

ВЛИЯНИЕ КРИВИЗНЫ НАНОТРУБКИ ИМОГОЛИТА НА ВОЗМОЖНОСТЬ ЕГО ЗАМЕЩАЮЩЕГО ДОПИРОВАНИЯ

Попов И.С., Еняшин А.Н.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия, popov@ihim.uran.ru

Фуллерены и нанотрубки привлекают пристальное внимание учёных на протяжении последних тридцати лет – с момента получения их углеродных представителей в лабораторных условиях [Ivanovskii, 2002]. Между тем, аналогичные наноструктуры возникают не только в условиях лабораторного синтеза, но обнаруживаются и в природе. В качестве примера можно привести нанотрубки имоголита [Cradwick et al., 1972].

Имоголит – это алюмосиликатный минерал, встречающийся в естественных условиях в почвах вулканического происхождения в виде пучков однослойных нанотрубок [Levard, Basile-Doelsch, 2016]. Его решётка соответствует составу $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$, который представляет собой последовательность атомов от внешней поверхности трубки к внутренней и может быть представлен как цилиндрический гиббситный слой, модифицированный изнутри силанольными группами (рис. 1). Внутренний и внешний диаметры нанотрубки имоголита фиксированы значениями ~1.0 нм и 2.3 нм, соответственно, тогда как длина может достигать субмикронного масштаба [Mukherjee et al., 2005]. Имоголит имеет потенциальное применение в создании полимерных композитов, сорбентов, подложки катализаторов [Yah et al., 2010]. Можно расширить области применения имоголита путём химической модификации структуры. К настоящему моменту известны работы по частичному или полному замещению Si на Ge [Wada, Wada, 1982] и

Al на Fe [Shafia et al., 2015], что позволяет регулировать дисперсность, толщину стенки и реакционную способность нанотрубок имоголита. Исследования по замещению Al на другие элементы, кроме Fe, неизвестны. Мы предполагаем, что кривизна нанотрубки, растягивающая гиббситоподобный слой снаружи, может обеспечить стерически более подходящее координационное окружение для размещения катионов бóльшего размера, чем Al^{3+} , в подрешётке Al. Для проверки этого предположения нами выполнена серия квантовохимических расчётов.

Первоначальная конфигурация нанотрубки имоголита была сконструирована путём свёртки в бесшовный цилиндр модифицированного силанольными группами однослойного гиббсита. Заданная при свёртке хиральность нанотрубки составляет (12,0), т.к. это значение встречается в большинстве ранних исследований природного и синтетического имоголита. Элементарная ячейка такой модели включает 336 атомов. В качестве системы сравнения использовался однослойный гиббсит (56 атомов в расширенной ячейке $a \times 2b$). На роль допанта M выбраны трёхвалентные p-элементы (Ga, In, Bi), d-элементы (Fe, Cr, Sc, Y, La) и f-элементы (Nd, Gd, Lu). Допант замещал один атом Al имоголита, что составляет менее 2% от всех атомов Al в элементарной ячейке имоголита.

Спин-поляризованные расчёты рассматриваемых структур были выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT), реализованной в программном

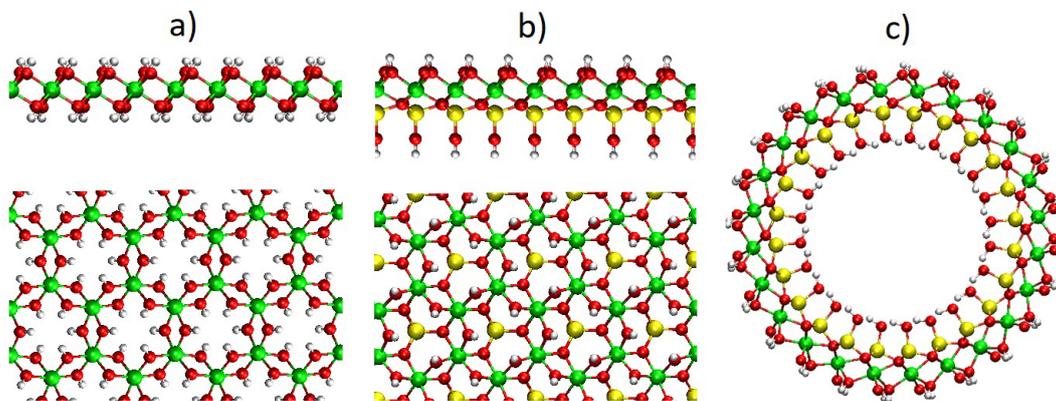


Рис. 1. а) монослой гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$, б) эквивалентный имоголиту по составу монослой $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$, в) поперечное сечение нанотрубки имоголита. Атомы Al, O, Si, H окрашены в зелёный, красный, жёлтый и белый цвета, соответственно

