

ВПЛИВ ДОПУВАННЯ ЦИРКОНІЄМ НА ВЛАСТИВОСТІ ДЕФЕКТНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ: КВАНТОВОХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

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

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна; e-mail: olsmirnova2001@ukr.net*

Розглянуто просторову будову та електронну структуру кластерів ($Ti_{13}ZrH_{22}O_{39}$, $Ti_{13}ZrN_2H_{22}O_{37}$, $Ti_{13}ZrN_2H_{22}O_{36}$), які моделюють діоксид титану (модифікація анатазу) чистого та з домішками цирконію а також чистого діоксиду цирконію складу $(ZrO_2)_n$ з накладанням умов симетрії та при їх відсутності. Проаналізовано теоретично розраховані інфрачервоні, електронні та рентгеноелектронні спектри згаданих кластерів. Показано, що спектри дрібних частинок цирконію є високохарактерними щодо енергій спектральних переходів і однозначно відповідають їхнім просторовим структурам. Наведено, що в фотоелектронних спектрах енергетичний рівень Zr 3p є характеристичним і його інтенсивність в РФЕ-спектрах і положення на шкалі енергії слабо залежить від хімічного оточення атома цирконію. Було встановлено відповідність обчисленої частоти коливань в ІЧ-спектрах розглянутих кластерів "дихаючим" коливанням зв'язків Zr–O (538 см^{-1}) та валентним коливанням зв'язку Zr=O (955 см^{-1}). Визначено, що пошук ближнього рішення накладанням симетрії на реальний об'єкт є доцільним, тому що симетрія кластера відповідає реальній симетрії кристала. Результати досліджень порівнюються з властивостями молекулярних моделей для об'ємної та поверхневої фаз діоксиду титану, розрахованими методом теорії функціоналу електронної густини (DFT). Встановлено, що результати спектральних досліджень властивостей зразків діоксиду титану можуть однозначно свідчити про наявність в них домішок цирконію, або про їх відсутність.

Ключові слова: анатаз, ІЧ-, УФ-, РФЕ–спектри, діоксид цирконію, метод теорії функціоналу електронної густини, кластерні моделі

Вступ

Одним з перспективних матеріалів для фотокаталізу є діоксид титану TiO_2 [1]. Великий інтерес до цієї речовини обумовлений, в основному, її фізичними та хімічними властивостями. Цирконій, відомий як хімічний аналог титану і майже завжди присутній як домішка в його природних сполуках, істотно впливає на їхні властивості. Видалення цирконію із матеріалів, похідних діоксиду титану, часто є складною технологічною проблемою. Для виявлення присутності цирконію в зразках діоксиду титану зазвичай використовують спектральні методи (коливальну та електронну спектроскопію). Відповідність між легованими цирконієм діоксидом титану, найближчим координаційним оточенням атомів Zr та експериментальними спектрами можна встановити теоретичним моделюванням, використовуючи квантовохімічні методи.

Метою роботи є виявлення відмінностей в електронній структурі чистого діоксиду титану та легованих цирконієм зразків, включаючи властивості чистого діоксиду цирконію, та їх прояв в теоретично розрахованих ІЧ-, УФ- та фотоелектронних спектрах.

Просторова будова кластерів Zr_mO_n в кубічній і тетрагональній фазах розглянута в роботі [2]. Відомо, що розмір моделей впливає на різницю розрахованих величин повної

енергії кластерів однакового складу кубічної та тетрагональної фаз. Згідно рекомендаціям роботи [2], за основу був взятий кластер Zr_4O_8 мінімального розміру.

У нашій попередній статті [3] проаналізовано просторову будову і електронну структуру дефектних та домішкових центрів поліморфних модифікацій діоксиду титану а також їхній прояв у адсорбційних, каталітичних та фотокаталітичних процесах. В даній роботі дещо розширений набір досліджуваних кластерів та залучений аналіз густини одноелектронних станів атомів кисню в наночастинках діоксиду титану (чистих, стехіометричних та тих, що містять домішки азоту та/або кисню і атомні вакансії). Саме густина одноелектронних станів, особливо в області енергій остовних електронів, найбільш чутлива характеристика до різних змін як структури, так і кількісного складу кластерів, які досліджуються.

Об'єкти та методи розрахунків

Розрахунки коливальних, електронних (УФ) та фотоелектронних спектрів кластерів діоксиду титану (чистий анатаз та такий, що містить тільки діоксид цирконію або з домішками азоту, а також чистий діоксид цирконію), виконані методом теорії функціоналу електронної густини [4] з гібридним функціоналом B3LYP [5] і базисним набором 6-31G(d,p). Отримані в рамках гармонічного наближення частоти коливань в ІЧ-спектрах перераховувались з використанням масштабувального множника 0.95.

Електронні спектри поглинання відтворювались в межах нестаціонарної теорії функціоналу густини (TDDFT) [6]. Фотоелектронні спектри задавались через кількість одноелектронних станів, які припадають на одинарний інтервал енергії на основі результатів розрахунку хвильової функції, отриманого методом DFT [7]. Розрахунки проводились за допомогою програмного комплексу PC GAMESS А.Г.Грановського [8] (версія FireFly 8.2.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>).

Було застосовано широковживане кластерне наближення [9] з використанням молекулярних моделей складу $Ti_{13}ZrH_{22}O_{39}$, $Ti_{13}ZrN_2H_{22}O_{37}$, $Ti_{13}ZrN_2H_{22}O_{36}$ та $(ZrO_2)_n$. Аналогічні молекулярні моделі застосовувались при інтерпретації експериментальних спектральних характеристик (коливальних, електронних та фотоелектронних) молекул та кристалів оксидів металів [10].

