

PACS: 71.15.Mb, 73.43.Cd

Н.В. Токий, В.В. Токий

ГИДРОКСИЛАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ (100) ПЛАСТИНЫ АНАТАЗА МЕТОДОМ DFT

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 10 октября 2019 года

Проведена квантово-механическая оценка влияния расстояния между молекулой гидроксила и поверхностью (100) анатаза на полную энергию системы и ее составляющие. Моделирование выполнено в рамках теории функционала плотности (DFT). Использование DFT для диоксида титана проведено на основе приближения локальной плотности. При контакте гидроксильной группы с поверхностью (100) бесконечной пластины анатаза, т.е. при гидроксилации этой поверхности, обнаружены монотонные и немонотонные (с минимумом или максимумом) изменения составляющих полной энергии ячейки. Минимизацией полной энергии ячейки определено предсказываемое равновесное положение гидроксильной группы OH относительно поверхности (100) диоксида титана TiO_2 со структурой анатаз.

Ключевые слова: гидрофобность, гидроксилация, гидроксил, моделирование, теория функционала плотности, диоксид титана, анатаз

Введение

Диоксид титана широко используется в различных областях благодаря его уникальным свойствам [1,2]. Он является перспективным материалом для фотокатализаторов, для производства водорода и электрической энергии в солнечных элементах. Его применяют при изготовлении кислородных сенсоров, покрытий, прозрачных, полупроводниковых и ферромагнитных устройств спинтроники, варисторов, электрохромных устройств (окна, зеркала, дисплеи), тонкопленочных оптических интерференционных и самоочищающихся покрытий. TiO_2 используют в качестве белого пигмента в фармацевтике и косметике, а также в качестве биосовместимых костных имплантатов.

Оксид титана существует в виде нескольких модификаций. В природе встречаются кристаллы с тетрагональной сингонией (анатаз, рутил) и ромбической (брукит) [3]. В последнее время ввиду использования диоксида титана как гетерогенного катализатора [4] повысился интерес к изучению поверхностей (101) и (001) анатаза [5], в частности терминальной и мостиковой гидроксильных групп на поверхности (101) анатаза [6,7].

Цель настоящей работы – продолжить начатое нами [8] теоретическое рассмотрение физических механизмов управления гидрофобностью поверхности

(100) диоксида титана со структурой анатаза при изменении расстояния между гидроксильной группой OH и поверхностными слоями. Нужно отметить, что свойства этой поверхности были предметом интереса авторов работы [9].

1. Атомная модель ячейки бесконечной пластины анатаза с поверхностью (100)

Анатаз имеет структуру тетрагональной симметрии (пространственная группа I_{41}/amd) [10,11]. Для изучения гидроксильной поверхности (100) диоксида титана со структурой анатаза нами была построена атомная модель ячейки пластины TiO_2 . В качестве формы ячейки выбран прямоугольный параллелепипед с ребрами $\mathbf{a} \times \mathbf{b} \times \mathbf{c}$, их длина (в Å) составляет: $a = 27.125$, $b = 3.875$, $c = 9.514$. Базисный вектор для ядра атома s в ячейке можно записать в виде $\tau_s = \tau_a^s \mathbf{a} + \tau_b^s \mathbf{b} + \tau_c^s \mathbf{c}$. Ячейка, моделирующая гидроксильную поверхность (100) диоксида титана, состоит из 38 атомов, в том числе 12 Ti, 1 H, 25 O (таблица).

2. Метод теории функционала плотности в программном пакете ABINIT

Моделирование гидроксильной поверхности (100) пластины диоксида титана со структурой анатаза было выполнено в рамках DFT [12–14]. Главным принципом DFT является описание взаимодействия системы фермионов через трехмерную электронную плотность, а не через их многомерные волновые функции. Применение нами DFT для диоксида титана проведено на основе приближения обменно-корреляционного потенциала. Нужно, однако, отметить, что до сих пор существуют проблемы при выборе обменно-корреляционного потенциала и базисных волновых функций. Широкое распространение получил способ выбора этого локального потенциала в виде потенциала для однородного электронного газа – так называемое приближение локальной плотности (LDA).

