

01;05

## Моделирование атомной и электронной структуры мезопористого $\text{SiO}_2$ , содержащего ионы $\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Zr}^{4+}$

© А.Н. Чибисов, М.А. Чибисова

Институт геологии и природопользования ДВО РАН,  
675000 Благовещенск, Россия  
Амурский государственный университет,  
675027 Благовещенск, Россия  
e-mail: andreichibisov@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 17 апреля 2010 г.)

*Ab initio* методом в обобщенно-градиентном приближении проведено компьютерное моделирование влияния примесных ионов Ti и Zr на атомную и электронную структуру мезопористой силикатной матрицы  $\text{SiO}_2$ . Выявлены энергетически выгодные структурные положения ионов титана и циркония. Показано, что внедрение ионов Zr и Ti приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны.

Упорядоченные мезопористые силикаты широко используются в различных областях науки и техники. Одной из самых интересных областей их использования является применение  $\text{SiO}_2$  как аморфных матриц для внедрения в них наноразмерных частиц различной природы, что позволяет непосредственно исследовать физико-химические свойства материалов, заведомо находящихся в наноразмерном состоянии.

Структура мезопористых силикатов (например, MCM-41) представляет собой упорядоченное распределение непересекающихся каналов в матрице аморфного оксида кремния с толщиной сеток порядка 1 nm. Внедрение дополнительных ионов  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и других, замещающих ион  $\text{Si}^{4+}$ , приводит к образованию каталитически активных центров в структуре, что приводит к изменению структурных и физико-химических свойств силикатов за счет перераспределения электронной плотности в системе. Например, внедрение ионов  $\text{Ti}^{4+}$  позволяет использовать мезопористые силикаты для прямого разложения оксида азота на молекулы  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ , а также разложения  $\text{CO}_2$  в присутствии воды на  $\text{CH}_4$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  [1], а внедрение ионов Zr ускоряет реакцию дегидратации изопропанола и т.п. [2].

До сих пор остается открытым вопрос о локальном окружении ионов Ti и Zr в структуре мезопористого  $\text{SiO}_2$ . Ранее методами отражательной ультрафиолетовой видимой спектроскопии, люминесценции характеризовалось структурное расположение ионов титана и циркония в структуре мезопористого оксида кремния [1]. В работе [3] показано, что Ti и Zr существуют как отдельные изолированные ионы. Данные по XANES (спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения) и EXAFS (рентгеновская спектроскопия тонкой структуры протяженного поглощения) спектроскопии показывают, что Ti и Zr могут находиться в тетраэдрическом окружении в виде групп  $(\text{OH})-\text{X}-(\text{OSi})_3$  или  $\text{X}-(\text{OSi})_4$  ( $\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) на поверхности пор. При этом авторы работы [3] утверждают, что для титана позиция  $(\text{OH})-\text{Ti}-(\text{OSi})_3$  является более выгодной,

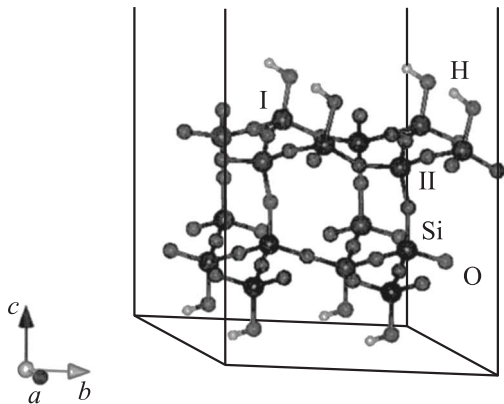
чем  $\text{Ti}-(\text{OSi})_4$ . Однако в [1] методом абсорбции аммиака показано, что все же более выгодна позиция  $\text{Ti}-(\text{OSi})_4$ .

Все эти вопросы до конца не изучены и требуют дополнительных исследований. Цель настоящей работы состояла в теоретическом исследовании выгоды структурного расположения ионов Ti и Zr в структуре мезопористого оксида кремния, в изучении их локального окружения, а также влияния примесных ионов на электронную структуру аморфной силикатной матрицы.

В работе использовался пакет квантово-механических вычислений ABINIT [4], построенный на основе теории функционала электронной плотности и методе псевдопотенциалов. Псевдопотенциалы для атомов Si, O, H, Ti и Zr в обобщенно-градиентном приближении (GGA) конструировались с помощью программы fhi98PP [5]. Атомная релаксация с учетом спин-поляризации проводилась до значения межатомных сил порядка  $0.025 \text{ eV/\AA}$ .

