

СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В СРАВНЕНИИ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ХРОМАТ- И ФОСФАТ-АНИОНОВ

Е.А. Шманина, Е.В. Барташевич, С.И. Печенюк, Г.Г. Михайлов

Проведена сравнительная характеристика распределений функций, получаемых на основе электронной плотности и свойств электростатического потенциала на заданном контуре электронной плотности для фосфат- и хромат-анионов и их протонированных форм с целью исследования возможности использования данных функций в описании относительной сорбционной активности ионов.

Ключевые слова: молекулярный электростатический потенциал, электронная плотность, лапласиан электронной плотности, теория QTAIM.

Введение

Решение задач, направленных на ресурсосбережение и снижение рисков техногенных катастроф, требует подходов, основанных на фундаментальных исследованиях структуры и свойств частиц, выступающих загрязнителями окружающей среды. Исследования, ведущиеся в данном направлении, включают как экспериментальные, так и теоретические подходы к изучению сорбционных процессов и действия эффективных сорбентов [1–3]. Отметим важность теоретических подходов, которые позволяют анализировать структурные и электронные особенности строения частиц, поверхностей, адсорбционных комплексов. Подходы, основанные на моделировании структуры и свойств частиц, дают объяснения механизмам невалентных взаимодействий в конденсированных средах, что в свою очередь позволяет прогнозировать условия эффективного извлечения вредных частиц в процессах очистки и разделения. Можно выделить направления, посвященные либо моделированию свойств сорбента, либо исследованиям строения промежуточного комплекса «сорбат-сорбент», либо свойствам сорбата. Теоретическая оценка сорбционного сродства остается не менее важной задачей, поскольку электронные и пространственные особенности строения частиц содержат необходимую информацию для понимания закономерностей и механизмов протекания сорбции. Такие исследования требуют использования представлений о распределении электронной плотности и формируемых ею особенностей строения, отвечающих за специфику невалентных взаимодействий.

Систематические экспериментальные исследования сорбции анионов на поверхности рентгеноаморфных оксигидроксидов металлов (железа, циркония, алюминия) позволили изучить обширный ряд сорбционных процессов в варьирующихся условиях для ряда анионов, таких как фосфат, карбонат, оксалат, тартрат, цитрат, хромат-анионы [4–8]. Авторы [9] показывают, что положение анионов в относительном ряду их сорбируемости незначительно зависит от природы сорбирующих их оксигидроксидов и ионной среды. В то же время оценка геометрических размеров, формы анионов, их формальных зарядов не позволяет расположить их в ряд симбатно экспериментально наблюдаемому сорбционному сродству. Например, наблюдаемая сравнительно высокая сорбционная активность фосфат-анионов и низкая хромат-анионов никак не может быть объяснена с позиций их сходной геометрической формы и формальных зарядов их гидратированных форм. Экспериментальные данные [9] свидетельствуют, что хромат- и фосфат-анионы обладают контрастно-противоположным адсорбционным сродством по отношению к оксигидроксидам железа или циркония. Известно, что часть исследуемых фосфат и хромат-анионов практически во всей анализируемой в эксперименте области pH существуют в виде гидро- и дигидро-форм: HPO_4^{2-} (при pH 9) или H_2PO_4^- (при pH 5), HCrO_4^- (при pH 5).

Соответствующие формы хромат- и фосфат-анионов, обладающие контрастно-противоположным сорбционным средством по отношению к оксигидроксидам железа или циркония, выступили объектами нашего исследования. Основной задачей данной работы явилась сравнительная характеристика свойств электронной плотности и распределений молекулярного электростатического потенциала, нанесенного на заданный контур электронной плотности геометрически сходных частиц – фосфат и хромат-анионов, а также их протонированных форм. Мы задались целью оценить возможность интерпретации различной способности к невалентным взаимодействиям исследуемых частиц в терминах полученных данных об их электронной плотности и свойствах электростатического потенциала.

Методы расчетов

Локализация равновесной геометрии ионов PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , HCrO_4^- и расчет волновых функций выполнялись методом Кона-Шэма [10] с использованием функционала V3LYP и базисного набора 6-31G** в программе Firefly, version 8.0.0 [11].

В том же приближении, что и оптимизация геометрии, для всех рассматриваемых структур выполнены расчеты волновых функций, которые использовались для вычисления квантово-топологических характеристик электронной плотности на базе теории QTAIM [12]. Поиск критических точек электронной плотности, расчет значений лапласиана электронной плотности и карт электростатического потенциала производились с использованием программы AIMAll 12.06.03 [13].

Мы последовательно обратили внимание на ряд различных величин, полученных на основе электростатического потенциала (V_s) и его распределении в трехмерном пространстве на поверхности исследуемых анионов. Вычислены величины максимумов (V_s^{max}) и минимумов (V_s^{min}) электростатического потенциала, его среднее значение (V_s^{mean}). Для анионов среднее значение электростатического потенциала вычислялось следующим образом:

$$V_s^{\text{mean}} = \frac{1}{t} \sum_{i=1}^t V_s(r_i),$$

где t – общее число точек, задаваемое сеткой на поверхности выбранного контура электронной плотности. Проанализированы закономерности в относительном расположении минимумов и максимумов на поверхности анионов. Наряду с вышеперечисленными величинами была вычислена общая площадь поверхности аниона (A_{tot}). В качестве внешней сферы частицы мы использовали контур электронной плотности, равный 0,001 ат. ед. [14].

Все процедуры визуализации 2D и 3D карт распределения электростатического потенциала и свойств электронной плотности производились с помощью программных пакетов Multiwfn 2.3 [15], MoleCoolQt [16].

Обсуждение результатов

Ряд современных публикаций [17–28] свидетельствует о том, что молекулярный электростатический потенциал (МЭП) можно рассматривать в качестве фундаментального фактора, определяющего природу и поведение атомов и молекул, их способность к межмолекулярным взаимодействиям. В работах, направленных на поиск взаимосвязи между экспериментально наблюдаемыми сорбционными свойствами и электронными характеристиками частиц, получаемых в результате квантово-химических расчетов, наглядно продемонстрировано успешное использование свойств молекулярного электростатического потенциала (МЭП) [17–19]. Карта электростатического потенциала, как правило, наносится на поверхность частицы, отвечающую контуру электронной плотности, близкой к границам, задаваемым ван-дер-ваальсовыми радиусами. С помощью локальных значений полного электростатического потенциала описываются свойства, включающие в себя потенциальную способность частиц участвовать в межмолекулярных взаимодействиях.

