УДК 539.2: 543.42 PACS 78.70.EN, 31.15.–P ISSN 1729-4428

Я.В. Зауличний[1], О.О. Фоя[1], В.М. Гунько[2], В.І. Зарко[2], І.Ф. Миронюк[3], Т.В. Гергель[3], В.Л. Челядин[3]

Вплив розміру наночастинок пірогенного кремнезему на енергетичний стан валентних електронів

[1]Інститут проблем матеріалознавства НАН України, вул. Крижанівського, 3, м. Київ, 03680
e-mail: zaulychnyj@ipms.kiev.ua
[2]Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17 , м. Київ, 03164
e-mail: vlad_gunko@ukr.net
[3]Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, e-mail: myrif@rambler.ru

Методом рентгенівської емісійної спектроскопії досліджений вплив розміру наночастинок пірогенного кремнезему на його електронну структуру.

Зменшення розміру наночастинок SiO_2 з 56,8 до 5,6 нм обумовлює зростання Лапласового тиску від 220 до 2240 атм. Дія Лапласового тиску приводить до зближення атомів кремнію в радіальному напрямку наночастинок, зменшення кута Si–O–Si і зростання довжини силоксанового зв'язку Si–O. При цьому реєструється енергетичне звуження OK_α та SiL_α емісійних смуг та їх зміщення в напрямку зниження енергії.

З'ясовано, що енергетичний перерозподіл цих станів пов'язаний із утворенням Sipd + Op слабких взаємодій π-типу.

Структурна перебудова поверхні наночастинок та зниження енергії незв'язуючих станів валентних електронів знижує адсорбційну спроможність пірогенного кремнезему щодо молекул води.

Ключові слова: пірогенний кремнезем, електронна структура, Лапласовий тиск, силоксановий зв'язок, OK_α та SiL_α емісійні смуги.

Стаття поступила до редакції 05.03.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Із зростанням ступеня дисперсності неорганічних матеріалів у результаті впливу розмірного фактору можуть змінюватися параметри кристалічної решітки, атомна динаміка, теплові, магнітні, оптичні, адсорбційні, електрохімічні, каталітичні та електронні властивості речовини [1]. Частинки високодисперсного матеріалу мають підвищену поверхневу енергію і певну кількість нескомпенсованих хімічних зв'язків поверхневих атомів, тому їх розмір є критичним для термодинамічних властивостей матеріалу і визначає адсорбційну і реакційну здатність поверхні [2].

Пірогенний метод синтезу кремнезему дозволяє отримувати високодисперсний порошковий матеріал із вузьким розподілом первинних частинок за розмірами [3]. У залежності від умов синтезу можна одержувати кремнеземи з питомою поверхнею від 50 $м^2 \cdot г^{-1}$ до 500 $м^2 \cdot г^{-1}$. Наночастинки пірогенного кремнезему є рентгеноаморфними, вони мають сферичну форму і їх розміри можуть знаходитись в межах від 60 до 5 нм.

Основу структури наночастинок кремнезему складають з'єднані вершинами тетраедри SiO_2^{4-}. Морфологічні, структурно-адсорбційні, оптичні та електрохімічні властивості пірогенного кремнезему досліджували багато дослідників [4-6]. Вплив розмірного фактору, а саме дисперсності первинних частинок SiO_2, на структуру частинок, їх гідроксильний покрив, а також ступінь гідратованості визначено раніше [7]. Встановлено, що із зменшенням розміру первинних частинок зростає довжина силоксанового зв'язку в ланцюжках Si–O–Si, причому найбільшого видовження зазнають зв'язки в поверхневому шарі. «Набухання» частинок пов'язано із значним Лапласовим тиском (таблиця 1). Різна довжина силоксанових зв'язків на поверхні і в об'ємі наночастинок обумовлює певну деформацію тетраедрів SiO_4 і приводить до виродження коливальних мод, яке проявляється в інфрачервоному спектрі в інтервалі 978-964 $см^{-1}$ [8].

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики пірогенного діоксиду кремнію з різною питомою поверхнею

Найменування зразка	S_n, м^2 · г$^{-1}$	d_c^*, нм	α_{OH}, мкмоль · м$^{-2}$	Втрата вологи, мас. %		α_{H_2O}, мкмоль · м$^{-2}$	pH	ΔP	
				105˚C	900˚C			Па	атм.
A-50	48	56,8	5,20	0,4	0,4	9,3	4,4	$2{,}11\times10^7$	220
A-100	103	26,5	3,88	0,8	0,8	8,6	4,2	$4{,}53\times10^7$	460
A-200	201	13,6	2,73	1,3	1,4	7,5	3,9	$8{,}82\times10^7$	900
A-300	304	9,0	2,40	1,8	1,9	6,8	3,9	$1{,}33\times10^8$	1360
A-380	382	7,1	2,21	2,0	2,1	6,0	3,8	$1{,}69\times10^8$	1720
A-500	492	5,6	2,10	1,9	2,0	5,7	3,7	$2{,}14\times10^8$	2240

* – середній діаметр d_c пов'язаний із питомою поверхнею $S_п$ рівнянням $d_c = \dfrac{6}{\rho \cdot S_n}$,

де ρ – густина матеріалу (2,2 г/см^3).

