

О.В. Філоненко, В.В. Лобанов, А.Г. Гребенюк

Порожниста сферична молекула діоксиду силіцію (SiO₂)₂₀(H₂O)₁₀: теоретичні розрахунки ІЧ-спектру

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

Методом функціоналу густини з гібридним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP і базисним набором 6-31G(d, p) в гармонічному наближенні розраховано інфрачервоний спектр порожнистої сферичної молекули (SiO₂)₂₀(H₂O)₁₀ та виконано віднесення частот у відповідність з формою коливань. Показано, що теоретично розрахований спектр молекули (SiO₂)₂₀(H₂O)₁₀ узгоджується із експериментальним спектром наносфер, а тому молекулу (SiO₂)₂₀(H₂O)₁₀ та її вищі гомологи можна використовувати при квантовохімічних розрахунках властивостей синтезованих порожнистих наносфер (d ≈ 290 нм).

Ключові слова: порожнисті сферичні молекули діоксиду силіцію, ІЧ-спектроскопія, метод функціоналу густини.

Стаття постуила до редакції 20.02.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

В останні роки значно зріс інтерес до дослідження матеріалів складених із порожнистих наносфер, зумовлений їх можливим потенційним використанням як контейнерів для доставки ліків, носіїв каталізаторів, а також мікрореакторів [1-3]. Серед цих матеріалів, порожнисті наносфери кремнезему привертають особливу увагу внаслідок їх низької вартості, унікальних механічних властивостей, високої термічної стабільності, розвиненої поверхні, пористості, хорошої біосумісності та нетоксичності. Розробка нових методів синтезу таких нано- та мікроструктур SiO₂ і дослідження їх будови на сьогоднішній день є актуальними задачами.

Порожнисті наносфери діоксиду силіцію отримують, в більшості випадків, використовуючи темплатні методи синтезу, в основі яких лежить осадження сферичних наночастинок (рис. 1, а) на поверхні твердих речовин, що задають певну форму й розмір нанопродукту, при цьому роль геометричного темплату відіграють молекули органічних речовин, краплі аерозолію чи емульсії сферичної форми. Сферичні наночастинок SiO₂ отримують, зазвичай, золь-гель методом по реакції гідролізу тетраетоксисилану (ТЕОС) в водно-спиртовому середовищі в присутності гідрооксиду

амонію, так званим методом Штобера–Фінка–Бона. Гідроліз ТЕОС включає дві основні стадії: власне гідроліз ТЕОС до утворення силікатної кислоти з подальшою поліконденсацією її мономерів до діоксиду силіцію. По закінченню реакції органічний темплат видаляється хімічною чи термічною обробкою, після чого залишаються неорганічні тонкі порожнисті наносфери, стінки яких складені із діоксиду силіцію [4].

Більшість робіт щодо порожнистих кремнеземних наносфер сфокусовані на методах їх одержання та експериментальному дослідженні їх властивостей, в той час як теоретичних розробок відносно структури та спектроскопічних характеристик в літературі наявно дуже мало. Встановлення взаємозв'язків між молекулярною структурою та фізико-хімічними властивостями матеріалів є однією з найбільш важливих напрямків в матеріалознавстві, адже знання на атомному рівні структури є передумовою для створення матеріалів із заданими властивостями.

На сьогодні відомо, що протягом перших годин золь-гель синтезу в результаті гідролізу ТЕОС утворюються мономерні силікатної кислоти з подальшою їх полімеризацією та формуванням зародків діаметром ~ 2 нм. Зародки кристалізації мають сферичну форму, оскільки утворені внаслідок конденсації розгалужені полімерні ланцюги полісілоксанів згортаються в сферичні частинки



Рис. 1. а) – схема формування колоїдних мікрочастинок SiO_2 [5]; б) – схематична структура порожнистих наносфер кремнезему [1].

