

УДК 544.723:544.182.3

А. С. МОЖЕЙКО, ВИТАЛИЙ Э. МАТУЛИС, О. А. ИВАШКЕВИЧ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ Ag_n ($n = 4, 8$) НА ПОВЕРХНОСТИ РУТИЛА TiO_2 (110)

Системы на основе диоксида титана и его композитов являются высокоэффективными полупроводниковыми фотокатализаторами. Показано, что системы, представляющие собой осажденные на поверхность TiO_2 наночастицы металлов (Au, Pt, Ag), проявляют более высокие каталитические свойства по сравнению с индивидуальным диоксидом титана [1, 2]. Спектр применения таких наносистем на сегодняшний день достаточно широк. Они являются эффективными катализаторами в процессах восстановления нитратов и NO, а также в реакциях окисления и гидрирования органических веществ [2–8]. В ряде работ показано, что каталитическая активность данных систем зависит от размера и поверхностной концентрации металлических наночастиц. В частности, для систем Ag_n/TiO_2 наиболее оптимальный размер частиц составляет до 4 нм, а средняя концентрация 1–2 % [5, 7, 8]. При дальнейшем росте частиц и увеличении их концентрации фотокаталитическая активность уменьшается вследствие возрастания вероятности процессов рекомбинации электронно-дырочных пар.

В настоящей работе проведено систематическое исследование адсорбции четырех- и восьмиатомных кластеров серебра на стехиометрической поверхности рутила (110). Следует отметить, что, несмотря на наличие довольно большого количества публикаций, посвященных экспериментальному исследованию процессов адсорбции наночастиц металлов на поверхности диоксида титана, теоретическое исследование систем Ag_n/TiO_2 практически не проводилось. Так, имеющиеся работы посвящены лишь адсорбции атомов серебра на поверхности рутила [9, 10].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Исследование адсорбции частиц серебра на поверхности диоксида

титана проводилось в рамках периодической теории функционала плотности (DFT) с использованием градиентно-скорректированного функционала PBE96 [11] и базиса плоских волн. Все расчеты выполнены с использованием программного пакета Espresso [12]. Для описания ионных остовов использовались ультрамягкие псевдопотенциалы: релятивистские для Ag и Ti, и нерелятивистские для кислорода [13]. При проведении расчетов максимальное значение энергии плоских волн устанавливали равным 272 эВ. Для определения оптимального набора k -векторов были проведены сопоставительные расчеты энергии связи Ag_4 с поверхностью TiO_2 для одной структуры Ag_4/TiO_2 в Γ -точке и с набором $2 \times 2 \times 1$ k -векторов по Монкхорсту–Паку. В результате оптимизированные с различными наборами k -векторов структуры оказались весьма близкими по геометрическим параметрам (с разницей в длинах связей менее 0,1 Å), а значения энергий связей отличались на величину 0,1 эВ, что соответствует ошибке расчетов в рамках DFT. Поэтому все дальнейшие расчеты проводились только в Γ -точке. При расчетах использовалось приближение, в котором электронная заселенность зон соответствовала гауссовому распределению со значением распространения $3,7 \cdot 10^{-3}$ Ry.

При проведении расчетов подложка рутила моделировалась трехслойной структурой, при этом каждый слой состоял из трех атомных подслоев. Нами была выбрана элементарная ячейка поверхности (6×1). Расстояние между соседними пластами составляло 20 Å. Векторы трансляций были направлены вдоль диагоналей ячейки (3×1) и равнялись 11,00 Å каждый. В процессе проведения расчетов, геометрические параметры двух верхних слоев оптимизировались, тогда как нижний слой, геометрические параметры которого соответствовали объемной структуре рутила, оставался неизменным. Такое приближение находится в соответствии с имеющимися экспериментальными данными [14]. Значение энергии связи рассчитывалось по разности между полной энергией системы Ag_n/TiO_2 ($n=4$ или 8) и суммой полных энергий подложки и кластера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбция тетрамера серебра. Тетрамер серебра имеет ряд изомеров, однако наиболее стабильной является плоская ромбовидная структура [15]. Для проведения расчетов были выбраны восемь различных положений Ag_4 относительно подложки. Рассмотренные структуры можно разделить на две