Моделирование проводили в программе ABINIT [15–17] с помощью abinit-инструмента (Version 2.8.3) nanoHUB [18–20]. Реализацию DFT [12] в LDA для энергии обменной корреляции электронов осуществляли с использованием псевдопотенциалов Troullier–Martins [21] для Ti, O и H (предлагаемых по умолчанию в пакете ABINIT), а также энергии обрезания для плоских волн 70 Ha.

3. Составляющие полной энергии ячеек кристалла при гидроксильной поверхности (100) диоксида титана

Зная зависимости полной энергии* E_{tot} твердых тел от положений атомов, можно получить почти все решеточные динамические свойства твердых тел.

* Термин «полная энергия», используемый здесь, относится к общей энергии системы замороженных ядер. Кинетической энергией ядер пренебрегаем.

Таблица

Координаты атомов ячейки диоксида титана со структурой анатаз

Атом s	τ_a	τ_b	τ_c
Ti	2/14	0	
	4/14		
	6/14		
	2/14	1/2	1/4
	4/14		
	6/14		
	3/14		
	5/14		1/2
	7/14		
	3/14	0	3/4
	5/14		
	7/14		
O	2/14	0	1/5
	4/14		
	6/14		
	2/14	1/2	9/20
	4/14		
	6/14		
	2/14		
	4/14		1/20
	6/14		
	2/14	0	4/5
	4/14		
	6/14		
	3/14		
	5/14		11/20
	7/14		
	7/14	1/2	3/10
	5/14		
	3/14		
	3/14		
	5/14		7/10
	7/14		
	3/14	0	19/20
	5/14		
	7/14		
	7.6/14–9/14	1/2	
H	8.15/14–9.55/14		

Для расчета величины E_{tot} из первых принципов используем приближения: 1) адиабатическое (Борна–Оппенгеймера), в котором электроны считаются находящимися в основном состоянии по отношению к мгновенному положению ядер, а энергия основного состояния является эффективным потенциалом для ядерных движений; 2) приближение локального функционала

плотности, в котором электронные обменно-корреляционные взаимодействия аппроксимируются локальным функционалом плотности; 3) приближение псевдопотенциала, в котором взаимодействия между валентными электронами и атомным ионным остовом моделируются псевдопотенциалами.

Полная энергия ячейки кристалла в теории псевдопотенциалов может быть выражена формулой [22,23]:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{loc}} + E_{\text{nonloc}} + E_{\text{corr-core}} + E_{\text{H}} + E_{\text{xc}} + E_{\text{EW}} \quad (1)$$

и представляет собой сумму энергий, которые подробно рассмотрим ниже.

3.1. Энергии взаимодействия валентных электронов с ионным остовом

Энергию локального электрон-ионного взаимодействия рассматриваемой ячейки кристалла рассчитываем по формуле

$$E_{\text{loc}} = \sum_s \int d\mathbf{r} \rho_v^{PP}(\mathbf{r}) V_{s\text{-ion,loc}}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s). \quad (2)$$

Здесь $\rho_v^{PP}(\mathbf{r}) = \sum_l n_l |R_l^{PP}(\mathbf{r})|^2$ – валентная псевдоплотность, где n_l и $R_l^{PP}(\mathbf{r})$ –

соответственно заполненность и псевдоволновая функция для одноэлектронного состояния с угловым моментом l ; $V_{s\text{-ion,loc}}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s)$ – локальный псевдопотенциал ионного остова атома s в ячейке; $\boldsymbol{\tau}_s$ – базисный вектор для атома s .

Энергию нелокального электрон-ионного взаимодействия рассматриваемой ячейки кристалла находим следующим образом:

$$E_{\text{nonloc}} = \sum_{l,s} n_l \int d\mathbf{r} R_l^{*PP}(\mathbf{r}) V_{\text{nonloc},l}^s(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s) R_l^{PP}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где $V_{\text{nonloc},l}^s(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s)$ – нелокальный псевдопотенциал ионного остова атома s в ячейке, зависящий от углового момента l .

Энергию коррекции ионного остова всех атомов ячейки (the energy correction of the ion core of all atoms) используем в виде [22]:

$$E_{\text{corr-core}} = \sum_s \int d\mathbf{r} \rho_v^{PP}(\mathbf{r}) \left[V_{\text{xc}}([\rho_v^{PP}], \mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s) - V_{\text{xc}}([\rho_v^{PP} + \rho_{s\text{-core}}^{AE}], \mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_s) \right], \quad (4)$$

где V_{xc} – обменно-корреляционный псевдопотенциал, ρ_{core}^{AE} – всеэлектронная плотность ионного остова атома s .

