

УДК 538.9; 539.2; 544.723

В.М. Гунько

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДОПИРОВАННОГО МЕТАЛЛАМИ АНАТАЗА, РАССЧИТАННАЯ С ПЕРИОДИЧЕСКИМИ ГРАНИЧНЫМИ УСЛОВИЯМИ И В КЛАСТЕРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: vlad_gunko@ukr.net*

В кластерном приближении (методы PM7, ТФП, ab initio) и с применением периодических граничных условий (методы DFTB+ и PM7 с расширенной ячейкой из 18, 48, 64 или 108 формульных единиц TiO_2) рассмотрены изменения электронного строения анатаза, допированного 3d- и 4d-металлами, Sr, Ca и В/Н. Наиболее надежные результаты получены с использованием периодических граничных условий и ТФП. Внедрение в структуру анатаза неизоэлектронной примеси приводит в основном к изменениям электронного строения вблизи потолка валентной зоны, если атомы допанта имеют избыток валентных электронов, и у дна зоны проводимости, если они имеют меньше валентных электронов, чем атомы титана.

Ключевые слова: кластерное квантовохимическое приближение, электронная структура, допированный металлами анатаз

ВВЕДЕНИЕ

Анатаз (TiO_2)—полупроводник – эффективный фотокатализатор реакций органических соединений вследствие особенностей его электронного строения [1–7]. Он присутствует и в солнечных элементах как полупроводник с адсорбированным слоем красителей [8]. Диоксид титана в различных кристаллических модификациях используется также как пигмент, наполнитель, носитель, добавка в лекарственных композициях и др.

Одним из недостатков анатаза как фотокатализатора является достаточно широкая запрещенная зона ($E_g = 3.2$ эВ), что обуславливает необходимость использования ультрафиолетового излучения для фотовозбуждения электронов, энергетически локализованных у потолка верхней валентной зоны (ВВЗ). Для уменьшения ширины запрещенной зоны применяют допирование анатаза металлами и неметаллами с числом валентных электронов больше (занятые состояния лежат выше потолка ВВЗ, обеспечивая большую электронную проводимость) или меньше (вакантные состояния, локализованные у дна зоны проводимости в запрещенной зоне, обуславливают дырочную проводимость), чем

у атомов Ti. Кроме того, примесные атомы (катионы), имеющие то же число валентных электронов, что и Ti, но имеющие атомные (ионные) радиусы, отличные от радиусов атомов титана, могут изменять пространственное и зонное строение решетки допированного анатаза. Оптимальное допирование анатаза обуславливает фотовозбуждение видимым светом, что способствует более эффективному использованию фотокатализаторов для решения ряда проблем защиты окружающей среды от органических отходов, а также упрощает процессы промышленного фотокатализа. Например, красный анатаз – TiO_2 , допированный В и N, хорошо поглощает излучение практически во всей области видимого спектра [9].

Теоретическим и экспериментальным исследованиям исходного и допированного анатаза посвящено множество работ [1–28]. В них рассматривали допирование диоксида титана (анатаза и рутила) как 3d-переходными металлами, так и Al [22], 4d-металлами [23], редкоземельными [24] и другими элементами [25–28], например N, В/Н. Авторы этих работ использовали различные теоретические подходы для анализа изменений электронной

структуры в зависимости от характера допантов. Адекватные результаты (в сравнении с экспериментальными данными по электронной структуре допированного анатаза) получены в рамках твердотельных расчетов с учетом периодических граничных условий. Следует отметить, что во многих расчетах, особенно кластерных, наблюдается систематическое завышение ширины запрещенной зоны. Это можно объяснить как прямыми ошибками расчетов, так и учетом небольшого числа электронов. Последнее приводит к недооценке заселенности зон, их сужению (согласно принципу Паули) и, следовательно, к уширению запрещенной зоны. Принцип Паули обуславливает уширение занятых зон твердого тела по сравнению с зонами кластеров или даже малых наночастиц. Указанные особенности подчеркивают важность использования в расчетах электронной структуры твердого тела периодических граничных условий, наложенных на достаточно большие расширенные ячейки (суперячейки). Значительные размеры суперячеек особенно важны в случае допированных систем, поскольку содержание допанта обычно мало. Поэтому даже при одном атоме допанта в ячейке она должна содержать около 20 атомов Ti для того, чтобы обеспечить содержание допанта около 5%. В случае кластерного приближения использование методов теории функционала плотности (ТФП), учитывающих электронные эффекты обмена и корреляции, позволяет сузить запрещенную зону по сравнению с соответствующими неэмпирическими расчетами. Следует отметить, что практически отсутствуют работы, посвященные сравнению результатов расчетов электронной структуры исходного и допированного анатаза с использованием кластерных подходов и различных твердотельных методов с периодическими граничными условиями. Поэтому цель данной работы – сравнение результатов расчетов допированного анатаза, выполненных в рамках кластерных и твердотельных подходов.

МЕТОДЫ

Расчеты электронной и пространственной структуры допированного анатаза выполнены с использованием неэмпирических методов (базис 6–31G** [29] для чистого TiO₂ или полно-электронный базис DGDZVP [30, 31] для

чистого и допированного TiO₂) и теории функционала плотности (ТФП, базис B3LYP/3-21G*) по программе Gaussian 09 [29], а также полуэмпирического метода PM7 (MOPAC 2012) [32, 33] в кластерном приближении и с периодическими граничными условиями. Следует отметить, что базис 6–31G** несколько шире (например, 15 и 36 базисных функций для O и Ti, соответственно), чем DGDZVP (14 и 24 базисных функции для O и Ti).