Обратим внимание на то, что пространственное распределение электростатического потенциала зависит от соотношения размеров и зарядов ионов. Для изолированного положительного иона и изолированного нейтрального атома он всюду положителен за пределами ядер и монотонно стремится к нулю с ростом удаления от ядра. В то же время, для изолированных моноядерных отрицательных ионов он монотонно затухает, проходя через ноль и достигая своего единственного отри-

цательного минимума на некотором расстоянии от ядра. В дальнейшем, при $r \rightarrow \infty$, электростатический потенциал стремится к нулю со стороны области отрицательных значений [20, 21].

Для рассматриваемых нами фосфат и хромат-анионов величина электростатического потенциала, нанесенная на поверхность, задаваемую контуром электронной плотности 0,001 ат. ед., который близок к границе ван-дер-ваальсового радиуса, везде отрицательна. В силу того, что мы рассматриваем области локализации его наибольших V_s^{\max} и наименьших V_s^{\min} значений, далее в тексте используется выражение «область низких значений потенциала» для больших по модулю отрицательных величин потенциала.

Анализируя величины и положение минимумов и максимумов электростатического потенциала на поверхности молекул, Политцер и соавторы [21, 29] объясняют силу и направленность галогенных связей, прибегая к понятию « σ -hole» (σ -дырка). Она определяется как область повышенных (как правило, положительных для нейтральных молекул) значений электростатического потенциала на продолжении ковалентной связи атома галогена. Позднее этими же авторами было предложено использование аналогичной терминологии для концевых атомов кислорода или серы, связанных в молекуле [30, 31]. С точки зрения орбитального подхода [21, 32] такая область характеризуется истощением заселенности p_z -орбитали атома, если ось z направлена вдоль его ковалентной связи. Таким образом, понятие « σ -дырка», описывающее наличие области относительно повышенных значений электростатического потенциала, находящейся на продолжении ковалентной связи атома, приобрело универсальный характер.

С учетом того, что в исследуемых нами анионах подавляющее число связей – это связи X–O (где X = C, P, Cr, S), нами было проанализировано распределение областей локализации высоких и низких значений электростатического потенциала на поверхности анионов. Установлено, что возможны три типа локализации областей высоких значений потенциала в рассмотренных анионах.

1. Локализация на продолжении ковалентной связи, так называемая σ -дырка [33] – относительное повышение электростатического потенциала на внешней поверхности атомов кислорода в анионах тетраэдрического строения, у которых область истощения электростатического потенциала формируется на продолжении связи X=O. Эти области сосредоточены на максимально доступной внешней поверхности аниона. Аналогичным образом, для плоских карбонат или оксалат-анионов области высоких значений электростатического потенциала, выделенные на рис. 1, а, б темно-серым цветом, расположены на атомах кислорода.

2. Концентрация повышенных значений потенциала на поверхности атомов водорода. В нашем случае это анионы кислых солей, содержащие ковалентные O–H связи, а также C–H связи в анионах органических соединений.

3. Область наименее отрицательного электростатического потенциала расположена ортогонально плоскости, в которой расположены sp^2 -гибридизованные орбитали, так называемая « π -дырка» [33]. В нашем случае эта область наблюдается в структурах карбонат- и оксалат-анионов над и под плоскостью карбонатной и карбоксильной групп. Такие области более заметны при рассмотрении распределения электростатического потенциала на контуре соответствующем ионному радиусу кислорода 0,01 ат. ед. (рис. 1, в, г).

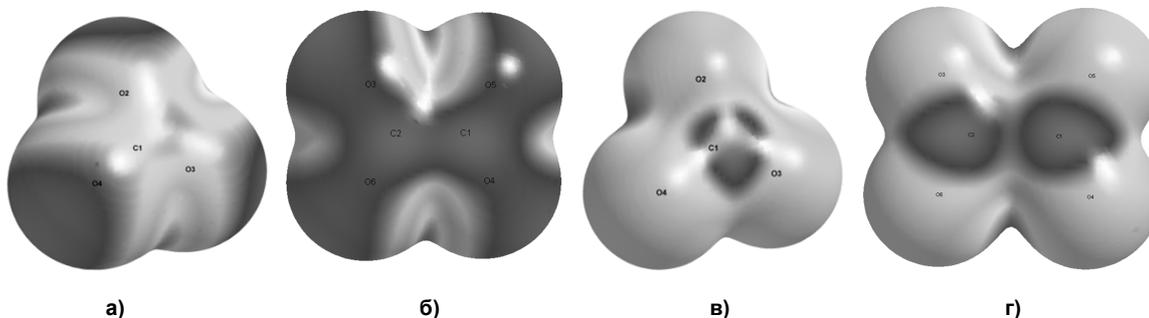


Рис. 1. Локальные значения электростатического потенциала, нанесенные на поверхность, ограниченную контуром электронной плотности 0,001 ат. ед.: а) для CO_3^{2-} , б) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, и на поверхность, ограниченную контуром электронной плотности 0,01 ат. ед.: в) для CO_3^{2-} и г) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

Обращение к экстремумам электростатического потенциала обосновано не только традиционным использованием этих величин как дескрипторов межмолекулярных взаимодействий. Как

известно, интегрирование свойств по объему, ограниченному выбранной поверхностью, производится с точностью до постоянной интегрирования, которая будет зависеть от размера и индивидуальности сравниваемых частиц. Однако положения экстремальных значений V_s^{\max} и V_s^{\min} определяется однозначно, и может выступать физически обоснованным индикатором при сравнении пространственного расположения областей, отвечающих за способность к невалентным взаимодействиям в разных анионах. Также представляют интерес диапазоны изменений потенциала, вычисление которых произведено на основе разниц его экстремальных значений. Данные о характеристиках электростатического потенциала представлены в табл. 1.

Таблица 1
Значения характеристик электростатического потенциала для фосфат-, гидрофосфат-, дигидрофосфат- и хромат-анионов, рассчитанных на поверхности контура электронной плотности 0,001 ат. ед.