группы: структуры, где кластер Ag_4 находится над мостиковыми атомами кислорода; структуры, где Ag_4 располагается в углублениях между мостиковыми атомами кислорода (над пятикоординированными атомами титана $\text{Ti}(5\text{к})$ и трехкоординированными атомами кислорода $\text{O}(3\text{к})$). Следует отметить, что оптимизация геометрических параметров двух первоначально различных структур привела к одинаковой структуре (рис. 1, б). Таким образом, после оптимизации было получено семь различных структур (рис. 1). Как видно из таблицы, структуры, в которых адсорбированный кластер находится в углублении, характеризуются наиболее высокими энергиями связи. Исходя из этого, для дальнейшего изучения были выбраны две наиболее стабильные структуры *а* и *б*. Кроме того, для установления различий в механизмах образования связей с подложкой для положения кластера над мостиковыми атомами кислорода и в углублениях, была рассмотрена также структура *в* (рис. 1).

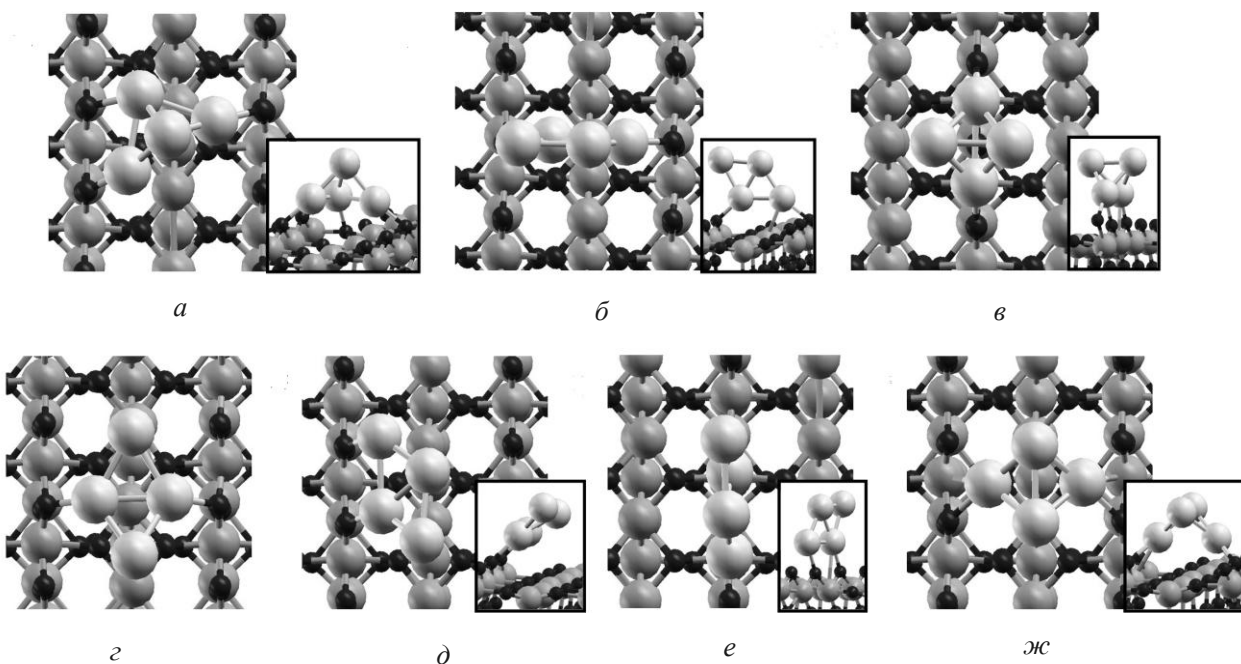


Рис. 1. Оптимизированные структуры адсорбированного тетрамера серебра на стехиометрической поверхности рутила (110). Светлые сферы – атомы Ag, темные – O, серые – Ti

С целью определения механизма связывания тетрамера серебра с подложкой были построены диаграммы плотности состояний (DOS) для

выбранных структур (рис. 2). Проведенные расчеты показали, что зона проводимости TiO_2 (справа на рис. 2) образована в основном $3d$ -состояниями атомов титана, а валентная зона – $2p$ -орбиталями атомов кислорода.

