

УДК 539.192+541.183

Строение поверхности диоксида титана и природа ее адсорбционных центров

В. В. Лобанов, А. М. Нестеренко, Ю. И. Горлов

Институт химии поверхности НАН Украины
Украина, 252039, Киев, просп. Науки, 31

В работе рассмотрены кластерные модели кристаллографических граней (с низкими индексами Миллера) поверхности кристаллических модификаций диоксида титана — рутила и анатаза. Описана последовательная методика построения элементарных ячеек идеальных поверхностей, получаемых путем удаления соответствующих атомов из элементарной ячейки объемной фазы. В рамках этой модели дана оценка относительной устойчивости атомных конфигураций различных граней рутила и анатаза с идеальной структурой в процессах релаксации и реконструкции. Изучено распределение электростатического потенциала в окрестности граней (100), (101) и (110) рутила, на основании чего высказано предположение о возможной структуре первичных адсорбционных комплексов электронодонорных молекул. Выполнены квантовохимические расчеты кластеров, моделирующих гидратированные и гидроксильные состояния упомянутых граней и подробно рассмотрен механизм диссоциативной хемосорбции воды на грани (110) рутила, а также выяснены факторы, отличающие ее от физической адсорбции.

Введение

Двуокись титана — продукт многотоннажного химического производства. Она используется в промышленности как пигмент белых красок, а также нашла широкое применение в качестве подложки для различного рода катализаторов. В связи с этим понятен большой интерес к изучению химии и физики поверхности кристаллического и дисперсного диоксида титана. Особенно он возрос после открытия фотокаталитического разложения воды на электроде из монокристалла TiO_2 [1], а также после установления того факта, что в фотоэлектрохимических ячейках, содержащих коллоидные частицы двуокиси титана, можно достичь полной деструкции органических соединений, наличие которых в атмосфере и в воде крайне нежелательно [2, 3]. Эти экспериментально полученные данные открыли, без преувеличения, новую эру в гетерогенном катализе с использованием полупроводникового субстрата. По сравнению с другими по-

лупроводниковыми катализаторами, диоксид титана биологически и химически инертен, устойчив по отношению к фотодеструкции и химической коррозии, а также, что немаловажно, относительно дешевый.

Двуокись титана существует в трех кристаллических модификациях: рутил, анатаз и брукит. Обычно в химической практике используют только рутил и анатаз, структуру которых можно представить в виде трехмерных цепей из октаэдров TiO_6 . В каждом из них центральный ион Ti^{+4} окружен шестью анионами O^{2-} , четыре из которых находятся в экваториальном положении, а два в аксиальном. Октаэдры в рутиле слегка искажены, однако они еще обладают орторомбической симметрией. В анатазе искажения более существенны, что приводит к понижению орторомбической симметрии. Расстояния между атомами титана в анатазе составляют 3,79 и 3,04 Å, в то время как в рутиле они несколько мень-

ше и равны 3,57 и 2,96 Å. Связи Ti–O, наоборот, в анатазе (1,934 Å (экваториальные) и 1,980 Å (аксиальные)) короче, чем в рутиле (1,949 Å (экваториальные) и 1,988 Å (аксиальные)) [4]. В рутиле каждый октаэдр соприкасается с десятью соседними октаэдрами, в то время как в анатазе таких соседей восемь. Удельный вес рутила несколько выше, и он термодинамически устойчивее анатаза во всем температурном интервале существования твердой фазы. Энтальпия образования рутила равна –890,8 кДж/моль, анатаза — –885,8 кДж/моль [5].

Можно считать, что в настоящее время пространственное строение и электронные свойства объемной фазы кристаллической двуокиси титана изучены довольно полно как экспериментально [5–7], так и теоретически [8–11]. Однако этого нельзя сказать в отношении структуры и свойств поверхности кристаллического и дисперсного диоксида титана, хотя по этому вопросу существует довольно обширная литература.

Кластерные модели поверхности рутила

Рассмотрим топографию и расположение атомов на кристаллографических гранях рутила и анатаза. На рис. 1 приведена элементарная ячейка объемной кристаллической фазы рутила.

В литературе имеется много сведений о ее параметрах (a, b, c) [12]. В используемых нами моделях были выбраны следующие значения $a = b = 4.593$ Å, $c = 2.959$ Å [4].

Как следует из экспериментальных данных [13], а также из теоретического рассмотрения

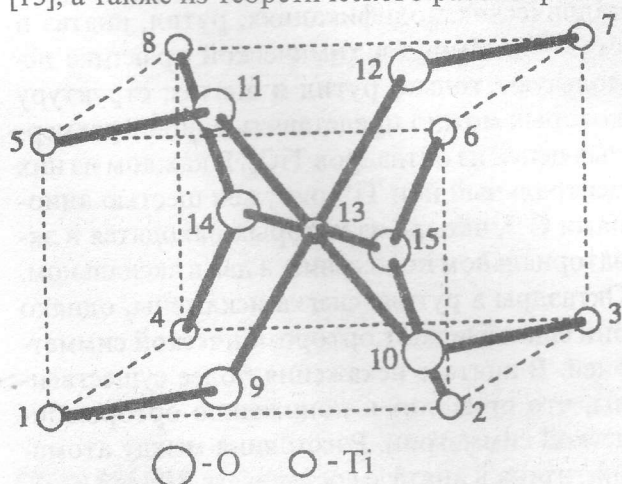


Рис. 1. Элементарная ячейка объемной фазы рутила и нумерация атомов в ней.

[14], плоскости спайности в кристаллическом образце природного рутила проходят таким образом, что образуются микрокристаллиты, ограниченные гранями со следующими низкими значениями индексов Миллера: (110), (101) и (100). Их относительное содержание 60, 20 и 20 %. Литературные данные [15, 16] свидетельствуют о том, что приблизительно такое же количественное соотношение между гранями сохраняется и для дисперсного рутила, получаемого сжиганием титансодержащих органических соединений. В порошкообразном рутиле доля граней (101) и (100) снижается за счет появления грани (001), содержание которой составляет около 15 %.

Упомянутые грани можно построить путем двумерной трансляции так называемых элементарных ячеек идеальной поверхности (ЭЯИП), получаемых из элементарной ячейки объемной фазы (ЭЯОФ) при удалении соответствующих атомов. Так, ЭЯИП грани (110) содержит 12 атомов и получается из ЭЯОФ путем разрыва одной аксиальной Ti–O связи (на рис. 1 следует убрать атомы 1, 5 и 14).

Первый поверхностный слой этой грани состоит исключительно из двукоординированных атомов кислорода, неподеленные электронные пары которых направлены в сторону, противоположную объемной фазе кристалла. Во второй поверхностный слой входят пяти- и шестикоординированные атомы титана и трехкоординированные атомы кислорода. Расстояние между этими слоями равно 1,37 Å. Более глубокие слои аналогичны объемной фазе рутила, состоящей только из шестикоординированных атомов титана и трехкоординированных атомов кислорода (см. рис. 2).

Поэтому грань (110) можно представить в виде параллельных чередующихся рядов из пятикоординированных атомов Ti и двукоординированных атомов кислорода, возвышающихся над ее плоскостью. Из рис. 2 видно, что плоскости трехатомных фрагментов Ti-O-Ti перпендикулярны к плоскости (110).

ЭЯИП грани (100) состоит из 10 атомов. Для того, чтобы ее представить, на рис. 1 следует убрать атомы 1, 2, 5, 6 и 14, что связано с затратой энергии на разрыв двух аксиальных Ti–O связей. Если на рис. 1 исключить из рассмотрения упомянутые атомы, то в ЭЯОФ необходимо разорвать три связи Ti(5)–O(14),

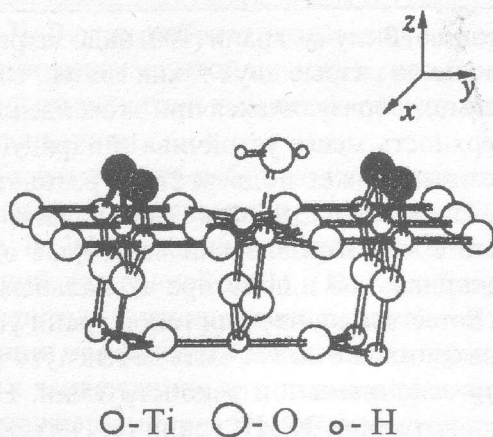


Рис. 2. Кластер, моделирующий грань (110) поверхности рутила с молекулярно адсорбированной одной молекулой воды. Темными кружками обозначены атомы кислорода первого поверхностного слоя. В верхней части рисунка приведена система координат, используемая при рассмотрении механизма орбитальных взаимодействий.

Ti(6)-O(12) и Ti(2)-O(10). Каждая из последних двух связей принадлежит двум соседним элементарным ячейкам. Поэтому в пересчете на одну ячейку разрыв этих двух связей по затрате энергии тождественен разрыву одной аксиальной Ti-O связи. Как и для грани (110), первый поверхностный слой включает двукоординированные атомы кислорода, за которым следует второй поверхностный слой из пятикоординированных атомов титана. Расположение атомов на поверхности этой грани приведено на рис. 3, из которого видно, что плоскости трехатомных фрагментов $\equiv \text{Ti}_2\text{O} \equiv$ наклонены под углом 45° к плоскости второго поверхностного слоя. Третий слой, который аналогичен объемной фазе, состоит из трехкоординированных атомов кислорода.

