

УДК: 544.723:544.18

ISSN 1729-4428 (Print)

ISSN 2309-8589 (Online)

О.В. Філоненко¹, В.В. Лобанов¹, О.П. Яворовський², В.М. Рябовол²,
М.М. Загорний³, О.Ю. Хижун³

Квантовохімічне дослідження просторової будови і електронної структури активних центрів поверхні нанодисперсного анатазу та допованого кластером Ag₂ його похідного

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна, oksana.filonenko@isc.gov.ua

²Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ, Україна

³Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича, Київ, Україна

Методом функціоналу густини з гібридним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP та валентним базисним набором sbkjc з ефективним остовним потенціалом проведено квантовохімічне моделювання центрів адсорбції димерів Ag на поверхні анатазу. Проаналізовано зміни геометричної та електронної структури кластера Ag₂ при адсорбції, визначені найбільш стабільні його положення на поверхні TiO₂. Отримані результати добре узгоджуються із даними отриманими методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Ключові слова: поверхня анатазу, адсорбція димерів Аргентуму, метод функціоналу густини, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.

Подано до редакції 15.10.2024; прийнято до друку 23.01.2025.

Вступ

Наноматеріали на основі діоксиду титану завдяки високій фотокаталітичній активності, хімічній стабільності, нетоксичності та відносно низькій вартості є перспективними для створення сонячних елементів та фотокаталізаторів, активних у видимій частині спектра. Вони широко застосовуються для знешкодження органічних забруднювачів, знезаражування, створення антимікробних та самоочисних поверхонь [1–4].

Відомо, що фотокаталітичну активність нанодіоксиду титану (TiO₂) можна підвищити додаванням до нього невеликої кількості благородних металів [3, 5–8]. Вони змінюють електронну зонну структуру, обумовлену впливом адсорбції, збільшуючи фотогенерацію електронно-діркових пар, локалізованих близько до фотокаталітичних центрів, на межі поділу метал-оксид утворюється збіднена або збагачена електронами зона просторового заряду, яка

перешкоджає електронно-дірковій рекомбінації. Крім того, виникаючий локалізований поверхневий плазмонний резонанс в наночастинках індукує поглинання світла у видимій області [3, 7].

Хоча в літературі наявна досить велика кількість публікацій щодо експериментального дослідження адсорбції наночастинок металів на поверхні діоксиду титану та їх каталітичної дії, даних стосовно теоретичного дослідження систем Ag/TiO₂ досить мало. Особливо це відноситься до допованих сріблом анатазної модифікації TiO₂. Здебільшого наявні теоретичні роботи, що стосуються дослідження адсорбції срібла на поверхні рутилу [9–14].

Так, в роботах [10, 11] методом функціоналу густини в градієнтно-скорегованому наближенні з функціоналом PBE [15] з накладенням періодичних граничних умов досліджено взаємодію кластерів срібла (Ag_n, n = 1, 2, 4, 8) з поверхнею діоксиду титану, а саме з поверхнями (110) рутилу та (100) анатазу. Авторами показано, що існує два основних типи

зв'язування частинок срібла із поверхнею TiO_2 : взаємодія фронтальних молекулярних орбіталей (МО) кластера срібла з орбіталами двоохординованих атомів Оксигену та перекривання вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) кластера Ag_n з d -орбіталами п'ятиохординованих атомів Титану. Перший тип взаємодії характеризується більшою енергією зв'язування та є причиною деформації кластерів срібла при адсорбції. Також показано, що адсорбція кластерів срібла відбувається переважно у впадинах між рядами місткових атомів Оксигену (двоохординованих) поверхні рутилу (110), оскільки в даному випадку реалізується обидва типи зв'язування. Показано, що чинники, що обумовлюють утворення зв'язку між кластерами Ag_n та атомами поверхонь анатазу і рутилу, майже однакові. Утворення адсорбційних комплексів Ag_2 над п'ятиохординованими атомами Ті виявляються набагато менш сприятливими, оскільки кластери срібла стабілізуються в основному за рахунок електростатичної взаємодії з негативно зарядженими двоохординованими атомами О [12].

Анараз вважається найбільш фотокаталітично активною модифікацією титан (IV) оксиду. Кристалічна фаза анатазу, порівняно з іншими фазами TiO_2 , характеризується підвищеною стабільністю, фотокаталітичною та антибактеріальною дією через високий ступінь кристалічності та велику питому поверхню. Ці параметри є визначальними у фотокаталітичних реакціях [16].

Кристалічний анараз TiO_2 природним чином росте з формуванням координаційних багатогранників спотвореного зрізаного октаедру, і на поверхню виходять в основному (101) і (001) грані, причому (101) грань покриває понад 90 % поверхні [16]. У роботі наведено результати квантово-хімічного дослідження взаємодії димера срібла із стехіометричною поверхнею (001) анатазу, оскільки вона характеризується значно вищою поверхневою енергією порівняно з поверхнею анатазу (101) і відповідно підвищеною реакційною здатністю, що спричинено тим, що всі поверхневі атоми Ті і О є валентно ненасичені.

