

## КВАНТОВОХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ АДСОРБЦІЇ МОЛЕКУЛИ O<sub>2</sub> НА ПОВЕРХНІ (001) АНАТАЗУ

О.В. Смірнова, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна. e-mail: osmirnova@isc.gov.ua*

*В роботі за допомогою квантовохімічних розрахунків кластера складу Ti<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>40</sub> (DFT/B3LYP/6-31(d,p)) встановлено, що утворення кисневих вакансій на грані (001) анатазу призводить до зменшення ширини забороненої зони TiO<sub>2</sub>. Адсорбція молекулярного кисню на бездефектній грані (001) діоксиду титану не відбувається. Адсорбції O<sub>2</sub> на кисневій вакансії грані (001) анатазу передують триплет-синглетний перехід в системі «кластер 001 + O<sub>2</sub>».*

### Вступ

Завдяки своїм оптичним властивостям, хімічній інертності, нетоксичності та відносно низькій вартості, діоксид титану все частіше використовується у фотокаталітичних, сенсорних, адсорбційних, каталітичних системах. Однак йому притаманний ряд недоліків: низька ефективність квантового процесу через поганий поділ електронно-діркових пар, обмежений діапазон поглинання в ультрафіолетовій області спектра, що робить неможливим адекватне використання енергії сонячного світла.

Молекулярний кисень відіграє ключову роль у багатьох перетвореннях, пов'язаних з фотокаталітичними процесами на поверхні TiO<sub>2</sub>. Зокрема, O<sub>2</sub> виступає як акцептор електронів і часто використовується для пригнічення рекомбінації електронів і дірок, що збільшує час життя збудженого стану і, отже, квантовий вихід реакцій.

В останні роки проявляється підвищений інтерес до теоретичного вивчення взаємодії молекули кисню з поверхнями твердих тіл. Результати таких досліджень мають фундаментальне значення як для адсорбції і каталізу, так і для загальної теорії корозії металів. Важливе значення мають дослідження взаємодії молекули O<sub>2</sub> з таким напівпровідниковим матеріалом, як діоксид титану, ширина забороненої зони ( $E_g = 3,2$  eV) якого дозволяє використовувати лише вузький діапазон ультрафіолетового випромінювання сонця. Утворення на поверхні TiO<sub>2</sub> нестехіометричних ділянок як в результаті видалення атомів кисню, так і при адсорбції атомарного і молекулярного кисню дозволяє зменшити ширину забороненої зони TiO<sub>2</sub> аж до зсуву максимуму поглинання у видимий діапазон електромагнітного випромінювання [1].

Вивчення взаємодії молекули кисню, яка в газовій фазі в основному електронному стані має мультиплетність 3 (тобто перебуває в триплетному стані), з поверхнею твердого тіла [2], спіновий стан якої синглетний, має важливе значення, зважаючи на необхідність триплет-синглетного переходу при утворенні адсорбційного комплексу. Другорядним, але не менш важливим, є з'ясування впливу кисневих вакансій поверхні діоксиду титану та адсорбції на них молекул газової фази на ширину забороненої зони, яка визначає ефективність утилізації сонячного випромінювання кристалічним оксидом титану (IV).

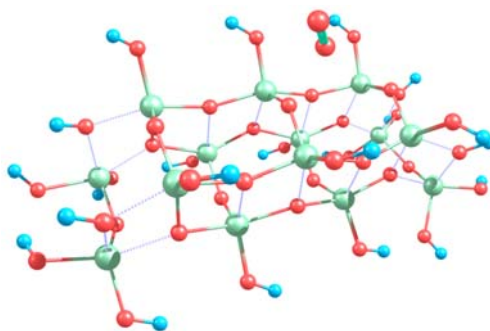
Відомі результати квантовохімічних розрахунків адсорбції молекулярного кисню на поверхні SiO<sub>2</sub> [3], адсорбції молекули O<sub>2</sub> та її дисоціації на гранях (101) [4] і (001) кристалічної модифікації TiO<sub>2</sub> анатазу [5]. Також вивчалась адсорбція пероксид-іона (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>) або пероксокомплексу (-O-O-) при дисоціації молекули O<sub>2</sub> і утворенні двох адатомів кисню (2 × -O-) [6].