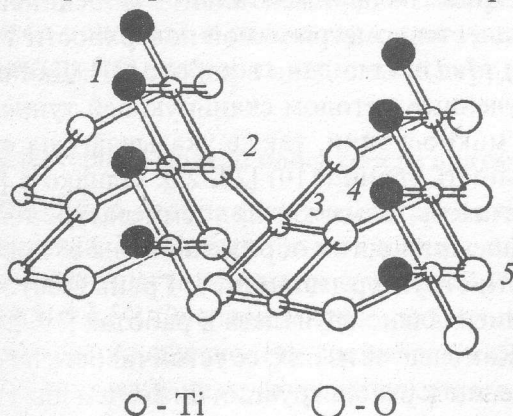


Рис. 3. Строение грани (100) рутила. Цифрами пронумерованы атомы, через которые проходит плоскость, в которой вычислялся электростатический потенциал в окрестности данной грани. Темными кружками обозначены атомы кислорода первого поверхностного слоя.

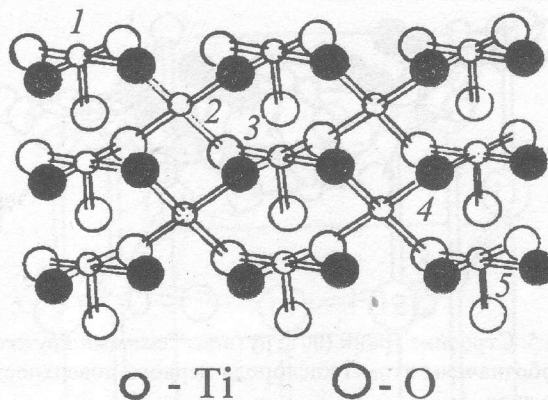


Рис. 4. Строение грани (101) рутила. Цифрами пронумерованы атомы титана, через которые проходит плоскость, в которой вычислялся электростатический потенциал в окрестности данной грани. Темными кружками обозначены атомы кислорода первого поверхностного слоя.

Вакансии у пятикоординированных поверхностных атомов титана на гранях (110), (100) находятся в аксиальном положении.

Первый поверхностный слой грани (101) состоит из двукоординированных атомов кислорода, за которыми на расстоянии $0,77 \text{ \AA}$ следует плоскость из пятикоординированных атомов титана с вакансией в экваториальном положении (см. рис. 4).

ЭЯИП включает в данном случае 12 атомов и ее можно построить, убрав на рис. 1 атомы 5, 6 и 12. При этом в ЭЯОФ разрываются связи Ti(5)-O(14), Ti(13)-O(12) и Ti(6)-O(12). Последняя связь принадлежит двум смежным элементарным ячейкам. Поэтому при подсчете энергии перехода от ЭЯОФ к ЭЯИП в случае грани (101) следует брать половину энергии разрыва аксиальной связи Ti(6)-O(12). Следовательно, такой переход связан с затратой энергии на разрыв одной экваториальной и полутора аксиальных Ti-O связей. Для рассмотренных граней координационные числа выходящих на поверхность атомов титана и кислорода в минимальной степени отличаются от значений этих чисел в объемной фазе.

Из рис. 5 видно, что для грани (001) первый поверхностный слой состоит из двукоординированных атомов кислорода и четырехкоординированных атомов титана с вакансиями у последних в экваториальных положениях.

Второй слой этих же атомов формально уже относится к объемной фазе. ЭЯИП грани (001) содержит 9 атомов и ее можно постро-

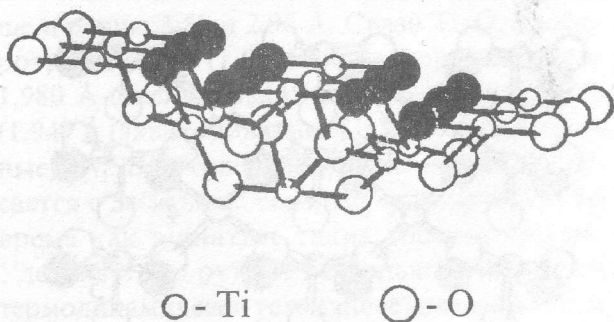


Рис. 5. Строение грани (001) рутила. Темными кружками обозначены атомы кислорода первого поверхностного слоя.

ить при разрыве четырех экваториальных Ti—O связей в ЭЯОФ (на рис. 1 следует убрать атомы 5, 6, 7, 8, 11 и 12).

Проведенное рассмотрение строения грани (110), (100), (101) и (001) осуществлялось в рамках допущения, что положения атомов в кристалле, ограниченном поверхностью, остаются такими же, как и в бесконечном трехмерном кристалле. В действительности на атомы поверхностных слоев действуют силы, отличающиеся от сил в объеме кристалла, поэтому атомы нескольких поверхностных слоев смещаются из исходных положений в узлах кристаллической решетки [17, 18]. Если трансляционная симметрия атомов, выходящих на поверхность, остается такой же, как и для объемной фазы, то говорят, что смещения вызывают релаксацию поверхности, т. е. эквивалентные атомы в различных элементарных ячейках смещаются одинаковым образом. В случаях, когда происходит изменение типа трансляционной симметрии, принято говорить о реконструкции поверхности. При этом эквивалентные атомы в различных элементарных ячейках испытывают различные смещения из исходных положений в узлах кристаллической решетки.

Из анализа взаимосвязи между элементарными ячейками объемной фазы и идеальной поверхности можно сделать качественные выводы об устойчивости атомных конфигураций образуемых поверхностей относительно релаксации и реконструкции. Так как ЭЯИП грани (110) получается из ЭЯОФ при разрыве всего лишь одной аксиальной Ti—O связи, то можно предположить, что образованная поверхность наиболее устойчива и трансляционная симметрия поверхностных атомов останется такой же, как и в объеме. Другими словами, грань (110) будет испытывать только ре-

лаксацию. В случае грани (100) надо затратить энергию на разрыв двух таких связей. Следовательно, образующаяся при этом идеальная поверхность менее устойчива и наряду с релаксацией может подвергаться реконструкции. Переход от ЭЯОФ к ЭЯИП грани (101) связан с затратой энергии на разрыв одной экваториальной и полутора аксиальных связей. Естественно, что для такой грани устойчивое состояние может быть достигнуто только при значительной реконструкции. Наконец, построение ЭЯИП грани (001) из ЭЯОФ требует разрыва четырех экваториальных Ti—O связей, что свидетельствует о ее крайней неустойчивости относительно реконструкции. Эта грань будет наименее стабильной по сравнению с рассмотренными выше. Необходимо отметить, что сказанное относится к свежеприготовленным в вакууме поверхностям, ибо их стабилизация, помимо релаксации и реконструкции, может быть достигнута насыщением поверхностных связей за счет адсорбированных молекул.

Литературные сведения о строении упомянутых граней весьма противоречивы и неоднозначны. В работах [15, 16] рассматривалось строение идеальных граней (110), (100) и (101) без какого-либо обсуждения возможных изменений их структуры при релаксации и реконструкции. Экспериментальные данные по дифракции медленных электронов на грани (110) [19, 20] свидетельствуют об ее устойчивости по отношению к реконструкции в довольно широком интервале температур и о том, что ее структуру можно описать как (1×1) . Впервые надежное экспериментальное обоснование модели стехиометрической поверхности TiO_2 (110) (1×1) было дано в работе [21]. Данные, полученные методом сканирующей туннельной микроскопии, также указывают на стабильность грани (110) [22, 23]. Однако в [23] отмечалось, что отжиг при температуре 900 К и выше приводит к образованию на ее поверхности структур типа (1×2) . Грань (100) экспериментально изучалась в работах [19, 24–26]. Как следует из них, ее устойчивость по отношению к реконструкции ниже, чем для грани (110) и при довольно умеренных температурах отжига (около 600 К) на ее поверхности преобладают структуры типа (1×3) . В литературе имеются также экспериментально полученные сведения о строении грани (001) [20,

25, 27]. В этих работах отмечается ее термодинамическая неустойчивость и склонность к довольно значительным реконструкционным превращениям.

Теоретических работ по изучению структуры и свойств поверхности диоксида титана мало. В [28] проводился расчет плотности состояний для граней (001), (110) и объемной фазы рутила с использованием линейной комбинации маффинтин орбиталей. Авторы пришли к заключению, что главным фактором, определяющим структуру энергетических зон и объемной фазы, является локальная титан-кислородная координация. Основным вывод этой работы, имеющий важное значение для химических превращений на поверхности двуокиси титана, заключается в том, что для нереконструированной, но слегка релаксированной грани (110) нет занятых поверхностных состояний в запрещенной зоне объемной фазы. Для нереконструированной грани (001) имеется довольно широкая полоса, обусловленная наличием таких состояний. Реконструкция этой грани происходит так, что достигается новая титанкислородная координация, в результате чего занятые поверхностные состояния смещаются из запрещенной зоны в валентную. В работе [29] в рамках модели пленки с использованием линейизованного метода присоединенных плоских волн изучалось электронное строение и энергетика идеальной чистой и гидрированной грани (110) рутила. Поверхность моделировалась двумерной пленкой периодических слоев атомов. Были рассчитаны плотности состояний таких слоев, произведена оценка энергии адсорбции атомов водорода и рассчитан сдвиг уровней остовных $1s$ электронов атомов кислорода.