Наявні у літературі дані, як експериментальні, так і теоретичні, досить неоднозначні і не дають точної відповіді на питання щодо природи зв'язку в утворених на поверхні анатазу комплексах кластерів, зокрема димера срібла. Тому метою роботи було зв'язування способів адсорбції димера срібла поверхнею (001) анатазу, дослідження електронного стану атомів О і Ті на поверхні анатазу, а також обґрунтування причин підвищеної фотокаталітичної активності систем Ag/TiO_2 порівняно з індивідуальними наноструктурованим анаразом та колоїдним сріблом.

I. Методика розрахунку

Розрахунки проведено методом теорії функціоналу густини з використанням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP та валентного базисного набору sbkjc з ефективним остовним

потенціалом в рамках пакета програми US GAMESS. Для врахування дисперсійних внесків в енергію утворення міжмолекулярних комплексів задіяна дисперсійна поправка Грімме – D3 [17]. Ефективні потенціали ядер (ECP) використовуються для представлення електронів остова атомів після третього періоду, що суттєво скорочує час обчислень, майже не впливаючи на результати, оскільки передбачається, що електрони остова мають незначний вплив на адсорбцію [18].

Рентгенівські фотоелектронні спектри (РФЕС) анатазу були виміряні на фотоелектронному спектрометрі виробництва SPECS Surface Nano Analysis Company (Німеччина) з напівсферичним аналізатором PNOIBOS.

Результати розрахунків за обраною методикою, як видно з таблиці 1, добре відтворюють експериментальні дані, щодо значення енергетичної щільності об'ємних зразків анатазу. Окрім цього, в [19–21] показано, що використання даного методу дає результати, які добре узгоджуються з експериментальними при розрахунку атомної та електронної структури ряду кристалічних оксидів, зокрема і діоксиду титану та систем на його основі, таких як Ag/TiO_2 . Рівноважні просторові структури всіх розглянутих у роботі кластерів були знайдені мінімізацією норми градієнту повної енергії. Стаціонарність точок, які відповідають мінімумам енергії оптимізованих структур, доведена відсутністю від'ємних власних значень матриць Гессе.

Таблиця 1.

Структурні параметри для кластеру $(\text{TiO}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, що моделює поверхню (001) анатазу та відповідні експериментальні дані для об'ємної фази анатазу

Параметр	$(\text{TiO}_2)_{15} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	Анараз (Експ.)
Параметри елементарної ґратки, нм	$a = 0.37 - 0.38$	$a = 0.3784$ $c = 0.9515$
$d(\text{Ti}-\text{O})$, нм	$0.194 - 0.198$	0.1937(4) 0.1965(2)
$\angle \text{O}-\text{Ti}-\text{O}$	$77.0^\circ \quad 93.4^\circ$	$77.7^\circ \quad 92.6^\circ$
E_g , eV	3.9	3.2

II. Результати та їх обговорення

Для дослідження електронної структури діоксиду титану (прекурсор метатитанова кілота) спочатку застосовували метод РФС (рис. 1 *a-в*). Оглядовий спектр включає лінії $\text{C}1s$, $\text{Ti}2p$, $\text{O}1s$, які показують, в основному, наявність елементів Ті й О у зразку. Лінія $\text{O}1s$ зразка представлена двома піками різної інтенсивності. Пік з меншим значенням енергії зв'язку 521.4 eV може бути віднесений до решіткового кисню в TiO_2 , а з великим значенням енергії зв'язку - 530.05 eV до поверхневих OH груп (узгоджується з ІЧ та КРС), а також можливому хемосорбованому кисню на поверхні. Для дослідженого зразка енергія зв'язку для мультиплетів $\text{Ti}2p_{3/2}$ (458.8) та $\text{Ti}2p_{1/2}$ (464.5 eV) відповідає зарядовому стану Ti^{4+} в діоксиді титану. З

оглядового спектра на рис. 1 а для Ті й О характерні інтенсивні оже-переходи так звані переходи Костера - Кронига (LMM й KLL). Для Ті L3 індекс 3 рівень $2p_{3/2}$ й M45 – індекс 45 може означати, що оже-електрон емітований з одного із рівнів спін орбітального дублета $3d_{3/2}$ й $3d_{5/2}$. Індекс M23 – оже-електрон емітований з одного з рівнів спін орбітального дублета $3p_{1/2}$ й $3p_{3/2}$. Найбільш інтенсивними оже-переходами є переходи типу KLL й LMM. За переходами Костера - Кронига вакансія заповнюється електронами. Тому спектри на рис. 1 в показують, що зв'язок Ті-О можна визначити як ковалентно полярний, отже, валентна зона TiO_2 утворена зовнішніми p -електронами кисню (KLL), а хвильова функція електронів провідності локалізована на іонах O_2^- . При цьому перенесення заряду здійснюється з Ti^{4+} до O_2^- (присутність вакансій кисню і поверхневих гідроксильних груп з центрами Ti^{4+}).

