

## Механізм протонування молекул аміаку на природно окисленій поверхні кремнію

Ф.О. Птащенко\*

Одеська національна морська академія, вул. Дідріхсона, 8, 65029 Одеса, Україна

(Одержано 09.06.2015; опубліковано online 20.10.2015)

Методом функціоналу густини з потенціалом V3LYP і базисом 6-311++g(d, p) у кластерному наближенні досліджено протонування молекули аміаку в присутності кількох (1-5) молекул води на гідроксильованій поверхні  $\beta$ -кристалобаліту. Показана важлива роль поверхневих OH-груп та молекул  $H_2O$  у цьому процесі. Енергія, необхідна для протонування аміаку, спадає при збільшенні кількості адсорбованих молекул  $H_2O$  поблизу молекули  $NH_3$ , і протонування стає енергетично вигідним, коли адсорбовані молекули води утворюють більше одного шару. Протонуванням молекул  $NH_3$  можна пояснити зарядження природної поверхні Si при адсорбції вологих парів аміаку.

**Ключові слова:** Квантово-хімічні розрахунки, Адсорбція, Протонування, Аміак, Вода, Кремній, Оксид кремнію.

PACS numbers: 68.43.Bc, 82.65.\_r

### 1. ВСТУП

Адсорбція молекул на гідроксильованій (покритій OH-групами) поверхні діоксиду кремнію відіграє важливу роль у каталізі, хроматографії, роботі хімічних сенсорів, біосенсорів та ін. При розробці газових сенсорів на основі мезопоруватого кремнію [1], кремнієвих нанодротів [2] та  $p$ - $n$  переходів [3] автори стикаються з адсорбційними процесами на поверхні шару  $SiO_2$ , який завжди з'являється при контакті кремнію з навколишнім повітрям. У дослідженнях адсорбційних процесів пробними об'єктами, звичайно, обираються молекули  $NH_3$  (донорні) та  $NO_2$  (акцепторні). Донорні властивості молекул  $NH_3$  на поверхні кристалічного Si [3] та мезопоруватого кремнію [4] проявляються при наявності у навколишній атмосфері насичених парів води. Механізм одночасної взаємодії молекул  $NH_3$  та  $H_2O$  з поверхнею кремнію, покритою шаром власного оксиду, вивчений недостатньо. Моделювання адсорбції молекул  $H_2O$  на поверхні  $SiO_2$  проведено в роботах [5-12]. В роботах [5, 10, 12, 13] розраховано параметри адсорбції молекул  $NH_3$  на поверхні  $SiO_2$ . Протонуванню аміаку (перетворенню молекули  $NH_3$  на іон  $NH_4^+$  шляхом приєднання протона) у його водному розчині присвячені розрахункові роботи [14-17]. Із вказаних досліджень лише в роботі [17] моделювалось протонування аміаку у присутності молекул води на поверхні  $SiO_2$ . У згаданій роботі модельна поверхня мала лише одну силанольну ( $\equiv Si-OH$ ) групу, тому адекватність моделі викликає сумнів.

Дана робота присвячена моделюванню процесу протонування аміаку на гідроксильованій поверхні  $SiO_2$  в присутності молекул води як першого етапу механізму набуття  $n$ -типу провідності кремнієвих структур при адсорбції молекул  $NH_3$ . Головним завданням моделювання було встановлення принципової можливості і необхідних та достатніх умов для протонування адсорбованої молекули аміаку на гідроксильованій поверхні  $SiO_2$  в присутності молекул води.