Кластерные модели поверхности анатаза

На рис. 6 изображена элементарная ячейка анатаза. Нами были использованы следующие значения ее параметров: $a = b = 3,784 \text{ \AA}$, $c = 9,515 \text{ \AA}$ [4]. Экспериментальные данные о прохождении плоскостей спайности в кристалле анатаза в литературе отсутствуют. Из приведенного рисунка можно заключить, что для построения ЭЯИП грани (001) в ЭЯОФ необходимо разорвать четыре аксиальные связи $\text{Ti}(1)-\text{O}(10)$, $\text{Ti}(4)-\text{O}(9)$, $\text{Ti}(3)-\text{O}(12)$ и $\text{Ti}(2)-\text{O}(11)$, каждая из которых принадлежит четы-

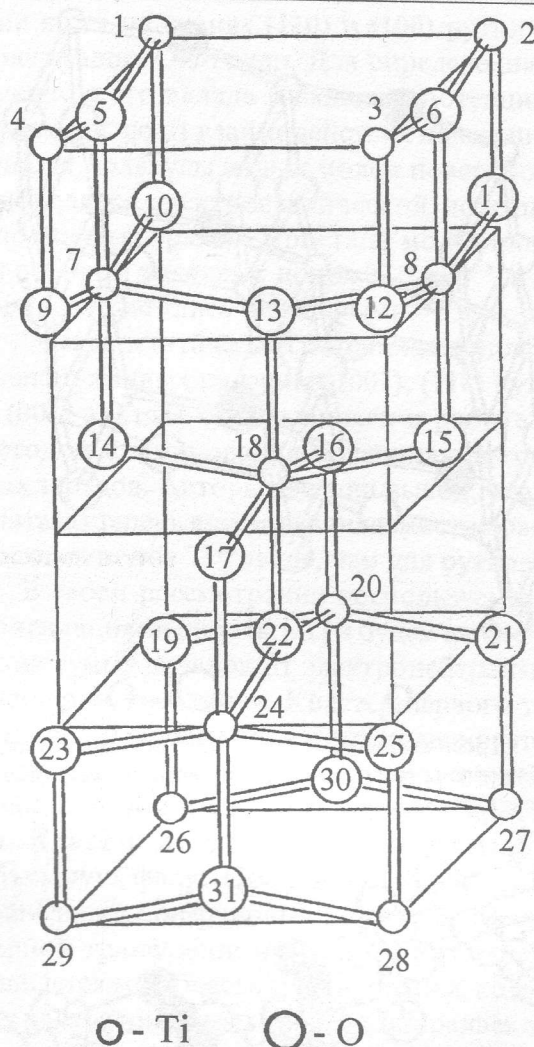


Рис. 6. Элементарная ячейка объемной фазы анатаза и нумерация атомов в ней.

рем смежным элементарным ячейкам, а также две аксиальные связи $\text{Ti}(7)-\text{O}(5)$ и $\text{Ti}(8)-\text{O}(6)$, относящиеся к двум смежным элементарным ячейкам. Таким образом, переход от ЭЯОФ к ЭЯИП грани (001) связан с энергетическими затратами, эквивалентными разрыву двух аксиальных связей титан — кислород в пересчете на одну ячейку.

Поверхностный слой данной грани образуется тремя близкорасположенными плоскостями атомов, в первом из которых находятся двукоординированные атомы кислорода, во втором — пятикоординированные атомы титана с вакансией в аксиальном положении. Третья плоскость включает трехкоординированные атомы кислорода, расположенные аналогично объемной фазе. Расстояние между этими плоскостями составляет $0,21 \text{ \AA}$. Данная грань наиболее плоская в атомном масштабе, по сравнению как с рассмотренными

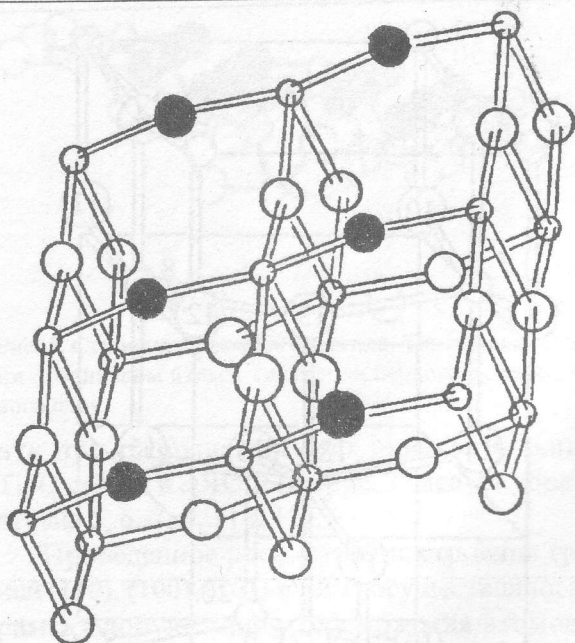


Рис. 7. Строение грани (001) анатаза. Темными кружками обозначены атомы кислорода первого поверхностного слоя.

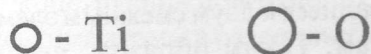
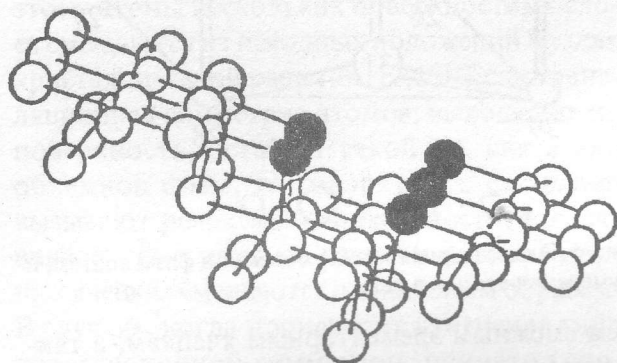


Рис. 8. Строение грани (100) анатаза. Темными кружками обозначены атомы кислорода первого поверхностного слоя.

выше гранями рутила, так и другими гранями анатаза. Расположение атомов на этой грани показано на рис. 7. Аналогичный подсчет показывает, что построение ЭЯИП грани (100) требует энергетических затрат, эквивалентных разрыву четырех экваториальных связей Ti-O. Для этой грани первый поверхностный слой образуется трех- и двукоординированными атомами кислорода и пятикоординированными атомами титана с вакансией в экваториальном положении. Как видно из рис. 8, для этой грани характерно наличие глубоких "ов-

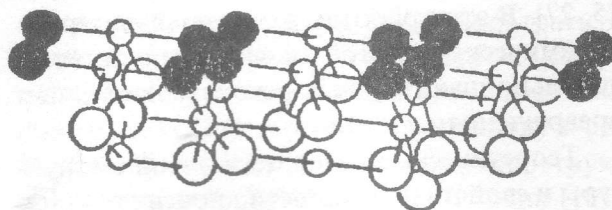


Рис. 9. Строение грани (110) анатаза. Темными кружками обозначены атомы кислорода первого поверхностного слоя.

рагов", обрамленных двукоординированными поверхностными атомами кислорода.

Переход от ЭЯОФ к ЭЯИП грани (110) связан с затратами энергии на разрыв 6 экваториальных связей. Поверхностный слой данной грани состоит из двукоординированных атомов кислорода и четырехкоординированных атомов титана с вакансиями в экваториальных положениях (см. рис. 9).

Всего лишь две аксиальные связи Ti(15)-O(8) и Ti(7)-O(13) необходимо разорвать в ЭЯОФ для построения ЭЯИП грани (101). Ее первый поверхностный слой образуется двукоординированными атомами кислорода. За ним следует слой из трехкоординированных атомов кислорода и пятикоординированных атомов титана, вакансии у которых находятся в экваториальном положении. Атомная конфигурация грани (101) анатаза изображена на рис. 10.

Таким образом, можно утверждать, что в случае анатаза наименее подвержена релаксации и реконструкции грань (001), так

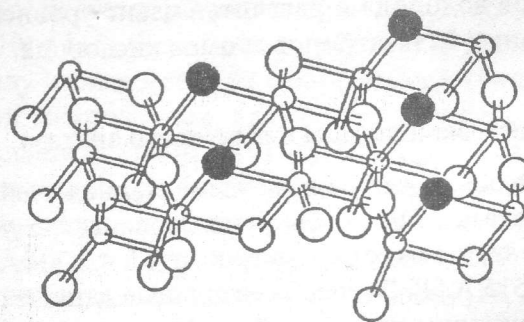


Рис. 10. Строение грани (101) анатаза. Темными кружками обозначены атомы кислорода первого поверхностного слоя.

как при построении элементарной ячейки ее идеальной поверхности требуются затраты энергии на разрыв двух аксиальных связей и на поверхность выходят пятикоординированные атомы титана с вакансией в аксиальном положении. При построении ЭЯИП грани (101) также разрываются две Ti–O связи, но экваториальные, а вакансии у поверхностных пятикоординированных атомов титана локализованы в экваториальном положении, в результате чего данная грань должна быть менее устойчивой по отношению к релаксационным и реконструкционным преобразованиям. Следующей по устойчивости будет, вероятно, грань (100), построение элементарной ячейки которой связано с энергетическими затратами на разрыв четырех экваториальных связей. Для этой грани наличие глубоких “оврагов” является довольно существенным фактором, дестабилизирующим ее атомную структуру. Наконец, ввиду того, что переход от ЭЯОФ к ЭЯИП грани (110) предусматривает разрыв шести экваториальных Ti–O связей и на поверхность выходят четырехкоординированные атомы титана с вакансиями в экваториальных положениях, данная грань должна быть подвержена довольно существенной реконструкции.