Анион	V_s^{\max} , ат. ед.	V_s^{\min} , ат. ед.	V_s^{means} , ат. ед.	$A_{\text{tot}}, \text{\AA}^2$	$V_s^{\max}/A_{\text{tot}}$, ат. ед./ \AA^2
H_2PO_4^-	-0,083	-0,223	-0,184	373,5	-0,00022
HPO_4^{2-}	-0,261	-0,409	-0,369	377,7	-0,00069
PO_4^{3-}	-0,516	-0,592	-0,553	377,7	-0,00137
CrO_4^{2-}	-0,341	-0,389	-0,359	385,6	-0,00088
HCrO_4^-	-0,0735	-0,207	-0,178	383,3	-0,00092

Максимумы электростатического потенциала V_s^{\max} в непротонированных анионах тетраэдрической конфигурации PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , сосредоточены на атомах кислорода на рис. 2, области высокого электростатического потенциала обозначены более тёмным цветом. Для хромат-аниона средние значения электростатического потенциала V_s^{mean} , выделенные белым цветом на рис. 2, опоясывают экваториальную область атома хрома. Минимумы электростатического потенциала V_s^{\min} , выделенные на рис. 2 светло-серым цветом, сосредоточены по биссектрисам углов O–Cr–O.

Максимальное значение электростатического потенциала для фосфат-аниона $V_s^{\max} = -0,516$ ат. ед., это ниже, чем для хромат-аниона $V_s^{\max} = -0,314$ ат. ед. (табл. 1). Следовательно, хромат-анион обладает более выраженной способностью к взаимодействиям с электронодонорными или формально отрицательно заряженными центрами сорбента. Однако если рассматривать анионы в условиях, близких к экспериментальным [9], то есть учесть, что в растворе фосфат-анион находится исключительно с протонированной форме, следует сравнивать свойства соответственным образом протонированных форм анионов. Известно [9], что дигидрофосфат-анион и гидрохромат-анион могут совместно сосуществовать в растворе. При сопоставлении расчетных максимумов электростатического потенциала видно, что более высокое значение V_s^{\max} характерно для дигидрофосфат-аниона. При сравнении минимальных значений потенциала, получен следующий ряд, в котором анионы расположены от большего значения V_s^{\min} к меньшему (ат. ед.): гидрохромат (-0,207), дигидрофосфат (-0,223), хромат (-0,389), гидрофосфат (-0,409), фосфат (-0,592). То есть, в наблюдаемых условиях гидрофосфат-анион также имеет преимущества перед хромат-анионом. Таким образом, сравнение диапазонов электростатического потенциала, определяемых разницей между значениями экстремумов, приводит к выводу о том, что большей потенциальной способностью к невалентным взаимодействиям обладает гидрофосфат-анион, для которого характерно наименьшее значение минимума V_s^{\min} и наибольшее значение максимума электростатического потенциала V_s^{\max} .

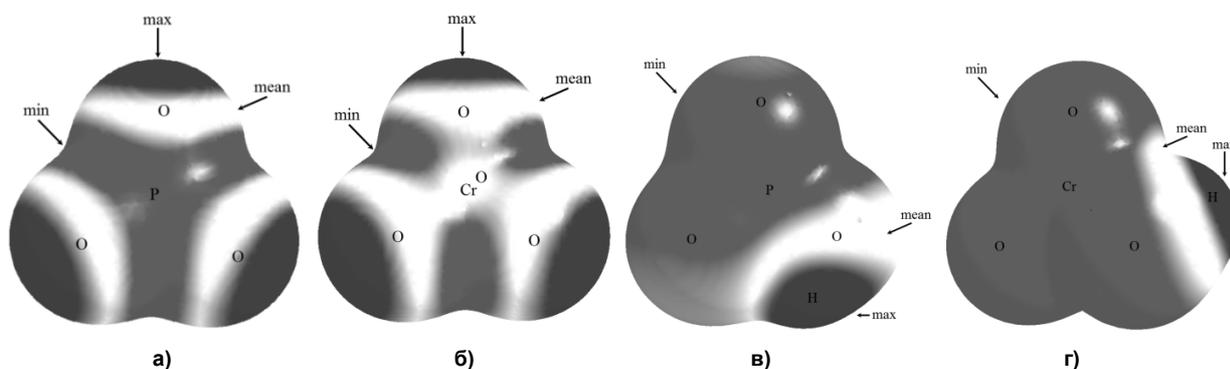


Рис. 2. Локальные значения электростатического потенциала, нанесенные на поверхность, ограниченную контуром электронной плотности 0,001 ат. ед.: а) PO_4^{3-} , б) CrO_4^{2-} , в) HPO_4^{2-} , г) HCrO_4^-

Для фосфат-аниона средние значения V_s^{mean} расположены в области «экваториального пояса» большого круга атомной поверхности кислорода. В гидрофосфат (HPO_4^{2-}), дигидрофосфат (H_2PO_4^-) и гидрохромат-анионах (HCrO_4^-) минимальные значения электростатического потенциала сосредоточены на атомах кислорода, а максимум электростатического потенциала V_s^{max} приходится на атомы водорода ОН групп. Очевидно, что для гидрофосфат и гидрохромат-анионов значения всех представленных характеристик электростатического потенциала (максимальное, минимальное, среднее значение электростатического потенциала, среднее отклонение от значений V_s^{means}) выше, чем для соответствующих непротонированных фосфат и хромат-анионов.

Предполагая пространственные аспекты механизма сорбции, следует ожидать ориентации областей минимумов электростатического потенциала анионов на области положительного электростатического потенциала сорбента, например, на водороды гидроксильных групп или участки поверхностей, формируемые катионами металла с ненасыщенной координационной сферой. Однако данный процесс вероятен в случае непосредственной доступности области минимума электростатического потенциала и в отсутствии других конкурирующих центров.

При протонировании анионов происходит кардинальное перераспределение электростатического потенциала, которое, вероятно, будет увеличивать его сорбционное сродство, влияя на поведение в процессе сорбции. При сопоставлении распределения электростатического потенциала в области его максимумов, видно, что так называемые σ -дырки сосредоточены на каждом из атомов кислорода. Отметим, что в протонированных формах анионов σ -дырок нет. Области повышенных значений потенциала наблюдаются только на атомах водорода. Этот факт позволяет предположить, что существуют различные виды связывания с сорбционными центрами для протонированной и непротонированной формы анионов.