В случае периодических граничных условий использованы различные расширенные ячейки (рис. 1), включающие от 18 до 108 формульных единиц TiO₂ (PM7). Кроме того, электронное строение анатаза рассчитано методом DFTB+ [34] с периодическими граничными условиями для ячейки из двух формульных единиц.

Все кластеры и суперячейки имели закрытые оболочки. Расчеты во всех случаях выполнены с полной оптимизацией геометрии кластеров и суперячеек (исключая расчеты DFTB+).

Интегральную плотность электронных состояний (ИПЭС) рассчитывали согласно формуле

$$\rho(E) = (2\pi\sigma^2)^{-0.5} \sum_l \exp[-(E-E_l)/2\sigma^2],$$

где E_l – энергия l -той орбитали и σ^2 – дисперсия распределения.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При расчетах электронной структуры анатаза с использованием периодических граничных условий размеры суперячейки (рис. 1) слабо влияют на строение ВВЗ и дна зоны проводимости (рис. 2). Однако более детальное рассмотрение области запрещенной зоны (рис. 2, вставка) показывает некоторое ее сужение с ростом размеров ячейки при использовании идентичной дисперсии ($\sigma^2 = 1$ эВ) интегральной плотности электронных состояний (ИПЭС), нормированной на единицу по площади под кривой. Этот результат соответствует изменению ширины зоны занятых уровней при увеличении числа электронов в рассчитываемой системе (вследствие принципа Паули). Причем, легко заметить, что край ВВЗ смещается больше (вследствие роста числа электронов в суперячейке), чем дно зоны проводимости, обусловленное вакантными состояниями

(рис. 2). Следует отметить, что количество учтенных вакантных орбиталей (локализованных выше потолка запрещенной зоны)

было различно, что определило отличия максимальной интенсивности ИПЭС при $E > 0$.

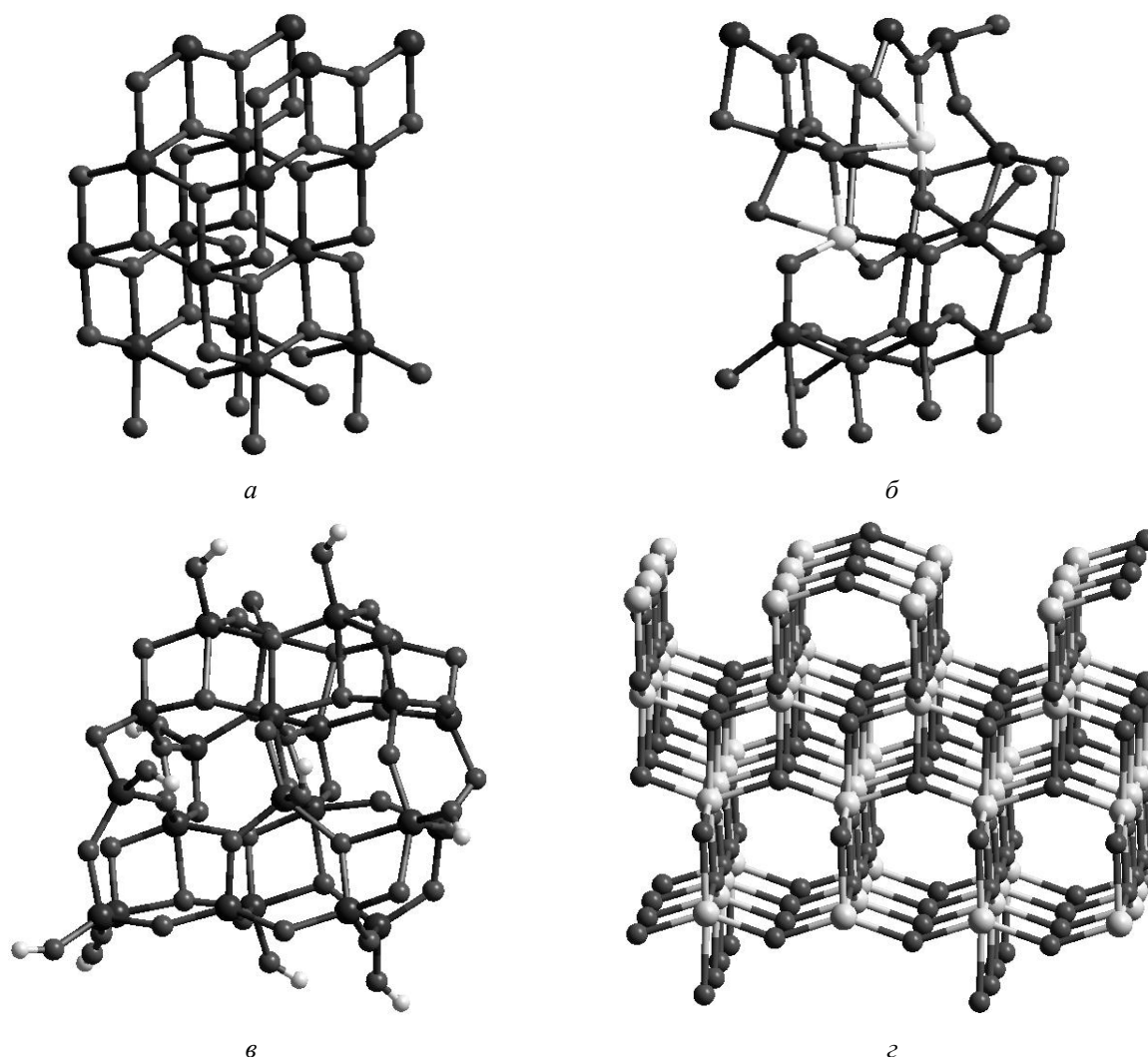


Рис. 1. Расширенные ячейки анатаза, использованные в расчетах с периодическими граничными условиями (*а, б, г*), и кластер анатаза с гидроксильными группами (*в*); анатаза, допированный Zn ($2\text{Zn}/14\text{Ti}/32\text{O}$) (*б*)

