

УДК 544.723

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АДсорБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ© 2009 В. В. Лобанов*[◇]

Разработана численная процедура расчета распределения электростатического потенциала (ρ) у поверхности оксидов, в которых координационные числа оксидообразующего элемента и кислорода совпадают с их валентностями. Важность учета электростатического поля твердой подложки продемонстрирована на примере поверхности диоксида кремния. Проведенное сопоставление распределений ρ у поверхностей гидроксильированного, хлорированного, амминированного и гидрированного SiO_2 со структурой грани (111) β -кристобалита обнаружило их отчетливую зависимость от природы поверхностных функциональных групп, что позволило наглядно описать их сравнительную активность в процессах адсорбции полярных соединений. Привлечение представлений о приповерхностном электростатическом поле дало возможность более корректно описать реакции на поверхности в рамках деформационной модели активационных барьеров и выявить факторы, определяющие степень искажения пространственного строения молекул модификатора у поверхности адсорбента. Преимущество этого подхода в простоте рассмотрения, в отказе от стандартного супермолекулярного описания, в возможности сравнения реакционной способности молекул в реакциях электрофильного замещения протона не только в ряду родственных соединений, но и соединений, содержащих различные функциональные группы.

Априорный анализ реакционной способности и особенностей химического поведения молекул представляет собой достаточно трудоемкую, хотя и вполне разрешимую задачу теоретической химии. Сложность ее решения многократно возрастает в случае их взаимодействия с поверхностью твердого тела. Это обусловлено тем, что: во-первых, взаимодействие происходит между двумя системами различной природы – молекулой конечных размеров и поверхностью, которую в масштабе партнера по реакции можно считать бесконечно большой; во-вторых, трудно адекватно смоделировать поверхность, которая для всего кристалла сама по себе представляет макродефект его периодической структуры. К тому же, для поверхности даже типичных кристаллов, в определенной степени, свойственна аморфизация поверхностного слоя [1]. С учетом возможной релаксации и реконструкции реальной поверхности по сравнению с идеальной представляется весьма проблематичным получение надежной структурной информации о поверхностном и приповерхностном слое твердых тел. Естественную для химиков, оперирующих с понятиями о локальных химических связях, кластерную модель твердого тела и его поверхности, несмотря на то, что она не совсем пригодна для систем с ковалентной связью, можно считать приемлемой для объектов с ионной связью, которые и являются предметом исследования в предлагаемой статье.

В последнем случае приходится иметь дело с системой альтернирующих зарядовых плотностей, что вынуждает принять в рассмотрение дальнедействующие электростатические взаимодействия, обусловленные зарядами в узлах кристаллической решетки подложки и атомов, ограничивающей ее поверхности. Такой учет электростатических эффектов в поверхностном слое для описания реакционной способности и химических превращений адсорбированных молекул (адмолекул) обычно не проводится, что сказывается на корректности получаемых результатов.

В идейном аспекте микроскопическое описание реакций на поверхности твердого тела с ионным типом связи должно включать следующие этапы:

1. анализ электронной и ядерной подсистем молекулы-реагента;
2. рассмотрение электронной и ядерной подсистем поверхности, что возможно при надлежащем уровне моделирования приповерхностного слоя;
3. расчет взаимодействия между ними с учетом электростатического поля поверхности (ориентация и поляризация адмолекулы, деформация пространственного строения адмолекулы и локального окружения реакционного центра поверхности).

* *Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Ген. Наумова, 17, 03164, Киев-164, Украина*

[◇] Работа докладывалась на Международной конференции «Динамика и структура в физике и химии». Харьков – 2009

4. конечная стадия – акт химического превращения на поверхности твердого тела, что предусматривает знание многомерной поверхности потенциальной энергии.

Эта программа, в принципе, может быть реализована на двух уровнях – на неэмпирическом, который предусматривает расчет адмолекулы и небольшого кластера, воспроизводящего поверхность т.е. плохо моделирует саму поверхность и на полуэмпирическом, в рамках которого возможно помимо адмолекулы рассмотреть кластер больших размеров, адекватно передающий строение наиболее характерных участков поверхности. Однако, в чистом виде, описанный подход для систем, представляющих практический интерес для химии, неосуществим и вот тут-то возникает необходимость адекватного учета электростатического поля и потенциала твердотельного объекта. Задача распространения методики расчета электростатического потенциала (ρ), принятой в теории реакционной способности молекул [2], на взаимодействие адмолекул с поверхностью твердого тела довольно сложная и трудоемкая, но нам удалось ее разрешить и разработать эффективные схемы расчета для случая ионных кристаллов [3]. Насколько важен учет электростатического поля твердой подложки продемонстрируем на примере поверхности диоксида кремния.

На рис. 1 приведен фрагмент гидроксильной поверхности SiO_2 со структурой грани (111) β -кristобалита, а само распределение электростатического потенциала в приповерхностном слое дано на рис. 2 [4].

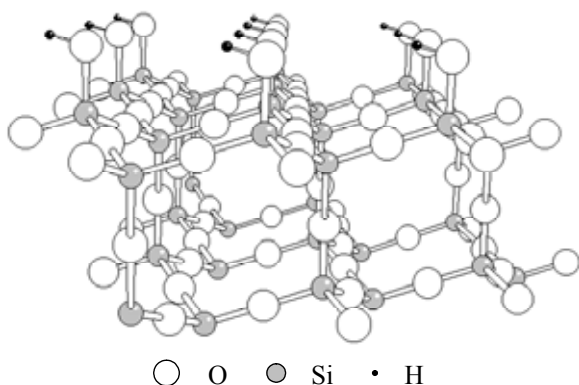


Рис. 1. Схематическое представление строения поверхности кремнезема со структурой гидроксильной грани (111) β -кristобалита