### 2. ОБ'ЄКТИ ТА ДЕТАЛІ РОЗРАХУНКІВ

Поверхневі властивості всіх модифікацій діоксиду кремнію, в основному, визначаються наявністю і щільністю гідроксильних груп. В роботі [12] показано, що коли гідроксильні групи розташовані дуже щільно (як в  $\alpha$ -кварці), сусідні OH-групи можуть утворювати нескінченні ланцюжкові зв'язки між собою. Такі зв'язки обумовлюють відносно слабкі адсорбційні (гідрофільні) властивості. Інші модифікації  $SiO_2$ , такі як кристалобаліт або триміміт, мають менш щільне розташування поверхневих OH-груп і слабший водневий зв'язок між ними. Тому вони виявляють більшу адсорбційну здатність, зокрема, більш виражені гідрофільні властивості (на них, наприклад, адсорбована молекула води може мати трикоординований зв'язок з OH-групами). Також відомо [18, 19], що  $\beta$ -кристалобаліт є найбільш адекватною моделлю мезопоруватого  $SiO_2$  або поверхні кремнію після природного окислення. Вони мають подібну локальну структуру та близькі значення густини і показника заломлення. Саме тому об'єктом моделювання була вибрана повністю гідроксильована грань (111)  $\beta$ -кристалобаліту. На поверхні вона закінчується силанольними групами  $\equiv Si-OH$ , як і природний оксидний шар на поверхні кремнію [20], в той час як грань (100) закінчується близнокерованими групами  $\equiv Si-(OH)_2$ .

Моделювання проводилося у кластерному наближенні, оскільки кластерна модель добре описує кристалічні сполуки з великою часткою іонного зв'язку, якою є  $SiO_2$ . Інші квантово-хімічні методи, наприклад, з використанням періодичних граничних умов або плоских хвиль непридатні для розрахунків заряджених структур. Основою моделі є двохаровий кластер  $Si_{74}O_{133}H_{66}$  з дванадцятьма шестигранними комітками у кожному шарі, зображений на рис. 1. Обірвані зв'язки атомів Si на верхній грані кластера насичувались OH-групами, а на нижній та бічних гранях – атомами H. При моделюванні спочатку

\* fed.ptas@mail.ru

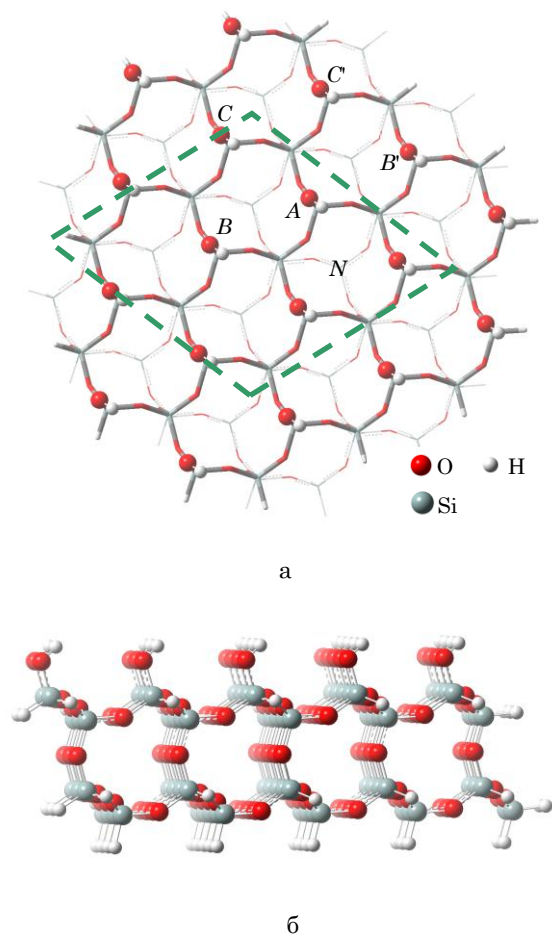


Рис. 1 – Модельний кластер: вигляд зверху (а), вигляд збоку (б)

