

УДК 541.124:541.515

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПРИВИТЫХ К ПОВЕРХНОСТИ АЭРОСИЛА РАДИКАЛОВ $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$ В ОТСУТСТВИИ И В ПРИСУТСТВИИ АДСОРБАТА ПРИ 77 К

В.И. Пергушов, Д.А. Тюрин, Н.А. Чумакова, М.Я. Мельников

(кафедра химической кинетики; e-mail: melnikov46@mail.ru)

Оценена вращательная подвижность привитых к поверхности аэросила радикалов $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$ в отсутствие адсорбата и в адсорбционных слоях диоксида углерода или гексафторида серы при 77 К, которая оказалась равной $(4-5)\cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$

Ключевые слова: ЭПР, поверхность диоксида кремния, радикалы, вращательная подвижность.

Исследование ряда стабильных органических радикалов и бирадикалов [1] внесло заметный вклад в изучение процессов молекулярной динамики парамагнитных частиц. Использование радикалов другого строения открывает дополнительные возможности их практического применения и поэтому представляет несомненный интерес.

Нам неизвестны работы, в которых были бы рассмотрены органические радикалы, имеющие в своей структуре парамагнитный фрагмент $-\text{N}=\text{N}-\text{O}^\bullet$. Привитые к активированной поверхности аэросила радикалы $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{O}^\bullet$ (далее $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$) изучены достаточно подробно [2], однако молекулярная динамика этих частиц остается неясной. Ее понимание необходимо, поскольку привитые радикалы с парамагнитным центром, расположенным в непосредственной близости к поверхности твердого тела, могут выступать в качестве спиновых зондов при анализе закономерностей процессов, протекающих на поверхности как в отсутствие, так и в присутствии адсорбатов (в их молекулярных слоях) [3]. В частности, в [4] изучено изменение динамических характеристик привитых радикалов $\equiv\text{SiOC}^\bullet\text{O}$ при физической адсорбции на поверхность аэросила, инертного по отношению к радикалам диоксида углерода. Показано, что компоненты аксиально-симметричного тензора вращательной диффузии изменяются в 7–10 раз, причем в разных направлениях: величина R_\perp уменьшается, а величина R_\parallel увеличивается.

В настоящей работе проведены квантово-химические расчеты структуры и тензоров сверхтонкого взаимодействия (СТВ) магнитного момента неспаренного

электрона с магнитными моментами ядер ^{14}N для радикалов $(\text{F}_3\text{Si}_4\text{O}_6)\equiv\text{SiNNO}^\bullet$, а также оценена вращательная подвижность привитых радикалов $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$ в отсутствие и в присутствии адсорбатов (в молекулярных слоях CO_2 и SF_6 , адсорбированных на поверхности аэросила) при 77 К.

Экспериментальная часть и методика расчетов

Радикалы $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$ получали взаимодействием N_2O из газовой фазы (давление в объеме образца составляло приблизительно 0,1 мм рт. ст.) с трехкоординированными атомами кремния ($\equiv\text{Si}^\bullet$), стабилизированными на термохимически активированной поверхности аэросила [5], при комнатной температуре. Предоставленный профессором В.А. Радцигом (ИХФ имени Н.Н. Семенова РАН) N_2O использовали без дополнительной очистки.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона “Е-3” фирмы “Varian” с возможностью автоматизированного приема и компьютерной обработки данных. При определении величины g-фактора радикалов использовали эффективные значения g-факторов третьей и четвертой компонент СТС диамагнитно-разбавленных растворов ионов Mn^{2+} в MgO ($g_3 = 2,03280 \pm 0,0001$; $g_4 = 1,9812 \pm 0,0001$)* и известное значение g_\perp , равное 2,00055 для радикала $\equiv\text{Si}^\bullet$ [6].

Адсорбцию CO_2 или SF_6 на поверхность аэросила проводили из объема приблизительно 100 мл при давлении газа над поверхностью аэросила 490–510 мм рт. ст. в интервале температур от -75 до -85°C в течение 1 ч. После этого температура образца понижа-

*Расстояние между компонентами при 20°C составляет $8,676 \pm 0,005$ мТл (по данным Всесоюзного научно-исследовательского института физико-технических и радиоизмерений).

