

ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МЕЖІ ПОДІЛУ КРЕМНЕЗЕМ – ВОДНИЙ РОЗЧИН ЕЛЕКТРОЛІТУ

А.А. Кравченко

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна
e-mail: kravchenko@zeos.net*

Неемпіричним методом Хартрі–Фока та методом функціоналу густини виконано квантовохімічні розрахунки рівноважної просторової будови та енергії утворення гідратованих комплексів молекул електролітів (солі хлориду натрію, неорганічних кислот, неорганічних та органічних основ) на поверхні наночастинок кремнезему. Досліджено механізм гідратації молекул електролітів та показано найбільш імовірні шляхи адсорбції асоціативних гідратованих комплексів на поверхні високодисперсного кремнезему.

Вступ

Високодисперсний кремнезем завдяки унікальним фізико-хімічним та медико-біологічним властивостям (зокрема, надзвичайно розвинутій поверхні, хімічній чистоті, гідрофільності, значній адсорбційній ємності) застосовується як сорбент та носій медичних препаратів у багатьох галузях медицини, фармакології, ветеринарії тощо. В залежності від способу використання, він може взаємодіяти з різними фізіологічними розчинами, наприклад плазмою крові, якщо використовувати суспензії на основі кремнезему для промивання запальних ран, або шлунковим соком, при внутрішньому вживанні кремнезему як сорбенту [1]. Для більш ефективного використання кремнезему необхідно розуміти механізм його взаємодії зі складовими фізіологічними розчинами, зокрема водними розчинами електролітів. Тому актуальним є теоретичне дослідження механізму адсорбції гідратованих іонів асоціативних комплексів електролітів з розчину поверхню високодисперсного кремнезему.

Одним із плідних підходів до вивчення властивостей розчинів електролітів, які перебувають в контакті з кремнеземом, полягає у використанні кластерного наближення для моделювання твердотільної поверхні разом із застосуванням континуальних моделей розчинника. В межах цього наближення з'являється можливість розглядати рівновагу комплексних асоціатів в молекулярному та іонізованому станах. Цей підхід з успіхом застосовувався для моделювання автоіонізації води [2–6], електролітичної дисоціації солей [7–12], кислот [13–16], основ [17–20]. Оскільки поверхня кремнезему проявляє слабкі кислотні властивості, поверхневі гідроксильні групи, взаємодіючи з адсорбованими молекулами води, можуть дисоціювати, утворюючи іони гідроксонію. При модельному розгляді взаємодії кремнезему з лугом або іонного обміну іони гідроксонію можуть заміщувалися на іони металів.

В статті представлено огляд робіт, виконаних в останні роки, в тому числі за участю автора, які присвячені моделюванню структури поверхні кремнезему на межі поділу фаз «кремнезем – водний розчин електролітів». Розглянуто різні способи побудови моделей гідратованих комплексів складових електроліту на поверхні кремнезему та проаналізовано результати розрахунків їхньої просторової та електронної будови методами квантової хімії. Узагальнено модель гідратованих іонних пар для розчинів електролітів та їх адсорбційних комплексів на поверхні кремнезему. Розглянуто результати теоретичного моделювання взаємодії кремнезему з водними розчинами солі, кислот, неорганічної та органічної основ.

Об'єкти та методи дослідження

Проаналізовано результати квантовохімічних розрахунків просторової та електронної будови, термодинамічних характеристик молекул NaCl, HCl, H₂SO₄, HF, NH₃, метиламіну, імідазолу, гістаміну та їхніх адсорбційних комплексів на межі поділу фаз кремнезем – вода. Поверхня кремнезему відтворювалась полісилікатними кислотами, молекули яких містили від одного до тринадцяти силіцій-кисневих тетраедрів. Молекули води, які утворювали координаційну оболонку гідратованої іонної пари електроліту в поверхневому шарі кремнезему, враховувались у супермолекулярному наближенні, а вплив об'ємної фази розчинника описувався в моделі самоузгодженого реакційного поля (SCRF) [21] у варіанті Кірквуда–Онзагера [22]. Розглянуто також випадок безпосереднього контакту молекули з поверхнею кремнезему. Всі розрахунки виконано за допомогою комплексу програм PCGAMESS (версія 7.1 F) [23] неемпіричним методом Хартрі–Фока та методом функціоналу густини (B3LYP) [24, 25] з базисними наборами 3-21G**, 6-31G** та напівемпіричним методом PM3 [26, 27]. При побудові молекулярних моделей досліджуваних систем, як правило, розглядалось декілька ізомерних структур; в подальшому детально досліджувалась структура з найменшою енергією.

Результати та їхнє обговорення

Взаємодія гідратних комплексів хлориду натрію з поверхнею кремнезему.

