

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183

МЕХАНИЗМ СВЯЗИ НАНОКЛАСТЕРА ГИДРАТИРОВАННОГО
ДИОКСИДА ТИТАНА С АКВАИОНОМ КАЛЬЦИЯ

© 2024 г. Г.П. Михайлов^а

^аУфимский университет науки и технологий, 450076, Уфа, Россия

E-mail: gpmikhailov@mail.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023

После доработки 30.06.2023

Принята к публикации 18.07.2023

Методом теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31g(d,p) выполнен расчет равновесной геометрии, волновых функций и проведено квантово-топологическое исследование электронной плотности супрамолекулярных комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_n]$ ($n = 1, 10-16$) и $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ ($m = 2, 8-10$) с различным количеством молекул воды в гидратной оболочке кластера $(\text{TiO}_2)_{10}$. Установлено, что связывание акваиона кальция с изолированным $(\text{TiO}_2)_n$ или гидратированным $(\text{TiO}_2)_{10}$ происходит преимущественно за счет образования межмолекулярных водородных связей O-H...O молекул воды гидратной оболочки $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с атомами кислорода кластера диоксида титана. Рассчитаны энергии, и показана высокая динамическая стабильность H-связей между акваионом кальция и нанокластером диоксида титана.

Ключевые слова: нанокластер, диоксид титана, акваион кальция, теория функционала плотности, водородная связь.

DOI: 10.31857/S0044453724030127, EDN: QPGBNL

Наноразмерные модификации диоксида титана используются в катализе (для извлечения соединений урана из морской воды и получения водорода), сорбции (очистки водных сред от широкого круга токсичных ионов и низкомолекулярных соединений) и медицине (очиститель водных и воздушных сред от органических загрязнителей и бактерий) [1]. Поскольку наночастицы диоксида титана используются преимущественно в виде водных суспензий, особый интерес представляет исследование их взаимодействия с молекулами воды в присутствии ионов металлов. Для биоактивации титановых имплантов важна имплантация их поверхности ионами Ca^{2+} [2]. В настоящее время разработаны титановые импланты с биоактивным гидрофильным кальцийфосфатным покрытием, нанесение которого происходит в водном растворе, содержащем ионы кальция и фосфата. Поэтому для дальнейшего усовершенствования биоактивных покрытий важна информация о прочности

связи гидратированного диоксида титана с акваионом кальция. Гидратированный диоксид титана TiO_2 в водном растворе может содержать различные количества связанных с титаном молекул воды и адсорбированные ионы металлов. «Квантовая теория атомов в молекулах» (QTAIM) [3] позволяет описать природу химических связей и провести анализ характеристик распределения электронной плотности в критических точках (КТ) (3, -1) разнообразных связей супрамолекулярных комплексов [4–6]. На примере комплексов, содержащих акваион кальция $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и кластеры диоксида титана $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 10-16$) или гидратированного $[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ ($m = 2, 8-10$), в данной работе проведено квантово-химическое изучение природы связывания акваиона кальция с кластерами диоксида титана. Для кластеров $(\text{TiO}_2)_{10-16}$ большая часть атомов расположена на поверхности и реализуются различные окружения атома Ti атомами кислорода, что позволяет получить разнообразные

конфигурации взаимодействия фрагментов поверхности наночастицы диоксида титана с акваионом кальция.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Полная оптимизация геометрии супрамолекулярных комплексов синглетной электронной конфигурации была проведена методом теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31g(d,p) с использованием программного пакета GAUSSIAN 09 [7]. Для построения начальной геометрии структур кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 10-16$) использовались Z-матрицы, рассчитанные в приближении B3LYP/LANL2DZ [8]. Соответствие рассчитанных структур кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ минимумам на поверхности потенциальной энергии подтверждено отсутствием гармонических колебаний с мнимыми частотами. Визуализация и редактирование супрамолекулярных структур проводились с помощью программы ChemCraft [9]. Расчет молекулярных графов кластеров и анализ функции распределения электронной плотности проводились с помощью программного комплекса AIMAll [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптимизированные геометрии $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, кластеров $(\text{TiO}_2)_n$, комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/(\text{TiO}_2)_n$ и $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m$