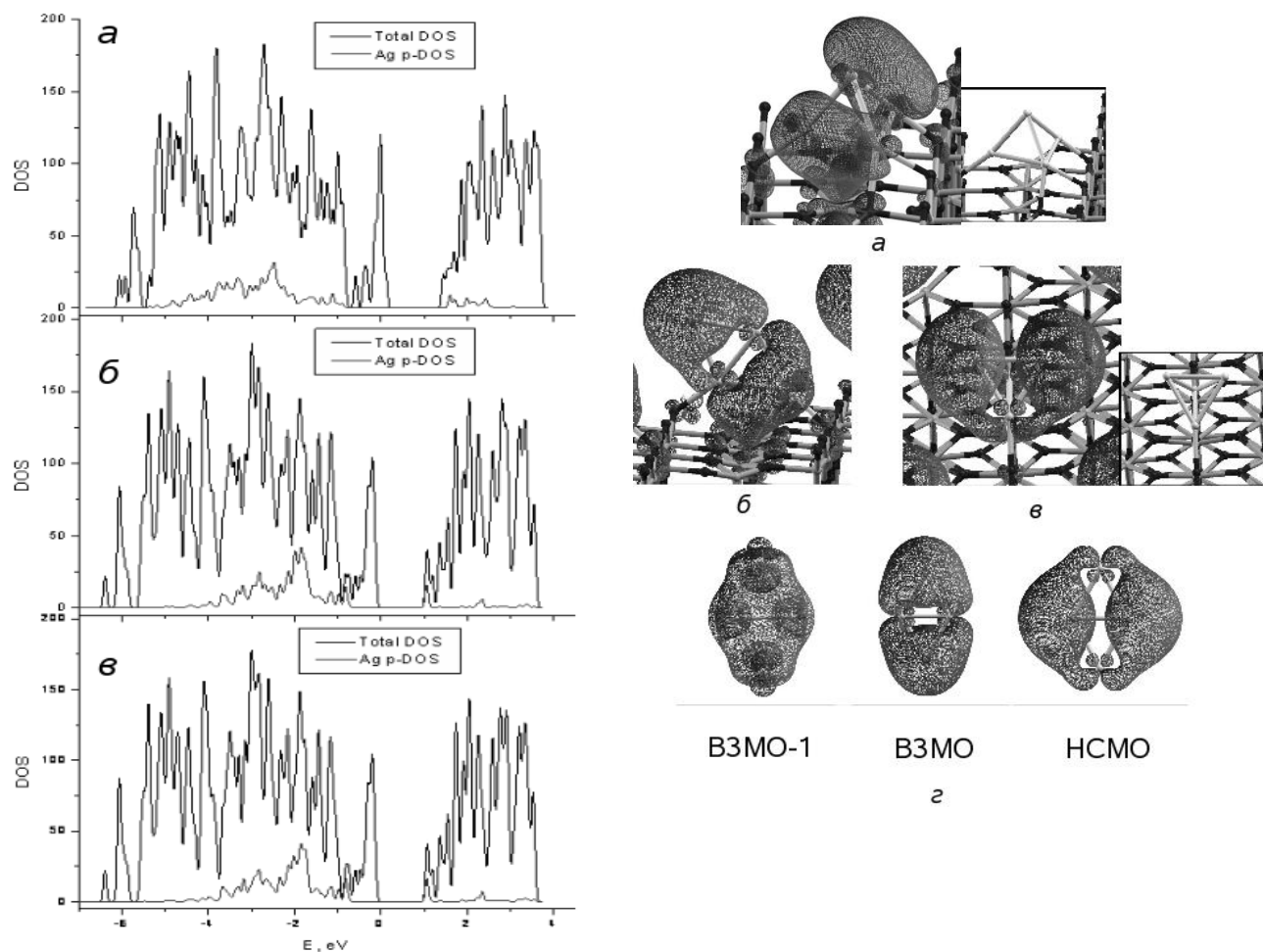


Рис. 2. Общая (верхняя линия) и спроецированная для серебра (нижняя линия) DOS-диаграммы для адсорбционных структур Ag_4/TiO_2 , сверху вниз *a*, *б*, *в* (см. рис. 1)