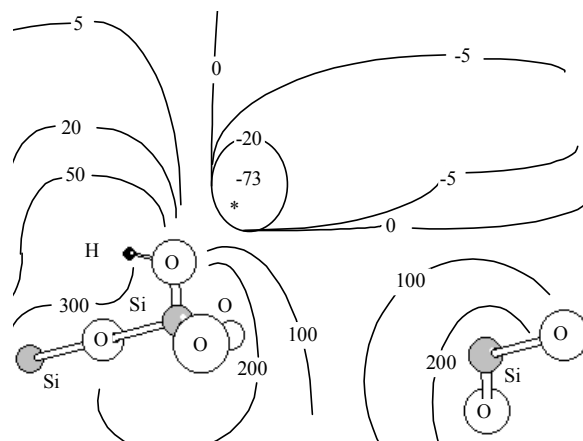


Рис. 2. Профиль электростатического потенциала (в кДж/моль) в окрестности силанольной группы грани (111) β -кristобалита

Из рис. 2 видно, что в плоскости силанольной группы на расстоянии около 1 Å от ее атома кислорода имеется локальный минимум ρ , а для окрестностей атомов водорода и кремния характерны протяженные области положительного потенциала. Анализ распределения электростатического потенциала дает основания предполагать, что для малых полярных молекул (например, H_2O , HF) возможно их проникновение в координационную сферу гидроксильрованного атома кремния. Особый интерес представляет область с высоким положительным значением ρ в гексагональной полости поверхностного слоя и вблизи входа в нее, формирующая наиболее значительный адсорбционный потенциал для связывания анионов и малых электроно-донорных молекул. Располагающаяся выше входа в полость область с невысоким отрицательным значением потенциала определяет, по-видимому, сравнительно низкий потенциальный барьер для проникновения анионов и малых электроно-донорных молекул внутрь полости. Следует отметить, что качественные выводы об особенностях пространственного распределения ρ , полученные для модельных систем, применимы и к дисперсным кремнеземам (силикагелям и аэросилу), поверхность которых в структурном аспекте напоминает кристаллографические грани β -кristобалита.

Известно, что химической модификацией можно существенным образом изменить сорбционные свойства поверхности кремнезема [5]. В силу идентичности подложки для гидроксильрованного и химически модифицированных кремнеземов естественно связать изменения сорбционных свойств различных образцов с соответствующими особенностями ρ в окрестностях

функциональных групп. Так, в случае хлорированного кремнезема (рис. 3) следует отметить существенно меньшую неоднородность ρ над поверхностью в окрестности функциональной группы по сравнению с гидроксильрованным SiO_2 [6]. Меньшее отрицательное значение потенциала вблизи атома хлора, чем в окрестности атома кислорода силиanolной группы, отрицательные значения над гексагональной полостью, указывают на существенное возрастание потенциального барьера для внедрения малых лигандов в координационную сферу атома кремния хлорсилильной группы. Именно этим, возможно, и объясняется начальная гидрофобность и замедленный характер первичных стадий гидролиза хлорированной поверхности SiO_2 . Анализ профилей электростатического потенциала вблизи хлорированной, аминированной (рис. 4) и гидрированной (рис. 5) поверхностей кремнезема обнаруживает их отчетливую зависимость от природы поверхностных функциональных групп, что позволяет наглядно описать сравнительную активность этих групп в процессах адсорбции полярных соединений [7].

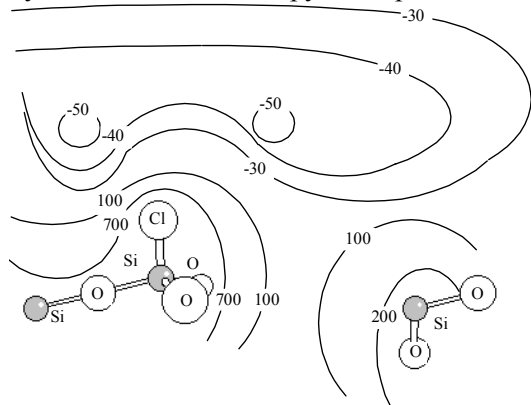


Рис. 3. Профиль электростатического потенциала (в кДж/моль) в окрестности грани (111) полностью хлорированной поверхности β -кристобалита

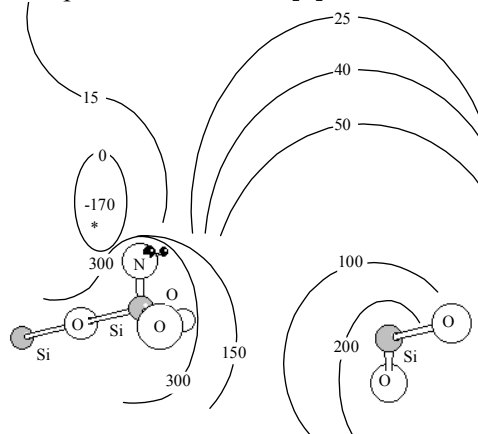


Рис. 4. Профиль электростатического потенциала (в кДж/моль) в окрестности грани (111) полностью аминированной поверхности β -кристобалита

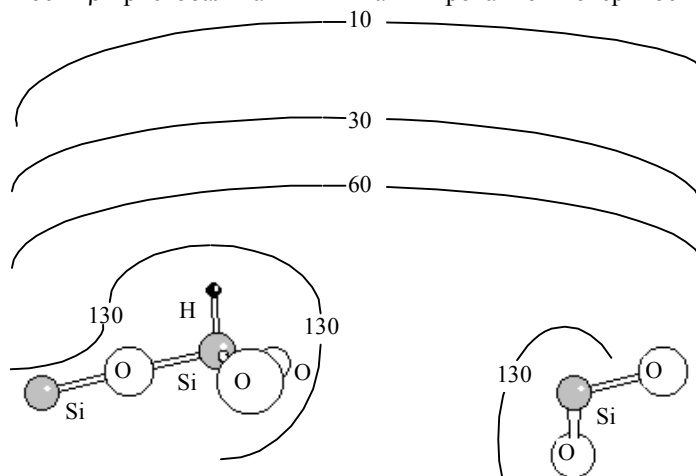


Рис. 5. Профиль электростатического потенциала (в кДж/моль) в окрестности грани (111) полностью гидридсилильной поверхности β -кристобалита

Из особенностей пространственного распределения электростатического потенциала в приповерхностном слое можно получить важную информацию о начальных этапах гидратации поверхности кремнезема и особенностях сорбции катионов без выполнения трудоемких вычислений потенциальной энергии [8]. Известно, что кроме гидроксильных групп на поверхности кремнезема почти всегда присутствуют молекулы воды, различным образом связанные с ней. Согласно литературным данным, основные черты гидратного покрова в районах изолированных силиanolных групп можно описать в рамках трех моделей. Для моделей I и II (рис. 6 и 7) характерно образование водородных связей между силиanolной группой поверхности и молекулой H_2O .

