

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

УДК 544.77.023.5:544.18

КВАНТОВОХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ФУЛЕРЕНОПОДІБНИХ МОЛЕКУЛ ДІОКСИДУ СИЛІЦІЮ $(\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{n/2}$

О.В. Філоненко, М.І. Терєбінська, В.В. Лобанов

*Институт хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна*

Подані результати квантовохімічних розрахунків (ТФГ, ВЗЛР, 3-21G) просторової структури та енергії утворення димерів сферичної фулереноподібної молекули діоксиду силіцію $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$. Показано, що найбільш стійким є комплекс, існування якого обумовлено 10 водневими зв'язками між силанольними групами мономерних молекул. Кожна силанольна група діє як донор електронної густини і протона. Утворення ковалентних зв'язків між мономерними молекулами (одного чи n 'яти) з відщепленням відповідної кількості молекул води є ендотермічним процесом.

Вступ

Масивні зразки кристалічних та аморфних модифікацій діоксиду силіцію внаслідок важливих електронних і оптичних властивостей об'ємної фази завжди привертати підвищену увагу. Але останнім часом в оптиці, мікро- та наноелектроніці, каталізі, хроматографічному розділенні, іонному обміні, сенсорній техніці та медицині широко використовують системи на основі кремнеземних нанокластерів [1–4]. Таке зміщення акцентів зумовлене суттєвою зміною властивостей кремнезему, як і будь-якої речовини, при переході від макро- до нанозразків. Нанокластери в конденсованому стані мають параметри кристалічної ґратки, теплоємність, температуру плавлення і електропровідність відмінні від значень для відповідних макрокристалів та аморфних зразків. Крім цього, у них з'являються нові оптичні, магнітні та електронні характеристики, змінюються реакційні та каталітичні властивості, зумовлені квантово-розмірними ефектами [5, 6]. Тому актуальними задачами на сьогодні є розробка методів синтезу нових наноматеріалів на основі діоксиду силіцію та дослідження їх внутрішньої структури та властивостей. Оскільки їх структура визначається особливостями перебігу стадій формування первинних частинок [7] особливо важливим є з'ясування механізму їх синтезу, починаючи від утворення зародків росту до кристалізації.

Незважаючи на значний прогрес в синтезі окремих нанорозмірних кремнеземних структур (нанокластерів, нанодротів, нанотрубок, наносфер, нанорозмірних плівок і мезопористих кремнеземів), просторова структура та деякі фізико-хімічні аспекти їхнього формування не до кінця з'ясовані. Поряд з успіхами, досягнутими в області синтезу та експериментальних досліджень даних наносистем, значний прогрес в розвитку уявлень про неорганічні наноструктури пов'язаний із застосуванням сучасних методів комп'ютерного моделювання, які дозволяють вирішити широке коло задач

щодо встановлення деталей атомної структури, факторів стабільності, природи хімічного зв'язку, а також є ефективними для прогнозування шляхів одержання нових неорганічних наноструктур та матеріалів на їх основі.

Більшість кремнеземвмісних матеріалів отримують золь-гель та гідротермальним методами синтезу, основним хімічним процесом на всіх стадіях яких є поліконденсація молекул ортосилікатної кислоти, яку схематично записують рівнянням



Експериментально встановлено [8], що впродовж перших годин золь-гель синтезу у розчині утворюються різні олігомерні види, а саме димери, тримери, тетрамери, три- та чотиричленні кільця, октамерні комірки та інші більш складні структури. Загалом поліконденсація приводить до утворення досить великих молекул з характеристичними розмірами від 5 до 100 нм, різних за складом та будовою полісилікатних кислот загальної формули $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x > 1$), які є типовими неорганічними полімерами. Від аналогічних класичних вуглеводневих полімерів вони відрізняються сферичною формою макромолекул [9]. Структура зародків (частинки розміру 1–2 нм), утворених при полімеризації мономерів силікатної кислоти, невідома. Існування силосанових структур типу $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3; n = 8, 10, 12, \dots$) [10], так званих олігомерних силсесквіоксанів, не виключає можливості утворення сферичних пустотілих молекул полісилосанів при поліконденсації силікатної кислоти. Однак однозначні докази їх утворення відсутні і тому не досліджена можлива їх структура.

