

57. Клименко В. Е., Кухтин В. В., Огенко В. М., Розенбаум В. М. // Укр. физ.-журн. — 1990. — 35. — С. 1426.
58. Klimenko V. E., Kukhtin V. V., Ogenko V. M., Rozenbaum V. M. // Phys. Lett. A. — 1990. — 150, N 2. — P. 213—216.
59. Гойчук И. А., Кухтин В. В., Петров Э. Г. — Препр. № 87—20Е / ИТФ АН УССР. — Киев, 1987. — 20 с.
60. Brankov J. G., Danchev D. M. // Physica. A. — 1987. — 144, N 1. — P. 128—139.
61. Белобров П. И., Воеводин В. А., Иенатченко В. А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. — 1985. — 88, № 3. — С. 889—893.
62. Dyson F. J. // Commun. Math. Phys. — 1969. — 12, N 1. — P. 91—94.
63. Малозовский Ю. М., Розенбаум В. М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. — 1990. — 98, № 1. — С. 265—268.
64. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. — М.: Наука, 1982. — 382 с.
65. Mermin M. D., Wagner H. // Phys. Rev. Lett. — 1966. — 17, N 22. — P. 1133—1136.
66. Березинский В. Л. // Журн. эксперим. и теорет. физики. — 1970. — 59, № 3. — С. 907—920.
67. Березинский В. Л. // Там же. — 1971. — 61, № 4. — С. 1144—1151.
68. Kosterlitz J. M., Thouless D. J. // J. Phys. C. — 1973. — 6, N 7. — P. 1181—1203.
69. Danchev D. M. // Physica. A. — 1990. — 163, N 3. — P. 835—844.
70. Malozovsky Yu. M., Rozenbaum V. M. // Physica A. 1991. — 175. — P. 127.
71. Sadreev A. F. // Phys. Lett. A. — 1986. — 115, N 2. — P. 193—201.
72. Розенбаум В. М., Огенко В. М. // Письма в журн. эксперим. и теорет. физики. 1982. — 35, № 1. — С. 151—154.
73. Scalapino D. J., Imry Y., Pincus P. // Phys. Rev. B. — 1975. — 11, N 7. — P. 2042—2056.
74. Takahashi M. // J. Phys. Soc. Jap. — 1981. — 50, N 7. — P. 1854—1860.
75. Розенбаум В. М., Огенко В. М. // Физика твердого тела. — 1988. — 30, № 10. — С. 3048—3052.
76. Вугмейстер Б. Е., Глинчук М. Д. // Успехи физ. наук. — 1985. — 146, № 3. — С. 459—491.
77. Fischer K. H. // Phys. Status Solidi B. — 1983. — 116, N 2. — P. 357—414.
78. Гинзбург С. Л. Необратимые явления в спиновых стеклах. — М.: Наука, 1989. — 287 с.
79. De Almeida J. R. L., Thouless D. J. // J. Phys. A. — 1978. — 11, N 5. — P. 983—990.
80. Розенбаум В. М. // Укр. физ. журн. 1989. — 34, № 5. — С. 748—752.
81. Elliott R. J., Krumhansl J. A., Leath P. L. // Rev. Mod. Phys. — 1974. — 46, N 3. — P. 465—543.
82. Розенбаум В. М., Огенко В. М. // Поверхность, 1989. — № 3. — С. 12—23.
83. Lambert D. K. // Solid State Commun. — 1984. — 51, N 5. — P. 297—300.
84. Зверев С. М., Денисенко Л. А., Цыганенко А. А. // Успехи фотоники (Ленинград). — 1987. — № 9. — С. 96—125.
85. Zsyganenko A. A., Zverev S. M. // React. Kinet. Catal. Lett. — 1988. — 36, N 3. — P. 269—275.
86. Gay R. P., Nadine M. H., Henrich V. E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1980. — 102, N 22. — P. 6752—6771.
87. Розенбаум В. М., Скрипник Ю. В., Огенко В. М. // Оптика и спектроскопия. — 1988. — 64, № 4. — С. 757—765.
88. Shiba H. // Progr. Theor. Phys. — 1971. — 46, N 1. — P. 77—94.
89. Persson B. N. J., Ryberg R. // Phys. Rev. B. — 1981. — 24, N 12. — P. 6954—6970.
90. Allen V. M., Rasey P. D. // Surface Sci. — 1986. — 177, N 1. — P. 36—52.
91. Каган Ю., Максимов Л. А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. — 1980. — 79, № 4. — С. 1363—1375.

Ин-т химии поверхности АН Украины, Киев

Получено 19.11.90

УДК 541.183:535.342

А. А. Цыганенко, К. С. Смирнов, Е. П. Смирнов, А. Ю. Павлов

ИК-СПЕКТР ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА КРЕМНИЯ

Обобщены литературные данные и результаты собственных исследований физических характеристик ОН-групп поверхности оксида кремния. Подробно рассмотрены такие параметры ИК-спектров, как интенсивность, полуширина и форма контура полос поглощения. Обсужден спектр деформационных колебаний, составных частот и одновременных колебательных переходов. Оценены перспективы компьютерного моделирования колебательных спектров гидроксильных групп поверхности оксида кремния.

Оксид кремния является одним из наиболее распространенных и используемых в практической деятельности человека материалов. Он широко

© А. А. Цыганенко, К. С. Смирнов, Е. П. Смирнов, А. Ю. Павлов, 1993

Химия, физика и технология поверхности. 1993. — Вып. 1.

применяется в химической технологии, электронике, производстве оптических волокон. Некоторые физико-химические свойства оксида, особенно важные в катализе и микроэлектронике, определяются состоянием поверхности и гидроксильными группами, практически всегда присутствующими на реальной поверхности кремнезема.

