ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 1 (2010) С. 113-120

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 1 (2010) P. 113-120

УДК 539.2: 543.42

ISSN 1729-4428

Я.В. Зауличний[1], О.О.Фоя[1], В.Л. Бекенев[1], В.І. Зарко[2], В.М. Гунько[2], М.В. Карпець[1]

Кристало-структурна залежність розмірного енергетичного перерозподілу валентних електронів в нанопорошках діоксидів титану

[1]Інститут проблем матеріалознавства НАН України, вул. Крижанівського 3, м. Київ, 03680, Україна
[2]Інститут хімії поверхні НАН України, вул. Генерала Наумова, 17 , м. Київ, 03164 , Україна
E-mail: zaulychnyj@ipms.kiev.ua

Методом ультрам'якої рентгенівської спектроскопії досліджено енергетичний розподіл валентних електронів в нанопорошках діоксиду титану (анатаз) з середніми розмірами частинок 12.7, 32.8 і 114 нм. Виявлено, що при зменшенні розмірів наночастинок анатазу і рутилу зміни форми TiL□- та OK□-смуг емісії відрізняються. Особливості спектрів грубих порошків ідентифікувалися на основі порівняння смуг емісії з теоретичними розрахунками щільностей Op-, та Tid- станів монокристалічного анатазу (TiO2), виконаних повно потенціальним ліанеризованим методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW). Завдяки цьому показано, що Op-стани, які в середині крупних частинок були задіяні в гібридних Op+Tid-зв'язках, після їх розриву внаслідок диспергування, перерозподілились в область енергій, де зосереджені незв'язуючі Op-стани в монокристалі.

Ключові слова: діоксид титану, електронна структура, емісійні OK_αі TiL_α спектри.

Стаття поступила до редакції 05.07.2008; прийнята до друку 15.12.2009.

Вступ

Інтенсивне вивчення властивостей діоксидів титану спричинене їх широким застосуванням в ролі каталізаторів [1], сенсорів газових датчиків [2], оболонок біоматеріалів [3], пігментів тощо. Серед трьох модифікацій TiO_2 (рутил, брукіт та анатаз) до анатазу в останній час проявляється підвищений інтерес завдяки використанню наноматеріалів, отриманих золь-гель методом, у фотокаталізі [4, 5] і сонячних елементах [6-8]. Оскільки ці властивості визначаються електронно-зонною структурою таких фаз, то ця структура, особливо рутилу (r-TiO_2), вивчалася досить широко експериментальними [9-20] і теоретичними [21-27] методами. В той же час, електронна структура діоксиду титану в формі анатазу (a-TiO_2) вивчалася значно менше, через те, що донедавна [28] були відсутні доброякісні монокристали для дослідження фотоемісійних спектрів. Дослідженням рентгенівських емісійних смуг кисню в порошках при збудженні синхротронним випромінюванням перешкоджала необхідність високотемпературного прогріву для десорбції O_2, CO_2 та інших кисеньвміщуючих сорбатів, так як при потрібних для цього температурах відбувається перехід анатазу в рутил. Тому енергетичний розподіл валентних електронів в анатазі вивчався лише на його поверхні методами рентгенівської фотоелектронної [29] і резонансної фотоемісійної спектроскопії [28]. Теоретичні розрахунки електронно-зонної структури a-TiO_2 [21, 30-32] показали, зокрема в [30], що в низькоенергетичній частині валентної зони зосереджені Ti3d (з e_g, t_{2g} (d_{yz}, d_{zx}) симетріями) + Op-гібридні σ-звязуючі стани; в центральній частині знаходяться слабозв'язуючі (Ti t_{2g} (d_{yz}, d_{zx}) + Op)-стани π-типу, а під стелею валентної зони локалізуються незв'язуючі Op π-орбіталі. За даними [30] вклад Ti4s-станів в валентну смугу нехтовно малий. В той же час, резонансні фотоемісійні спектри [28] вказують на присутність в енергетичному розподілі валентних Ti4s-електронів. Щільність електронних станів в r-TiO_2 відрізняється найбільше від такої в a-TiO_2 тим, що ширина низькоенергетичної підсмуги в рутилі менша як для Op-, так і для Tid-станів і відділена від незв'язуючих орбіталей ширшим мінімумом. Приведені в [30] контури зарядової густини електронів в одній кристалографічній площині, на жаль, не дають повної інформації про міжатомний зв'язок в інших кристалографічних напрямках, необхідних для аналізу енергетичного перерозподілу валентних електронів внаслідок зростання відносного числа поверхневих атомів з незамкнутими зв'язками при

переході від крупних до нанорозмірних порошків *a*-TiO_2.

Аналіз розрахованого нами розподілу електронної густини в рутилі [33] дозволив виявити O-O-зв'язки між аніонами, які знаходяться на відстанях менших, ніж подвійний іонний радіус кисню. Це дало змогу показати, що енергетичний перерозподіл валентних електронів внаслідок диспергування *r*-TiO_2 до нанорозмірів відбувається не лише через взаємодію поверхневих атомів кисню з меншою кількістю атомів титану, а і в результаті розриву O-O-зв'язків.

Тому мета даної роботи – з'ясувати особливості енергетичного перерозподілу валентних електронів діоксиду титану на основі аналізу зміни форми рентгенівських емісійних смуг, ідентифікованих за допомогою теоретичних розрахунків електронної структури монокристалічного анатазу методом FLAPW.

