

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЦЕНТРІВ АДСОРБЦІЇ ОРТОФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ НА ГІДРАТОВАНИЙ ПОВЕРХНІ АНАТАЗУ

О.В. Філоненко, Є.М. Дем'яненко, В.В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: oksana.filonenko@isc.gov.ua*

Методом теорії функціоналу густини (обмінно-корреляційний функціонал PBE0, базисний набір 6-31 G(d,p)) проведено квантово-хімічне моделювання центрів адсорбції ортофосфорної кислоти на гідратованій поверхні анатазу. Вплив водного середовища враховувався в рамках континуальної моделі розчинника. У роботі застосовано кластерний підхід. Поверхня анатазу представлена нейтральним кластером $Ti(OH)_4(H_2O)_2$. Результати аналізу геометричних і енергетичних характеристик всіх розрахованих комплексів свідчать, що найбільша енергія взаємодії притаманна міжмолекулярному комплексу ортофосфорної кислоти і гідратованої поверхні анатазу, в якому атом Оксигену фосфорильної групи ($O=P\equiv$) утворює водневий зв'язок з атомом Гідрогену координованої молекули води кластера $Ti(OH)_4(H_2O)_2$, а два атоми Гідрогену гідроксильних груп молекули ортофосфорної кислоти формують два водневі зв'язки з двома атомами Оксигену титанольних груп. Енергетичний ефект утворення цього комплексу становить $-134,0$ кДж/моль. Енергетичний ефект утворення комплексу з розділеними зарядами за рахунок перенесення протона з молекули H_3PO_4 на кластер $Ti(OH)_4(H_2O)_2$ з утворенням дигідрогенфосфат аніона та протонованої форми титанольної групи ($\equiv TiOH_2^+$) становить $-131,1$ кДж/моль, що вказує на меншу термодинамічну ймовірність такої міжмолекулярної взаємодії. Найменша термодинамічна ймовірність ($-123,9$ кДж/моль) комплексоутворення ортофосфорної кислоти з гідратованою поверхнею анатазу, в якому молекула води виходить з координаційної сфери атома Титану. Результати розрахунку свідчать про можливу адсорбцію у водному розчині молекули H_3PO_4 на гідратованій поверхні анатазу. Врахування впливу розчинника в рамках поляризаційного континууму незначно змінює енергію адсорбції, яка становить $-44,5$ кДж/моль; для умов вакууму ця величина складає $-49,0$ кДж/моль.

Ключові слова: *поверхня анатазу, адсорбція фосфорної кислоти, супермолекулярне наближення, метод функціонала густини*

Вступ

Діоксид титану (TiO_2) широко застосовується в багатьох сферах, зокрема в медицині, фармакології та фотокаталізі, завдяки таким своїм властивостям, як хімічна та оптична стабільність, нетоксичність та низька вартість. На нанорівні найбільш стійким поліморфом TiO_2 є анатаз, який також широко використовується у каталізі, фото- та електрохімії [1–3]. Надзвичайно важливим для медицини є встановлення природи взаємодії поверхневих груп анатазу з функціональними групами біооб'єктів. Відомо [4], що в живій природі широко розповсюджені фосфорні естери та ангідриди. Молекули ДНК та РНК, які є носіями генетичної інформації, є фосфодіестерами. Молекули-резервуари

біохімічної енергії (аденозинтрифосфат, креатинфосфат, фосфоенолпируват), а також більшість ферментів – естери фосфорної чи пірофосфорної кислот. Поверхня титану, що використовується для виготовлення імплантатів, зазвичай покрита шаром його діоксидів, які контактують та взаємодіють з біологічними рідинами, де концентрація фосфатів достатньо висока, що актуалізує вивчення взаємодії похідних фосфору з гідратованою поверхнею діоксиду титану.