Акваион кальция в водной среде окружен гидратной оболочкой из шести молекул воды и представляет собой комплекс $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (симметрия T_h) с одинаковыми длинами связей Са—О. Для синглетной электронной конфигурации в приближении B3LYP/6-31g(d,p) рассчитанная частота 267 см^{-1} симметричного валентного колебания связи Са—О комплекса $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ близка к экспериментальному значению 283 см^{-1} в воде [11]. Длина связи Са—О, равная 2.42 Å , практически совпадает с экспериментальным значением 2.46 Å [12]. Связь Са—О настолько прочная [13], что в водной среде всегда шесть молекул воды находятся в тесном контакте с ионом кальция. Проведенная оптимизация геометрии $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ удовлетворительно воспроизводит экспериментальные значения длины, частоты симметричного валентного

колебания связи Са—О и была использована для моделирования супрамолекулярных комплексов акваиона кальция с дегидратированными кластерами $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 10-16$) и гидратированными $(\text{TiO}_2)_{10}$, содержащими различное количество молекул воды. Согласно экспериментальным данным [14], межатомное расстояние Ti—O в отдельной мономолекуле TiO_2 составляет порядка $(1.620 \pm 0.079)\text{ Å}$, а угол связи O—Ti—O равен $(110 \pm 15)^\circ$. Расчет длины и угла связи Ti—O в приближении B3LYP/6-31g(d, p) дает значения 1.63 Å и 110.8° соответственно, что практически совпадает с экспериментальными данными. Кластеры $(\text{TiO}_2)_n$ имеют квазисферическую форму с диаметром примерно $0.8-1\text{ нм}$. При увеличении размеров $(\text{TiO}_2)_n$ длина внутрикластерных связей Ti—O приближается к расстоянию Ti—O в наноразмерных модификациях диоксида титана. Например, расчет оптимальной конфигурации $(\text{TiO}_2)_{15}$ со структурой рутил в приближении B3LYP/6-31g(d, p) дает длины внутрикластерных связей Ti—O в интервале $1.91-1.94\text{ Å}$, что близко к экспериментальным значениям $1.95-1.98\text{ Å}$ межатомного расстояния Ti—O для диоксида титана в рутильной форме [15]. Для кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ с четным числом $n = 10, 12, 14, 16$ реализуются структуры со связями, образованными 4-координированными атомами титана и 2-координированными атомами кислорода. Для нечетных значений $n = 11, 13, 15$ в структурах $(\text{TiO}_2)_n$ добавляются связи с участием 5- и 6-координированных атомов Ti [8]. В комплексах $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 1, 10-12$) без молекул воды, адсорбированных на поверхности $(\text{TiO}_2)_n$, возможны, кроме образования межмолекулярных Н-связей O—H...O, прямые контакты иона кальция с атомом кислорода диоксида титана и атома титана с атомом кислорода акваиона кальция (рис. 1, а, б). При этом возможна перестройка гидратной оболочки иона кальция (разрыв одной связи Са—О в гидратной оболочке акваиона и присоединение молекулы воды к $(\text{TiO}_2)_{10}$). При $n = 13-16$ реализуются оптимизированные конфигурации, при которых отсутствует разрыв связи Са—О и взаимодействие акваиона кальция с $(\text{TiO}_2)_n$ происходит посредством образования нескольких межмолекулярных Н-связей O—H...O (рис. 1, в).

Экспериментальные исследования [16, 17] и моделирование методом молекулярной динамики поверхности наночастиц диоксида

