УДК 544.723:544.182.3

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

# КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КЛАСТЕРА Ag<sub>2</sub> НА ПОВЕРХНОСТИ TiO<sub>2</sub> (110): СРАВНЕНИЕ КЛАСТЕРНОЙ И ПЕРИОДИЧЕСКОЙ МОДЕЛЕЙ<sup>\*</sup>

The study of adsorption of silver dimer on a rutile (110) surface has been carried out using DFT within both cluster and periodic models. The obtained data show that the interaction of silver dimers can be realized both with bridging chain oxygen atoms of substrate and with atoms located in the hollows between chains. The adsorption of  $Ag_2$  in hollow is characterized by the positive magnitudes of energy according to periodic model, on the other hand the optimization of the geometry of similar structures within the cluster model leads to desorption or dissociation of silver dimer. Considering the experimental data we can conclude that the periodic model is more preferable for studying of the  $Ag/TiO_2$  systems.

Большой интерес к изучению адсорбированных на диоксиде титана частиц серебра обусловлен тем, что такие системы проявляют себя как эффективные фотокатализаторы, причем каталитические свойства этих систем выражены сильнее, чем у анатаза, а также смеси рутила и анатаза [1, 2]. На сегодняшний день при наличии достаточно большого объема экспериментального материала по образованию и росту наноразмерных частиц металлов на поверхности диоксида титана [3–5] количество работ по квантовохимическому исследованию процессов адсорбции кластеров металлов на поверхности TiO<sub>2</sub>, в частности кластеров серебра, сравнительно невелико [6, 7]. Имеющиеся в литературе данные в основном касаются адсорбции атома серебра на поверхности рутила.

<sup>\*</sup> Авторы статьи – сотрудники НИИФХП БГУ.

В данной работе проведено квантовохимическое исследование взаимодействия стехиометрической поверхности рутила (110) с кластером  $Ag_2$ . Проанализировано изменение геометрической и электронной структуры кластера при адсорбции, а также определены наиболее стабильные положения адсорбированных кластеров на поверхности  $TiO_2$ . Для расчетов были выбраны две квантовохимические модели адсорбции – кластерная и периодическая.

## Методика проведения расчетов

### Кластерная модель

Все расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала ВЗРW91 [8]. Модели подложки рутила представляли собой кластеры с различным количеством атомов в зависимости от выбранного места адсорбции Ag2. Каждый кластер строился таким образом, что его симметрия принадлежала точечной группе С<sub>2</sub>, Однако оптимизация геометрических параметров проводилась без ограничения по симметрии. Геометрические параметры подложки были взяты из экспериментальных данных исследования структуры поверхности, и их оптимизация не проводилась [9]. Для воссоздания поля Маделунга каждый кластер подложки помещался в поле точечных зарядов (pc). Все точечные заряды размещались в узлах кристаллической решетки рутила. Величины точечных зарядов задавались исходя из данных по строению рутила, согласно которым у атомов Ti заряд равен +2, у О - -1 [10]. Для того чтобы избежать избыточной поляризации анионов кислорода подложки, по краям кластера подложки помещались ионы Ca<sup>2+</sup> вместо атомов Ti. Обоснование данной модели приведено в работах [6, 11]. Количество точечных зарядов и ионов Ca<sup>2+</sup> выбиралось таким образом, чтобы вся система оставалась в целом электронейтральной. Были проведены расчеты с кластерными моделями подложки Ti<sub>7</sub>O<sub>14</sub>Ca<sub>10</sub>(pc)<sub>662</sub>, Ti<sub>6</sub>O<sub>10</sub>Ca<sub>7</sub>(pc)<sub>773</sub>, Ti<sub>6</sub>O<sub>16</sub>Ca<sub>7</sub>(pc)<sub>911</sub>. При проведении расчетов применялись следующие базисные наборы: 6-31G [12] для атомов О; LANL2DZ [13] с эффективным ядерным потенциалом (ECP) для атомов Ті и Аg; для описания внутренних электронов ионов Ca<sup>2+</sup> использовался эффективный ядерный потенциал СЕР-4 [14].

