

УДК 541:541.6:546.284

**ТОЧЕЧНЫЕ ЗАРЯДЫ И АТОМНЫЕ МУЛЬТИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ  
Si и O В АМОРФНОМ SiO<sub>2</sub> ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ  
И ПОТЕНЦИАЛА****А.В. Ларин<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет<sup>2</sup>ООО Плазмоника, корпус "Урал", центр "Сколково", Одинцовский район, Московская обл.

E-mail: nasgo@yandex.ru

Статья поступила 12 мая 2013 г.

С доработки — 31 октября 2013 г.

Для оценки атомных мультипольных моментов (АММ) и зарядов в модели аморфной SiO<sub>2</sub> использовали гибридный B3LYP функционал с 30 % в обменной части от хартри-фоковского гамильтониана с базисом 88-31G\*(Si)/8-411G\*(O) и пакет CRYSTAL06. В качестве модели была выбрана 192-атомная элементарная ячейка аморфной SiO<sub>2</sub>, расчеты с которой приводят к удовлетворительному соответствию с экспериментальным статическим фактором рассеяния нейтронов. Вторая оптимизированная модель аморфного SiO<sub>2</sub> (a-SiO<sub>2</sub>) с меньшим числом дефектов была приготовлена с помощью пакета VASP и полной оптимизации начальной модели a-SiO<sub>2</sub>. Для обеих моделей рассчитаны атомные заряды и АММ (до четвертого порядка включительно), выполнена их аппроксимация, качество которой сравнивается между собой для данных моделей и с таковой для кристаллических систем, АММ которых рассчитаны ранее. Делаются выводы относительно применимости оценок зарядов и АММ в рамках подходов типа погруженного кластера.

**Ключевые слова:** аморфный, оксид, атомный мультипольный момент, электростатический потенциал.

**ВВЕДЕНИЕ**

Аморфные оксиды являются крайне распространенными объектами исследований вследствие того, что практически все промышленные методы нанесения оксидов (РА-ALD, HW CVD, PE CVD, RF, VHF и др.) приводят к формированию аморфных структур. Одна из основных проблем в описании электростатических взаимодействий на поверхности кремния заключается в присутствии на поверхности кремния слоя аморфного оксида общей формулой SiO<sub>x</sub>. Другие оксиды, выбираемые для пассивирования поверхности кремния, также формируются в виде аморфной пленки. Подтверждение аморфной структуры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (по снимкам ТЕМ высокого разрешения) [ 1, 2 ] требует умения работать с аморфными оксидами, что не является тривиальной задачей для моделирования оксидов любых металлов. В этом отношении многочисленные структурные проблемы описания кристаллических оксидов алюминия с алюминием в тетраэдрическом AlO<sub>4</sub> и октаэдрическом AlO<sub>6</sub> окружении не дают пока оснований для заметного прогресса в изучении аморфных форм, где сохраняются эти же проблемы и доминируют эмпирические методы парных потенциалов [ 3, 4 ]. Их использование дает информацию относительно структуры циклов в аморфном оксиде алюминия, хорошее соответствие для положения пиков радиальной функции распределения (2500 К), но не относительных высот пиков [ 3 ]. Возможности изучения аморфного SiO<sub>2</sub> гораздо более вероятны как следствие надежного отнесения

локального порядка в соответствии с экспериментом [ 5 ]. Пленки на основе кремния являются важной частью развития солнечной энергетики, в которой вопросы старения материалов под влиянием атмосферы являются одними из важнейших. Поэтому попытки моделирования реакционной активности системы для анализа ее старения и процессов на ее поверхности требует описания аморфной структуры  $\text{SiO}_2$ .

Распространенными подходами являются: (а) методы DFT или Хартри—Фока с использованием периодических граничных условий и выбором суперъчейки (СЯ) [ 6—10 ]; (б) подходы типа погруженного кластера (ПК) [ 11—13 ]. В рамках методов первой группы авторы обсуждали механизмы окисления через внедрение атома или иона О [ 6 ], одной молекулы  $\text{O}_2$  с разным зарядом [ 7, 8 ] или  $\text{H}_2\text{O}$  [ 8 ] по связи Si—Si. Показано [ 8 ], что силанольные группы Si—O—H, образующиеся на поверхности кремния (100) из воды при 300 К, переходят в группы Si—O—Si и Si—H при 675 К. Идеология методов первой группы основана на том соображении, что аморфные структуры можно заменить периодическими с достаточно большим периодом СЯ. При большом размере СЯ в ней может быть получено достаточное количество дефектов типа  $\text{SiO}_5$  и  $\text{OSi}_3$ , ведущих себя как независимые (невзаимодействующие) единицы, при которых будут воспроизводиться основные свойства аморфного  $\text{SiO}_2$  [ 5 ]. В этом отношении изменения в факторах рассеяния нейтронов на аморфном  $\text{SiO}_2$  выглядят как минимальные между 192- и 648-атомными моделями с параметрами СЯ около 14,3 и 21 Å [ 5 ]. Это оправдывает в значительной степени применение меньшей из двух моделей в данной работе. Достоинством методов группы (а) является возможность построения структуры состояний, что особенно важно для контроля дефектности в системах типа аморфного  $\text{SiO}_2$ . Однако это преимущество может носить временный характер, поскольку недавно структура состояний в пространстве обратной решетки для высокотемпературной фазы оксида циркония была впервые получена в рамках подхода ПК [ 14 ]. Другое преимущество методов ПК связано с возможностью выбора достаточно большого кластера для полной релаксации системы, поскольку радиус перестройки системы может быть до 13 Å при образовании и диффузии заряженного дефекта (вакансии О) в кристаллической [ 11 ] и аморфной [ 12 ]  $\text{SiO}_2$ . Периодические условия при широком районе перестройки приводят к затратным решениям, и даже при ячейке [ 34 ] размером около 15 Å система не достигает релаксированного состояния в окрестности дефекта, что приводит к завышенным величинам для энергии образования заряженной кислородной вакансии [ 11, 12 ]. Однако, с другой стороны, модель диффузии заряженной вакансии по междоузлиям была одним из следствий применения DFT в LDA приближении, как показали авторы [ 10 ]. Работа [ 10 ] в приближении LDA/ $G_0W_0$  подтверждает более вероятный механизм диффузии атомов кислорода в  $\text{SiO}_2$  через нейтральные дефекты в междоузлиях, тогда как энергия образования заряженной вакансии становится высокой. Важным преимуществом применения ПК методов является более широкая возможность использования хартри-фоковского (ХФ) обменного члена, редко реализуемого в варианте с граничными условиями, но без которого DFT обмен приводит к структуре заряженных вакансий кислорода с двумя атомами Si рядом. И, наоборот, ХФ решение приводит к разъединенным парам и усиленной перестройке объема. Сбалансированный подход может быть достигнут комбинацией ХФ и DFT подходов, хотя такое распространенное теперь решение не является цельным и теоретически обоснованным.