У роботі при виконанні квантовохімічних

розрахунків застосовано кластерне наближення. При побудові моделі поверхні анатазу використано рентгеноструктурні дані щодо елементарної комірки об'ємної фази анатазу (рис. 2, а) [22]. Як відомо, структурною одиницею кристалічної ґратки анатазу є спотворенні октаедри TiO_6 , сполучені спільними ребрами. Кожен октаедр має чотири спільних ребра із сусідами, утворюючи зигзагоподібні ланцюги. В атомі Титану є чотири валентні електрони і він в об'ємній фазі анатазу шестикоординований, тобто оточений 6 атомами Оксигену, чотири з яких знаходяться в екваторіальному положенні, а два в аксіальному. У об'ємних кристалах анатазу існує два типи зв'язків Ті-О: екваторіальні – короткі (1.94 Å) і аксіальні – довгі (1.97 Å). Зв'язки Ті-О розглядають як накладання чотирьох ковалентних та двох дативних зв'язків. Два подовжених дативних зв'язки є осьовими [22].

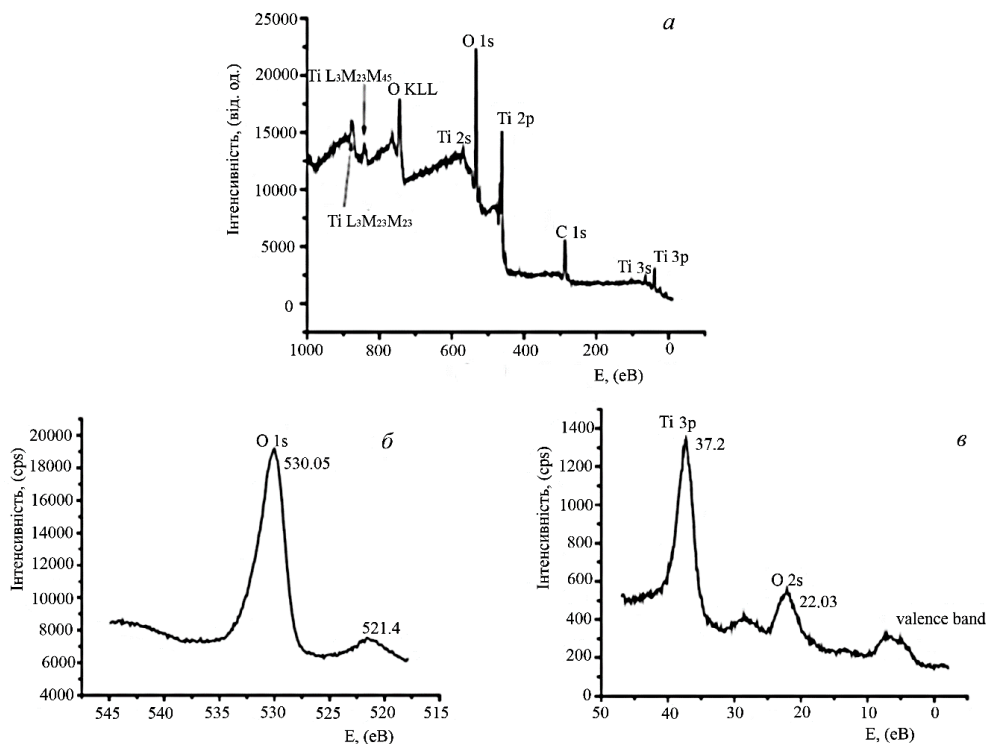


Рис. 1. Фотоелектронні спектри зразка TiO_2 (метатитанова кислота): а – оглядовий спектр, б – спектр фотоелектронів O1s, в – спектр фотоелектронів Ti3p і O2s валентної зони анатазу.

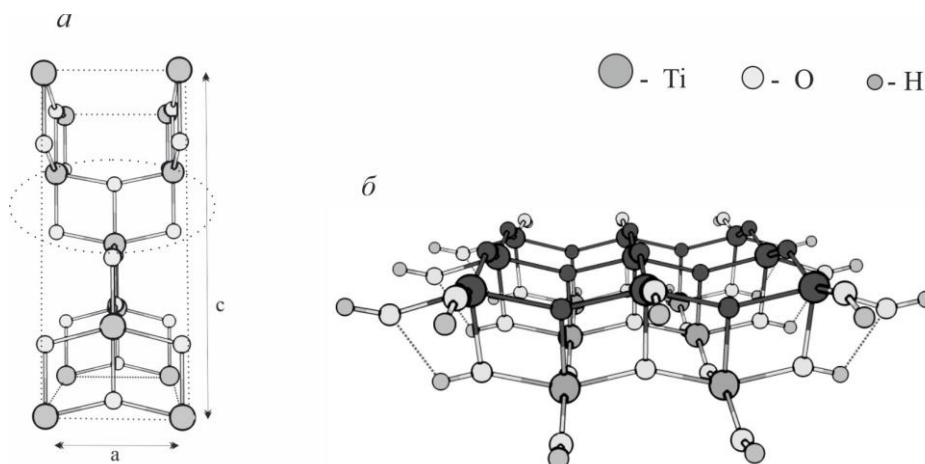


Рис. 2. Елементарна комірка анатазу - а та оптимізована структура $(TiO_2)_{15} \cdot 11H_2O$ кластера - б.

