

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	12
ВСТУП	13
1 МЕТОДИ РОЗРАХУНКІВ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ	15
1.1 Квантово-хімічні підходи до моделювання поверхневого шару та об'ємної фази твердого тіла	15
1.2 Вибір методу моделювання багатоелектронних систем	19
1.2.1 Наближення Борна–Оппенгеймера і розділення рухів ядер і електронів	19
1.2.2 Метод Гартрі–Фока	22
1.2.3 Метод теорії функціонала густини	26
1.3 Необхідність квантово-хімічних розрахунків.....	41
1.4 Висновки за розділом	42
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ.....	43
2 БУДОВА ПОВЕРХНІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА ПРИРОДА АДСОРБЦІЙНИХ ЦЕТРІВ ЙОГО ПОВЕРХНІ.....	44
2.1 Кристалічна будова об'ємної фази діоксиду титану.....	44
2.2 Кластерні моделі поверхні анатазу	46
2.3 Електронна будова молекули O ₂ (Опис молекули кисню в методі ТФГ)	50
2.4 Висновки за розділом	54
3 ПРОГРАМНІ ЗАСОБИ ПАКЕТУ GAMESS US ДЛЯ РОЗРАХУНКУ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ.....	55
3.1 Загальна характеристика програми квантово-хімічних розрахунків GAMESS US версії 8.0.....	55
3.2 Формування вихідних даних для проведення комп'ютерних розрахунків програмою GAMESS US	57
3.3 Опис алгоритму рішення квантово-хімічних задач.....	60

	11
3.4	Можливості програми GAMESS US 61
3.5	Обмеження програми GAMESS US 63
3.6	Висновки за розділом 64
4	МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ РОЗРАХУНКІВ..... 65
4.1	Побудова початкових структур адсорбента та адсорбційних комплексів 65
4.2	Вибір базисного набору, який відповідає поставленій задачі..... 66
4.3	Формування вхідних файлів для оптимізації просторової будови початкових структур..... 68
4.3.1	Вхідний файл для оптимізації просторової будови кластера анатазу..... 68
4.3.2	Вхідний файл для оптимізації просторової будови молекули O ₂ в синглетному стані 72
4.3.3	Вхідний файл для оптимізації молекули O ₂ в триплетному стані 73
4.4	Визначення поверхні потенціальної енергії молекулярних систем 74
4.5	Висновки за розділом 78
5	АНАЛІЗ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ 79
5.1	Хід кривих перерізів потенціальної енергії поверхні взаємодії кластера 001 анатазу без кисневої вакансії з молекулою O ₂ 79
5.2	Хід кривих ППЕ на кластері 001 анатазу з кисневою вакансією • O ₂ ... 80
5.3	Енергетика процесу адсорбції молекули O ₂ 81
5.4	Висновки за розділом 83
	ВИСНОВКИ..... 85
	ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ..... 86
	ДОДАТКИ..... 91
	ДОДАТОК А..... 91
	ДОДАТОК Б 95
	ДОДАТОК В..... 105

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЕКІП – елементарна комірка ідеальної поверхні

ЕКОФ – елементарна комірка об'ємної фази

ППЕ – поверхня потенціальної енергії

КМ – кластерна модель

АЦ – активний центр

АО – атомна орбіталь

ГФ – гаусова функція

ТФГ – теорії функціонала густини

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

ЛКАО – лінійна комбінація атомних орбіталей

ММ – молекулярна механіка

МО – молекулярна орбіталь

ОТ – обчислювальна техніка

ГФ – метод Гартрі–Фока

СУП – самоузгоджене поле

ФВД – файл вхідних даних

ХФ – хвильова функція

ВСТУП

Протягом останніх років все більше уваги приділяється теоретичному вивченню взаємодії молекули кисню, яка знаходиться в основному електронному стані у вигляді триплетного дирадикала, з твердофазними поверхнями. Результати таких досліджень мають фундаментальне значення як для адсорбції і каталізу, так і для загальної теорії корозії металів, що дозволяє якщо не усунути її повністю, то принаймні сповільнити відповідні реакції. Важливе значення мають дослідження взаємодії молекули O_2 із таким широко використовуваним напівпровідниковим матеріалом, як діоксид титану, ширина забороненої зони якого дозволяє використовувати лише відносно малий діапазон ультрафіолетового випромінювання Сонця. Утворення на поверхні титан (IV) оксиду TiO_2 нестехіометричних ділянок як в результаті видалення атомів кисню, так і при адсорбції атомного і молекулярного кисню, дозволяє зменшити ширину забороненої зони TiO_2 аж до зміщення її у видимий діапазон електромагнітного випромінювання.

Теоретичне дослідження процесів взаємодії молекулярного кисню з поверхнею, наприклад TiO_2 , пов'язано з відповідними ускладненнями зумовленими синглетним станом як самої поверхні, так і адсорбційного комплексу на ній. Виникає необхідність у розширенні загальноприйнятої кластерної моделі (КМ) адсорбції, що передбачає теоретичний розрахунок перерізу лише однієї поверхні потенціальної енергії (ППЕ), яка, як правило, відповідає синглетному основному електронному стану. У випадку, коли у якості молекули, яка адсорбується, виступає молекула O_2 у триплетному стані, виникає необхідність розрахунку перерізу ще однієї ПЕЕ, що характеризує триплетний стан кластера, який складається із молекули O_2 і ділянки поверхні TiO_2 та прилеглої до неї частини об'ємної фази кристала. Наявність на деякій відстані від реальної поверхні точки перетину згаданих перерізів дає можливість передбачити ймовірність абсорбції молекули O_2 як на ідеальній поверхні TiO_2 , так і на поверхні, що містить кисневу вакансію.

Викладене вище обумовлює актуальність обраної теми магістерської роботи, спрямованої на вирішення важливої науково-практичної проблеми з'ясування впливу кисневих вакансій на поверхні діоксиду титану та адсорбції на них молекул газової фази на ширину забороненої зони, яка визначає ефективність утилізації сонячного випромінювання кристалічним оксидом титану (IV). Експериментальне вивчення перехідних явищ вкрай складне, в такому випадку використовують розрахункові методи квантової хімії, які дозволяють з'ясувати їх енергетичні ефекти та структурні параметри відповідних систем.

Дані результати можна застосувати для розробки методів уповільнення взаємодії з молекулярним киснем (корозія) металевих поверхонь та для з'ясування ролі поверхневих вакансій в адсорбційних процесах за участю оксидів перехідних металів, встановлення загальних антибактеріальних властивостей плівок на основі діоксиду титану, а також у матеріалознавстві для створення матеріалу з заданими властивостями.

1 МЕТОДИ РОЗРАХУНКІВ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ

Квантова хімія – розділ теоретичної хімії, у якому будова та властивості хімічних сполук, їх взаємодія та перетворення в хімічних реакціях розглядаються на основі уявлень про будову молекул і з використанням методів квантової механіки. Застосовуючи методи квантової хімії, можна знайти рівноважну будову, електронну структуру, розрахувати електронні, коливальні і обертальні спектри, спектри ядерного та парамагнітного резонансів, будову та властивості активованих комплексів та інші властивості молекулярних систем.

1.1 Квантово-хімічні підходи до моделювання поверхневого шару та об'ємної фази твердого тіла

Хімічні та фізичні явища, що перебігають при контакті молекули газової фази або розчину з поверхнею твердого тіла, становлять великий інтерес як з чисто наукової точки зору, так і в світі їх значення для багатьох промислових процесів. При цьому взаємодіють дві системи різної природи: одна з них (молекула) має скінченні розміри, друга ж (поверхня) в масштабі налітаючої молекули – нескінченно велика. Тому, будь-який теоретичний опис, у тому числі і квантово-хімічний, адсорбційних процесів *a priori* передбачає використання моделей, які, по можливості, адекватно відображають суть взаємодії молекули з поверхнею.

В ідеалі модель повинна:

- передавати локальну природу адсорбційних процесів;
- враховувати специфіку впливу об'ємної фази твердого тіла;
- описувати перенесення заряду між адсорбатом і поверхнею;
- правильно відтворювати електростатичний вплив поверхні на адмолекулу;

– дозволяти розглядати релаксацію та реконструкцію поверхні під впливом фізичної адсорбції і хемосорбції;

– брати до уваги латеральну взаємодію між адсорбованими молекулами.

Звичайно, будь-яка модель, володіючи певними перевагами, акцентує увагу на одних властивостях взаємодії між молекулою та поверхнею і в меншій мірі враховує інші.

До теперішнього часу в науковій практиці отримали належний розвиток три підходи до опису явищ адсорбції на мікроскопічному рівні. У першому з них [1], поверхня розглядається як нескінченна двовимірна система, що володіє трансляційною інваріантністю, а вплив об'ємної фази, при необхідності, враховується заміною атомів глибинних шарів точковими зарядами. Такий підхід можна застосувати до іонних кристалів, заряди на атомах яких сильно альтерніровані, зокрема, до оксидів. У більш вдосконаленому варіанті [2], який зберігає трансляційну симетрію ідеального кристала, розглядається примітивна одинична комірка і використовуються блохівські функції з усіма значеннями хвильового вектора з першої зони Бріллюена. Замість використання комплексних хвильових функцій можна обмежитися в розрахунках тільки станом $k=0$ з k -простору, але при цьому виникає необхідність переходу до розширеної елементарної комірки [3].

Другий підхід заснований на так званих кластерних моделях (КМ) [4]. У їх рамках адсорбована молекула, ділянка поверхні та прилегла до неї частина об'ємної фази розглядаються як єдина «поверхнева супермолекула», властивості якої розраховуються відповідним завданням квантово-хімічним методом. Вперше поняття про «поверхневу супермолекулу» було введено в наукову практику ще в роботах Ейрінга [5], присвячених теоретичному розгляду реакції гідрогенізації бензолу на поверхні нікелевого каталізатора. Звичайно, сам вибір ділянки поверхні вимагає певної попередньої інформації про природу активних центрів (АЦ) і постулює припущення про локальну природу хемосорбції.

Кластери, які використовуються в цих моделях, можуть бути вільними, насиченими або вбудованими. Вільний кластер являє собою ділянку об'ємної фази твердого тіла, що примикає до поверхні. При цьому на атомах, розташованих по периферії кластера, з'являються вільні валентності в результаті розриву зв'язків між цими атомами і атомами решти об'ємної фази твердого тіла. Як наслідок, виникають додаткові поверхневі стани, які не відбивають властивості розглянутої поверхні. Проте, для певного кола завдань при досить великих розмірах кластера вплив фіктивних вільних валентностей на локальні властивості атомів, розташованих у центральній частині кластера, не суттєвий [6].

Однак, більш реалістичні результати отримуються при насиченні вільних валентностей реальними або псевдоатомами, тобто в наближенні так званого насиченого кластера. Під псевдоатомами зазвичай розуміють атоми, як правило одновалентні і одноорбітальні, параметри яких підбирають за умови відтворення тих чи інших експериментальних даних або отримуються з розрахунку властивостей об'ємної фази, поверхні або її окремих атомів (ширина забороненої зони, внеску атомних орбіталей (АО) в «дно» зони провідності та «верхню частину» валентної зони) [7]. Найбільш легко таке насичення здійснюється для кластерів, які моделюють поверхню кристала, яка складається з атомів, валентності яких збігаються з їх координаційними числами об'ємної фази. У більшості випадків насичення обірваних зв'язків по периметру кластера проводять атомами водню. Інший підхід до ліквідації «висячих» зв'язків полягає в переході від базису АО до гібридних орбіталей, із яких для зовнішніх атомів кластера враховують тільки ті, які спрямовані всередину кристала. Ця ідея була модифікована в рамках так званого орбітально-стехіометричного кластера [8], для якого передбачається відповідність набору базисних гібридних орбіталей їх стехіометричному співвідношенню для об'ємної фази.

Для переважної більшості іонних кристалів, до складу яких входить більшість оксидів, ситуація набагато складніша та доводиться вводити уявлення про гіпервалентне або кристалохімічне оточення в рамках

незарядженої іонної моделі, у якій досліджуваний кластер будується з матричних іонів решітки та псевдоіонів, розміщених по периферії кластера. Варіюючи заряд псевдоіонів можна усунути додаткові стани в забороненій зоні без зміщення енергетичного спектра [9].

Проте, введення псевдоатомів не знімає питання про ступінь впливу частини об'ємної фази твердого тіла, яка відкидається, на виділений кластер. Цей вплив певною мірою можна врахувати, ввівши поняття щодо вбудованого кластера. Відповідно до даного наближення, по периметру вільного кластера зі сторони об'ємної фази та відкинутої ділянки поверхні, у певних точках розміщують точкові заряди з метою відтворення електростатичного поля твердого тіла. Інший підхід полягає у врахуванні впливу на виділений кластер маделунгівського потенціалу, який створюється іонами у вузлах кристалічної решітки [10].

У деяких методах [11] вільний кластер занурюється в "електронну ванну", хімічний потенціал якої слугує параметром, який варіюється, а його чисельне значення визначає ступінь переносу заряду між адсорбентом і адсорбатом. Особливо слід відзначити роботу [12], в якій ідея вбудованого кластера була використана для моделювання реакцій, які перебігають на поверхні твердого тіла. У третьому підході, запропонованим Р. Гофманом [13], модель граничних орбіталей молекули узагальнена на випадок взаємодії молекули з поверхнею твердого тіла. Автор ввів прості та наглядні уявлення про роль зонної структури твердого тіла в трактування явищ хімії поверхні, а також дав «хімічну» інтерпретацію енергетичних зон, співставивши деякі з них з граничними орбіталями. Він також показав, що зв'язок між адмолекулою і поверхнею можна описати використовуючи уявлення щодо локальних хімічних взаємодій, зокрема про густину станів об'ємної фази та поверхні.

1.2 Вибір методу моделювання багатоелектронних систем

Використовуючи методи квантової хімії можна описати електронну будову, спектри та інші властивості атомів. Для вирішення цих завдань розглядають рівняння Шредінгера для багатоатомних системи.

У пропонованій роботі зроблено аналіз існуючих методів для моделювання багатоатомних систем.

1.2.1 Наближення Борна–Оппенгеймера і розділення рухів ядер і електронів

Нехай в даній системі (молекула, кластер), міститься M ядер і N електронів. Запишемо її гамільтоніан \hat{H} , враховуючи у виразі для потенціальної енергії лише члени, що описують кулонівські взаємодії (для позначення ядер використовуємо грецькі, а для – електронів латинські літери):

(1.1)

де ∇_{α}^2 – лапласіан, що діє на координати ядра α з масою M_{α} , а ∇_i^2 – лапласіан, що діє на координати i -го електрона, маса якого m_e . Положення ядер задаються координатами R_{α} (для кожного ядра системи є три координати X_{α} , Y_{α} , Z_{α}), а положення електронів – координатами $r_i(x_i, y_i, z_i)$.

Перша сума в (1.1) – оператор кінетичної енергії ядер $\hat{T}_{яд}$, друга – оператор кінетичної енергії \hat{T}_{el} електронів. Третій член задає електростатичне притягання електронів і ядер, дві останні суми електрон-електронне відштовхування і відштовхування між атомними ядрами. Гамільтоніан не містить жодних операторів, що відповідають електронним і ядерним спінам. Члени з другого по п'ятий в (1.1) складають оператор \hat{H}_{el} . Звернемо увагу на

те, що електронний гамільтоніан \hat{H}_{el} включає член, який описує між'ядерне відштовхування.

Тоді рівняння Шредінгера для всієї системи запишеться таким чином:

$$(1.2)$$

де R – набір координат всіх ядер, тобто $R = \{R_\alpha\}$, а $r = \{r_i\}$. Хвильова функція $u(R, r)$ залежить від положення як ядер, так і електронів, ε – енергія всієї системи.

На першому кроці у застосуванні наближення Борна–Оппенгеймера (БО) розв'язується рівняння Шредінгера, еквівалентне рівнянню (1.2) за винятком того, що опускаються члени ∇_α^2 , тобто не враховується оператор кінетичної енергії, який діє на координати ядер. Таким чином, вирішується задача про рух електронів з потенціальною енергією, що включає кулонівське притягання і відштовхування між всіма зарядженими частинками системи, проте ядра передбачаються нерухомими у фіксованих положеннях.

В цьому наближенні отримуємо рівняння Шредінгера

$$(1.3)$$

Тут хвильова функція позначена через $\Psi(R, r)$, щоб підкреслити, що ця функція відрізняється від $u(R, r)$ рівняння (1.2), оскільки вона задовольняє іншому рівнянню Шредінгера. Хвильова функція $\Psi(R, r)$ і енергія $E(R)$ залежать від положень ядер як від параметрів. Через $V(R, r)$ позначена сума третього, четвертого і п'ятого членів гамільтоніану (1.1).

Далі відповідно до методу БО функція $E(R)$ використовується як функція потенціальної енергії для опису коливань ядер, тобто вирішується ще одне рівняння Шредінгера у вигляді:

(1.4)

де оператор кінетичної енергії $-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2$ описує рух ядер, хвильова функція $\psi(R)$ є функцією ядерних положень, а енергія ε не залежить від будь-яких параметрів.

Після розв'язку двох шредінгеровських задач – одну для електронного руху, а іншу для ядерного – можна відповідно до теореми БО стверджувати, що ε з рівняння (1.4) досить задовільно збігається з енергією, яка отримується при вирішенні точного рівняння (1.2). Крім того, згідно з цією теоремою, добру апроксимацію хвильової функції $\psi(R, r)$ точної задачі (1.2) дає добуток:

(1.5)

Для доведення цієї теореми підставимо вираз (1.5) в рівняння Шредінгера точної задачі (1.2). У результаті знаходимо, що

(1.6)

Сума в правій частині останньої рівності з'являється в результаті двократного диференціювання по координатах ядер добутку $\Psi(R, r) \cdot \psi(R)$. Без цієї суми рівняння (1.6) точно задовольняло б хвильовій функції $\psi(R, r)$ у вигляді добутку $\Psi(R, r) \psi(R)$. Проте неважко показати, що члени цієї суми малі. Так, в останньому члені функція $\Psi(R, r)$ залежить від координат ядер R майже так само, як і від координат електронів r . Це пояснює тим, що координати електронів і ядер входять в $\Psi(R, r)$ у вигляді різниць $R - r$, що представляють координати електронів по відношенню до координат різних ядер молекули. Саме ці різниці і визначають електронний рух. Отже, члени $\partial^2 \Psi / \partial R^2$ того ж порядку, що і $\partial^2 \Psi / \partial r^2$. Саме ці різниці і визначають електронний рух. Отже,

члени $\partial^2\Psi/\partial R^2$ того ж порядку, що і $\partial^2\Psi/\partial r^2$. У той же час члени типу $\partial^2\Psi/\partial R^2$ множаться на $\hbar^2/2M_\alpha$, тобто множаться щодо електронних членів у відношенні m_e/M_α . Оскільки M_α приблизно в 2000 разів більше m_e , то це приводить до того, що дані члени порівняно малі і ними можна нехтувати. Тоді наближено добуток $\Psi(R, r) \cdot v(R)$ є розв'язком багаточастинкової задачі і застосування електронної енергії як потенціальної функції для ядер виправдане. Проте для великого кола явищ цими малими членами нехтувати не можна.

1.2.2 Метод Гартрі–Фока

Вперше поняття про самоузгоджене поле ввів Гартрі, але хвильова функція, яку він використовував не враховувала багатьох властивостей багатоелектронної системи, тому результати методу самоузгодженого поля (СУП) Гартрі виявилися не зовсім точними. Цей недолік методу був усунутий Фоком, який запропонував при отриманні рівнянь СУП використовувати хвильову функцію у вигляді детермінанта Слетера Ψ .

(1.7)

де $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ – нормувальний множник.

Такий підхід призводить до рівнянь самоузгодженого поля Гартрі–Фока (ГФ, Hartree–Fock, HF) [14].