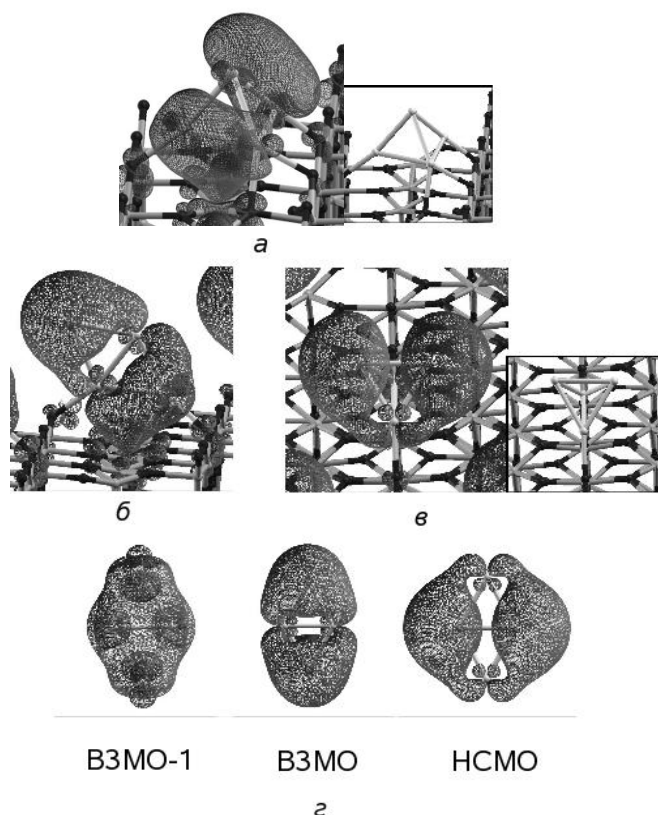


Рис. 3. *а, б и в* – изоэлектронные поверхности электронной плотности для некоторых собственных состояний структур *а, б и в* соответственно (см. рис. 1); *г* – изоэлектронные поверхности для некоторых МО тетрамера серебра

Как видно из рис. 2, *а*, в случае наиболее стабильной структуры *а*, энергия ряда молекулярных орбиталей (МО) адсорбированного кластера Ag_4 находится на уровне зоны проводимости, в то время как энергия некоторых МО – на уровне валентной зоны. На рис. 3 приведены изоэлектронные поверхности электронной плотности собственных состояний системы Ag_4/TiO_2 , энергия которых находится на уровне зоны проводимости. Сравнивая пространственную форму собственного состояния для структуры *б* с формой ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) тетрамера серебра (рис. 3, *г*), можно заключить, что связь между кластером и подложкой осуществляется в основном за счет перекрывания заполненных МО кластера с вакантными собственными состояниями поверхности, локализованными в основном на атомах $\text{Ti}(5\kappa)$. Принимая во внимание результаты расчетов полных зарядов на кластере серебра (таблица), можно предположить, что описанный механизм связывания реализуется также для структуры *а*. Следует отметить, что в данном случае в результате адсорбции кластер серебра существенно деформируется. Искажение структуры является результатом дополнительного взаимодействия кластера с мостиковыми кислородными атомами. В данном

случае перекрывание МО кластера с орбиталями кислорода максимально, так как взаимодействие осуществляется сразу с тремя атомами кислорода (рис. 1, *a*). Наличие этого дополнительного взаимодействия приводит к тому, что структура *a* характеризуется наибольшим значением энергии связи по сравнению с другими рассмотренными структурами Ag₄/TiO₂.