Просторова будова кластера, обраного за модель поверхні анатазу, приведена на рис. 2 б. Йому відповідає брутто формула $Ti_{15}O_{41}H_{22} \equiv (TiO_2)_{15} \cdot 11H_2O$. Обірвані валентності атомів Оксигену та Титану, які виникають при побудові кластера, насичувались гідроксильними групами та атомами Гідрогену так, що в даній моделі наявні два типи атомів Оксигену, а саме дво- та трикоординовані (рис. 2 б) і п'ятикоординовані атоми Титану, що характерно для поверхні (001) анатазу. В роботі застосовано принцип вбудованих кластерних моделей, тобто самоузгодження виконувалося тільки для атомів Ti та O, які розміщувались в першому поверхневому шарі (на рис. 2 б виділені), тоді як оточення (другий шар та гідроксильні групи на периферії) при самоузгодженні залишались незмінними.

Електронний основний стан усіх кластерів, досліджених у цій роботі, є синглет.

При дослідженні адсорбції димера срібла розглянуто різні варіанти розміщення кластера Ag_2 відносно поверхні (001) анатазу (рис. 3):

вісь Ag–Ag розташовувалась перпендикулярно до грані (001) над одним із п'ятикоординованих атомів Титану (рис. 3 а);

вісь Ag–Ag орієнтувалась паралельно до грані (001) посередині між ланцюжками двокоординованих атомів O (рис. 3 б);

вісь Ag–Ag було покладено паралельно до грані

(001) над ланцюжком двокоординованих атомів O (рис. 3 в);

Для всіх вихідних структур після оптимізації отриманий один рівноважний стан адсорбційного комплексу, в якому два атоми Ag утворюють 4 зв'язки Ag–O (довжина яких становить відповідно 2.43, 2.44, 2.66 та 2.69 Å) з двокоординованими атомами O поверхні TiO_2 (рис. 3 з, 4 б). На атомах Оксигену у рівноважному стані кластера $Ti_{15}O_{41}H_{22}$ заряди в середньому склали -0.2 ат. од. (по Льовдіну). Довжина зв'язку Ag–Ag в утвореному комплексі становить 2.74 Å, що на 0.12 Å більша за відповідне розраховане значення для кластера Ag_2 в газовій фазі (2.62 Å). Це вказує на коливально збуджений стан двоатомного фрагмента в адсорбційному комплексі $Ti_{15}O_{41}H_{22}Ag_2$ та свідчить про підвищену реакційну здатність атомів Аргентуму порівняно з їх реакційною здатністю в двоатомній молекулі Ag_2 . Аналіз зарядів по Льовдіну показує, що при адсорбції димера срібла відбувається перенесення електронної густини з Ag_2 на поверхню кластера $Ti_{15}O_{41}H_{22}$ про що свідчить позитивний заряд (+0,18 ат. од.) на атомах Аргентуму в утвореному комплексі. При адсорбції димера срібла відбувається збільшення довжини зв'язків Ti–O (з 1.97 до 2.14 Å) в прилеглий ділянці поверхні, тобто адсорбція Ag_2 спричиняє деформацію поверхні анатазу (рис. 4).

Енергія адсорбції (E_{ads}) димера срібла на поверхні анатазу становить -234,8 кДж/моль і розрахована згідно з формулою