лась в течение 2-3 мин до 77 К (образец погружался в жидкий азот), а неадсорбированный газ вымораживался на стенках в верхней части ампулы. Сравнение экспериментальных спектров привитых радикалов, зарегистрированных при 77 К в отсутствие и в присутствии адсорбированных на поверхности аэросила CO_2 или SF_6 , показало, что значение g-фактора, точность определения которого по экспериментальным спектрам оценивается величиной $\pm 0,0002$, не зависит от условий проведения эксперимента.

Для описания геометрии и расчета тензоров СТВ в парамагнитном центре $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$ в качестве модельного мы взяли радикал $(\text{F}_3\text{Si}_4\text{O}_6)\equiv\text{SiNNO}^\bullet$. Оптимизированная геометрия кластера $\text{F}_3\text{Si}_4\text{O}_6$, по нашему мнению, должна более адекватно моделировать ближнее координационное окружение входящего в состав привитого радикала атома кремния, чем окружение из атомов фтора. Квантово-химические расчеты основного состояния радикала и построение фрагментов поверхности потенциальной энергии по интересующим нас координатам проводили с помощью различных версий программы “Природа” [7] методом DFT в приближении PBE [8]. Компоненты тензоров СТВ рассчитывали стандартным способом с использованием матриц спиновой плотности.

Магниторезонансные параметры радикалов $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$ в отсутствие и в присутствии адсорбированного на поверхности диоксида углерода или гексафторида серы определяли путем компьютерного моделирования экспериментальных спектров ЭПР. Методика моделирования описана в [9]. Спектры ЭПР рассчитывали без учета движений парамагнитных молекул (в “жестком” пределе). В случае движения радикалов величины магниторезонансных параметров, полученные при моделировании, являются эффективными, а их значения усредненными по сравнению с параметрами для полностью неподвижных частиц.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 приведен спектр ЭПР радикалов $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$, зарегистрированный при 77 К в отсутствие адсорбата на поверхности. Отметим, что на центральную компоненту спектра накладывается сигнал от парамагнитных центров другой природы, вероятнее всего, от не прореагировавших с N_2O трехкоординированных атомов кремния ($\equiv\text{Si}^\bullet$) и образовавшихся при термохимической активации поверхности центров $(\equiv\text{Si})_3\text{C}^\bullet$ [5].

На рис. 2 представлены спектры ЭПР радикалов $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$, зарегистрированные при 77 К в отсутствие

адсорбата и в адсорбционных слоях CO_2 и SF_6 , а также результат их компьютерного моделирования. Центральная компонента спектра радикалов $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$ сильно искажена, поэтому при моделировании учитывалось описание экспериментальных спектров только в тех областях, где отсутствует наложение сигналов (в интервалах полей от 322 до 329 и от 333 до 342 мТл).

В табл. 1, 2 приведены параметры, характеризующие оптимальную геометрию изомеров радикалов $(\text{F}_3\text{Si}_4\text{O}_6)\equiv\text{SiNNO}^\bullet$ и $(\text{F})_3\equiv\text{SiNNO}^\bullet$ (по данным [2]), и рассчитанные для изомеров главные значения тензоров СТВ, а в табл. 3 – результаты моделирования экспериментальных спектров ЭПР радикалов $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$, зарегистрированных при 77 К в отсутствие адсорбата и в присутствии адсорбированных на поверхности CO_2 или SF_6 . Данные по адсорбции CO_2 на поверхности аэросила [4] показывают, что количество адсорбата на поверхности при условии ее равномерного заполнения составляет в среднем около двух молекулярных слоев. Близость температурных зависимостей давления пара использованных адсорбатов [10] и идентичность условий проведения адсорбции позволяют предположить, что и в случае SF_6 заполнение поверхности будет приблизительно таким же.