Оскільки до складу майже всіх біологічних рідин входить хлорид натрію (в крові його концентрація становить 0,5–0,6 %), необхідно розуміти механізм взаємодії кремнезему з водним розчином цієї солі. Останнім часом з'явилися теоретичні роботи, присвячені проблемі гідратації кристала чи молекули хлориду натрію у водному середовищі [8–11]. Так, авторами [10] показана можливість дисоціації молекули хлориду натрію в присутності шести молекул води. В роботі [28] розглянута гідролітична дисоціація молекули хлориду натрію та взаємодія утвореної гідратованої іонної пари з поверхневими гідроксильними групами кремнезему. Показано, що у водному розчині гідратовані молекули хлориду натрію існують у вигляді стійких асоціативних комплексів, що не руйнуються навіть при збільшенні кількості молекул води до вісімнадцяти. Адсорбція хлориду натрію поверхнею кремнезему із розчину здійснюється через взаємодію іону натрію з атомом кисню силанольної групи безпосередньо чи через молекули води, іон хлору при цьому взаємодіє з атомом водню іншої силанольної групи (рис. 1).

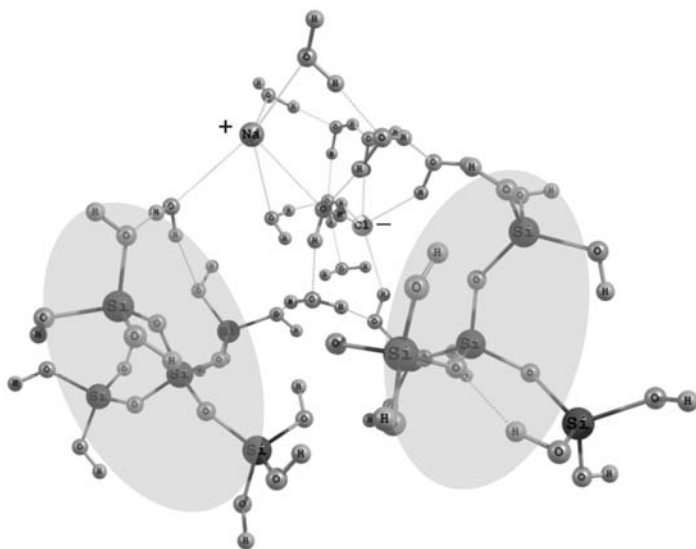


Рис. 1. Рівноважна просторова будова кластера, що моделює взаємодію двох молекул пентасилікатної кислоти з гідратованою дванадцятьма молекулами води молекулою хлориду натрію (RHF/3-21G**).

Оскільки високодисперсний кремнезем здатний сорбувати деякі іони [29], було досліджено місця локалізації іонів Na^+ та Cl^- в порожнинах поверхні сорбента та умови виходу іонів з них у розчин при десорбції. Виконано розрахунок енергії утворення гідратного комплексу (гідратований іон Na^+ - кластер, що складається з шести силіцій-кисневих тетраедрів – гідратований іон Cl^-) в залежності від відстані між іонами Na^+ і Cl^- . При зменшенні відстані між іонами система долає потенціальний бар'єр близько 10,5 кДж/моль, обумовлений стеричними перешкодами з боку кремнезему. Отже, частинки кремнезему мають мембранні властивості, які проявляються у наявності потенціального бар'єру, що розділяє локальні мінімуми, які відповідають структурам з малою та великою відстанню між гідратованими протиіонами, розміщеними по різні боки від кільцевої структури кремнезему.

Моделювання гідратованих комплексів хлороводню на поверхні кремнезему.

Технологія промислового виробництва кремнезему припускає присутність 0,025 % залишкових молекул хлороводню та хлорид-іонів на його поверхні чи в об'ємі [1], які можуть впливати на кислотність суспензій кремнезему, тим самим обмежуючи його використання як сорбента для медичних потреб. Тому актуальним є дослідження можливих місць локалізації молекул хлороводню на поверхні та в об'ємі кремнезему.

В роботах [30–34] показано, що у водному розчині при співвідношенні три і більше молекул води на одну молекулу хлороводню існують гідратовані комплекси, що складаються з іонів гідроксонію та хлорид-іонів. Згідно з результатами виконаних розрахунків [35] адсорбція молекули HCl на поверхні кремнезему у водному розчині відбувається у вигляді гідратованих комплексів хлороводню в іонному стані, які взаємодіють з поверхневими силанольними групами кремнезему. На розчинення молекул галогеноводнів можуть впливати і силанольні групи поверхні кремнезему (так званий ефект псевдосольватації). Встановлено, що реакція нуклеофільного заміщення силанольної групи молекули ортосилікатної кислоти на хлор з утворенням молекули води вимагає подолання енергетичного бар'єру близько 85 кДж/моль. Нанокмірка кремнезему, що містить чотири силіцій-кисневих тетраедри та молекулу хлороводню всередині, є структурно напруженою через стеричні ефекти, а хлорид-іон, поміщений всередину такої комірки, координується до атома силіцію та призводить до руйнування структури [36].

