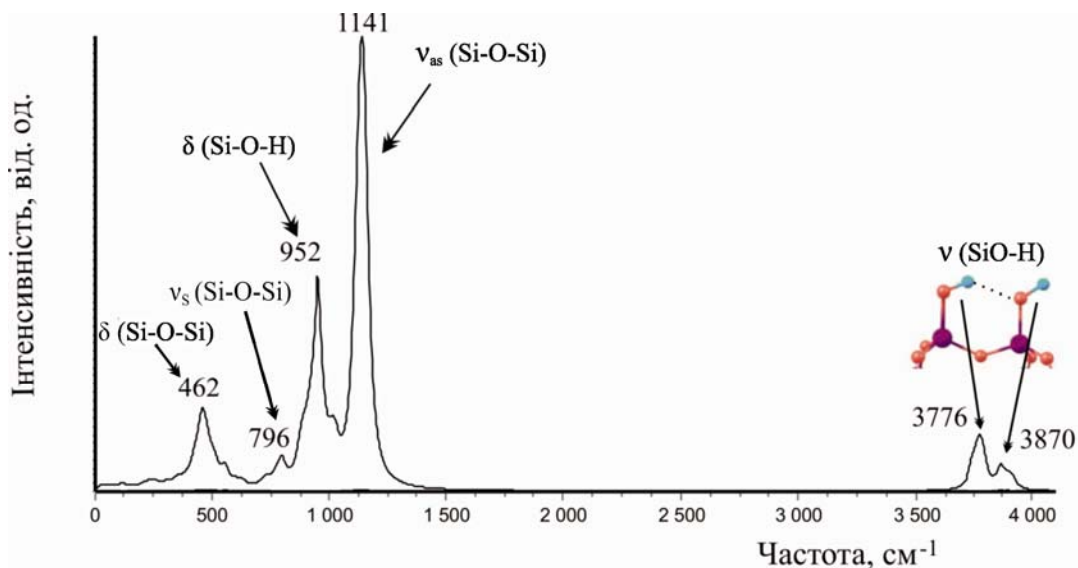
У природі існують кристалічні модифікації кремнезему із поліедричними пустотами, каркаси яких тотожні каркасам кремнієвих кислот  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ,  $(\text{SiO}_2)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ , що є предметом даного дослідження, а саме мінерал природного походження меланофлогіт та штучно синтезований ZSM-39 (додекасил-3С). Дані сполуки належать до родини пентасилів – цеолітів. Їх структура, поряд з іншими елементами, формується і п'ятичленними кільцями, наявність яких встановлена за допомогою ІЧ-спектроскопії. Так, характеристичними для меланофлогіту є смуги при  $1118$  та  $795 \text{ cm}^{-1}$ , які відповідають асиметричним та симетричним валентним коливанням зв'язків в містку Si–O–Si. Для ZSM-39 відповідні смуги знаходяться при  $1090$  і  $790 \text{ cm}^{-1}$  [16].

Для спектрів синтезованих нещодавно порожнистих багатостінних наносфер кремнезему із внутрішнім діаметром  $290 \text{ nm}$  характерна наявність декількох смуг поглинання, а саме тих, що відповідають деформаційним коливанням атомів в триатомному фрагменті Si–O–Si (пік при  $470 \text{ cm}^{-1}$ ) та валентним симетричним коливанням атомів силосанових зв'язків ( $796 \text{ cm}^{-1}$ ). Смуга з максимумом біля  $964 \text{ cm}^{-1}$  обумовлена деформаційним коливанням атомів кута Si–O–H, а смуга при  $1093 \text{ cm}^{-1}$  – асиметричним валентним коливанням атомів зв'язку Si–OH [17, 18].

На рис. 1 представлено теоретично розрахований коливальний спектр молекули фулереноподібної кремнієвої кислоти  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , каркас комірки якої утворений лише п'ятичленними кільцями та має структуру подібну до структури молекули фулерену  $\text{C}_{20}$ . Він містить інтенсивну смугу при  $1141 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідає асиметричним валентним коливанням атомів Si–O–Si зв'язків, та смугу невеликої інтенсивності при  $796 \text{ cm}^{-1}$ , яка відноситься до симетричних коливань цих зв'язків. Вищенаведені частоти коливань ФМДК  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  добре узгоджується із експериментально отриманими частотами для меланофлогіту та ZSM-39 [16], що свідчить про можливу наявність даних кислот у розчині. Їх можна розглядати як вторинні будівельні одиниці при синтезі вищезгаданих пентасилів.

