

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ НАНОКЛАСТЕРОВ TiO НА ПОВЕРХНОСТИ
МОНОСЛОЙНОГО TiS₂ МЕТОДОМ *AB INITIO* С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
АЛГОРИТМОВ СЛУЧАЙНОГО ПОИСКА СТРУКТУРЫ© 2019 г. М. Ю. Арсентьев¹, П. А. Тихонов^{1, *}, М. В. Калинина¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
Россия 199155, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

*e-mail: tikhonov_p-a@mail.ru

Поступила в редакцию 16.11.2018 г.

После доработки 04.02.2019 г.

Принята к публикации 04.04.2019 г.

Методом теории функционала электронной плотности в сочетании с алгоритмами случайного поиска структуры исследована адсорбция нанокластера TiO на поверхности монослойного TiS₂. В результате исследования выявлено, что нанокластер представляет собой диполь Ti–O, который ориентируется в электростатическом поле, создаваемом атомами S вблизи поверхности монослойного TiS₂. Энергия связи данного нанокластера с поверхностью монослойного TiS₂ составляет 4.713 эВ. Другим интересным свойством является образование атомом Ti нанокластера анионного тетраэдра S–S–S–O, причем анион O оказывается на наибольшем удалении от поверхности.

Ключевые слова: двумерные материалы, нанокластеры, метод теории функционала электронной плотности, дисульфид титана

DOI: 10.1134/S0132665119040024

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время современные исследования свойств материалов с экспериментальными методами сопровождаются методом *ab initio*. *Ab initio* – это расчетные средства, используемые в настоящее время для квантово-механических расчетов физико-химических свойств многоатомных систем. Расчет свойств материала с привлечением лишь физических констант. Данный термин впервые был использован в работе Robert Parr и David Craig при изучении возбужденных состояний молекулы бензола [1].

В настоящее время для решения проблем катализа, медицины, энергетики внимание исследователей привлекают наноконкомпозиты из нанокластеров, адсорбированных на носителях в виде двумерных материалов [2]. Интерес к данным объектам исследования обусловлен тем, что наночастицы в свободном состоянии подвержены растворению и агрегации в водных растворах с потерей интересных физико-химических свойств [3]. Актуальным является поиск материалов, которые могли бы служить носителем для данных нанокластеров [4, 5]. Перспективными носителями оказались монослойные дисульфид молибдена и галоиды щелочноземельных и переходных металлов [4, 5].

Цель данного исследования – изучение особенностей адсорбции нанокластеров TiO на поверхности монослойного TiS₂.

