

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ ФТОРОВОДНЮ

А.А. Кравченко, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

*Неемпіричним методом Хартрі-Фока-Рутана з використанням розширеного базисного набору 6-311++G** розраховані рівноважні просторові структури та енергії утворення комплексів фтороводню на поверхні кремнезему. Досліджено взаємодію молекул ортосилікатної та фтороводневої кислот в присутності трьох молекул води. Розраховані енергетичні ефекти реакції руйнування молекул дисилікатної кислоти при взаємодії з молекулами фтороводню.*

Вступ

Кремнезем – речовина досить стійка до дії агресивних середовищ. За нормальних умов він повільно реагує з концентрованими розчинами сильних основ і розчиняється у водних розчинах фтороводню. Однак, сухий газоподібний фтороводень дуже повільно взаємодіє з кремнеземом [1], а ця реакція є найважливішою у промисловій технології пошарового травлення, яка використовується для очистки поверхні підкладінок напівпровідників. Молекула фтороводню є також зручним зондом для дослідження електронноакцепторних властивостей атомів силіцію поверхневого шару кремнезему [1].

Травленню SiO_2 передують утворення адсорбційних комплексів за участю молекул HF та гідроксильних груп поверхні [2]. Крім цього, у цьому процесі велику роль відіграють взаємодії молекул HF між собою при реакції у газовій фазі або з молекулами води в реакціях за участю фтороводневої кислоти [3]. Попри тривале вивчення реакції фтороводню з кремнеземом як експериментальними, так і теоретичними методами, її механізм потребує детального аналізу.

На поверхні повністю дегідратованого високодисперсного кремнезему може міцно сорбуватися безводний фтороводень без будь-яких змін смуги поглинання вільних силанольних груп 3750 cm^{-1} (див. посилання в [2]). При цьому утворюються адсорбційні комплекси донорно-акцепторного типу молекул HF з атомами силіцію, що несуть силанольні групи. Наявність цих комплексів проявляється в ІЧ-спектрі у вигляді смуги поглинання 905 cm^{-1} , в той час як поверхневі групи $\equiv\text{Si}-\text{F}$ характеризуються смугою з максимумом біля $935 - 940 \text{ cm}^{-1}$. Взаємодія дегідратованої поверхні SiO_2 з молекулами HF в більш жорстких умовах ($400 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$) супроводжується частковим розщепленням поверхневих силоксанових зв'язків $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ і утворенням деякої кількості поверхневих груп $-\text{SiF}_3$, яким в ІЧ-спектрі відповідає смуга поглинання 978 cm^{-1} .

Експериментально одержані закономірності взаємодії поверхні кремнезему з фтороводнем стали предметом теоретичного моделювання. Реакція фторування поверхні кремнезему досліджувалась в рамках самоузгодженої теорії збурень з хвильовими функціями напівемпіричного методу ПНДП/2 [4]. Авторами показано можливість існування чотирицентрового комплексу, що містить одночасно донорно-акцепторний зв'язок силіцій – фтор та водневий зв'язок $\text{H}-\text{F}\cdots(\text{H})\text{O}-\text{Si}\equiv$.

У [5] виконані неемпіричні розрахунки механізму травлення SiO_2 молекулами HF . Імовірні шляхи реакції травлення представлені кривими потенціальної енергії, яка

відбувається в чотири етапи – від приєднання молекули HF з дисоціацією зв'язку Si–O до відокремлення одиночного фрагмента молекули SiF₄. Із аналізу бар'єрів активації послідовних стадій травлення можна зробити висновок, що реакція термодинамічно вигідна, однак наявність надлишку молекул HF знижує її швидкість. Так, досягнення перехідного стану, що зумовлений руйнуванням зв'язків Si–O і утворенням нових зв'язків Si–F та O–H, потребує енергії 122,4 кДж/моль. Кожний наступний крок реакції травлення відбувається з подоланням дещо менших потенціальних бар'єрів. Так, утворення другого Si–F зв'язку вимагає 106,2 кДж/моль, третього – 96,5 кДж/моль, а четвертого – 57,9 кДж/моль.