Во всех рассмотренных случаях системы имели замкнутые электронные оболочки, поэтому для допантов – атомов металлов с четным числом электронов (Ca, Cr, Fe, Ni, Zn, Sr, Zr, Mo) – расчеты были проведены с одним (0.93–5.56 ат. %) и двумя (1.86–11.11 ат. %) атомами допанта в ячейке (рис. 3). В случае атомов с нечетным числом электронов (V, Mn, Co, Cu) в суперячейке было два атома допанта (рис. 4–7) или один при замещении O на N, например В/Н (рис. 7). В кластерных расчетах использовали группы OH на границах, поэтому, изменяя число протонов для электро-

нейтральности системы, рассчитывали кластеры и с одним атомом допанта с нечетным числом электронов, например V-TiO₂ (рис. 8 б).

Допирование анатаза хромом (рис. 3 а, тип ячейки – на рис. 1 а при 5.56 ат. % хрома, метод PM7 с периодическими граничными условиями) сужает запрещенную зону примерно на 0.5 эВ, причем эффекты замещения одного или двух атомов титана на атомы хрома близки. Большее смещение наблюдается для ИПЭС у потолка ВВЗ, поскольку у атома хрома большее число валентных электронов ($3d^5/4s^1$), чем у атома титана ($3d^2/4s^2$).

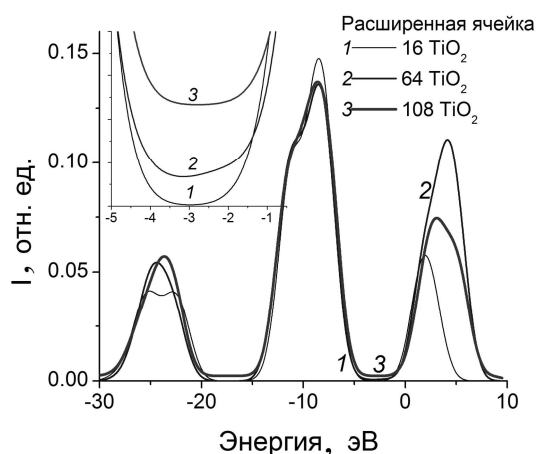
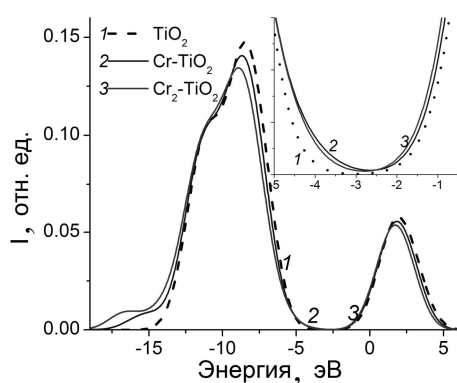


Рис. 2. Интегральные плотности электронных состояний исходного анатаза, рассчитанные методом РМ7 с оптимизацией и с периодическими граничными условиями для расширенных ячеек, включающих 18 (1), 64 (2) и 108 (3) формульных единиц TiO_2 ; вставка показывает область запрещенной зоны

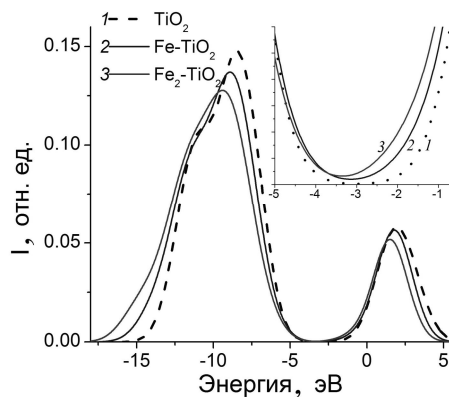
В отличие от хрома, атомы железа ($3d^6/4s^2$) фактически проявляют более низкую валентность (2+ или 3+). Поэтому при допировании анатаза железом наблюдается большее смещение ИПЭС у дна зоны проводимости, чем у потолка ВВЗ (рис. 3 б).

Аналогичное различие (как в случае Cr и Fe) наблюдается для Ni с оболочкой $3d^8/4s^2$ (рис. 3 в) и Zn с оболочкой $3d^{10}/4s^2$ (рис. 3 з). При этом, влияние Ni и Zn как допантов более сильное, чем эффекты Cr и Fe (рис. 3).