### Периодическая модель

Для описания подложки рутила (110) в рамках периодической модели была выбрана трехслойная структура, элементарная ячейка (2×1) которой имела размеры 5,91 и 6,49 Å вдоль направлений [001] и [-110] соответственно. Между собой такие пласты разделялись прослойкой, толщина которой составляла 20 Å. При оптимизации геометрии нижний слой оставался неподвижным, что согласуется с экспериментальными данными [9]. Геометрические параметры нижнего слоя соответствовали объемному рутилу. Два верхних слоя подвергались релаксации, т. е. их геометрические параметры оптимизировались. Расчеты про-



Рис. 1. Модели адсорбции кластера Ag<sub>2</sub> на поверхности рутила (110) для расчетов в рамках кластерной модели; структуры: *а* – в оптимизированные, *г* – *е* – исходные.



водились в рамках модели DFT с обменнокорреляционным функционалом PBE96 [15]. Для описания ионов Ti и Ag были выбраны псевдопотенциалы Труллера – Мартинса [16], для О – Хаманна [17]. Набор к-векторов брался по Монкхорсту – Паку. Расчеты проводились с использованием программного пакета NWChem [18].

# Результаты и их обсуждение Кластерная модель

Для исследования адсорбции в рамках кластерной модели нами были выбраны шесть различных положений Ag<sub>2</sub> относительно подложки (рис. 1): перпендикулярное положение кластера относительно подложки над одним мостиковым двухкоординированным атомом кислорода O(2к) (рис. 1 *а*), перпендикулярное положение кластера относительно подложки, являюще-

гося мостиком над двумя двухкоординированными атомами кислорода  $O(2\kappa)$  (рис. 1 б), положение, параллельное цепочке  $O(2\kappa)$  (рис. 1 є), положение, перпендикулярное цепочке  $O(2\kappa)$  и параллельное поверхности (рис. 1 г), положение в углублении между цепями атомов  $O(2\kappa)$  параллельно им над пятикоординированными атомами титана  $Ti(5\kappa)$  (рис. 1 д), положение в углублении параллельно поверхности над трехкоординированными атомами кислорода  $O(3\kappa)$  (рис. 1 е). Модели строились исходя из результатов расчетов адсорбции атома серебра на поверхности рутила [6]. На основании данных работы [6] предполагалось, что наиболее устойчивыми будут положения над атомами  $O(2\kappa)$  по сравнению с положениями в углублении.

Были проанализированы рассчитанные расстояния между атомами серебра и атомами подложки, изменения зарядов на атомах и спиновой плотности по Малликену в результате адсорбции, а также величины энергий связи Ag<sub>2</sub> с подложкой, которая рассчитывалась по формуле

$$E_{ads} = E(Ag_2 + TiO_2) - E(Ag_2) - E(TiO_2),$$

где  $E_{ads}$  – энергия связи,  $E(Ag_2+TiO_2)$  – полная энергия адсорбированного кластера  $Ag_2$  на поверхности рутила,  $E(Ag_2)$  – полная энергия кластера  $Ag_2$ , геометрия которого оптимизировалась,  $E(TiO_2)$  – полная энергия подложки. Полученные результаты приведены в табл. 1. Кроме того, для наиболее устойчивых структур были проведены расчеты ошибки суперпозиции базисного набора (BSSE) и значения энергий связей скорректированы соответствующим образом.