Таблица

Энергии связей (E_b) для тетрамеров и октамеров серебра с поверхностью TiO₂ (110) и значения полных зарядов на адсорбированных в различных положениях кластерах

Структура (рис. 1)	1, <i>a</i>	1, <i>б</i>	1, <i>в</i>	1, <i>г</i>	1, <i>д</i>	1, <i>е</i>	1, <i>ж</i>
E_b , эВ	1,97	1,54	1,44	1,45	1,36	1,36	1,19
Заряд на Ag ₄ , <i>e</i>	+1,48	+0,76	+1,16	+0,53	+0,80	+0,90	+1,27
Структура (рис. 4)	4, <i>a</i>	4, <i>б</i>	4, <i>в</i>	4, <i>г</i>	4, <i>д</i>		
E_b , эВ	1,85	1,63	1,53	1,17	1,10		
Заряд на Ag ₈ , <i>e</i>	+1,57	+1,43	+1,03	+0,78	+0,76		

DOS-диаграмма для второй по устойчивости структуры *б* (рис. 2, *б*) схожа с таковой для структуры *a*. Перпендикулярное положение кластера относительно подложки может быть объяснено, как результат взаимодействия мостиковых атомов кислорода с адсорбированным кластером. Однако, в отличие от структуры *a*, данное взаимодействие выражено в меньшей степени. Молекулярные орбитали кластера серебра в данном случае перекрываются с орбиталями только одного мостикового атома кислорода. Поэтому значение энергии связи меньше, чем для структуры *a*.

В отличие от структур *a* и *б*, в структуре *в* кластер серебра располагается над мостиковыми атомами кислорода и, следовательно, не взаимодействует с атомом Ti(5к). На DOS-диаграмме (рис. 2, *в*) можно видеть наличие собственного состояния на дне зоны проводимости, значительный вклад в которое вносят МО кластера серебра. Анализ волновой функции (рис. 3, *в*) этого собственного состояния показывает, что наибольший вклад в данное состояние вносит ВЗМО тетрамера серебра. Кроме того, имеется небольшой вклад орбиталей атомов титана и кислорода. Орбитали мостиковых атомов кислорода вносят основной вклад

в валентную зону, энергия которой значительно ниже энергии рассматриваемого собственного состояния, поэтому перекрывание между ВЗМО Ag_4 и орбиталями кислорода невелико. Учитывая вышесказанное, а также принимая во внимание отсутствие значительного взаимодействия с атомом $\text{Ti}(5\text{к})$, связь между Ag_4 и TiO_2 в положении над мостиковыми атомами кислорода значительно слабее, чем в случаях адсорбции кластера в углублении.

Анализ зарядов по Лёвдину (таблица) подтверждает сделанное ранее заключение о механизме связывания кластера серебра с подложкой. Из данных таблицы видно, что для структур, характеризующихся большей энергией связи, положительный заряд на кластере серебра больше. Как указывалось выше, в образовании связи участвует занятая МО тетрамера серебра и собственные состояния зоны проводимости подложки. При этом происходит перенос электронной плотности с кластера на подложку, и величина положительного заряда на Ag_4 коррелирует с величиной перекрывания собственных состояний кластера и подложки. Указанная тенденция наиболее сильно проявляется при адсорбции тетрамера серебра в углублении, где происходит перекрывание ВЗМО кластера с $3d$ -орбиталями $\text{Ti}(5\text{к})$. В случае адсорбции над мостиковыми атомами кислорода наличие значительного положительного заряда на кластере является, по-видимому, следствием того, что собственное состояние, в котором вклад ВЗМО тетрамера наиболее значителен, находится над уровнем Ферми, в зоне проводимости. Поэтому электронная плотность переносится с ВЗМО кластера на поверхность, и таким образом, связь носит частично ионный характер.

Адсорбция октамера серебра. В качестве исходной структуры для исследования характера взаимодействия кластера Ag_8 с поверхностью TiO_2 был выбран наиболее устойчивый изомер Ag_8 [16]. Мы провели оптимизацию геометрических параметров шести структур, отвечающих различным расположениям Ag_8 относительно подложки. Оптимизация геометрических параметров двух первоначально различных структур привела к одинаковой структуре (рис.4, в). Таким образом, после оптимизации было получено пять различных структур (рис. 4). Для наиболее устойчивых структур *а* и *б* (таблица) были построены DOS-диаграммы (рис. 5) и изоэлектронные поверхности электронной плотности (рис. 6).