була оптимізована геометрія кластера з атомами водню на всіх гранях. Потім атоми Н на верхній грані були замінені ОН-групами, а їх положення на інших гранях були заморожені. Без такої фіксації положення атомів Н кластер вигинався внаслідок притягання між ОН-групами. Вказана фіксація положення атомів Н практично не впливала на результати розрахунків, оскільки модельні адсорбовані молекули аміаку і води знаходилися далеко від заморожених атомів Н. При моделюванні розглядалися структури з одною адсорбованою молекулою  $\text{NH}_3$  і декількома (1-5) молекулами води в різних положеннях. Це давало змогу встановити найбільш енергетично вигідний шлях послідовної адсорбції молекул води і аміаку. Також моделювалися відповідні конфігурації з іонною парою протонованого аміаку  $\text{NH}_4^+$  і групою  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  та відповідні перехідні стани. Це дало можливість знайти енергію утворення іонної пари та висоту відповідного бар'єру в присутності різного числа молекул води та встановити конфігу-

Таблиця 1 – Основні структурні параметри  $\beta$ -кристобаліту

Параметри	Експеримент [23]	Розрахунки [11]	Розрахунки [12]	Дана робота
Відстань Si–O, Å	1.611	1.612	1.64	1.62
Кут O–Si–O, град	107.8-112.8	109.4-110.2	108.7-111.2	108.5-109.2
Кут Si–O–Si, град	146.6	150.9-178.5	152.3-154.7	146.4-147.5

рацію з мінімальною енергією модельного кластера і енергією протонування.

Розрахунки проводилися в програмному середовищі Firefly (версія 8.0.1) [21, 22] методом функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом V3LYP. Для гідроксильних груп верхньої поверхні і адсорбованих молекул був вибраний базис 6-311++g(d, p) з дифузними функціями, врахування яких важливе при моделюванні слабких зв'язків, що утворюються при адсорбції. Для економії машинного часу інші атоми були змодельовані в базисі 6-31g(d, p). Розрахунки показали, що геометрія об'єму кластера практично не змінюється при моделюванні двома вищезгаданими базисними наборами. При виконанні циклічного процесу в методі самоузгодженого поля ітераційна процедура припинялася, коли різниця енергій між двома послідовними циклами складала менше, ніж  $10^{-8}$  Хартрі. Тестування збіжності при оптимізації геометрії проводилося по середньоквадратичних та максимальних значеннях градієнта енергії (сили) та оціночного зміщення ядер. При цьому критерії збіжності були вибрані жорсткішими, ніж стандартні, і складала 0.000015 і 0.000003 Хартрі/Бор для середньоквадратичної та максимальної сили, відповідно, а також середньоквадратичного та максимального зміщень 0.0001 і 0.0018 Бор, відповідно. Це давало змогу точніше знаходити мінімум потенціальної енергії: різниця між значеннями енергії на двох останніх кроках оптимізації становила менше, ніж  $10^{-6}$  Хартрі.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На першому етапі роботи для перевірки адекватності моделі були розраховані геометричні параметри оптимізованого кластера та значення теплот адсорбції молекул води та аміаку. В таблиці 1 наведено основні розраховані геометричні параметри модельного кластера  $\beta$ -кристобаліту у порівнянні з відповідними параметрами, отриманими іншими авторами розрахункових та експериментальних робіт. Із таблиці видно, що вибрані модельний кластер та базисний набір дають значення довжин зв'язків та відповідних кутів дуже близькі до експериментальних і розрахункових результатів робіт [11, 12, 23].

Розраховані значення теплоти адсорбції молекул води для послідовної адсорбції трьох молекул у трьох сусідніх комірках виявились практично однаковими та складають, відповідно, 74.0, 73.0 і 72.7 кДж/моль.

Ці дані практично збігаються з розрахованою у роботі [12] величиною 73 кДж/моль при тому ж покритті: одна молекула на комірку  $\beta$ -кристобаліту (2.2 молекули/нм<sup>2</sup>). Молекулам, що знаходяться у другому шарі покриття і мають подвійні зв'язки, відповідає теплота адсорбції 39 кДж/моль. Отримані результати якісно відповідають експериментальним

даним [24]: виміряні значення теплоти адсорбції молекул води зменшувалися від 90 до 40 кДж/моль при збільшенні коефіцієнта покриття від 0.5 до 3 молекул/нм<sup>2</sup>. Розрахована теплота адсорбції одної молекули аміаку 68.5 кДж/моль навіть краще збігається з експериментальним значенням 65 кДж/моль [12], ніж результат авторів [11], 75 кДж/моль.

