



УДК 538.915

© А. Н. Чибисов, М. А. Чибисова, 2012

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ НА АТОМНУЮ И ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ НАНОПОРИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Чибисов А. Н. – канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: andreichibisov@yandex.ru (ВЦ ДВО РАН); *Чибисова М. А.* – канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник, e-mail: omariya2003@yandex.ru (ВЦ ДВО РАН)

С использованием ab initio метода расчета смоделировано влияние каталитически активных центров железа и фтора на атомную и электронную структуру нанопористых силикатов SiO_2 и $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Показано, что внедрение примесных атомов приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны.

Simulation of the effect catalytically active centers of iron and fluorine substitutions on the atomic and electronic structure of the nanoporous SiO_2 and $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ silicates were carried out using ab initio calculation method. It was shown that doping into the lattice impurity atoms reduces the band gap.

Ключевые слова: нанопористые силикаты, атомная и электронная структура, ab initio метод.

Введение

Нанопористые силикаты широко используются в нефтехимии, катализе и оптоэлектронике в качестве фильтров, катализаторов, оптических покрытий и т.п. Структура нанопористых силикатов представляет собой упорядоченное распределение непересекающихся каналов в матрице оксида кремния с толщиной стенок порядка 1 нм. Модификация структуры силикатов примесными ионами, позволяет эффективно изменять их электронную структуру, что приводит к изменению физико-химических свойств. Кроме того внедрение в нанопористые силикаты органических соединений, позволяет использовать данные материалы в качестве сорбентов, полимерных наполнителей и химических сенсоров. Предыдущие работы показывают, что перспективными материалами для создания таких неорганически-органических нанокомпозитов являются мезопористый SiO_2 и природный тальк [1, 2].

В данной работе будет показано, как примесные ионы железа и фтора влияют на электронную структуру нанопористых силикатов.

Методы и детали расчетов

Расчеты выполнялись с помощью пакета ABINIT [3] с применением высокопроизводительных вычислений. Псевдопотенциалы для атомов Si, O, H, Mg, F и Fe в обобщенно – градиентном приближении (GGA) подбирались с помощью пакета программ fhi98PP [4]. Атомная релаксация проводилась до значения межатомных сил - 0.025 эВ/Å. Анализ атомных структур производился с помощью программы VESTA [5].

Результаты расчетов и их анализ

1. Внедрение железа в SiO₂

В качестве модели для расчета атомной и электронной структуры нанокompозита Fe/SiO₂, по аналогии с работами [6,7], была выбрана поверхность (111) объемного β – кристоболита SiO₂. Этот выбор обусловлен, прежде всего, тем фактом, что поверхность (111) β – кристоболита характеризуется наличием ≡Si–OH групп, а, как известно из литературных данных [8] мезопористые силикатные матрицы SiO₂ характеризуются как раз наличием на поверхности групп Si–OH.

Для моделирования аморфной стенки мезопористого SiO₂ строился слаб Si₁₆O₃₂ (рис. 1), более подробное описание атомной структуры приведено в работе [6].

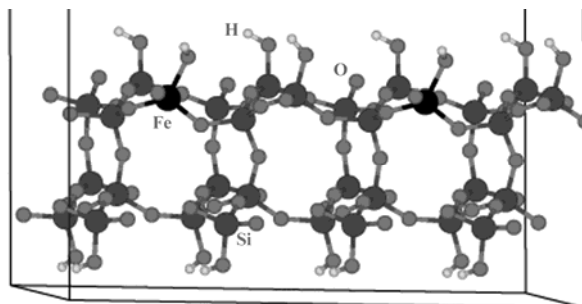


Рис. 1. Атомная структура аморфной стенки мезопористого SiO₂

Как показано в работах [6, 9], примесные атомы, замещающие атом кремния, могут находиться в тетраэдрическом окружении на поверхности пор в одном из следующих положений: I вариант - (OH)–X–(OSi)₃ или II вариант - X–(OSi)₄ (где X – примесные атомы). Внедрение в слаб Si₁₆O₃₂ примесных атомов Fe, изоморфно замещающих Si, также осуществлялось в позициях I и II. Концентрация примесных атомов по отношению к атомам кремния составляла X/Si = 1/15. Для зоны Бриллюэна в случае слаба использовался набор 4 k –точек [10].