Теоретичне дослідження взаємодії молекулярного кисню з поверхнею твердого тіла, наприклад  $\text{TiO}_2$ , пов'язане з відповідними ускладненнями, обумовленими синглетним станом як самої поверхні, так і адсорбційного комплексу на ній. Виникає необхідність у розширенні загальноприйнятої кластерної моделі поверхні адсорбенту, яка передбачає теоретичний розрахунок перерізу лише однієї поверхні потенціальної енергії (ППЕ), яка, як правило, відповідає синглетному основному електронному стану адсорбційного комплексу. У випадку адсорбції молекули  $\text{O}_2$  у триплетному основному електронному стані [7] виникає необхідність розрахунку перерізу ще однієї ППЕ, що характеризує триплетний стан адсорбційного комплексу, який складається із молекули  $\text{O}_2$ , молекулярної моделі ділянки поверхні  $\text{TiO}_2$  та прилеглої до неї частини об'ємної фази кристала. Наявність на деякій відстані від реальної поверхні точки перетину згаданих перерізів ППЕ дає можливість оцінити ймовірність адсорбції молекули  $\text{O}_2$  як на ідеальній поверхні  $\text{TiO}_2$ , так і на поверхні, що містить кисневу вакансію. Тому виникає потреба на підставі результатів квантовохімічних розрахунків встановити послідовність елементарних стадій взаємодії молекули кисню, основний електронний стан якої триплетний, з модельними кластерами поверхні  $\text{TiO}_2$ , які перебувають в синглетному стані.

Отримані результати дослідження можна застосувати для розробки методів уповільнення взаємодії з молекулярним киснем (корозія) металевих поверхонь; з'ясування ролі поверхневих вакансій в адсорбційних процесах за участю оксидів перехідних металів та пояснення загальних антибактеріальних властивостей плівок на основі  $\text{TiO}_2$ , а також в матеріалознавстві для створення матеріалів з заданими властивостями.

### Результати та їхнє обговорення

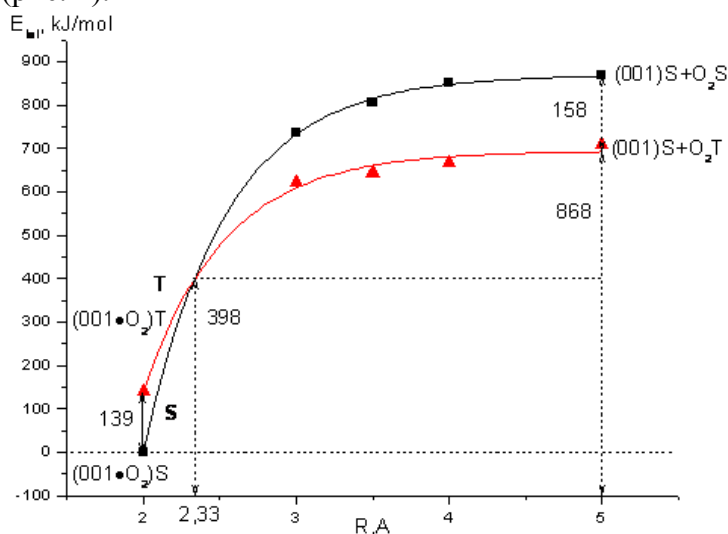
Рівноважні параметри просторової структури і енергія адсорбції для кисневого комплексу на кластері  $\text{Ti}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{39}$  (рис. 1) були розраховані методом теорії функціонала густини (ТФГ) з гібридним функціоналом B3LYP [8] та базисним набором 6-31G (d,p) за допомогою пакета програмного забезпечення PC GAMESS (версія FireFly 8.1.0 by A. Granovsky, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>). Розглядалися кластери, які моделюють поверхню ідеального кристала анатазу, а також поверхню з кисневою вакансією на прикладі грані (001). Грань (001) бездефектної поверхні анатазу моделювалась кластером брунто-формули  $\text{Ti}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{39}$ , який містить 7 поверхневих п'ятикратно координованих атомів титану. Наявність кисневої вакансії відтворювалась кластером  $\text{Ti}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{38}$ , який отримується видаленням з кластера складу  $\text{Ti}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{39}$  одного двократно координованого поверхневого атома кисню (рис. 1).



