ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 1 (2010) С. 138-149

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 1 (2010) P. 138-149

УДК 544.77.023.5:544.18

ISSN 1729-4428

О.В. Філоненко, В.В. Лобанов

Структура та властивості нанокластерів кремнезему (Огляд)

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Ген. Наумова 17, 03164, Київ, Україна
тел. (044)422-96-60, filonenko_ov@ukr.net

Наведено аналіз експериментальних та теоретичних літературних даних щодо властивостей деяких структурних класів кремнеземних нанокластерів $(SiO_2)_n$ ($5 < n < 120$). Аналогічно об'ємній фазі скла, їхня структура представлена різними типами кремнеземних кілець, а саме дво-, три- та чотиричленними. Показано, що стійкість різних типів геометричних структур кремнеземних кластерів залежить від їхнього розміру. При збільшенні числа формульних одиниць переважає коміркоподібна структура кластерів. Теоретично показано, що при накладанні зовнішнього електричного поля на пустотілі кремнеземні наночастинки їхня рівноважна просторова структура майже не змінюється, зв'язки не деформуються і не руйнуються, вказуючи на жорсткість та стабільність їхніх кремній-кисневих каркасів.

Ключові слова: кремнезем, нанокластери, наночастинка, структура, метод функціонала густини.

Стаття поступила до редакції 17.02.2009; прийнята до друку 15.12.2009.

Зміст

Вступ
1. **Загальна характеристика кремнеземних нанокластерів**
   - **1.1. Методи синтезу кремнеземних нанокластерів**
   - **1.2. Основні структурні одиниці масивних зразків кремнезему**
   - **1.3. Структура пірогенного кремнезему**
2. **Структурні ланки кремнеземних нанокластерів**
   - **2.1. Кластери на основі Si_2O_2 ланок**
   - **2.2. Тричленні цикли, як складові кремнеземних нанокластерів**
   - **2.3. Гібридні нанокластери кремнезему**
   - **2.4. Структура і стабільність видовжених та сферичних наночастинок $(SiO_2)_n$**
3. **Коміркоподібні нанокластери кремнезему**
   - **3.1. Сферичні кремнеземні нанокластери**
   - **3.2. Залежність енергій ВЗМО та НВМО від розмірів нанокластерів**
   - **3.3. Вплив зовнішнього електричного поля на енергії ВЗМО та НВМО**

Висновки

Вступ

Відкриття нових алотропних форм вуглецю (фулеренів, замкнутих тривимірних молекул [1-5], і нанотрубок [6,7]), здатних утворювати квазінульвимірні і квазіодновимірні системи, та створення на їхній основі наносистем з властивостями нетиповими для об'ємної фази вуглецевих матеріалів стимулювали інтенсивні пошуки їхніх можливих аналогів для інших речовин, зокрема неорганічних сполук. Найбільш ймовірними кандидатами для отримання нанотрубок (НТ) чи фулереноподібних кластерів (ФПК) є речовини, що мають аналогічно графіту шаруватий (квазідвовимірний) тип структури і яскраво виражену анізотропію міжатомних взаємодій. Остання зумовлена поєднанням сильних ковалентних зв'язків в межах шару та слабких ван-дер-ваальсових – між шарами. Дійсно, на сьогодні, більшість ФПК і НТ отримано для сполук шаруватої структури: Bi, BN, GaN, BC_x, $B_xC_yN_z$, InS, дихалькогенідів d-металів $M(S, Se)_2$ (M = Mo, W, Nb, Re) та $NiCl_2$ [8-15]. Поряд

з цим, в останні роки досягнуто певних успіхів також у синтезі каркасних наночастинок та НТ на основі оксидів d-металів (TiO_2, V_2O_5, Co_3O_4 та MnO_2), кристалічну структуру яких можна представити сполученими між собою метал-кисневими поліедрами [16,17].

I. Загальна характеристика кремнеземних нанокластерів

Зразки кристалічних та аморфних модифікацій діоксиду кремнію завдяки важливим електронним і оптичним властивостям об'ємної фази завжди привертали підвищену увагу. Але останнім часом в оптиці, мікроелектроніці, каталізі, сенсорній техніці та медицині широко використовують системи на основі кремнеземних нанокластерів [18]. Така увага зумовлена суттєвою зміною властивостей кремнезему, як і будь-якої речовини, при переході від макро- до наноструктур. Нанокластери в конденсованому стані мають параметри кристалічної гратки, теплоємність, температуру плавлення і електропровідність відмінні від відповідних макрокристалів та аморфних зразків. Крім цього у них з'являються нові оптичні, магнітні та електронні характеристики, змінюються реакційні та каталітичні властивості.

Так в [19,20] показано, що при поглинанні електромагнітного випромінювання в оптичному та інфрачервоному діапазонах електричні і оптичні властивості наночастинок різняться від властивостей поверхні та об'ємної фази кремнеземних матеріалів.

1.1. Методи синтезу кремнеземних нанокластерів

Наночастинки SiO_2 та нанокластери із них одержують різноманітними методами, зокрема, лазерною абляцією (випаровуванням) [21-23], плазмовим розрядом [24,25], окисненням летких сполук кремнію в воднево-кисневому (вуглеводнево-кисневому) полум'ї [24] та темплатним синтезом [26-28].

Наприклад, абляція в промені ексімерного XeCl лазера пористих кремнеземних матеріалів приводить до одержання $[(SiO_2)_nO_2H_3]$ кластерів. В їхніх масспектрах спостерігається аномальний розподіл по масам, що характеризується двома гострими піками, яким відповідають магічні числа із значенням n, що дорівнюють 4 і 8. Це вказує на підвищену стабільність кластерів $(SiO_2)_4$ та $(SiO_2)_8$. Також встановлено, що розподіл інтенсивності ліній масспектру кластерного ряду і максимальний розмір кластера сильно залежать від концентрації силанольних груп на поверхні вихідних кремнеземних матеріалів. Лише при абляції зразків з високою концентрацією поверхневих $\equiv$SiOH груп спостерігається утворення кремнеземних кластерів, що відповідають магічним числам 4 та 8 [21].

Однак, за допомогою перелічених методів в основному одержують $(SiO_2)_nX$ кластери, де X є зазвичай воднем, чи OH групою [21-23,29,30]. Це обумовлено наявністю поверхневих домішок у вихідному матеріалі або утворенням молекул води як побічного продукту синтезу. Крім цього складно контролювати та регулювати стехіометрію і структуру утворених кластерів [21,23]. Кластери $(SiO_2)_nX$ хімічноактивні, що обмежує їхнє подальше використання.

Методи окиснення в полум'ї та плазмового розряду використовують для отримання високодисперсних порошків кремнезему. Синтезовані першим з них матеріали складаються з великих агрегатів кремнеземних частинок діаметром 200-500 нм. Основною перевагою плазмового розряду є відсутність агломерації первинних частинок, що приводить в кінцевому результаті до одержання кремнеземних порошків, які утворені окремими наночастинками з діаметром 10-20 нм.

В літературі наявні роботи [31-33] присвячені експериментальному отриманню псевдокристалічних і аморфних нанотрубок, нанодротів на основі SiO_x ($x = 1, 2$), однак їхня просторова структура досі не з'ясована.

Темплатним синтезом одержано багатошарові кремнеземні сфери, які можуть виступати як контейнери для доставки ліків, носії каталізаторів та мікрореактори [26-28, 34, 35].

Незважаючи на значний прогрес в синтезі окремих нанорозмірних кремнеземних структур (нанокластерів, нанодротів, нанотрубок, наносфер, нанорозмірних плівок і мезопористих кремнеземів) деякі фізико-хімічні аспекти їхнього формування не до кінця зрозумілі. Також існуючі методики не завжди відтворювані, що обмежує використання таких наноматеріалів.

1.2. Основні структурні одиниці масивних зразків кремнезему

Винятковою властивістю кремнезему є його структурна різноманітність, в природі він представлений цілим рядом кристалічних та аморфних форм. Природу поліморфізму SiO_2 та існування багатьох його аморфних різновидів пов'язують з особливостями силоксанового зв'язку, що забезпечує широкі можливості зв'язування кремній-кисневих тетраедрів один з одним.