I. Об'єкти і методика досліджень

Для реалізації поставленої мети були вибрані хімічно чисті нанопорошки TiO_2 зі структурою анатазу. Фазовий аналіз, кристалографічні параметри і області когерентного розсіяння досліджувались методом рентгенівської дифракції. Ці дослідження проводили в монохроматичному CuKα – випромінюванні на дифрактометрі ДРОН - УМ1. У якості монохроматора використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2Θ 10-90 º. Крок сканування становив 0,05 º, час експозиції в точці - 3-7 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням програми повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.3. Аналіз дифракційних профілів і виділення істинного фізичного розширення піків проводили методом апроксимацій. Розділення ефектів розширення дифракційних максимумів, зв'язаних з розмірами областей когерентного розсіяння (ОКР) і напруженнями II роду, здійснювали в наближенні Холла-Вільямса.

Серед атестованих методом рентгенівської дифракції порошків TiO_2 (табл. 1) були вибрані порошки зі структурою анатазу, в яких домішки рутильної фази не перевищували 1 %

Оскільки такі домішки не дають внеску в форму і тонку структуру TiLα- та OKα-спектрів емісії, то досліджували спектри нанорозмірних порошків TiO_2 з областями когерентного розсіяння (ОКР) 114; 32,8 і 12,7 нм.

Вивчення енергетичних розподілів валентних Op- і Ti3sd-електронів в зазначених нанопорошках проводили за зміною форми і енергетичного положення контурів емісійних смуг. Ці ультрам'які спектри отримані за допомогою рентгенівського спектрометра РСМ-500 при збудженні випромінювання електронним бомбардуванням. Це дозволило позбутися кисеньвміщуючих (CO_2, O_2, H_2O) та інших сорбатів і отримати спектри, які відображають енергетичні розподіли валентних електронів лише нанопорошків a-TiO_2. Оскільки на OKα-смугу емісії a-TiO_2 можуть накладатися OKα-спектри від сорбатів, а при T>1073 K анатаз переходить в форму рутилу, то максимальна густину анодного струму вибирали такою, щоб в фокусі електронного пучка на зразку зберігалась кристалічна модифікація анатазу. Для цього анодний струм збільшувався лише до появи в фокусі світіння частинок зразка вишневим кольором, що відповідає 830 K, а вимірювання спектрів проводили при зменшених анодних струмах у відсутності світіння.

Для теплового відводу нанопоршки втирались в масивний мідний анод, який охолоджувався проточною водою, що разом із стабілізацією анодного стуму забезпечувало постійну температуру в фокусі електронного пучка. Кожна емісійна смуга записувалась по 8 разів. При вимірюванні OKα-смуг нанопорошків було виявлене їх звуження від першого до четвертого запису в порошку з ОКР=12,7 нм та до третього запису в порошку з ОКР=32,8 нм, в той час як ширина OKα в порошку з ОКР=114 нм не

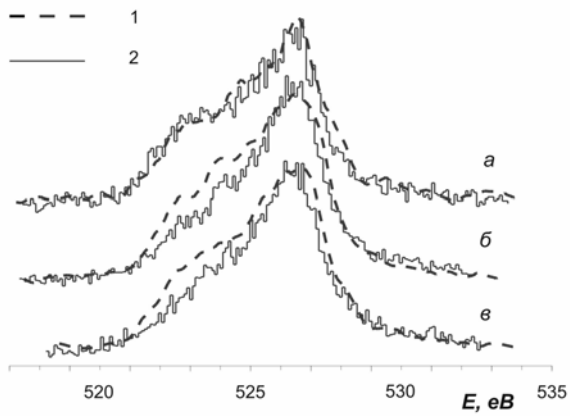

Рис. 1. Зміна форми OKα-смуг емісії після видалення із нанопорошків кисень вміщуючих адсорбентів. Криві: 1 – вихідний, 2 – очищений. Криві: *а* – 114 *нм*; *б* - 32.8 *нм*; *в* – 12.7 *нм*.

змінювалась (рис. 1). Тому для усереднення і аналізу енергетичного розподілу вибрали OKα-смуги, ширина яких при подальших 4-6-записах не змінювалась, завдяки видаленню з наночастинок сорбатів. Рентгенівське випромінювання фокусувалось дзеркалом з радіусом кривизни 4 м і розкладалось у спектр дифракційною ґраткою з періодом 600 мм$^{-1}$ і радіусом кривизни 6 м, поверхня яких була покрита золотом. Рентгенівські кванти реєструвалися за допомогою вторинного електронного помножувача ВЕУ-6М.

Суміщення в єдиній енергетичній шкалі OKα- і TiLα-смуг емісії проведено за даними про енергії зв'язку O1s- та Tip$_{3/2}$-електронів, отриманих з точністю 0,1 еВ за допомогою електронного

спектрометра ЕС-2401. Одержані значення енергій зв'язку становлять -529,8 і -458,5 еВ для O1s і $Tip_{3/2}$ відповідно.

Квантово-хімічні розрахунки кластеру анатазу було зроблено методом теорії функціоналу густини (ТФГ) B3LYP/6-31G(d,p) з повною оптимізацією геометрії (програми Gaussian 03 [34] і WinGAMESS 09 [35]). Локальну густину електронних станів (ЛГЕС) було розраховано за методом, описаним раніше [36].