Эта энергия может быть обозначена так же, как в работе [23]: $E_{\text{psp-core}}$ (the pseudo-core energy).

3.2. Энергии взаимодействия валентных электронов между собой

Энергия Хартри валентных электронов каждой ячейки равна

$$E_H[\rho_v^{PP}] = \frac{1}{2} \int \rho_v^{PP}(\mathbf{r}) V_H^{PP}(\rho_v^{PP}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (5)$$

где V_H^{PP} – валентный псевдопотенциал Хартри.

В приближении локального функционала плотности обменно-корреляционная энергия валентных электронов может быть выражена для каждой ячейки как

$$E_{xc}[\rho_v^{PP}] = \int \rho_v^{PP}(\mathbf{r}) V_{xc}(\rho_v^{PP}(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (6)$$

3.3. Энергия кулоновского ион-ионного взаимодействия

Кулоновскую энергию ионной системы очень трудно вычислить с помощью прямого суммирования в реальном пространстве, поскольку кулоновское взаимодействие дальнедействующее. В обратном пространстве это взаимодействие также дальнедействующее, поэтому проблема не решается выполнением суммирования. Решить эту проблему можно методом быстрой сходимости Эвальда:

$$E_{Ew} = \sum_{s,t} \frac{Z_s Z_t}{|\boldsymbol{\tau}_s - \boldsymbol{\tau}_t|}. \quad (7)$$

3.4. Кинетическая энергия

Кинетическую энергию определим по формуле

$$E_{kin} = \sum_l n_l \int d\mathbf{r} R_l^{*PP}(\mathbf{r}) (-\nabla^2) R_l^{PP}(\mathbf{r}), \quad (8)$$

где n_l и $R_l^{PP}(\mathbf{r})$ – соответственно заполненность и псевдоволновая функция для одноэлектронного состояния с угловым моментом l .

4. Полная энергия ячеек и ее составляющие при гидроксилации поверхности (100) диоксида титана для различных положений гидроксильной группы

Изменение полной энергии ячеек при гидроксилации поверхности (100) диоксида титана со структурой анатаз для различных положений гидроксильной группы показано на рис. 1. Минимум полной энергии наблюдается при нахождении гидроксильной группы на расстоянии $1.08/14a$ от поверхности (100) TiO_2 . Иными словами, возникает равновесное состояние гидроксильной группы на поверхности пластины.

Результаты моделирования монотонного изменения компонент полной энергии, отсчитываемых от значений в равновесном положении, представлены на рис. 2.

Из результатов моделирования и рис. 2,а следует, что с приближением гидроксильной группы к поверхности диоксида титана:

– отрицательная величина энергии локального электрон-ионного взаимодействия монотонно возрастает по модулю и в равновесном положении составляет -5422.02 Ha;

– положительная величина энергии Хартри валентных электронов увеличивается монотонно и в равновесном положении составляет 2577.94 Ha;

– отрицательная величина обменно-корреляционной энергии валентных электронов монотонно возрастает по модулю и в равновесном положении составляет -130.29 Ha;

– положительная величина энергии кулоновского ион-ионного взаимодействия монотонно возрастает и в равновесном положении составляет 2159.67 Ha.

Из результатов моделирования и рис. 2,б следует, что с приближением гидроксильной группы к поверхности диоксида титана:

– отрицательная величина энергии нелокального электрон-ионного взаимодействия изменяется немонотонно (имеет максимум) и в равновесном положении составляет -23.69 Ha (с максимумом);

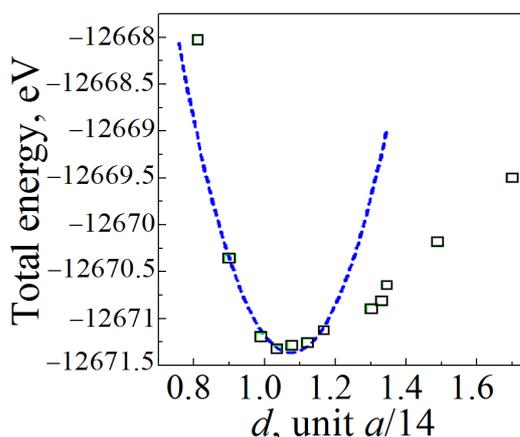


Рис. 1. Влияние расстояния d от гидроксильной группы до поверхности (100) пластины анатаза на изменение полной энергии ячейки