Сначала рассмотрим геометрию атомной структуры чистого мезопористого силиката SiO₂. Среднее значение длины связей Si–O в тетраэдрах, расположенных на поверхности аморфной стенки составило 1,633 Å, в то время



как в объемных тетраэдрах оно равнялось 1,637 Å. В связях Si–O–H среднее значение длины связей Si–O увеличивается до 1,651 Å. При этом величина угла \angle (Si–O–H) равняется 113,599°, а длина связи d(O–H)=0,976 Å. Объем поверхностных и объемных тетраэдров SiO₄ составил соответственно 2,274 Å³ и 2,249 Å³. Все полученные результаты расчета геометрии атомной структуры SiO₂ представлены в таблице 1, где через параметры s и v обозначены соответственно поверхностные и объемные значения.

Таблица 1

Геометрия атомной структуры чистого мезопористого силиката SiO₂, а также нанокompозита Fe/SiO₂

Геометрия атомной структуры	SiO ₂	Fe/SiO ₂
V _{SiO4(s)} , Å ³	2,274	2,272
V _{SiO4(v)} , Å ³	2,249	2,257
V _{XO4} , Å ³		2,825
d(Si–O)(s), Å	1,633	1,644
d(Si–O)(v), Å	1,637	1,639
d(X–O), Å		1,808
d(O–H), Å	0,976	0,987

Прежде чем приступить к оценке влияния каталитически активных центров Fe на атомную и электронную структуру мезопористой силикатной матрицы, необходимо определиться с тем, какое структурное положение примесных ионов будет энергетически наиболее выгодным для полученной системы. Для этого атомы Fe поочередно помещались в позиции I – (OH)–X–(OSi)₃ и II – X–(OSi)₄. Сравнение полной энергии атомных систем при помещении примесных ионов в позиции I и II показало, что для иона Fe энергетически наиболее выгодной является позиция I – (OH)–Fe–(OSi)₃ (рис. 1).

Внедрение примесных ионов в тетраэдрические позиции аморфной стенки мезопористого силиката приводит к существенным изменениям геометрии атомной структуры чистого SiO₂. В нанокompозите Fe/SiO₂ среднее значение длины связи Si–O значительно увеличивается, как в объемных, так и в поверхностных тетраэдрах до значений 1,639 Å и 1,644 Å соответственно. Длина связи Fe–O имеет величину порядка 1,808 Å (табл. 1). Объем тетраэдра FeO₄ составил V_{FeO4}=2,825 Å³, что существенно превосходит значение объема тетраэдров чистого мезопористого силиката SiO₂. Что касается длины связи O–H, то она также увеличивается до значения d(O–H)=0,987 Å. Все результаты расчета геометрии атомной структуры нанокompозита Fe/SiO₂ также сведены в таблицу 1, где через X обозначены примесные ионы.

Теперь необходимо оценить влияние примесных ионов Fe на электронную структуру мезопористой силикатной матрицы SiO₂. Согласно нашим расчетам, ширина запрещенной зоны E_g чистого SiO₂ составила 5,03 эВ [6]. Замещение в оксиде кремния иона Si ионом Fe вызывает локальную нехватку

электронов для насыщения связей кислорода, что приводит к возникновению нового пика (рис. 2). Ширина запрещенной зоны существенно уменьшается до величин порядка 1,84 эВ и 2,28 эВ со спином вверх и вниз соответственно.

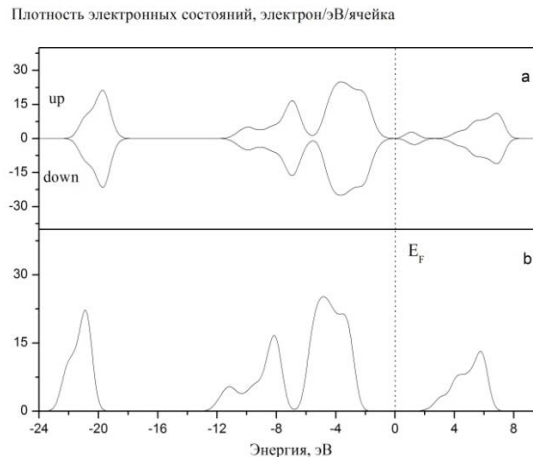


Рис. 2. Полная плотность электронных состояний мезопористого SiO₂:
а – SiO₂ легированный железом (с указанием направления спина), б – чистый SiO₂,
E_F – уровень Ферми

Необходимо также отметить тот факт, что ионный радиус железа по сравнению с ионным радиусом кремния больше в $r_{Fe}/r_{Si}=2,051$ раза, следовательно, внедрение иона Fe приводит к большему увеличению межатомного расстояния Fe-O, по сравнению с расстоянием Si-O (табл. 1).

