

# Моделирование *abinitio* электронной структуры слоистых алюмосиликатов

А.С.Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, В.А. Явна

Слоистые алюмосиликаты являются самыми распространенными на Земле. К ним в первую очередь относятся, в том числе, глинистые минералы, находящие широкое применение в различных сферах строительства, производства и добычи полезных ископаемых. Особенности химического состава и структуры слоистых минералов позволяют модификацию их физико-механических свойств различными методами [1-3], что предполагает изучение их физических свойств экспериментальными и теоретическими методами.

В работе представлены результаты *abinitio* исследования наиболее распространенных глинистых минералов методом теории функционала плотности (ТФП или DFT в английской аббревиатуре) [4,5]. Исследованы образцы глинистого минерала каолинит (Глуховецкое месторождение) и монтмориллонит (Миллеровское месторождение) структура кристаллической ячейки которых приведена на рис.1. Параметры элементарной ячейки каолинита были определены в работе [6], монтмориллонита - [7].

Моделирование электронной структуры выполнено в программном пакете Wien2k [8] в ТФПКона-Шэма. Данное приближение основано на построении электронной плотности  $\rho(r)$  системы электронов с использованием спин-орбиталей  $\varphi_i$ , полученных в результате решения уравнений вида:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (1)$$

с локальным эффективным потенциалом

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)],$$

где  $V_H[\rho(r)] = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r'$  – кулоновский потенциал (потенциал Хатри),

$V_{ext}(r)$  – внешний потенциал и  $V_{xc}[\rho(r)]$  – обменно-корреляционный потенциал.

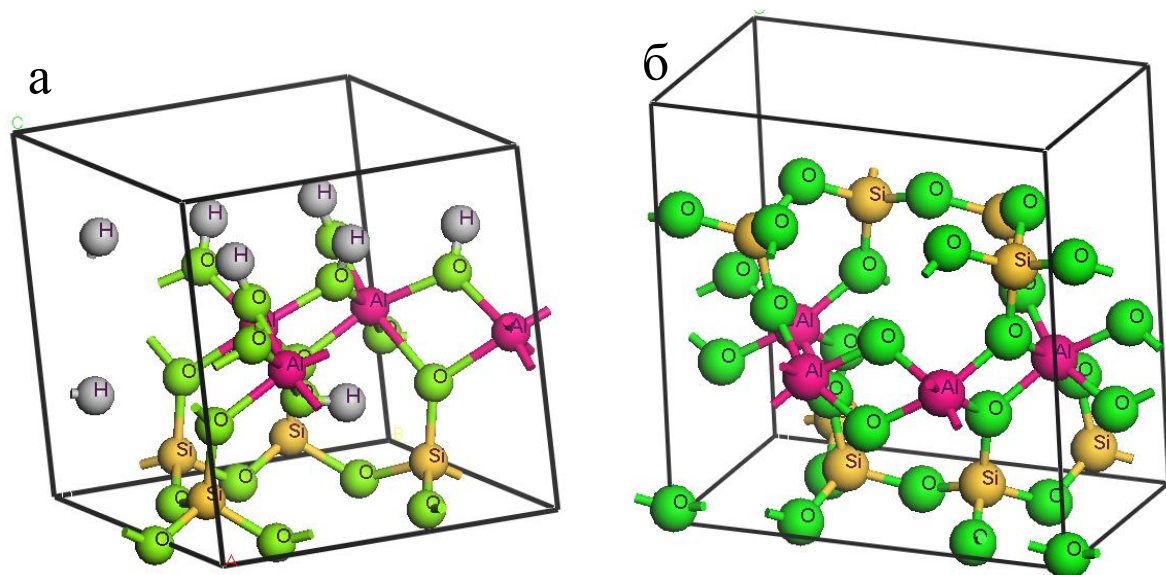


Рис. 1. Кристаллическая структура каолинита (а) и монтмориллонита (б)

Для применения ТФП в расчетах реальных систем важным является используемое приближение для аппроксимации неизвестного обменно-корреляционного функционала (приближение локальной плотности, градиентное приближение, комбинированные подходы). С вычислительной точки зрения определение электронной структуры в рамках ТФП могут быть существенно облегчены путем введения в модель псевдопотенциалов. Данные псевдопотенциалы учитывают тот факт, что электроны, находящиеся на сильно связанных заполненных электронных оболочках атомов, практически не изменяют свое состояние при взаимодействии с другими атомами (при образовании и разрыве химических связей и т.п.) Таким образом, при построении моделей возможно разделение электронов на валентные, волновые функций Кона-Шэма которых определяются в ходе расчета, и остовные, описываемые эффективным псевдопотенциалом. При конструировании псевдопотенциалов обычно накладывается условие соответствия волновых функций валентных электронов атома в полноэлектронном и псевдопотенциальном представлении.

