

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ, ПРИРОДА И СВОЙСТВА ЕЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

УДК 541.183

В. В. Лобанов, Ю. И. Горлов

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОВЕРХНОСТИ SiO_2 И ПРИРОДА ЕГО АДсорбЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ

В рамках метода МО ЛКАО ССП в валентном приближении МЧПДП/3 рассмотрено электронное строение кластерных моделей кремнезема со структурой β -кristобалита. Приведены результаты расчета электростатического потенциала у поверхности граней (111) и (100) с терминальными ОН-группами. Анализ особенностей профилей электростатического потенциала использован для качественной оценки адсорбционной активности центров поверхности кремнезема, строения и стереохимии адсорбционных комплексов полярных соединений. Показано, что первичными центрами адсорбции малых полярных молекул являются гидроксильные атомы кремния.

Физические и химические свойства поверхности дисперсных кремнезёмов, как известно, в значительной мере определяются наличием структурных гидроксильных групп [1, 2]. Для этих групп (см., например, обзор [3]) характерна некоторая, хотя и сравнительно невысокая протонодонорная способность, с чем можно связать ионообменные свойства поверхности. Существует и другая точка зрения на природу поверхностных силанольных групп, согласно которой они имеют основной характер (т. е. в какой-то степени аналогичны анионам OH^-) [4]. Однако в обоих случаях химическое поведение структурных гидроксидов отличается от поведения ионов H^+ и OH^- в растворе и газовой фазе. В такой же мере различаются свойства силанольных групп кремнезёма и ортокремневой кислоты и ее олигомеров в растворе [3]. Это определяется, по-видимому, «эффектом твёрдого тела», т. е. влиянием электростатического поля, создаваемого атомами решетки SiO_2 , напряженность (E) которого, очевидно, существенно сказывается на величине энергетических эффектов первичных актов адсорбции молекул.

Естественно, что наиболее последовательный подход к рассмотрению природы адсорбционных центров (АЦ) должен включать исследование электронного строения адмолекул в электростатическом поле полубесконечного кристалла [5]. Вместе с тем даже один анализ пространственного распределения электростатического потенциала [4] поверхностного слоя твёрдого тела может быть важным источником качественной информации о возможной структуре АЦ. В литературе содержатся сравнительно немногочисленные сведения о расчетах значений напряженности поля E и его потенциала ϕ у поверхности твёрдых тел, относящиеся в основном к металлам [6], цеолитам [7], галогенидам щелочных металлов [8]. Электростатический потенциал (ЭСП) у поверхности SiO_2 рассматривался, в частности, в работе [9]. Однако строгость приближений, в рамках которых были построены профили ϕ поверхностного слоя кремнезёма со структурой кристобалита в работе [9], недостаточна. Следует отметить, что распределения E и ϕ чаще всего вычислялись с помощью так называемых ионных моделей, отличающихся главным образом значениями зарядов на атомах рассматриваемых систем. К числу основных недостатков этих моделей следует отнести произвольность предположений о наиболее вероятных значениях этих зарядов, что вызывает сомнения в корректности рассчитанных величин напряженности поля и его потенциала.

В настоящей работе представлены результаты расчета распределения электростатического потенциала у поверхности граней (111) и (100) β -крис-

