

УДК 66.091.3

О ПОЗИЦИОННО-УПРАВЛЯЕМОМ МЕХАНОСИНТЕЗЕ СИЛИКАТОВ

Д.С. Тарасов, Н.И. Акберова

Аннотация

Изучена возможность позиционно-управляемого механосинтеза силикатов с трехмерной пространственной организацией. Предложена структура молекулярного инструмента для переноса мономера (SiO_4) на молекулы силикатов. Изучена геометрия предложенного инструмента и охарактеризованы энергетические эффекты реакций с помощью квантово-химических расчетов с использованием DFT (B3LYP) и базиса 3-21G(d).

Введение

Механосинтез вообще. Механосинтез представляет собой процесс прямого механического позиционирования реактивных молекул на специфические сайты целевых молекулярных структур. Такое позиционирование может осуществляться, в частности, с помощью сканирующей зондовой микроскопии, биологических макромолекул или специализированных наноустройств. Молекулярные инструменты для механосинтеза углеродных структур (алмаз, графит, нанотрубки) были предложены и теоретически обоснованы с помощью квантово-химических расчетов [1–5]. Позиционирование атомов с помощью зондовых микроскопов и формирование химических связей путем механического позиционирования были продемонстрированы экспериментально [6, 7].

В отличие от обычного химического синтеза, где образование новых соединений происходит за счет случайных столкновений молекул-реактантов, в механосинтетических операциях позиция и ориентация каждой молекулы известны с точностью до долей атомного диаметра. Это может позволить осуществлять синтез более сложных молекулярных структур за счет исключения побочных реакций на одинаковых реакционных сайтах, расположенных в различных местах.

Поскольку механосинтетические операции могут производиться в вакууме, а все реактивные молекулы закреплены в соответствующих манипуляторах, существует возможность использования для синтеза реактивные радикалы.

Механосинтез силикатов. Практически все существующие разработки механосинтетических инструментов ориентированы на синтез структур на основе углерода (графит, алмаз). Хотя такой выбор имеет хорошее обоснование, существуют альтернативные возможности, в частности механосинтез силикатов [8, 9]. Последний вариант имеет ряд преимуществ.

- Силикаты стабильны в кислородной атмосфере, поскольку они не способны окисляться.
- Силикаты легко полимеризуются в трехмерные структуры даже при комнатной температуре. Некоторые живые организмы имеют готовые ферменты для биосинтеза силикатов.
- Широкая распространенность структурных компонентов силикатов – кремния и кислорода.

В настоящее время практически отсутствуют данные о возможности позиционного механосинтеза силикатов, а также о возможности их использования в качестве компонентов молекулярно-производственных структур. Для обоснования проведения экспериментальных работ в этом направлении прежде всего необходимо ответить на ряд вопросов.

- Возможен ли механосинтез силикатов в вакууме, в условиях контроля позиций всех участвующих в процессе молекул? Какие молекулярные инструменты могут быть для этого использованы?
- Возможен ли механосинтез силикатов в водной фазе? Какие молекулярные инструменты могут быть для этого использованы?
- Каким образом исходные молекулярные инструменты могут быть синтезированы средствами механосинтеза?
- Каким образом исходные молекулярные инструменты могут быть синтезированы средствами обычного химического синтеза?

Реализация силикатного механосинтеза потребует значительных усилий и времени, однако определенные аспекты проблемы могут быть рассмотрены уже сейчас.

Цели и задачи настоящей работы. В настоящей работе изучается возможность механосинтеза силикатов в вакууме. Для обоснования такой возможности предложен ряд молекулярных инструментов и последовательностей реакций. Стабильность инструментов и энергетические характеристики реакций определены с помощью квантовохимических расчетов с использованием полуэмпирических методов (PM3) и методов теории функционала плотности (DFT). Рассматриваемые молекулярные инструменты не следует рассматривать как окончательное предложение для использования в создании реальных механосинтетических систем.