Таблица 1

Рассчитанные в рамках кластерной модели значения энергий связей (*E*<sub>св</sub>), длин связей между ближайшими атомами серебра и кислорода и между двумя атомами серебра (*r*), заряда (*q*) и спиновой плотности (*ρ*<sub>s</sub>) у наиболее близкого к поверхности атома серебра для систем Ag<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Структура	<i>Е</i> <sub>св</sub> , эВ	$E_{cb}$ +BSSE, <b>9B</b>	r(Ag–O), Å	r(Ag–Ag), Á	q(Ag)	$\rho_s(Ag)$
1 a	1,86	1,56	2,20	2,65	-0,15	0,01
1 <i>6</i>	1,25	0,87	2,56	2,65	-0,08	-0,01
1 e	-0,58	-0,16	2,50	2,58	+0,10	0,29

Результаты расчетов в рамках кластерной модели показывают, что наибольшей энергией адсорбции характеризуется взаимодействие кластера Ад2 с поверхностью, когда кластер находится в перпендикулярном положении над одним атомом O(2k) (см. рис. 1 *a*), а также над двумя атомами O(2к) (см. рис. 1 б) – 1,86 и 1,25 эВ соответственно (см. табл. 1). Энергия связи в случае положения кластера над атомами O(2к) параллельно цепочке (см. рис. 1 в) составляет 0,58 эВ, однако учет BSSE приводит к отрицательной энергии связи (-0,16 эВ). Таким образом, данное расположение кластера относительно поверхности маловероятно. Оптимизация геометрических параметров структуры, где кластер Ад2 располагается перпендикулярно цепочке атомов  $O(2\kappa)$  и параллельно поверхности (см. рис. 1 *г*), привела к структуре, показанной на рис. 1 б. Два исследованных положения кластера Ag<sub>2</sub> в углублении между цепочками атомов O(2к), как оказалось, не являются стабильными. В ходе оптимизации геометрии структуры, в которой кластер располагается над атомами Ti(5к) параллельно поверхности (см. рис. 1 *д*), произошла десорбция Ag<sub>2</sub> с поверхности подложки. Наконец, оптимизация геометрических параметров структуры, где атомы серебра располагаются над атомами O(3к) (см. рис. 1 e), привела к разрыву связи Ag-Ag с дальнейшей миграцией атомов серебра в положение над двумя атомами О(2к). Таким образом, полученную в ходе оптимизации структуру можно рассматривать как результат адсорбции атомов серебра на поверхности рутила.

Данные анализа спиновой плотности и зарядов на атомах при адсорбции (см. табл. 1) показывают, что в случае положения кластера  $Ag_2$  перпендикулярно над атомами  $O(2\kappa)$  изменение спиновой плотности на ближайшем к поверхности атоме серебра весьма незначительно, в то же время на данном атоме серебра появляется небольшой отрицательный заряд, равный –0,15, в случае положения над одним атомом  $O(2\kappa)$  и –0,08 для мостикового положении над двумя атомами  $O(2\kappa)$ . Рассчитанное B3PW91/LANL2DZ значение длины связи Ag-Ag для индивидуального кластера  $Ag_2$  составляет 2,59 Å, что довольно близко к



Рис. 2. Оптимизированные структуры адсорбированных кластеров Аg<sub>2</sub> на поверхности TiO<sub>2</sub> (110), за исключением структуры *в* 

экспериментальным данным (2,53 Å) [19]. Длина связи Ag-Ag для случаев адсорбции 1 а и 1 б одинакова и составляет 2,65 Å, что превышает рассчитанную для кластера в газовой фазе величину на 0,06 Å. Таким образом, можно полагать, что связь кластера с подложкой осуществляется за счет взаимодействия р-орбиталей мостиковых атомов О(2к) с разрыхляющей молекулярной орбиталью кластера серебра. Перенос заряда с подложки на разрыхляющую орбиталь кластера приводит к увеличению длины связи Ag-Ag. Результаты расчетов для положения кластера Ад2 параллельно цепочке атомов  $O(2\kappa)$ (см. рис. 1 е) показывают, что длина связи при адсорбции кластера почти не изменилась

и равна 2,58 Å, а расстояние между атомами серебра и атомами  $O(2\kappa)$  превышает аналогичное для перпендикулярного положения кластера над одним атомом  $O(2\kappa)$  на 0,3 Å (см. табл. 1).

Результаты расчетов в рамках кластерной модели показывают, что наиболее устойчивыми являются положения кластера  $Ag_2$  перпендикулярно над мостиковыми атомами  $O(2\kappa)$ .