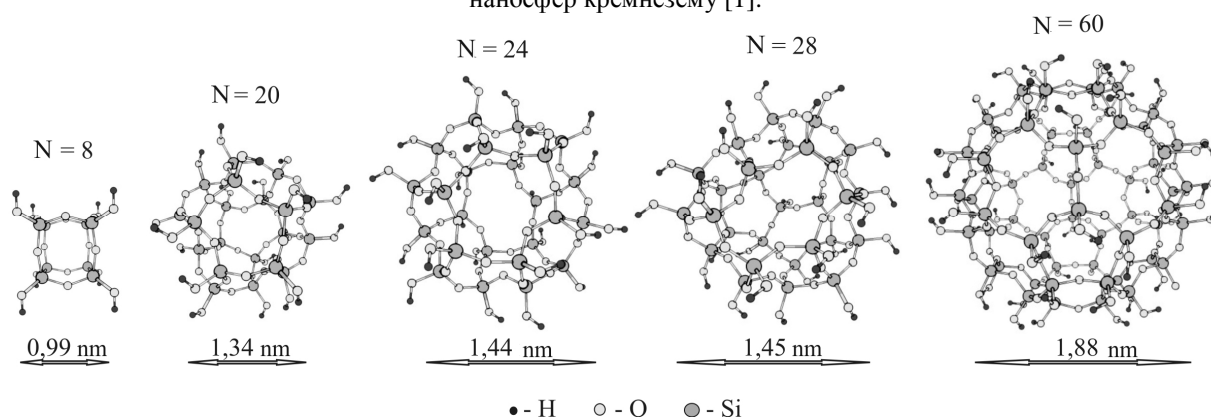


Рис. 2. Рівноважна просторова структура порожнистих сферичних молекул діоксиду силіцію $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$.

кремнезему, що обумовлено мінімізацією поверхневої енергії. В залежності від умов синтезу розміри зародків можуть досягати 10 - 15 нм внаслідок приєднання до них мономерів силікатної кислоти (рис. 1, б). Так формуються первинні наночастинок SiO_2 . При досягненні критичного розміру (характерного для конкретних умов синтезу) первинні частинки починають агрегуватися, формуючи частинку більшого розміру [5]. Структура зародків (маленьких частинок діаметром $\sim 1 - 2$ нм), утворених при полімеризації мономерів силікатної кислоти, нез'ясована. Існування силосанових структур типу $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, ($R = \text{H}, \text{CH}_3$; $n = 8, 10, 12, \dots$) [6] так званих олігомерних сілсесквіоксанів не виключає можливості утворення сферичних порожнистих молекул полісилосанів при поліконденсації силікатної кислоти. Так, в роботі [7] теоретично обґрунтовано можливість утворення порожнистих сферичних молекул силікатних кислот $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$ ($N = 8, 20, 24, 28, 36, 60$) (рис. 2) як інтермедіатів при гідротермальному та золь-гель синтезі кремнеземних матеріалів.

В даній роботі розраховано ІЧ-спектри молекул $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$ на прикладі їх найменших за розміром представників з $N = 8$ та 20. Порівняння експериментально одержаних ІЧ-спектрів порожнистих наносфер кремнезему, наявних в літературі [8], з теоретично розрахованими

коливальними спектрами комірноподібних молекул діоксиду силіцію може надати докази їх існування як зародків кристалізації при синтезі сферичних молекул діоксиду силіцію в цілому, та порожнистих наносфер SiO_2 зокрема.

Окрім цього, оскільки реальна структура порожнистих сфер діоксиду силіцію досить складна, необхідно підібрати ефективну модель для дослідження властивостей таких систем квантовохімічними розрахунками для відтворення із задовільною точністю експериментальних величин.

I. Моделі та методи розрахунку

1.1. Структура молекул $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$.

Будівельними блоками порожнистих молекул $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$ каркасної структури, як і у випадку кристалічних та аморфних модифікацій кремнезему, є силіцій-кисневі тетраедри (рис. 2). Каркас молекул – поліедр, у вершинах якого розміщені атоми силіцію, до кожного з яких приєднана гідроксильна група. Атоми кисню силосанових зв'язків займають середнє положення $\text{Si}\cdots\text{Si}$ відстаней.

1.2. Методи розрахунку.

