

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АМИНОГРУПП НА ЭЛЕКТРОННЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЯ SiO_2 : ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT

Нгуен Тхи Ша, канд. физ.-мат. наук, преподаватель
Ханойский индустриальный университет
(Вьетнам, г. Ханой)

DOI:10.24412/2500-1000-2026-6-2-

Аннотация. В данном исследовании на основе первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности изучено влияние функционализации аминогруппами на электронные и оптические свойства двумерного (2D) гидроксильированного монослоя SiO_2 . Путем систематического замещения поверхностных гидроксильных групп аминогруппами при различных степенях функционализации продемонстрирована возможность эффективного управления шириной запрещенной зоны материала. Кроме того, расчеты спектров оптического поглощения показывают, что аминная функционализация способствует формированию локализованных состояний внутри запрещенной зоны, что приводит к снижению порога оптических переходов и смещению края поглощения из области дальнего ультрафиолета в видимый и ближний ультрафиолетовый диапазоны. Полученные результаты закладывают теоретическую основу для применения функционализированных 2D силикатов в перспективных оптоэлектронных, фотокаталитических и сенсорных устройствах.

Ключевые слова: 2D диоксид кремния; аминифункционализация; теория функционала плотности; энергетическая зонная структура; спектр оптического поглощения.

Двумерные (2D) материалы привлекают значительное внимание исследователей благодаря своим атомарно тонким структурам и уникальным эффектам размерного квантования [1-4]. Среди таких материалов монослойный диоксид кремния рассматривается как перспективный кандидат для использования в наноэлектронных устройствах и в качестве высокоэффективных носителей катализаторов. Тем не менее, исходные монослои SiO_2 по своей природе являются диэлектриками с чрезвычайно широкой запрещенной зоной, что существенно ограничивает их способность к оптическому поглощению и сдерживает их практическое применение в оптоэлектронных устройствах. В связи с этим разработка эффективных стратегий модуляции электронной структуры и оптической активности монослоев SiO_2 путем химической модификации их поверхности имеет важное прикладное значение.

В недавних работах были исследованы различные подходы к модификации поверхности диоксида кремния, включая обработку водородной плазмой, прививку органических функциональных групп и функционализацию аминосодержащими силанами для повышения селективной адсорбции и физико-химической активности [5-7]. Расчеты на основе теории

функционала плотности (DFT) зарекомендовали себя как мощный инструмент для оценки термодинамики процессов поверхностного силанолиза, а также для выяснения кислотно-основных взаимодействий и механизмов образования водородных связей с участием молекул NH_3 на поверхности силикатов. Однако прямое влияние частичного замещения поверхностных гидроксильных групп (-OH) аминогруппами (- NH_2) на собственную электронную структуру и спектры оптического поглощения монослоя SiO_2 до сих пор систематически не изучалось. Для восполнения этого пробела в настоящей работе с помощью первопринципных расчетов исследуется влияние функциональных аминогрупп на электронные и оптические свойства монослоя SiO_2 .

Результаты исследования

1. Модель и методы расчета

В настоящей работе электронные и оптические свойства 2D монослоя SiO_2 исследованы с помощью первопринципных расчетов на основе DFT, реализованных в программном пакете SIESTA [8]. Исходный монослой SiO_2 моделировался в гексагональной решетке, определяемой векторами трансляции $\vec{t}_1$ и $\vec{t}_2$ (рис. 1a). Для воссоздания реальных экологических и экспериментальных условий, при

которых поверхности диоксида кремния естественным образом гидратируются, базовый монослой SiO_2 был построен в полностью

гидроксированном состоянии с поверхностными OH-группами.