$$E_{ads} = E(Ti_{15}O_{41}H_{22}Ag_2) - [E(Ti_{15}O_{41}H_{22}) + E(Ag_2)],$$

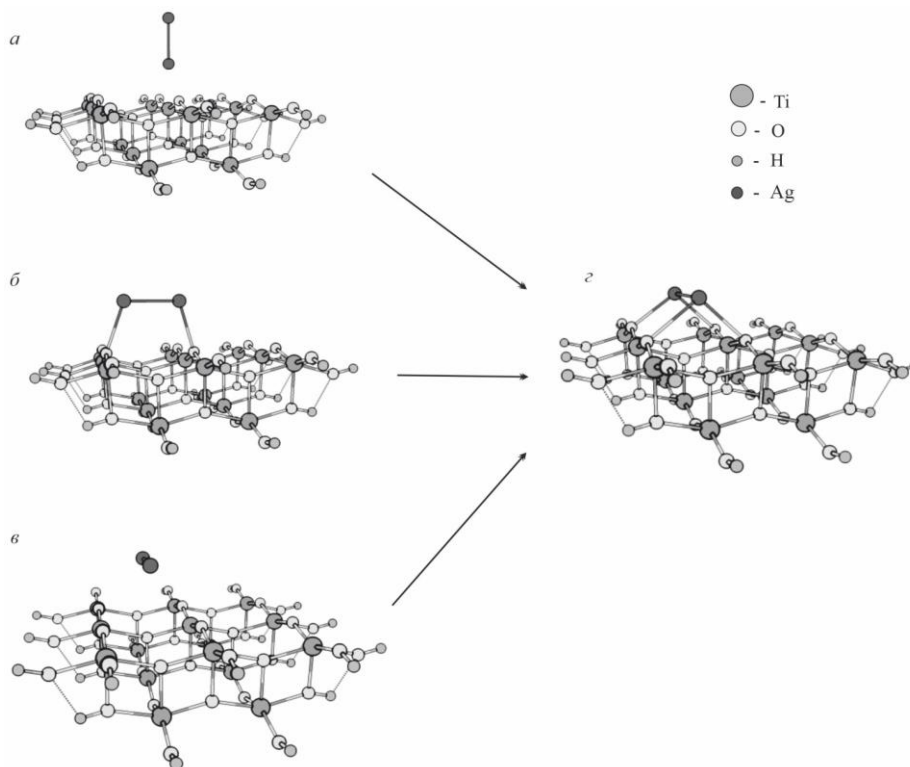


Рис. 3. Вихідні (а, б, в) та рівноважна (з) структури адсорбційних комплексів кластера $(TiO_2)_{15} \cdot 11H_2O$ та димера Ag_2 .

де $E(\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2)$, $E(\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22})$ та $E(\text{Ag}_2)$ повні енергії оптимізованих структур адсорбційного комплексу димера срібла з поверхнею анатазу, кластера, що моделює поверхню анатазу та димера срібла відповідно. Процес утворення даного комплексу є екзотермічним. Отримане значення енергії зв'язування димера срібла з поверхнею анатазу добре узгоджуються з відповідними значеннями, наведеними в роботі [12].

Для встановлення чинників, які обумовлюють зв'язування димера срібла з поверхнею анатазу, проведено аналіз розподілу густини одноелектронних станів. Повна густина станів будувалась із дискретного енергетичного спектра одноелектронних рівнів молекули Ag_2 , кластера $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$ та їх адсорбційного комплексу $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$. Кожен з цих рівнів розмивався гаусовою функцією з півшириною на пів висоті 0.4 eV, а повна інтенсивність густини станів нормувалась на 1.

На рис. 5 наведено розраховані спектри густини одноелектронних станів кластерів $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$, $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$ та двоатомної молекули Ag_2 без запровадження поправочного коефіцієнта, що враховує всі зміщення за енергетичною шкалою, зумовлені наближеним характером квантовохімічних розрахунків.

Розподіли повних густин одноелектронних станів розглянутих систем мають певні особливості, а саме при переході від складових Ag_2 та $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$ до їх комплексу $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$ змінюється ширина енергетичної щілини та спостерігається зміна профілю валентної зони. Валентна зона кластера $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$ складається із $2p$ -орбіталей дво- та трикоординуваних атомів Оксигену, які не роблять

помітного внеску в зону провідності, тоді як зона провідності – переважно із $3d$ -орбіталей атомів Титану (рис. 6). Зі спектрів одноелектронних станів в області від -10 до 4 eV видно, що до забороненої зони кластера $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$ потрапляє одноелектронний рівень (-4.6 eV), локалізований на двоатомному фрагменті Ag_2 адсорбційного комплексу $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$. Тобто при утворенні комплексу вища зайнята молекулярна орбіталь (ВЗМО) локалізована в основному на атомах Аргентуму (рис. 6). Результатом такого розташування одноелектронних рівнів є зменшення ширини забороненої зони і, отже, підвищення ефективності поглинання сонячного випромінювання.

Отже, дірки та електрони, які утворюються при поглинанні сонячного випромінювання, можуть займати ці додаткові рівні, що, в решті-решт, призведе до підвищення фотокаталітичної ефективності систем на основі допованих сріблом зразків діоксиду титану [6].

Зв'язок між димером Ag_2 і кластером, що моделює поверхню анатазу, відбувається в основному за рахунок перекривання заповнених МО Ag_2 з вакантними власними станами поверхні, які локалізовані в основному на п'ятикоординуваних атомах Ті.

При утворенні комплексу $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$ відбувається розщеплення піків густини станів (рис. 7), які відповідають остовним $\text{Ti } 3s$, $\text{Ti } 3p$ та $\text{O } 2s$ рівням, що зумовлено деформацією поверхні $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$ кластера при адсорбції димера срібла та

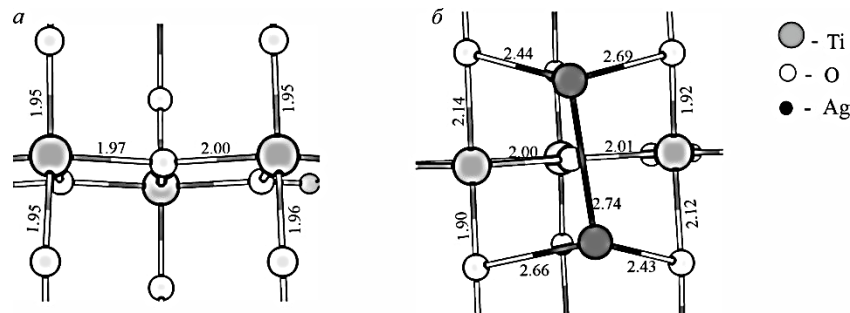


Рис. 4. Структура адсорбційного центру поверхні (001) анатазу (довжини зв'язків в Å) та комплексу з Ag_2 .