В работе проведен анализ применимости существующих обменно-корреляционных потенциалов в приближении локальной плотности (LDA) и

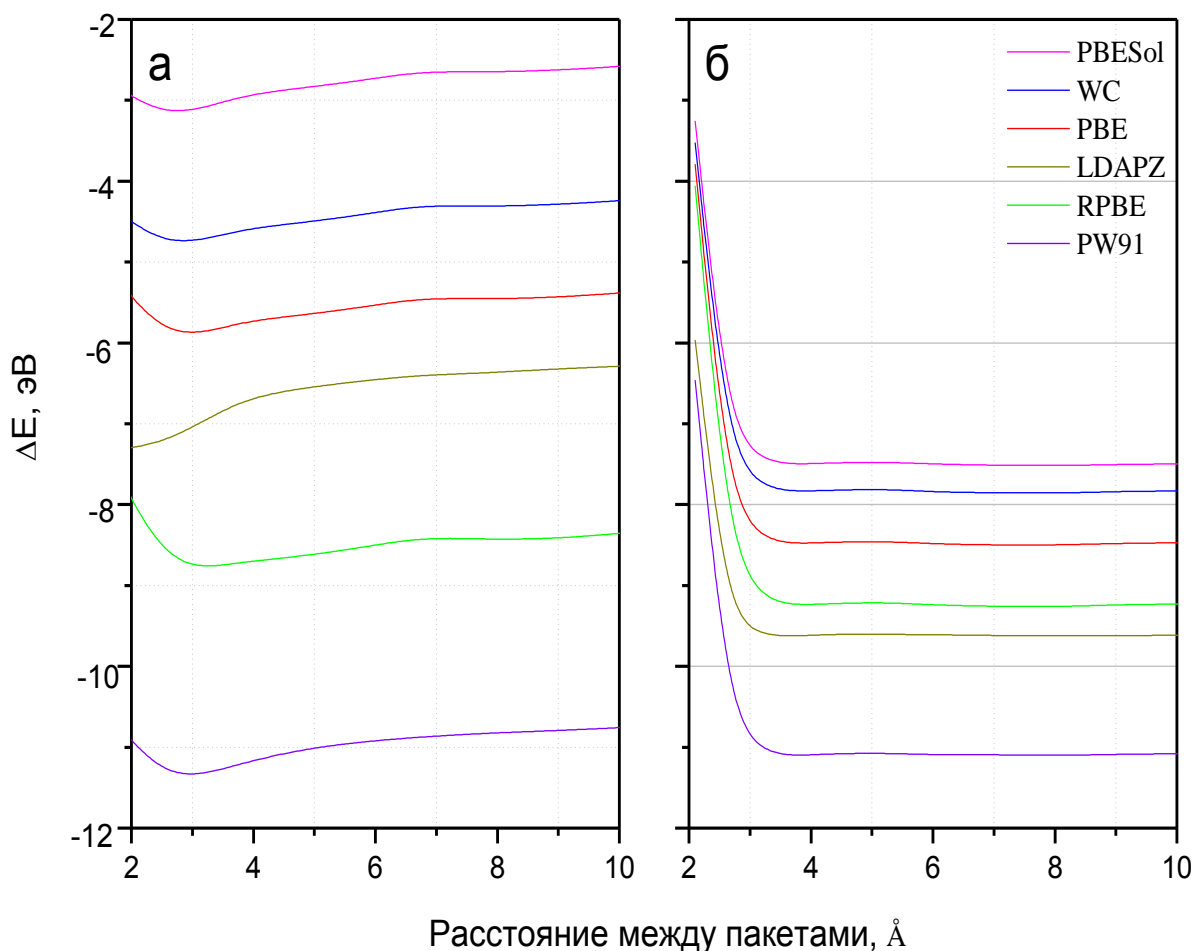


Рис. 2. Зависимость полной энергии кристалла (в расчете на одну элементарную ячейку) от величины межпакетного пространства для каолинита (а) и монтмориллонита (б).

