

Я.В. Зауличний<sup>1</sup>, О.О. Фоя<sup>1</sup>, В.М. Гунько<sup>2</sup>, В.І. Зарко<sup>2</sup>, І.Ф. Миронюк<sup>3</sup>,  
Т.В. Гергель<sup>3</sup>, В.Л. Челядин<sup>3</sup>

## Вплив розміру наночастинок пірогенного кремнезему на енергетичний стан валентних електронів

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства НАН України, вул. Крижанівського, 3, м. Київ, 03680  
e-mail: [zaulychnyj@ipms.kiev.ua](mailto:zaulychnyj@ipms.kiev.ua)

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164  
e-mail: [vlad\\_gunko@ukr.net](mailto:vlad_gunko@ukr.net)

<sup>3</sup>Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, e-mail: [myrif@rambler.ru](mailto:myrif@rambler.ru)

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

Зменшення розміру наночастинок SiO<sub>2</sub> 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 силосанового зв'язку Si–O. При цьому реєструється енергетичне звуження ОК<sub>α</sub> та SiL<sub>α</sub> 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, силосановий зв'язок, ОК<sub>α</sub> та SiL<sub>α</sub> емісійні смуги.

Стаття постуила 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 некомпенсованих 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<sup>2</sup> · г<sup>-1</sup> до 500 м<sup>2</sup> · г<sup>-1</sup>. 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<sub>2</sub><sup>4-</sup>. Морфологічні, структурно-адсорбційні, оптичні та електрохімічні властивості пірогенного кремнезему досліджували багато дослідників [4-6]. Вплив розмірного фактору, а саме дисперсності первинних частинок SiO<sub>2</sub>, на структуру частинок, їх гідроксильний покрив, а також ступінь гідратованості визначено раніше [7]. Встановлено, що із зменшенням розміру первинних частинок зростає довжина силосанового 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 силосанових зв'язків на поверхні і в об'ємі наночастинок обумовлює певну деформацію тетраедрів SiO<sub>4</sub> і приводить до виродження коливальних мод, яке проявляється в інфрачервоному спектрі в інтервалі 978-964 см<sup>-1</sup> [8].

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики пірогенного діоксиду кремнію з різною питомою поверхнею

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

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

де  $\rho$  – 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 зменшенні розмірів наночастинок нітридів бору і титану, карбиду 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 орбіталах вони пов'язують з утворенням на поверхні частинок кристалічного SiO $_2$  структурних груп, що містять подвійний силосановий зв'язок Si=O (силанонів 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. Калущ). 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 $_3$ SiCl $_3$ .

Середній розмір частинок ( $d_c$ ) та питому поверхню ( $S_n$ ) дослідних зразків SiO $_2$  наведено в таблиці 1. Показані також інші фізико-хімічні характеристики кремнеземних зразків, а саме рН водної суспензії SiO $_2$ , концентрація поверхневих ОН груп ( $\alpha_{OH}$ ), вміст адсорбованої води ( $\alpha_{H_2O}$ ) і значення Лапласового тиску ( $\Delta P$ ), що виникає в малих частинках. Для приготування порошкового скла покритий 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 *Sispd*- та *Op*-валентних електронів внаслідок зменшення розмірів наночастинок пірогенних кремнеземів досліджували, порівнюючи отримані від них та порошкового кварцового скла рентгенівські емісійні SiL $_{\alpha}$ - та OK $_{\alpha}$ -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  $6 \times 10^{17}$  електронів  $\cdot$  см $^{-2}$  (ел  $\cdot$  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  $5 \times 10^{20}$  ел · см<sup>-1</sup> [14]. Залишковий тиск в рентгенівській трубці та об'ємі спектрометра складав  $2,67 \times 10^{-4}$  Н · м<sup>-2</sup>. Для запобігання розриву силосанових зв'язків і термодесорбції кисню, а також спікання наночастинок SiO<sub>2</sub> 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 ОК<sub>α</sub> смугу кремнезему ОК<sub>α</sub>-спектру від CuO, таким же способом очищали сусідню із зразком грань і на ній вимірювали інтенсивність рентгенівських квантів в області енергії  $h\nu = 510 \div 535$  еВ, яка відповідає ОК<sub>α</sub> смугі 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 –  $1,5 \times 10^{17}$ ,  $3 \times 10^{17}$ ,  $4,5 \times 10^{17}$  і  $6,0 \times 10^{17}$  ел · см<sup>-2</sup> інтенсивність схилу низькоенергетичної частини ОК<sub>α</sub> смуги зменшувалась із кожним наступним записом спектру при збереженні їх пікової інтенсивності.