Результати та їхнє обговорення

На рис. 1 та 2 представлено кластерні моделі діоксиду цирконію різного складу: Zr_4O_8 , Zr_6O_{12} та $Zr_{19}O_{38}$ (рис. 1) та анатазу з брутто-формулами $Ti_{13}ZrH_{22}O_{39}$, $Ti_{13}ZrN_2H_{22}O_{37}$, $Ti_{13}ZrN_2H_{22}O_{36}$ (рис. 2).

Перед розрахунками характеристичних ІЧ-, УФ- та РФЕ-спектрів кластерних моделей з дефектом заміщення титану на цирконій ($Ti_{13}ZrH_{22}O_{39}$, $Ti_{13}ZrN_2H_{22}O_{37}$, $Ti_{13}ZrN_2H_{22}O_{36}$) та діоксиду цирконію (Zr_4O_8 , з точковою групою симетрії T_d і без такої – Zr_6O_{12} та $Zr_{19}O_{38}$ з O_h симетрією) була проведена оптимізація їх геометрії (див. рис. 1, 2 і таблицю).

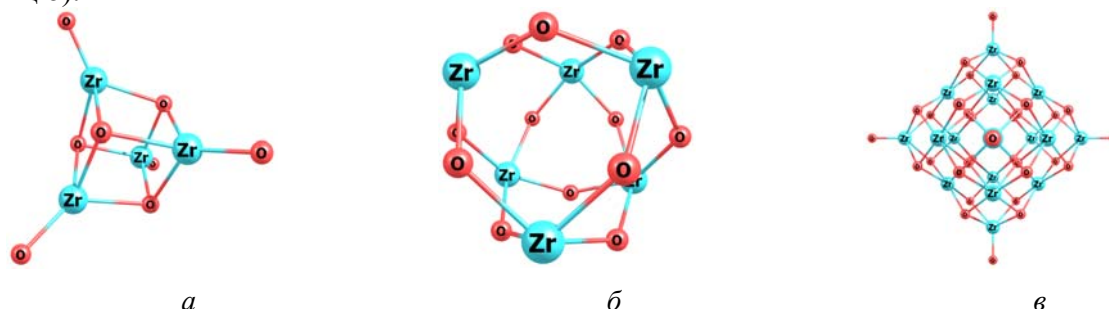


Рис. 1. Оптимізовані структури кластерів діоксиду цирконію різного складу: Zr_4O_8 (а), Zr_6O_{12} (б), та $Zr_{19}O_{38}$ (в)

Кластер Zr_4O_8 розглядався з накладанням умов симетрії точкової групи T_d та при їх відсутності. Результати розрахунків представлені у таблиці.

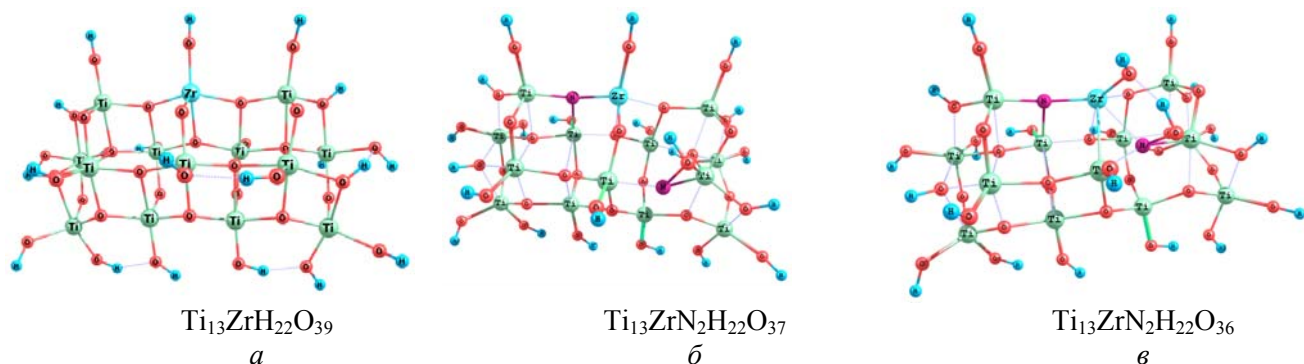


Рис. 2. Молекулярні моделі діоксиду титану: з одним поверхневим атомом Zr (*a*); в яких два атоми кисню заміщені на два атоми азоту (*б*); кластер, що поряд з атомами Zr та азоту, містить кисневу вакансію

Спектральні наслідки порушення симетрії малих стехіометричних частинок діоксиду цирконію (для прикладу взята модель кластера Zr_4O_8) показані на рис. 2. Смуги поглинання 538 та 978 см^{-1} в розрахованих ІЧ спектрах можна віднести до валентних коливань зв'язків $Zr-O$ та $Zr=O$ відповідно. З результатів розрахунків випливає, що накладення умов симетрії призводить до певних змін, отриманих в розрахунках значень. Зокрема, перші шість обчислених частот, які відповідають оберտальним і поступальним рухам молекули в цілому, в розрахунку без накладення умов симетрії, дорівнюють рівно нулю, тоді як з урахуванням умов симетрії інтенсивність цих частот відмінна від нуля, хоча вони відносно невеликі (11 і 2 см^{-1}). Крім того, при розрахунках без обмежень симетрії можна оцінити деякі групи обчислених частот, близьких за величиною. Відповідні величини, беручи до уваги симетрію, повністю ідентичні, що спочатку передбачається умовами симетрії. Вочевидь, для великих кластерів ці відмінності в обчисленнях незначні, і можна знайти спектральні характеристики кластера з накладення умов в межах різних типів точкових груп симетрії.