обобщенном градиентном приближении (GGA): CA-PZ, PBE, RPBE, PW91, WC, PBESOL [9-14] для изучения электронной структуры алюмосиликатов. Для анализа проведен расчет в котором потенциалы ядер и остовных электронов атомов учитывались через предварительно сгенерированные атомные псевдопотенциалы, сохраняющие норму. Блоховские функции электронов в кристалле ищутся в виде разложения по базису плоских волн с энергией отсечки равной 350 эВ. Для генерации точек был использован метод Монкхорста-Пака [15] с сеткой размерностью  $3 \times 1 \times 1$ . Условием сходимости самосогласованных вычислений являлась неизменность полной энергии системы с точностью до  $10^{-5}$  эВ.

Результаты расчета представлены на рис. 2. Анализ потенциальных

кривых показывает, что для обоих типов выбранных минералов полная энергия системы наилучшим образом описывается обменно-корреляционным потенциалом PW91. Дальнейшие исследования свойств минералов выполнены в указанном обменно-корреляционном потенциале.

На рис. 3 приведена зонная структура каолинита, рассчитанная вдоль высокосимметричных направлений зонной диаграммы  $E(\mathbf{k})$ , отмеченных точками: G(0,0,0), F (0, 0.5, 0), Q(0, 0.5, 0.5), Z(0, 0, 0.5). Расчет зонной структуры для каолинита показывает, что данный минерал является прямозонным диэлектриком с потолком валентной зоны и дном зоны проводимости в точке G и шириной запрещенной зоны равной 5.2 эВ, что находится в согласии с данными работы [16]. На этом же рисунке проведены результаты расчета полных и парциальных плотностей электронных состояний для каолинита (рис.3).

Результаты аналогичных расчетов для монтмориллонита приведены на рис. 4. Расчет зонной структуры выполнен вдоль высокосимметричных направлений, отмеченных точками: L(-0.5,0,0.5), M (-0.5, 0.5, 0.5), A(-0.5, 0, 0), G(0, 0, 0), Z( 0, -0.5, 0.5 ),V( 0, 0, 0.5 ). Анализ результатов расчетов позволяет сделать вывод о том, что данный минерал также является прямозонным диэлектриком с потолком валентной зоны в точке L и дном зоны проводимости в точке G и шириной запрещенной зоны равной 3.7 эВ, что находится в согласии с данными работы [17]. На этом же рисунке проведены результаты расчета полных и парциальных плотностей электронных состояний для монтмориллонита.

Использованный подход позволил рассчитать колебательные спектры методом [18]. Для этого выполнен расчет матрицы вторых производных полной энергии системы по координатам, так называемого Гессiana системы:

$$H_{i,j} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}, (2)$$

где  $q_i$  – декартова координата  $i$  – атома системы из N атомов.

