

УДК 538.911: 544.18

Краткое сообщение

Расчет электронного спектра поглощения нанокластера $(\text{TiO}_2)_{15}$, допированного атомом азота

Г.П. Михайлов

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»
450076, Россия, Республика Башкортостан, Уфа, ул. Заки Валиди, 32
gpmikhailov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.510

Аннотация: На начальной стадии формирования наночастиц диоксида титана образуются кластеры $(\text{TiO}_2)_n$, которые благодаря своим уникальным электронным структурам могут иметь повышенную реакционную способность в сравнении с наночастицами больших размеров. Методами теории функционала плотности выполнен квантово-химический расчет равновесной геометрии кластеров $(\text{TiO}_2)_{15}$ и $\text{Ti}_{15}\text{O}_{29}\text{N}_1$ рутильной модификации. С помощью нестационарной теории функционала плотности в приближении TD DFT/B3LYP/6-31G(d) рассчитаны электронные спектры поглощения кластеров в вакууме и водной среде. Для допированного атомом азота кластера $\text{Ti}_{15}\text{O}_{29}\text{N}_1$ характерно наличие полос поглощения с длинами волн преимущественно в видимой области спектра (430-780 нм) и значительное уменьшение энергетического зазора E_{gap} между нижней вакантной и высшей занятой молекулярными орбиталями в сравнении с $(\text{TiO}_2)_{15}$. Показано влияние положения атома азота в центральном фрагменте TiO_6 кластера $\text{Ti}_{15}\text{O}_{29}\text{N}_1$ на величину E_{gap} , смещение электронного спектра поглощения и максимальную силу осциллятора f_{max} среди 30 электронных переходов. Установлено, что при учете водной среды положения полос поглощения в электронных спектрах сдвигаются в область более коротких длин волн. Для переходов с наибольшим значением силы осциллятора наличие водной среды приводит к значительному увеличению величины f_{max} .

Ключевые слова: кластер, диоксид титана, теория функционала плотности, энергетический зазор, электронный спектр поглощения.

1. Введение

Фотокатализаторы на основе наноразмерных модификаций диоксида титана TiO_2 эффективны благодаря своим полупроводниковым свойствам, доступности и простоте синтеза. Наночастицы TiO_2 вследствие значительной ширины запрещенной зоны (3,2-3,53 эВ для анатаза, 3,0-3,37 эВ для рутила и 3,45-3,56 эВ для брукита [1]) фотокаталитически активны лишь при облучении ультрафиолетовым светом, что существенно ограничивает их применение. Экспериментально показано, что наибольшая эффективность расширения спектрального диапазона фотокаталитической активности в видимую и ближнюю инфракрасную области наблюдается в случае допирования TiO_2 атомами азота, которые могут быть без значительных искажений введены в структуру TiO_2 , благодаря близким значениям ионного радиуса (отличаются от кислородного на 6%), поляризуемости и электроотрицательности с атомом кислорода [2]. Зарегистрировано изобретение, которое относится к области

техники фотокаталитического разложения загрязняющих веществ для очистки воды или воздуха, а именно к продукту, включающему легированный азотом TiO_2 (TiO_2-N) в виде порошка или суспензии наночастиц в органическом и/или водном растворителе, который может быть использован в качестве активного фотокатализатора при облучении УФ и видимым или солнечным светом [3]. Для развития физико-химических основ получения фотокатализаторов на основе TiO_2-N важны исследования возможных механизмов допирования атомом азота в наночастицах TiO_2 и влияния водной среды. На начальной стадии формирования наночастиц диоксида титана образуются кластеры $(TiO_2)_n$, которые можно рассматривать как фрагменты поверхности наночастицы TiO_2 . Цель работы – квантово-химическое моделирование влияния допирования атомом азота на электронный спектр поглощения (ЭСП) кластера $(TiO_2)_{15}$ рутильной модификации с учетом влияния водной среды.