Согласно отрывочным и фрагментарным экспериментальным сведениям [30, 31], в порошкообразном анатазе преобладают грани (001), (101) и (111). Это подтверждает правильность предлагаемой нами методики относительной оценки релаксационной и реконструкционной устойчивости различных граней поверхности твердых оксидов.

Электростатический потенциал поверхности рутила

Рассмотрим далее природу адсорбционных центров с учетом атомной структуры различных граней рутила и анатаза. Ранее нами в работе [32] было показано, что для предсказания свойств центров возможной адсорбции удобно пользоваться электростатическим потенциалом (ρ) [33] поверхности. В литературе имеются немногочисленные сведения о расчете электростатического потенциала у различных граней поверхности рутила и анатаза. Так в работе [34] в атом-атомном приближении вычислялась потенциальная энергия адсорб-

ции воды на гранях (110) и (100) рутила, не содержащих OH-групп. Для определения индукционного вклада и вклада в потенциальную энергию от взаимодействия наведенного диполя молекулы воды с полем поверхности, вычислялся электростатический потенциал упомянутых граней. Кристалл моделировался набором точечных ионов Ti^{+4} и O^{-2} , а грани предполагались идеальными.

Электростатический потенциал ионов Ti^{+4} , расположенных на гранях (001), (110) рутила и (001) анатаза был вычислен в работе [35] методом суммирования потенциалов точечных зарядов. Авторы сделали вывод, что для анатаза степень восстанавливаемости поверхностных ионов Ti^{+4} выше, чем для рутила.

В своем рассмотрении воспользуемся рекомендациями работы [32] и будем вычислять ρ как сумму вкладов от электронейтральных кластеров двух типов. Кластер первого типа (назовем его поверхностным) моделирует поверхность рассматриваемой грани и участок примыкающей к ней объемной фазы кристалла. Кластер второго типа воспроизводит объемную фазу. Посредством двумерной трансляции поверхностного кластера и трехмерной трансляции объемного кластера заполняется вся область суммирования, которая для рассматриваемых граней выбиралась одинаковой и представляла собой полусферу радиуса 20 Å, центр которой совпадал с центром рассматриваемого участка второго поверхностного слоя.

Для граней (110), (100) и (101) в качестве поверхностных были выбраны модельные кластеры состава $Ti_{11}O_{22}O^*_{14}Ti^*_{18}$, $Ti_{12}O_{24}O^*_{22}Ti^*_8$ и $Ti_{11}O_{22}O^*_{22}Ti^*_8$ соответственно, где O^* — псевдоатом кислорода, используемый для насыщения оборванных связей Ti–O, а Ti^* — псевдоатом титана, замыкающий граничные связи O–Ti. В качестве псевдоатомов титана и кислорода брались одновалентные атомы с 1s орбиталями каждый. Одноцентровые параметры псевдоатомов U_{ss} и расстояния Ti–O* и O–Ti* выбирались из условия равенства зарядов на атомах титана и кислорода, находящихся в объемной фазе и на границах кластера (см. рис. 11). Оптимальными оказались: $R(Ti-O^*) = 1,5 \text{ Å}$, $R(O-Ti^*) = 0,8 \text{ Å}$, $U_{ss}(O^*) = -14,28 \text{ эВ}$, $U_{ss}(Ti^*) = -7,95 \text{ эВ}$. Объемная фаза моделировалась одним и тем же кластером для всех граней — $Ti_{11}O_{22}O^*_{22}Ti^*_{22}$ [36].

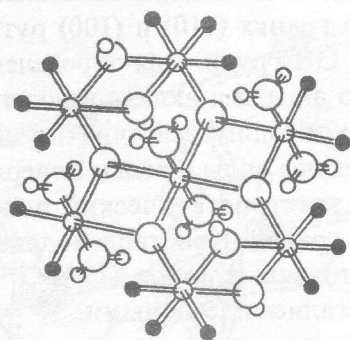


Рис. 11. Строение кластера, используемого при подборе параметров псевдоатомов.

Матрица плотности поверхностных и объемного кластеров вычислялась методом ССП МО ЛКАО в полуэмпирическом приближении NDDO [37] в рамках подхода, предложенного в работе [38]. Детали расчета электростатического потенциала в случае поверхности твердого тела изложены в нашей работе [32].

На рис. 12 приведен электростатический потенциал у грани (110) в плоскости, проходящей через атомы кислорода первого поверхностного слоя и шестикратно координированные атомы титана второго поверхностного слоя (левая часть), а также в плоскости, проходящей через ряд из пятикратно координированных атомов титана перпендикулярно к грани (правая часть). О распределении ρ в окрестности этой грани можно сказать следующее. На больших расстояниях (R) от плоскости (110) потенциал положителен во всех точках и довольно слабо изменяется при приближении к поверх-

ности. При $R \approx 7 \text{ \AA}$ над рядами поверхностных атомов кислорода появляются области отрицательных значений потенциала. Минимумы его расположены между соседними атомами кислорода. Глубина этих потенциальных ям довольно значительна и составляет -518 кДж/моль . Потенциал над рядами из поверхностных атомов титана остается положительным и резко возрастает по мере приближения к плоскости (110).

Из рис. 3, где показано строение грани (100), видно, что аксиальная вакансия пятикоординированного атома титана находится в непосредственной близости от атомов кислорода первого поверхностного слоя. Такое строение грани определяет распределение потенциала в ее окрестности. На больших расстояниях от грани (100) потенциал во всех точках отрицателен, но невелик по абсолютной величине как в плоскости, проходящей через поверхностные атомы кислорода, так и в плоскости атомов титана второго поверхностного слоя. По мере приближения к грани (100) значения его медленно уменьшаются, достигают минимума, затем резко возрастают до нуля, а далее принимают положительные значения в непосредственной близости от ядер поверхностных атомов (см. рис. 13).

Из рис. 14 видно, что распределение ρ у грани (101) несколько напоминает распределение потенциала у грани (110). Так, на больших расстояниях от нее потенциал положителен и при приближении к поверхности принимает отрицательные значения над атомами кислорода первого поверхностного слоя. Над

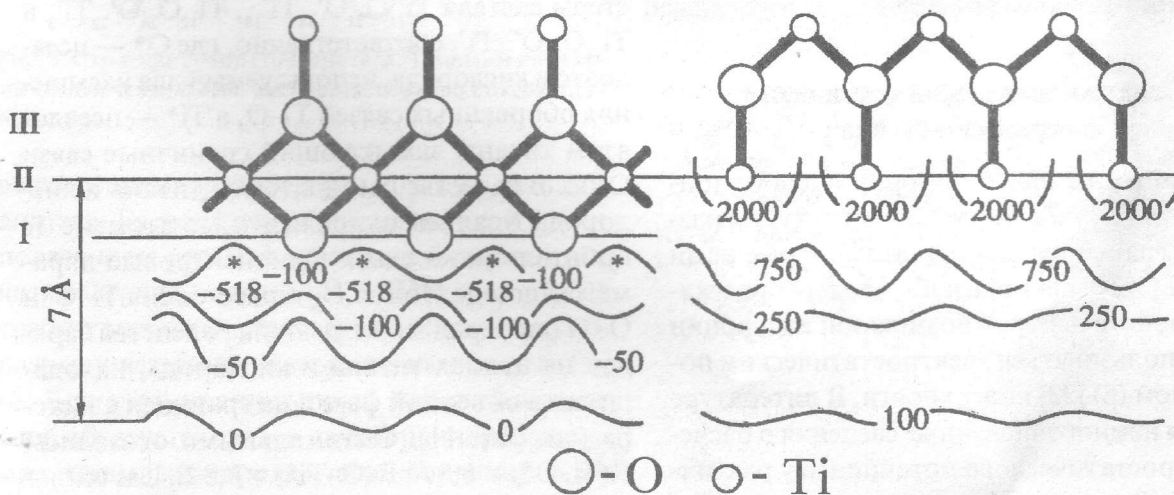


Рис. 12. Распределение электростатического потенциала в плоскостях, перпендикулярных грани (110) рутила и проходящих через ряд атомов кислорода первого поверхностного слоя (правая часть рисунка) и через ряд пятикратно координированных атомов Ti второго поверхностного слоя (левая часть рисунка) (в кДж/моль).

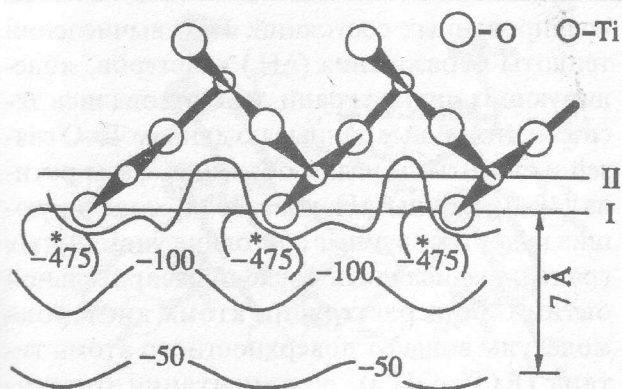


Рис. 13. Распределение электростатического потенциала в плоскости, перпендикулярной грани (100) рутила и проходящей через атомы кислорода 1 и 4 первого поверхностного слоя (в кДж/моль).