Крім цього, в ІЧ-спектрі молекули  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  проявляється широка смуга поглинання в інтервалі від  $3600$  до  $4000 \text{ cm}^{-1}$  з піками при  $3776$  та  $3870 \text{ cm}^{-1}$ , обумовленими валентними коливаннями атомів O–H зв'язків силанольної групи, атом водню якої задіяний у водневому зв'язку із атомом кисню сусідньої силанольної групи,

та валентними коливаннями атомів O–H зв’язків вільної силанольної групи відповідно. Для ФМДК  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  ці частоти дещо зміщені в сторону більших значень хвильового числа порівняно із відповідними значеннями для водневозв’язаних силанольних груп поверхні кремнезему ( $\nu_1 = 3510$  та  $\nu_2 = 3715$ ) [19], що можна пояснити впливом об’ємної фази в останньому випадку. В області  $952\text{ см}^{-1}$  знаходиться смуга поглинання віднесена до деформаційних коливань силанольної групи, частота яких мало відрізняється від частоти деформаційних коливань Si–O–H групи ( $964\text{ см}^{-1}$ ), характерної для ІЧ-спектра порожнистих наносфер кремнезему великого діаметра, поверхня яких, як вважають автори [17, 18], вкрита гідроксильними групами.



**Рис. 1.** ІЧ-спектр молекули  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ .

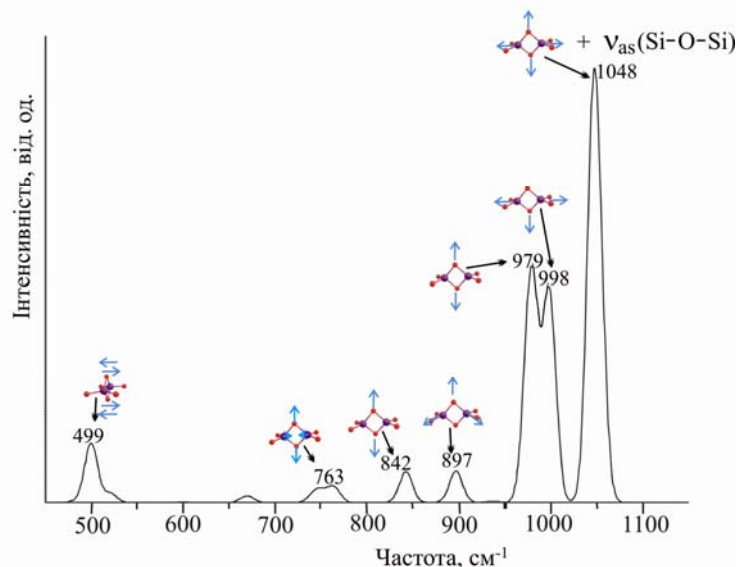
Із наведених вище даних видно, що теоретично розрахований спектр молекули  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  непогано узгоджується із експериментальним спектром порожнистих наносфер. На нашу думку, молекулу  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  та її гомологи можна використовувати як моделі при дослідженні властивостей синтезованих порожнистих наносфер, які мають великий науковий та практичний інтерес [20], в першу чергу, як можливі контейнери для довготривалого зберігання та адресної доставки лікарських речовин.

**ІЧ-спектр молекули  $(\text{SiO}_2)_{20}$ .** Експериментальний спектр дегідратованої поверхні аморфного кремнезему та кремнеземних тонких плівок характеризується двома чіткими піками при 888 та 908  $\text{cm}^{-1}$ , які відносяться до коливань атомів двочленних кілець [21].

Теоретично розрахований коливальний спектр фулереноподібної молекули  $(\text{SiO}_2)_{20}$  наведено на рис. 2. Найбільш інтенсивна смуга з максимумом поглинання при 1048  $\text{cm}^{-1}$  обумовлена накладенням смуг, які відповідають валентним асиметричним коливанням триатомного фрагмента Si–O–Si та зміною кутів O–Si–O дисилоксанового містка. Нормальне коливання, яке відповідає піку в області 998  $\text{cm}^{-1}$ , в основному обумовлено деформаційними коливаннями дисилоксанових містків за участю атомів кисню, розміщених в середині молекули з невеликим внеском валентних асиметричних коливань зв’язків силосанових містків. Поглинання при 979  $\text{cm}^{-1}$  віднесено до валентних коливань зв’язків Si–O дисилоксанових містків та деформаційних коливань силосанових містків. Дві чіткі смуги невеликої інтенсивності в діапазоні частот 830–910  $\text{cm}^{-1}$  обумовлені деформаційними коливаннями атомів фрагмента Si–O–Si дисилоксанового містка за участю атома кисню, розміщеного зовні молекули, з невеликим внеском валентних симетричних коливань Si–O–Si зв’язків (пік при