Енергія багатоелектронної системи з використанням хвильової функції (1.7) має вигляд

(1.8)

де

(1.9)

– кулонівський інтеграл, (1.10)

– обмінний інтеграл. (1.11)

У рівності **Ошибка! Источник ссылки не найден.** взаємодія кожного електрона з собою враховується автоматично, оскільки згідно (1.10) і (1.11)

(1.12)

З **Ошибка! Источник ссылки не найден.** видно, що вираз для енергії, отриманий з антисиметризованої хвильової функції (1.7), залежить від набору функцій $\{\varphi_i\}$. Доповнивши вираз для енергії **Ошибка! Источник ссылки не найден.** вимогою ортонормованості функцій φ_i можна варіаційним методом отримати рівняння СУП Гартрі–Фока, які мають вигляд:

(1.13)

і справедливі для будь-якого $i=1, 2, \dots, N$, тобто маємо систему зв'язаних інтегрально-диференціальних рівнянь, однак набагато більш складну у порівнянні з системою, яку ввів Гартрі [15].

Рівняння (1.13) можна переписати, ввівши оператор Фока

(1.14)

де фоківський кулонівсько-обмінний оператор визначається рівністю

(1.15)

Система рівнянь (1.14), може бути вирішена чисельно для центрально-симетричного поля із застосуванням ітераційної процедури.

Рівняння СУП у варіанті ГФ складають основу всіх практичних методів розрахунку просторової будови та електронної структури атомів, молекул, адсорбційних комплексів на поверхні твердого тіла та кристалів.

Всі багатоелектронні системи можна розділити на два великі класи. Якщо в системі з парною кількістю електронів число електронів із спіновим магнітним квантовим числом $m_s = 1/2$ дорівнює числу електронів з $m_s = -1/2$, то в таких системах на кожній орбіталі φ_i розташовується по два електрони.

Основний стан таких багатоелектронних систем синглетний і вони носять назву систем із замкнутою оболонкою. Для стислості будемо вважати, що електрони з $m_s = 1/2$ утворюють α -підсистему, а з $m_s = -1/2$ – β -підсистему. Синглетні системи розглядаються в рамках так званого обмеженого методу Гартрі–Фока (ОГФ). Якщо ж у системі кількість α -електронів відрізняється від кількості β -електронів (незалежно від парної кількості всіх електронів), то такі системи називаються спін-поляризованими з відкритими оболонками, і для їх розгляду застосовується необмежений метод ГФ (НГФ).

Вираз для енергії **Ошибка! Источник ссылки не найден.** для системи із замкнутою оболонкою зводиться до

$$(1.16)$$

а система рівнянь ГФ (1.13) записується у вигляді

$$(1.17)$$

яка справедлива для будь-якого $i = 1, 2, \dots, N/2$.

Кожній одноелектронній функції φ_i (атомній орбіталі для атома чи молекулярній орбіталі для молекули), яка є розв'язком системи рівнянь (1.17), відповідає орбітальна енергія ε_i . Орбіталі $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N/2}$ з нижчими значеннями енергії $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_{N/2}$ називаються зайнятими орбіталями. Орбіталі $\varphi_{N/2+1}, \varphi_{N/2+2}, \dots$ з більш високими значеннями енергії $\varepsilon_{N/2+1}, \varepsilon_{N/2+2}, \dots$ називаються вільними або

вакантними. Слід зазначити, що таке розбиття орбіталей на зайняті і вакантні не завжди реалізується. Для систем, в яких з'являються просторово локалізовані електронні стани, можливе інше заповнення орбіталей.

З рівнянь (1.17) можна отримати вираз для одноелектронних енергій

$$(1.18)$$

що для повної електронної енергії багатоелектронної системи в наближенні ГФ

(1.16) дає:

$$(1.19)$$

З формули (1.19) випливає, що повна енергія молекулярної системи не дорівнює сумі одноелектронних енергій, а відрізняється від неї членами, які задають енергію міжелектронної взаємодії. Іншими словами, багатоелектронна задача зводиться до одноелектронної типу (1.13) чи (1.17) лише формальним чином, завдяки введенню потенціалу, який описує усереднене поле.

Електронна енергія молекулярної системи в наближенні БО [16] являє собою суму кінетичної енергії електронів, потенціальної енергії їх взаємодії з нерухомими ядрами і потенціальної енергії міжелектронного відштовхування. У наближенні ГФ енергія виражається через суму інтегралів h_{ii} , кожен з яких визначає кінетичну енергію електрона на орбіталі φ_i (1.10) і потенціальну енергію його притягання до ядер, а також суму інтегралів $(2J_{ij} - K_{ij})$, яка інтерпретується як енергія міжелектронної взаємодії.

Як зазначалося вище, кулонівський інтеграл J_{ij} задає кулонівську енергію взаємодії двох електронів, просторовий розподіл яких описується орбіталями φ_i і φ_j . Цим інтегралом враховується енергія відштовхування пари електронів незалежно від їх спінового стану. Відмінність обмінного інтеграла K_{ij} від кулонівського J_{ij} полягає в тому, що електрони «помінялися» орбіталями φ_i і φ_j

що можливо тільки для електронів з одним і тим же значенням спінового магнітного квантового числа. Внаслідок цього електрони з однаковими спінами менш імовірно знаходяться один біля одного, ніж електрони з протилежними спінами. Оскільки середня відстань між електронами кожної з α - і β - підсистем більша, ніж відстань між електронами з протилежними спінами, то відштовхування між ними повинно бути менше. Різниця між кулонівським відштовхуванням електронів з однаковими спінами і реальним відштовхуванням, яке враховує знижену імовірність перебування електронів поблизу один одного, являє собою «обмінну енергію».

У зв'язку з цим в методі ГФ враховується обмінна кореляція електронів, тобто взаємозалежність руху електронів з однаковими спінами, обумовлена принципом Паулі. Кореляція, викликана взаємним кулонівським відштовхуванням електронів з протилежними спінами, у методі ГФ не враховується.

1.2.3 Метод теорії функціонала густини

До методів, які враховують ефекти електронної кореляції, відноситься метод теорії функціонала густини. Ключовим положенням теорії функціонала густини (ТФГ) є відмова від інтерпретації властивостей квантово-механічної системи мовою хвильової функції, яку неможливо спостерігати експериментально, і перехід до поняття про електронну густину, яка має чітко визначений фізичний зміст. Вперше ідеї, що лежать в основі ТФГ, були застосовані ще в 1925 р. Л.Томасом і Е.Фермі, які, використовуючи уявлення про газ невзаємодіючих електронів, запропонували статистичну модель багатоелектронних атомів. Надалі підхід Томаса і Фермі був розвинений в методі дискретного варіювання, в рамках якого стало можливим розгляд не тільки атомів з центральною симетрією, але молекул і кристалів. Чітке обґрунтування методу ТФГ надано у роботах П. Хоенберга і В. Кона, які

сформулювали і довели дві дуже важливі теореми і створили теоретичну базу найбільш поширеної в даний час схеми розрахунку просторової будови та електронних властивостей систем будь-якої складності, утворених з атомних ядер і електронів.

У теоремі 1 стверджується, що електронна густина $\rho(\mathbf{r})$ у довільній електрон-ядерній системі повністю і однозначно (з точністю до адитивної постійної) визначається зовнішнім потенціалом, тобто потенціалом атомних ядер для ізольованих молекул. Тому повна енергія системи та її хвильова функція задаються розподілом електронної густини.

Згідно з теоремою 2 повна енергія основного стану системи залежить від електронної густини, тобто точне значення $\rho(\mathbf{r})$ визначає мінімум повної енергії основного стану. Перша теорема встановлює існування універсального функціонала повної енергії $E[\rho]$ і стверджує, що всі властивості основного стану атомів, молекул і кристалів однозначно визначаються розподілом електронної густини. Ця теорема стосується основного і довільних збуджених станів. Варіаційний принцип, який складає суть другої теореми, справедливий тільки для основного і перших збуджених електронних станів тієї ж симетрії, що й основний.

У формалізмі Кона–Шема вводиться поняття про деяку модельну багатоелектронну систему, в якій розподіл електронної густини такий, як і в реальній системі, яка розглядається, але в цій уявній системі відсутня міжелектронна взаємодія. Для такої системи без взаємодії між електронами хвильова функція задається у вигляді одного детермінанту Слетера, складеного з одноелектронних (кон-шемівських) орбіталей, які дозволяють повну електронну енергію реальної системи або кристала записати у вигляді

(1.20)

У цьому виразі $T[\rho]$ – функціонал кінетичної енергії задає кінетичну енергію системи, в якій відсутня взаємодія електронів; $v_{e-n}(\mathbf{r})$ – потенціал, який діє на електрони і створюється ядрами даної системи, тобто вираз $\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})v_{e-n}(\mathbf{r})$ описує енергію взаємодії електронів з ядрами; $E_{e-e}[\rho]$ – класичний внесок у повну енергію міжелектронного відштовхування. Останній член $E_{xc}[\rho]$ називається обмінно-кореляційним функціоналом і містить залишок енергії міжелектронної взаємодії реальної системи, а саме "некласичний" внесок у потенціальну енергію від міжелектронної взаємодії (обмінна енергія) і різницю кінетичних енергій реальної і модельної систем, тобто

(1.21)

У такому формулюванні ТФГ може вважатися точною теорією за умови, що відомий точний вираз для обмінно-кореляційного функціоналу $E_{xc}[\rho]$.

Але основна проблема в застосуванні співвідношення (1.20) до практичних розрахунків полягає в одному досить неприємному факті, згідно з яким точний вид локального функціонала $E_{xc}[\rho]$ невідомий і він, імовірно, має надзвичайно складний вигляд. У різний час було запропоновано декілька його наближених варіантів.

Наближення Томаса–Фермі історично було першим і природно є найбільш простим. Функціонал кінетичної енергії $T^{TF}[\rho]$, отриманий з моделі однорідного газу вільних електронів, має вигляд

(1.22)

а член електрон-електронної взаємодії задається відомим виразом

(1.23)

де $v_H = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ – потенціал Гартрі. Більш точна, але все ще наближена модель

Томаса–Фермі–Дірака дозволила розрахувати обмінну енергію згідно рівності:

(1.24)

де $e_x(\rho(\mathbf{r}))$ – обмінна енергія однорідного газу вільних електронів в перерахунку на один електрон.

Помилки, зумовлені використанням наближення (1.22), надзвичайно великі, щоб цю формулу можна було застосовувати при розрахунку електронної структури навіть атомів, не кажучи вже про молекули і тверді тіла. Залишаючись у рамках теорії Томаса–Фермі, або навіть в її вдосконаленому варіанті Томаса–Фермі–Дірака, не можна відтворити зв'язування при взаємодії молекул між собою або з поверхнею твердого тіла. Спроби обліку градієнтних поправок більш високого порядку до електронної густини не дозволили отримати точний вираз для функціонала кінетичної енергії, оскільки поправка шостого порядку розходиться, що виключає можливість подальшого удосконалення методу. Застосування теорії Кона–Шема може дати уточнення теорії Томаса–Фермі тільки в принципі, тому наближений характер функціонала кінетичної енергії ставить під сумнів достовірність отриманих результатів. У методі Кона–Шема дуже складна в обчислювальному плані проблема багатьох частинок зводиться до вирішення системи зв'язаних одноелектронних рівнянь, математично подібних до рівнянь Гартрі–Фока (1.13)

(1.25)

в яких обмінно-кореляційний потенціал $v_{xc}(\mathbf{r})$ визначається співвідношенням

(1.26)

Незважаючи на те, що орбіталі Кона–Шема були введені в теорію всього лише як допоміжний засіб розрахунку кінетичної енергії, вони часто використовуються при інтерпретації результатів розрахунків. Практика квантово-хімічних розрахунків систем різної складності слугує обґрунтуванням їх застосування.

У методі ТФГ є кілька абсолютно точних положень. Так, власне значення ε_i рівняння (1.25) є похідною повної енергії системи по заселеності i -ї молекулярної орбіталі

(1.27)

Це рівняння в деякій мірі не відповідає теоремі Купманса, яка справедлива в методі Гартрі–Фока, де власні значення тільки найбільш високих по енергії зайнятих МО дорівнюють потенціалам іонізації молекулярної системи, узятим з негативним знаком.

Для твердих тіл має місце дуже важливий результат

(1.28)

Згідно з яким ширина забороненої зони E_g дорівнює різниці власних значень нижньої вакантної і верхньої зайнятої МО плюс поправка, обумовлена обмінно-кореляційними ефектами. Про величину самої поправки в даний час практично нічого не відомо навіть у разі використання точного виразу для обмінно-кореляційного функціонала. Розрахунки, виконані в наближенні локальної густини (НЛГ) (Local Density Approximation – LDA) або в узагальненому градієнтному наближенні (УГН) (Generalized Gradient Approximation – GGA), дають ширину щілини майже на 30 – 50 % меншу експериментальної. Про ці наближення більш докладно буде сказано нижче.

Обмінно-кореляційна енергія в ТФГ визначається як класична електростатична енергія взаємодії електрона і густини його обмінно-кореляційної дірки $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

(1.29)

Якщо помістити електрон в точці \mathbf{r} , то густина обмінно-кореляційної дірки $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ є мірою того, наскільки ймовірність знаходження іншого електрона в точці \mathbf{r}' нижча у порівнянні з ймовірністю для усередненої за часом електронної густини. Щодо $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ отримано ряд простих і важливих результатів.

1. Густина обмінно-кореляційної дірки за абсолютним значенням ніколи не може перевищувати густину заряду в точці \mathbf{r}' , тобто

(1.30)

2. Густину обмінно-кореляційної дірки $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ можна розбити на густину обмінної дірки $\rho_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ і густину кореляції дірки $\rho_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

(1.31)

що дає можливість сформулювати наступні твердження:

– правило суми для густини обмінної дірки

(1.32)

– неперитивність густини обмінної дірки

(1.33)

– правило суми для густини кореляційної дірки

(1.34)

Оскільки густина обмінної дірки завжди неперитивна, а густина кореляційної дірки перитивна в деяких точках і неперитивна в інших, то інтеграл від неї по всьому простору тотожно дорівнює нулю. Під впливом кореляційної густини густина обмінно-кореляційної дірки зростає і радіус її дії зменшується.

У молекулах і твердих тілах густини як обмінної, так і кореляційної дірок можуть бути делокалізованими по багатьох центрах, але загальна густина обмінно-кореляційної дірки, як правило, локалізована досить чітко (рис. 1.1) Істотна взаємодія електронів на коротких відстанях є важливим обґрунтуванням запровадження вищезгаданого НЛГ.

Рисунок 1.1 – Обмінна, кореляційна і обмінно-кореляційна дірки. Ядра, відстань між якими дорівнює $\sim 2,5 \text{ \AA}$, зображені темними кружечками, електрон – світлим. Електрон, розташований на відстані $\sim 0,15 \text{ \AA}$ зліва від правого ядра.

Незважаючи на те, що явний вигляд обмінно-кореляційного функціонала невідомий, можна показати, що деякі його властивості задаються точно. Ці властивості дуже важливі при введенні наближених функціоналів, які дають результати, підтверджені експериментальними даними. Перш за все, відзначимо, що обмінна енергія неперитивна, а кореляційна – неперитивна, тобто

(1.35)

(1.36)

Друга властивість полягає в точній компенсації обмінної енергії кулонівською енергією самовзаємодії. Для одноелектронних систем (наприклад H^+ , He^+ , H_2^+) обмінний потенціал компенсується потенціалом Гартрі й кореляційна енергія дорівнює нулю.

Третю важливу властивість, як і дві попередні, можна виразити точно. Вона стосується співвідношення масштабування і визначає зміну обмінного і кореляційного функціоналів при однорідному перетворенні координат.

При розгляді в рамках ТФГ систем з відкритою електронною оболонкою, а також довільних систем в зовнішньому магнітному полі використовується так звана теорія функціонала спінової густини (ТФСГ), в якій E_{xc} є функцією двох змінних – густин електронів зі спіном $\alpha(\rho_\alpha)$ і $\beta(\rho_\beta)$:

(1.37)

Системи, в яких $\rho_\alpha \neq \rho_\beta$, називаються спін-поляризованими. Спінова густина в таких системах задається рівністю

(1.38)

а для безрозмірного ступеня спінової поляризації вводиться функція

(1.39)

Для обмінного функціонала спін-поляризованих систем справедливо

(1.40)

Аналогічне співвідношення має місце і для кінетичної енергії невзаємодіючих електронів:

(1.41)

Ці співвідношення відіграють головну роль при розгляді методом ТФГ спін-поляризованих систем. На жаль, для кореляційної енергії відсутні такі прості співвідношення масштабування.

На ранніх етапах розвитку ТФГ найбільш широко використовувався обмінно-кореляційний функціонал в наближенні локальної густини. У цьому наближенні обмінно-кореляційний функціонал записується як інтеграл від деякої функції просторових змінних, яка залежить тільки від електронної густини, а для систем з відкритою оболонкою ще і від ступеня спінової поляризації:

(1.42)

де $e_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ – густина обмінно-кореляційної енергії, що припадає на один електрон. Вперше НЛГ було введене в теорії електронного газу і досить успішно застосовувалося при розгляді твердих тіл як тривимірних періодичних структур. Однак розподіл електронної густини в атомах і молекулах значно відрізняється від однорідного, тому наближення локальної густини для таких об'єктів є досить грубим.

Якщо згідно з (1.21) представити $E_{xc}[\rho]$ як суму обмінного і кореляційного функціоналів, то перший з них можна розрахувати, ґрунтуючись на рівності

(1.43)

де густина обмінної енергії однорідного електронного газу $e_x(\rho)$ задається точною аналітичною формулою

(1.44)

де r_s – так званий зейтцевський радіус, який визначається рівністю $4\pi r_s^3/3 = \rho(\mathbf{r})$. Енергія кореляції розраховується за формулами, отриманими з аналітичної апроксимації результатів квантово-механічного моделювання, які мають вигляд

(1.45)

(1.46)

На рис. 1.2 показані внески в повну енергію однорідного електронного газу, з яких видно важливість кореляційної поправки.

Рисунок 1.2 – Залежність внесків у повну енергію однорідного електронного газу (у перерахунку на 1 електрон) від середніх значень типових для деяких металів. Гартрі–фоківська крива враховує всі внески, за винятком кореляційного, який досить значний.

Для кореляційної енергії однорідного електронного газу можна отримати більш точну аналітичну залежність, яка має правильну асимптотику при високих і низьких значеннях електронної густини:

(1.47)

де для спін-неполяризованого електронного газу ($\xi = 0$) $c_0 = 0,031091$, $c_1 = 0,046644$, $\beta_1 = \frac{1}{2c_0} \exp\left(-\frac{c_1}{2c_0}\right) = 7,5957$, $\alpha_1 = 0,21370$, $\beta_2 = 2c_0\beta_1^2 = 3,5876$, $\beta_3 = 1,6382$ і $\beta_4 = 0,49294$. Для повністю спін-поляризованого газу ($\xi = 1$) $c_0 = 0,015545$, $c_1 = 0,025599$, $\alpha_1 = 0,20548$, $\beta_3 = 3,3662$ і $\beta_4 = 0,62517$.

Для обмінної енергії спін-поляризованих систем справедливий простий точний вираз, що задає її залежність від ступеня спінової поляризації системи (1.39):

(1.48)

Для кореляційної енергії подібного співвідношення немає, але для газу невзаємодіючих електронів є досить точні формули.

НЛГ для обмінної енергії дає похибку близько 5 %, а для кореляційної – близько 100 %, але в багатьох випадках вони взаємно компенсуються, чим і пояснюється можливість застосування даного наближення. У НЛГ точні значення обмінно-кореляційних дірок для атомів не відтворюються, але досить добре передаються їх сферично усереднені значення (істотне значення мають лише енергетичні внески від них). Більш важливо те, що в НЛГ точно виконуються правила сум (1.30) і (1.31).

Резюмуючи, слід зазначити наступні недоліки НЛГ:

- у його рамках переоцінюється повна енергія (добре враховуються валентні електрони, але дуже завищується енергія остівних електронів);
- переоцінюється (~ 20 %) енергія атомізації молекул і твердих тіл;

- довжини зв'язків зазвичай занижуються;
- активаційні бар'єри хімічних реакцій набагато нижчі експериментальних;
- енергії слабких водневих зв'язків передаються з великими помилками;
- неможливість розгляду ван-дер-ваальсових взаємодій;
- неточна передача різниці енергій поліморфних модифікацій кристалів;
- у багатьох випадках розрахунок процесів дисоціації призводить до невірних продуктів.