Наряду с контуром электронной плотности (0,001 ат. ед.), который близок к контуру поверхности, заданной ван-дер-ваальсовым радиусом кислорода (1,36 Å) [35], были построены аналогичные изображения для электростатического потенциала на контуре (0,01 ат. ед.), который по своей величине близок к ионному радиусу кислорода (1,26 Å) [36]. На рис. 3 изображены области максимумов электростатического потенциала, которые обозначены более тёмным цветом, средние значения – светло-серым, области минимумов электростатического потенциала – белым на контуре, соответствующему значению электронной плотности 0,01 ат. ед.

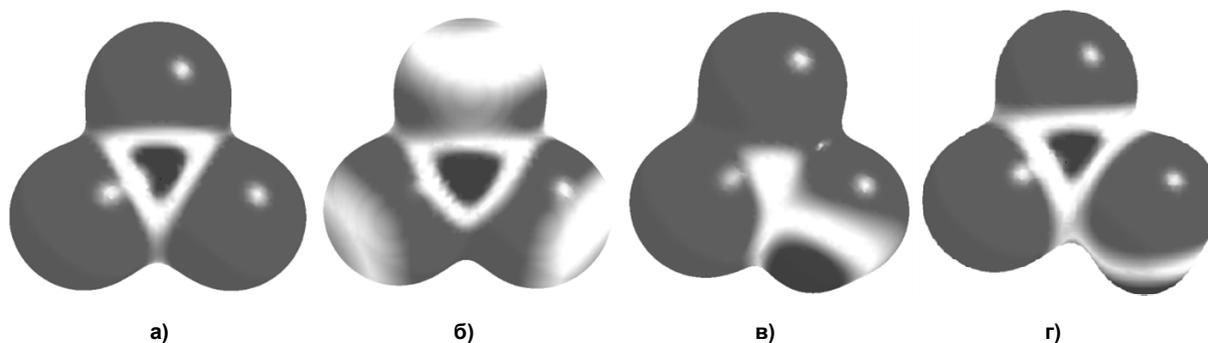


Рис. 3. Локальные значения электростатического потенциала, нанесенные на поверхность, ограниченную контуром электронной плотности 0,01 ат. ед.: а) PO_4^{3-} , б) CrO_4^{2-} , в) HPO_4^{2-} , г) HCrO_4^-

Максимумы электростатического потенциала сосредоточены в области центрального атома (фосфора или хрома), однако в случае фосфат-аниона, средние значения рассматриваемой величины сосредоточены в максимально удаленных от центра областях на поверхности атомов кислорода. Таким образом, рассмотрение контура электронной плотности, более близкого к ядру не приводит к выделению дополнительных различий электронной структуре фосфат и хромат-анионов.

На картах распределения лапласиана электронной плотности между атомами фосфор-кислород характерны меньшие значения лапласиана электронной плотности, это означает, что электронная плотность концентрируется вокруг критической точки связи (3, -1) и взаимодействие атомов имеют сравнительно высокую составляющую ковалентного типа. В случае атомов хрома и кислорода межатомные взаимодействия носят характер, определяемый как в большей степени ионный [25] (рис. 4), так как лапласиан электронной плотности локализуется в области близкой к ядрам атомов. Таким образом, при сравнении свойств фосфат- и хромат-анионов пока-

зано, что в соответствии с картами лапласиана электронной плотности, большей ковалентной составляющей обладает связь Р–О, по сравнению с Cr–О.

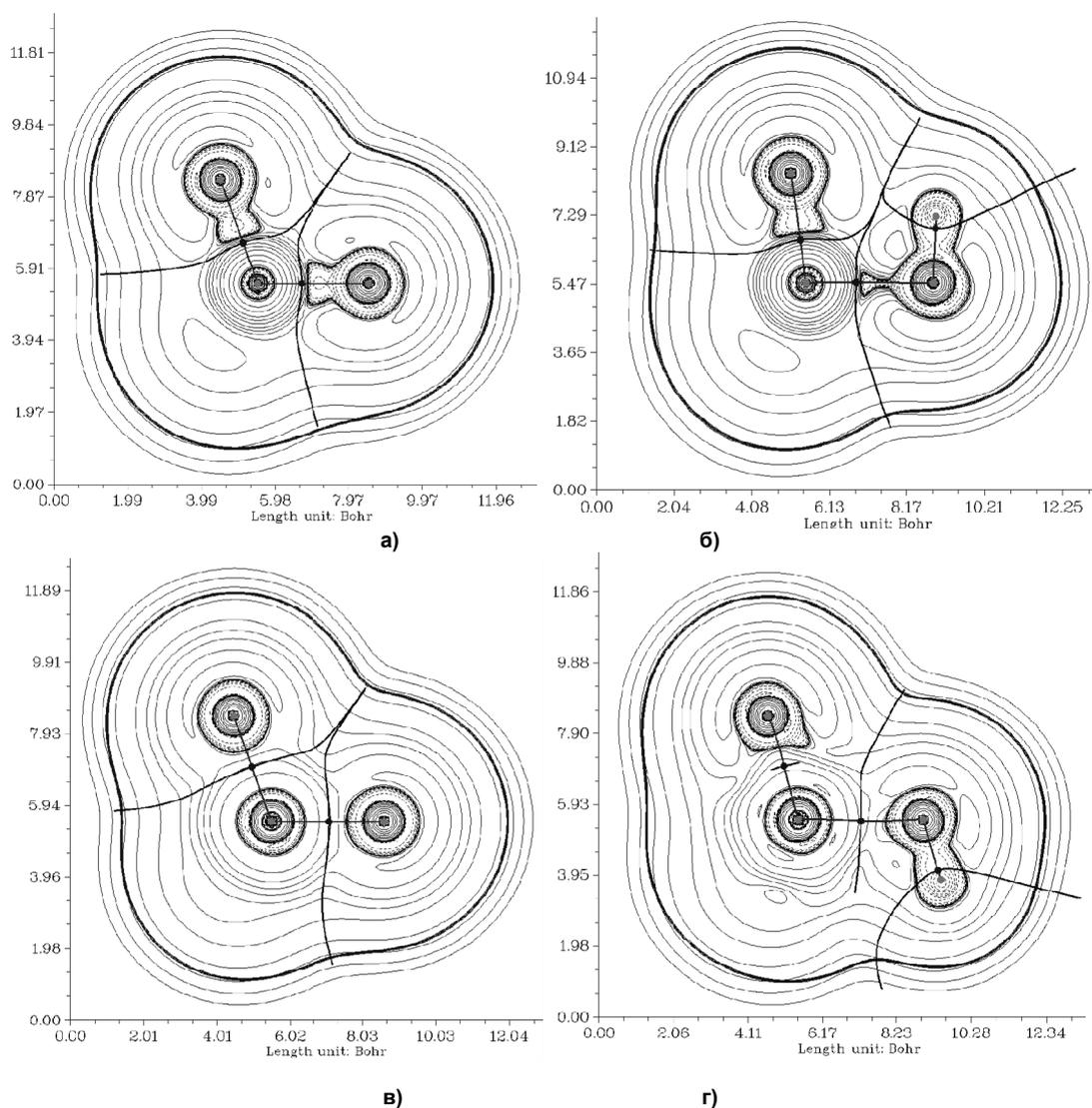


Рис. 4. Карты распределения лапласиана электронной плотности: а) для фосфат-, б) гидрофосфат-, в) хромат-, г) гидрохромат-анионы (сплошными и пунктирными линиями обозначены области положительных и отрицательных значений лапласиана электронной плотности)