II. Результати і їх обговорення

Для з'ясування особливостей зміни енергетичного розподілу O*p*-електронів при переході від крупнокристалічних до нанорозмірних порошків *a*-TiO_2 треба порівняти приведені до однакових пікових інтенсивностей і суміщенні в єдиній

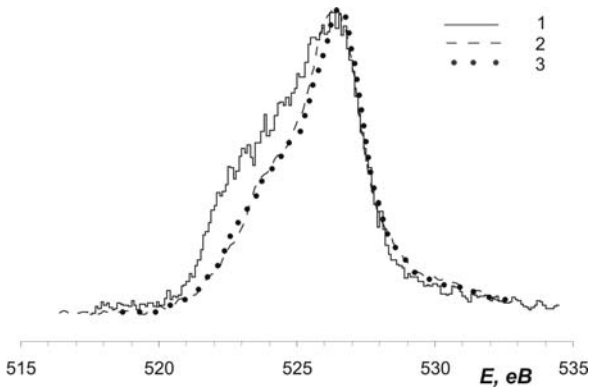

Рис. 2. OKα- емісійні спектри отримані від нанопорошків анатазу TiO_2. Криві: 1 – 114 *нм*; 2 - 32.8 *нм*; 3 - 12.7 *нм*.

енергетичній шкалі O*K*α-смуги емісії (рис. 2), які відображають енергетичний розподіл O*p*-електронів. Із цього порівняння видно, що O*K*α-смуги нанопорошків із середніми розмірами частинок 32,8 і 12,7 *нм* значно вужчі ніж O*K*α, отримана від порошку розмірами 114 *нм*, за рахунок зміщення у високоенергетичний бік довгохвильових контурів при співпаданні короткохвильових. Слід відмітити, що в анатазі O*K*α смуги звужуються завдяки зміщенню у високоенергетичний бік усього довгохвильового контуру (рис.2), а не його частини, як це спостерігалось при дослідженні нанорозміних *r*-TiO_2. Це свідчить про зменшення в області енергій, яка відповідає низькоенергетичному контуру, густини O*p*-станів при зменшенні розмірів наночастинок. Однак кристалічна структура, хімічний склад та число валентних електронів при цьому не змінилися, а, отже, площі під O*K*α-смугами емісії порошків з різними розмірами повинні бути однаковими. Тому аналіз форми і тонкої структури O*K*α-смуг, зведених до однакових площ, дозволить з'ясувати, у який діапазон енергій перерозподілились O*p*-електрони внаслідок зміни координаційного оточення атомів, довжин зв'язків і їх розриву на поверхні та у приповерхневих шарах, коли число

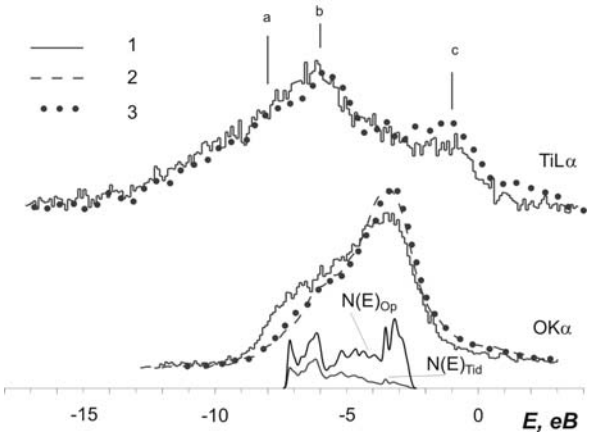

Рис. 3. Суміщені в єдиній енергетичній шкалі емісійні OKα- і TiLα-спектри та теоретичні розрахунки щільностей *Op*- і *Tid*-електронних станів для кристалу анатазу TiO_2. OKα-спектри, нормовані на однакові площі. Криві: 1 – 114 *нм*; 2 - 32.8 *нм*; 3 - 12.7 *нм*.

атомів в них стає сумірним з кількістю атомів в об'ємі наночастинок. Із порівняння зведених до однакових площ O*K*α-смуг емісії (рис. 3) видно, що частина O*p*-електронів, енергії яких знаходились в інтервалі (-9,0 ÷ –5,0) *еВ*, збільшили свої енергії і в основному зосередились в діапазоні енергій, який відповідає піку O*K*α-смуг, та частково під стелею валентної зони, котра відображається високоенергетичним крилом спектрів (рис.3), тоді як після диспергування *r*-TiO_2 до нанорозмірів O*p*-стани в основному перерозподілялись в енергетичний діапазон під стелю валентною зони. Суміщені в єдиній шкалі енергій валентних електронів разом з O*K*α-спектрами Ti*L*α-смуги емісії (рис. 3) відображають енергетичний розподіл Ti*sd*-заповнених станів. Із порівняння цих смуг, отриманих від крупного та нанорозмірного порошку, видно, що інтенсивність Ti*L*α-смуги в низькоенергетичному крилі нанорозмірного порошку (*d*=12,7 *нм*) нижча, а в області енергій, де знаходиться високоенергетичний максимум, інтенсивність цієї смуги вища. Це свідчить про перерозподіл валентних Ti*d*-електронів також під стелю валентної зони (рис.3), чого не спостерігалось для Ti*sd*-електронів титану в *r*-TiO_2.

За даними багатьох розрахунків зонної структури діоксидів титану, описаних вище, в високоенергетичній підсмузі зосереджені негібридизовані незв'язуючі електронні O*p*-стани, які заселені електронами, перенесеними від титану, а завдяки їх кулонівській взаємодії з катіонами забезпечується іонна складова Ti-O-зв'язків. В низькоенергетичному крилі зосереджені заселені Ti*sd*+O*p*-гібридні стани, які забезпечують ковалентну складову хімічного зв'язку. Зважаючи на деякі протиріччя між експериментальними і теоретичними даними, описаними вище, та необхідність аналізу хімічних зв'язків по різних кристалографічних

напрямках, на основі наших теоретичних розрахунків, виконаних методом FLAPW, були ідентифіковані особливості спектрів, отриманих від грубих порошків. Оскільки зміни спостерігаються лише в деяких ділянках спектрів, то така ідентифікація необхідна, щоб з'ясувати, внаслідок розриву яких зв'язків і зміни найближчого оточення котрих атомів відбувається енергетичний перерозподіл валентних електронів.