Сопоставление экспериментального спектра ЭПР (рис. 1) с расчетными данными (табл. 2) свидетельствует о том, что привитые к поверхности аэросила радикалы $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$ представляют собой *транс*-изомеры. Сравнение экспериментальных данных (рис. 1, табл. 3) с результатами квантово-химических расчетов (табл. 2) свидетельствует о существовании в изученных системах при 77 К движений, частично ус-

Т а б л и ц а 1

Параметры, характеризующие оптимальную геометрию *транс*- и *цис*-изомеров радикалов $(\text{F}_3\text{Si}_4\text{O}_6)\equiv\text{SiNNO}^\bullet$ *

Параметр	<i>Транс</i> -изомер	<i>Цис</i> -изомер
Si–N, нм	0,174 (0,173)	0,175 (0,173)
N–N, нм	0,125 (0,124)	0,123 (0,122)
N–O, нм	0,121 (0,119)	0,122 (0,120)
$\angle\text{SiNN}$, град.	119,8 (121,6)	125,9 (130,1)
$\angle\text{NNO}$, град.	132,4 (133,2)	139,3 (139,3)
$\angle\text{SiNNO}$, град.	180	0

*В скобках приведены данные работы [2] для радикала $(\text{F})_3\equiv\text{SiNNO}^\bullet$.

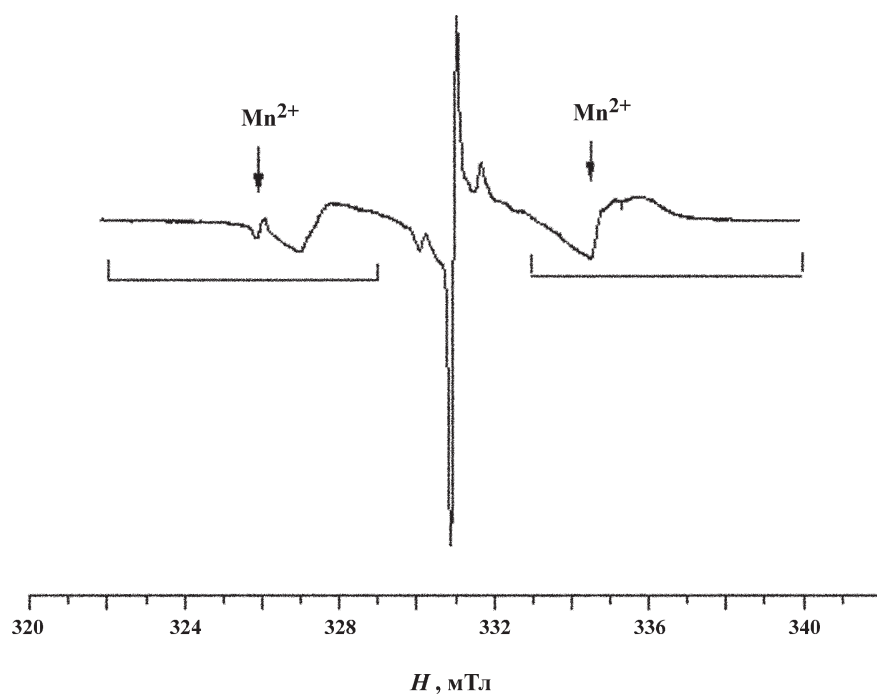


Рис. 1. Спектр ЭПР привитых радикалов $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$, зарегистрированный при 77 К в отсутствие адсорбата. Горизонтальными линиями отмечены интервалы поля, в которых нет наложения сигналов от примесных парамагнитных центров; вертикальными стрелками обозначены положения третьей и четвертой компонент СТС ионов Mn^{2+}