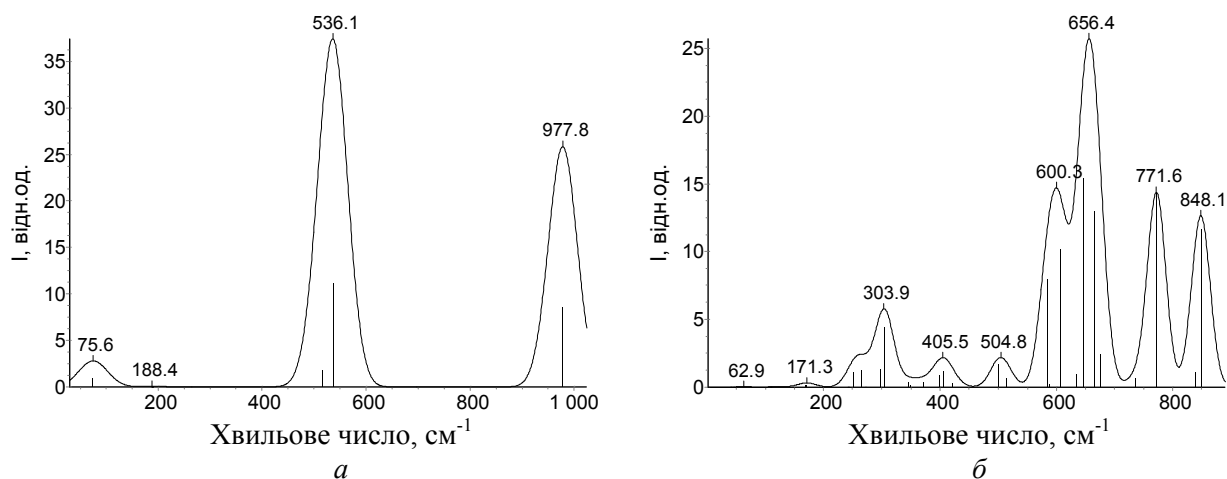


Рис. 3. ІЧ-спектри кластера Zr_4O_8 з накладанням умов симетрії (точкова група T_d , *a*) та без просторових обмежень (*б*)

Виходячи з наведених вище міркувань, обчислення ІЧ-спектра для кластерів складу Zr_6O_{12} та $Zr_{19}O_{38}$ було виконано в межах точкової групи симетрії O_h (рис. 4).

Реальна симетрія кластера не значно відрізняється від передбачуваної ідеальної, що робить цілеспрямованим пошук наближеного розв'язку з накладенням обмежень точкової групи симетрії реального об'єкта.

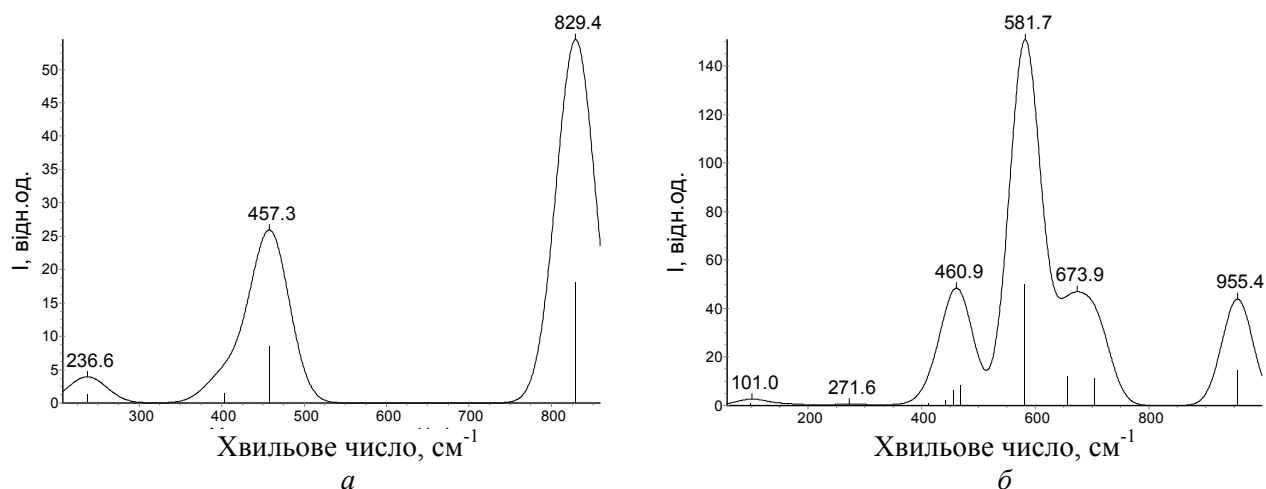


Рис. 4. ІЧ-спектри кластерів складу Zr_6O_{12} (а) та $Zr_{19}O_{38}$ (б) в межах точкової групи симетрії O_h

В результаті розрахунків було встановлено, що обчислена частота коливання кластера Zr_4O_8 в області 536.1 см^{-1} відповідає "дишаючим" коливанням зв'язків $Zr-O$. В ІЧ-спектрі кластера Zr_6O_{12} немає смуги поглинання 581 см^{-1} ; а в ІЧ-спектрі кластера Zr_4O_8 смуга поглинання при 978 см^{-1} відноситься до валентних коливань зв'язку $Zr=O$. Для кластера $Zr_{19}O_{38}$ ця смуга зсувається до 955 см^{-1} .

На рис. 5 та 6 наведено теоретичні РФС- і УФ-спектри кластерів Zr_4O_8 (а), Zr_6O_{12} (б) та $Zr_{19}O_{38}$ (в).