2. Внедрение фтора в Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂

В качестве модели для нанопористого силиката Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ мы взяли триклинную решетку с пространственной группой C-1 для минерала талька [11]. В этом случае элементарная ячейка состоит из двух формульных единиц ($Z = 2$), содержит 42 атома и включает двумерную периодическую слоистую структуру, содержащую слой из связанных ребрами октаэдров MgO₆ упакованных между двумя Si₂O₅ слоями (рис. 3).

Полная релаксация атомной системы для кристалла Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ дает следующие значения параметров элементарной ячейки $a = 5.326 \text{ \AA}$, $b = 9.233 \text{ \AA}$ и $c = 9.677 \text{ \AA}$; углы составляют $\alpha = 90.64^\circ$, $\beta = 98.68^\circ$, а $\gamma = 90.08^\circ$. Сравнение рассчитанных параметров решетки для талька, не содержащего фтора с экспериментальными данными [11] представлено в таблице 2.

Видно, что отличие наших теоретических значений постоянных решетки a , b и c от экспериментальных не превышает 0.68 %, 0.65 % и 2.24 %, соответственно. В тоже время наблюдается очень хорошее согласие для углов ячейки: значение угла α отличается от экспериментального на 0.20 %, для угла β это отличие составляет почти 0 %, а для γ всего лишь 0,01 %.

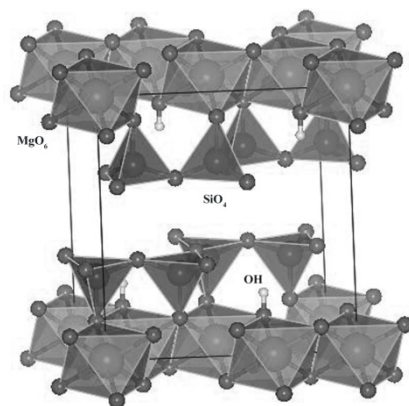


Рис. 3. Атомная структура талька

Рассчитанные параметры элементарной ячейки в сравнении с экспериментальными данными: a , b , c – постоянные ячейки; α , β , γ – углы ячейки; d – расстояние между слоями ($d = c \cdot \sin \beta$); V – объем ячейки; V_{Mg1} , V_{Mg2} , V_{Si1} и V_{Si2} – объемы октаэдров $Mg1O_6$, $Mg2O_6$, и тетраэдров $Si1O_4$, $Si2O_4$ соответственно; Q_{Mg1} , Q_{Mg2} , Q_{Si1} и Q_{Si2} – квадратичные удлинения [5]. * - обозначены значения полученные из экспериментальных данных координат.

Таблица 2

Параметр	Без фтора		С фтором
	Расчет	Эксперимент [11]	
a , Å	5.326	5.290 ± 0.003	5.321
b , Å	9.233	9.173 ± 0.005	9.227
c , Å	9.677	9.460 ± 0.005	9.801
α , °	90.64	90.46 ± 0.05	90.31
β , °	98.68	98.68 ± 0.05	98.36
γ , °	90.08	90.09 ± 0.05	90.01
d , Å	9.566	9.352	9.697
V , Å ³	470.384	453.774	476.040
$d(O-H)$, Å	0.962	$0.850 \pm 0.020^*$	0.961
V_{Mg1} , Å ³	11.841	11.697*	11.844
V_{Mg2} , Å ³	11.818	11.687*	11.837
V_{Si1} , Å ³	2.251	2.194*	2.250
V_{Si2} , Å ³	2.250	2.191*	2.250
Q_{Mg1}	1.0098	1.0087*	1.0101
Q_{Mg2}	1.0097	1.0086*	1.0102
Q_{Si1}	1.0000	1.0000*	1.0001
Q_{Si2}	1.0000	1.0000*	1.0001

В работе Ларентзоса (Larentzos) [12] для параметров a и b получались значения более близкие к эксперименту [11], однако, постоянная c имела

слишком заниженное значение, да и углы получались менее корректными. В нашей работе значения параметров a и c имеют вполне удовлетворительные значения, однако параметр c немного завышен. Значения расстояния между слоями $d = c \cdot \sin \beta$ получилось более близкое к экспериментальному и отличается от него не более чем на 2.24 %.