Спільним для структури більшості форм кремнезему є нескінченна тривимірна сітка Si-O зв'язків, утворена SiO_4-тетраедрами, що об'єднані вершинами у 6- і 8-членні цикли. Однак, як відомо, це не єдиний можливий спосіб сполучення тетраедрів, що забезпечує побудову полімерних кремній-кисневих структур [36]. Наприклад, кристалічна волокниста модифікація SiO_2 (w-кремнезем) побудована із ізольованих ланцюгів SiO_4-тетраедрів, сполучених ребрами, що приводить до утворення напружених двочленних циклів (дисилоксанових містків). Дана модифікація характеризується підвищеною реакційною здатністю, високою гігроскопічністю і в присутності незначної кількості води перетворюється в аморфний кремнезем. Експериментально підтверджено, що такі двочленні кільця можуть існувати не лише у w-

кремнеземі при кімнатній температурі, але й утворюватися при плазмо-хімічних реакціях між атомами Si та O, які генеруються при високотемпературному випаровуванні чистого кремнію в атмосфері гелію з 0,1% вмістом O_2 [37].

При високих температурах (~ 900 К) двочленні цикли формуються на поверхні аморфного кремнезему внаслідок конденсації віцинальних силанольних груп. При вищих температурах (1400-1700 К) вони утворюються при перегрупування атомів в об'ємній фазі кремнезему [38-40].

Тричленні цикли в природі формують кристалічну структуру силікатів, є точковими дефектами різноманітних форм кремнезему та кварцового скла. Чотиричленні цикли – вторинні структурні одиниці складають ~ 90% граток усіх цеолітів, а також зустрічаються в об'ємній фазі аморфного склоподібного кремнезему [41,42]. Експериментально встановлено, що три- та чотиричленні цикли зустрічаються в нанорозмірних кремнеземних частинках значно частіше, аніж в об'ємній фазі кристалічного чи аморфного кремнезему [43].

1.3. Структура пірогенного кремнезему

Методами ІЧ-спектроскопії, спектроскопії комбінаційного розсіювання та дифракції рентгенівських променів досліджено структуру пірогенного кремнезему, який отримують високотемпературним гідролізом хлоридів кремнію в полум'ї водневого пальника при температурах, що перевищують 1300 К. Це пухкий пилоподібний порошок з високою питомою поверхнею, що складається з нанорозмірних непористих сферичних частинок. Показано, що його структура відрізняється від структури об'ємної фази кремнеземного скла розподілом кільцеподібних циклів за розміром. Кількість чотири- та тричленних циклів у пірогенному кремнеземі значно вища, що може бути пояснено гнучкістю кремній-кисневого каркасу при підвищених температурах. Ці цикли зберігаються в структурі наночастинок пірогенного кремнезему навіть після термообробки зразків при 1400 К. При температурі 1500 К відбувається агломерація первинних частинок у більші гранули, структура яких подібна до структури об'ємної фази кремнеземного скла, що супроводжується зменшенням кількості циклів малого розміру [43].

Цілком можливо, що на ранній стадії гідротермічного процесу при синтезі пірогенного кремнезему утворюються ізольовані Si_nO_m кластери, а далі формуються в'язкі краплі аморфного діоксиду кремнію і в кінцевому результаті одержують його первинні наночастинки розміром ~ 10-20 нм. Попередні теоретичні розрахунки показали, що структура ізольованих кластерів $(SiO_2)_n$ ($\sim 5 \le n \le 20$) представлена в основному малими циклами, а саме дво-, три- та чотиричленними. При подальшому нагріванні Si_nO_m кластерів, їхня початкова атомна конфігурація реорганізується, що веде до утворення стабільної нерегулярної тривимірної сітки, яка містить цикли більшого розміру. Однак, як встановлено в [43], Si–O–Si сітка пірогенного кремнезему в умовах високого тиску більш гнучка в порівнянні з аналогічною сіткою кремнеземного скла і тому деякі малі цикли зберігаються навіть в нанорозмірних частинках. Таким чином, їхнє існування забезпечується перегрупуванням атомів оточуючої цикл сітки, що приводить до зменшення напруження в початковій наночастинці пірогенного кремнезему [43].

II. Структурні ланки кремнеземних нанокластерів

Один із ефективних підходів до пошуку нових можливих нанорозмірних структур і прогнозу їхніх фізико-хімічних властивостей базується на використанні сучасних методів теоретичного моделювання спрямованих на дослідження структури і властивостей кремнеземних кластерів.

2.1. Кластери на основі Si_2O_2 ланок

Для кластерів $(SiO_2)_n$ при $n < 7$ термодинамічно стабільною є обмежена кінцевими >Si=O групами ланцюгова форма, утворена Si_2O_2 циклами, площини яких орієнтовані один до одного під кутом 90°. Дана форма є найвигіднішою серед усіх кластерів кремнезему з $n < 7$ [44, 45]. Внаслідок експоненційного зростання кількості можливих ізомерів при збільшенні n, повний аналіз структури всіх ізомерів відповідних кластерів навряд чи можливий. Незважаючи на це запропоновано декілька структурних класів для систематизації будови наночастинок кремнезему.

Теоретичними розрахунками встановлено фактори, що забезпечують існування структурної форми кремнезему, яку можливо отримати шляхом простого топологічного перетворення кремнеземного ланцюга кінцевого розміру у молекулярне кільце з повністю координованими атомами кремнію та кисню. Кільце як і ланцюги складаються і Si_2O_2 циклів, що лежать у перпендикулярних площинах (рис. 1). Показано, що повністю координовані

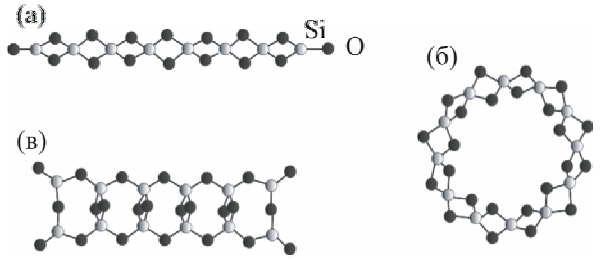

Рис. 1. Структура молекулярного ланцюга (а), кільця (б) та смуги (в).

структури кремнезему є термодинамічно більш стійкими відповідних кластерів, атоми кремнію яких мають нескомпенсовані валентності. При $n > 11$ термодинамічно стабільнішими в порівнянні з

відповідними $(SiO_2)_n$ лінійними ланцюгами стають кільцеві структури [46]. Значно відрізняються між собою електронні характеристики ланцюгових та кільцевих форм кластерів. Із збільшенням довжини ланцюга $(SiO_2)_n$, різниця енергій вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) та нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) залишається майже сталою (~ 6,45 еВ). Для кілець $(SiO_2)_n$ з $n \leq 9$ вона менша, ніж для відповідних ланцюгів, а при $n = 12$ досягає значення 7,055 еВ. Автори пов'язують низьку реакційну здатність молекулярних форм кремнезему кільцевої форми з великою різницею енергій ВЗМО та НВМО орбіталей, яка є мірою відносної міжмолекулярної реакційної здатності. Чим більша ця різниця тим важчий процес переносу заряду між кільцями і менша ймовірність їхнього злипання. Просторовий розподіл граничних молекулярних орбіталей в ланцюгах і кільцях має різний характер. В ланцюгах вони в основному локалізовані на кінцевих Si=O групах, тоді як в кільцях – розподілені рівномірно над всіма атомами. НВМО кілець радіально асиметрична з істотною величиною електронної густини лише навколо зовнішньої периферії кільця і малою амплітудою у напрямку до центру кільця.

На відміну від більшості кремнеземів, основою структури яких є тривимірна сітка SiO_4-тетраедрів об'єднаних вершинами, структуру ланцюгів і утворених з них кілець складають кремній-кисневі тетраедри сполучені ребрами. Будова молекулярних кільцевих форм значно відрізняється від будови об'ємної фази кристалічного кремнезему тим, що неперервна тривимірна сітка силоксанових зв'язків не може утворитися за допомогою хімічних зв'язків між кільцями, оскільки всі їх атоми повністю координовані. Кільця можуть формувати протяжні двовимірні кремнеземні модифікації завдяки ван-дер-ваальсовій взаємодії між ними, подібно до волокнистого w-кремнезему.

Теоретично розраховані частоти нормальних коливань атомів кілець узгоджуються з ІЧ-спектром, одержаним для дегідратованої поверхні кремнезему [47], що свідчить про можливість розгляду молекулярних кілець як моделей окремих ділянок поверхні та об'ємної фази кремнеземних систем, в яких існує внутрішнє напруження. Циклічне напруження в кільцях зумовлене не відповідністю між довжинами Si-O зв'язків та Si-O-Si кутами, вершини яких орієнтовані зовні і всередину кільця [46].