Таблиця. Одноелектронні рівні енергії $Zr3p$ кластерів Zr_6O_{12} та $Zr_{19}O_{38}$

№ орбіталі	-E, ат.од.	-E, eВ	№ атома	№ групи
Zr_4O_8 (T_d)				
33-40	11.837	322.1	1-4	I
41-44	11.830	321.9	1-4	
Zr_6O_{12} (O_h)				
49-54	11.759	-319.9	4, 5	I
55-66	11.756	-319.9	1-3, 6	
$Zr_{19}O_{38}$ (O_h)				
165-188	11.915	324.2	8-19	III
153-164	11.913	324.2		
189-191	11.902	323.8	1	I
192-203	11.812	321.4	2-7	II
204-209	11.807	321.3		

Таким чином, можна зробити висновок про наступне: у фотоелектронних спектрах енергетичний рівень $Zr\ 3p$ є характеристичним і його положення на шкалі енергії слабо залежить від хімічного оточення атома цирконію.

З результатів розрахунків ультрафіолетових спектрів випливає, що всі кластери мають смуги поглинання з максимумами при 337 нм . Поява смуги поглинання кластера Zr_4O_8 в діапазоні 410 нм пояснюється наявністю хромофорів $Zr=O$. Однак в

розрахованому УФ-спектрі кластера $Zr_{19}O_{38}$ ця смуга (410 нм) відсутня. Кластер Zr_6O_{12} має низькосиметричну структуру, що призводить до батохромного зсуву смуги поглинання.

Можна дійти висновку, що спектри малих частинок цирконію є високохарактерними щодо енергій спектральних переходів і однозначно відповідають їхнім просторовим структурам.

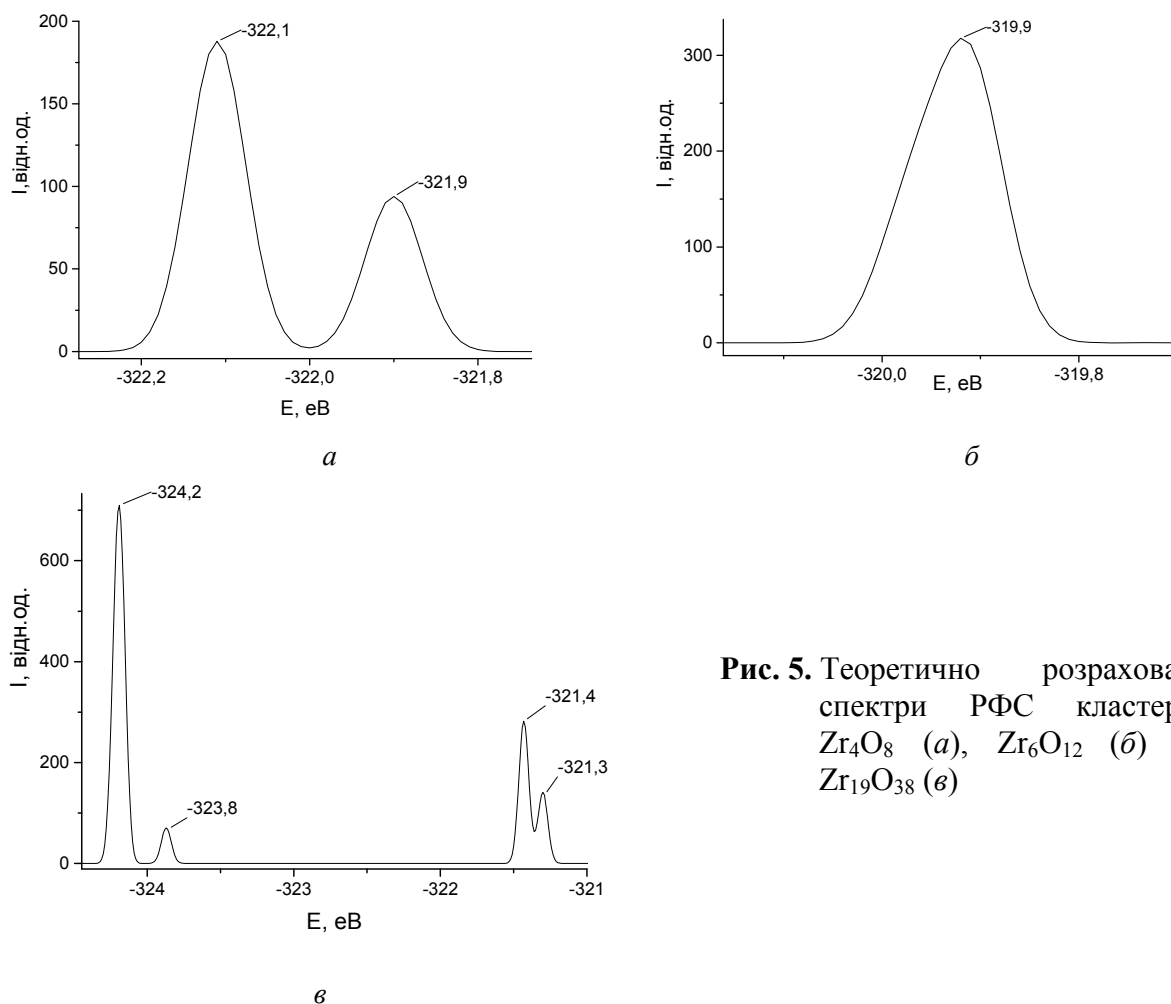
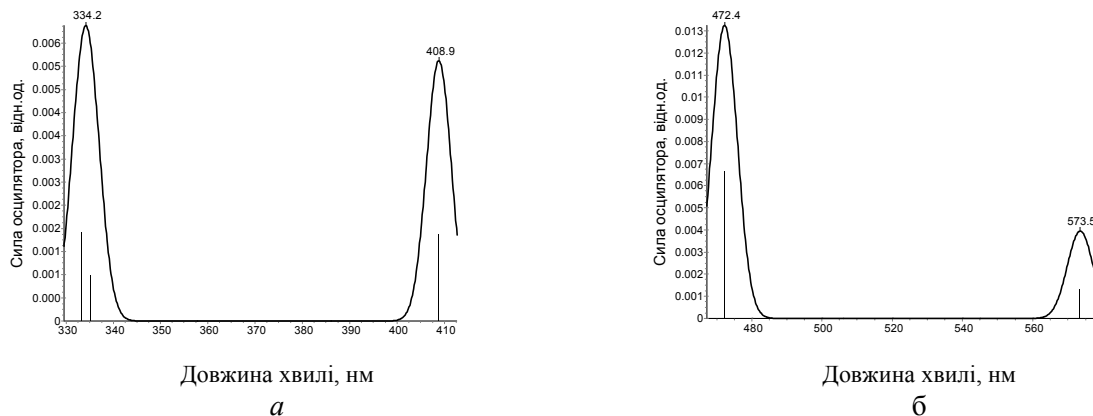