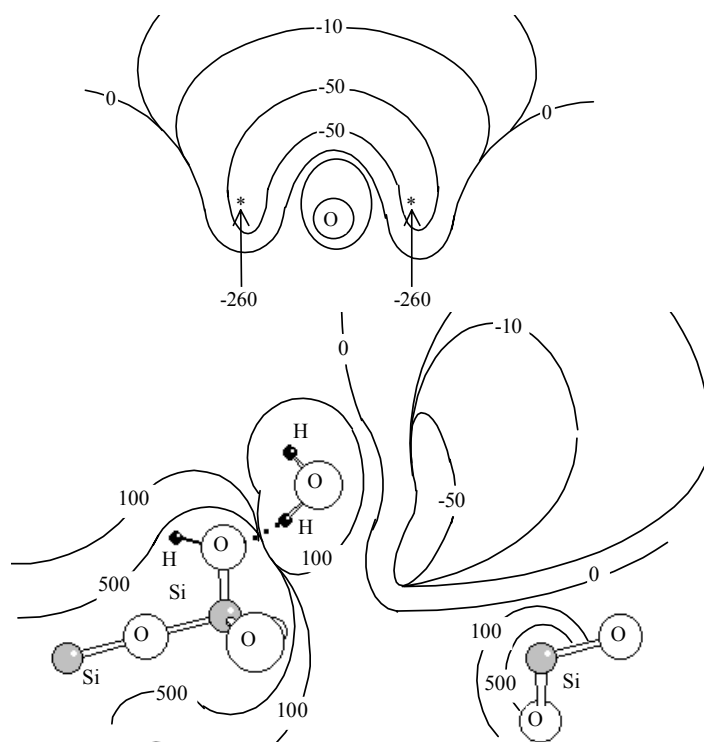


Рис. 6. Распределение электростатического потенциала для модели I гидратированного состояния поверхности кремнезема. В верхней левой части рисунка дано распределение ρ в плоскости перпендикулярной плоскости молекулы воды. Изопотенциальные линии соответствуют значениям ρ в кДж/моль

В первой из них в качестве протонодонора выступает молекула воды, а во второй силанольная группа. Для модели I (рис. 6) около атома кислорода силанольной группы отсутствуют области отрицательных значений ρ . Возле атома кислорода адмолекулы присутствует такая область, минимумы в которой довольно значительны и составляют -260 кДж/моль. Доступ катионов в эти области из раствора или вакуума безбарьерный, т.е. их траектории полностью проходят через области отрицательных значений потенциала. Из этого рисунка следует, что при сорбции катионов они первоначально локализуются в областях минимальных значений ρ возле атома кислорода молекулы H_2O с последующим обменом с ее протоном, не участвующим в образовании водородной связи. Аналогичные выводы справедливы и для модели II (рис. 7).

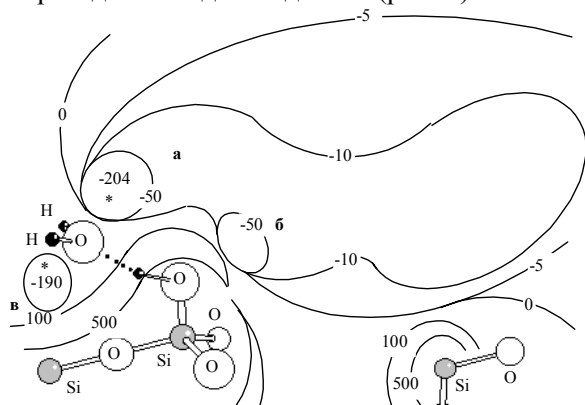


Рис. 7. Распределение электростатического потенциала для модели II гидратированного состояния поверхности кремнезема. Изопотенциальные линии соответствуют значениям ρ в кДж/моль

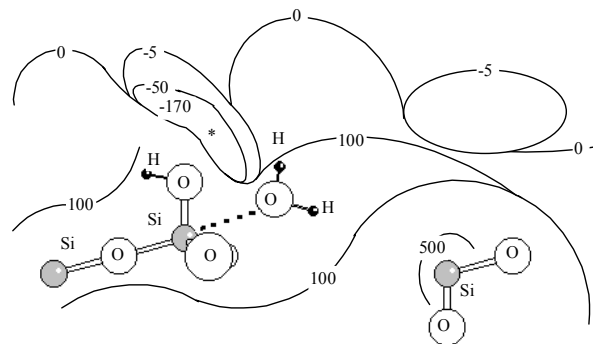


Рис. 8. Распределение электростатического потенциала для модели III гидратированного состояния поверхности кремнезема. Изопотенциальные линии соответствуют значениям ρ в кДж/моль

Модель III (рис. 8) допускает координационную связь между атомом кислорода молекулы H_2O и поверхностным гидроксированным атомом кремния и обычно используется для объяснения прочного удерживания воды поверхностью дисперсных кремнеземов. Для нее характерно наличие одной компактной области отрицательных значений потенциала. Минимумы ρ как и для моделей I и II, находятся возле атомов кислорода молекулы воды и составляют -240 кДж/моль. Однако, в данном случае различие в значения потенциала у атомов кислорода силанольной группы и координационно связанной воды не столь существенны, как в выше рассмотренных моделях, что не исключает возможности первичной локализации сорбированных катионов в этих минимумах.