Частоти та форми коливань молекул $(\text{SiO}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_4$ та $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ знаходились як

власні значення та власні вектори мас-зваженого гесіану відповідно, отриманого в наближенні DFT/B3LYP/6-31G (d, p) в рамках пакету програми US GAMESS [9]. Був задіяний коефіцієнт масштабування теоретично обчислених частот, який зазвичай використовується при розрахунках в гармонічному наближенні частот нормальних коливань наведеном вище методом, величина якого дорівнює 0,96 [10]. Візуалізацію теоретично обчислених частот нормальних коливань ІЧ-спектрів проведено з допомогою програми ChemCraft [11]. Для побудови спектрів з отриманих частот передбачалося, що піки мають лоренцеве розширення з повною шириною на половині висоти – 60 cm^{-1} .

II. Результати та їх обговорення

Метод ІЧ-спектроскопії широко застосовують для дослідження систем на основі діоксиду силіцію. Наявність характеристичних смуг для різних силіцій-кисневих груп дозволяє провести їх ідентифікацію. Так, для тривимірних структур поглинання обумовлене антисиметричним коливаннями атомів Si–O–Si фрагментів, спостерігається в області частот $980 - 1200 \text{ cm}^{-1}$: у кристобаліту $1104 - 1204 \text{ cm}^{-1}$, у кварцу $980 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, у кварцового скла $1085 - 1150 \text{ cm}^{-1}$, у коесіту $1040 - 1225 \text{ cm}^{-1}$ [12, 13].

Для двовимірних структур, наприклад, кремнеземних плівок, коливаннями атомів Si–O зв'язків відповідає смуга при $1008 - 1195 \text{ cm}^{-1}$ [14, 15].

Характерними в ІЧ-спектрах одновимірних порожнистих нанодротів кремнезему з внутрішнім діаметром 10 nm , товщиною стінки $10 - 15 \text{ nm}$ та довжиною до 150 nm є смуги, які відповідають валентним антисиметричним коливанням атомів Si–O–Si з максимумом при 1077 cm^{-1} , валентним коливанням Si–OH при 800 cm^{-1} та деформаційним коливанням атомів в триатомному угрупованні Si–O–Si при 470 cm^{-1} [16].

Для олігомерних силесквіоксанів $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, силіцій-кисневий каркас яких є октамерною замкнутою коміркою ($n = 8$), валентні антисиметричні коливання атомів Si–O–Si дають смугу поглинання з максимумом при 1140 cm^{-1} , у випадку, коли $\text{R}=\text{H}$ та 1117 cm^{-1} при $\text{R}=\text{CH}_3$. Максимум смуги поглинання, що відповідає деформаційним коливанням атомів Si–O–Si комірки, не залежно від природи і розміру замісника R, знаходиться при 465 cm^{-1} [17]. Для $(\text{HSiO}_{1,5})_n$ ($n = 10$), адсорбованого на поверхні Si(100)-2x1, валентні асиметричні коливання атомів Si–O–Si проявляються при 1180 cm^{-1} [18]. В ІЧ-спектрах силосанів, в структурі яких є відкриті октамерні комірки, та східчастих силесквіоксанів антисиметричні валентні коливання атомів Si–O–Si в $(\text{Si}-\text{O})_4$ кільцях відповідають $1050 - 1085 \text{ cm}^{-1}$ [13, 19, 20].

В роботах [21–23] було показано, що діапазон ІЧ-спектру цеолітів та циклосилікатів $500 - 800 \text{ cm}^{-1}$ відносять до коливань кремній-кисневих кілець. Така смуга отримала назву кільцевої. Із збільшенням n в $(\text{SiO})_n$ кільцях кільцева смуга зміщується в бік

меншого хвильового числа, а саме області спектру $700 - 720, 650$ та $600 - 630 \text{ cm}^{-1}$ відносять до коливань три-, чотири та шестичленних кілець відповідно. Коливанням п'ятичленних кілець в цеолітах структурної групи 5–1 (містять ланцюжки п'ятичленних кілець) відповідає смуга в області $520 - 560 \text{ cm}^{-1}$ [24, 25].