Перераховані похибки НЛГ стимулювали подальші пошуки інших видів функціоналів.

Очевидний шлях побудови більш точних функціоналів полягає в розкладанні обмінно-кореляційної енергії в ряд за ступенями градієнта густини. Включення в функціонал першої похідної густини призводить до наближення, що отримало назву узагальнене градієнтне наближення (УГН), яке можна вважати точним для електронного газу, для якого густина в просторі змінюється повільно. Короткодіюча частина густини обмінно-кореляційної дірки в УГН передається краще, ніж у НЛГ, однак для далекодіючої частини характерні осциляції, через які УГН не задовольняє правилам сум (1.32) – (1.34) і в деяких випадках обмінна енергія стає позитивною.

Функціонал в УГН конструюється так, щоб зберегти всі точні співвідношення НЛГ і додати до них ще деякі, спрямовані на усунення недоліків наближення локальної густини. До теперішнього часу запропоновано декілька функціоналів, що ґрунтуються на УГН; кращими з них, мабуть, слід вважати функціонал PW91 і дуже схожий з ним функціонал PBE. Зазвичай функціонал УГН конструюють, виходячи з НЛГ для обмінно-кореляційної дірки, і прирівнюють його до нуля в точках, де він позитивний, і поза сферою певного радіусу, тобто його вибирають так, щоб виконувалися правила сум (1.32) – (1.34).

Обмінно-кореляційний функціонал в УГН визначається наступним чином:

(1.49)

де $e_x(\rho(\mathbf{r}))$ – обмінна енергія спин-неполяризованого однорідного електронного газу, що припадає на один електрон, $F_{xc}(\rho, s)$ – множник, який залежить як від електронної густини, так і від її градієнта s :

(1.50)

У рамках УГН значно поліпшується опис остівних (а в деякій мірі і валентних) електронів. Повна енергія передається набагато краще, ніж у НЛГ або в наближенні Гартрі–Фока. Практично в УГН усуваються всі недоліки НЛГ. Так, активаційні бар'єри хімічних реакцій відтворюються набагато точніше, досить адекватно передається різниця енергій різних поліморфних модифікацій кристалів і практично вірно описуються магнітні властивості спин-поляризованих систем. Обмінна енергія атомів відтворюється з точністю 0,5 %; типова помилка кореляційної енергії становить 5 %.

До недоліків ОГП відносяться:

- переоцінка приблизно на 1 % енергії дисоціації хімічних зв'язків;
- як і НЛГ, але набагато рідше, невірно відтворюється основний електронний стан атомів, молекул і твердих тіл;
- неправильна передача в деяких випадках різниці енергій різних станів;
- у той час як НЛГ переоцінює стійкість компактних структур градієнтні поправки, властиві УГН, призводять до завищених значень енергії утворення лінійних систем.

Слід зазначити, що точність розрахунків різних властивостей (енергії атомізації молекул в рівноважному стані, бар'єрів реакцій, рівноважної структури, частот нормальних коливань, магнітно-резонансних параметрів і

т.п.) з використанням того чи іншого функціонала, зазвичай, істотно відрізняється. Тому залежно від характеру задачі, що вирішується, надається перевага функціоналу, який найточніше передає експериментальні значення досліджуваної фізико-хімічної величини.

На наступному за УГН етапі НЛГ поліпшується включенням до нього лапласіану від електронної густини, тобто $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Таке наближення отримало назву мега-УГН. Врахування розглянутих добавок надзвичайно важливе для аналізу хімічного зв'язування згідно Бадеру. Моделювання в рамках методу Монте–Карло показало, що часто УГН дає результати менш точні, ніж НЛГ для обмінно-кореляційної дірки. Саме цей факт стимулював урахування других похідних електронної густини, тобто членів типу $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Мега-УГН усуває похибки НЛГ щодо енергії атомізації, але довжини зв'язків та параметри кристалічної решітки передаються з певною похибкою.

Функціонали НЛГ, УГН і мега-УГН класифікуються як "напівлокальні", тому що в них густина обмінно-кореляційної енергії задається функцією яка, в кожній точці простору залежить від величини електронної густини та її похідних, що розраховуються тільки в цій точці.

Комбінація НЛГ або УГН для кореляційних взаємодій з точною хартрі-фоківською обмінною взаємодією дає результати, які за багатьма показниками поступаються даним для УГН з обмінно-кореляційною взаємодією. Однак знання точного значення обмінної енергії надзвичайно важливе для побудови відповідних функціоналів. Так, був запропонований гібридний функціонал, обмінна частина якого представляє лінійну комбінацію локального і точного обміну, а кореляційна частина задається локальним функціоналом

(1.51)

де α_{mix} – підгоночний параметр ($\sim 0,20$). Гібридні функціонали набагато точніше прогнозують структуру систем, які досліджуються, а також їх енергії атомізації і повні енергії.

Найбільш популярним виявився гібридний функціонал, в основі якого лежить трипараметрична схема Беке (ВЗ):

(1.52)

де ΔE_x^{B88} – градієнтна поправка до енергії обміну, розрахована з використанням функціоналу В88, ΔE_c^{OPL} – градієнтна поправка до енергії кореляції. Значення параметрів a_0 , a_x і a_c , отримані підгонкою розрахованих термохімічних даних до відповідних експериментальних. Надалі з'ясувалося, що комбінація схеми ВЗ з кореляційним функціоналом LYP призводить до більш точних результатів. Незважаючи на появу нових гібридних функціоналів, наприклад В97, НСТН, трипараметричний функціонал ВЗLYP виявився найпопулярнішим обмінно-кореляційним функціоналом за всю історію використання ТФГ у квантовій хімії. У ньому оптимально збалансована кількість емпіричних підгоночних параметрів з широкою гамою властивостей, які з його допомогою відтворюються досить точно [17].

Відзначимо переваги та недоліки методу ТФГ у порівнянні з традиційними неемпіричними методами. Останні – кращі при розгляді систем із відносно невеликою кількістю атомів, що не перевищує 10, і в тих випадках, коли потрібна висока точність. Переваги методу ТФГ стають помітними для систем з числом атомів більше десяти, при дослідженні яких можна обмежитися не надто високою точністю. Якщо не звертати увагу на точність розрахунків, то

можна вважати, що розглянуті підходи концептуально доповнюють один одного.

Основою традиційних квантово-хімічних методів є одноелектронні орбіталі φ_j і багатоелектронні хвильові функції Ψ , які конструюються з них. У методі ТФГ основними є електронна густина $\rho(\mathbf{r})$ і кон-шемівські фіктивні одноелектронні орбіталі.

Нарешті, встановимо принципове обмеження властиве самому методу ТФГ. Так, у традиційних неемпіричних методах заданий рівень точності для будь-якої довільної системи можна досягти в залежності від використовуваного базисного набору і, звичайно, потужності комп'ютера. Результати методу ТФГ цілком залежать від виду функціонала обмінно-кореляційної енергії $E_{ex}[\rho(\mathbf{r})]$ і хоча в даний час використовуються більш-менш точні форми залежності E_{ex} від $\rho(\mathbf{r})$, все ж не існує формального методу досягнення заздалегідь визначеного рівня точності.

1.3 Необхідність квантово-хімічних розрахунків

Застосування квантово-хімічного кластерного та зонного підходу до моделювання електронної будови, хімічного зв'язку та розрахунків термодинамічних характеристик твердих тіл обумовлене багатьма факторами. Зокрема, такий підхід дає змогу вивчати ближній порядок розташування атомів і молекул у реальних кристалах, аналізувати властивості породжені ним і, відповідно, отримувати результати, інтерпретація яких може бути суттєвим доповненням до існуючих термодинамічних даних досліджуваних кристалів. Побудова поверхонь потенціальної енергії (ППЕ) представляє найважливішу складову частину комп'ютерного дослідження взаємодії молекул (хімічних реакцій), оскільки інформація, яка відкривається детальною картиною цих поверхонь реакційної системи, дійсно коштує тих серйозних машинних витрат,

що неминучі навіть із застосуванням потужної обчислювальної техніки. Крім того методи квантової хімії дозволяють отримати важливі дані в тих випадках, коли одержання дослідних результатів неможливе або пов'язане з великим об'ємом експериментальної роботи.

У даний час плівки TiO_2 знаходять все більш широке застосування в різних областях сучасної техніки та технології, таких як авіаційна та ракетна техніка, атомна енергетика, хімічна технологія. Внаслідок цього більшої актуальності набувають дослідження закономірностей окислення цих плівок, оскільки такі дослідження, поряд із вивченням кінетики їх окислення, дозволяють вибирати оптимальні режими їх отримання з метою поліпшення їх експлуатаційних характеристик, таких як міцність, зносостійкість і т.д.

Оксид титану (IV) має ширину забороненої зони 3,8 eV, це дозволяє використовувати тільки незначну частину сонячного випромінювання. Тому є актуальною задача модифікації структури та складу TiO_2 , що приведе до зменшення ширини забороненої зони.

1.4 Висновки за розділом

Було розглянуто основні підходи до побудови кластерної моделі твердих тіл і розрахунку багато електронних систем. Визначено, що найкращим підходом для моделювання твердого тіла, є створення кластерної моделі об'ємної фази. Дослідивши значний перелік методів для квантово-хімічних розрахунків було встановлено, що значну перевагу в точності мають неемпіричні методи розрахунків. Недоліком цих методів є необхідність у великому обсязі комп'ютерного часу, що може бути суттєвою проблемою для розрахунків великих структур.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

На основі проведеного аналізу літературних даних для вирішення поставленого завдання були сформульовані основні задачі роботи:

- дослідити закономірності та особливості процесу адсорбції молекули кисню на поверхні оксид титану (IV);
- дослідити специфіку побудови моделей поверхневого шару твердих тіл у кластерному наближенні;
- обрати методи розрахунків, які адекватно відповідають поставленій задачі;
- вибрати розрахунковий модуль для виконання розрахунків;
- сформувати вхідні файли з визначеним оптимальним базисним набором;
- виконати оптимізацію геометрії початкових структур кластерів, які відтворюють поверхню анатазу, адсорбційний комплекс і молекули кисню в триплетному та синглетному станах;
- провести комп'ютерні дослідження умов взаємодії молекулярного кисню з гранню (001) анатаза;
- виконати аналіз та систематизацію отриманих результатів.

2 БУДОВА ПОВЕРХНІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА ПРИРОДА АДСОРБЦІЙНИХ ЦЕТРІВ ЙОГО ПОВЕРХНІ

Завдяки своїм оптичним властивостям, високій хімічній інертності, відсутності токсичності та малої вартості діоксиду титану, все більше застосування знаходять у фотокаталізі (ФК), що дозволяють підвищити ефективність очищення води і повітря від токсичних органічних домішок; сенсорні, адсорбційні, оптичні, електричні та каталітичні властивості титан (IV) оксид. При цьому TiO_2 має ряд істотних недоліків: низьку квантової ефективністю процесу через слабе розділення пари електрон-дірка, обмеженим спектром поглинання в ультрафіолетовій області, що унеможлиблює використання енергії сонячного світла. Молекулярний кисень (O_2) грає ключову роль у багатьох фотокаталітичних процесах на основі TiO_2 , зокрема, O_2 , адсорбований на поверхні TiO_2 , виступає в якості електронного акцептора і часто використовується для придушення рекомбінації електронів і дірок, яка збільшує час життя збудженого стану і, отже, вихід фотокаталітичних реакцій.

2.1 Кристалічна будова об'ємної фази діоксиду титану

Двооксид титану є продуктом багатотоннажного хімічного виробництва. Він використовується в промисловості як пігмент білих фарб, а також знайшов широке застосування в якості підкладки для різного роду каталізаторів. У зв'язку з цим зрозумілий великий інтерес до вивчення хімії та фізики поверхні кристалічного і дисперсного діоксиду титану. Особливо він зріс після відкриття фотокаталітичного розкладу води на електроді з монокристалу TiO_2 [18], а також після встановлення того факту, що в фотоелектрохімічних комірках, що містять колоїдні частинки двоокису титану, можна досягти повної деструкції органічних сполук, наявність яких в атмосфері і в воді вкрай небажана [19]. Ці

експериментально отримані дані відкрили, без перебільшення, нову еру в гетерогенному каталізі з використанням напівпровідникового субстрату. У порівнянні з іншими напівпровідниковими каталізаторами, діоксид титану біологічно і хімічно інертний, стійкий по відношенню до фотодеструкції і хімічної корозії, а також, що важливо, відносно дешевий [20].

Діоксид титану існує в трьох кристалічних модифікаціях: рутил, анатаз і брукіт. Зазвичай в хімічній практиці використовують тільки рутил і анатаз, структуру яких можна представити у вигляді тривимірних ланцюгів з октаедрів TiO_6 . У кожному з них центральний іон Ti^{+4} оточений шістьма аніонами O^{2-} , чотири з яких знаходяться в екваторіальному положенні, а два в аксіальному. Октаедри в рутилі злегка спотворені, проте вони ще володіють орторомбічною симетрією. У анатазі спотворення більш істотні, що призводить до зниження орторомбічної симетрії. Відстані між атомами титану в анатазі становлять 3,79 і 3,04 Å, в той час як в рутилі вони дещо менші і складають 3,57 та 2,96 Å. Зв'язки $Ti-O$, навпаки, в анатазі (1,934 Å (екваторіальні) і 1,980 Å (аксіальні)) коротші, ніж в рутилі (1,949 Å (екваторіальні) і 1,988 Å (аксіальні)). У рутилі кожен октаедр стикається з десятьма сусідніми октаедрами, в той час як в анатазі таких сусідів вісім. Питома вага рутила трохи вища, і він термодинамічно стійкіший анатазу у температурному інтервалі існування твердої фази. Ентальпія утворення рутилу дорівнює -890,8 кДж/моль, анатазу - 885,8 кДж/моль [21].

Рисунок 2.1 – Елементарна комірка об'ємної фази анатазу.

Можна вважати, що в даний час просторова будова і електронні властивості об'ємної фази кристалічного двооксиду титану вивчені досить повно як експериментально, так і теоретично [22]. Однак цього не можна сказати стосовно структури і властивостей поверхні кристалічного і дисперсного діоксиду титану, хоча з цього питання існує досить багато літератури.

2.2 Кластерні моделі поверхні анатазу

Як було вже зазначено діоксид титану існує в трьох кристалічних модифікаціях: рутил, анатаз і брукіт. На рис. 2.1 зображена елементарний комірка анатазу. В роботі були використані наступні значення його параметрів: $a = b = 3,784 \text{ \AA}$, $c = 9,515 \text{ \AA}$ [21]. Експериментальні дані про проходження площин спайності в кристалі анатазу в літературі відсутні. З наведеного на рис. 2.1 можна зробити висновок, що для побудови елементарна комірка ідеальної поверхні (ЕКП) грані (001) в елементарні комірки об'ємної фази (ЕКОФ) необхідно розірвати чотири аксіальні зв'язки $\text{Ti}(1)\text{--O}(10)$, $\text{Ti}(4)\text{--O}(9)$, $\text{Ti}(3)\text{--O}(12)$ і $\text{Ti}(2)\text{--O}(11)$, кожен з яких належить чотирьом суміжним елементарним коміркамі, а також два аксіальні зв'язки $\text{Ti}(7)\text{--O}(5)$ і $\text{Ti}(8)\text{--O}(6)$, які відносяться до двох суміжних елементарних комірок. Таким чином, перехід від ЕКОФ до ЕКП грані (001) пов'язаний з енергетичними затратами, еквівалентними розриву двох аксіальних зв'язків титан – кисень в перерахунку на одну комірку.

Поверхневий шар даної грані утворюється трьома близько розташованими площинами атомів, в першому з яких знаходяться двокоординовані атоми кисню, в другому – п'ятикоординовані атоми титану з

вакансією в аксіальному положенні. Третя площина включає трьохкоординовані атоми кисню, розташовані аналогічно об'ємній фазі. Відстань між цими площинами складає $\sim 0,21 \text{ \AA}$.

Рисунок 2.2 – Будова грані (001) анатазу.

Дана грань найбільш плоска в атомному масштабі, в порівнянні з іншими гранями анатазу. Розташування атомів на цій грані показано на рис. 2.2.

Аналогічний розрахунок показує, що побудова ЕКІП грані (100) вимагає енергетичних затрат, еквівалентних розриву чотирьох екваторіальних зв'язків Ti–O. Для цієї грані перший поверхневий шар утворюється трьома- і двокоординованими атомами кисню і п'ятикоординованими атомами титану з вакансією в екваторіальному положенні.

Рисунок 2.3 – Будова грані (100) анатазу.

Як видно з рис. 2.3, для цієї грані характерна наявність глибоких "траншей", оточених двоохкоординованими поверхневими атомами кисню.

Перехід від ЕКОФ до ЕКІП грані (110) пов'язаний з витратами енергії на розрив 6 екваторіальних зв'язків. Поверхневий шар даної грані складається з двоохкоординованих атомів кисню і чотирьохкоординованих атомів титану з вакансіями в екваторіальних положеннях (рис. 2.4).

Рисунок 2.4 – Будова грані (110) анатазу.

Всього лише два аксіальні зв'язки $Ti(15)-O(8)$ і $Ti(7)-O(13)$ необхідно розірвати в ЕКОФ для побудови ЕКІП грані (101). Її перший поверхневий шар утворюється двоохкоординованими атомами кисню. За ним слідує шар з трьохкоординованих атомів кисню і п'ятикоординованих атомів титану, вакансія у яких знаходиться в екваторіальному положенні. Атомна конфігурація грані (101) анатазу зображена на рис. 2.5.

Рисунок 2.5 – Будова грані (101) анатазу.

Таким чином, можна стверджувати, що в разі анатазу найменш схильна до релаксації і реконструкції грань (001), так як при побудові елементарної комірки її ідеальної поверхні потрібні витрати енергії на розрив двох аксіальних зв'язків і на поверхню виходять п'ятикоординовані атоми титану з вакансією в аксіальному положенні. При побудові ЕКІП грані (101) також розриваються два $Ti-O$ зв'язка, але екваторіальні, а вакансії поверхневих п'ятикоординованих атомів титану локалізовані в екваторіальному положенні, в результаті чого дана грань повинна бути менш стійкою по відношенню до релаксаційних і реконструкційних перетворенням. Наступною за стійкістю буде, ймовірно, грань (100), побудова елементарної осередки якої пов'язано з енергетичними затратами на розрив чотирьох екваторіальних зв'язків. Для цієї грані наявність глибоких "траншей" є досить суттєвим фактором, що дестабілізує її атомну структуру. Нарешті, з огляду на те, що перехід від ЕКОФ до ЕКІП грані (110) передбачає розрив шести екваторіальних $Ti-O$ зв'язків і на поверхню виходять чотирьохкоординовані атоми титану з вакансіями в екваторіальних положеннях, дана грань повинна бути піддана досить суттєвій реконструкції [23].

Згідно поодиноких і фрагментарних експериментальних даних [24], в порошкоподібному анатазі переважають грані (001), (101) і (111). Це підтверджує правильність запропонованої вище методики відносної оцінки релаксаційної і реконструкційної стійкості різних граней поверхні твердих оксидів.

2.3 Електронна будова молекули O₂ (Опис молекули кисню в методі ТФГ)

Молекула кисню в основному стані представляє собою дирадикал; згідно з визначенням дирадикала, як молекулярної системи, у якій на двох вироджених молекулярних орбіталях (МО) розміщується два електрони. У разі молекули O₂ це розпушуючі вищі зайняті $2\pi^*$ МО.

Рисунок 2.6 – Способи заповнення двократно вироджених розпушуючих $2\pi^*$ МО в основному триплетному $^3\Sigma_g^-$ і в збуджених синглетних $^1\Delta_g$ та $^1\Sigma_g^+$ станах молекули O₂.

