

УДК 519.8Силикаты

doi: 10.26907/2541-7746.2020.1.5-26

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА КРЕМНИЕВЫХ КИСЛОТ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ: КАЧЕСТВЕННАЯ И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОЛИГОМЕРОВ

*Е.Д. Изотова, М.А. Рудакова, Н.И. Акберова*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, 420008, Россия*

### Аннотация

В работе изучается разнообразие олигомеров кремниевых кислот с  $\text{Si}_{n=(3-8)}$ , полученных в ходе молекулярной динамики в реакционном силовом поле. Силовое поле Фестон–Гарофалини, описывает процесс олигомеризации кремниевых кислот в водном растворе на атомном уровне. Исследовались две системы с разной концентрацией кремниевых кислот, включающих 576 и 729 мономеров  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . По результатам расчетов наиболее высокочастотные изомеры представлены линейной и разветвленной формами. С течением времени наблюдается образование олигомеров большего размера, максимальный размер которых включает 27 атомов Si, при этом наблюдается постоянно высокий уровень димеров.

Распределение олигомеров по частоте встречаемости для  $\text{Si}_{n=(3-5)}$  практически полностью сопоставим с данными ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и квантово-химическими расчетами. Среди пентамеров идентифицирован ранее не описанный новый низкочастотный изомер, представленный в обеих исследованных системах. Для олигомеров с  $\text{Si}_{n=(6-8)}$  наблюдается большое разнообразие пространственных изомеров, некоторые из которых частично или полностью выявлены экспериментально. Анализ среднего координационного числа Si на всем протяжении динамики показал, что  $\sim 98\%$  атомов имеют степень координации IV.

**Ключевые слова:** кремниевые кислоты, олигомеризация, пространственные изомеры, молекулярная динамика, реакционное силовое поле

### Введение

Несмотря на множество работ, посвященных процессам полимеризации и кристаллизации кремнийсодержащих соединений, до сих пор остаются вопросы и противоречия в понимании процессов, происходящих на молекулярном уровне. Остаются неизвестными последовательности реакций олигомеризации кремниевых кислот, приводящих к образованию гелей и пористых структур с разными свойствами [1–4].

Для изучения физико-химических свойств системы используется широкий арсенал методов. Большинство стерических параметров изучаемых структур получено методами рентгеновской и нейтронной дифракции [1]. Изомерное разнообразие кремниевых кислот экспериментально определено с использованием ядерного магнитного резонанса (ЯМР  $^{29}\text{Si}$ ), лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК-Фурье спектроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, масс-спектропии электронной ионизации с использованием газовой хроматографии или с бомбардировкой быстрыми атомами [2–5] и других методов. Однако данные подходы не позволяют отследить внутримолекулярные перестройки

и межмолекулярные взаимодействия как исходных субстратов, так и получаемых продуктов.

В последнее время для этого широко применяются квантово-химические расчеты и методы молекулярной динамики (МД) [6]. Возможности методов квантовой химии зачастую ограничены сложностью и объемом необходимых вычислений и на данный момент типичный размер моделируемых систем не превышает 700 атомов [7], а типичная длительность динамики не превышает нескольких десятков пикосекунд (пс) [7–9].

Среди методов МД представлены подходы, которые позволяют описывать систему как на уровне отдельных атомов, так и целых молекулярных ансамблей. Расчет поведения системы на уровне молекулярных ансамблей значительно ускоряет расчеты, в результате чего удается описать поведение больших систем, но становится затруднительно детально описать особенности внутримолекулярных перестроек [10].

При моделировании реакции олигомеризации кремниевых кислот в водном окружении, применяются периодические граничные условия, что может привести к взаимодействию растущих олигомеров с их образами в соседних ячейках [11]. Во избежание данного эффекта в подобного рода экспериментах либо ограничивается время эксперимента, либо увеличивается размер периодической ячейки. Последнее приводит к резкому росту вычислительных и временных затрат. На практике выбор силового поля, времени эксперимента и размера периодической решетки определяется из задач модельного эксперимента и требований к качеству получаемых данных.

При расчетах методами МД решающее значение имеет выбор силового поля. Для изучения процесса олигомеризации кремниевых кислот в водном растворе наиболее часто применяют два реакционных силовых поля: *ReaxFF* [12] и его модификации [13–15], а также потенциал *FG* [16].

Оба силовых поля показали хорошую согласованность с экспериментальными данными [17, 18] и квантово-химическими расчетами структур низших кремниевых кислот [19]. В частности, значения валентных, двугранных углов и длин связей сопоставимы с результатами экспериментов методами электронной дифракции [17, 18].

Особенностью *ReaxFF* является возможность описывать взаимодействие силикатов (Si/O/H) с другими атомами (Al, Fe, Ca, Na, Cu, Ni и др.) [12]. В ходе МД возможны изменения парциальных зарядов на атомах в зависимости от окружения. Классический потенциал *ReaxFF* описывается вкладами 9 составляющих сил, действующих на каждый атом. При описании нековалентных взаимодействий учитываются как электростатические взаимодействия, так и потенциал растяжения Морзе [12]. Так, *ReaxFF* в разных модификациях параметризован для описания геометрических свойств полиморфов SiO<sub>2</sub>, за исключением  $\alpha$ -квистобалита и  $\alpha$ -,  $\beta$ -кварца [13], в другой модификации для аморфных силикатов [14], а также для моделирования цементных и бетонных систем [15]. Сложность расчетов при применении данного силового поля неизбежно влечет за собой существенный рост объема и времени вычислений.

В основе реакционного силового поля *FG* лежит описание геометрических структур кварцево-подобных стекол с каноническими значениями угла  $\theta^\circ$ : 109.5° для (Si–O–Si и O–Si–O) и 104.5° для  $\theta^\circ$  (H–O–H) [16]. Силовое поле *FG* учитывает взаимодействие атомов Si/O/H, допускает образование и диссоциацию молекул воды и описывает включение кислорода или гидроксида в силикатную структуру. Данный потенциал двухкомпонентный, что позволяет быстро производить расчет энергии и сил для каждого атома на каждом шаге МД [16].

Несмотря на более простое описание силового поля  $FG$ , широкомасштабное моделирование кремниевых кислот в водных растворах [17, 18] с его применением продемонстрировало, что геометрические параметры кремниевых кислот и энергии активации конденсации мономеров согласуются с экспериментальными значениями [16–18]. В то время как использование  $ReaxFF$ , как отмечают сами авторы [12], приводит к завышению энергетических барьеров в реакциях конденсации кремниевых кислот в несколько раз по сравнению с экспериментом.

Разработчики силового поля  $ReaxFF$  отмечают, что кремний присутствует в IV-координационной форме [11] на всем протяжении МД. Аналогичной информации о данном аспекте при использовании силового поля  $FG$  в литературных источниках обнаружено не было [16–18].

В рамках настоящего исследования для оценки олигомерного разнообразия кремниевых кислот, образующихся в результате конденсации низших силикатов в водном растворе, симуляция молекулярной динамики проводилась с использованием силового поля  $FG$ .

## 1. Моделируемая система и силовое поле

**1.1. Моделируемая система.** Начальная молекулярная система представлена равноудаленными молекулами ортокремниевой кислоты ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), расположенными в периодической ячейке  $58.44 \times 58.44 \times 58.44$  Å. Образовавшаяся молекулярная система заполнена молекулами воды (ТIP3P) до получения плотности 1 г/л. Исследовались две системы:

1) система45 – модель с концентрацией ортокремниевой кислоты 0.45 г/л, содержащая 576 мономеров  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и 5220 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , всего атомов 20844;

2) система56 – модель с концентрацией ортокремниевой кислоты 0.56 г/л, содержащая 729 мономеров  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и 3026 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , всего атомов 15638.

Молекула  $\text{Si}(\text{OH})_4$  была предварительно оптимизирована B3LYP/6-311+G(d,p)/6-311+G(d, p)/6-31G(d) с помощью программного пакета PC-GAMESS/Firefly [20].

Эквилибрация системы проводилась при температуре 300 К в течение 10 пс. Моделирование выполнялось при температуре 2500 К. Высокая температура является частью стандартной методики для ускорения процесса полимеризации кремниевых кислот с рабочим диапазоном температур 1500–3000 К [7–9, 16–18]. Интеграция уравнений движения производилась с помощью алгоритма Верле с шагом 0.001 пс. Траектория движения атомов записывалась с шагом 0.1 пс. Продолжительность траектории МД составила 3 нс для каждой системы. Такое время симуляции выбрано на основании работы [17], в которой продемонстрировано, что небольшие олигомеры образуются на первых 3–5 нс МД, на следующем этапе наблюдается уже агрегация образованных олигомеров.

На каждом записанном шаге траектории анализировались вновь образовавшиеся олигомеры кремниевой кислоты путем выделения и анализа всех структур, имеющих в составе атом Si. Для этого на основе координат атомов рассчитывались межатомные расстояния с учетом периодичности решетки и формировался список пар атомов, образующих ковалентную связь. На основании списка расстояний формировалась молекула олигомера. Качественный и количественный анализ олигомеров проводился путем сопоставления молекулярных графов, включающих от 1 до 16 атомов Si, без учета оптической и пространственной изомерии. На рисунках представлены данные для структур, содержащих от 1 до 8 атомов Si ( $\text{Si}_{n=1-8}$ ). Для ряда структур подсчитывалось количество индивидуальных событий, приведших к их образованию. Для обработки и представления данных были задействованы библиотеки Python: matplotlib, scipy, numpy и statistics.

**1.2. Используемое реакционное силовое поле FG.** В настоящей работе МД кремниевых кислот в водном растворе моделировалась с использованием силового поля FG [16] в программном пакете GPAMP [21]. Общий потенциал складывается из двухтельного потенциала Борна – Майера – Хаггинса (ВМН) и обобщенного трехтельного потенциала Стиллингера – Вебера (RSL2) [16]:

$$V(R_i) = \sum_{i,j} V_2(r_i, r_j) + \sum_{i,j,k} V_3(r_i, r_j, r_k), \quad (1)$$

где  $R_i = (r_1, r_2, \dots, r_n)$  для  $n$ -атомной системы.

Потенциал ВМН описывает электростатическое отталкивание атомов на коротких дистанциях и притяжение на дальних:

$$V_2(r_i, r_j) = V_{r_{ij}}^{\text{ВМН}} = A_{ij} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{p_{ij}}\right) + Z_i Z_j \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{r_{ij}}{b_{ij}}\right)}{r_{ij}}, \quad (2)$$

где  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ ;  $Z$  – величина заряда;  $A$ ,  $\beta$ ,  $\rho$  – параметры. Кулоновское взаимодействие описывается суммацией Эвальда, являющейся наиболее точным методом расчетов [22]. Порог отрезания потенциала приходится на расстоянии 5.5 Å.