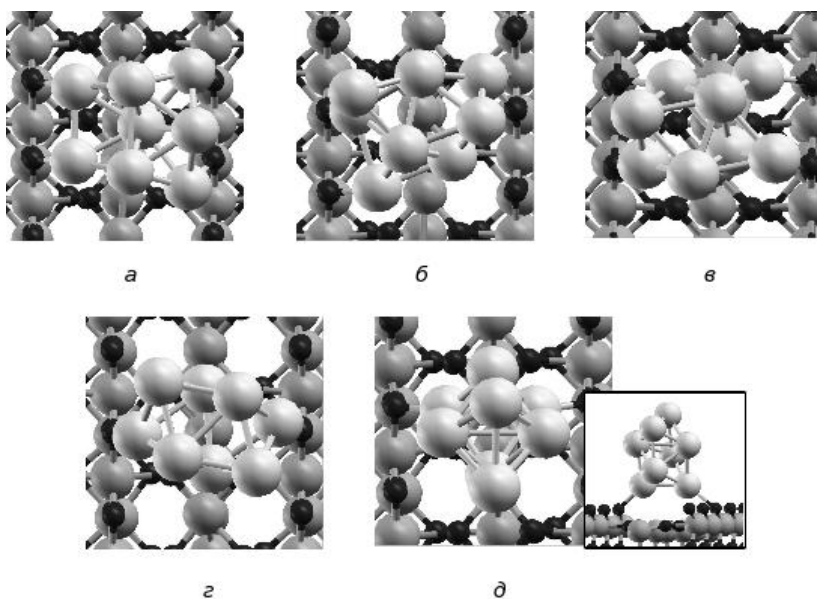


Рис. 4.
Оптимизированные
структуры
адсорбированного
октамера серебра на
стехиометрической
поверхности рутила
(110). Светлые сферы –
атомы Ag, темные – O,
серые – Ti

Из DOS-диаграмм видно, что собственные состояния, локализованные преимущественно на октамере серебра, находятся не только в валентной зоне и зоне проводимости, как в случае Ag_4 , но и в запрещенной зоне (рис. 5). Изоэлектронные поверхности распределения электронной плотности (рис. 6) строились для собственных состояний систем Ag_8/TiO_2 соответствующих энергиям 0,77 эВ, а также 2,33 эВ для структуры *а* и 1,91 эВ для *б*, в которых вклад МО серебра достаточно велик. Как видно из рис. 6, основной вклад в собственные состояния, которым соответствует энергия 0,77 эВ, вносит ВЗМО-1 октамера Ag_8 . Тогда как основной вклад в собственные состояния с более высокой энергией (2,33 эВ для *а* и 1,91 эВ для *б*), расположенные на дне зоны проводимости, вносит ВЗМО кластера, как и в случае адсорбции Ag_4 . Таким образом, появление в запрещенной зоне собственных состояний, локализованных на Ag_8 , и отсутствие таких состояний в случае Ag_4 может объясняться тем, что в случае октамера серебра различие в энергиях ВЗМО и ВЗМО-1 меньше, чем в случае тетрамера и, как следствие, ВЗМО-1 Ag_4 вносит существенный вклад в собственные состояния валентной, а не запрещенной зоны. Сужение энерге-