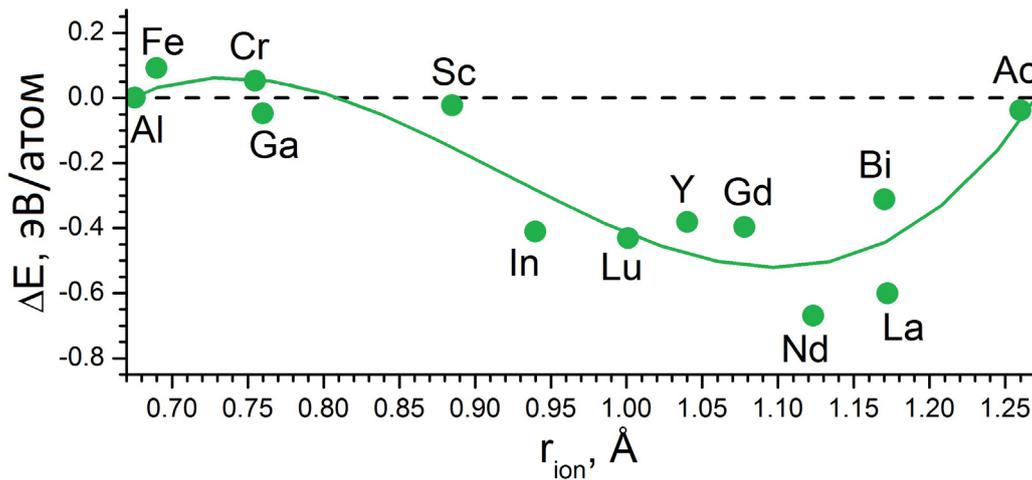
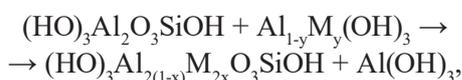


Рис. 2. Стерический вклад в энергию допирования (ΔE) нанотрубки имоголита трёхвалентными катионами как функция катионных радиусов по Шеннону (r_{ion}). DFT расчёты

пакете SIESTA 4.0 [Ordejon et al., 1996]. Использовался обменно-корреляционный потенциал GGA в параметризации PBE. Полная структурная релаксация проводилась для гиббсита и имоголита. В случае структур с допантом оптимизировались только внутренние координаты атомов при фиксированных параметрах решётки, найденных для незамещённых соединений.

Предварительная оптимизация геометрии имоголита не выявила существенного искажения его морфологии. После допирования решётки имоголита атомом M наибольшие искажения получены только для валентных углов в октаэдрах AlO_6 вблизи примеси, а вариации длин связей Al-O и Si-O вблизи примеси не превышают типичные для длин связей Al-O и Si-O диапазоны 1.89–1.93 Å и 1.66–1.68 Å в зависимости от их ориентации относительно оси нанотрубки. Октаэдр MO_6 характеризуется спонтанным выталкиванием наружу атома M из цилиндрической плоскости Al в зависимости от размера катиона M. В частности, радиальная координата атомов Al в нанотрубке имоголита равна 9.92 Å. Для примеси Sc эта координата равна 9.88 Å, при этом она заметно увеличивается до 10.16 Å для Bi, 10.21 Å для La и 10.52 Å для Ac.

Чтобы количественно оценить возникающий за счет кривизны поверхности стерический вклад ΔE в энергию образования допированного имоголита, рассмотрим гипотетическую реакцию обмена допантом между плоским слоем замещённого гиббсита и гиббитоподобным слоем в составе имоголита:



для которой разность полных энергий продуктов и реагентов составляет ΔE .

Значения энергии ΔE приведены на рис. 2 в зависимости от радиуса r_{ion} катиона M^{3+} с координационным числом 6 [Shannon, 1976]. Функциональная зависимость ΔE от r_{ion} имеет минимум в области ранних лантаноидов ($M = La, Nd, Gd$). ΔE небольших трёхвалентных катионов почти не отличается от Al. Далее при увеличении радиуса M^{3+} энергия ΔE неуклонно уменьшается по мере того, как M^{3+} выталкивается из центра искажённого октаэдра MO_6 , а длины связей M-O приближаются к предпочтительному значению. Однако чрезвычайно крупные катионы не могут адаптироваться даже к среде искажённого октаэдра MO_6 , сжатого остальной гиббитоподобной частью.

Зонная структура и плотность электронных состояний, рассчитанные для чистой нанотрубки имоголита (12.0), представлены на рис. 3. Соединение представляет собой немагнитный полупроводник с прямой запрещённой зоной 5.4 эВ в Г-точке. Это значение соответствует прозрачным в спектре видимого света веществам. Появление допантов в имоголите приводит к возникновению новых уровней вблизи дна зоны проводимости или внутри запрещённой зоны. При этом общая картина электронного строения и фундаментальной ширины запрещённой зоны, соответствующей матрице имоголита, сохраняется и не зависит принципиально от типа M. Относительно небольшие катионы с закрытой электронной оболочкой ($M = Sc, Y, Gd, Lu$) вводят новые состояния только около дна зоны проводимости. Состояния в глубине запрещённой зоны возможны благодаря более крупным катионам с закрытой электронной оболочкой ($M = In, Ga, Bi, La, Ac$) или катионам с открытой электронной оболочкой независимо от их радиуса ($M = Cr, Fe, Nd$). Анализ распределения