Потенциал RSL2 описывается значением отношения текущего угла к оптимальному углу в градусах:

$$V_3(r_i, r_j, r_k) = V_3(r_{ij}, r_{jk}, \theta_{jik}) + V_3(r_{jk}, r_{ji}, \theta_{kji}) + V_3(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}). \quad (3)$$

Здесь

$$V_3(r_{ij}, r_{jk}, \theta_{jik}) = \lambda_{jik} \exp\left(\frac{\gamma_{ij}}{(r_{ij} - r_{ij}^0)} + \frac{\gamma_{ik}}{(r_{ik} - r_{ik}^0)}\right) (\cos(\theta_{jik}) - \cos(\theta_{jik}^0))^2,$$

где  $r_{ij} < r_{ij}^0$  и  $r_{ik} < r_{ik}^0$

Для каждого атома создается список ближайших соседей, который используется для составления троек при расчетах RSL2 потенциала. Сила на каждом атоме рассчитывается как производная первого порядка.

## 2. Результаты и их обсуждения

**2.1. Количественная оценка олигомерного состава в ходе МД.** Для олигомеров с длиной цепочки  $\text{Si}_{n=1-8}$  на каждом шаге МД рассчитывалась их доля по отношению начальному числу молекул ортокремниевой кислоты, на основании которой были получены функция тренда изменения колебаний, коэффициент наклона прямой и среднее квадратичное отклонение (СКО) (рис. 1). Анализ изменения доли классов олигомеров в МД показывает, что первые 0.5 нс динамики приводят к резкому увеличению количества небольших олигомеров. В дальнейшем их концентрация начинает плавно уменьшаться в течение всей траектории в обеих системах. Моментом отсчета изменений поведения системы выбрано 0.5 нс от начала динамики.

Доля молекул ортокремниевой кислоты в системе45 к 0.5 нс МД снижается до 0.6, а для системы56 – до 0.52. При этом коэффициент наклона линии тренда в системе45 составляет  $-0.048$ , а для системы56 равен  $-0.333$ , то есть с течением времени количество исходных мономеров уменьшается с большей скоростью в системе56.

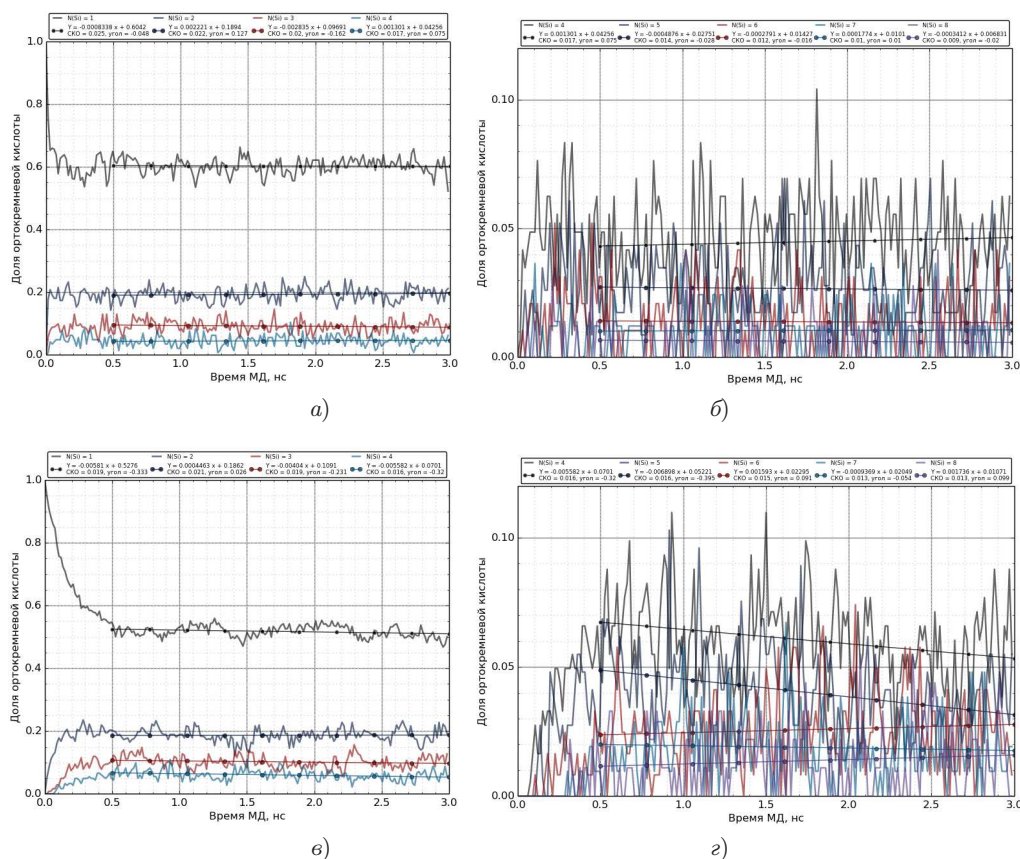


Рис. 1. Динамика изменения доли олигомеров кремниевых кислот с длиной цепочки от  $Si_{n=1-8}$ , в течение 3 нс: а)  $Si_{n=1-4}$  для системы45; б)  $Si_{n=4-8}$  для системы45; в)  $Si_{n=1-4}$  для системы56; г)  $Si_{n=4-8}$  для системы56

В обеих системах доля димеров в ходе МД практически не изменяется и остается достаточно высокой на всем протяжении МД. Для системы45 доля димеров колеблется около  $\sim 0.6$ , в для системы56 около  $\sim 0.525$ . В системе45 в ходе МД наблюдается уменьшение доли тримеров и медленный рост количества олигомеров  $Si_{n=4-9}$  (на рис. 1, б представлены  $n = 4-8$ ). В системе56 после резкого образования наблюдается медленный спад количества  $Si_{n=3-5}$  и рост числа структур с количеством атомов кремния от 6 до 16 (на рис. 1, г представлены  $n = 4-8$ ). Олигомеры большей длины (для системы45 больше 9 и для системы56 больше 16) единичны.

Общий профиль изменения долей рассмотренных олигомеров кремниевых кислот сопоставим с результатами спектроскопии ЯМР  $^{29}Si$  и спектроскопии УФ-комбинационного рассеяния [23]. Такая же картина динамики изменения долей образующихся кремниевых кислот была получена при проведении широкомасштабного моделирования олигомеризации кремниевых кислот при нейтральном значении pH [17]. Авторы данных работ [17, 23] высказывают предположение, что именно димеры на этом временном промежутке играют ключевую роль в олигомеризации.

Стоит отметить, что при сравнении экспериментально полученных данных с результатами моделирования необходимо учитывать, что в качестве образцов при исследовании процессов олигомеризации кремниевых кислот зачастую используются

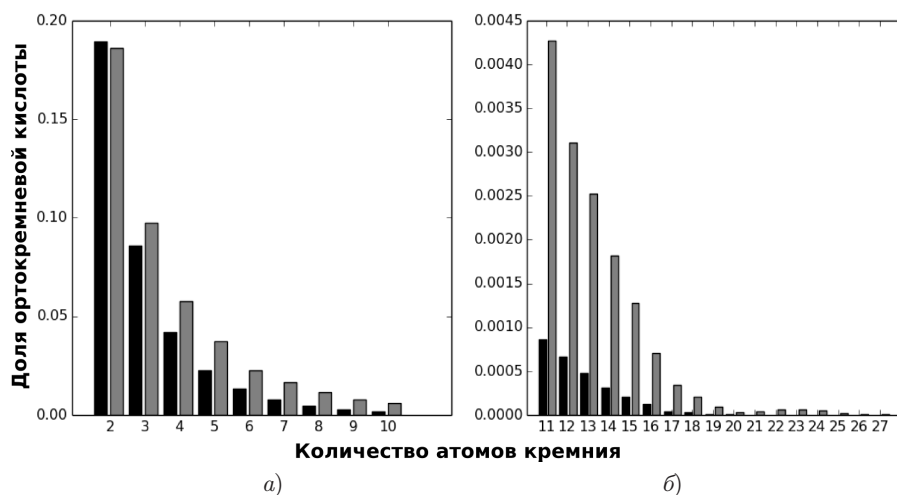


Рис. 2. Количественное распределение олигомеров с длиной цепи  $Si_{n=2-27}$  за 3 нс МД: а)  $Si_{n=2-10}$ , б)  $Si_{n=11-27}$ . Черный цвет – система45 и серый – система56

соли тетраэтоксисилана, органодиалкоксисилана или диорганодиалкоксисилана [5, 17, 23]. Диссоциация в растворах  $Na^+$  или  $K^+$  солей может приводить к изменениям ионной силы раствора, при этом, как показано в работе [5], концентрация  $NaCl$  влияет на олигомерное разнообразие в системе. В диапазоне концентрации  $NaCl$  от 0.001 до 1 М наблюдается преобладание доли димеров, однако при дальнейшем повышении концентрации  $NaCl$  в растворе начинается рост доли тримеров, тетрамеров и пентамеров с постепенным снижением доли димеров [5, 23]. Поэтому отмеченное во многих экспериментальных работах снижение [24] доли димеров со временем эксперимента может быть связано в первую очередь с наличием в растворах свободных ионов. Поскольку в рамках настоящего моделирования в системе отсутствовали свободные ионы, наблюдаемое постоянное значение доли димеров вполне предсказуемо и согласуется с экспериментальными данными, также полученными в отсутствие влияния данного фактора [5, 17, 23].

За весь период МД кремниевых кислот в водном растворе обнаружены структуры с длиной цепочки до 20 (система45) и 27 атомов кремния (система56) (рис. 2). Большая доля кремниевых кислот приходится на небольшие олигомеры до 9 (система45) и до 16 атомов кремния (система56). Олигомеры с максимальной длиной цепочки единичны и присутствуют на последних шагах МД. Основываясь на том, что с течением времени происходит укрупнение олигомеров и силовое поле включает геометрические параметры кристаллической решетки кварцевого стекла [16], мы предполагаем, что увеличение времени динамики приведет к получению фрагментов кварцево-подобных структур и позволит выявить на молекулярном уровне этапы их формирования.

