

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ОКСИДА ФОСФОРА P_2O_5 НА ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЯХ

Б.С. Воронцов, И.А. Бабина

На молекулярных моделях состава $P_nO_{3n+1}H_{n+2}$ и $Si_nO_{3n+1}H_{2n+2}$ прослежены сходства и различия в формировании электронного энергетического спектра неупорядоченных оксидов P_2O_5 и SiO_2 .

Специфика атомарного строения конденсированных веществ находит свое отражение в особенностях их электронной структуры [1]. Основу структуры силикатных и фосфатных стекол составляют тетраэдры SiO_4^{4-} и PO_4^{3-} , которые соединяясь через вершины образуют сетку X-O-X связей ($X = Si, P$). Не смотря на это сходство структурообразования вопрос о возможности формировании совместной сетки из Si-O-Si и P-O-P и Si-O-P-связей в стеклах системы $SiO_2 - P_2O_5$ является дискуссионным. Результаты различных исследований этих стекол и интерпретация результатов представлены, например, в работе [2]. В связи с этим представляют интерес вопросы о том, что является общим и что является специфичным для электронной структуры силикатных и фосфатных стекол и как формируется электронный спектр в силикофосфатных стеклах.

Одним из методов теоретического расчета электронной структуры является кластерный метод. В этом методе формирование электронного энергетического спектра прослеживается от минимального фрагмента структуры изучаемого вещества с последующим его усложнением. Использование данного метода приобретает особое значение в связи с изучением нанообъектов [3], так как позволяет связать параметры электронной структуры с размером модели.

Расчет электронного энергетического спектра щелочно-фосфатных стекол в кластерном приближении был сделан в работе [4]. Полученные в ней количественные совпадения с экспериментом следует отнести к удачному подбору параметров. Собственно это утверждают и сами авторы. Подобное соответствие как систематический результат вряд ли было возможно, так как расчет проводился методом ППДП, в котором использовано наибольшее число дополнительных приближений квантовой химии [5, 6]. Кроме того, расчеты для отрицательно заряженных ионов, как правило, не проводятся, так как редко дают корректные результаты [7, 8]. Так, например, в работе [9], в которой проведены неэмпирические расчеты, использованы модели с граничными атомами водорода. Однако некоторые общие закономерности, связанные с формированием электронного энергетического спектра и состава МО, выявленные в работе [4], заслуживают внимания. По данным цитируемой работы все заполненные МО в моделях $[PO_4]^{3-}$ и $[P_2O_7]^{4-}$ можно разделить на несколько типов, определяемых разным составом АО. Первая группа наиболее низких по энергии орбиталей состоит преимущественно из s -АО кислорода и фосфора. Далее следуют МО, имеющие связывающий многоцентровый характер, состоящие в равной степени из АО фосфора и кислорода. Наиболее высокоэнергетические заполненные МО формируются в основном из $2p_x$ -АО кислорода и имеют несвязывающий характер. По мере увеличения размеров анионов одноэлектронные МО образуют «квазизоны». При этом наблюдаемые изменения в ширине «квазизон» стремятся к насыщению. Последнее утверждение интересно, но вряд ли можно считать его доказанным в цитируемой статье, ведь наибольший по размеру кластер содержал лишь три атома фосфора.

В настоящее время имеется возможность проведения более систематических расчетов и более строгими методами, что позволит проверить обоснованность ранее сделанных выводов.

Для проверки реализации выше указанных закономерностей нами изучен процесс формирования энергетического спектра для линейных моделей P_2O_5 с граничными атомами водорода, состав которых выражается формулой $P_nO_{3n+1}H_{n+2}$. В наибольшей по размеру модели содержалось восемь атомов фосфора, при этом общее число атомов в модели равнялось 43, а ее размер достигал 1,2 нм. Расчеты проведены полуэмпирическим методом РМ-3.

По полученным нами данным в энергетическом спектре линейных моделей P_2O_5 можно выделить четыре «квазизоны». Три из них заполненные электронами и одна вакантная. Первая заполненная зона лежит в области $-38 \div -34$ эВ. Вторая заполненная зона простирается от -23 эВ до -17 эВ. Следующая заполненная зона отделена от предыдущей очень узкой щелью ≈ 1 эВ. Она занимает на оси энергий интервал $-16 \div -11$ эВ. Вакантная зона простирается от $-0,6$ до 6 эВ и может быть поделена на области с низкой и высокой плотностью состояний. Граница областей соответствует ≈ 3 эВ. В каждой из зон плотность состояний увеличивается от дна к потолку зоны. С удлинением цепочки плотность состояний увеличивается, при этом незначительно изменяется положение границ зон. Изменения плотности состояний для интервалов $-23,1 \div -11,1$ эВ показаны на диаграммах на рис. 1.