На рис. 2.6 схематично показано діаграму одноелектронних рівнів енергії основного стану $^3\Sigma_g^-$, а також розподіл електронів по МО (конфігурації) для близькорозміщених збуджених синглетних станів $^1\Delta_g$ і $^1\Sigma_g^-$. Ці три згадані стани відрізняються один від одного лише способом розподілу електронів по двох $2\pi^*$ МО. Легко показати, що основний триплетний $^3\Sigma_g^-$ стан тричі вироджений, синглетний $^1\Delta_g$ – двічі, а стан $^1\Sigma_g^-$ невироджений. Хвильові функції двох із трьох вироджених конфігурацій $^3\Sigma_g^-$ стану ((д) і (е) на рис. 2.6) відповідають значенням магнітного квантового числа M_S всієї молекули рівним 1 і -1 і можуть бути задані у вигляді одного детермінанту. Ці конфігурації отримали

назву «високоспінові триплети». Третій стан ((г) на рис. 2.б) конфігурації ${}^3\Sigma_g^-$ і три синглетні конфігурації (а) і (б) стану ${}^1\Delta_g$ і (в) стану ${}^1\Sigma_g^+$ мають $M_S = 0$ і повинні задаватися у вигляді лінійної комбінації двох детермінантів Слетера, оскільки вони не відповідають фізичним реально існуючим станам системи (молекули O_2). Це є наслідком того, що відповідні хвильові функції, як відомо [25], не є власними функціями оператора квадрата загального спінового моменту (\hat{S}^2) молекули. Конфігурації (д) і (е) не відносяться до станів з відкритою оболонкою, оскільки для них спіни неспарених електронів, які розміщені на вироджених $2\pi^*$ орбіталях, орієнтовані однаково [26].

Спочатку розглянемо триплетний основний стан ${}^3\Sigma_g^-$ молекули O_2 . Формально метод ТФГ з обмінно-кореляційними функціоналами типу B3LYP передбачає задання хвильової функції у вигляді одного детермінанту [27]. Тому при описі конфігурацій (д) і (е) не виникає жодних складнощів і їх енергію можна отримати із стандартного спин-поляризованого варіанту методу ТФГ.

Проте при описі синглетного ${}^1\Sigma_g$ стану не слід забувати і про наявність конфігурації (г), яка описує компоненту з $M_S = 0$. Зрозуміло, що за відсутності зовнішнього магнітного поля конфігурації (д), (е) і (г) мають однакову енергію. У табл. 2.1 наведені деякі літературні дані, отримані методом ТФГ з різними обмінно-кореляційними функціоналами, а також експериментально визначені значення енергії дисоціації [$E(O-O)$], рівноважної довжини зв'язку [$R(O-O)$] і частоти валентного коливання її атомів (в гармонічному наближенні) [$\omega(O-O)$] для триплетного ${}^3\Sigma_g^-$ стану.

Таблиця 2.1 – Енергія зв'язку, рівноважна відстань і частота валентного коливання молекули O_2 в основному триплетному стані

*НЛГ – наближення локальної густини, ЕНК – енергія нульових коливань.

Аналіз даних (табл. 2.1) показав, що обидва типи обмінно-кореляційного функціоналу (НЛГ і V3LYP) переоцінюють енергію зв'язку в молекулі O_2 , причому непридатність наближення локальної густини для оцінки енергій хімічних зв'язків очевидна навіть для двоатомних молекул. Наведені в табл. 2.1 енергії зв'язку $E(O-O)$, розраховані в наближенні локальної густини без врахування і з врахуванням ЕНК, узяті з різних робіт, тому не слід дивуватися, що значення $E(O-O)$ в останньому випадку вищі, ніж у першому.

Метод ТФГ непогано передає коливальні частоти, стосовно яких також відомо [28], що використання функціоналів типу НЛГ і V3LYP, приводить до відхилень в частотах близько 10%.

Таким чином, можна стверджувати, що метод ТФГ (V3LYP, 6-31 G**) може бути застосований для розрахунків властивостей молекули O_2 в триплетному стані. Додатковим аргументом можуть слугувати дані, отримані в рамках даного методу відносно енергії дисоціації молекули O_2 при її адсорбції на поверхні перехідних металів [33]. Згідно цих даних, деякі похибки, які властиві опису молекули O_2 в газовій фазі, взаємно компенсуються при теоретичному розгляді взаємодії молекули кисню з твердофазною поверхнею. Це можна пояснити тим, що на відміну від методу Гартрі-Фока, в методі ТФГ з використанням відносно гнучкого обмінно-кореляційного функціоналу V3LYP, враховується не тільки обмінна, але й кореляційна поправка.

Серед збуджених синглетних станів молекули O_2 особливе значення має стан $^1\Delta_g$, який більш реакційно здатний, ніж основний $^3\Sigma_g^-$. Тому при розгляді адсорбції молекули O_2 , яка знаходиться в газовій фазі в триплетному стані, а при її входженні до складу адсорбційного комплексу відповідний двохатомний $-O-O-$ фрагмент – в синглетному, разом з потенціальною поверхнею триплетного $^3\Sigma_g^-$ стану системи «кластер 111 + молекула O_2 » ($111 + O_2$), варто враховувати відповідну поверхню синглетного стану $^1\Delta_g$.

Критерієм точності розрахунку ППЕ синглетного стану молекули O_2 для газової фази може слугувати величина ΔE_{TS} , яка визначається як різниця енергій основного триплетного $^3\Sigma_g^-$ і першого збудженого синглетного $^1\Delta_g$ станів. В [34] для цього розщеплення наведена величина 0,98 еВ.

В методі ТФГ властивості стану $^1\Delta_g$ можна розрахувати як в рамках спінополяризованого, так і спінонеполяризованих наближень і, згідно літературних даних [34], вони складають: $R(O-O)$ 0,1236 та 0,1237 нм, $\omega(O-O)$ 1458 та 1449 cm^{-1} відповідно. Для енергії $E(O-O)$ отримані значення 5,356 та 4,605 еВ, тобто величина ΔE_{TS} складає 0,75 еВ. Одержану відповідність між теоретично отриманою та експериментально встановленою величинами триплет-синглетного розщеплення в молекулі O_2 можна вважати доказом придатності методу ТФГ (B3LYP, 6-31 G**) в спінополяризованому наближенні для розрахунків ППЕ молекули O_2 при її наближенні до поверхні грані $TiO_2(001)$.

Оцінка ймовірності переходу $T \rightarrow S$ з використанням отриманих розрахункових даних дає для W інтервал значень $\sim 0,25-0,45$, який пояснює експериментальні дані для коефіцієнтів прилипання молекули O_2 до поверхні кристалічного кремнію.

2.4 Висновки за розділом

У даному розділі розглянуто кристалічну будову TiO_2 . Визначено, що оксид титану (IV) в природі зустрічається у трьох кристалічних формах рутил, анатаз і брукіт. Побудовано КМ граней анатазу та визначено грань для проведення адсорбції. Досліджено електронну будову молекули кисню та всі її можливі електронні стани.

3 ПРОГРАМНІ ЗАСОБИ ПАКЕТУ GAMESS US ДЛЯ РОЗРАХУНКУ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИСТЕМ

В попередніх розділах були викладені теоретичні засади квантовохімічних розрахунків властивостей систем, які містять M ядер та N електронів, виходячи з уявлень про одноелектронні стани. На сьогоднішній день існують дві основні групи квантовохімічних методів, які використовують загальні наближення і мають багато загальних рис з точки зору числової реалізації, але принципово відрізняються в плані постановки завдання при розв'язку квантовохімічного рівняння Шредінгера. Це методи самоузгодженого поля Гартрі–Фока та різні варіанти метода функціонала густини.

3.1 Загальна характеристика програми квантово-хімічних розрахунків GAMESS US версії 8.0

Практична реалізація цих двох груп методів досягається використанням високопотужних комп'ютерів і спеціальних пакетів програм. В ієрархії квантово-хімічних програм комплекс GAMESS (The General Atomic and Molecular Electronic Structure System) займає досить почесне місце. Далеко не останню роль в її популярності відіграє та обставина, що так званий американський варіант пакета GAMESS US відноситься до числа вільно розповсюджуваних (некомерційних) програм, надаючи користувачу майже ті ж самі можливості, що багато інших програмних комплексів квантової хімії, доступ до яких передбачає досить значні фінансові витрати. Також важливо те, що основні програмні модулі GAMESS адаптовані до паралельного режиму роботи як на багатопроцесорних комп'ютерних, так і на кластерах робочих стадій.

В даний час функціонування пакета GAMESS US, тобто внесення відповідних удосконалень та нових можливостей, підтримується зусиллями

групи професора М. Гордона (M. Gordon, Ames Laboratory/Iona States University, USA). У мережі Internet існує офіційна сторінка GAMESS (US) [<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>], на якій представлена найбільш важлива інформація для користувачів, а також сформульовані правила отримання різних варіантів програми. Англійський варіант програми GAMESS (UK) опікується групою професора М.Ф. Геста (M.F. Guest, Daresbury Laboratory, UK). В Росії зусиллями професора А.А. Грановського створений варіант програмного комплексу, який отримав широку відомість під назвою PC GAMESS.

Управління програмою відбувається за допомогою файлу вхідних даних (ФВД), в якому наводиться інформація про досліджувану молекулу, які саме фізичні властивості молекули та відповідної речовини повинні були розраховані, з використанням яких саме методів і з якою точністю.

ФВД складається з блоків змінних. В ньому кожен блок відповідає за деякі функції алгоритму розрахунків, а також за вибір цього алгоритму з наявних в програмі варіантів.

Кожен блок містить деяку кількість змінних, значення яких визначають хід розв'язку задачі. Однак дуже часто більшість змінних для різних задач мають одні і ті ж значення і тому, щоб не перевантажувати ФВД, значення цих змінних не задаються, а вони вже містяться в самій програмі, тобто використовуються за замовчуванням. Такий тип формування ФВД значно спрощує написання розрахункових задач, але завжди потрібно пам'ятати про наявність в тілі блоку таких змінних та про їх значення. Поряд із значеннями змінних за замовчуванням можуть використовуватися і цілі блоки. В таких не вказаних, але активних блоках усі змінні мають значенням за замовчуванням.

Кожний блок має наступну структуру:

\$ Назва блоку

<змінна 1> = <значення>

<змінна 2> = <значення>

...

\$END.

Положення початку блоку строго визначене, це другий символ в рядку. Коли в першому положенні рядка стоїть символ «!», то він перетворює усі наступні символи в коментарі. Крім того, в програмі передбачено механізм послідовного підключення блоків. Всі блоки програми описані в додатку Б.

Якщо деяка змінна приймає заздалегідь визначене значення, то це призводить до активації додаткового блока. Наприклад, якщо в блоці \$CONTR змінній SCFTYP присвоєно значення MCSCF, то це приводить до необхідності вводу блока \$MCSCF і до його активації. В ньому присутня змінна CISTER, яка може приймати значення GUGA або ALDET; використання одного з цих значень спонукає активацію нового блока \$DRT або \$DET відповідно. Таким чином, виникає цілий ланцюжок постійної активації блоків \$CONTR → \$MCSCF → \$DRT або \$DET [35].

3.2 Формування вихідних даних для проведення комп'ютерних розрахунків програмою GAMESS US

Введення вхідних даних в GAMESS US може бути здійснено трьома типами категорій:

- 1) Псевдо-ім'ям, вільним форматом, керованим ключовим словом (keywords) групи. Майже всі групи входів підпадають під першу категорію.
- 2) Групи вільного формату не використовують keywords. Єдині приклади груп цієї категорії – \$DATA, \$ECP, \$POINTS, і \$STONE.
- 3) Форматовані (Formatted) дані. Ці дані ніколи не друкуються користувачем, а скоріше відтворюються в правильному форматі виходячи з заготовок наявних в GAMESS US.

Всі групи входів починаються з \$ і записуються з позиції (колонки) 2, слідом міститься назва (ім'я) групи, що розпізнається. Назва групи має бути

єдиним пунктом, що з'являється на лінії входу для будь-якої групи в категорії 2 або 3.

Всі групи входів закінчуються символом \$END для будь-якої групи в категорії 2 і 3. Групи категорії 1 можуть мати ключове слово входу на тій же самій лінії, оскільки назва групи і \$END може з'являтися де завгодно.

Оскільки кожна група має унікальну назву, групи можуть бути записані в будь-якому бажаному порядку. Багаторазові появи групи категорії 1 допустимі.

Більшість груп може бути опущено, якщо програма добре встановлена і адекватно сприймає команди. Виняток становить група \$DATA, яка завжди потрібна.

Наведемо типовий вільний формат \$DATA групи

\$DATA

STO-3G розрахунок води- (рядок вільного запису)

CNV 2- (точкова група симетрії)

OXYGEN 8.0- (назва атома і його порядковий номер)

STO 3- (базис розрахунку атома кисню)

HYFROGEN 1.0-0.758 0.0 0.545

STO 3- (базис розрахунку атома водню)

\$END

Якщо в картах вводу присутня назва елемента, то вона завжди супроводжується цифрою номера елемента в таблиці Менделєєва. Тут, важливе значення має позиція, з якої починається кожен запис. Наприклад, має бути записана назва атома і потім його x, y, z координати.

Зверніть увагу, що відсутні цифри або букви читатимуться як нуль. Якщо у вхідних даних трьохатомної молекули вказана група симетрії C_{2v} , то атом вказаний у вхідних даних по рахунку першим, машина автоматично сама виставить на початок координат, а третій атом не треба задавати, він буде матися на увазі [36].

Наприклад, у наведеному вище записі вихідних даних молекули води, прописаний тільки один атом водню, але машина розуміє, що всього в розрахунковій системі три атома.

Найбільш загальний тип входу не вимагає суворого дотримання формату при записі вихідних даних. Групи повинні початися з \$ колонки 2, але далі мають обмеження формату. Групи можуть займати область більше, ніж одна фізична карта. Можна дати специфічну групу більше, ніж один раз.

Багаторазові появи будуть знайдені і оброблені. Наприклад, можна записати STO-3G вдруге в рядку вступні зауваження після опції \$DATA і таким чином використовувати це ключове слово в групі \$CONTRL і \$BASIS.

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=ENERGY $END
```

```
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
```

```
$DATA
```

```
STO-3G розрахунок молекули води
```

Назва групи і ключового слова ніколи не перевищують 6 знаків. Крапки або коми можуть використовуватися в окремих пунктах:

```
$CONTRL MULT=3 SCFTYP=UHF, TIMLIM=30.0 $ END
```

Число у вхідних даних можна задавати в показовій формі, тобто: TIMLIM=30, TIMLIM=3. E1, і TIMLIM=3.0D+01 – це все еквівалентний запис.

Деякі ключові слова є змінними, тобто фактично визначають множини.

```
$SCF NO (1) =1 NO (2) =1 $END
```

Запис множини може бути заданий в короткій формі:

```
$SCF NO (1) =1,1 $END
```

Логічними змінні можуть бути .TRUE. Або .FALSE. Або .T. Або .F.

Програма прокручує файл входу перед пошуком необхідної групи. Це означає, що порядок, у якому даються групи, не є суттєвим. Крім того, файл входу читається повністю. Зазвичай коментарі поміщені між групами, але можуть також бути поміщені і після знака (!).

Існують групи, що вказують на безпосередній рахунок тих чи інших величин. Ці групи потрібно записувати тільки ПРОПИСНИМИ ЛІТЕРАМИ! До

них відносяться карти початок – \$NAME і закриття – \$END, групи \$VEC, \$HESS, \$GRAD, \$DIPDR, і \$VIB. Кожна з них повинна мати правильний формат для повторного використання програмою GAMESS US. Кожна група описана у відповідній секції інструкції та представлена в додатку А.

Щоб уникнути зайвої роботи, необхідно провести перевірку вхідних даних. Правильність завдання забезпечується опцією EXETYP=CHECK, яка повинна бути прописана в групі \$CONTRL і GAMESS US повідомить про проблеми, що виникли [36].

3.3 Опис алгоритму рішення квантово-хімічних задач

Рішення квантово-хімічної задачі в загальному випадку проводиться згідно алгоритму (рис. 3.1).

На 1 кроці програму зчитує файл вхідних даних, де задається вихідна структура та параметри розрахунку. Зчитавши вхідну структуру на кроці 2 відбувається обчислення інтегралів. Отримавши значення інтегралів на третьому кроці програма знаходить вхідне наближення для матриці густини та проводить самоузгодження розрахункової системи за допомогою СУП. На кроці 5 програма проводить обчислення похідних повної енергії по декартових координатах атомів та розраховує гессіан системи. Отримавши значення на попередніх кроках програма перевіряє чи розрахунок досягнув заданої точності. Якщо ні, то програма переходить на наступну ітерацію і знову виконує самоузгодження розрахункової системи, беручи за початкові дані кінцеві значення матриці густини попередньої ітерації. Якщо задана точність задовольняє поставленій задачі, то розрахунок вважається закінчений та програма переходить до кроку 8. На 8 кроці програма записує результат розрахунку і закінчує свою роботу.

Рисунок 3.1 – Блок-схема алгоритму розрахунку квантово-хімічних систем

3.4 Можливості програми GAMESS US

Програма GAMESS US версії 8.0 має широкий діапазон можливостей для проведення квантово-хімічних обчислень.

1) Виконує розрахунки методами RHF, UHF, ROHF, GVB, або MCSCF.

2) Обчислює KB або T32 (теорія збурень з урахуванням поправок другого порядку) на основі хвильової функції (ХФ) отриманих при розрахунку СУП.

3) Обчислює напівемпіричними методами MNDO, AM1 або PM3 в рамках RHF, UHF, або ROHF.

4) Обчислює аналітичні градієнти енергії декартових координатів усіх атомів для всіх ХФ, отриманих при розрахунку СУП, плюс T32 або KB для закритої оболонки.

5) Оптимізує будову молекулярної системи, використовуючи обчислену енергію, градієнт енергії в декартових або внутрішніх координатах, та Гессіан.

6) Визначає сідлові точки потенціальної поверхні енергії.

7) Обчислює Гессіан другі похідні енергії по декартовим координатам ядер атомів молекули, і таким чином нормальні коливальні частоти й інтенсивність інфрачервоних (IR) спектрів.

8) Простежує шляхи реакції від сідлової точки до реактантів та реагентів.

9) Простежує градієнт енергії, від однієї екстремальної точки типу мінімуму до іншої точки, яка може бути сідловою точкою.

10) Слідує за динамічною координатою реакції, відстежуючи траєкторію руху методами класичної механіки на ППЕ.

11) Обчислює ймовірність випромінювальних переходів.

12) Оцінює спин-орбітальну взаємодію, виходячи із отриманої ХФ.

13) Застосовує метод скінченних різниць, при розрахунках напруженості електричного поля, обчислюючи лінійну поляризацію молекули, а також гіперполяризації першого та другого порядків.

14) Оцінює аналітично властивості нелінійної оптичної поляризації для функцій, отриманих в рамках RHF.

15) Виконує локалізацію орбіталей за методом Foster-Boys, Edmiston-Ruedenberg, або Pipek-Mezey, аналізує локалізовані МО (LMOS) отримані мінімізацією енергії методом СУП або ТЗ2.

16) Обчислює наступні молекулярні властивості:

- Дипольні, квадрупольні та октупольні моменти;
- Електростатичний потенціал;
- Електричні польові градієнти;
- Електронну і спінову густину;
- Аналіз заселення АО по Маллікену і Левдіну;
- Проводити розклад енергії на компоненти згідно Фукуе;
- Аналіз заселеності зв'язків.

17) Проводити розрахунок властивостей сольватної оболонки, використовуючи такі моделі сольватних ефектів:

- effective fragment potentials (EFP);
- polarizable continuum model (PCM);
- self-consistent reaction field (SCRF).

Нижче наводиться коротка інформація можливостей програми GAMESS [35].

Таблиця 3.1 – Можливості програми GAMESS US

C = звичайне зберігання інтегралів АО на диску

D = пряма оцінка інтегралів АО

P = паралельне виконання

3.5 Обмеження програми GAMESS US

Програма може використовувати довільний набір гаусівських базисних функцій s, p, d, f, g типів, а також методи для обчислення енергії або градієнту. Деякі обмеження застосовуються тільки, наприклад, при аналітичному обчисленні Гессіана з обмеженим набором spd базисних функцій.

Ця програма обмежена загальною кількістю 500 атомів. Загальна кількість оболонок не може перевищувати 1000, містити не більше ніж 5000 примітивних функцій Гауса (Gaussian primitives).

Скорочені набори можуть містити не більше, ніж 30 примітивних функцій Гауса.

Загальна кількість законтрагованих базисних функцій, або АО Слейтера (AOS), не може перевищити число 2047.

Більш строгі межі застосовані при зверненні до методів KB/MCSCF.

Пакет може використовувати 768 орбіталей, 50 ефективних фрагментів 5 типів, що містять до 100 точок дотику фрагментів.

У програмі закладено можливість перезавпуску. Наприклад, якщо час виконання завдання в input вказано маленьким, то програма здійснить перевірку протягом CPU часу, і зупинить розрахунок. Отримані дані будуть записані в файл punch і можуть бути використані при повторному запуску, який почнеться з останнього місця зупинки.

Передчасна зупинка виконання розрахунку відбудеться і в тому випадку, якщо максимальне число повторень (ітерацій), зазначених в input, досягнуто. У цьому випадку всі СУП модулі розмістять масив орбіталей на файлі (punch). Отримані на останньому етапі орбіталі можуть використовуватися при перезавпуску в поєднанні з вибором логічної змінної GUESS = MOREAD.

Виконання розрахунків буде зупинено GAMESS US також, якщо для TIMLIM зазначено недостатній час, щоб закінчити наступну повну ітерацію, і масив орбіталей буде занесений в (punch). Надалі для завершення розрахунків необхідно зробити перезавпуск.

При пошуку рівноважної конфігурації або сідлової точки, якщо параметр часу, зазначений в input, малий і недостатній для повного завершення розрахункового завдання, або максимальне число кроків перевищено, оновлена матриця гессіана буде дописати в файл в runch і може бути використана в перезапуску. Оптимізація може також бути проведена повторно, використовуючи спеціальну послідовність команди (див. групу \$VIB і \$STATPT).

При обчисленні двохелектронних інтегралів може багаторазово використовуватися послідовність формули Ньютона-Рафсона. Для MCSCF це дозволяє заощадити час і багаторазово повторюючи процедуру домогтися повного завершення розрахунку [35].

3.6 Висновки за розділом

На сьогоднішній день представлено велику кількість продуктів для квантово-хімічних розрахунків. Серед цього різноманіття програмного забезпечення найбільший інтерес представляє програмний продукт GAMESS US. Було вивчено режими роботи та можливості цього програмного продукту для рішення поставлених у даному дослідженні задач. Оскільки програмне середовище GAMESS US повністю підходить для вирішення цих задач, саме його було обрано для проведення подальших комп'ютерних розрахунків.

4 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ РОЗРАХУНКІВ

4.1 Побудова початкових структур адсорбента та адсорбційних комплексів

За літературним оглядом були відшукані довжини зв'язків та величини валентних кутів між зв'язками атомів КМ анатазу, згідно яких за допомогою програми Chemcraft 5.8 [37] була побудована вихідна структура кластера $Ti_{14}H_{22}O_{39}$ ідеальної будови (рис. 4.1) яка моделює грань (001) анатазу. Такий кластер в подальшому будемо називати кластером 001, а декартові координати атомів подані в додатку Б.

Рисунок 4.1 – графічне представлення кластера 001 анатазу

Для побудови кластера 001 анатазу було використані наступні геометричні параметри:

- довжина аксіальних зв'язків $\approx 1,9 \text{ \AA}$;
- довжина азимутальних зв'язків $\approx 1,9 \text{ \AA}$;
- кут між аксіальним та азимутальним зв'язкам $\approx 95^\circ$.

Кластер, який використовуються в розрахунках, має обірвані зв'язки. По периферії кластера, з'являються вільні валентності в результаті розриву зв'язків між цими атомами і атомами решти об'ємної фази твердого тіла. Як

наслідок, виникають додаткові поверхневі стану, які не відображають властивості розглянутої поверхні. Для отримання реалістичного результату насичуємо вільні валентності кластера насичувалися, атомами водню [38].

Вилучивши атом кисню з поверхні було, створено кластер з кисневою вакансією $Ti_{14}H_{22}O_{38}$, структура якого представлена на рис. 4.2, декартові координати атомів подані в додатку Б.

Рисунок 4.2 – графічне представлення кластера 001 анатазу з вакансією

Для побудови кластера 001 анатазу з кисневою вакансією було використані наступні геометричні параметри:

- довжина аксіальних зв'язків $\approx 1,9 \text{ \AA}$;
- довжина азимутальних зв'язків $\approx 1,9 \text{ \AA}$;
- кут між атома аксіальним та азимутальним зв'язками складає $\approx 95^\circ$.

Для побудови молекули кисню була використана довжина зв'язку O–O $\approx 1,21 \text{ \AA}$. Декартові координати атомів молекули кисню подані в додатку Б.

4.2 Вибір базисного набору, який відповідає поставленій задачі

Всі сучасні неемпіричні методи використовують при розрахунках багатоцетрових інтегралів функції Гаусса (базисні набори орбіталей гауссівського типу), при цьому програма передбачає можливість вибору базисних наборів. Кожна слейтеровская орбіталь представляється кількома

гауссівськими функціями, що дозволяє економити машинний час при обчисленні одно- і двуелектронних інтегралів [39].

Вибір базису визначається ресурсами ЕОМ і бажаною точністю розрахунку. При використанні розширених базисних наборів необхідно пам'ятати, що обсяг пам'яті обмежений, а витрати машинного часу зростають пропорційно числу базисних функцій в четвертому ступені. Повна оптимізація структури, як правило, виконується з використанням невеликих базисів, після чого в більш широких базисах проводяться розрахунки енергії при фіксованій геометрії і встановлюються поправки, пов'язані з урахуванням електронної кореляції. Дуже часто точність отриманих результатів лише трохи нижче тієї, яку можна досягти при повній оптимізації в більш широкому базисі.

Безумовно, є приклади, коли додавання поляризаційних орбіталей або дифузних функцій до базисного набору сильно позначається на значеннях параметрів, які оптимізуються. Тому розрахунки для однієї геометричної конфігурації в базисі, що не включає поляризаційні функції, можуть бути помилковими.

Зазвичай в якості базисного набору для першої оцінки геометрії слугує базис 3-21G*, після чого слід проводити розрахунок для отриманої геометричної конфігурації в базисі 6-31G* і, можливо, врахувати поправки на електронну кореляцію. Однак при вирішенні деякого роду завдань для отримання адекватних результатів необхідні більш складні базисні набори. Як вже зазначалося вище, дифузні функції використовують при розрахунках аніонів і при вивченні спорідненості до протона, де потрібний гарний опис незв'язуючих електронів. У розрахунках молекул, що містять тричленні цикли і електронегативні елементи третього періоду (Si-C1), істотне поліпшення результатів досягається включенням в базис поляризаційних орбіталей.

Останні відіграють важливу роль і при обчисленні бар'єрів інверсії, які без урахування поляризаційних орбіталей виявляються сильно заниженими, а пірамідальні структури виявляються занадто пласкі в порівнянні з

експериментально встановленими. Ця проблема особливо актуальна стосовно малих базисних наборів, які доповнені поляризаційними функціями, такими, як 3-21 + G. При оптимізації геометрії молекул сполук, що містять елементи третього періоду, досить хороші результати виходять при використанні відносно невеликого базису 3-21G*, в якому поляризаційних орбіталі включені в базисні набори тільки елементів третього періоду (для Na-Cl). Для елементів другого періоду (Li-F) базиси 3-21G і 3-21G* еквівалентні [40].

4.3 Формування вхідних файлів для оптимізації просторової будови початкових структур

Визначившись з базисним набором, було створені вхідні файли. Ці файли в свою чергу було перевірено на правильність за допомогою команди RUNTYP =check. Нижче в розділах наведено вхідні файли з поясненням. Надалі виконувалися розрахунки які займали багато комп'ютерного часу.

4.3.1 Вхідний файл для оптимізації просторової будови кластера анатазу

Вхідний файл був складений згідно документації GAMESS US та відповідає вимогам нашої задачі.

\$ CONTROL блок вхідної групи включає специфікації

SCF TYP = RHF (Restricted Hartree-Fock method) – розрахунок методом МО СУП (СУП) в рамках обмеженого методом Хартрі–Фока з закритою оболонкою (RHF).

RUNTYP = optimize – розв'язання задачі оптимізації просторової структури.

MULT = 1 – розрахунок для синглетного стану (мультиплетність M=1).

MAXIT = 900 – максимальна кількість ітерацій самоузгодження при фіксованій геометрії.

Кожна група повинна закінчуватися - \$ END.

\$ SYSTEM рядок включає інформацію про ліміт часу розрахунку і обраної пам'яті для EOM.

\$ STATPT OPTTOL = 0.0001 – ця змінна задає точність розрахунку геометричних параметрів.

\$ BASIS GBASIS = N31 – вказує тип базису (в даному випадку використовується базис N31).

\$ GUESS GUESS = HUCKEL – блок вказує, що на першому етапі розрахунку будуть використовуватися МО, отримані в наближенні Хюккеля.

\$ DATA - файл даних щодо геометричних параметрів молекули.

\$CONTRL SCFTYP=RHF EXETYP=RUN RUNTYP=optimize
COORD=unique \$END

\$CONTRL MAXIT=900 MULT=1 DFTTYP=B3lyp \$END

\$SYSTEM TIMLIM=840000 MEMORY=250000000 \$END

\$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 \$END

\$SCF DIRSCF=.TRUE. SHIFT=.TRUE. NCONV=4 \$END

\$GUESS GUESS=HUCKEL \$END

\$STATPT NSTEP=200 OPTTOL=0.0001 \$END

\$DATA

Ti14H22O39

C1

OXYGEN8.0 -0.964840536 3.060094062 -1.555765607

TITANIUM22.0 -1.943058338 3.993630117 -0.373226285

OXYGEN8.01.791825542 2.764585419 -0.426956122

TITANIUM22.01.565235483 3.972702316 0.934496380

OXYGEN8.05.484451351 2.770825520 0.529374918

.....

Вміст вхідного файлу знаходиться в додатку Б.

Після задання початкової геометрії, визначення базисного набору та задання всіх інших параметрів розрахунку, був проведений розрахунок.

В результаті розрахунку отримали:

- рівноважну геометричну структуру 001 анатазу анатазу з кисневою вакансією та без неї;
- значення мінімальної енергії кластерів.

Результати розрахунків мінімальної енергії для 001 анатазу анатазу без вакансії та з кисневою вакансією наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Результати розрахунку мінімальної енергії кластеру анатазу з вакансією та без вакансії

Значення оптимізованої геометрії параметрів кластера 001 анатазу подано в табл. 4.2

Таблиця 4.2 – Геометричні параметри оптимізованої кластера 001 анатазу

Згідно отриманих геометричних параметрам кластер зображено графічно на рис. 4.3.

Рисунок 4.3 – оптимізована геометрія кластера 001 анатазу.

Оптимізовані параметри геометрії кластера 001 анатазу з кисневою вакансією подані в табл. 4.2.

Таблиця 4.3 – Геометричні параметри оптимізованого кластера 001 анатазу з вакансією

Згідно розрахованим параметрам кластер 001 з кисневою вакансією зображено графічно на рис. 4.4.

Рисунок 4.4 – Оптимізована геометрія класстера 001 анатазу з кисневою вакансією.

Декартові координати атомів оптимізованих моделей 001 анатазу з вакансією та без подані в додатку В.

4.3.2 Вхідний файл для оптимізації просторової будови молекули O₂ в синглетному стані

Вхідний файл був складений згідно документації GAMESS US та відповідає вимогам нашої задачі.

\$ CONTROL блок вхідної групи включає специфікації

SCF TYP = RHF (Restricted Hartree-Fock method) – розрахунок методом МО СУП (СУП) в рамках обмеженого методом Хартрі–Фока з закритою оболонкою (RHF).

RUNTYP = optimize – розв'язання задачі оптимізації просторової структури.

MULT = 1 – розрахунок для синглетного стану (мультиплетність M=1).

MAXIT = 900 – максимальна кількість ітерацій самоузгодження при фіксованій геометрії.

Кожна група повинна закінчуватися - \$ END.

\$ SYSTEM рядок включає інформацію про ліміт часу розрахунку і обраної пам'яті для EOM.

\$ STATPT OPTTOL = 0.0001 – ця змінна задає точність розрахунку геометричних параметрів.

\$ BASIS GBASIS = N31 – вказує тип базису (в даному випадку використовується базис N31).

\$ GUESS GUESS = HUCKEL – рядок вказує, що на першому етапі розрахунку будуть використовуватися МО, отримані в наближенні Хюккеля.

\$ DATA - файл даних щодо геометричних параметрів молекули.

O2

C1

OXYGEN8.0 -1.409298608 0.000000000 -0.607456297

OXYGEN8.0 -1.331006618 -0.569565212 -1.754380994

\$END

Вміст вхідного файлу знаходиться в додатку Б

Результати розрахунку мінімальної енергії оптимізованої структури молекули кисню в синглетному стані становить $E_t = -150,5742$ ат.од., відстань між атомами кисню $1,22\text{\AA}$.

Декартові координати атомів оптимізованої молекули кисню в синглетному стані подані в додатку В.

4.3.3 Вхідний файл для оптимізації молекули O₂ в триплетному стані

Вхідний файл був складений згідно документації GAMESS US та відповідає вимогам нашої задачі.

\$ CONTROL блок вхідної групи включає специфікації

SCF TYP = RHF (Restricted Hartree-Fock method) – розрахунок методом МО СУП (СУП) в рамках обмеженого методом Хартрі–Фока з закритою оболонкою (RHF).

RUNTYP = optimize – розв'язання задачі оптимізації просторової структури.

MULT = 3 – розрахунок для синглетного стану (мультиплетність M=3).

MAXIT = 900 – максимальна кількість ітерацій самоузгодження при фіксованій геометрії.

Кожна група повинна закінчуватися - \$ END.

\$ SYSTEM рядок включає інформацію про ліміт часу розрахунку і обраної пам'яті для EOM.

\$ STATPT OPTTOL = 0.0001 – ця змінна задає точність розрахунку геометричних параметрів.

\$ BASIS GBASIS = N31 – вказує тип базису (в даному випадку використовується базис N31).

\$ GUESS GUESS = HUCKEL – рядок вказує, що на першому етапі розрахунку будуть використовуватися МО, отримані в наближенні Хюккеля.

\$ DATA - файл даних щодо геометричних параметрів молекули.

O2

C1

OXYGEN8.0 -1.409298608 0.000000000 -0.607456297

OXYGEN8.0 -1.331006618 -0.569565212 -1.754380994

\$END

Вміст вхідного файлу знаходиться в додатку Б

Результати розрахунку мінімальної енергії оптимізованої структури молекули кисню в синглетному стані становить $E_t = -150,32004$ ат.од., відстань між атомами кисню $1,21 \text{ \AA}$.

Декартові координати атомів оптимізованої молекули кисню в триплетному стані подані в додатку В.

4.4 Визначення поверхні потенціальної енергії молекулярних систем

Задання геометричних параметрів для пошуку перехідних станів є набагато складнішим завданням, ніж для пошуку мінімуму енергії. Складність,

в першу чергу, полягає в тому, що квантова хімія на даний момент є практично єдиним джерелом інформації про геометрію перехідного стану.

Для того щоб можна було виконати прямий пошук перехідного стану на основі оптимізованої структури кластеру було створені вхідний файли в яких було зафіксовано кластер 001 анатазу та додано молекулу кисню в триплетному та синглетному станах відповідно. На рис. 4.5 зображено кластер 001+молекула O₂ [41].

Рисунок 4.5 – Оптимізована геометрія кластеру 001 анатазу з молекулою кисню

Було створені вхідний файли в яких було зафіксовано рівноважна структура кластера 001 анатазу з вакансією та додано молекулу кисню в триплетному та синглетному станах відповідно. На рис. 4.6 зображено кластер 001 анатазу з вакансією +молекула O₂.

Рисунок 4.6 – Оптимізована геометрія кластера 001 анатазу з кисневою та з молекулою кисню

Згідно документації програмного продукту для розрахунку енергії систем було створено вхідні файли, які відповідає вимогам нашої задачі:

\$ CONTROL – рядок вхідної групи включає специфікації

.....