**2.2. Разнообразие пространственных структур олигомеров кремниевых кислот в ходе МД.** Было проведено изучение разнообразия геометрических изомеров образующихся в ходе МД олигомеров и подсчет наиболее высокочастотных вариантов. На рис. 3 приведены наиболее часто встречающиеся структуры, ранжированные в соответствии с частотой их образования. За единицу принято количество высокочастотного линейного тримера (3L), остальные варианты изомеров представлены относительно него. Доминирующее место занимают линейные и разветвленные структуры, среди двадцати наиболее часто встречаемых изомеров

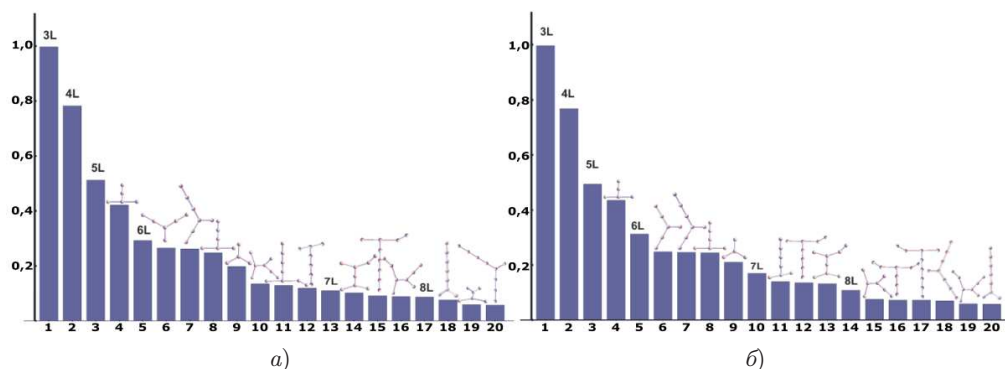


Рис. 3. Двадцать наиболее высокочастотных пространственных изомеров кремниевых кислот для системы 45 (а) и системы 56 (б). За 1 принята доля линейного тримера

отсутствуют циклические формы. Картина распределения первых 9 олигомеров сопоставима для обеих систем.

Форма олигомеров сильно зависит от условий среды, в которой происходит эксперимент. Так, повышение давления до 0.9 ГПа приводит к уменьшению количества циклических форм, в то время как присутствие ионов аммония и их производных [25, 26], а также катионов тетраалкиламмония (ТАА) и тетраметиламмония (ТМА) [27] приводит к возрастанию доли циклических форм. Предпочтительное образование линейных и разветвленных форм наблюдается при нейтральном и сильно кислом рН [28]. Напротив, использование насыщенных щелочных растворов приводит к преобладанию плоских и объемных циклических форм [23, 25, 28, 29].

Поскольку при проведении моделирования рН системы соответствует нейтральному значению, доминирование линейных и разветвленных форм является предсказуемым. Такое же распределение было получено в квантово-химических исследованиях, проведенных методом DFT в базисном наборе B3LYP/6-311+G(d,p) [16, 30].

Далее рассмотрим отдельно структуры, содержащие различное количество атомов кремния.

### $\text{Si}_{n=3}$

Для структур, содержащих три атома кремния, возможно образование лишь двух изомеров – линейного и циклического (рис. 4, а). Оба обсуждаемых изомера идентифицированы экспериментально: методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  [2, 30]. За весь период МД в системе 56 было отмечено присутствие 40328 тримеров, из которых лишь 101 (0.25%) – циклические. И в системе 56 из 32670 идентифицированных тримеров лишь 60 (0.18%) присутствовали в циклической форме. Согласно результатам DFT, наиболее стабильной является линейная конформация, превышая на 16.9 ккал/моль циклическую структуру [29], что подтверждается и в экспериментальных исследованиях с использованием спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  [5, 18].

Несмотря на низкую частоту встречаемости в насыщенных нейтральных водных растворах [2, 16, 5, 30], циклический тример рассматривается как потенциальный строительный блок для образования спикул при формировании кремниевого экзоскелета губок родов *Demosponge* и *Hexactinellid* [31].

В настоящее время нет однозначного представления о порядке реакций образования циклического тримера. В некоторых работах высказывается предположение, что образование данного олигомера происходит через последовательное удлинение

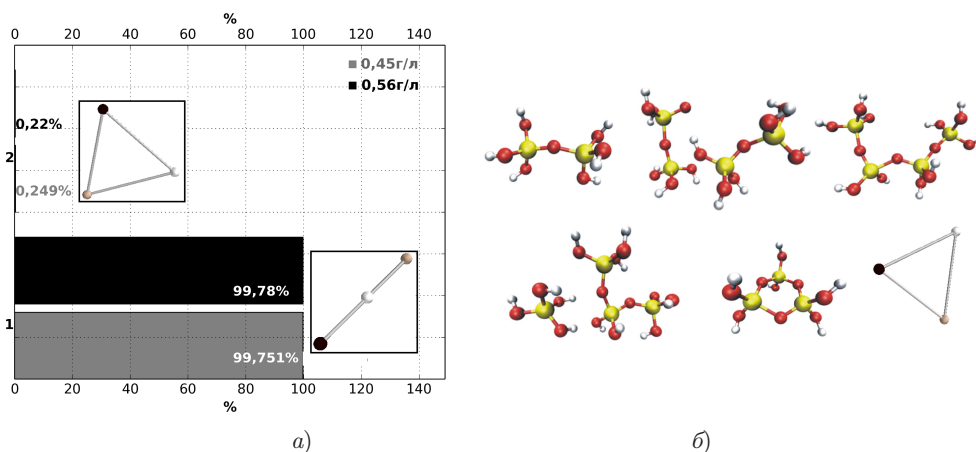


Рис. 4. Тримеры  $\text{Si}_{n=3}$  кремниевых кислот: а) распределение пространственных изомеров кремниевых кислот, б) поэтапный механизм образования циклического тримера

цепи до трех звеньев, завершающееся образованием цикла и выделением одной молекулы воды [31, 32].

При использовании силового поля  $FG$  одна из схем построения циклического тримера подразумевает участие двух димеров, конденсация которых, приводит к образованию тетрамера (рис. 4, б). На завершающем этапе к центру тетрамера подходит один мономер, цепочка изгибается с отделением крайнего тетраэдра ортокремниевой кислоты и оставшиеся три мономера цепочки замыкаются в цикл. Представленный профиль изменения долей олигомеров с разным количеством атомов Si (рис. 1) косвенно подтверждает предложенный механизм, в основе которого лежит присутствие в системе достаточно высокой доли димеров на всей траектории МД, что было отмечено и работах [5, 17, 23].

Следует заметить, что метод МД не позволяет однозначно определить предпочтительный механизм образования циклических тримеров. Однако дополнительное исследование с использованием квантово-химических методов построения энергетических профилей промежуточных реакций, включающих расчет основных и переходных состояний, а также расчет энергетических барьеров дадут возможность понять детали этого механизма.

#### $\text{Si}_{n=4}$

Среди тетрамеров в ходе динамики обнаружено пять видов изомеров, существование всех подтверждено экспериментально [2, 26, 34] (рис. 5, а). Распределение долей каждого вида изомеров сопоставимо в обеих исследуемых системах. Подавляющее большинство структур представлено линейным тетрамером, доля которого составляет 76–77% от общего количества тетрамеров, образовавшихся в ходе МД. Разветвленные тетрамеры образуются в 20–22%, циклический тетрамер в 2%, менее 0.1–0.2% приходится на однозамещенный циклический тример. Бициклический тетрамер представлен единичным случаем.

Схема образования бициклического тетрамера начинается с линейного тримера и димера, объединение которых приводит к линейному пентамеру (рис. 5, б). Пентамер через присоединение одного мономера становится разветвленным. Пространственное сближение четвертого и второго атомов кремния, а также расположение пятого и первого атомов кремния по разные стороны от «плоскости» приводит к промежуточной форме. Образование силоксановой связи между четвертым



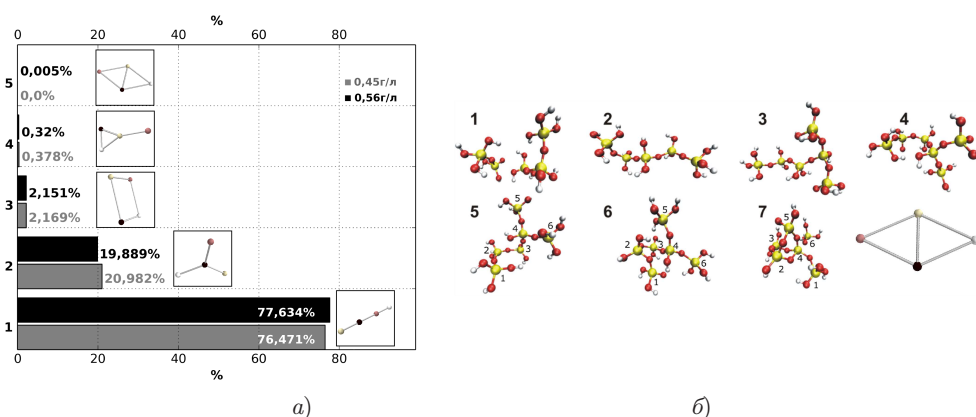


Рис. 5. Тетрамеры  $\text{Si}_{n=4}$  кремниевых кислот: а) распределение пространственных изомеров тетрамеров кремниевых кислот, б) поэтапный механизм образования бициклического тетрамера

и вторым атомами кремния позволяет образоваться бициклическому тетрамеру при отделении двух мономеров (атомы Si 1 и 6, рис. 5, б).

Согласно расчетным данным [31, 35] линейный тетрамер является предпочтительной конфигурацией (его энергия конденсации составляет  $-38.2$  ккал/моль), далее следует разветвленный тетрамер ( $-30.6$  ккал/моль), циклический тетрамер ( $-12.5$  ккал/моль), затем однозамещенный циклический тример ( $-6.0$  ккал/моль). Несмотря на то что бициклический тетрамер в работах [31, 35] не рассматривался, данный изомер был обнаружен методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  [2, 5]. Таким образом, полученные результаты качественно согласуются как с квантово-химическими расчетами, так и с экспериментальными данными.

### $\text{Si}_{n=5}$

В ходе симуляции МД обнаружено 7092 пентамеров для системы45 и 12267 для системы56. Среди всех пространственных изомеров обнаружено 10 различных видов, содержащих в составе 5 атомов Si (рис. 6, а). Восемь из десяти обнаруженных нами пентамеров описаны в растворах силикатов на начальном этапе полимеризации методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  [2, 5]. На долю линейной (1, рис. 6, а) и двух разветвленных форм (2 и 4, рис. 6, а) приходится большая часть образовавшихся пентамеров:  $\sim 93.83\%$  и  $\sim 94.23\%$  для системы45 и системы56 соответственно.