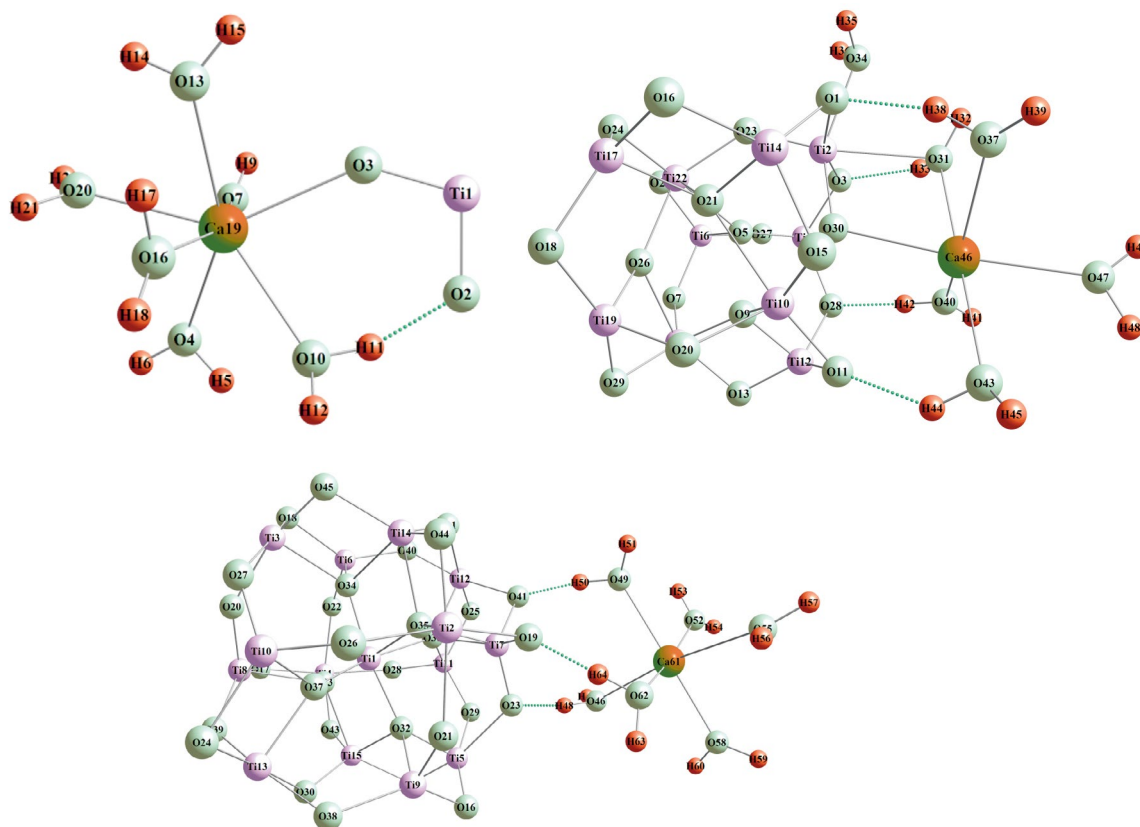


Рис. 1. Оптимизированная геометрия комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_n]$: $n = 1$ (а), 10 (б) и 15 (в).

титана в воде [18–20] указывают на существование у них гидратной оболочки. Кластер $(\text{TiO}_2)_{10}$ имеет диаметр примерно 0.8 нм и позволяет выстроить первую гидратную оболочку до 9–10 молекул воды. Проведенное нами моделирование показывает существование устойчивых конфигураций (собственные значения матрицы Гессе положительны) гидратированных кластеров $[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ ($m = 1–9$) с непосредственным взаимодействием атомов титана с атомами кислорода молекул воды. Добавление дополнительных молекул воды ($m = 10$) приводит к их встраиванию в гидратную оболочку без непосредственного контакта с атомами $(\text{TiO}_2)_{10}$ (рис. 2).

При комплексообразовании акваиона $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с кластером гидратированного диоксида титана $[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ происходит образование межмолекулярных водородных связей $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ молекул воды гидратной оболочки $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с атомами кислорода $(\text{TiO}_2)_{10}$ или молекул воды гидратной оболочки диоксида титана (рис. 2). В комплексах

$[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$ с малым содержанием молекул H_2O ($m = 1–3$) возможно как отсутствие ($m = 2$) (рис. 2), так и разрыв связи $\text{Ca}–\text{O}$ ($m = 1, 3$). При этом оторванная молекула H_2O встраивается в гидратную оболочку кластера $(\text{TiO}_2)_{10}$. При практически заполненной ($m = 8–10$) гидратной оболочке $(\text{TiO}_2)_{10}$ разрыва связи $\text{Ca}–\text{O}$ не происходит и связывание акваиона кальция и кластера диоксида титана происходит посредством H -связей между молекулами воды их гидратных оболочек.

