

PACSnumbers: 31.15.Ew, 34.20.Gj, 41.20.Cv, 61.46.+w, 71.15.Mb, 81.05.Tr, 81.05.Zx

Будова молекулярних форм кремнезему за результатами розрахунків методом функціоналу густини

О. В. Поліщук, В. В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

Запропоновано моделі неорганічних фуллеренів — порожнистих каркасних наночастинок поліедричної морфології на основі діоксиду силіцію: $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ та $(\text{SiO}_2)_{60}$. Згідно розрахунків (метода функціоналу густини, обмінно-кореляційний функціонал B3LYP і базисний набір SBC) встановлено, що дані фуллереноподібні кремнеземні молекули є термодинамічно стабільними відносно розглянутих схем розпаду.

The models are proposed for inorganic fullerenes— $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ and $(\text{SiO}_2)_{60}$ (i.e. bubble-frame nanoparticles of polyhedral morphology based on silicium dioxide). The calculation results (based on the density-functional theory, B3LYP exchange-correlation functional and SBC basis set) testify that the specified fullerene-like silica molecules are thermodynamically stable with regard to decomposition schemes under investigation.

Предложены модели неорганических фуллеренов — полых каркасных наночастиц полиэдрической морфологии на основе диоксида кремния: $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ и $(\text{SiO}_2)_{60}$. Результаты расчетов, выполненных методом функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP и базисного набора SBC, свидетельствуют, что указанные фуллереноподобные кремнеземные молекулы термодинамически устойчивы относительно рассмотренных схем распада.

Ключові слова: нанокластер кремнезему, наночастинка кремнезему, енергія утворення, молекулярний електростатичний потенціал.

(Отримано 30 вересня 2006 р.)

1. ВСТУП

Відкриття нових алотропних форм вуглецю — фуллеренів і нанору-

рок, що мають унікальні фізичні властивості, та перспективи їх технологічних застосувань стимулювали інтенсивні пошуки можливих аналогів цих наноструктур для інших речовин, зокрема неорганічних сполук. На сьогодні синтезовано ряд фуллереноподібних молекул на основі BN, $B_xC_yN_z$, дихалькогенідів *d*-металів [1]. Оскільки силіцій є повним електронним аналогом вуглецю, для нього також можна було б очікувати існування сполук подібної структури.

Однак, зважаючи на невелику енергію зв'язку Si–Si, фуллереноподібні аналоги слід шукати серед сполук, в яких деяка частина атомів силіцію заміщена іншими атомами. Серед зв'язків Si–El найвища енергія притаманна зв'язкам Si–F та Si–O. Прийнявши до уваги одновалентність фтору та двовалентність кисню можна припустити, що найбільш вірогідно побудувати аналоги фуллеренів та вуглецевих нанорурок з діоксиду силіцію. У зв'язку з цим, правомірним є питання про можливість існування кремнезему у вигляді ізольованих молекул. Дане питання все більше привертає до себе увагу науковців, адже, аналогічно фуллеренам і вуглецевим наноруркам, кремнеземні наночастинки можуть володіти новими важливими властивостями і розглядатися як можливі елементи електронних і оптичних наноприладів.

Останнім часом з'явилося достатньо багато робіт, що описують гіпотетичні кластери на основі діоксиду силіцію: молекулярні кільця, повністю координовані комірки, нанопори, нанодрти та нанорурки [2–7].

Існує багато експериментальних робіт стосовно одержання псевдокристалічних і аморфних нанорурок, нанодротів на основі SiO_x ($x = 1, 2$) [8]. За результатами експериментів по вбиранню електромагнетного випромінення в оптичному та інфрачервоному діапазонах виявлено, що електричні і оптичні властивості кремнеземних наночастинок відрізняються від властивостей поверхні та об'ємної фази кремнеземних матеріалів, що зумовлює їх застосування в сучасній нанотехнології [4, 9].

2. ВЛАСТИВОСТІ МОЛЕКУЛЯРНИХ ФОРМ КРЕМНЕЗЕМУ

Мета роботи — за допомогою теоретичних метод з'ясувати принципову можливість існування молекулярних форм кремнезему, а також розрахувати деякі їх властивості. При пошуку енергетично найбільш прийнятних структур проаналізовано принципи побудови вищезгаданих енергетично вигідних структур, та використано літературні відомості відносно алотропної форми вуглецю — фуллеренів, молекула найпростішого з яких, — C_{60} , — має сфероподібну форму.

