

О.В. Філоненко

Раманівська спектроскопія фулереноподібних молекул діоксиду силіцію $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, filonenko_ov@ukr.net

Методом функціоналу густини з гібридним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP і базисним набором 6-31G(d, p) розраховано раманівські спектри молекул ортосилікатної, дисилікатної, циклічних тетра- та пентасилікатних, коміркоподібних окта- і декасилікатних кислот, а також фулереноподібної молекули $(\text{SiO}_2)_N(\text{H}_2\text{O})_{N/2}$, виконано віднесення частот у відповідності з формою та типом коливань.

Ключові слова: метод функціоналу густини, КР-спектроскопія, фулереноподібні молекули діоксиду силіцію.

Стаття поступила до редакції; прийнята до друку 30.08.2016.

Вступ

Один із перспективних напрямків сучасної нанохімії полягає в розробці нових методів синтезу наносистем та дослідженні їх властивостей, що обумовлено істотною зміною фізико-хімічних характеристик речовини при переході від макро- до наносистем. На сьогодні синтезовано велику кількість нанооб'єктів різноманітної морфології та хімічного складу, серед яких особливий інтерес викликають такі наноструктурні форми речовини, як вуглецеві нанотрубки та фулерени [1-3]. Проводять інтенсивні пошуки можливих їх аналогів для інших речовин, зокрема неорганічних, таких як SiO_2 . Більшість форм діоксиду силіцію мають структуру нескінченної тривимірної сітки зв'язків Si-O, утворену силіцій-кисневими тетраедрами, сполученими вершинами або ребрами, за винятком молекулярних форм SiO_2 , які існують у його колоїдних та силікатних розчинах у вигляді молекул силікатних кислот (від мономера до вищих олігомерів) та відповідних їм аніонів [4, 5]. Експериментально встановлено [6], що протягом перших годин золь-гель синтезу матеріалів на основі діоксиду силіцію у розчині утворюються різні олігомерні види, а саме димери, тримери, тетрамери, три- та чотиричленні кільця, октамерні комірки та інші олігомери більш складної структури. Структура олігомерів силікатних кислот (частинки розміром 1–2 нм) невідома. Правомірним є питання про можливість існування фулереноподібних ізольованих молекул SiO_2 .

Існування силікоксанових сполук типу $(\text{RSiO}_{1.5})_n$,

(R = H, CH₃; n = 8, 10, 12, ...) [7] так званих олігомерних силікоксанів не виключає можливості утворення сферичних пустотілих молекул полісилоксанів при поліконденсації силікатних кислот. Експериментальні дані [8] щодо аніонного складу водних розчинів силікатів лужних металів, отримані методом спектроскопії ЯМР на ядрах ²⁹Si, який дозволяє визначити не тільки середню ступінь полімеризації, але й структуру окремих типів олігомерів, показали, що серед продуктів конденсації силікатної кислоти із ступінню полімеризації n = 8–10 існують атоми силіцію, до яких примикають три силікоксанові зв'язки. Останнє свідчить про появу тримірних каркасних структур кубічної та призматичної форм, що також наводить на думку про можливість утворення в розчині каркасних сферичних молекул полісилоксанів більших розмірів. Однак однозначні докази їх існування відсутні і тому не досліджена їх можлива структура.

Незважаючи на значний прогрес в синтезі окремих нанорозмірних кремнеземних структур (нанокластерів, нанодротів, нанотрубок, наносфер, нанорозмірних плівок і мезопористих кремнеземів), деякі фізико-хімічні аспекти їхнього формування остаточно не з'ясовані. Не доведено існування молекулярних форм діоксиду силіцію, відмінних від олігомерів силікатних кислот, які можуть бути зародками росту наведених вище наноструктур діоксиду силіцію. Тому актуальним є сучасними методами квантової хімії з'ясувати будову та властивості можливих молекулярних форм SiO_2 .