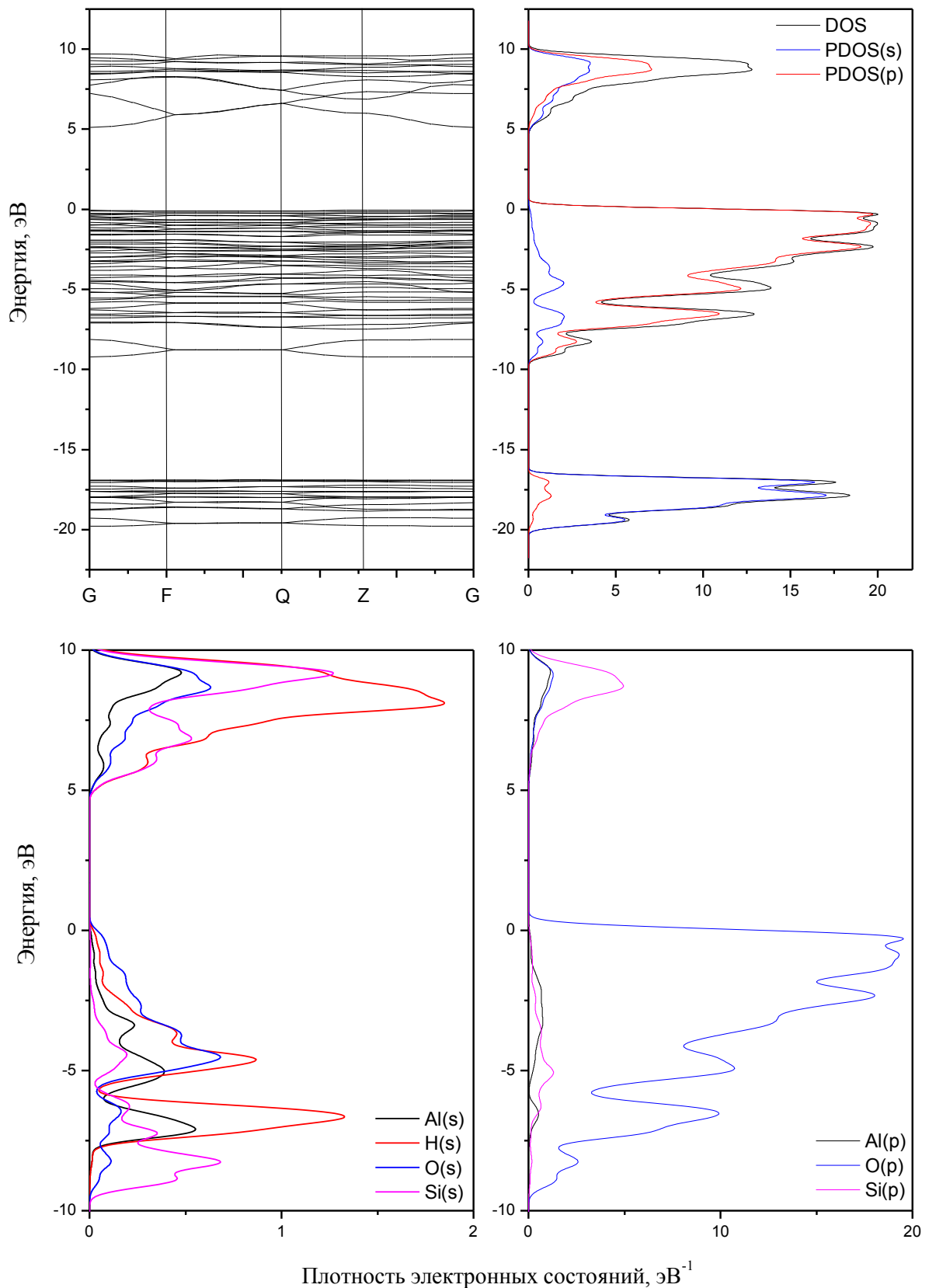


Рис. 3. Зонная диаграмма, зона Бриллюэна с выделенными точками симметрии, а также полная и парциальная плотности электронных состояний для элементарной ячейки каолинита.