Значение электронной плотности в критических точках связей Х–О для протонированных форм выше, чем для непротонированных, за исключением связи «центральный атом – протонированный кислород». Также ведут себя и величины лапласиана электронной плотности в критических точках связей (табл. 2).

Таблица 2

Квантово-топологические характеристики в критических точках связей анионов

	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$		ρ_b	$\nabla^2\rho_b$
Хромат-анион			Фосфат-анион		
Cr – O2	0,229	0,891	P1 – O5	0,179	0,881
Гидрохромат-анион			Гидрофосфат-анион		
O2 – H5	0,362	-1,938	O2 – H5	0,360	-1,933
Cr1 – O2	0,141	0,640	P1 – O2	0,124	0,230
Cr1 – O3	0,265	0,970	P1 – O3	0,202	1,222
Cr1 – O4	0,262	0,965	P1 – O4	0,197	1,125
Cr1 – O6	0,262	0,965	P1 – O6	0,202	1,222

Использование теории QTAИМ позволяет выделить границы атомов на основе вектора нулевого потока градиента электронной плотности в сложных частицах [12]. Такие границы формируют атомные бассейны электронной плотности, называемые ρ -бассейнами [26]. С другой стороны, для функции электростатического потенциала можно провести сепаратрисы (обозначены жирной линией на рис. 5), которые будут формировать границы ϕ -бассейнов электронейтральных атомов [29].

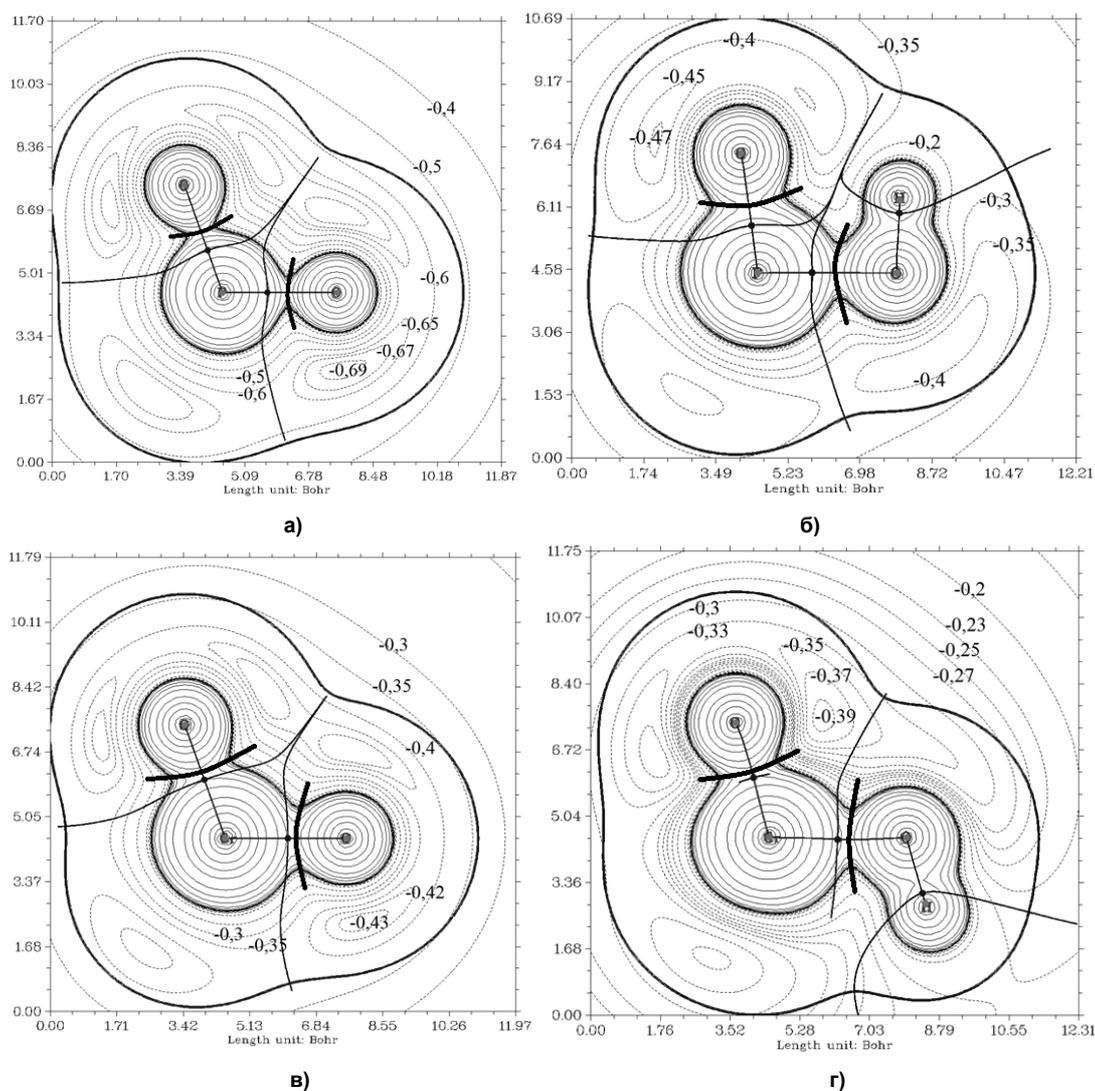


Рис. 5. Контурные карты электростатического потенциала объектов:
 а) фосфат-, б) гидрофосфат-, в) хромат-, г) гидрохромат-анионы

На рис. 5 представлена суперпозиция атомных бассейнов в хромат- и фосфат-анионах, для чего вычислены градиентные поля [15], на основе чего проведены линии, определяемые как границы атомных бассейнов. Отметим, что ϕ -бассейн определяет границу электронейтрального атома в ионе для которого вся зарядовая плотность внутри такого бассейна полностью компенсирует заряд ядра данного атома. Интегрирование электронной плотности по объему такого бассейна дает нулевое значение заряда атома.