Таким образом, данные о распределении ρ подтверждают, что начальные стадии сорбции катионов поверхностью кремнезема протекают при участии молекул сорбированной воды, а не структурных силанольных групп [9].

Использование представлений о роли электростатического потенциала в химии поверхности оксидов позволяет наглядно смоделировать изменение свойств поверхности при введении в их структуру различных примесных ионов [10]. Например, модифицирование кремнеземистых сорбентов возможно путем изоморфного замещения некоторого количества атомов кремния атомами алюминия. Так как довольно значительная часть поверхности дисперсных кремнеземов, в частности аэросила и силикагелей, характеризуется структурными элементами типичными для грани (111) β -кristобалита, то естественно предположить, что для алюмосиликатов приемлема модель со структурными параметрами этой грани, слегка искаженной введением в силикатную матрицу атомов алюминия. Для более полного описания свойств поверхности алюмокремнеземов следует рассмотреть две модели, передающие строение ее наиболее характерных участков. В модели IV (рис. 9) на атом алюминия замещен гидроксированный атом кремния, а в модели V (рис. 10) атом алюминия вводится вместо приповерхностного атома кремния, связанного четырьмя силанольными связями с соседними атомами Si. Топология распределения ρ в приповерхностной области алюмокремнеземов намного сложнее чем у исходного гидратированного кремнезема, что связано с большим разнообразием активных центров (трехкоординированные атомы алюминия, мостиковые атомы водорода, силанольные группы).

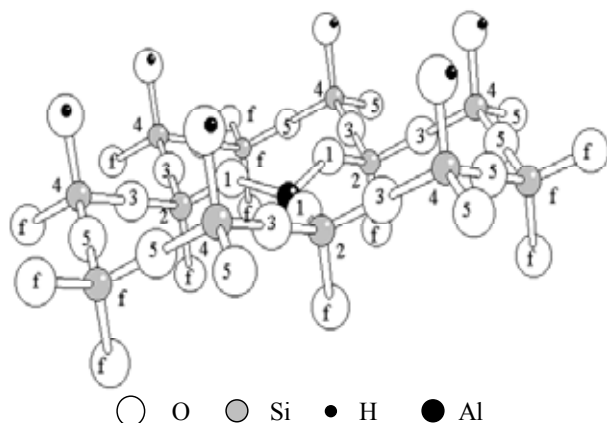


Рис. 9. Схематическое изображение кластера IV, моделирующего участок поверхности алюмокремнезема, реализующийся при замене гидроксированного атома кремния на атом алюминия в поверхностном слое β -кristобалита. Нумерация атомов дана в зависимости от их удаленности от атома алюминия. Значком f обозначены атомы, положения которых при оптимизации оставались неизменными и такими, как в β -кristобалите

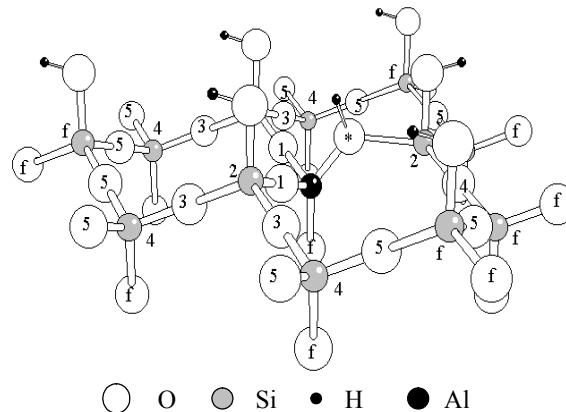


Рис. 10. Схематическое изображение кластера V, моделирующего участок поверхности алюмокремнезема, реализующийся при замене объемного приповерхностного атома кремния на атом алюминия в поверхностном слое β -кristобалита. Нумерация атомов дана в зависимости от их удаленности от атома алюминия. Буквой f обозначены атомы, положения которых при оптимизации оставались неизменными и такими как в β -кristобалите

На рис. 11 приведено распределение ρ в районе трехкоординированного атома алюминия.

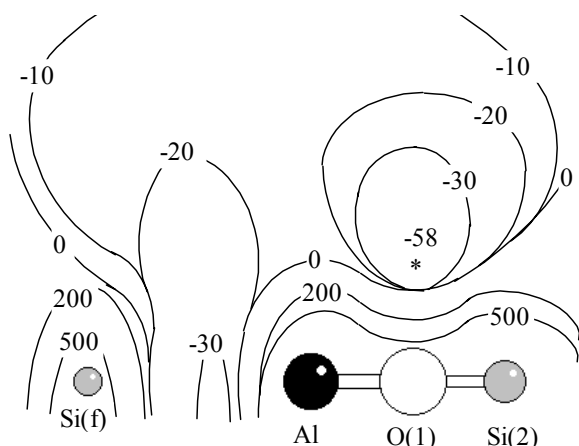


Рис. 11. Распределение электростатического потенциала для кластера IV в плоскости, перпендикулярной плоскости фрагмента $\text{Al}[\text{O}(1)\text{Si}(2)]_3$ и проходящей через атомы Si(2), O(1), Al и Si(f). Значения потенциала даны в кДж/моль

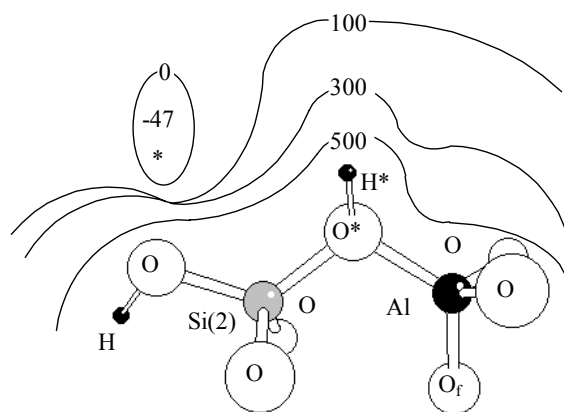


Рис. 12. Распределение электростатического потенциала для кластера V в плоскости $(\text{HO})\text{Si}(2)\text{O}^*\text{H}^*\text{AlO}(f)$. Значения потенциала даны в кДж/моль

