

УДК 541.183

Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С ГИДРОФИЛЬНЫМИ И ГИДРОФОБНЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
yuitaras@ukr.net

Рассмотрена гидрофобность базальной поверхности талька и гидрофильность поверхности силикагеля. Выполнены ab initio расчеты энергетики и геометрии микрокластеров, образуемых молекулами воды на активных центрах идеальной базальной поверхности талька и поверхности силикагеля. Показано, что типичным свойством гидрофобной поверхности является адсорбция единичных молекул на слабых центрах (атомах кислорода силоксановой группы) поверхности талька, которые затем служат вторичными центрами адсорбции молекул воды. В то же время адсорбция воды на сильных активных центрах (вицинальных парах) поверхности силикагеля приводит к образованию кластера, подобного по своей структуре жидкой воде. В соответствии с этим адсорбционный слой вблизи гидрофобной поверхности является обедненным, а вблизи гидрофильной поверхности — обогащенным молекулами адсорбата.

Ключевые слова: активные центры, гидрофобность, гидрофильность, поверхность, силикагель, тальк.

Введение. Изучение зависимости взаимодействия молекул воды с коллоидными частицами от гидрофильности или гидрофобности поверхности этих частиц является одним из основных направлений современной коллоидной химии [1, 2], а также химии, физики и биологии воды [3, 4].

Фактором, определяющим успех работ, выполняемых современными методами, в первую очередь является правильный выбор исследуемых гидрофильных и гидрофобных матриц, с детальным обсужде-

© Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко, 2015

нием особенностей их структуры и свойств поверхности, что служит основой для сопоставительного анализа гидрофильности (гидрофобности) этих материалов. Именно на этих вопросах авторы предлагаемого исследования акцентировали свое внимание.

В качестве традиционного объекта исследования, обладающего гидрофобной поверхностью, была взята базальная грань талька. В отличие от работ [5, 6], в которых не было разграничено взаимодействие воды с базальной и боковой поверхностью, мы принимали во внимание различие в гидрофильно-гидрофобных свойствах этих поверхностей, поскольку боковая (гидрофильная) поверхность вносит существенный вклад в общую адсорбцию воды на поверхности талька. В [7] использован классический образец природного талька из северо-восточной провинции Хейлунцзян (КНР), не содержащий изоморфных замещений в тетраэдрических сетках структуры, причем доля боковых граней его частиц в общей поверхности этого образца $S_{N_2} = 5,1 \text{ м}^2/\text{г}$ составляла $\sim 15\%$. Определенные при помощи структурно-сорбционных и иных методов исследования (см. далее) характеристики различных по природе граней кристаллов минерала приведены в [7]. Существенно, что контактный угол смачивания базальных граней частиц талька водой $\theta_w = 80^\circ$ и поверхностная свободная энергия этих граней $\sigma_s = 120 \text{ мДж}/\text{м}^2$ являются типичными для сорбентов с гидрофобной поверхностью (например, для графита $\theta_w = 78^\circ$, $\sigma_s = 127 \text{ мДж}/\text{м}^2$). В то же время для боковых граней частиц талька эти величины составляют $\theta_w = 23^\circ$, $\sigma_s = 480 \text{ мДж}/\text{м}^2$, что типично для гидрофильных поверхностей.

В качестве сорбента с гидрофильной поверхностью выбран аморфный кремнезем силикагель. Базовым образцом служил специально синтезированный ("х.ч.") однородно-среднепористый силикагель с удельной поверхностью $S = 158 \text{ м}^2/\text{г}$ (определенной по низкотемпературной адсорбции азота), предельным сорбционным объемом $V_s = 0,45 \text{ см}^3/\text{г}$ и средним радиусом пор $r = 5,7 \text{ нм}$.

Микрокалориметрические исследования взаимодействия воды с поверхностью кремнезема [7] позволяют по полученным данным квалифицировать гидрофильные центры его поверхности по силе.