Зниження питомої концентрації гідроксильних груп і адсорбованої води із зростанням ступеня дисперсності наночастинок обумовлено зменшенням кількості поверхневих атомів кремнію (які утримують гідроксильні групи) на одиниці площі поверхні. Зазначені структурні зміни при зменшенні розміру наночастинок SiO_2 повинні супроводжуватися зміною енергетичного розподілу валентних електронів. Однак, вплив розмірного фактору на електронну структуру наночастинок SiO_2 практично не визначено, хоча раніше в роботах [9-12] виявлено енергетичний перерозподіл валентних електронів атомів при зменшені розмірів наночастинок нітридів бору і титану, карбіду титану, рутилу, титанату барію та вуглецевих наноматеріалів (наноалмазів, нанотрубок, фулеренів, оніонів, нановолокон). При цьому слід відмітити, що характери розмірної залежності енергетичного розподілу валентних електронів в кристалічних порошках і вуглецевих наноматеріалах із специфічною атомно-структурною будовою істотно відрізняються. В нанорозмірних кремнеземах автори [13], вивчаючи фотолюмінісцентні спектри дисперсного кварцового скла, збуджені фотонами з енергією 6,4 еВ, виявили зміщення фотолюмінісцентної смуги в високоенергетичну область, спричинене, на їх думку, специфічною поведінкою вільних екситонів у обмеженому просторі малих частинок SiO_2.

При дослідженні електронної структури поверхневих атомів кремнію та кисню наночастинок, одержаних подрібненням кристалічного кварцу у вакуумі і на повітрі, автори [14] виявили заповненими електронами орбіталі, що знаходяться вище верхньої межі валентної зони SiO_2. Наявність електронів на вказаних орбіталях вони пов'язують з утворенням на поверхні частинок кристалічного SiO_2 структурних груп, що містять подвійний силоксановий зв'язок Si=O (силанонові групи).

Оскільки вплив розмірного фактору на електронну будову атомів та структуру високодисперсного кремнезему не з'ясований, тому мета даної роботи - дослідити енергетичний стан валентних електронів кремнію та кисню в нано-частинках рентгеноаморфного пірогенного SiO_2, які мають різний розмір, а саме в межах від 60 до 5,5 нм, а також вивчити вплив даного фактору на структурну перебудову в поверхневому шарі малих частинок.

I. Матеріали та методи їх дослідження

Дослідні зразки пірогенного кремнезему із різним середнім діаметром наночастинок відбирали із промислових партій продукту, які одержували на технологічній лінії Дослідно-експериментального заводу ІХП НАН України (м. Калуш). У якості прекурсору при синтезі пірогенних продуктів А-200, А-300, А-380 і А-500 використовували $SiCl_4$, а при одержанні кремнезему А-100 та А-50 застосовували CH_3SiCl_3.

Середній розмір частинок (d_c) та питому поверхню ($S_п$) дослідних зразків SiO_2 наведено в таблиці 1. Показані також інші фізико-хімічні характеристики кремнеземних зразків, а саме pH водної суспензії SiO_2, концентрація поверхневих OH груп (α_{OH}), вміст адсорбованої води (α_{H_2O}) і значення Лапласового тиску (ΔP), що виникає в малих частинках. Для приготування порошкового скла покришений оптичний кварц подрібнювали у керамічному кульовому млині. Для дослідження використовували порошковий матеріал із розміром частинок 30-50 мкм. Вміст основної речовини у всіх дослідних зразках становив > 99,9 %.

Енергетичний перерозподіл Si*spd*- та O*p*-валентних електронів внаслідок зменшення розмірів наночастинок пірогенних кремнеземів досліджували, порівнюючи отримані від них та порошкового кварцового скла рентгенівські емісійні SiL_α- та OK_α-смуги. Рентгенівські емісійні спектри атомів дослідних зразків SiO_2 одержували методом ультра-м'якої рентгенівської спектроскопії [15] при первинному збудженні спектрів променем електронів з енергією 5 кеВ та інтенсивністю 6×10^{17} електронів · см$^{-2}$ (ел · см$^{-2}$) за допомогою рентгенівського спектрометра-монохроматора РСМ - 500. Вибрані режими збудження не приводять до

утворення в досліджуваному матеріалі радіаційних дефектів, оскільки вони виникають при інтенсивності променя вище 5×10^{20} ел · см$^{-1}$ [14]. Залишковий тиск в рентгенівській трубці та об'ємі спектрометра складав $2{,}67\times10^{-4}$ Н · м$^{-2}$. Для запобігання розриву силоксанових зв'язків і термодесорбції кисню, а також спікання наночастинок SiO_2 під час проведення вимірювань, дослідні зразки кремнезему втирали у витравлену і промиту етиловим спиртом грань мідного аноду, який охолоджувався проточною водою.