Між атомами вуглецю в станах sp^3 - і sp^2 -гібридизації і парою си-

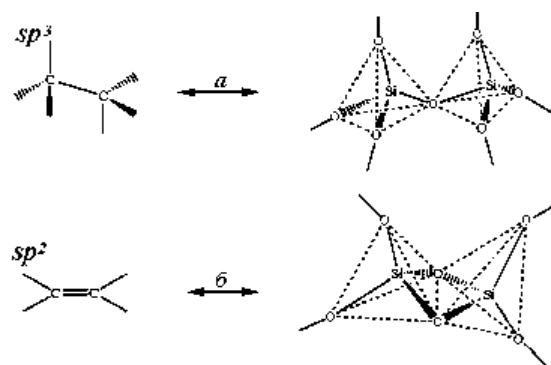
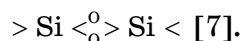


Рис. 1. Формальні аналогії між гібридизованими атомами вуглецю і кремній-кисневими тетраедрами.

ліцій-кисневих тетраедрів, сполучених вершинами і ребрами відповідно, можна провести формальні аналогії (рис. 1). Тобто одинарному C–C зв’язку відповідає триатомовий фрагмент $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, подвійному C=C зв’язку чотирьохчленний цикл



Цікаві співвідношення спостерігаються при порівнянні стабільних кластерів C_N з теоретично припущеними кластерами $(\text{SiO}_2)_N$. Для обох $(\text{SiO}_2)_N$ і C_N з $N < 10$ найбільш стабільною формою є видовжена структура. Для $(\text{SiO}_2)_N$, як і для C_N кластерів структурний перехід від видовжених до сферичних структур відбувається в інтервалі $(20 \leq N \leq 25)$ [4, 7].

Зважаючи на дані співвідношення між структурами C_N і $(\text{SiO}_2)_N$ кластерів та використовуючи формальні аналогії між атомами вуглецю в станах sp^3 - і sp^2 -гібридизації і парою силіцій-кисневих тетраедрів, сполучених вершинами і ребрами відповідно, а також структурні мотиви молекулі C_{60} , з’являється можливість побудови із атомів Si та O за допомогою зв’язків Si–O пустотілих сферичних фуллереноподібних молекул, структурними елементами яких будуть, як і у випадку кристалічних та аморфних модифікацій, силіцій-кисневі тетраедри.

Всі атоми силіцію відповідної фуллереноподібної кремнеземної молекулі є поверхневими. При цьому кожен атом силіцію виявляється валентно ненасиченим, для ліквідації чого можна використовувати два підходи, що приводять до отримання принципово різних молекулярних форм кремнезему.

При першому підході до кожного атома силіцію приєднувалась гідроксильна група, що властиво для поверхневих атомів силіцію всіх кристалічних і аморфних форм кремнезему. В кінцевім ре-

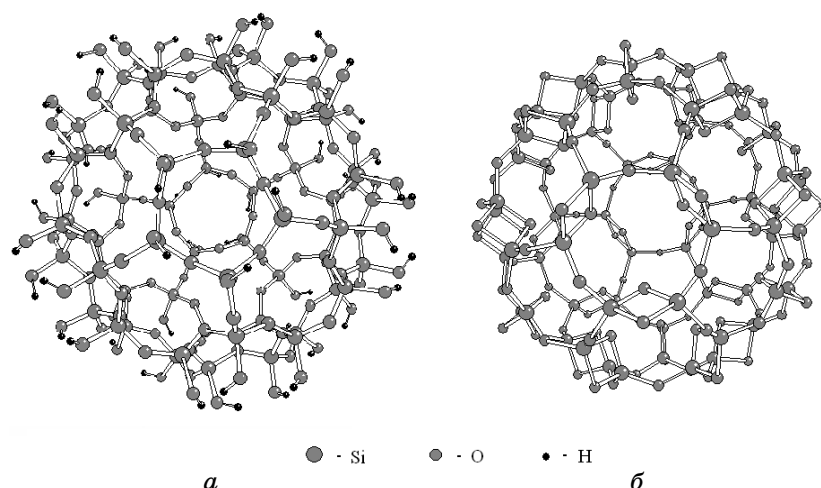


Рис. 2. Рівноважна просторова структура кремнеземних молекул: *a* — $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$; *б* — $(\text{SiO}_2)_{260}$.

зультаті, використовуючи аналогію рис 1, *a*, одержано молекулу з брутто-формулою $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$, характерною особливістю якої є наявність гідроксильних груп біля кожного атома силіцію (рис. 2, *a*). Таке утворення можна розглядати як типову молекулу завдяки насиченості всіх її зв'язків і скінченності розмірів, а з іншої сторони, як кремнеземний нанокластер, зважаючи на його розміри. При використанні другого підходу відновлення насиченого характеру стану атомів силіцію досягається введенням кон'югованої системи дисилоксанових зв'язків, тобто використання аналогії рис. 1, *б* призводить до одержання молекули складу $(\text{SiO}_2)_{60}$ (рис. 2, *б*). Така молекула має структуру порожнистого кремнеземного нанокластера $(\text{SiO}_2)_{60}$, з ідеальною для діоксиду силіцію стехіометрією 1:2. Вона теоретично притаманна діоксиду силіцію, але її ніколи не можна досягнути для кристалічних і аморфних зразків кремнезему, поверхня яких несе гідроксильний шар.