К высокоактивным центрам кремнезема относятся спаренные взаимной водородной связью поверхностные ОН-группы силикагеля. В ИК-спектре они проявляются в виде двух полос поглощения $3680 - 3670$ и $3520 - 3510 \text{ см}^{-1}$. Теплота взаимодействия этих групп с водой составляет $Q_a \approx 70 \text{ кДж}/\text{моль}$, а количество таких групп в работе

[8] было оценено равным $\sim 10\%$ от общей концентрации силанольных групп. Среднеактивные изолированные силанольные группы, которые идентифицируются полосой поглощения 3750 см^{-1} , взаимодействуют с водой с теплотой $Q_a \approx 53 - 54 \text{ кДж/моль}$. Наконец, низкоактивные (относительно гидрофобные) силоксановые ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) участки поверхности характеризуются теплотой адсорбции воды $Q_a \approx 40 \text{ кДж/моль}$, что близко к теплоте конденсации паров воды $L \approx 45 \text{ кДж/моль}$.

Модельные кластеры и процедура квантово-химического расчета

В качестве модели базальной поверхности талька использовали кластер, включающий три гексагональные лунки (рис. 1). Геометрические характеристики кластера (атом-атомные расстояния и углы) были взяты в соответствии с кристаллографическими данными, приведенными в [10]. Считали, что структура поверхностного кластера является идеальной, т.е. центры атомов расположены в плоскостях, параллельных поверхности кристалла. Активный центр поверхности силикагеля моделировали вицинальной парой, т.е. двумя гидроксильными группами, расположенными на соседних тетраэдрах участка поверхности, представляющего собой искаженную кремнийкислородную структуру, состоящую из двух шестичленных и двух пятичленных колец (рис. 2). "Оборванные" валентности на краях кластеров насыщали протонами; таким образом, суммарный заряд кластеров равнялся нулю. Вначале были выполнены расчеты для негидратированных кластеров, при этом оптимизировали только положение протонов, насыщающих "оборванные" валентности. Полученные таким образом структуры использовали в дальнейших расчетах систем, содержащих несколько молекул воды.

Гидратацию кластера, моделирующего базальную поверхность талька, описывали последовательным присоединением к нему до трех молекул воды; при этом оптимизации подвергали только координаты гидратирующих молекул. Гидратацию кластера, моделирующего активный центр поверхности силикагеля, описывали последовательным присоединением к нему до семи молекул воды; при этом оптимизации подвергали координаты атомов ОН-групп вицинальной пары и гидратирующих молекул. Также для сравнения энергетических характеристик адсорбции молекул воды на исследуемых поверхностях с энергетическими характеристиками кластерообразования молекул воды в объеме выполнили расчет таковых для ряда кластеров молекул воды.

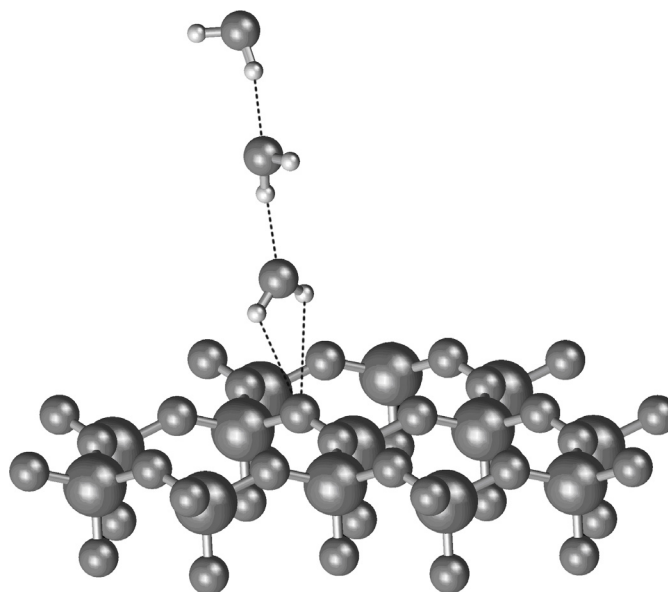


Рис. 1. Модель участка базальной поверхности талька (внизу) и микрокластер, образованный тремя молекулами воды, адсорбированными на активном центре (атоме кислорода силинольной группы). Большие, средние и малые сферы – соответственно атомы Si, O и H; ; толстые сплошные линии – Si–O-связи кремнийкислородных тетраэдров; более тонкие сплошные линии – O–H-связи в молекулах воды; пунктирные линии – водородные связи. Протоны, насыщающие оборванные валентности, не показаны.