Химия поверхности оксида кремния, его адсорбционные свойства и реакционная способность поверхностных силанольных групп подробно рассмотрены в работах [1—3]. Наиболее детальную информацию о свойствах поверхностных центров дает метод ИК-спектроскопии, применяемый для изучения ОН-групп поверхности SiO_2 [4—6]. В настоящей работе мы стремились обобщить литературные данные и результаты собственных исследований в области спектроскопии групп Si—OH , уделяя внимание в первую очередь не их химическим свойствам, которые подробно рассмотрены в [2], а физическим характеристикам, проявляющимся в менее изученных параметрах ИК-спектров, таких как интенсивность, полуширина и форма контура полос поглощения. Обсуждается спектр деформационных колебаний, составных частот и одновременных колебательных переходов. Рассмотрены перспективы компьютерного моделирования колебательных спектров.

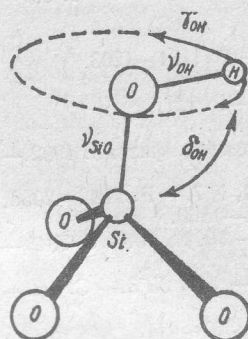


Рис. 1. Колебания группы SiOH

работ исследовались спектры в обертонной области. Полосы поглощения деформационных колебаний ОН-групп изучены гораздо хуже, что объясняется главным образом трудностью их наблюдения. Форма различных колебаний поверхностной группы Si—OH показана на рис. 1.

Характерной особенностью спектров всех дисперсных кремнезёмов является наличие узкой интенсивной полосы при 3750 см^{-1} и налагающихся на нее со стороны низких частот широких полос обычно с более или менее ясно выраженными максимумами при 3680 , 3550 и $3400\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ или при несколько иных частотах в зависимости от условий предварительной обработки образца. Интенсивность последних быстро убывает по мере дегидратации, что позволяет приписать их адсорбированным молекулам воды и ОН-группам, связанным между собой водородной связью [6].

Наличие в спектре изолированных поверхностных ОН-групп кремнезема только одной полосы валентных колебаний ОН (в то время как для большинства оксидов металлов характерно присутствие нескольких узких полос ОН, значительно отличающихся по частоте) согласно представлениям, развитым в работах [7, 8], является следствием того, что в структуре всех известных аморфных и кристаллических разновидностей кремнезема (за исключением стишовита) каждый атом кислорода соединяет два кремний-кислородных тетраэдра. Невозможность образования других типов ОН-групп, связанных более чем с одним атомом кремния, сводится в случае кремнезема к неспособности атома кислорода силоксанового мостика кремния присоединять протон.

Интенсивность полосы валентных колебаний ОН. Изучение интенсивности полос поглощения поверхностных соединений дает ценную информацию о концентрации и числе центров, ответственных за их формирование, об изменении электрооптических параметров молекулы при адсорбции, а в случае индуцированной адсорбцией поглощения исходно неактивных в ИК-спектре колебаний — также о степени возмущения молекулы поверхности или о силе поверхностных центров.

Изолированные гидроксильные группы поверхности кремнезема представляют собой удобную систему для измерения интегрального коэффици-

Свободные ОН-группы поверхности

Валентные колебания ОН. Силанольные группы поверхности кремнезема — одни из первых поверхностных соединений, исследованных методом ИК-спектроскопии. Большая часть полученных данных относится к области валентных колебаний связи O—H , в ряде работ исследовались спектры в обертонной области.

ента поглощения, поскольку их спектр содержит только одну узкую полосу, а поглощение групп, связанных водородной связью, устраняется при термовакуумировании.

Абсолютное значение интегрального коэффициента поглощения для гидроксильных групп поверхности оксида кремния впервые получено В. Я. Давыдовым с соавт. [9] при использовании совместных спектральных и гравиметрических измерений и оказалось равным $A = 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \times \times \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В этой же работе измерены значения A для внутриглобулярных и связанных водородной связью поверхностных OH-групп SiO_2 , равные $1,8 \cdot 10^{-6}$ и $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Недавнее исследование разностных спектров образцов, дегидратированных при последовательно повышающихся температурах, выполненное с использованием Фурье-спектрофотометра со спектральным определением количества десорбированной воды [10], показало, что по мере дегидроксилирования величина A плавно спадает до некоторого предела, соответствующего изолированным гидроксилам и лежащего вблизи $2 \cdot 10^{-7}$ и $1,15 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно для групп OH и OD.

Измерения, проведенные в нашей лаборатории с использованием интенсивности поглощения адсорбированного CO для определения числа гидроксильных групп, выступающих в качестве центров адсорбции, дали для величины интегрального коэффициента поглощения свободных OH- и OD-групп поверхности SiO_2 значения $4,5 \cdot 10^{-7}$ и $4,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \times \times \text{молек}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно [11].

Форма контура полосы OH. Весьма информативным и вместе с тем наименее разработанным направлением спектроскопии поверхностных соединений является исследование контура спектральных полос. Контур полосы валентного колебания OH силанольных групп исследовался неоднократно. В ранних работах [12—15] обсуждался преимущественно вопрос о сложной структуре полосы.

Пери [12] полагал, что данная полоса является Q-ветвью вращательной структуры колебаний OH изолированных силанольных групп, свободно вращающихся вокруг связи Si—O. Две слабые полосы по обе стороны от этого центрального максимума, отстоящие от него на расстояние около 100 см^{-1} , приписаны P- и R-ветвям. Их относительно низкую интенсивность автор объясняет тем, что способностью к свободному вращению обладает лишь некоторая часть OH-групп. Согласно альтернативному отнесению, предложенному в [16], все изолированные группы Si—OH (по крайней мере при низкой температуре) не способны к вращению, а упомянутые полосы принадлежат суммарной и разностной комбинациям ν_{OH} с внеплоскостным деформационным колебанием γ_{OH} .