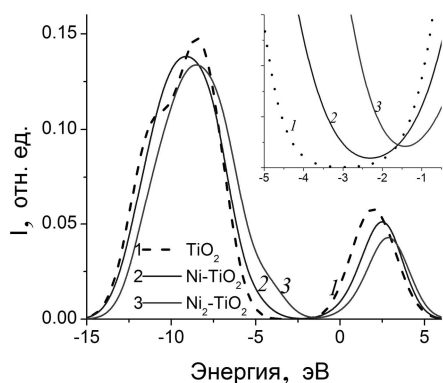
При допировании анатаза примесными атомами V ($3d^3/4s^2$), Mn ($3d^5/4s^2$), Co ($3d^7/4s^2$) и Cu ($3d^{10}/4s^1$) наиболее сильный эффект сужения запрещенной зоны (более, чем на 1 эВ) характерен для $\text{Co}_2\text{-TiO}_2$ (рис. 4). Для $\text{V}_2\text{-TiO}_2$ наблюдается заметное увеличение интенсивности ИПЭС посередине запрещенной зоны, но по краям происходит уширение зоны.



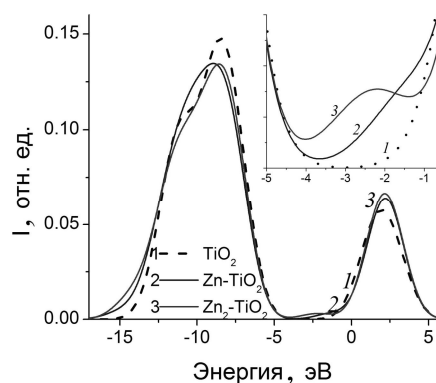
а



б



в



з

Рис. 3. Интегральные плотности электронных состояний исходного и допированного анатаза, рассчитанные методом РМ7 с периодическими граничными условиями для ячейки, показанной на рис. 1 а с одним или двумя атомами металла-допанта, изоморфно замещающими атомы Ti, как показано на рис. 1 б, в случае атомов Cr (а), Fe (б), Ni (в) и Zn (з)

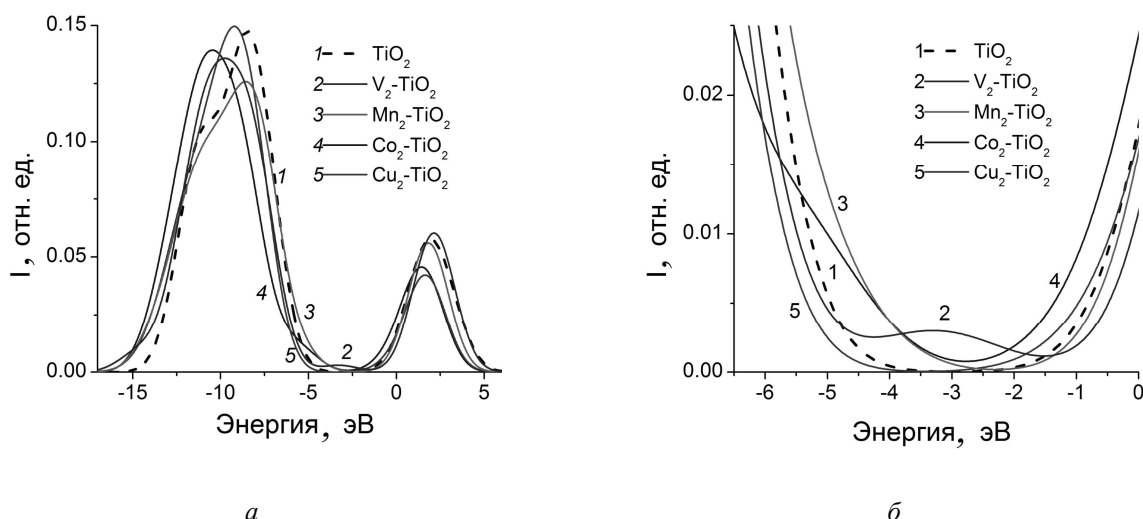


Рис. 4. Интегральные плотности электронных состояний исходного и допированного анатаза, рассчитанные методом РМ7 с периодическими граничными условиями для ячейки, показанной на рис. 1 *а* с двумя атомами металла, изоморфно замещающими атомы Ti, как показано на рис. 1 *б*, в случае атомов V, Mn, Co и Cu (область запрещенной зоны показана более детально на рисунке (*б*))

Еще большее негативное смещение потолка ВВЗ наблюдается для $\text{Cu}_2\text{-TiO}_2$ (рис. 4, кривая 5). Это негативное влияние допантов объясняется большим их содержанием (11.1 ат. %) в ячейке. Обычно сужение запрещенной зоны имеет место при меньшем содержании допанта. Так, расчеты для суперячейки из 48 формульных единиц TiO_2 и соответствующей системы $\text{Cu}_2\text{-TiO}_2$ (рис. 5) показывают сужение запрещенной зоны в допированном анатазе при содержании меди в 4.2 ат. % в отличие от системы при 11.1 ат. % меди (рис. 4).

В целом, кластерные расчеты методом РМ7 дают картину изменений запрещенной зоны при допировании анатаза (рис. 6), аналогичную полученной в рамках расчетов с периодическими граничными условиями (рис. 2–5). Хотя наблюдаются и отличия. Например, при допировании анатаза Zn кластерные расчеты дают даже некоторое увеличение (примерно на 0.2 эВ) ширины запрещенной зоны, а ИПЭС у дна зоны проводимости практически не изменяется (рис. 6 *а, б*) в отличие от данных расчетов с периодическими граничными условиями (рис. 3 *з*).