Характерным для него есть наличие области отрицательных значений потенциала, примыкающей к мостиковому атому кислорода, что свидетельствует о его протоноакцепторных свойствах. Для атома кислорода, связывающего два соседних атома кремния в β -кristобалите, такие области отсутствуют. Компактная область положительных значений ρ , соседствующая с атомом алюминия, окружена сплошной областью отрицательных значений потенциала, что создает довольно ощутимый потенциальный барьер для проникновения электроно-донорных молекул к центру люисовской кислотности, каковым, в данном случае, выступает трехкоординированный атом алюминия. Для кластера V потенциал в области четырехатомного фрагмента $\equiv\text{Al}-\text{OH}-\text{Si}\equiv$ принимает только положительные значения (рис. 12), т.е. доступ электронодонорных молекул или анионов к центру бренstedовской кислотности практически безбарьерный [11].

Следует отметить, что рассмотренная информация о природе активных центров получена без выполнения сложных квантово-химических расчетов в супермолекулярном приближении. Важно то, что на этой основе возможен наглядный анализ химических последствий любого изменения состава и структуры поверхности и объемной фазы оксидов и их композиций (от ионной имплантации до деструкции моделируемых систем), что позволяет признать расчеты с явным учетом электростатического поля эффективным средством вычислительного эксперимента и теоретического дизайна твердотельных систем с заданными свойствами.

Еще одним приемом получения полезной информации о свойствах конкретных атомов в поверхностных структурах изучаемых систем может служить рассмотрение их локальных плотностей состояний [12]. Рис. 13 иллюстрирует локальные плотности состояний атомов кремния и алюминия, вычисленные для кластера IV. Так, один из максимумов ЛПС атома алюминия расположен в области энергий от -1 до $+1$ эВ, а энергия высшей занятой орбитали равна $-8,4$ эВ. Основной вклад в этот максимум вносит $3p_z$ -орбиталь атома алюминия, что дает основание предположить о локализации на нем поверхностного электронного состояния, проявляющегося в виде электроно-акцепторного центра. Основной максимум гидроксированного поверхностного атома кремния локализован в области энергий, отвечающих высшим занятым молекулярным орбиталям, а в интервале от -1 до $+1$ эВ имеется максимум, свидетельствующий об электроно-акцепторных свойствах этого атома. По-видимому, благодаря наличию максимума ЛПС в области вакантных уровней и осуществляется координационная связь электронодонорных молекул с гидроксированным поверхностным атомом кремния. Для приповерхностного атома кремния все максимумы находятся в области более низких энергий. Для β -кristобалита характерны аналогичные черты взаимного расположения максимумов ЛПС атомов кремния различного типа.

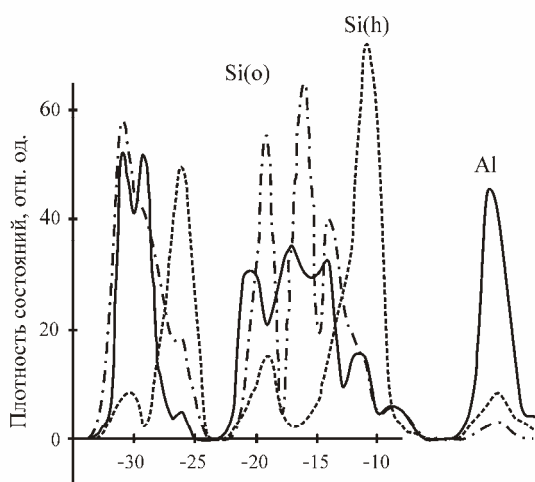


Рис. 13. Локальные плотности состояний атомов Si(o), Si(h) и Al, вычисленные для кластера IV. Значения величин состояний приведены в относительных единицах

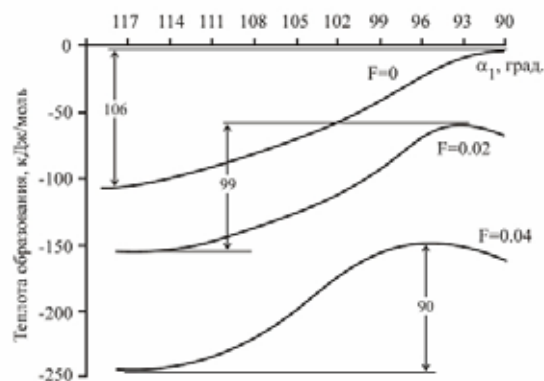


Рис. 14. Энергия деформации молекулы триметиламиносилана при нулевом поле и при полях $F=0,02$ и $0,04$ ат.ед.

На основе представлений о важности учета электростатического потенциала в приповерхностном слое оксидов рассмотрим особенности элементарных актов химических превращений на поверхности. В процессах химической модификации поверхности деформационным изменениям подвергаются как молекула модификатора, так и реакционный узел поверхности с примыкающими к нему атомами. В литературе [5] было показано, что для реакции электрофильного замещения протона силанольной группы (рис. 14) $\equiv\text{SiOH} + \text{XY} \rightarrow \equiv\text{SiOX} + \text{HY}$ основной вклад в энергию активации вносят деформационные процессы в адмолекуле и ее характеристики у поверхности будут не такие, как для изолированного состояния. Для оценки этого отличия, вообще говоря можно воспользоваться двумя подходами. Согласно первому следует сравнить результаты квантово-химических расчетов изолированной молекулы с аналогичными данными, полученными при рассмотрении этой же молекулы у поверхности для конфигурации переходного состояния. Во втором подходе можно заменить изучение молекулы у поверхности рассмотрением ее в некоем эффективном электростатическом поле [14, 15]. Конечно, полный учет воздействия поля сложного распределения практически невозможен, однако, общие закономерности влияния поверхности на адмолекулу можно выяснить в приближении однородного электрического поля.