Для того, щоб переконатись у відсутності накладання на OK_α смугу кремнезему OK_α-спектру від CuO, таким же способом очищали сусідню із зразком грань і на ній вимірювали інтенсивність рентгенівських квантів в області енергії $h\upsilon$ = 510÷535 еВ, яка відповідає OK_α смузі кремнезему. Ці вимірювання до і після дослідження зразків показали, що інтенсивність квантів генерованих мідним анодом в зазначеному інтервалі енергії не перевищувала рівень інтенсивності фону. При різній інтенсивності променів бомбардуючих електронів – $1{,}5\times10^{17}$, 3×10^{17}, $4{,}5\times10^{17}$ і $6{,}0\times10^{17}$ ел · см$^{-2}$ інтенсивність схилу низькоенергетичної частини OK_α смуги зменшувалась із кожним наступним записом спектру при збереженні їх пікової інтенсивності.

Після 6-го запису при інтенсивності променя $1{,}5\times10^{17}$ ел · см$^{-2}$ форма і півширина OK_α смуги стабілізувалась і далі не змінювалась (рис. 1), а із зростанням інтенсивності променя стабілізація форми енергетичного спектру наступала при меншому часі опромінення дослідного зразка. Стабілізовані OK_α смуги, збудженні при різних інтенсивностях електронного потоку, були однакові. Стабілізація форми OK_α смуги пов'язана із видаленням із поверхні частинок SiO_2 адсорбованого кисню та H_2O. Характерно, що при подальшому зростанні інтенсивності електронного потоку від 6×10^{17} до 15×10^{17} ел · см$^{-2}$ форма OK_α смуг і відношення I_{max}(OK_α)/$I_{фон}$ також не змінювались.

При збільшенні інтенсивності потоку до 22×10^{17} ел · см$^{-2}$ у фокусі бомбардування досліджувані зразки випромінювали біле світло і їх температура перевищувала 1300˚С. За таких умов відношення I_{max}(OK_α)/$I_{фон}$ зменшувалось внаслідок втрати кисню із поверхневого шару наночастинок SiO_2. Зміна кисневого оточення для окремих атомів кремнію в дослідних зразках SiO_2 у результаті вилучення атомів кисню приводила також до зміни форми SiL_α смуг за рахунок зміни співвідношення низькоенергетичної і високоенергетичної парціальної складової енергетичного спектру.

Підготовчі досліди дозволили вибрати для подальших досліджень оптимальну інтенсивність потоку опромінення 6×10^{17} ел · см$^{-2}$, при якій зберігалася стехіометричність SiO_2 і відбувалося швидке звільнення дослідних зразків від молекул адсорбованої води та кисню. Для покращення достовірності результатів брали OK_α смуги емісії 4÷9-го записів.

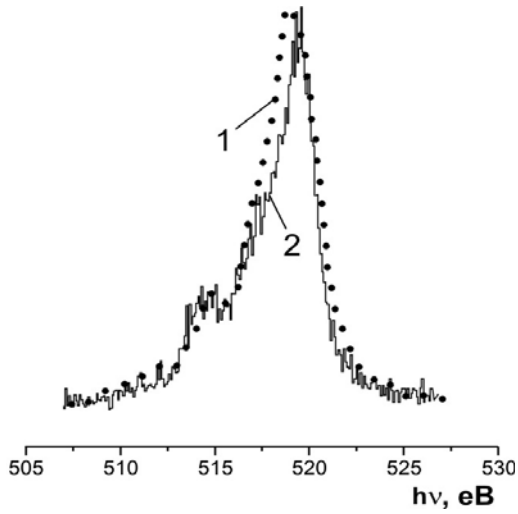

Рис. 1. Емісійний спектр OK_α електронів наночастинок SiO_2 при d_c = 26,5 нм: перший (1) та четвертий (2) запис спектру.

У спектрометрі використовувалися дифракційні ґратки із періодом 600 мм$^{-1}$ і радіусом кривизни 6 м, при записі смуг OK_α , і 2 м – при реєстрації смуг SiL_α. У першому випадку фільтруюче дзеркало було покрите плівкою із золота, а в другому – полістиролом.