897  $\text{cm}^{-1}$ ) та деформаційними коливаннями триатомного фрагмента Si–O–Si дисилоксанового містка з досить суттєвим внеском валентних асиметричних коливань зв'язків дисилоксанових містків (пік при 842  $\text{cm}^{-1}$ ) відповідно. Дані піки спричинені в основному коливаннями циклічного фрагмента  $\text{Si}_2\text{O}_2$ , які зсунуті в довгохвильову область спектра в порівнянні із відповідними смугами в спектрах дегідратованого аморфного кремнезему. Тим не менше, вони потрапляють в область 800 – 900  $\text{cm}^{-1}$ , в якій наявні дві чіткі смуги і для циклодисилоксанових молекул [22].

Деформаційні коливання Si–O–Si за участю двох атомів кисню, що входять до складу дисилоксанових містків, викликають поглинання в області 763  $\text{cm}^{-1}$ . Смуга з максимумом при 499  $\text{cm}^{-1}$  зумовлена симетричним виходом атомів кисню з площини дисилоксанових містків  $\text{Si}_2\text{O}_2$ .



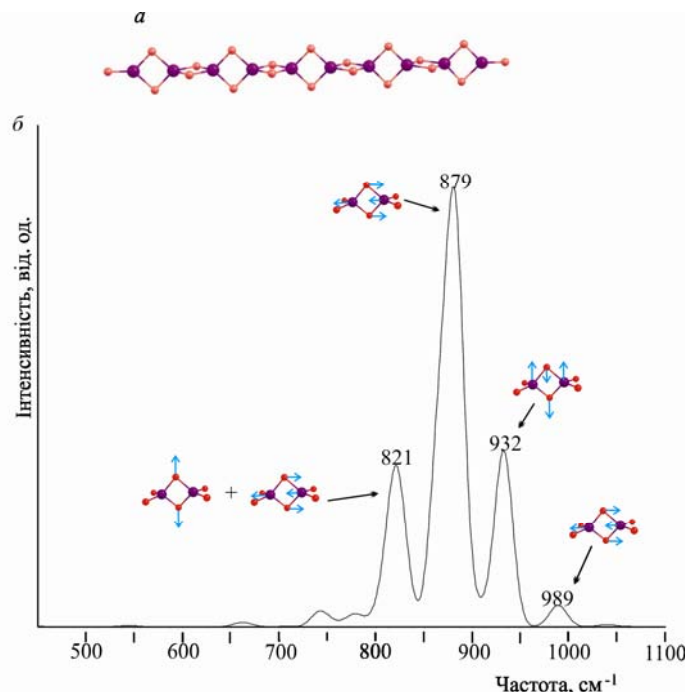
**Рис. 2.** Коливальний спектр молекули  $(\text{SiO}_2)_{20}$ .

Для порівняння на рис. 3 наведено розрахований коливальний спектр кластера  $\text{Si}_{10}\text{O}_{20}$ , який містить дев'ять дисилоксанових містків та дві кінцеві Si=O групи. Цим кластером змодельовано w-кремнезем, розмір цього кластера обумовлений обмеженими комп'ютерними ресурсами. В ІЧ-спектрі кластера  $\text{Si}_{10}\text{O}_{20}$  присутні три інтенсивні смуги поглинання. Слабоінтенсивна смуга поглинання із максимумом при 989  $\text{cm}^{-1}$  зумовлена в основному валентними асиметричними коливаннями атомів триатомних фрагментів Si–O–Si дисилоксанових містків з частковим внеском деформаційних коливань атомів кутів O–Si–O  $\text{Si}_2\text{O}_2$  циклів. Поглинання з максимумом при 932  $\text{cm}^{-1}$  викликане деформаційними коливаннями атомів триатомних фрагментів Si–O–Si дисилоксанових містків. Найбільш інтенсивна смуга поглинання в області 850–900  $\text{cm}^{-1}$  (пік при 879  $\text{cm}^{-1}$ ) відноситься до нормального коливання, обумовленого зміщеннями атомів, які приймають участь у валентних асиметричних та деформаційних коливаннях O–Si–O зв'язків дисилоксанових містків. Пік з максимумом поглинання при 821  $\text{cm}^{-1}$  віднесено до деформаційних коливань атомів триатомних O–Si–O фрагментів дисилоксанових містків.