Наступним кроком було знаходження такої конфігурації адсорбованих молекул аміаку і води, щоб енергія системи з іоном NH<sub>4</sub><sup>+</sup> була меншою від енергії відповідної системи з непротонованим аміаком. При цьому кількість адсорбованих молекул води повинна бути мінімальною, і вони повинні утворювати мінімальну кількість адсорбованих шарів. При відшукуванні описаної конфігурації ми користувались наступними міркуваннями, підтвердженими проміжними розрахунками:

1. Нemoжливі стійкі стани, де існують позитивний іон NH<sub>4</sub><sup>+</sup> і негативний іон OH<sup>-</sup>, утворений із молекули води. Слабкі водневі зв'язки іона OH<sup>-</sup> з оточенням не можуть перешкоджати його руху в напрямку до NH<sub>4</sub><sup>+</sup> і утворенню нейтральних молекул H<sub>2</sub>O і NH<sub>3</sub> (таких стійких станів при моделюванні знайдено не було).

2. Стаціонарні стани з іонними парами можливі тільки тоді, коли негативний іон ≡Si-O<sup>-</sup> утворюється із жорстко закріпленої силанольної групи, енергія відриву протона від якої менша, ніж від молекули води.

3. Стійка іонна пара (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) + (≡Si-O<sup>-</sup>) може утворитися лише за участю силанольної групи, яка розміщена у шестигранній комірці β-кристоболіту, сусідній до тої, на якій адсорбована молекула аміаку (а не в тій самій).

4. Більшість адсорбованих молекул води повинна знаходитися між іонами NH<sub>4</sub><sup>+</sup> і ≡Si-O<sup>-</sup>. Ці молекули зменшують електричне поле між іонами, а одна з них бере участь у перенесенні протона.

При моделюванні молекула аміаку була поміщена в комірці *N* (рис. 1). Ця молекула має водневі зв'язки з трьома OH-групами комірки *N*. Атом азоту цієї молекули бере участь у водневому зв'язку тільки з OH-групою *A*. Тому єдиним першим кроком протонування молекули NH<sub>3</sub> є перехід протона від цієї групи. Розрахунки показали, що утворена таким чином іонна пара (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) + (≡Si-O<sup>-</sup>) нестійка. Стійкі пари можуть утворитися лише за участю однієї з OH-груп *B* і *C* (або симетричних до них *B'* і *C'*). Різниця між енергією стійких іонних пар за участю груп *B* і *C* та енергією нейтральної конфігурації (енергія протонування)  $\Delta E = E_i - E_0$  складає, відповідно, 1.08 та 1.33 еВ. Тому в подальших розрахунках розглядалося протонування лише за участю OH-групи *B*. Відстань між атомом Н групи *B* та атомом О групи *A* складає ~ 4 Å, тому ймовірність прямого переходу протона між цими групами мала. Проміжною ланкою в даному переході може слугувати молекула води 1 на рис. 2. Перенесення протона відбувається, як показано стрілками: молекула аміаку (з атомом *N*) притягує протон від найближчої OH-групи *A* з

утворенням іона NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; цій групі надається протон від молекули води 1, до якої, в свою чергу, передається протон від OH-групи *B* сусідньої комірки з утворенням іона ≡Si-O<sup>-</sup>. Енергія протонування в даному випадку складає 0.87 еВ. При добавленні молекул води 2 і 3 поблизу OH-групи *B* енергія протонування зменшується відповідно до рис. 3. Це обумовлено зменшенням електричного поля між іонами за рахунок поляризації даних молекул. Добавлення молекул 4 і 5 у другому адсорбційному шарі, як показано на рис. 2б, веде до подальшого зменшення величини  $\Delta E$  до величини - 0.05 еВ, так що протонування стає енергетично вигідним. Бар'єр для протонування при цьому становить 0.35 еВ. Молекули H<sub>2</sub>O, добавлені в інші комірки, сусідні до адсорбованої молекули NH<sub>3</sub> незначно (на соті долі еВ) зменшують  $\Delta E$ .