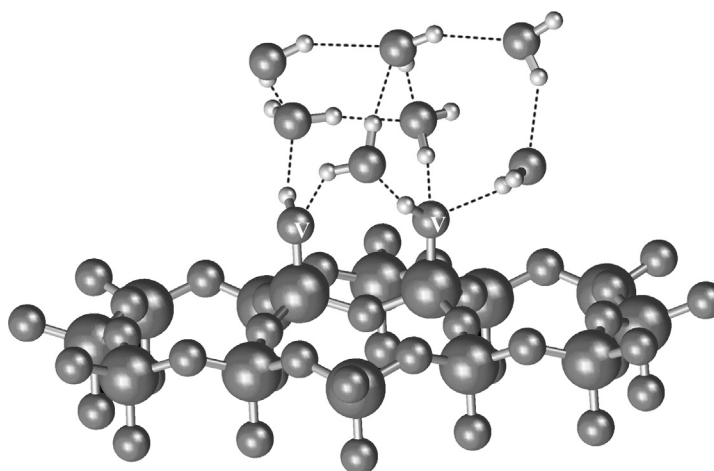


Рис. 2. Модель участка поверхности силикагеля (внизу) и микрокластер, образованный семью молекулами воды, адсорбированными на активном центре (вицинальной паре). Атомы кислорода, входящие в состав вицинальной пары, отмечены буквой V; остальные обозначения – те же, что и на рис. 1.

Ab initio оптимизацию геометрии и расчет энергетических характеристик во всех случаях выполняли методом DFT с использованием функционала обменных корреляций B3LYP1 и базисного набора 6 31G(1d,1p). Вычисления выполняли с использованием квантово-химического пакета Firefly (PC Gamess) версии 8.0.0 [11]. Средний (приходящийся на 1 моль адсорбата) энергетический эффект ΔE_n при адсорбции n молекул воды рассчитывали по формуле

$$E_0 + n \cdot E_w = E_n - n \cdot \Delta E_n, \quad (1)$$

а энергетический эффект $\Delta E_{n,n-1}$ присоединения n -й молекулы воды к системе, включающей модельный поверхностный кластер с уже адсорбированными $n - 1$ молекулами воды, по формуле

$$E_{n-1} + E_w = E_n - \Delta E_{n,n-1}, \quad (2)$$

где полученные путем квантово-химического расчета величины E_0 , E_n и E_w представляют собой соответственно теплоты образования негидратированного поверхностного кластера, поверхностного кластера, гидратированного n молекулами воды, и теплоту образования молекулы воды. Заметим, что для $n = 1$ величины ΔE_n и $\Delta E_{n,n-1}$ тождественны.

Результаты квантово-химического расчета и их обсуждение

Указанным выше методом были выполнены расчеты адсорбции одной, двух и трех молекул воды на базальной поверхности талька; конфигурация, полученная для трех молекул, показана на рис. 1. Видно, что "первая" (ближайшая к поверхности) адсорбированная молекула соединена двумя связями с атомом кислорода силоксановой группы, взаимодействие которой с молекулами воды достаточно слабо (соответствующая энергия взаимодействия равна 40 кДж/моль, что практически совпадает с теплотой конденсации воды). Эта первая молекула служит "вторичным активным центром", на которой адсорбируются последующие молекулы, образуя между собой водородные связи. Результаты квантово-химических расчетов показывают, что адсорбированным молекулам "выгоднее" образовывать связанные между собой структуры, нежели адсорбироваться "по отдельности" на активных центрах поверхности, что характеризует базальную поверхность талька как гидрофобную.

Для сравнения полученных значений с энергетическим эффектом образования изолированных "нанокластеров" молекул воды были рассчитаны такие нанокластеры с числом молекул от 2 до 15. Как и следовало ожидать, с увеличением числа молекул энергетический эффект приближается к величине, соответствующей энтальпии испарения воды, равной 43,99 кДж/моль (при 25°C), и заметно превышает энергетический эффект адсорбции изолированных молекул воды на поверхности талька.