Із порівняння повних густин заповнених O*p*- і Ti*d*-станів *a*-TiO_2 (рис. 4) видно, що, на відміну від *r*-

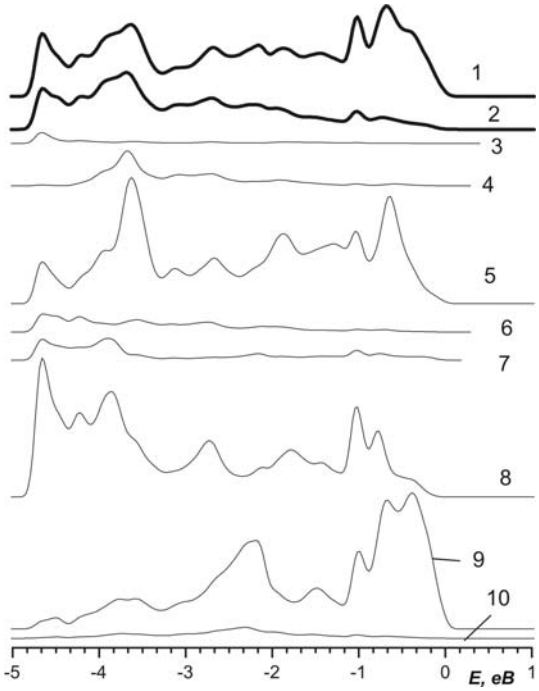

Рис. 4. Щільності заповнених електронних станів в *a-TiO₂*. Для наочності густина *Op* знижена в 3 рази. Криві: 1 – *Op* (повна); 2 – *Tid* (повна); 3 – *Tis*; 4 – Tid_{z2}; 5- Op_z; 6 – Tid_{xy}; 7 – $Tid_{xz}+d_{yz}$; 8 – Op_y; 9 – Op_x; 10 – Tid_{x2-y2}.

TiO_2, їх форми дуже подібні. Зокрема, в обох густинах валентних станів особливості Ван-Хова співпадають по енергії і відрізняються лише зменшенням їх пікових значень при зростанні енергії аж до стелі валетної зони, що зв'язано з переносом заряду. Така схожість густин зайнятих станів свідчить про високу ступінь гібридизації O*p*+Ti*d*-валентних станів і вищу ступінь ковалентності зв'язків в *a*-TiO_2, ніж в *r*-TiO_2. Наслідком цього є менші міжатомні Ti-O та O-O відстані у анатазу, ніж у рутилу [37, 38]. Крім того, на дні валентної зони *a*-TiO_2 зосереджений максимум Ti*s*-станів. Тут пікове значення густин цих станів лише вдвоє менше, ніж у максимуму Ti*d*-станів. Це узгоджується з експериментальними даними [28]. Оскільки енергетичний перерозподіл O*p*- і Ti*d*-станів внаслідок розриву міжатомних зв'язків при диспергуванні *a*-TiO_2 до нанорозмірів відбувається із області енергій (-7,5 ÷ –3,7) *eB*, яка відповідає підсмугам, що відображаються низькоенергетичними частинами O*K*α- і Ti*L*α-смуг емісії, в діапазон енергій (–3,7 ÷

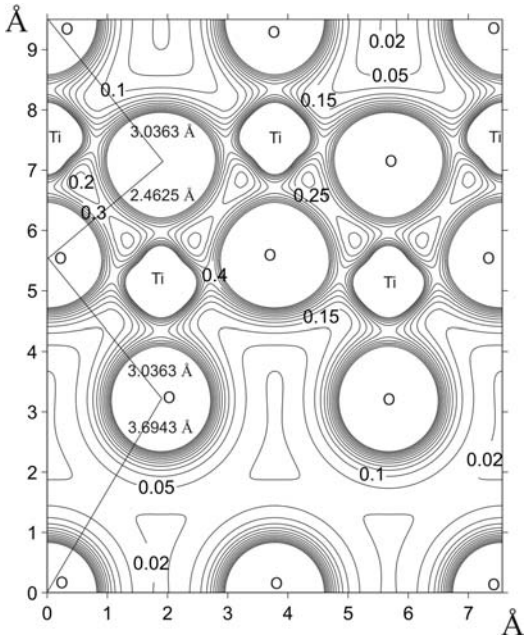

Рис. 5. Контури густини валентних електронів анатазу TiO_2 в площині (010). Значення контурів в [$e/Å^3$]. В контурах враховані електронні стани $3d^24s^2$ від Ti та $2s^22p^4$ від O. Найкоротші O-O зв'язки з'єднані прямими та вказані їх міжатомні відстані.

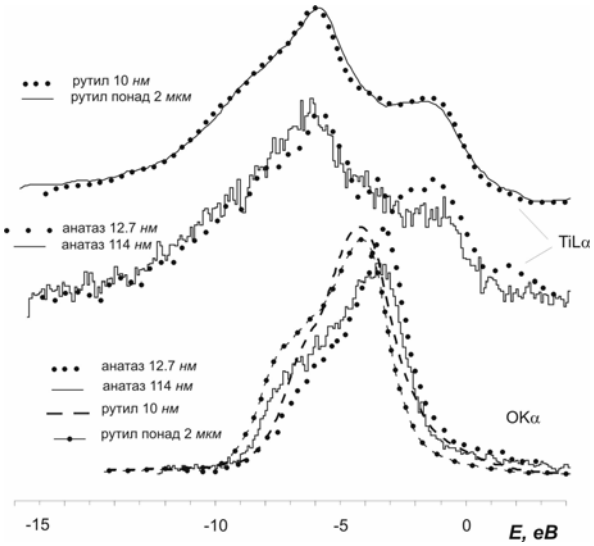

Рис. 6. Суміщені в єдиній енергетичній шкалі OKα- та TiLα- емісійні спектри отримані від нанопорошків анатазу і рутилу TiO_2. Криві з структурою анатазу мають середні розміри 114 і 12.7 *нм*, а рутилу понад 2 мкм і 10 *нм*.