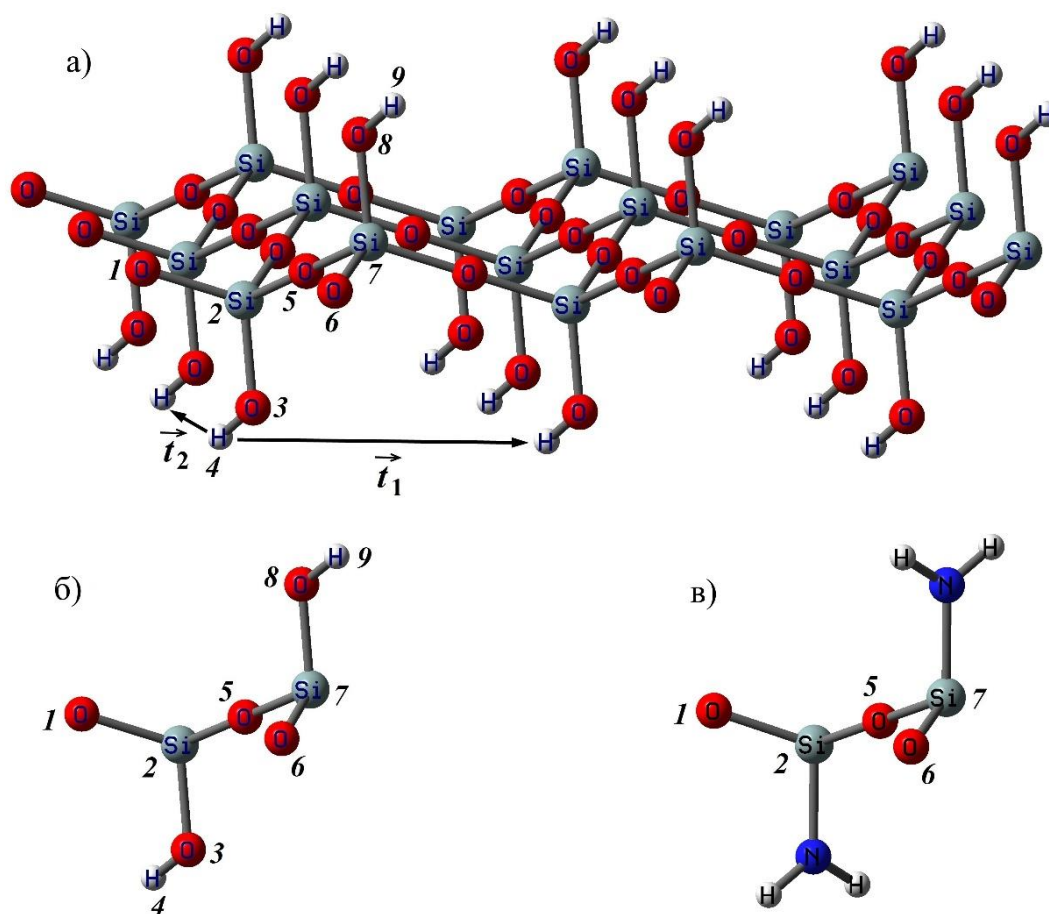


Рис. 1. а) Элементарная ячейка двумерного гидроксированного монослоя SiO_2 ($\vec{t}_1, \vec{t}_2$ - векторы трансляции базисной ячейки); б) базисная ячейка исходного монослоя SiO_2 , содержащая девять атомов, пронумерованных от 1 до 9; в) базисная ячейка, содержащая $-\text{NH}_2$ группы

Влияние аминифункционализации систематически оценивалось путем замещения OH-групп аминогруппами в пределах выбранной базисной ячейки (рис. 1б, в). Для установления зависимости электронных и оптических свойств от степени функционализации были созданы шесть различных конфигураций, соответствующих замещению в 1, 2, 3, 4, 6 и 9 базисных ячейках ($m = 1, 2, 3, 4, 6, 9$).

Обменно-корреляционные взаимодействия описывались в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) с параметризацией Пердью-Бурке-Эрнцера (PBE). Взаимодействие между ионными остовами и валентными электронами описывалось с помощью сохраняющих норму псевдопотенциалов Трулье-Мартинса для всех составляющих элементов. Валентные электронные волновые функции

раскладывались по базису двойного зета с поляризацией (DZP). Интегрирование по сетке в реальном пространстве контролировалось граничной энергией плоских волн, равной 300 Ry. Интегрирование по зоне Бриллюэна при оптимизации структуры осуществлялось по сетке Монкхорста-Пака размером $3 \times 3 \times 1$. Геометрия структур полностью оптимизировалась без ограничений по симметрии до тех пор, пока силы, действующие на каждый атом, не становились менее $0,04 \text{ эВ/\text{\AA}}$. Частотно-зависимые оптические свойства оценивались на основе зависящей от времени теории возмущений первого порядка в импульсном пространстве. Для расчета оптических переходов зона Бриллюэна разбивалась по плотной сетке Монкхорста-Пака размером $3 \times 3 \times 1$ в сочетании с гауссовым уширением спектральных линий на

0,2 эВ. Мнимая часть $\epsilon_2(\omega)$ комплексной диэлектрической функции рассчитывалась через матричные элементы переходов в импульсном представлении между занятыми зонами валентности и свободными зонами проводимости.