Ван Каувелаерт [13] наряду с центральной полосой 3745 см^{-1} обнаружил два плеча при 3755 и 3731 см^{-1} , положение которых несколько изменяется с температурой образца. Сходный результат получен Хейром [14], полагавшим, что изолированным силанольным группам принадлежит полоса 3747 см^{-1} , тогда как две другие, наблюдавшиеся им при 3751 и 3743 см^{-1} , принадлежат геминальным, т. е. связанным с одним атомом кремния гидроксильным группам. Однако эти результаты были опровергнуты Хоки [15], показавшим, что наличие плечей есть результат плохой компенсации атмосферной влаги.

В работе Ван Каувелаерта [13] сделана попытка описать контур полосы произведением функций Гаусса и Лоренца. Эти исследования повторил Морроу [17] на более высоком техническом уровне и показал, что полосы изолированных групп OH и OD поверхности SiO_2 , записанные при температуре от -145 до $+400^\circ \text{C}$, представляют собой одиночные слабо асимметричные пики с низкочастотным крылом. Несимметричный контур, он описал как сумму двух или трех полос, которые являются произведением или суммой функций Гаусса и Лоренца с нефиксированным соотношением. Автор указывает на межмолекулярное взаимодействие как на возможную причину асимметрии контура. В работе отмечается красный сдвиг полосы и рост

полуширины с повышением температуры образца. На это же указывается в [12], однако ни в той, ни в другой работе не приводятся объяснения этим явлениям.

В последующих работах [18, 19] сложный контур полосы ОН интерпретируется как состоящий из набора нескольких полос, включая полосы одиночных и геминальных гидроксидов, а также групп, связанных водородной связью между собой или с кислородом поверхности. Наиболее подробно этот вопрос рассмотрен в работе Финка [20]. Автор описывает сложный контур как сумму четырех полос и получает хорошее согласие с опытом. Им исследовано влияние температуры на положение максимума и полуширину полос. Для подтверждения реальности существования геминальных ОН-

групп изучена адсорбция ацетона и пиридина на гидроксильированной поверхности.

Попытку объяснить асимметричную форму полосы ОН предпринял В. М. Розенбаум [21], показав, что она может быть описана как результат межмолекулярного взаимодействия по дипольному механизму. Это взаимодействие приводит к искажению симметричного трехбарьерного потенциала вращения таким образом, что одна из потенциальных ям углубится. Расчет по этой модели подтвердил экспериментальные данные. Как следует из недавних исследований [22], латеральные взаимодействия между поверхностными соединениями, с которыми в [21] связывается форма контура полосы, четко проявляются в спектре молекул СО, адсорбированных на поверхности оксидов. Они могут быть обнаружены путем изотопного разбавления и для полосы валентного колебания ОН, однако при исследовании ОН-групп

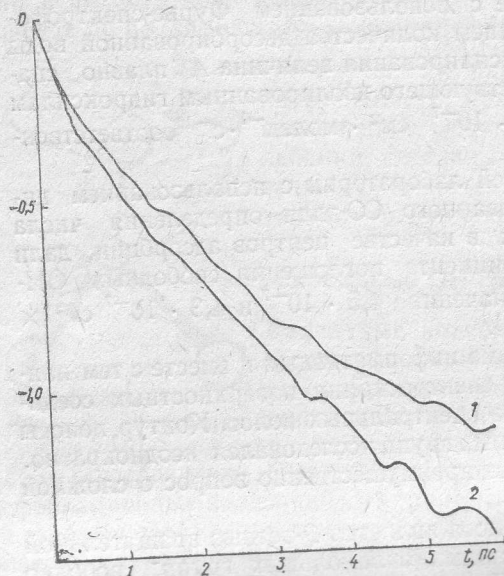


Рис. 2. Автокорреляционная функция дипольного момента, полученная в результате обработки экспериментального контура полосы ОД-групп поверхности вакуумированного при 1073 К азросила. Спектр записан при 80 (1) и 293 К (2)

кремнезема динамический сдвиг частоты пока не обнаружен.

Удобным методом анализа контуров полос может служить аппарат автокорреляционных функций (АКФ), хорошо развитый в теории конденсированного состояния [23—25]. Согласно [23], АКФ дипольного момента молекулы связана с контуром полосы поглощения в ИК-спектре преобразования Фурье. В условиях реального эксперимента наблюдаемый контур полосы является сверткой истинного контура и аппаратной функции прибора, и АКФ следует вычислять с учетом аппаратной функции.

На основании измерений контура полосы валентных колебаний ОД-групп на SiO_2 нами вычислены АКФ с использованием алгоритма быстрого преобразования Фурье. Полученные результаты проверялись на устойчивость по отношению к изменению интервала и шага регистрации спектра, а также выбору вращательной линии CH_4 для использования в роли аппаратной функции прибора.

Типичные автокорреляционные функции дипольного момента, получающиеся при обработке экспериментальных контуров при двух различных температурах, приведены на рис. 2. По среднему наклону АКФ к оси времени на наиболее достоверном участке 0,5—4 пс определено время релаксации валентного колебания ОД-групп, которое оказалось равно 5,4 пс при 80 К и 3,9 пс при 293 К. Эти времена существенно отличаются от измеренных ранее методом кинетической спектроскопии времен энергетической релаксации ОН- и ОД-групп поверхности SiO_2 (150—200 пс) [26]. Таким

образом, определяющими релаксацию колебаний в данном случае являются процессы дефазировки, конкретный механизм которых будет обсужден ниже. По виду АКФ, близкой к прямой линии на начальном участке временной оси, можно заключить, что контур полосы Лоренцев и, следовательно, процессы неоднородного уширения вносят малый вклад в формирование контура.