При сравнении ρ - и ϕ -атомных бассейнов в хромат- и фосфат-анионах отметим, что для фосфора требуется меньшее количество электронной плотности кислорода для компенсации его заряда. Такая ситуация хорошо согласуется с тем, что концевые атомы кислорода в фосфат-анионе характеризуются более высокой реакционной способностью за счет сил электростатического взаимодействия.

Электроны, принадлежащие атомному бассейну концевому кислорода, в фосфат-анионе в большей степени притягиваются к ядру атома фосфора, чем таковые в хромат-анионе. Кроме того, фосфат имеет более короткое расстояние от ядра центрального иона до контура с плотностью 0,001 ат. ед. Связь Р–О самая короткая (1,60 Å), внешний контур электронной плотности находится на расстоянии 3,31 Å (вдоль линии связи), 2,48 Å (между связями), и контур электронной плотности 0,001 ат. ед. оказывается ближе всего к центральному атому именно в фосфат-анионе. Это хорошо соотносится с тем, что область повышенных значений электростатического потенциала – σ -дырка для фосфат-аниона выражена сильнее. В целом, данные наблюдения за распределением электронной плотности и электростатического потенциала иллюстрируют тот факт, что ядра кислорода в фосфат-анионе оказываются в меньшей степени экранированными вдоль линии их ковалентных связей, а значит, должны проявлять большую способность к невалентным взаимодействиям электростатического характера. Это можно выделить как отдельный фактор, который может оказаться важным при сравнительной оценке сорбционной активности разных анионов сходного строения.

Результаты и выводы

В терминах электростатического потенциала и свойств электронной плотности дано сравнительное описание способности к нековалентным взаимодействиям фосфат и хромат-анионов, а также их протонированных форм.

Электронная плотность, принадлежащая атомным бассейнам кислорода в фосфат-анионе в большей степени притягивается к ядру атома фосфора, чем в хромат-анионе, что наблюдается при анализе суперпозиции атомных бассейнов электронной плотности и электростатического потенциала.

Отсутствие областей истощения электростатического потенциала – σ -дырок на концевых атомах кислорода в гидрофосфат-, дигидрофосфат- и гидрохромат-анионов, позволяет предположить наличие различных видов связывания с потенциальным сорбционным центром для протонированной и непротонированной формы анионов. Показано, что на основе наблюдений за свойствами и распределением электронной плотности и электростатического потенциала можно объяснить экспериментально наблюдаемому факту о том, что большей сорбционной активностью обладает гидрофосфат-анион, для которого характерны наименьшее значение минимума и наибольшее значение максимума электростатического потенциала по сравнению с другими исследованными анионами.

Таким образом, рассмотрение свойств распределения электронной плотности и электростатического потенциала в рассматриваемых близких по форме анионах позволяет объяснить причины различной их способности к нековалентным взаимодействиям электростатического характера. Такая характеристика может оказаться значимой при сравнительной оценке сорбционного сродства и описании механизмов сорбционных процессов.

Литература

1. Особенности необратимой сорбции катионов тяжелых металлов гранулированным сорбентом на основе силикатов и алюмосиликатов кальция / Г.Г. Михайлов, А.Г. Морозова, Т.М. Лонзингер и др. // Вестник ЮУрГУ. – № 12(229). – 2011. – С. 46–53.
2. Печенюк, С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) / С.И. Печенюк // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8. – Вып. 3. – С. 380–429.
3. Шманина, Е.А. Локальные свойства электростатического потенциала в исследовании закономерностей сорбции на поверхности оксигидроксидов / Е.А. Шманина, Е.В. Барташевич, С.И. Печенюк // Сборник тезисов VII Всерос. конф. молодых учёных по химии и наноматериалам «Менделеев-2013». – С. 258–260.
4. Печенюк, С.И. Использование значения рН точки нулевого заряда для характеристики свойств оксигидроксидов / С.И. Печенюк // Известия РАН. Серия химическая. – 1999. – С. 1029.
5. Семушин, В.В. О свойствах поверхности титаногелей / В.В. Семушин, С.И. Печенюк // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – № 3. – С. 448–456.