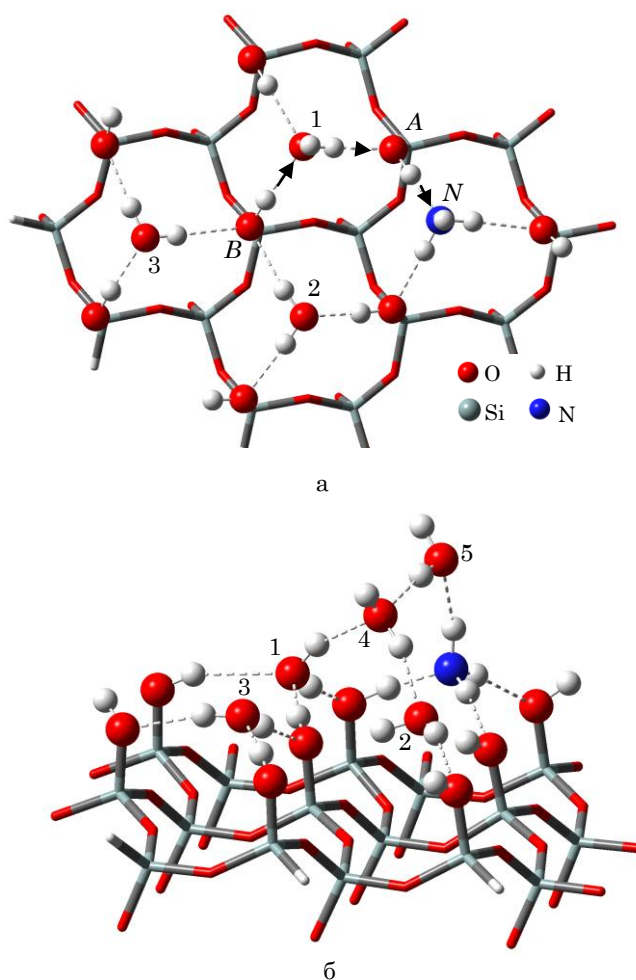


Рис. 2 – Фрагмент модельного кластера, виділений на рис. 1 пунктиром: з трьома адсорбованими молекулами води та аміаку (а), з п'ятьма адсорбованими молекулами води та аміаку (б)

Зазначимо, що молекула води 5, адсорбована над молекулою аміаку, суттєво (на ~ 0.25 еВ) зменшує  $\Delta E$ . Цей ефект спостерігався і для інших пробних конфігурацій: наявність молекули H<sub>2</sub>O над NH<sub>3</sub> була вирішальною. Отже, для ефективного протонування необхідно, щоб молекули води знаходилися і в другому адсорбованому шарі, тобто щільність покриття

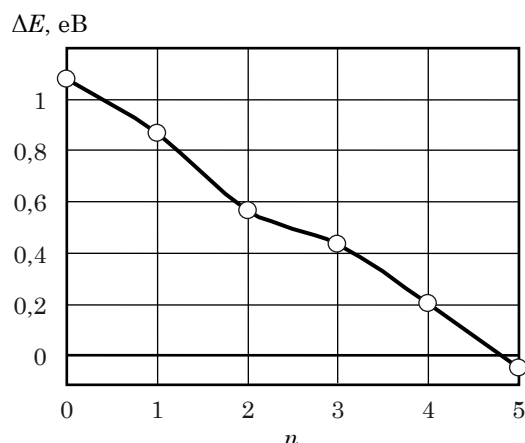


Рис. 3 – Залежність енергії протонування аміаку  $\Delta E$  від кількості адсорбованих молекул води  $n$

була більшою, ніж 1 молекула на комірку  $\beta$ -кристобаліту або 2.2 молекули/нм<sup>-2</sup>, що відповідає тиску водяних парів  $\sim 60$  Па [24].