Далее изложим результаты расчетов гидратации активного центра – вицинальной пары – модельной поверхности силикагеля. Микрокластер, образованный семью молекулами воды, адсорбированными на таком центре, представлен на рис. 2. Первая молекула воды, адсорбируясь, образует две водородные связи с кислородами вицинальной пары (рис. 3). При адсорбции второй молекулы воды конфигурация первой молекулы остается такой же, а вторая молекула образует три водородные связи – одну из них с кислородом первой молекулы, и еще две – с протонами вицинальной пары (рис. 4). В соответствии с полным числом водородных связей в кластере, равным 5, энергетические эффекты существенно превышают таковые для адсорбции одной молекулы воды.

При адсорбции третьей молекулы воды решетка водородных связей (см. рис. 4) нарушается – молекулам оказывается более "энергетически выгодно" образовать конфигурацию, напоминающую структуру жидкой воды: адсорбированные молекулы и атомы кислорода вицинальной пары частично расположены в (искаженной) тетраэдрической координации.

Из рис. 2 также видно, что ближайшие к вицинальной паре и непосредственно связанные с ней четыре молекулы воды образуют первую координационную полусферу гидратной оболочки, а последующие молекулы, связанные с "первыми" молекулами водородными связями, расположены во второй координационной полусфере, и сеть водородных связей этого микрокластера очень сходна с таковой для жидкой воды. Данный вывод косвенно подтверждается также и значениями энергетических эффектов образования ΔE_n : эти величины (по абсолютному значению) близки к указанной выше энтальпии испарения воды.

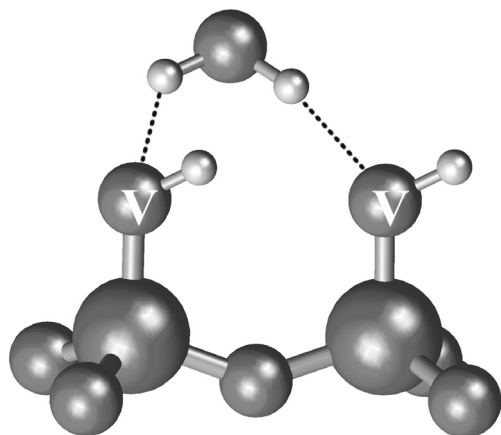


Рис. 3. Усеченная модель участка поверхности силикагеля (показаны только два соседних кремнийкислородных тетраэдра, содержащих вицинальную пару) и одна молекула воды, адсорбированная на этом активном центре. Обозначения те же, что и на рис. 2.

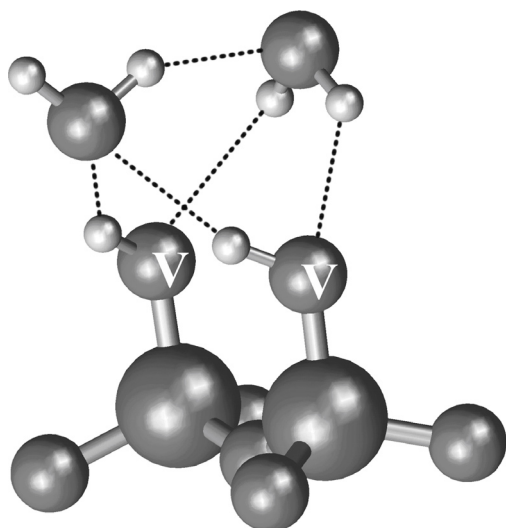


Рис. 4. Усеченная модель участка поверхности силикагеля и две молекулы воды, адсорбированные на этом активном центре. Обозначения те же, что и на рис. 2.