Как внедренные 3*d*-металлы изменяют электронное строение анатаза, так и такие примесные атомы как Ca или В/Н (рис. 7) или атомы более тяжелых металлов Sr, Zr, Mo (рис. 5 *б*). Отличия не только в электронной структуре допантов и атомов решетки анатаза, но и в атомных (ионных) радиусах атомов

влияют на электронную структуру твердого тела. В случае изоэлектронных примесей отличия в размерах атомов (катионов) металлов приводят к достаточно сильным искажениям решетки, а, следовательно, и к изменениям зонной структуры твердого тела, например, Zr в решетке анатаза (рис. 5 *б*). Внедрение Zr в анатаз дает смещение запрещенной зоны вверх без существенного сужения (кривые 3 и 4). Sr как допант приводит к уширению запрещенной зоны (рис. 5 *б*, кривые 1 и 2). А внедрение Mo и Mo/N дает противоположное смещение запрещенной зоны (кривые 5 и 6) по сравнению с Zr.

Отличия в рассчитываемой электронной структуре обусловлены и отличиями в использованных базисах в кластерных подходах – неэмпирические расчеты дают более широкую запрещенную зону и более низко лежащие занятые уровни (рис. 8 *а*), чем ТФП расчеты (рис. 8 *б*). Обычно методы ТФП хорошо передают ширину зон [20] и особенно при расчетах с периодическими граничными условиями. Это хорошо видно из расчетов электронного строения анатаза методом DFTB+ с использованием ячейки из двух формульных единиц (рис. 8 *а*, кривая 2). Так, пик ВВЗ DFTB+ (около -5 эВ) сдвинут примерно на 10 эВ по сравнению с данными *ab initio* (около -15 эВ, рис. 8 *а*). Кластерный расчет методом ТФП дает сдвиг пика ВВЗ (рис. 8 *б*) по сравнению с пиком ВВЗ DFTB+ вдвое меньше (~5 эВ), чем *ab initio* (~10 эВ).

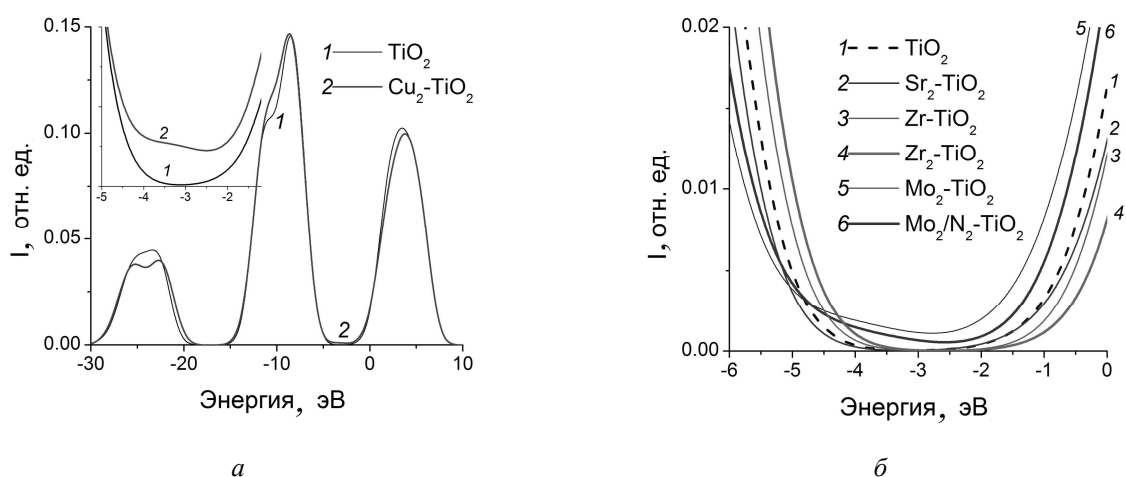


Рис. 5. Интегральные плотности электронных состояний, рассчитанные методом PM7 с периодическими граничными условиями, для исходного из 48 формульных единиц TiO_2 и допированного анатаза (а) с двумя атомами Cu, изоморфно замещающими атомы Ti и (б) с атомами Sr, Zr и Mo, а также двумя атомами Mo вместо Ti и двумя атомами N вместо атомов O