© В. В. Лобанов, Ю. И. Горлов, 1993

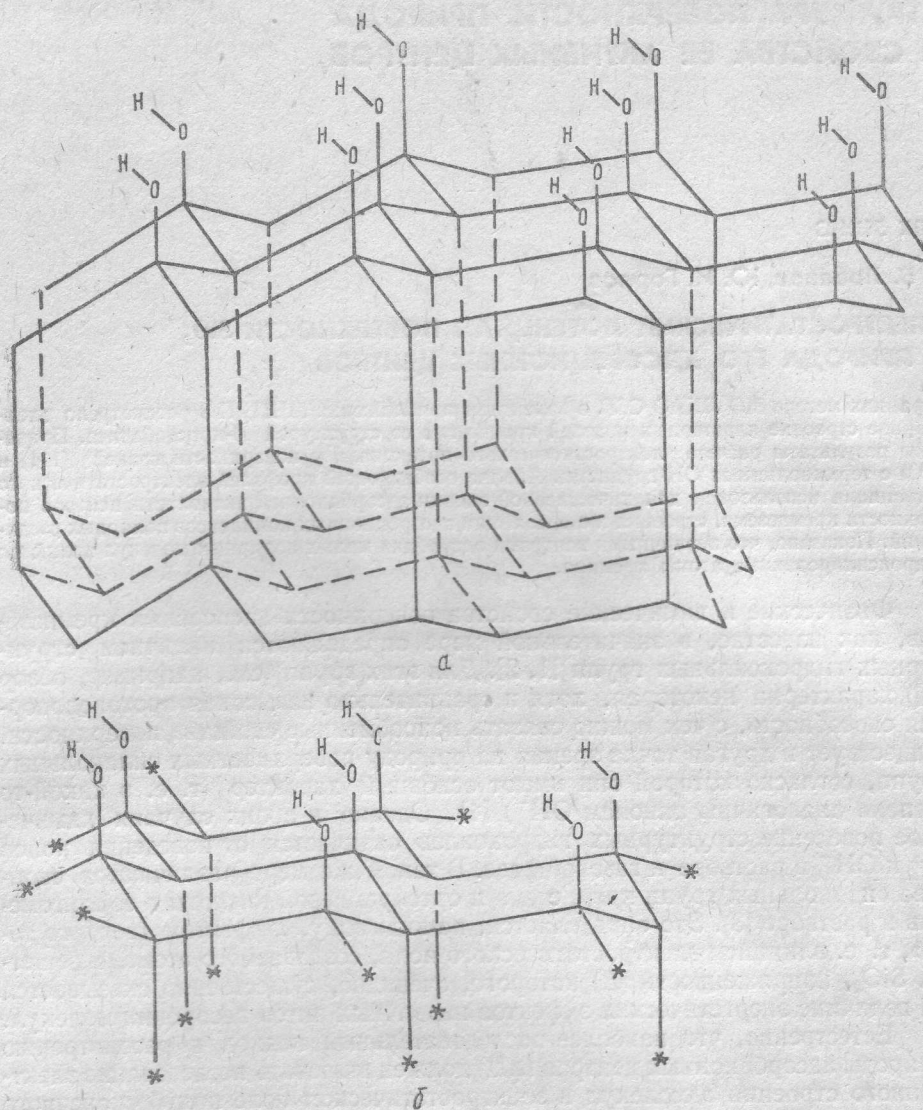


Рис. 1. Схематическое изображение строения поверхностного слоя со структурой грани (111) β -кристобалита (а) и строение кластера, моделирующего грань (111) β -кристобалита с терминальной ОН-группой (б)

тобалита. Отметим, что качественные выводы об особенностях пространственного распределения ϕ в данном случае применимы и к дисперсным кремнеземам — силикагелям и к аэросилу, поверхность которых в структурном аспекте напоминает упомянутые грани β -кристобалита [10, 11]. При расчетах ϕ использованы три модели, в первой из которых предполагалось наличие в объеме кремнезема и на его поверхности ионов Si^{4+} , O^{2-} , H^+ , а расчет ϕ осуществлялся простым суммированием вкладов от всех ионов. Во втором случае заряды на атомах кремния, кислорода и водорода выбирались из данных квантовохимических расчетов родственных систем. В рамках третьей, наиболее реалистичной модели предполагается расчет молекулярных кластеров с последующим использованием не только зарядов на атомах, но и волновой функции для вычисления ϕ в произвольной точке (r_0) поверхности SiO_2 :

$$\phi(r_0) = \int \rho(r') |r_0 - r'|^{-1} dv', \quad (1)$$

где $\rho(r')$ — зарядовая плотность в точке с текущей координатой r' . Такой подход к отличие от моделей, оперирующих лишь с точечными зарядами, учитывает пространственное распределение электронной плотности.