В розчині силікатної кислоти може одночасно існувати величезна кількість інтермедіатів, включаючи вищезгадані олігомери. Експериментально важко виділити кожен з них (наприклад хроматографічно можна розділити лише низькомолекулярні форми із ступенем полімеризації до 10, інші форми ідентифікують під загальною назвою полімери), та дослідити такі їх властивості, як структурні параметри, енергію утворення, величини активаційних бар'єрів реакцій подальшого росту полісилосанового ланцюга тощо.

У роботі методами квантової хімії проаналізована можливість утворення фулереноподібних молекул полісилікатних кислот $[\text{HOSiO}_{1.5}]_n \equiv ((\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{n/2})$ $n = 20$ (рис. 1) за згаданим процесом, представлений аналіз їх рівноважних структур та розглянуто взаємодію між собою двох сферичних порожнистих молекул діоксиду силіцію $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$.

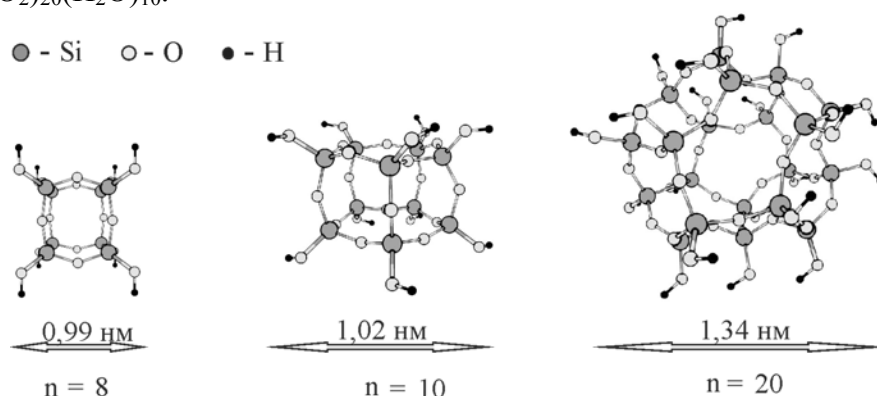


Рис. 1. Рівноважна просторова структура пустотілих каркасних молекул полісилікатних кислот.

Методи розрахунку

Розрахунки рівноважних структурних параметрів та енергій конденсації силікатних кислот виконані методом теорії функціоналу густини з гібридним обмінно-

кореляційним функціоналом B3LYP і базисним набором 6-31G(d, p) в рамках пакету програми US GAMESS [11]. Для врахування впливу розчинника застосовано модель континууму, що поляризується. Ця методика апробована в присвячених дослідженню кремнеземних систем роботах [12, 13], де показано узгодженість теоретично розрахованих та експериментальних значень їх енергії утворення і структурних параметрів рівноважного стану. При розрахунках енергії взаємодії між молекулами $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$, зважаючи на їх розмір, був використаний менший базис 3-21 G.

Результати та їх обговорення

Деякі властивості молекулярних кластерів полісилікатних кислот $[\text{HOSiO}_{1,5}]_n \equiv ((\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{n/2})$ $n = 8, 10, 20$, а саме розраховані параметри їх рівноважної просторової структури наведені на рис. 1 та в табл. 1. Пустотілі молекули $[\text{HOSiO}_{1,5}]_n$ фулереноподібної каркасної структури, будівельними блоками яких є силіційкисневі тетраедри, можна вважати похідними силсесквіоксанів $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$ ($R = \text{H}, -\text{CH}_3, \dots$). Кремнезем, в структурі якого всі (або майже всі) атоми силіцію містять гідроксильні групи, називається гідратованим кремнеземом. Такий тип полімерної структури утворюється в тому випадку, коли моносилікатна кислота чи олігомерні кислоти полімеризуються в підкисленому розчині при нормальній чи більш низьких температурах. В цих умовах силікатні кислоти полімеризуються у вигляді малих сферичних частинок порядку 1 – 2 нм, розміри яких відповідають розміру наведеної фулереноподібної полісилікатної кислоти $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$. При $\text{pH} = 2$ (що є ізоелектричною точкою для аморфного кремнезему) заряд поверхні дорівнює нулю. Тому розглядаються лише молекулярні форми силікатних кислот.