#### 4. ВИСНОВКИ

На поверхні гідроксилованого  $\beta$ -кристобаліту (або на природно окисленій поверхні кремнію) в присутності молекул води може відбуватися протонування аміаку. Роль поверхневих OH-груп і молекул води в процесі протонування аміаку можна пояснити так: поверхневі гідроксильні групи, по-перше, є своєрідними "гачками", якими можуть ефективно (потрій-

ним водневим зв'язком) закріплюватися позитивні іони  $\text{NH}_4^+$ , а по-друге, вони можуть ефективніше, ніж молекули води, віддавати протон. Молекули води, по-перше, слугують "передавальною ланкою" при перенесенні протона від силанольної групи до молекули аміаку, а по-друге, екранують електричне поле між іонною парою і зменшують її енергію. Протонування аміаку стає енергетично вигідним, коли молекули води утворюють більш ніж один поверхневий шар, одна молекула  $\text{H}_2\text{O}$  обов'язково повинна знаходитися над молекулою аміаку.

Описаний вище механізм протонування аміаку на гідроксилованій поверхні  $\beta$ -кристобаліту може відігравати важливу роль у інших фізичних процесах, інтерпретація яких ще є предметом обговорення у науковій літературі. Це, наприклад, протонування органічних молекул, які мають кінцеві аміногрупи, на поверхні природно окисленого кремнію, та процес лазерної десорбції-іонізації  $N$ -кінцевих амінокислот, описаний в [25]. Автори показують, що цей процес може відбуватися лише в присутності молекул води.

Модельні розрахунки також дозволяють пояснити процес зарядження природно окисленої поверхні кремнію і утворення приповерхневої області з  $n$ -типом провідності при адсорбції вологого аміаку. Утворені іонні пари своїм локальним електричним полем підвищують енергетичні рівні найближчих до поверхні дефектів. При цьому дефекти можуть віддавати електрон у зону провідності і заряджатися позитивно. Детальному аналізу даного процесу буде присвячена наступна робота.

### Механизм протонирования молекул аммиака на естественно окисленной поверхности кремния

Ф.А. Птащенко

Одесская национальная морская академия, ул. Дидрихсона, 8, 65029 Одесса, Украина

Методом функционала плотности с потенциалом V3LYP и базисом 6-311++g(d, p) в кластерном приближении исследовано протонирование молекулы аммиака в присутствии нескольких (1-5) молекул воды на гидроксированной поверхности  $\beta$ -кристобалта. Показана важная роль поверхностных OH-групп и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  у этом процессе. Энергия, необходимая для протонирования аммиака, уменьшается при увеличении числа молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , адсорбированных поблизости молекулы  $\text{NH}_3$ , и протонирование становится энергетически выгодным, когда молекулы воды адсорбированы более чем в один слой. Протонированием молекул  $\text{NH}_3$  можно объяснить заряджение естественной поверхности Si при адсорбции влажных паров аммиака.

**Ключевые слова:** Квантово-химические расчеты, Адсорбция, Протонирование, Аммиак, Вода, Кремний, Оксид кремния.

## Mechanism of the Ammonia Molecules Protonation on the Naturally Oxidized Silicon Surface

F.A. Ptashchenko

*Odessa State Maritime Academy, 8, Didrikhson Str., 65029 Odessa, Ukraine*

The protonation of a single ammonia molecule in the presence of several (1-5) water molecules on the surface of the hydroxylated  $\beta$ -cristobalite surface was studied by means of density functional method with the potential B3LYP using 6-311 ++ g (d, p) basis set in the cluster approximation. The important role of surface OH-groups and H<sub>2</sub>O molecules in this process is shown. The energy required for the ammonia molecule protonation decreases with the number of adsorbed H<sub>2</sub>O molecules in the vicinity of this molecule, and the protonation becomes energetically favorable when the adsorbed water molecules form more than one layer. The phenomenon of Si natural surface charging in wet ammonia vapors can also be explained by protonation of NH<sub>3</sub> molecules.