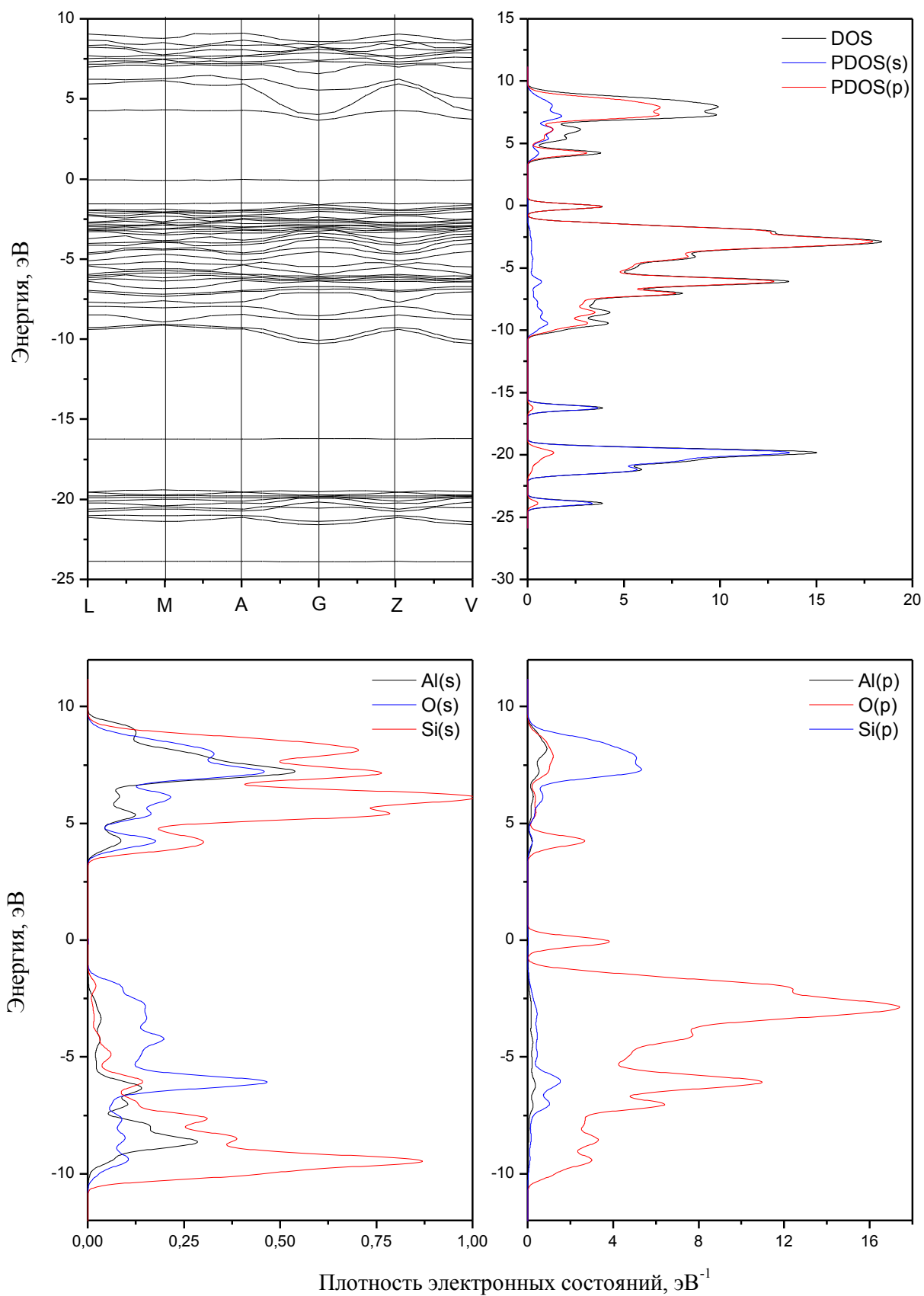


Рис. 4. Зонная диаграмма, зона Бриллюэна с выделенными точками симметрии, а также полная и парциальная плотности электронных состояний для элементарной ячейки монтмориллонита.