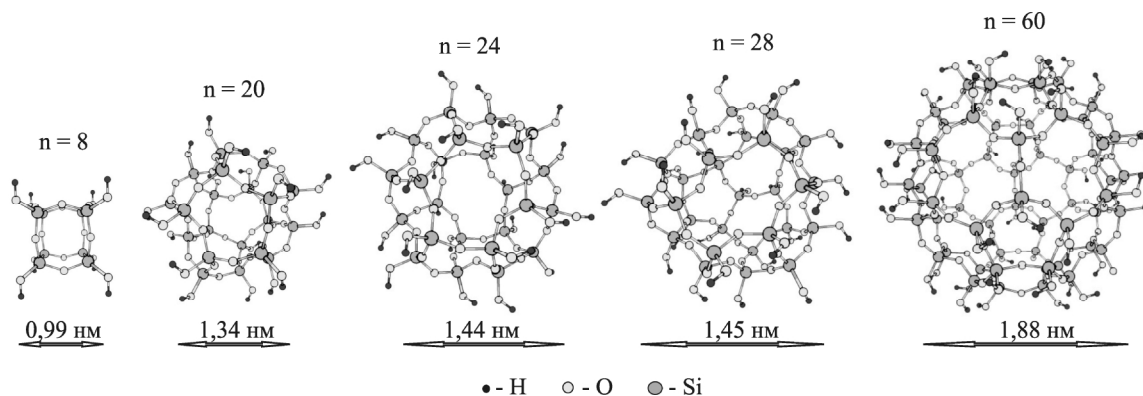


Рис. 1. Рівноважна просторова структура полісилікатних кислот (n – ступінь полімеризації).

Таблиця 1

Структурні параметри рівноважних конфігурацій сфероподібних молекул $(\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{n/2}$

Структурний параметр	Ступінь полімеризації (n)				
	8	20	24	28	60
R (Si–O), нм	0,165	0,164	0,164	0,164	0,164
R (Si–O), нм (в Si–OH групі)	0,164	0,166	0,166	0,165	0,166
d (Si...Si)*, нм	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31
$\angle\text{Si–O–Si}$, град.	140 – 163	134 – 148	132 – 149	132 – 150	135 – 147
$\angle\text{O–Si–O}$, град.	107,4; 110,3	108,8; 110,7	108,9; 110,6	108,5; 110,4	108,9; 110,7
$\angle\text{Si–O–H}$, град.	116	113–117	113–117	113–117	112

* відстань між атомами силіцію суміжних тетрадрів

В роботах [9, 10] методом функціоналу густини з гібридним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP та базисним набором 6-31G(d, p) визначені структурні і енергетичні характеристики фулереноподібних молекул діоксиду силіцію (ФМДК) $(\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{n/2}$ ($n = 20, 24, 28, 36, 60$) та доведена їх відносна стійкість. Порівняння експериментально виміряних КР-спектрів олігомерів силікатних кислот з теоретично отриманими коливальними спектрами ФМДК може надати докази їх існування у водних розчинах з огляду на наявність у останніх структурних мотивів молекул силікатних кислот.

I. Методи розрахунку

Частоти та форма коливань атомів розглянутих систем знаходили як власні значення та власні вектори мас-зваженого гесіану відповідно, отриманого в наближенні DFT/B3LYP/6-31G(d, p) в рамках пакету US GAMESS [11]. При розрахунку спектрів комбінаційного розсіювання (КР) застосовували модель континууму, що поляризується, для врахування впливу розчинника. Був задіяний коефіцієнт масштабування теоретично обчислених частот, який зазвичай використовується при розрахунках в гармонічному наближенні частот нормальних коливань в вище наведеному наближенні, величина якого дорівнює 0,96 [12].

II. Результати та їх обговорення

1. Структурні та енергетичні характеристики олігомерів силікатних кислот.

В розчині силікатної кислоти може одночасно існувати величезна кількість інтермедіатів. Експериментально важко виділити кожного 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 полісилоксанового ланцюга тощо.

В роботі [13] методами квантової хімії розглянуто характеристики гіпотетичних молекулярних кластерів полісилікатних кислот $[\text{HOSiO}_{1,5}]_n \equiv ((\text{SiO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_{n/2})$ (рис. 1).

Похідні сілсесквіоксанів $[\text{HOSiO}_{1,5}]_n$ – це пустотілі молекули фулереноподібної каркасної структури, будівельними блоками яких є силіцій-кисневі тетраедри. Каркас молекул – поліедр у вершинах якого розміщені атоми силіцію, до кожного з яких приєднана гідроксильна група. Атоми кисню силоксанових зв'язків займають середнє положення Si...Si відстаней. Розраховані структурні параметри рівноважних конфігурацій сфероподібних молекул діоксиду силіцію наведено в табл. 1, з якої видно, що валентні кути O–Si–O та довжини Si–O

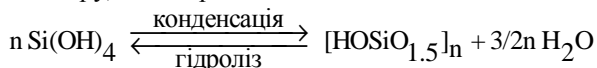
Таблиця 2
Енергії конденсації (кДж/моль) олігомерів ортосилікатної кислоти