**Keywords:** Quantum chemical calculations, Adsorption, Protonation, Ammonia, Water, Silicon, Silicon oxide.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. L. Boarino, S. Borini, G. Amato, *J. Electrochem. Soc.* **156** No 12, K223 (2009).
2. G.D. Yuan, Y.B. Zhou, C.S. Guo, W.J. Zhang, Y.B. Tang, Y.Q. Li, Z.H. Chen, Z.B. He, X.J. Zhang, P.F. Wang, I. Bello, R.Q. Zhang, C.S. Lee, S.T. Lee, *ACS Nano* **4** No 6, 3045 (2010).
3. Ф.О. Птащенко, О.О. Птащенко, Г.В. Довганюк, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології* **2(8)** № 4, 13 (2011) (F.O. Ptashchenko, O.O. Ptashchenko, H.V. Dovhanyuk, *Sensorna elektronika i mikrosystemni tekhnolohiyi* **2(8)** No 4, 13 (2011)).
4. A. Pavlikov, L. Osminkina, A. Vorontsov, V. Timoshenko, P. Kashkarov, *phys. status solidi c* **4** No 6, 2126 (2007).
5. V. Bolis, A. Cavenago, B. Fubini, *Langmuir* **13** No 5, 895 (1997).
6. S. Iarlori, D. Ceresoli, M. Bernasconi, D. Donadio, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. B* **105**, 8007 (2001).
7. S. Nangia, N.M. Washton, K.T. Mueller, J.D. Kubicki, B.J. Garrison, *J. Phys. Chem. C* **111**, 5169 (2007).
8. J. Yang, E.G. Wang, *Phys. Rev. B* **73**, 035406 (2006).
9. V. Bolis, C. Busco, *J. Phys. Chem. B* **110**, 14849 (2006).
10. V. Chashchikhin, E. Rykova, A. Bagaturyants, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1440 (2011).
11. J. Yang, S. Meng, L. Xu, E.G. Wang, *Phys. Rev. B* **71**, 035413 (2005).
12. F. Musso, P. Ugliengo, M. Sodupe, *J. Phys. Chem. A* **115**, 11221 (2011).
13. B. Civalieri, P. Ugliengo, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9491 (2000).
14. D.E. Babelo, *J. Phys. Chem. A* **106**, 11190 (2002).
15. S. Karthikeyan, N.J. Singh, K.S. Kim, *J. Phys. Chem. A* **112**, 6527 (2008).
16. H. Kim, H.M. Lee, *J. Phys. Chem. A* **113**, 6859 (2009).
17. A.A. Kravchenko, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov, *Chem., Phys. Technol. Surf.* **1** № 2, 177 (2010).
18. D. Jiang, B.G. Sumpter, S. Dai, *Langmuir* **22** No 13, 5716 (2006).
19. А.Н. Чибисов, М.А. Чибисова, *ЖТФ* **81** № 4, 138 (2011) (A.N. Chibisov, M.A. Chibisova, *Techn. Phys.* **81** No 4, 567 (2011)).
20. E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken, *Characterization and chemical modification of the silica surface* (Amsterdam: Elsevier: 1995).
21. A.A. Granovsky, Firefly version 8.1, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
22. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
23. A.F. Wright, A.J. Leadbetter, *Philos. Magazine* **31**, 1391 (1975).
24. B. Fubini, V. Bolis, A. Cavenago, P. Ugliengo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88** No 3, 277 (1992).
25. S. Alimpiev, A. Grechnikov, J. Sunner, V. Karavanskii, Ya. Simanovsky, S. Zhabin, S. Nikiforov, *J. Chem. Phys.* **128**, 014711 (2008).