На відміну від попередньої, структура, що складається з молекули HCl в об'ємі комірки, яка містить вісім силіцій-кисневих тетраедрів, є стабільною (рис. 2). Енергія активації проходження молекули хлороводню через грань порожнини складає близько 736 кДж/моль, тоді як для хлорид-іона ця величина складає 335 кДж/моль [37].

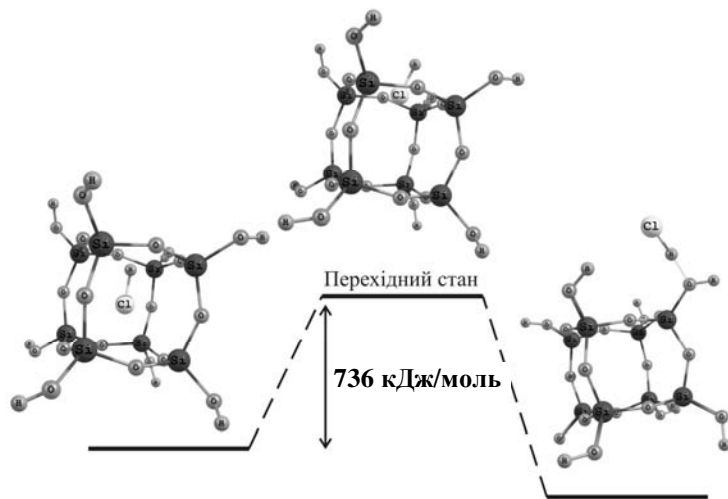


Рис. 2. Рівноважна просторова структура гідратованої молекули хлороводню, що взаємодіє з молекулою дисилікатної кислоти: *а* – молекулярний, *б* – перехідний, *в* – іонний стани (RHF/6-311++G**, SCRF).

Моделювання взаємодії поверхні кремнезема з сірчаною кислотою. Кремнезemi з прищепленими сульфогрупами широко використовуються як каталізатори в органічному синтезі, сорбенти та носії для хроматографії [38]. Сульфогрупи на поверхні кремнезему можна одержати шляхом імпрегнування кремнезему водним розчином сірчаної кислоти. Так, у роботі [39] експериментально досліджена взаємодія сірчаної кислоти з поверхнею пірогенного кремнезему та визначені оптимальні умови закріплення сульфогруп на поверхні кремнезему. Оскільки фізична адсорбція молекул сірчаної кислоти на поверхні кремнезему може здійснюватися як в молекулярному вигляді, так і у формі іонної пари $\text{HSO}_4^- - \text{H}_3\text{O}^+$, в роботі [40] розглянута взаємодія молекули H_2SO_4 та чотирьох молекул води, яких досить для її іонної дисоціації, з поверхнею кремнезему. При моделюванні взаємодії молекули ортосилікатної кислоти з молекулою дисірчаної кислоти проаналізовані варіанти, коли дисірчана кислота прищеплюється до поверхні кремнезему як без руйнування, так і з руйнуванням зв'язку S–O. З'ясовано, що прищеплення сульфогруп до поверхні кремнезему при обробці концентрованою сірчаною кислотою супроводжується виділенням моногідрату, причому прищеплення дисірчаної кислоти як цілого (із збереженням зв'язку S–O) малоімовірне. Результати теоретичного моделювання показують, що прищеплення сульфогруп до силанольних груп поверхні за конденсаційним механізмом можливе лише при використанні дисірчаної кислоти (олеуму) з частковим руйнуванням силоксанових зв'язків.

Дослідження взаємодії поверхні кремнезему з водними розчинами фтороводню. Кремнезем – речовина досить стійка до дії агресивних середовищ. За нормальних умов він повільно реагує з концентрованими розчинами сильних основ і розчиняється у водних розчинах фтороводню. Ця реакція є найважливішою у промисловій технології пошарового травлення, яка використовується для очистки поверхні підкладинок напівпровідників. Молекула фтороводню є також зручним зондом для дослідження електронноакцепторних властивостей атомів силіцію поверхневого шару кремнезему [41]. Травленню SiO_2 передує утворення адсорбційних комплексів за участю молекул HF та гідроксильних груп поверхні. Крім цього, у цьому процесі велику роль відіграє зовнішній вплив оточення – будь то молекули фториду водню в реакціях у газовій фазі чи молекули води в реакціях з фтороводною кислотою [42]. Попри тривале вивчення взаємодії фтороводню з кремнеземом як експериментальними, так і теоретичними методами, механізм цього процесу потребує детального аналізу.