Деформационные колебания. Непосредственное наблюдение полос деформационных колебаний поверхностных ОН-групп кремнезема затруднено из-за сильного поглощения адсорбента ниже 1300 см^{-1} , однако некоторую информацию о частотах этих колебаний можно получить из спектров в оберточной области. Интерпретация спектров облегчается тем, что

полосы поглощения при суммарных частотах достаточно интенсивны лишь для сильно взаимодействующих колебаний, и с валентным колебанием ОН могут комбинировать колебания только той же силанольной группы. Разными авторами предполагалось различное отношение полос. Так, поглощение при 4550 см^{-1} приписывали комбинациям $\nu_{\text{ОН}}$ с валентным колебанием Si—O [27], с деформационным $\delta_{\text{ОН}}$ [23, 29] или внеплоскостным деформационным $\gamma_{\text{ОН}}$ [12, 30] колебаниями ОН-группы. В работе [16] спектры составных колебаний групп ОН и их дейтероаналогов изучены при низких температурах; от 300 до 4 К. Из результатов, показанных на рис. 3, видно, что полоса 4550 см^{-1} при понижении температуры образца расщепляется на два максимума при 4500 и 4515 см^{-1} , которые на основании данных о влиянии адсорбции H_2 , O_2 , N_2 и CO , а также погружения в жидкие O_2 и N_2 на их положение и интенсивность приписаны комбинациям $\nu_{\text{ОН}}$ с колебаниями $\delta_{\text{ОН}}$ и $\nu_{\text{Si—O}}$ соответственно. Вычисленные из этих данных значения частот 840 и 765 см^{-1} оказались близкими к частотам 870 и 810 см^{-1} для $\delta_{\text{ОН}}$ и $\nu_{\text{Si—O}}$, полученным Бенеси и Джонсом [31] из непосредственных наблюдений основной области спектра тонких образцов силикагеля. В спектре дейтерированного образца наблюдалась только одна полоса аналогичных составных колебаний при 3370 см^{-1} , что соответствует значению 610 см^{-1} основного тона, приписанному деформационному колебанию δ_{OD} групп Si OD.

Исследование спектра диффузного отражения при 77 К в работе Л. М. Кустова и др. [32] показало аналогичные полосы составных колебаний, однако проведенный авторами анализ результатов в приближении ангармонического осциллятора дал несколько иные значения частот 870 и 770 см^{-1} для групп ОН и 605 см^{-1} для OD.

По мнению авторов, изменение частоты при изотопном замещении в 1,45 раза слишком велико для групп ОН, поэтому высокочастотная полоса была отнесена к колебанию $\nu_{\text{Si—O}}$, а более низкочастотная к $\delta_{\text{ОН}}$.

Противоречие между двумя вариантами отнесения этих полос в работах [16, 32], по-видимому, кажущееся. Действительно, отсутствие второй полосы в спектре дейтерированного образца позволяет заключить, что между близкими по частоте колебаниями $\delta_{\text{ОН}}$ и ν_{SiO} , а также между их комбинациями с $\nu_{\text{ОН}}$ имеет место резонанс Ферми, приводящий к росту интенсивности полосы второго колебания, увеличению расстояния между максимумами соответствующих полос и к аномально высокому значению $\delta_{\text{ОН}}/\delta_{\text{OD}}$.

Внеплоскостному деформационному («крутильному») колебанию $\gamma_{\text{ОН}}$ групп Si—ОН в работе [16] сопоставлена слабая комбинационная полоса

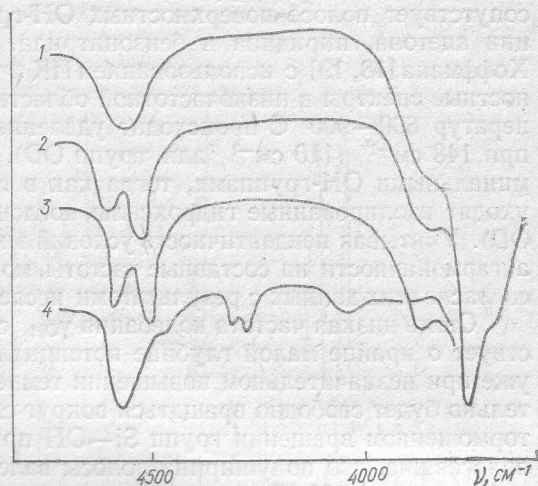


Рис. 3. ИК-спектр SiO_2 (аэросил) после вакуумирования при 1200 К (1), охлаждения до 80 К (2), погружения в жидкий кислород (3) и адсорбции CO (4)

при 3850 см^{-1} . Ранее она была приписана Пери [12] неразрешенной *P*-ветви вращательной структуры групп Si—OH , осуществляющих свободное вращение вокруг связи Si—O . Изотопический эффект и характер температурной зависимости этой полосы позволяют однозначно приписать ее комбинации ν_{OH} с низкочастотным колебанием протона OH -группы. Таким колебанием может быть только ν_{OH} , соответствующее третьей колебательной степени свободы протона. Полученные значения частот оказались равными 100 см^{-1} для OH и 75 см^{-1} для OD .

Экспериментальные исследования спектра в дальней ИК-области [33, 34] действительно обнаруживают поглощение при $100\text{—}200\text{ см}^{-1}$, которое сопутствует полосе поверхностных OH -групп и уменьшается при адсорбции ацетона, пиридина и бензонитрила. В исследованиях Кноцингера и Хоффмана [18, 19] с использованием ИК Фурье-спектрометра получены разностные спектры в низкочастотной области. Показано, что в интервале температур $600\text{—}900^\circ\text{C}$ происходит удаление широкой полосы с максимумом при 148 см^{-1} (110 см^{-1} для групп OD), которую авторы связывают с терминальными OH -группами, тогда как в промежутке между 900 и 1100°C уходят изолированные гидроксилы, поглощающие при 127 см^{-1} (94 см^{-1} для OD). Учитывая неидентичность условий эксперимента и неучтенное влияние ангармоничности на составные частоты, можно отметить удовлетворительное согласие этих данных с результатами исследования составных частот [16, 32].