При ширині щілин 10 мкм апаратурні спотворення виміряні шляхом співставлення теоретично розрахованої і експериментально визначеної ширини SiL_α смуги на її напіввисоті в області 95 еВ не перевищували 0,2 еВ. У перерахунку на λ = 2,36 нм, що відповідає енергетичному положенню OK_α, визначені апаратурні спотворення були менші ніж 0,3 еВ.

Рентгенівські кванти реєстрували за допомогою вторинного електронного помножувача з первинним фотокатодом із напиленого CsJ.

Всі вимірювання проводили з допомогою покритих золотом дифракційних граток з періодом 600 мм$^{-1}$ і радіусом кривизни 6 м для OK_α і 2 м для SiL_α. В першому випадку фільтруюче дзеркало було покрите золотом, а в другому - полістиролом. При ширинах щілин 10 мкм апаратурні спотворення, виміряні по зіставленню теоретичної і виміряної ширин TiL_l-лінії при ½ $I_{макс}$ в області дожин хвиль λ=31 Å не перевищували 0,2 еВ, що в перерахунку на довжину хвилі λ=23,6 Å, де знаходиться OK_α смуга, становить 0,3 еВ. Рентгенівські кванти реєструвались за допомогою вторинного електронного помножувача з первинним фотокатодом із напиленого CsJ.

II. Аналіз форми спектральних смуг

Рентгенівські емісійні спектри OK_α і SiL_α пірогенного кремнезему із середнім діаметром наночастинок 5,6 (А-500), 7,1 (А-380), 26,5 (А-100) і

56,8 нм (А-50), а також порошкового кварцового скла (розмір частинок 30-50 мкм), показані на рисунках 2 та 3.

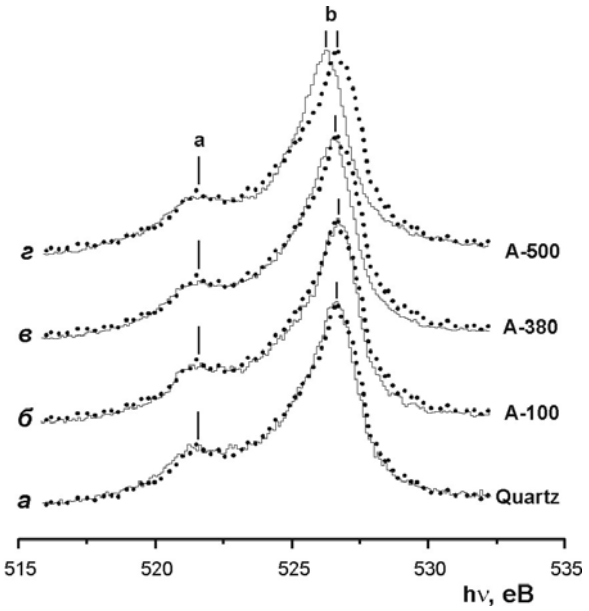

Рис. 2. Емісійний спектр OK_α електронів наночастинок SiO_2 при d_c = 26,5 (б), 7,1 (в) і 5,6 нм (г) та порошкового кварцового скла з розміром частинок 30-50 мкм (а). Крапками показаний спектр частинок при d_c = 56,8 нм.

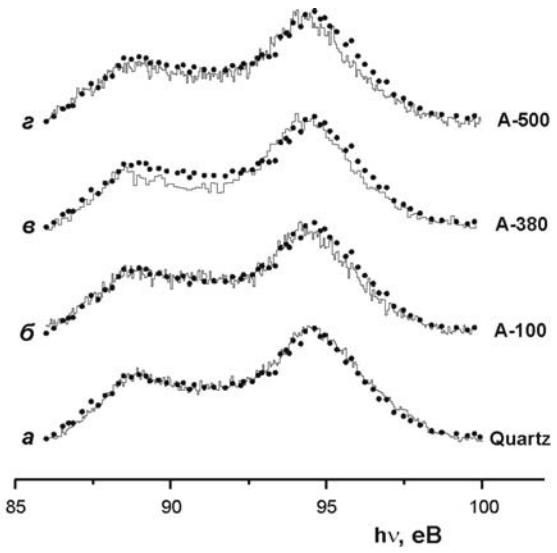

Рис. 3. Емісійний спектр SiL_α електронів наночастинок SiO_2 при d_c = 26,5 (б), 7,1 (в) і 5,6 нм (г) та порошкового кварцового скла з розміром частинок 30-50 мкм (а). Крапками показаний спектр частинок при d_c = 56,8 нм.

Спектральні смуги суміщені в шкалі енергії фотонів $h\nu$ і нормовані на однакову максимальну інтенсивність. Із рисунків видно, що форма спектрів OK_α та SiL_α пірогенного кремнезему А-50 та кварцового скла є практично однаковою. Тому подальший аналіз спектрів робили у порівнянні зі спектром кремнезему А-50.