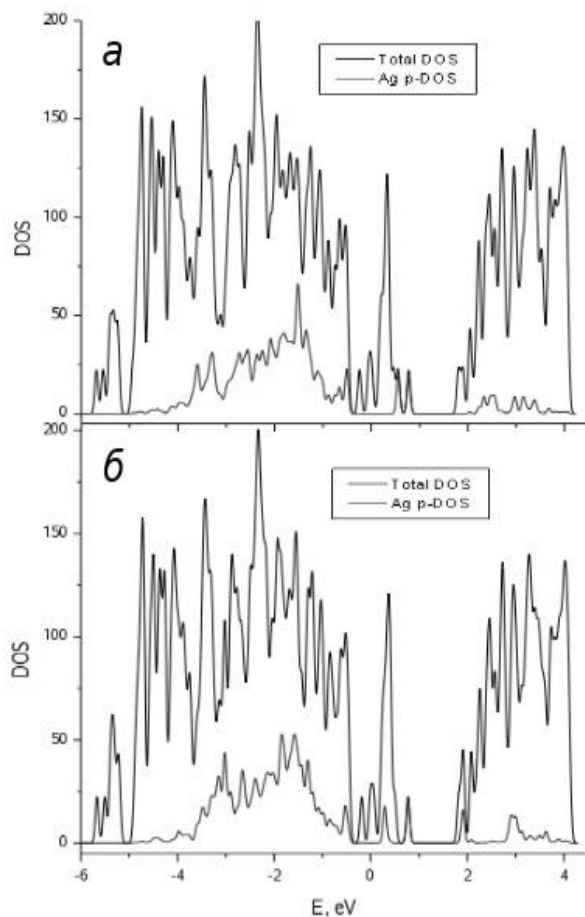


Рис. 5. Общая (верхняя линия) и спроецированная для серебра (нижняя линия) DOS-диаграммы для адсорбционных структур Ag_4/TiO_2 , сверху вниз *a* и *б* (см. рис. 4)

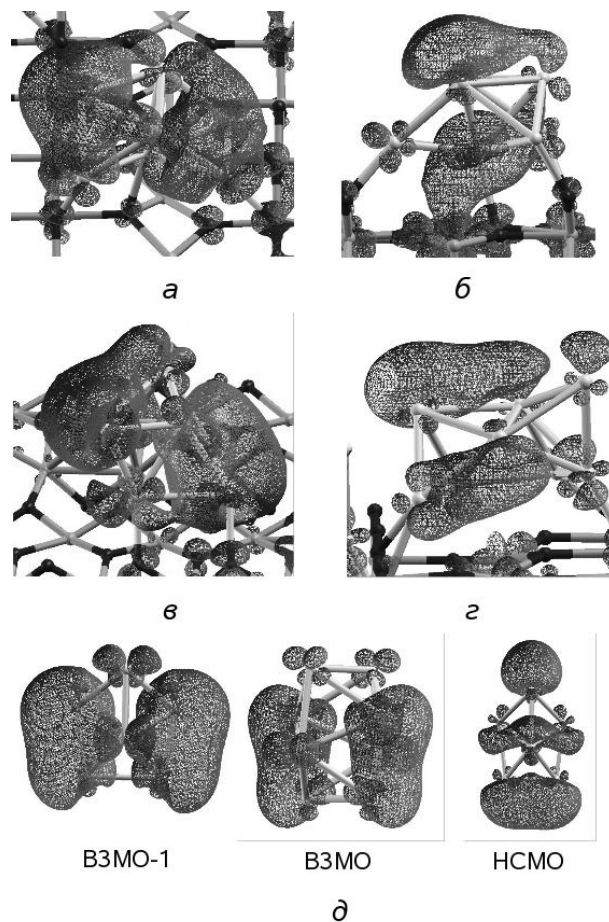
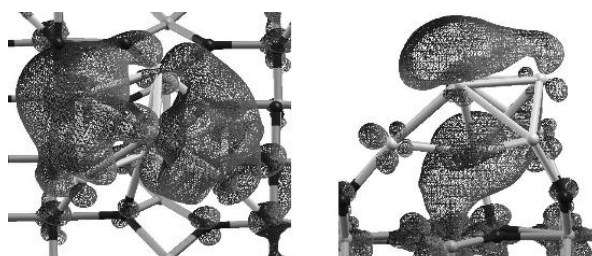
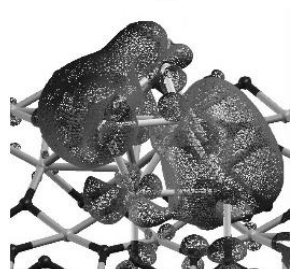


Рис. 6. *a* и *б* – изоэлектронные поверхности электронной плотности для некоторых собственных состояний структуры *a*; *в* и *г* – то же самое для структуры *б* (см. рис. 4); *д* – изоэлектронные поверхности электронной плотности для МО октамера серебра



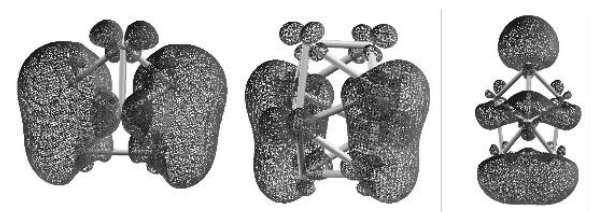
a

б



в

г



B3MO-1

B3MO

H3MO

д

Pu

с. 6. a и б – изоэлектронные поверхности электронной плотности для некоторых собственных состояний структуры *a*; *в* и *г* – то же самое для структуры *б* (см. рис. 4); *д* – изоэлектронные поверхности электронной плотности для МО октамера серебра

тических уровней при возрастании количества атомов в кластере серебра уже отмечалось нами ранее при сопоставлении расчетных и экспериментальных фотоэлектронных спектров.