1. Методы расчетов

1.1. Методы расчетов. Все расчеты были произведены с помощью программы PC GAMESS версии 6.4 [10]. Расчеты параметров молекулярного инструмента и реакции переноса (SiO_4) были произведены с использованием полуэмпирического метода PM3 и теории функционала плотности (DFT). Для DFT-расчетов использовался гибридный функционал B3LYP, состоящий из гибридного обменного функционала Бекке(B3) [11] и корреляционного функционала Ли-Янга-Парра (LYP) [12]. Расчеты проводились с использованием валентно-расщепленного базиса 3-21G* [13–15].

1.2. Проверка влияния метода расчета на результаты. Для того чтобы оценить влияние различных способов расчета на получаемые результаты, была произведена оптимизация молекул SiO_4H_4 и $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ (рис. 1) с оценкой геометрических параметров и энергии реакции $2\text{SiO}_4\text{H}_4 > \text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Табл. 1
Сравнение характеристик $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, полученных с помощью различных методов расчета

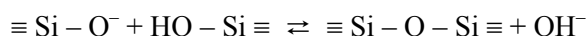
Метод	Длина связи Si-O, Å	Угол Si-O-Si
AM1	1.69	178.64
PM3	1.65	133.67
HF/STO-3G	1.61	132.25
HF/3-21G(d)	1.63	139.29
HF/6-31G(d)	1.63	138.37
HF/6-311G(d)	1.63	141.73
B3LYP/3-21G(d)	1.66	133.28
B3LYP/6-311G(d)	1.66	135.89

Табл. 2
Сравнение энергетических характеристик реакции $2\text{SiO}_4\text{H}_4 > \text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$

Метод	Изменение энергии, эВ
AM1	-0.46
PM3	-0.23
HF/STO-3G	-0.59
HF/3-21G(d)	-0.33
HF/6-31G(d)	-0.19
HF/6-311G(d)	-0.18
B3LYP/3-21G(d)	-0.34
B3LYP/6-311G(d)	-0.12

2. Результаты

2.1. Общая схема функционирования молекулярного инструмента. В водной среде полимеризация и образование силикатов происходят согласно уравнению [16]



В вакууме протекание реакции полимеризации силикатов по подобной схеме будет сопровождаться образованием свободной молекулы воды, что неприемлемо, поскольку такие молекулы могут вносить помехи в работу механо-синтетических наномашин. По этой причине нами была предложена конструкция молекулярного инструмента, который, осуществляя перенос мономера (SiO_4), не допускает образования свободной воды. Схема реакции отображена на рис. 2.

На первом этапе молекулярный инструмент позиционируется напротив гидроксильной группы у атома кремния, к которому будет добавляться новое звено. На втором этапе образуется промежуточный комплекс (реакция 1, рис. 2, б), который разрушается, когда инструмент механически отделяется от поверх-

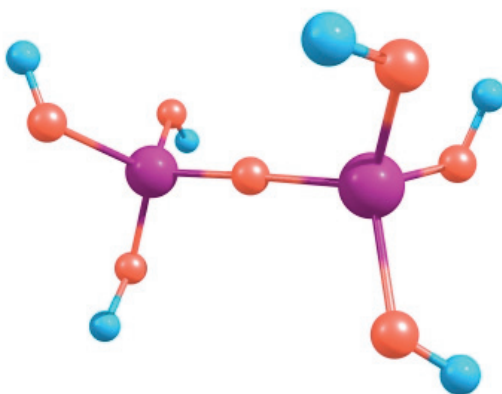


Рис. 1. Молекула $H_6Si_2O_7$

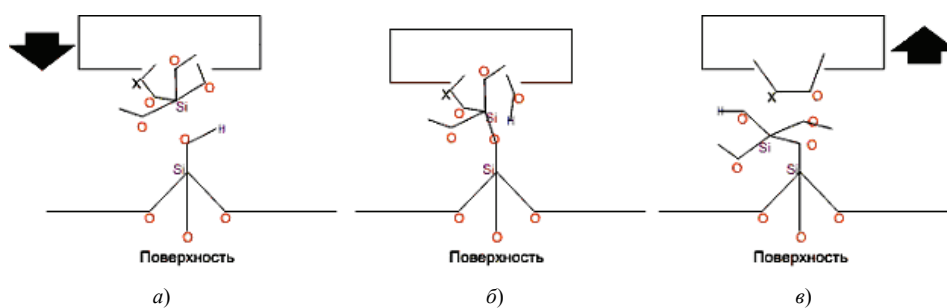


Рис. 2. Схема реакции переноса мономера SiO_4 на конструируемую силикатную структуру. $X=Si$ для DsiL-1, C для DsiL-3