Полісилікатна кислота	– E	n _{зв}	– E/n _{зв}
Si ₂ O ₇ H ₆	15,22	1	15,22
Si ₄ O ₁₂ H ₈	66,64	4	16,66
Si ₅ O ₁₅ H ₁₀	81,07	5	16,21
Si ₈ O 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 утворених Si–O–Si зв'язків при конденсації

зв'язків для молекул (SiO₂)_n(H₂O)_{n/2} 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 незначно відрізняються від параметрів α-кварцу (кути 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 мономеру) згідно реакції:



Результати розрахунків енергії утворення олігомерів ортосилікатної кислоти, отримані при врахуванні впливу середовища в РСМ наближенні, наведено в табл. 2., з якої видно, що поліконденсація ортосилікатної кислоти процес екзотермічний, причому із збільшенням числа структурних ланок тепловий ефект реакції зростає.

Це відноситься і до утворення сферичних пустотілих кремнеземних молекул (останні три рядки таблиці), в протилежність зворотній реакції їх гідролізу. В роботі [14] показано, що взаємодія молекули (SiO₂)₂₀(H₂O)₁₀ з молекулою води зупиняється на молекулярному приєднанні останньої, а розпад фулереноподібної молекули діоксиду силіцію на мономери є ендотермічною реакцією.

2. КР-спектри олігомерів силікатних кислот.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання широко використовується при дослідженні структури водних розчинів кремнезему та розчинів силікатів лужних металів, так званого рідкого скла [15, 16]. В експериментально вимірних КР-спектрах силікатів лужних металів при нормальних умовах наявні широкі піки, які належать мономерам (735 - 800 см⁻¹), олігомерам (475–650 см⁻¹) та відповідним їм аніонам, що переважають в лужних розчинах (850 - 1125 см⁻¹) [17].

Тим не менше, однозначне віднесення експериментально отриманих окремих спектроскопічних смуг до конкретних коливальних мод є складною задачею, вирішенню якої можуть сприяти розраховані з допомогою неемпіричних методів типи та частоти коливань, що проявляються в КР-спектрах олігомерів розчинів силікатних кислот.

В літературі наявні експериментальні [15] та теоретично розраховані [18] дані щодо характеристичних смуг, які проявляються в КР-спектрах ортосилікатної та дисилікатної кислот. Ці кислоти розглянуто як реперні точки для підтвердження правильності обраної методики розрахунку. Також розраховані спектри тетра-, пента- та окта-, декасилікатних кислот, молекули яких мають циклічну і коміркоподібну структури відповідно, (присутність даних кислот у розчинах лужних металів підтверджена експериментально [8]), та молекули фулереноподібної силікатної кислоти стехіометричного складу (SiO₂)₂₀(H₂O)₁₀.

Найбільш інтенсивним в теоретично розрахованому КР-спектрі ортосилікатної кислоти є пік при 755 см⁻¹ (рис. 2,а), що відповідає повносиметричним валентним коливанням Si–OH зв'язків, і досить непогано узгоджується із експериментально визначеною частотою цього коливання для водного розчину Si(OH)₄ (~ 785 см⁻¹).

Для димера (див. рис. 2,б) найбільш інтенсивною виявилась смуга в області 645 см⁻¹, яка також відноситься до повносиметричних групових валентних коливань усіх Si–O зв'язків молекули як силанольних, так і тих, що утворюють Si–O–Si місток. В інтервалах 820 - 930 см⁻¹ та 1000 - 1080 см⁻¹ проявляються смуги, викликані повносиметричними деформаційними коливаннями атомів кутів Si–O–H, які не приводять до зміни дипольного моменту молекули (OH)₃SiOSi(OH)₃. Із КР-спектра циклічного тетрамера (рис. 2,в) видно, що найбільш інтенсивна смуга має пік при 616 см⁻¹. Вона відповідає накладенню повносиметричних деформаційних коливань атомів двох типів кутів Si–O–Si та Si–O–H. Пік з максимумом при 1102 см⁻¹ обумовлений деформаційними коливаннями атомів фрагментів Si–O–H водневозв'язаних силанольних груп. Деформаційні коливання атомів Si–O–H кутів вільних силанольних груп викликають появу смуг поглинання в області 850 – 1050 см⁻¹. Поглинання з максимумом інтенсивності при 499 см⁻¹ обумовлено торсійними коливаннями водневозв'язаних груп Si–O–H та повносиметричними деформаційними коливаннями атомів Si–O–Si кутів чотиричленного циклу.