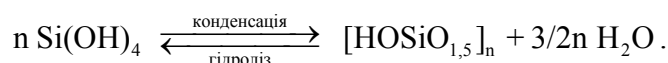
Таблиця 1. Структурні параметри рівноважних конфігурацій пустотілих каркасних молекул $[\text{HOSiO}_{1,5}]_n$

Структурний параметр	Ступінь полімеризації (n)		
	8	10	20
R (Si–O), нм	0,165	0,164	0,164
R (Si–O), нм (в Si–OH групі)	0,164	0,164	0,166
d (Si...Si)*, нм	0,310	0,310	0,310
$\angle \text{Si–O–Si}$, град.	140 – 163	136 – 162	134 – 148
$\angle \text{O–Si–O}$, град.	107,4; 110,3	108,2; 111,9	108,8; 110,7
$\angle \text{Si–O–H}$, град.	116	113-117	113-117

* відстань між атомами силіцію суміжних тетраедрів.

З табл. 1 видно, що валентні кути O–Si–O та довжини Si–O зв'язків для молекул $[\text{HOSiO}_{1,5}]_n$ практично не залежать від n, а їхні значення майже співпадають із відповідними величинами, отриманими для молекули ортосилікатної кислоти (кути O–Si–O – 106,2; 116,2 град., R (Si–O) – 0,165 нм). Окрім цього, вищезгадані параметри несуттєво відрізняються від параметрів структури α -кварцу ($\angle \text{O–Si–O} = 110$ град, R (Si–O) = 0,161 нм), найбільш стійкої кристалічної модифікації кремнезему.

Для оцінки стабільності даних молекул розраховано енергію їх утворення (безпосередньо з мономера) згідно реакції:



Результати розрахунків енергії утворення олігомерів ортосилікатної кислоти (включаючи дисилікатну, циклічні тетра- та пентасилікатні кислоти), отримані при врахуванні впливу середовища в РСМ наближенні, наведено в табл. 2, з якої випливає, що поліконденсація ортосилікатної кислоти – процес екзотермічний, причому із збільшенням числа структурних ланок енергетичний ефект реакції ($-E$) зростає. Це справедливо щодо утворення сферичних пустотілих молекул діоксиду силіцію (останні три рядки табл. 2), на противагу оберненій реакції їх гідролізу. В табл. 2 також наведено усереднені питомі значення енергії утворення силікоксанового зв'язку Si–O–Si ($-E/n_{зв}$). Аналіз величин $-E/n_{зв}$ показує, що утворення фулереноподібної молекули $Si_{20}O_{50}H_{20}$ є найбільш енергетично вигідним. При переході від комірки $Si_8O_{20}H_8$ до молекули $Si_{20}O_{50}H_{20}$ питома енергія утворення силікоксанового зв'язку зростає внаслідок зменшення напруженості в структурі, сформованій п'ятичленими циклами. Хоча структура молекули $Si_4O_{12}H_8$ відповідає напруженому чотиричленному циклу для неї величина $-E/n_{зв}$ вища, ніж для молекули $Si_5O_{15}H_{10}$, структура якої відповідає менш напруженому п'ятичленному циклу. Таке зростання усередненого значення питомої енергії утворення силікоксанового зв'язку в молекулі $Si_4O_{12}H_8$ можна пояснити додатковою стабілізацією за рахунок внутрішньомолекулярних водневих зв'язків.