В случае применения ПК возникает потребность в описании широкой окрестности реакционной оксидной системы, участвующей в формировании электростатического потенциала (ЭП), в котором протекает реакция. Это актуально для оксидов с существенным разделением заряда между анионами и катионами, как в  $\text{SiO}_2$ . Помощь в подобном представлении ЭП могут оказать методы группы (а), в которых уже сформировались подходы к подробному описанию зарядов и АММ.

Ранее представление зарядов и АММ было выполнено для кристаллических систем состава  $\text{SiO}_2$  [ 15 ] и алюмосиликатов [ 16 ] в рамках метода кумулятивной координаты (КК). В рамках КК предполагается, что все необходимые АММ в удаленной части реакционной системы будут оценены по зависимостям АММ от переменной (или КК), описывающей отклик электронного

распределения данного атома на возмущение в виде изменения заряда или изменения положения  $i$ -соседа. Поэтому в данной работе нами рассматривается возможность учета отличий между окружением атомов (увеличение числа ближайших соседей) в кристаллической и аморфной системах, которые могли бы быть описаны в рамках КК. В принципе, переменная КК может быть модифицирована и на изменение АММ соседа (более низкого порядка, чем описываемый АММ), а не только его заряда. В первой части приведено краткое описание аппарата, затем детали расчета и обсуждение результатов.

#### ОПИСАНИЕ МЕТОДА АППРОКСИМАЦИИ АТОМНЫХ МУЛЬТИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ И ЗАРЯДОВ

В соответствии с предложенной методикой в данной части обсуждается разработанный аппарат для аппроксимации АММ и зарядов для моделирования электростатического потенциала (ЭПО), электрического поля (ЭП) в системах, для которых полагается известной только геометрия. С помощью данного подхода возможен переход к системам большой размерности, что ранее было проверено для кристаллических объектов, а здесь будет проверено для аморфных структур близкого состава. Два ограничения были учтены при разработке оценки АММ: (а) тип маллиkenовского распределения электронной плотности (ЭПЛ), для которого есть метод расчета АММ в периодической кристаллической системе [17], и (б) невозможность использования матрицы плотности, матричные элементы которой нельзя оценить без прямого расчета, который затруднителен для систем требуемой размерности. Схема распределенного мультипольного анализа является продолжением маллиkenовской схемы распределения ЭПЛ. Как было показано в рамках аналогичной схемы мультипольного анализа [18], АММ  $L$ -порядка изолированной молекулы может быть заменен серией АММ того же и меньших порядков  $S \leq L$  на другом  $i$ -центре. В данной части исследована корреляция между АММ  $Q_L^m(A)$  до порядка  $L = 4$  атома  $A$  и только величинами АММ нулевого порядка (маллиkenовскими зарядами  $Q_0^0(i)$ ) соседних  $i$ -атомов первого и второго слоев вокруг атома  $A$ . На основе выражения Стоуна предложена форма связи АММ с соседними зарядами как наиболее важными для полуионных структур состава  $\text{SiO}_2$ :

$$Q_L^m(A) = \sum_{i=1}^N Q_0^0(i) Y_L^m(A, i), \quad (1)$$

где индекс  $i$  нумерует соседей атома  $A$ ;  $Y_L^m(A, i)$  — твердые сферические гармоники в декартовом представлении, зависящие от вектора  $d_{iA}$  между произвольным центром  $i$  и атомом  $A$ ,  $d_{iA} = ((X_i - X_A)^2 + (Y_i - Y_A)^2 + (Z_i - Z_A)^2)^{1/2}$ . Иначе, АММ (1) для количественного описания представляется линейной функцией, определяемой зарядами и геометрией соседей

$$Q_L^m(A) = a_{Lm} R_L^m(A) + b_{Lm}, \quad (2)$$

где  $a_L$  и  $b_L$  рассматривались как подгоночные параметры, а функция  $R_L^m(A)$  далее называемая как КК:

$$R_L^m(A) = \sum_{i=1}^N Q_0^0(i) X_L^m(A, i), \quad (3)$$

где  $X_L^m(A, i)$  соответствует ненормированным полиномам Лежандра. Выполненная подгонка с выражениями (4) показывает, что полученные коэффициенты  $a_{Lm}$  совпадают или близки для всех  $m$ , так что  $a_{Lm} \cong a_L$  и  $b_{Lm} \cong b_L$  для любого  $m$ , т.е.  $a_L$  и  $b_L$  можно считать относящимися только к порядку  $L$ . Величина  $b_{Lm}$  близка к нулю, однако далее нами учитывается, так как в некоторых случаях больше ошибки аппроксимации. Как следствие того, что  $a_{Lm} \cong a_L$  и  $b_{Lm} \cong b_L$  для любого  $m$ , единая функция (2) аппроксимирует любые  $m$ -компоненты АММ  $L$ -порядка, даже если их точные выражения не рассчитываются пакетом CRYSTAL [19]. Такая возможность может потребоваться, например, для оценки всех десяти компонент октупольного момента, используемых в пакете GAMESS [20, 21], вместо семи, которые можно получить с помощью CRYSTAL и аппроксимировать по (2).