В качестве модели для мезопористого оксида кремния, по аналогии с работой [6], выбиралась поверхность (111) объемного  $\beta$ -кристоболита  $\text{SiO}_2$ . Данный выбор продиктован следующими факторами: во-первых, согласно исследованиям дифракции нейтронов,  $\beta$ -кристоболит и аморфный  $\text{SiO}_2$  имеют подобные локальные структуры, во-вторых, они имеют близкие значения плотностей и показателей преломления. Для *ab initio*-расчетов атомная поверхность (111)  $\beta$ -кристоболита является более предпочтительной по сравнению с поверхностью (100), поскольку она характеризуется наличием связей  $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ , тогда как на поверхности (100) присутствуют связи  $\equiv \text{Si}-(\text{OH})_2$ . Мезопористые силикатные матрицы  $\text{SiO}_2$  характеризуются наличием на поверхности как раз  $\text{Si}-\text{OH}$  связей [7], поэтому в работе в качестве модельной и выбиралась поверхность (111)  $\beta$ -кристоболита.

Структурная модель объемного  $\beta$ -кристоболита состояла из 8 формульных единиц  $\text{SiO}_2$ . Для зоны Бриллюэна использовался специальный набор  $k$ -точек  $2 \times 2 \times 2$  (8  $k$ -точек) по схеме Монхроста-Пака [8], с энергией обрезания волн, равной  $544.23 \text{ eV}$ . Для моделирования поверхности  $\text{SiO}_2$  (111) конструировался слаб  $\text{Si}_{16}\text{O}_{36}$



Поверхность  $\text{SiO}_2$  (111). I и II — положения ионов  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$ .

с четырьмя атомами водорода, покрывающими каждую поверхность как показано на рисунке.

Изначально положения атомов Si и O в слабе  $\text{Si}_{16}\text{O}_{36}$  соответствовали их положениям в объемном  $\beta$ -кристаллите с поверхностным вакуумным слоем  $12.805 \text{ \AA}$ . Затем для получения „аморфности“ структуре атомам предоставлялась свободная релаксация. В итоге при пространственной трансляции слаба  $\text{Si}_{16}\text{O}_{36}$  образуется „квазимезопористая“ структура с толщиной стенок порядка  $\sim 1 \text{ nm}$  и равновесным расстоянием между слоями  $11.882 \text{ \AA}$ . Параметры суперячейки, в которую помещался слаб после релаксации, составляли  $a = b = 10.534 \text{ \AA}$ ,  $c = 21.341 \text{ \AA}$ . Примесные ионы  $X = \text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ , замещающие ион кремния, помещались в позиции I и II, как указано на рисунке. Введем обозначения — пусть позиции I и II представляют собой тетраэдрические окружения: I — это  $(\text{OH})-\text{X}-(\text{OSi})_3$ , а позиция II — это  $\text{X}-(\text{OSi})_4$ . Концентрация вводимой примеси составляет  $X/\text{Si} = 1/15$ . В случае слаба для зоны Бриллюэна использовалось 4  $k$ -точки.

При атомной релаксации чистой поверхности  $\text{SiO}_2$  замкнутые связи в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$ , расположенных в объеме, составляют приблизительно  $1.619 \text{ \AA}$ , а в тетраэдрах, расположенных на поверхности, длина связи Si—O равна  $1.627 \text{ \AA}$ . В связях Si—O—H длина связи Si—O увеличивается и достигает значения  $1.651 \text{ \AA}$ , угол  $\angle(\text{Si}-\text{O}-\text{H}) = 113.40^\circ$ , а длина связи  $d(\text{O}-\text{H}) = 0.976 \text{ \AA}$ . При этом плотность OH-групп на поверхности модельной системы составляет  $3.6 \text{ OH/nm}^2$ , что близко к экспериментальному значению  $4.6 \text{ OH/nm}^2$  [6,7]. Среднее значение объема тетраэдров  $\text{SiO}_4$  равно  $2.249 \text{ \AA}^3$ . Данные результаты хорошо согласуются с расчетами работы [6], где связь O—H составляла  $0.970 \text{ \AA}$ , а угол  $\angle(\text{Si}-\text{O}-\text{H}) = 118.3^\circ$ , и с результатами работы [3], где указано, что длина связи Si—O равна  $1.647 \text{ \AA}$ , а  $V_{\text{SiO}_4} = 2.244 \text{ \AA}^3$ .

Прежде чем изучить влияние примесных ионов Ti и Zr на атомную и электронную структуру мезопористого оксида кремния, необходимо выяснить, в каком структурном положении им выгоднее находиться. Для этого

атом Ti сначала помещался в позицию  $(\text{OH})-\text{Ti}-(\text{OSi})_3$  (позиция I), а затем в позицию  $\text{Ti}-(\text{OSi})_4$  (позиция II), указанные на рисунке. При сравнении полных энергий атомных систем при нахождении Ti в позициях I и II, получается, что позиция II для титана является энергетически более выгодной почти на  $0.08 \text{ eV}$ . Данные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [1]. То же самое выполнялось и для атома Zr. Для его положения также получается, что позиция II более выгодна почти на  $0.16 \text{ eV}$ .