Таблиця 2. Енергії конденсації (кДж/моль) олігомерів ортосилікатної кислоти

Полісилікатна кислота	$-E$	$n_{зв}^*$	$-E/n_{зв}$
$Si_2O_7H_6$	15,22	1	15,22
$Si_4O_{12}H_8$	66,64	4	16,66
$Si_5O_{15}H_{10}$	81,07	5	16,21
$Si_8O_{20}H_8$	173,16	12	14,43
$Si_{10}O_{25}H_{10}$	241,65	15	16,11
$Si_{20}O_{50}H_{20}$	519,37	30	17,31

* $n_{зв}$ – кількість наявних силікоксанових зв'язків Si–O–Si.

Напівемпіричним методом PM7 із врахуванням середовища в COSMO наближенні з допомогою програмного модуля MOPAC 2009 розраховано енергії конденсації олігомерів силікатної кислоти різної топологічної форми, утворених при полімеризації 20 молекул $Si(OH)_4$ (табл. 3).

Розглянуто випадки утворення кластера $Si_{20}O_{56}H_{32}$ (рис. 2 а), пласка структура якого представлена шестичленими кільцями, кластера $Si_{20}O_{55}H_{30}$ у формі напівсфери внаслідок появи у його структурі п'ятичленного кільця (рис. 2 б) та кластера $Si_{20}O_{50}H_{20}$ – фулереноподібної молекули діоксиду силіцію (рис. 2 в).

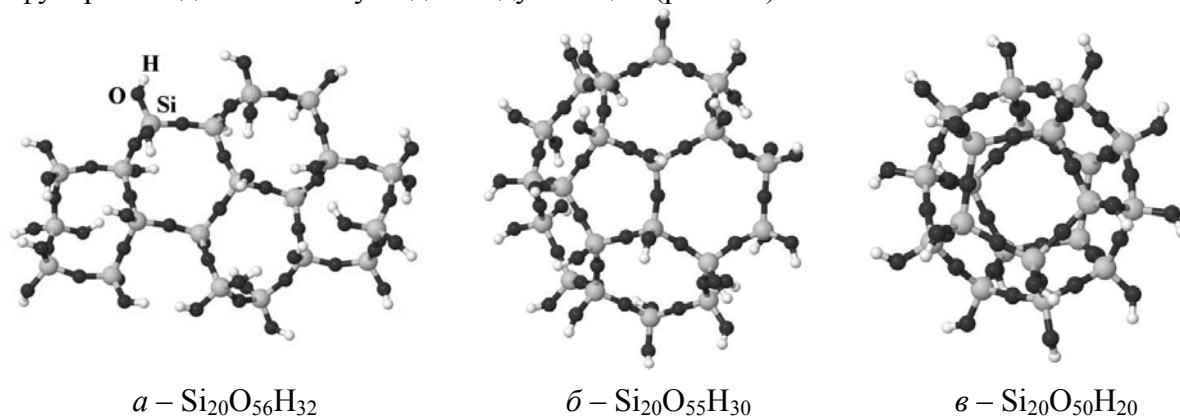


Рис. 2. Рівноважні структури олігомерів ортосилікатної кислоти різної топологічної форми, які містять 20 атомів силіцію.

З табл. 3 видно, що утворення останньої є найбільш енергетично вигідним. Це вказує на можливість існування у розчині таких замкнутих сферичних структур, як інтермедіатів, які можуть виступати вторинними будівельними одиницями систем на основі діоксиду силіцію.

Таблиця 3. Енергії конденсації (кДж/моль) олігомерів ортосилікатної кислоти різної топологічної форми, які містять 20 атомів силіцію

	$\text{Si}_{20}\text{O}_{56}\text{H}_{32}$	$\text{Si}_{20}\text{O}_{55}\text{H}_{30}$	$\text{Si}_{20}\text{O}_{50}\text{H}_{20}$
– E	1779,887	1818,486	2357,904
$n_{\text{зв}}$	24	25	30
– E/ $n_{\text{зв}}$	74,16	72,74	78,597

* $n_{\text{зв}}$ – кількість наявних силосанових зв'язків Si–O–Si.