Анализ электронной плотности в КТ (3, –1) связей

Квантово-топологический анализ электронной плотности позволил выявить КТ (3, –1) связей, характеризующих межатомные взаимодействия в комплексах $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_n]$ и $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$. В табл. 1 представлены значения электронной плотности $\rho(\mathbf{r}_c)$, плотности потенциальной ($v(\mathbf{r}_c)$), кинетической ($g(\mathbf{r}_c)$) и полной ($h_e(\mathbf{r}_c)$) энергий

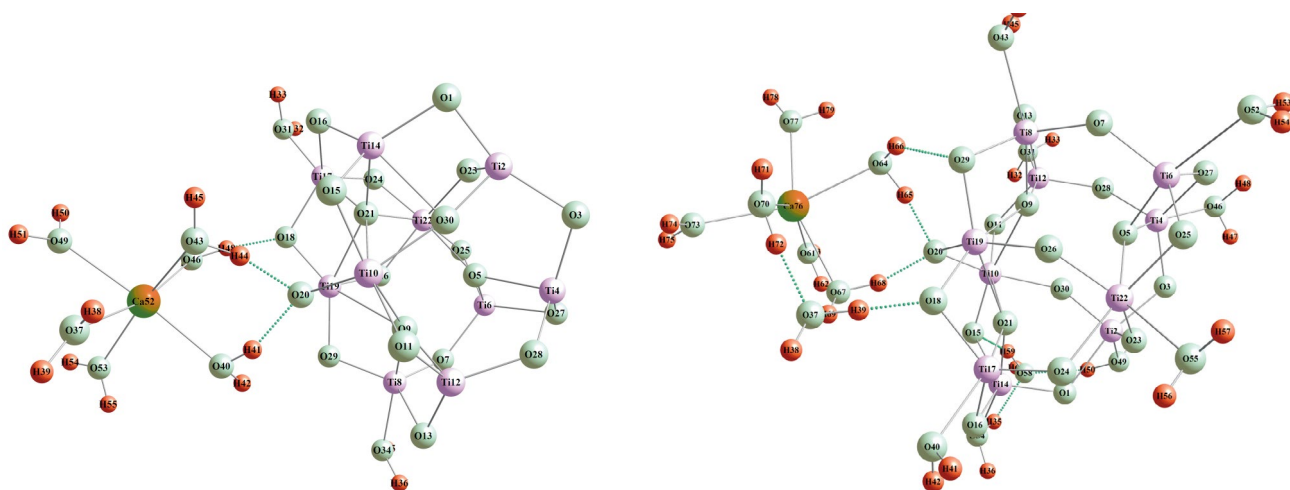


Рис. 2. Оптимизированная геометрия комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с гидратированным кластером $[(\text{TiO}_2)_{10}(\text{H}_2\text{O})_m]$: ($m = 2$ (а) и 10 (б)).

электронов, эллиптичности связей (ϵ), энергии водородной связи ($E_{\text{НВ}}$, ккал/моль) и суммарной энергии Н-связей (символ Σ) в КТ (3, -1) связей акваиона кальция с кластером $[(\text{TiO}_2)_n]$. Для оценки энергии Н-связи использовалась корреляция Эспинозы – Молинса – Лекомте $E_{\text{НВ}}$ (ккал/моль) = $313.754 \nu(r_c)$ (а.е.) [21]. Лапласиан электронной плотности $\Delta\rho(r_c)$ является важной характеристикой межатомных взаимодействий [3]. Для исследованных КТ (3, -1) значения $\Delta\rho(r_c)$ положительны и изменяются в интервале 0.01–0.2 а.е. Анализ значений лапласиана $\Delta\rho(r_c)$ позволяет связать топологию электронной плотности с локальными энергетическими вкладами: $(1/4)\Delta\rho(r_c) = 2g(r_c) + v(r_c)$. При $\Delta\rho(r_c) > 0$ значение отношения $|v(r_c)/g(r_c)|$ ниже 1 указывает на ионное взаимодействие или ван-дер-ваальсовы контакты, а между 1 и 2 – на образование водородных или полярных связей. Всем связям Са–О изолированно-го акваиона кальция присущ ионный характер взаимодействия, и для них реализуются одинаковые значения характеристик распределения электронной плотности и эллиптичности связи (табл. 1). Для контактов атома кислорода $(\text{TiO}_2)_n$ с атомом кальция О...Са или атома кислорода молекулы воды гидратной оболочки акваиона с атомом титана О...Ті реализуются следующие критерии: $\Delta\rho(r_c) > 0$, $h_e(r_c) > 0$ и $|v(r_c)/g(r_c)| < 1$. Эти результаты свидетельствуют о взаимодействии закрытых оболочек и реализации ионного характера взаимодействия [3]. Для комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 13, 16$) присутствуют ван-дер-ваальсовы контакты