Столь низкая частота колебания ν_{OH} свободных гидроксильных свидетельствует о крайне малой глубине потенциальной ямы, и можно ожидать, что уже при незначительном повышении температуры часть OH -групп действительно будет свободно вращаться вокруг связи Si—O . К выводу о таком заторможенном вращении групп Si—OH пришли ранее Рисон и Рассел [35], полагавшие, что полуширина полосы валентных колебаний OH при температурах выше 100°C обусловлена вращением OH -групп. Определенная ими из зависимости $\ln \Delta\nu_{1/2}$ от $1/T$ энергия активации вращения составила $3,8\text{ кДж/моль}$.

Используя эти данные, В. М. Розенбаум [36] определил положение энергетических уровней и вычислил низкочастотный спектр, соответствующий вращательному движению OH -групп. Полученный спектр состоит из большого числа неразрешенных полос, причем максимум поглощения при 300 К должен приходиться на 200 см^{-1} .

Молекулярно-динамическое моделирование

Теоретические исследования колебательных спектров адсорбированных молекул можно проводить с использованием молекулярно-динамического расчета модельных систем [37, 38]. В этом методе рассчитывается классическая динамика системы, содержащей достаточно большое число (до нескольких сотен) атомов, и на основании флуктуационно-диссипативной теоремы [39] определяются ее спектральные характеристики. В частности, по автокорреляционной функции дипольного момента системы вычисляется ее инфракрасный спектр.

Для расчета ИК-спектра терминальной OH -группы на поверхности SiO_2 нами [40] смоделирована поверхность оксида кремния по алгоритму, описанному в [41]. Далее путем присоединения атома водорода к однокординированному атому кислорода поверхности была образована OH -группа, для которой рассчитывались автокорреляционные функции скорости атома водорода и дипольного момента. Вычисленные на основании этих данных колебательные спектры OH -группы приведены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, *a* спектр в низкочастотной области при низких температурах (80 К) состоит из дискретных относительно узких линий. На основании расчета форм колебаний для модели $(\text{SiO}_3)\text{OH}$ с использованием парными потенциалами взаимодействия в гармоническом приближении можно утверждать, что две наиболее интенсивные линии при 390 и 780 см^{-1} обусловлены крутильным ν_{OH} и плоскостным δ_{OH} деформационными колебаниями OH -группы соответственно.

Спектр низкочастотных колебаний ОН-группы проявляет сильную температурную зависимость. Из рис. 4, а видно, что при повышении температуры обе полосы смещаются в сторону низких частот и изменяется характер спектра — он становится квазидискретным, содержащим ряд слабо разрешенных максимумов. Вероятнее всего, такое изменение спектра обусловлено возбуждением вращательного движения ОН-группы в периодическом по азимутальному углу потенциале поверхности. При этом сдвиг линий в спектре объясняется сильной аугармоничностью потенциала. Подобный сложный спектр с сильной температурной зависимостью был подсказан В. М. Розенбаумом и В. М. Огенко [36] при решении задачи о заторможенном вращении силанольной группы. Не исключается, впрочем, и другая причина изменения характера спектра, а именно, переход к хаотическому движению атомов

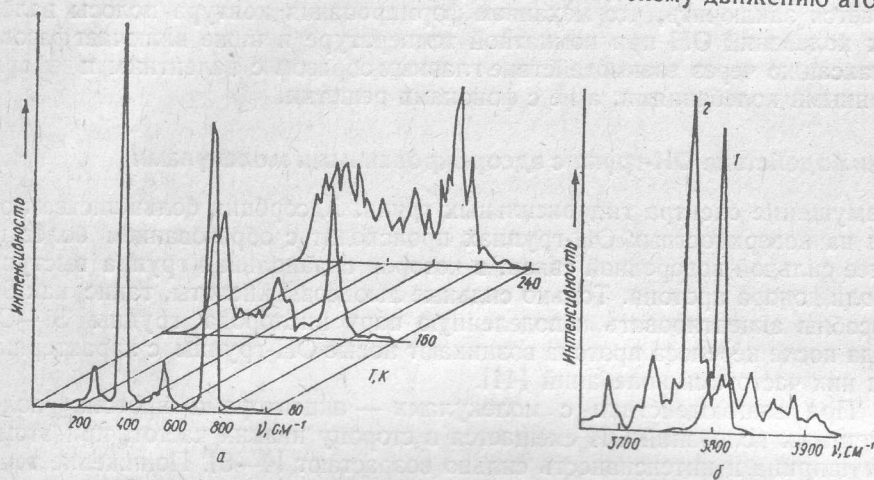


Рис. 4. Низкочастотная область вычисленного спектра колебаний протона группы SiOH поверхности кремнезема при трех различных значениях температуры (а) и ИК-спектр валентного колебания ОН силанольной группы при 80 К, вычисленный при закрепленных (1) подвижных (2) атомах твердого тела (б)

ОН-группы при повышении температуры. Как известно [42], хаотический режим колебаний может проявляться в системе частиц с леннард-джонсовским взаимодействием. В этом случае, однако, остается неясным, является ли температурная зависимость рассчитанного спектра свойством модели или моделируемой физической системы, т. е. будет ли происходить стохастизация движения при использовании потенциалов другого типа.

Размораживание движения атомов твердого тела при 80 К приводит к сдвигу линии крутильных колебаний до 200 см^{-1} , что существенно ближе к наблюдаемому значению. Одновременно происходит уширение полосы и потеря индивидуальности плоскостных деформационных колебаний вследствие перемешивания последних с колебаниями решетки. Это вполне возможно, поскольку максимум решеточных колебаний в нашей модели приходится на частоту 720 см^{-1} , близкую к частоте изолированных деформационных колебаний ОН (780 см^{-1}).

Вычисление спектра валентных колебаний ОН при 80 К (см. рис. 4, б) дает существенно разные значения максимума для фиксированных и подвижных атомов решетки — 3810 и 3780 см^{-1} соответственно. Этот сдвиг обусловлен, очевидно, изменением формы колебания. При замещении протона на дейтерий полоса 3810 см^{-1} сдвигается к 2784 см^{-1} в согласии с величиной, вычисляемой из отношения приведенных масс.