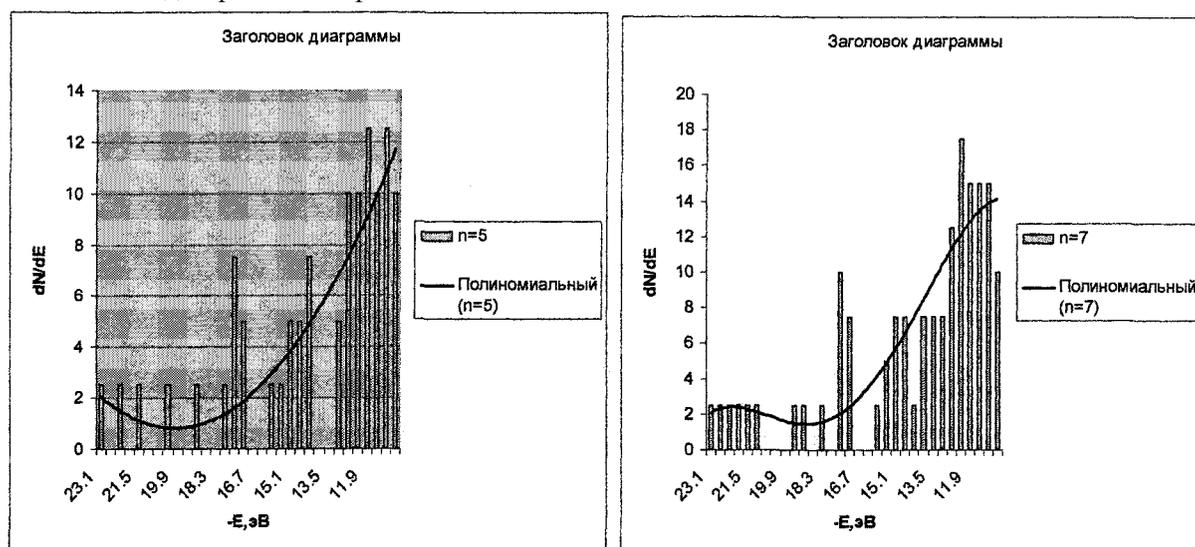


Рис. 1. Гистограммы плотности состояний в валентной квазизоне линейных фрагментов структуры P_2O_5 с пятью и семью атомами фосфора (линия тренда - полином 4 степени)

Данные по изменению положения верхних границ заполненных зон приведены в таблице.

Положения верхних границ зон для моделей P_2O_5 разного размера

n	E_1 , эВ	E_2 , эВ	E_3 , эВ	E_4 , эВ
2	-34,42	-17,14	-11,05	6,17
3	-34,31	-17,30	-11,03	6,12
4	-34,28	-17,30	-10,93	6,33
5	-34,09	-16,97	-10,85	6,37
6	-34,05	-16,92	-10,81	6,47
7	-33,99	-16,96	-10,74	6,52
8	-33,89	-16,93	-10,66	6,56

Состав и характер молекулярных орбиталей показаны на рис. 2.

Наиболее низкой заселенной зоне вблизи ее дна соответствуют МО, состоящие в основном из s-орбиталей концевых атомов кислорода, в меньшей степени из s-орбиталей мостиковых ато-