Использование единой формы (4) для всех  $Q_L^m(A)$  с  $R_L^m(A)$  не является одинаково удачным для описания всех АММ, требующихся для количественного описания ЭП [22]. Поэтому выражение (4) может быть модифицировано с учетом различной пространственной зависимости АММ разных порядков от межатомного расстояния  $d_{iA}$ . Мы будем тогда использовать и КК-форму  $R_L^m(A)$ , масштабированную по расстоянию  $d_{iA}$ :

$$R_L^m(A) = \sum_{i=1}^N Q_0^0(i) X_L^m(A, i) d_{iA}^{-K}, \quad (4)$$

где  $K = GL + 1$ . Как можно показать, оптимизация  $K$  (или  $G$ ) для разных  $L$  в выражении (4) позволяет повысить точность подгонки ЭПО и ЭП. Если найти достаточно точные функции для описания малликеоновских зарядов в зависимости от геометрии, то можно использовать полученные величины зарядов  $Q_0^0(i)$  на соседних атомах  $N$  для поиска корреляций на базе исходного выражения для новых систем с известной или предполагаемой геометрией. Выражения (2)—(4) описывают отклик электронного распределения на данном А-центре на возмущение в виде изменения заряда или изменения положения  $i$ -соседа.

Для изучения степени локальности АММ были построены КК с учетом до третьей оболочке атомов ( $N = 20$  для Si и  $N = 14$  для О в (3)). Найдено, что две оболочки составляют достаточную систему для построения КК. Большая или меньшая степень локальности данного АММ может быть качественно определена через степень удаленности слоя зарядов, коррелирующих с ним. В рамках подхода КК (2) и (3) это означает, что для более "локальных" АММ абсолютная величина коэффициента корреляции максимальна по ближайшим зарядам ( $G > 0$ ), для более делокализованных — относительно зарядов второго слоя, например, случай ПКЦ ( $G < 0$ ) [23]. Обе ситуации могут быть использованы для аппроксимации ЭПО и ЭП в ПКЦ [15, 23].

#### ОПИСАНИЕ МЕТОДА АППРОКСИМАЦИИ ЗАРЯДОВ

После того как коэффициенты КК получены на тестовой серии цеолитов, все АММ более высокого порядка, чем нулевой (заряды), могут быть построены для нового цеолита по его зарядам и геометрии (2). Поэтому возможность аппроксимации и предсказания атомных зарядов имеет важное значение и приводится здесь как необходимая часть схемы построения модели цеолита. Следует отметить два важных связанных аспекта, возникающих в рамках такой схемы: выбор переменных, определяющих заряды, и степень локальности зарядов. Ограничения на выбор аппроксимирующих переменных определены только возможностью их расчета для произвольной новой структуры, ЭП и ЭПО которой должны быть оценены. Мы использовали более доступные геометрические характеристики [24, 25] и показали, что заряды большинства атомов решетки определяются геометрией положения только ближайших соседей.

Для аппроксимации зарядов Al, P, Si и O атомов алюмофосфатов [26] и полностью кремниевые цеолиты (ПКЦ) [15] в зависимости от геометрии соседей ближайшего окружения рассчитывались средние расстояния

$$R = \left( \sum_{i=1}^N |X - Y| \right) / N, \quad (5)$$

где  $N = 4$  для  $X = \text{Si}$  [25, 27], Al, P [26] и  $N = 2$  для  $X = \text{O}$  [24, 25, 28, 29]. И для T, и для O атомов мы оценивали влияние на заряд: (а) разницы  $\Delta R$  между максимальным и средним расстоянием до атомов ближайшего окружения и (б) среднего заряда  $Q_{\text{средн}} = (\sum_{i=1}^N Q_i) / N$  соседей ближайшего окружения. С учетом угла T—O—T' ( $\vartheta$ ), T = Si, Al, P, это приводит к 8-параметрической зависимости для атомов кислорода [26]:

$$Q_0^0(R, \vartheta, \Delta R, R_2) = a_1 e^{a_2 R} + a_3 e^{a_4 \Delta R} \cos(\vartheta - \vartheta_0) + a_5 e^{a_6 Q_{\text{средн}}}, \quad (6)$$

где  $a_i$  и  $\vartheta_0$  — подгоночные параметры. Введение  $Q_{\text{средн}}$  связано с тем, что знания только геометрии не всегда достаточно для точной аппроксимации зарядов. В частности, такая ситуация встречается для атома P в алюмофосфатах [26]. Как было нами показано, учет зарядового окружения фосфора качественно повышает точность аппроксимации. Для оценки степени корреляции

Подогнанные параметры уравнений (6) и (8) для атомов Si и O в ПКЦ и a-SiO<sub>2</sub>

Параметр	ПКЦ		Оптимизированная a-SiO <sub>2</sub>		Неоптимизированная a-SiO <sub>2</sub>	
	Si (ур. 8)	O (ур. 6)	Si (ур. 8)	O (ур. 6)	Si (ур. 8)	O (ур. 6)
$a_1$	-0,5547	0,4824	-1,0061	0,2078	$-4,493 \times 10^{-3}$	0,2879
$a_2$	0,5071	0,3938	0,7633	1,0171	3,000	0,8095
$a_3$	$-1,44 \times 10^{-3}$	-0,1695	0,8503	-0,0297	$-1,44 \times 10^{-3}$	$2,391 \times 10^{-3}$
$a_4$	-1,6439	-0,4457	$-1,174 \times 10^{-3}$	10,202	-1,6439	7,338
$a_5$	-0,2907	-0,6445	-1,6439	-2,247	-0,9388	-5,8227
$a_6$	0,9926	-1,350	0,1244	-1,500	0,7312	-1,3586
$a_7$	—	2,7747	—	1,7575	—	1,8356