В роботі [43] неемпіричним методом Хартрі–Фока–Рутана із застосуванням базисного набору 6-311++G** виконано квантовохімічні розрахунки комплексів $(\text{HF})_4 (\text{H}_2\text{O})$ та $(\text{HF}) (\text{H}_2\text{O})_4$ в газовій фазі та адсорбованих на поверхні кремнезему, яка моделювалась молекулами ортосилікатної та дисилікатної кислот. Адсорбція гідратованих комплексів HF поверхнею кремнезему здійснюється за рахунок силанольних груп та силоксанових містків. Силанольні групи можуть утворювати водневі зв'язки з фторид-іоном та молекулами води, що входять до складу таких адсорбційних комплексів.

Механізм взаємодії поверхневих силанольних груп з водним розчином гідроксиду натрію. З експерименту відомо [44], що взаємодія кремнезему з водним розчином гідроксиду натрію супроводжується розчиненням поверхневого шару і є складним процесом, який включає стадії взаємодії луку з реакційними центрами поверхні частинок і їх об'єму та розчинення колоїдних частинок. Деполімеризація призводить до руйнування силоксанових зв'язків, утворення поверхневих полісилікатних аніонів та формування гелевих структур.

Метод функціоналу густини та теорію збурень другого порядку MP2 використано для розрахунку просторової структури та енергії диссоціації, а також ІЧ-спектрів

гідроксиду літію у водному розчині [16]. За допомогою застосованого для локалізації іонної пари кластерного підходу виявлено, що для дисоціації молекули LiOH необхідно щонайменше сім молекул води. Такий підхід до моделювання іонної пари молекули NaOH використаний в роботі [45], в якій розраховано рівноважні геометричні параметри та повні енергії комплексів вільної та гідратованої молекули NaOH з кластерами, що моделюють поверхню кремнезему. Досліджено реакцію протонного обміну, яка відбувається на поверхні кремнезему при взаємодії з лугом з утворенням Si–O–Na груп на поверхні. Для моделювання руйнування частинок кремнезему в об'ємі було розглянуто взаємодію молекули дисилікатної кислоти з молекулою гідроксиду натрію. Цей процес припускає принаймні два канали – утворення солі (силікату натрію) та розщеплення силосанового зв'язку, причому енергетичний ефект першого з них є дещо більший. В кластерних моделях, що включають щонайменше 13 молекул води, можна локалізувати молекулярний стан та стан, що відповідає іонізації силанольної групи (рис. 3).