2. Электронные свойства монослоя SiO₂

Структуры энергетических зон ($\epsilon(\vec{k})$), полные плотности состояний (DOS) и парциальные плотности состояний (PDOS) атомов Si, O, N 2D монослоев SiO₂ с различной степенью

аминофункционализации представлены на рисунках 2 и 3.

«Чистый» незамещенный монослой SiO₂ представляет собой широкозонный диэлектрик с шириной запрещенной зоны примерно 6,3 эВ (рис. 2). Согласно результатам предыдущих исследований, ширина запрещенной зоны различных полиморфных модификаций SiO₂ варьируется от 5,5 до 9,7 эВ, что существенно зависит от координационного окружения атомов кремния, плотности фазы, а также от используемого теоретического приближения в рамках теории функционала плотности [9, 10].

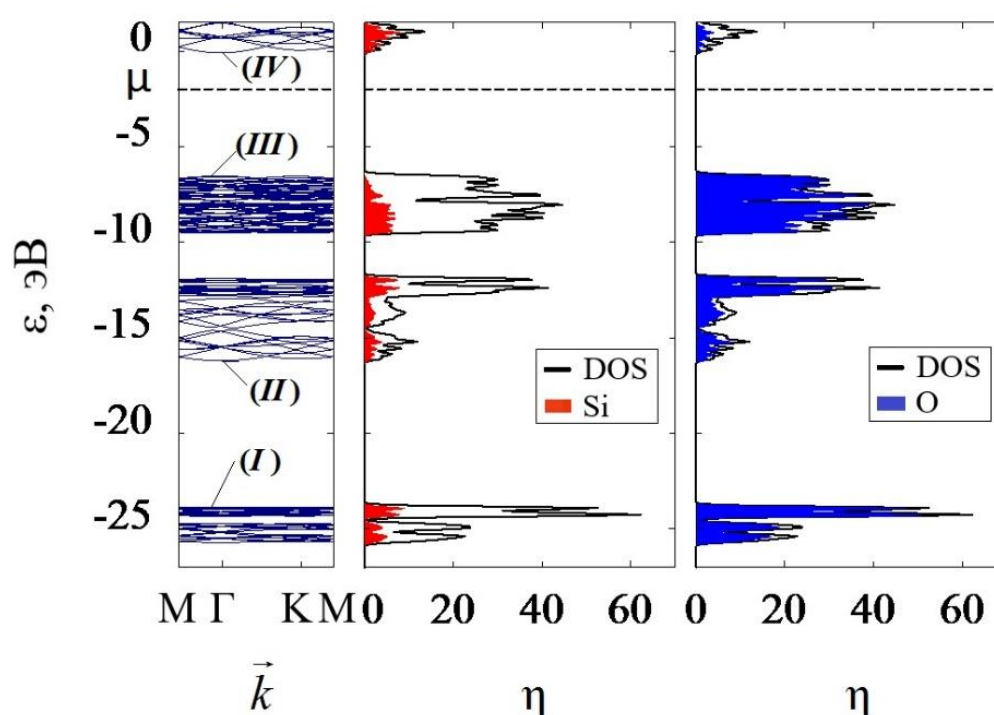


Рис. 2. Структура энергетических зон, плотность состояний (DOS) и парциальные плотности состояний атомов Si и O исходного монослоя SiO₂. Пунктирная линия соответствует уровню химического потенциала

При введении групп -NH₂ структуры энергетических зон претерпевают существенные изменения (рис. 3). Локализованные состояния, обусловленные орбиталями атома, появляются в запрещенных зонах между зонами I и II, II и III, а также III и IV. По мере увеличения концентрации замещения m от 1 до 9 эти состояния становятся более выраженными и стремятся сместиться в сторону более высоких энергий, но остаются в пределах запрещенных

зон. Примечательно, что появление локализованных состояний в запрещенной зоне между зонами III и IV уменьшает эффективную ширину запрещенной зоны от 5,6 эВ ($m = 1$) до 1,5 эВ ($m = 9$). Такое постепенное сужение запрещенной зоны демонстрирует контролируемый переход из диэлектрического состояния в полупроводниковый режим, определяемый концентрацией аминогрупп.