Попередні розрахунки рівноважної просторової будови молекул $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ та $(\text{SiO}_2)_{60}$ виконано у напівемпіричному наближенні РМЗ. Для остаточного визначення їх параметрів та енергії утворення використано метод функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP та SBC базисним набором. Показано, що найбільш стійкою серед ізомерів молекули $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ є структура, в якій всі гідроксильні групи орієнтовані назовні (рис. 2 *a*). Для неї слід очікувати надзвичайно високої гідрофільності або у випадку відповідної хімічної модифікації майже ідеальної гідрофобності. Енергію утворення молекул $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ та $(\text{SiO}_2)_{60}$ було розраховано по відношенню до декількох можливих схем розпаду:

1. $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30} \rightarrow 60\text{SiO}_2 + 30\text{H}_2\text{O};$
2. $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30} + 30\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10(\text{SiO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_6;$
3. $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30} \rightarrow 30\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5;$
4. $(\text{SiO}_2)_{60} \rightarrow 60\text{SiO}_2.$

Результати розрахунку енергії утворення молекул $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ і $(\text{SiO}_2)_{60}$ наведено в таблиці. Як видно з цих результатів, утворення молекул $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ і $(\text{SiO}_2)_{60}$ є термодинамічно вигідним.

Відомо, що, поряд з інтегральною характеристикою розподілу заряду в молекулах, важлива інформація про їх електродонорні вла-

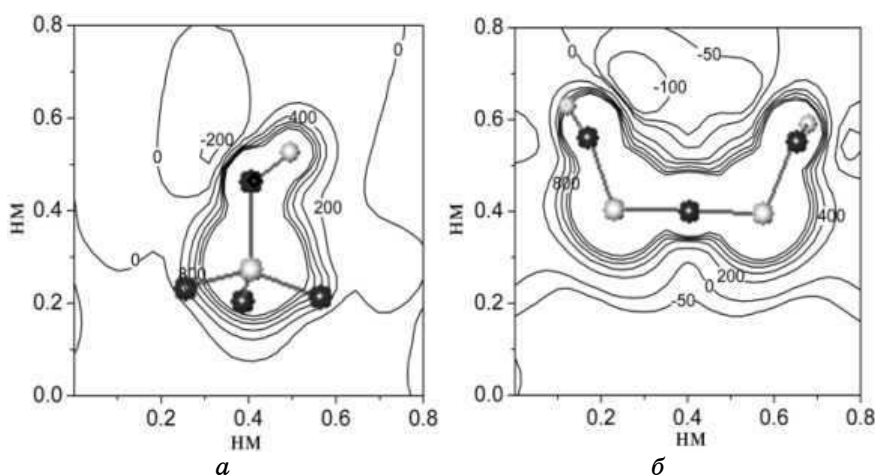


Рис. 3. Карти розподілу молекулярного електростатичного потенціалу для молекулі $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ (кДж/моль) в площинах, що проходять: *a* — через триатомовий фрагмент Si–O–Si, *б* — через Si–OH групи.

ТАБЛИЦЯ. Енергії утворення (ΔE , ат.од.) молекул $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ і $(\text{SiO}_2)_{60}$ та повні енергії ($E_{\text{пов}}$, ат.од.) продуктів їх розпаду.

Структури	$E_{\text{пов}}$	ΔE , відносно SiO_2 і H_2O	ΔE , відносно SiO_2	ΔE , відносно гексацикло- силоксану	ΔE , відносно дикремніє- вої кислоти
H_2O	-17,1442	—	—	—	—
SiO_2	-35,7231	—	—	—	—
$(\text{SiO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_6$	-318,4585	—	—	—	—
$(\text{SiO}_2)_{24}(\text{H}_2\text{O})_{18}$	-1171,0059	—	—	—	—
$(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$	-2670,5322	-12,8192	—	-0,2783	-0,0881
$(\text{SiO}_2)_{60}$	-2153,1611	—	-9,7737	—	—