ляции "заряд—заряд" мы сравнивали две переменные, характеризующие величины зарядов соседей ближайшего окружения [26]. Помимо более точной  $Q_{\text{средн}}$ , вторая соответствует отношению максимального из всех ближайших  $N$  зарядов  $Q_m$  к среднему, т.е.  $R_m = Q_m / Q_{\text{средн}}$ . Обе переменные были протестированы и для O, и для T атомов. Для последних была введена переменная, описывающая отклонение от тетраэдрической симметрии  $TO_4$  в виде комбинации строк  $\alpha_{ijkl}$  деформационного колебания, отвечающего неприводимому представлению  $F_2$  группы симметрии  $T_d$ :

$$R_{T_d} = \left( \sum_{(ij)(kl)} |\alpha_{ijkl}| \right) / 3, \quad (7)$$

где  $\alpha_{ijkl} = \beta_{ij} - \beta_{kl}$ , а  $\beta_{ij}$  является углом  $O_i-T-O_j$ . Конечное выражение для зарядов атомов T имело вид:

$$Q_0^0(R, R_{T_d}, Q_{\text{средн}}) = a_1 e^{a_2 R} + a_3 e^{a_4 R_{T_d}} + a_5 e^{a_6 Q_{\text{средн}}}, \quad (8)$$

где  $a_i$  — подгоночные параметры (табл. 1). Относительно большое уменьшение ошибки МНК при подгонке со средним зарядом  $Q_{\text{средн}}$  было получено для атомов P в алюмофосфатах [26]. Для последнего уменьшение среднеквадратичного отклонения составляет от 1,27 до 0,71 % с базисом STO-3G и от 1,07 до 0,54 % с базисом 6-21G\* [26] при учете последнего члена (8) для набора из 13 зарядов. Учет корреляции "заряд—заряд", как для атома фосфора, при оценке зарядов для новой системы требует построения итерационной процедуры, в которой последние члены выражений (6) и (8) учитывались только на второй и следующих итерациях до получения быстро сходящихся величин зарядов. Наборы параметров уравнений (6) и (8) даны для алюмофосфатов [26] и ПКЦ [15].

Нами рассматривались по отдельности две группы атомов кислорода, отличающиеся ближайшими соседями ( $O_{\text{ас}}$  или Si—O—Al и  $O_{\text{сс}}$  или Si—O—Si), и 5 типов атомов кремния, отличающиеся соседями второго окружения ( $Si_n Al_{4-n}$ ,  $n = 0-4$ ). Такое разделение на группы атомов Si вытекает из различных величин сдвигов и ширины линий в спектрах ЯМР для  $^{29}\text{Si}$  и  $^{17}\text{O}$  атомов.

#### ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Для решения задачи оценки АММ и зарядов применяли гибридный B3LYP функционал с 30 % в обменной части от хартри-фоковского гамильтониана с базисом 88-31G\*(Si)/8-411G\*(O), используя пакет CRYSTAL06 [19]. Этот базис обеспечивает сходимость ЭП, как показано для ПКЦ [30, 31]. Стандартные требования были применены по критериям (TOL1—TOL5) для ограничения малости экспонент при оценке двухэлектронных интегралов 5, 5, 5, 7, 10 при ССП-решении и критериев 9, 9, 14 при расчете DFT части гамильтониана.

Для решения задачи была выбрана 192-атомная ЭЯ аморфной SiO<sub>2</sub>, расчеты с которой приводят к удовлетворительному соответствию с экспериментальным статическим фактором рассеяния нейтронов (за исключением незначительной разницы при величине вектора рассеяния около  $\sim 2,0 \text{ \AA}^{-1}$ ) [5]. Лучшее совпадение с экспериментом было достигнуто при использовании

648-атомной ЭЯ, представляющейся избыточной для первой попытки из-за несущественного различия.

Вторая оптимизированная модель аморфной  $\text{SiO}_2$  (a- $\text{SiO}_2$ ) с меньшим числом дефектов была приготовлена с помощью пакета VASP [32] и полной оптимизации начальной модели a- $\text{SiO}_2$  [5] с кубической ячейкой и параметром решетки 14,26 Å, удовлетворяющей совпадению с экспериментом. При оптимизации был применен функционал PBE в рамках метода PAW [326] для описания электрон-ионных взаимодействий с плосковолновым базисом для валентных электронов. Обрезание по величине кинетической энергии электронов отвечает 520 эВ.

Данный набор моделей от a- $\text{SiO}_2$  (12 дефектов типа  $\text{SiO}_5$  и 2 типа  $\text{OSi}_3$ ) к частично оптимизированной a- $\text{SiO}_2$  (3 дефекта типа  $\text{SiO}_5$  и 1 типа  $\text{OSi}_3$ ) и к кристаллическому  $\text{SiO}_2$  (ПКЦ без дефектов) позволяет построить цепочку, по которой можно было бы заметить систематическое влияние дефектов отдельных типов на описание зарядов и АММ. Наиболее заметное изменение числа дефектных типов  $\text{SiO}_5$  при оптимизации a- $\text{SiO}_2$  не приводит, как мы увидим ниже, к простым закономерностям в коэффициенте корреляции.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Геометрия и заряды.** Стартовая модель a- $\text{SiO}_2$  [5] показана на рис. 1. Дефекты типа  $\text{SiO}_5$  доминируют в модели, поскольку на 12 дефектов типа  $\text{SiO}_5$  имеется только 2 типа  $\text{OSi}_3$ . Шесть атомов Si из 12 дефектов типа  $\text{SiO}_5$  участвуют в двух  $\text{OSi}_3$ , разделенных 8,853 Å (см. рис. 1). Стоит заметить, что два из трех сохранившихся после оптимизации дефекта  $\text{SiO}_5$  типа включают относительно малые расстояния с пятым атомом кислорода 1,8778 и 2,1217 Å в начальной модели a- $\text{SiO}_2$  [5]. Все остальные в начальной a- $\text{SiO}_2$  являются скорее топологическим, т.е. при более близком пятом атоме кислорода, а не кремнии, хотя сами расстояния больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов кислорода (2,7 Å [33]) или близки к ней (2,6397—3,1170 Å). Сама a- $\text{SiO}_2$  отличается большей величиной разброса углов O—Si—O, например,  $-6,0^\circ$ ,  $+6,7^\circ$  в 192-атомной модели a- $\text{SiO}_2$  [5] по сравнению с таковыми в кристаллических ПКЦ (STI,  $\pm 4^\circ$ ). Заряды атомов Si дефектов типа  $\text{SiO}_5$  (от 2,281 до 2,118 e) и  $\text{OSi}_3$  ( $-1,178$  и  $-1,164$  e) оказались выше по абсолютной величине относительно остальных зарядов, изменяющихся в интервалах от 2,16 до 2,06 e для Si и от  $-0,99$  до  $-1,11$  e для O (рис. 2, 3). Как будет показано ниже, эти большие заряды не приводят к падению качества аппроксимации зарядов (см. рис. 3) и АММ (рис. 4) при подгонке для всех типов атомов одновременно, включая дефекты, хотя при расстоянии 8,853 Å между дефектами типа  $\text{OSi}_3$  часть атомов может попадать в зону влияния более высоких зарядов обоих дефектов.