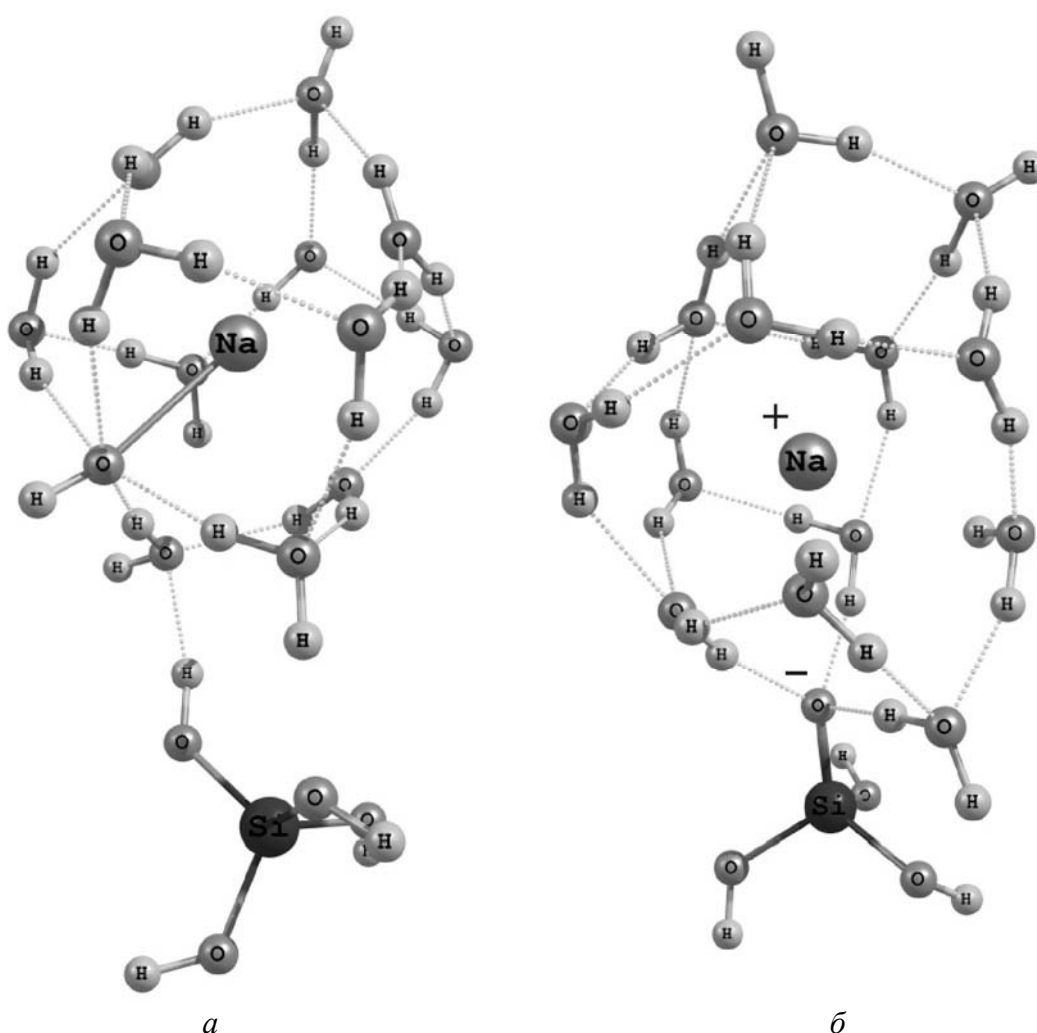


Рис. 3. Рівноважна просторова структура комплексу гідратованої тринадцятьма молекулами води молекули NaOH з молекулою ортосилікатної кислоти (RHF/3-21G**): *a* – молекулярна форма, *б* – іонна форма.

Квантовохімічне дослідження протолітичної рівноваги амінів на межі поділу фаз кремнезем – вода. Важливою біологічною складовою рослинних та тваринних клітин є біогенні аміни, надлишкове вживання яких може спричиняти отруєння. Лікувальна дія високодисперсного кремнезему обумовлена зв'язуванням поверхнею

його наночастинок токсичних речовин з наступним їх видаленням із організму. Тому актуальним є квантовохімічний аналіз будови та властивостей поверхневих структур, які можуть утворюватися на межі поділу фаз кремнезем – вода за участю біогенних амінів.

Порівняно великі за розмірами молекули біогенних амінів у квантовохімічних розрахунках систем з їхньою участю можна моделювати молекулами найпростіших амінів. В роботі [46] побудовано моделі асоціатів найпростіших амінів (метиламіну та імідазолу) з молекулами води та силанольними групами поверхні кремнезему, а також у молекулярних та іонних станах. Одержані величини зміни вільної енергії Гіббса перенесення протона використано для визначення теоретичних величин pK_{BH^+} , відповідних амінам спряжених кислот. Результати розрахунків свідчать, що адсорбція на поверхні кремнезему з водного середовища сприяє перенесенню протона з утворенням іонних пар, збільшуючи величини pK_{BH^+} амінів відповідно на 0,04 (метиламін) та 0,09 (імідазол).