Присутність води в реакційному середовищі зазвичай істотно змінює механізм та кількісні характеристики реакцій поверхні твердого тіла з молекулами газової фази. Одним з ефектів розчинника є іонна дисоціація молекул HF [6]. Так, в роботі [7] на молекулярному рівні досліджено енергетику утворення мішаних кластерів (що містили до 8 молекул) фтороводню та води. Детальний аналіз можливих структур виявив існування 214 ізомерів, яким відповідають мінімуми на поверхні потенціальної енергії, причому найбільш стабільні утворюються за рахунок досить міцних водневих зв'язків між молекулами H₂O та H–F, а еквімолекулярні суміші характеризуються найсильнішою міжмолекулярною взаємодією.

Можливість дисоціації молекули фтороводню при взаємодії з сімома молекулами води виявили автори роботи [8]. Моделювання проводилося з використанням теорії графів із залученням методів квантової хімії на неемпіричному рівні. Найвищу стабільність серед розглянутих структур виявив комплекс кубічної структури, причому іонна пара є енергетично вигіднішою за молекулярну. Результати розрахунків дають підставу зробити висновок щодо можливості дисоціації молекули HF в кластері, що містить щонайменше сім молекул води.

Метою роботи є пошук найбільш імовірних шляхів адсорбції фтороводню з газової фази та в присутності води як розчинника, а також з'ясування механізмів елементарних актів його хімічних перетворень в поверхневому шарі кремнезему з урахуванням імовірності утворення поверхневих комплексів різного складу, будови та полярності квантово-хімічними методами.

Результати та їх обговорення

Неемпіричним методом Хартрі-Фока-Рутана із застосуванням базисного набору 6-311++G** виконано квантово-хімічні розрахунки комплексів (HF)₄(H₂O) та (HF)(H₂O)₄ в газовій фазі та адсорбованих на поверхні кремнезему, кластерні моделі якого являли молекули ортосилікатної та дисилікатної кислот.

Моделювання концентрованого водного розчину фтороводню комплексом з чотирьох молекул HF та молекули води виявило, що структура, яка відповідає молекулярному стану (недисоційованому стану складових молекул), лежить на шкалі енергії дещо нижче структури з дисоційованою іоною парою [H₃O⁺](HF)₃[F⁻]. Активаційний бар'єр дисоціації значний і складає 153,1 кДж/моль.

Розведений розчин плавикової кислоти представлявся молекулою фтороводню в оточенні чотирьох молекул води. З результатів квантово-хімічних розрахунків, описаних в літературі [6], відомо, що при взаємодії молекули фториду водню щонайменше з чотирма молекулами води можна одержати гідратовану дисоційовану іонну пару [H₃O⁺](H₂O)₃[F⁻]. В даному випадку молекулярний стан також більш стабільний, ніж стан, що відповідає дисоціації молекули HF, однак енергія її дисоціації набагато менше (92,3 кДж/моль), ніж потрібно для дисоціації в моделі концентрованого розчину. Підвищення кількості молекул води до семи призводить до самочинної дисоціації молекули фтороводню, бар'єр якої складає 36,8 кДж/моль, а структура, що відповідає дисоційова-

ній іонній парі, є енергетично вигіднішою за молекулярну [8]. Врахування впливу водного середовища в моделі самоузгодженого реакційного поля (SCRFP) дещо зменшує різницю в енергії між молекулярним та дисоційованим станом.

Взаємодія поверхневих силанольних груп з фтороводнем в газовому стані досліджено для моделі, що містить молекули HF та Si(OH)₄. Фізична адсорбція молекули фтороводню здійснюється водневими зв'язками між атомами фтору і водню молекули HF та, відповідно, атомами водню та кисню молекули ортосилікатної кислоти. Хімічна адсорбція в даному випадку є досить складним процесом, що включає стадії деформації молекули ортосилікатної кислоти, її координації молекулою HF (при цьому атом силіцію підвищує координаційне число до п'яти), дисоціації молекули фтороводню, утворення молекули води з захватом групи OH молекули Si(OH)₄ та видалення молекули води з координаційної сфери атома силіцію. Майже кожна з стадій вимагає подолання певного енергетичного бар'єру і хоча всі стадії відбуваються майже одночасно, за нашими даними, найбільше енергії витрачається на дисоціацію молекули фтороводню. Загальний бар'єр цієї реакції складає 157,4 кДж/моль.