В рамках второго подхода рассмотрим, в чем проявляется роль приповерхностного электростатического поля в реакциях электрофильного замещения протона изолированной силанольной группы триметилсиланольными радикалами – $\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$. Эти реакции протекают через четырехцентровые переходные состояния (рис. 14). Для таких переходных состояний существенна деформация тетраэдрического окружения атома кремния адмолекулы вплоть до планарности группировки атомов XSiR_1R_2 и тригонально-бипирамидальная конфигурация системы: молекула модификатор + атом кислорода силанольной группы. Степень искажения тетраэдрического окружения центрального атома кремния задается углами α_1 и α_2 , которые для плоского расположения упомянутой группировки равны 90° .

На рис. 14 приведены зависимости теплоты образования от угла α_1 , вычисленные для изолированной молекулы $\text{NH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ при двух значениях внешнего поля и в его отсутствии. Из этого рисунка можно сделать два важных вывода. Во-первых, учет внешнего поля, создаваемого атомами решетки и поверхности в области расположения молекулы модификатора для структуры переходного состояния, приводит к понижению энергии деформации, $E_{\text{деф}}$, с ростом поля. Во-вторых, если для нулевого поля максимум $E_{\text{деф}}$ достигается при $\alpha_1=90^\circ$, то при $F=0,02$ ат.ед. этот максимум отвечает $\alpha_1=92^\circ$, а при $F=0,04$ ат.ед. происходит дальнейший рост α_1 до 95° . Учет приповерхностного поля приводит к тому, что переходное состояние для рассматриваем-

мой экзотермической реакции достигается при значениях угла α_1 , задающего продвижение вдоль координаты реакции, предшествующих плоскому строению фрагмента $\text{NH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, т.е. структура переходного состояния при нулевом поле ближе к структуре исходных реагентов по сравнению с ситуацией для нулевого поля. В таблице приведены значения $E_{\text{деф}}$ и угла α_1 , при которых достигается ее максимум, для молекул некоторых электрофильных реагентов. Из нее прежде всего видно, что для эндотермических реакций взаимодействия триметилпсевдогогалогенсиланов $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ с силанольными группами максимум величины $E_{\text{деф}}$ достигается при значениях угла $\alpha_1 < 90^\circ$. Это свидетельствует о значительном искажении структуры молекул в переходном состоянии.

Таблица. Энергии деформации, $E_{\text{деф}}$ (кДж/моль), тепловые эффекты, Q (кДж/моль), и углы $\alpha_1^{\text{макс}}$ (град) реакций силилирования^а

Молекула	F = 0,00			F = 0,02		F = 0,04	
	$E_{\text{деф}}$	$-Q$	$\alpha_1^{\text{макс}}$	$E_{\text{деф}}$	$\alpha_1^{\text{макс}}$	$E_{\text{деф}}$	$\alpha_1^{\text{макс}}$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$	151	98	90	141	88	130	85
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$	175	120	90	163	86	148	83
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$	172	168	90	164	85	153	80
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	162	—	90	151	88	148	86
$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$	140	—	90	128	98	114	102
$(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$	126	—	90	108	100	86	105

Таким образом, привлечение представления о приповерхностном электростатическом поле позволяет более корректно описать эти реакции в рамках деформационной модели активационных барьеров реакций электрофильного замещения протона силанольных групп и выявить факторы, определяющие степень искажения пространственного строения молекул модификаторов у поверхности адсорбента.

Преимущества этого подхода заключаются в простоте (нет необходимости рассматривать взаимодействие адмолекул с поверхностью твердого тела, которая фигурирует лишь через создаваемый ее и решеткой эффективное электростатическое поле), в отказе от стандартного супермолекулярного описания в рамках обычных подходов нулевого дифференциального перекрытия, которые, в принципе, неверно описывают потенциальные барьеры. Также появляется возможность сравнения реакционной способности молекул в реакциях электрофильного замещения протона не только в ряду родственных соединений (например, метилхлорсиланов), но соединений, содержащих различные функциональные группы.

В заключение рассмотрим вопросы формирования гидроксильного покрова на свежо образованной поверхности оксидов. В его образовании важнейшую и определяющую роль играют электростатические поля, создаваемые ионами решетки у поверхности, ограничивающей кристалл. В зависимости от химического состава оксида на передний план выдвигаются те или иные факторы, однако, общие закономерности формирования гидроксильного покрова можно проследить на некоторых простейших моделях. Так, на рис. 15 показана свежо образованная поверхность β -кристобалита, полученная при разрыве кристаллической решетки по плоскости спайности (111). В плоскости этой грани расположены трехкоординированные атомы кремния, над которой возвышаются ряды из однокоординированных атомов кислорода. В силу того, что валентности этих атомов со стороны приповерхностного слоя ненасыщены полностью, в их окрестности создаются сильно неоднородные электростатические поля высокой напряженности. О градиента этих полей можно судить из рис. 16. Молекула воды, которой всегда и везде имеется в избытке, попадая во впадины на поверхности рассматриваемой грани рис. 17, ориентируется своим атомом кислорода к атому кремния, а ее атомы водорода располагаются в окрестности атомов кислорода. Расчеты показывают, что в области локализации атома кислорода молекулы воды создается электростатическое поле порядка 0,02 ат.ед [14]. При таких полях электронные оболочки молекулы воды настолько деформируются, что происходит ее ионизация с образованием молекулярного иона $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ [15] (рис. 18). Воздействие же поля на этот ион приводит к его последующему распаду на радикал OH^\bullet и H^+ . Гидроксильный радикал связывается трехкоординированным атомом кремния, а протон мигрирует к ближайшему минимуму

отрицательного потенциала у атома кислорода. В результате распада одного молекулярного иона воды образуются две поверхностные гидроксильные группы.