Вычисленная полуширина полосы ν_{OH} оказывается около 10 см^{-1} и не обнаруживает заметной температурной зависимости в интервале $80\text{--}240 \text{ см}^{-1}$. Принимая во внимание шаг по частоте при вычислении, можно утверждать, что истинная полуширина составляет около 6 см^{-1} . Как сама эта величина, так и ее слабая зависимость от температуры ниже 300 К находятся в хорошем соответствии с данными эксперимента [35].

Касасса и др. [26] показали, что время релаксации колебательного возбуждения ν_{OH} силанольных групп поверхности кремнезема составляет более 200 пс. Следовательно, вклад энергетической релаксации в уширение полосы крайне мал, и ширина полосы может быть обусловлена неоднородным уширением и фазовой релаксацией. Хатчисон и Джордж [43], проанализировав модель двух взаимодействующих осцилляторов с ангармонической связью, пришли к выводу, что наблюдаемая полуширина полосы ОН может быть объяснена исключительно механизмом фазовой релаксации через взаимодействие с фононами решетки. Однако предсказанная ими температурная зависимость полуширины не соответствует ни результатам наших вычислений, ни экспериментальным данным. Неоднородное уширение в нашей модели с одной ОН-группой не могло реализоваться, поэтому остается заключить, что механизм формирования контура полосы валентных колебаний ОН при комнатной температуре и ниже включает фазовую релаксацию через взаимодействие главным образом с валентным и деформационными колебаниями, а не с фононами решетки.

Взаимодействие ОН-групп с адсорбированными молекулами

Возмущение спектра гидроксильных групп. Адсорбция большинства молекул на поверхностных ОН-группах происходит с образованием более или менее сильной водородной связи, в которой силанольная группа выступает в роли донора протона. Только сильные льюисовы кислоты, такие как SO_3 , способны акцептировать неподеленную пару кислорода группы $Si-OH$; тогда после переноса протона возникают новые ОН-группы с характерными для них частотами колебаний [44].

При взаимодействии с молекулами — акцепторами протона полоса валентных колебаний ОН смещается в сторону низких частот, при этом ее полуширина и интенсивность сильно возрастают [4—6]. Понижение температуры образца приводит к сужению полосы возмущенных ОН-групп, однако даже при температуре жидкого гелия ширина полосы остается значительной, как было показано в работе [45] на примере спектра адсорбированного аммиака. Одновременно при охлаждении наблюдается дополнительное смещение максимума поглощения в сторону низких частот, что можно объяснить участием горячих переходов в механизме формирования контура полосы ОН.

Качественного различия между водородной связью и слабой «физической» адсорбцией на силанольных группах, по-видимому, нет: аналогичные, но более слабые изменения спектра обнаруживаются при низкотемпературной адсорбции SO_2 , CO , N_2 , O_2 и других молекул [46, 47]. Даже адсорбция водорода [48] приводит к понижению частоты ОН примерно на 15 см^{-1} .

Количественно изменение интенсивности полосы валентных колебаний ОН при адсорбции было впервые определено Мак-Дональдом [46]. В. Я. Давыдов и др. [9] измерили абсолютное значение интегрального коэффициента поглощения A для ОН-групп, связанных между собой водородной связью. Более подробно изменение этой величины по мере повышения температуры дегидроксилирования было изучено Баумгартеном и др. [10]. Значения A для ОН- и OD-групп, возмущенных молекулами O_2 , N_2 и CO были измерены в работе [11], где, в частности, было показано, что даже при адсорбции такого слабого основания как CO интенсивность полосы ОН возрастает более чем в пять раз. Деформационные колебания ОН-групп не менее чувствительны к адсорбционным взаимодействиям, обнаруживая при возмущении значительное возрастание частот [16].

Одновременные колебательные переходы. Для системы, состоящей из поверхностных ОН-групп силикагеля и адсорбированных на них молекул CO , N_2 и O_2 , удалось наблюдать слабые полосы поглощения, соответствующие одновременному колебательному возбуждению связи $O-H$ и адсорбированной молекулы одним квантом света [11]. Спектры таких одновременных переходов изучены для бинарных газовых систем [49], и теория их хорошо разработана. Интенсивность полосы поглощения в случае адсорбции

неактивной в ИК-спектре молекулы пропорциональна интенсивности ОН-группы и производной поляризуемости молекулы по нормальной координате. Поскольку поляризуемость двухатомных молекул, как и ее производная, сильно отличаются для направления вдоль оси молекулы и перпендикулярно к ней, вычисленные значения интегрального коэффициента поглощения A оказываются сильно зависящими от геометрии адсорбционного комплекса.

При адсорбции на поверхности кремнезема (рис. 5) полосы поглощения, отвечающие одновременным переходам, проявляются при частотах, равных сумме колебательных частот адсорбированной молекулы и гидроксильной группы. В работе [11] измерена их интенсивность при адсорбции

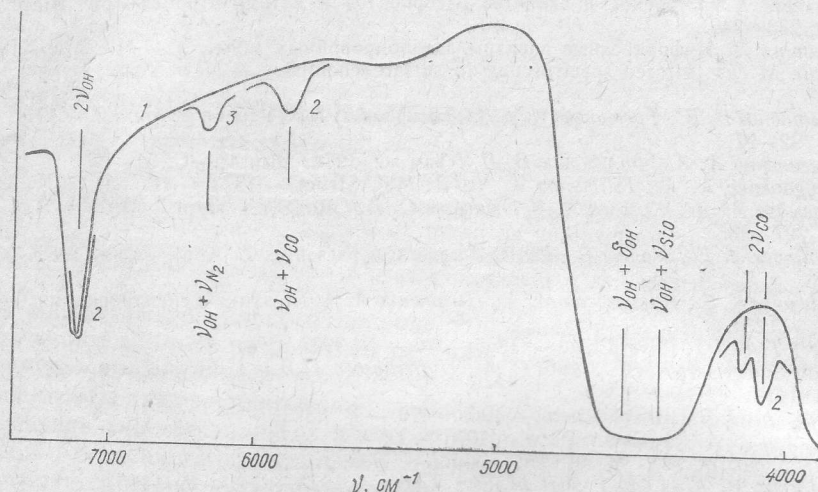
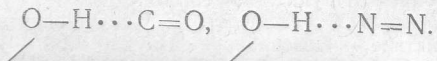


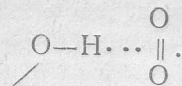
Рис. 5. ИК-спектр пластинки силикагеля, записанный при 77 К в присутствии 1 тор He (1), 200 тор CO (2) и 760 тор N₂ (3)

CO, N₂ и O₂ как на ОН, так и на OD-группах, и полученные результаты были сопоставлены с теоретически вычисленными величинами.