На относительно больших расстояниях (~ 1 нм) от поверхности SiO_2 все рассмотренные модели дают совпадающие значения $\phi(r)$. Вместе с тем при уменьшении r первые две модели приводят к явно нефизическим значениям, что проявляется в наличии локальных минимумов ϕ , удаленных от ближайших атомов на расстояния, заметно меньшие типичных значений длин химических связей. К тому же в рамках этих подходов не учитываются неподеленные электронные пары атомов кислорода гидроксильных групп и силоксановых связей, существенно влияющие на адсорбционные свойства активных центров. В связи с тем что наиболее реалистичная модель свободна от этих недостатков, все представленные ниже результаты получены на ее основе.

Поскольку более двух третей гидроксильного покрова дисперсных кремнеземов расположено на участках поверхности, близких по структуре к грани (111) β -кristобалита, прежде всего рассмотрим именно этот случай. На рис. 1, а приведен фрагмент поверхностного слоя SiO_2 со структурой грани (111). Разумеется, реальные размеры кластерных моделей, используемых нами в квантовохимических расчетах, определяются возможностями программы и ЭВМ (в данном случае БЭСМ-6). Поэтому при моделировании грани (111) β -кristобалита мы ограничились расширенным кластером $\text{Si}_{13}\text{O}_{37}\text{H}_7(\text{Si}^*)_{15}$ [12] (Si^* — псевдоатомы кремния, представляющие собой атомы водорода, которые заменяют решеточные атомы кремния и помещены на определенных расстояниях (в зависимости от метода расчета) от ближайших атомов кислорода в кластере; они вводятся для пассивации оборванных связей по периметру кластера и учета граничных условий). Электронное строение кластерных моделей SiO_2 рассматривалось в рамках метода МО ЛКАО ССП в валентном приближении МЧПДП/3 [13]. При этом использовались следующие структурные параметры: $R_{\text{OSi}^*} = 0,07$ нм, $R_{\text{SiO}} = 0,165$, $R_{\text{SiOH}} = 0,1713$, $R_{\text{OH}} = 0,095$ нм; углы SiOH и Si^*OSi равны соответственно 105 и 180° . Рассмотрено также строение кластерной модели объемной части кремнезема (см. рис. 1, б); в этом случае поверхностные гидроксилы заменялись группами OSi^* . Анализ рис. 1 показывает, что трансляцией этих двух кластеров можно представить всю поверхность со структурой грани (111) и объем кристалла кристобалита.

При вычислении потенциала в произвольной точке у поверхности вклады от всех атомов, содержащихся в полусфере радиусом $2,5$ нм, учитывались в рамках третьей модели, а от атомов, находящихся вне этой полусферы, — с помощью второй модели (с простым суммированием потенциалов точечных зарядов в узлах решетки). Выбор радиуса полусферы, вообще говоря, зависит от величин слэтеровских экспонент базисных функций. При определении ϕ вклады от псевдоатомов не учитывались, а от концевых атомов кислорода, обеспечивающих связь кластеров между собой, учитывались с весом $0,5$. Вычисления ϕ проводились в одноцентровом приближении без предварительной ортогонализации атомного базиса [14].

На рис. 2, а представлен профиль электростатического потенциала в поверхностном слое SiO_2 со структурой грани (111) β -кristобалита в плоскости одной из силанольных групп гексагонального цикла, образованного сочленениями шести кремнийкислородных тетраэдров. В этой плоскости четко прослеживаются изопотенциальные линии с положительными и отрицательными значениями потенциала. На расстоянии $\sim 0,1$ нм от атома кислорода группы $\equiv\text{SiOH}$ имеется минимум $\phi(r)$. В окрестности атомов водорода и кремния характерны протяженные области с положительным потенциалом.