2. Методика расчетов

Методами теории функционала плотности (DFT – density functional theory) проводился квантово-химический расчет равновесной геометрии кластеров $(TiO_2)_{15}$ и $Ti_{15}O_{29}N_1$ рутильной модификации. Для построения начальной геометрии структуры кластера $(TiO_2)_{15}$ использовалась Z-матрица, рассчитанная в приближении B3LYP/LANL2DZ [4]. Соответствие структур моделируемых кластеров минимумам на поверхности потенциальной энергии подтверждено отсутствием гармонических колебаний с мнимыми частотами. Системы с открытой электронной оболочкой рассматривались в рамках неограниченного по спину формализма. Для учета влияния водной среды использовалась модель поляризуемого континуума С-PCM [5]. Расчеты проводились с использованием программного пакета Gaussian 09 [6]. Рассчитывалась величина энергетического зазора E_{gap} между нижней вакантной и высшей занятой молекулярными орбиталями кластеров $(TiO_2)_{15}$ и $Ti_{15}O_{29}N_1$.

В рамках метода зависящей от времени теории функционала плотности (TD DFT – time-dependent density functional theory) производился расчет ЭСП. При этом учитывались первые 30 синглетных возбужденных уровней и рассматривались вертикальные электронные переходы при фиксированной геометрии моделируемых кластеров. Учет в TD DFT именно 30 переходов важен, поскольку, как показали предварительные расчёты, увеличение их числа существенно повышает точность расчета. Визуализация и редактирование моделируемых структур проводились с помощью программы ChemCraft [7].

3. Результаты и их обсуждение

Важнейшей характеристикой кластера на основе атомов или оксидов металла, определяющей его физические свойства и связанной с трансформацией ЭСП при изменении его размеров и структуры, является энергетический зазор E_{gap} . Энергетический зазор определяет вероятности рекомбинации электронно-дырочных пар, перехода электронов из зоны проводимости в валентную зону и значительно влияет на возможность использования фотонов с более низкой энергией. Проведен подбор DFT-функционала в сочетании с базисным набором 6-31G(d) для наиболее адекватного определения величины E_{gap} кластера $(TiO_2)_{15}$: B3LYP (3,25), PB1PBE (3,83), HSE (3,04), B3PW91 (3,32), M06 (3,87), M06-L (1,84), CAM-B3LYP (6,32), LC-BLYP (9,15) и ω B97x (8,28) (в скобках приведены значения E_{gap} , эВ). Рассчитанная величина E_{gap} близка к экспериментальной в случае использования гибридных функционалов B3LYP, HSE и B3PW91. Дальнейшие расчеты проводились с использованием B3LYP, который часто используется при расчетах кластеров TiO_2 в рамках программного пакета Gaussian 09 [1]. Одноточечные расчеты при сохранении геометрии (метод B3LYP/6-31G(d)) кластера $(TiO_2)_{15}$ с базисными наборами в ряду 6-311G(d) (3,24), 6-311+G(d,) (3,31) не приводят к значительному отклонению от расчета с базисом 6-31G(d) (3,25). Следует отметить, что величина E_{gap} с использованием псевдопотенциала LANL2DZ (3,09) для всех атомов или смешанного базисного набора 6-31G(d) (для атома O) + LANL2DZ (3,06) значительно отличается при использовании полноэлектронного базиса 6-31G(d).

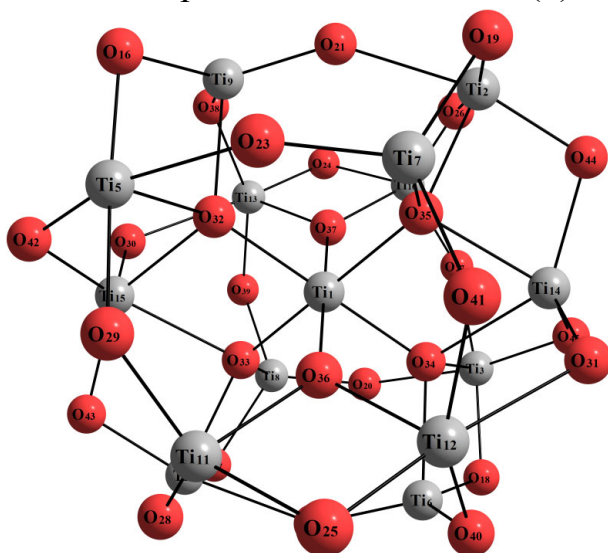


Рис. 1. Оптимизированная структура кластера $(TiO_2)_{15}$ в приближении B3LYP/6-31G(d).