*Ab initio* расчеты относительной энергии образования каждого олигомера методом DFT [33] позволяют их расположить по возрастанию энергии следующим образом:  $\text{Q}_2^1\text{Q}_3^2 - 1$ , разветвленный пентамер ( $\text{Q}_3^1\text{Q}_1^2\text{Q}_1^3$ ) – 2, крестообразная структура ( $\text{Q}_4^1\text{Q}_1^4$ ) – 4, циклическая форма ( $\text{Q}_5^2$ ) – 5 и  $\text{Q}_2^1\text{Q}_1^2\text{Q}_3^2 - 6$ . Однако энергия  $\text{Q}_1^1\text{Q}_3^2\text{Q}_1^3 - 7$  больше, чем энергия  $\text{Q}_4^1\text{Q}_1^4 - 4$  (на 1 ккал/моль или на 5 ккал/моль после применения авторами эмпирической поправки), как отмечают сами авторы, такая разница в энергии находится в пределах ошибки используемого метода [33].

Олигомер  $\text{Q}_2^1\text{Q}_2^2\text{Q}_1^4$  (9/10 рис. 6, а) ранее не был описан ни экспериментальными, ни вычислительными методами [2, 5, 28, 30, 33] и представлен впервые. Общая схема формирования  $\text{Q}_2^1\text{Q}_2^2\text{Q}_1^4$  схематично изображена на рис. 6, б и состоит из следующих этапов: удлинение димера до линейного тетрамера, образование точки ветвления путем присоединения одного мономера. Такая конфигурация соответствует высокочастотному разветвленному олигомеру 2 (рис. 6, а). Дальнейшее замыкание в цикл линейного тримерного фрагмента дает низкочастотный изомер  $\text{Q}_2^1\text{Q}_2^2\text{Q}_1^4$  (9/10 рис. 6, а).

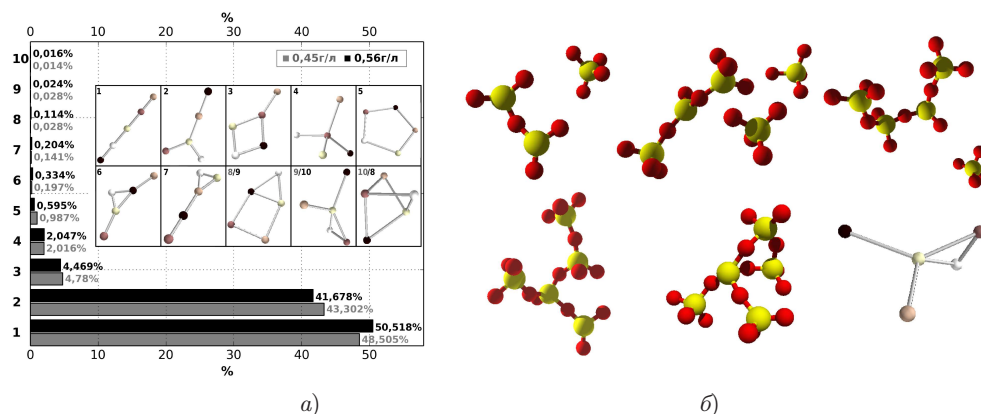


Рис. 6. Пентамеры  $\text{Si}_{n=5}$  кремниевых кислот: *a*) распределение пространственных изомеров, *б*) поэтапный механизм образования  $\text{Q}_2^1\text{Q}_2^2\text{Q}_1^4$  (9/10)

### $\text{Si}_{n=6}$

За 3 нс МД образовалось 3721 (система45) и 6996 (система56) молекул с  $\text{Si}_{n=6}$ , среди которых можно выделить 29 и 27 уникальных пространственных изомеров соответственно.

Количественное распределение по встречаемости долей первых двадцати гексамеров приведено на рис. 7. Характер распределения 10 наиболее часто встречаемых изомеров сходен в обеих системах. Изомеры, содержащие циклические фрагменты, представлены достаточно широко, однако количественно доминируют линейные и разветвленные формы, доли которых составляют 89.57% и 87.6% для системы45 и системы56 соответственно.

Среди высокочастотных структур в общей сложности методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и масс-спектрометрией с бомбардировкой быстрыми атомами идентифицировано лишь 10 изомеров [2, 5, 28, 30, 34]. Восемь изомеров встречаются в системе45:  $\text{Q}_2^1\text{Q}_4^2 - 1$ ,  $\text{Q}_4^1\text{Q}_2^3 - 4$ ,  $\text{Q}_1^1\text{Q}_4^2\text{Q}_1^3 - 7$ ,  $\text{Q}_2^1\text{Q}_2^2\text{Q}_{2a}^3 - 8$ ,  $\text{Q}_2^1\text{Q}_2^2\text{Q}_{26}^3 - 9$ ,  $\text{Q}_6^2 - 12$ ,  $\text{Q}_4^2\text{Q}_{2a}^3 - 15$ ,  $\text{Q}_3^1\text{Q}_3^3 - 16$  и девять изомеров в системе56:  $\text{Q}_2^1\text{Q}_4^2 - 1$ ,  $\text{Q}_4^1\text{Q}_2^3 - 4$ ,  $\text{Q}_1^1\text{Q}_4^2\text{Q}_1^3 - 6$ ,  $\text{Q}_2^1\text{Q}_2^2\text{Q}_{2a}^3 - 7$ ,  $\text{Q}_2^1\text{Q}_2^2\text{Q}_{26}^3 - 8$ ,  $\text{Q}_4^2\text{Q}_{2a}^3 - 11$ ,  $\text{Q}_6^2 - 12$ ,  $\text{Q}_4^2\text{Q}_{26}^3 - 13$ ,  $\text{Q}_1^1\text{Q}_2^2\text{Q}_3^3 - 19$  [2, 5, 28, 30, 34].

### $\text{Si}_{n=7}$

За весь период МД образовалось 2044 и 4223 олигомеров с длиной цепочки  $\text{Si}_{n=7}$  в системе45 и системе56 соответственно. Для системы45 удалось выделить 49 уникальных пространственных изомеров, среди которых 18 форм представлены в единственном варианте. Для системы56 – 59 изомеров, среди которых 16 форм являются единичными. Следует отметить, что идентификация методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  олигомеров большего размера затруднена из-за собственных ограничений метода [30]. По литературным данным, методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  идентифицировано лишь 13 пространственных изомеров [2, 5, 28, 30, 34], из них нами было обнаружено 4 изомера, это  $\text{Q}_3^1\text{Q}_1^2\text{Q}_3^3 - 10$ , в системе45 (рис. 8, *a*) и  $\text{Q}_4^1\text{Q}_1^3\text{Q}_1^4 - 16$ , в системе45 и 13 в системе56, а также  $\text{Q}_1^1\text{Q}_4^2\text{Q}_{2a}^3 - 21$  и  $\text{Q}_1^1\text{Q}_4^2\text{Q}_{26}^3 - 22$  в системе56 (рис. 8, *б*), относящиеся к единичным формам (0.0054% и 0.0014%).

В построении больших олигомеров присутствуют фрагменты структур меньших олигомеров. Среди них:  $\text{Q}_3^2$ ;  $\text{Q}_4^2$ ; фрагмент  $\text{Q}_3^1\text{Q}_1^3$  (5, рис. 8, *a*) – трехзамещенный мономер (олигомер представлен в  $\sim 5\%$  случаях);  $\text{Q}_4^3$  (23, рис. 8, *б* – не встречаемый среди тетрамеров в данной траектории МД, однако данный фрагмент

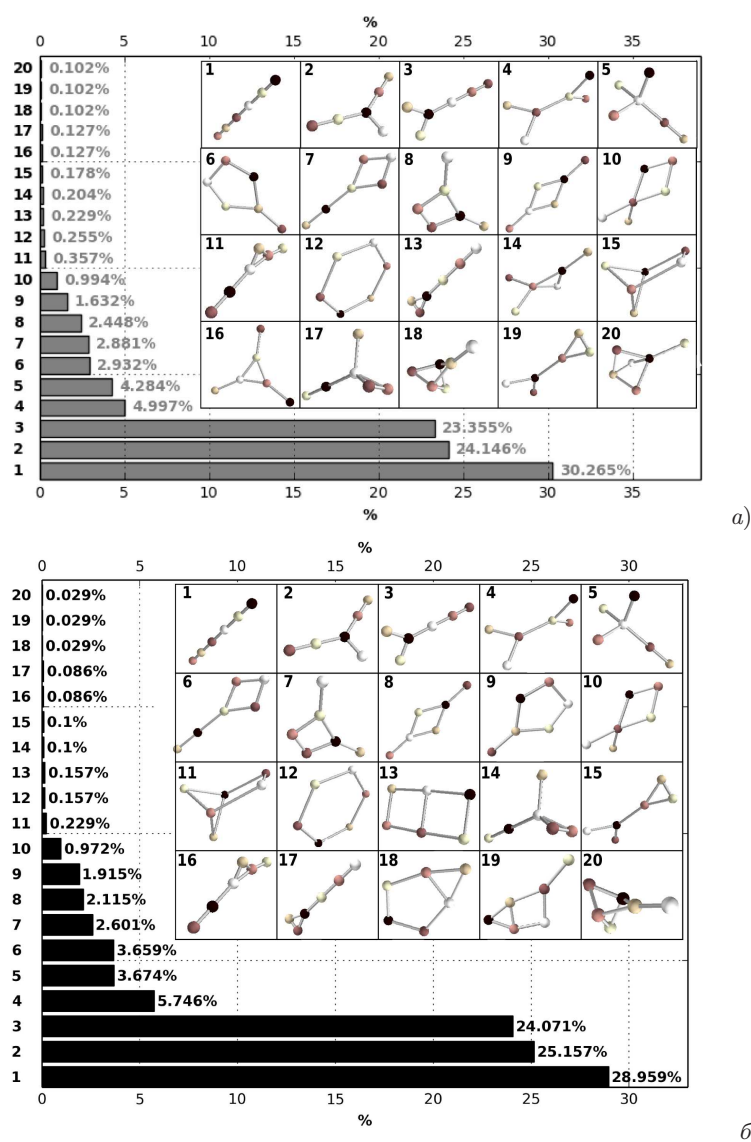


Рис. 7. Распределение пространственных изомеров  $Si_{n=6}$  кремниевых кислот: а) система45, б) система56

подтвержден экспериментально; трехзамещенный тример 24 на рис. 8, в содержит фрагмент гексамера  $Q_3^1 Q_3^3$ , который также подтвержден экспериментально и идентифицирован среди  $Si_{n=6}$  (олигомер представлен в 0.052%);  $Q_3^2 Q_{2a}^3$  – бициклический пентамер (8 для системы45); 2 структуры  $Q_3^2 Q_4^3$  (25, рис. 8, б) – его ближайший изомер имеет одну силоксановую диагональную связь;  $Q_4^2 Q_2^3$  – гексамер, структура которого подтверждена экспериментально (18 для системы56, рис. 7, б).