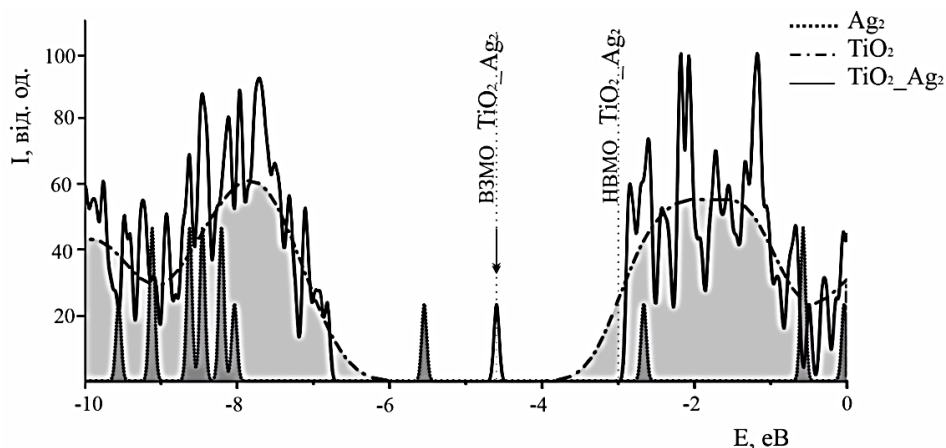


Рис. 5. Спектри одноелектронних станів кластерів $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$, $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$ та двоатомної молекули Ag_2 .

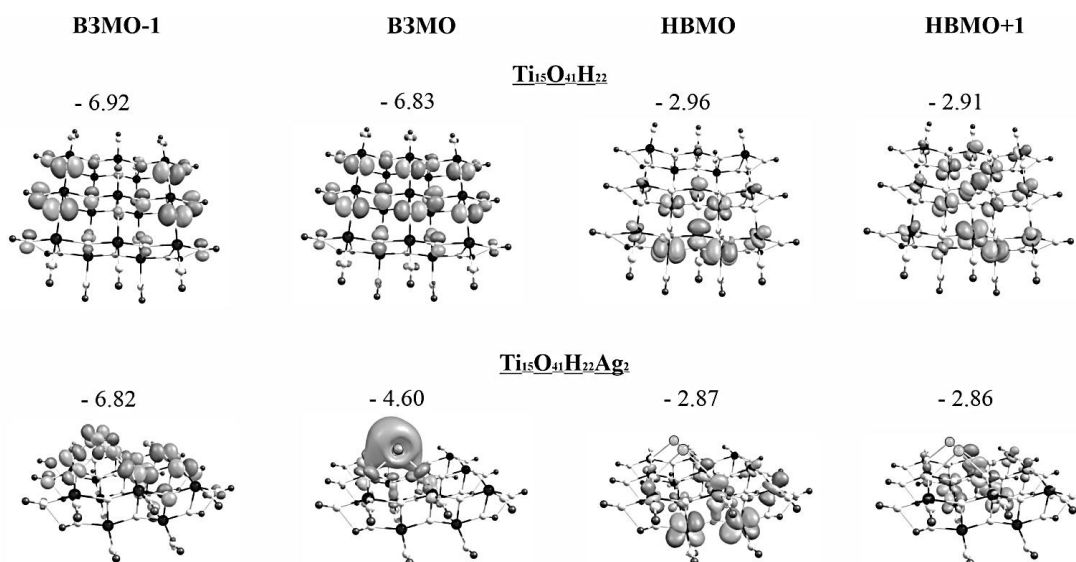


Рис. 6. Енергія (eV) та локалізація ВЗМО та НВМО кластерів $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$ та $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$.