Поряд із ізомерами у вигляді ланцюга та кільця запропоновано модель кремнеземних молекулярних смуг, структура яких представлена двома паралельними масивами атомів кремнію, що сполучені між собою двочленними циклами (рис. 1 в) [48]. При $n > 8$ дана структура є вигідніша в порівнянні з ланцюгами та кільцями, структурною основою яких є дисилоксанові містки, не дивлячись на наявність в ній чотирьох груп > Si = O. Різниця енергій НВМО та ВЗМО, тобто ширина енергетичної щілини із збільшенням розміру смуги ($n > 18$) наближається до сталого значення 6,91 еВ.

2.2. Тричленні цикли, як складові кремнеземних нанокластерів

Молекулярні кільця і ланцюги $(SiO_2)_n$ можуть бути утворені об'єднанням також і тричленних циклічних ланок. Площини суміжних ланок Si_3O_3 перпендикулярні одна до одної (рис. 2). На відміну

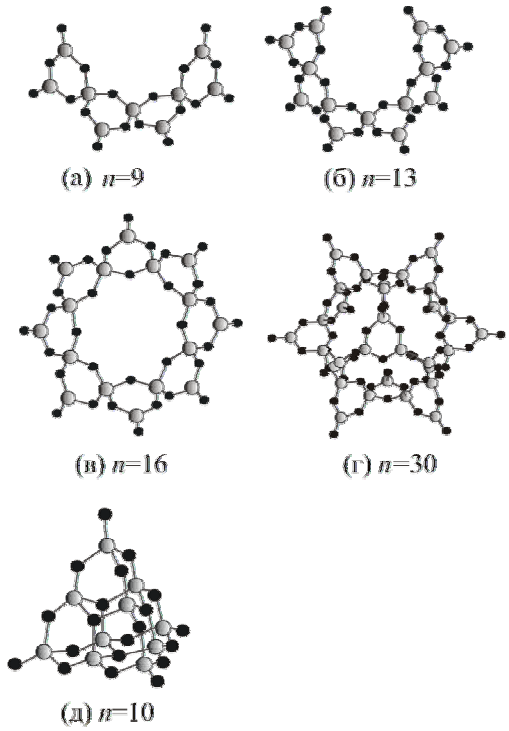

Рис. 2. Структура кластерів $(SiO_2)_n$ (n=9, 13 та 16) на основі тричленних кілець.

від ланцюгів, основою яких є Si_2O_2 ланки, ланцюги із Si_3O_3 циклів мають нелінійну структуру. При $n = 16$ утворюється кільце без стеричного напруження, яке притаманне для кілець, основою яких є Si_2O_2 ланки (рис. 2 в). Окрім цього Si_3O_3 цикл характеризується меншим внутрішнім напруженням, що зумовлює додатковий вклад в енергію стабілізації структури кільця.

В Si_3O_3 кільцях ∠ O-Si-O та ∠ Si-O-Si становлять в середньому 107,6° і 133° відповідно. Ці значення наближаються до значень аналогічних кутів для найбільш стійкої модифікації кремнезему α-кварцу (110,5° та 143,7°). Величини вищенаведених кутів в Si_2O_2 ланках значно менші. Відхилення даних структурних параметрів від рівноважних для α-кварцу і спричинює напруження в системах, що складаються із Si_2O_2 ланок. Структури із Si_3O_3 кілець містять велику кількість реакційноздатних > Si = O груп. З одного боку це негативно впливає на їхню стабільність, з іншого боку стає можливим утворення тривимірних систем. Кільця можуть об'єднуватися за рахунок реакційноздатних > Si = O зв'язків з утворенням кластерів більших розмірів та багатокільцевих структур (рис. 2 г). У випадку кластерів з Si_3O_3 ланок, подібно кристалічним

формам кремнезему, можливе утворення безперервної тривимірної сітки силоксанових зв'язків. Це характерно лише для кластерів кремнезему, а для масивних зразків є малоймовірним. При $16 \le n \le 25$ кластери утворені Si_3O_3 циклічними ланками є енергетично вигіднішими, ніж повністю координовані кільця, на основі ланок Si_2O_2.

Заборонена щілина для кремнеземних кілець з Si_3O_3 ланок (6,01 еВ) вужча, ніж для кілець (7,055 еВ) та ланцюгів (6,45 еВ), структурною одиницею яких є циклічні Si_2O_2 ланки. Це вказує на вищу реакційну здатність кілець (здатність до полімеризації), основою яких є Si_3O_3 ланки, що пов'язана з наявністю великої кількості термінальних $>Si=O$ груп в їхній структурі. Розрахунки проведено з використанням програми SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms), яка реалізує метод функціонала густини. При цьому хвильові функції валентних електронів задаються у вигляді локалізованої лінійної комбінації чисельно розрахованих атомних орбіталей, а електрони атомних остовів описуються нелокальним псевдопотенціалом.

Ця програма ідеальна для моделювання наноструктур великого розміру (нанотрубок, нанодротів та нанокластерів). Отримані результати добре узгоджуються з результатами розрахунків тих же систем проведених методом функціоналу густини в наближенні обмінно-кореляційного потенціалу B3LYP та 6-31G* базисного набору [49, 50].

В [50,51] з використанням тричленних циклічних ланок змодельовано кремнеземний кластер тетраедрично-подібної конфігурації $(SiO_2)_{10}$ (рис. 2 д), який має певні переваги над кільцевими структурами. По-перше, кожен атом Si повністю координований, по-друге він обмежений кінцевими групами ($\equiv Si-O^{\bullet}$), на яких локалізована ВЗМО. Внаслідок цього периферійні атоми кисню мають підвищену реакційну здатність в порівнянні з містковими, а асоціація тетраедричних $(SiO_2)_{10}$ кластерів приводить до утворення високовпорядкованих структур.

2.3. Гібридні нанокластери кремнезему

Оригінальну методику побудови структури кремнеземних нанодротів запропоновано в роботі [52], з використанням структурної одиниці у вигляді атомного угрупування $(SiO_2)_8$ (рис. 3 а), яке відповідає магічному кластеру. Серед кластерів однакової брутто-формули він вирізняється високою стабільністю і складається з чотирьох SiO_4-квазітетраедрів, атоми кремнію яких знаходяться в одній площині. Вище та нижче їх розміщуються атоми кисню чотиричленної ланки. До кожної пари сусідніх атомів кремнію приєднуються угрупування O-Si(=O)-O, які розташовані над та під згаданою площиною.

В кожному кремній-кисневому тетраедрі валентні кути O-Si-O становлять 104°; 104°; 107,8° та 119,6° відповідно, що майже співпадає з величиною

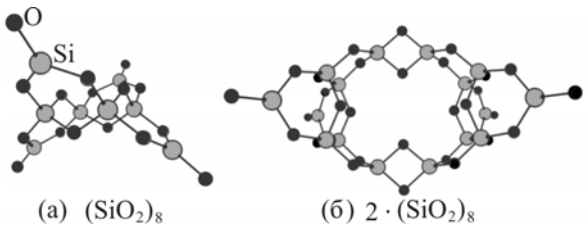

Рис. 3. Структура кластерів $(SiO_2)_8$ та $2\cdot(SiO_2)_8$.

цього кута найбільш стійкої модифікації кремнезему α-кварцу (110,5°). Кути Si-O-Si дорівнюють 119,2° (в чотиричленному циклі) та 130,3° (в угрупуванні O–Si(=O)-O). Вони помітно менші відповідного значення для α-кварцу (143,7°), але значно відрізняються від значення даного кута дисилоксанових містків (90°). ВЗМО і НВМО відповідно локалізовані на атомах Si та O реакційно здатних термінальних $>Si=O$ груп. Кремнеземні кластери, структурною одиницею яких слугує угрупування $(SiO_2)_8$, є більш стабільні в порівнянні із кільцями, ланцюгами та смугами, що складаються з Si_2O_2 ланок. Вони можуть виступати в якості центрів кристалізації кремнеземних матеріалів, тобто можуть об'єднуватися через реакційноздатні $>Si=O$ зв'язки з утворенням кластерів більших розмірів. Розрахований ІЧ-спектр $(SiO_2)_8$ кластера характеризується помітною смугою поглинання при 1072 $см^{-1}$, яку відносять до асиметричних валентних коливань зв'язків O-Si-O в тричленному циклі.

Моделі нанокластерів, що складаються з дво- та тричленних ланок, площини яких перпендикулярні одна до одної та розміщені почергово, розглянуто в [53]. Такі гібридні кластери можуть утворювати кільцеві, тубулярні та коміркоподібні структури (рис. 4).