–2,3) *eB*, де зосереджені в основному незв'язуючі стани, то слід проаналізувати вклади в ці підсмуги

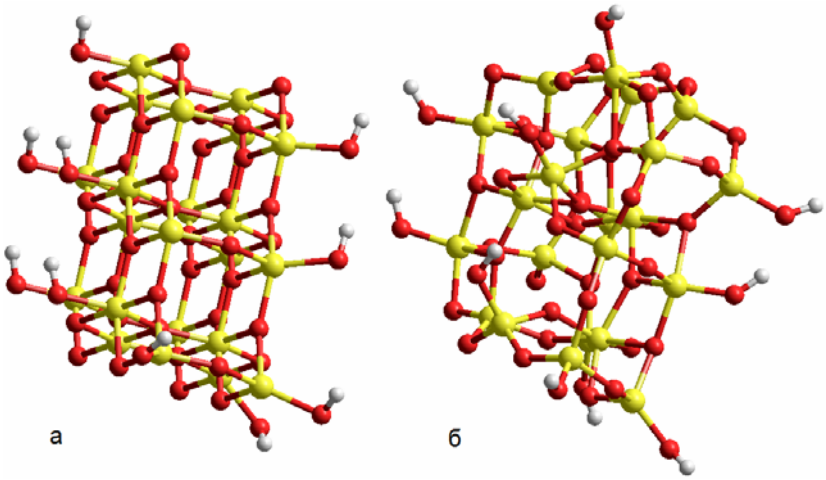

Рис. 7. Початкова (а) і оптимізована (б) геометрія кластеру анатазу $Ti_{22}O_{49}H_{10}$ з гідратованою гранню (101).

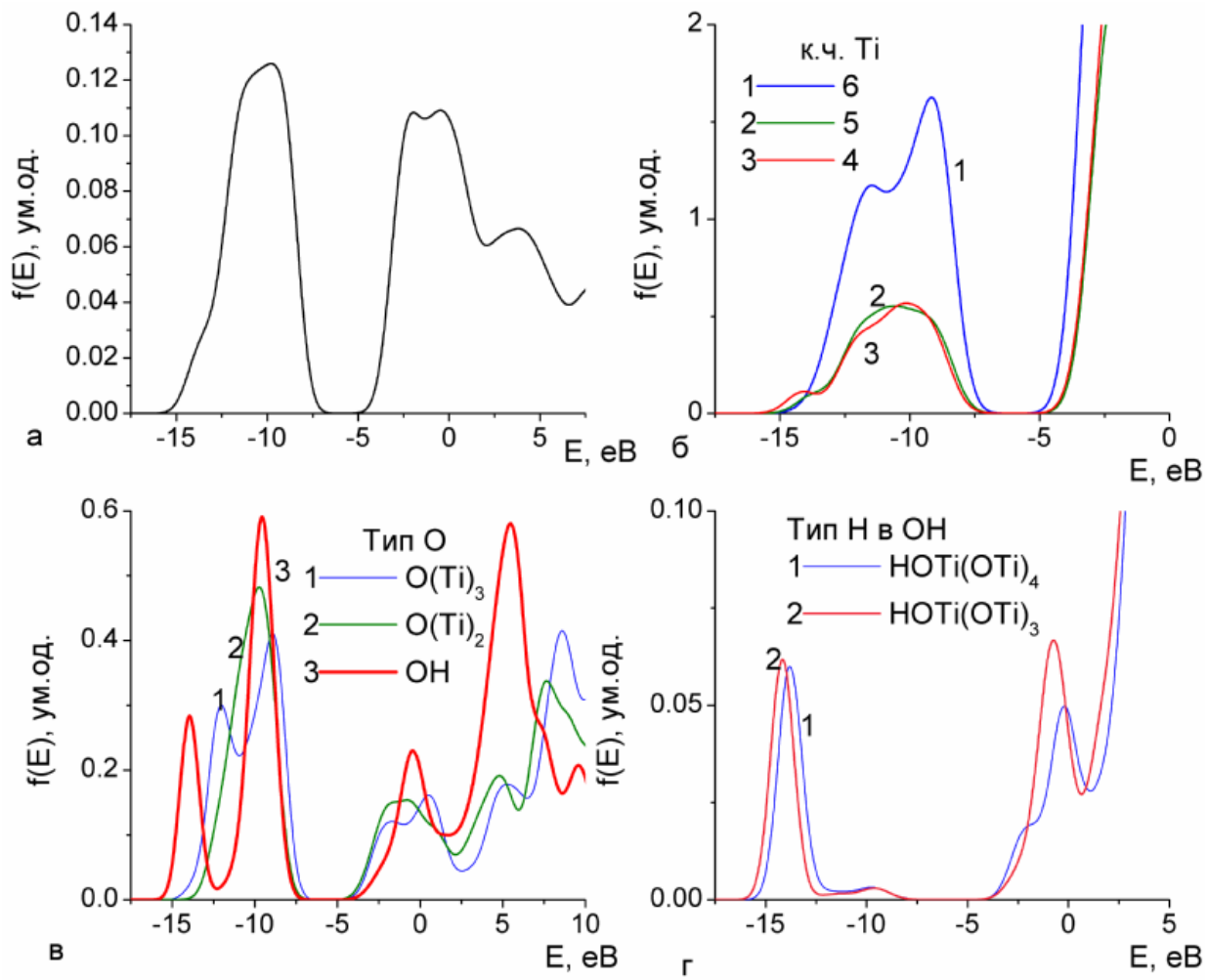

Рис. 8. Інтегральна густина електронних станів у ВВС і краю зони провідності (а), локальні ГЕС атомів Ti (б), O (в) і H (г) у різному оточенні.