У природі існують кристалічні модифікації кремнезему мінерал природного походження меланофлогіт брутто-формули $46 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 6\text{M}^{14} \cdot 2\text{M}^{12}$ ($\text{M}^{14} = \text{CO}_2, \text{N}_2$; $\text{M}^{12} = \text{CH}_4, \text{N}_2$) [26] та штучно синтезований ZSM-39 (додекасил-3С) брутто-формули $136 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 16\text{M}^{12} \cdot 8\text{M}^{16}$ ($\text{M}^{12} = \text{N}_2, \text{CH}_4$; $\text{M}^{16} = \text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{CO}_2$) [27] із поліедричними пустотами, каркаси яких тотожні каркасам силікатних кислот $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$, $(\text{SiO}_2)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}$. Дані сполуки належать до родини пентасилів – цеолітів. Їх будова, поряд і з іншими структурними елементами, формується і п'ятичленними кільцями, наявність яких встановлена за допомогою ІЧ-спектроскопії. Так, характеристичними для меланофлогіту є смуги при 1118 та 795 cm^{-1} , що відповідають асиметричним та симетричним валентним коливанням атомів зв'язків в містку Si–O–Si п'ятичленних кілець. Для ZSM-39 відповідні смуги знаходяться при 1090 і 790 cm^{-1} [25]. Смуга поглинання в спектрах і меланофлогіту і ZSM-39 близько 550 cm^{-1} відсутня, оскільки п'ятичленні кільця об'єднані з утворенням поліедричних пустот, а не ланцюгів.

В роботі [8] поєднанням золь-гель та Штобера методів в присутності цетилтриметиламоній броміду, використовуючи ТЕОС як прекурсор кремнезему, синтезовано порожнисті наносфери кремнезему із товщиною стінки $\sim 110 \text{ nm}$ та внутрішнім діаметром $\sim 290 \text{ nm}$. Як темплат обрано сфери вуглецю діаметром 300 nm , які на кінцевому етапі видалялись прожарюванням при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 5 год. В ІЧ-спектрах отриманих порожнистих багатостінних наносфер кремнезему характерна наявність декількох смуг поглинання, а саме $470, 796, 964$ та 1093 cm^{-1} , які відповідають деформаційним коливанням атомів в триатомному фрагменті Si–O–Si, валентним симетричним коливанням атомів силосанових зв'язків, деформаційним коливанням атомів валентного кута Si–O–H, та асиметричним валентним коливанням атомів фрагменту Si–O–Si відповідно (рис. 3, а). Окрім цього в спектрі наявна смуга при 1626 cm^{-1} , яка відповідає деформаційним коливанням атомів H–O–H, вказуючи на присутність вільної чи адсорбованої води. Смуги в області $3300 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ відносять до валентних коливань атомів O–H зв'язків молекулярно адсорбованої води, що утворює водневий зв'язок із силанольною групою поверхні наночастинки.

Порожниста сферична молекула $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$, ІЧ-спектр якої отриманий в роботі, складається із 90 атомів. Каркас її комірки утворений лише п'ятичленними кільцями та має структуру, подібну до структури молекули фулерену C_{20} (а саме атоми кремнію, як і вуглецю, лежать у вершинах додекаедра). Вона характеризується 264 нормальними модами коливань. Отримані частоти