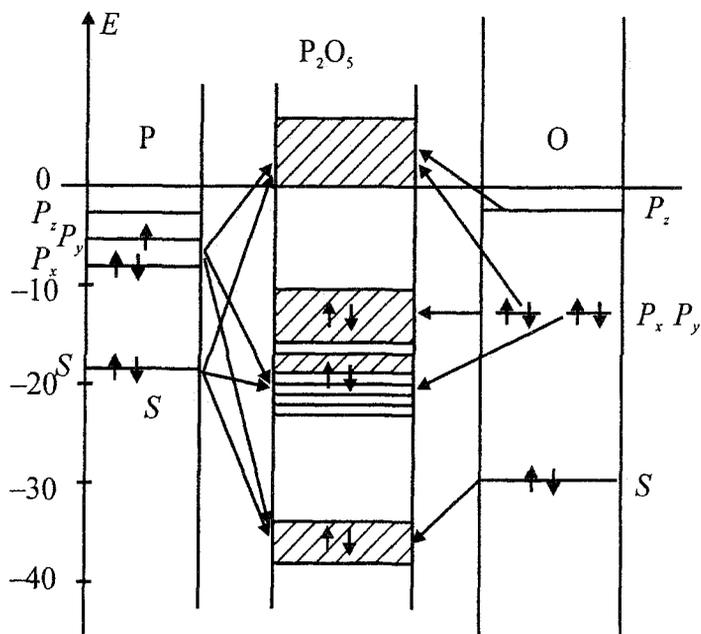


Рис. 2. Схема энергетических зон для моделей P_2O_5

мов кислорода и в очень малых количествах из s-орбиталей атомов фосфора. Затем преобладающими становятся s-орбитали мостиковых атомов кислорода, а в самой верхней части s-орбитали атомов кислорода, связанных с фосфором двойной связью. Все эти молекулярные орбитали носят связывающий характер.

Орбитали второй заполненной зоны с низкой плотностью состояний также являются связывающими. У дна этой зоны орбитали состоят в основном из s-орбиталей атомов фосфора и s- и p-орбиталей мостиковых атомов кислорода. Эти многоцентровые орбитали и отвечают за формирование каркаса P - O - P-связей. Пример такой орбитали для линейной модели с семью атомами фосфора показана на рис. 3. Состав этой орбитали:

$$\begin{aligned} \varphi_{24} = & 0,13S(P_1) + 0,11P_x(P_3) + 0,15P_x(O_4) - 0,12P_y(O_4) + 0,26S(P_5) - 0,22P_x(O_6) - \\ & - 0,12P_y(O_6) - 0,24S(P_7) - 0,2P_x(O_{16}) + 0,3S(P_{23}) + 0,21P_x(O_{25}) - 0,21P_z(O_{25}) - \\ & - 0,32S(P_{28}) + 0,17P_y(O_{30}) + 0,2P_z(O_{30}) + 0,19S(P_{32}) \end{aligned}$$

(атомы кислорода с № 2, 4, 6, 16, 25, 30 являются мостиковыми).

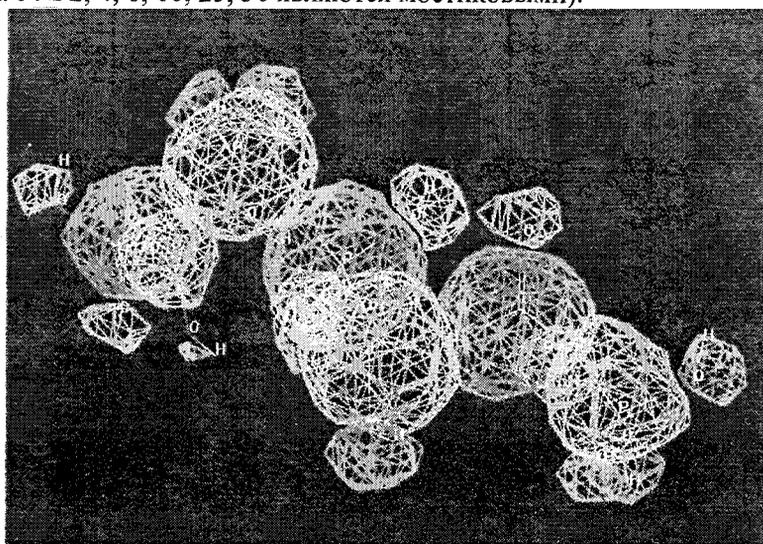


Рис. 3. Пример связывающей МО для линейной молекулярной модели P_2O_5 с семью атомами фосфора ($\varepsilon_{24} = -22,599$ эВ)

Далее по энергиям идут орбитали, соответствующие тетраэдрам на основе одного из атомов фосфора. Затем орбитали, ответственные за связь концевых атомов кислорода с каркасом Р - О - Р -связей.

Третья заполненная зона - зона несвязывающих орбиталей. У ее дна МО состоят из не перекрывающихся между собой р-орбиталей атомов кислорода всех типов: мостиковых, концевых, с двойной связью. Выше идут орбитали полностью состоящие из р-орбиталей атомов кислорода, ориентированных преимущественно перпендикулярно линиям связей (пример $\varepsilon_{72} = -12,84$ эВ). У потолка валентной зоны определяющими в составе МО являются р-орбитали атомов кислорода с двойной связью и затем мостиковых атомов кислорода.