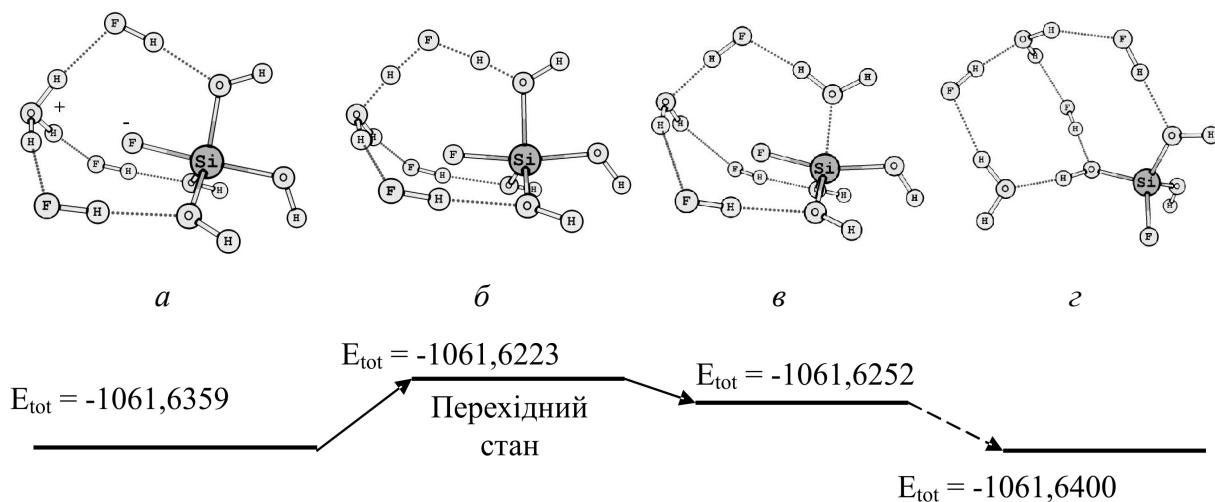


Рис. 1. Рівноважна просторова будова іонної пари $[\text{H}_3\text{O}^+](\text{HF})_3[\text{F}^-]$ з молекулою ортосилікатної кислоти: *a* – іонна пара на поверхні кремнезему; *v* – стан, що відповідає за утворення молекули води з наступним її кординуванням; *z* – рівноважна просторова структура кінцевого продукту; *b* – перехідний стан між *a* та *b*. Значення енергії наведені в ат. од.

При контакті плавикової кислоти з поверхнею кремнезему можлива взаємодія фторид-іона безпосередньо з атомом силіцію. При цьому молекули води відіграють важливу роль у цій взаємодії. Так, дисоційовані іонні пари здатні протонувати силанольні групи поверхні кремнезему, сприяючи тим самим реакції травлення в газовій фазі (рис. 1). Потенціальний бар'єр переносу протона від іона гідроксонію до атома кисню OH-групи кремнезему складає 35,6 кДж/моль.

В присутності води як розчинника взаємодія фтороводню з молекулою Si(OH)₄ можлива як шляхом безпосередньої взаємодії молекули HF з силанольною групою, так і через взаємодію гідратованої іонної пари $[\text{H}_3\text{O}^+](\text{H}_2\text{O})_3[\text{F}^-]$ з атомом силіцію. Остання відбувається з координацією фторид-іона до атома силіцію молекули ортосилікатної кислоти, яка в свою чергу зазнає деформації (має конфігурацію тригональної біпіраміди). Як і слід було чекати, координація молекули HF до атома силіцію і її наступна дисоціація в водному середовищі відбувається із витратами меншої кількості енергії

(75,8 кДж/моль). Врахування водного середовища в рамках моделі SCRF не впливає на величину бар'єру перебігу реакції.