### $Si_{n=8}$

За весь период МД образовалось 1178 октамеров в системе45 и 3030 в системе56, что в пересчете на долю всего кремния составляет за весь период МД  $\sim 0.27\%$  и  $\sim 0.70\%$ . В системе45 идентифицировано 86 пространственных

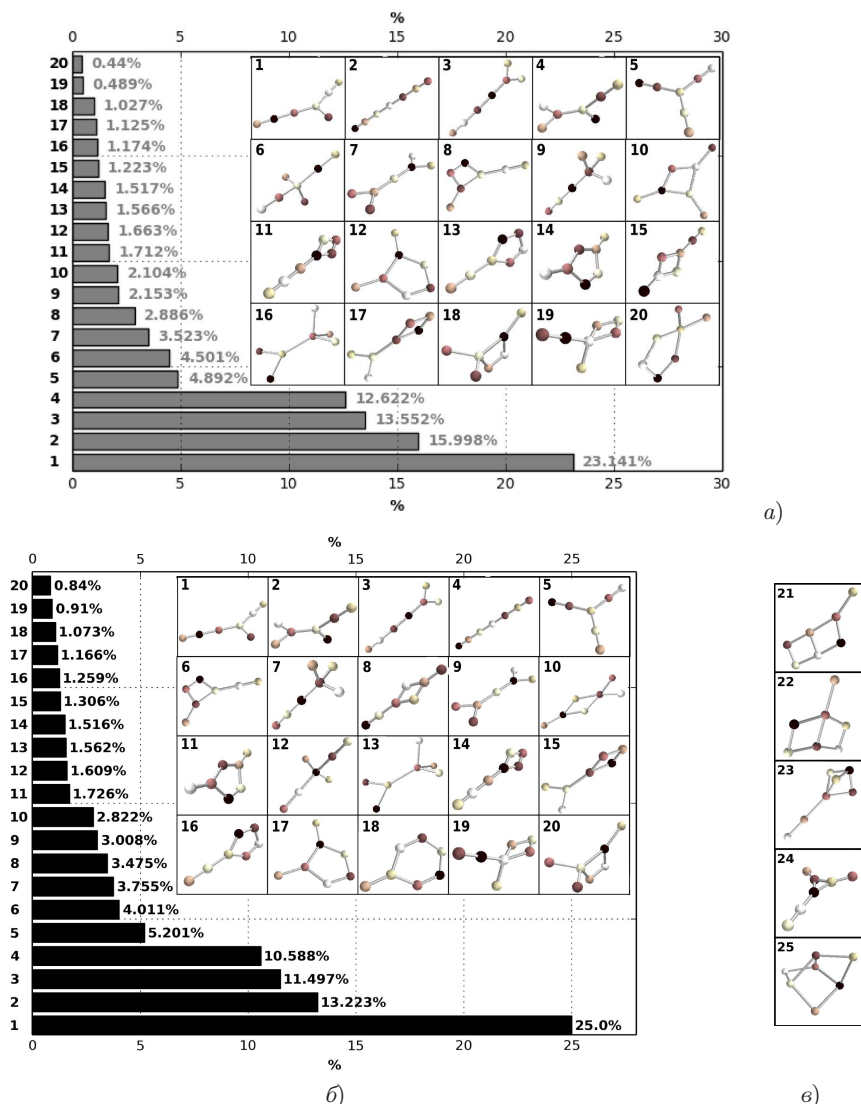


Рис. 8. Распределение пространственных изомеров  $\text{Si}_{n=7}$  кремниевых кислот: а) система45, б) система56, в) дополнительные структуры, содержащие фрагменты, обнаруженные экспериментальными методами [2, 5, 27, 30, 34]

изомеров, 27 из которых уникальны, в то время как в системе56 изомеров – 109, из них 35 уникальны (рис. 9, а, б). Картина распределения изомеров среди октамеров сопоставима с распределением гексамеров и гептамеров. Наиболее высокочастотные изомеры представлены разветвленными формами.

С помощью спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  обнаружены лишь две структуры [2, 27, 30, 34]. Это  $\text{Q}_4^1\text{Q}_4^3$  – 21 (за весь период МД образовалась 2 раза в системе56 и 1 раз для системы45) и  $\text{Q}_4^2\text{Q}_4^3$  – 22 (за весь период МД в системе56 образовалась единожды). Кроме того, в моделируемых растворах образовались следующие объемные формы (24–26, рис. 9, в):

- для системы56: симметричная форма  $\text{Q}_4^2\text{Q}_{4a}^3$  – 24 и  $\text{Q}_2^2\text{Q}_6^3$  – 25;
- для системы45 можно отметить только  $\text{Q}_4^2\text{Q}_{46}^3$  – 26.

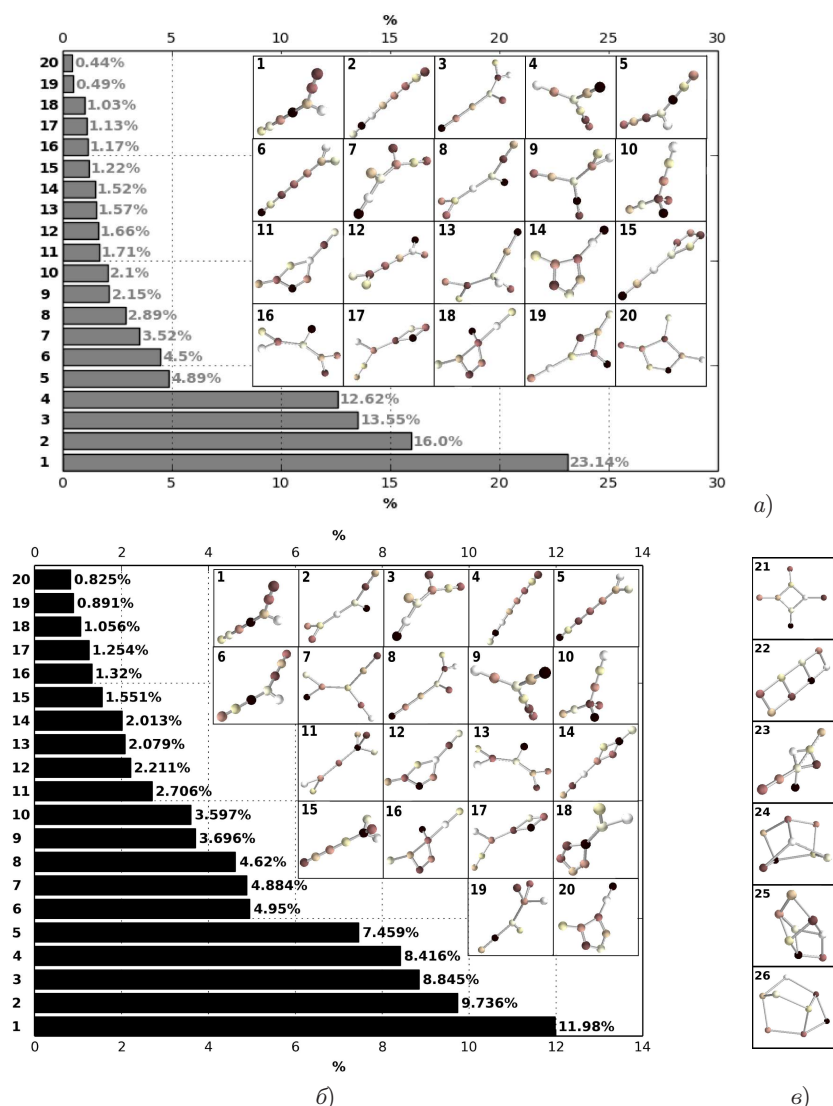


Рис. 9. Распределение пространственных изомеров  $\text{Si}_{n=8}$  кремниевых кислот: а) система45, б) система56, в) некоторые низкочастотные олигомеры, фрагменты которых обнаружены методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  [2, 27, 34]

Среди изомеров встречаются мотивы, присутствующие в составе олигомеров меньшего размера. Кроме того, следует заметить, что среди полученных олигомеров не обнаружено циклических гептамеров  $\text{Q}_7^2$  и октамеров  $\text{Q}_8^2$ , в экспериментальных данных они также отсутствуют [2, 5, 27, 30, 34].

**2.3. Степень координации атома Si в ходе МД.** В основе реализованного реакционного силового поля FG лежит описание структуры кварцевого стекла [16], в котором среднее координационное число атома Si равно IV [36]. Проведение МД при высоких температурах 1500–3000 К является частью стандартной методики [7–9, 16–18] вычислительных экспериментов, однако проведение расчетов при температуре 1200 К может привести к появлению Si со средним координационным

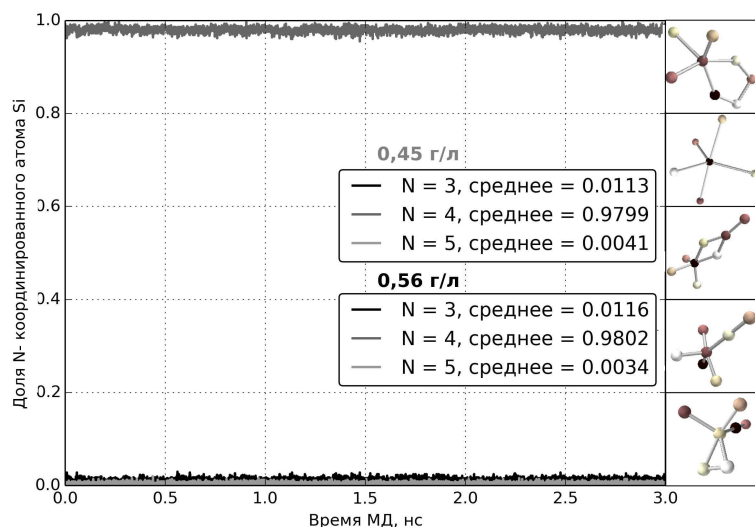


Рис. 10. Динамика доли  $n$ -координированного Si (III–V) и некоторые олигомеры, содержащие V-координированный Si

числом V или VI, что характерно для физических систем при температуре выше 1500–1700 К и давлении  $\sim 20$  ГПа [36]. Ранее не была проведена проверка на среднее координационное число атома Si ни разработчиками силового поля, ни другими исследователями [16–18].