У літературі існує невелика кількість теоретичних робіт, щодо дослідження адсорбції фосфатів на поверхні анатазу. Так, у роботах [5 – 8] розглянута адсорбція фосфорорганічних сполук, а саме фосфонатів та фосфонових кислот. Показано, що фосфонати зв'язуються поверхнею анатазу при координації фосфорильного атома Оксигену ($O=P\equiv$) до п'ятикоординованого поверхневого атома Ті з виникненням $TiO-P$ зв'язку, тобто адсорбція включає утворення внутрішньосферних комплексів. У згаданих роботах розрахунки проведено в умовах вакууму для чистих поверхонь анатазу, тобто без врахування наявних гідроксильних груп та координаційно зв'язаних молекул води. Щоб наблизитись до умов експерименту, бажано дослідити взаємодію фосфатів на гідроксильованій поверхні титану з врахуванням впливу розчинника, тобто води.

Комплекс вважається внутрішньосферним, коли аніон, що сорбується безпосередньо зв'язаний з поверхневим атомом. А якщо між аніоном і поверхнею зберігається прошарок гідратної води аніона чи поверхневих іонів комплекс вважається зовнішньосферним та існує завдяки електростатичним силам зв'язування. Зовнішньосферні комплекси є аналогами іонних пар [9].

Адсорбцію солей KH_2PO_4 , $KH_3P_2O_7$ та $KH_4P_3O_{10}$ на гідратованих (100) та (101) гранях анатазу з безпосереднім включенням молекул H_2O у розрахунок для врахування впливу розчинника було досліджено методами молекулярної динаміки та функціонала електронної густини з накладанням умов періодичності [10]. У цій роботі розглянуто різні варіанти координації фосфатів, а саме формування моно-, бі- та тридендатних внутрішньосферних комплексів з утворенням відповідної кількості $Ti-O-P$ зв'язків. Співставляючи свої теоретично отримані дані з експериментальними результатами ЯМР спектроскопії, автори [10] дійшли висновку, що аніон $H_2PO_4^-$ хемосорбується на гідратованих (100) та (101) гранях анатазу переважно з утворенням бідендатних комплексів. Не виключено співіснування бідендатних та тридендатних комплексів, утворення яких є термодинамічно вигідним.

Адсорбцію неорганічних фосфатів, молекули яких містять у своєму ланцюгу від одного до трьох атомів фосфору, експериментально досліджено [4] в залежності від рН та іонної сили розчину на поверхні нанокристалічного діоксиду титану. Взаємодію між фосфатами та оксидом представлено як утворення адсорбційних комплексів відповідно до положень теорії комплексоутворення на поверхні [11]. Показано, що адсорбцію неорганічних фосфатів на поверхні нанокристалічного діоксиду титану можна інтерпретувати як утворення зовнішньо- та внутрішньосферних адсорбційних комплексів за рахунок двох типів взаємодії: електростатичної та ковалентної.

Наявні в літературі дані, як експериментальні так і теоретичні, досить неоднозначні і не дають точної відповіді на питання щодо природи зв'язку в утворених на поверхні анатазу комплексах.

Метою даної роботи є з'ясування за допомогою комп'ютерного моделювання ймовірних шляхів перебігу адсорбції ортофосфорної кислоти на гідратованій поверхні анатазу.

Відомо, що в залежності від рН функціональні групи діоксиду титану в водних розчинах електролітів присутні на поверхні в нейтральній ($\equiv TiOH$), протонованій ($\equiv TiOH_2^+$) і іонізованих ($\equiv TiO^-$) формах. У кислому середовищі гідроксильні групи в

основному протоновані, а при рН вище точки нульового заряду ($pH_{ТНЗ} = 6.5$) переважають іонізовані групи [12] (див. рис. 1).