Після 6-го запису при інтенсивності променя  $1,5 \times 10^{17}$  ел · см<sup>-2</sup> форма і півширина ОК<sub>α</sub> 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 ОК<sub>α</sub> смуги, збудженні при різних інтенсивностях електронного потоку, були однакові. Стабілізація форми ОК<sub>α</sub> смуги пов'язана із видаленням із поверхні частинок SiO<sub>2</sub> адсорбованого кисню та H<sub>2</sub>O. Характерно, що при подальшому зростанні інтенсивності електронного потоку від  $6 \times 10^{17}$  до  $15 \times 10^{17}$  ел · см<sup>-2</sup> форма ОК<sub>α</sub> смуг і відношення  $I_{\max}(OK_{\alpha})/I_{\text{фон}}$  також не змінювались.

При збільшенні інтенсивності потоку до  $22 \times 10^{17}$  ел · см<sup>-2</sup> у фокусі бомбардування досліджувані зразки випромінювали біле світло і їх температура перевищувала 1300°C. За таких умов відношення  $I_{\max}(OK_{\alpha})/I_{\text{фон}}$  зменшувалось внаслідок втрати кисню із поверхневого шару наночастинок SiO<sub>2</sub>. Зміна кисневого оточення для окремих атомів кремнію в дослідних зразках SiO<sub>2</sub> у результаті вилучення атомів кисню приводила також до зміни форми SiL<sub>α</sub> смуг за рахунок зміни співвідношення низькоенергетичної і високоенергетичної парціальної складової енергетичного спектру.

Підготовчі досліді дозволили вибрати для подальших досліджень оптимальну інтенсивність потоку опромінення  $6 \times 10^{17}$  ел · см<sup>-2</sup>, при якій зберігалась стехіометричність SiO<sub>2</sub> і відбувалося швидко звільнення дослідних зразків від молекул адсорбованої води та кисню. Для покращення достовірності результатів брали ОК<sub>α</sub> смуги емісії 4÷9-го записів.

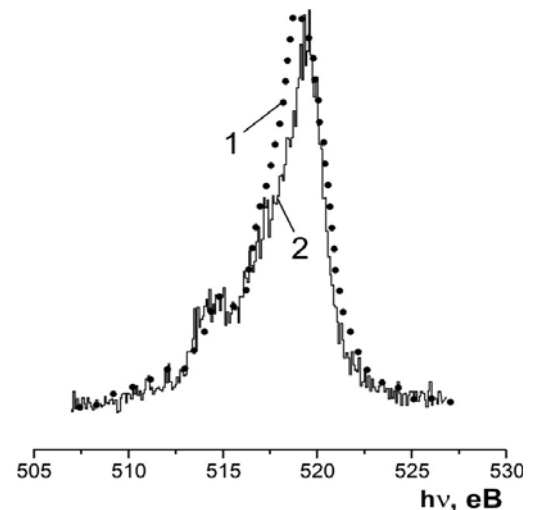


Рис. 1. Емісійний спектр ОК<sub>α</sub> електронів наночастинок SiO<sub>2</sub> при  $d_c = 26,5$  нм: перший (1) та четвертий (2) запис спектру.

У спектрометрі використовувалися дифракційні ґратки із періодом 600 мм<sup>-1</sup> і радіусом кривизни 6 м, при записі смуг ОК<sub>α</sub>, і 2 м – при реєстрації смуг SiL<sub>α</sub>. У першому випадку фільтруюче дзеркало було покрито плівкою із золота, а в другому – полістиролом.

При ширині щілин 10 мкм апаратурні спотворення виміряні шляхом співставлення теоретично розрахованої і експериментально визначеної ширини SiL<sub>α</sub> смуги на її напіввисоті в області 95 еВ не перевищували 0,2 еВ. У перерахунку на  $\lambda = 2,36$  нм, що відповідає енергетичному положенню ОК<sub>α</sub>, визначені апаратурні спотворення були менші ніж 0,3 еВ.