Як бачимо, в області 800–900  $\text{cm}^{-1}$  присутні два чіткі піки, що відносяться до коливань атомів у двочленних кільцях.

**КР-спектри олігомерів кремнієвих кислот.** Спектроскопія комбінаційного розсіювання також використовується при дослідженні структури водних розчинів кремнезему та розчинів силікатів лужних металів, так званого рідкого скла [23, 24]. ІЧ-спектроскопію для вивчення водних розчинів не застосовують, оскільки вода

інтенсивно поглинає інфрачервоне випромінювання, в той час як комбінаційне розсіювання води є досить слабким. В експериментально виміряних КР-спектрах силікатів лужних металів при нормальних умовах наявні широкі піки, які належать мономерам ( $735\text{--}800\text{ см}^{-1}$ ), олігомерам ( $475\text{--}650\text{ см}^{-1}$ ) та відповідним їм аніонам, що переважають в лужних розчинах ( $850\text{--}1125\text{ см}^{-1}$ ) [25].



**Рис. 3.** Просторова будова (*a*) та коливальний спектр (*б*) кластера  $\text{Si}_{10}\text{O}_{20}$ , який моделює  $w$ -кремнезем.

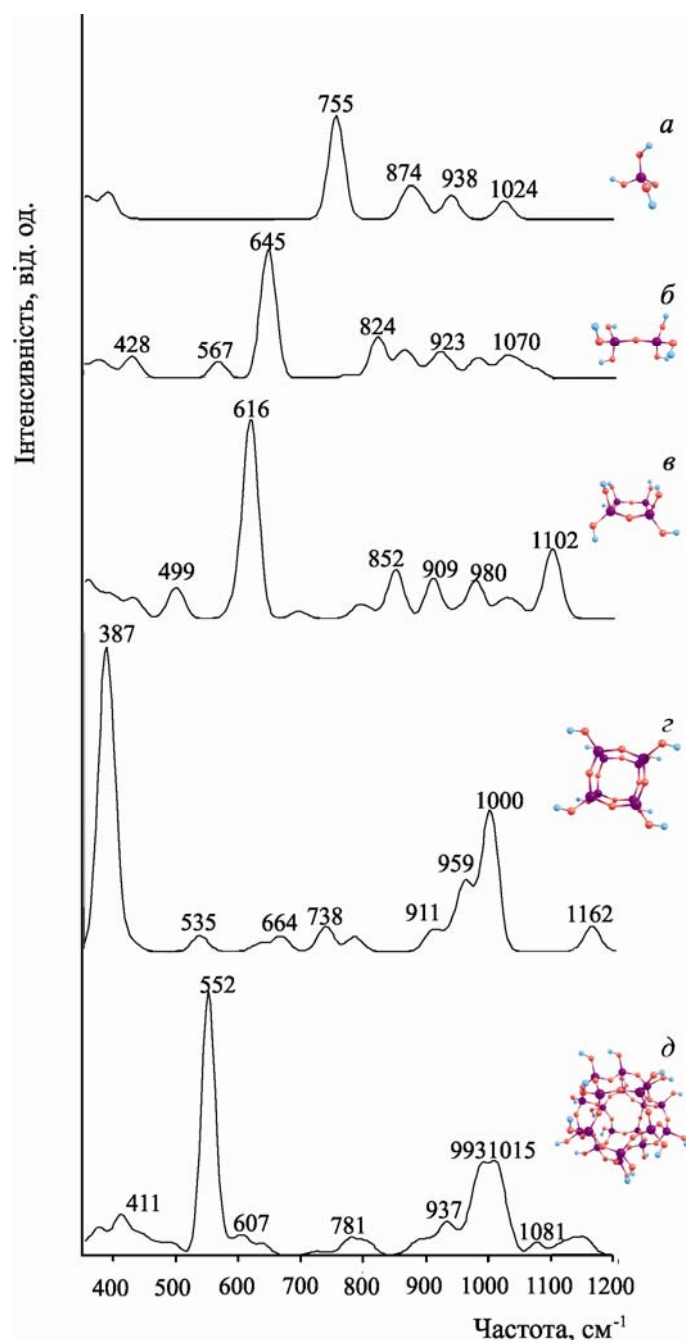
Тим не менше, однозначне віднесення експериментально отриманих окремих спектроскопічних смуг до конкретних коливальних мод є складною задачею, вирішенню якої можуть сприяти розраховані з допомогою неемпіричних методів типи та частоти коливань, що проявляються в КР-спектрах олігомерів розчинів кремнієвих кислот.