При зменшенні діаметру частинок від d_c = 56,8 (А-50) до 26,5 нм (А-100) спостерігається звуження OK_α смуги за рахунок суттєвого зменшення інтенсивності низькоенергетичного схилу від головного максимуму «*b*» і незначного зменшення на дільниці високоенергетичного схилу (рис. 2). У результаті цього смуга OK_α кремнезему А-100 є вужча в інтервалі 523 ÷ 526 еВ при порівнянні зі смугою кремнезему А-50 на 0,2 ÷ 0,4 еВ (при похибці ±0,1 еВ).

У спектрі пірогенного кремнезему з d_c = 7,1 нм (А-380) звуження OK_α смуги реєструється на високоенергетичній дільниці схилу в інтервалі 526,6 ÷ 529,0 еВ. Проте в інтервалі 525,2 ÷ 526,6 еВ низькоенергетичного схилу інтенсивність смуги зростає. Із зменшенням діаметра частинок до 5,6 нм (А-500) спостерігається подальший перерозподіл інтенсивності в смузі OK_α за рахунок її зміщення в низькоенергетичну сторону на 0,9 еВ. При цьому інтенсивність в інтервалі 525,0 ÷ 526,1 еВ зростає, а на дільниці 523,0 ÷ 524,7 еВ - зменшується.

Для спектральної смуги SiL_α також простежується її звуження та зміщення головного максимуму у низькоенергетичний бік із зменшенням діаметру наночастинок (рис. 3).

III. Обговорення результатів

Зміна форми OK_α і SiL_α смуг та зміщення їх основних максимумів у низькоенергетичний бік при зменшенні розмірів наночастинок SiO_2 обумовлені енергетичним перерозподілом O*p*- і Si*spd*- валентних електронів. Однак характер вказаного перерозподілу в аморфному кремнеземі відрізняється від перерозподілу в інших неорганічних порошкових матеріалах. Так в BN, TiN, TiC і рутильному TiO_2 Хр-стани при розриві зв'язків Ме-Х (Х = N, C, O) зміщуються до верхньої межі валентної зони. У пірогенному кремнеземі звуження OK_α- і SiL_α- смуг відбувається внаслідок зниження енергії електронів, що заселяють незв'язуючі O*p*- і Si*spd*-стани під верхньою межею валентної зони кварцу. Для з'ясування причин такого перерозподілу валентних O*p*- *і* Si*spd*- електронів необхідно порівняти рентгенівські смуги емісії з даними теоретичних розрахунків щільності станів, зведених у єдину енергетичну шкалу.

Оскільки смуги OK_α та SiL_α випромінюються відповідно в результаті переходу валентних O2*p* електронів на вакансії в O1*s* і Si3*spd* електронів на вакансії Si2*p* рівнів, то ці смуги відображають розподіли O*p* і Si*d*-електронів $E_{Op} = h\upsilon_{OK\alpha} - E_{O1s}$ та $E_{Sisd} = h\upsilon_{SiL\alpha} - E_{2p}$, виміряними відносно рівня Фермі електронного спектрометра ЭС-2401. Отже, OK_α та SiL_α смуги можна сумістити в єдиній енергетичній шкалі разом з даними розрахунків густин O*p*- і Si*spd*-станів, де за нуль прийнята енергія Фермі енергоаналізатора електронного спектрометра.

Крім того, відмітимо, що виміряні енергії зв‘язку O1*s* і Si2*p*-електронів не змінювались із зменшенням розмірів наночастинок SiO_2, тому зарядові стани Si та O в матеріалі теж не змінювалися.

Ґрунтуючись на цьому і враховуючи незмінність хімічного складу та структури досліджуваних зразків кремнезему, можна пронормувати отримані рентгенівські смуги від масивних і нанорозмірних частинок на однакову площу. Пронормовані спектри для окремих двох крайніх за розмірами зразків пірогенного кремнезему, розраховані парціальні густини електронних станів аморфного кремнезему і енергетичні рівні молекулярних орбіталей ізольованого тетраедра SiO_4, суміщені в єдиній енергетичній шкалі та показані на рисунку 4.