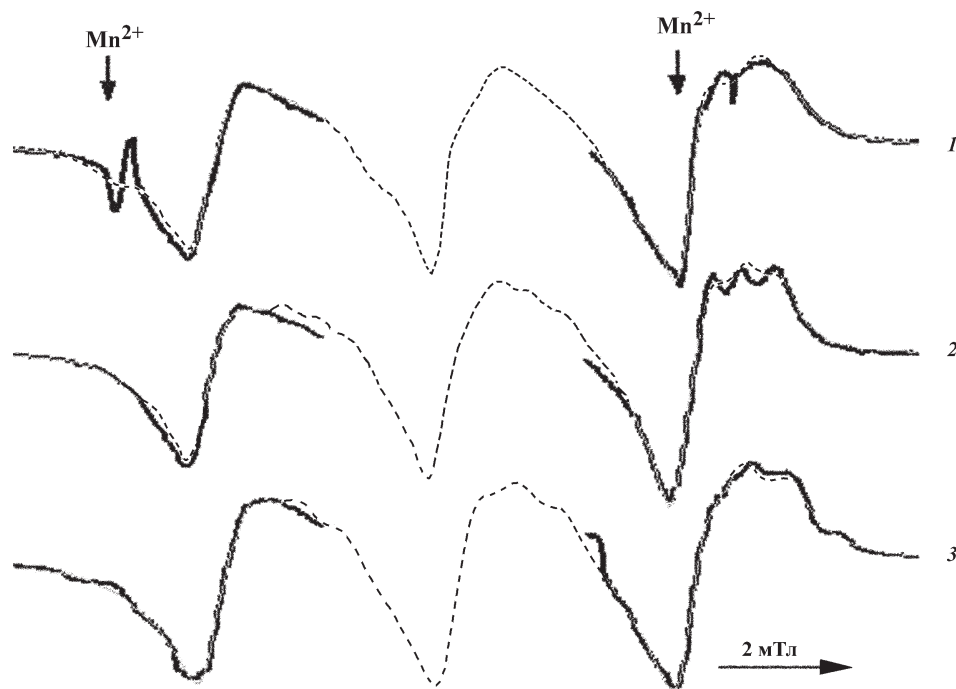


Рис. 2. Низкополевая и высокополевая компоненты спектров ЭПР радикалов $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$, зарегистрированных при 77 К в отсутствие адсорбата (1) и в адсорбционных слоях CO_2 (2) или SF_6 (3) и результат их компьютерного моделирования (пунктир)

Т а б л и ц а 2

Главные значения тензоров СТВ на ядрах ^{14}N радикала $\text{X}_3\text{SiN(2)N(1)O}^\bullet$

Ядро	Константы СТВ, мТл							
	a_1	a_2	a_3	$a_{\text{изо}}$	a_1	a_2	a_3	$a_{\text{изо}}$
	<i>транс</i> -изомер, $\text{X}_3 = (\text{F}_3\text{Si}_4\text{O}_6)\equiv$				<i>цис</i> -изомер, $\text{X}_3 = (\text{F}_3\text{Si}_4\text{O}_6)\equiv$			
N(1)	+2,99	+3,03	+5,07	+3,70	+4,61	+4,68	+6,76	+5,35
N(2)	-0,78	-0,67	+0,84	-0,20	+4,28	+4,42	+5,02	+4,57
	<i>транс</i> -изомер, $\text{X}=\text{F}$ [2]				<i>цис</i> -изомер, $\text{X}=\text{F}$ [2]			
N(1)	+2,62	+2,69	+4,88	+3,40	+4,25	+4,36	+6,63	+5,08
N(2)	-0,92	-0,77	+0,77	-0,31	+3,86	+4,03	+4,66	+4,18

Т а б л и ц а 3

Эффективные величины компонент тензоров зеемановского и сверхтонкого взаимодействий, полученные при моделировании зарегистрированных при 77 К спектров в изученных экспериментальных системах

Параметр	Без адсорбата	В присутствии CO_2	В присутствии SF_6
g_1	2,0091	2,0087	2,0086
g_2	2,0074	2,0078	2,0067
g_3	1,9994	1,9995	2,0007
$a_1(\text{N}(1))$, мТл	3,99	3,92	3,68
$a_2(\text{N}(1))$, мТл	3,71	3,72	3,70
$a_3(\text{N}(1))$, мТл	3,33	3,25	3,42
$ a_1(\text{N}(2)) $, мТл	0,85	0,71	0,80
$ a_2(\text{N}(2)) $, мТл	0,08	0,11	0
$ a_3(\text{N}(2)) $, мТл	0,54	0,54	0,69