6. Сорбция оксалат- и карбонат-ионов на цирконогелях / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич, Ю.П. Семушина, Г.И. Кадырова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – С. 372–381.
7. Печенюк, С.И. Конкурентная сорбция хромат-, оксалат- и карбонат-ионов на цирконогелях / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич, Ю.П. Семушина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – С.189–195.
8. Печенюк, С.И. Влияние природы соли-прекурсора оксигидроксидного сорбента на сорбцию оксалат-ионов / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич, Ю.П. Семушина // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86. – № 9. – С. 1584–1587.
9. Печенюк, С.И. Адсорбционное сродство анионов к оксигидроксидам металлов / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич, Ю.П. Семушина // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 3. – С. 505.
10. Koch, W. A chemist's guide to density functional theory / W. Koch, M.C. Holthausen. – Weinheim. Wiley-VCH VerlagGmbH, 2001. – 293 p.
11. Granovsky, A. – <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
12. Бейдер, Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
13. Keith, T.A. AIMALL, Version 12.06.03, 2012, Professional. – <http://aim.tkgristmill.com>.
14. Properties of atoms in molecules: atomic volumes / R.F.W. Bader, M.T. Carroll, J.R. Cheeseman, C. Chang // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – V. 109. – P. 7968.
15. Lu, T. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // Journal of Computational Chemistry. – 2012. – V. 33. – P. 580–592.
16. Hubschle, C.B. MoleCoolQt – a molecule viewer for charge-density research / C.B. Hubschle, B. Dittrich // J. Appl. Cryst. – 2011. – V. 44. – P. 238–240.
17. Edward, G.M. Calculated surface electrostatic potentials of molecular sieve models containing SiO₄, AlO₄ and PO₄ units / G.M. Edward, J.S. Murray, P. Politzer // J. Mol. Graphics. – 1994. – V. 12. – P. 169–171.
18. Computational study of CO and NO adsorption on magnesium oxide nanotubes / J. Beheshtian, M. Kamfiroozi, Z. Bagheri, A. Ahmadi / Physica E. – V. 44. – 2011. – P. 546–549.
19. Nature of the NIMOS catalyst edge sites: an atom in molecules theory and electrostatic potential studies / Y. Aray, J. Rodriguez, A.B. Vidal, S. Coll // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – V. 271. – 2007. – P. 105–116.
20. Politzer, P. The fundamental nature and role of the electrostatic potential in atoms and molecules / P. Politzer, J.S. Murray // Theor Chem Acc. – 2002. – V. 108. – P. 134–142.
21. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов / В.Г. Цирельсон. – М.: Бином, 2010. – 496 с.
22. Murray, J.S. Expansion of the σ -hole concept / J.S. Murray, P. Lane, P. Politzer // J. Mol. Mod. – 2009. – V. 15. – P. 723.
23. Politzer, P. An overview of halogen bonding / P. Politzer, P. Lane, M.C. Concha et al. // J. Mol. Model. – 2007. – V. 13. – P. 305.
24. Politzer, P. Molecular surface electrostatic potentials in relation to noncovalent interactions in biological systems / P. Politzer, J.S. Murray, Z. Peralta-Inga // International Journal of Quantum Chemistry. – V. 85. – 2001. – P. 676–684.
25. Shields, Z.P. Directional tendencies of halogen and hydrogen bonds / Z.P. Shields, J.S. Murray, P. Politzer // Int. J. Quantum Chem. – 2010. – V. 110. – P. 2823.
26. Density functional tight-binding studies of carbon nanotube structures / Z. Peralta-Inga, P. Lane, J. S. Murray et al. // Journal of Structural Chemistry. – 2003. – 14(5). – P. 431–443.
27. Petrova, G.P. Enhanced reactivity of carbonyl compounds on MgO surface: A computational study / G.P. Petrova, G.N. Vayssilov, B. Galabov / Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – V. 342. – 2011 – P. 67–73.
28. Politzer, P. The electrostatic potential: an overview / P. Politzer, J.S. Murray // Theoretical Chemistry Accounts. – 2002. – V. 108. – P. 134.
29. Clark, T. σ -Holes / T. Clark // WIREs Computational Molecular Science. – 2013. – Vol. 3. – P. 13–20 (doi: 10.1002/wcms.1113).

30. Politzer, P. Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction / P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – V. 12. – P. 7748–7757.

31. Piland, G. Halogen bonding of substituted iodobenzenes with potential solvent molecules: A comparison of binding energies / G. Piland, P. Jasien // *Computational and Theoretical Chemistry*. – Vol. 988. – P. 19–26. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2012.02.021>.

32. Clark, T. σ -Hole bonding: molecules containing group VI atoms / T. Clark, P. Politzer // *Journal Molecular Modeling*. – 2007. – 13. – P. 1033–1038.

33. σ -Holes, π -holes and electrostatically-driven interactions / J.S. Murray, P. Lane, T. Clark et al. // *Journal Molecular Modeling*. – 2012. – V. 18. – P. 541–548.

34. Китайгородский, А.И. Молекулярные кристаллы / А.И. Китайгородский. – М.: Наука. – 1971. – 424 с.

35. Чупахин, А.П. Общая химия. Химическая связь и строение вещества: учебное пособие / А.П. Чупахин. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2003. – 168 с.

Шманина Елена Александровна – аспирант, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76. E-mail: elenashmanina@gmail.ru.

Барташевич Екатерина Владимировна – кандидат химических наук, доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76. E-mail: kbartash@yandex.ru.

Печенюк София Ивановна – доктор химических наук, профессор, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр РАН. 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, д. 26, а. E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru.

Михайлов Геннадий Георгиевич – доктор технических наук, профессор, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76. E-mail: mikhailov-gg@mail.ru.

ELECTROSTATIC POTENTIAL PROPERTIES OF ELECTRON DENSITY REGARDING TO CHROMATE- AND PHOSPHATE-ANIONS SORPTION ACTIVITY

E.A. Shmanina, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, elenashmanina@gmail.ru.

E.V. Bartashevich, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, kbartash@yandex.ru

S.I. Pechenyuk, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Russian Academy of Sciences Kola Science Center, Apatity, Russian Federation, pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru.

G.G. Mikhailov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, mikhailov-gg@mail.ru.

The comparative analysis of functions allocations was performed to describe a sorption activity of PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} and their protonated forms. These functions were obtained on the basis of electron density and electrostatic potential properties of anions at the defined electron density contour to investi-

gate the possibility of these features in the description of the relative sorption activity of the ions.

Keywords: molecular electrostatic potential, electron density, Laplacian of electron density, QTAIM theory.