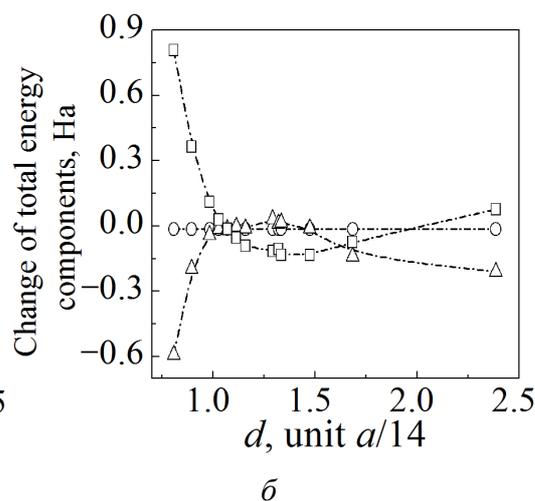
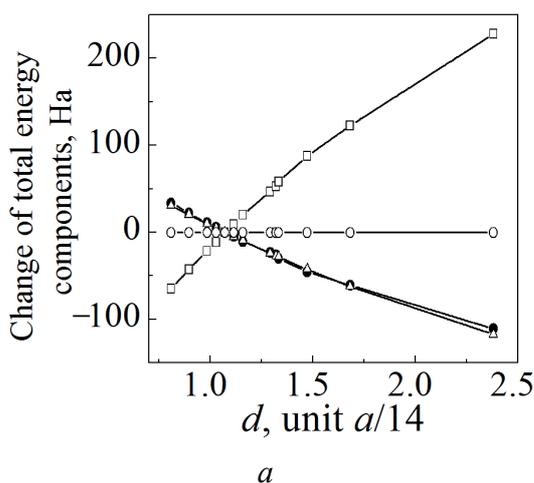


Рис. 2. Влияние расстояния d от гидроксильной группы до поверхности (100) пластины анатаза на изменение составляющих полной энергии ячейки: *а*: \square – энергии локального электрон-ионного взаимодействия, \bullet – энергии Хартри валентных электронов, Δ – энергии кулоновского ион-ионного взаимодействия, \circ – обменно-корреляционной энергии валентных электронов; *б*: Δ – энергии нелокального электрон-ионного взаимодействия, \square – кинетической энергии, \circ – энергии коррекции ионного остова

- положительная величина энергии коррекции ионного остова не изменяется и в равновесном положении имеет значение 25.95 Ha;
- положительная величина кинетической энергии носит немонотонный характер, имеет минимум на расстоянии $1.3/14a$ от поверхности (100) диоксида титана и в равновесном положении составляет 346.78 Ha.

Выводы

При контакте гидроксильной группы с поверхностью (100) бесконечной пластины диоксида титана, т.е. при гидроксилации этой поверхности, обнаружены как монотонные, так и немонотонные (с минимумом или максимумом) изменения составляющих полной энергии ячейки.

К группе монотонно изменяющихся составляющих относятся: энергия локального электрон-ионного взаимодействия, энергия Хартри валентных электронов, энергия кулоновского ион-ионного взаимодействия и обменно-корреляционная энергия валентных электронов.

Группа немонотонно изменяющихся составляющих включает энергию не-локального электрон-ионного взаимодействия (с максимумом) и кинетическую энергию (с минимумом).

Результаты моделирования энергии коррекции ионного остова показали, что в нашем приближении положительная величина этой составляющей не изменяется.

Таким образом, минимизацией полной энергии ячейки определено предсказываемое равновесное положение гидроксильной группы относительно поверхности (100) анатаза.

Авторы выражают искреннюю признательность к.ф.-м.н. А.В. Головчану за конструктивное обсуждение работы.