Периодическая модель

В рамках периодической модели были исследованы структуры, подобные рассчитанным с использованием кластерной модели: положение  $Ag_2$  перпендикулярно подложке над одним атомом  $O(2\kappa)$  (рис. 2 *a*), положение  $Ag_2$  – над двумя атомами  $O(2\kappa)$  (рис. 2 *б*), положение в углублении – параллельно поверхности над атомами  $Ti(5\kappa)$  (рис. 2 *д*) и трехкоординированное положение над атомами  $O(3\kappa)$  (рис. 2 *e*). Следует обратить внимание на то, что оптимизированная структура 2 *б* не вполне соответствует структуре 1 *б*, так как кластер серебра в этом случае располагается не строго перпендикулярно поверхности. Кроме того, были также рассчитаны структуры, в которых кластер  $Ag_2$  располагается в углублении перпендикулярно поверхности и над атомом  $Ti(5\kappa)$  (рис. 2 *e*), а также перпендикулярно поверхности в четырехкоординированном положении над двумя атомами  $O(3\kappa)$  и двумя  $Ti(5\kappa)$  (рис. 2 *e*). Расчеты в рамках периодической модели проводились как с целью сопоставления результатов с кластерной моделью, так и для наиболее полного исследования адсорбции двухатомных кластеров серебра, так как вследствие периодичности проявляется латеральное взаимодействие между кластерами адсорбата из-за близости расположения, в случае же кластерной модель дели такой эффект не наблюдается. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

-		-		-
Структура	<i>Е</i> <sub>св</sub> , эВ	r(Ag–Ag), Å	r(Ag–O), Å	q(Ag)
2 a	2,87	2,67	2,21	+0,44
2 б	1,19	2,90	2,52/3,20	+0,36
2 e	1,19	2,64	2,75	+0,37
2 ∂	2,83	3,20	3,48/3,82	+0,07
2 e	0,76	2,71	2,57	+0,32

Рассчитанные в рамках периодической модели значения энергий связей (*E*<sub>св</sub>), длин связей между ближайшими атомами серебра и кислорода и между двумя атомами серебра (*r*), заряда (*q*) у наиболее близкого к поверхности атома серебра для систем Ag<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Значения энергий связей, полученные в рамках периодической модели, несколько выше, чем таковые, рассчитанные с использованием кластерной модели (см. табл. 1 и 2). Наибольшая энергия связи наблюдается в случае положения кластера перпендикулярно над атомом  $O(2\kappa)$  2,87 эВ (см. рис. 2 *a*), что значительно превышает соответствующее значение, рассчитанное по кластерной модели. Для случая адсорбции в мостиковом положении над двумя атомами  $O(2\kappa)$  (см. рис. 2 *б*) энергия связи составляет 1,19 эВ. Следует отметить, что рассчитанные в рамках двух моделей изменения энергии адсорбции при переходе от положения над атомом  $O(2\kappa)$  к мостиковому положению кластера на качественном уровне согла-

суются между собой. Энергия взаимодействия кластера  $Ag_2$  с подложкой в углублении различается в зависимости от расположения относительно подложки. При оптимизации геометрии структуры 2 є (см. рис. 2) кластер  $Ag_2$  десорбировался с поверхности. Однако расположение кластера в четырехкоординированном углублении перпендикулярно поверхности характеризуется довольно высокой энергией связи, равной 1,19 эВ. Следует отметить, что принципиально разные результаты расчетов в рамках двух моделей (кластерной и периодической) были получены для структур 2  $\partial$  и 2 е. Так, в рамках периодической модели в случае расположения кластера в трехкоординированной позиции (см. рис. 2 е) энергия связи составила 0,76 эВ, что хорошо согласуется с данными расчетов работы [4]. Отметим, что оптимизация геометрических параметров подобной структуры в рамках кластерной модели привела к диссоциации  $Ag_2$  на атомы. Согласно расчетам в рамках периодической модели, взаимодействие  $Ag_2$  с поверхностью рутила в положении над двумя атомами  $Ti(5\kappa)$  (см. рис. 2 d) характеризуется высокой энергией связи – 2,83 эВ, хотя в случае аналогичного расчета по кластерной модели произошла десорбция.