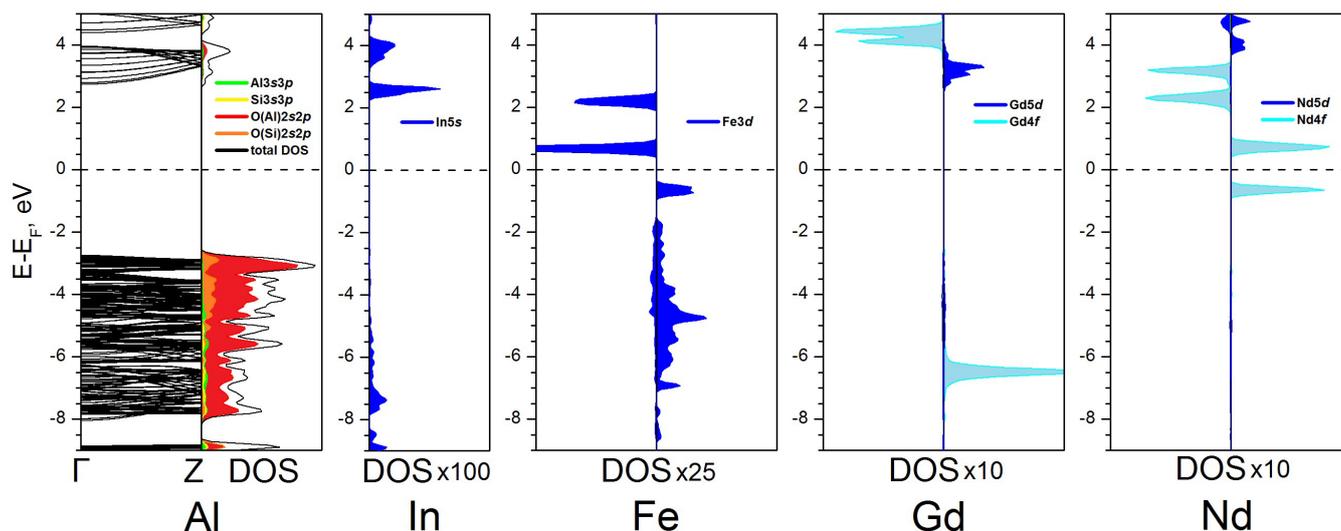


Рис. 3. Зонная структура, полные и парциальные плотности состояний (DOS) для исходной нанотрубки имоголита (Al) и парциальные DOS примесных состояний, возникающих при замещении атома Al на In, Fe, Gd и Nd в той же нанотрубке. DFT расчёты

плотности состояний выявляет сильную локализацию таких энергетических уровней и их преимущественно примесный характер.

Таким образом, с использованием метода квантовой химии предсказывается, что имоголит по сравнению с плоским слоем гиббсита является энергетически более выгодной матрицей для замещающего допирования Al большими катионами: допирование катионами с радиусом 1.0–1.2 Å сопровождается выигрышем в энергии порядка 0.4 эВ/атом. Эти катионные радиусы соответствуют богатому семейству редкоземельных элементов – оптически привлекательных примесей для прозрачной матрицы, такой как имоголит. Синтез допированного имоголита будет ограничиваться исключительно возможностью сосуществования исходных реагентов в одних условиях (температурой, ПР, pH и т.д.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Cradwick P.D.G., Farmer V.C., Russell J.D., Mason C.R., Wada K., Yoshinaga N. Imogolite, a Hydrated Aluminium Silicate of Tubular Structure // *Nature Phys. Sci.* 1972. V. 240. P. 187–189.
2. Ivanovskii A.L. Non-carbon nanotubes: synthesis and simulation // *Russian Chemical Reviews.* 2002. V. 71. No. 3. P. 175–194.
3. Levard C., Basile-Doelsch I. Geology and Mineralogy of Imogolite-Type Materials // *Developments in Clay Science.* 2016. V. 7. P. 49–65.
4. Mukherjee S., Bartlow V.M., Nair S. Phenomenology of the Growth of Single-Walled Aluminosilicate and Aluminogermanate Nanotubes of Precise Dimensions // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 4900–4909.
5. Ordejon P., Artacho E., Soler J.M. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. P. R10441.
6. Shafia E., Esposito S., Manzoli M., Chiesa M., Tiberto P., Barrera G., Menard G., Allia P., Freyria F.S., Garrone E., Bonelli B., Nanopart J. Al/Fe isomorphic substitution versus Fe₂O₃ clusters formation in Fe-doped aluminosilicate nanotubes (imogolite) // *Res.* 2015. V. 17. P. 336.
7. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst. A.* 1976. V. 32. P. 751–767.
8. Wada S.I., Wada K. Effects of Substitution of Germanium for Silicon in Imogolite // *Clays Clay Miner.* 1982. V. 30. P. 123–128.
9. Yah W.O., Yamamoto K., Jiravanichanun N., Otsuka H., Takahara A. Imogolite Reinforced Nanocomposites: Multifaceted Green Materials // *Materials.* 2010. V. 3.No. 3. P. 1709–1745.