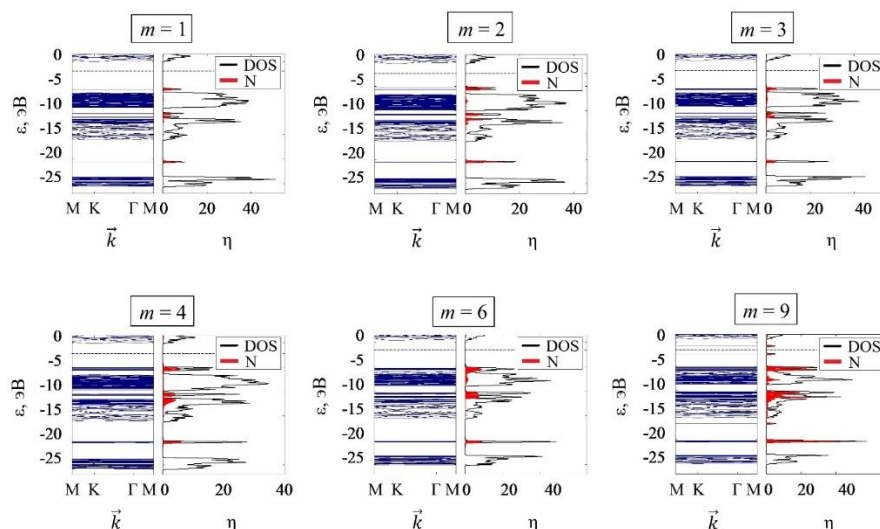


Рис. 3. Структуры энергетических зон, полные плотности электронных состояний (DOS) и парциальные плотности состояний атомов азота для различных конфигураций аминифункционализированного монослоя SiO_2 . Пунктирная линия соответствует уровню химического потенциала