Рассчитанная методом PBE96 с псевдопотенциалом Труллера – Мартинса длина связи Ag-Ag в газовой фазе равна 2,62 Å. Для положения кластера над атомами  $O(2\kappa)$  длина данной связи составляет 2,67 и 2,90 Å над одним атомом  $O(2\kappa)$  и над двумя соответственно (см. табл. 2). Как видно, при адсорбции кластера межъядерное расстояние увеличивается. Расчетные значения зарядов на атомах серебра составляют для положения над одним атомом  $O(2\kappa)$  +0,44, а над двумя +0,36, т. е. наблюдается перенос заряда от кластера к подложке, что также сопровождается увеличением заряда на мостиковых атомах  $O(2\kappa)$  при адсорбции на –0,10. Следует отметить, что данный результат не согласуется с расчетами в рамках кластерной модели.

При адсорбции кластера  $Ag_2$  в углублении во всех рассмотренных случаях наблюдается увеличение межъядерного расстояния в димере серебра. Так, длина связи Ag-Ag составила для структуры 2 *e* 2,64 Å, а для структуры 2 *e* – 2,71 Å. Однако наибольшее значение межатомного расстояния Ag-Ag (3,20 Å) соответствует структуре 2  $\partial$ , в которой атомы Ag pacnoлагаются над атомами  $Ti(5\kappa)$ . Такое расстояние близко к расстоянию между атомами  $Ti(5\kappa)$  подложки. Данную ситуацию можно представить как адсорбцию двух атомов серебра в соседних позициях над атомами  $Ti(5\kappa)$ . Заряды на атомах кластера в углублении, как и над мостиковыми атомами  $O(2\kappa)$ , положительны и равны +0,37 и +0,32 для четырех- и трехкоординированных положений, т. е. наблюдается перенос заряда к подложке, вероятнее всего, за счет взаимодействия B3MO кластера с вакантными орбиталями атомов подложки.

Сравнение кластерной и периодической моделей

Как видно из рис. 2, в структурах 2  $\partial$  и 2 e кластер  $Ag_2$  располагается не строго перпендикулярно либо параллельно мостиковым атомам  $O(2\kappa)$  и параллельно поверхности подложки, а отклонен от предполагаемого положения. Это, по-видимому, происходит вследствие латерального взаимодействия кластеров между собой. Выбранная для периодических расчетов элементарная ячейка поверхности рутила (2×1) предполагает трансляцию на расстояния, по своей величине сравнимые с межатомным расстоянием в кластере. Поэтому при перпендикулярном положении  $Ag_2$  относительно поверхности латеральное взаимодействие проявляется только как слабое электростатическое между соседними кластерами, однако при расположении кластера параллельно поверхности возможно проявление более сильного взаимодействия атомов кластера, когда один мостиковый атом  $O(2\kappa)$  фактически будет взаимодействовать с двумя атомами серебра, находящимися от него по обе стороны в углублениях. Данные эффекты не могут проявляться при расчетах в рамках кластерной модели, поскольку она воспроизводит условия адсорбции при невысоких значениях покрытия поверхности адсорбатом.