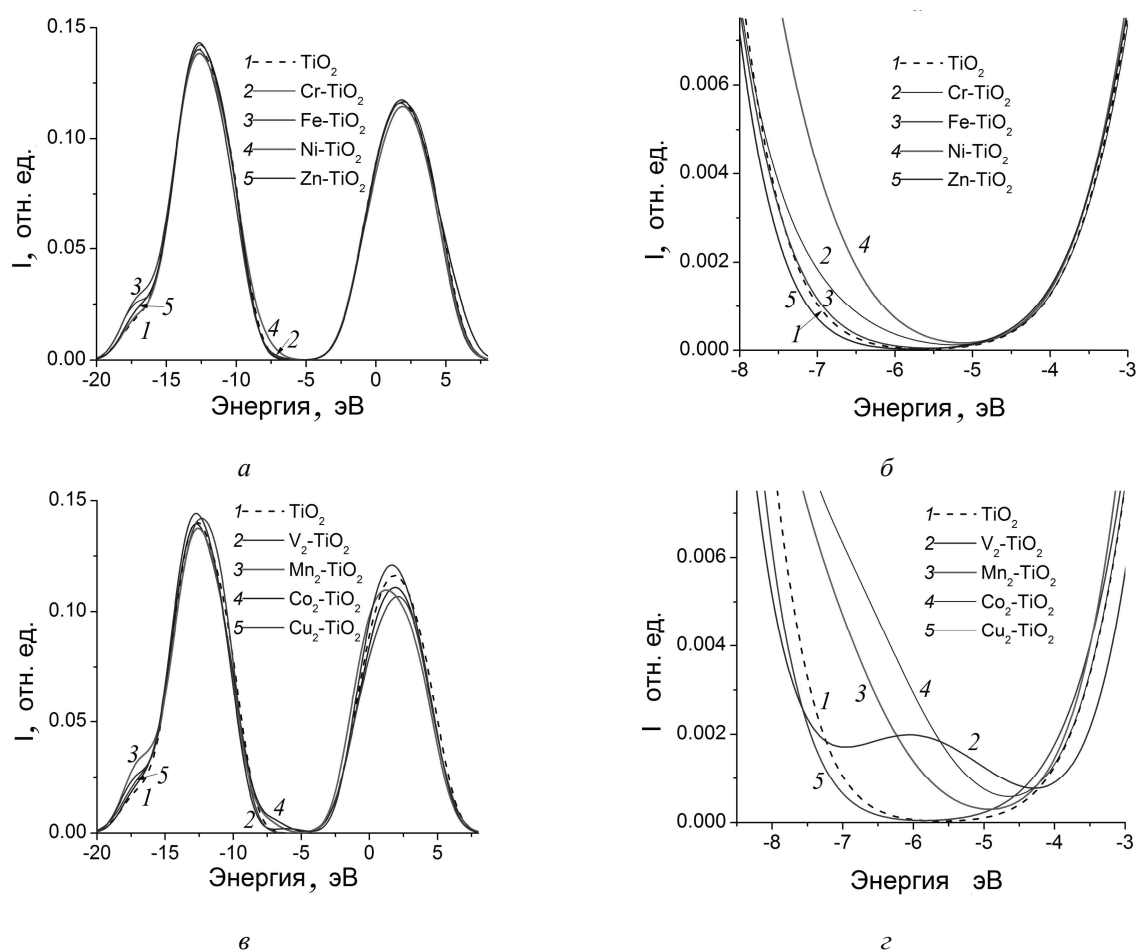


Рис. 6. Интегральные плотности электронных состояний исходного и допированного анатаза, рассчитанные методом PM7 в кластерном приближении (рис. 1 в) с одним или двумя атомами металла, изоморфно замещающими атомы Ti, в случае атомов Cr, Fe, Ni и Zn (а, б) и V, Mn, Co и Cu (в, г) (область запрещенной зоны показана более детально на рисунках (б, г))

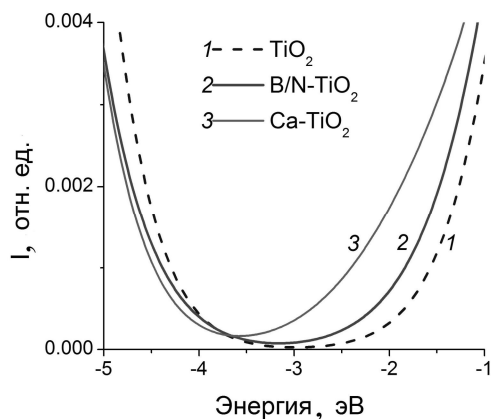


Рис. 7. Интегральные плотности электронных состояний исходного (кривая 1) и допированного (кривые 2 и 3) анатаза, рассчитанные методом РМ7 с периодическими граничными условиями с ячейкой (рис. 1 а) и атомами В и N, изоморфно замещающими атомы Ti и O, соответственно (красный анатаз) (кривая 2) и Са вместо Ti (кривая 3), в области запрещенной зоны (нормированное сужение запрещенной зоны соответствует 0.55 эВ, т.е. $E_g = 2.6$ эВ для V/N-TiO₂ и 0.73 эВ ($E_g = 2.4$ эВ) для Ca-TiO₂)