пятикоординированными атомами титана второго поверхностного слоя потенциал остается положительным. Однако ввиду структурной особенности этой грани, несколько напоминающей свойства грани (100), градиент потенциала в данном случае намного ниже, чем у грани (110).

Строение гидроксильных и гидратированных граней поверхности рутила

Зная распределение ρ у различных граней рутила, можно сделать качественные выводы о местах первичной адсорбции молекул и строении адсорбционных комплексов на поверхности диоксида титана. Наибольший интерес среди электронодонорных адмолекул представляет молекула воды, что связано с определяющим влиянием на свойства адсор-

бентов наличия или отсутствия гидратного и (или) гидроксильного покрова.

Адсорбция воды может происходить как в молекулярной форме, с образованием гидратного покрова, так и путем ее распада на отдельные фрагменты, в результате чего на поверхности диоксида титана формируется гидроксильный покров. Изучению адсорбции воды на поверхности рутила и анатаза посвящено довольно много экспериментальных работ. Основная цель их заключается как в оценке теплот адсорбции и десорбции, так и в определении формы, в которой молекула воды находится на поверхности TiO_2 .

В работе [39] калориметрическим методом была определена теплота молекулярной адсорбции воды на порошкообразном рутиле, которая, согласно оценкам авторов, составляет $-52,2$ кДж/моль. Эта величина была пересмотрена в работе [40], где было получено значение $117,2$ кДж/моль для теплоты десорбции воды, адсорбированной по диссоциативному механизму; авторы полагают, что полученная величина должна в два раза превышать теплоту десорбции молекулярно адсорбированной воды. Было также показано, что при температурах выше 300 К диссоциативная адсорбция преобладает над молекулярной [41]. В [42] установили, что при низких температурах и высоких степенях заполнения преобладает молекулярная адсорбция, в то время как при повышенных температурах и невысоких степенях заполнения большинство молекул воды при адсорбции распадаются на фрагменты. При трактовке данных этих работ пред-

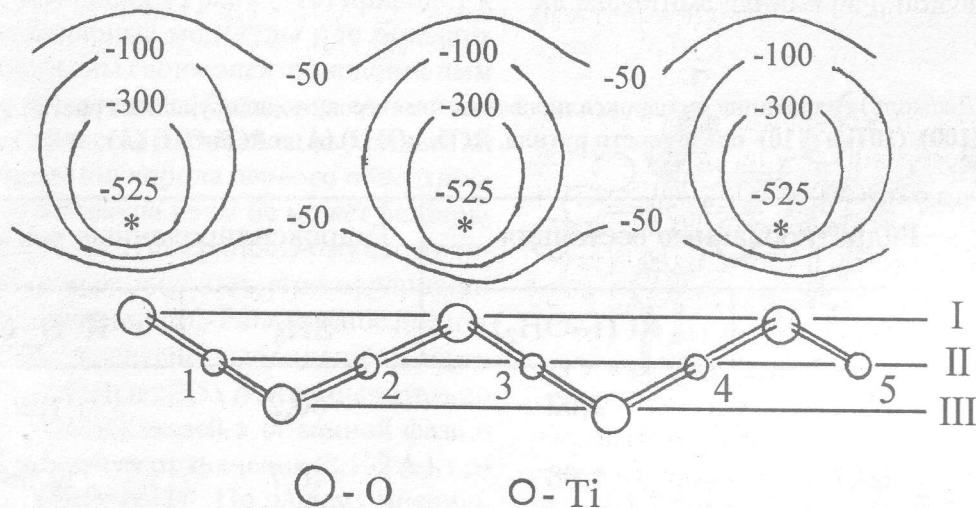


Рис. 14. Распределение электростатического потенциала в плоскости, перпендикулярной грани (101) рутила и проходящей через поверхностные атомы титана 1, 2, 3, 4 и 5 (см. рис. 4) (в кДж/моль).

полагалось, что как молекулярная, так и диссоциативная адсорбция протекают на стехиометрически бездефектных гранях рутила и анатаза. Однако имеются экспериментальные доказательства того, что определенная доля молекул воды молекулярно и диссоциативно адсорбируется на различного рода дефектах поверхности. Например, в работе [43] на основании данных по термопрограммируемой десорбции с грани (110) рутила пик при 500 К был отнесен к поверхностным гидроксильным группам, образующимся на кислородных вакансиях. Пик при 375 К, как полагают авторы, обусловлен также гидроксильными группами, связанными со структурными элементами бездефектной грани. Вода, адсорбированная молекулярно на поверхностных ионах Ti^{4+} , десорбируется при температурах 250—300 К. По мнению авторов, следующие пики при 170 и 160 К обусловлены водой, адсорбированной в молекулярной форме соответственно на поверхностных мостиковых атомах кислорода и находящейся в многослойном покрытии.

Для выяснения особенностей строения гидратированных и гидроксильных поверхностей рутила и механизма диссоциативной адсорбции воды ранее рассмотренные кластерные модели чистых граней были расширены и дополнены за счет учета адсорбированных молекул воды и структурных гидроксильных групп. В табл. 1 приведены энтальпии гидратации и гидроксильного гидратирования (ΔH_h) кластеров, моделирующих идеальные чистые грани поверхности рутила, а также некоторые характеристики их гидратированных и гидро-

ксильрованных состояний. При вычислении теплоты образования (ΔH_f) кластеров, моделирующих чистые грани, использовались экспериментальные данные по длинам $Ti-O$ связей и валентным углам объемной фазы рутила [4]. Величины ΔH_f кластеров, моделирующих гидратированные состояния упомянутых граней, вычислялись после предварительной оптимизации расстояния атома кислорода молекулы воды от поверхностного атома титана ($R(Ti \cdots OH_2)$), ее ориентации относительно поверхности и внутреннего строения без учета влияния адмолекулы на поверхность. При рассмотрении гидроксильных состояний оптимизировались расстояния $Ti-OH$, $TiO-H$, $Ti-OH-Ti$ и валентный угол $Ti-O-H$ в рамках предположения о неизменности структуры исходной чистой поверхности [44].

Из табл. 1 можно заключить, что гидратированное состояние граней (100) и (101) устойчивее гидроксильного, т. е. вода на них адсорбируется в молекулярной форме. Обращает на себя внимание то, что энергия связывания молекулы воды гранью (100) намного выше, чем гранью (101), хотя равновесные расстояния $R(Ti \cdots OH_2)$ отличаются незначительно. Это связано с тем, что в первом случае, помимо того, что молекула воды одной из неподеленных электронных пар своего атома кислорода ликвидирует координационную ненасыщенность пятикоординированного поверхностного атома титана, происходит также образование водородных связей между атомами водорода адмолекулы и кислорода первого поверхностного слоя (см. рис. 15). В ре-

Таблица 1

Энтальпии (кДж/моль) гидратации и гидроксильного гидратирования кластеров, моделирующих кристаллографические грани (100), (101) и (110) поверхности рутила, $R(Ti \cdots OH_2)$ (Å) и $R(Ti-OH)$ (Å)

Грань	Гидратированные состояния		Гидроксильные состояния	
	ΔH_h	$R(Ti-OH_2)$	ΔH_h	$R(Ti-OH)$
(100)	-80,2	2,02	-50,2	1,98
(101)	-60,7	1,98	-46,7	2,06
(110)	-78,2	2,55	-162,6	1,86

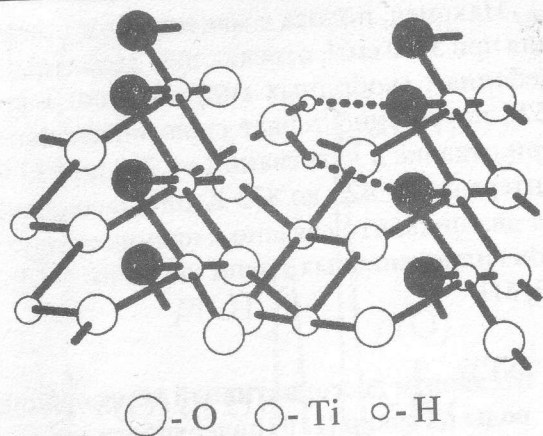


Рис. 15. Строение участка гидратированной грани, образующейся при адсорбции на чистой грани (100) рутила одной молекулы воды. Темными кружками обозначены атомы кислорода первого поверхностного слоя, пунктирной линией — координационная связь $\text{Ti}-\text{OH}_2$, а точечной — водородные связи между атомами водорода молекулы воды и атомами кислорода первого поверхностного слоя.

в результате обеспечивается шестикратная координация поверхностного атома титана и трехкратная — двух ближайших атомов кислорода первого поверхностного слоя рассматриваемой грани.

Расположение поверхностных атомов грани (101) и наличие вакансии у пятикоординированного атома титана в экваториальном положении не способствует образованию водородных связей между атомами водорода адсорбированной молекулы воды и поверхностными атомами кислорода рутила, о чем свидетельствует небольшая величина энтальпии гидратации данной грани.