Из этих данных можно сделать ряд выводов, в частности, а) Имеется наглядная и однозначная конкретизация центров первичной адсорбции полярных молекул; б) Гетеролитический характер химических реакций на поверхности SiO_2 следует из распределения электростатического потенциала вблизи поверхности кремнезема с полярными функциональными группами. Существование в окрестности этих групп областей потенциала со значительными величинами противоположного знака на расстояниях порядка длин химических связей указывает на сильную поляризацию реакционного узла реагирующей молекулы, а также на возрастание полярности связей; в) Изменение природы функциональных групп, гидратация силанольных групп, ввод в матрицу кремнезема примесных атомов приводят к существенному перераспределению электростатического поля и к соответствующим вариациям поверхностных свойств адсорбента.

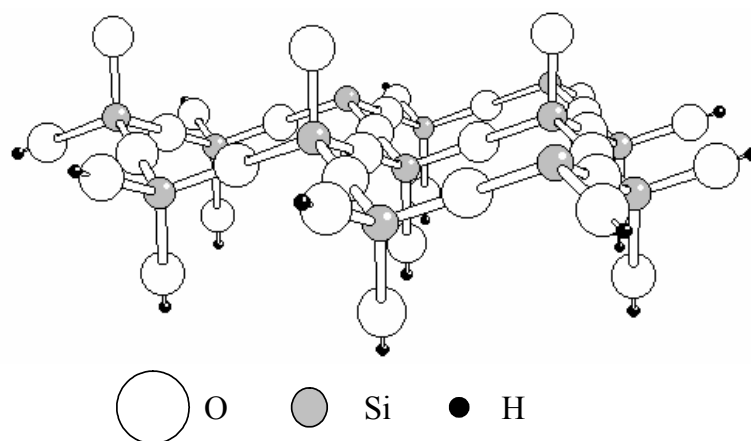


Рис. 15. Свежо приготовленная поверхность β -кристобалита

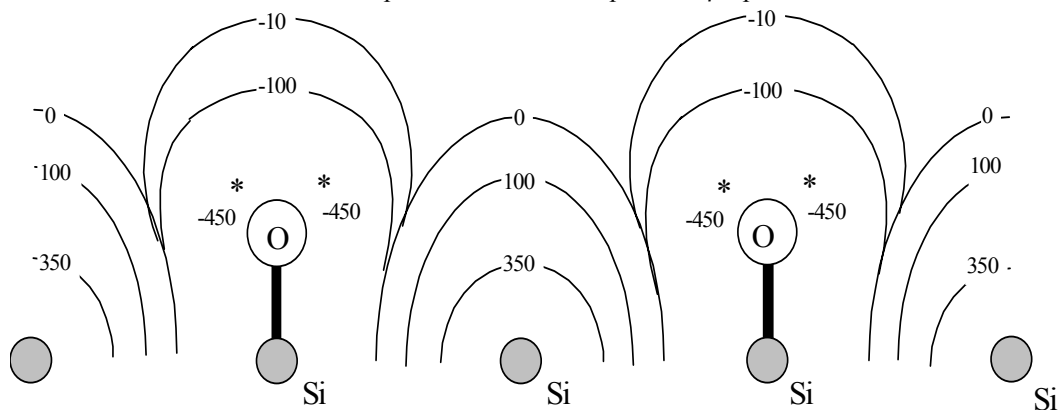


Рис. 16. Распределение электростатического потенциала (в кДж/моль) в окрестности свежо приготовленной поверхности β -кристобалита

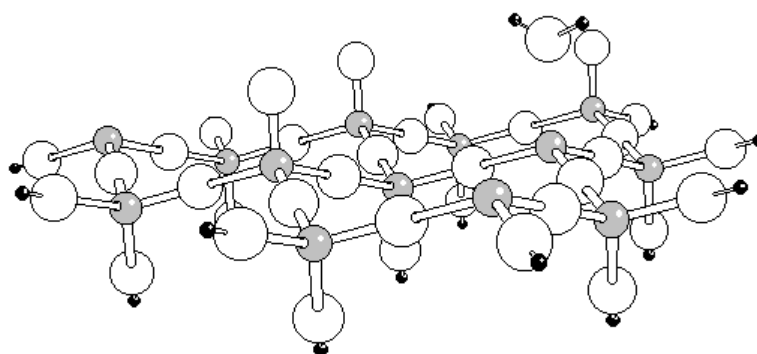


Рис. 17. Молекула воды у поверхности свежо приготовленной поверхности β -кристобалита

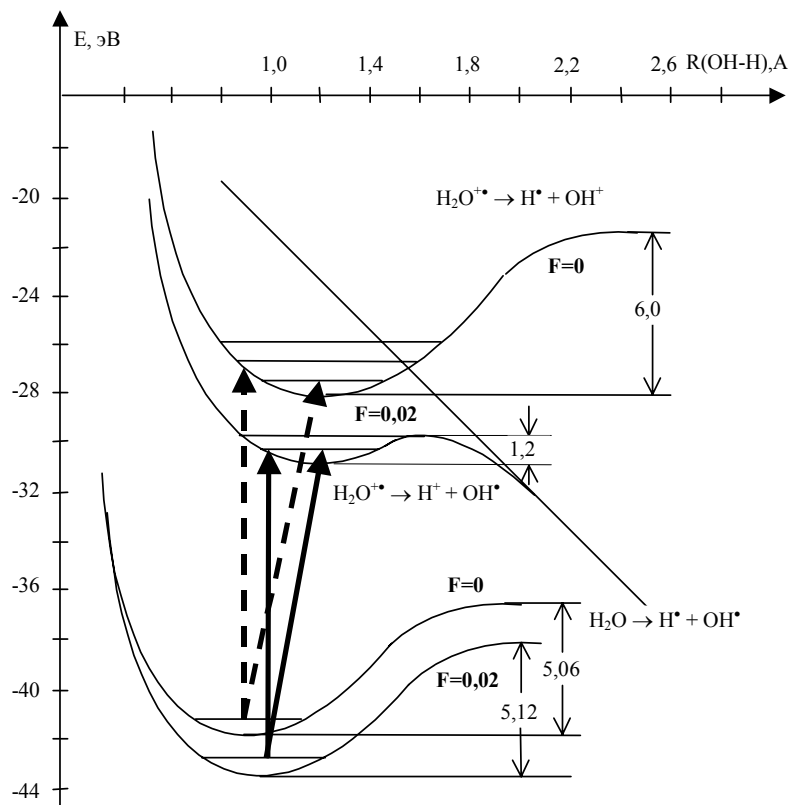


Рис. 18. Схематическое изображение процессов ионизации и распада молекулы воды и ее молекулярного иона $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ при отсутствии внешнего поля и в поле напряженностью $F=0,02$ ат.ед.