Зважаючи на можливість взаємодії цих вторинних будівельних одиниць важливо було дослідити типи зв'язків між собою фулереноподібних молекул діоксиду силіцію $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$, оскільки така взаємодія може привести до утворення більш складних структур, а саме будівельних одиниць вищого рівня.

Проведені розрахунки енергії міжмолекулярної взаємодії двох молекул $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ між собою показали, що стійкість димера $[(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}]_2$ може бути обумовлена утворенням 10 водневих зв'язків, сформованих силанольними групами, кожна з яких є і електронодонором і протондонором (рис. 3 а, табл. 4).

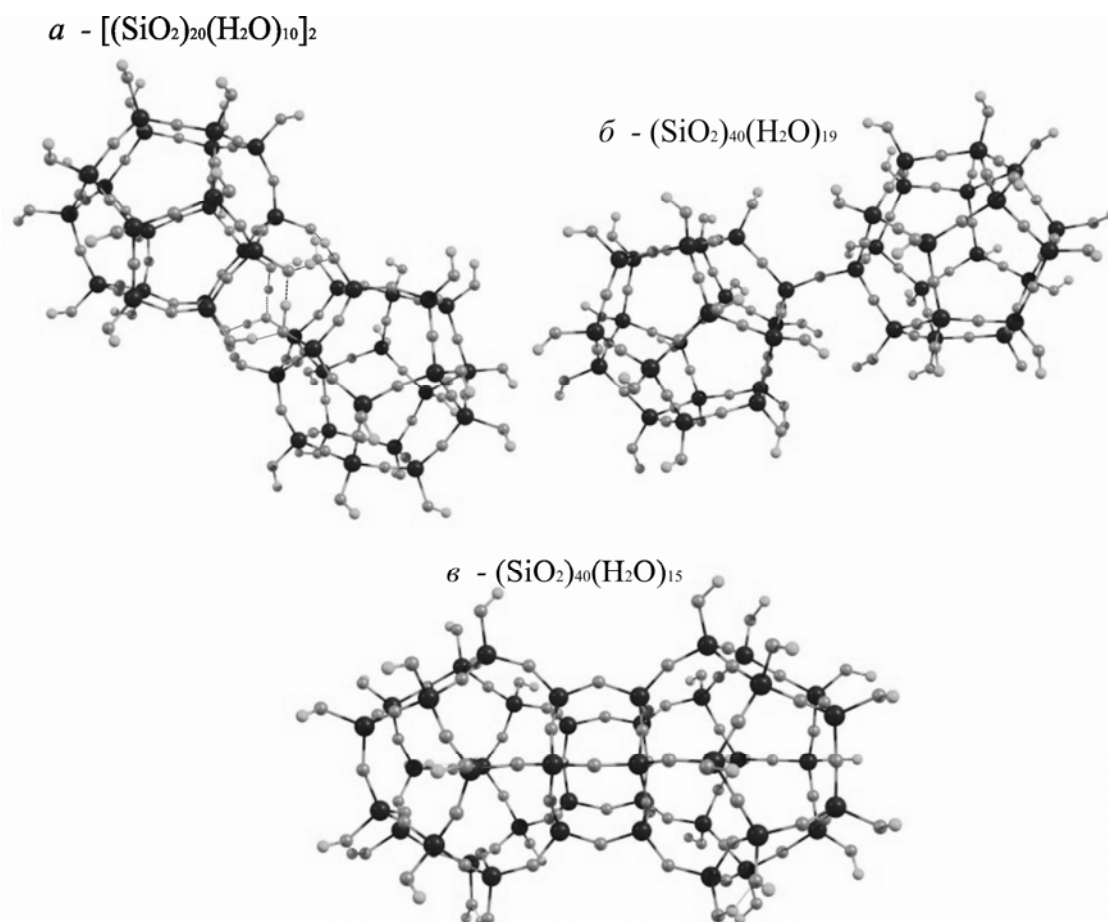


Рис. 3. Просторова структура димерів молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$.