При внедрении ионов титана в структуру мезопористого оксида кремния длина связи Ti—O составила приблизительно  $1.869 \text{ \AA}$ , а длина связи SiO —  $1.640 \text{ \AA}$ . Длина связи O—H не изменяется и составляет  $0.976 \text{ \AA}$ . Объем тетраэдра  $\text{TiO}_4$  составил  $3.348 \text{ \AA}^3$ . Данные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [1], где длина связи Ti—O составляла  $1.800-1.930 \text{ \AA}$  в зависимости от содержания Ti. Теоретические данные [3] дают значения  $d(\text{Ti}-\text{O}) = 1.820 \text{ \AA}$ , а  $V_{\text{TiO}_4} = 3.046 \text{ \AA}^3$ .

Внедрение ионов Zr приводит к значению  $d(\text{Zr}-\text{O}) = 2.035 \text{ \AA}$ . Длина связи Si—O увеличивается до  $1.639 \text{ \AA}$ , а длина связи O—H практически не изменяется и составляет  $0.977 \text{ \AA}$ . Объем тетраэдра  $\text{ZrO}_4$  составил  $4.296 \text{ \AA}^3$ . По данным EXAFS-спектроскопии в [9], расстояние  $d(\text{Zr}-\text{O})$  составляло  $2.070 \text{ \AA}$ .

В таблице представлены значения длины и углов связей для мезопористых силикатных систем  $X-\text{SiO}_2$  (111) после полной атомной релаксации, где через  $X$  обозначены внедряемые ионы  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ .

Что касается влияния примесных ионов на электронную структуру атомной системы  $X-\text{SiO}_2$  (111), то, согласно нашим расчетам, для мезопористого оксида кремния, не содержащего примеси, ширина запрещенной зоны  $E_g$  составляет  $4.77 \text{ eV}$ . При внедрении иона Ti ширина зоны уменьшается до  $4.26 \text{ eV}$ . Данный результат подтверждается экспериментальными данными для систем Ti-MCM-41 [1,3], в которых авторы также указывали на уменьшение ширины запрещенной зоны при внедрении ионов Ti. Внедрение Zr приводит к уменьшению  $E_g$  до  $4.73 \text{ eV}$ , что тоже согласуется с экспериментом [9]. Видно, что для системы  $\text{Zr}-\text{SiO}_2$  ширина зоны имеет большее значение, чем для  $\text{Ti}-\text{SiO}_2$ . Поскольку цирконий обладает большим значением ионного радиуса по сравнению с титаном ( $r_{\text{Zr}}/r_{\text{Ti}} = 1.096$ ), то внедрение ионов Zr приводит к большему увеличению межатомного расстояния Zr—O, по сравнению с Ti—O, вот почему мезопористая система  $\text{Zr}-\text{SiO}_2$  имеет большее значение  $E_g$  по сравнению с системой  $\text{Ti}-\text{SiO}_2$ .

Средние значения длин связи  $d$  и объемов тетраэдров  $V_{\text{XO}_4}$  в модели мезопористого  $\text{SiO}_2$

Геометрия атомной структуры	Si	Ti	Zr
$d(\text{O}-\text{H}), \text{ \AA}$	0.976	0.976	0.977
$d(\text{X}-\text{O}), \text{ \AA}$	—	1.869	2.035
$d(\text{Si}-\text{O}), \text{ \AA}$	1.633	1.640	1.639
$V_{\text{XO}_4}, \text{ \AA}^3$	2.249	3.348	4.296

В настоящей работе из первых принципов методом функционала электронной плотности и теории псевдопотенциалов проведено компьютерное моделирование влияния примесных ионов Ti и Zr на атомную и электронную структуру мезопористой силикатной матрицы SiO<sub>2</sub>. Показано, что ионам титана и циркония выгоднее находиться в тетраэдрическом структурном положении Ti, Zr-(OSi)<sub>4</sub>. Внедрение ионов Zr и Ti приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, причем большее ее уменьшение достигается при внедрении ионов титана.

Работа поддержана грантом президиума Дальневосточного отделения РАН (№ 10-III-B-02-020).

Работа выполнена на вычислительном кластере СКИФ МГУ „ЧЕБЫШЕВ“ и частично на кластере Вычислительного центра Дальневосточного отделения РАН (г. Хабаровск).

## Список литературы

- [1] *Hu Y., Martra G., Zhang J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 1680–1685.*
- [2] *Braos-Garsia P., Maireles-Torres P., Rodriguez-Castellón et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. Vol. 193. P. 185–196.*
- [3] *Tabacchi G., Gianotti E., Fois E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 4946–4955.*
- [4] <http://www.abinit.org/>
- [5] *Fuchs M., Scheffler M. // Comp. Phys. Commun. 1999. Vol. 119. P. 67.*
- [6] *Jiang D., Sumpter B.G., Dai Sh. // Langmuir. 2006. Vol. 22(13). P. 5716–5722.*
- [7] *Vansant E.E., Van der Voort R., Vrancken K.C. Characterization and chemical modification of the silica surface. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 556.*
- [8] *Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. N 12. P. 5188–5192.*
- [9] *Morey M.S., Stucky G.D., Schwarz S. et al. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. N 12. P. 2037–2041.*