орбіталей, направлених в різних кристалографічних напрямках, а саме Op_x, Op_y, Op_z, та Tid_{Z^2}, Tid_{xy}, Tid_{xz}+d_{yz} (рис. 4). З рис. 3 видно, що при переході від більш грубодисперсного до більш дисперсного *a*-TiO_2 найбільше зменшується інтенсивність особливості O*K*α-смуг "*a*", яка відображає підсмугу, котра знаходиться біля дна валетної зони. Майже так само знижується інтенсивність особливості "*b*" і трохи менше спостерігається зменшення інтенсивностей "*c*" і "*d*", які відображають наступні підсмуги в розрахованій густині станів для монокристалічного *a*-TiO_2. Найбільший вклад в найнижчу підсмугу вносять Op_y-електронні стани, а вклад Op_z-станів втроє нижчий. Від титану в цю підсмугу вносять вклад лише Tid_{xy}, Tid_{xz}+d_{yz} та Ti*s*-стани. Тому можна вважати, що найбільше з цієї підсмуги після розриву зв'язків передислоковуються електрони, які заселяли Op_y-стани з домішками Tid_{xy}, Tid_{xz}+d_{yz} та Op_z. Це означає, що то є наслідок розриву Ti-O зв'язків в площині YZ (рис. 5), тим більше, що вклад в цю підсмугу Op_x-орбіталей незначний. Розглядаючи наступну підсмугу, яка відображається на O*K*α-спектрах особливостями "*b*" і "*c*", бачимо, що в неї найбільший вклад p_z і p_y-станів кисню та d_{Z^2} від орбіталей титану, а вклад Tid_{xz}+d_{xy} такий самий, як і у першу підсмугу. Тому зниження інтенсивностей особливостей "*b*" і "*c*" при переході від крупного до нанорозмірних *a*-TiO_2 є результатом того, що O*p*-стани, які були в крупних порошках задіяні в Ti-O-зв'язках в напрямі OZ після їх розриву у поверхневих та приповерхневих атомах стали незв'язуючими і зосередились в області енергій, що відповідає піку O*K*α під стелею валентної зони. Невеличке зниження інтенсивності особливості "*d*" – O*K*α-смуги при переході до спектрів нанорозмірних *a*-TiO_2, очевидно, зв'язане з розривом O-O зв'язків, оскільки у підсмуги в цій області енергій вносять вклад Op_{xy}, Op_y і Op_z, серед яких найбільша щільність Op_x-станів і найменша Op_z-орбіталей. В той же час, тут спостерігається невеличке підвищення цільності Tid_{zy}- і Ti$d_{x^2-y^2}$ - станів.

Враховуючи те, що інтенсивність TiLα-смуги знижується в низькоенергетичній частині спектру і зростає інтенсивність максимуму "*c*", Ti*d*-стани після дегібридизації Ti*d*+O*p*-станів внаслідок розривів Ti-O-зв'язків теж передислоковуються під стелю валентної зони *a*-TiO_2.

Внаслідок такого енергетичного перерозподілу Ti*d*- і O*p*-електронних станів після диспергування *a*-TiO_2 до нанорозмірів зонна енергія, визначена за способом [33], зросла на 5%, тоді як при диспергуванні *r*-TiO_2 вона зросла від грубого порошку до середніх розмірів наночастинок 10 *нм* на 18%. Однак із порівняння суміщених в одній шкалі енергій OKα-смуг рутилу і анатазу видно (рис.6), що енергетичне положення піку та центра ваги OKα рутилу нижче ніж OKα анатазу навіть після диспергування. Це свідчить про те, що зонна енергія O*p*-електронів в рутилі нижча ніж в анатазі і вказане зростання цієї енергії внаслідок диспергування не перевершує величини зонної енергії O*p*-електронів в анатазі.

Для більш детального теоретичного аналізу будови верхньої валентної зони (ВВЗ) і границь забороненої зони було розраховано методом ТФГ незаряджений кластер анатазу ($Ti_{22}O_{49}H_{10}$, розміром біля 1,5 нм) з повною оптимізацією геометрії (рис. 7). Внаслідок впливу граничних умов відбувається певна аморфізація будови кластеру. Це певним чином впливає на будову електронних зон, зміни яких можуть бути тим більші, чим більша частина атомів знаходиться на поверхні частинки, тобто зменшується її розмір. В розрахованому кластері всі атоми можна віднести до поверхневих.

Розрахунки інтегральної ГЕС (рис. 8*а*) дають ширину забороненої зони (E_g) біля 3,5 еВ, що близько до експериментальної величини E_g анатазу. Стеля ВВЗ утворена за рахунок гібридизованих орбіталей атомів O і Ti (рис. 8*б* і *в*), а дно зони провідності - тільки Ti. Шестикоординований атом Ti (рис. 8*б*, крива 1) має чотири типові зв'язки Ti-O, проте два інші зв'язки мають дещо більшу довжину (приблизно на 0,015 нм). Тобто цей атом відрізняється від шестикоординованих атомів (з приблизно однаковими 6 зв'язками Ti-O) в об'ємі більших за розміром частинок. Трьох-Ti-координований атом O, який має ЛГЕС, зсунуту до стелі ВВЗ у порівнянні з іншими атомами O, показаними на рис. 8*в*, має три різні за довжиною зв'язки O-Ti (0,1888, 0,1944 і 0,2025 *нм*). Тобто він також має певні ознаки поверхневих атомів. Атоми H не дають значних внесків у граничні електронні стани поблизу забороненої зони (рис. 8*г*).