References

1. Mikhailov G.G., Morozova A.G., Lonzingier T.M., Lonzingier A.V., Pashkeev I.Y. Features of Irreversible Sorption of Heavy Metal Cations with Granulated Sorbents Based on Silicates and Calcium Aluminosilicates. *Vestnik JuUrGU. Serija "Himija" [Bulletin of the South Ural State University. Series «Chemistry»]*, 2011, no. 12, pp. 46–53.
2. Pechenyuk S.I. Anions Sorption on Oxohydroxides of Metals [Sorbtziya anionov na oksigidrakh metallov]. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy. [Sorption and chromatographic process]*, 2008, v. 8., no. 3, pp. 380–429.
3. Shmanina E.A., Bartashevich E.V., Pechenyuk S.I. Electrostatic Potential Local Properties in Sorption Investigations on Oxohydroxides Surface [Lokalnyye svoystva elektrosticheskogo potentsiala v issledovanii zakonmernostey sorbtzii na poverkhnosti oksigidroksidov]. *Tezisy dokladov "Mendeleev-2013"* [Book of abstracts "Mendeleev-2013"]. St. Petersburg, Saint Petersburg State University, 2013, pp. 258–260.
4. Pechenyuk S.I. The Use of The pH at The Point of Zero Charge for Characterizing the Properties of Oxide Hydroxides. *Izvestiya Akademyi Nauk. Seriya Himicheskaya. [Russian Chemical Bulletin]*, 1999, vol. 48, no. 6, pp. 1017–1023.
5. Semushin V.V., Pechenyuk S.I. On the Properties of Titanogels Surface [O svoystvakh poverkhnosti titanogelyey]. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy. [Sorption and chromatographic process]*, 2009, vol. 9, no. 3, pp. 448–456.
6. Pechenyuk S.I., Kuzmich L.F., Semushina Yu.P., Kadyrova G.I. Oxalate- and Carbonate-Anions Sorption on Zirconogels [Sorbtziya oksalat- i karbonat-ionov na tsirkonogelyakh]. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy. [Sorption and chromatographic process]*, 2011, vol. 11, pp. 372–381.
7. Pechenyuk S.I., Kuzmich L.F., Semushina Yu.P. Chromate-, Oxalate- and Carbonate-Ions Competitive Sorption on Zirconogels [Konkurentnaya sorbtziya khromat-, oksalat, karbonat-ionov na tsirkonogelyakh]. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy. [Sorption and chromatographic process]*, 2012, vol. 12, pp. 189–195.
8. Pechenyuk S.I., Kuzmich L.F., Semushina Yu.P. An Effect of the Nature Oxyhydroxide Sorbent Precursor-Salt on the Oxalate Ions Sorption [Vliyanie prirody soly-precursora oksigidratnogo sorbenta na sorbtziyu oksalat-ionov]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2012, vol. 86, no. 9, pp. 1584–1587.
9. Pechenyuk S.I., Kuzmich L.F., Semushina Yu.P. Anions Adsorption Affinity to Oxyhydroxides of Metals [Adsorbtsionnoe srodstvo anionov k oksigidroksidam metallov]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2013, vol. 87, no. 3, p. 505.
10. Koch W., Holthausen M.C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, 293 p. Available at: http://www.icp.uni-stuttgart.de/~icp/mediawiki/images/3/3f/DFT_book.pdf
11. Granovsky A. 2013. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
12. Bader R. Atom in Molecules. Quantum theory. Moscow, Mir, 2001, 532 p.
13. Keith T.A. AIMALL, Version 12.06.03, 2012, Professional. Available at: <http://aim.tkgristmill.com>.
14. Bader R.F.W., Carroll M.T., Cheeseman J.R., Chang C. Properties of Atoms in Molecules: Atomic Volumes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, vol. 109, p. 7968.
15. Lu T., Chen F. Multiwfn: a Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, vol. 33, pp. 580–592.
16. Hubschle C.B., Dittrich B. MoleCoolQt – A Molecule Viewer for Charge-Density Research. *J. Appl. Cryst.*, 2011, vol. 44, pp. 238–240.
17. Edward G.M., Murray J. S., Politzer P. Calculated Surface Electrostatic Potentials of Molecular Sieve Models containing SiO₄, AlO₄ and PO₄ Units. *J. Mol. Graphics*, 1994, vol. 12, pp. 169–171.
18. Beheshtian J., Kamfiroozi M., Bagheri Z., Ahmadi A. Computational Study of CO and NO Adsorption on Magnesium Oxide Nanotubes. *Physica E.*, 2011, vol. 44, pp. 546–549.

19. Aray Y., Rodriguez J., Vidal A.B., Coll S. Nature of the NIMOS Catalyst Edge Sites: an Atom in Molecules Theory and Electrostatic Potential Studies. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, vol. 271, pp. 105–116.
20. Politzer P., Murray J.S. The Fundamental Nature and Role of the Electrostatic Potential in Atoms and Molecules. *Theor Chem Acc.*, 2002, vol. 108, pp. 134–142.
21. Tsirelson V.G. A Quantum Chemistry. The Molecules, Molecular Systems and Solids [Kvantovaya khimiya. Molekuly, molekulyarnyye sistemy i tverdye tela]. Moscow, Binom, 2010, 496 p.
22. Murray J.S., Lane P., Politzer P. Expansion of the σ -Hole Concept. *J. Mol. Mod.*, 2009, vol. 15, p. 723.
23. Politzer P., Lane P., Concha M.C., Ma Y., Murray J.S. An Overview of Halogen Bonding. *J. Mol. Model*, 2007, vol. 13, p. 305.
24. Politzer P., Murray J.S., Peralta-Inga Z. Molecular Surface Electrostatic Potentials in Relation to Noncovalent Interactions in Biological Systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2001, vol. 85, pp. 676–684.
25. Shields Z.P., Murray J.S., Politzer P. Directional Tendencies of Halogen and Hydrogen Bonds / *Int. J. Quantum Chem*, 2010, vol. 110, p. 2823.
26. Peralta-Inga Z., Lane P., Murray J. S., Boyd S., Grice M. E., O'Connor Ch.J., Politzer P. Density Functional Tight-Binding Studies of Carbon Nanotube Structures. *Journal of Structural Chemistry*, 2003, vol. 14, no. 5, pp. 431–443.
27. Petrova G.P., Vayssilov G.N., Galabov B. Enhanced Reactivity of Carbonyl Compounds on MgO Surface: A Computational Study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, vol. 342, pp. 67–73.
28. Politzer P., Murray J. S. The Electrostatic Potential: an Overview. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2002, vol. 108, p. 134.
29. Clark T. σ -Holes. *WIREs Computational Molecular Science*, 2013, vol. 3. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wcms.1113/abstract>.
30. Politzer P., Murray J.S., Clark T. Halogen Bonding: An Electrostatically-Driven Highly Directional Noncovalent Interaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, vol. 12, pp. 7748–7757.
31. Piland G., Jasien P. Halogen Bonding of Substituted Iodobenzenes with Potential Solvent Molecules: A Comparison of Binding Energies. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, v. 988, p. 19.
32. Clark T., Politzer P. σ -Hole Bonding: Molecules Containing Group VI Atoms. *Journal Molecular Modeling*, 2007, no. 13, p. 1033–1038.
33. Murray J., Lane P., Clark T., Riley K. E., Politzer P. σ -Holes, π -Holes and Electrostatically-Driven Interactions. *Journal Molecular Modeling*, 2012, vol. 18, pp. 541–548.
34. Kitaygorodskiy A.I. Molecular Crystals [Molekulyarnyye kristally]. Moscow, Nauka, 1971, 424 p.
35. Chupakhin A.P. General Chemistry. Chemical Bonding and Structure of Matter [Obshchaya khimiya. Khimicheskaya svyaz i stroyeniye veshchestva]. Novosibirsk State University, Novosibirsk, 2003, 168 p.

Поступила в редакцию 30 июля 2013 г.