```
$STATPT NSTEP=200 OPTTOL=0.0001 IFreez(1)=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,
12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,
34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,
56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,
78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,
100,101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114,115,
116,117,118,119,120,121,122,123,124,125,126,127,128,129,130,131,
132,133,134,135,136,137,138,139,140,141,142,143,144,145,146,147,
148,149,150,151,152,153,154,155,156,157,158,159,160,161,162,163,
164,165,166,167,168,169,170,171,172,173,174,175,176,177,178,179,
180,181,182,183,184,185,186,187,188,189,190,191,192,193,194,195,
196,197,198,199,200,201,202,203,204,205,206,207,208,209,210,211,
212,213,214,215,216,217,218,219,220,221,222,223,224,225,226,227,228
```

\$END – в цьому рядку вказано номери змінних довжини зв'язків, валентні та двогранні кути, які залишаються фіксованими.

\$DATA

Ti14H22O41

C1

OXYGEN8.06.990817226 15.450363473 0.078971663

TITANIUM22.07.200040450 14.851812338 1.757037583

OXYGEN8.04.449367132 14.276283466 -0.985895383

.....

\$END

Вхідні файл розрахунку та координати атомів представлений в додатку Б.

Змінючи відстань між молекулою кисню та кластером 001 було проведено мінімізацію енергії. Розрахунки проводилися як для кластера 001 з вакансією так і без неї. Кожна розрахункова точка отримана при фіксованій відстані між молекулою кисню і поверхневим атомом титану за умови оптимізації R (O-O) і орієнтації зв'язку O-O щодо поверхні грані TiO₂ (001).

В результаті розрахунку отримано:

- геометричну структуру кластера 001 анатазу з кисневою вакансією та без неї;
- відстань між кластером анатазу та молекулою кисню;
- розташування молекули кисню по відношенню до кластера;
- відстань між атомами кисню в молекулі кисню в синглетному та триплетному стані;
- значення мінімальної енергії системи.

Результати розрахунків в табл. 4.4

Таблиця 4.4 – значення енергії системи з різними відстанями між молекулою кисню та граню 001 анатазу з вакансією.

4.5 Висновки за розділом

У даному розділі наведено результати розрахунків параметрів геометричної структури та графічно представлено кластерні моделі грані (001) анатазу з кисневою вакансією та без неї, а також молекули кисню. Після знаходження оптимальної геометрії всіх компонентів, було побудовано систему, яка складалася з кластера 001 анатазу з кисневою вакансією або без неї та молекули кисню.

У розділі показано як було сформовано вихідний файл для розрахунків системи в програмі GAMESS US. Після створення вихідного файлу було проведено його програмну верифікацію за допомогою команди `RUNTYPE=check`. Далі здійснено власне розрахунок поставленої задачі.

По закінченню розрахунків було отримано файли з вихідними значеннями, що описують геометрію системи, а також її енергію. У розділі представлені результати розрахунків повної енергії та оптимальної геометрії системи.

5 АНАЛІЗ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

5.1 Хід кривих перерізів потенціальної енергії поверхні взаємодії кластера 001 анатазу без кисневої вакансії з молекулою O₂

Як показав хід кривої ППЕ, адсорбція молекули O₂ відбувається в одну стадію, без утворення інтермедіатів. При цьому молекула кисню може адсорбуватися тільки на кисневій вакансії. Доведення чого буде представлено в розрахунках.

Реакцію можна представити за схемою:



Моделювання зазначеного процесу виконувалося згідно наступного порядку дій:

1) Розрахунок оптимальної структури та енергії кластера, який моделює грань (001) анатазу з кисневою вакансією та без неї у синглетному стані (пункт 4).

2) Приєднували молекулу кисню у синглетному та триплетному стані перпендикулярно вісью O–O до поверхні (001) з кисневою вакансією та без неї у синглетному стані, на різних відстанях (від 5 до 2 Å) та розраховували повні енергії системи кластер001•O₂ при різних відстанях між молекулою O₂ та одним із атомів поверхні грані (001) анатазу (табл. 5.1 та 5.2).

3) Розраховували повну енергію комплексу кластер 001•O₂ (табл. 5.1).

4) Будували графік ППЕ (рис. 5.1) та знаходили точку перетину перерізів ППЕ для синглетного та триплетного станів системи кластер 001•O₂.

5) Розраховували енергію адсорбції молекули кисню та термодинамічні параметри комплексів (пункт 5.3)

Дані щодо кластеру анатазу (001) без кисневої вакансії наведено у табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Термодинамічні параметри адсорбційних моделей молекули кисню в синглетному та триплетному станах ($R = 3,5 \text{ \AA}$) кластерів оксиду титану без кисневої вакансії

За результатами розрахунків можна зробити висновок, що адсорбція молекули кисню у синглетному стані не відбувається на кластері оксиду титану без кисневої вакансії (енергія адсорбції позитивна, $E_a = 159,75 \text{ кДж/моль}$). На відстані $R = 3,5 \text{ \AA}$ не відбувається адсорбція молекули кисню у триплетному стані (енергія адсорбції негативна, $E_a = -3,108 \text{ кДж/моль}$), і не реалізується синглет-триплетний перехід адсорбціоному комплексу. Вірогідно, цей процес неможливий завдяки тому, що енергія адсорбції менша за енергію синглет-триплетного переходу [42].

5.2 Хід кривих ППЕ на кластері 001 анатазу з кисневою вакансією • O₂

Згідно з планом наведеним у пункті 5.1, проведено дослідження взаємодії молекули O₂ з кластером 001 анатазу який містить кисневу вакансію. Результати дослідження наведено на рис. 5.1 та у табл. 5.2.

Рисунок 5.1 – Перерізи ППЕ системи кластер 001 + O₂ для триплетного і синглетного станів в залежності від відстані між кластером і молекулою кисню

Результати розрахунків показують, що на кластері 001 анатазу з кисневою вакансією відбувається адсорбція молекули кисню у синглетному та триплетному станах. Видно, що обидва перерізи ППЕ для синглетного та триплетного станів системи монотонні, без локальних мінімумів і максимумів. Зведені результати наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Термодинамічні параметри адсорбційних моделей молекули кисню в синглетному і триплетном станах ($R = 3,5 \text{ \AA}$) кластерів оксиду титану з кисневою вакансією

5.3 Енергетика процесу адсорбції молекули O₂

За результатами розрахунків можна дійти висновку, що адсорбція молекули кисню відбувається на грані (001) анатазу з кисневою вакансією.

Довжина O–O зв'язку збільшується від значення 0,11 в молекулі O₂ (триплетний стан) до 0,22 нм в адсорбційному комплексі 001 • O₂.

Утворення молекулярного адсорбційного комплексу відбувається безактиваційно внаслідок триплет-синглетного переходу. Енергія утворення

комплексу 001 анатазу • O₂ з кластера 001 анатазу і молекули O₂ в синглетному стані становить 1168,45 кДж/моль. З урахуванням того, що молекула O₂ в основному $^3\Sigma_g^-$ стані знаходиться в триплетному стані, ця величина знижується до 913 кДж/моль. Наведені дані дозволяють зробити висновок, що зв'язування в даній системі можливо лише в результаті спин-забороненого триплет-синглетного переходу (T→S). Аналіз перерізів ППЕ синглетного та триплетного станів вздовж координати наближення молекули O₂ до кластера 001 дозволяє припустити наявність принаймні двох можливостей для такого T→S переходу. Перша полягає в переході молекули O₂ (рис. 5.1) із основного триплетного $^3\Sigma_g^-$ в збуджений синглетний $^1\Delta_g$ стан, розташований на 255,45 кДж/моль вище. Після досягнення системою (001 + O₂) синглетного стану її подальша еволюція відбувається вздовж кривої S (рис. 5.1). Друга полягає в триплет-синглетному переході в точці перетину кривих ППЕ при початковому стані системи з триплетною молекулою кисню. Досягнення рівноважної структури комплексу 001•O₂ проходить вздовж нижньої частини кривої S. Імовірніша друга можливість, що є наслідком порівняння енергії триплет-синглетного розщеплення в молекулі O₂ з аналогічною величиною для кластера 001•O₂ (188,39 кДж/моль).

Відповідно до принципу Франка-Кондона, максимальна ймовірність електронної реорганізації при T → S переході досягається в околиці точки перетину перерізів ППЕ, в якій координати ядер двох електронних станів збігаються.

Згідно з літературними даними [31], ймовірність такого переходу в рамках теорії неадіабатичність хімічних реакцій можна оцінити за формулою

(5.1)

де $\omega_{eff} = k_B T / \hbar = 10^{13} \text{ c}^{-1}$ – ефективна частота коливань ядер;

χ – коефіцієнт електронної трансмісії, який зазвичай вважається рівним

одиниці, E – енергія, відповідна точці перетину перетинів ППЕ, яку можна представити у вигляді різниці енергій точки перетину і одного з станів системи - кінцевого або початкового.

До точки перетину перетинів ППЕ молекула O_2 орієнтована перпендикулярно площині грані TiO_2 (001), однак після досягнення $R = 0,213$ нм вісь молекули розташовується майже паралельно поверхні.

Таким чином, розрахунки методом ТФП (B3LYP) показали, що врахування ймовірності триплет-синглетного переходу в молекулі O_2 має важливе значення для правильного опису її взаємодії з гранню TiO_2 (001). Молекула O_2 , перебуваючи на відстанях більше 0,35 нм від поверхні TiO_2 (001) без вакансії, знаходиться в триплетному стані. При $R = 0,213$ нм на поверхні з вакансією відбувається перехід в синглетний стан і молекула O_2 своєю міжядерною віссю розміщується паралельно площині поверхневих атомів грані TiO_2 (001).

5.4 Висновки за розділом

Отримані дані дозволяють дійти наступних висновків:

1) Вважаючи, що різниця енергій вищої занятої та нижньої вакантної молекулярних орбіталей, може трактуватися як ширина забороненої зони, перехід від кластера 001 ідеальної будови до аналогічного кластера з кисневою вакансією приводить до зменшення ширини забороненої зони, від 5,2 до 2,5 еВ.

2) Адсорбція молекулярного кисню як у триплетному, так і в синглетному станах на поверхні кластера 001 ідеальної будови не відбувається.

3) Енергія адсорбції молекули O_2 на кластері 001 з кисневою вакансією складає 140,3 кДж/моль. Перебіг відповідної реакції обумовлений синглет-триплетним переходом в адсорбційному комплексі кластер 001 • O_2 при відстані молекули O_2 від грані TiO_2 (001), яка складає 2,13 Å, при цьому ширина забороненої зони сягає 0,58 еВ.

4) Можна припустити, що створення упорядкованої системи кисневих вакансій, а також формуванням по них надгратки з адсорбованих молекул кисню буде сприяти подальшому зниженню ширини забороненої зони разом із підвищенням утилізації сонячного випромінювання.

ВИСНОВКИ

У даній магістерській дисертації досліджувалася взаємодія молекули кисню з граню (001) анатазу. Для вирішення поставленої задачі було виконано наступне:

– досліджено особливості побудови моделей поверхневого шару твердих тіл. Встановлено, що найкраще для моделювання адсорбційних процесів підходять моделі в кластерному наближенні;

– вибрано метод розрахунків, який відповідає поставленій задачі;

– апробовано розрахунковий модуль GAMESS US для виконання розрахунків;

– освоєно методику побудови вхідних структур за допомогою програмного продукту Chemcraft та проведено розрахунки з використанням програмного модуля GAMESS US;

– створено вхідні файли з зазначеними параметрами розрахунків, у тому числі базисного набору;

– оптимізовано структури кластерів, молекули кисню та адсорбційного комплексу з кисневою вакансією та без неї в триплетному та синглетному станах;

– виконано сканування поверхні потенціальної енергії системи (поверхневий кластер + O₂ молекули в синглетному та триплетному станах);

– проведено аналіз та систематизація отриманих результатів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- 1) Somorjai G. A. chemistry in two dimensions / G. A. Somorjai., 1981. – 575 с.
- 2) Pisani C. Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems. Lecture notes in chemistry / C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti. – Berlin - Heidelberg - New-York, 1988. – 193 с.
- 3) Dobrotvorskii A. M. The quasi-molecular large unit cell model in the theory of deep levels in imperfect crystals: Point defects in graphitic boron nitride / A. M. Dobrotvorskii, R. A. Evarestov. / *physica status solidi*, vol. 66, issue 1, 1974. p. 83-91.
- 4) Зейф А. П. Элементарные физико-химические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников / А. П. Зейф. – Новосибирск, 1975. – 45 с.
- 5) Sherman A. Addition of symmetrical diatomic molecules to benzene / A. Sherman. – 1934. – №3. – 289 p.
- 6) Дункен Х. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел / Х. Дункен, В. Лыгин. – Москва: Мир, 1980. – 288 с.
- 7) Kuhlenbeck H. Molecular adsorption on oxide surfaces: Electronic structure and orientation of NO on NiO(100)/Ni(100) and on NiO(100) as determined from electron spectroscopies and ab initio cluster calculations / H. Kuhlenbeck, G. Odorfer, R. Jaeger. // 43. – 1969. – 86 p.
- 8) Литинский А. О. Модель орбитально-стехиометрического псевдомолекулярного кластера в теории электронной структуры совершенных и дефектных кристаллов и локальных центров на их поверхности. II. Орбитально-стехиометрические кластеры различных типов кристаллических решеток / А. О. Литинский. / *Журнал структурной химии*. – 1982. – №4.

9) Корсунов В. А. Кластерный квантовохимический анализ спектроскопических и активационных параметров поверхностных комплексов на окислах. III. Фотоактивация поверхностных форм VO₆-7 / В. А. Корсунов, Н. Д. Чувылкин, В. Б. Казанский. / Кинетика и катализ. – 1984. – №4.

10) Михейкин И. Д. Расчеты электронной структуры молекул, адсорбированных на поверхности ионных кристаллов. 1. Учет электростатических взаимодействий / И. Д. Михейкин, Г. М. Жидомиров, В. Б. Казанский. / Журнал физической химии. – 1974. – №12.

11) Wang R. C. Cluster embedded in jellium: an effective method for the calculation of surface properties in strong electrostatic fields / R. C. Wang, H. J. Kreuzer. / Surface Sci. – 1995. – №3.

12) Whitten J. L. Theoretical studies of surfaces reactions: Embedded cluster theory / J. L. Whitten. / Chem. Phys. – 1993. – №2. – p 273.

13) Hoffman R. A. chemical and theoretical way to look at bonding on surface / R. A. Hoffman. / Rev. Mod. Phys. – 1988. – №3.

14) Фок В. А. Начала квантовой механики / В. А. Фок., 1976. – 376 с.

15) Хартри Д. Расчеты атомных структур. Иностранной литературы / Д. Хартри., 1960. – 273 с.

16) Давтян О. К. Квантовая химия / О. К. Давтян. – Москва: Высшая школа, 1962. – 782 с.

17) Кон В. Нобелевские лекции по химии / В. Кон. / Успехи физических наук. – 1999. – №3.

18) Fujishima A. Nature / A. Fujishima, K. Honda / Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. / A. Fujishima, K. Honda. – French. – (233; т. 5358). – С. –37 p.

19) Applications of Semiconductor Photocatalysis / M. P.Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Behnemann. – Iran: Department of Chemistry. – 429 с. – (University of Isfahan). – (5; т. 95).

20) Fox M. A. Heterogeneous Photocatalysis / M. A. Fox, M. T. Dulay. – Alexandria: Alexandria University. – 341 с. – (93; кн. 1).

21) Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals / A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Cause. – Франция: Phys.Rev. – 11717 с. – (47; кн. 18)

22) Burdett D. M. Absorption Spectrometers / D. M. Burdett, T. Hunchbands, J. M. Gordon. / Inorg. Chem.. – 1987. – №12. – С. 3639–3646.

23) Лобанов В. В. Структура поверхности диоксида титана и природа ее адсорбционных центров / В. В. Лобанов, А. М. Нестеренко, Ю. И. Горлов. / Химия, физика и технология поверхности. – 1997. – №2. – С. 3–19.

24) Munuera G. Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts / G. Munuera, F. Moreno, J. A. Prieto. – Bulgaria: Phys.Chem, 1972. – 113 с. – (3; кн. 78).

25) Szabo A. Modern quantum chemistry / A. Szabo, N. S. Ostlund., 1966. – (9; кн. 4). – 466 с.

26) Slipchenko L. V. Singlet-triplet gaps in diradicals by the spin-flip approach: A benchmark study / L. V. Slipchenko, A. I. Krylov. / J. Chem. Phys. – 2002. – №117. – С. 4694–4709.

27) Parr R. G. Density-functional theory of atoms and molecules / R. G. Parr, W. Yang., 1989. – 333 с.

28) Johnson B. G. The performance of a family of density / B. G. Johnson, P. M. Gill, J. A. Pople. / J. Chem. Phys. – 1993. – №98. – С. 5612–5627.

29) Perdew J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof., 1996. – 3865 с. – (Vol. 18). – (No. 77).

30) Радциг А. А. Справочник по атомной и молекулярной физике / А. А. Радциг, Б. М. Смирнов., 1980. – 240 с.

31) Delley B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional / Delley. / J. Chem. Phys.. – 1991. – С. 7245–7251 .

32) Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation / L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople. / Chem. Phys. – 1996. – №3. – С. 106.

33) Eichler A. Precursor-mediated adsorption of oxygen on the (111) surfaces of platinum-group metals / A. Eichler, F. Mittendorfer, J. Hafner. / Phys. Rev. – 2000. – №7. – С. 4744–4755.

34) Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул / Г. Герцберг., 1949. – 413 с.

35) Gordon Group. Instructions for GAMESS [Электронный ресурс] / Gordon Group / 8.0. – 2015. – Режим доступа до ресурсу: <http://www.cfs.dl.ac.uk/docs/>.

36) Gordon Group. Manual for GAMESS [Электронный ресурс] / Gordon Group / 8.0. – 2015. – Режим доступа до ресурсу: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.

37) Gordon Group. Инструкция GAMESS [Электронный ресурс] / Gordon Group. – 2014. – Режим доступа до ресурсу: http://www.msg.ameslab.gov/gamess/GAMESS_Manual/input.pdf.

38) Квантовохімічний розрахунок структури анатазу (грані 001) / Р. В. Гармаш, Ю. А. Безносик, О. В. Смірнова – VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Квітень 20-22, 2016, Київ, Україна – С. 215.

39) Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей / С. Фудзинага. – Москва: Мир, 1983. – 461 с.

40) King H. F. Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions / H. F. King, M. Dupuis, J. P. Comput. – 1976. – №21. – С. 144–146.

41) Quantum chemical studies on O₂ and H₂O molecules adsorption on the anatase face (001) / [R. V. Garmash, A. Y. Chernyak, Y. A. Beznosyk та ін.] – Kyiv:

Ukrainian conference with international participation \"CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE\", 2016. – С. 48–49.

42) ТРИПЛЕТ-СИНГЛЕТНЫЙ ПЕРЕХОД ПРИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛЫ O₂ НА ГРАНИ Si(111) / М. И.Теребинская, О. В. Филоненко, О. И. Ткачук, В. В. Лобанов. – 2014. – №7. – С. 24–29. – ISBN 978-966-00-0834-1.

43) Термические бимолекулярные реакции в газах. / В. Н.Кондратьев, Н. Н. Никитин, А. И. Резников, С. Я. Уманский. – Москва: Наука, 1976. – 192 с.

ДОДАТКИ

Додаток А

А.1 Специфікація структури молекули, базисного набору, хвильової функції

Назва блока	Функція
\$CONTR	Містить змінні, які визначають тип хвильової функції, тип розрахунків, спосіб використання остівних потенціалів, тип задання координат атомів, а також деякі додаткові режими розрахунків
\$SYSTEM	Відповідні змінні задають термін розрахунків, розподіл пам'яті тощо
\$BASIS	Проводиться вибір базисного набору із наявних в програмі
\$DATA	Забезпечує введення координат атомів молекулярної системи, а також задається сторонній базисний набір, який не міститься в програмі
\$ZMAT	Ввід внутрішніх координат
\$SCF	Задає вибір типу хвильової функції Гартрі – Фока
\$DFT	Вибір режиму використання розрахунків в наближенні теорії функціонала густини (ТФГ)
\$TDDFT	Визначає режим розрахунків збуджених станів в наближенні залежної від часу ТФГ
\$CIS	Активує розрахунки конфігураційної взаємодії з урахуванням однократно збуджених конфігурацій
\$CIVES	Регулює режим запису в вхідний файл векторів, одержаних в наближенні CIS
\$MP2	Задає режим розрахунків поправок другого порядку до енергії в наближенні теорії збурень Мюллера – Плессета
\$MOPAC	Визначає режим розрахунків в напівемпіричному наближенні
\$GUESS	Задає вибір нульового наближення при самоузгодженні

Назва блока	Функція
\$VEC	Форматний ввід матриці власних векторів

A.2 Специфікація поверхні потенціальної енергії (ППЕ)

Назва блока	Функція
\$STATPT	Визначає метод пошуку стаціонарних точок ППЕ
\$TRUDGE	Задає параметри неградієнтної оптимізації показників експонент гаусових функцій, та просторової будови молекули
\$FORCE	Активує розрахунок гессіана (матриці других похідних енергії по декартових координатах атомів) та забезпечує аналіз гармонічних коливань
\$HESS	Форматний ввід гессіана
\$GRAD	Форматний ввід градієнта
\$VSCF	Розрахунки поправок до отриманих в гармонічному наближенні частот з урахуванням ангармонізму
\$GAMM	Розрахунки третіх похідних енергії по декартових координатах ядер
\$IRC	Розрахунок внутрішньої координати реакції
\$DRC	Розрахунок динамічної координати реакцій
\$SURF	Сканування ППЕ

A.3 Властивості молекулярних систем

Назва блока	Функція
\$LOCAL	Локалізація молекулярних орбіталей (МО)
\$ELPOT	Розрахунки розподілу молекулярного електростатичного потенціалу (МЕСП)
\$ELDENS	Розрахунки розподілу електронної густини (ЕГ)
\$POINTS	Задання точок, в яких проводиться розрахунок МЕСП чи ЕГ
\$GRLD	Задання сітки для розрахунків розподілу МЕСП чи ЕГ

Назва блока	Функція
\$RAMAN	Розрахунок інтенсивності раманівських спектрів
\$NMR	Розрахунок тензора магнітного екранування (спектри ЯМР)
\$MOROKM	Розклад повної енергії молекули на складові згідно моделі Marokuma
\$FFCALC	Розрахунок поляризованої молекули в наближенні скінченних значень електричного поля

A.4 Властивості молекулярних систем

Назва блока	Функція
\$PCM	Вплив розчинника враховується в рамках моделі неперервного середовища, яке поляризується, модель (PCM)
\$PCMCAV	Задає радіуси порожнин для атомів молекул розчиненої речовини в моделі PCM

A.5 Ефективні потенціали, схеми перетворення інтегралів

Назва блока	Функція
\$ECP	Визначає тип ефективного потенціалу остову та спосіб його задання
\$MCP	Забезпечує зчитування модельних остівних потенціалів
\$RELWFN	Дозволяє для деяких режимів врахувати релятивістські ефекти
\$EFIELD	Забезпечує врахування впливу зовнішнього електростатичного поля на молекулярну систему

А.6 Режими розрахунків в наближеннях конфігураційної взаємодії (CI) та багатоконфігураційної взаємодії самоузгодженого поля (MCSCF)

Назва блока	Функція
\$CIINP	Забезпечує введення даних для розрахунків в методі CI
\$DET	Забезпечує введення даних в рамках CISTET = ALDET або ORMAS
\$GEN	Забезпечує введення даних в рамках GENSI
\$CIDET	Забезпечує введення даних в рамках CITYP = ALDET, ORMAS або FSOCT
\$CIGEN	Забезпечує введення даних в рамках CITYP = GENSI
\$ORMAS	Забезпечує парціювання активного простору, який задається в режимах \$DET або \$CIDET
\$SODET	Режим розрахунків повного CI з урахуванням двократно збуджених конфігурацій

Б.1 Початкові дані для оптимізації вихідної геометрії грані 001 анатазу (Firefly8.0)