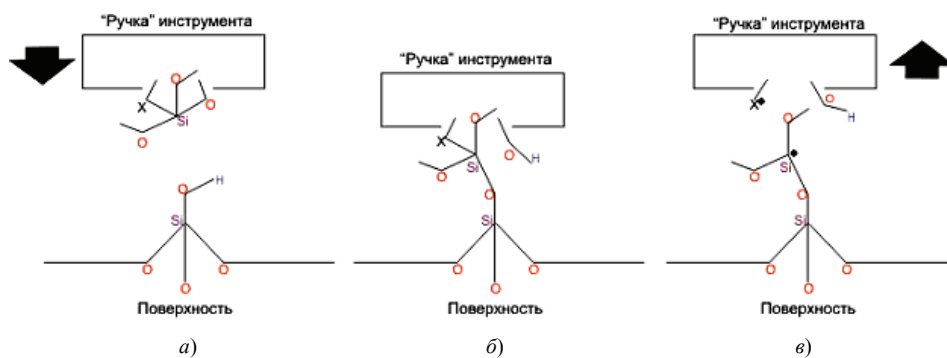


Рис. 3. Альтернативная схема переноса мономера SiO_4 на конструируемую силикатную структуру. $X=Si, O$

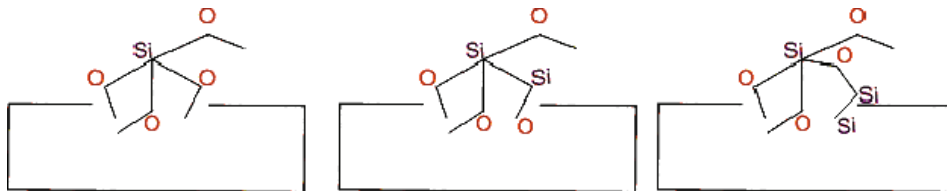


Рис. 4. Молекулярные инструменты (слева на право): DsiL-1, DsiL-1 и DsiL-4

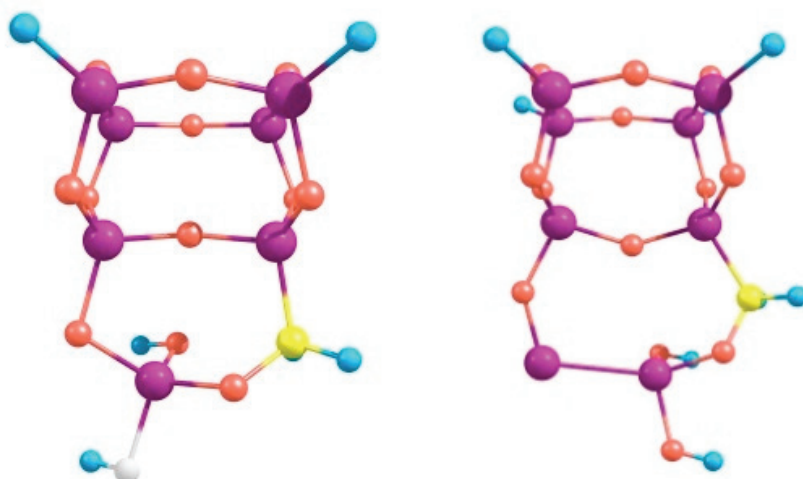


Рис. 5. Заряженный молекулярный инструмент DsiL1 (слева) и DsiL2 (справа)