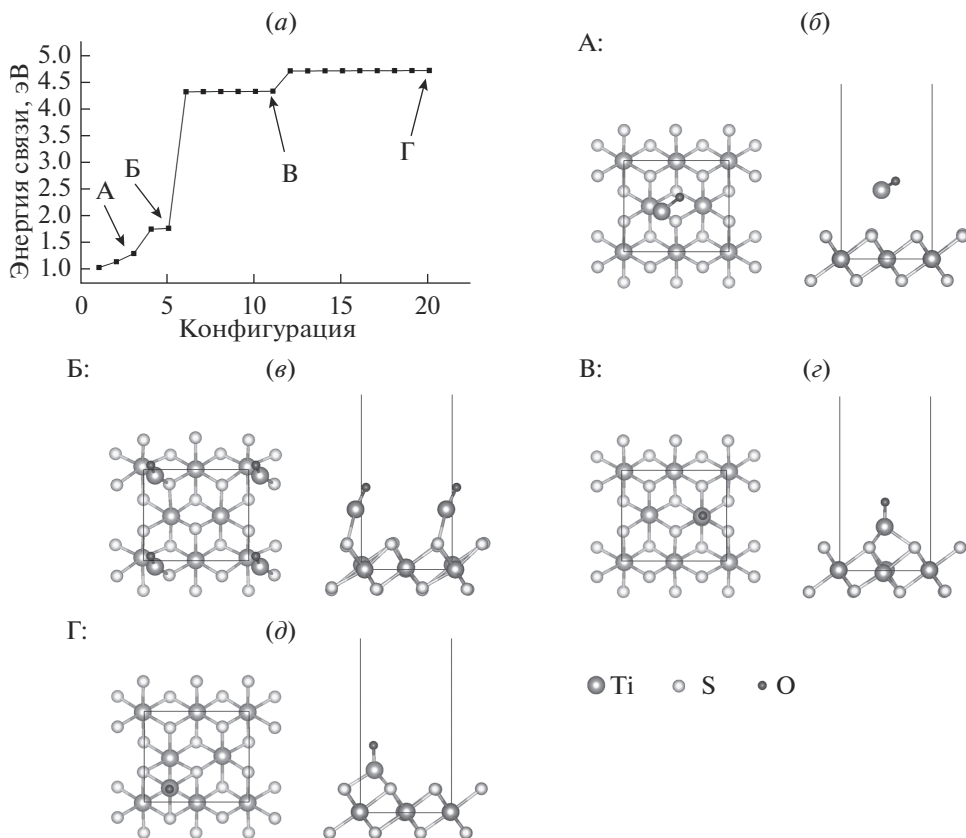


Рис. 1. Результаты исследования адсорбции нанокластера TiO на поверхности монослойного TiS₂, полученные методом компьютерного моделирования (a). Конфигурации адсорбированного нанокластера TiO, соответствующие данным результатам (б–д).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Компьютерное моделирование свойств объекта исследования проводили с применением методов теории функционала электронной плотности. Использовали приближение обобщенного градиента (GGA, generalized gradient approximation) и параметризация PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [6], реализованные в программном пакете Quantum ESPRESSO [7]. Данное приближение использует и электронную плотность и градиент электронной плотности для расчета полной энергии основного состояния системы [6]. Энергия обрезания плоских волн составляла 680 эВ. Энергия обрезания – критерий, который ограничивает число плоских волновых функций. Данные функции используются в качестве базисных функций для представления волновой функции в расчете. В расчетах вводится ограничение, которое задается энергией обрезания. Использовали сетку k -точек размером $6 \times 6 \times 1$ [8]. В данном случае набор k -точек – это набор точек в обратном пространстве, по которому производится интегрирование математических функций.

Поиск наиболее энергетически выгодных позиций для размещения нанокластера проводили с использованием алгоритмов случайного поиска структуры [5].

В качестве нанокластера TiO рассматривали линейный кластер, представленный на рис. 1б. Существование данного нанокластера было предсказано в работе Zheng-wang Qu [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По результатам исследования (рис. 1а), энергия связи нанокластера с поверхностью TiS₂ составляет 4.713 эВ. Наиболее стабильной является конфигурация, в которой нанокластер расположен перпендикулярно поверхности, над атомом серы (рис. 1д). Анализируя далее, можно заметить, что в конфигурациях, отмеченных на рис. 1 как “В” и “Г”, атом Ti нанокластера имеет химическую связь с тремя атомами серы монослойного TiS₂. Связь Ti–O позволяет атому Ti формировать анионный тетраэдр. Дополнительной особенностью является то, что во всех конфигурациях, представленных на рис. 1, нанокластер ориентирован так, что атом Ti оказывается ближе к поверхности, чем атом S. Данную особенность можно объяснить действием электростатического поля, создаваемого атомами S монослойного TiS₂. Поскольку нанокластер TiO представляет собой диполь, то действие данного электростатического поля приводит к ориентированию диполя в пространстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования выявлено, что нанокластер представляет собой диполь Ti–O, который ориентируется в электростатическом поле, создаваемом поверхностью монослойного TiS₂. Дополнительной особенностью является образование данным атомом Ti тройной связи с тремя атомами S. Таким образом, данный атом Ti оказывается в центре тетраэдра, образованном анионами S–S–S–O.

Работа поддержана стипендией Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики: СП-1826.2018.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parr R.G., Craig D.P., Ross I.G. Molecular orbital calculations of the lower excited electronic levels of benzene, configuration interaction included // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 12. P. 1561–1563.
2. Wang Q. Oxygen reduction catalyzed by gold nanoclusters supported on carbon nanosheets // Nanoscale. 2016. V. 8. № 12. P. 6629–6635.
3. Tang W., Lin H., Kleiman-Shwarscstein A., Stucky G.D., McFarland E.W. Size-dependent activity of gold nanoparticles for oxygen electroreduction in alkaline electrolyte // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 28. P. 10515–10519.
4. Lin S.-H., Kuo J.-L. Towards the ionic limit of two-dimensional materials: Monolayer alkaline earth and transition metal halides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 38. P. 20763–20771.
5. Putungan D.B., Lin S.-H., Wei C.-M., Kuo J.-L. Li adsorption, hydrogen storage and dissociation using monolayer MoS₂: An *ab initio* random structure searching approach // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 17. P. 11367–11374.
6. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868.
7. Giannozzi P. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. № 39. P. 395502.
8. Pack J.D., Monkhorst H.J. Special Points for Brillouin Zone Integrations // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. № 4. P. 1748–1749.
9. Qu Z., Kroes G.-J. Theoretical Study of the Electronic Structure and Stability of Titanium Dioxide Clusters (TiO₂)_n with n = 1–9 // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 18. P. 8998–9007.