Как и в случае адсорбции Ag_4 , повышенная устойчивость структуры *a* в случае адсорбции октамера объясняется тем, что для этой структуры перекрывание ВЗМО Ag_8 с 3*d*-орбиталями Ti(5к) максимально. К тому же, в случае структуры *a*, кластер Ag_8 связан с наибольшим числом мостиковых атомов кислорода. Следует также отметить, что как и для систем Ag_4/TiO_2 , достижение максимального перекрывания МО кластера с орбиталями O(2к) приводит к деформации структуры кластера при адсорбции. Анализ зарядов по Лёвдину (таблица) показывает, что при адсорбции октамера происходит перенос отрицательного заряда с кластера на подложку. При этом величина положительного заряда на Ag_8 так же, как и для Ag_4 , коррелирует с энергией связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные расчеты показывают, что наиболее выгодными при адсорбции кластеров серебра на поверхности TiO_2 являются положения в углублении между мостиковыми атомами кислорода. Это объясняется тем, что при адсорбции в углублении происходит перекрывание ВЗМО кластера с d -орбиталями атомов $\text{Ti}(5k)$. В случае адсорбции над мостиковыми атомами $\text{O}(2k)$ такое взаимодействие невозможно. Кроме того, в энергию связи кластера с подложкой вносит вклад взаимодействие Ag_8 с мостиковыми атомами $\text{O}(2k)$. Это взаимодействие является более слабым, однако приводит к искажению геометрической структуры кластера при адсорбции. Показано, что вследствие сужения энергетических уровней с увеличением количества атомов в кластере серебра для систем Ag_n/TiO_2 начинают появляться собственные состояния в запрещенной зоне, локализованные на занятых МО адсорбированного Ag_n .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Tran H., Scott J., Chiang K., Amal R. J.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. Vol. 183. P. 41–46.
2. *Shchukin D., Ustinovich E., Sviridov D., Pichat P.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2004. Vol. 3. P. 142–147.
3. *Zhang F., Jin R., Chen J. et al.* // J. Catal. 2005. Vol. 232. P. 424–431.
4. *Bowering N., Croston D., Harrison P. G., Walker G. S.* // Int. J. Photoen. 2007. Vol. 90752. P. 1–8.
5. *Grünert W., Bruckner A., Hofmeister H., Claus P.* // J. Phys. Chem. B.- 2004. Vol. 108. P. 5709–5714.
6. *Sclafani A., Herrmann J. M.* // J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 1998. Vol. 113. P. 181–192.
7. *Claus P., Hofmeister H.* // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 2766–2769.
8. *de Oliveira A. L., Wolf A., Schuth F.* // Catal. Lett. 2001. Vol. 73. P. 157.
9. *Giordano L., Pacchioni G., Bredow T., Sanz J. F.* // Surf. Sci. 2001. Vol. 471. P. 21–31.
10. *Pillay D., Wang Y., Hwang G. S.* // Catal. Today. 2005. Vol. 105. P. 78–84.
11. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 16533–16539.
12. *Baroni S., Dal Corso A., de Gironcoli S. et al.* // www.pwscf.org.
13. *Vanderbilt D.* // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 41. P. 7892–7895.
14. *Charlton G., Howes P. B., Nicklin C. L. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. P. 495–498.
15. *Matulis Vitaly E., Ivashkevich O. A., Gurin V. S.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 2003. Vol. 664-665. P. 291–308.
16. *Zhao G. F., Lei Y., Zeng Z.* // Chem. Phys. 2006. Vol. 327. P. 261–268.