```
$CONTRL SCFTYP=RHF EXETYP=RUN RUNTYP=optimize COORD=unique $END
```

```
$CONTRL MAXIT=900 MULT=1 DFTTYP=B3lyp $END
```

```
$SYSTEM TIMLIM=840000 MEMORY=250000000 $END
```

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 $END
```

```
$SCF DIRSCF=.TRUE. SHIFT=.TRUE. NCONV=3 $END
```

```
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
```

```
$STATPT NSTEP=200 OPTTOL=0.00001 $END
```

```
$DATA
```

```
Ti14H30O47
```

```
C1
```

```
OXYGEN8.0 -1.813705000 1.895638700 -0.370640000  
TITANIUM22.0 -1.933236100 3.778219900 -0.139091800  
OXYGEN8.01.822609100 1.892506200 0.632527900  
TITANIUM22.01.702153700 3.775090000 0.863694600  
OXYGEN8.05.457998900 1.889376300 1.635314100  
TITANIUM22.05.338086400 3.771943300 1.867786600  
OXYGEN8.09.093931600 1.886229700 2.639406100  
TITANIUM22.08.959448500 3.771627800 2.883774900  
OXYGEN8.0 -0.685797400 1.856859500 2.631474300  
TITANIUM22.0 -0.743739100 3.797479300 2.446816600  
OXYGEN8.02.950516600 1.853726900 3.634642600  
TITANIUM22.02.891650400 3.794349300 3.449604000  
OXYGEN8.06.585525100 1.850583000 4.638352400  
TITANIUM22.06.527964900 3.791217000 4.452770400  
OXYGEN8.0 -2.481792300 3.753007600 1.680057600  
HYDROGEN 1.0 -3.429344000 3.726837100 1.617121800  
OXYGEN8.0 -0.195182800 3.822691700 0.627667300  
OXYGEN8.0 -1.919412900 5.665436300 -0.351205900  
TITANIUM22.0 -2.091846900 7.546119200 -0.138277000  
OXYGEN8.01.153597500 3.749877700 2.682843900  
OXYGEN8.0 -0.864194600 5.680063100 2.677983500  
OXYGEN8.03.440207700 3.819563100 1.630455000  
OXYGEN8.01.716519800 5.662289600 0.652886300  
TITANIUM22.01.544467300 7.542986800 0.864890900
```

OXYGEN8.04.789911300 3.746746900 3.686013800
OXYGEN8.02.772118800 5.676930400 3.681153400
OXYGEN8.07.076518600 3.816438400 2.633620400
OXYGEN8.05.351910600 5.659159900 1.655674400
TITANIUM22.05.179857700 7.539856900 1.867680300
OXYGEN8.08.409367900 3.748359000 4.714468400
OXYGEN8.06.407126100 5.673785300 4.684870400
HYDROGEN 1.09.248463700 3.723081000 5.159192100
OXYGEN8.08.983670400 5.659753400 2.674791300
TITANIUM22.08.780031700 7.549476700 2.913019500
TITANIUM22.0 -0.966112400 7.616820900 2.474033700
TITANIUM22.02.670200800 7.613688400 3.477204700
TITANIUM22.06.306131400 7.610541500 4.481311000
OXYGEN8.0 -2.683147000 7.521980300 1.666492100
HYDROGEN 1.0 -3.627944600 7.471263000 1.581138800
OXYGEN8.0 -0.374430400 7.640974500 0.668340700
OXYGEN8.00.952785200 7.518833800 2.670586300
OXYGEN8.03.261502400 7.637827900 1.672436400
OXYGEN8.04.588173100 7.515705900 3.673386400
OXYGEN8.06.896890500 7.634701500 2.675237100
OXYGEN8.08.186503100 7.532307300 4.742235600
HYDROGEN 1.09.025117800 7.490230000 5.186594600
OXYGEN8.06.222368700 9.496420100 4.702629000
HYDROGEN 1.06.194847200 10.440267000 4.598247300
OXYGEN8.02.606756400 9.500910000 3.693782000
HYDROGEN 1.02.589839300 10.444744600 3.587058300
OXYGEN8.0 -1.030630400 9.504039000 2.690323800
HYDROGEN 1.0 -1.048026400 10.447849200 2.583460500
OXYGEN8.01.507020200 9.427606100 0.634724200
HYDROGEN 1.01.398519400 10.366311900 0.732494000
OXYGEN8.05.141434100 9.424417400 1.637193100
HYDROGEN 1.05.032509200 10.363088000 1.734829600
OXYGEN8.0 -1.402667200 3.770135500 -1.963490700
HYDROGEN 1.0 -1.155522900 3.762898300 -2.880751400
OXYGEN8.0 -1.500334100 7.570267000 -1.943693600
HYDROGEN 1.0 -1.222574300 7.579485600 -2.852134300
OXYGEN8.02.250644900 3.800299300 -0.955239600
HYDROGEN 1.02.506818000 3.809702200 -1.870000200
OXYGEN8.02.136052300 7.567136400 -0.940502100
HYDROGEN 1.02.415500900 7.576270800 -1.848425500
OXYGEN8.05.771442500 7.564006800 0.062287200
HYDROGEN 1.06.049296900 7.572855300 -0.846128300
OXYGEN8.05.886489100 3.797153400 0.048825700
HYDROGEN 1.06.142617700 3.806556500 -0.865947300

OXYGEN8.09.366442700 7.566453600 1.105857600
HYDROGEN 1.09.642547400 7.568369700 0.196867800
OXYGEN8.09.457039000 3.799478600 1.050300500
HYDROGEN 1.09.687648800 3.810048300 0.128776000
OXYGEN8.08.684040400 9.428970600 2.651698800
HYDROGEN 1.08.582213900 10.370517600 2.726669400
OXYGEN8.0 -2.120043900 9.432270400 -0.365519200
HYDROGEN 1.0 -2.166913800 10.376203400 -0.269115600
OXYGEN8.0 -3.681039700 7.460725400 -0.303122600
OXYGEN8.0 -3.528129200 3.763040200 -0.265920700
OXYGEN8.0 10.423867700 3.727529100 3.526839100
OXYGEN8.0 10.229462300 7.486779200 3.587719400
HYDROGEN 1.0 -4.542132700 7.413095700 -0.724845500
HYDROGEN 1.0 -4.400381400 3.761306700 -0.666885900
HYDROGEN 1.0 11.381763100 3.705377600 3.586385300
HYDROGEN 1.0 11.185519600 7.453640400 3.668070600
HYDROGEN 1.0 -1.841139400 0.951116500 -0.272531600
HYDROGEN 1.01.794523500 0.948030900 0.730902100
HYDROGEN 1.0 -0.652027300 0.915707100 2.506607100
HYDROGEN 1.02.984098100 0.912507600 3.510229400
HYDROGEN 1.05.430375600 0.944907100 1.733878300
HYDROGEN 1.06.619295100 0.909430600 4.513485400
HYDROGEN 1.09.065845900 0.941754300 2.737780400
\$END

Б.2 Початкові дані для оптимізації вихідної геометрії грані 001 анатазу з вакансією (Firefly8.0)

```

$CONTRL SCFTYP=RHF EXETYP=RUN RUNTYP=optimize COORD=unique
$END
$CONTRL MAXIT=900 MULT=1 DFTTYP=B3lyp $END
$SYSTEM TIMLIM=840000 MEMORY=250000000 $END

$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. SHIFT=.TRUE. NCONV=3 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$STATPT NSTEP=200 OPTTOL=0.00001 $END

$DATA
Ti14H30O47
C1
OXYGEN8.0 -1.813705000 1.895638700 -0.370640000
TITANIUM22.0 -1.933236100 3.778219900 -0.139091800
OXYGEN8.01.822609100 1.892506200 0.632527900
TITANIUM22.01.702153700 3.775090000 0.863694600
OXYGEN8.05.457998900 1.889376300 1.635314100
TITANIUM22.05.338086400 3.771943300 1.867786600
OXYGEN8.09.093931600 1.886229700 2.639406100
TITANIUM22.08.959448500 3.771627800 2.883774900
OXYGEN8.0 -0.685797400 1.856859500 2.631474300
TITANIUM22.0 -0.743739100 3.797479300 2.446816600
OXYGEN8.02.950516600 1.853726900 3.634642600
TITANIUM22.02.891650400 3.794349300 3.449604000
OXYGEN8.06.585525100 1.850583000 4.638352400
TITANIUM22.06.527964900 3.791217000 4.452770400
OXYGEN8.0 -2.481792300 3.753007600 1.680057600
HYDROGEN 1.0 -3.429344000 3.726837100 1.617121800
OXYGEN8.0 -0.195182800 3.822691700 0.627667300
OXYGEN8.0 -1.919412900 5.665436300 -0.351205900
TITANIUM22.0 -2.091846900 7.546119200 -0.138277000
OXYGEN8.01.153597500 3.749877700 2.682843900
OXYGEN8.0 -0.864194600 5.680063100 2.677983500
OXYGEN8.03.440207700 3.819563100 1.630455000
OXYGEN8.01.716519800 5.662289600 0.652886300
TITANIUM22.01.544467300 7.542986800 0.864890900
OXYGEN8.04.789911300 3.746746900 3.686013800
OXYGEN8.02.772118800 5.676930400 3.681153400
OXYGEN8.07.076518600 3.816438400 2.633620400

```

OXYGEN8.05.351910600 5.659159900 1.655674400
TITANIUM22.05.179857700 7.539856900 1.867680300
OXYGEN8.08.409367900 3.748359000 4.714468400
OXYGEN8.06.407126100 5.673785300 4.684870400
HYDROGEN 1.09.248463700 3.723081000 5.159192100
OXYGEN8.08.983670400 5.659753400 2.674791300
TITANIUM22.08.780031700 7.549476700 2.913019500
TITANIUM22.0 -0.966112400 7.616820900 2.474033700
TITANIUM22.02.670200800 7.613688400 3.477204700
TITANIUM22.06.306131400 7.610541500 4.481311000
OXYGEN8.0 -2.683147000 7.521980300 1.666492100
HYDROGEN 1.0 -3.627944600 7.471263000 1.581138800
OXYGEN8.0 -0.374430400 7.640974500 0.668340700
OXYGEN8.00.952785200 7.518833800 2.670586300
OXYGEN8.03.261502400 7.637827900 1.672436400
OXYGEN8.04.588173100 7.515705900 3.673386400
OXYGEN8.06.896890500 7.634701500 2.675237100
OXYGEN8.08.186503100 7.532307300 4.742235600
HYDROGEN 1.09.025117800 7.490230000 5.186594600
OXYGEN8.06.222368700 9.496420100 4.702629000
HYDROGEN 1.06.194847200 10.440267000 4.598247300
OXYGEN8.02.606756400 9.500910000 3.693782000
HYDROGEN 1.02.589839300 10.444744600 3.587058300
OXYGEN8.0 -1.030630400 9.504039000 2.690323800
HYDROGEN 1.0 -1.048026400 10.447849200 2.583460500
OXYGEN8.01.507020200 9.427606100 0.634724200
HYDROGEN 1.01.398519400 10.366311900 0.732494000
OXYGEN8.05.141434100 9.424417400 1.637193100
HYDROGEN 1.05.032509200 10.363088000 1.734829600
OXYGEN8.0 -1.402667200 3.770135500 -1.963490700
HYDROGEN 1.0 -1.155522900 3.762898300 -2.880751400
OXYGEN8.0 -1.500334100 7.570267000 -1.943693600
HYDROGEN 1.0 -1.222574300 7.579485600 -2.852134300
OXYGEN8.02.250644900 3.800299300 -0.955239600
HYDROGEN 1.02.506818000 3.809702200 -1.870000200
OXYGEN8.02.136052300 7.567136400 -0.940502100
HYDROGEN 1.02.415500900 7.576270800 -1.848425500
OXYGEN8.05.771442500 7.564006800 0.062287200
HYDROGEN 1.06.049296900 7.572855300 -0.846128300
OXYGEN8.05.886489100 3.797153400 0.048825700
HYDROGEN 1.06.142617700 3.806556500 -0.865947300
OXYGEN8.09.366442700 7.566453600 1.105857600
HYDROGEN 1.09.642547400 7.568369700 0.196867800
OXYGEN8.09.457039000 3.799478600 1.050300500

```

HYDROGEN 1.09.687648800 3.810048300 0.128776000
OXYGEN8.08.684040400 9.428970600 2.651698800
HYDROGEN 1.08.582213900 10.370517600 2.726669400
OXYGEN8.0 -2.120043900 9.432270400 -0.365519200
HYDROGEN 1.0 -2.166913800 10.376203400 -0.269115600
OXYGEN8.0 -3.681039700 7.460725400 -0.303122600
OXYGEN8.0 -3.528129200 3.763040200 -0.265920700
OXYGEN8.0 10.423867700 3.727529100 3.526839100
OXYGEN8.0 10.229462300 7.486779200 3.587719400
HYDROGEN 1.0 -4.542132700 7.413095700 -0.724845500
HYDROGEN 1.0 -4.400381400 3.761306700 -0.666885900
HYDROGEN 1.0 11.381763100 3.705377600 3.586385300
HYDROGEN 1.0 11.185519600 7.453640400 3.668070600
HYDROGEN 1.0 -1.841139400 0.951116500 -0.272531600
HYDROGEN 1.01.794523500 0.948030900 0.730902100
HYDROGEN 1.0 -0.652027300 0.915707100 2.506607100
HYDROGEN 1.02.984098100 0.912507600 3.510229400
HYDROGEN 1.05.430375600 0.944907100 1.733878300
HYDROGEN 1.06.619295100 0.909430600 4.513485400
HYDROGEN 1.09.065845900 0.941754300 2.737780400
$END

```

Б.3 Початкові дані для оптимізації вихідної геометрії молекули O₂ в синглетному стані (Firefly8.0)

```

$CONTRL SCFTYP=RHF EXETYP=RUN RUNTYP=optimize COORD=unique
$END
$CONTRL MAXIT=900 MULT=1 DFTTYP=B3lyp $END
$SYSTEM TIMLIM=840000 MEMORY=250000000 $END

$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. SHIFT=.TRUE. NCONV=3 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$STATPT NSTEP=200 OPTTOL=0.0001 $END

$DATA
O2
C1
OXYGEN8.0 -1.409298608 0.000000000 -0.607456297
OXYGEN8.0 -1.331006618 -0.569565212 -1.754380994
$END

```

Б.4 Початкові дані для оптимізації вихідної геометрії молекули O₂ в триплетному стані (Firefly8.0)

```
$CONTRL SCFTYP=RHF EXETYP=RUN RUNTYP=optimize COORD=unique
$END
$CONTRL MAXIT=900 MULT=1 DFTTYP=B3lyp $END
$SYSTEM TIMLIM=840000 MEMORY=250000000 $END

$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. SHIFT=.TRUE. NCONV=3 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$STATPT NSTEP=200 OPTTOL=0.0001 $END

$DATA
O2
C1
OXYGEN8.0 -1.409298608 0.000000000 -0.607456297
OXYGEN8.0 -1.331006618 -0.569565212 -1.754380994
$END
```

Б.5 Початкові дані для розрахунку енергії системи (O₂ та грані 001 анатазу) в триплетному стані (Firefly8.0)

```

$CONTRL      SCFTYP=RHF      EXETYP=CHECK      RUNTYP=optimize
COORD=unique $END
$CONTRL MAXIT=900 MULT=1 DFTTYP=B3lyp $END
$SYSTEM TIMLIM=840000 MEMORY=250000000 $END

$BASIS  GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. SHIFT=.TRUE. NCONV=4 $END
$GUESS  GUESS=HUCKEL $END
$STATPT NSTEP=200 OPTTOL=0.0001 IFreez(1)=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,
12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,
34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,
56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,
78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,
100,101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114,115,
116,117,118,119,120,121,122,123,124,125,126,127,128,129,130,131,
132,133,134,135,136,137,138,139,140,141,142,143,144,145,146,147,
148,149,150,151,152,153,154,155,156,157,158,159,160,161,162,163,
164,165,166,167,168,169,170,171,172,173,174,175,176,177,178,179,
180,181,182,183,184,185,186,187,188,189,190,191,192,193,194,195,
196,197,198,199,200,201,202,203,204,205,206,207,208,209,210,211,
212,213,214,215,216,217,218,219,220,221,222,223,224,225,226,227,228 $END
$DATA
Ti14H22O41
C1
OXYGEN8.06.990817226 15.450363473 0.078971663
TITANIUM22.07.200040450 14.851812338 1.757037583
OXYGEN8.04.449367132 14.276283466 -0.985895383
TITANIUM22.04.557016109 12.880018774 0.193685564
OXYGEN8.01.826418504 12.170714025 -2.950187134
TITANIUM22.02.089121686 10.930878764 -1.671899433
OXYGEN8.0 -0.113005547 10.669817175 -4.659583717
TITANIUM22.0 -0.201447570 9.026124625 -3.809029862
OXYGEN8.03.757353873 13.831640334 4.311703271
TITANIUM22.04.976211384 13.063064326 3.241546363
OXYGEN8.01.072283977 11.582406642 2.534492488
TITANIUM22.02.387160665 11.033527633 1.422552302
OXYGEN8.0 -1.480836663 9.500811073 0.468057048
TITANIUM22.0 -0.086269115 9.064734712 -0.606849022
OXYGEN8.06.538882497 14.200067943 3.638528993
HYDROGEN 1.06.713889737 14.700042512 4.444951568

```

OXYGEN8.05.518924075 13.848336929 1.527563907
OXYGEN8.08.677692238 13.757126007 1.725585286
TITANIUM22.09.278657560 12.127218813 2.129523801
OXYGEN8.03.790415602 12.230765892 1.973632067
OXYGEN8.05.657737971 11.513118586 3.946728834
OXYGEN8.02.887192259 11.985320724 -0.278898404
OXYGEN8.05.745049461 11.677238208 -0.348347462
TITANIUM22.06.635641687 10.214498386 0.343332588
OXYGEN8.01.279523306 10.176882363 0.090742202
OXYGEN8.03.210442119 9.500550309 1.953322253
OXYGEN8.00.497116821 9.970229955 -2.185907854
OXYGEN8.03.398106950 9.785467882 -2.140015758
TITANIUM22.04.171563215 8.211429861 -1.686511740
OXYGEN8.0 -1.265298618 8.412830125 -2.166632640
OXYGEN8.00.582025143 7.415524775 -0.254577484
HYDROGEN 1.0 -1.762105749 7.585607975 -2.170619323
OXYGEN8.01.213898234 8.024410080 -4.139587055
TITANIUM22.01.697156366 6.261523125 -3.859295897
TITANIUM22.06.879836109 10.341491166 3.372924566
TITANIUM22.04.450426684 8.316524177 1.396898654
TITANIUM22.02.002961322 6.365324805 -0.673097624
OXYGEN8.08.697938985 11.124103541 3.779554189
HYDROGEN 1.09.187997957 11.176392968 4.608163248
OXYGEN8.07.522038464 11.179180302 1.728830507
OXYGEN8.06.033522467 9.280424688 2.034884304
OXYGEN8.05.342250784 8.891464782 -0.266577670
OXYGEN8.03.439203329 7.411343941 0.025825583
OXYGEN8.02.875325602 6.969157022 -2.287411404
OXYGEN8.01.163817479 5.295971274 -2.179135370
HYDROGEN 1.00.441213805 4.657025883 -2.160196857
OXYGEN8.02.241531414 4.960685421 0.436297396
HYDROGEN 1.02.877761305 4.945462328 1.165473594
OXYGEN8.04.821947512 6.789811277 2.314537352
HYDROGEN 1.05.372712948 6.792140771 3.109697254
OXYGEN8.07.112740980 9.060723165 4.644164454
HYDROGEN 1.07.845763420 8.480616065 4.877212648
OXYGEN8.08.090256584 9.747539755 -0.575194291
HYDROGEN 1.08.928341827 10.200961041 -0.302053285
OXYGEN8.05.514098173 7.704513418 -2.795562121
HYDROGEN 1.06.426151536 8.011790950 -2.693239202
OXYGEN8.03.137116198 5.709840232 -4.782604959
HYDROGEN 1.04.018122932 5.998048132 -4.494773895
OXYGEN8.0 10.018166187 11.219479083 0.684785305
HYDROGEN 1.0 10.967020334 11.293879952 0.521928851