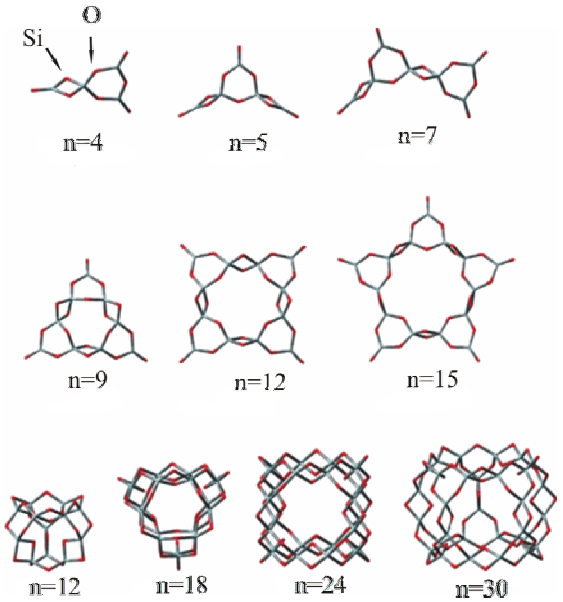

Рис. 4. Моделі нанокластерів кремнезему, які побудовані з дво- та тричленних ланок.

Малі гібридні кластери ($n = 4$, 5 та 7) мають структуру викривлених ланцюгів, подібну структурі молекулярних ланцюгів, утворених тричленними

циклами. Кількість реакційноздатних > Si = O груп в них значно менша. При збільшенні розміру кластера ($n = 9$) ланцюги з'єднуються через кінцеві > Si = O групи з утворенням кільця. Представлені на рис. 4 коміркоподібні з повністю координованими атомами Si і O структури ($n = 18$, 24 та 30) розглядають, як тривимірні центри росту нових кремнеземних матеріалів. За винятком кластерів $(SiO_2)_n$ з $n = 8$ та $n = 12$, гібридні кластери утворені з Si_2O_2 та Si_3O_3 ланок, включаючи ланцюги, кільця, комірки, є стабільніші ніж кластери, що складаються лише із Si_3O_3 ланок. При $n > 8$ вони енергетично вигідніші кластерів із Si_2O_2 ланок.

ІЧ-спектри даних кремнеземних утворень з термінальними > Si = O групами характеризуються гострим піком в околі частоти 1050 см$^{-1}$, а для повністю координованих комірок є два чітких піка в інтервалах частот 950-980 см$^{-1}$ і 1030-1050 см$^{-1}$ [53].

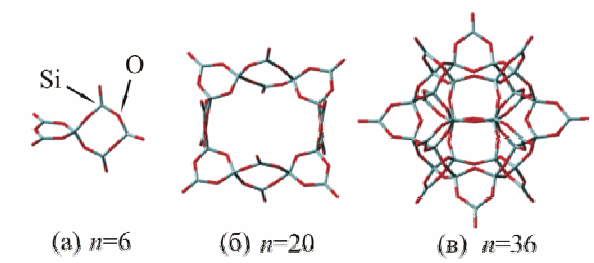

Рис. 5. Моделі деяких гібридних кластерів, утворених три- та чотиричленними ланками.

На рис. 5 представлені гібридні кластери утворені три- та чотиричленними ланками. При n=6 кластери мають структуру ланцюга. Із збільшенням кількості формульних одиниць SiO_2 утворюються молекулярні кільця ($n = 6$) та комірки ($n = 36$). На відміну від повністю координованих, утворених дво- та тричленними ланками молекулярних комірок, гібридні кластери із три- та чотиричленних ланок мають реакційно здатні термінальні > Si = O групи і можуть об'єднуватись з утворенням тривимірних систем. Такі кластери енергетично вигідніші відповідних ланцюгів і кілець утворених двочленними ланками, а при $n > 20$ стабільніші, ніж структури, що складаються лише з тричленних циклів [54].

Результати теоретичних розрахунків будови та енергії утворення дво-, три- та чотиричленних кілець в структурі кремнеземних наночастинок знайшли своє підтвердження у відповідних експериментах [41-43].

2.4. Структура та стабільність видовжених та сферичних наночастинок $(SiO_2)_n$

Методом функціоналу густини з використанням базису плоских хвиль знайдена рівноважна структура та досліджено стабільність видовжених та сферичних типів кремнеземних наночастинок $(SiO_2)_n$ $12 \le n \le 46$ (рис. 6) [55]. Розрахунки засвідчили, що аналогічно об'ємній фазі скла, структура таких наночастинок представлена різними типами кремнеземних кілець, а саме чотири-, п'яти- та шестичленними. Видовжені

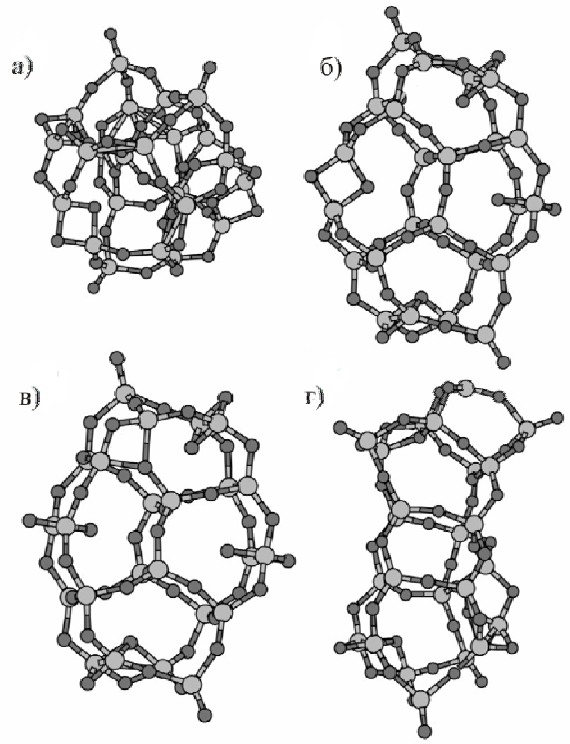

Рис. 6. Ізомери кремнеземної наночастинки $(SiO_2)_{24}$: а) сферична структура, б), в) і г) видовжені типи структур.

ізомери складаються з досить правильних та симетричних кремнеземних кілець, сферичні – із значно деформованих. Для сферичних структур знайдено, що із зменшенням кривизни їхньої поверхні зростає їхня стабільність. При $n > 38$ сферичні кластери стають стабільніші видовжених [55].

В роботі [56] розглянуто структури складені з чотиричленних ланок (мономерів), які мають чотири реакційно здатні полярні > Si = O групи, на яких локалізовані фронтальні ВЗМО та НВМО. Це сприяє перекриттю даних орбіталей двох мономерів, тобто їхньому можливому об'єднанню з утворенням проміжної двочленної ланки. Проведені розрахунки вказують, що із зменшенням кількості термінальних > Si = O груп та збільшенням розміру кластерів, їхня стабільність зростає попри дестабілізуючий вплив, обумовлений появою проміжних напружених Si_2O_2 ланок. При цьому утворюються гібридні структури, основою яких є Si_4O_4 та Si_2O_2 ланки. На відміну від повністю координованих молекулярних кілець, що складаються із Si_2O_2 ланок, дані структури мають реакційно здатні > Si = O групи і можуть далі рости.

Запропоновано дві моделі росту кремнеземних нанокластерів, які базуються на об'єднанні чотиричленних ланок. Згідно першої – утворюються фулереноподібні кремнеземні комірки (рис. 7 е комірка O_h симетрії, містить шість чотиричленних та дванадцять двочленних кілець). Друга модель описує шляхи структурування кремнеземних нанотрубок (рис. 7 є та ж нанотрубки з відкритими портами, рис. 7 з закрита нанотрубка D_{4h} симетрії). Послідовність

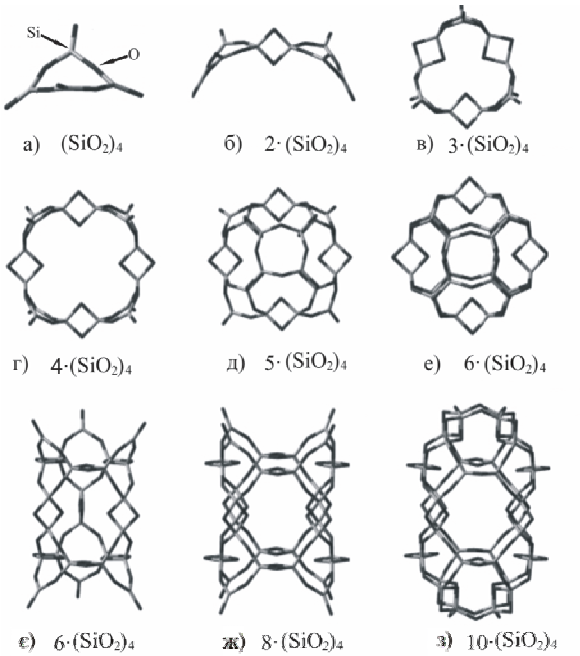

Рис. 7. Структури кремнеземних кластерів, що базуються на дво- та чотиричленних циклах.