Вакантная зона начинается с МО, сформированных из р-АО атомов кислорода всех типов и sp-орбиталей атомов фосфора (в очень малых количествах). Эти орбитали не имеют какого-либо выраженного характера. Далее (область $\approx 2,8$ эВ) в составе МО преимущественно р-АО фосфора и sp-орбитали атомов кислорода различного типа. Эти орбитали охватывают отдельные фрагменты цепочки (локализованы в какой-либо области цепочки). Выше в вакантной зоне в составе МО начинают преобладать р-орбитали атомов фосфора. К ним примешаны орбитали концевого кислорода. В самом вершине МО, относящиеся к отдельным фрагментам цепочки, состоящие из р-орбиталей атомов фосфора и связанных с ними двойной связью атомов кислорода.

Для оценки влияния оксида модификатора на характер энергетического спектра граничные атомы водорода были заменены на атомы лития. Для этих моделей получены те же закономерности в изменении спектра с размером цепочки. Установлено также, что замена граничных атомов водорода на атомы лития не меняет качественно зонную структуру. Количественные изменения сводятся к следующему. Все зоны сдвигаются вверх \approx на 2 эВ. Увеличивается ширина разрешенных зон на $0,5 \div 2$ эВ. По-прежнему, у дна зоны связывающих орбиталей имеется МО соответствующая каркасу Р - О - Р -связей и состоящая, в основном, из 2s-орбиталей атомов фосфора и 2p-орбиталей мостиковых атомов кислорода.

Орбитали атомов лития мало заселены (средняя заселенность $\approx 0,12$ эВ) и входят, в основном, в состав МО, соответствующих уровням у дна вакантной зоны.

Выше приведенные результаты по электронной структуре P_2O_5 - получены полуэмпирическим методом PM-3. С целью оценки их корректности был проведен неэмпирический расчет с базисом STO-3G для моделей с тремя и пятью атомами фосфора. Полученные в этих расчетах результаты в целом качественно согласуются с данными полуэмпирических расчетов.

Для выяснения закономерностей формирования энергетического спектра общих для сеткообразующих оксидов были проведены аналогичные расчеты для линейных моделей SiO_2 , содержащих от двух до восьми атомов кремния. В энергетическом спектре этих моделей также можно выделить три заполненных зоны, расположенные в интервалах $-35,5 \div -34$ эВ, $-17 \div -15$ эВ и $-14 \div -10$ эВ.

С изменением размера кластера ($n = 2 \div 8$, где n - число атомов Si) качественный вид энергетического спектра не изменяется. Происходят лишь некоторые количественные изменения. Ширина зон вначале увеличивается с ростом n , а затем наступает отмеченное в работе [4] насыщение (рис. 4).

Зоны как бы нарастают вверх, что приводит, естественно, к соответствующему уменьшению ширин запрещенных зон.

Запрещенная зона, разделяющая заполненные зоны 2 и 3 очень мала. При усложнении модели внутрь этой зоны попадают отдельные уровни, причем не удается установить какой либо закономерности в их положениях. В связи с этим, при проведении линии тренда на диаграмме плотности состояний эти уровни разма-

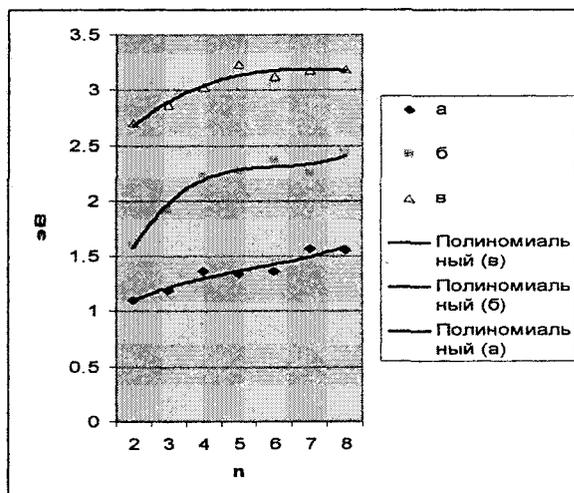


Рис. 4. Зависимость ширины зон от длины цепочки $Si_nO_{3n+1}H_{2n+2}$

зывались по всей области, разделяющей зоны 2 и 3, что приводит как бы к слиянию этих зон (рис. 5).