**Рис. 1.** Оптимізована просторова будова адсорбційного комплексу молекули кисню на кластері  $\text{Ti}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{39}$ , що моделює бездефектну грань анатазу (001).

У роботі розраховані повні енергії кластерів, що моделюють грань (001) з кисневою вакансією та без неї; адсорбційного комплексу молекули кисню на цих кластерах у синглетному та триплетному станах, а також побудовані перерізи ППЕ в

залежності від відстані між одним із атомів кисню молекули  $O_2$  та поверхневим атомом титану. Методами чисельної інтерполяції (розподіл Больцмана) було знайдено точку перетину перерізів ППЕ для синглетного та триплетного станів молекули кисню (рис. 2).



**Рис. 2.** Перерізи ППЕ системи  $Ti_{14}H_{22}O_{38} - O_2$  в основному (Т – триплет) та збудженому (S – синглет) станах.

Кожна точка на графіку була отримана при фіксованій відстані молекули кисню від поверхневого атома титану за умови оптимізації всіх інших структурних параметрів системи: як моделі власне поверхні, так і відстані  $R(O-O)$  і орієнтації осі молекули  $O_2$  щодо площини  $TiO_2(001)$ . Видно, що обидві криві перерізів ППЕ – для синглетного та триплетного станів системи – монотонні.

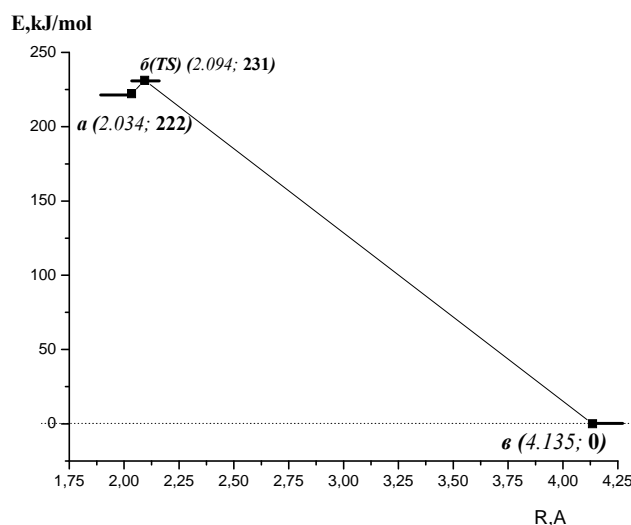
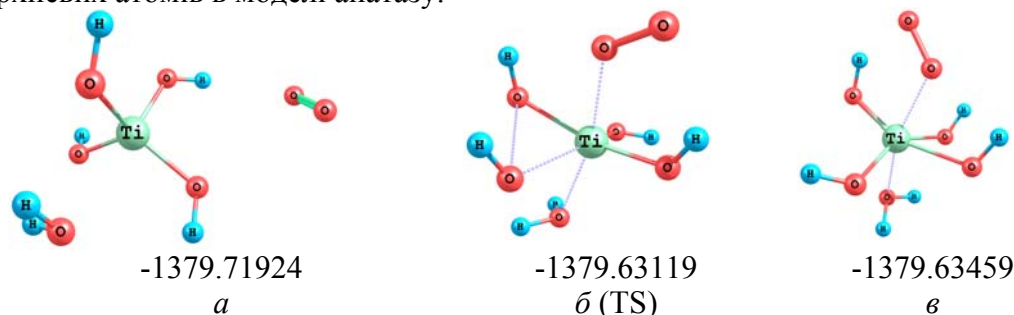
З результатів розрахунків (рис. 2) випливає, що адсорбція відбувається лише на грані (001) з вакансією, оскільки лише в цьому випадку енергія адсорбції є від'ємною. Довжина  $O-O$  зв'язку збільшується від значення 0,12 нм в молекулі  $O_2$  (триплетний стан) до 0,14 нм в синглетному адсорбційному комплексі  $(001) \cdot O_2$ .