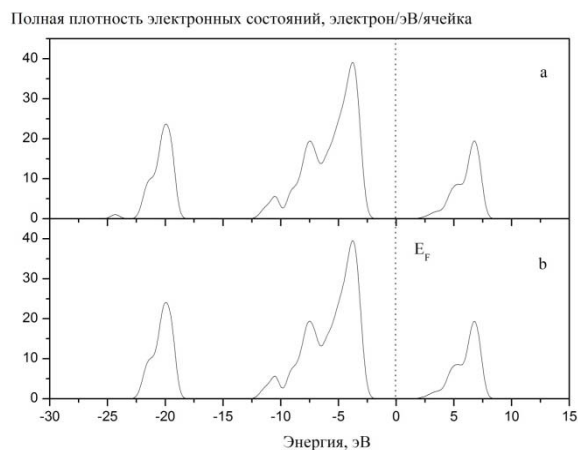


Рис. 4. Полная плотность электронных состояний $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$: а – тальк легированный фтором, б – чистый тальк, E_F – уровень Ферми

Согласно нашим данным рассчитанная ширина запрещенной зоны E_g для чистого, бездефектного талька составляет 5.26 eV. К сожалению, в литературе отсутствуют экспериментальные данные по величине ширины запрещенной зоны для кристаллов $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Однако в работе [13] авторами показано подобие электронных структур кристаллов лизардита $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и талька $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ в силу подобия их атомных структур. При этом в работе [14], *ab initio* методом в приближении V3LYP-функционала теоретически рассчитана ширина запрещенной зоны для лизардита, которая составила 6.40 эВ, что близко к нашему теоретическому значению E_g . В работе [15] были произведены расчеты полной плотности электронных состояний для кристалла лизардита. Полученные нами данные (рис. 4) хорошо согласуются с данными [15]. Действительно, как видно из рисунка 4 в валентной зоне наблюдаются два пика; один, вблизи уровня Ферми, шириной около 11 эВ и второй при более низких энергиях, шириной порядка 5 эВ. В зоне проводимости наблюдается пик шириной 6 эВ.

Проанализируем, как примесные атомы фтора влияют на атомную и электронную структуру $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Для чего на месте одной удаленной OH группы помещался атом фтора. При этом количественное содержание фтора в решетке талька соответствует $F/(F+OH) \cdot 100\% = 12.5$ ат.%. Как ясно из таблицы 2 внедрение ионов фтора в решетку приводит к увеличению объема элементарной ячейки, по сравнению с чистым тальком. При этом параметры a и b уменьшаются до 5.321 Å и 9.227 Å соответственно, а параметр c увели-



чивается до 9.801 Å. Данные результаты согласуются с результатами работ [16, 17]. Увеличение объема элементарной ячейки происходит в основном из-за увеличения объемов V_{Mg1} и V_{Mg2} октаэдров $Mg1O_6$ и $Mg2O_6$. При этом объемы V_{Si1} и V_{Si2} тетраэдров $Si1O_4$ и $Si2O_4$ практически не изменяются. Как показывают параметры квадратичного удлинения Q (таблица 2), характеризующие искажение полиэдров в структуре, помимо роста объемов октаэдров $Mg1O_6$, $Mg2O_6$ увеличивается их искажение, в тоже время форма тетраэдров $Si1O_4$, $Si2O_4$ практически не изменяется. Межатомное расстояние ОН-группы остается почти таким же. Атомы фтора образуют три связи Mg-F с ближайшими окружающими его тремя атомами магния; длины данных связей составляют $d(Mg2-F) = 2.035$ Å, а $d(Mg1-F) = 2.028$ Å, т.е. длина их уменьшается по сравнению с длинами $d(Mg2-O2)$, $d(Mg1-O2)$ соответственно для чистого талька.

Что касается электронной структуры талька, то поскольку ОН-группа и атом фтора схожи и по размеру и заряду, то внедрение атома фтора в решетку $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ не приводит к сильному изменению полной плотности электронных состояний. Действительно, как видно из рисунка 4 лишь в области 25 эВ, в валентной зоне, возникает малый пик из-за структурных искажений в решетке. Ширина запрещенной зоны слегка уменьшается и составляет 5.20 эВ.

Заключение

Методом теории функционала электронной плотности и теории псевдопотенциалов изучено влияние примесных ионов железа и фтора на атомную и электронную структуру нанопористых силикатов.