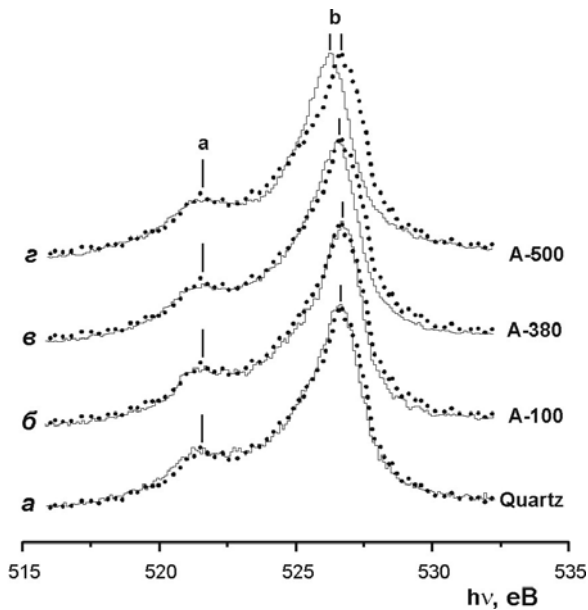
Рентгенівські кванти реєстрували за допомогою вторинного електронного помножувача з первинним фотокатодом із напиленого CsJ.

Всі вимірювання проводили з допомогою покритих золотом дифракційних ґраток з періодом 600 мм<sup>-1</sup> і радіусом кривизни 6 м для ОК<sub>α</sub> і 2 м для SiL<sub>α</sub>. В першому випадку фільтруюче дзеркало було покрито золотом, а в другому - полістиролом. При ширині щілин 10 мкм апаратурні спотворення, виміряні по зіставленню теоретичної і вимірної ширин TiL<sub>γ</sub>-лінії при  $\frac{1}{2} I_{\max}$  в області дожин хвиль  $\lambda = 31$  Å не перевищували 0,2 еВ, що в перерахунку на довжину хвилі  $\lambda = 23,6$  Å, де знаходиться ОК<sub>α</sub> смуга, становить 0,3 еВ. Рентгенівські кванти реєструвались за допомогою вторинного електронного помножувача з первинним фотокатодом із напиленого CsJ.

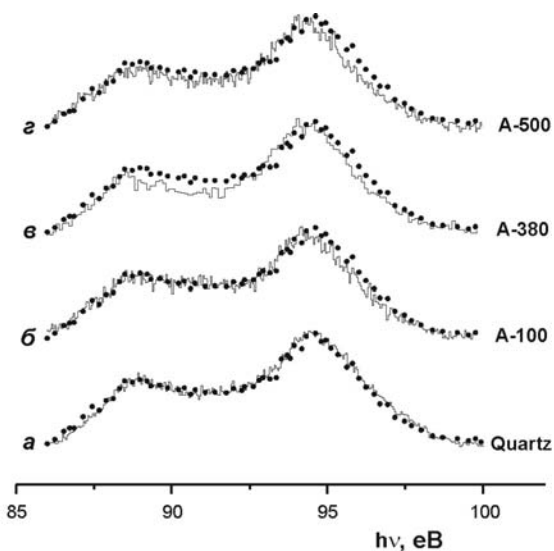
## II. Аналіз форми спектральних смуг

Рентгенівські емісійні спектри ОК<sub>α</sub> і SiL<sub>α</sub> пірогенного кремнезему із середнім діаметром наночастинок 5,6 (A-500), 7,1 (A-380), 26,5 (A-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  $OK_{\alpha}$  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  $SiL_{\alpha}$  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  $OK_{\alpha}$  та  $SiL_{\alpha}$  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  $OK_{\alpha}$  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  $OK_{\alpha}$  кремнезему А-100 є вужча в інтервалі  $523 \div 526$  еВ при порівнянні зі смугою кремнезему А-50 на  $0,2 \div 0,4$  еВ (при похибці  $\pm 0,1$  еВ).

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

Для спектральної смуги  $SiL_{\alpha}$  також простежується її звуження та зміщення головного максимуму у низькоенергетичний бік із зменшенням діаметру наночастинок (рис. 3).