Висновки

При диспергуванні до нанорозмірів *a*-TiO_2 відбувається енергетичний перерозподіл не лише O*p*-, а і Ti*d*-валентних електронів від дна до стелі валентної зони, на відміну від того, як це спостерігалось у *r*-TiO_2.

Це є наслідком більш високої степені гібридизації Ti*d*- та O*p*-станів в анатазі, ніж в рутилі, а, отже, і більш високої ступені ковалентності зв'язків.

Завдяки більшому вкладу зонної енергії O*p*-електронів у внутрішню енергію анатазу ніж рутилу, за умови незначної різниці між ентропійними вкладами у вільні енергії цих фаз, хімічний потенціал анатазу буде вищий.

Наявність, поряд висловленим вище, на поверхні незкомпенсованих Ti*d*-орбіталей з нестачею електронів і певних деформацій в поверхневому шарі підвищує каталітичну здатність анатазу у порівнянні з рутилом, на поверхні якого зосереджені в основному незамкнуті O*p*-орбіталі з надлишком сильнозв'язаних з киснем електронів.

*ftp://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe

Дослідження виконано за підтримкою УНТЦ (грант 4481).

Зауличний Я.В. – доктор фізико математичних наук;
Фоя О.О. – молодший нкуковий співробітник;
Бекенев В.Л. – молодший науковий співробітник;
Зарко В.І. – заступник завідувача відділу, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Гунько В.М. – завідувач відділу аморфних і структурно впорядкованих оксидів, доктор хімічних наук, професордоктор хімічних наук, заідувач відділом
Карпець М.В. – доктор фізико-математичних наук.

[1] A. Fujishima and K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature London*, **238**, pp. 37-38 (1972).
[2] E. Comini , G. Faglia , G. Sberveglieri // *Solid State Gas Sensing,* 280 p. Springer science, Italy (2009).
[3] F.H. Yones. Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials // *Sur. Sci. Rep*., **42**, pp. 75-205 (2001).
[4] A. Molinari, R. Amadelli, L. Antolini, A. Maldotti, P. Battioni, D. Mansuy. Phororedox and photocatalytic processes on Fe(III)–porphyrin surface modified nanocrystalline TiO_2 // *J.Mol.Catal. A:Chem.*, **158**, pp. 521-531 (2000).
[5] O.V. Makarova, T. Raih, M. Thurmaner at al. Surface Modification of TiO_2 Nanoparticles For Photochemical Reduction of Nitrobenzene // *Environ. Sci. Technol.* **34**, pp. 4797–4803 (2000).
[6] C. Barbe, F. Arendie, P. Comte, M. Jirosek, F. Lenmann, V. Shklover, and M. Grätzel. Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications // *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, pp. 3157-3171 (1997).
[7] K. Tennakone, A.R. Kumarasinghe, G.R.R.A. Kumara, K. Wijayantha, P.M. Sirimanne. Nanoporous TiO_2 photoanode sensitized with the flower pigment cyanidin // *J.Photochem. Photobiol. A.*, –**108,** pp. 193-195 (1997).
[8] A.R. Kumarasineghe and W.R. Flavell. The effect of chemisorbed dyes on the I–V tunnel characteristics of nanocrystalline anatase TiO_2 observed in scanning tunnelling spectroscopy // *J. Photochem. Photobiol. A.,* **148**, pp. 145-151 (2002).
[9] W. Göpel, J.A. Anderson, D. Frankel, M. Jähnig, K. Philips, J. Scafer and G. Rocker. Surface defects of TiO_2(110): A combined XPS, XAES AND ELS study // *Surf. Sci.,* **139**, pp. 333-346 (1984).
[10] N.B. Brooks, D.S-L. Law, T.S. Padmore, D.R. Warburton, and G. Thornton. The electronic structure of $SrTiO_3$ from a direct-transition analysis of angle-resolved photoemission data // *Solid State Commun*, **57**, pp. 473-477 (1986).
[11] E. Bertel, R. Stockbauer, and T.E. Madey. Electron emission and ion desorption spectroscopy of clean and oxidized Ti(0001) // *Surf. Sci.,* **141**, pp. 355-387 (1984).
[12] Z. Zhang, S-P. Jeng and V.E. Henrich. Cation-ligand hybridization for stoichiometric and reduced TiO_2 (110) surfaces determined by resonant photoemission // *Phys. Rev. B.* **43**, pp. 12004-120011 (19910.
[13] R. Heise, R. Courths and S. Witzel. Valence band densities-of-states of TiO_2 (110) from resonant photoemission and photoelectron diffraction // *Solid State Commun,* **84**, pp. 599-602 (1992).
[14] J. Nerlov, Q. Ge, P.J. Moller. Resonant photoemission from TiO_2 (110) surfaces: implications on surface bonding and hybridization // *Surf. Sci.,* **348**, pp. 28-38 (1996).
[15] B.W. Veal and A.P. Paulikas. Final-state screening and chemical shifts in photoelectron spectroscopy // *Phys.Rev. B.,* **31**, pp. 5399-5416 (1985).
[16] K. Tsumi, O. Aita, and K. Ichikawaю X-ray Ti K spectra and band structures of oxides of titanium // *Phys.Rev. B.,* **15**, pp. 4638-4643 (1977).
[17] Ю.Н. Ромащенко, И.А. Брытов, Т.М. Антоева и др. Рентгеноспектральные исследования характеристики химической связи в стеклах системы SiO_2−TiO_2 и кристаллических титанатах // *Физика и химия стекла*, – **7**(4), сс. 441-445 (1981).
[18] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel, J.M. Thomas, E. Zeitler, N. Kosugi, and H. Kuroda. Electron energy loss and X-ray absorption spectroscopy of rutile and anatase: a test of structural sensitivity // *J.Phys.Condens.Matter*, **1,** pp. 797-813 (1989).
[19] L.A. Grunes, R.D. Leapman, C.N. Wilker, R. Hoffman, and A.B. Kunz. Oxygen K near-edge fine structure: An electron-energy-loss investigation with comparisons to new theory for selected 3d Transition-metal oxides // *Phys. Rev. B.,* **25**, pp. 7157-7173 (1982).
[20] M.L. Knotek and P.J. Feibelman. Ion Desorption by Core-Hole Auger Decay // *Phys. Rev. Lett.,* **40**, pp. 964-967 (1978).
[21] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Causa. Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals // *Phys. Rev. B*., **47**, pp. 11717-11724 (1993).
[22] J.K. Burdett, T. Hanghbanks, G.J. Miller at. al. Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K // *J.Am. chem..Soc.,* **109**, pp. 3639-3646 (1987).