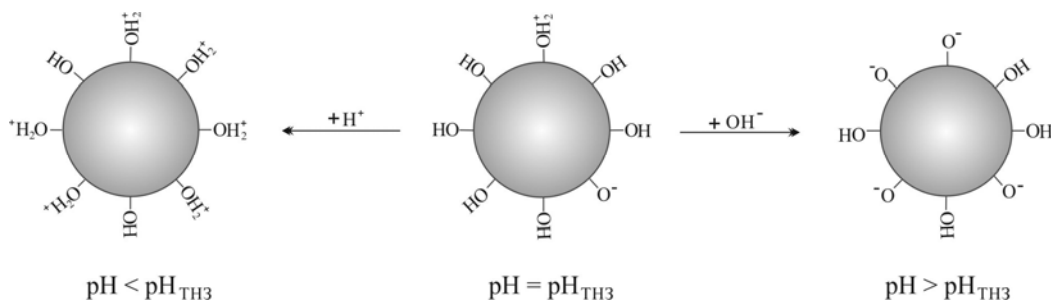


Рис. 1. Вплив рН середовища на заряд поверхні TiO_2 .

Важливо врахувати не лише стан функціональних груп поверхні оксиду, але й форми, в якій молекули, що адсорбуються, присутні в розчинах в залежності від рН. Експериментально встановлено, що в розчині ортофосфornoї кислоти (рН 2) у рівновазі знаходяться нейтральна молекулярна форма та моноаніон. Подальша іонізація та утворення відповідних аніонів із більшими величинами зарядів відбувається при підвищенні рН розчину.

Методи та об'єкти дослідження

Розрахунки виконано методом теорії функціоналу густини з використанням обмінно-корреляційного функціоналу PBE0 [13] та валентно-розщепленого базисного набору 6-31 G(d,p). Як показано в [14], дана методика для систем типу анатаз та рутил забезпечує отримання теоретично розрахованих структурних та енергетичних характеристик, які добре узгоджуються з експериментальними. Вплив водного середовища враховувався в рамках континуальної моделі розчинника (PCM) [15, 16]. Рівноважні просторові структури вихідних речовин та продуктів реакцій були знайдені мінімізацією норми вектора градієнту повної енергії. Стаціонарність точок, які відповідають мінімумам оптимізованих структур, доведена відсутністю від'ємних власних значень матриць Гессе. Всі розрахунки виконані, використовуючи програмний комплекс PC GAMESS А.Г. Грановського (версія FireFly 8.2.0) [17].

При визначенні найпростішої моделі гідратованої поверхні анатазу, для дослідження взаємодії з ортофосфornoю кислотою виходили із наступного: за основу, при його побудові було використано рентгеноструктурні дані елементарної комірки об'ємної фази анатазу (рис. 2, а) [2]. Як відомо, структурною одиницею кристалічної ґратки анатазу є спотворенні октаедри TiO_6 , сполучені спільними ребрами. Кожен октаедр має чотири спільних ребра із сусідами, що утворюють зигзагоподібні ланцюги. У атомі Титану є чотири валентні електрони і він у анатазі шестикоординований, тобто оточений 6 атомами Оксигену, чотири з яких знаходяться в екваторіальному положенні, а два в аксіальному. У об'ємних кристалах анатазу існує два типи зв'язків $Ti-O$: екваторіальні – короткі (1,934 Å) і аксіальні – довгі (1,98 Å). Зв'язки $Ti-O$ розглядають як накладання чотирьох ковалентних та двох дативних зв'язків. Два довгих дативних зв'язки є осьовими [3]. Обірвані валентності атомів Оксигену октаедра TiO_6 насичувались приєднанням атомів Гідрогену так, що в екваторіальних положеннях розміщувались $O-H$ групи, а в аксіальних – молекули H_2O . Як і на поверхні анатазу, в структурі даної моделі є два типи атомів Оксигену, а саме двох- та трикоординовані (рис. 2, б).