3. Оптические свойства монослоя SiO_2

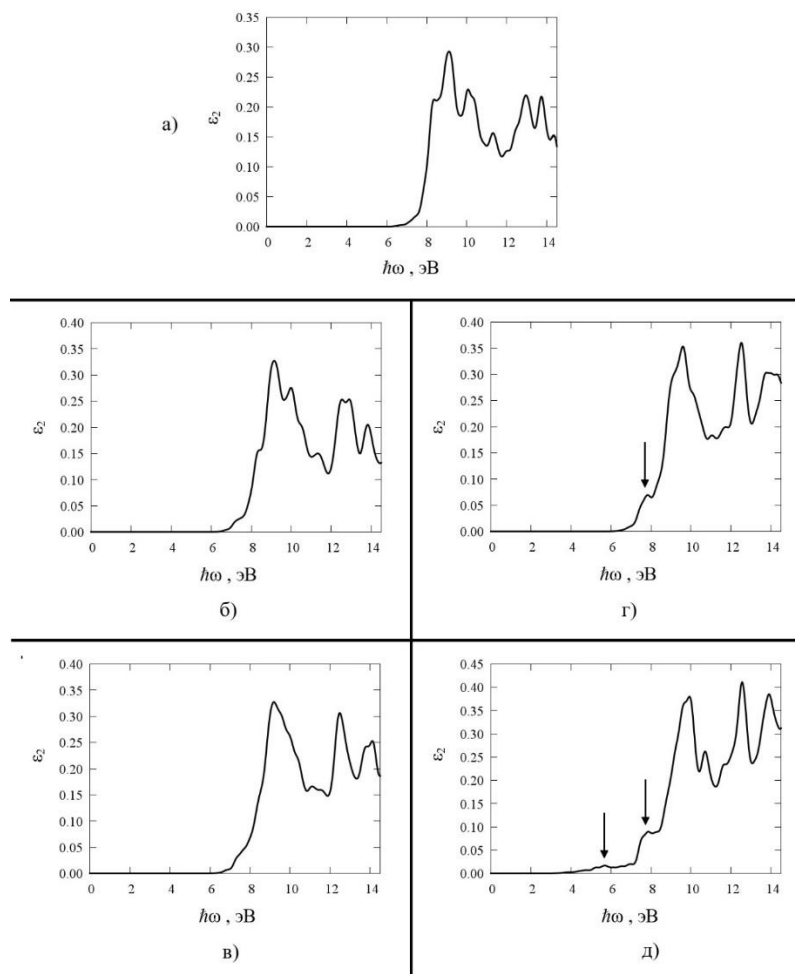


Рис. 4. Спектры оптического поглощения двумерных монослоёв SiO_2 : а) исходной структуры; б), в), г) и д) аминифункционализированных структур со степенями функционализации $m = 1, 3, 6$ и 9 соответственно. Стрелками указаны пики поглощения, индуцированные введением аминогрупп

Мнимая часть комплексной диэлектрической функции $\epsilon_2(\omega)$ представляет собой фундаментальный параметр, описывающий спектральный профиль оптического поглощения материала как функцию энергии фотона. На рисунке 4 представлены рассчитанные спектры оптического поглощения монослоев SiO_2 в диапазоне от 0 до 14,5 эВ.

Оптический отклик полностью гидроксिलированного 2D монослоя SiO_2 характеризуется широким окном прозрачности в области низких энергий, при этом $\epsilon_2(\omega)$ сохраняет нулевое значение вплоть до примерно 6,3 эВ (рис. 4а). Эта особенность полностью соответствует диэлектрической природе исходного 2D SiO_2 с широкой запрещенной зоной. Выше этого оптического порога наблюдается резкий рост интенсивности с формированием доминирующего пика поглощения с центром около 9,1 эВ ($\epsilon_2 \sim 0,29$), за которым следуют высокоэнергетические пики при $\sim 10,1$ эВ ($\epsilon_2 \sim 0,23$); $\sim 13,0$ эВ ($\epsilon_2 \sim 0,22$) и $\sim 13,7$ эВ ($\epsilon_2 \sim 0,22$). Данные спектральные особенности обусловлены интенсивными электронными переходами с валентных зон II и III в дно зоны проводимости IV.

По мере увеличения степени замещения ОН-групп аминогруппами, обладающими донорными свойствами, наблюдается последовательная трансформация диэлектрических характеристик системы. Для структуры с замещением в одной элементарной ячейке ($m = 1$, рис. 4б) край поглощения смещается в сторону меньших энергий ($\sim 6,1$ эВ), тогда как максимум при 9,0 эВ становится более выраженным и достигает значения $\epsilon_2 \sim 0,33$. Дальнейшее увеличение концентрации заместителей до $m = 3$ (рис. 4в) сопровождается дополнительным смещением порога диэлектрического отклика в низкоэнергетическую область ($\sim 5,9$ эВ). Одновременно наблюдается усиление полосы поглощения вблизи 12,5 эВ, интенсивность которой возрастает до $\epsilon_2 \sim 0,31$ относительно исходной структуры. Полученные результаты указывают на изменение распределения осцилляторных сил, обусловленное модификацией электронной структуры решетки.

Более радикальные изменения происходят при высоких степенях функционализации. В случае замещения в шести ячейках при энергии около 7,8 эВ возникает отчетливое плечо.

Данная подзонная особенность приписывается локализованным внутризонным примесным состояниям, создаваемым атомами азота, которые служат промежуточными ступенями для низкоэнергетических возбуждений. В случае замещения в девяти ячейках высокая степень функционализации приводит к появлению двух четких подзонных пиков: слабого пика поглощения при $\sim 5,3$ эВ и хорошо выраженного плеча при $\sim 7,9$ эВ. Как результат, край оптического поглощения смещается глубоко в видимый диапазон ($\sim 3,0$ эВ), а общая интенсивность поглощения в УФ-области существенно возрастает, достигая пиковых значений $\epsilon_2 \sim 0,38$ при 9,9 эВ и $\epsilon_2 \sim 0,41$ при 12,6 эВ.