Кластер $(TiO_2)_{15}$ имеет квазисферическую форму симметрии C_{2h} с диаметром примерно 0,9 нм (см. рис. 1) и представляет собой наименьший кристалл рутила [4]. Основой структуры $(TiO_2)_{15}$ является слегка искаженная конфигурация октаэдра TiO_6 (симметрия D_{2h}), что характерно для диоксида титана в рутильной модификации.

При этом четыре связи (с участием атомов Ti_1 и $O_{32} - O_{35}$), а также две

связи (с участием Ti_1 и $O_{36}-O_{37}$), имеют одинаковые длины. Энергетический зазор для модельного кластера $(TiO_2)_{15}$ (см. Таблицу 1) сравним с экспериментальными значениями ширины запрещенной зоны объемного TiO_2 в рутильной модификации (3,0-3,37 эВ) [1]. Моделирование кластеров $Ti_{15}O_{29}N_1$ симметрии C_s проводилось для простейшего случая – замены одного из шести атомов кислорода TiO_6 атомом азота (см. рис. 1).

Таблица 1. Энергетический зазор E_{gap} , длина волны λ и сила осциллятора f электронных переходов для кластеров $(TiO_2)_{15}$ и $Ti_{15}O_{29}N_1$, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d) (жирным шрифтом выделены переходы с наибольшим значением f_{max}).

Кластер	E_{gap} , эВ	λ , нм ($f \cdot 10^3$)
$(TiO_2)_{15}$ (вакуум)	3,25	356 (4,8), 357 (1,7), 360 (1), 390 (1,9), 391 (1)
$(TiO_2)_{15}$ (вода)	3,44	344 (1,6), 348 (8,8), 356 (2,7), 357 (1,8), 377 (2,6)
$Ti_{15}O_{29}N_1$ (37) (вакуум)	2,01	435 (1,7), 437 (3,5), 440 (2), 458 (4,1), 466 (1,4), 491 (1,4), 503 (1,9), 505 (4,9), 526 (1), 641 (1), 786 (3,1)
$Ti_{15}O_{29}N_1$ (37) (вода)	2,15	422 (1,1), 424 (3,5), 428 (5,2), 442 (1,8), 446 (8,9), 475 (3,4), 479 (2,7), 486 (5,4), 492 (1,8), 509 (2,2), 576 (1,2), 721 (4,9)
$Ti_{15}O_{29}N_1$ (33) (вакуум)	2,75	442 (1,4), 481 (1,1), 555 (1,3), 559 (16,8)
$Ti_{15}O_{29}N_1$ (32) (вакуум)	2,75	441 (1,4), 480 (1,1), 554 (1,3), 558 (16,8)
$Ti_{15}O_{29}N_1$ (32) (вода)	2,88	380 (1,2), 553 (30)

Для одного атома примеси это соответствует концентрации 3,33% по кислороду. В Таблице 1 представлены значения E_{gap} , длины волны λ и силы осциллятора f для электронных переходов кластеров $(TiO_2)_{15}$ и $Ti_{15}O_{29}N_1$, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d). Замещение атома кислорода на азот приводит к значительному уменьшению энергетического зазора $(TiO_2)_{15}$, значение которого зависит от положения атома азота в фрагменте TiO_6 . Этот вывод справедлив также для кластеров $(TiO_2)_n$ более значительных размеров. Например, расчет методом B3LYP/6-31G(d) кластера $Ti_{28}O_{55}N_1$ показывает уменьшение E_{gap} на 0,88 эВ по сравнению с $(TiO_2)_{28}$ и значительное влияние положения атома N [8]. Учет водной среды приводит к увеличению величины E_{gap} в пределах 5-7%. Ранее экспериментально показано, что повышенная фоточувствительность N-допированного TiO_2 в видимой области связана с формированием нового энергетического состояния $N2p$ в запрещенной зоне TiO_2 , которое в конечном итоге уменьшает ее ширину до 2,5 эВ [9].