Утворення молекулярного адсорбційного комплексу відбувається безактиваційно після триплет-синглетного переходу. Енергія утворення синглетного комплексу із кластера анатазу (001) і молекули  $O_2$  в синглетному стані становить 1026 кДж/моль. З урахуванням того, що для молекули  $O_2$  основним станом є триплетний, ця величина знижується до 868 кДж/моль. Наведені дані дозволяють зробити висновок, що зв'язування в даній системі можливе лише в результаті спин-забороненого триплет-синглетного переходу ( $T \rightarrow S$ ). Аналіз перетинів ППЕ синглетного та триплетного станів вздовж координати наближення молекули  $O_2$  до кластера (001) дозволяє припустити наявність принаймні двох можливостей для такого  $T \rightarrow S$  переходу. Перша полягає в переході молекули  $O_2$  (рис. 2) із основного триплетного в збуджений синглетний  $^1\Delta_g$  стан, розташований на шкалі енергії на 158 кДж/моль вище. Після досягнення системою  $((001) + O_2)$  синглетного стану її подальша еволюція відбувається вздовж кривої S (рис. 2). Друга можливість полягає в триплет-синглетному переході в точці перетину кривих ППЕ при початковому триплетному стані системи. Досягнення рівноважної структури комплексу  $(001) \cdot O_2$  відбувається вздовж нижньої частини кривої S. Більш імовірною є друга можливість, оскільки енергія триплет-синглетного розщеплення в молекулі  $O_2$  більша, ніж аналогічна величина для кластера  $(001) \cdot O_2$  (139 кДж/моль).

Відповідно до принципу Франка-Кондона максимальна ймовірність електронної реорганізації при  $T \rightarrow S$  переході досягається в околі точки перетину перетинів ППЕ, в якій координати ядер двох електронних станів збігаються.

З метою більш детального вивчення тонких взаємодій між поверхнею діоксиду титану та молекулою кисню було розглянуто найпростішу модель  $TiO_2$  – молекула

Ti(OH)<sub>4</sub> з координованою молекулою води, в якій атоми водню введені для забезпечення граничних умов (замикання розірваних зв'язків, див. рис. 3). Така будова кластера забезпечує 5-кратну координацію атому титану, як це має місце для поверхневих атомів в моделі анатазу.



**Рис. 3.** Залежність величини енергії взаємодії ( $E_{\text{tot}}$ , ат. од.) в триплетному стані системи [Ti(OH)<sub>4</sub>...H<sub>2</sub>O]...O<sub>2</sub> від відстані Ti...O<sub>2</sub> (*a*, *б*, *в*) та відповідна енергетична діаграма (*з*), на якій числа в дужках задають відстань R(Ti...O<sub>2</sub>) (курсив) та енергію E (жирний шрифт).

2

Для найпростішої моделі поверхні ідеального анатазу з адсорбованою молекулою кисню в триплетному стані (координованої (*a*) і водневозв'язаної (*в*) структури) було локалізовано перехідний стан (*б*) та побудовано відповідну діаграму повної енергії системи (*з*).

Із результатів розрахунків випливає, що енергія активації переходу молекули кисню в триплетному стані із положення, що характеризується наявністю водневого зв'язку Ti-OH...O=O, в координований атомом титану стан вимагає подолання енергетичного бар'єра 231 кДж/моль.

## Висновки

Параметри синглет-триплетних переходів обох – ідеальної і кисень-дефіцитної анатазної – поверхонь з адсорбованими молекулами кисню було оцінено за допомогою квантовохімічних розрахунків простих моделей.

Утворення кисневої вакансії з наступною адсорбцією на ній молекули O<sub>2</sub> призводить до подальшого зменшення ширини забороненої зони, що відкриває шлях до створення на основі анатазу ефективних перетворювачів сонячного випромінювання.