Показано, что внедрение примесных ионов Fe в матрицу SiO_2 приводит к существенному уменьшению ширины запрещенной зоны нанокompозита Fe/ SiO_2 . Энергетически наиболее выгодной позицией для иона Fe является положение $(OH)-Fe-(OSi)_3$.

Внедрение F в решетку $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ приводит к увеличению объема элементарной ячейки за счет увеличения объемов и искажения формы октаэдров $Mg1O_6$, $Mg2O_6$, при этом объемы и форма тетраэдров $Si1O_4$ и $Si2O_4$ практически не изменяются. Данное внедрение не приводит к сильному изменению полной плотности электронных состояний, а ширина запрещенной зоны слегка уменьшается от значения 5.26 до 5.20 эВ.

Благодарности

Работа поддержана грантами № 11-III-B-02-019 и № 12-III-B-02-015 президиума Дальневосточного отделения РАН. Работа выполнена на вычислительных кластерах ВЦ ДВО РАН (г. Хабаровск) и СКИФ МГУ «ЧЕБЫШЕВ» (г. Москва).



Библиографические ссылки

1. *Magnetic properties of iron nanoparticles in mesoporous silica matrix* / N. A. Grigorieva, S. V. Grigoriev, H. Eckerlebe, A. A. Eliseev, K. S. Napolskii, A. V. Lukashin, Yu. D. Tretyakov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006. V. 300.
2. *Layered Inorganic-Organic Talc-like Nanocomposites* / Cesar R. Silva, Maria G. Fonseca, Jose S. Barone, Claudio Airoidi // *Chem. Mater.* 2002. V. 14.
3. *ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties* / X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, P. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger // *Comput. Phys. Comm.* 2009. V. 180.
4. *Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory* / M. Fuchs, M. Scheffler // *Comp. Phys. Commun.* 1999. V. 119.
5. *VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis* / K. Momma, F. Izumi // *J. Appl. Crystallogr.* 2008. V. 41.
6. *Моделирование атомной и электронной структуры мезопористого SiO₂, содержащего ионы Ti⁴⁺, Zr⁴⁺* / А.Н.Чибисов, М.А.Чибисова // *Журнал технической физики*. 2011. Т. 81. В. 4.
7. *Olefin Adsorption on Silica-Supported Silver Salts – A DFT Study* / D. Jiang, B.G. Sumpter, Sh. Dai // *Langmuir*. 2006. V. 22 (13).
8. *Characterization and chemical modification of the silica surface* / E.E. Vansant, Van der Voort R., K.C. Vrancken // Amsterdam: Elsevier. 1995.
9. *Understanding the Vibrational and Electronic Features of Ti(IV) Sites in Mesoporous Silicas by Integrated Ab Initio and Spectroscopic Investigations* / G. Tabacchi, E. Gianotti, E. Fois et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111.
10. *Special points for Brillouin-zone integrations* / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // *Phys. Rev. B*. 1976. V. 13.
11. *Strukturverfeinerung am Talk Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂* / B. Perdikatsis, H. Burzlaff // *Zeitschrift für Kristallographie*. 1981. Vol. 156.
12. *Ab Initio and Classical Molecular Dynamics Investigation of the Structural and Vibrational Properties of Talc and Pyrophyllite* / J.P. Larentzos, J.A. Greathouse, R.T. Cygan // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111.
13. *Orbital interactions in phyllosilicates: perturbations of an idealized two-dimensional, infinite silicate frame* / W.F. Bleam, R. Hoffmann // *Phys. Chem. Minerals*. 1988. V. 15.
14. *Single-layered chrysotile nanotubes: A quantum mechanical ab initio simulation* / P. D'Arco, Y. Noel, R. Demichelis, R. Dovesi // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131.
15. *Ab Initio 2-D periodic Hartree-Fock study of Fe-substituted lizardite 1T- a simplified cronstedtite model* / E. Scholtzova, L. Smrcok, D. Tunega, L.T. Nagy // *Phys. Chem. Minerals*. 2000. V. 27.
16. *The crystal chemistry and thermal stability of sol-gel prepared fluoride-substituted talc* / A. Rywak, J. M. Burlitch // *Phys. Chem. Minerals*. 1996. V. 23.
17. *Sol-gel synthesis of fluoride-substituted talc* / F.D. Perez, J.M. Burlitch // *Chem. Mater.* 1995. V. 7.