Топология распределения электростатического потенциала у грани (110) приводит к тому, что полярные молекулы при больших R ориентированы своим электронодонорным центром к поверхности. Однако из-за наличия сплошных областей отрицательных значений r над атомами кислорода первого поверхностного слоя молекула воды не может безбарьерно проникнуть к поверхностному атому титана, чтобы ликвидировать его координационную ненасыщенность. Равновесное расстояние $\text{Ti}\cdots\text{OH}_2$, согласно выполненным нами расчетам, составляет $2,55 \text{ \AA}$, что значительно выше длины $\text{Ti}-\text{O}$ связей в объемной фазе и заметно отличается от значения ($2,102 \text{ \AA}$), полученного в работе [34]. По нашему мнению, это обусловлено тем, что в рамках чисто ионной модели, применяемой в упомянутой ра-

боте, невозможно учесть влияние неподеленных электронных пар атомов кислорода первого поверхностного слоя. Учет отталкивающего воздействия этих пар, который автоматически осуществляется в рамках используемого нами кластерного подхода, позволяет, по-видимому, более точно определить длину равновесного расстояния $\text{Ti}\cdots\text{OH}_2$.

Для грани (110) более стабильно гидроксильное состояние, что свидетельствует в пользу диссоциативного механизма адсорбции воды. При этом образуются два типа гидроксильных групп: монодентатные (в результате присоединения группы OH к пятикоординированному поверхностному атому титана) и бидентатные (при связывании водорода поверхностными атомами кислорода). Координационные числа поверхностных атомов титана и кислорода становятся равными соответственно 6 и 3, как и в объемной фазе. Как следует из наших расчетов, валентный угол $\text{Ti}-\text{O}-\text{H}$ равен $108,6^\circ$, что говорит о преимущественно ковалентном характере связывания монодентатных гидроксильных групп гранью (110) (см. рис. 16). Это не согласуется с предположением, высказанным в работе [16], согласно которому связь между поверхностным атомом титана и гидроксильной группой чисто ионная и угол $\text{Ti}-\text{O}-\text{H}$ при этом должен быть близок к 180° .

Как следует из табл. 1, наши расчетные значения выше экспериментальных, что можно объяснить усреднением последних по всем кристаллографическим граням.

Для грани (110) в литературе имеются также расчетные данные [45], полученные мето-

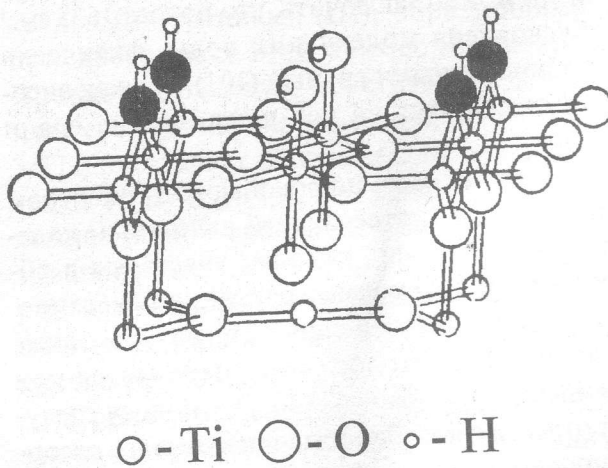


Рис. 16. Строение участка гидроксильрованной грани (110) рутила.

дом SINDO1 [46, 47], который несколько уступает по обоснованности методу NDDO. Согласно им теплота адсорбции воды, связанной в виде молекулы равна $-147,7$ кДж/моль, а по диссоциативному механизму $-183,7$ кДж/моль.

При наличии двух типов поверхностных гидроксидов на грани (110) необходимо рассмотреть соотношение их кислотно-основных свойств, мерой которых может служить энтальпия отрыва протона ($\Delta H(H^+)$) от этих групп [48]. Для моодентатных гидроксильных групп величина $\Delta H(H^+)$ составляет 1214 кДж/моль, а для бидентатных — 1100 кДж/моль, в то время как для молекулы воды она равна 1417 кДж/моль (NDDO расчет). Из этих данных видно, что бренстедовская кислотность бидентатных поверхностных гидроксидов рутила выше чем моодентатных. К такому же выводу можно прийти также, исходя из эффективных зарядов (Q) на атомах водорода гидроксильных групп. Например, в случае моодентатных гидроксидов $Q = 0,18$ (е), а бидентатных — $0,26$ (е).

Согласно имеющимся в литературе экспериментальным данным [49], в инфракрасных спектрах образцов рутила, выдержанных в течении 15 ч в насыщенных парах воды при комнатной температуре, наблюдаются три полосы поглощения при 3660 , 3400 и 1625 см^{-1} . Полосу с максимумом при 1625 см^{-1} относят к деформационным колебаниям адсорбированной молекулы воды [50]. Она наблюдается в условиях откачки до температуры 373 К, но полностью исчезает при нагревании до 473 К, в то время как остальные полосы сохраняются. Если сопоставить этот факт с нашими данными, то можно заключить, что полоса 1625 см^{-1} обусловлена молекулами воды, физически сорбированными гранью (101), так как энергия связывания на ней ниже, чем на грани (100).

Интенсивность широкой полосы с центром при 3400 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям ОН-групп, которые участвуют в образовании водородных связей на поверхности [51], при повышении температуры также уменьшается. Полоса еще сохраняется при температурах выше 423 К. Эту полосу следует отнести к колебаниям молекул воды, адсорбированных на грани (100) и дополнительно стабилизированных водородными связями.

Наконец, полоса с максимумом поглощения при 3660 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям свободных гидроксильных групп [52], постепенно теряет свою интенсивность при откачке и нагревании от 298 до 873 К. В интервале от 423 до 873 К она расщепляется на два пика, что связано с наличием двух типов гидроксильных групп на грани (110) [16, 50, 51].

Механизм диссоциативной хемосорбции воды на грани (110) поверхности рутила

Как уже отмечалось, многие свойства оксидных адсорбентов и катализаторов зависят от наличия на их поверхности гидратного и (или) гидроксильного покрова. Интенсивные экспериментальные исследования условий его формирования показали, что состояние воды (в виде молекул или фрагментов) в первую очередь определяется свойствами самой поверхности, а во вторую — объемной фазой твердого тела [52]. Теоретических работ, посвященных изучению факторов, влияющих на переход от молекулярной хемосорбции к диссоциативной, явно недостаточно, что не позволяет полностью выяснить суть процессов, протекающих на поверхности твердого тела.

На примере адсорбции воды на грани (110) рутила рассмотрим, чем молекулярная хемосорбция отличается от диссоциативной. В своем рассмотрении будем следовать идее, высказанной Р. Хофманом [53], согласно которой при описании взаимодействия молекулы с поверхностью твердого тела можно воспользоваться представлениями о граничных орбиталях, заменив последние для поверхности порождаемыми ими зонами. При таком подходе обычно вначале производится расчет зонной структуры объемной фазы твердого тела, а затем осуществляется переход к плотностям состояний (ПС) [54]. Однако в кластерном приближении, используемом нами, можно обойти стадию построения зон и непосредственно рассчитать распределение ПС, воспользовавшись методом, предложенным в [56].

На рис. 17 приведена плотность состояний, вычисленная для кластера, моделирующего грань (110) поверхности рутила, а также вклады в нее $2s$ -, $2p$ -орбиталей атомов кислорода и $4s$ -, $4p$ -, $3d$ -орбиталей атомов титана. Наблюдаются четыре четко разрешенных пика,

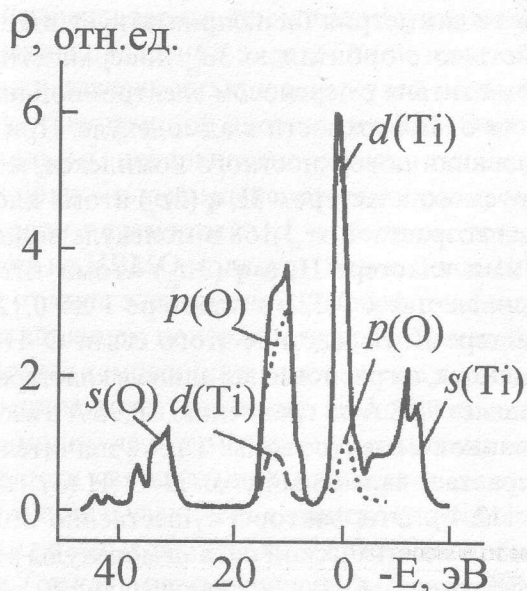


Рис. 17. Плотность состояний кластера I, моделирующего чистую грань (110) поверхности рутила, и вклады в нее атомных орбиталей атомов титана и кислорода.

первый из которых, расположенный в интервале от $-40,0$ до $-30,0$ эВ, практически полностью обусловлен орбиталями $O(2s)$. Во второй пик, отвечающий валентной зоне (интервал энергий от $-14,0$ до $-6,7$ эВ), основной вклад дают орбитали $O(2p)$ ($\sim 70\%$) и $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ -орбитали атомов титана ($\sim 30\%$) (система координат приведена на рис. 2) [56]. Упомянутые $3d$ -орбитали при взаимодействии адмолекулы с гранью (110) могут выступать в качестве доноров электронов. Вклады в третий пик ПС, отождествляемый с зоной проводимости, дают те же $2p$ -орбитали атомов кислорода ($\sim 15\%$), а также $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_z^2$ -орбитали атомов титана ($\sim 85\%$), которые в адсорбционных процессах могут выступать в роли акцепторов электронов. Дно зоны проводимости отвечает энергии $-3,0$ эВ, т. е. ширина запрещенной зоны составляет $3,7$ эВ (экспериментальное значение равно $3,2$ эВ [19]). Четвертый пик ПС полностью локализован в области положительных энергий; основной вклад в него вносят орбитали $Ti(4s)$ с незначительной примесью орбиталей $Ti(3d)$. Рассмотренная нами картина ПС согласуется с выполненными ранее расчетами [28] и с экспериментальным спектром фотоэмиссии [20], полученным для грани (110) поверхности рутила.