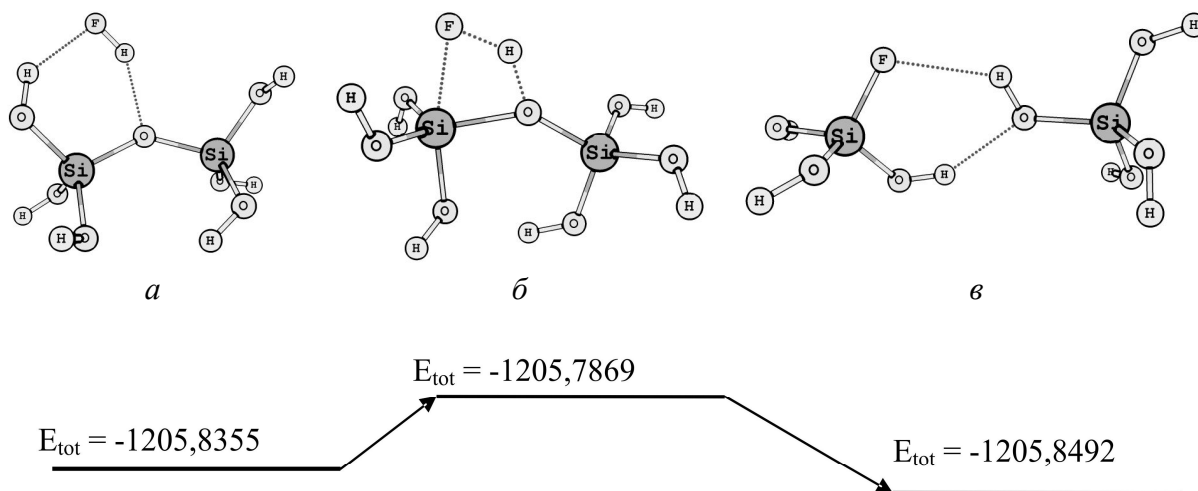


Рис. 2. Рівноважна просторова будова комплексу молекули HF з молекулою дисилікатної кислоти: *a* – молекулярний стан; *c* – стан, що відповідає за дисоціацію молекули дисилікатної кислоти; *b* – перехідний стан між *a* та *b*. Значення енергії наведені в ат. од.

Травлення поверхні кремнезему може відбуватися також з розривом силосанових зв'язків (рис. 2). Енергетичний бар'єр розщеплення силосанового зв'язку становить 127,5 кДж/моль. Ця величина є значно меншою у випадку, коли руйнування силіцій-кисневого каркасу відбувається як останній крок послідовного травлення (рис. 3) з утворенням молекули SiF₄ (рис. 4). Хоча перехідного стану знайдено не було, однак локальний мінімум, що відповідає структурі з п'ятикоординуваним атомом силіцію (рис. 4, *b*), дає уявлення про енергетичні витрати (47,2 кДж/моль), що супроводжують відокремлення молекули чотирифтористого силіцію від реакційного комплексу.