Квантово-механической характеристикой вероятности электронных переходов внутри валентной зоны или из валентной в зону проводимости является сила осциллятора f , которая для дипольно-разрешенных переходов обычно изменяется в интервале от сотых до нескольких единиц,

для запрещенных – ее значения меньше 10^{-3} . Для дипольно-разрешенных переходов сила осциллятора может быть выражена через экспериментально определяемый коэффициент экстинкции ε : $f = 4,32 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu$. Для 25 из 30 моделируемых синглетных переходов $(TiO_2)_{15}$ $f < 10^{-3}$, поэтому в Таблице 1 представлены только синглет-синглетные электронные переходы для которых $f > 10^{-3}$.

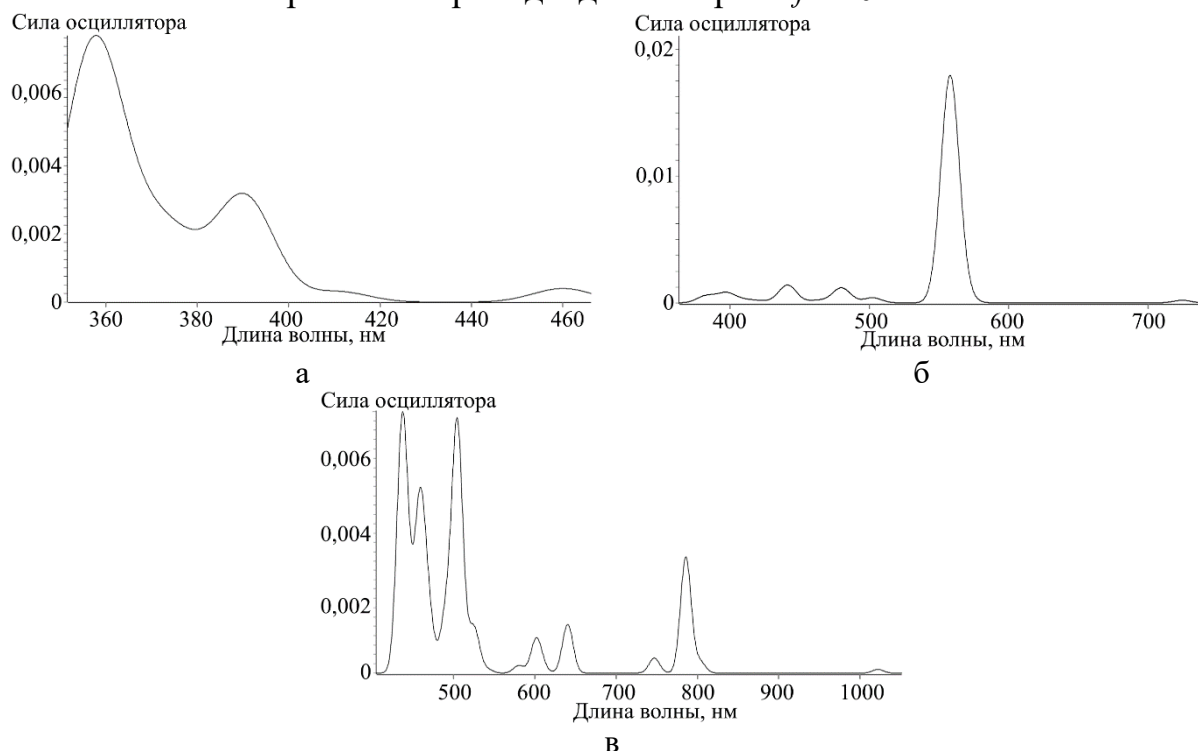


Рис. 2. Электронный спектр поглощения кластеров $(TiO_2)_{15}$ (а), $Ti_{15}O_{29}N_1(32)$ (б) и $Ti_{15}O_{29}N_1(37)$ (в) в вакууме, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d).

Для кластеров $Ti_{15}O_{29}N_1$ характерен набор полос поглощения с длинами волн преимущественно в видимой области, которая охватывает длины волн от 430 до 780 нм (см. рис. 2). При расчетах дискретный спектр уширялся посредством распределения Гаусса с параметром полуширины 15 нм. В случае допирования кислорода атомом азота происходит гибридизация $2p$ -состояний атомов кислорода и азота, что приводит к образованию новых уровней выше потолка валентной зоны $(TiO_2)_{15}$. При этом значительно уменьшается энергетический зазор и происходит смещение полосы поглощения λ_{max} в область видимой части спектра, что способствует повышению вероятности поглощения фотонов с меньшей энергией. Замещение одного из атомов O_{32} , O_{33} , O_{34} , O_{35} атомом N в сравнении с заменой O_{36} или O_{37} (см. рис. 1) приводит к более длинноволновому смещению ЭСП и значительному увеличению величины f_{max} среди 30 электронных переходов. При этом варьирование

допированного атома O_{32} , O_{33} , O_{34} или O_{35} , а также, O_{36} или O_{37} практически не влияет на величину E_{gap} и электронный спектр поглощения.