Рис. 5. Теоретично розраховані спектри РФС кластерів Zr_4O_8 (а), Zr_6O_{12} (б) та $Zr_{19}O_{38}$ (в)

Також було розраховано інфрачервоні спектри кластерів діоксиду титану, легованого атомом цирконію, складу $Ti_{13}ZrH_{22}O_{39}$ (рис. 2), $Ti_{13}ZrN_2H_{22}O_{37}$, $Ti_{13}ZrN_2H_{22}O_{36}$. Отримані форми коливань, наведені у таблиці. Результати розрахунків нативного кластера $Ti_{14}H_{22}O_{39}$ містяться у наших попередніх роботах [1, 11].



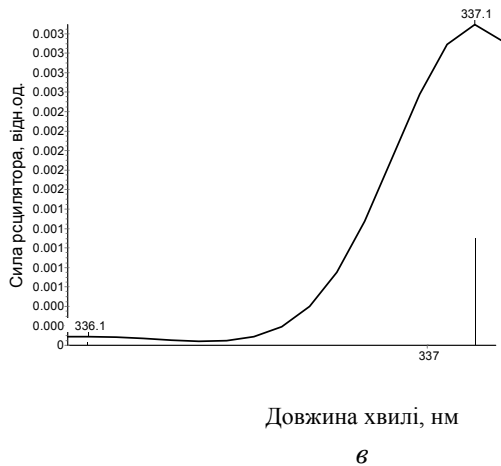


Рис. 6. УФ спектри кластерів Zr_4O_8 (а) Zr_6O_{12} (б) та $Zr_{19}O_{38}$ (в), розраховані методом TDDFT

Були також розраховані ІЧ, УФ та РФЕС-спектри дефектного діоксиду титану (рис. 7 – 9).

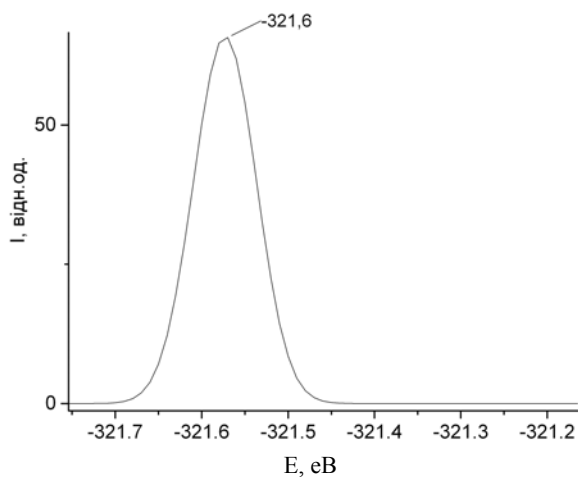
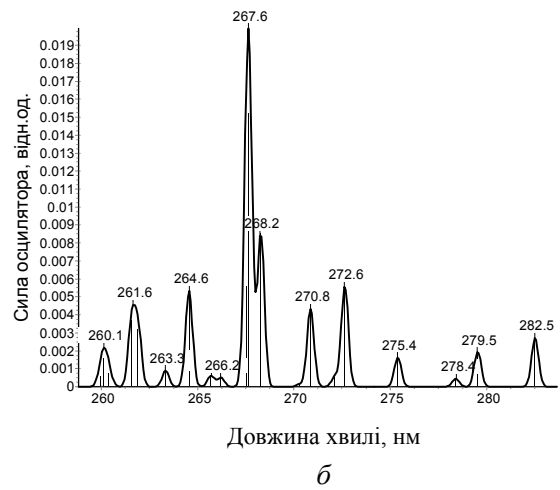
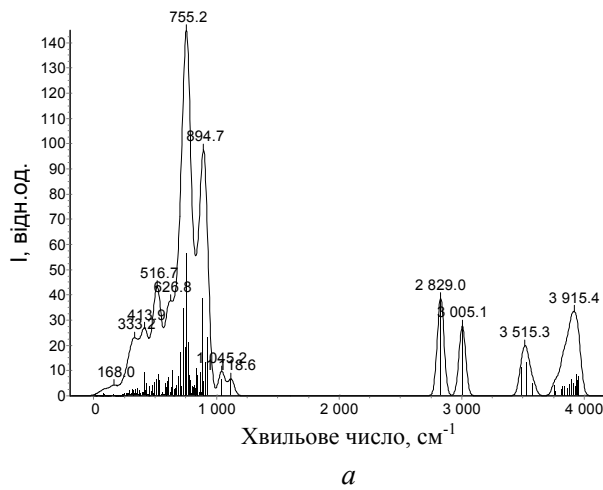


Рис. 7. Розраховані ІЧ- (а), УФ- (б) та РФЕС- (в) спектри дефектного діоксиду титану складу $Ti_{13}Zr_{22}O_{39}$

Висновки

Спектральні характеристики домішок цирконію в кластерах діоксиду титану близькі до таких характеристик для кластерів чистого ZrO_2 .