редняющих анизотропию тензоров СТВ с ядрами N(1) и N(2). Расчеты показывают, что наиболее вероятным усредняющим движением может быть вращение парамагнитного центра вокруг связи Si–N (рассчитанный барьер вращения оказался менее 1 кДж/моль). Оцененная по экспериментальным данным (в предположении, что предэкспоненциальный множитель для такого типа движения составляет

$10^{11}–10^{12} \text{ с}^{-1}$) величина барьера оказалась равной приблизительно 4–6 кДж/моль. Полученный результат находится в хорошем согласии с данными для барьеров вращения метильных радикалов вокруг связи C–CH₃ [11, 12] и N–CH₃ [13], а также для барьеров вращения парамагнитных фрагментов радикалов вокруг связи Si–O [13, 14]. На наш взгляд, нельзя исключить участия в усреднении магниторезонансных параметров безак-

зактивационного деформационного колебания с изменением угла SiNN ; расчеты показывают, что в условиях эксперимента такого типа колебание возможно около положения равновесия внутри угла $\pm 6-8^\circ$.

Из табл. 2 видно, что симметрия расчетного тензора СТВ на ядре N(1) близка к аксиальной ($\mathbf{a}_1 \approx \mathbf{a}_2 = a_\perp$, $\mathbf{a}_3 = a_\parallel$) и разность ($a_\parallel - a_\perp$) $\approx 2,1$ мТл. На основании данных по моделированию аналогичная величина ($a_\parallel - a_\perp$) может быть оценена значением 0,66–0,67 мТл для системы в отсутствие адсорбата и для системы с адсорбированным на поверхности CO_2 , а для системы с адсорбированным на поверхности SF_6 – значением 0,26–0,27 мТл, т.е. в первом случае усредняется 1,43–1,44, а во втором – 1,83–1,84 мТл. На основании известной величины гиромагнитного отношения для электрона ($2,8 \cdot 10^7 \text{ мТл}^{-1} \text{ с}^{-1}$) проведена оценка частоты усредняющего движения (или движений), которая оказалась приблизительно равной $4 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ (для систем в отсутствие адсорбата и с адсорбированным CO_2) и $5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ (для системы с адсорбированным SF_6). Практическое отсутствие зависимости вращательной подвижности радикалов $\equiv \text{SiNNO}^\bullet$ от наличия на поверхности молекул адсорбата может быть следствием того, что полученное значение вращательной подвижности является усредненной величиной. Отметим, что, хотя характер вращательной диффузии радикалов $\equiv \text{SiOC}^\bullet\text{O}$ заметно менялся при адсорбции CO_2 на поверхность азросила [4], изменение средней величины коэффициента вращательной диффузии $R = (2R_\perp + R_\parallel)/3$ во всем изученном температурном интервале находится в пределах ошибки измерения величин $R_{\perp,\parallel}$ ($\pm 0,3$ единицы натурального логарифма). По-видимому, высказанное ранее [3] предположение о возможности “тестирования” подвижности молекул адсорбата посредством исследования вращательной подвижности привитых радикалов нуждается в уточнении и в действительности необходимо определять не интегральную величину коэффициента вращательной диффузии, а тензор вра-

щательной диффузии. Рассчитанные тензоры СТВ на ядрах N(1) и N(2) являются практически аксиально-симметричными (табл. 2), а тензоры СТВ, определенные в результате моделирования спектров, являются асимметричными (табл. 3). Мы полагаем, что усреднение констант СТВ происходит асимметрично из-за отбора в пользу движений с малыми энергиями активации при низкой температуре. Сложный характер усреднения может быть связан с тем, что тензоры СТВ магнитного момента неспаренного электрона с магнитными моментами ядер N(1) и N(2) повернуты относительно друг друга на значительные (до $\sim 90^\circ$) углы. В зависимости от типа реализуемых движений возможны, по-видимому, разные варианты усреднения компонент тензоров СТВ.