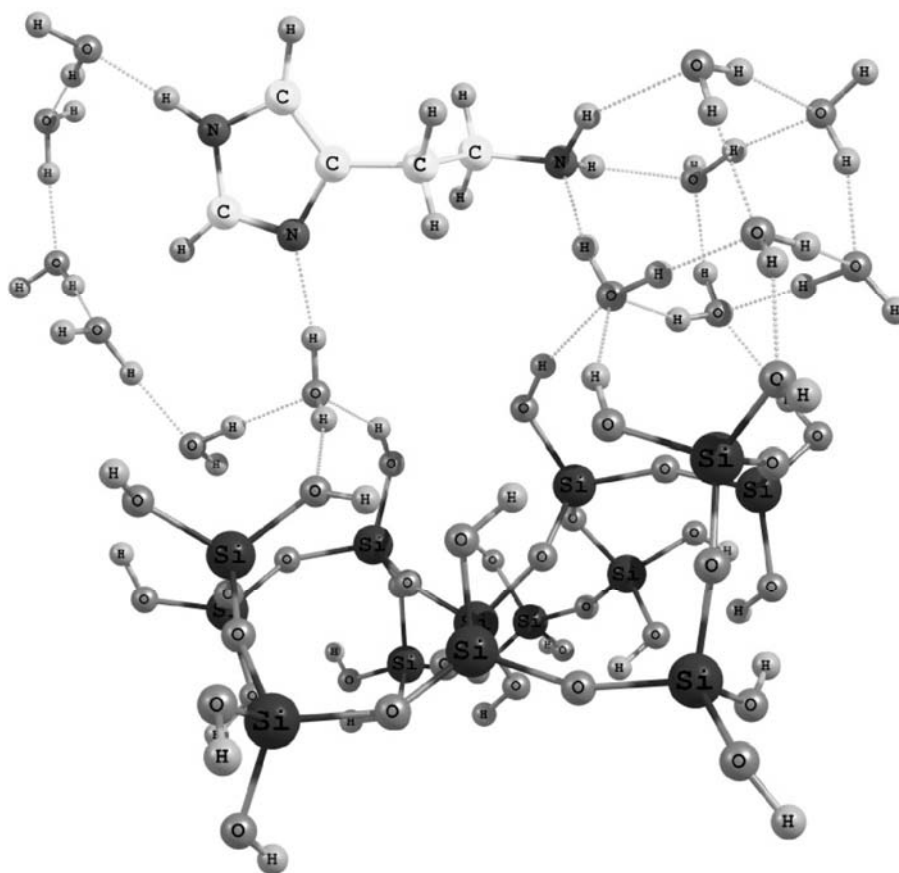


Рис. 4. Рівноважна просторова структура комплексу гідратованої тринадцятьма молекулами води ізомерної форми молекули гістаміну та частинки кремнезему, що містить тринадцять силіцій-кисневих тетраедрів (RHF/3-21G**).

Експериментальне дослідження адсорбції деяких біогенних амінів (гістаміну, триптаміну та тираміну) на поверхні високодисперсного кремнезему з водних розчинів в залежності від показника рН та іонної сили розчину виконано в роботі [47]. Автори встановили, що біогенні аміни у протонованій формі взаємодіють з дисоційованими силанольними групами поверхні, утворюючи зовнішньосферні комплекси, та розраховували константи рівноваги утворення поверхневих комплексів.

Дослідження гідратації молекули гістаміну, а також взаємодію гідратованого комплексу з поверхнею кремнезему досліджено в роботі [48]. В системі гістамін – вода –

поверхня кремнезему існує рівновага між молекулярним асоціатом та іонною парою, причому остання є менш стабільною (на 35,5 кДж/моль). За розрахунками одержано величину $pK_{\text{ВН}^+} = 10,19$, що майже співпадає з експериментальним значенням (9,78).

В адсорбційному комплексі, який складається з гідратованої тринадцятьма молекулами води ізомерної форми молекули гістаміну і моделює взаємодію з молекулою полісілікатної кислоти, що містить тринадцять силіцій-кисневих тетраедрів молекули кремнезему (рис. 4), зв'язування гістаміну з поверхнею відбувається через молекули води.

Висновки

У водному розчині гідратовані молекули солі, кислот та основ існують у вигляді стійких асоціативних комплексів, що не руйнуються навіть при наявності великої кількості молекул води. Для системи, що складається з кластера кремнезему та молекули, що атакує поверхню у водному оточенні, імовірні молекулярний та іонний стани. Адсорбція гідратованих асоціатів поверхнею кремнезему з розчину може відбуватися за рахунок водневих зв'язків з гідроксильними групами, а також здійснюється через взаємодію гідратованого протіона з іонізованою поверхнею кремнезему. Адсорбція гідратованих комплексів сильних кислот або основ супроводжується руйнуванням силанольних та силосанових зв'язків.

Таким чином, універсальний підхід до моделювання адсорбційних та хемосорбційних процесів на поверхні кремнезему за участю гідратованої іонної пари може бути використаний при аналізі механізмів взаємодії сольватованих асоціатів на поверхні твердих оксидів. Використання результатів роботи можливе при створенні медпрепаратів на основі нанодисперсного кремнезему, оскільки з'ясовано механізм адсорбції молекул та іонних пар складових речовин фізіологічних розчинів та місця їх локалізації в поверхневому шарі кремнезему.

Література

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наук. думка, 2003. – 416 с.
2. Lee Ch., Sosa C., Novoa J.J. Evidence of the existence of dissociated water molecules in water clusters // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 103, N 10. – P. 4360–4362.
3. Ion pairs formation in water clusters. A theoretical study / J.O. Jensen, A.C. Samuels, P.N. Krishnan, L.A. Burke // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 276, N 1–2. – P. 145–151.
4. Cárdenas R., Lagúnez–Otero, Flores–Rivero A. Ab initio study of the reaction mechanism of water dissociation into the ionic species OH^- and H_3O^+ // *Int. J. Quant. Chem.* – 1998. – V. 68, N 4. – P.253–259.
5. Bernal–Uruchurtu M.I., Ortega–Blake I. On the molecular basis of water hydrolysis. A detailed ab initio study // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103, N 7. – P. 884–892.
6. Anick D. J. Ab initio study of an $\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ zwitterion // *J. Phys. Chem. A.* – 2003. – V. 107, N 9. – P. 1348–1358.
7. Charge separation in molecular clusters: dissolution of a salt in a salt–(solvent)_n cluster / C. Dedonder–Lardeux, G. Gregoire, Ch. Jouvret, S. Martrenchard, D. Solgadi // *Chem. Rev.* – 2000. – V. 100, N 11. – P. 4023–4037.
8. Liu W., Wood R.H., Doren D.J. Hydration free energy and potential of mean force for a model of the sodium chloride ion pair in supercritical water with ab initio solute–solvent interactions // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118, N 6. – P.2 837–2844.
9. Mizogushi A., Ohshima Y., Endo Y. Microscopic hydration of the sodium chloride ion pair // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125, N 7. – P. 1716–1717.
10. Jungwirth P. How many waters are necessary to dissolve a rock salt molecule ? // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104, N 1. – P. 145–148.