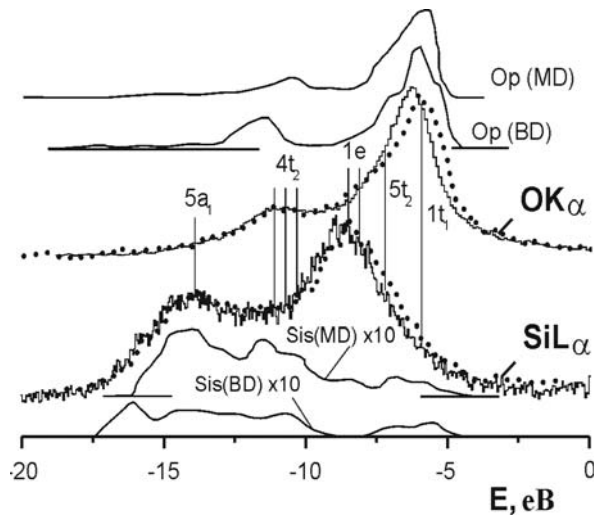
### III. Обговорення результатів

Зміна форми  $OK_{\alpha}$  і  $SiL_{\alpha}$  смуг та зміщення їх основних максимумів у низькоенергетичний бік при зменшенні розмірів наночастинок  $SiO_2$  обумовлені енергетичним перерозподілом  $Op$ - і  $Sispd$ - 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 Me-X ( $X = N, C, O$ ) зміщуються до верхньої межі валентної зони. У пірогенному кремнеземі звуження  $OK_{\alpha}$ - і  $SiL_{\alpha}$ - смуг відбувається внаслідок зниження енергії електронів, що заселяють незв'язуючі  $Op$ - і  $Sispd$ -стани під верхньою межею валентної зони кварцу. Для з'ясування причин такого перерозподілу валентних  $Op$ - і  $Sispd$ -електронів необхідно порівняти рентгенівські смуги емісії з даними теоретичних розрахунків щільності станів, зведених у єдину енергетичну шкалу.

Оскільки смуги  $OK_{\alpha}$  та  $SiL_{\alpha}$  випромінюються відповідно в результаті переходу валентних  $O2p$  електронів на вакансії в  $O1s$  і  $Si3spd$  електронів на вакансії  $Si2p$  рівнів, то ці смуги відображають розподіли  $Op$  і  $Sid$ -електронів  $E_{Op} = h\nu_{OK_{\alpha}} - E_{O1s}$  та  $E_{Sisd} = h\nu_{SiL_{\alpha}} - E_{2p}$ , вимірними відносно рівня Фермі електронного спектрометра ЭС-2401. Отже,  $OK_{\alpha}$  та  $SiL_{\alpha}$  смуги можна сумістити в єдиній енергетичній шкалі разом з даними розрахунків густин  $Op$ - і  $Sispd$ -станів, де за нуль прийнята енергія Фермі енергоаналізатора електронного спектрометра.

Крім того, відмітимо, що виміряні енергії зв'язку  $O1s$  і  $Si2p$ -електронів не змінювались із зменшенням розмірів наночастинок  $SiO_2$ , тому зарядові стани  $Si$  та  $O$  в матеріалі теж не змінювались.

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  $OK_{\alpha}$ - і  $SiL_{\alpha}$ -спектри кремнезему при  $d_c = 5,6$  (суцільна лінія) і  $56,8$  нм (крапки) та теоретично розраховані густини спектри  $Op$  і  $Sispd$  електронних станів для  $SiO_2$  згідно BD і MD моделей.

Слід зазначити, що отримані нами смуги  $OK_{\alpha}$  і  $SiL_{\alpha}$  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  $0 \div -4$  еВ

розрахованої валентної зони кремнезему (рис. 4) відповідає інтервал енергій  $-4,4 \div -8,4$  еВ. У даному інтервалі зосереджені в основному незв'язуючі  $2p$  стани кисню, які слабо взаємодіють із оточуючими атомами кремнію. Тому дисперсія цих станів є наслідком  $O-O$  взаємодії [17] між аніонами в  $SiO_2^{4-}$ -тетрадрах.

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

Аналіз результатів досліджень дозволяє зрозуміти причину енергетичного перерозподілу валентних електронів атомів кисню та кремнію в наночастинках кремнезему внаслідок зменшення їх розмірів. Звуження головного максимуму  $OK_{\alpha}$ , що відображає незв'язуючі  $Op$  стани, за рахунок його високоенергетичної частини свідчить про зменшення взаємодії між атомами кисню. Перерозподіл інтенсивності  $OK_{\alpha}$  і  $SiL_{\alpha}$  смуг вказує на те, що  $Op$  і  $Sispd$  стани знизили свою енергію, але залишилися у діапазоні енергій, що відповідають незв'язуючим станам. Це можливо у випадку виникнення слабкої взаємодії між  $Sispd$  та  $Op$  орбіталами.