Анализ особенностей профиля ϕ (рис. 2, а) дает основание полагать, что при адсорбции полярных соединений вероятно такое место локализации адмолекулы, которое соответствует расположению положительно заряженной ее части в области отрицательных, а отрицательно заряженной — в области положительных значений потенциала (при отсутствии стерических

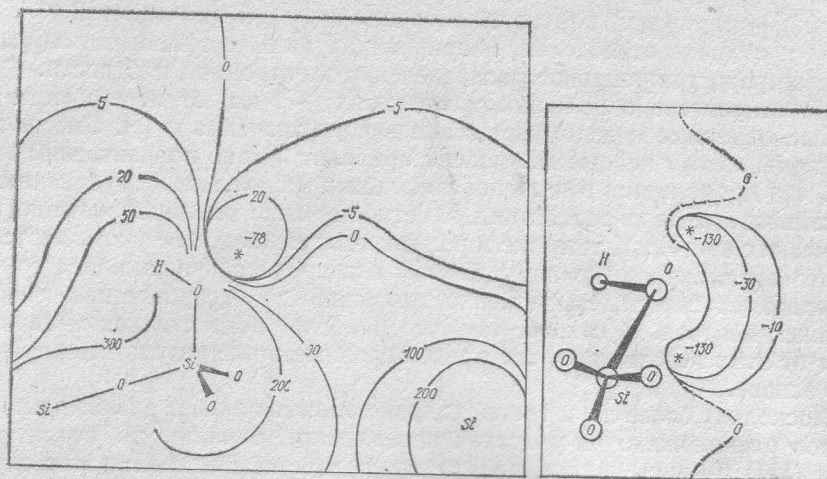


Рис. 2. Профиль электростатического потенциала в окрестности грани (111) β -квистобалита (в кДж/моль) (а) и распределение отрицательных значений электростатического потенциала в окрестности изолированной силанольной группы в плоскости локализации неподеленных пар атома кислорода (б)

препятствий). В случае малых полярных молекул (например, H_2O , HF) возможно внедрение электронодонорной группы (или атома) в координационную сферу гидроксированного атома кремния, на границе которой ϕ имеет высокие положительные значения. При этом размещение атома водорода адмолекулы в окрестности атома кислорода силанольной группы в области с отрицательным потенциалом соответствует образованию четырехцентровых комплексов. Такие комплексы в некоторых работах (например, [15]) рассматривались как сравнительно стабильные интермедиаты реакций нуклеофильного замещения гидроксильных групп у атома кремния анионами. Следует отметить, что даже в том случае, если электроотрицательная группа протонодонорной молекулы располагается вне координационной сферы атома $\text{Si}(\text{OH})$, энергетически выгоднее, по-видимому, связывание этой молекулы, в частности H_2O , таким образом, чтобы в роли протонодонора выступала именно она, а не структурный гидроксил поверхности SiO_2 . Этот качественный вывод согласуется с результатами непосредственных квантовохимических расчетов энергетики водородной связи в системе $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ [16]. Характерно, что в окрестности негидроксированных атомов кремния изопотенциальные линии с высоким значением ϕ (см. рис. 2, а) удалены от этих атомов на расстояния, меньшие длин силиконовых связей. Это делает маловероятной координацию полярных молекул адсорбата в таких областях.

Особый интерес представляет область с высокими положительными значениями ϕ в гексагональной полости поверхностного слоя и вблизи входа в нее, формирующая наиболее значительный адсорбционный потенциал для связывания анионов и малых электронодонорных молекул (ЭДМ). При этом анионы и адмолекулы могут координироваться в транс-положении к группе $(\text{Si})\text{OH}$ в полном согласии с данными квантовохимических расчетов энергий комплексообразования в адсорбционных комплексах (АК) воды [16]. Располагающаяся выше входа в полость область с невысокими отрицательными значениями ϕ определяет, по-видимому, наличие сравнительно низкого потенциального барьера для проникновения малых анионов ЭДМ внутрь полости (см. также [17]).

Аналогичные выводы о строении первичных АК H_2O и путях проникновения ее в приповерхностный слой SiO_2 сделаны в работе [18] на основании анализа профилей электронной плотности, рассчитанных методом ППДП/2 для ряда модельных кластеров с существенно завышенными длинами силиконовых связей (0,181—0,184 нм). Согласно [19], это значительно завышает координационную ненасыщенность атомов кремния. Подтверж-

дение этих выводов в рамках более точного метода расчета (МЧПДП/3) и более надежных моделей поверхностных структур SiO_2 , представленное в настоящей работе, является убедительным доводом в их пользу.