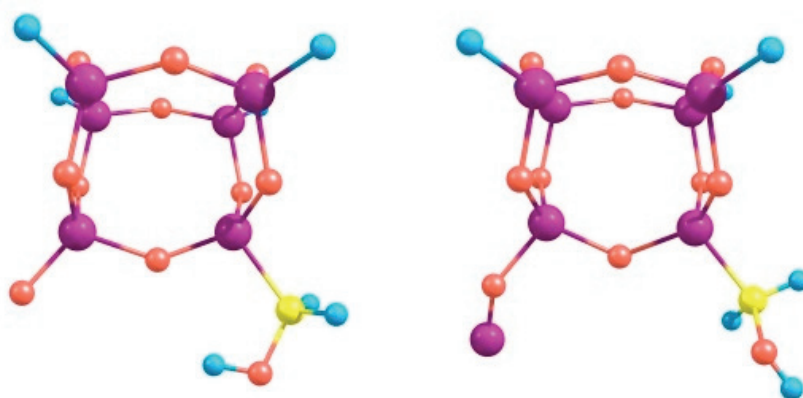


Рис. 6. Разряженный молекулярный инструмент DsiL1 (слева) и DsiL2 (справа)



Рис. 7. Соединение DsiL2 с объектом

ности, оставляя группу присоединенной к синтезируемой конструкции (реакция 2, рис. 2, в).

Молекулярный инструмент может существовать в нескольких различных вариантах конструкции (рис. 4), а сама реакция может протекать разными способами с образованием различных конечных продуктов, например, как показано на рис. 3. Такой вариант менее приемлем с точки зрения механосинтеза, поскольку не завершается полным циклом. Однако для целей настоящей работы приемлемым можно считать любой исход, заканчивающийся переносом атома Si на синтезируемую структуру.

2.2. Молекулярный инструмент DsiL-1 и DsiL-2. Предложенные молекулярные инструменты DsiL-1 и DsiL-2 (рис. 5) состоят из «ручки», предназначенной для крепления инструмента к манипулятору, и собственно реакционной части. Ручка представляет собой силикатный полимер, относительно которого известно, что он реально присутствует в водных растворах [17], что должно упростить возможный синтез молекулярного инструмента.

Структуры DsiL1 и DsiL2 были оптимизированы с помощью метода PM3, а структура DsiL2 была дополнительно исследована с помощью DFT. Расчет частот колебаний показал, что рассматриваемая структура является стационарной точкой на поверхности потенциальной энергии, что дает основание полагать, что инструмент должен быть стабилен при достаточно низких температурах. Расчет молекулярной динамики при 300 К продолжительностью 20 пикосекунд, выполненный с помощью метода PM3, не привел к каким-либо перестройкам внутри структуры молекулярных инструментов.

2.3. Расчет последовательности реакций. При использовании метода PM3 получено, что реакция образования промежуточного соединения (рис. 3, б, рис. 7) энергетически выгодна на -1.27 эВ для DsiL-1 и на -0.44 эВ для DsiL-2. При использовании метода DFT реакция энергетически выгодна на -1.06 эВ для DsiL-2.

Реакция 2 для DsiL-1 идет с затратой 1.93 эВ, при этом вся реакция переноса оказывается затратной на 0.67 эВ. Для DsiL-2 реакция 2 требует 0.46 эВ, общий энергетический баланс реакции 0.03 эВ.

Использование метода DFT дает для DsiL-2 энергетическую выгоду первой реакции на -1.06 эВ, общий энергетический баланс процесса -2.12 эВ. Эти данные свидетельствуют о том, что предложенные инструменты будут скорее производить позиционное отщепление, чем синтез силикатов.

Выводы

1. Полученные данные свидетельствуют в пользу возможности позиционно-управляемого механосинтеза структур из диоксида кремния.
2. Предложенный молекулярный инструмент для переноса SiO₂ на синтезируемую поверхность обладает достаточной стабильностью.
3. Результаты расчетов говорят о том, что предложенный инструмент будет скорее способен к позиционному отщеплению (SiO₄) от силикатных полимеров. Такая форма функционирования может быть использована для создания

необходимых конструкций путем отщепления «лишних» частей. Кроме того, данный инструмент может быть использован для разбора силикатов на «строительный материал», необходимый для последующего синтеза.

4. Необходимо дальнейшее изучение данного вопроса.

Summary

D.S. Tarasov, N.I. Akberova. Toward silica mechanosynthesis.