В літературі наявні експериментальні [23] та теоретично розраховані [25] дані щодо характеристичних смуг, які проявляються в КР-спектрах ортокремнієвої та дикремнієвої кислот. Ці кислоти розглянуто як реперні точки для підтвердження правильності обраної методики розрахунку. Також розраховані спектри тетракремнієвої та октакремнієвої кислот, молекули яких мають циклічну і коміркоподібну структури, присутність яких у розчинах лужних металів підтверджена експериментально [16], та молекули фулереноподібної кремнієвої кислоти стехіометричного складу  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ .

Найбільш інтенсивним в теоретично розрахованому КР-спектрі ортокремнієвої кислоти є пік при  $755\text{ см}^{-1}$  (рис. 4 *a*), що відповідає повносиметричним валентним коливанням  $\text{Si-OH}$  зв'язків, і досить непогано узгоджується із експериментально визначеною частотою цього коливання для водного розчину  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ( $\sim 785\text{ см}^{-1}$ ).

Для димера (див. рис. 4 *б*) найбільш інтенсивною виявилась смуга в області  $645\text{ см}^{-1}$ , яка також відноситься до повносиметричних валентних коливань усіх  $\text{Si-O}$  зв'язків молекули як силанольних, так і тих, що утворюють  $\text{Si-O-Si}$  містки. В інтервалах  $820\text{--}930\text{ см}^{-1}$  та  $1000\text{--}1080\text{ см}^{-1}$  проявляються смуги, викликані

повносиметричними деформаційними коливаннями атомів кутів Si–O–H, які не приводять до зміни дипольного моменту молекули  $(\text{OH})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$ .



**Рис. 4.** Спектри комбінаційного розсіювання кремнієвих кислот: ортокремнієвої кислоти (а), дикремнієвої кислоти (б), циклічної тетракремнієвої кислоти (в), коміркоподібної октакремнієвої кислоти (z) та фулереноподібної кремнієвої кислоти  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  (d).

Із КР-спектра циклічного тетрамера (рис. 4 в) видно, що найбільш інтенсивна смуга має пік при  $616\text{ см}^{-1}$ . Вона відповідає накладенню повносиметричних деформаційних коливань атомів двох типів кутів Si–O–Si та Si–O–H. Пік з максимумом при  $1102\text{ см}^{-1}$  обумовлений деформаційними коливаннями атомів фрагментів Si–O–H водневозв’язаних силанольних груп. Деформаційні коливання атомів Si–O–H кутів вільних силанольних груп викликають появу смуг поглинання в області  $850 - 1050\text{ см}^{-1}$ . Поглинання з максимумом інтенсивності при  $499\text{ см}^{-1}$  обумовлено торсійними

коливаннями водневозв'язаних груп Si–O–H та повносиметричними деформаційними коливаннями атомів Si–O–Si кутів чотиричленного циклу. В експериментальних КР-спектрах термооброблених зразків кремнезему та кремнеземного скла смуга, яка проявляється в інтервалі 490–500  $\text{cm}^{-1}$ , віднесена саме до коливань атомів таких чотиричленних циклів [17, 18].