Оказалось, что для молекул CO и N₂ рассчитанные значения A близки к экспериментальным в случае ориентации молекул вдоль оси связи О—Н с образованием линейного комплекса:



Аналогичный комплекс с молекулой кислорода должен иметь такую же интенсивность, как и для азота, однако наблюдаемая величина A оказалась по крайней мере на порядок меньше. Этот результат, по мнению авторов, свидетельствует о другой, по-видимому, перпендикулярной ориентации адсорбированной молекулы O₂ относительно оси ОН-группы:



Измерение интенсивности полос поглощения может, таким образом, давать информацию о геометрии адсорбционного комплекса.

Заключение

Колебательный спектр поверхностных ОН-групп кремнезема исследован на настоящей момент весьма подробно. Тем не менее по ряду вопросов данные разных авторов сильно расходятся. Так, нельзя считать установленным, чем отличаются спектральные проявления изолированных и геминальных ОН-групп. Не выяснены до конца факторы, влияющие на полуширину и форму контура полосы валентных, а тем более деформаци-

онных колебаний ОН-групп. Крайне мало данных о временах жизни и релаксации колебательно возбужденных состояний.

Можно надеяться, что дальнейшее развитие методов компьютерного моделирования и совершенствование техники спектральных исследований помогут в ближайшем будущем существенно продвинуться в понимании физики поверхности кремнезема и свойств присутствующих на ней ОН-групп.

1. Айлер Р. Химия кремнезема. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия. — М.: Мир. — Т. 2. — 1982. — 707 с.
2. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина. — М.: Химия, 1986. — 288 с.
3. Оккерсе К. // Структура и свойства адсорбентов и катализаторов. — М.: Мир, 1973. — С. 233—249.
4. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. — М.: Мир, 1969.
5. Hair M. L. Infrared spectroscopy in surface chemistry. — New York: Dekker, 1967. — 457 p.
6. Платонов В. В., Третьяков Н. Е., Филимонов В. Н. // Успехи фотоники. — 1971. Вып. 2. С. 92—97.
7. Цыганенко А. А., Филимонов В. Н. // Там же. — 1974. Вып. 4. — С. 51—56.
8. Tsyganenko A. A., Filimonov V. N. // J. Mol. Struct. — 1973. — 19. — P. 579—589.
9. Давыдов В. Я., Киселев А. В., Киселев С. А. // Коллоид. журн. — 1979. — 41, № 2. — С. 227—235.
10. Baumgarten E., Wagner R., Lentz-Wagner C. // Fresenius Z. Anal. Chem. 1989. — P. 335, 375.
11. Смирнов К. С., Никольская М. А., Цыганенко А. А. // Оптика и спектроскопия. — 1987. — 62. — 1256 с.
12. Peri J. B. // J. Phys. Chem. — 1966. — 70. — P. 2937.
13. Van Cauwelaert F. H., Jacobs P. A., Uytendaele J. B. // J. Phys. Chem. — 1972. — 76. — P. 1434.
14. Hair M. L. // J. Phys. Chem. — 1969. — 73. — P. 2372.
15. Hockey J. A. // J. Chem. Phys. — 1970. — 74. — P. 2570.
16. Цыганенко А. А. // Журн. физ. химии. — 1982. — 56. — С. 2330.
17. Morrow B. A., Cody I. A. // J. Phys. Chem. — 1973. — 77. — P. 1465.
18. Hoffmann P., Knozinger E. // Surf. Sci. — 1987. — 188. — P. 181.
19. Hoffmann P., Knozinger E., Echlerhoff R. // Microchim. acta. — 1988. — 11, N 1. — P. 36.
20. Fink P., Hobert H., Wiss Z. Friedrich-Schiller Univ. Jena, Naturwissensch., 1987. — R. 36. — S. 581.
21. Розенбаум В. М., Огенько В. М. // Физика твердого тела. — 1988. — 33. — С. 625.
22. Зверев С. М., Денисенко Л. А., Цыганенко А. А. // Успехи фотоники. — 1987. — Вып. 9. — С. 96.
23. Breen R. G. Theories of spectral line shape. — New York: Wiley. — 1981. — 344 p.
24. Буриштейн А. И., Темкин С. И. Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях. — Новосибирск: Наука, 1982. — 120 с.
25. Несмелова Л. И., Родимова О. Б., Творогов С. Д. Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. — Новосибирск: Наука, 1986. — 215 с.
26. Casassa M. P., Heilweil E. J., Stephenson J. C., Cavanagh R. R. // J. Electron spectr. and Relate Phenomena. — 1986. — 38. — P. 257.
27. Никитин В. А., Сидоров А. Н., Карякин А. В. // Журн. физ. химии. — 1956. — 30. — P. 117.
28. Anderson J. H., Wickersheim R. A. // Surf. Sci. — 1964. — 2. — P. 252.
29. Давыдов В. Я., Киселев А. В., Локуцкий В. А., Лыгин В. И. — Журн. физ. химии. — 1973. — 47. — С. 117.
30. Арутюнян Б. С., Володин В. Я., Киселев А. В. и др. // Коллоид. журн., 1980. — 42. — С. 430.
31. Benesi H. A., Jones A. C. // J. Phys. Chem. — 1959. — 63. — P. 179.
32. Кустов Л. М., Боровков В. Ю., Казанский В. Б. // Журн. физ. химии. 1985. — 59. — С. 2213.
33. Бродский И. А., Станевич А. Е., Ярославский Н. Г. // Там же — 1970. — 44. — 1777 с.
34. Lorenzelli V., Gesumundo F. // Ann. Chemica. — 1965. — 55. — P. 628.
35. Ryason P. R., Russel B. G. // J. Phys. Chem. — 1975. — 79. — P. 1276.
36. Розенбаум В. М., Огенько В. М. // Журн. физ. химии. — 1981. — 55, № 8. — 1885—1891 с.
37. Tully J. C., Chabal Y. J., Raghavachari K. et al. // Phys. Rev. B. — 1985. — 31. — P. 1184.
38. Смирнов К. С., Смирнов Е. П. // Физика твердого тела. — 1990. — 32. — С. 110.
39. Garofalini S. H. // J. Chem. Phys. — 1983. — 78. — P. 2069.
40. Smirnov K. S., Smirnov E. P., Tsyganenko A. A. // Proc. 6th Int. Conf. — New York, 1990. — P. B9.
41. Kubo R. // Reports Progr. Theor. Phys. Jap. — 1966. — 29. — P. 235.
42. Stoddard S. D., Ford J. // Phys. Rev. A. — 1973. — 3. — P. 1504.
43. Hutchinson M., George T. F. // Chem. Phys. Lett. — 1986. — 124, N 211.
44. Цыганенко А. А., Трусов Е. А. // Коллоид. журн. — 1978. — 40. — С. 1029.