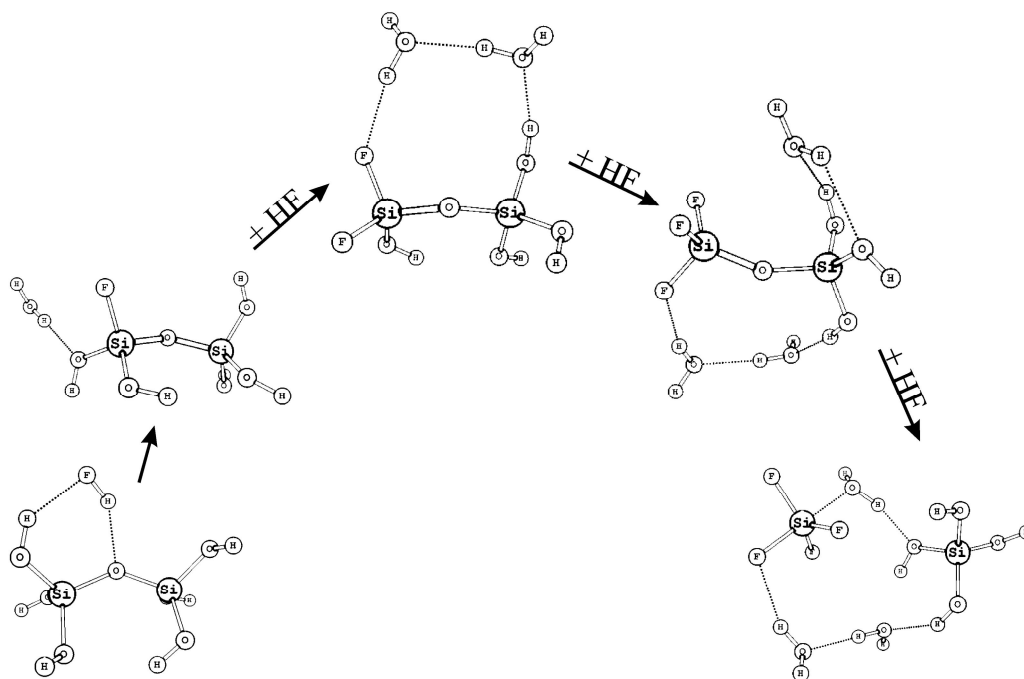


Рис. 3. Схематичне зображення процесу травлення молекули дисилікатної кислоти фтороводнем.