об'єднання елементарних ланок $(SiO_2)_4$, що приводить до утворення кремнеземних нанокластерів проілюстрована на рис. 7.

III. Коміркоподібні нанокластери кремнезему

Методом молекулярної динаміки з розрахунками енергії в наближенні методу функціоналу густини перевірено стійкість коміркоподібних кластерів при температурах 500, 1000, 1500, 2000 та 3000 К. Порядок сполучення атомів у вищенаведених утвореннях (рис. 7 е, є, ж та з) залишається сталим протягом всього процесу моделювання, що свідчить про їхню надзвичайну стабільність та стійкість до розпаду.

Найбільш стійкою з наведених кластерів є гексамерна повністю координована комірка $(SiO_2)_{24}$ рис. 7 е, в розрахованому коливальному спектрі якої найбільш інтенсивні три смуги: 1093, 989 і 923 $см^{-1}$. Смуга з максимальною частотою та інтенсивністю віднесена до асиметричних валентних коливань O-Si-O зв'язків в чотиричленному циклі, інші дві смуги відповідають симетричним валентним коливанням O-Si-O зв'язків в двочленних кільцях. Дані характеристики можуть сприяти експериментальному виявленню цих структур за допомогою методу ІЧ- спектроскопії матрично-ізольованих кластерів [56].

Порівняння відносної стабільності ($E_{зв}$ в перерахунку на одну формульну SiO_2 одиницю) кремнеземних кластерів, утворених чотиричленними ланками із кластерами, що складаються з дво- і тричленних ланок (рис. 8), показало, що

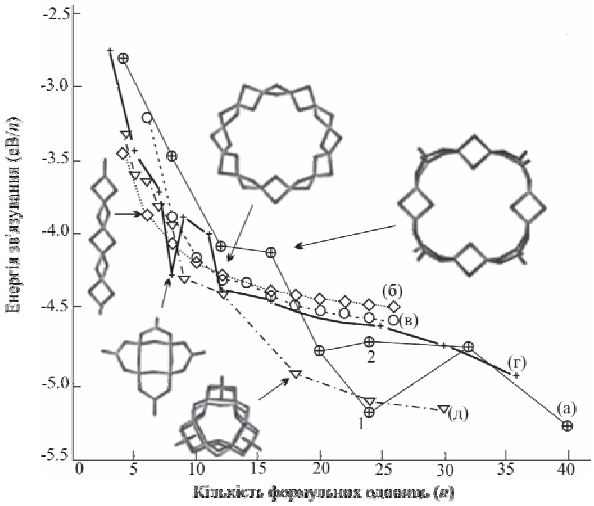

Рис. 8. Залежність енергії зв'язування від кількості формульних SiO_2 одиниць кремнеземних кластерів утворених: а) чотиричленними ланками, б) Si_2O_2 ланцюгами, в) Si_2O_2 кільцями, г) тричленними ланками, д) дво- та тричленними ланками [56].

чотиричленні мономерні ланки менш стабільні, ніж відповідні ланцюги утворені двочленними ланками, та гібридні ланцюги із дво- та тричленних ланок. Це зумовлено наявністю великої кількості реакційноздатних термінальних >Si = O груп у мономерних чотиричленних ланках. Тетрамер $4(SiO_2)_4$ є енергетично вигідніший, ніж відповідні кремнеземні ланцюги, основою яких є Si_3O_3 ланки, однак залишається менш стабільним порівняно із гібридними структурами та кластерами утвореними Si_2O_2 ланками. При подальшому об'єднанні мономерних ланок $(SiO_2)_4$ $E_{зв}$ стрімко зменшується. При $n = 24$ для структур, утворених чотиричленними циклами, на кривій існує дві точки: 1 – відповідає гексамерній комірці (рис. 7 е), 2 – трубці (рис. 7 є). Гексамерна повністю координована комірка $(SiO_2)_{24}$ є найбільш стійкою серед відповідних кластерів однакового стехіометричного складу. Для n>24, утворення, основою яких є чотиричленні ланки, є енергетично вигідніші, ніж ланцюгові та кільцеві структури із двочленних кілець. Вони характеризуються приблизно однаковою енергією зв'язування з структурами утвореними лише тричленними ланками та гібридними структурами із дво- та тричленних ланок.

3.1. Сферичні кремнеземні нанокластери

Попередні дослідження вказують на те, що стабільність тих чи інших просторових структур кремнеземних кластерів залежать від їхнього розміру. При збільшенні числа формульних одиниць переважає коміркоподібна структура кластерів, побудована циклічними три- та чотиричленними ланками. Повністю координовані кремнеземні кластери більш стабільні, ніж кластери в структурі яких є реакційноздатні термінальні > Si = O групи.

В [57] запропоновано два види сферичних кремнеземних кластерів, структура (геометрична

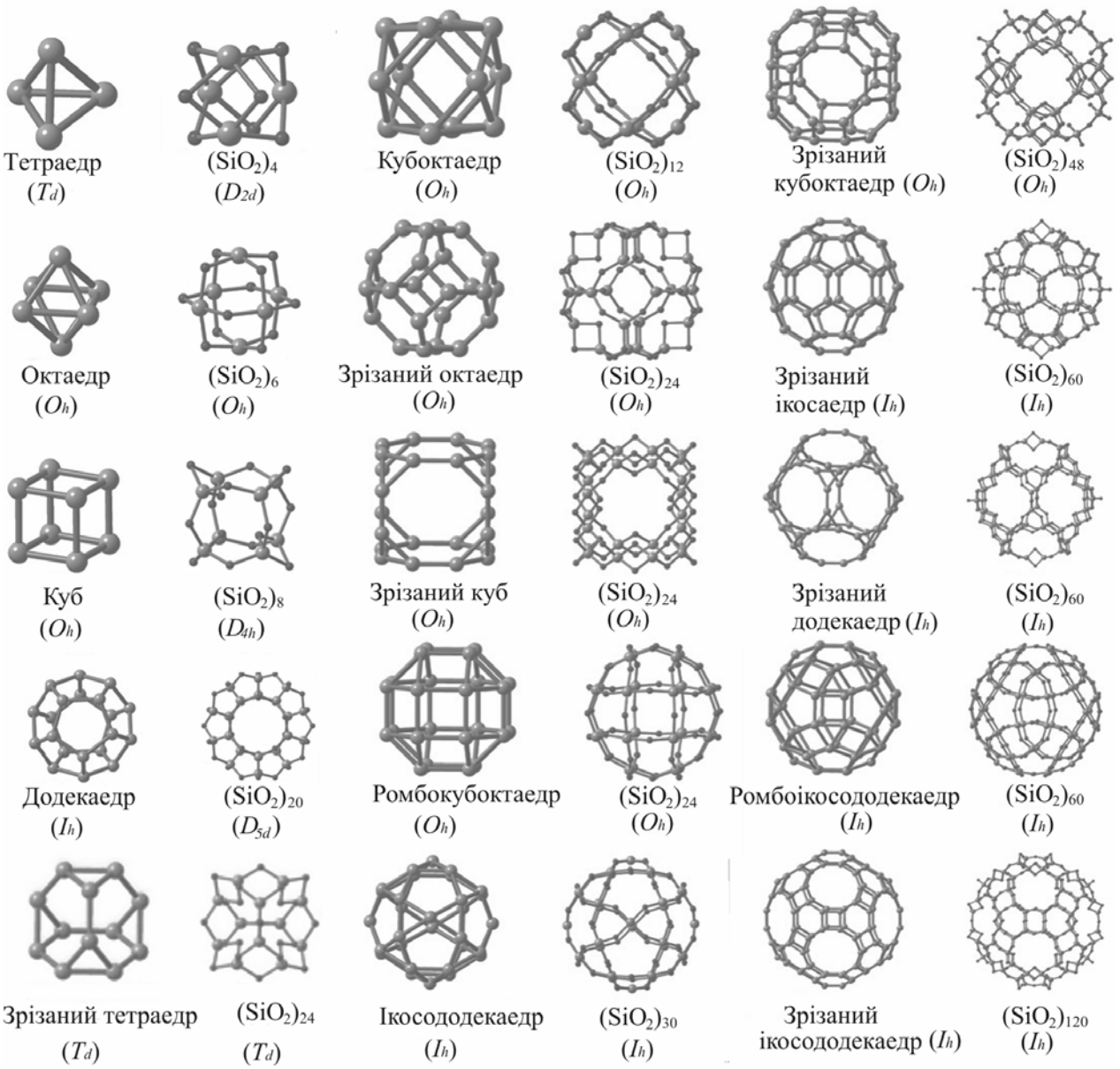

Рис. 9. Перехід від багатогранників до структури одностінних кремнеземних наносфер.