Из теории поля лигандов [57] известно, что при помещении в октаэдрическое поле атома с $3d$ -орбиталями происходит снятие с них вырождения. При этом $3d$ -орбитали центрально-

го атома с атомными орбиталями лигандов образуют два типа молекулярных орбиталей, которые в терминах теории групп обозначаются как T_{2g} и E_g . В молекулярные орбитали первого типа, образующие s -связи, основной вклад вносят $3d_{x^2-y^2}$ и $3d_z^2$ -орбитали. Молекулярные орбитали симметрии E_g описывают p -связи; они образуются при участии $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$ АО центрального атома. При удалении одного лиганда из аксиального положения симметрия окружения понижается, так что дважды вырожденный уровень E_g расщепляется на два: B_{1g} и A_{1g} . Это же справедливо и для T_{2g} уровня, в результате чего порождаются два новые состояния E_g и B_{2g} .

Аналогичный подход можно использовать и для интерпретации данных, полученных при расчете плотности состояний. Так, описанная выше качественная схема полностью приемлема для описания свойств поверхностных пятикоординированных атомов титана, расположенных, например, на грани (110) рутила. Для полноты картины отметим, что уровень B_{1g} , которому отвечает орбиталь $3d_{x^2-y^2}$, понижается на $1,5$ эВ относительно исходного дважды вырожденного уровня E_g , а уровень A_{1g} ($3d_z^2$) — на $2,7$ эВ. Усредненное уменьшение энергий уровней E_g ($3d_{xz}$ и $3d_{yz}$) и B_{2g} ($3d_{xy}$) относительно нерасщепленного уровня T_{2g} составляет $1,65$ эВ [58].

Донорно-акцепторные свойства атомных орбиталей (АО) зависят также от их заселенностей (q). В табл. 2 приведены значения q , вычисленные для кластеров, моделирующих чистую грань (110) (I) поверхности рутила, эту же грань с одной хемосорбированной молекулой воды (II) и грань (110) с двумя гидроксильными группами (III), образующимися при диссоциативной хемосорбции воды. Прежде всего следует отметить, что для всех кластеров суммарная заселенность орбиталей $3d(Ti)$ превышает общую заселенность орбиталей $Ti(4s)$ и $Ti(4p)$, что свидетельствует о важной роли d -орбиталей в химическом связывании рутила. Во-вторых, в этих же кластерах заселенности d -орбиталей атомов пяти- и шестикоординированных атомов титана существенно отличаются.

Приняв во внимание распределение ПС и заселенности АО в кластерах I и II, механизм диссоциативной хемосорбции воды на грани (110) поверхности рутила можно представить

следующим образом. В равновесной конфигурации кластера II (см. рис. 2) плоскость молекулы воды почти копланарна плоскости грани (110). При этом создаются благоприятные по симметрии условия взаимодействия высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) молекулы воды, которая в используемой нами системе координат представляет собой "чистую" $2p_z$ -орбиталь атома кислорода, с $3d_z^2$ -орбиталью пятикоординированного атома титана (см. рис. 18а). В результате электронная плотность переносится с адмолекулы на поверхность. О наличии такого переноса можно судить по заселенности АО в кластерах I и II, а также в молекуле воды. Так, если в изолированной молекуле воды $q(2p_z) = 2,0$, то в кластере II эта величина составляет 1,469. Заселенность же орбитали $3d_z^2$, наоборот, возрастает с 0,174 до 0,576 при переходе от кластера I к кластеру II.

Низшая вакантная молекулярная орбиталь (НВМО) молекулы воды представляет собой разрыхляющую комбинацию $O(2p_x)$ - и $1s$ -орбиталей атомов водорода. Из рис. 18б видно,

что ее симметрия благоприятствует взаимодействию с орбиталью $3d_{zx}$ поверхностного атома титана с переносом электронной плотности от поверхности к адмолекуле. При образовании поверхностного комплекса, моделируемого кластером II, $q(2p_x)$ атома кислорода возрастает от 1,168 в молекуле воды до 1,791 в кластере II, а $q(3d_{zx})$ атома титана уменьшается с 0,522 в кластере I до 0,127 в кластере II. Вследствие этого связи O—H удлиняются, их равновесная длина в кластере составляет 0,98 Å по сравнению с 0,95 Å в изолированной молекуле воды. Также значительно возрастает валентный угол H—O—H (от 104,5° до 112,4°). Эти факторы существенно облегчают гомолитический распад молекулы воды на фрагменты $OH^\bullet$ и $H^\bullet$ с последующим образованием на грани (110) поверхности рутила моно- и бидентатных гидроксильных групп. Из табл. 2 видно, что суммарный перенос заряда от молекулы к поверхности весьма незначителен и составляет всего 0,075.

На основании изложенного выше можно заключить, что, несмотря на малый суммар-

Таблица 2

Заселенности атомных орбиталей в кластерах I, II, III и в молекуле воды

Атом	s	p-орбитали			d-орбитали				
	АО	y	z	x	xy	yz	z^2	xz	x^2-y^2
Кластер I									
Ti(6)	0.304	0.141	0.124	0.131	0.186	0.656	0.311	0.167	0.530
Ti(5)	0.267	0.109	0.118	0.131	0.717	0.176	0.174	0.522	0.243
O(3)	1.827	1.719	1.775	1.548					
O(2)	1.888	1.456	1.388	1.846					
Кластер II									
Ti(6)	0.330	0.137	0.121	0.131	0.147	0.615	0.329	0.143	0.725
Ti(5)	0.286	0.111	0.129	0.133	0.838	0.127	0.576	0.122	0.149
$Ti(OH)_2$	0.286	0.108	0.115	0.132	0.839	0.137	0.584	0.134	0.252
O(3)	1.848	1.790	1.845	1.142					
O(2)	1.887	1.480	1.422	1.852					
$O(H_2O)$	1.998	1.200	1.469	1.991					
Кластер III									
Ti(6)	0.319	0.134	0.125	0.128	0.154	0.540	0.335	0.155	0.709
$Ti(OH)_2$	0.292	0.119	0.130	0.138	0.630	0.246	0.630	0.150	0.172
Ti(5)	0.286	0.111	0.115	0.132	0.817	0.143	0.561	0.143	0.232
O(3)	1.878	1.757	1.847	1.158					
O(2)	1.888	1.480	1.394	1.858					
O(2)-H	1.787	1.729	1.260	1.913					
Молекула воды									
O	1.869	1.350	2.000	1.168					
H	0.806								

ный перенос заряда, происходит существенное перераспределение электронной плотности между поверхностью и молекулой воды. Перенос электронной плотности с ВЗМО на орбиталь $3d_z^2$ поверхностного атома титана почти полностью компенсируется обратным переносом плотности с $3d_{xz}$ -орбитали этого же атома на НВМО молекулы воды. В зависимости от типа электронного перераспределения под влиянием поверхности реализуется либо обычная хемосорбция, либо диссоциативная, что приводит к удлинению химических связей в адмолекуле в результате уменьшения заселенности связывающих или несвязывающих состояний и увеличения электронной плотности на разрыхляющих молекулярных орбиталях. Так как в рассматриваемом случае ВЗМО молекулы воды представляет собой несвязывающее состояние, то определяющим в диссоциативной хемосорбции воды на грани (110) поверхности рутила будет перенос электронной плотности на НВМО.

Заключение

Резюмируя отметим, что используемая нами методика оценки устойчивости различных граней поверхности рутила и анатаза в процессах релаксации и реконструкции, основанная на учете энергии, необходимой для разрыва соответствующих связей при переходе от ЭЯОФ к ЭЯИП, приводит к результатам, качественно согласующимся с известными экспериментальными и теоретическими данными. Этот подход полезен в случае отсутствия надежных экспериментальных сведений о релаксационных и реконструкционных свойствах поверхностных граней твердых оксидов.

Из анализа распределения электростатического потенциала у различных граней рутила следует, что его топология и абсолютные значения определяются скорее строением конкретной грани, ограничивающей поверхность, а не свойствами объемной фазы.

На основании наших расчетных и литературных экспериментальных данных можно сделать вывод, что контакт паров воды с чистой свежеприготовленной поверхностью рутила сопровождается ее адсорбцией как по диссоциативному механизму (грань (110)) с образованием моно- и бидентатных гидроксильных групп, так и в молекулярной форме

(грани (101) и (100)). На грани (101) происходит дополнительная стабилизация молекул воды за счет образования водородных связей.

Основным фактором, определяющим переход от молекулярной адсорбции к диссоциативной, является перенос электронной плотности с $3d_{xz}$ -орбитали пятикоординированного поверхностного атома титана на НВМО адмолекулы, что приводит к ее гомолитическому распаду на радикалы $\text{OH}\cdot$ и $\text{H}\cdot$ с последующей их хемосорбцией на координационно ненасыщенных поверхностных атомах титана и кислорода соответственно.