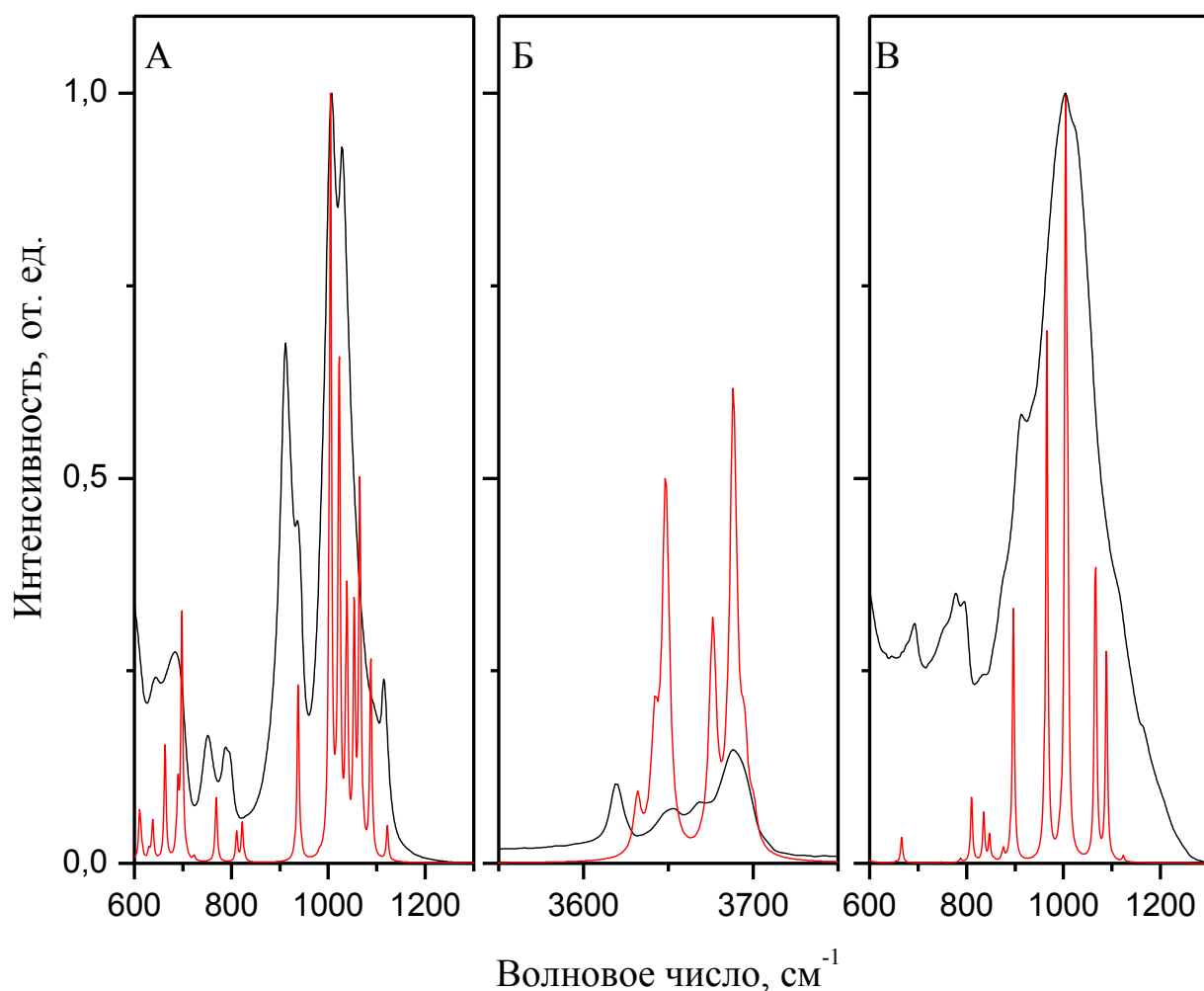


Рис. 5 ИК-спектры каолинита (А, Б) и монтмориллонита (В). Черной линией обозначен экспериментально полученный ИК-спектр, красной линией – результат расчета.

Расчет выполнен в обобщенном градиентном приближении (GGA) с потенциалом PW91 с разложением блоховских функции электронов по базису плоских волн с энергией отсечки равной 350 эВ. Для генерации k-точек был использован метод Монкхорста-Пака с сеткой размерностью 3x1x1.

Исследование колебательных спектров в данной работе экспериментально выполнено с помощью ИК-Фурье спектрометра ALPHA фирмы BrukerOptics (BrukerOptikGmbH, Germany). Измерение проводили в среднем инфракрасном диапазоне от 600 до 4000 см<sup>-1</sup> с

использованием программного обеспечения OPUS. Образцы снимались методом нарушенного полного внутреннего отражения.

Результаты исследований представлены на рис.5. Теоретический расчет находится в хорошем согласии с экспериментом. Анализ спектра частот для каолинита (рис. 5 А) показывает, что появления полос поглощения в области  $1000\text{—}1200\text{ см}^{-1}$  обусловлено валентными колебаниями связей Si-O и деформационными колебаниями связей O-H гидроксильного слоя, к ним можно отнести наиболее интенсивные полосы с частотами  $1007$  и  $1029\text{ см}^{-1}$ . Поглощение в области  $900\text{—}960\text{ см}^{-1}$  обусловлено деформационными колебаниями OH-групп алюмоокислородных октаэдров каолинита. Группа пиков поглощения в интервале между  $3600$  и  $3750\text{ см}^{-1}$  (рис.5 Б) обусловлена валентными связями O-H гидроксильного слоя в каолините, к ним относятся поглощения на частотах  $3618, 3649, 3673$  и  $3688\text{ см}^{-1}$ . Анализ спектра частот для монтмориллонита (рис. 5 В) показал, что наблюдаемая широкая полоса с максимумом  $1004\text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными и деформационными колебаниями связей Si-O, Al-O. В частности полосы в области  $890\text{—}970\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей Si-O и Al-O, в остальной области до  $1200\text{ см}^{-1}$  присутствуют деформационные колебания связей Si-O. Полученные результаты исследования ИК-спектроскопии хорошо согласуются с данными работы [19].