В результаті оптимізації будови кластера $Ti(OH)_4(OH_2)_2$ (рис. 2, б) його структура дещо деформується в порівнянні з ідеальною, що зумовлено утворенням двох слабких водневих внутрімолекулярних зв'язків (рис. 2, в). Дативні $Ti-O$ зв'язки стають дещо

подовжені 2,23 та 2,24 Å, а довжини чотирьох ковалентних становлять 1,80, 1,86, 1,88 та 1,96 Å. Крім цього, існує ще один комплекс (рис. 2, з), який утворюється внаслідок так званого псевдообертання Бері – внутрімолекулярного переходу [18], при якому одна з дативно зв'язаних груп –ОНН переходить в екваторіальне положення, $\angle\text{O-Ti-O}$ в угрупованні ННО–Тi–ОНН дорівнює $79,52^\circ$, в той час як у вихідній структурі він становив $172,06^\circ$. Останній комплекс є на $60,2$ кДж/моль термодинамічно стабільніший за комплекс, що наведений на рис. 2, в, тому в подальших розрахунках і побудові міжмолекулярних комплексів з ортофосфорною кислотою було використано саме кластер $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ зображений на (рис. 2, з).

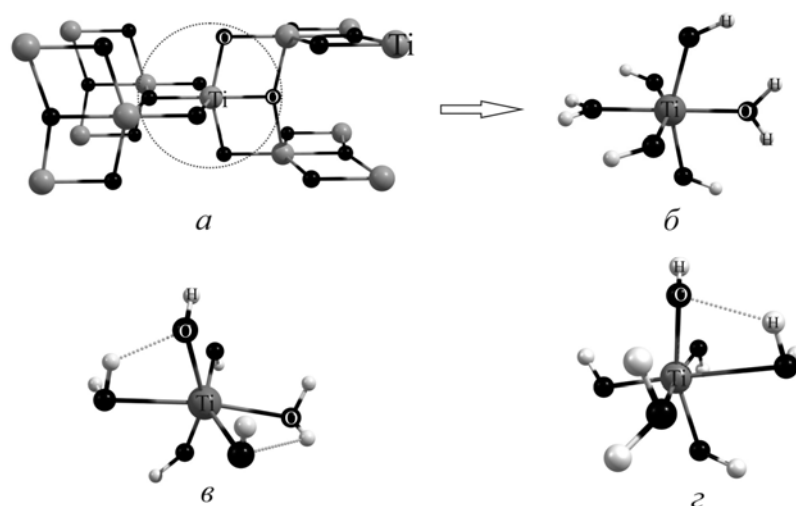


Рис. 2. Елементарна комірка анатазу (а), вихідна структура кластера $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (б), оптимізована структура $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ кластера з аксіальним розміщенням молекул води відносно атома Титану (в), альтернативна оптимізована структура $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ кластера з екваторіальним розміщенням молекул води (з)

Енергетичний ефект (ΔE) міжмолекулярної взаємодії ортофосфорної кислоти з кластерами $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ визначався згідно формули (1):

$$\Delta E = E_{tot}[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdots \text{H}_3\text{PO}_4] - [E_{tot}[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2] + E_{tot}(\text{H}_3\text{PO}_4)], \quad (1)$$

де – $E_{tot}[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdots \text{H}_3\text{PO}_4]$, $E_{tot}[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ та $E_{tot}(\text{H}_3\text{PO}_4)$ повні енергії оптимізованих при 0 К структур міжмолекулярного комплексу ортофосфорної кислоти із титановмісним кластером, кластера $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ та молекули H_3PO_4 відповідно.

Адсорбція ортофосфорної кислоти на моделі гідратованої поверхні анатазу $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ у водному розчині розглядалась як процес заміщення молекул води на поверхні анатазу молекулою ортофосфорної кислоти (рис. 3). Тому енергія адсорбції (ΔE_{ads}) розраховувалась за наступною формулою:

$$\Delta E_{ads} = [E_{tot}(\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdots \text{H}_3\text{PO}_4) + E_{tot}(10\text{H}_2\text{O})] - [E_{tot}(\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdots 5\text{H}_2\text{O}) + (E_{tot}(\text{H}_3\text{PO}_4 \cdots 5\text{H}_2\text{O}))], \quad (2)$$