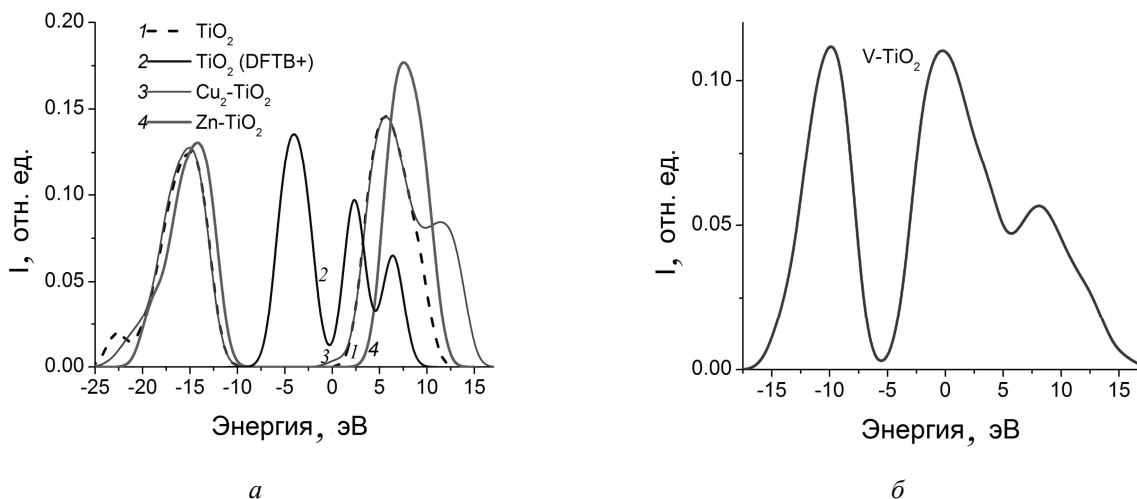


Рис. 8. Интегральные плотности электронных состояний исходного и допированного анатаза, рассчитанные неэмпирическим методом (базис 6-31G** (энергия)/DGDZVP (геометрия) (TiO₂) и DGDZVP (допированный TiO₂)) и ТФП (базис V3LYP/3-21G*) в кластерном приближении (рис. 1 б) с одним или двумя атомами металла, изоморфно замещающими атомы Ti, в случае атомов Cu и Zn (а) и V (б), а также чистый анатаз, рассчитанный методом DFTB+ с периодическими граничными условиями (а, кривая 2)

ВЫВОДЫ

Применение периодических граничных условий для расширенных элементарных ячеек из 18 или более формульных единиц TiO₂ в рамках полуэмпирического метода РМ7 позволяет более надежно исследовать изменение электронного (зонного) строения анатаза, допированного различными элементами, чем в случае использования кластерных подходов даже для достаточно больших систем. В то же время кластерный подход при использовании методов ТФП дает результаты,

близкие к экспериментальным. Неэмпирические расчеты в кластерном приближении дают менее надежные результаты, чем ТФП. Наиболее достоверные данные для чистого анатаза получены методом ТФП с периодическими граничными условиями (метод DFTB+).

В зависимости от типа допанта возможен более существенный сдвиг ИПЭС в области потолка ВВЗ (допаны с избыточным числом валентных электронов по отношению к Ti) или дна зоны проводимости (допаны с меньшим числом валентных электронов, чем Ti). Кроме

того, различия в ионных радиусах решеточных и примесных как изоэлектронных, так и неизоэлектронных атомов могут вносить дополнительные изменения в зонную структуру допированного анатаза, как и изменение концентрации допанта и его распределение в объеме кристалла. При значительном увеличении концентрации допанта возможно уширение запрещенной зоны, что можно

рассматривать как негативный эффект. Поэтому для фотокаталитических целей оптимальное содержание допанта в анатазе может составлять от долей процента до нескольких процентов в зависимости от электронного строения и размеров внедренных катионов металлов, замещающих Ti и анионов (например, N и S), замещающих ионы кислорода в решетке.

Електронна структура допованого металами анатазу, що розрахована з періодичними граничними умовами і в кластерному наближенні

В.М. Гунько

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, vlad_gunko@ukr.net*

В кластерному наближенні (методи PM7, ТФГ, ab initio) та з використанням періодичних граничних умов (DFTB+, PM7 з розширеною коміркою з 18, 48, 64 та 108 формульних одиниць TiO₂) розглянуто зміни електронної структури анатазу, допованого 3d- та 4d-металами, Sr, Ca і В/Н. Найбільш надійні результати отримано при використанні періодичних граничних умов і ТФГ. Проникнення в ґратку анатазу неізоелектронної домішки приводить головним чином до змін електронної структури біля верхньої межі валентної зони, якщо атоми допantu мають надлишок валентних електронів, і біля зони провідності, коли вони мають дефіцит валентних електронів по відношенню до атома титану.

Ключові слова: кластерне квантовохімічне наближення, електронна структура, допований металами анатаз

Electronic structure of metals-doped anatase calculated using periodic boundary conditions and cluster approach

V.M. Gun'ko

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, vlad_gunko@ukr.net*

Changes in the electronic structure of anatase doped with 3d and 4d metals, Sr, Ca and B/N were analyzed using a cluster approach (PM7, DFT, ab initio methods) and periodic boundary conditions (DFTB+, PM7 using super-cells with 18, 48, 64 and 108 TiO₂ units). Most appropriate results were obtained using periodic boundary conditions and DFT methods. Embedding of impurities into the anatase structure leads to main changes in the electronic structure around the top of the valence band if the dopant has an excess of valence electrons with respect to Ti atoms or at the bottom of the conduction zone if the dopant has a lower number of valence electrons than Ti has.

Keywords: cluster quantum chemical approach, electronic structure, anatase doped with metals