В заключение сформулируем основные результаты исследования:

а) в работе методами ТФП изучена атомная и электронная структура наиболее распространённых глинистых минералов каолинита и монтмориллонита;

б) проведен анализ применимости существующих обменно-корреляционных потенциалов в приближении локальной плотности (LDA) и обобщенном градиентном приближении (GGA). Установлено, что для адекватного описания физических свойств указанных алюмосиликатов применим обменно-корреляционный потенциал PW91;



в) анализ зонных диаграмм каолинита и монтмориллонита показывает, что данные соединения являются прямозонными диэлектриками с шириной запрещенной щели 5.2 и 3.7 эВ соответственно, полученные результаты согласуются с существующими данными;

г) методами ИК-спектроскопии проведено исследование каолинита и монтмориллонита. Результаты экспериментального исследования находятся в хорошем согласии с теоретическим расчетом ИК-спектра, выполненным в приближении ТФП с использованием обменно-корреляционный потенциал PW91. Проведена идентификация наиболее интенсивных полос поглощения ИК-спектров каолинита и монтмориллонита.

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [20] и при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение №14.132.21.1666 от 01.10.2012 «Информационные и когнитивные технологии определения физико-механических свойств слоистых минералов с наноразмерными добавками».

#### **Литература:**

1. Лазоренко, Г.И. Теоретическое исследование влияния нанодобавок на физические свойства монтмориллонитовых глин [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2011, №4. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4y2011/523> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
2. Gonsalves K.E., Chen X. Inorganic nanostructured materials [Текст] // Nanostructured materials», 1996. – V.5. – P. 3256-3262.
3. Mark J.E. Ceramic reinforced polymers and polymer-modified ceramics [Текст] // Polym. Eng. Sci., 1996. – №36. – P. 2905-2920.
4. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas [Текст] // Phys. Rev. B., 1964. – V.136. – P. 864 – 871.

5. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects [Текст] // Phys.Rev. A.,1965. – V.140. – P. 1133 – 1138.
6. Каспржицкий А.С., Лазоренко Г.И., Морозов А.В., Явна В.А.Идентификация структурных особенностей слоистых минералов методом рентгеновской дифрактометрии[Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, №4. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1406>(доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз.рус.
7. Kasprzhitsky A., Lazorenko G., Yavna V., Talpa B. Mineralogical characterization of bentonite clay from Millerovo field [Текст] // Proceedings of the 2nd International Conference Clays, Clay Minerals and Layered Materials – CMLM2013 St Petersburg, 11-15 September, 2013
8. Blaha P., Schwarz K., Sorantin P. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems [Текст]// Computer Physics Communications, 1990. – V. 2., – p.399-415.
9. Ceperley D. M., Alder B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method [Текст]// Phys. Rev. Lett., 1980. – V.45, – P.566-569.
10. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Текст]// Phys. Rev. Lett., 1996. – V.77, – P.3865-3868.
11. Hammer B., Hansen L. B., Norskov J. K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals [Текст] // Phys. Rev. B, 1999.– V.59, – P.7413-7421.
12. Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [Текст]// Phys. Rev. B, 1992. – V.46, – P.6671-6687.
13. Wu Z., Cohen R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids [Текст]// Phys. Rev. B, 2006. – V. 73 (235116) – P. 1-6.
14. Perdew J. P., Ruzsinszky A., Csonka G. I., Vydrov O.A., Scuseria G. E., Constantin L. A., Zhou X., Burke K. Restoring the Density-Gradient

- Expansion for Exchange in Solids and Surfaces [Текст]// Phys. Rev. Lett., 2008. – V. 100 (136406), – P.1-4.
15. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations [Текст]// Phys. Rev. B., 1976. – V. 13. – P. 5188–5192.
16. Zhao Q.-j., Yang Q.-f., Chen Q.-y., Yin Z.-l., Wu Z.-p., Yin Z.-g. Behavior of silicon-containing minerals during Bayer digestion [Текст] // Trans. Nonferrous Met.Soc. China, 2010. –P. s1–s9.
17. He M.-C., Fang Z.-J., Zhang Ping Atomic and electronic structures of montmorillonite in soft rock [Текст] // Chinese Physics B, 2009. –V.18 –P. 2933–2937.
18. Wilson, E. B. Molecular Vibrations [Текст]: Монография/ E. B.Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross – New York: Dover, 1955. – 388 p.
19. Etienne B., Saitta A.M., Mauri F., Calas G. First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite [Текст] // American Mineralogist, 2001. – V.86 –P. 1321–1330.
20. Воеводин В.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад. В. Практика суперкомпьютера «Ломоносов» [Текст]// Открытые системы. - Москва: Издательский дом «Открытые системы», 2012. – №1. – С.31-36.