Внутренний механизм этого характерного изменения обусловлен сильной электронодонорной способностью аминогрупп. Гибридизация локализованных состояний $N 2p$ с исходной матрицей поднимает край валентной зоны, эффективно сужая энергетическую щель HOMO-LUMO и снижая химическую жесткость [11]. Это приводит к облегчению переноса заряда и делает возможными низкоэнергетические оптические переходы, которые полностью отсутствуют в исходном монослое SiO_2 .

Рассчитанные тенденции изменения коэффициента диэлектрических потерь ϵ_2 демонстрируют превосходное физическое согласие со сложившимися представлениями в литературе. Первопринципные расчеты для бездефектных двумерных листов диоксида кремния подтверждают собственную ширину запрещенной зоны более 6,5 эВ [12], что обосновывает широкий оптический порог для случая незамещенного монослоя SiO_2 . Постепенное сужение оптической щели и возникновение промежуточных переходных состояний при модификации аминогруппами находят веское подтверждение в исследованиях методом DFT аминированных наночастиц диоксида кремния и аминированных пористых силикатов [11]. В этих системах доказано, что введение групп $-\text{NH}_2$ снижает разность энергий HOMO-LUMO и увеличивает эффективность переноса заряда. Аналогичный механизм инженерии запрещенной зоны и активации поглощения в видимом свете посредством аминифункционализации также описывался для аминированных материалов на основе титана и двумерных квантовых

точек с аминированными краями [13-15]. Столь тесное соответствие с независимыми расчетами подтверждает надежность и точность рассчитанных оптических спектров, представленных в данном исследовании.

Заключение

В данной работе методом первопринципных расчётов в рамках DFT было исследовано влияние последовательной функционализации аминогруппами на электронные и оптические свойства 2D гидроксированного монослоя SiO₂. Полученные результаты показывают, что замещение поверхностных гидроксильных групп аминогруппами обеспечивает эффективный и управляемый механизм регулирования ширины запрещённой зоны, позволяя перевести монослой SiO₂ из диэлектрического состояния в полупроводниковый режим. Установлено, что уменьшение ширины запрещённой

зоны обусловлено смещением верхнего края валентной зоны в сторону более высоких энергий. Данный эффект связан с гибридизацией 2p-орбиталей атомов азота, обладающих меньшей электроотрицательностью по сравнению с кислородом, вблизи верхнего края валентной зоны. С оптической точки зрения аминирование снижает порог поглощения, смещая край из далекой УФ-области в видимый и ближний УФ-диапазон за счет появления дополнительных полос поглощения, обусловленных формированием локализованных состояний внутри запрещённой зоны. Эти выводы создают теоретическую основу для целенаправленного изменения электронных и оптических свойств двумерных силикатов, подчеркивая их потенциал для применения в оптоэлектронных устройствах, фотокаталитических системах и селективных газовых сенсорах.