Анализ среднего координационного числа атомов Si за весь период МД, показал (рис. 10), что 97.99% (система45) и 98.02% (система56) всех атомов Si имеет координационное число, равное IV, а VI не встречается. V-координированный Si встречается редко, так, среди гексамеров обнаружено лишь 29 и 27 молекул, среди гептомеров 49 и 59, среди октамеров 86 и 102 для системы45 и системы56 соответственно. Некоторые структуры, содержащие V-координированный атом Si, представлены на рис. 10. Можно говорить о тенденции увеличения количества структур, содержащих V-координированный Si, с ростом размеров олигомеров.

Увеличение количества V-координированных атомов Si в структурах с большим количеством звеньев можно объяснить увеличением площади поверхности взаимодействия растущего олигомера с другими кремниевыми кислотами.

Боковой и  $S_N2$  механизмы конденсации кремниевых кислот в водном растворе подразумевают образование V-координированной формы Si [31]. Такая структура является промежуточной, и реакция заканчивается отщеплением молекулы воды [4, 31]. Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что реакционное силовое поле FG допускает существование V-координированной формы Si, и реакции конденсации кремниевых кислот при его использовании протекают согласно классическим представлениям о данных процессах.

### Заключение

Реализованное реакционное силовое поле FG позволило моделировать процессы конденсации кремниевых кислот, отследить индивидуальные траектории образования отдельных олигомеров, оценить изомерное разнообразие олигомеров, в первую очередь для структур с количеством атомов Si  $n=3-8$ , и координационное число атомов Si на всей траектории МД.

Исследована зависимость олигомерного разнообразия и долей олигомеров от концентрации мономеров кремниевой кислоты в растворе. В рамках настоящего эксперимента динамика двух систем, отличающихся концентрацией мономеров, имеет общие тенденции в части доминирования линейных и разветвленных форм олигомеров и в сходстве распределения высокочастотных олигомеров. Для обеих систем на начальном этапе моделирования (менее 0.5 нс) характерен рост количества олигомерных структур с содержанием атомов ( $\text{Si}_{n=3-5}$ ). При увеличении времени эксперимента в диапазоне 0.5–3 нс наблюдается медленный рост количества олигомеров с более длинной цепочкой, а именно ( $\text{Si}_{n=6-8}$ ). При этом установлено, что на протяжении всего эксперимента сохраняет высокое значение доли димеров.

За весь период МД до  $\sim 98\%$  атомов Si имели степень координации IV. Наличие в изученных системах атомов Si со степенью координации V может говорить об образовании промежуточных комплексов в процессе полимеризации кремниевых кислот.

Установлены некоторые различия в динамике систем, отличающихся концентраций мономеров. Так, в системе с большей концентрацией отмечается более высокая степень разнообразия олигомерных состояний. Имеются также различия в значении максимальной степени олигомеризации, наблюдаемой в системе, для системы 45 она составляет 20, а для системы 56 – 27 атомов Si.

В ходе моделирования удалось установить наличие взаимосвязей между структурой олигомеров, их размером и представленностью в системе. Установлено, что доля линейных и разветвленных олигомеров в системе имеет доминирующее значение, а доля циклических олигомеров мала и не превышает 0.02%. При этом число вариантов олигомерных структур значительно выше для циклических форм, то есть в системе для циклических олигомеров характерна более высокая степень разнообразия по сравнению с более представленными линейными и разветвленными формами.

Еще одной особенностью протекания процессов олигомеризации кремниевых кислот в растворе является зависимость разнообразия олигомерных структур от размеров олигомеров. Так, для пентамеров в ходе моделирования обнаружено 10 различных вариантов структурной организации, гексамеров – 29, гептамеров – 59, а для октомеров – 109 вариантов. Необходимо отметить, что с ростом размеров олигомеров и их разнообразия уменьшается количество олигомерных форм, для которых удалось установить соответствие с экспериментально обнаруженными олигомерами на уровне структуры и частоты встречаемости. Например, для пентамеров удалось соотнести 10 структур со структурами из опубликованных источников, полученными независимыми методами, для гексамеров, гептамеров и октомеров количество таких «идентифицированных» структур составило 6, 3 и 1 соответственно. Наблюдаемые тенденции могут быть связаны с несколькими факторами – особенностями силового поля, отсутствием возможности в рамках данного исследования оценить энергию основных и переходных олигомерных состояний, а также ограничениями экспериментальных методов в регистрации олигомеров со значительной молекулярной массой и т. д.

Кроме того, в рамках исследования определены траектории формирования циклического тримера, бициклического тетрамера и олигомера типа  $\text{Q}_2^1\text{Q}_2^2\text{Q}_1^4$ . В рамках моделирования для данных олигомеров получены поэтапные схемы образования и предложен механизм их образования, подразумевающий сценарий их формирования из димерных структур. Отметим, что структура и представленность олигомера типа  $\text{Q}_2^1\text{Q}_2^2\text{Q}_1^4$  получены впервые в рамках МД-моделирования и на данный момент такая структура не идентифицирована при помощи экспериментальных методов.

Полученные результаты позволяют заключить, что реакционное силовое поле FG на рассмотренном временном интервале достаточно корректно описывает процесс олигомеризации с точки зрения структуры олигомеров кремниевых кислот и их содержания в водном растворе. Данное силовое поле может быть использовано для дальнейшего изучения олигомерного состава и молекулярного механизма образования олигомерных кремниевых структур.

### Литература

1. Marler B., Krysiak Y., Kolb U., Grafweg C., Giesa H. Two new members of the Silica-X family of materials: RUB-5, a silica zeolite with a very high framework density and RUB-6, a hydrous layer silicate // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2020. – V. 296. – Art. 109981, P. 1–11. – doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109981.
2. Cho H., Felmy A.R., Craciun R., Keenum J.P., Shah N., Dixon D.A. Solution state structure determination of silicate oligomers by  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy and molecular modeling // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, No 7. – P. 2324–2335. – doi: 10.1021/ja0559202.
3. Halasz I., Agarwal M., Li R., Miller N. What can vibrational spectroscopy tell about the structure of dissolved sodium silicates? // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2010. – V. 135, No 1–3. – P. 74–81. –doi: doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.06.013.
4. Warring S.L., Beattie D.A., McQuillan A.J. Surficial siloxane-to-silanol interconversion during room-temperature hydration/dehydration of amorphous silica films observed by ATR-IR and TIR-Raman spectroscopy // *Langmuir.* – 2016. – V. 32, No 6. – P. 1568–1576. – doi: 10.1021/acs.langmuir.5b04506.
5. Tanaka M., Takahashi K. Determination of the changes of the basic structures of silica species in dependence on the concentration of sodium chloride by FAB-MS // *Fresenius' J. Anal. Chem.* – 2000. – V. 368, No 8. – P. 786–790. – doi: 10.1007/s002160000600.
6. Srivastava D.J., Florian P., Baltisberger J.H., Grandinetti P.J. Correlating geminal  $^{2}\text{J}_{\text{Si-O-Si}}$  couplings to structure in framework silicates // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2018. – V. 20, No 1. – P. 562–571. – doi: 10.1039/C7CP06486A.
7. Verstraelen T., Szyja B.M., Lesthaeghe D., Declerck R., Van Speybroeck V., Waroquier M., Jansen A.P.J., Aerts A., Follens L.R.A., Martens J.A., Kirschhock Ch.E.A., van Santen R.A. Multi-level modeling of silica–template interactions during initial stages of zeolite synthesis // *Top Catal.* – 2009. – V. 52. – P. 1261–1271. – doi: 10.1007/s11244-009-9275-4.
8. Hirakawa T., Suzuki T., Bowler D.R., Miyazaki T. Canonical-ensemble extended Lagrangian Born–Oppenheimer molecular dynamics for the linear scaling density functional theory // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2017. – V. 29, No 40. – Art. 405901, P. 1–9.
9. Stawicka K., Gierada M., Gajewska J., Tielens F., Ziolk M. The importance of residual water for the reactivity of MPTMS with silica on the example of SBA-15 // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – V. 513. – Art. 145802, P. 1–11. – doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145802.
10. Nagaoka Y., Tan R., Li R., Zhu H., Eggert D., Wu Y. A., Liu Y., Wang Z., Chen O. Superstructures generated from truncated tetrahedral quantum dots // *Nature.* – 2018. – V. 561. – P. 378–382. – doi: 10.1038/s41586-018-0512-5.
11. Жмуров А.А., Барсегов В.А. Молекулярное моделирование с использованием графических процессоров. – М., 2013. – 152 с. – URL: <https://hpc.mipt.ru/zhmurov/files/biomol/lectures.pdf>, свободный.
12. Huff N.T., Demiralp E., Cagin T., Goddard W.A. Factors affecting molecular dynamics simulated vitreous silica structures // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1999. – V. 253, No 1–3. – P. 133–142. – doi: 10.1016/S0022-3093(99)00349-X.