Для октакремнієвої кислоти, молекула якої має коміркоподібну структуру (рис. 4 з), інтенсивні смуги поглинання при 600  $\text{cm}^{-1}$  зникають, попри наявність у відповідній молекулі чотиричленних циклів. Найбільш інтенсивна смуга характеризується піком при 387  $\text{cm}^{-1}$  і відповідає валентним повносиметричним коливанням усіх зв'язків Si–O в молекулі, чи, образно кажучи, “дихаючий” моді каркасу комірки молекули. Пік малої інтенсивності при 535  $\text{cm}^{-1}$  викликаний повносиметричними деформаційними коливаннями триатомних фрагментів Si–O–Si. Згаданий пік не проявляються в ІЧ-спектрі тому, що це коливання не змінює дипольного моменту молекули. Деформаційні коливання атомів усіх Si–O–H груп обумовлюють поглинання при 738  $\text{cm}^{-1}$ . В діапазоні 900–960  $\text{cm}^{-1}$  знаходяться смуги викликані деформаційним коливанням атомів Si–O–H кутів, які також не приводять до зміни дипольного моменту. Найбільш інтенсивна смуга з максимумом при 1000  $\text{cm}^{-1}$  віднесена до повносиметричних валентних коливань атомів Si–O зв'язків.

В КР-спектрі фулереноподібної молекули  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ , який наведено на рис. 4 д, найбільш інтенсивний пік поглинання при 552  $\text{cm}^{-1}$  викликаний взаємодією торсійних коливань Si–O–H груп та деформаційних коливань Si–O–Si містків, спрямованих всередину молекули. Пік меншої інтенсивності в області більших довжин хвиль 411  $\text{cm}^{-1}$  віднесено до колективних торсійних коливань атомів Si–O–H груп та деформаційних коливань Si–O–Si містків, спрямованих назовні молекули. Деформаційні коливання Si–O–H та Si–O–Si зв'язків викликають поглинання в діапазоні 750 – 790  $\text{cm}^{-1}$ . В області 900 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  проявляються смуги, віднесені до деформаційних коливань водневозв'язаних силанольних груп.

Як видно з рис. 4, зі збільшенням ступеня полімеризації від  $n=2$  до  $n=20$ , за винятком октакремнієвої комірки, відбувається зсув в довгохвильову область спектра смуги поглинання, обумовленої повносиметричними валентними коливаннями Si–O зв'язків, від 645  $\text{cm}^{-1}$  для димеру до 552  $\text{cm}^{-1}$  для ФМДК  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ .

Виділити внесок певного олігомерного типу в експериментальному спектрі в області 850 – 1150  $\text{cm}^{-1}$  дуже важко, оскільки смуги окремих видів перекривають одна одну. Більш інформативною є область 300 – 700  $\text{cm}^{-1}$ , в якій ФМДК  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  має характеристичну смугу з максимумом поглинання при 552  $\text{cm}^{-1}$ . Це, як очікується, може допомогти в подальшому експериментальному виявленні фулереноподібних молекул в розчинах кремнієвих кислот.

## Висновки

Виконані розрахунки частот, типів та інтенсивностей нормальних коливань атомів молекули  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  показали досить добре узгодження із експериментальним спектром порожнистих наносфер діоксиду кремнію, а також олігомерів кремнієвих кислот, молекули яких мають аналогічні структурні елементи. Тому молекула  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  та її гомологи можуть бути придатними моделями для дослідження властивостей синтезованих порожнистих наносфер, які становлять певний науковий та практичний інтерес, в першу чергу, як можливі контейнери для довготривалого зберігання та адресної доставки молекул лікарських речовин.

Характеристичною в КР-спектрі фулереноподібної кремнієвої кислоти  $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$  є смуга з максимумом поглинання при 552  $\text{cm}^{-1}$ .