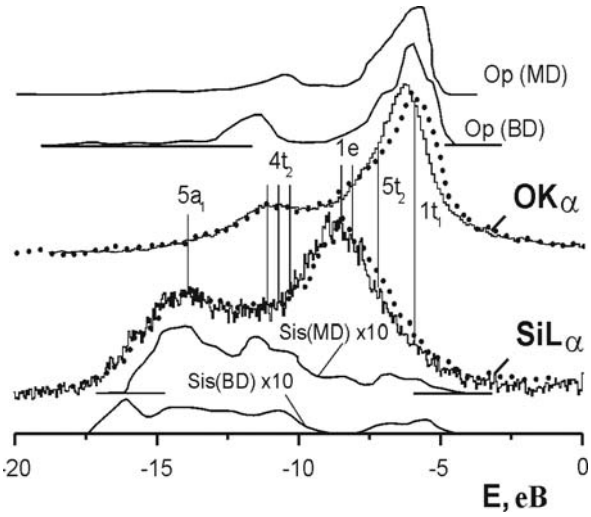

Рис. 4. Суміщені у єдиній енергетичній шкалі рентгенівські емісійні OK_α- і SiL_α-спектри кремнезему при d_c = 5,6 (суцільна лінія) і 56,8 нм (крапки) та теоретично розраховані густини спектри O*p* і Si*spd* електронних станів для SiO_2 згідно BD і MD моделей.

Слід зазначити, що отримані нами смуги OK_α і SiL_α кварцового скла ідентичні смугам кварцового скла, що досліджено раніше [16]. Для порівняння вибрана густина електронних станів аморфного кремнезему, будова якого відповідала моделі Білла і Діна (BD), оскільки форма смуг та максимуми густини електронних станів були ідентичними досліджуваному порошковому кварцовому склу.

Оскільки зменшення розмірів наночастинок SiO_2 впливає на високоенергетичні частини валентної смуги атомів кремнію та кисню, то доцільно проаналізувати електронні стани зазначених атомів у області енергій від –5 до –10 еВ. Так як в розрахунках електронної структури енергію верхньої межі валентної зони прийнято за нуль, а щільності $N(E)_{Op}$ та $N(E)_{Sis}$-станів суміщаються верхніми межами з високоенергетичними краями емісії, то їх положення в єдиній енергетичній шкалі відносно енергії Фермі енергоаналізатора рентгенівського фотоелектронного спектрометра ЕС-2401 відповідає енергії –4,4 еВ. Тому інтервалу 0 ÷ –4 еВ розрахованої валентної зони кремнезему (рис. 4) відповідає інтервал енергій –4,4 ÷ –8,4 еВ. У даному інтервалі зосереджені в основному незв’язуючі 2*p* стани кисню, які слабо взаємодіють із оточуючими атомами кремнію. Тому дисперсія цих станів є наслідком O–O взаємодії [17] між аніонами в SiO_2^{4-}-тетраедрах.

З аналізу форми емісійного спектру OK_α наночастинок SiO_2 видно, що він подібний аналітично розрахованому енергетичному спектру O_p станів для моделей BD та MO [18]. Однак SiL_α смуга суттєво відрізняється за формою у порівнянні з розподілом Si_s станів для моделей BD та MO у зв’язку з відсутністю в базисі Si*s*(MD) і Si*s*(BD) *d*-орбіталей кремнію. Із співвідношення інтенсивності високоенергетичного та низькоенергетичного максимумів на спектрі SiL_α у незв’язуючій підсмузі повинна бути густина Si*d* станів хоча б зрівняна з *N*(*E*) для Si*s* орбіталей. Автори [19] в своїх теоретичних дослідженнях не виявили Si*d* стани у незв’язуючий підсмузі і за їх даними густина Si*s* орбіталей значно нижча, ніж у зв’язуючий частині валентної зони. Інші автори [20] розраховували кластерні моделі SiO_2 і виявили присутність Si*d* станів у незв’язуючий підсмузі.

Аналіз результатів досліджень дозволяє зрозуміти причину енергетичного перерозподілу валентних електронів атомів кисню та кремнію в наночастинках кремнезему внаслідок зменшення їх розмірів. Звуження головного максимуму OK_α, що відображає незв’язуючі O*p* стани, за рахунок його високоенергетичної частини свідчить про зменшення взаємодії між атомами кисню. Перерозподіл інтенсивності OK_α і SiL_α смуг вказує на те, що O*p* і Si*spd* стани знизили свою енергію, але залишились у діапазоні енергій, що відповідають незв’язуючим станам. Це можливо у випадку виникнення слабкої взаємодії між Si*spd* та O*p* орбіталями.

У кристалічних модифікаціях SiO_2 і силікатах довжина силоксанового зв’язку залежить від величини валентного кута Si–O–Si [21-22]. Просторово усереднене значення даного кута може змінюватися в інтервалі 120-180°. У аморфному кремнеземі рівноважний кут Si–O–Si складає 143±17° [22] і при його зменшенні довжина Si–O зв’язку збільшується.