В експериментальних КР-спектрах термооброблених зразків кремнезему та кремнеземного скла смуга, яка проявляється в інтервалі 490–500 см⁻¹, віднесена саме до коливань атомів таких чотиричлених циклів [19, 20].

Спектр пентамерної силікатної кислоти циклічної структури (рис. 2,г) характеризується інтенсивною смугою поглинання з максимумом при 569 см⁻¹, обумовленою валентними повносиметричними коливаннями атомів усіх зв'язків Si–O в молекулі з частковим внеском деформаційних коливань атомів Si–O–Si кутів п'ятичленного циклу. Смуги в діапазоні 850–1000 см⁻¹ віднесено до деформаційних коливань атомів Si–O–H кутів вільних силанольних груп. Деформаційні коливання атомів фрагментів Si–O–H водневозв'язаних силанольних груп викликають появу смуг поглинання в області 1050 - 1150 см⁻¹.

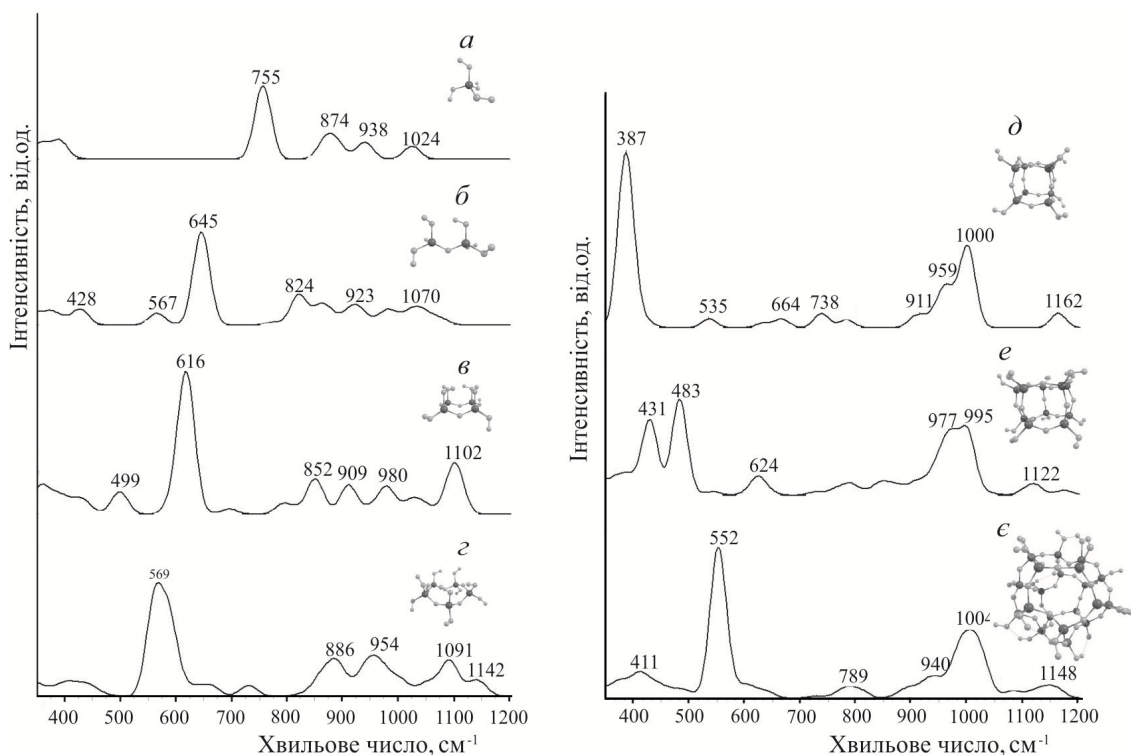


Рис. 2. Спектри комбінаційного розсіювання силкатних кислот: ортосилікатної кислоти (а), дисилікатної кислоти (б), циклічної тетрасилікатної кислоти (в), циклічної пентасилікатної кислоти (з) коміркоподібної октасилікатної кислоти (д), коміркоподібної декасилікатної кислоти (е), та фулереноподібної силікатної кислоти $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ (е).