О...О, которые динамически нестабильны и имеют малое значение электронной плотности в КТ(3, -1). Межмолекулярная связь О–Н...О в исследованных комплексах по критериям знака лапласиана ($\Delta\rho(r_c) > 0$), плотности полной энергии электронов ($h_e(r_c) < 0$) и $1 < |v(r_c)/g(r_c)| < 2$ относится к взаимодействию, которое в терминологии QTAİM называется промежуточным (intermediate interaction), что характерно для Н-связей. Эллиптичность, характеризующая диффузность распределения электронной плотности в плоскости, перпендикулярной линии связи, для большинства межмолекулярных О–Н...О связей достаточно низкая (табл. 1), что указывает на их высокую динамическую стабильность.

Энергетика связывания акваиона кальция с кластерами $(\text{TiO}_2)_n$

В табл. 2 представлены значения энергии связывания (ΔE) акваиона кальция $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ с кластерами $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 13\text{--}16$), рассчитанные как разность полных электронных энергий для комплекса $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_n]$ и суммы энергий $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $(\text{TiO}_2)_n$, без учета и с учетом вклада энергии E_{BSSE} . Выбор комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_n]$ ($n = 13\text{--}16$) обусловлен отсутствием в них разрыва связей Са–О. Коррекцию ошибки суперпозиции базисов (BSSE) проводили стандартным способом (counterpoise correction) [7]. Расчет вклада энергии нулевых колебаний в энергию связывания ΔZPE для комплексов $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{TiO}_2)_n]$ ($n > 13$)

Таблица 1. Рассчитанные характеристики распределения электронной плотности, эллиптичности связей (ϵ) и энергии Н-связей ($E_{\text{НВ}}$) в КТ (3, –1)

Комплекс	Связь	$\rho(r_c)$, е а ₀ ^{–3}	$-\nu(r_c)$, а.е.	$g(r_c)$, а.е.	$h_e(r_c)$, а.е.	ϵ	$E_{\text{НВ}}$, ккал/моль
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺	Ca–O	0.029	0.029	0.033	0.004	0.15	–
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁]	O2...H11	0.039	0.0299	0.0298	–0.0001	0.03	9.38
	O3...Ca19	0.027	0.0269	0.0304	0.0035	0.01	–
							$\Sigma = 9.38$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₀]	O1...H38	0.035	0.0263	0.0252	–0.0011	0.03	8.25
	O3...H33	0.020	0.0226	0.0223	–0.0003	0.42	7.09
	O28...H42	0.038	0.0287	0.0279	–0.0008	0.03	9.0
	O11...H44	0.027	0.0219	0.0211	–0.0008	0.08	6.87
	O30–Ca46	0.028	0.0284	0.0308	0.0024	0.01	–
	O31–Ti2	0.024	0.0209	0.0232	0.0023	0.07	–
							$\Sigma = 31.21$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₁]	O29...H35	0.035	0.030	0.0290	–0.001	0.26	9.41
	O19...H42	0.039	0.0292	0.0286	–0.0006	0.01	9.16
	O34...Ti5	0.023	0.0219	0.0225	0.0027	0.33	–
	O33...Ca49	0.037	0.0404	0.0451	0.0046	0.01	–
							$\Sigma = 18.57$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₂]	O17...H44	0.039	0.0291	0.0288	–0.0003	0.21	9.13
	O26...H41	0.043	0.0328	0.0323	–0.0005	0.01	10.29
	O37...H51	0.029	0.0221	0.0217	–0.0003	0.04	6.93
	O15...Ca52	0.032	0.0334	0.0371	0.0037	0.02	–
							$\Sigma = 26.35$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₃]	O16...H47	0.048	0.0371	0.0354	–0.0017	0.01	11.64
	O18...H45	0.042	0.0317	0.0310	–0.0007	0.02	9.95
	O29...H51	0.030	0.0231	0.0220	–0.0011	0.02	7.25
	O19...H50	0.021	0.0159	0.0148	–0.0011	0.05	4.99
	O49...O32	0.010	0.0084	0.0097	0.0013	1.77	–
	O49...O18	0.007	0.0053	0.0060	0.0007	0.12	–
							$\Sigma = 33.83$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₄]	O27...H53	0.028	0.0217	0.0204	–0.0013	0.001	6.81
	O20...H56	0.036	0.0271	0.0266	–0.0005	0.02	8.50
	O28...H51	0.038	0.0284	0.0277	–0.0007	0.02	8.91
	O35...H61	0.038	0.0287	0.0280	–0.0007	0.01	9.00
	O18...H52	0.015	0.0120	0.0119	–0.0001	0.03	3.76
	O21...H60	0.019	0.0157	0.0152	–0.0005	0.04	4.92
							$\Sigma = 41.90$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₅]	O41...H50	0.046	0.0354	0.0342	–0.0012	0.02	11.11
	O23...H48	0.050	0.0391	0.0369	–0.0022	0.03	12.27
	O19...H64	0.051	0.0405	0.0381	–0.0024	0.02	12.71
							$\Sigma = 36.09$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₆]	O36...H62	0.050	0.0394	0.0372	–0.0022	0.01	12.36
	O38...H60	0.051	0.0408	0.0383	–0.0025	0.01	12.80
	O34...H57	0.057	0.0482	0.0438	–0.0044	0.01	15.12
	O61...O34	0.002	0.0011	0.0017	0.0006	0.34	–
							$\Sigma = 40.28$