## Література

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // УФН. – 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977–1009.
2. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // УФН. – 1997. – Т. 167, № 7. – С. 751–774.
3. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // УФН. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233–274.
4. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема – Москва.: Академкнига, 2004. – 201 с.
5. Корнев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло – Санкт-Петербург: Стройиздат, 1996. – 214 с.
6. Trinh T.T., Jansen A.P., Santen R.A. Effect of counter ions on the silica oligomerization reaction // Chem. Phys. Chem. – 2009. – V. 10, N 11. – P. 1775–1782.
7. Cheng W.-D., Xiang K.-H., Pandey R. Calculation of linear and nonlinear optical properties of H-Silsesquioxanes // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104, N 29 – P. 6737–6742.
8. Knight T.G., Bales R.G., Kinrade S.D. The structure of silicate anions in aqueous alkaline solutions // Angew. Chem. Int. Ed. – 2007. – V. 46. – P. 8148–8152.
9. Поліщук О.В. Лобанов В.В. Будова молекулярних форм кремнезему за результатами розрахунків методом функціоналу густини // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2008. – Т. 6, № 2, С. 417–423.
10. Філоненко О.В. Лобанов В.В. Теоретичне дослідження фулереноподібних кремнеземних молекул і їх комплексів із  $C_{60}$  // Фізика і хімія твердого тіла – 2011. – Т. 12, № 1. – С. 122–128.
11. Філоненко О.В. Лобанов В.В. Квантовохімічне дослідження утворення сферичних молекул діоксиду кремнію при полімеризації ортокремнієвої кислоти // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013 – Т. 4, № 3. – С. 260–265.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, N 11. – P. 1347–1363.
13. Scott A.P., Radom L. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100, N 41. – P. 16502–16513.
14. Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги. – Л.: Наука, 1975. – 296 с.
15. Брыков А.С. Силикатные растворы и их применение. Учебное пособие – Санкт-Петербург: СПбГТИ (ТУ), 2009. – 54с.
16. Jansen J.C., Gaag F.J., Bekkum H. Identification of ZSM-type and other 5-ring containing zeolites by i.r. spectroscopy // Zeolites. – 1984. – V. 4. – P. 369–372.
17. He X., Yang W., Yuan L. et al. Fabrication of hollow polyelectrolyte nanospheres via surface-initiated atom transfer radical polymerization // Materials Lett. – 2009. – V. 63. – P. 1138–1140.
18. Guo X., Liu X., Xu B. et al. Synthesis and characterization of carbon sphere-silica core-shell structure and hollow silica spheres // Colloids and Surfaces A. – 2009. – V. 345. – P. 141–146.
19. Bunker B.C., Haaland D.M., Michalske T.A. et al. Kinetics of dissociative chemisorption on strained edge-shared surface defects on dehydroxylated silica // Surf. Sci. – 1989. – V. 222. – P. 95 – 118.
20. Hentze H.-P., Raghavan S.R., McKelvey C.A. et al. Silica hollow spheres by templating of catanionic vesicles // Langmuir. – 2003. – V. 19, N 4. – P. 1069–1074.



21. Ferrari A.M., Garrone E., Spoto G. et al. Reactions of silica strained rings: an experimental and ab-initio study // *Surf. Sci.* – 1995. – V. 323, N 1-2. – P. 151–162.
22. Ceresoli D., Bernasconi M., Iarlori S. et al. Two-membered silicon rings on the dehydroxylated surface of silica // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84, N 17. – P. 3887–3890.
23. Zotov N., Keppler H. In-situ Raman spectra of dissolved silica species in aqueous fluids to 900 degrees C and 14 kbar // *Am. Mineral.* – 2000. – V.85. – P. 600–603.
24. Zotov N., Keppler H. Silica specification in aqueous fluids at high pressures and high temperatures // *Chem. Geol.* – 2002. – V.184. – P. 71–82.
25. Hunt J.D., Kavner A., Schauble E.A. et al. Polymerization of aqueous silica in H<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O solution at 25-200 °C and 1 bar to 20 kbar // *Chem. Geol.* – 2011. –V. 283. – P. 161–170.
26. Knight T.G., Balec R.G., Kinrade S.D. The structure of silicate anions in aqueous alkaline solutions // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 8148–8152.
27. Sitarz M., Mozgawa W., Handke M. Rings in the structure of silicate glasses // *J. Molec. Struct.* – 1991. – V. 511, 512. – P. 281–285
28. Pasquarello A., Car R. Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80, N 23. – P. 5145–5147.

## СПЕКТРОСКОПИЯ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ МОЛЕКУЛ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

**О.В. Филоненко, В.В. Лобанов**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

*Методом функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP и базисным набором 6-31G(d, p) рассчитаны инфракрасные спектры фуллереноподобных молекул (SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub> и (SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>, а также рамановские спектры гидроксильных молекул (SiO<sub>2</sub>)<sub>N</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>N/2</sub> и выполнено отнесение частот в соответствии с формой колебаний.*

## SPECTROSCOPY OF FULLERENE-LIKE MOLECULES OF SILICON DIOXIDE

**O.V. Filonenko, V.V. Lobanov**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

*The IR spectra of fullerene-like molecules (SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub> and (SiO<sub>2</sub>)<sub>20</sub> and Raman spectra of hydroxylated molecules (SiO<sub>2</sub>)<sub>N</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>N/2</sub> have been calculated using density functional theory method (exchange-correlation functional B3LYP and basis set 6-31G (d, p)) and assignment of frequencies in conformity with the shape fluctuations have been executed.*