Для октасилікатної кислоти, молекула якої має коміркоподібну структуру (рис. 2, д), інтенсивні смуги поглинання при 600 cm^{-1} зникають, попри наявність у відповідній молекулі чотиричленних циклів. Найбільш інтенсивна смуга характеризується піком при 387 cm^{-1} і відповідає валентним повносиметричним коливанням усіх зв'язків Si–O в молекулі, чи, образно кажучи, “пульсуючій” моді каркасу комірки молекули. Пік малої інтенсивності при 535 cm^{-1} викликаний повносиметричними деформаційними коливаннями триатомних фрагментів Si–O–Si. Деформаційні коливання атомів усіх Si–O–H груп обумовлюють поглинання при 738 cm^{-1} . В діапазоні $900 - 960 \text{ cm}^{-1}$ знаходяться смуги викликані деформаційним коливанням атомів Si–O–H кутів, які також не приводять до зміни дипольного моменту. Найбільш інтенсивна смуга з максимумом при 1000 cm^{-1} віднесена до повносиметричних валентних коливань атомів Si–O зв'язків.

Область $420 - 490 \text{ cm}^{-1}$ спектру коміркоподібного декамеру (рис. 2, е) містить дві інтенсивні смуги поглинання викликані так званою, “пульсуючою” модою каркасу комірки молекули, яка є суперпозицією валентних коливань зв'язків Si–O каркасу та деформаційних коливань Si–O–H груп. Смуги в області $950 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ віднесено до повносиметричних валентних коливань зв'язків Si–O та деформаційних коливань атомів кутів Si–O–H водневозв'язаних силанольних груп. В смугу малої інтенсивності з максимумом при 1121 cm^{-1} основний внесок вносять антисиметричні валентні коливання

Si–O триатомних фрагментів Si–O–Si.

В КР-спектрі фулереноподібної молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$, який наведено на рис. 2 е, найбільш інтенсивний пік поглинання при 552 cm^{-1} викликаний взаємодією торсійних коливань O–Si–O–H груп та деформаційних коливань Si–O–Si містків, спрямованих всередину молекули. Пік меншої інтенсивності в області більших значень хвильового числа 411 cm^{-1} віднесено до колективних торсійних коливань атомів O–Si–O–H груп та деформаційних коливань Si–O–Si містків, спрямованих назовні молекули. Деформаційні коливання Si–O–H та Si–O–Si зв'язків викликають поглинання в діапазоні $750 - 790 \text{ cm}^{-1}$. В області $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ проявляються смуги, віднесені до деформаційних коливань водневозв'язаних силанольних груп.

Як видно з рис. 2, зі збільшенням ступеня полімеризації від $n = 2$ до $n = 20$, за винятком окта- та декасилікатних комірок, відбувається зсув в довгохвильову область спектра смуги поглинання, обумовленої повносиметричними валентними коливаннями Si–O зв'язків, від 645 cm^{-1} для димеру до 552 cm^{-1} для ФМДК $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$.

Виділити внесок певного олігомерного типу в експериментальному спектрі в області $850 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ дуже важко, оскільки смуги окремих видів перекривають одна одну. Однак, слід відмітити, що для коміркоподібних структур дана область характеризується більш інтенсивними смугами. В той час, як для об'ємних зразків кремнезему в даній області наявні лише слабо інтенсивні смуги (рис. 3) [21]. Більш інформативною є область $300 - 700 \text{ cm}^{-1}$, в

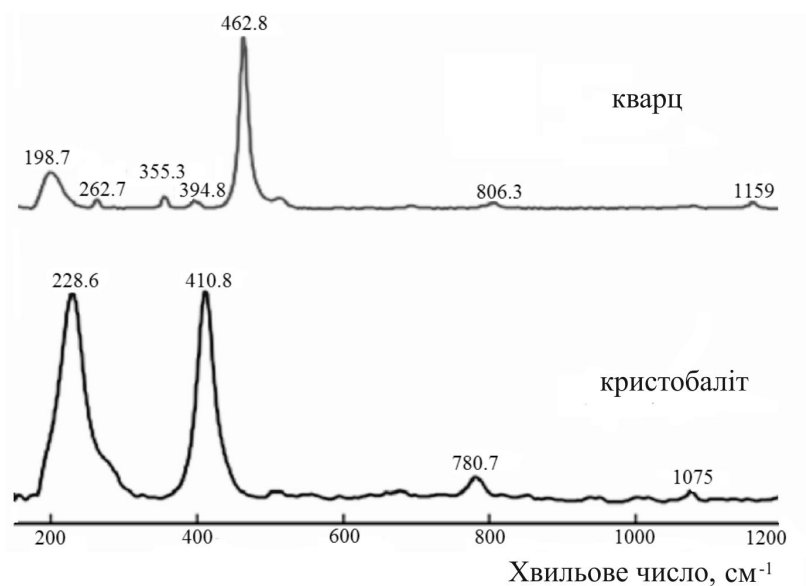


Рис. 3. Спектри комбінаційного розсіювання кварцу та кристобаліту [21].