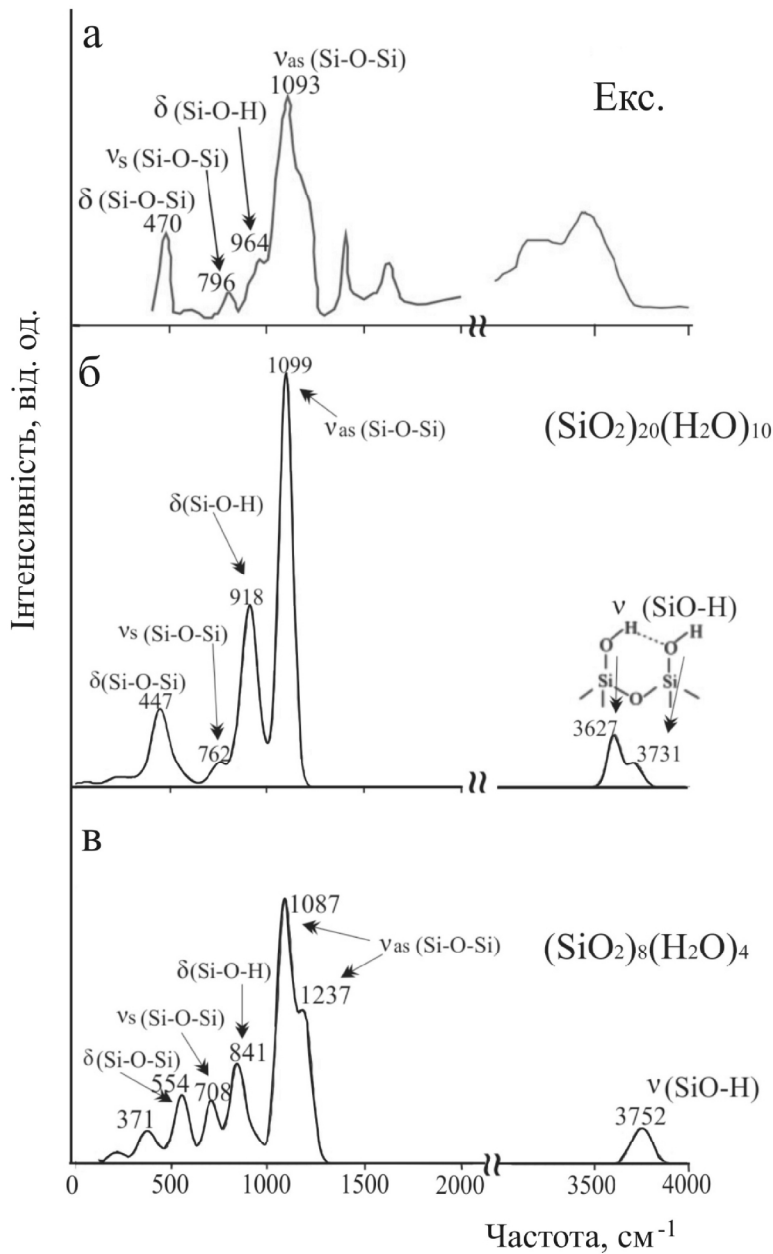


Рис. 3. Експериментальний (а) ІЧ-спектр порожнистих наносфер діоксиду силіцію [8]; розрахований (б) ІЧ-спектр молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ та розрахований (в) ІЧ-спектр молекули $(\text{SiO}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_4$.

найбільш інтенсивних нормальних коливань молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ наведено в таблиці. Для зручності порівняння із експериментальними спектрами, була використана програма ChemCraft, кожна лінія апроксимована лоренцевими функціями. Отриманий спектр наведено на рис. 3.

Теоретично розрахований коливальний спектр молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ (рис. 3б) містить інтенсивну смугу із піком в області 1099 cm^{-1} , що відповідає асиметричним валентним коливанням атомів Si–O–Si зв’язків, та смугу невеликої інтенсивності при 762 cm^{-1} , яка відноситься до симетричних коливань цих зв’язків. Вищенаведені частоти коливань молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ добре узгоджуються із експериментально отриманими частотами для меланофлогіту та ZSM-39 [14], що свідчить про

можливу наявність порожнистої сферичної молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ у розчині. Такі молекули можна також розглядати як вторинні будівельні одиниці при синтезі вищезгаданих пентасилів.

Крім цього, в ІЧ-спектрі молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ наявна широка смуга поглинання в області від 3600 до 3800 cm^{-1} з піками при 3627 та 3731 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 молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ці частоти дещо зміщені в бік більших значень хвильового числа, порівняно із відповідними значеннями для водневозв’язаних силанольних груп поверхні

Таблиця

Розраховані частоти (см^{-1}) та інтенсивності (відн. од.) коливань в ІЧ-спектрі молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$