45. Цыганенко А. А., Бабаева М. А. / Оптика и спектроскопия. — 1998. — 54. — С. 1117.
46. McDonald R. S. / J. Phys. Chem. — 1958. — 62. — Р. 1158.
47. Цыганенко А. А., Родионова Т. А., Бабаева М. А., Денисенко Л. А. и др. // Оптические спектры в адсорбции и катализе. Алма-Ата : Наука, 1984. — С. 123.
48. Цыганенко А. А. / Приборы и техника эксперимента. — 1980. — № 1. — С. 255.
49. Тонков М. В. / Спектроскопия взаимодействующих молекул. — Л. : Изд-во ЛГУ, 1970. — С. 5.

Санкт-Петербург. ун-т

Получено 08.10.90

УДК 541.183

В. В. Брей

СИЛАНДИОЛЬНЫЕ ГРУППЫ НА ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Обсуждены данные по спектроскопии ЯМР аморфных кремнезёмов на ядрах кремния-29. Найдено, что концентрация силандиольных групп на поверхности аэросила составляет ~15 % от всех гидроксильных атомов кремния. Приведены результаты по изучению термической стабильности силандиолов и их способности к регидроксилированию.

Строение гидроксильного покрова аморфных кремнезёмов оказывает существенное влияние на процессы сорбции и катализа на их поверхности. С помощью традиционных методов исследования поверхности, таких как ИК-спектроскопия, калориметрия, гравиметрия, получен обширный экспериментальный материал, из которого, однако, не следует однозначных выводов о строении гидроксильного покрова SiO_2 [1]. В частности, давно дискутируется вопрос о существовании силандиольных групп на поверхности аморфного кремнезёма. Авторами [2] по данным ионного обмена сделано предположение о наличии парных гидроксидов на силикагеле. Результаты изучения кинетики реакции хемосорбции гексаметилдисилазана на пироженном кремнезёме [3] позволили заключить, что гидроксильный покров представлен силанольными (40 %) и силандиольными (60 %) группами. Однако в литературе до 1980 г. не было прямых данных по измерению степени гидроксильного атомов кремния в поверхностном слое SiO_2 .

Такую возможность предоставляет метод ядерного магнитного резонанса высокого разрешения в твердой фазе на ядрах кремния-29. Первые кросс-поляризационные спектры ЯМР ^{29}Si силикагеля, в которых обнаружен сигнал силандиольных групп, опубликованы в [4]. Позднее были получены и аналогично интерпретированы спектры ЯМР ^{29}Si для пироженного кремнезёма — аэросила [5]. Появление импульсных ЯМР спектрометров, позволяющих работать в более сильном поле (9,4 Тл), дало возможность получить монорезонансные спектры силикагеля с разрешением, не уступающим кросс-поляризационным спектрам [6]. В спектрах ЯМР ^{29}Si аморфного кремнезёма наблюдается довольно широкий сигнал ($\Delta\nu_{1/2} \approx 15$ м. д.) с разрешенными пиками примерно при -91, -100 и -109 м. д. [4—6] (см. рис. 1, кривая а), которые относятся соответственно к сигналам атомов кремния в силандиольных, силанольных группах и кремнийкислородных тетраэдрах матрицы SiO_2 (согласно принятой в ЯМР-спектроскопии силикатов терминологии, к кремнийкислородным тетраэдрам Q^2 , Q^3 , Q^4 , где цифровой индекс обозначает число силоксановых связей, которыми тетраэдр связан с другими).

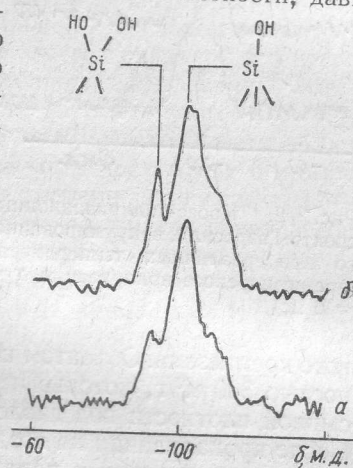


Рис. 1. Кросс-поляризационные спектры ЯМР ^{29}Si : а — исходный аэросил; б — аэросил, последовательно обработанный парами SiCl_4 и H_2O

© В. В. Брей, 1993