якій ФМДК $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ має характеристичну смугу з максимумом поглинання при 552 cm^{-1} . Це, як очікується, може допомогти в подальшому експериментальному виявленні фулереноподібних молекул в розчинах силікатних кислот.

молекул ортосилікатної, дисилікатної, циклічних тетра- та пентасилікатних, комірноподібних окта- і декасилікатних кислот, а також фулереноподібної силікатної кислоти стехіометричного складу $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$. Встановлено, що характеристичною в КР-спектрі молекули $(\text{SiO}_2)_{20}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ є смуга з максимумом поглинання при 552 cm^{-1} .

Висновки

Виконані розрахунки раманівських спектрів

Філоненко О.В. – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник.

- [1] A.V. Eleckij, B.M. Smirnov, UFN 165(9), 977 (1995).
- [2] Ju.E. Lozovik, A.M. Popov, UFN 167(7), 751 (1997).
- [3] A.V. Eleckij, UFN 177(3), 233 (2007).
- [4] N.A. Shabanova, P.D. Sarkisov, Osnovy zol'-gel' tehnologii nanodispersnogo kremnezema (Akademkniga, Moskva, 2004).
- [5] V.I.Kornev, V.V. Danilov, Zhidkoe i rastvorimoe steklo (Strojizdat, Sankt-Peterburg, 1996).
- [6] T.T. Trinh, A.P. Jansen, R.A. Santen, Chem. Phys. Chem. 10(11), 1775 (2009).
- [7] W.-D. Cheng, K.-H. Xiang, R. Pandey, J. Phys. Chem. B. 104(29), 6737 (2000).
- [8] T.G. Knight, R.G. Balec, S.D.Kinrade, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 8148 (2007).
- [9] O.V. Polishhuk, V.V. Lobanov, Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii 6(2), 417 (2008).
- [10] O.V. Filonenko, V.V. Lobanov, Fizika i himija tverdogo tila 12(1), 122 (2011).
- [11] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz et al., J. Comput. Chem. 14(11), 1347 (1993).
- [12] A.P. Scott, L. Radom, J. Phys. Chem. 100(41), 16502 (1996).
- [13] O.V. Filonenko, V.V. Lobanov, Himija, fizika ta tehnologija poverhni 4(3), 260 (2013).
- [14] O.V. Filonenko, V.V. Lobanov, Zhurnal fizicheskoy himii 85(5), 929 (2011).
- [15] A.N. Lazarev, A.P. Mirgorodskij, I.S. Ignat'ev, Kolebatel'nye spektry slozhnyh okislov. Silikaty i ih analogi (Nauka, Leningrad, 1975).
- [16] A.S. Brykov, Silikatnye rastvory i ih primenenie. Uchebnoe posobie (SPbGTI (TU), Sank-Peterburg, 2009).
- [17] N. Zotov, H. Kepler, Am. Mineral. 85, 600 (2000).
- [18] J.D. Hunt, A. Kavner, E.A. Schauble et al., Chem. Geol. 283, 161 (2011).
- [19] M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke, J. Molec. Struc. 511, 281 (1991).
- [20] A. Pasquarello, R. Car, Phys. Rev. Lett. 80(23), 5145 (1998).
- [21] Y. Liang, C.R. Miranda, S. Scandolo, J. Chem. Phys. 125, 194524 (2006).

О.В. Філоненко

O.V. Filonenko

Raman Spectroscopy Of Fullerene-Like Molecules Of Silicon Dioxide (SiO₂)_N(H₂O)_{N/2}

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

The Raman spectra of monosilicic, disilicic acid molecules, tetra- and pentasilicic acid molecules with cyclic structure, cage-like okta- and dekasilicic acid molecules, and of fullerene-like molecule (SiO₂)_N(H₂O)_{N/2} have been calculated using density functional theory method (exchange-correlation functional B3LYP and basis set 6-31G (d, p)) and assignment of frequencies in conformity with the shape fluctuations have been executed.