Анализ пространственного строения соединений, содержащих группы (Si) OH, позволяет предположить близкую к тетраэдрической конфигурацию четырех локализованных молекул орбиталей, реализующих связи R—O, O—H и заселенных неподеленными электронными парами атома кислорода. Поэтому представляет интерес рассмотрение профиля электростатического потенциала в плоскости, проходящей через биссектрису угла SiOH перпендикулярно к плоскости профиля (рис. 2, б). Из этого рисунка следует, что абсолютные минимумы потенциала расположены по обе стороны от плоскости угла SiOH на расстояниях $\sim 0,1$ нм от атома кислорода. На этом

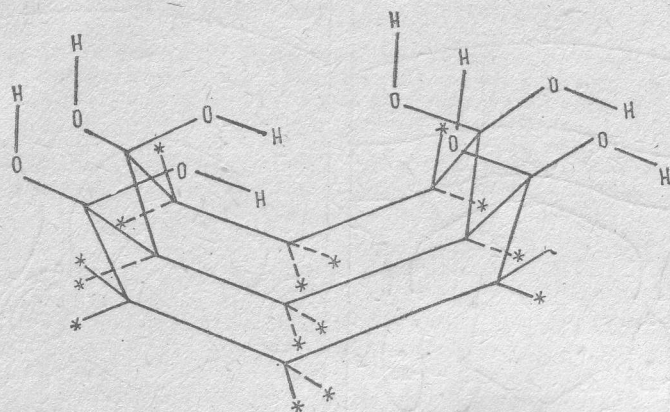


Рис. 3. Строение кластера, моделирующего грань (100) β -кристобалита с терминальными двойными гидроксидными группами

основании можно детализировать особенности строения упомянутых выше четырехцентровых комплексов ЭДМ. По-видимому, энергетически наиболее выгодны такие конформации этих комплексов, в которых атом водорода протонодонорной молекулы расположен вне плоскости SiOH. Не вдаваясь в подробный анализ следствий, вытекающих из неплоской структуры четырехцентровых комплексов с участием атомов кремния силанольной группы, можно предполагать полезность подобной детализации для более углубленного понимания механизмов некоторых химических реакций, в котором такие АК являются интермедиатами.

Рассмотрим электростатический потенциал вблизи поверхности кремнезема со структурой грани (100) β -кристобалита. Строение такой поверхности с терминальными парными гидроксидными группами представлено на рис. 3. При вычислении ϕ в качестве модели поверхностного слоя в этом случае использовался кластер $\text{Si}_{13}\text{O}_{38}\text{H}_6(\text{Si}^*)_{18}$. Анализ профиля потенциала в плоскости терминальных гидроксидных групп, не возмущенных водородными связями (рис. 4, а), позволяет сделать ряд выводов качественного характера. Наличие локальных областей отрицательного потенциала в пространстве между атомами кислорода гидроксидных соседних силанольных групп определяет высокую вероятность образования водородных связей между этими гидроксидными группами с локализацией протонов в окрестности минимумов ϕ . Сплошная область положительных значений ϕ над цепочкой терминальных гидроксидных групп должна создавать достаточно ощутимый потенциальный барьер для проникновения катионов к центрам повышенной основности. Сравнительно невысокие положительные значения потенциала у атомов водорода

групп $\text{Si}(\text{OH})_2$ не дают основания предполагать возможность прочного связывания молекул протоноакцепторов. В то же время, если пренебречь различиями поляризуемости атомов адмолекул, что не очень существенно, по-видимому, на значительных расстояниях от поверхности, следует ожидать заметную компенсацию вкладов притяжения отрицательно заряженной

и выталкивания положительной частей ЭДМ в областях медленного изменения ϕ . В случае адсорбции воды это означало бы гидрофобность участков поверхности с силандиольными группами, не возмущенными водородными связями.