Окончание табл. 1

Комплекс	Связь	$\rho(r_c)$, е а ₀ ⁻³	$-v(r_c)$, а.е.	$g(r_c)$, а.е.	$h_e(r_c)$, а.е.	ϵ	$E_{\text{НВ}}$, ккал/моль
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₀ (H ₂ O) ₂]	O18...H48	0.047	0.037	0.035	-0.002	0.01	11.61
	O20...H41	0.044	0.035	0.033	-0.002	0.02	10.98
	O20...H44	0.052	0.043	0.040	-0.003	0.01	13.49
	O29...H42	0.011	0.008	0.009	0.001	0.36	2.51
							$\Sigma=38.59$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₀ (H ₂ O) ₈]	O56...H39	0.028	0.0222	0.0209	-0.0013	0.05	6.96
	O29...H62	0.023	0.0189	0.0176	-0.0013	0.001	5.93
	O26...H63	0.058	0.0489	0.0434	-0.0055	0.01	15.34
	O24...H69	0.065	0.0576	0.0483	-0.0093	0.01	18.07
	O18...H37	0.102	0.1223	0.0732	-0.0491	0.003	38.37
							$\Sigma=84.67$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₀ (H ₂ O) ₉]	O19...H59	0.065	0.0578	0.0486	-0.009	0.01	18.15
	O26...H66	0.056	0.0473	0.0424	-0.005	0.005	14.83
	O24...H72	0.063	0.0551	0.0471	-0.047	0.01	17.29
	O26...H66	0.056	0.0473	0.0424	-0.005	0.005	14.83
							$\Sigma=65.1$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₀ (H ₂ O) ₁₀]	O20...H65	0.053	0.044	0.040	-0.040	0.01	13.81
	O29...H66	0.025	0.020	0.019	-0.001	0.02	6.27
	O20...H68	0.055	0.045	0.041	-0.004	0.02	14.12
	O37...H69	0.029	0.023	0.022	-0.001	0.07	7.22
	O37...H72	0.050	0.039	0.037	-0.002	0.04	12.24
							$\Sigma= 53.66$

Таблица 2. Поправка BSSE, энергия связывания акваиона [Ca(H₂O)₆]²⁺ с кластером (TiO₂)_n (n = 13–16) без учета (ΔE) и с учетом (ΔE^*) поправки BSSE и суммарная энергия межмолекулярных O–H...O связей ($\Sigma E_{\text{НВ}}$) (энергии в ккал/моль)

Комплекс	E_{BSSE}	$-\Delta E$	$-\Delta E^*$	$\Sigma E_{\text{НВ}}$
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₃]	10.0	54.13	44.13	33.83
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₄]	11.99	59.30	47.31	41.90
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₅]	10.93	56.66	45.73	36.09
[Ca(H ₂ O) ₆] ²⁺ [(TiO ₂) ₁₆]	8.41	63.95	55.54	40.28

затруднителен из-за значительного увеличения числа базисных функций. Для комплекса [Ca(H₂O)₆]²⁺[(TiO₂)₁₃] значение ΔZPE равно 1.91 ккал/моль, что дает небольшой вклад в ΔE , примерно 4%. Расчеты показывают, что суммарный вклад энергии межмолекулярных водородных связей O–H...O в энергию связывания ΔE является определяющим (табл. 2). Увеличение числа молекул воды в гидратной оболочке [(TiO₂)₁₀(H₂O)_m] до $m = 8$ –10 приводит к значительному увеличению суммарной энергии