В верхней части рис. 2 заштрихованными символами отмечены соседи атома O во втором и третьем слоях, а в нижней — соседи атомов O в первом и третьем слоях. Первая оболочка вокруг атома O более диффузна в a- $\text{SiO}_2$  и сдвинута в сторону больших расстояний Si—O по сравнению с таковым в ПКЦ (см. рис. 2). Незаштрихованные символы для атомов кислорода третьей оболочки вокруг кислорода расположены ближе, чем Si той же оболочки. Это указывает на то, что оболочка второго окружения непрерывно переходит в третью оболочку. В случае ПКЦ разрыв между оболочками все же есть (см. рис. 2), так что мы можем говорить о третьей оболочке, начиная с  $|X - O| = 3,30$  и  $3,45$  Å для атомов O и Si соответственно.

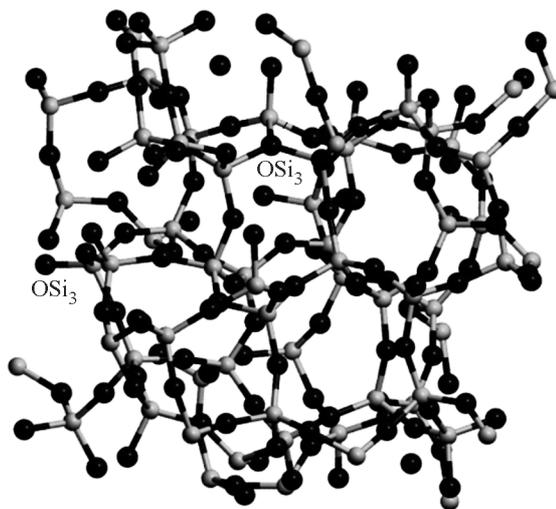


Рис. 1. Элементарная ячейка 192-атомной модели аморфной  $\text{SiO}_2$  [5]. Показаны позиции двух дефектов  $\text{OSi}_3$

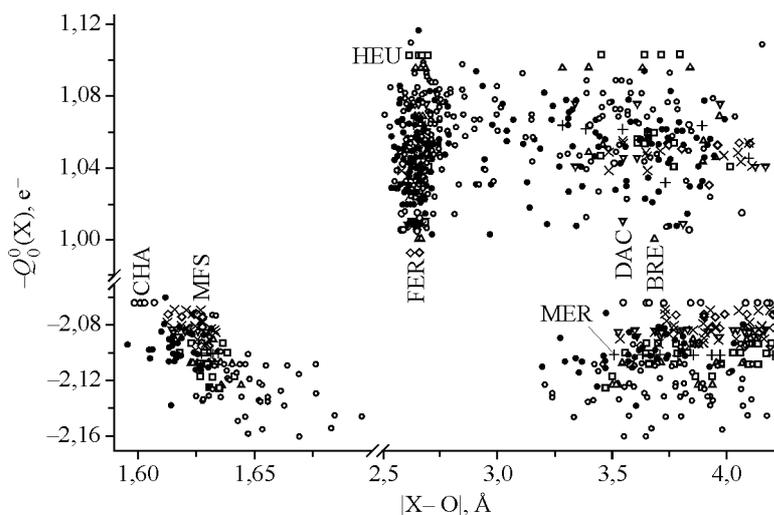


Рис. 2. Зависимости атомных зарядов атомов  $X = \text{Si}$  и  $\text{O}$  от среднего расстояния  $X\text{—O}$  (Å) в кристаллических ПКЦ: BRE (треугольники вверх), CHA (большие незаштрихованные кружки), DAC (треугольники вниз), FER (ромбы), MER (плюсы), HEU (квадраты), MFS (×), и аморфных: оптимизированная (заштрихованные кружки) и неоптимизированная (маленькие незаштрихованные кружки) 192-атомная модель  $\alpha\text{-SiO}_2$  [ 5 ]. Знаки зарядов приняты ( $q(e) = 1$ ) в соответствии с принятым в пакете CRYSTAL [ 19 ]

**АММ кремния.** Несмотря на наличие дефектов отдельные АММ, такие как квадрупольные моменты на Si, были подогнаны с большей точностью, чем для кристаллических систем (ПКЦ), а точность по октополям на Si была близкой и достаточно высокой. Чуть худшее описание наблюдалось для диполей и гексадекаполей на кремнии. Для АММ кислорода точность подгонки моментов для аморфной  $\alpha\text{-SiO}_2$  и кристаллических ПКЦ была сопоставима при  $L = 1$  и 2, но при  $L = 3$  или 4 лишь немногим хуже для  $\alpha\text{-SiO}_2$ .

Качество подгонки улучшалось несущественно при удалении большинства дефектов типа  $\text{SiO}_5$  в оптимизированной модели  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Наблюдается близость оптимальных величин  $G$  (4), полученных либо для всех атомов Si, либо только для  $\text{SiO}_5$  (табл. 2). Например, оптимальная  $G = 12$  получена для общей подгонки всех диполей и  $G = 11$  — только для диполей кремния в  $\text{SiO}_5$  дефектах. Тем самым показано, что изменение числа соседей атома Si от 5 до 4 между аморфными и кристаллическими системами не приводит к ухудшению аппроксимации АММ (сравнение случаев (а,б) и (а) в табл. 2). Лучшая корреляция для дипольного момента в  $\alpha\text{-SiO}_2$  получена при  $G > 0$ , что отвечает лучшей корреляции с ближним слоем атомов и переходом к более локальному порядку, чем в кристаллических ПКЦ.