де $E_{tot}(\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdots \text{H}_3\text{PO}_4)$, $E_{tot}(10\text{H}_2\text{O})$, $E_{tot}(\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdots 5\text{H}_2\text{O})$ та $E_{tot}(\text{H}_3\text{PO}_4 \cdots 5\text{H}_2\text{O})$ – повні енергії адсорбційного комплексу ортофосфорної кислоти із поверхнею анатазу, міжмолекулярного комплексу утвореного внаслідок взаємодії двох кластерів води з п'яти молекул H_2O , гідратованої поверхні анатазу та міжмолекулярного комплексу ортофосфорної кислоти з кластером води з $5\text{H}_2\text{O}$ відповідно.

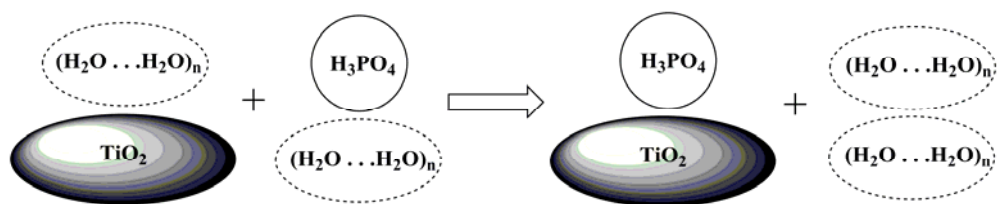


Рис. 3. Схема моделювання взаємодії молекули ортофосфорної кислоти з поверхнею оксиду титану у водному розчині

Результати і обговорення

Для з'ясування будови ймовірних адсорбційних зовнішньосферних комплексів ортофосфорної кислоти з поверхнею анатазу спочатку розглянуто і проаналізувано будову і енергію десяти можливих комплексів H_3PO_4 в молекулярній формі з кластером $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$, що представлені на рис. 4, *a-u*. Вони схематично побудовані виходячи з припущення, що молекула тетраедричної будови може одночасно взаємодіяти трьома вершинами з кластером оксиду титану, утворюючи при цьому систему різноманітних водневих зв'язків за рахунок атомів Оксигену та Гідрогену функціональних груп обох молекул.