Характер эквипотенциальных линий претерпевает значительные изменения в случае, если гидроксилы соседних групп >Si(OH)_2 образуют водородные связи (см. рис. 4, б). Уменьшается экранирование локальных включений с отрицательным потенциалом областями с положительными значениями ϕ , что означает снижение потенциального барьера при адсорбции катионов. Возрастание положительного потенциала у атомов водорода ОН-

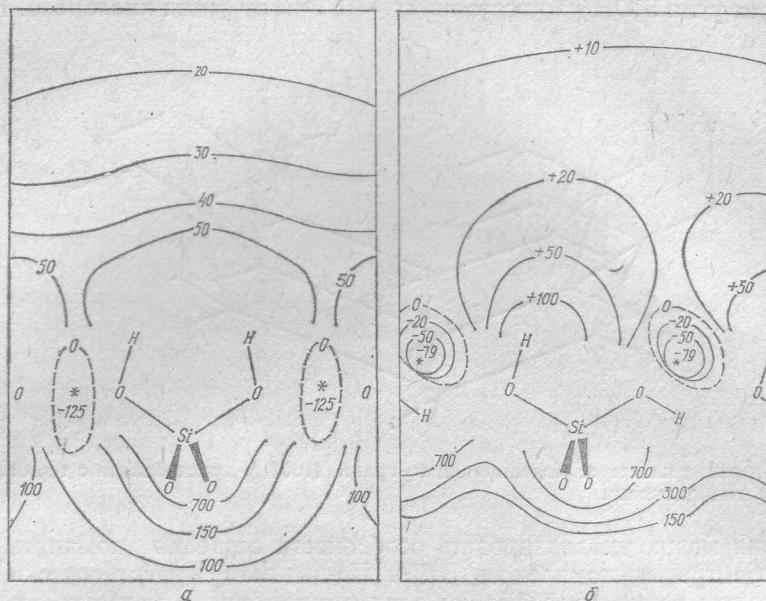


Рис. 4. Профили электростатического потенциала в окрестности грани (100) с невозмущенными (а) и возмущенными (б) водородной связью геминальными гидроксильными группами

групп, не вовлеченных в водородные связи, в определенной мере отражает рост протондонорной способности этих групп. Одновременно несколько увеличиваются значения ϕ в области минимумов отрицательного потенциала у атомов кислорода. Таким образом, адсорбционная активность фрагментов поверхности SiO_2 со структурой грани (100) β -кristобалита должна существенно изменяться по мере вовлечения соседних силандиольных групп в систему водородных связей с заметной тенденцией к повышению. Можно также полагать, что миграция ЭДМ в области с высоким положительным потенциалом у атомов кремния затруднена в плоскости геминальных гидроксильных групп. Сопоставление профилей ϕ для участков поверхности со структурой граней (111) и (100) β -кristобалита с терминальными силандиольными группами (рис. 2, б) и силандиольными группами (рис. 4) позволяет предполагать, что их адсорбционные свойства и, возможно, реакционная способность заметно отличаются.

В заключение остановимся на некоторых аспектах стабилизации адсорбционных комплексов полярных молекул электростатическим полем решетки кремнезема. Вследствие намного меньших значений потенциала над поверхностью, в том числе и в окрестности структурных гидроксильных групп, по сравнению с характерными значениями ϕ в приповерхностном слое вблизи атомов кремния следует ожидать заведомо большей стабилизации координационных АК ЭДМ у атомов Si(OH) , особенно в гексагональных структурных полостях (см. также [20]). Поэтому стабилизирующая добавка за счет взаимодействия с полем в случае водородно-связанных комплексов полярных молекул существенно меньше, чем для координационных

АК. Предполагаемая значительная стабилизация адсорбционных структур малых ЭДМ в полостях, коррелирующая с высокими значениями напряженности электрического поля в пустотах решетки кремнезема ($\sim 10^7$ В/см) [21], объясняет прочное удерживание поверхностью SiO_2 таких соединений, как вода, *n*-спирты, нитрилы [11].