Possibility of positional controlled mechanosynthesis of 3D silicate structures is studied. Mechanosynthetic tools DSiL-1 and DSiL-2 are proposed with their structure characterized and functionality verified using PM3 semiempirical quantum mechanics method and Density Functional Theory. Tools found to be stable in vacuum and be able to achieve positional controlled deconstruction of silicate structures.

Литература

1. *Drexler K.E.* Nanotechnology: molecular machinery, manufacturing, and computation. – Wiley Interscience, 1992. – 576 p.
2. *Musgrave C.B., Perry J.K., Merkle R.C., Goddard W.A.* Theoretical studies of a hydrogen abstraction tool for nanotechnology // *Nanotechnology*. – 1991. – No 2. – P. 187–195.
3. *Merkle R.C., Freitas A.R.* Theoretical analysis of a carbon-carbon dimer placement tool for diamond mechanosynthesis // *J. Nanosci. Nanotech.* – 2003. – V. 3, No 3.
4. *Mann D.J., Peng J., Merkle R.C., Freitas A.R.* Theoretical analysis of diamond mechanosynthesis. Part II. C2 mediated growth of diamond C(110) surface via Si/Ge-triadamantane dimer placement tools // *J. Comput. Theor. Nanosci.* – 2004. – V. 1, No 1.
5. *Allis D.G., Drexler K.E.* Design and analysis of a molecular tool for carbon transfer in mechanosynthesis // *J. Comput. Theor. Nanosci.* – 2005. – V. 2, No 1.
6. *Eigler D.M., Schweizer E.K.* Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope // *Nature*. – 1990. – V. 344. – P. 524–526.
7. *Oyabu N., Custance O., Yi I., Sugawara Ya., Morita S.* Mechanical vertical manipulation of selected single atoms by soft nanoindentation using near contact atomic force microscopy // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 90, No 2 (176102).
8. *Gillett S.L.* Toward a silicate-based molecular nanotechnology. I. Background and review // 5th Foresight Conf. on Molecular Nanotechnology, Palo Alto, California, 8 Nov. 1997.
9. *Gillett S.L.* Toward a silicate-based molecular nanotechnology. II. Modeling, synthesis review, and assembly approaches // 5th Foresight Conf. on Molecular Nanotechnology, Palo Alto, California, 8 Nov. 1997.
10. *Nemukhin A.V., Grigorenko B.L., Granovsky A.A.* // *Vestnik of the M.V. Lomonosov Moscow State University. Chemistry*. – 2004. – V. 45, No 2. – P. 75–102.
11. *Becke A.D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648–5652.
12. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B*. – 1988. – V. 37. – P. 785–789.
13. *Binkley S., Pople J.A., Hehre W.J.* Self-consistent molecular orbital methods. XXI. Small split-valence basis sets for first-row elements // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1979. – V. 102. – P. 939.

14. *Binkley J.S., Pople J.A., Pietro W., Hehre W.J., Gordon M. A.* Self-consistent molecular orbital methods. XXII. Small split-valence basis sets for second-row elements // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1982. – V. 104. – P. 2797–2803.
15. *Pietro W.J., Francl M.M., Hehre W.J., DeFrees D.J., Pople J.A., Binkley J.S.* Self-consistent molecular orbital methods. XXIV. Supplemented small split-valence basis sets for second-row elements // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1982. – V. 104. – P. 5039–5048.
16. *Iler R.K.* The chemistry of silica. – N. Y.: John Wiley & Sons, 1979.
17. *Felmy A.R., Cho H.M., Rustad J.R., Dixon D.A., Choppin G.R.* The aqueous thermodynamics and complexation reactions of anionic silica species to high concentration // EMSP Vadose Zone Workshop Presentation, Richland, WA, November 28, 2000.

Поступила в редакцию
26.10.05

Тарасов Денис Станиславович – аспирант кафедры генетики Казанского государственного университета.

E-mail: dtarasov@compnera.com

Акберова Наталья Ивановна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник кафедры биохимии Казанского государственного университета.

E-mail: nakberov@ksu.ru