[23] Shang-Di Mo, and W.Y. Ching. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite // *Phys. Rev. B.*, **51**, pp. 13023-13032 (1995).
[24] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O_2 molecule // *Phys. Rev. B.*, **24**, pp. 864-875 (1981).
[25] L. Hedin and B.I. Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials // *J. Phys. C.,* **4**, pp. 2064-2084 (1971).
[26] L. Thulin and J. Guerra. Calculations of strain-modified anatase TiO_2 band structures // *Phys. Rev. B.,* **77**, pp. 195112-195117 (2008).
[27] H.J. Mokhorst and J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.*, **13**, pp. 5188-5192 (1976).
[28] A.G. Thomas, W.R. Flavell, A.R. Kumarasingne at al. Resonant photoemission of anatase TiO_2 (101) and (001) single crystals // *Phys.Rev.B.,* **67**, pp. 35110-35117 (2003).
[29] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy. Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films // *J.Appl.Phys.*, **75**, pp. 2042-2047 (1994).
[30] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A.J. Freeman Electronic and optical properties of anatase TiO_2 // *Phys.Rev.B.,* **61**, pp. 7459-7465 (2000).
[31] J.K. Burdett, T. Hanghbanks, G.J. Miller at. al. Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K // *J.Am. chem..Soc.,* **109**, pp. 3639-3646 (1987).
[32] Mo Shang-Di and W.Y. Ching. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase and brookite // *Phys.Rev.B.,* **51**, pp. 13023-13032 (1995).
[33] А.А. Фоя, Я.В. Зауличный, В.И. Зарко, В.Л. Бекеньов. Сужение ультрамягких рентгеновских спектров и изменение зонной энергии электронов вследствие диспергирования порошков рутилоподобного TiO_2 до наноразмеров // *Доповіді НАНУ*, **2**, сс. 76-81 (2007).
[34] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel and other. *Gaussian 03 Revision E.01; Gaussian, Inc.*: Wallingford, CT, 2004.
[35] M.W. Schmidt and other. The General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J. Comput. Chem.*, **– 14,** pp. 1347-1363 (**1993).**
[36] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, V.V. Turov, R. Leboda, E. Chibowski, E.M. Pakhlov, E.V. Goncharuk , M. Marciniak, E.F. Voronin, A.A. Chuiko. Characterization of Fumed Alumina/Silica/Titania in the Gas Phase and Aqueous Suspension // *J. Colloid Interface Sci.*, **–220**, pp. 302-323 (1999).
[37] K. Sugiyama, Y. Takeuchi. The crystal structure of rutile as a function of temperature up to 1600 ºC // *Zeitschrift für Kristallograpie,* **194**, pp. 305-313 (1991).
[38] M. Horn, C.F. Schwerdtfeger, E.P. Meagher. Refinement of the structure of anatase at several temperatures // *Zeitschrift für Kristallograpie,* **136**, pp. 273-281 (1972).

Ya.V. Zaulichniy[1], O.O. Foya[1], V.L. Bekenev[1], V.I. Zarko[2], V.M. Gun'ko[2], M.V. Karpets[1]

Crystall-Structure Dependence of the Size Power Redistribution of Titania Nanopowder Valency Electrons

[1]*Institute for Problems of Material Science NAS of Ukraine, 3 Krzizhanovskogo str., 03680 Kyiv, Ukraine*
[2]*A.A. Chyiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine*
General Naumov Str. 17, Kiev 03164, Ukraine

The energy distributions of valence electrons in anatase TiO_2 nanopowders at average particle sizes of 12.7, 32.8 i 114 nm have been investigated by means of the ultrasoft X-Ray spectroscopy method. It has been revealed that a shape of the Ti$L\alpha$- and O$K\alpha$- bands has different changes with decreasing sizes of rutile and anatase nanopowders. Peculiarities of coarse powders spectra have been identified on comparison of the emission bands with results of theoretical calculations of Op- and Tid-states densities in monocrystal anatase (TiO_2) performed by full potential linearized augmented plane wave method (FLAPW). Owing to this fact it has been shown that the Op-states involved in hybrid Op+Tid-bonds within the large particles have redistributed to the energy region, where nonbinding Op-states in monocrystal located, due to dispersion after the Op+Tid-bonds break.