межмолекулярных H-связей, т.е. прочности связи между гидратированным кластером диоксида титана и акваионом кальция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что в комплексах [Ca(H₂O)₆]²⁺(TiO₂)_n без молекул воды, адсорбированных на поверхности (TiO₂)_n, реализуются только межмолекулярные H-связи O–H...O (n = 13–16) или возможны,

кроме образования межмолекулярных Н-связей О–Н...О, прямые контакты иона кальция с атомом кислорода диоксида титана и атома титана с атомом кислорода акваиона кальция ($n = 1, 10\text{--}12$). Установлено, что суммарный вклад энергии водородных связей О–Н...О в энергию связывания акваиона кальция с кластером $(\text{TiO}_2)_n$ ($n = 13\text{--}16$) является определяющим. Значительная суммарная энергия межмолекулярных Н-связей, обладающих высокой динамической стабильностью, и сохранение частично модифицированной гидратной оболочки иона способствуют прочной связи кластера гидратированного диоксида титана с акваионом кальция. Результат прочности связи $(\text{TiO}_2)_{10}$ с акваионом зависит как от степени заполнения гидратной оболочки диоксида титана молекулами воды, так и от структуры гидратной оболочки акваиона. Оба эффекта препятствуют прямому контакту иона кальция с поверхностью TiO_2 . Полученные результаты могут быть полезны для понимания химии кластеров $(\text{TiO}_2)_n$ при адсорбции акваионов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lanin S.N., Vlasenko E.V., Kovaleva N.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 12. P. 2152. DOI: 10.1134/S0036024408120315.
2. *Armitage D.A., Mihoc R., Tate T.J. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. № 8. P. 4085. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.09.006.
3. *Bader R.F.W.* Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Oxford: Clarendon Press, 1990. 458 p.
4. *Oranskaya A., Schwingenschlogl U.* // Adv. Energy Mater. 2019. V. 9. P. 1901411. DOI: 10.1002/aenm.201901411.
5. *Mikhailov G.P.* // Russ. J. Inorg. Chemi. 2018. V. 63. P. 197. DOI: 10.1134/S0036023618020158.
6. *Mikhailov G.P.* // J. Appl. Spectrosc. 2019. Vol. 86. № 4. P. 705. DOI: 10.1007/s10812-019-00882-6.
7. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09. Revision D.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
8. *Zheng-Wang Q., Kroes G.-J.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 45. P. 16808. DOI: 10.1021/jp073988t.
9. *Zhurko Z.A.* Chemcraft. Version 1.6 [site]. URL: www.chemcraftprog.com.
10. *Keith T.A.* AIMAll (Version. 10.05.04). <http://aim.tkgristmill.com>. 5.
11. *Rudolph W.W., Irmer G.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 3919. DOI: 10.1039/c2dt31718d.
12. *Persson I.* // Pure Appl. Chem. 2010. V. 82. № 10. P. 1901. DOI: 10.1351/PAC-CON-09-10-22.
13. *Mikhailov G.P.* // J. Appl. Spectrosc. 2021. V. 88. № 5. P. 924. DOI: 10.1007/s10812-021-01260-x.
14. *McIntyre N.S., Thompson K.R., Weltner W.Jr.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 3243.
15. *Burdett J., Hughbanks T., Miller G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 3639.
16. *Bischoff M., Biriukov D., Předota M. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 45. P. 25261. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c07191.
17. *Guobing Z., Liangliang H.* // Mol Simul. 2021. V. 47. № 10–11. P. 925. DOI: 10.1080/08927022.2020.1786086.
18. *Dáire D. O'Carroll, Niall N. English* // Appl. Sciences. 2022. V. 12. P. 780. DOI: 10.3390/app12020780.
19. *Mingjie W., Yong W.* // Chin. J. Chem. Eng. 2021. V. 31. P. 67. DOI: 10.1016/j.cjche.2020.10.028.
20. *Margineda J., Niall N.J. English* // Mol. Phys. 2020. V. 118. № 9. DOI: 10.1080/00268976.2020.1725166.
21. *Espinosa E., Molins N.J., Lecomte C.* // Chem. Phys. Letters. 1998. V. 285. № 3. P. 170. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00036-0