При зменшенні розмірів наночастинок (таблиця 1) зростає Лапласовий тиск, що приводить до зближення атомів кремнію в радіальному напрямку наночастинок і зменшення кута Si–O–Si, що викликає збільшення довжини зв’язку Si–O. «Набухання» наночастинок природно приводить до зростання відстані між сусідніми атомами кисню в тетраедрах SiO_2^{4-}. При цьому повинна зменшуватись O–O-взаємодія, внаслідок чого буде звужуватись енергетичний розподіл [8] O*p*-незв‘язуючих станів, що і відображається в звуженні OK_α смуг емісії при зменшенні розмірів наночастинок SiO_2. Крім того, силоксанові зв’язки зазнають найбільшого видовження у поверхневому шарі наночастинок SiO_2, оскільки в ньому зосереджена дія поверхневого

натягу і Лапласового тиску. Це приводить до зменшення інтегралу перекриття Si*spd*- та O*p*-орбіталей, внаслідок чого зменшується енергетичне розщеплення Si*spd*- і O*p*-рівнів електронів, які заселяють Si*spd* + O*p*-гібридні стани. Якщо за умов дії Лапласового тиску кут Si–O–Si в радіальному напрямку зменшується, то в напрямках перпендикулярних до радіального він не змінюється (частинки майже сферичні). Спотворення геометричної форми тетраедрів SiO_4, особливо в поверхневому шарі наночастинок, обумовлює різну просторову орієнтацію O*p*, Si*p* та Si*d* орбіталей. За цих умов між O*p* і Si*p* або Si*d* орбіталями виникає π-зв'язуюча взаємодія, яка приводить до зниження енергії Si*spd* і O*p* незв'язуючих станів. Утворення π(O*p* + Si*pd*) зв'язків не може привести до значного зниження зонної енергії. Однак енергетичний перерозподіл валентних електронів атомів кремнію та кисню в наночастинках SiO_2 впливає на адсорбційну активність кремнезему щодо молекул води (табл. 1).

Висновки

1. Методом рентгенівської емісійної спектроскопії досліджено вплив розміру наночастинок пірогенного кремнезему на електронну структуру.

2. Зменшення розміру наночастинок SiO_2 з 56,8 до 5,6 нм обумовлює зростання Лапласового тиску від 220 до 2240 атм. Лапласовий тиск приводить до зближення атомів кремнію в радіальному напрямку наночастинок, зменшення кута Si–O–Si і зростання довжини силоксанового зв'язку Si–O. При цьому реєструється енергетичне звуження OK_α та SiL_α емісійних смуг та їх зміщення в напрямку зниження енергії.

3. З'ясовано, що енергетичний перерозподіл цих станів пов'язаний із утворенням Si*pd* + O*p* слабких взаємодій **π**-типу.

4. Структурна перебудова поверхні наночастинок та зниження енергії незв'язуючих станів валентних електронів знижує адсорбційну спроможність пірогенного кремнезему щодо молекул води і перешкоджає їх коагуляції.

Зауличний Я.В. – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник;
Фоя О.О. – молодший науковий співробітник;
Гунько В.М. – доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу аморфних і структурно впорядкованих оксидів Інституту хімії поверхні НАН України;
Зарко В.І. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;
Гергель Т.В. – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії;
Челядин В.Л. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

[1] А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовський. *Кластерные и наноструктурные материалы*. Академпериодика, К., т.**1**, 588 с. (2001).

[2] П.Е. Стрижак, Г.Р. Космабетова, О.З. Диденко. Наноразмерные эффекты в гетерогенно-каталитических реакциях // Наноситемы, наноматериалы, нанотехнологии, **1**(2), сс. 507-528 (2001).

[3] І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко, О.О. Чуйко. Вплив умов одержання пірогенного кремнезему на розміри його проточастинок та агрегатів // Укр. хім. журн., **66**(11), сс. 25-30 (2000).

[4] V.M. Gun'ko, I.F. Mironyuk, V.I. Zarko, E.F. Voronin, V.V. Turov, E.M. Pakhlov, E.V. Goncharuk, Yu.M. Nychiporuk, T.V. Kulik, B.B. Palyanytsya, S.V. Pakhovchishin, N.N. Vlasova, P.P. Gorbik, O.A. Mishchuk, A.A. Chuiko, J. Skubiszewska-Zięba, W. Janusz, A.V. Turov, R. Leboda. Morphology and surface properties of fumed silicas // J. Colloid Interface Sci., **289**(2), сс. 427-445 (2005).

[5] *Химия поверхности кремнезема*: В 2 ч. / Под ред. акад. НАН Украины А.А. Чуйко. – К.: 2001. – Ч. 1. – 736 с.

[6] І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак. Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літієвих джерелах з катодом на основі пірогенного діоксиду кремнію // Фізика і хімія твердого тіла, **2**(4), сс. 661-667 (2001).

[7] В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, Л.С. Яблонь, Б.І. Яворський. Вплив прожарювання на процеси гідратації пірогенного кремнезему // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. – 2001. – С. 133 -136.