11. Yamabe S., Kouno H., Matsumura K. A mechanism of the NaCl microcrystal via the association of water clusters // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104, N 44. – P. 10242–10252.
12. Pelsherbe G.H., Ladanyi B.M., Hynes J.T. Free energetics of NaI contact and solvent-separated ion pairs in water clusters // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104, N 19. – P. 4533–4548.
13. Re S., Osamura Y., Suzuki Y., Schaefer H. F. (III). Structures and stability of hydrogen chloride, $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1-5$ // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 109, N 3. – P. 973–977.
14. Bandy A.R., Ianni S.C. Study of the hydrates of H_2SO_4 using density functional theory // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102, N 32. – P. 6533–6539.
15. Smith A., Vincent M.A., Hillier I.H. Mechanism of acid dissociation in water clusters: Electronic structure studies of $(\text{H}_2\text{O})_n\text{HX}$ ($n = 4, 7$; $X = \text{OH}, \text{F}, \text{HS}, \text{HSO}_3, \text{OOSO}_2\text{H}, \text{OOH-SO}_2$) // *J. Phys. Chem. A.* – 1999. – V. 103, N 8. – P. 1132–1139.
16. Suyong R. Enhanced stability of non-proton-transferred clusters of hydrated hydrogen fluoride $\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-7$): A molecular orbital study // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105, N 42. – P. 9725–9735.
17. Veerman A., Myong L.H., Kim K.S. Dissolution nature of lithium hydroxide by water molecules // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123, N 8. – P. 084321/1–084321/7.
18. Dissolution of a base (RbOH) by water clusters / S. Odde, H.M. Lee, M. Kołaski, B.J. Nhin, K.S. Kim // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121, N 10. – P. 4665–4670.
19. Ab initio molecular orbital study of the acidity of hydrated lithium hydroxide / C.L. Marshall, J.B. Nicholas, H. Brand, K.A. Carrado, R.E. Winans // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100, N 39. – P. 15748–15752.
20. Ferro Y., Allouche A. Sodium hydroxide formation in water clusters: the role of hydrated electrons and the influence of electric field // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118, N 23. – P. 10461–10469.
21. Karelson M., Tamm T., Zerner M.C. Multicavity reaction field method for the solvent effect description in flexible molecular systems // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97, N 46. – P. 11901–11907.
22. Reconsideration of solvent effects calculated by semiempirical quantum chemical methods / M. Szafran, M.M. Karelson, A.R. Katritzky, J. Koput, M.C. Zerner // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14, N 3. – P. 371–377.
23. General atomic and molecular electronic-structure system: Review / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14, N 11. – P. 1347–1363.
24. P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker. Conceptual Density Functional Theory // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103, N 5. – P. 1793–1874.
25. Арбузников А.В. Гибридные обменно-корреляционные функционалы и потенциалы: развитие концепции // *Журн. структур. химии.* – 2007. – Т. 48, № 7. – С. 6–38.
26. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method // *J. Comput. Chem.* – 1989. – V. 10, N 2. – P. 209–220.
27. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. II. Applications // *J. Comput. Chem.* – 1989. – V. 10, N 2. – P. 221–264.
28. Кравченко А.А., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Квантово-хімічне моделювання взаємодії наночастинок кремнезему з водним розчином хлориду натрію // *Укр. хим. журн.* – 2005. – V. 71, № 8. – С. 82–86.
29. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии / Б.Н. Ласкорин, В.В. Стрелко, Д.Н. Стражеско, В.И. Денисов – М.: Атомиздат, 1977. – 301 с.