Сопоставление результатов расчетов в рамках двух моделей для аналогичных структур показывает, что значения энергии связи кластера с подложкой и геометрические характеристики в целом согласуются только при расположении кластера над мостиковыми атомами  $O(2\kappa)$  (структуры 1 *a* – *в* для кластерной модели и структуры 2 *a* и 2 б для периодической). Очевидная разница в результатах расчетов появляется при расположении кластера  $Ag_2$  в углублении параллельно поверхности над двумя атомами  $Ti(5\kappa)$  (структуры 1 *д* и 2 *д*), где в случае кластерной модели наблюдалась десорбция, тогда как согласно периодической модели такая структура характеризуется довольно высокой энергией связи (см. табл. 2). По

#### Вестник БГУ. Сер. 2. 2008. № 3

данным экспериментов с использованием СТМ, двухатомные кластеры серебра адсорбируются и агрегируют преимущественно в углублениях между цепочками мостиковых атомов О(2к) в соотношении 9:1 по сравнению с положениями над атомами О(2к) [3-5]. Принимая во внимание довольно высокие значения энергий связей для положений кластера в углублении (структуры 2 e - e), более верными следует считать результаты расчетов в рамках периодической, а не кластерной модели для систем Ag/TiO<sub>2</sub>.

Исследование адсорбции димера серебра на поверхности рутила (110) в рамках кластерной и периодической моделей показали, что взаимодействие серебра осуществляется как с мостиковыми цепочечными атомами кислорода подложки, так и с атомами, расположенными в углублении между цепочками. Согласно кластерной модели при адсорбции Ag<sub>2</sub> над мостиковыми атомами O(2к) происходит частичный перенос заряда от кластера Ag<sub>2</sub> к подложке за счет взаимодействия разрыхляющей молекулярной орбитали (МО) кластера с занятыми орбиталями атомов кислорода. Положительные значения энергии связи Ag<sub>2</sub> с поверхностью рутила при адсорбции в углублении получаются лишь в случае периодической модели. Согласно этой модели адсорбция Ag<sub>2</sub> в углублении сопровождается частичным переносом заряда от кластера к подложке, вероятнее всего, вследствие взаимодействия связывающей МО Ag<sub>2</sub> с орбиталями атомов подложки. Принимая во внимание имеющиеся экспериментальные данные, можно сделать вывод, что периодическая модель является более предпочтительной для исследования систем Ag/TiO<sub>2</sub>.

1. Tran H., Scott J., Chiang K., Amal R.J. // Photochem. Photobiol. A: Chem. 2006. Vol. 183. P. 41.

2. Shchukin D., Ustinovich E., Sviridov D., Pichat P. // Photochem. Photobiol. Sci. 2004. Vol. 3. P. 142.

3. Benz L., Tong X., Kemper P. et al. // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122. № 081102.

4. Tong X., Benz L., Chrétien S. et al. // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 123. № 204701. 5. Tong X., Benz L., Kolmakov A. et al. // Surf. Sci. 2005. Vol. 575. P. 60.

- 6. Giordano L., Pacchioni G., Bredow T., Sanz J.F. // Surf. Sci. 2001. Vol. 471. P. 21.
- 7. Pillay D., Wang Y., Hwang G.S. // Catal. Today. 2005. Vol. 105. P. 78.
- 8. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33. P. 8822.
- 9. Charlton G., Howes P.B., Nicklin C.L. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. P. 495.
- 10. Heise R., Courths R. // Solid State Commun. 1992. Vol. 84. P. 599.
- 11. Bredow T., Aprà E., Catti M., Pacchioni G.// Suff. Sci. 1998. Vol. 418. P. 150.
- 12. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56. № 2557. 13. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. № 270.

- 14. Stevens W., Basch H., Krauss J. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. № 6026.
- 15. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 16533.
- 16. Troullier N., Martins J.L. // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. P. 1993.

17. Hamann D.R., Schlüter M., Chiang C. // Phys. Rev. Lett. 1979. Vol. 43. P. 1494. 18. Apra E., Windus T.L., Straatsma T.P. et al. // NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.7. 2005.

19. Simard B., Hackett P.A., James A.M. et al. // Chem. Phys. Lett. 1991. Vol. 186. P. 415. Поступила в редакцию 08.09.08.

Алексей Станиславович Можейко – младший научный сотрудник.

Виталий Эдвардович Матулис – кандидат химических наук, научный сотрудник.

Олег Анатольевич Ивашкевич – член-корреспондент НАН Беларуси, директор НИИФХП БГУ.