[8] І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, Т.В. Гергель. Розмірні ефекти в наночастинках пірогенного діоксиду кремнію // Фізика і хімія твердого тіла, **6**(1), сс. 34 - 38 (2005).

[9] Е.А. Жураковский, Я.В. Зауличный, В.С. Нешпор, О.Ю. Хижун, А.В. Петренко, Т.Г. Жидкова. Особенности электронного строения ультрадисперсных порошков кубического нитрида бора // Порошковая металлургия, **1**, сс. 72-76 (1991).

[10] Я.В. Зауличный. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. I. Нитрид титана // Порошковая металлургия, **7-8**, сс. 75-85. (1999).

[11] Я.В. Зауличный. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. II. Карбид титана // Порошковая металлургия, **9-10**, сс. 75-84 (1999).

[12] А.А. Фоя, Я.В. Зауличный, В.И. Зарко, В.Л. Бекеньов. Сужение ультрамягких рентгеновских спектров и изменение зонной энергии электронов вследствие диспергирования порошков рутилоподобного TiO_2 до наноразмеров // Доповіді НАНУ, **2**, сс. 76-81 (2007).

[13] Yu.D. Glinka, Sheng-Hsien Lin and Yit-Tsong Chen. Time-resolved photoluminescence study of silica nanoparticles as compared to bulk type-III fused silica // Phys. Rev. B **66**, pp. 035404-1–035404-10 (2002).

[14] V.M. Bermudez and V.H. Ritz. Investigation of the silica surface via electron-energy-loss spectroscopy // Phys. Rev. B **20**, pp. 3446-3455 (1979).

[15] Ya.V. Zaulychny, Yu.M. Solonin, O.O. Foya, O.Yu. Khyzhun, O. Vasylkiv. Energy Redistribution of the Valence Electrons Due to Nanodespersion of Materials and Its Evidence as Determined by the Ultrasoft X-Ray Emission Spectra // Metallofiz. Noveishie Teknol., **30**(2), pp. 169-187 (2008).

[16] Е.А. Жураковский, В.И. Трефилов, Я.В. Зауличный, Г.И. Саввакин. Особенности энергетического спектра электронов в ультрадисперсных алмазах, получаемых из сильнонеравновесной углеродной плазмы // Докл. АН СССР, **284**(6), сс. 1360-1365 (1985).

[17] R. Ludeke and A. Koma. Oxidation of Clean Ge and Si Surfaces // Phys. Rev. Let, **34**, pp. 1170-1173 (1975).

[18] И.А. Брытов, Ю.Н. Ромащенко. Рентгеноспектральное исследование электронного строения окислов кремния и алюминия // ФТТ, **20**(3), сс. 664–672 (1978).

[19] О.А. Ершов, И.А. Брытов, А.П. Лукирский. Отражение рентгеновских лучей от некоторых веществ в области 7-44 Å // Оптика и спектроскопия, **22**, сс. 127 (1967).

[20] G. Wiech. X-Ray Spectroscopic Investigation of the Electronic structure of Quarts and Stishovite (SiO_2) // Solid State Commun. **52**(9), p. 807-809 (1984).

[21] Ф. Либау. *Структурная химия силикатов.* Мир, М., 412 с. (1988).

[22] В.Ф. Кисилев, О.В. Крылов. *Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков*. Наука, М., 256 с. (1978).

Ya.V. Zaulychnyj[1], O.O. Foya[1], V.M. Gun'ko[2], V.I. Zarko[2], I.F. Myronyuk[3], T.V. Gergel[3], V.L. Chelyadyn[3]

The Influence of Nanoparticle Size of Fumed Silica on Energetic State of Electronic Structure

[1] *Institute of material problems NASU, 3 Kryganovsky vul., Kiev,03680, e-mail: zaulychnyj@ipms.kiev.ua*
[2] *Chuiko Institute of Surface Chemistry NASU, 17 General Naumov vul., Kiev, 03164, e-mail: vlad_gunko@ukr.net*
[3] *Precarpathion National University named after V. Stefanyk, 57 Shevchenko vul., Ivano-Frankivsk, 76025, e-mail:* myrif@rambler.ru

The influence of nanoparticle size of fumed silica on electronic structure was studied using X-ray emission spectroscopy. The decrease in this size from 56.8 to 5.6 nm leads to the increase in the surface (bubble) pressure from 220 to 2240 atm. The influence of the surface pressure causes approaching silica atoms in the radial direction of nanoparticles, diminution of the Si–O–Si angle and an increase in the length of the siloxane bonds Si–O. At the same time, the energetic narrowing of OK_α and SiLα emission bands and their shift towards lower energy are observed.

Key words: fumed silica, electronic structure, Laplace pressure, siloxane bond, OK_α and SiL_α emission bands.