ідеалізація) яких базується на правильних випуклих багатогранниках. Атоми кремнію розміщуються на сферичній або еліпсоподібній поверхні у вершинах поліедра. Для поліедрів, в яких чотири грані сходяться у вершині, атоми зв'язані між собою лише одинарними силоксановими зв'язками. В багатогранниках, у вершині яких сходяться три грані, має місце альтернування силоксанових і дисилоксанових містків. Можливий перехід від багатогранників до структур кремнеземних одностінних наносфер проілюстровано на рис. 9.

Наявність уявних частот у розрахованих методом HF/3-21G* коливальних спектрах кластерів із структурою тетраедра, куба, кубоктаедра, ромбокубоктаедра, ікосаедра та ромбікосододекаедра вказує на те, що дані кластери відповідають не рівноважним структурам на поверхні потенціальної енергії (ППЕ), а конфігураціям певного перехідного стану.

Із поліедричних кластерів, у яких чотири грані сходяться у вершині стабільним є лише $(SiO_2)_6$ кластер. Теоретично розрахований коливальний спектр характеризується реальними частотами, тобто структура відповідає глобальному мінімумові на ППЕ (рівноважному стану). Кластери, що відносяться до другого виду із структурою поліедрів з вершинами, де сходяться три грані, значно стабільніші у порівнянні із кластером $(SiO_2)_6$ з каркасом тетраедра, дестабілізація структури якого спричинена в основному плоско-квадратною орієнтацією чотирикоординованих атомів кремнію. Для даних кластерів характерне підвищення стійкості при збільшенні їхнього розміру. Серед наведених кластерів найвища енергія утворення притаманна $(SiO_2)_{120}$ кластеру.

Довжини зв'язків Si-O для зрізаного ікосаедра $(SiO_2)_{120}$ становлять в силоксанових містках ~ 0,163 нм, а в дисилоксанових ~ 0,167 нм, які є близькі до довжини зв'язку в α-кварці (0,161 нм). Значення ∠ O-Si-O та ∠ Si-O-Si (за винятком

кутів у Si_2O_2 ланках) лежать в діапазонах 108,7°-114,7° і 139,0°-147,6° відповідно і не значно відрізняються від значень аналогічних кутів в α-кварці (110° та 143,7°) [58]. Основним фактором дестабілізації, порівняно з кристалічними модифікаціями кремнезему, є наявність в структурі напружених дисилоксанових містків.

В роботі [59] розглянуто кремнеземні одностінні наносфери $(SiO_2)_n$ (n = 20, 24, 36, 60). Подібно атомам вуглецю у фулеренах, атоми кремнію розташовані у вершинах поліедра і з'єднанні між собою почергово через одинарні та подвійні кисневі містки (рис. 10).

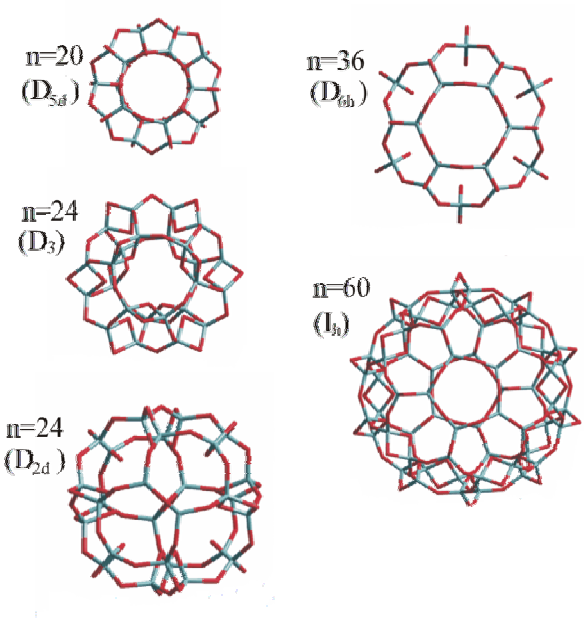

Рис. 10. Структури кремнеземних одностінних наносфер (фулеренів).

Розраховані частоти для всіх оптимізованих структур реальні, що свідчить про їхню відповідність глобальним мінімумам на ППЕ.

Залежність енергії зв'язування для кремнеземних одностінних наносфер $(SiO_2)_n$ від n має вигляд $E \sim 1/n$, де $1/n$ – масштабний множник кривизни поверхні наносфери. Подібна залежність спостерігається для вуглецевих та борнітридних фулеренів. Істотна різниця енергій ВЗМО та НВМО у фулереноподібних кремнеземних кластерів вказує на їхню високу хімічну стійкість.

3.2. Залежність енергій ВЗМО та НВМО від розмірів нанокластерів

Характер зміни енергій ВЗМО та НВМО із зменшенням розміру кластерів різний. Енергія ВЗМО, основний вклад в яку вносять орбіталі неподіленої пари електронів на атомах кисню, зростає, енергія ж НВМО, що характеризується в основному вкладами частково зайнятих 3p-орбіталей атомів кремнію та деякими домішками орбіталей атомів кисню, знижується. В загальному має місце збільшення ширини щілини ВЗМО-НВМО з ростом розміру кластерів, що вказує на можливість одержання із кремнеземних фулереноподібних молекул хорошого ізолюючого матеріалу, зміна властивостей якого під дією зовнішнього електричного поля була досліджена в [60].

3.3. Вплив зовнішнього електричного поля на енергії ВЗМО та НВМО

Відомо, що рівноважна просторова структура і деякі властивості молекул змінюються при накладенні на них зовнішнього електричного поля. Матеріал може втрачати свою ізолюючу здатність, якщо зовнішнє електричне поле буде достатньо великої напруженості (рівні енергій ВЗМО та НВМО зільються, зникне заборонена зона). З метою визначення максимального значення напруженості поля, при якому зберігаються ізолюючі властивості кремнеземних молекул, досліджено залежність їхньої структури і властивостей від напруженості зовнішнього електричного поля [60]. Однорідне електростатичне поле направлялось вздовж вісі третього порядку кремнеземного фулерену $(SiO_2)_{20}$, а оптимізація просторової структури проводилась в діапазоні напруженості поля від $2{,}57 \cdot 10^7$ до $2{,}57 \cdot 10^8$ В/см. Встановлено, що, не залежно від напруженості прикладеного поля, атоми кремнію залишаються на поверхні сфери, зв'язки не деформуються і не руйнуються, та не порушується симетрія вихідної структури, що вказує на жорсткість і стабільність каркаса кремнеземних фулеренів. Це можна пояснити відсутністю рухливої π-системи у кремній-кисневому каркасі, що характерна для вуглецевих фулеренів.

Розрахунки засвідчили, що енергії ВЗМО та НВМО майже лінійно змінюються із напруженістю поля в протилежних напрямках (рис. 11). Така ж

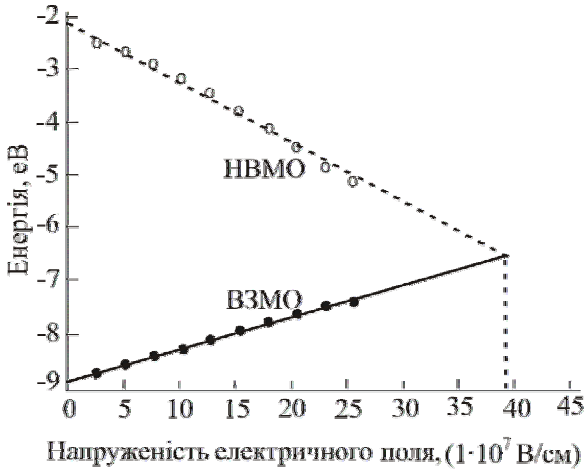

Рис. 11. Залежність енергій ВЗМО та НВМО кластера $(SiO_2)_{20}$ від напруженості прикладеного електричного поля

залежність виявлена також для кремнеземних нанодротів [60]. Слід очікувати, що при деякій критичній напруженості поля енергії фронтальних орбіталей співпадуть. Ця напруженість електричного поля, при якій перетинаються прямі залежності енергій ВЗМО та НВМО від напруженості поля, називається порогом появи металічних властивостей.