Приведенные выше сведения находятся в соответствии с общими положениями, касающимися адсорбции молекул воды на гидрофильных и гидрофобных поверхностях. На гидрофобных поверхностях (талък) первые молекулы воды адсорбируются на редких, случайно выбранных и подобных другим поверхностных центрах, которые ока-

зываются выигрышными за счет некоторого перераспределения электронной плотности в их пользу. Зато последующие молекулы воды "тяготеют" не к центрам поверхности, а к уже адсорбированным молекулам воды, и если быть более точным, то к первым молекулам воды. Такой механизм характерен для адсорбции воды на углеродных гидрофобных поверхностях [12]. При этом приповерхностные слои вблизи гидрофобной поверхности оказываются обедненными молекулами воды по сравнению с объемной плотностью жидкой воды.

На гидрофильных поверхностях (силикагель) существует определенное количество сильных активных центров, энергия взаимодействия молекул воды с которыми составляет ~ 70 кДж/моль [7]. Следовательно, индивидуальным молекулам воды энергетически более выгодно взаимодействовать с такими центрами, нежели между собой. Поэтому на гидрофильных поверхностях молекулы воды адсорбируются в виде кластеров, в которых "ранее адсорбированные" молекулы, т.е. ближайšie к активному центру, связаны с этими центрами, а более удаленные – с "ранее адсорбированными" молекулами. Число молекул в кластерах колеблется от 6 до 24, в зависимости от концентрации и активности таких центров, а также давления адсорбтива. Локальная плотность воды в кластере несколько превышает плотность жидкой воды, поэтому ее приповерхностный слой вблизи гидрофильной поверхности обогащен молекулами воды по сравнению с объемной плотностью жидкой воды.

Отметим, что результаты выполненных расчетов хорошо согласуются с выводами работы [13], в которой на примере базальных поверхностей талька и слюды методом молекулярной динамики было показано, что гидрофильность или гидрофобность поверхности существенным образом определяется ее микроскопической структурой. В частности, с использованием силового поля CLAYFF для моделирования внутрикристаллических взаимодействий и потенциала точечных зарядов SPC для молекул воды было показано, что приповерхностный слой воды вблизи базальной поверхности талька является обедненным молекулами воды по сравнению со свободной поверхностью жидкой воды, в то время как такой приповерхностный слой вблизи базальной поверхности слюды оказывается обогащенным молекулами воды. Также следует отметить работу [14], в которой экспериментальные результаты исследований адсорбции воды на гидрофильной поверхности оксида графена, полученные методом зондирующей потенци-

альной микроскопии (Kelvin probe force microscopy, KPFM), сопоставляли с результатами квантово-химического моделирования с учетом силового взаимодействия Хеллмана-Фейнмана. В частности, путем расчетов было показано, что первые молекулы воды адсорбируются на гидроксильных группах поверхности. Далее, по мере увеличения количества адсорбированной воды следующие (вторые) молекулы связываются с первыми молекулами водородными связями, что в случае поверхности оксида графена приводит к упорядочению такого "суб-слоя" молекул в определенном направлении. Следующие молекулы также связываются не с функциональными группами поверхности, а с ранее адсорбированными молекулами воды, подобно тому, как это было показано выше для случая вторичной адсорбции молекул воды на поверхности талька, на которой первые адсорбированные молекулы образуют центры адсорбции последующих молекул воды.

В заключение отметим, что вывод об увеличенном количестве воды, сорбированной на гидрофильной поверхности по сравнению с сорбцией на гидрофобной поверхности, впервые был сделан А.В. Думанским [15].

Выводы. Выполненные в работе *ab initio* расчеты энергетики и геометрии микрокластеров, образуемых молекулами воды, адсорбированными на слабых активных центрах (ионах кислорода) идеальной базальной поверхности талька, показывают, что адсорбция приводит к образованию микрокластеров молекул воды, связанных водородными связями со "вторичными" центрами адсорбции, представляющими собой отдельные молекулы или пары молекул воды, адсорбированные на активных центрах поверхности. Выявлено, что теплоты адсорбции молекул на такой поверхности являются существенно меньшими, нежели теплота конденсации воды. В то же время аналогичные расчеты для гидрофильного центра поверхности силикагеля (вицинальной пары) указывают на образование приповерхностного адсорбционного слоя, обогащенного молекулами воды.