Таким образом, учет электростатических эффектов на поверхности твердого тела с ионным характером связи, а также привлечение представлений об локальных плотностях состояний атомов в молекулярных кластерах составляют практически завершенную концептуальную основу для описания элементарных физико-химических процессов на поверхности твердого тела с хорошей предсказательной силой и возможностью теоретического конструирования поверхностных структур с заданными свойствами.

Литература

1. Bechstedt F., Enderlein R. Semiconductor Surfaces and Interfaces. Their Atomic and Electronic Structures. Berlin: Akademie-Verlag, 1988.—464 с.
2. Politzer P. Homoatomic Rings, Chains, and Macromolecules of Maingroup Elements. Ed. By A.L.Rheingold, Elsevier, Amsterdam, 1977. P. 95–180.
3. Лобанов В.В. Электростатичні аспекти хімії поверхні оксидів кремнію та титану: Автореферат дис. ... д-ра хім. наук: 01.04.18 (фізика і хімія поверхні) / Ін-т. хімії поверхні НАН України – Київ, 1998. - 34 с.
4. Лобанов В.В., Горлов Ю.И. // Химия, физика и техн. поverd. –1992. – Вып. 1. – P.3–10.
5. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. Киев: Наукова Думка, 1992. –248 с.
6. Лобанов В.В., Горлов Ю.И. // Журн. физ. химии.–1995. – Т. 69. –P.652-654.
7. Лобанов В.В., Горлов Ю.И. // Журн. физ. химии.–1995. – Т. 69. –P.407-410.
8. Лобанов В.В. Сорбция Катонов на гидратированной поверхности кремнезема и характер ее электростатического потенциала. Киев: Препр. НТУУ «КПИ», 1997. – 24 с.
9. Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Солошенко Н.И., Рубаник С.К., Баран А.А. // Докл. АН СССР. – 1969. –Т. 86. – С. 1362-1364.

10. Лобанов В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А., Пинчук В.М., Синекон Ю.С., Якименко Ю.И. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов. Киев: ВЕК+, 1999. – 237 с.
11. Лобанов В.В., Терещ М.И., Горлов Ю.И., Пинчук В.М., Ковалев В.М. Строение поверхности алюмокремнеземов и свойства ее активных центров. Киев: Препр. НТУУ «КПИ», 1997. – 22 с.
12. Salah D.R., Messmer R.P. // Phys. Rev. B – 1977. – V. 16. – P. 2526-2530/
13. Горлов Ю.И., Конопля М.М., Чуйко Ю.И. // Теорет. и эксперим. химия. – 1980. – Т. 16. – P. 333-338.
14. Лобанов В.В., Алексанкин М.М. // Теорет. и эксперим. химия. – 1980. – Т. 16. – P. 447-450.
15. Король Э.Н., Лобанов В.В., Назаренко В.А., Покровский В.А. Физические основы полевой масс-спектрометрии. Киев: Наукова думка, 1978. – 192 с.

Поступила в редакцию 15 апреля 2009 г.

В. В. Лобанов. Електростатичні аспекти адсорбції на поверхні оксидів.

Розроблена методика чисельного розрахунку розподілу електростатичного потенціалу (ρ) біля поверхні оксидів, в яких координаційні числа оксидуотворюючого елемента і кисню співпадають з їх валентностями. Важливість врахування електростатичного поля твердотільної підкладинки продемонстрована на прикладі поверхні діоксиду кремнія. Проведене співставлення розподілів ρ у поверхні гідроксильованого, хлорованого, амінованого та гідрованого SiO_2 із структурою грані (111) β -кристобаліта виявило їх чітку залежність від природи поверхневих функціональних груп, що дозволило наглядно описати їх активність у процесах адсорбції полярних сполук. Використання уявлень про приповерхнє електростатичне поле дало можливість більш коректно описати реакції на поверхні в рамках деформаційної моделі активаційних бар'єрів і виявити фактори, що визначають ступінь викривлення просторової будови молекул модифікатора біля поверхні адсорбента. Переваги запропонованого підходу у простоті розгляду, у відказі від стандартного супермолекулярного наближення, можливості порівняння реакційної здатності молекул в реакціях електрофільного заміщення протона не тільки у ряду споріднених сполук, але і у сполук, що містять різні функціональні групи.

V. V. Lobanov. Electrostatic aspects of adsorption on oxide surfaces.

A numeric technique has been developed for calculations of the electrostatic potential (ρ) distributions at oxide surfaces suitable for those structures where atomic coordination numbers of both oxygen and oxide-forming element coincide with their valences. The account of the electrostatic field has been shown to be important, silicon dioxide being taken as an example. A comparison of the ρ distributions at the surfaces of hydroxylated, chlorinated, aminated, and hydrogenated SiO_2 with the structure of β -cristobalite face (111) revealed their noticeable dependence on the nature of surface functional groups that made it possible to visually describe their comparative activity in the adsorption processes of polar compounds. The use of ideas on near-surface electrostatic field made it possible to describe more correctly reactions on surfaces within the frameworks of a deformation model for activation barriers and to elucidate the factors controlling the extent of distortion of spatial structure of modifier molecules near adsorbent surface. The advantage of this approach is its relative simplicity and the possibility to compare reactivities of molecules in the reactions of electrophilic proton substitution not only in a row of related compounds but also of those containing various functional groups.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).