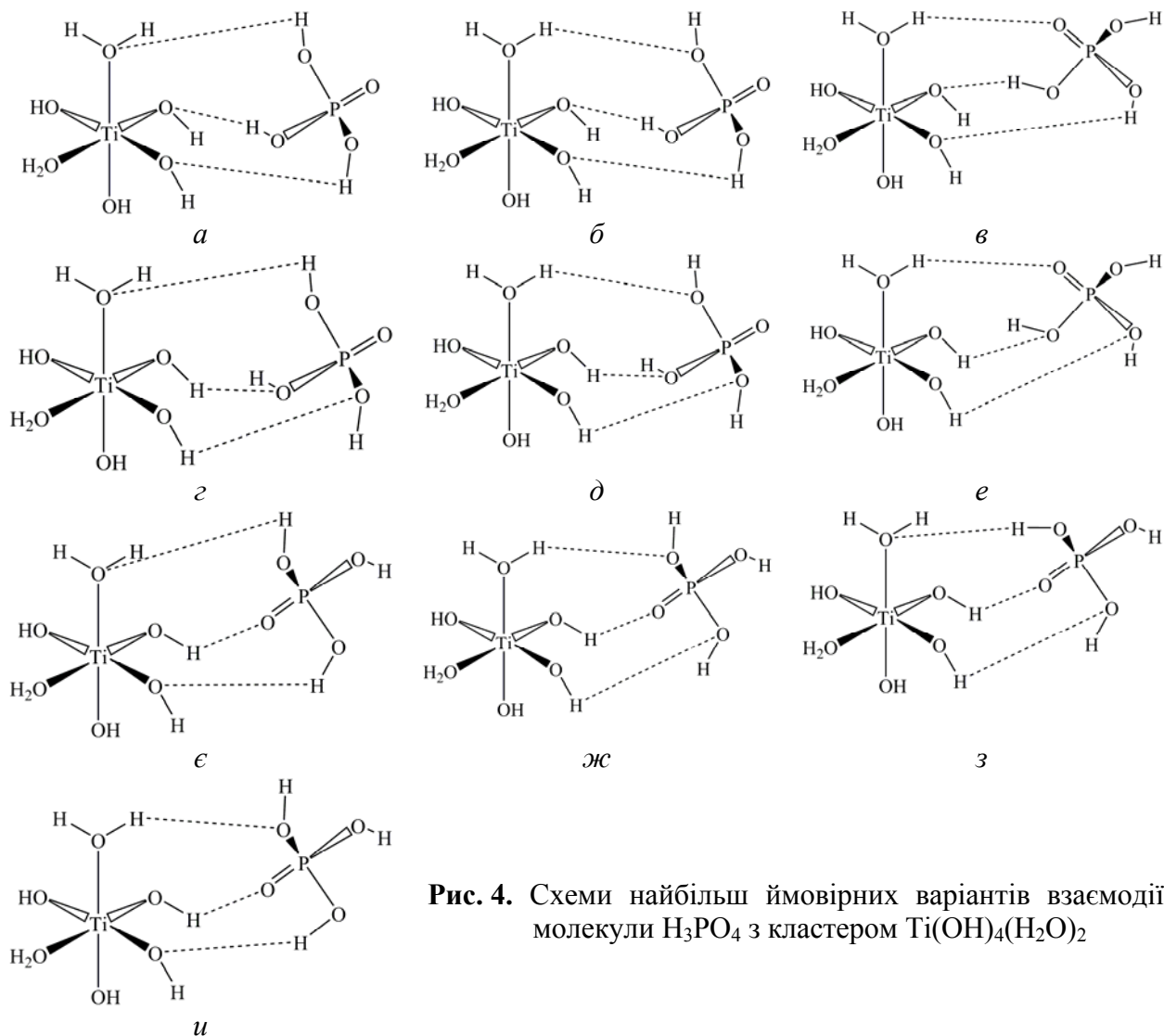


Рис. 4. Схеми найбільш ймовірних варіантів взаємодії молекули H_3PO_4 з кластером $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$

Перші дві схеми взаємодії (рис. 4, а, б) подібні між собою, в них два атоми Гідрогену гідроксильних груп молекули ортофосфорної кислоти утворюють водневі зв'язки з атомами Оксигену титанільних груп кластера $Ti(OH)_4(H_2O)_2$. Різниця полягає в тому, що в схемі на рис. 4, а атом Оксигену координованої до атома Ті молекула води утворює водневий зв'язок з атомом Гідрогену третьої гідроксильної групи молекули ортофосфорної кислоти, а в схемі 4, б навпаки – атом Оксигену гідроксильної групи кислоти взаємодіє з атомом Гідрогену датовно зв'язаної з атомом Титану молекули води.

При оптимізації просторової структури комплексу, що відповідає початковому розташуванню молекули H_3PO_4 , наведеному на рис. 4 а, на поверхні потенціальної енергії (ПШЕ) локалізована точка, яка відповідає комплексу, структура якого наведена на рис. 5, а. З цього рисунку видно, що між атомом Оксигену молекули води кластера оксиду титану та атомом Гідрогену гідроксильної групи молекули H_3PO_4 відбувається досить слабка взаємодія з довжиною зв'язку понад 2 Å. Це пов'язано з тим, що незважаючи на декілька спроб з дещо різним вихідним взаємним розташуванням атомів в досліджуваній системі, атом Оксигену гідроксильної групи кислоти також утворює водневий зв'язок (1,84 Å) з атомом Гідрогену титанільної групи кластера. Інші дві гідроксильні групи молекули H_3PO_4 утворюють водневі зв'язки з титанільними групами, довжиною 1,95 і 1,63 Å, як і заявлено в схемі рис. 4, а.