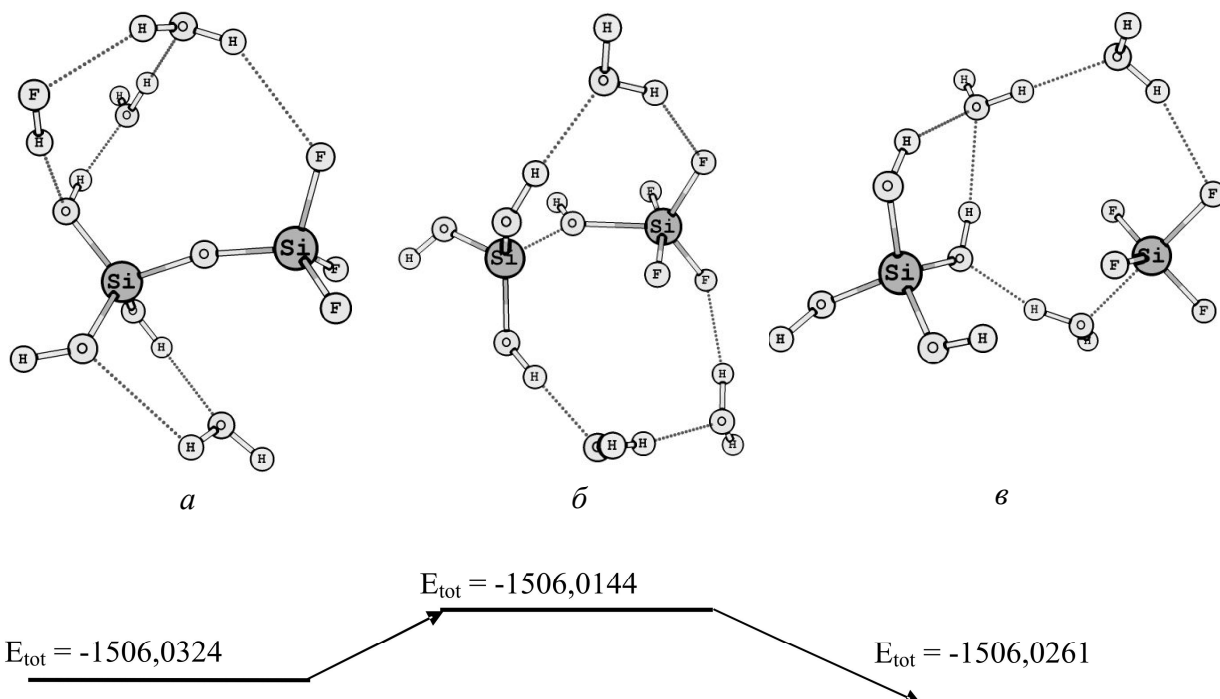


Рис. 4. Рівноважна просторова будова комплексу молекули HF та $(\text{OH})_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiF}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$, що є продуктом взаємодії молекули дисилікатної кислоти та трьох молекул фтороводню: *a* – молекулярний стан; *b* – стан при якому атом силіцію підвищує своє координаційне число до п'яти; *c* – стан, що відповідає за дисоціацію комплексу $(\text{OH})_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiF}_3$. Значення енергії наведені в ат. од.

Висновки

Виконано порівняльний аналіз просторової будови та енергетики утворення іонізованих та неіонізованих молекулярних асоціатів, що містять молекули HF та H_2O , у газовій фазі, у складі адсорбційних комплексів на поверхні кремнезему та у водному середовищі, яке розглядалось у супермолекулярному наближенні та в межах континуальної моделі. Результати свідчать, що процес травлення відбувається щонайменше у чотири етапи з послідовною атакою силосанових зв'язків молекулами HF та утворенням тетрафториду силіцію як кінцевого продукту.

Результати розрахунків вказують на можливість утворення аналогічних асоціатів на поверхні кремнезему. Адсорбція гідратованих комплексів HF поверхнею кремнезему здійснюється за рахунок силанольних груп та силосанових містків. Силанольні групи можуть утворювати водневі зв'язки з фторид-іоном та молекулами води, що входять до складу таких адсорбційних комплексів.

Література

1. Взаимодействие структурных силанольных групп поверхности кремнезема с безводными HF и HCl / В.А. Тертых, В.В. Павлов, Ю.И. Горлов, К.И. Ткаченко // Теорет. и эксперим. химия. – 1979. – Т. 15, № 4. – С. 400 – 405.
2. Воронин Е.Ф., Чуйко А.А. Исследование влияния электроно-акцепторных свойств атомов кремния поверхности кремнезема на хемосорбцию полярных молекул / Химия поверхности кремнезема. – В 2-х ч. / Под ред. А.А. Чуйко. – К., 2001. – Ч. 1. – С. 252 – 331.
3. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка, 1991. – 264 с.

4. Гунько В.М., Воронин Е.Ф., Чуйко А.А. Структура и роль сорбционных комплексов HF в реакции фторирования поверхности кремнезема // Журн. структурн. химии. – 1991. – Т. 61, Вып. 3. – С. 552 – 560.
5. Hoshino T., Nishioka Y. Etching process of SiO₂ by HF molecules // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 111, № 5. – P. 2109 – 2114.
6. Mechanism of Acid Dissociation in Water Clusters: Electronic Structure Studies of (H₂O)_nHX (n = 4, 7; X = OH, F, HS, HSO₃, OOSO₂H, OOH•SO₂) / A. Smith, A. Mark, V. Hillier, I.H. Hillier // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103, № 8. – P. 1132 – 1139.
7. Association Patterns in (HF)_m(H₂O)_n (m + n = 2-8) Clusters / B. Baburao, D.P. Visco Jr., T.V. Albu // J. Phys. Chem. – 2007. – V. 111, № 32. – P. 7940 – 7956.
8. Kuo J.-L., Klein M.L. Dissociation of hydrogen fluoride in HF(H₂O)₇ // J. Chem. Phys. – 2004. – V. 120, № 10. – P. 4690 – 4695.

A THEORETICAL STUDY ON THE INTERACTION BETWEEN SILICA SURFACE AND HYDROGEN FLUORIDE AQUEOUS SOLUTIONS

A.A. Kravchenko, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

*Equilibrium spatial structures and formation energies have been calculated for hydrofluoric acid complexes on silica surface by means of ab initio Hartree-Fock-Roothaan method with use of extended basis set 6-311++G**. The interaction has been examined between orthosilicic acid and hydrofluoric acid molecules accompanied by three water molecules. Energy effects have been calculated for destruction of disilicic acid molecule due to interaction with hydrofluoric acid molecules.*