В зовнішньому полі частинка поляризується, внаслідок чого відбувається зсув одноелектронних рівнів молекулярних орбіталей. Зміна донорних властивостей ВЗМО та акцепторних властивостей НВМО при поляризації пов'язана із збільшенням кулонівського відштовхування і притягання електронів граничних орбіталей. Це приводить до зменшення ширини забороненої щілини, і при достатньо великій напруженості поля до її зникнення. Поріг появи металічних властивостей знайдено екстраполяцією прямих залежностей енергій ВЗМО та НВМО. При напруженості електричного поля $3{,}96\cdot10^8$ В/см кластер $(SiO_2)_{20}$ буде проявляти металічні властивості. Ця величина значно вища відповідних експериментально встановлених значень для масивних зразків кремнезему високої якості SiO_2 ($1{,}35\cdot10^7$ В/см) [61], кремнеземних плівок ($1{,}8\text{-}2{,}7\cdot10^7$ В/см) [62] та теоретично передбачених для кремнеземних нанодротів ($2{,}2\cdot10^7$ В/см) [60]. Слід зазначити, що сферична структура кремнеземних фулеренів зберігається навіть при значенні напруженості поля, що відповідає порогові проявлення металічних властивостей.

Із збільшенням розміру комірки, значення порогу появи металічних властивостей зростає. Ширина енергетичної щілини дуже слабо залежить від напрямку накладеного електричного поля. Так, для кластеру $(SiO_2)_{20}$ при напрямках поля вздовж осей x, y і z ширина забороненої зони становить 6,190; 6,193 та 6,231 еВ (при напруженості поля $5\cdot10^7$ В/см).

Дані результати свідчать про те, що кремнеземні фулереноподібні комірки мають високий опір до прикладеного зовнішнього електричного поля і можуть використовуватись як хороші ізолюючі покриття.

Висновки

Таким чином показано, що стабільність різних типів просторових структур кремнеземних кластерів залежить від розміру складових ланок. При збільшенні числа формульних одиниць переважає сфероподібна структура кластерів, а із зменшенням кривизни поверхні стабільність сферичних частинок зростає. Поряд з цим стійкість кластерів також підвищується із зменшенням кількості реакційноздатних термінальних > Si = O груп в їхній структурі. Тому для повністю координованих наночастинки кремнезему енергія зв'язування в перерахунку на одну формульну одиницю є максимальна. На прикладі повністю координованих кілець, показано, що нові кремнеземні модифікації можуть формуватись завдяки ван-дер-ваальсовій взаємодії між ними. Об'єднання частинок за допомогою хімічних зв'язків не відбувається, оскільки всі атоми Si та O є повністю координованими.

Теоретично показано, що кремнеземні фулереноподібні комірки мають високий опір до зовнішнього електричного поля і можуть використовуватись як високоефективні ізолюючі покриття.

Філоненко О.В. – пров. інженер;
Лобанов В.В. – доктор хімічних наук, провідний наковий співробітник.

[1] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. Фуллерены // *УФН*, **163** (2), сс. 33-60 (1993).
[2] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. Фуллерены и структуры углерода // *УФН*, **165** (9), сс. 977-1009 (1995).
[3] Ю.Е. Лозовик, А.М. Попов. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // *УФН*, **167** (7), сс. 751-774 (1997).
[4] Р.Е. Смолли. Открывая фуллерены // *УФН*, **168** (3), сс. 323-330 (1998).
[5] И.С. Неретин, Ю.Л. Словохотов. // *Успехи химии,* **73** (5), сс. 492-525 (2004).
[6] Э.Г. Раков. Химия и применение углеродных нанотубок // *Успехи химии,* **70** (10), сс. 934-973 (2001).
[7] А.В. Елецкий. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // *УФН,* **177** (3), сс. 233-274 (2007).
[8] А.Л. Ивановский. Моделирование нанотубулярных форм вещества // *Успехи химии,* **68** (2), сс. 119-135 (1999).
[9] А.Л. Ивановский. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // *Успехи химии,* **71** (3), сс. 203-224 (2002).
[10] Y.R. Hacohen, R. Popovitz-Biro, Y. Prior, S. Gemming, G. Seifert, R. Tenne. Synthesis of $NiCl_2$ nanotubes and fullerene-like structures by laser ablation: theoretical considerations and comparison with MoS_2 nanotubes // *Phys. Chem. Chem. Phys*., **5** (8), pp. 1644-1651 (2003).
[11] Y.R. Hacohen, R. Popovitz-Biro, E. Grunbaum, Y. Prior, R. Tenne. Vapor-liquid-solid (VLS) growth of $NiCl_2$ nanotubes via reactive gas laser ablation // *Adv. Mater*., **14** (15), pp. 1075-1078 (2002).
[12] R. Porovitz-Biro, N. Sallacan, R. Tenne. CdI_2 nanoparticles with closed-cage (fullerene-like) structures // *J. Mater. Chem*., **13** (7), 1631-1634 (2003).
[13] A. Zettl. Non-carbon nanotubes // *Adv. Mater*., **8** (5), pp. 443-445 (1996).
[14] M. Remskar. Inorganic nanotubes // *Adv. Mater*., **16** (17), pp. 1497-1504 (2004).

[15] А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский. Расчеты атомной структуры, электронного строения и магнитных свойств неорганических фуллеренов // *Журн. физ. химии,* **79** (6), сс. 1081-1086 (2005).

[16] Г.С. Захарова, В.Л. Волков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металов: синтез и моделирование. // *Успехи химии,* **74** (7), сс. 651-685 (2005).

[17] В.В. Ивановская, А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский. Электронное строение фуллереноподобных молекул на основе TiO_2, SnO_2 и SnS_2. // *Журн. структурной химии,* **45** (1), сс. 158-161 (2004).

[18] D. Zhang, J.Wu, R.Q. Zhang, C. Liu. A family of stable silica fullerenes with fully coordinated structures // *J. Phys. Chem. B.,* **110** (36), pp. 17757-17762 (2006).

[19] Y.D. Glinka. Two-photon-excited luminescence and defect formation in SiO_2 nanopaticles induced by 6.4-eV ArF laser light // *Phys. Rev. B.,* **62** (2), pp. 4733-4743 (2000).

[20] I.S. Altman, D. Lee, J.D. Chung, J. Song, M. Choi. Light absorption of silica nanoparticles // *Phys. Rev. B,* **63** (16), pp. 161402-1-161402-4 (2001).

[21] P.E. Lafargue, J.J Gaumet, J.F. Muller, A. Labrosse. Laser ablation of silica: Study of induced clusters by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *J. Mass. Spectrom*., **31** (6), pp. 623-632 (1996).

[22] C. Xu, Y. Long, R. Zhang, L. Zhao, S. Qian, Y. Li. Laser ablation time-of-flight mass spectrometric probing of the surface states of SiO_2-based porous materials // *Appl. Phys. A,* **66** (1), pp. 99-102 (1998).

[23] C. Xu, W. Wang, W. Zhang, J. Zhuang, L. Liu, O. Kong, L. Zhao, Y. Long, K. Fan, S. Qian, Y. Li. Magic numbers in silicon dioxide-based clusters // *J. Phys. Chem. A,* **104** (42), pp. 9518-9524 (2000).

[24] E. Balabanova. Mechanism of nanoparticle generation by high-temperature methods // *Vacuum*, **58** (2-3), pp. 174-182 (2000).

[25] D. Whyman. Vaporization and condensation of some refractory oxides in plasmas derived initially from argon in expanded dc arcs // *Phys. Chem. Chem. Phys*., **3** (7), pp. 1348-1361 (2001).

[26] H.-P. Hentze, S.R. Raghavan, C.A. McKelvey, E.W. Kaler. Silica hollow spheres by templating of catanionic vesicles // *Langmuir*, **19** (4), pp. 1069-1074 (2003).

[27] Y. Le, J.-F. Chen, W.-C. Wang. Study on the silica hollow spheres by experiment and molecular simulation // *J. Appl. Surf. Sci.,* **230** (1-4), 319-326 (2004).

[28] Y.-Q. Yen, B.-C. Chen, H.-P. Lin, C.-Y. Tang. Synthesis of hollow silica spheres with mesostructured shell using cationic-anionic-neutral block copolymer ternary surfactants // *Langmuir*, **22** (1), pp. 6-9 (2006).

[29] C. Xu, L. Wang, S. Qian, L. Zhao, Z. Wang, Y. Li. Laser-induced clustering dynamics of [(SiO.)..X] from porous silica powders // *Chem. Phys. Lett*., **281** (4-6), pp. 426-430 (1997).

[30] T. Schenkel, T. Schlathölter, M.W. Newman, G.A. Machicoane, J.W. McDonald, A.V. Hamza. Influence of hydrogen on the stability of positively charged silicon // *J. Chem. Phys*., **113** (6), pp. 2419-2422 (2000).