4. Заключение

В данной работе выполнен квантово-химический расчет равновесной геометрии, энергетического зазора и ЭСП кластеров $(TiO_2)_{15}$ и $Ti_{15}O_{29}N_1$ рутильной модификации. Допирование атомом азота приводит к значительному уменьшению энергетического зазора $Ti_{15}O_{29}N_1$, значение которого зависит от положения атома N внутри кластера. Наличие водной среды проявляется в небольшом увеличении величины E_{gap} . Для допированных кластеров $Ti_{15}O_{29}N_1$ характерен набор полос поглощения с длинами волн преимущественно в видимой области. Установлено, что положения полос в ЭСП кластеров $(TiO_2)_{15}$ и $Ti_{15}O_{29}N_1$ с учетом водной среды сдвинуты в коротковолновую область. Полученные результаты представляют интерес для развития теоретических представлений о физико-химических свойствах N -допированных наночастиц диоксида титана и при проектировании фотоэлектрических преобразователей на основе $TiO_2 - N$, действующих под действием УФ- и видимого излучения.

Библиографический список:

1. **Zavatski, S.** Density functional theory for doped TiO_2 : current research strategies and advancements / S. Zavatski, E. Neilande, H. Bandarenka et.al. // Nanotechnology. – 2024. – V. 35. – № 19. – Art. № 192001. – 28 p. DOI: 10.1088/1361-6528/ad272e.
2. **Du, S.** Visible light-responsive N-doped TiO_2 photocatalysis: synthesis, characterizations, and applications / S. Du, J. Lian, F. Zhang // Transactions of Tianjin University. – 2022. – V. 28. – I. 1. – P. 33-52. DOI: 10.1007/s12209-021-00303-w.
3. **Пат. 2789160 Российская Федерация, МПК B01J 35/00 (2006.01) и др.** Легированные азотом наночастицы TiO_2 и их применение в фотокатализе / Бальди Д., Никколай Л. и др. ; заявитель и патентообладатель КОЛОРОББИА КОНСАЛТИНГ С.Р.Л. (ИТ). – № 2020137621; заявл. 02.05.19; опубл. 30.01.23, Бюл. № 4. – 3 с.
4. **Qu, Z.-w.** Theoretical study of stable, defect-free $(TiO_2)_n$ nanoparticles with $n=10-16$ / Z.-w. Qu, G.-J. Kroes // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111. – I. 45. – P.16808-16817. DOI: 10.1021/jp073988t.
5. **Cossi, M.** Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model / M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani et al. // Journal of Computational Chemistry. – 2003. – V. 24. – I. 6. – P. 669-681. DOI: 10.1002/jcc.10189.
6. **Frisch, M.J.** Gaussian 09 (Revision D.01) / M.J. Frisch, G.M. Trucks et al. – Wallingford: Gaussian Inc., 2013.
7. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.6. – Режим доступа: www.chemcraftprog.com. – 1.09.2024.
8. **Kakil, S.** Theoretical and experimental investigation of the electronic and optical properties of pure and interstitial nitrogen-doped $(TiO_2)_n$ cluster / S. Kakil, H.Y. Abdullah, T.G. Abdullah // Preprint posted 17.11.2021. DOI: 10.21203/rs.3.rs-975265/v1.
9. **Ansari, S.A.** Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO_2) for visible light photocatalysis / S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho. // New Journal of Chemistry. – 2016. – V. 40. – I. 4. – P. 3000-3009. DOI: 10.1039/c5nj03478g.