Таким образом, анализ особенностей распределения электростатического потенциала в приповерхностном слое кремнезема позволяет уточнить строение и стереохимию первичных адсорбционных комплексов и дает наглядное представление о негидроксильной природе центров адсорбции малых полярных соединений.

1. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков.— М.: Наука, 1978.— 255 с.
2. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений.— М.: Наука, 1972.— 459 с.
3. Ласкорин Б. Н., Стрелко В. В., Стражеско Д. Н., Денисов В. И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии.— М.: Атомиздат, 1977.— 304 с.
4. Чукин Г. Д., Малевич В. И. // Журн. структур. химии.— 1977.— 18, № 1.— С. 97—106.
5. Девисон С., Левин Дж. Поверхностные (таммовские) состояния.— М.: Мир, 1978.— 231 с.
6. Copeland R. F. // J. Phys. Chem.— 1971.— 75, N 19.— P. 2967—2969.
7. Preuss E., Londen G., Peuckert M. // Ibid.— 1985.— 89, N 13.— P. 2955—2961.
8. Oliven J. // Phys. stat. solidi B.— 1986.— 138, N 2.— P. 457—464.
9. Миронов С. Л., Горлов Ю. И., Чуйко А. А. // Укр. физ. журн.— 1979.— 24, № 7.— С. 983—987.
10. Липпман Э. Т., Самосон А. В., Брей В. В., Горлов Ю. И. // Докл. АН СССР.— 1981.— 259, № 2.— С. 403—408.
11. Горлов Ю. И. // Журн. физ. химии.— 1985.— 59, № 5.— С. 1213—1218.
12. Горлов Ю. И., Заяц В. А., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия.— 1986.— 22, № 5.— С. 533—545.
13. Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo D. H. // J. Amer. Chem. Soc.— 1975.— 97, N 6.— P. 1285—1293.
14. Anthony D. J. // Theor. chim. acta.— 1981.— 59, N 1.— P. 81—85.
15. Тертых В. А. Закономерности химических реакций и направленные синтезы в поверхностном слое дисперсных кремнезёмов. : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Киев : ИФХ АН УССР.— 1985.— 24 с.
16. Горлов Ю. И., Заяц В. А., Чуйко А. А. // Теорет. и эксперим. химия.— 1988.— 24, № 5.— С. 532—545.
17. Горлов Ю. И., Конопля М. М., Чуйко А. А. // Там же.— 1980.— 16, № 3.— С. 333—338.
18. Конопля М. М., Горлов Ю. И. // Там же.— 1980.— 16, № 5.— С. 638—639.
19. Жидомиров Г. И., Михайкин И. Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур.— М., 1984.— 161 с. (Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь /ВИНИТИ; Т. 9).
20. Beran S. // Chem. Phys. Lett.— 1982.— 91, N 2.— P. 86—90.
21. Яете Д. // Катализ: Новые физические методы исследования.— М.: Мир, 1964.— С. 253—307.

Чл-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 27.07.90

УДК 541.183

В. М. Гунько

АВ ІНІТІО І ПОЛУЕМПІРИЧЕСКІЕ ІССЛЕДОВАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП И АДСОРБЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

Неэмпирическим методом в базисе 3-21G и методами AM1 и МПДП/Н рассчитано пространственное и электронное строение кластеров, моделирующих функциональные группы на поверхности кремнезема: R_nSiX при $\text{X} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{F}, \text{Cl}, (\text{OH})_2, \text{O}$; $\text{R} = \text{OSiH}_3$; $n = 3, 2$. Характерные изменения параметров кластеров для разных X слабо зависят от метода расчета. Сопоставлена структура адсорбционных комплексов молекул H_2O , HF , HCl , полученная различными методами. Проведено сравнение результатов расчетов кластеров методом МПДП для двух вариантов параметризации атома Si с неэмпирическими данными.

Квантовохимические исследования пространственного и электронного строения функциональных групп и адсорбционных комплексов на поверх-

© В. М. Гунько, 1993