[31] M. Zhang, E. Ciocan, Y. Bando, K. Wada, L.L. Cheng, P. Pirouz. Bright visible photoluminescence from silica nanotube flakes prepared by the sol-gel template method // *Appl. Phys. Lett.*, **80** (3), pp. 491-493 (2002).

[32] Y. Li, Y. Bando, D. Golberg. Indium-assisted growth of aligned ultra-long silica nanotubes // *Adv. Mater*., **16** (1), pp. 37-40 (2004).

[33] N.I. Kovtyukhova, T.E. Mallouk, T.S. Mayer. Templated surface sol-gel synthesis of SiO_2 nanotubes and SiO_2-insulated metal nanowires // *Adv. Mater*., **15** (10), pp. 780-785 (2003).

[34] E.M. Mokoena, A.K. Datye, N.J. Coville. A systematic study of the use of DL-tartaric acid in the synthesis of silica materials obtained by the sol-gel method // *Journal of sol-gel science and technology*, **28** (3), pp. 307-317 (2003).

[35] M. Chen, L. Wu, S. Zhou, B. You. A method for the fabrication of monodisperse hollow silica spheres // *Adv. Mater.*, 18 (6), pp.801-806 (2006).

[36] R.Q. Zhang, W.J. Fan. Structures and properties of silicon oxide clusters by theoretical investigations // *J. Cluster Science*, **17** (4), pp. 541-563 (2006).

[37] L.S. Wang, J.B. Nicholas, M. Dupuis, H. Wu, S.D. Colson. Si_3O_y (y = 1-6) cluster: models for oxidation of silicon surfaces and defect sites in bulk oxide materials // *Phys. Rev. Lett*., **78** (23), pp. 4450-4453 (1997).

[38] D. Ceresoli, M. Bernasconi, S. Iarlori, M. Parrinello, E. Tosatti. Two-membered silicon rings on the dehydroxylated surface of silica // *Phys. Rev. Lett*., **84** (17) pp. 3887-3890 (2000).

[39] A. Roder, W. Kob, K. Binder. Structure and dynamics of amorphous silica surfaces // *J. Chem. Phys*., **114** (17), pp. 7602-7614 (2001).

[40] M. Benoit, S. Ispas, M.E. Tuckerman. Structural properties of molten silicates from ab initio molecular-dynamics simulations: Comparison between CaO-Al_2O_3-SiO_2 i SiO_2 // *Phys. Rev. B*, **64** (22) pp. 224205-1-224205-10 (2001).

[41] A. Pasquarello, R. Car. Identification of Raman defect lines as signatures of ring structures in vitreous silica // *Phys. Rev. Lett*., **80** (23), pp. 5145-5147 (1998).

[42] P. Umari, X. Gonze, A. Pasquarello. Concentration of small ring structures in vitreous silica from a first-principles analysis of the Raman spectrum // *Phys. Rev. Lett*., **90** (2), pp. 027401-1-027401-4 (2003).

[43] T. Uchino, A. Aboshi, S. Kohara, Y. Ohishi, M. Sakashita, K. Aoki. Microscopic structure of nanometer-sized silica particles // *Phys. Rev B*, **69** (15), pp. 155409-1-155409-8 (2004).
[44] W.C. Lu, C.Z. Wang, V. Nguyen, M.W. Schmidt, M.S. Gordon, K.M. Ho. Structures and fragmentations of small silicon oxide clusters by ab initio calculations // *J. Phys. Chem. A*, **107** (36), pp. 6936-6943 (2003).
[45] S.K. Nayak, B.K. Rao, S.N. Khanna, P. Jena. Atomic end electronic structure of neutral and charged Si_nO_m clusters // *J. Chem. Phys*., **109** (4) pp. 1245-1250 (1998).
[46] S.T. Bromley, M.A. Zwijnenburg, T. Maschmeyer. Fully coordinated silica nanoclusters: $(SiO_2)_N$ molecular rings // *Phys. Rev. Lett*., **90** (3), pp. 035502-1-035502-4 (2003).
[47] A.M. Ferrari, E. Garrone, G. Spoto, P. Ugliengo, A. Zecchina. Reactions of silica strained rings: an experimental and ab-initio study // *Surf. Sci.*, **323** (1-2), pp. 151-162 (1995).
[48] D.J. Zhang, R.Q. Zhang. A structural model of one-dimensional thin silica nanowires // *Chem. Phys. Lett*., **394** (1-4), pp. 437-440 (2004).
[49] W.C. Lu, C.Z. Wang, K.M. Ho. Medium-sized silicon oxide clusters by Si_3O_3-ring assembly // *Chem. Phys. Lett*., **378** (3-4), pp. 225-231 (2003).
[50] M.W. Zhao, R.Q. Zhang, S.T. Lee. Stable and extendable cage containing nanosize silica clusters based on three-membered rings // *Phys. Rev. B*, **69** (15), pp. 153403-1-153403-4 (2004).
[51] M.W. Zhao, R.Q. Zhang, S.T. Lee. Stable tetrahedral structure of the silica cluster $(SiO_2)_{10}$ // *Phys. Rev. B*, **70** (20), pp. 205404-1-205404-5 (2004).
[52] Zhang D., Zhang R.Q. Structural model of silica nanowire assembled from a highly stable $(SiO_2)_8$ unit // *J. Phys. Chem*., **110** (3), pp. 1338-1343 (2006).
[53] D. Zhang, M. Zhao, R.Q. Zhang. Two- and three-membered-ring hybrid structures of silica nanoclusters // *J. Phys. Chem. B*, **108** (48), pp. 18451-18454 (2004).
[54] D. Zhang, R.Q. Zhang. Silica nanoarchitectures with tailored pores based on the hybrid three- and four-membered ring // *J. Phys. Chem. B*, **110** (31), pp. 15269-15274 (2006).
[55] Song J., Choi M. Stability of elongated and compact types of structures in SiO_2 nanoparticles // *Phys. Rev B*, **65** (24), pp. 241302-1-241302-4 (2002).
[56] D. Zhang, R.Q. Zhang, Z. Han, C. Liu. A Syntetic route toward well-defined stoichiometric silica fullerene and nanotubes based on metastable four-membered rings // *J. Phys. Chem. B*, **110** (18), pp. 8992-8997 (2006).
[57] Linnolahti M., Kinnunen N.M., Pakkanen T.A. Structural preferences of single-walled silica nanostructures: nanospheres and chemically stable nanotubes // *Chem. Eur. J*., **12** (1), pp. 218-224 (2006).
[58] Y. Xu, W.Y. Ching. Electronic and optical properties of all polymorphic forms of silicon dioxide // *Phys. Rev*., **44** (20), pp. 11048-11059 (1991).
[59] D. Zhang, J. Wu, R. Q. Zhang, C. Liu. A family of stable silica fullerenes with fully coordinated structures // *J. Phys. Chem. B*, **110** (36), pp. 17757-17762 (2006).
[60] D. Zhang, G. Guo, C. Liu, R. Q. Zhang. Density functional theory study of geometrical structures and electronic properties of silica nanowires // *J. Phys. Chem. B*, **110** (47), pp. 23633-23636 (2006).
[61] M. P. Murrell, M.E. Welland, S.J. O'Shea, T.M.H. Wong, J.R. Barnes, A.W. McKinnon, M. Heyns, S. Verhaverbeke. Spatially resolved electrical measurements of SiO_2 gate oxides using atomic force microscopy // *Appl. Phys. Lett*., **62** (7), pp. 786-788 (1993).
[62] T. Pompl, C. Engel, M. Wurzer, M. Kerber. Soft breakdown and hard breakdown in ultra-thin oxides // *Microelectron. Reliab*., **41** (4), pp. 543-551 (2001).

O.V. Filonenko, V.V. Lobanov

Structure and Properties of Silica Nanoclusters (Review)

A.A. Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv, Ukraine, tel.: (044) 422-96-60,
e-mail: filonenko_ov@ukr.net

An analysis has been presented of experimental and theoretical literature data on the properties of some structural classes of silica nanoclusters $(SiO2)_n$ ($5 < n < 120$). Like in bulk glass phase, their structures are presented by various types of silica rings, namely two-, three-, and four-membered ones. The stabilities of different types of spatial structures of silica clusters have been shown to depend on their sizes. When increased, the number of formula units results in the predominance of cell-like cluster structures. The equilibrium spatial structures of hollow silica nanoparticles have been shown in a theoretical way to keep stable within applied electric field, chemical bonds being undeformed and unfailed, what indicates the rigidity and stability of silicon-oxygen frames.

Key words: silica, nanocluster, nanoparticle, structure, density functional method.