ЛИТЕРАТУРА

1. *Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T.* Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results // *Chem. Rev.* – 1995. – V. 95. – P. 735–758.
2. *Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T.* TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications, University of Tokyo, BKC, Inc., Tokyo, 1999. – 176 p.
3. *Emori M., Sugita M., Ozawa K., Sakama H.* Electronic structure of epitaxial anatase TiO₂ films: Angle-resolved photoelectron spectroscopy study // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85, 035129. – P. 1–6.
4. *Lei Y., Liu H., Xiao W.* First principles study of the size effect of TiO₂ anatase nanoparticles in dye-sensitized solar cell // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* – 2010. – V. 18, 025004. – P. 1–9.
5. *Šćepanović M.J., Grujić-Brojčin M., Dohčević-Mitrović Z.D., Popović Z.V.* Characterization of anatase TiO₂ nanopowder by variable-temperature Raman spectroscopy // *Sci. Sintering.* – 2009. – V. 41. – P. 67–73.
6. *Lazzeri M., Vittadini A., Selloni A.* Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63, 155409. – P. 1–9.
7. *Yin W.-J., Chen S., Yang J.-H. et al.* Effective band gap narrowing of anatase TiO₂ by strain along a soft crystal direction // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96, 221901. – P. 1–3.
8. *Minaev B.F., Baryshnikov G.V., Minaeva V.A.* Electronic structure and spectral properties of the triarylamine-dithienosilole dyes for efficient organic solar cells // *Dyes Pigments.* – 2011. – V. 92, N 1. – P. 531–536.
9. *Liu G., Yin L.-C., Wang J. et al.* A red anatase TiO₂ photocatalyst for solar energy conversion // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5. – P. 9603–9610.
10. *Zimmermann R., Steiner P., Claessen R. et al.* Electronic structure systematics of 3d transition metal oxides // *J. Electron Spectros. Related Phenom.* – 1998. – V. 96. – P. 179–186.
11. *Patrick C.E., Giustino F.* GW quasiparticle bandgaps of anatase TiO₂ starting from DFT+U // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2012. – V. 24, 202201. – P. 1–5.
12. *Gong S., Liu B.-G.* Electronic structures and optical properties of TiO₂: Improved density-functional-theory investigation // *Chin. Phys. B.* – 2012. – V. 21, 057104. – P. 1–7.
13. *Umebayashi T., Yamaki T., Itoh H., Asai K.* Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations // *J. Phys. Chem. Solid.* – 2002. – V. 63. – P. 1909–1920.
14. *Wang Y., Doren D.J.* Electronic structures of V-doped anatase TiO₂ // *Solid State Communications.* – 2005. – V. 136. – P. 142–146.
15. *Alexopoulos K., Hejduk P., Witko M. et al.* Theoretical study of the effect of (001) TiO₂ anatase support on V₂O₅ // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 3115–3130.
16. *Hanaor D.A.H., Assadi M.H.N., Li S. et al.* *Ab initio* study of phase stability in doped TiO₂ // *Comput. Mech.* – 2012. – V. 50. – P. 185–194.
17. *Geng W.T., Kim K.S.* Interplay of local structure and magnetism in Co-doped TiO₂ anatase // *Solid State Comm.* – 2004. – V. 129. – P. 741–746.
18. *Lee C., Aikens C.M.* Effects of Mn-doping on (TiO₂)_n (n = 2–5) complexes // *Comput. Theor. Chem.* – 2013. – V. 1013. – P. 32–45.
19. *Sun S., Ding J., Bao J. et al.* Photocatalytic degradation of gaseous toluene on Fe-TiO₂ under visible light irradiation: A study on the structure, activity and deactivation mechanism // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258. – P. 5031–5037.
20. *Yu Q., Jin L., Zhou C.* *Ab initio* study of electronic structures and absorption properties of pure and Fe³⁺ doped anatase TiO₂ // *Solar Energy Mater. Solar Cell.* – 2011. – V. 95. – P. 2322–2326.
21. *Niu M., Cheng D., Cao D.* Enhanced photoelectrochemical performance of anatase TiO₂ by metal-assisted S-O coupling for water splitting // *Int. J. Hydrogen Energ.* – 2013. – V. 38. – P. 1251–1257.
22. *Shirley R., Inderwildi O.R., Kraft M.* Electronic and optical properties of aluminium-doped anatase and rutile TiO₂ from *ab initio* calculations // University of Cambridge, Cambridge, UK. – 2009. – Preprint N 71. – P. 1–22.
23. *Song K., Han X., Shao G.* Electronic properties of rutile TiO₂ doped with 4d transition metals: First-principles study // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 551. – P. 118–124.
24. *Bian L., Song M., Zhou T. et al.* Band gap calculation and photo catalytic activity of rare earths doped rutile TiO₂ // *J. Rare Earths.* – 2009. – V. 27. – P. 461–468.

25. *Lippens P.E., Chadwick A.V., Weibel A. et al.* Structure and chemical bonding in Zr-doped anatase TiO₂ nanocrystals // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 43–47.
26. *Gao P., Wu J., Liu Q.-J., Zhou W.-F.* First principles study on anatase TiO₂ codoped with nitrogen and praseodymium // *Chin. Phys. B.* – 2010. – V. 19, 087103. – P. 1–9.
27. *Li L., Yang W., Ding Y., Zhu X.* First principles study of the electronic structure of hafnium-doped anatase TiO₂ // *Journal of Semiconductors.* – 2012. – V. 33, 012002. – P. 1–4.
28. *Hou X.-G., Liu A.-D., Huang M.-D. et al.* First principles band calculations on electronic structures of Ag-doped rutile and anatase TiO₂ // *Chin. Phys. Lett.* – 2009. – V. 26, 077106. – P. 1–4.
29. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision D.01, Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2013.
30. *Godbout N., Salahub D.R., Andzelm J., Wimmer E.* Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation // *Can. J. Chem.* – 1992. – V. 70. – P. 560–571.
31. *Sosa C., Andzelm J., Elkin B.C. et al.* A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 6630–6636.
32. *Stewart J.J.P.* MOPAC 2012, Colorado Springs, CO: Stewart Computational Chemistry, USA, <http://openmopac.net/>, 2013.
33. *Maia J.D.C., Carvalho G.A.U., Mangueira C.P.Jr. et al.* GPU linear algebra libraries and GPGPU programming for accelerating MOPAC semiempirical quantum chemistry calculations // *J. Chem. Theory Comput.* – 2012. – V. 8. – P. 3072–3081.
34. *Aradi B., Hourahine B., Frauenheim Th.* DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – V. 111, N 26. – P. 5678–5684.

Поступила 02.12.2013, принята 02.04.2014