В заключение хочется заметить, что, в отличие от работы [2], мы не можем говорить о необычном поведении спектра ЭПР привитых радикалов $\equiv \text{SiNNO}^\bullet$ при изменении температуры. Для этих радикалов регистрируемая ширина линии триплетного спектра определяется не только эффективностью протекания спин-решеточной релаксации, но и характером усреднения тензора СТВ магнитных моментов электрона и ядра N(2). Проведенный количественный анализ спектров показал, что для систем без адсорбата и с двумя разными адсорбатами наблюдаются хорошие линейные зависимости (коэффициенты корреляции $\geq 0,95$) интегральных интенсивностей спектров радикалов $\equiv \text{SiNNO}^\bullet$ от обратной температуры в интервале 77–295 К, как это и следует из закона Кюри. (Интегральная интенсивность спектра радикалов $\equiv \text{SiNNO}^\bullet$ определялась нами как разность интегральной интенсивности спектра привитых радикалов с примесными парамагнитными центрами и интегральной интенсивности спектра примесных парамагнитных центров при одинаковых температурах.)

Авторы выражают благодарность Е.В. Растольцевой за помощь при выполнении экспериментальной части работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 06-03-32231).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение. М., 1973.
2. Радциг В.А. // Кинетика и катализ. 2001. 42. № 5. С. 696.
3. Пергушов В.И., Бучаченко А.Л. // Изв. РАН. Сер. химич. 1998. № 4. С. 613.
4. Пергушов В.И., Растольцева Е.В., Мельников М.Я. // Изв. РАН. Сер. химич. 2004. № 12. С. 2573.
5. Радциг В.А. // Химическая физика. 1991. 10. № 9. С. 1262.
6. Grijsenko V.A., Milov A.A., Wong H. // Modern Applications of EPR/ESR from Biophysics to Material Science. Proc. Of 1st Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (Hong Kong) / Ed. C.Z. Rudowicz, Springer, Berlin, 1997. P. 613.
7. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. РАН. Сер. химич. 2005. № 3. С. 804.
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. 77. N 18. P. 3865.

9. Vorobiev A.Kh., Gurman V.S., Klimenko T.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. **2**. N 3. P. 379.
10. Handbook of Chemistry and Physics. 33rd / ed. C.D. Hodgman, Cleveland, Ohio, USA. (P. 1940 and P. 1951).
11. Chen K.S., Krusic P.J., Meakin P., Kochi J.K. // J. Phys. Chem. 1974. **78**. N 20. P. 2014.
12. Пергушов В.И. // Докл. РАН. 2003. **388**. № 6. С. 774.
13. Пергушов В.И., Клименко Т.А., Тюрин Д.А., Воробьев А.Х. // Изв. РАН. Сер. химич. 2001. № 12. С. 2276.
14. Пергушов В.И., Куимова М.К. // Изв. РАН. Сер. химич. 2000. № 11. С. 1862.

Поступила в редакцию 10.11.08

ROTATIONAL MOBILITY OF THE GRAFTED ONTO SILICA SURFACE RADICALS $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$ WITHOUT ANY ADSORBATE AND IN ADSORBATE LAYERS AT 77 K

V.I. Pergushov, D.A. Tyurin, N.A. Chumakova, M.Ya. Mel'nikov

(Division of Chemical Kinetic)

Rotational mobility of the grafted onto silica surface radicals $\equiv\text{SiNNO}^\bullet$ without any adsorbate and in adsorbate (CO_2 or SF_6) layers at 77 K has been estimated: $(4-5) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Key words: ESR, silica surface, radicals, rotational mobility.

Сведения об авторах: Пергушов Владимир Иванович – вед. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, канд. хим. наук ((495)9394900); Тюрин Даниил Александрович – ст. науч. сотр. кафедры электрохимии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, канд. хим. наук ((495)9394900); Чумакова Наталья Анатольевна – науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, канд. хим. наук ((495)9392659), Мельников Михаил Яковлевич – глав. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (melnikov46@mail.ru).