Енергія міжмолекулярної взаємодії при цьому становить $-409,0$ кДж/моль, а енергія одного водневого зв'язку складає $-40,9$ кДж/моль і знаходиться в інтервалі типових значень енергії водневого зв'язку за участю атомів кисню та водню.

Таблиця 4. Енергії утворення (кДж/моль) димерів молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$

	$[(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}]_2$	$(\text{SiO}_2)_{40}(\text{H}_2\text{O})_{19}$	$(\text{SiO}_2)_{40}(\text{H}_2\text{O})_{15}$
$E_{\text{утв}}$	$-409,0$	$143,3$	$144,6$
n зв'язків	10 (водневих)	1	5 (ковалентних)
$E_{\text{утв}}/n$	$-40,9$	$143,3$	$28,9$

Домінуюча роль водневих зв'язків у міжмолекулярній взаємодії молекул $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ підтверджується розподілом молекулярного електростатичного потенціалу в околі їх силанольних груп. З рис. 4 видно, що на відстані $\sim 0,17$ нм від атома кисню групи $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ знаходиться мінімум електростатичного потенціалу, в якому можлива локалізація протона силанольної групи іншої молекули, про що свідчить розрахована рівноважна структура димера $[(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}]_2$.

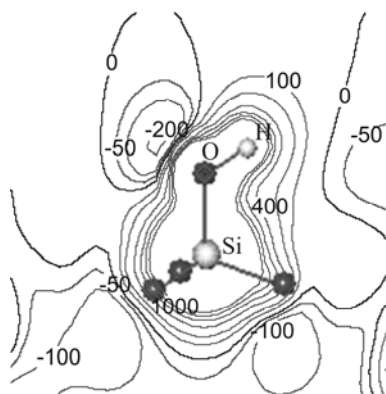


Рис. 4. Карта розподілу електростатичного потенціалу (кДж/моль) в околі силанольної групи молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$.

Утворення ковалентного зв'язку між молекулами $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ (рис. 3 б та табл. 4) з відщепленням молекули води є ендотермічним процесом. Енергія утворення молекули $(\text{SiO}_2)_{40}(\text{H}_2\text{O})_{19}$ становить $143,3$ кДж/моль, що корелює із тим, що більшість кремнеземвмісних матеріалів утворюються при підвищених температурах [14].

Утворення димеру з п'ятьма ковалентними зв'язками $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ між мономерними молекулами (рис. 3 в, табл. 4) вимагає затрати $144,6$ кДж/моль енергії. Енергія утворення одного зв'язку становить $28,9$ кДж/моль. Це значення значно нище від енергії утворення одного ковалентного зв'язку у випадку (рис. 3 б), що пов'язано із значними внутрішньомолекулярними силами відштовхування, які виникають між близько розташованими термінальними $-\text{OH}$ групами в молекулі $(\text{SiO}_2)_{40}(\text{H}_2\text{O})_{19}$.

Висновки

Фулереноподібна молекула $(\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{n/2}$ ($n = 20$), порівняно із олігосилікатними кислотами із ступенем полімеризації $N = 2 - 10$, існування яких у водних розчинах підтверджено експериментально, характеризується підвищеною стабільністю щодо розпаду на ортосилікатну кислоту. Це свідчить про можливість її існування у розчинах силікатних кислот, як інтермедіату утвореного при гідротермальному та золь-гель синтезі систем на основі діоксиду силіцію. Фулереноподібні молекули силікатних кислот можуть бути будівельними блоками кремнеземних структур складної будови.

Показано, що міжмолекулярна взаємодія молекул $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ забезпечується утворенням водневих зв'язків між ними. Ковалентне зв'язування молекул є ендотермічним процесом.