**АММ кислорода.** Для АММ кислорода единая величина закономерности изменения корреляции АММ в ряду ПКЦ — оптимизированная модель  $\alpha\text{-SiO}_2$  — начальная  $\alpha\text{-SiO}_2$  [ 5 ] более

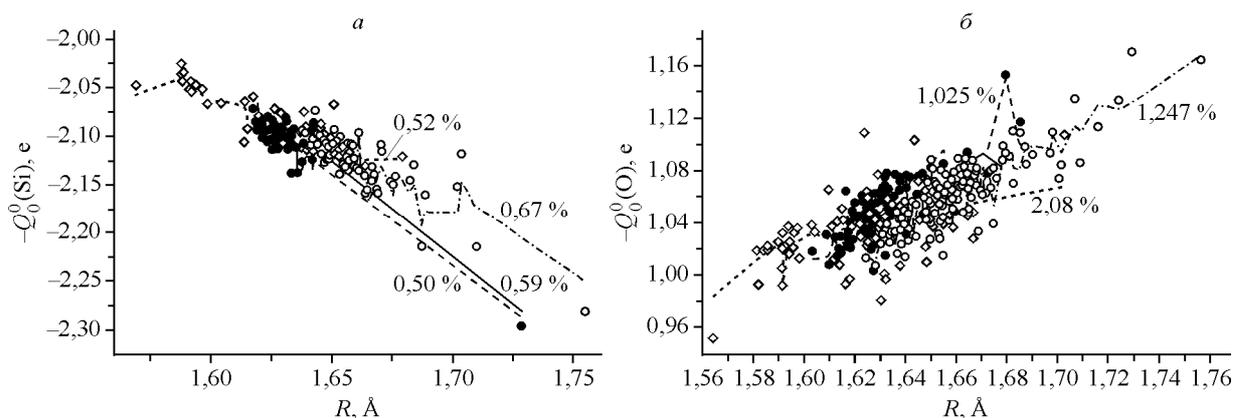


Рис. 3. Маликеновские заряды Si (а) и O (б) атомов, рассчитанные для оптимизированной (заштрихованные кружки) и неоптимизированной (незаштрихованные кружки) 192-атомной модели  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Приближения, показанные прерывистой (а, б) и сплошной (а) линиями, соответствуют верхнему и нижнему уровням приближений соответственно, в уравнениях (8), (10) даны вместе с МНК ошибкой (%). Заряды атомов кислорода в ПКЦ показаны ромбами, тогда как аппроксимация зарядов в ПКЦ приведена точечной линией (а, б)