13. Cowenab B.J., El-Genk M.S. Bond-order reactive force fields for molecular dynamics simulations of crystalline silica // *Comput. Mater. Sci.* – 2016. – V. 111. – P. 269–276. – doi: 10.1016/j.commatsci.2015.09.042.
14. Zhang X., Duan Y., Dai X., Li T., Xia Y., Zheng P., Li H., Jiang Y. Atomistic origin of amorphous-structure-promoted oxidation of silicon // *Appl. Surface Sci.* – 2020. – V. 504. – Art. 144437, P. 1–11. – doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144437.
15. Zhanga L.W., Kaib M.F., Chenc X.H. Si-doped graphene in geopolymer: Its interfacial chemical bonding, structure evolution and ultrastrong reinforcing ability // *Cem. Concr. Compos.* – 2020. – V. 109. – Art. 103522, P. 1–12. – doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103522.
16. Feuston B.P., Garofalini S.H. Oligomerization in silica sols // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94, No 13. – P. 5351–5356. – doi: 10.1021/j100376a035.
17. Rao N.Z., Gelb L.D. Molecular dynamics simulations of the polymerization of aqueous silicic acid and analysis of the effects of concentration on silica polymorph distributions, growth mechanisms, and reaction kinetics // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108, No 33. – P. 12418–12428. – doi: 10.1021/jp049169f.
18. Rimsza J.M., Du J. Nanoporous silica gel structures and evolution from reactive force field-based molecular dynamics simulations // *Mater. Degrad.* – 2018. – V. 2, No 18. – doi: 10.1038/s41529-018-0039-0.
19. Shere I., Malani A. Porosity development in silica particles during polymerization: Effect of solvent reactivity and precursor concentration // *J. Phys. Chem. C.* – 2020. – V. 124, No 1. – P. 520–530. – doi: 10.1021/acs.jpcc.9b08844.
20. Gordon M.S., Schmidt M.W. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later // *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years.* – 2005. – P. 1167–1189. – doi: 10.1016/B978-044451719-7/50084-6.
21. Тарасов Д.С., Изотова Е.Д., Алишева Д.А., Акберова Н.И. ГРАММ – программный пакет для расчетов молекулярной динамики на графических процессорах // *Матем. моделирование.* – 2009. – Т. 21, № 3. – С. 31–40.
22. Холмуродов Х.Т., Алтайский М.В., Пузынин И.В., Дарвин Т., Филатов Ф.П. Методы молекулярной динамики для моделирования физических и биологических процессов // *Физика элементарных частиц и атомного ядра.* – 2003. – Т. 3, № 2. – С. 474–515.
23. Depla A., Lesthaeghe D., Titus S. Van Erp, Aerts A., Houthoofd K., Fan F., Li C., Van Speybroeck V., Waroquier M., Kirschhock C. E.A., Martens J.A. <sup>29</sup>Si NMR and UV Raman investigation of initial oligomerization reaction pathways in acid-catalyzed silica Sol-Gel chemistry // *J. Phys. Chem.* – 2011. – V. 115, No 9. – P. 3562–3571. – doi: 10.1021/jp109901v.
24. Issa A.A., El-Azazy M., Luyt A.S. Polymerization of organoalkoxysilanes: Kinetics of the polycondensation progress and the effect of solvent properties and salts addition // *Chem. Phys.* – 2020. – V. 530. – Art. 110642, P. 1–12. – doi: 10.1016/j.chemphys.2019.110642.
25. Chen Y., Washton N.M., Young R.P., Karkamkar A.J., De Yoreob J.J., Mueller K.T. Monitoring solvent dynamics and ion associations in the formation of cubic octamer polyanion in tetramethylammonium silicate solutions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – V. 21, No 9. – P. 4717–4720. – doi: 10.1039/C8CP07521B.
26. Zhang X-Q., Trinh T.T., Van Santen R.A., Jansen A.P.J. Structure-directing role of counterions in the initial stage of zeolite synthesis // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115, No 19. – P. 9561–9567. – doi: 10.1021/jp111911h.

27. Knight C.T.G., Thompson A.R., Kunwar A.C., Gutowsky H.S., Oldfield E., Kirkpatrick R.J. Oxygen-17 nuclear magnetic-resonance spectroscopic studies of aqueous alkaline silicate solutions // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1989. No 2. – P. 275–281. – doi: 10.1039/DT9890000275.
28. Lazaro A., Vilanova N., Torres L.D.B., Resoort G., Voets I.K., Brouwers H.J.H. Synthesis, polymerization, and assembly of nanosilica particles below the isoelectric point // Langmuir. – 2017. – V. 33, No 51. – P. 14618–14626. – doi: 10.1021/acs.langmuir.7b01498.
29. Pilgrim C.D., Colla C.A., Ochoa G., Walton J.H., Casey W.H. <sup>29</sup>Si NMR of aqueous silicate complexes at gigapascal pressures // Commun. Chem. – 2018. – V. 1. – Art. 67, P. 1–6. – doi: 10.1038/s42004-018-0066-3.
30. Borba A., Vareda J.P., Durues L., Portugal A., Simues P.N. Spectroscopic characterization of silica aerogels prepared using several precursors – effect on the formation of molecular clusters // New J. Chem. – 2017. – V. 41, No 14. – P. 6742–6760. – doi: 10.1039/C7NJ01082F.
31. Pereira J.C.G., Catlow C.R.A., Pereira J.C., G., Price G.D. Silica condensation reaction: An ab initio study // Chem. Commun. – 1998. – No 13. – P. 1387–1388. – doi: 10.1039/A801816B.
32. Schröder H.C., Grebenjuk V.A., Wang X., Müller W.E.G. Hierarchical architecture of sponge spicules: Biocatalytic and structure-directing activity of silicatein proteins as model for bioinspired applications // Bioinspiration Biomimetics. – 2016. – V. 11, No 4. – Art. 041002, P. 1–17. – doi: 10.1088/1748-3190/11/4/041002.
33. Belton D.J., Deschaume O., Perry C.C. An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilification and technological advances // FEBS. J. – 2012. – V. 279, No 10. – P. 1710–1720. – doi: 10.1111/j.1742-4658.2012.08531.x.
34. Sjöberg S. Silica in aqueous environments // J. Non-Cryst. Solids. – 1996. – V. 196. – P. 51–57. – doi: 10.1016/0022-3093(95)00562-5.
35. Catlow C.R.A., Coombes D.S., Lewis D.W., Pereira J.C.G. Computer modeling of nucleation, growth, and templating in hydrothermal synthesis // Chem. Mater. – 1998. – V. 10, No 11. – P. 3249–3265. – doi: 10.1021/cm980302o.
36. Petitgirard S., Sahle C.J., Weis C., Gilmore K., Spiekermann G., Tse J.S., Wilke M., Cavallari C., Cerantola V., Sternemann C. Magma properties at deep Earth's conditions from electronic structure of silica // Geochem. Perspect. Lett. – 2019. – V. 9. – P. 32–37. – doi: 10.7185/geochemlet.1902.

Поступила в редакцию  
17.01.2020

---

**Изотова Екатерина Дмитриевна**, старший преподаватель кафедры биохимии, биотехнологии и фармакологии

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [izotova.e.d@gmail.com](mailto:izotova.e.d@gmail.com)

**Рудакова Майя Анатольевна**, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник учебно-научной лаборатории «Центр агро- и экобиотехнологий» Института экологии и природопользования

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [maychonka@gmail.com](mailto:maychonka@gmail.com)

**Акберова Наталья Ивановна**, кандидат биологических наук, доцент кафедры биохимии, биотехнологии и фармакологии

Казанский (Приволжский) федеральный университет  
ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия  
E-mail: [nakberov@mail.com](mailto:nakberov@mail.com)

---

---

ISSN 2541-7746 (Print)

ISSN 2500-2198 (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA.  
SERIYA FIZIKO-MATEMATICHESKIE NAUKI  
(Proceedings of Kazan University. Physics and Mathematics Series)

2020, vol. 162, no. 1, pp. 5–26

---

---

doi: 10.26907/2541-7746.2020.1.5-26

### The Molecular Dynamics of Silica Acids in Aqueous Solution: Qualitative and Quantitative Characteristics of Oligomers

*E.D. Izotova\**, *M.A. Rudakova\*\**, *N.I. Akberova\*\*\**

*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

E-mail: [\\*izotova.e.d@gmail.com](mailto:*izotova.e.d@gmail.com), [\\*\\*maychonka@gmail.com](mailto:**maychonka@gmail.com), [\\*\\*\\*nakberov@mail.com](mailto:***nakberov@mail.com)

Received January 17, 2020

#### Abstract

In this work, we studied the diversity of silicic acid oligomers with  $Si_{n=(3-8)}$  obtained during molecular dynamics in a reaction Feston–Garofalini force field that describes the process of oligomerization of silicic acids in an aqueous solution at the atomic level. Two systems with different concentrations of silicic acids, including 576 and 729 monomers  $Si(OH)_4$ , were studied. According to the calculation results, the highest frequency isomers were represented by linear and branched forms. Throughout the simulation, a high level of dimers was constantly observed. The silicic acids oligomers size increased over time up to 27 Si atoms. The distribution of oligomers by the frequency of permeability for  $Si_{n=(3-5)}$  was almost completely comparable with the NMR  $^{29}Si$  and quantum-chemical calculations. A previously undescribed new low-frequency isomer presented in both studied systems was identified among the pentamers. For oligomers with  $Si_{n=(6-8)}$ , a wide variety of spatial isomers were observed; some of them have been partially or completely detected experimentally. Analysis of the Si average coordination number during MD simulation showed that 98% of Si atoms have a degree of coordination IV.

**Keywords:** silicic acids, oligomerization, spatial isomers, molecular dynamics, reaction force field

#### Figure Captions

Fig. 1. Dynamics of changes in the proportion of silicic acid oligomers with a chain length from  $Si_{n=1-8}$  during 3 ns: *a*)  $Si_{n=1-4}$  for system45; *b*)  $Si_{n=4-8}$  for system45; *c*)  $Si_{n=1-4}$  for system56; *d*)  $Si_{n=4-8}$  for system56.

Fig. 2. Quantitative distribution of silicon oligomers with chain length  $Si_{n=2-27}$ , during 3 ns MD: *a*)  $Si_{n=2-10}$ , *b*)  $Si_{n=11-27}$ . Black color – system45, gray color – system56.

Fig. 3. The twenty most high-frequency graph isomers of silicic acids, for system45 (*a*) and system56 (*b*). The proportion of the linear trimmer is taken as 1.

Fig. 4. Trimers of  $\text{Si}_{n=3}$  silicic acids: a) the distribution of molecular graphs of silicic acids, b) a stepwise mechanism of a cyclic trimer formation.

Fig. 5. Tetramers of  $\text{Si}_{n=4}$  silicic acids: a) the distribution of molecular graphs of silicic acids, b) a stepwise mechanism of a bicyclic tetramer.

Fig. 6. Pentamers of  $\text{Si}_{n=5}$  silicic acids: a) the distribution of molecular graphs of silicic acids, b) a stepwise mechanism of formation of  $\text{Q}_2^1\text{Q}_2^2\text{Q}_1^4$  (9/10).

Fig. 7. Distribution of molecular graphs of silicic acids hexamers ( $\text{Si}_{n=6}$ ): a) system45, b) system56.

Fig. 8. Distribution of molecular graphs of silicic acids heptamers ( $\text{Si}_{n=7}$ ): a) system45, b) system56, c) additional structures containing fragments detected by experimental methods [2, 5, 27, 30, 34].

Fig. 9. Distribution of molecular graphs of silicic acids octamers ( $\text{Si}_{n=8}$ ): a) system45, b) system56, c) some low-frequency oligomers, fragments of which were detected by the  $^{29}\text{Si}$  NMR method [2, 27, 34].

Fig. 10. The coordination number of Si in Si–O compounds and some silicic acid oligomers containing V-coordinated Si.