30. Горб Л.Г., Ильченко Н.Н., Гончарук В.В. Квантово–химическое исследование геометрической структуры комплексов $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1-3$) // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65, № 9. – С. 2418–2421.
31. Packer M.J., Clary D.C. Interaction of HCl with water clusters: $(\text{H}_2\text{O})_n\text{HCl}$, $n = 1-3$ // J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99, N 39. – P. 14323–14333.
32. Lee C., Sosa C. A Theoretical study of the ionic dissociation of HF , HCl , and H_2S in water clusters // J. Chem. Phys. – 1996. – V. 104, N 18. – P. 7081–7085.
33. Allouche A., Couturier–Tamburelli I., Chiavassa T. Ab Initio model study of the mechanism of hydrogen chloride ionization on ice: reactivity of C_3O_2 with ionized HCl // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104, N 7. – P. 1494–1506.
34. Sobolewski A.L., Domcke W. Photochemistry of $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_4$: cluster model of the photodetachment of the chloride anion in water // J. Phys. Chem. A. – 2003. – V. 107, N 10. – P. 1557–1562.
35. Кравченко А.А., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Квантово–хімічне моделювання гідратованих комплексів хлороводню на поверхні кремнезему // Наук. вісн. Волин. держ. ун–ту ім. Л.Українки. – 2005, № 2. – С. 10–13.
36. Kravchenko A.A., Grebenyuk A.G., Lobanov V.V. A density functional theory study on localization sites for hydrogen chloride molecules on silica surface // NATO advanced research workshop ‘Pure and applied surface chemistry and nanomaterials for human life and environmental protection’. Abstr. Intern. Conf. ‘Nanomaterials in Chemistry, Biology and Medicine’ (Sept. 14–17, 2005, Kyiv, Ukraine). –P. 103.
37. Endohedral and exohedral complexes of polyhedral double four–membered–ring units with atomic and ionic impurities / S.S. Park, Ch. Xiao, F. Hagelberg, D. Hossain, Ch.U. Pittman Jr., S. Saebo // J. Phys. Chem. A. – 2004. – V. 108, N 51. – P. 11260–11272.
38. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. – Москва: Химия, 1986. – 248 с.
39. Варварин А.М., Белякова Л.А. Исследования взаимодействия кремнезема с серной кислотой // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т. 71, № 4. – С. 591–595.
40. Кравченко А.А., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Квантовохимическое моделирование взаимодействия поверхности кремнезема с серной кислотой // Химия, физика и технология поверхности. – 2007. – Вып. 13. – С. 13–17.
41. Воронин Е.Ф. Чуйко А.А. Исследование влияния электроно–акцепторных свойств атомов кремния поверхности кремнезема на хемосорбцию полярных молекул / В кн. Химия поверхности кремнезема. – В 2–х ч. / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наук. думка, 2001. – Ч. 1. – С. 252–331.
42. В.А.Тертых, Л.А. Белякова. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка, 1991. – 264 с.
43. Кравченко А.А., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Теоретичне дослідження взаємодії поверхні кремнезему з водними розчинами фтороводню // Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 16–21.
44. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь–гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: Академкнига, 2004. – 206 с.
45. Kravchenko A.A., Grebenyuk A.G. A DFT calculation of silica surface etching with aqueous sodium hydroxide // Methods and applications of computational chemistry. 1st Internat. Symp.: Book of Abstr. – Kharkiv, 2005. – P. 45.
46. Кравченко А.А., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Квантовохімічне дослідження протолітичної рівноваги найпростіших амінів на межі поділу фаз кремнезем–вода // Автореф. доп. Всеукр. конф. “Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні” (Київ, Україна, 20–22 травня 2009 р.). – С. 77.

47. Власова Н.Н., Маркитан О.В., Стукалина Н.Г. Адсорбция биогенных аминов на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов // Коллоид. журн. – 2006. – Т. 68, № 3. – С. 421–423.
48. Кравченко А.А., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В. Квантовохімічне моделювання протолітичної рівноваги біогенних амінів при адсорбції поверхнею високодисперсного кремнезему // Автореф. доп. Всеукр. конф. “Хімія, фізика та технологія поверхні наноматеріалів” (Київ, Україна, 28–30 травня 2008 р.). – С. 176.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ КРЕМНЕЗЕМ – ВОДНЫЙ РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

А.А. Кравченко

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина
e-mail: kravchenko@zeos.net*

Неэмпирическим методом Хартри-Фока и методом функционала плотности выполнены квантовохимические расчеты равновесного пространственного строения и энергии образования гидратированных комплексов молекул электролитов (соли хлорида натрия, неорганических кислот, неорганических и органических оснований) на поверхности наночастиц кремнезема. Исследован механизм гидратации молекул электролитов и показаны наиболее вероятные пути адсорбции ассоциативных гидратированных комплексов на поверхности высокодисперсного кремнезема.

THEORETICAL SIMULATION OF THE INTERFACE BETWEEN SILICA AND AQUEOUS SOLUTION OF ELECTROLYTE

A.A. Kravchenko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine
e-mail: kravchenko@zeos.net*

Quantum chemical calculations on the equilibrium spatial structure and formation energy of hydrated complexes of electrolytes (salt of sodium chloride, inorganic acids, inorganic and organic bases) molecules on the surfaces of silica particles have been carried out within the frameworks of ab initio Hartree-Fock and density functional theory methods. The hydration mechanism has been examined of electrolytes molecules and the most probable routes have been shown of adsorption of associative hydrated complexes on high disperse silica surface.