References:

1. Zavatski S., Neilande E., Bandarenka H. et al. Density functional theory for doped TiO_2 : current research strategies and advancements, *Nanotechnology*, 2024, vol. 35, no. 19, art. no. 192001, 28 p. DOI: 10.1088/1361-6528/ad272e.
2. Du S., Lian J., Zhang F. Visible light-responsive N-doped TiO_2 photocatalysis: synthesis, characterizations, and applications, *Transactions of Tianjin University*, 2022, vol. 28, issue 1, pp. 33-52. DOI: 10.1007/s12209-021-00303-w.
3. Baldi D., Niccolai L. et al. *Legirovannyye azotom nanochastitsy TiO_2 i ikh primeneniye v fotokatalize* [Nitrogen-doped TiO_2 nanoparticles and their application in photocatalysis]. Patent RF, no. 2789160, 2023. (In Russian).
4. Qu Z.-w., Kroes G.-J. Theoretical study of stable, defect-free $(\text{TiO}_2)_n$ nanoparticles with $n=10-16$, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, issue 45, pp.16808-16817. DOI: 10.1021/jp073988t.
5. Cossi M., Rega N., Scalmani G. et al. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the CPCM solvation model, *Journal of Computational Chemistry*, 2003, vol. 24, issue 6, pp. 669-681. DOI: 10.1002/jcc.10189.
6. Frisch M.J., Trucks G.M. et al. Gaussian 09 (Revision D.01), Wallingford: Gaussian Inc., 2013.
7. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Version 1.6. Available at: www.chemcraftprog.com. (accessed 1.09.2024).
8. Kakil S., Abdullah H.Y., Abdullah T.G. Theoretical and experimental investigation of the electronic and optical properties of pure and interstitial nitrogen-doped $(\text{TiO}_2)_n$ cluster, *Preprint posted* 17.11.2021. DOI: 10.21203/rs.3.rs-975265/v1.
9. Ansari S.A., Khan M.M., Ansari M.O., Cho M.H. Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO_2) for visible light photocatalysis, *New Journal of Chemistry*, 2016, vol. 40, issue 4, pp. 3000-3009. DOI: 10.1039/c5nj03478g.

Short Communication

**Calculation of the electronic absorption spectrum of a nanocluster $(\text{TiO}_2)_{15}$ doped with
a nitrogen atom**

G.P. Mikhailov

Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.510

Abstract: At the initial stage of the formation of titanium dioxide nanoparticles, clusters of $(\text{TiO}_2)_n$ are formed, which, due to their unique electronic structures, may have an increased reactivity in comparison with large nanoparticles. The quantum chemical calculation of the equilibrium geometry of clusters $(\text{TiO}_2)_{15}$ and $\text{Ti}_{15}\text{O}_{29}\text{N}_1$ of the rutile modification was performed using the density functional theory methods. Using the nonstationary density functional theory in the TD DFT/B3LYP/6-31G(d) approximation, the electronic absorption spectra of clusters in vacuum and aqueous medium are calculated. The $\text{Ti}_{15}\text{O}_{29}\text{N}_1$ cluster doped with a nitrogen atom is characterized by the presence of absorption bands with wavelengths mainly in the visible region of the spectrum (430-780 nm) and a significant decrease in the E_{gap} energy gap between the lower vacant and higher occupied molecular orbitals in comparison with $(\text{TiO}_2)_{15}$. The influence of the position of the nitrogen atom in the central TiO_6 fragment of the $\text{Ti}_{15}\text{O}_{29}\text{N}_1$ cluster on the E_{gap} value, the shift of the electronic absorption spectrum and the maximum strength of the f_{max} oscillator among 30 electronic transitions is shown. It has been found that when taking into account the aquatic environment, the positions of the absorption bands in the electronic spectra shift to the region of shorter wavelengths. For transitions with the highest oscillator strength, the presence of an aqueous medium leads to a significant increase in the f_{max} value.

Keywords: cluster, titanium dioxide, density functional theory, energy gap, electronic absorption spectrum.

Михайлов Геннадий Петрович – д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры материаловедения и физики металлов, ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

Gennady P. Mikhailov – Dr. Sc., Professor, Department of Materials Science and Physics of Metals, Ufa University of Science and Technology

Поступила в редакцию/received: 02.09.2024; после рецензирования/revised: 19.09.2024; принята/accepted 27.09.2024.