Резюме. Розглянуті гідрофобність базальної поверхні тальку і гідрофільність поверхні частинок силікагелю. Виконано *ab initio* розрахунки енергетики і геометрії мікрокластерів, утворюваних молекулами води на активних центрах ідеальної базальної поверхні тальку і поверхні силікагелю. Показано, що типовою властивістю гідрофобної поверхні є адсорбція одиничних молекул на слабких центрах (атомах

кисню силоксанової групи) поверхні тальку, які потім діють як вторинні центри адсорбції молекул води. В той же час адсорбція води на сильних активних центрах (віцинальних парах) поверхні силікагелю призводить до утворення кластера, подібного по своїй структурі до рідкої води. Відповідно до цього, адсорбційний шар поблизу гідрофобної поверхні є збідненим, а поблизу гідрофільної поверхні – збагаченим молекулами адсорбату.

Yu.I. Tarasevich, E.V. Aksenenko

INTERACTION OF WATER MOLECULES WITH HYDROPHILIC AND HYDROPHOBIC SURFACES OF COLLOID PARTICLE

Summary

The hydrophobicity of the talc basal surface and the hydrophilicity of silica gel surface is considered. The *ab initio* calculations of the energetics and geometry of the microclusters formed by water molecules adsorbed on the active centres located at the perfect basal surface of talc and the silica gel surface are performed. It is shown that the typical property of the hydrophobic surface is the adsorption of single molecules on weak active centres (oxygen atoms of silanol group) of the talc surface, which act as secondary adsorption centres, and subsequent adsorption of water molecules thereon. At the same time, the adsorption of water on strong active centres (vicinal pairs) of the silica gel surface results in the formation of the cluster with the structure similar to that of liquid water. Correspondingly, the adsorption layer in the vicinity of the hydrophobic surface is depleted, while in the vicinity of the hydrophilic surface is enriched with the adsorbate molecules.

Список использованной литературы

- [1] *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
- [2] *Adamson A.W., Gast A.P.* Physical Chemistry of Surfaces. – New York: Wiley, 1997. – 784 p.
- [3] *Гулько В.М., Туров В.В., Горбик П.П.* Вода на межфазной границе. – К.: Наук. думка, 2009. – 694 с.
- [4] *Гончарук В.В.* Наука о воде. – К.: Наук. думка, 2010. – 511 с.

- [5] *Michot L., Villieras F., Francois M., Yvon J., Le Dred R., Cases J.M.* // *Langmuir*. – 1994. – **10**, N 10. – P. 3765–3773.
- [6] *Malandrini H., Clauss F., Partyka S., Douillard J.M.* // *J. Colloid. Interface Sci.* – 1997. – **194**, N 1. – P. 183–193.
- [7] *Тарасевич Ю.И.* Поверхностные явления на дисперсных материалах. – К.: Наук. думка, 2011.
- [8] *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Сердан А.А., Лисичкин Г.В.* // *Коллоид. журн.* – 2005. – **67**, № 5. – С. 702–708
- [9] *Тарасевич Ю.И.* // *Укр. хим. журн.* – 2013. – **79**, № 11. – С. 42–49.
- [10] *Ferrage E., Seine G., Gaillot A.- C., Petit S., de Parseval P., Boudet A., Lanson B., Ferret J., Martin F.* // *Eur. J. Mineral.* – 2006.– **18**, N 4. – P. 483–491.
- [11] *Granovsky A.A.* // Firefly version 7.1.G. – Режим доступа: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- [12] *Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М.* // *Успехи химии.* – 1995. – **64**, № 11. – С. 1055–1072.
- [13] *Wang J., Kalinichev A.G, Kirkpatrick R.J.* // *J.Phys. Chem., C.* – 2009. – **113**, N25. – P. 11077–11085
- [14] *Lee C.W., Min B.J., Kim S.I., Jeonj H.K.* // *Carbon.* – **54**, N 1. – P. 353–358.
- [15] *Думанский А.В.* Лиофильность дисперсных систем.– К.: Изд-во АН УССР, 1960. – 212 с.

Поступила в редакцию 17.07.2014 г.