З результатів розрахунків можна зробити висновок, що накладання умов симетрії призводить до деяких розбіжностей у розрахованих значень частот коливань в порівнянні з даними розрахунків без їх урахування. Зокрема, перші шість обчислених частот, які

відповідають обертовальному та поступальному руху молекули як цілого, при розрахунку без накладання умов симетрії, точно дорівнюють нулю з нульовою інтенсивністю; тоді як при обчисленні з урахуванням симетрії ці величини відмінні від нуля, хоча вони відносно малі (11 і 2 см^{-1}). Також, при розрахунку без обмежень симетрії, можна розділити групи розрахованих частот, близьких за величиною. Відповідні величини, враховуючи симетрію, повністю ідентичні, що наперед передбачається умовами симетрії.

Отже, з усього сказаного вище випливає, що розрахунки ІЧ-спектрів, як і всі інші спектри, розраховані з накладанням умов симетрії, не є повністю надійними. Реальна симетрія кластера відрізняється від передбачуваного ідеалу неістотно, що робить доцільним пошук рішення шляхом накладання точної симетрії на реальний об'єкт. В результаті розрахунків було встановлено, що розрахована частота коливання кластера Zr_4O_8 в області 536.6 см^{-1} відповідає "дихаючим" коливанням зв'язків $\text{Zr}-\text{O}$.

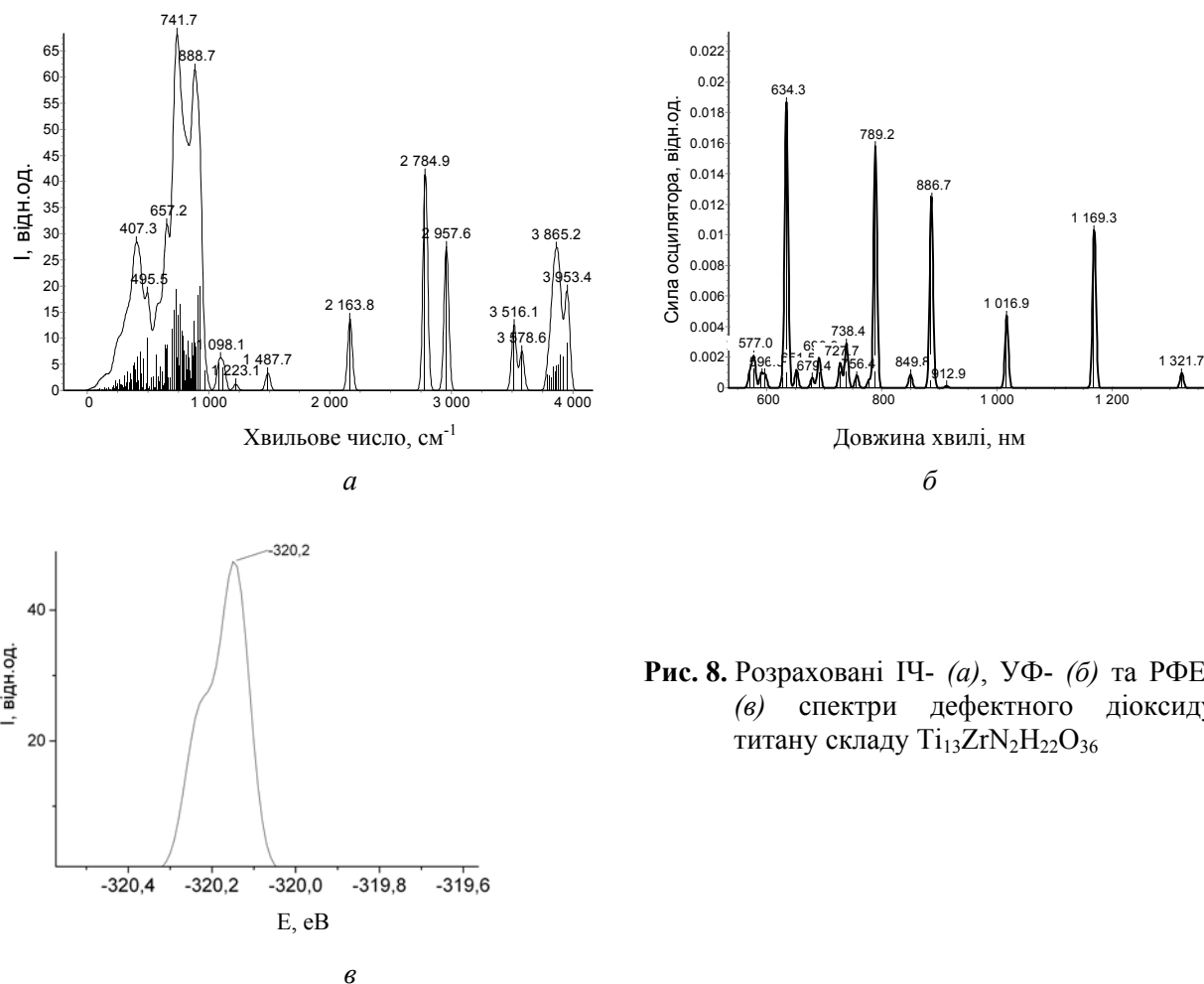


Рис. 8. Розраховані ІЧ- (а), УФ- (б) та РФЕ- (в) спектри дефектного діоксиду титану складу $\text{Ti}_{13}\text{Zr}_2\text{H}_{22}\text{O}_{36}$