OXYGEN8.0 10.813625240 12.572350078 3.026795813
OXYGEN8.07.558948899 16.432851264 2.599508777
OXYGEN8.0 -1.410938181 8.099367207 -4.867573573
OXYGEN8.00.266663815 5.588730832 -4.736821114
HYDROGEN 1.0 11.066223567 13.501897484 3.101928669
HYDROGEN 1.07.640602898 17.221549584 2.046523299
HYDROGEN 1.0 -2.366243728 8.228355856 -4.903148571
HYDROGEN 1.0 -0.451649897 6.184142084 -5.022081099
HYDROGEN 1.06.220196252 15.300122018 -0.498116365
HYDROGEN 1.03.945870444 14.263718019 -1.811628670
HYDROGEN 1.02.822508213 13.587283610 4.356239441
HYDROGEN 1.00.181670643 11.204338940 2.501770806
HYDROGEN 1.01.186509400 11.953967164 -3.659824880
HYDROGEN 1.0 -2.370093625 9.767861123 0.206789140
HYDROGEN 1.0 -0.195673968 10.712646294 -5.621652465
OXYGEN8.02.134151393 6.823269265 5.717334832
OXYGEN8.01.584570670 6.468965907 6.742441153
\$END

**В.1 Результати розрахунку оптимізації геометрії кластеру 001
анатазу без вакансії (Firefly8.0)**

```
$CONTRL SCFTYP=RHF EXETYP=RUN RUNTYP=optimize COORD=unique  
$END
```

```
$CONTRL MAXIT=900 MULT=1 DFTTYP=B3lyp $END  
$SYSTEM TIMLIM=840000 MEMORY=250000000 $END
```

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 $END  
$SCF DIRSCF=.TRUE. SHIFT=.TRUE. NCONV=4 $END  
$GUESS GUESS=HUCKEL $END  
$STATPT NSTEP=200 OPTTOL=0.0001 $END
```

```
$DATA
```

```
Ti14H22O39
```

```
C1
```

```
OXYGEN8.0 -0.964840536 3.060094062 -1.555765607  
TITANIUM22.0 -1.943058338 3.993630117 -0.373226285  
OXYGEN8.01.791825542 2.764585419 -0.426956122  
TITANIUM22.01.565235483 3.972702316 0.934496380  
OXYGEN8.05.484451351 2.770825520 0.529374918  
TITANIUM22.05.138228447 3.909428984 1.905832013  
OXYGEN8.09.140237316 2.770619875 1.365582483  
TITANIUM22.08.819026263 3.970680206 2.681836911  
OXYGEN8.0 -1.353343017 2.684784865 3.791573936  
TITANIUM22.0 -0.925975384 4.050538753 2.696506567  
OXYGEN8.02.422392985 2.724224585 5.048670161  
TITANIUM22.02.676034749 4.008558602 3.804697502  
OXYGEN8.06.004986598 2.714730040 5.978862868  
TITANIUM22.06.331607745 3.951760421 4.687468423  
OXYGEN8.0 -2.578460013 3.975197297 1.583980653  
HYDROGEN 1.0 -3.476012117 3.720348471 1.828323870  
OXYGEN8.0 -0.333987796 3.891098594 0.864161287  
OXYGEN8.0 -1.969492184 5.776513705 -0.797004237  
TITANIUM22.0 -1.924618649 7.456233119 -0.187417285  
OXYGEN8.00.981859910 3.951490336 2.894174510  
OXYGEN8.0 -1.177498837 5.707766217 3.427457536  
OXYGEN8.03.202555174 3.628423951 1.935756359  
OXYGEN8.01.897440556 5.640109830 0.411835084  
TITANIUM22.01.576216520 7.341453876 1.035161151
```


OXYGEN8.04.625689837 4.000586807 3.863637449
OXYGEN8.02.510858175 5.710453300 4.430748159
OXYGEN8.06.793182777 3.605748569 2.852125513
OXYGEN8.05.265114854 5.603741225 1.354079345
TITANIUM22.05.195621919 7.323302500 1.964873376
OXYGEN8.08.344872880 3.687866790 4.643995773
OXYGEN8.06.423517821 5.654703043 5.314341441
HYDROGEN 1.09.015276526 3.942439505 5.291429261
OXYGEN8.08.605558930 5.609554915 2.061809117
TITANIUM22.08.909905299 7.324801597 2.721158419
TITANIUM22.0 -0.851575378 7.384097282 2.881478034
TITANIUM22.02.751760794 7.410819692 3.890905133
TITANIUM22.06.397826933 7.374755057 4.745312651
OXYGEN8.0 -2.445966698 7.880766225 1.719328253
HYDROGEN 1.0 -3.355603540 8.083815429 1.967489431
OXYGEN8.0 -0.318694359 7.197865662 1.021578548
OXYGEN8.01.036388502 7.638830987 2.982894530
OXYGEN8.03.251497655 7.558285096 1.978616329
OXYGEN8.04.680192481 7.468248049 3.923490864
OXYGEN8.06.834974074 7.498369171 2.850574354
OXYGEN8.08.388033347 7.727422604 4.630518948
HYDROGEN 1.09.039763878 7.783666972 5.339986224
OXYGEN8.06.034046184 8.549845403 6.065997060
HYDROGEN 1.05.174167726 8.971295082 6.207520680
OXYGEN8.02.493743863 8.655967180 5.191934250
HYDROGEN 1.01.614681917 8.914848313 5.500301924
OXYGEN8.0 -1.358759350 8.530736470 4.193256342
HYDROGEN 1.0 -1.658651355 9.445822968 4.211203362
OXYGEN8.01.697973301 8.598596102 -0.226368887
HYDROGEN 1.00.865603441 8.756651430 -0.738963752
HYDROGEN 1.0 -0.756620152 2.325529112 4.461760105
HYDROGEN 1.03.123401967 2.453527470 5.659746520
HYDROGEN 1.05.871433073 1.887998093 0.573745628
HYDROGEN 1.06.632279775 2.088669042 6.359490139
HYDROGEN 1.08.956214535 2.914960274 0.428540688
\$END

**B.2 Результати розрахунку оптимізації геометрії кластеру 001
анатазу з вакансією (Firefly8.0)**

\$CONTRL SCFTYP=RHF EXETYP=RUN RUNTYP=optimize COORD=unique
\$END

\$CONTRL MAXIT=900 MULT=1 DFTTYP=B3lyp \$END
\$SYSTEM TIMLIM=840000 MEMORY=250000000 \$END

\$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 \$END

\$SCF DIRSCF=.TRUE. SHIFT=.TRUE. NCONV=4 \$END

\$GUESS GUESS=HUCKEL \$END

\$STATPT NSTEP=200 OPTTOL=0.0001 \$END

\$DATA

Ti14H22O39

C1

OXYGEN8.0 -0.964840536 3.060094062 -1.555765607
TITANIUM22.0 -1.943058338 3.993630117 -0.373226285
OXYGEN8.01.791825542 2.764585419 -0.426956122
TITANIUM22.01.565235483 3.972702316 0.934496380
TITANIUM22.05.138228447 3.909428984 1.905832013
OXYGEN8.09.140237316 2.770619875 1.365582483
TITANIUM22.08.819026263 3.970680206 2.681836911
OXYGEN8.0 -1.353343017 2.684784865 3.791573936
TITANIUM22.0 -0.925975384 4.050538753 2.696506567
OXYGEN8.02.422392985 2.724224585 5.048670161
TITANIUM22.02.676034749 4.008558602 3.804697502
OXYGEN8.06.004986598 2.714730040 5.978862868
TITANIUM22.06.331607745 3.951760421 4.687468423
OXYGEN8.0 -2.578460013 3.975197297 1.583980653
HYDROGEN 1.0 -3.476012117 3.720348471 1.828323870
OXYGEN8.0 -0.333987796 3.891098594 0.864161287
OXYGEN8.0 -1.969492184 5.776513705 -0.797004237
TITANIUM22.0 -1.924618649 7.456233119 -0.187417285
OXYGEN8.00.981859910 3.951490336 2.894174510
OXYGEN8.0 -1.177498837 5.707766217 3.427457536
OXYGEN8.03.202555174 3.628423951 1.935756359
OXYGEN8.01.897440556 5.640109830 0.411835084
TITANIUM22.01.576216520 7.341453876 1.035161151
OXYGEN8.04.625689837 4.000586807 3.863637449
OXYGEN8.02.510858175 5.710453300 4.430748159
OXYGEN8.06.793182777 3.605748569 2.852125513
OXYGEN8.05.265114854 5.603741225 1.354079345

TITANIUM22.05.195621919 7.323302500 1.964873376
OXYGEN8.08.344872880 3.687866790 4.643995773
OXYGEN8.06.423517821 5.654703043 5.314341441
HYDROGEN 1.09.015276526 3.942439505 5.291429261
OXYGEN8.08.605558930 5.609554915 2.061809117
TITANIUM22.08.909905299 7.324801597 2.721158419
TITANIUM22.0 -0.851575378 7.384097282 2.881478034
TITANIUM22.02.751760794 7.410819692 3.890905133
TITANIUM22.06.397826933 7.374755057 4.745312651
OXYGEN8.0 -2.445966698 7.880766225 1.719328253
HYDROGEN 1.0 -3.355603540 8.083815429 1.967489431
OXYGEN8.0 -0.318694359 7.197865662 1.021578548
OXYGEN8.01.036388502 7.638830987 2.982894530
OXYGEN8.03.251497655 7.558285096 1.978616329
OXYGEN8.04.680192481 7.468248049 3.923490864
OXYGEN8.06.834974074 7.498369171 2.850574354
OXYGEN8.08.388033347 7.727422604 4.630518948
HYDROGEN 1.09.039763878 7.783666972 5.339986224
OXYGEN8.06.034046184 8.549845403 6.065997060
HYDROGEN 1.05.174167726 8.971295082 6.207520680
OXYGEN8.02.493743863 8.655967180 5.191934250
HYDROGEN 1.01.614681917 8.914848313 5.500301924
OXYGEN8.0 -1.358759350 8.530736470 4.193256342
HYDROGEN 1.0 -1.658651355 9.445822968 4.211203362
OXYGEN8.01.697973301 8.598596102 -0.226368887
HYDROGEN 1.00.865603441 8.756651430 -0.738963752
OXYGEN8.05.498139003 8.550991721 0.662946836
HYDROGEN 1.04.775457963 8.893700420 0.116941868
OXYGEN8.08.993874133 8.641206859 1.498546077
HYDROGEN 1.08.173889036 8.978223095 1.102857994
OXYGEN8.0 -0.878365069 8.608248059 -1.206719512
HYDROGEN 1.0 -1.278865856 9.062180285 -1.959136135
OXYGEN8.0 -3.587381839 8.009809938 -0.712500776
OXYGEN8.0 -3.595434246 3.334330115 -0.785233067
OXYGEN8.0 10.565631720 4.179950732 3.375407377
OXYGEN8.0 10.602503728 6.989095619 3.216849323
HYDROGEN 1.0 -4.158928905 7.408573634 -1.207812591
HYDROGEN 1.0 -3.704823222 2.649610710 -1.457318831
HYDROGEN 1.0 11.261520138 3.786323066 2.831931006
HYDROGEN 1.0 10.859258703 6.049158259 3.365763829
HYDROGEN 1.0 -0.037548388 2.805330065 -1.386286011
HYDROGEN 1.02.663458308 2.543626547 -0.782752170
HYDROGEN 1.0 -0.756620152 2.325529112 4.461760105
HYDROGEN 1.03.123401967 2.453527470 5.659746520

```

HYDROGEN 1.05.871433073 1.887998093 0.573745628
HYDROGEN 1.06.632279775 2.088669042 6.359490139
HYDROGEN 1.08.956214535 2.914960274 0.428540688
$END

```

B.3 Результати розрахунку оптимізації геометрії молекули O₂ в синглетному стані (Firefly8.0)

```

$CONTRL SCFTYP=RHF EXETYP=RUN RUNTYP=optimize COORD=unique
$END
$CONTRL MAXIT=900 MULT=1 DFTTYP=B3lyp $END
$SYSTEM TIMLIM=840000 MEMORY=250000000 $END

$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. SHIFT=.TRUE. NCONV=3 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$STATPT NSTEP=200 OPTTOL=0.0001 $END

$DATA
O2
C1
OXYGEN8.0 -1.409298608 0.000000000 -0.607456297
OXYGEN8.0 -1.331006618 -0.569565212 -1.754380994
$END

```

B.4 Результати розрахунку оптимізації геометрії молекули O₂ в триплетному стані (Firefly8.0)

```

$CONTRL SCFTYP=uHF EXETYP=RUN RUNTYP=optimize COORD=unique
$END
$CONTRL MAXIT=900 MULT=3 DFTTYP=B3lyp $END
$SYSTEM TIMLIM=840000 MEMORY=2500000 $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. SHIFT=.TRUE. NCONV=4 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$STATPT NSTEP=200 OPTTOL=0.0001 $END
$DATA
O2 tr
C1
OXYGEN 8.0 -1.409298608 0.000000000 -0.607456297

```

OXYGEN 8.0 -1.331006618 -0.569565212 -1.754380994
\$END

B.5 Результати розрахунку оптимізації геометрії системи (O₂ та анатазу) в триплетному стані на відстані 3.5Å (Firefly8.0)

\$CONTRL SCFTYP=RHF EXETYP=CHECK RUNTYP=optimize
COORD=unique \$END

\$CONTRL MAXIT=900 MULT=1 DFTTYP=B3lyp \$END

\$SYSTEM TIMLIM=840000 MEMORY=250000000 \$END

\$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1 \$END

\$SCF DIRSCF=.TRUE. SHIFT=.TRUE. NCONV=4 \$END

\$GUESS GUESS=HUCKEL \$END

\$STATPT NSTEP=200 OPTTOL=0.0001 IFreez(1)=1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,

12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,

34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54,55,

56,57,58,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,76,77,

78,79,80,81,82,83,84,85,86,87,88,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98,99,

100,101,102,103,104,105,106,107,108,109,110,111,112,113,114,115,

116,117,118,119,120,121,122,123,124,125,126,127,128,129,130,131,

132,133,134,135,136,137,138,139,140,141,142,143,144,145,146,147,

148,149,150,151,152,153,154,155,156,157,158,159,160,161,162,163,

164,165,166,167,168,169,170,171,172,173,174,175,176,177,178,179,

180,181,182,183,184,185,186,187,188,189,190,191,192,193,194,195,

196,197,198,199,200,201,202,203,204,205,206,207,208,209,210,211,

212,213,214,215,216,217,218,219,220,221,222,223,224,225,226,227,228 \$END

\$DATA

Ti14H22O41

C1

OXYGEN8.06.990817226 15.450363473 0.078971663

TITANIUM22.07.200040450 14.851812338 1.757037583

OXYGEN8.04.449367132 14.276283466 -0.985895383

TITANIUM22.04.557016109 12.880018774 0.193685564

OXYGEN8.01.826418504 12.170714025 -2.950187134

TITANIUM22.02.089121686 10.930878764 -1.671899433

OXYGEN8.0 -0.113005547 10.669817175 -4.659583717

TITANIUM22.0 -0.201447570 9.026124625 -3.809029862

OXYGEN8.03.757353873 13.831640334 4.311703271

TITANIUM22.04.976211384 13.063064326 3.241546363

OXYGEN8.01.072283977 11.582406642 2.534492488

TITANIUM22.02.387160665 11.033527633 1.422552302

OXYGEN8.0 -1.480836663 9.500811073 0.468057048

TITANIUM22.0 -0.086269115 9.064734712 -0.606849022
OXYGEN8.06.538882497 14.200067943 3.638528993
HYDROGEN 1.06.713889737 14.700042512 4.444951568
OXYGEN8.05.518924075 13.848336929 1.527563907
OXYGEN8.08.677692238 13.757126007 1.725585286
TITANIUM22.09.278657560 12.127218813 2.129523801
OXYGEN8.03.790415602 12.230765892 1.973632067
OXYGEN8.05.657737971 11.513118586 3.946728834
OXYGEN8.02.887192259 11.985320724 -0.278898404
OXYGEN8.05.745049461 11.677238208 -0.348347462
TITANIUM22.06.635641687 10.214498386 0.343332588
OXYGEN8.01.279523306 10.176882363 0.090742202
OXYGEN8.03.210442119 9.500550309 1.953322253
OXYGEN8.00.497116821 9.970229955 -2.185907854
OXYGEN8.03.398106950 9.785467882 -2.140015758
TITANIUM22.04.171563215 8.211429861 -1.686511740
OXYGEN8.0 -1.265298618 8.412830125 -2.166632640
OXYGEN8.00.582025143 7.415524775 -0.254577484
HYDROGEN 1.0 -1.762105749 7.585607975 -2.170619323
OXYGEN8.01.213898234 8.024410080 -4.139587055
TITANIUM22.01.697156366 6.261523125 -3.859295897
TITANIUM22.06.879836109 10.341491166 3.372924566
TITANIUM22.04.450426684 8.316524177 1.396898654
TITANIUM22.02.002961322 6.365324805 -0.673097624
OXYGEN8.08.697938985 11.124103541 3.779554189
HYDROGEN 1.09.187997957 11.176392968 4.608163248
OXYGEN8.07.522038464 11.179180302 1.728830507
OXYGEN8.06.033522467 9.280424688 2.034884304
OXYGEN8.05.342250784 8.891464782 -0.266577670
OXYGEN8.03.439203329 7.411343941 0.025825583
OXYGEN8.02.875325602 6.969157022 -2.287411404
OXYGEN8.01.163817479 5.295971274 -2.179135370
HYDROGEN 1.00.441213805 4.657025883 -2.160196857
OXYGEN8.02.241531414 4.960685421 0.436297396
HYDROGEN 1.02.877761305 4.945462328 1.165473594
OXYGEN8.04.821947512 6.789811277 2.314537352
HYDROGEN 1.05.372712948 6.792140771 3.109697254
OXYGEN8.07.112740980 9.060723165 4.644164454
HYDROGEN 1.07.845763420 8.480616065 4.877212648
OXYGEN8.08.090256584 9.747539755 -0.575194291
HYDROGEN 1.08.928341827 10.200961041 -0.302053285
OXYGEN8.05.514098173 7.704513418 -2.795562121
HYDROGEN 1.06.426151536 8.011790950 -2.693239202
OXYGEN8.03.137116198 5.709840232 -4.782604959

HYDROGEN 1.04.018122932 5.998048132 -4.494773895
OXYGEN8.0 10.018166187 11.219479083 0.684785305
HYDROGEN 1.0 10.967020334 11.293879952 0.521928851
OXYGEN8.0 10.813625240 12.572350078 3.026795813
OXYGEN8.07.558948899 16.432851264 2.599508777
OXYGEN8.0 -1.410938181 8.099367207 -4.867573573
OXYGEN8.00.266663815 5.588730832 -4.736821114
HYDROGEN 1.0 11.066223567 13.501897484 3.101928669
HYDROGEN 1.07.640602898 17.221549584 2.046523299
HYDROGEN 1.0 -2.366243728 8.228355856 -4.903148571
HYDROGEN 1.0 -0.451649897 6.184142084 -5.022081099
HYDROGEN 1.06.220196252 15.300122018 -0.498116365
HYDROGEN 1.03.945870444 14.263718019 -1.811628670
HYDROGEN 1.02.822508213 13.587283610 4.356239441
HYDROGEN 1.00.181670643 11.204338940 2.501770806
HYDROGEN 1.01.186509400 11.953967164 -3.659824880
HYDROGEN 1.0 -2.370093625 9.767861123 0.206789140
HYDROGEN 1.0 -0.195673968 10.712646294 -5.621652465
OXYGEN8.02.134151393 6.823269265 5.717334832
OXYGEN8.01.584570670 6.468965907 6.742441153
\$END