Частота	Інтенсивність	Форма коливань	Структурні фрагменти
3762 3720	2.8 2.9	$\nu \text{ Si-O-H}$	Ізольована силанольна група
3648	5.7	$\nu \text{ Si-O-H}$	Силанольна група з одним водневим зв'язком
3628 3602	7.7 6.0	$\nu \text{ Si-O-H}$	Силанольна група з одним та двома водневими зв'язками
1106 1094 1092	43.1 45.4 48.0	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si}) + \delta(\text{Si-O-H})$	
921 918	32.7 43.7	$\delta(\text{Si-O-H}) + \nu(\text{Si-O})$	Всі силанольні групи
838 769	5.2 5.9	$\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si}) + \delta(\text{Si-O-H})$	коливання п'ятичленних кілець
446	8.2	$\delta(\text{Si-O-Si})$	Дихаюча мода кремній-кисневого каркасу
440	8.1	Крутильні коливання OH групи навколо $\text{Si-OH} + \delta(\text{Si-O-Si})$	

кремнезему ($\nu_1 = 3510$ та $\nu_2 = 3715$) [28]. В області 918 см^{-1} знаходиться смуга поглинання, віднесена до деформаційних коливань силанольної групи, частота яких неістотно відрізняється від частоти деформаційних коливань Si-O-H групи (964 см^{-1}), характерної для ІЧ-спектра порожнистих багатостінних наносфер діоксиду кремнію великого діаметра, поверхня яких, як вважають автори [27], вкрита гідроксильними групами. В розрахованому спектрі відсутні смуги в області $3300 - 3500$ та 1626 см^{-1} , оскільки розрахунок проводили для ізольованої молекули, а дані смуги вказують на присутність вільної чи адсорбованої молекули води в зразках синтезованих порожнистих наносфер.

Із наведених вище даних видно, що теоретично розрахований спектр молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ 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 [1-3], в першу чергу, як можливі контейнери для довготривалого зберігання та адресної доставки лікарських речовин.

В роботах [29, 30] для дослідження властивостей нанорозмірного кремнезему як модель застосовують октамерну комірку $(\text{SiO}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_4$. З розрахованих спектрів молекул $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ та $(\text{SiO}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_4$ (рис. 3б, в) видно, що більш точно експериментальний спектр порожнистих наносфер SiO_2 відтворює комірноподібна молекула з $N = 20$. В її спектрі наявні смуги всіх основних частот коливань, які проявляються в експериментальному спектрі. В спектрі молекули $(\text{SiO}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_4$ відсутнє розщеплення смуги, обумовленої валентними

коливаннями атомів O-H зв'язків силанольних груп (область $3600 - 3800 \text{ см}^{-1}$), що зумовлено еквівалентністю всіх силанольних груп в структурі октамерної комірки. В структурі порожнистої сферичної молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ наявні як ізольовані, так і водневозв'язані силанольні групи, як це має місце і для поверхні наночастинок SiO_2 . Це ще раз підтверджує доцільність використання сферичних комірноподібних молекул як моделей для дослідження властивостей порожнистих наносфер SiO_2 .

Висновки

Виконані розрахунки частот, форм 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 силіцію. Тому, на нашу думку, молекула $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ та її гомологи є придатними моделями для дослідження властивостей синтезованих порожнистих наносфер, які становлять великий науковий та практичний інтерес, в першу чергу, як можливі контейнери для довготривалого зберігання та адресної доставки лікарських речовин.

Філоненко О.В. – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник;

Лобанов В.В. – професор, доктор хімічних наук, завідувач лабораторії квантової хімії та хімічної фізики наносистем;