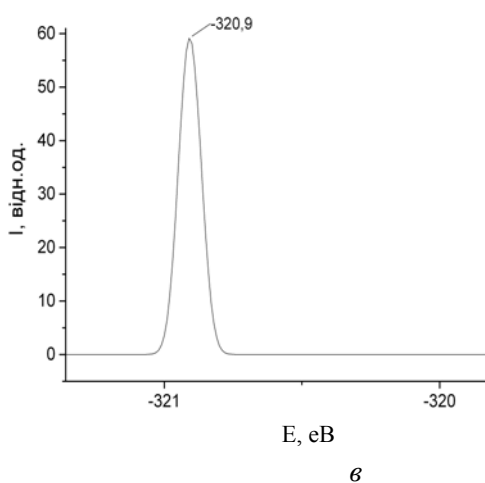
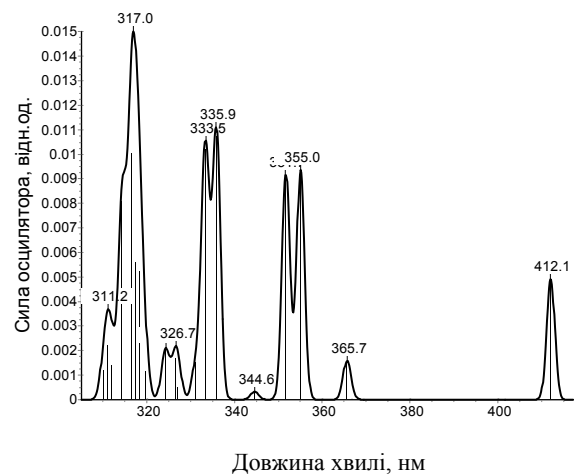
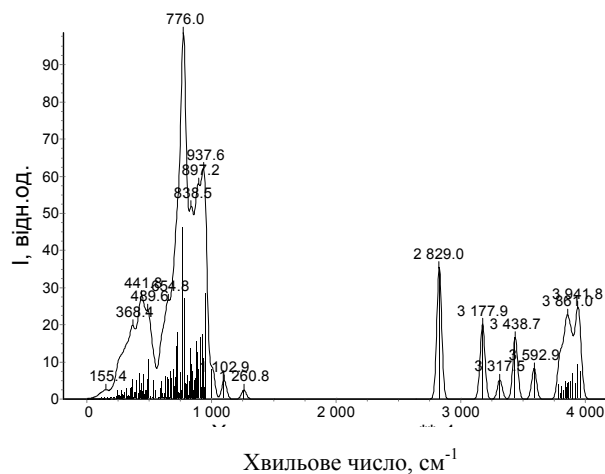


Рис. 9. Розраховані ІЧ- (а), УФ- (б) та РФЕ- (в) спектри дефектного діоксиду титану складу $Ti_{13}ZrN_2H_{22}O_{37}$

Література

1. *Смирнова О.В., Гребенюк А.Г., Лобанов В.В.* Дефектные структуры диоксида титана как каталитические центры // *Поверхность*. – 2017. – Вып. 9(24). – С. 44–56.
2. *Tsunekawa S., Ito S., Kawazoe Y.* Critical Size of the Phase Transition from Cubic to Tetragonal in Pure Zirconia Nanoparticles // *Nano Lett.* – 2003. – V. 3, N 7, – P. 871 – 875.
3. *Smirnova O., Grebenyuk A., Linnik O., Lobanov V.* Quantum Chemical Study of Water Molecule Adsorption on the Nitrogen-Doped Titania Thin Films // *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications: Selected Proc. 4th Int. Conf. Nanotechnology and Nanomaterials (NANO 2016, Aug. 24-27, 2016, Lviv, Ukraine)*. – Springer, 2017. – P.603-609.
4. *Cohen A.J., Mori-Sanchez P., Yang W.* Challenges for density functional theory // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – P. 289 – 320.
5. *Becke A. et al.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993 – V. 98. N 7. – P. 5648 – 5652.
6. *Runge E., Gross E. K. U.* Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 52, N 12. – P. 997–1000.
7. *Tardio S., Cumpson P.J.* Practical estimation of XPS binding energies using widely available quantum chemistry software // *Surface and Interface Analysis*. – 2018. – V. 50, N 1:- P. 5–12.
8. *Schmidt M., Baldrige K., Boatz J., Elbert S., Gordon M., Jensen J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K., Su S., Windus T., Dupuis M., Montgomery J.* General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – P.1347 – 1363.
9. *Sauer J.* Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts // *Chem. Rev.* – 1989. – V. 89, N 1. – P.199 – 255.
10. *Жидомиров Г.М., Михайкин И.Д.* Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур // *Строение молекул и химическая связь (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР)*. - 1984. – Т. 9. - С.3-161.

11. Smirnova O., Grebenyuk A., Lobanov V. A quantum chemical study on the chemical environment of water molecules adsorbed on the anatase surface // *Applied Nanoscience*. – 2019. – V. 9. – P. 1251–1254.