### References

1. Marler B., Krysiak Y., Kolb U., Grafweg C., Giesa H. Two new members of the Silica-X family of materials: RUB-5, a silica zeolite with a very high framework density and RUB-6, a hydrous layer silicate. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2020, vol. 296, art. 109981, pp. 1–11. doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109981.
2. Cho H., Felmy A.R., Craciun R., Keenum J.P., Shah N., Dixon D.A. Solution state structure determination of silicate oligomers by  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy and molecular modeling. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, no. 7, pp. 2324–2335. doi: 10.1021/ja0559202.
3. Halasz I., Agarwal M., Li R., Miller N. What can vibrational spectroscopy tell about the structure of dissolved sodium silicates? *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, vol. 135, nos. 1–3, pp. 74–81. doi: 10.1016/j.micromeso.2010.06.013.
4. Warring S.L., Beattie D.A., McQuillan A.J. Surficial siloxane-to-silanol interconversion during room-temperature hydration/dehydration of amorphous silica films observed by ATR-IR and TIR-Raman spectroscopy. *Langmuir*, 2016, vol. 32, no. 6, pp. 1568–1576. doi: 10.1021/acs.langmuir.5b04506.
5. Tanaka M., Takahashi K. Determination of the changes of the basic structures of silica species in dependence on the concentration of sodium chloride by FAB-MS. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2000, vol. 368, no. 8, pp. 786–790. doi: 10.1007/s002160000600.
6. Srivastava D.J., Florian P., Baltisberger J.H., Grandinetti P.J. Correlating geminal  $^2J_{\text{Si-O-Si}}$  couplings to structure in framework silicates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, vol. 20, no. 1, pp. 562–571. doi: 10.1039/C7CP06486A.
7. Verstraelen T., Szyja B.M., Lesthaeghe D., Declerck R., Van Speybroeck V., Waroquier M., Jansen A.P.J., Aerts A., Follens L.R.A., Martens J.A., Kirschhock Ch.E.A., van Santen R.A. Multi-level modeling of silica–template interactions during initial stages of zeolite synthesis. *Top. Catal.*, 2009, vol. 52, pp. 1261–1271. doi: 10.1007/s11244-009-9275-4.
8. Hirakawa T., Suzuki T., Bowler D.R., Miyazaki T. Canonical-ensemble extended Lagrangian Born–Oppenheimer molecular dynamics for the linear scaling density functional theory. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017, vol. 29, no. 40, art. 405901, pp. 1–9.
9. Stawicka K., Gierada M., Gajewska J., Tielens F., Ziolk M. The importance of residual water for the reactivity of MPTMS with silica on the example of SBA-15. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, vol. 513, art. 145802, pp. 1–11. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145802.

10. Nagaoka Y., Tan R., Li R., Zhu H., Eggert D., Wu Y. A., Liu Y., Wang Z., Chen O. Superstructures generated from truncated tetrahedral quantum dots. *Nature*, 2018, vol. 561, pp. 378–382. doi: 10.1038/s41586-018-0512-5.
11. Zhmurov A.A., Barsegov V.A. *Molekulyarnoe modelirovanie s ispol'zovaniem graficheskikh protsessorov* [Molecular Modeling Using Graphic Processing Units]. Moscow, 2013. 152 p. Available at: <https://hpc.mipt.ru/zhmurov/files/biomol/lectures.pdf>. (In Russian)
12. Huff N.T., Demiralp E., Cagin T., Goddard W.A. Factors affecting molecular dynamics simulated vitreous silica structures. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, vol. 253, nos. 1-3, pp. 133–142. doi: 10.1016/S0022-3093(99)00349-X.
13. Cowenab B.J., El-Genk M.S. Bond-order reactive force fields for molecular dynamics simulations of crystalline silica. *Comput. Mater. Sci.*, 2016, vol. 111, pp. 269–276. doi: 10.1016/j.commatsci.2015.09.042.
14. Zhang X., Duan Y., Dai X., Li T., Xia Y., Zheng P., Li H., Jiang Y. Atomistic origin of amorphous-structure-promoted oxidation of silicon. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, vol. 504, art. 144437, pp. 1–11. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144437.
15. Zhanga L.W., Kaib M.F., Chenc X.H. Si-doped graphene in geopolymer: Its interfacial chemical bonding, structure evolution and ultrastrong reinforcing ability. *Cem. Concr. Compos.*, 2020, vol. 109, art. 103522, pp. 1–12. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103522.
16. Feuston B.P., Garofalini S.H. Oligomerization in silica sols. *J. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, no. 13, pp. 5351–5356. doi: 10.1021/j100376a035.
17. Rao N.Z., Gelb L.D. Molecular dynamics simulations of the polymerization of aqueous silicic acid and analysis of the effects of concentration on silica polymorph distributions, growth mechanisms, and reaction kinetics. *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, no. 33, pp. 12418–12428. doi: 10.1021/jp049169f.
18. Rimsza J.M., Du J. Nanoporous silica gel structures and evolution from reactive force field-based molecular dynamics simulations. *Mater. Degrad.*, 2018, vol. 2, no. 18. doi: 10.1038/s41529-018-0039-0.
19. Shere I., Malani A. Porosity development in silica particles during polymerization: Effect of solvent reactivity and precursor concentration. *J. Phys. Chem. C*, 2020, vol. 124, no. 1, pp. 520–530. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b08844.
20. Gordon M.S., Schmidt M.W. Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later. In: *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, 2005, pp. 1167–1189. doi: 10.1016/B978-044451719-7/50084-6.
21. Tarasov D.S., Izotova E.D., Alisheva D.A., Akberova N.I. Gramm-software package for molecular dynamics on graphical processing units. *Math. Model. Comput. Simul.*, 2010, vol. 2, no. 1, pp. 46–54. doi: 10.1134/S2070048210010059.
22. Kholmurodov Kh.T., Altaiskii M.V., Puzynin I.V., Darvin T., Filatov F.P. Molecular dynamics methods for simulation of physical and biological processes. *Fiz. Elem. Chastits At. Yadra*, 2003, vol. 3, no. 2, pp. 474–515. (In Russian)
23. Depla A., Lesthaeghe D., Titus S. Van Erp, Aerts A., Houthoofd K., Fan F., Li C., Van Speybroeck V., Waroquier M., Kirschhock C.E.A., Martens J.A. <sup>29</sup>Si NMR and UV Raman investigation of initial oligomerization reaction pathways in acid-catalyzed silica Sol-Gel chemistry. *J. Phys. Chem.*, 2011, vol. 115, no. 9, pp. 3562–3571. doi: 10.1021/jp109901v.
24. Issa A.A., El-Azazy M., Luyt A.S. Polymerization of organoalkoxysilanes: Kinetics of the polycondensation progress and the effect of solvent properties and salts addition. *Chem. Phys.*, 2020, vol. 530, art. 110642, pp. 1–12. doi: 10.1016/j.chemphys.2019.110642.

25. Chen Y., Washton N.M., Young R.P., Karkamkar A.J., De Yoreob J.J., Mueller K.T. Monitoring solvent dynamics and ion associations in the formation of cubic octamer polyanion in tetramethylammonium silicate solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, vol. 21, no. 9, pp. 4717–4720. doi: 10.1039/C8CP07521B.
26. Zhang X-Q., Trinh T.T., Van Santen R.A., Jansen A.P.J. Structure-directing role of counterions in the initial stage of zeolite synthesis. *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, no. 19, pp. 9561–9567. doi: 10.1021/jp111911h.
27. Knight C.T.G., Thompson A.R., Kunwar A.C., Gutowsky H.S., Oldfield E., Kirkpatrick R.J. Oxygen-17 nuclear magnetic-resonance spectroscopic studies of aqueous alkaline silicate solutions. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, no. 2, pp. 275–281. doi: 10.1039/DT9890000275.
28. Lazaro A., Vilanova N., Torres L.D.B., Resoort G., Voets I.K., Brouwers H.J.H. Synthesis, polymerization, and assembly of nanosilica particles below the isoelectric point. *Langmuir*, 2017, vol. 33, no. 51, pp. 14618–14626. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b01498.
29. Pilgrim C.D., Colla C.A., Ochoa G., Walton J.H., Casey W.H. <sup>29</sup>Si NMR of aqueous silicate complexes at gigapascal pressures. *Commun. Chem.*, 2018, vol. 1, art. 67, pp. 1–6. doi: 10.1038/s42004-018-0066-3.
30. Borba A., Vareda J.P., Durues L., Portugal A., Simues P.N. Spectroscopic characterization of silica aerogels prepared using several precursors – effect on the formation of molecular clusters. *New J. Chem.*, 2017, vol. 41, no. 14, pp. 6742–6760. doi: 10.1039/C7NJ01082F.
31. Pereira J.C.G., Catlow C.R.A., Pereira J.C.G., Price G.D. Silica condensation reaction: An ab initio study. *Chem. Commun.*, 1998, no. 13, pp. 1387–1388. doi: 10.1039/A801816B.
32. Schröder H.C., Grebenjuk V.A., Wang X., Müller W.E.G. Hierarchical architecture of sponge spicules: Biocatalytic and structure-directing activity of silicatein proteins as model for bioinspired applications. *Bioinspiration Biomimetics*, 2016, vol. 11, no. 4, art. 041002, pp. 1–17. doi: 10.1088/1748-3190/11/4/041002.
33. Belton D.J., Deschaume O., Perry C.C. An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilification and technological advances. *FEBS. J.*, 2012, vol. 279, no. 10, pp. 1710–1720. doi: 10.1111/j.1742-4658.2012.08531.x.
34. Sjöberg S. Silica in aqueous environments. *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, vol. 196, pp. 51–57. doi: 10.1016/0022-3093(95)00562-5.
35. Catlow C.R.A., Coombes D.S., Lewis D.W., Pereira J.C.G. Computer modeling of nucleation, growth, and templating in hydrothermal synthesis. *Chem. Mater.*, 1998, vol. 10, no. 11, pp. 3249–3265. doi: 10.1021/cm980302o.
36. Petitgirard S., Sahle C.J., Weis C., Gilmore K., Spiekermann G., Tse J.S., Wilke M., Cavallari C., Cerantola V., Sternemann C. Magma properties at deep Earth's conditions from electronic structure of silica. *Geochem. Perspect. Lett.*, 2019, vol. 9, pp. 32–37. doi: 10.7185/geochemlet.1902.

---

**Для цитирования:** Изотова Е.Д., Рудакова М.А., Акберова Н.И. Молекулярная динамика кремниевых кислот в водном растворе: качественная и количественная характеристика олигомеров // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2020. – Т. 162, кн. 1. – С. 5–26. – doi: 10.26907/2541-7746.2020.1.5-26.

**For citation:** Izotova E.D., Rudakova M.A., Akberova N.I. The molecular dynamics of silica acids in aqueous solution: Qualitative and quantitative characteristics of oligomers. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki*, 2020, vol. 162, no. 1, pp. 5–26. doi: 10.26907/2541-7746.2020.1.5-26. (In Russian)