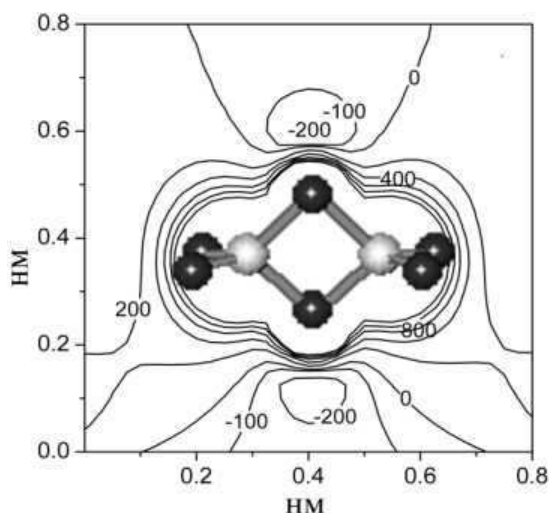


Рис. 4. Розподіл молекулярного електростатичного потенціалу (кДж/моль) у площині дисилоксанового містка молекулі $(\text{SiO}_2)_{60}$.

стивості міститься у розподілі молекулярного електростатичного потенціалу (ρ). Його топологія, зокрема, розміщення мінімумів відносно структури молекулі, вказує на можливість реалізації тих чи інших реакційних комплексів. На рисунку 3 наведено розподіл молекулярного електростатичного потенціалу в площинах: *a*) силанольної групи; *б*) триатомового фрагменту $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ молекулі $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$.

Порівнюючи розподіл потенціалу рис. 3, *a* із аналогічним відомим із літератури [10] розподілом потенціалу в околі силанольної групи на поверхні грані (111) β -кristобаліту, слід відмітити, що для молекулі $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ мінімум від'ємних значень $\kappa \rho$ набагато глибший. Це вказує на значну гідрофільність областей, які примикають до атомів кисню гідроксильних груп, що є наслідком розміщення силанольних груп на усіх атомах силіцію молекулі $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$. Рисунок 3, *б* відображає ще одну відмінність у порівнянні з (111) β -кristобалітом у розподілі ρ . А саме, якщо для β -кristобаліту характерним є кут $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, що дорівнює 180° , і, як наслідок, відсутність суміжних областей з від'ємним значенням потенціалу, то для молекулі $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ кут $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ дорівнює 160° і у відповідності з відомими з літератури кореляціями біля місткового атому кисню з'являються області від'ємних значень потенціалу, у яких можлива локалізація атомів водню протонодонорних молекул.

3. ВИСНОВКИ

Виконані неемпіричні і напівемпіричні розрахунки засвідчили про

можливість утворення термодинамічно стійких структур кремнеземних фуллереноподібних молекул складу $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ та $(\text{SiO}_2)_{60}$.

Наявність силанольних груп у кожного атома кремнію молекулі $(\text{SiO}_2)_{60}(\text{H}_2\text{O})_{30}$ призводить до виникнення у неї гідрофільних властивостей, які переважають аналогічні для гідроксильованих поверхонь кристалічних модифікацій кремнезему, зокрема, β -кристобаліту.

Для повністю координованої молекулі $(\text{SiO}_2)_{60}$ атоми кисню дисилоксанових містків є центрами, біля яких локалізуються області від'ємних значень потенціалу, що зумовлює її протоноакцепторні властивості.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Н. Еняшин, А. Л. Ивановский, *Ж. физ. химии*, **79**, № 6: 1081 (2005).
2. М. А. Zwiijnenburg, S. T. Bromley, E. Flikkema, and T. Maschmeyer, *Chem. Phys. Lett.*, **385**: 389 (2004).
3. S. T. Bromley, M. A. Zwiijnenburg, and T. Maschmeyer, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, No. 3: 1 (2003).
4. J. Song and M. Choi, *Phys. Rev. B*, **65**: 241302(R) (2002).
5. M. W. Zhao, R. Q. Zhang, and S. T. Lee, *Phys. Rev. B*, **70**: 20540 (2004).
6. C. Xu, W. Wang, W. Zhang, J. Zhuang, L. Liu, Q. Kong, L. Zhao, Y. Long, K. Fan, S. Qian, and Y. Li, *J. Phys. Chem.*, **A104**: 9518 (2000).
7. S. T. Bromley, *Nano Letters*, **4**, No. 8: 1427 (2004).
8. I. S. Altman, D. Lee, J. D. Chung, J. Song, and M. Choi, *Phys. Rev. B*, **63**: 161402(R) (2001).
9. Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, А. С. Федоров, *Физика твердого тела*, **48**, вып. 10: (2006).
10. *Химия поверхности кремнезема. Электростатический потенциал поверхности SiO_2 и природа ее активных центров* (Ред. А. А. Чуйко) (Киев: 2001), т. 1.