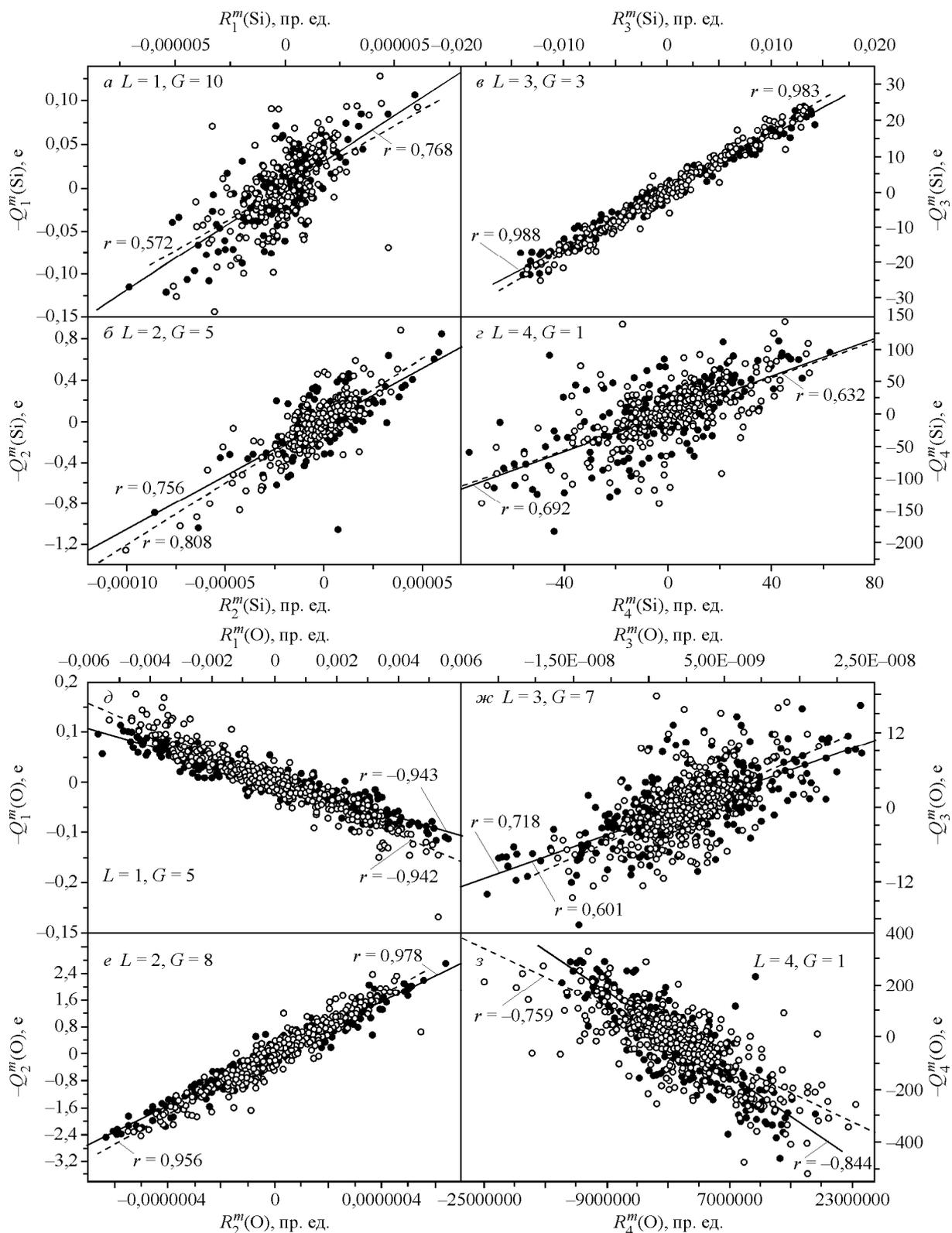


Рис. 4. Атомные мультипольные моменты  $Q_L^m(X)$  атомов  $X = \text{Si}$  (а–г) и  $\text{O}$  (д–и) для значений  $L = 1$  (а, д), 2 (б, е), 3 (в, ж) и 4 (г, и) относительно кумулятивной координаты  $R_L^m(X)$ , рассчитанные для оптимизированной (заштрихованные кружки) и неоптимизированной (незаштрихованные кружки) 192-атомной модели  $\alpha\text{-SiO}_2$  [ 5 ]

Коэффициенты  $a_L$ , оптимальные величины  $G$ , коэффициенты корреляции  $r$  АММ зависимостей (ур. 4, 6), рассчитанные на ВЗЛУР уровне, для моделей полностью кремниевых цеолитов (ПКЦ) (оптимизированные наборы [15]), неоптимизированной <sup>а,б</sup> и оптимизированной <sup>в</sup> 192-атомной модели  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Для  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> число точек, использованных при подгонке, равно  $M = J \cdot (2L + 1)$  для каждого АММ  $L$ -порядка, где  $J = 64$  для Si и 128 для O атомов соответственно

Атом	Система	Параметр	$L = 1$	$L = 2$	$L = 3$	$L = 4$
Si	ПКЦ [15]	$a_L$	$-5,58 \times 10^{-4}$	-0,1913	60,95	112,05
		$G$	-2	1	2	2
		$r$	-0,718	-0,600	0,994	0,724
	$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> <sup>а</sup>	$a_L$	214060,9	12088,8	1726,04	1,3973
		$G$	12	5	3	1
		$r$	-0,576	-0,808	0,983	0,637
	$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> <sup>а,б</sup>	$a_L$	49399,7	1365,21	1720,81	188,10
		$G$	11	4	3	2
		$r$	0,750	0,866	0,962	0,640
	$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> <sup>в</sup>	$a_L$	14886,7	10450,3	1564,7	1,4582
		$G$	10	5	3	1
		$r$	-0,768	-0,756	0,989	0,692
O	ПКЦ [15]	$a_L$	-25,0	4404,4	$-1,93 \times 10^{-6}$	$-2,25 \times 10^{-5}$
		$G$	6	5	-2	-1
		$r$	-0,957	0,992	-0,934	0,951
	$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> <sup>а</sup>	$a_L$	-26,111	$4,4421 \times 10^6$	$2,9723 \times 10^7$	$-1,371 \times 10^{-5}$
		$G$	5	7	6	-1
		$r$	-0,942	0,957	0,602	0,759
	$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> <sup>в</sup>	$a_L$	-25,02	$4,0642 \times 10^6$	$7,092 \times 10^8$	$-1,973 \times 10^{-5}$
		$G$	6	8	7	-1
		$r$	-0,944	0,978	0,718	-0,844

<sup>а</sup> Неоптимизированная 192-атомная модель для совместного представления с оптимизированной моделью в рис. 1, некоторые оптимальные полученные значения  $G$  соответствуют оптимизированной геометрии.

<sup>б</sup> Подгонка только для 12 дефектов типа SiO<sub>5</sub>,  $J = 12$  (см. заголовок).

<sup>в</sup> Оптимизация с пакетом VASP5.2 [32] описана в тексте.

систематична, чем для АММ Si, хотя отличия всего в одном или двух дефектах OSi<sub>3</sub> (см. табл. 2). Тем не менее корреляция остается на вполне приемлемом уровне в данной цепочке. Остающиеся после оптимизации 3 дефекта SiO<sub>5</sub> и 1 OSi<sub>3</sub> приводят к лучшей подгонке АММ Si для  $L = 1$  и 2, но чуть менее удачной по сравнению с ПКЦ при  $L = 3$  и 4 (см. табл. 2). Корреляция  $r$  сопоставима между ПКЦ и  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> для  $L = 1$  или 2 немного хуже для  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> при  $L = 3$  или 4 (см. рис. 4). Сравнение по цепочке и всем моментам показало, что только для  $L = 4$  сохранилась отрицательная величина  $G$  для атомов кислорода, что указывает на более сильную зависимость гексадекаполей на атоме кислорода от атомов второго слоя окружения, а не от первого слоя атомов кремния, как получено в ПКЦ ( $G > 0$ ). В случае октуполей описание по первому слою соседей (более локальная модель) дает лучшее описание. Надо сказать о более важной роли АММ низших порядков (диполей и квадрупольей) кислорода и высших порядков (октуполей и гексадекаполей) кремния для описания ЭП и ЭПО.

Таким образом, в аморфной SiO<sub>2</sub> была получена аппроксимация для компонент АММ атомов Si и O, сопоставимая по точности с подгонкой АММ в кристаллических ПКЦ. Заряды были

также описаны с точностью, близкой к описанию в ПКЦ. Ранее с помощью аналогичных аппроксимаций была показана возможность описания ЭПО, ЭП в серии ПКЦ структур с ошибкой менее 20 % для систем со средними расстояниями Si—O и менее 30 % для систем с удлиненными расстояниями Si—O, что является хорошей точностью для задач подобного рода. Близость  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> и ПКЦ определяется показанной здесь одинаковой структурой двух ближайших слоев атомного окружения.

### ВЫВОДЫ

С целью описания электростатических взаимодействий в системах с участием аморфного диоксида кремния рассчитаны атомные заряды и АММ 192-атомной модели  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> с пакетом CRYSTAL06. Кроме исходной модели  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> выполнена оптимизация, в которой удалены часть дефектов и также повторены расчеты атомных зарядов и АММ. Получены аппроксимации всех зарядов и АММ всех атомов 192-атомной модели  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, включая дефектные состояния OSi<sub>3</sub> и SiO<sub>5</sub>. Различие между двумя полученными системами  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> и ПКЦ не является принципиальным, что указывает на одинаковую структуру двух ближайших слоев атомного окружения во всех случаях.