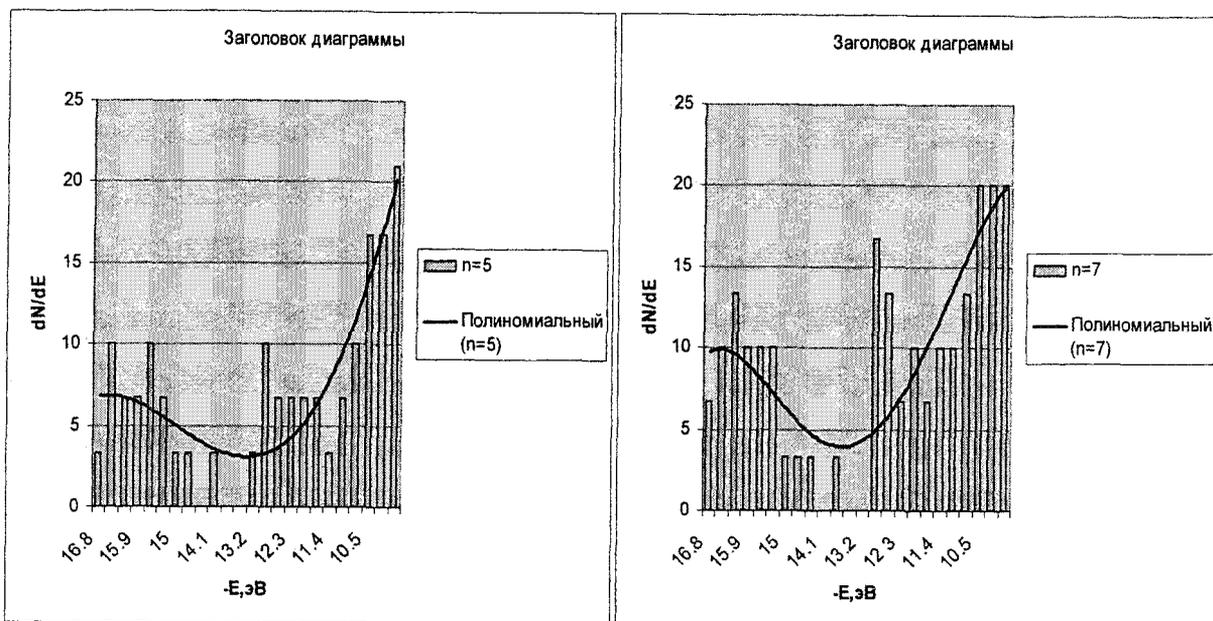


Рис. 5. Диаграммы плотности состояний для моделей $\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}\text{H}_{2n+2}$ с $n = 5$ и $n = 7$

Из рис. 5 видно, что плотность состояний растет с увеличением длины цепочки. Распределение плотностей состояний для SiO_2 при малых n иное, чем для P_2O_5 . Однако уже при $n = 7$, как видно из сопоставления рис. 1 и 5, форма линия тренда становится сходной.

В составе и характере МО здесь также имеются сходство и отличие от МО моделей P_2O_5 . Нижняя зона связывающий МО образована в основном s -орбиталями атомов кислорода, атомов кремния и атомов водорода. Заселенность этих кислородных орбиталей составляет в среднем 1,79.

Орбитали в интервале $-17 \div -15$ эВ (вторая заселенная зона) являются слабосвязывающими и состоят в основном из s -орбиталей атомов кремния и p -орбиталей атомов кислорода. По мере продвижения вверх по энергии в этой области вклад в МО от атомов кремния меняется от s к p -АО. Однако величина этого вклада мала. Также как для моделей P_2O_5 , у дна этой зоны имеются орбитали каркаса $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -связей. Пример такой орбитали показан на рис. 6. Это самая нижняя орбиталь второй заполненной зоны.