Література

1. Singho N.D., Johan M.R. Complex impedance spectroscopy study of silica nanoparticles via sol-gel method // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – V. 7. – P. 5604–5615.
2. Hentze H.-P., Raghavan S.R., McKelvey C.A., et al. Silica hollow spheres by templating of cationic vesicles // *Langmuir*. – 2003. – V. 19, N 4. – P. 1069–1074.
3. Mokoena E.M., Datye A.K., Coville N.J. A systematic study of the use of DL-tartaric acid in the synthesis of silica materials obtained by the sol-gel method // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2003. – V. 28, N 3. – P. 307–317.
4. Tong L., Gattass R.R., Ashcom J.B., et al. Subwavelength-diameter silica wires for low-loss optical wave guiding // *Nature*. – 2003. – V. 426, N 6968. – P. 816–818.
5. Glinka Y.D. Two-photon-excited luminescence and defect formation in SiO_2 nanoparticles induced by 6.4-eV ArF laser light // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 62, N 2. – P. 4733–4743.
6. Altman I.S., Lee D., Chung J.D., et al. Light absorption of silica nanoparticles // *Phys. Rev. B*. – 2001. – V. 63, N 16. – P. 161402-1–161402-4.
7. Zhang X.-Q., Trinh T.T., Santen R.A. et al. Mechanism of the initial stage of silicate oligomerization // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 6613–6625.
8. Trinh T.T., Jansen A.P., Santen R.A. et al. Effect of counter ions on the silica oligomerization reaction // *Chem. Phys. Chem.* – 2009. – V. 10, N 11. – P. 1775–1782.
9. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – Москва: Академкнига, 2004. – 201 с.
10. Cheng W.-D., Xiang K.-H., Pandey R., et al. Calculation of linear and nonlinear optical properties of H-Silsesquioxanes // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104, N 29 – P. 6737–6742.
11. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., et al. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14, N 11. – P. 1347–1363.
12. Chu T.S., Zhang R.Q., Cheung H.F. Geometric and electronic structures of silicon oxide clusters // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – V. 105, N 9. – P. 1705–1709.
13. Nayak S.K., Rao B.K., Khanna S.N., et al. Atomic and electronic structure of neutral and charged Si_nO_m clusters // *J. Chem. Phys.* – 1998. – V. 109, N 4. – P. 1245–1250.
14. Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А. Наноструктура частиц диоксида кремния, полученных многоступенчатым методом Штобера-Финка-Бона // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2011. – Т. 2, № 4. – С. 373–384.

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ МОЛЕКУЛ
ДИОКСИДА КРЕМНИЯ $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$**

О.В. Филоненко, М.И. Терембинская, В.В. Лобанов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Представлены результаты квантовохимических расчетов (ТФП, B3LYP, 3-21G) пространственной структуры и энергии образования димеров сферической фуллереноподобной молекулы диоксида кремния $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$. Показано, что наиболее устойчивым является комплекс, существование которого обусловлено 10 водородными связями между силанольными группами мономерных молекул. Каждая силанольная группа действует как донор электронной плотности и протона. Образование ковалентных связей между мономерными молекулами (одной или пяти) с отщеплением соответствующего количества молекул воды является эндотермическим процессом.

**QUANTUM CHEMICAL MODELING OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS
OF FULLERENE-LIKE SILICON DIOXIDE MOLECULES $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$**

O.V. Filonenko, M.I. Terebinska, V.V. Lobanov

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

The results has been presented of quantum-chemical calculations (DFT, B3LYP, 3-21G) of the spatial structure and formation energy of dimers of fullerene-like spherical silicon dioxide molecules $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$. It has been shown that the most stable is complex with 10 hydrogen bonds between the silanol groups of the monomer molecules. Each silanol group acts as a donor of electron density and proton. The formation of covalent bonds between monomer molecules (one or five) with removal of appropriate number of water molecules is endothermic process.