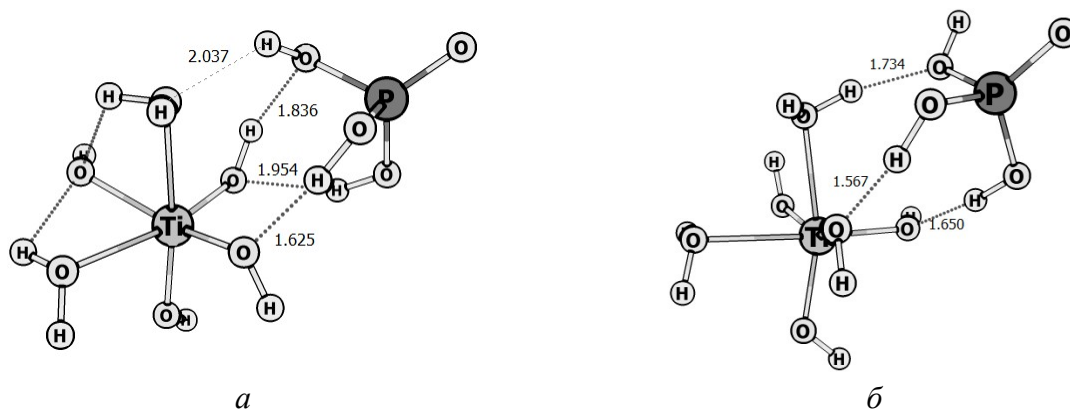


Рис. 5. Рівноважна структура міжмолекулярних комплексів, які відповідають: (а) – схемі взаємодії, що на рис. 4, а, та (б) – схемі взаємодії, що на рис. 4, б

При реалізації схеми 4, б, атом Гідрогену координованої молекули води в кластері $Ti(OH)_4(H_2O)_2$ зв'язується Н-зв'язком, довжиною 1,73 Å, з атомом Оксигену гідроксильної групи ортофосфорної кислоти (рис. 5, б). Дві інші гідроксильні групи кислоти також утворюють досить міцні водневі зв'язки довжиною 1,57 та 1,65 Å.

Енергія міжмолекулярної взаємодії ΔE для розглянутих вище комплексів розрахована за формулою (1) і становить -66,8 кДж/моль для комплексу наведеного на рис. 5, а, та -98,6 кДж/моль для комплексу, що на рис 5, б. ΔE останнього на 32 кДж/моль більше за аналогічну величину утворення міжмолекулярного комплексу (рис. 5, а), що пояснюється утворенням коротших (значить міцніших) водневих зв'язків у цьому комплексі в порівнянні з попереднім.

Схеми (в) та (е) наведені на рис. 4 також подібні між собою. Спільним для них є взаємодія атома Оксигену групи $O=P=$ з атомом Гідрогену молекули води кластера $Ti(OH)_4(H_2O)_2$. Відмінності полягають в тому, що в схемі (в) два атоми Гідрогену гідроксильних груп молекули ортофосфорної кислоти утворюють два водневі зв'язки з двома атомами Оксигену титанільних груп. А в схемі (е) навпаки, атоми Гідрогену титанільних груп утворюють аналогічні до попередньої схеми зв'язки з атомами Оксигену гідроксильних груп кислоти.