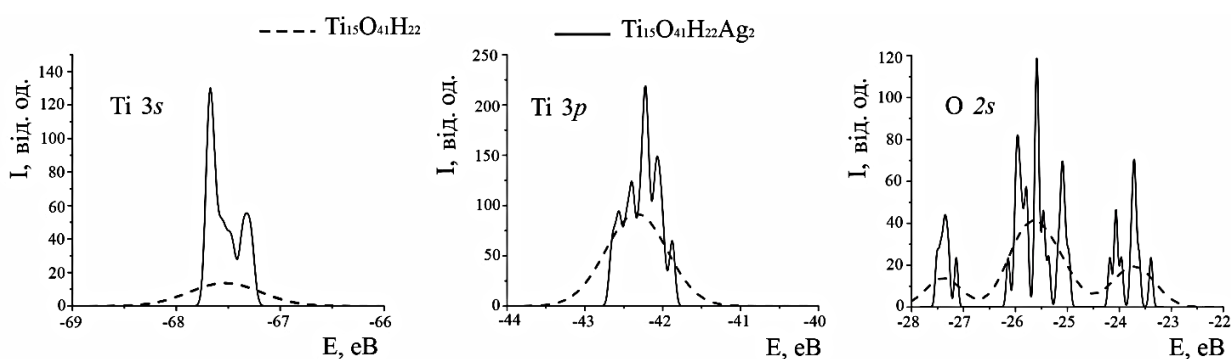


Рис. 7. Парціальні густини станів атомів Ti та O кластерів $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}$ та $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$.

появою в кластері нееквівалентних атомів Титану та Оксигену.

Висновки

Оптимізація просторової будови комплексу, який моделює поверхню анатазу з адсорбованим димером срібла $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$, засвідчила, що двоатомний фрагмент Ag_2 зв'язаний чотирма зв'язками $\text{Ag}-\text{O}$ попарно для кожного атома Ag . Рівноважна відстань $\text{Ag}-\text{Ag}$ в ньому становить 2.74 Å, що дещо вище, аніж в ізольованій двоатомній молекулі Ag_2 (2.62 Å). Це вказує на коливально збуджений стан двоатомного фрагмента Ag_2 в адсорбційному комплексі $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$ та свідчить про підвищену реакційну здатність атомів Аргентуму порівняно з їх реакційною здатністю в двоатомній молекулі Ag_2 . До того ж, на підвищення реакційної здатності атомів Ag в адсорбованому стані вказує зниження потенціалу іонізації для комплексу $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$ (5,72 eV) порівняно з відповідним значенням для димера срібла (7,67 eV). Тобто адсорбційний комплекс $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$ характеризується підвищеними електродонорними властивостями у порівнянні з димером Ag_2 . При цьому

слід врахувати, що ВЗМО адсорбційного комплексу $\text{Ti}_{15}\text{O}_{41}\text{H}_{22}\text{Ag}_2$ локалізована виключно на двоатомному фрагменті срібла.

Подяка

Автори вдячні співробітнику Тищенко Н.І. (Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАНУ) за синтез нанопорошків TiO_2 й TiO_2/Ag для дослідження електронної структури.

Філоненко О.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Лобанов В.В. – доктор хімічних наук, професор, завідувач лабораторії квантової хімії та хімічної фізики наносистем;

Яворовський О.П. – доктор медичних наук, професор, завідувач кафедри гігієни та екології;

Рябовол В.М. – асистент кафедри, доктор філософії в медицині;

Загорний М.М. – кандидат хімічних наук, старший дослідник.