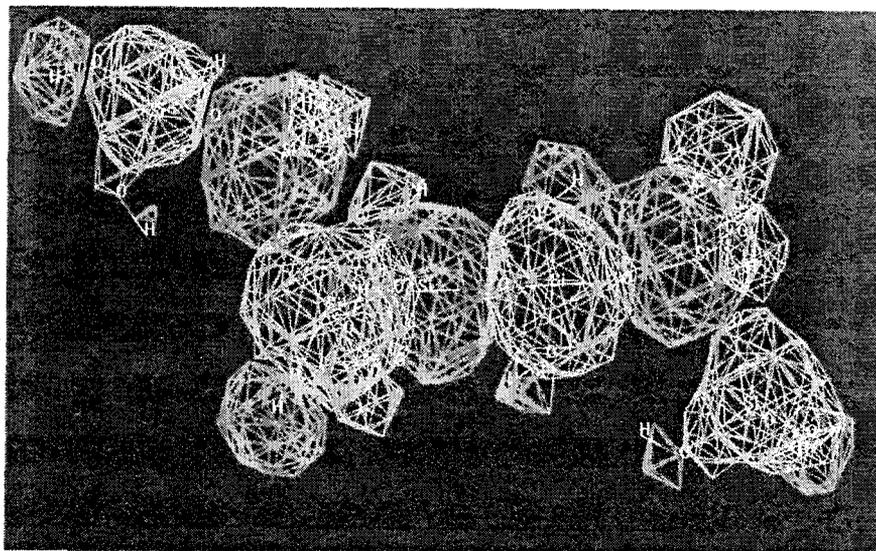


Рис. 6. Нижняя орбиталь связывающей зоны, соответствующая каркасу $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -связей

Удовлетворительное соответствие с экспериментом параметров электронной структуры моделей SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_3 с граничными атомами H, Li, Na, полученных полуэмпирическими методами было показано в ряде работ по расчету рентгеновских спектров [10–12].

Вновь полученные методом РМ-3 результаты также удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными по электронной структуре SiO_2 , которые приведены, например, в работе [13]. Так, по данным фотоэлектронной спектроскопии на пленках SiO_2 обнаружены три пика, соответствующие энергиям $-20,4$; $-17,1$ и $-13,7$ эВ ниже уровня вакуума. Пик в районе -20 эВ отнесен к O_{2s} орбиталям. Как видно, по нашим расчетам зона этих орбиталей лежит значительно глубже. Два других значения хорошо согласуются с результатами наших расчетов.

Корректность полученных результатов подтверждается также специально проведенным тестовым неэмпирическим расчетом с базисом STO-3G для модели, содержащей три атома кремния. Положение внешних зон в интервалах $(-35,8 \div -33 \text{ эВ})$; $(-19,3 \div -15 \text{ эВ})$; $(-13,1 \div -9,2 \text{ эВ})$ хорошо согласуется с полуэмпирическими данными. Следует отметить, что для глубоких уровней расчетные данные при этом удовлетворительно согласуются с экспериментом [10, 13]. Для O_{1s} расчетные и экспериментальные значения $54,7$ эВ и $53,2$ эВ соответственно; для Si_{2s} 165 и 151 эВ и для Si_{2p} 110 и 103 эВ.

При формировании комбинированной цепочки из тетраэдров $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $\text{PO}(\text{OH})_3$ число уровней, соответствующих оксиду фосфора в области от -23 до -18 эВ уменьшается и происходит формирование одной общей валентной зоны в области $-17,7 \div -10$ эВ (рис. 7).

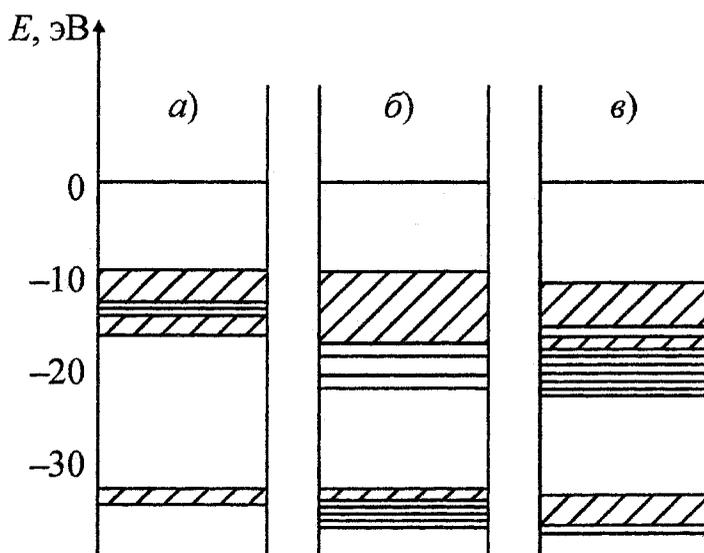


Рис. 7. Сопоставление заполненных электронных энергетических зон SiO_2 (а), P_2O_5 (в) и $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ (б) на примере линейных моделей из шести тетраэдров

Однако при этом не образуется связывающих молекулярных орбиталей, общих для всей цепочки «каркасных» связей, сходных с приведенными на рис. 3 и рис. 6.