А.Г. Гребенюк – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

- [1] Y. Liu, X. Chen, J.H. Xin, J. Mater. Sci. 41(16), 5399 (2006).
- [2] Y. Le, M. Pu, J.-F. Chen, Materials Research Bulletin 41(9), 1714 (2006).
- [3] Y. Le, M. Pu, J.-F. Chen, Journal of Non-Crystalline Solids 353(2), 164 (2007).
- [4] N.M. Gorsd, L.R. Pizzio, M.N. Blanco, Procedia Materials Science 8, 567 (2015).
- [5] V.M. Masalov, N.S. Sukhinina, E.A. Kudrenko, G.A. Emelchenko, Nanotechnology 22(27), 275718 (2011).
- [6] W.-D. Cheng, K.-H. Xiang, R. Pandey, J. Phys. Chem. B. 104(29), 6737 (2000).
- [7] O. Filonenko, V. Lobanov, Chemistry, Physics, Technology of Surface 4(3), 260 (2013).
- [8] X. Guo, X. Liu, B. Xu, T. Dou, Colloids and Surfaces A. 345(1-3), 141 (2009).
- [9] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, J. Comput. Chem. 14(11), 1347 (1993).
- [10] A.P. Scott, L. Radom, J. Phys. Chem. 100(41), 16502 (1996).
- [11] G.A. Zhurko, <http://www.chemcraftprog.com>.
- [12] Y. Liang, C.R. Miranda, S. Scandolo, J. Chem. Phys. 125(19), 194524 (2006).
- [13] M. Sitarz, W. Jastrzebski, P. Jelen, E. Długon, M. Gaweda, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 132, 884 (2014).
- [14] P. Innocenzi, Journal of Non-Crystalline Solids 316(2,3), 309 (2003).
- [15] M. Heyde, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, Chemical Physics Letters 550, 1 (2012).
- [16] G. Fu, A. He, Y. Jin, Q. Cheng, J. Song, BioResources 7(2), 2319 (2012).
- [17] E.S. Park, H.W. Ro, C.V. Nguyen, R.L. Jaffe, D.Y. Yoon, Chem. Mater. 20(4), 1548 (2008).
- [18] J.N. Greeley, M.M. Banaszak Holl, Inorg. Chem. 37(23), 6014 (1998).
- [19] N. Hu, Y. Rao, S. Sun, L. Hou, P. Wu, S. Fan, B. Ye, Applied Spectroscopy 70(8), 1328 (2016).
- [20] A. Kolezynski, W. Jastrzebski, W. Szczypka, A. Kowalewska, M. Nowacka, M. Sitarz, Journal of Molecular Structure 1044, 314 (2013).
- [21] M. Sitarz, M. Handke, and W. Mozgawa, Spectrochimica Acta A 56(9), 1819 (2000).
- [22] M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, Spectrochimica Acta Part A 55(14), 2831 (1999).
- [23] M. Kryl, W. Mozgawa, W. Jastrzebski, K. Barczyk, Microporous and Mesoporous Materials 156, 181 (2012).
- [24] M. Krol, W. Mozgawa, W. Jastrzebski, J Porous Mater 23(1), 1 (2016).
- [25] J.C. Jansen, F.G. Gaag, H. Bekkum, Zeolites. 4(4), 369 (1984).
- [26] H. Gies, Zeitschrift fur Kristallographie. 164, 247 (1983).
- [27] H. Gies, Zeitschrift fur Kristallographie. 167, 73 (1984).
- [28] B.C. Bunker, D.M. Haaland, T.A. Michalske, W. L. Smith, Surf. Sci. 222(1), 95 (1989).
- [29] I. Roggero, B. Civalieri, P. Ugliengo, Chem. Phys. Lett. 341(5), 625 (2001).
- [30] J. Sauer, J.-R. Hill, Chem. Phys. Lett. 218(4), 333 (1994).

O. Filonenko, V. Lobanov, A. Grebenyuk

The Hollow Spherical Silica Molecule (SiO₂)₂₀(H₂O)₁₀: Theoretical Calculations of the IR spectrum

A.A. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences, 17, General Naumov Str, Kyiv 03164, Ukraine. E-mail: filonenko_ov@ukr.net

The IR spectrum of hollow spherical molecule (SiO₂)₂₀(H₂O)₁₀ have been calculated within harmonic approximation using density functional theory method (exchange-correlation functional B3LYP and basis set 6-31G (d, p)) and an assignment have been made of the frequencies to the forms of vibrations. It has been shown that the theoretically calculated spectrum of molecule (SiO₂)₂₀(H₂O)₁₀ is consistent with the experimental spectra of nanospheres, so the molecule (SiO₂)₂₀(H₂O)₁₀ and its higher homologues can be used in quantum-chemical calculations of the properties of synthesized hollow nanospheres (d ≈ 290 nm).

Keywords: hollow spherical silica molecule; IR-spectroscopy; density functional theory.