1. *U. Diebold*, Surf. Sci. Rep. **48**, 53 (2003).
2. *В.В. Токий, Т.Е. Константинова, Н.В. Токий, Д.Л. Савина, В.М. Погибко, Л.Г. Гусакова, Н.А. Спиридонов*, Наносистемы, Наноматериалы, Нанотехнологии **2**, 849 (2004).
3. *D.-W. Kim, N. Enomoto, Z. Nakagawa, K. Kawanura*, J. Am. Ceram. Soc. **79**, 1095 (1996).
4. *J.D.A. Pelletier, J.-M. Basset*, Acc. Chem. Res. **49**, 664 (2016).
5. *S. Kashiwaya, J. Morasch, V. Streibel, T. Toupance, W. Jaegermann, A. Klein*, Surfaces **1**, 73 (2018).
6. *I.M. Nadeem, G.T. Harrison, A. Wilson, C.L. Pang, J. Zegenhagen, G. Thornton*, J. Phys. Chem. **B122**, 834 (2018).
7. *R. Martinez-Casado, G. Mallia, N.M. Harrison, R. Pérez*, J. Phys. Chem. **C122**, 20736 (2018).
8. *Н.В. Токий, В.В. Токий*, Материалы IV Международной научной конференции «Донецкие чтения 2019: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности», Том 1: Физико-математические и технические науки. Часть 2, С.В. Беспалова (ред.), Изд-во ДонНУ, Донецк (2019), с. 147.

9. N. Ruzycski, G.S. Herman, L.A. Boatner, U. Diebold, Surf. Sci. **529**, L239 (2003).
10. K.V.K. Rao, S.V.N. Naidu, L. Iyenga, J. Am. Ceram. Soc. **53**, 124 (1970).
11. M. Horn, C.F. Schwerdtfeger, E.P. Meagher, Z. Kristallogr. **136**, 273 (1972).
12. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
13. N.V. Tokiy, V.V. Tokiy, ФТВД **29**, № 2, 56 (2019).
14. N.V. Tokiy, D.L. Savina, V.V. Tokiy, Materials of Mediterranean-East-Europe Meeting «Multifunctional Nanomaterials (NanoEuroMed 2011)», Uzhgorod (2011), с. 165–166.
15. <http://www.abinit.org>.
16. X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan, Comp. Mater. Sci. **25**, 478 (2002).
17. X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, D.C. Allan, Z. Kristallogr. **220**, 558 (2005).
18. <http://www.nanohub.org>.
19. G. Klimeck, M. McLennan, S.P. Brophy, G.B. Adams III, M.S. Lundstrom, Comput. Sci. Eng. **10**, № 5, 17 (2008).
20. A. Palaria, X. Wang, B.P. Haley, M. Mannino, G. Klimeck, «ABINIT on nanoHUB».
21. N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev. **B43**, 1993 (1991).
22. B.B. Токиї, Д.Л. Савіна, Н.В. Токиї, ФТВД **23**, № 2, 114 (2013).
23. S. Poncé, G. Antonius, P. Boulanger, E. Cannuccia, A. Marini, M. Côté, X. Gonze, Comput. Mater. Sci. **83**, 341 (2014).

N.V. Tokiy, V.V. Tokiy

HYDROXYLATION OF (100) SURFACE OF ANATASE PLATE BY DFT METHOD

We performed a quantum mechanical estimation of effect of distance between the hydroxyl group and the surface of dioxide titanium on the total energy of the system and its components. The modeling was done within the framework of the density functional theory (DFT). Applications for anatase are based on the approximation of local density (LDA). When a hydroxyl group contacts the (100) surface of an infinite plate of anatase, both monotonous and nonmonotonic (with a minimum or maximum) change in the components of the total energy are detected. By minimizing the total energy of the cell, the predicted equilibrium position of the hydroxyl group with respect to the surface anatase is determined.

Keywords: hydrophoby, hydroxylation, hydroxyl, modeling, density functional theory, dioxide titanium, hydroxyl, anatase

Fig. 1. The effect of the distance d from the hydroxyl group to the (100) surface of anatase on the total energy of cell

Fig. 2. The effect of the distance d from the hydroxyl group to the (100) surface of the anatase on the components of the total energy: a : \square – local electron-ion interaction, \bullet – Hartree energy of valence electrons, Δ – Coulomb ion-ion interaction, \circ – exchange-correlation energy of valence electrons; b : Δ – non-local electron-ion interaction, \square – kinetic energy, \circ – energy correction of the ion core