Заключение

Проведенные расчеты подтверждают формирование уже для сравнительно небольших фрагментов структуры оксидов сеткообразователей P_2O_5 и SiO_2 «квазизон» с достаточно очерченными границами. Положение этих «квазизон» для SiO_2 удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными по положению максимумов плотности электронных состояний. Состав и характер зон для P_2O_5 качественно соответствуют данным работы [4].

Для P_2O_5 и SiO_2 области расположения валентных зон близки. Однако, заполненные зоны для P_2O_5 более широкие, чем для SiO_2 . В зонном спектре SiO_2 отсутствует характерная для мо-

делей P_2O_5 область с низкой плотностью состояний ($-23 \div -17$ эВ). С увеличением размера модели распределения плотности электронных состояний в валентных зонах SiO_2 и P_2O_5 приобретают сходный характер. Вблизи дна валентных зон для этих моделей имеются связывающие молекулярные орбитали, отвечающие за формирование «каркаса» из X-O-X-связей.

При образовании совместных фрагментов структуры из тетраэдра $Si(OH)_4$ и $PO(OH)_3$ происходит формирование общей валентной зоны, однако при этом не образуется связывающих молекулярных орбиталей, общих для всей цепочки X-O-X-связей.

Литература

1. Харрисон, У. Электронная структура и свойства твердых тел / У. Харрисон. - М.: Мир, 1983. - Т. 2. - 381 с.
2. Колесов, В.А. Исследование двухкомпонентных силикофосфатных и германофосфатных стекол и кристаллов состава $P_2O_5-SiO_2$, $P_2O_5-GeO_2$ методом ИК спектроскопии / В.А. Колесов, А.Е. Мальшиков // ФХС. - 1984. - Т. 10, № 6. - С. 641-648.
3. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. - М.: Физматлит, 2001. - 224 с.
4. Моделирование электронной структуры щелочных фосфатных стекол / В.П. Палванов, В.К. Слепухин, Б.В. Шульгин и др. // ФХС, 1980. - Т. 6. - № 6. - С. 658-662.
5. Волков, С.В. Квантовая химия координационных конденсированных систем / С.В. Волков, В.А. Засуха. - Киев: Наукова Думка, 1985. - 296 с.
6. Минкин, В.И. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. - М.: Химия, 1986. - 248 с.
7. Дункен, Х. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел / Х. Дункен, В.И. Лыгин. - М.: Мир, 1980. - 288 с.
8. Спектральное исследование и квантовохимический анализ поверхностных структур и адсорбционных комплексов борсодержащих кремнеземов / В.И. Лыгин, А.Д. Серазетдинов, З.Г. Хлопова и др. // В кн.: Катализ. - М.: Изд-во Московского университета, 1987. - С. 223-246.
9. Okura, T. Molecular orbital Study for short and medium range order of P_2O_5 glass / T. Okura, N. Aoki, T. J. Kanazava // Of Non-Crystalline Solids. - 1987. - V. 95. - P. 427-432.
10. Особенности электронного строения силикатов / Ю.П. Диков, И.А. Брытов, Ю.Н. Ромащенко и др. - М.: Наука, 1979. - 128 с.
11. Бухтояров, О.И. Модельный и натуральный рентгеноспектральный эксперимент в исследовании ближнего порядка структуры оксидов / О.И. Бухтояров, Б.С. Воронцов, С.Г. Комогорова // Пленарные доклады XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - М., 1998. - Т. 1. - С. 53-54.
12. Усанин, Ю.М. Математическое моделирование рентгеновских спектров в изучении структуры ближнего порядка многокомпонентных оксидов / Ю.М. Усанин, Б.С. Воронцов // Сб. научных трудов «Математическое и программное обеспечение научных исследований и обучения». - Курган, 1998. - С. 62-68.
13. Лифшиц, В.Г. Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния / В.Г. Лифшиц. - М.: Наука, 1985. - 200 с.

Поступила в редакцию 5 марта 2007 г.