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  $120-180^\circ$ . У аморфному кремнеземі рівноважний кут  $Si-O-Si$  складає  $143 \pm 17^\circ$  [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 тетрадрах  $SiO_2^{4-}$ . При цьому повинна зменшуватись  $O-O$ -взаємодія, внаслідок чого буде звужуватись енергетичний розподіл [8]  $Op$ -незв'язуючих станів, що і відображається в звуженні  $OK_{\alpha}$  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  $Sis_{pd}$ - та  $Op$ -орбіталей, внаслідок чого зменшується енергетичне розщеплення  $Sis_{pd}$ - і  $Op$ -рівнів електронів, які заселяють  $Sis_{pd}$  +  $Op$ -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  $Op$ ,  $Sip$  та  $Sid$  орбіталей. За цих умов між  $Op$  і  $Sip$  або  $Sid$  орбіталями виникає  $\pi$ -зв'язуюча взаємодія, яка приводить до зниження енергії  $Sis_{pd}$  і  $Op$  незв'язуючих станів. Утворення  $\pi(Op + Sipd)$  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 силосанового зв'язку Si–O. При цьому реєструється енергетичне звуження  $OK_{\alpha}$  та  $SiL_{\alpha}$  емісійних смуг та їх зміщення в напрямку зниження енергії.

3. З'ясовано, що енергетичний перерозподіл цих станів пов'язаний із утворенням  $Sipd + Op$  слабких взаємодій  $\pi$ -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;  
**Миرونюк І.Ф.** – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;  
**Челядин В.Л.** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] А.П. Шпак, Ю.А. Куницький, В.Л. Карбовський. *Кластерные и наноструктурные материалы*. Академперіодика, К., т.1, 588 с. (2001).
- [2] П.Е. Стрижак, Г.Р. Космабетова, О.З. Диденко. Наноразмерные эффекты в гетерогенно-каталитических реакциях // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **1**(2), сс. 507-528 (2001).
- [3] І.Ф. Миرونюк, 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. Lebeda. Morphology and surface properties of fumed silicas // *J. Colloid Interface Sci.*, **289**(2), сс. 427-445 (2005).
- [5] *Хімія поверхності кремнезема*: В 2 ч. / Под ред. акад. НАН України А.А. Чуйко. – К.: 2001. – Ч. 1. – 736 с.
- [6] І.Ф. Миرونюк, В.М. Огенко, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак. Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літєвих 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. Миرونюк, 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. Миرونюк, 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  $\text{TiO}_2$  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. Vasykiv. Energy Redistribution of the Valence Electrons Due to Nanodispersion of Materials and Its Evidence as Determined by the Ultrasoft X-Ray Emission Spectra // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **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. Lett.*, **34**, pp. 1170-1173 (1975).
- [18] И.А. Брытов, Ю.Н. Ромашенко. 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 Quartz and Stishovite ( $\text{SiO}_2$ ) // *Solid State Commun.* **52**(9), p. 807-809 (1984).
- [21] Ф. Лябау. *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<sup>1</sup>, O.O. Foya<sup>1</sup>, V.M. Gun'ko<sup>2</sup>, V.I. Zarko<sup>2</sup>, I.F. Myronyuk<sup>3</sup>,  
T.V. Gergel<sup>3</sup>, V.L. Chelyadyn<sup>3</sup>

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

<sup>1</sup> Institute of material problems NASU, 3 Kryganovskyy vul., Kiev, 03680, e-mail: [zaulychnyj@ipms.kiev.ua](mailto:zaulychnyj@ipms.kiev.ua)

<sup>2</sup> Chuiko Institute of Surface Chemistry NASU, 17 General Naumov vul., Kiev, 03164, e-mail: [vlad\\_gunko@ukr.net](mailto:vlad_gunko@ukr.net)

<sup>3</sup> Precarpathian National University named after V. Stefanyk, 57 Shevchenko vul., Ivano-Frankivsk, 76025, e-mail: [myrif@rambler.ru](mailto: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  $\text{OK}_\alpha$  and  $\text{SiL}_\alpha$  emission bands and their shift towards lower energy are observed.

**Key words:** fumed silica, electronic structure, Laplace pressure, siloxane bond,  $\text{OK}_\alpha$  and  $\text{SiL}_\alpha$  emission bands.