Библиографический список

1. Mauricio J. Prieto, Thomas Mullan, Weiming Wan, Liviu C. Tanase, Lucas de Souza Caldas, Shamil Shaikhutdinov, Joachim Sauer, Denis Usvyat, Thomas Schmidt, Beatriz Roldan Cuenya. Plasma functionalization of silica bilayer polymorphs // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2022. – Vol. 14, № 43. – Pp. 48609-48618. – DOI: 10.1021/acsami.2c11491.
2. Zhong J.Q., Freund H.J. Two-dimensional ultrathin silica films // Chemical Reviews. – 2022. – Vol. 122, № 13. – Pp. 11172-11246. – DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00995.
3. Rahman S., Lu Y. Nano-engineering and nano-manufacturing in 2D materials: marvels of nanotechnology // Nanoscale Horizons. – 2022. – Vol. 7, № 8. – Pp. 849-872. – DOI: 10.1039/D2NH00226D.
4. Trinh T.T.H., Nguyen T.S. Electron energy characteristics of two-dimensional hydroxysiloxane structures with defects of substitution of silicon atoms by titanium and zirconium atoms // Mathematical Statistician and Engineering Applications. – 2022. – Vol. 71, № 3. – Pp. 103-111. – DOI:10.17762/msea.v71i3.109.
5. Babčenko O., Remeš Z., Beranová K., Kolářová K., Lörinc J., Prošek Z., Tesárek P. Surface changes induced by plasma treatment and high temperature annealing of silicon dioxide microparticles // Nanocon 2023. – 2023. – Pp. 196-202. – DOI: 10.37904/nanocon.2023.4781.
6. Romero Garcia S., Zholdassov Y.S., Braunschweig A.B., Martini A. Reactive simulations of silica functionalization with aromatic hydrocarbons // Langmuir. – 2024. – Vol. 40, № 1. – Pp. 561-567. – DOI: 10.1021/acs.langmuir.3c02785.
7. Kasiri A., Sanz R., Sanz-Pérez E.S., Arencibia A. Amine-functionalised monolithic silica adsorbents for CO₂ capture // Environmental Science: Advances. – 2025. – Vol. 4, № 12. – Pp. 2154-2169. – DOI: 10.1039/D5VA00269A.
8. Garcia A., Papior N., Akhtar A., Artacho E., Blum V. et al. SIESTA: Recent developments and applications // Journal of Chemical Physics. – 2020. – Vol. 152, № 20. – P. 204108. – DOI: 10.1063/5.0005077.
9. Chen J., Zhang Z., Guo Y., Robertson J. Revisiting the electronic and optical properties of SiO₂ polymorphs by hybrid functional calculations // Journal of Applied Physics. – 2023. – Vol. 133, № 4. – P. 044101. – DOI: 10.1063/5.0134576.
10. Iskhakova L.D., Milovich F.O., Mashinsky V.M., Zlenko A.S., Borisovsky S.E., Dianov E.M. Difference in structure and electronic properties of oxygen vacancies in α -quartz and α -cristobalite phases of SiO₂ // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25, № 8. – Pp. 5841-5853. – DOI: 10.1039/D2CP05123A.

11. Bakdash R.S., Aljundi I.H., Basheer C., Abdulazeez I. Rice husk derived Aminated Silica for the efficient adsorption of different gases // Scientific reports. – 2020. – Vol. 10, № 1. – P. 19526. – DOI: 10.1038/s41598-020-76460-0.
12. Büchner C., Wang Z.-J., Burson K. M., Willinger M.-G., Heyde M., Schlögl R., Freund H.-J. A Large-Area Transferable Wide Band Gap 2D Silicon Dioxide Layer // ACS Nano. – 2016. – Vol. 10, № 8. – Pp. 7982-7989. – DOI: 10.1021/acsnano.6b03929.
13. Priyadarshini P., Mishra A., Nayak S., Parida K. NH₂-MIL-125(Ti) and its functional nanomaterials – a versatile platform in the photocatalytic arena // Nanoscale. – 2025. – Vol. 17, № 9. – Pp. 4906-4957. – DOI: 10.1039/D4NR03774J.
14. El-Sayed N.M., Elhaes H., Ibrahim A., Ibrahim M.A. Investigating the electronic properties of edge glycine/biopolymer/graphene quantum dots // Scientific Reports. – 2024. – Vol. 14, № 1. – P. 21973. – DOI: 10.1038/s41598-024-71655-1.
15. Li Y., Shu H., Niu X., Wang J. Electronic and optical properties of edge-functionalized graphene quantum dots and the underlying mechanism // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119, № 44. – Pp. 24950-24957. – DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05935.

INFLUENCE OF AMINO FUNCTIONALIZATION ON THE ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF A SiO₂ MONOLAYER: A DFT STUDY

Nguyen Thi Sa, *Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Lecturer*
Hanoi University of Industry
(Vietnam, Hanoi)

Abstract. *In this study, first-principles calculations based on density functional theory are used to systematically investigate the effect of amine functionalization on the electronic and optical properties of a two-dimensional (2D) hydroxylated SiO₂ monolayer. By systematically substituting surface hydroxyl groups with amine groups at various concentrations, we demonstrate highly tunable bandgap narrowing. Furthermore, optical absorption calculations show that amine functionalization introduces localized mid-gap states, lowering the optical transition threshold and shifting the absorption onset from the far-ultraviolet region into the visible-to-near-ultraviolet regime. These findings establish a theoretical basis for the utilization of functionalized 2D silicates in novel optoelectronic, photocatalytic, and sensing applications.*

Keywords: *2D silica; amine functionalization; density functional theory; electronic band structure; optical absorption spectrum.*