Две сферы атомов вокруг кислорода, требуемые для надежных оценок АММ по методу КК, также достаточны для обеспечения экспериментальной ширины запрещенной зоны в аморфной SiO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) [34]. Так как положение края зоны проводимости определяется *p*-орбиталями кислорода, то наличие у него всех шести соседей кислорода второго слоя обеспечивает ширину запрещенной зоны модели, рассчитываемую для бездефектной  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Выполнение этих условий для кристаллической и аморфной  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в значительной степени и обеспечивает успешность развиваемого здесь подхода. Мы показали, что метод КК и зарядовые зависимости применимы и к  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Качество аппроксимации зарядов и АММ близко по коэффициентам корреляции к таковым для кристаллических систем [15], что позволяет рекомендовать эти оценки зарядов и АММ для применения в рамках подходов типа погруженного кластера.

Автор признателен проф. Д.А. Драболду (D.A. Drabold) и д-ру Б. Кай (B. Cai) за присланную модель ячейки 192-атомного аморфного оксида и к.ф.-м.н. А.А. Рыбакову за помощь с программным обеспечением и интерес к работе.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (государственный контракт № 07.514.11.4150).

Автор благодарен за предоставленное компьютерное время суперкомпьютерного комплекса "Ломоносов" [35].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Werner F. et al. // J. Appl. Phys. – 2011. – **109**, N 11. – P. 113701.
2. Cho M. et al. // J. Appl. Phys. – 2003. – **94**, N 4. – P. 2563.
3. Vo Van Hoang // Phys. Rev. B. – 2002. – **70**. – P. 134204/1-10.
4. Gutiérrez G., Johansson B. // Phys. Rev. B. – 2002. – **65**. – P. 104202/1-9.
5. Drabold D.A. // Eur. Phys. J. B. – 2009. – **68**, N 1. – P. 1 – 21.
6. Jin H. et al. // J. Appl. Phys. – 2007. – **102**, N 5. – P. 053709/1-6.
7. Demkov A., Sankey O. // Phys. Rev. Lett. – 1999. – **83**, N 10. – P. 2038 – 2041.
8. Weldon M. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1997. – **79**, N 15. – P. 2851 – 2854.
9. Miyamoto Y., Oshiyama A. // Phys. Rev. B. – 1991. – **44**, N 11. – P. 5931 – 5934.
10. Martin-Samos L. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2010. – **104**, N 7. – P. 075502/1-4.
11. Sulimov V. et al. // Phys. Rev. B. – 2002. – **66**, N 2. – P. 024108/1-14.
12. Mysovsky A. et al. // Phys. Rev. B. – 2004. – **69**, N 8. – P. 085202/1-10.
13. Sushko P.V., Shluger A.L., Catlow C.R.A. // Surface Sci. – 2000. – **450**, N 3. – P. 153 – 170.
14. Boyko M.A., Abarenkov I.V. // Int. J. Quantum Chem. – 2013. – **113**. – P. 1877 – 1883.
15. Larin A.V. // J. Comput. Chem. – 2011. – **32**, N 11. – P. 2459 – 2473.
16. Larin A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A, Focus on Chemistry. – 2007. – **81**, N 4. – P. 493 – 509.
17. Saunders V.R. et al. // Mol. Phys. Taylor & Francis. – 1992. – **77**, N 4. – P. 629 – 665.
18. Stone A.J. // Chem. Phys. Lett. – 1981. – **83**, N 2. – P. 233 – 239.

19. *Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalleri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco Ph., Llunell M.* CRYSTAL06 User's Manual, University of Torino, Torino, 2006.
20. *Schmidt M.W. et al.* // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347 – 1363.
21. *Granovsky A.A.* Firefly version 8.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
22. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // Int. J. Quantum Chem. – 2001. – **83**, N 2. – P. 70 – 85.
23. *Larin A., Trubnikov D., Vercauteren D.* // Russ. J. Phys. Chem. A, Focus on Chemistry. – 2007. – **81**, N 12. – P. 2003 – 2015.
24. *Larin A.V., Leherste L., Vercauteren D.P.* // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **287**, N 1-2. – P. 169 – 177.
25. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // Int. J. Quantum Chem. – 1998. – **70**, N 4-5. – P. 993 – 1001.
26. *Larin A.V., Mortier W.J., Vercauteren D.P.* // J. Comput. Chem. – 2007. – **28**, N 10. – P. 1695 – 1703.
27. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // The Intern. J. Inorganic Mater. Elsevier. – 1999. – **1**, N 3. – P. 7.
28. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2001. – **168**, N 1-2. – P. 123 – 138.
29. *Larin A.V., Vercauteren D.P.* // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2001. – **166**, N 1. – P. 73 – 85.
30. *Larin A.V., Trubnikov D.N., Vercauteren D.P.* // J. Comp. Chem. – 2008. – **29**. – P. 130.
31. *Larin A.V., Sakodynskaya I.K., Trubnikov D.N.* // J. Comp. Chem. – 2008. – **29**. – P. 2344.
32. (a) *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. – 1993. – **47**, N 1. – P. 558 – 561. (b) *Kresse G.* // Phys. Rev. B. – 1996. – **54**, N 16. – P. 11169 – 11186.
33. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**. – P. 751 – 767.
34. *Neaton J., Muller D., Ashcroft N.* // Phys. Rev. Lett. – 2000. – **85**, N 6. – P. 1298 – 1301.
35. *Voevodin V.I., Zhumatiy S.A., Sobolev S.I., Antonov A.S., Bryzgalov P.A., Nikitenko D.A., Stefanov K.S., Voevodin V.I.* Practice of "Lomonosov" Supercomputer // Open Systems J. – Moscow: Open Systems Publ., 2012, no.7.[<http://www.osp.ru/os/2012/07/13017641/>] (In Russian).