References

1. Smirnova O., Grebenyuk A., Lobanov V. Titanium dioxide defect structures as catalytic sites. *Surface*. – 2017. **9(24)**: 44.
2. Tsunekawa S., Ito S., Kawazoe Y. Critical Size of the Phase Transition from Cubic to Tetragonal in Pure Zirconia Nanoparticles. *Nano Lett.* 2003. **3** (7): 871.
3. Smirnova O., Grebenyuk A., Linnik O., Lobanov V. Quantum Chemical Study of Water Molecule Adsorption on the Nitrogen-Doped Titania Thin Films. *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications: Selected Proc. 4th Int. Conf. Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2016, Aug. 24-27, 2016, Lviv, Ukraine)*. – Springer. 2017: 603.
4. Cohen A.J., Mori-Sanchez P., Yang W. Challenges for density functional theory. *Chem. Rev.* 2012. **112**: P. 289.
5. Becke A. et al. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* V. 98 (7). 1993: P. 5648.
6. Runge E., Gross E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* 1984. **52(12)**: 997.
7. Tardio S., Cumpson P.J. Practical estimation of XPS binding energies using widely available quantum chemistry software. *Surface and Interface Analysis*. 2018. **50(1)**: 5.
8. Schmidt M., Baldrige K., Boatz J., Elbert S., Gordon M., Jensen J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K., Su S., Windus T., Dupuis M., Montgomery J. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem.* 1993. **14**: 1347.
9. Sauer J. Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts. *Chem. Rev.* 1989. **89(1)**: 199.
10. Zhidomirov G.M., Mikheikin I.D. Cluster approximation in quantum-chemical studies of chemisorption and surface structures. *Molecular structure and chemical bond (Results of science and technology VINITI AN USSR)*. 1984. **9**: 3.
11. Smirnova O., Grebenyuk A., Lobanov V. A quantum chemical study on the chemical environment of water molecules adsorbed on the anatase surface. *Applied Nanoscience*. 2019. **9**: 1251.

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ЦИРКОНИЕМ НА СВОЙСТВА ДЕФЕКТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА: КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

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

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина; e-mail: olsmirnova2001@ukr.net

Рассмотрены пространственное строение и электронная структура кластеров ($Ti_{13}ZrH_{22}O_{39}$, $Ti_{13}ZrN_2H_{22}O_{37}$, $Ti_{13}ZrN_2H_{22}O_{36}$), моделирующих диоксид титана (модификация анатаз) чистого и с примесями циркония, а также чистого диоксида циркония состава $(ZrO_2)_n$ с наложением условий симметрии и при их отсутствии. Проанализированы теоретически рассчитанные инфракрасные, электронные и рентгеноэлектронные спектры упомянутых кластеров. Показано, что спектры малых частиц циркония является высокохарактерными по энергии спектральных переходов и однозначно соответствуют их пространственным структурам. Показано, что в фотоэлектронных спектрах энергетический уровень Zr3р является характеристическим и его интенсивность в РФЭ-спектрах и положение на шкале энергии слабо зависят от

химического окружения атома циркония. Было установлено соответствие рассчитанной частоты колебаний в ИК-спектрах рассмотренных кластеров "дышащим" колебаниям связей Zr–O (538 см^{-1}) и валентным колебаниям связи Zr=O (955 см^{-1}). Определено, что поиск приближенного решения путем наложения симметрии на реальный объект целесообразно, так как симметрия кластера соответствует реальной симметрии кристалла. Результаты исследований сравниваются со свойствами молекулярных моделей для объемной и поверхностной фаз диоксида титана, рассчитанными методом теории функционала электронной плотности (DFT). Установлено, что результаты спектральных исследований свойств образцов диоксида титана могут однозначно свидетельствовать о наличии в них примесей циркония, или об их отсутствии.

Ключевые слова: анатаз, ИК-, УФ-, РФЭ-спектры, диоксид циркония, метод теории функционала электронной плотности (DFT), кластерные модели

EFFECT OF ZIRCONIUM DOPING ON THE PROPERTIES OF DEFECT TITANIUM DIOXIDE FILMS: QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

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

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

The spatial and electronic structures of cluster ($\text{Ti}_{13}\text{ZrH}_{22}\text{O}_{39}$, $\text{Ti}_{13}\text{ZrN}_2\text{H}_{22}\text{O}_{37}$, $\text{Ti}_{13}\text{ZrN}_2\text{H}_{22}\text{O}_{36}$) which model pure titanium dioxide (anatase modification) and that with zirconium impurities as well as pure zirconium composition (ZrO_2 content), are considered. The theoretically calculated infrared, electron and X-ray spectra of these clusters are analyzed. The spectra of small particles of zirconium are shown to be highly characteristic of the spectral transition energies and uniquely correspond to their spatial structures. It is shown that in the photoelectron spectra the energy level of Zr 3p is characteristic and its intensity in the RF spectra and position on the energy scale is slightly dependent on the chemical environment of the zirconium atom. The calculated oscillation frequency in the IR spectra of the considered clusters was determined to be "breathing" vibrations of Zr – O bonds (538 см^{-1}) and stretching vibrations of Zr = O bonds (955 см^{-1}). It is determined that the search for an approximate solution by imposing symmetry on a real object is appropriate, because the symmetry of the cluster corresponds to the real symmetry of the crystal. The results of the studies are compared with the properties of molecular models for the bulk and surface phases of titanium dioxide, calculated by the method of electron density functional theory (DFT). It is found that the results of spectral studies of the properties of samples of titanium dioxide can clearly indicate the presence of zirconium impurities in them, or their absence.

Keywords: anatase, IR-, UV-, XPS spectra, zirconium dioxide, electron density functional theory method (DFT), cluster models