Литература

1. Fujishima A., Honda K. // Nature.— 1972. 233, N 5358.— P.37—38.
2. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. // Chem. Rev.—1995.— 95, N 5.— P.69—96.
3. Fox M.A., Dulay M.T. // Chem. Rev.— 1993.— 93, N 1.— P.341—357.
4. Fahmi A., Minot C., Silvi B., Cause M. // Phys. Rev. B.— 1993.— 47, N 18.— P.11717—11724.
5. Burdett J.K., Hughbanks T., Gordon J.M. et al. // J. Amer. Chem. Soc.—1987.— 109, N 12.— P. 3639—3646.
6. Henrich V.E., Dresselhaus G., Zeider H.J. // Phys. Rev. Lett.— 1976.— 36, N 22.— P.1335—1346.
7. Veal B.W., Paulikas A.P. // Phys. Rev. B.— 1985.— 31, N 8.— P.5399—5416.
8. Burdett J.K. // Inorg. Chem.— 1985.— 24, N 14.— P.2244—2253.
9. Catlow C.R.A., James R., Mackrodt W.C., Steward R.F. // Phys. Rev. B.— 1982.— 25, N 2.— P. 1006—1026.
10. Grunes L.A., Leapman R.D., Wilker C.N., et al. // Ibid.— 1982.— 25, N 12.— P.7157—7168.
11. Catlow C.R.A., Freeman C., Islam M.S. et al. // Philos. Mag. A.— 1988.— 58, N 1.— P.123—141.
12. Горощенко Я.Г. Химия титана. — Киев: Наук. думка, 1970. — Т. 1. — 416 с.
13. Grant F.A. // Rev. Mod. Phys.— 1959.— 31, N 3.— P.646—667.
14. Сиротин Ю.И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. — М.: Наука, 1979.— 639 с.
15. Jackson P., Parfitt G.D. // Trans. Faraday Soc.— 1971.— 67, N 8.— P.2469—2483.
16. Jones P., Hockey J.A. // Ibid.— 1971.— 67, N 9.— P.2679—2685.
17. Бехштедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхность и границы раздела полупроводников.— М.: Мир, 1990.— 488 с.
18. Зентуил З. Физика поверхности.— М.: Мир, 1990.— 536 с.
19. Chung Y.W., Lo W.J., Somorjai G.A. // Surf. Sci.— 1977.— 64, N 2.— P.588—602.
20. Tait R., Kasowsky R. V. // Phys. Rev. B.— 1979.— 20, N 12.— P.5178—5191.
21. Henrick V.E., Kurts R.L. // Ibid.— 1981.— 23, N 12.— P.6280—6287.
22. Onishi H., Fukui K., Iwasawa Y. // Bull. Chem. Soc. Jan.— 1995.— 68, N 9.— P. 447—2458.

23. Novak D., Garfurkel E., Gustafsson T. // Phys. Rev. B.— 1994.— 50, N 7.— P.5000—5003.
24. Murray P.W., Leibsle F.M., Muryn C.A., Fisher H.J. // Phys. Rev. Lett.— 1994.— 72, N 5.— P.689—692.
25. Wang L., Liu J., Cowley J.M. // Surf. Sci.— 1994.— 302, N 1—2.— P.141—157.
26. Murray P.W., Leibsle F.M., Fisher H.J., et. al. // Phys. Rev. B.— 1992.— 46, N 19.— P.12878—12889.
27. Firment L.E. // Surf. Sci.— 1994.— 116, N 2.— P.205—216.
28. Kasowsky R.V., Tait R.H. // Phys. Rev. B.— 1979.— 20, N 12.— P.5168—5177.
29. Podlousky R., Steinemann S.G., Freeman A.J. // New J. Chem.— 1992.— 16, N 2.— P.1139—1142.
30. Munuera G., Moreno F., Prieto J.A. // Z. Phys. Chem. (BRD)— 1972.— 78, N 3—4.— P.113—117.
31. Busca G., Saussy H., Saur O., et. al. // Appl. Catal.— 1985.— 14, N 1—3.— P.245—260.
32. Лобанов В.В., Горлов Ю.И. // Химия, физика и технология поверхности.— 1992. Вып. 1.— С. 3—8.
33. Chemical applications of atomic and molecular electrostatic potentials / Eds. by P.Politzer, D.G.Truhlar. N. Y., L., Plenum Press, 1981. — 284 p.
34. Jaycock M.J., Waldsax J.C.R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans.— 1973.— 70, N 8.— P.1501—1517.
35. Waning J., van Santen R.A. // Chem. Phys. Lett.— 1983.— 101, N 6.— P.541—547.
36. Лобанов В.В., Горлов Ю.И. // Журн. физ. химии.— 1995.— 69, № 12.— С.2192—2195.
37. Christine N., Joachim R. // Theor. Chim. Acta.— 1984.— 65, N 2.— P.99—108.
38. Grebenyuk A.G., Zayets V.A., Gorlov Yu.I. // React. Kinet. Catal. Lett.— 1993.— 50, N 1.— 2.— P.257—262.
39. Hollabaugh M., Chessik J.J. // J. Phys. Chem.— 1961.— 55, N 1.— P.109—114.
40. Malet P., Munuera G. // J. Chem. Soc., Faraday. Trans. 1.— 1989.— 85, N 5.— P.4167—4166.
41. Munuera G., Rives-Arnau V., Saucedo A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans.— 1979.— 75, N 4.— P.736—747.
42. Kurtz R.L., Stockbauer R., Madey T.E., et. al. // Surf. Sci.— 1989.— 218, N 1.— P.178—200.
43. Hugenschidt M.B., Gamble L., Campell C.T. // Ibid.— 1994.— 302, N 3.— P.329—340.
44. Лобанов В.В. // Журн. физ. химии.— 1996.— 70, № 8.— С.1440—1442.
45. Jug K., Geudtner G., Bredow T. // J. Mol. Catal.— 1993.— 82, N 2—3.— P.171—194.
46. Jug K., Iffert R., Schulz J. // Int. J. Quantum Chem.— 1987.— 32, N 2.— P.265—277.
47. Nanda D.N., Jug K. // Theor. Chim. Acta.— 1980.— 57, N 2.— P.96—106.
48. Zhidomirov G.M., Kazansky V.B. // Adv. Catal.— 1986.— 34.— P.131—201.
49. Suda Y., Morimoto T. // Langmuir.— 1987.— 3, N 5.— P.786—788.
50. Griffiths D.M., Rochecter G.H. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.— 1971—73, N 10.— P.1510—1529.
51. Jones P., Hockey J.A. // Trans. Faraday Soc.— 1971.— 69, N 9.— P.2669—2678.
52. Surface and near-surface chemistry of oxide materials / Eds. J.Nowotny, L.— S. Dufour. Amsterdam, N. Y.; Elseiver, 1988. — 713 p.
53. Хофман Р. Строение твердых тел и поверхностей.— М.: Мир, 1990.— 214 с.
54. Вест А.Д. Химия твердого тела: Теория и приложения.— М.: Мир.— 1988, 546 с.
55. Salahub D.R., Messmer R.P. // Phys. Rev. B.— 1977.— 16, N 6.— P.2526—2536.
56. Лобанов В.В. // Журн. физ. химии.— 1996.— 70, № 12.— P.2267—2270.
57. Берсукер И.Б. Строение и свойства координационных соединений.— Л.: Химия, 1971.— 312 с.
58. Wolfram T., Hurst R., Morin F.J. // Phys. Rev. B.— 1977.— 15, N 2.— P.1151—1160.

Получено 18.11.96

Будова поверхні діоксиду титану та природа його адсорбційних центрів*В. В. Лобанов, О. М. Нестеренко, Ю. І. Горлов*

В роботі розглянуті кластерні моделі кристалографічних граней (із низькими індексами Міллера) поверхні кристалічних модифікацій діоксиду титану — рутилу та анатазу. Описана послідовна методика побудови елементарних комірок ідеальних поверхонь, що одержуються при видаленні відповідних атомів із елементарної комірки об'ємної фази. В рамках цієї моделі дана оцінка відносної стійкості різних граней рутилу та анатазу із ідеальною структурою в процесах релаксації та реконструкції. Вивчено розподіл електростатичного потенціалу в околиці граней (100), (101) та (110) рутилу, на основі чого зроблене припущення про можливу структуру первинних адсорбційних комплексів електронодонорних молекул. Виконані квантовохімічні розрахунки кластерів, що моделюють гідратовані та гідроксильовані стани цих граней та детально розглянуто механізм дисоціативної хемосорбції води на грані (110) рутилу, а також з'ясовані фактори, які відрізняють її від фізичної адсорбції.

The structure of titania surface and nature of its active sites*V.V. Lobanov, A.M. Nesterenko, Yu.I. Gorlov*

The structure of Titania crystallographic faces (namely, of rutile and anatase) were discussed in cluster modelling approach. The method for construction of perfect surface elementary cells by consequent removal of some atoms from unit cells of the bulk is described. The relative degrees of perfect faces' tolerance to relaxation and reconstruction were estimated within the approach proposed. The electrostatic potential distribution at the (100), (101) and (110) faces of rutile was studied. The results obtained were used for the analysis of some original adsorption complexes of water on Titania surface. Quantum chemical computations of the original perfect, hydrated and hydroxylated faces of rutile mentioned above were performed in NDDO approximation. The mechanism of water dissociative chemisorption on (110) face of rutile was discussed in detail, and the structural factors governing the chemisorption rather than physical adsorption were clarified.