За результатами розрахунків можна зробити висновок, що адсорбція молекули кисню у синглетному стані не відбувається на поверхні оксиду титану без кисневої вакансії. Імовірно, такий процес неможливий через те, що енергія адсорбції молекулярного кисню менша за енергію синглет-триплетного переходу молекули O<sub>2</sub>.

При наявності кисневої вакансії в кластері  $\text{TiO}_2$  на відстані  $R = 2,33 \text{ \AA}$  відбувається триплет-синглетний перехід адсорбованої молекули кисню, енергія взаємодії якої з поверхнею становить  $-398 \text{ кДж/моль}$ .

### Література

1. Tanaka K., Capule M. F. V., Hisanaga T. Effect of crystallinity of  $\text{TiO}_2$  on its photocatalytic action // Chem. Phys. Lett. – 1991. – V. 29. – P. 73-78.
2. Minaev B.F. Spin-catalysis in the processes of photo- and bioactivation of molecular oxygen // Ukr. Biokhim. Zh. – 2009. – V. 81, N 3. – P. 21-45.
3. Terebinskaya M.I., Filonenko O.V., Tkachuk O.I., Lobanov V.V. Triplet-singlet transitions during the adsorption of  $\text{O}_2$  molecules on the face Si (111) // Поверхня. – 2015. – Вып. 7(22). – С. 24-30.
4. Liangliang Liu, Qin Liu, Wei Xiao, Chunxu Pana Zhu Wang.  $\text{O}_2$  adsorption and dissociation on an anatase (101) surface with a subsurface Ti interstit / Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – V. 18. – P. 4569-4576.
5. Liangliang Liu, Zhu Wang, Chunxu Pan, Wei Xiao, Kyeongjae Cho. Effect of hydrogen on  $\text{O}_2$  adsorption and dissociation on a  $\text{TiO}_2$  Anatase (001) Surface // Chem. Phys. Chem. – 2013. – V. 14. – P. 996-1002.
6. Ye-Fei Li, Ulrich Aschauer, Jia Chen, Annabella Selloni. Adsorption and Reactions of  $\text{O}_2$  on Anatase  $\text{TiO}_2$  // Acc. Chem. Res. – 2014. – V. 47, N 11. – P. 3361-3368.
7. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. – Москва: Изд. иностр. Литературы. – 1949. - 413 с.
8. Becke A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98, N 7. - P. 5648-5653.

### КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛЫ $\text{O}_2$ НА ПОВЕРХНОСТИ (001) АНАТАЗА

*О.В. Смирнова, А.Г. Гребенюк, В.В. Лобанов*

*Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина. e-mail: osmirnova@isc.gov.ua*

*В работе с помощью квантовохимических расчетов кластера состава  $\text{Ti}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{40}$  (DFT / B3LYP / 6-31 (d, p)) установлено, что образование кислородных вакансий грани (001) анатаза приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$ . Адсорбция молекулярного кислорода на бездефектной грани (001) диоксида титана не происходит. Адсорбции  $\text{O}_2$  на кислородной вакансии грани (001) анатаза предшествует триплет-синглетный переход в системе «кластер 001 +  $\text{O}_2$ ».*

### QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS ON ADSORPTION OF $\text{O}_2$ MOLECULES ON THE ANATASE (001) SURFACE

*O.V. Smirnova, A.G. Grebenyuk, V.V. Lobanov*

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine. e-mail: osmirnova@isc.gov.ua*

*In this paper, using quantum-chemical calculations of the cluster model of  $\text{Ti}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_{40}$  (DFT / B3LYP / 6-31 (d, p)), it has been found that the formation of oxygen vacancies on the (001) anatase surface leads to reduction in the band gap  $\text{TiO}_2$ . Adsorption of molecular oxygen on the defect-free (001) titanium dioxide face occurs.  $\text{O}_2$  adsorption on the anatase (001) face with oxygen vacancies follows the triplet-singlet transition in the "cluster 001 +  $\text{O}_2$ ."*