Хижун О.Ю. – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] A. Jain, D. Vaya, *Photocatalytic activity of TiO₂ nanomaterial*, Journal of the Chilean Chemical Society, 62(4), 3683 (2017); <http://dx.doi.org/10.4067/s0717-97072017000403683>.
- [2] C. Oprea, M. Gîrțu, *Structure and electronic properties of TiO₂ nanoclusters and dye–nanocluster systems appropriate to model hybrid photovoltaic or photocatalytic applications*, Nanomaterials. 9(3), 357 (2019); <https://doi.org/10.3390/nano9030357>.
- [3] F. Han, V.S.R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu, *Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review*, Applied Catalysis A: General. 359(2), 25 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.043>.
- [4] J. Prakash, J. Cho, Y.K. Mishra, *Photocatalytic TiO₂ nanomaterials as potential antimicrobial and antiviral agents: Scope against blocking the SARS-COV-2 spread*, Micro and Nano Engineering. 14, 100100 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.mne.2021.100100>.
- [5] M.M. Zahornyi, N.I. Tyschenko, T.F. Lobunets, O.F. Kolomys, V.V. Strelchuk, K.S. Naumenko, L.O. Biliavska, S.D. Zahorodnia, O.M. Lavrynenko, A.I. Ievtushenko. *The Ag influence on the surface states of TiO₂, optical activity and its cytotoxicity*, Journal of Nano- and Electronic. Physics. 13, 06009 (2021); [https://doi.org/10.21272/jnep.13\(6\).06009](https://doi.org/10.21272/jnep.13(6).06009).
- [6] M. Zahornyi, G. Sokolsky, *Nanosized titania composites for reinforcement of photocatalysis and photoelectrocatalysis*. (Academic Cambridge Scholars Publishing, Newcastle upon Tyne, UK, 2022).
- [7] M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J.M. Coronado. *Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities*, Energy & Environmental Science, 2(12), 1231 (2009).
- [8] S.F. Chen, J.P. Li, K. Qian, W.P. Xu, Y. Lu, W.X. Huang, S.H. Yu. *Large scale photochemical synthesis of M@TiO₂ nanocomposites (M = Ag, Pd, Au, Pt) and their optical properties, CO oxidation performance, and antibacterial effect*, Nano Research, 3(4), 244 (2010); <https://doi.org/10.1007/s12274-010-1027-z>.
- [9] Y. Wang, R. Zhang, J. Li, L. Li, S. Lin. *First-principles study on transition metal-doped anatase TiO₂*, Nanoscale Research Letters, 9(1), 46 (2014); <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-46>.
- [10] A.S. Mazheika, V.E. Matulis, O.A. Ivashkevich. *Density functional study of adsorption of Ag_n (n = 2, 4, 8) on partially reduced TiO₂ (110) surface*, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 950(1-3), 46 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2010.03.024>.
- [11] A.S. Mazheika, V.E. Matulis, O.A. Ivashkevich, *Quantum chemical study of adsorption of Ag₂, Ag₄ and Ag₈ on stoichiometric TiO₂ (110) surface*, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 942, 47 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.11.032>.
- [12] M.P. Lara-Castells, C. Cabrillo, D.A. Micha, A.O. Mitrushchenkov, T. Vazhappilly, *Ab initio design of light absorption through silver atomic cluster decoration of TiO₂*, Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 19110 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8CP02853B>.
- [13] X. Tong, L. Benz, S. Chrétien, P. Kemper, A. Kolmakov, H. Metiu, S.K. Buratto, *Pinning mass-selected Ag_n clusters on the TiO₂ (110) – 1×1 surface via deposition at high kinetic energy*, The Journal of Chemical Physics, 123(20), 204701 (2005); <https://doi.org/10.1063/1.2118587>.
- [14] D. Pillay, G.S. Hwang. *Structure of small Au_n, Ag_n, and Cu_n clusters (n=2–4) on rutile TiO₂(110): A density functional theory study*, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 771(1-3), 129 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2006.03.040>.
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system*, Physica Scripta, 54, 16533 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>.
- [16] F. Angelis, C. Valentin, S. Fantacci, A. Vittadini, A. Selloni, *Theoretical studies on anatase and less common TiO₂ phases: Bulk, surfaces, and nanomaterials*, Chemical Reviews, 114(19), 9708 (2014); <https://doi.org/10.1021/cr500055q>.
- [17] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. *A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu*. Journal of Chemical Physics 132, 154104 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [18] W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G. Jasien, *Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms*, Canadian Journal of Chemistry, 70(2), 612 (1992); <https://doi.org/10.1139/v92-085>.
- [19] R. Koch, A. S. Lipton, S. Filipek, V. Renugopalakrishnan, *Arginine interactions with anatase TiO₂ (100) surface and the perturbation of ⁴⁹Ti NMR chemical shifts – a DFT investigation: relevance to Renu-Seeram bio solar cell*, Journal of Molecular Modeling, 17(6), 1467 (2010); <https://doi.org/10.1007/s00894-010-0853-y>.
- [20] W. Pipornpong, R. Wanbayor, V. Ruangpornvisuti, *Adsorption CO₂ on the perfect and oxygen vacancy defect surfaces of anatase TiO₂ and its photocatalytic mechanism of conversion to CO*, Applied Surface Science, 257(24), 10322 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.013>.
- [21] F. Labat, P. Baranek, C. Domain, C. Minot, C. Adamo. *Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes: Performances of different exchange-correlation functionals*, The Journal of Chemical Physics, 126(15), 154703 (2007); <https://doi.org/10.1063/1.2717168>.
- [22] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports, 48(5-8), 53 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).

- [23] V. Blagojevic, Y.-R. Chen, M. Steigerwald, R. Brus, A. Friesner. *Quantum chemical investigation of cluster models for TiO₂ nanoparticles with water-derived ligand passivation: studies of excess electron states and implications for charge transport in the gratzel cell*, The Journal of Physical Chemistry C, 113, 19806 (2009); <https://doi.org/10.1021/jp905332z>.

O.V. Filonenko¹, V.V. Lobanov¹, O.P. Yavorovsky², V.M. Riabovol², M.M. Zahornyi³,
O.Y. Khyzhun³

Quantum chemical study of the spatial and electronic structure of the active centers of the nano-dispersed anatase surface and it's derivative doped with Ag₂ cluster

¹*Chuiiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, Ukraine, oksana.filonenko@isc.gov.ua*

²*Bogomolets National Medical University, Kyiv, Ukraine*

³*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Kyiv, Ukraine*

The density functional method with a hybrid exchange-correlation B3LYP functional and the valence basis set sbkjc with an effective core potential was used to perform quantum chemical modelling of Ag dimers' adsorption centers on the anatase surface. Changes in the geometric and electronic structure of the Ag₂ cluster during adsorption were analyzed, and the most stable positions on the TiO₂ surface were determined. The results are in good agreement with the data obtained by X-ray photoelectron spectroscopy.

Keywords: anatase surface, adsorption of Argentum dimers, density functional method, X-ray photoelectron spectroscopy.