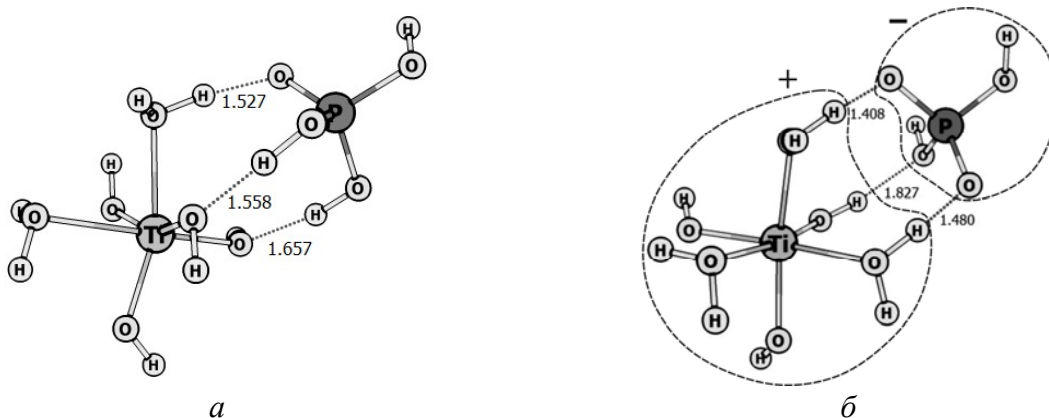


Рис. 6. Рівноважна структура міжмолекулярних комплексів, які відповідають: (а) – схемі взаємодії (рис. 4, в), та (б) – схемі взаємодії (рис. 4, е)

В результаті оптимізації структури міжмолекулярного комплексу згідно схеми рис. 4, в, одержано комплекс наведений на рис. 6, а, з якого видно, що утворюються три досить міцні водневі зв'язки. Виходячи із аналізу їх довжин, слід зауважити, що найкоротший зв'язок (1,53 Å) утворюється між фосфорильним атомом Оксигену ($O=P\equiv$) і атомом Гідрогену координаційно зв'язаної молекули води у кластері $Ti(OH)_4(H_2O)_2$. Розрахована ΔE за формулою (1) для цього комплексу становить -134,0 кДж/моль, що значно більше за два попередні випадки.

Зовсім інша ситуація виявляється при оптимізації структури міжмолекулярного комплексу, у відповідності до схеми (е), а саме – локалізується комплекс утворений за рахунок переносу протона з молекули H_3PO_4 на кластер $Ti(OH)_4(H_2O)_2$ з утворенням дигідрогенфосфат аніона та протонованої титанольної групи (рис. 6, б). У рівноважному комплексі утворюються три водневі зв'язки між атомами Гідрогену кластеру TiO_2 та трьома атомами Оксигену дигідрогенфосфат аніона. Енергія утворення комплексу досить значна і становить -126,8 кДж/моль. Даний комплекс можна віднести до зовнішньосферних адсорбційних комплексів [4], в якому зв'язування відбувається між протонованими гідроксильними групами анатазу та аніонними формами фосфатів.

Наступна розглянута пара схем подібної будови – це схеми (з) і (д) на рис. 4. Спільним для обох схем є взаємодія двох атомів Гідрогену $Ti-OH$ груп з двома атомами Оксигену сусідніх гідроксильних груп молекули ортофосфорної кислоти. Різниця полягає у взаємодії координованої до атома Ti молекули води з третьою гідроксильною групою ортофосфорної кислоти. А саме, в схемі (з) ця гідроксильна група взаємодіє з атомом Оксигену молекули води, а в схемі (д) атом Оксигену гідроксильної групи приймає участь у водневому зв'язуванні з атомом Гідрогену молекули води.

При оптимізації структури міжмолекулярного комплексу, який в початковій конфігурації відповідав схемі (рис. 4, з), утворилась структура, яка зображена на рис. 7, а. З цього рисунку видно, що одна з молекул води виходить з координаційної сфери атома Титану, який при цьому понижує свою координацію з шести до п'яти. Дана молекула води утворює досить міцний водневий зв'язок з гідроксильною групою молекули H_3PO_4 довжиною 1,46 Å та два значно слабші водневі зв'язки (більше 1,9 Å) між атомами Гідрогену молекули води і двома атомами Оксигену сусідніх $Ti-OH$ груп. Енергія міжмолекулярної взаємодії згідно формули (1) для цього комплексу становить -90,9 кДж/моль, що незначно менше, ніж в розглянутих вище випадках. Це може свідчити, що взаємодія ортофосфорної кислоти з поверхнею анатазу зі зміною координаційного числа атома Титану менш ймовірна аналогічного процесу без зміни цього числа.

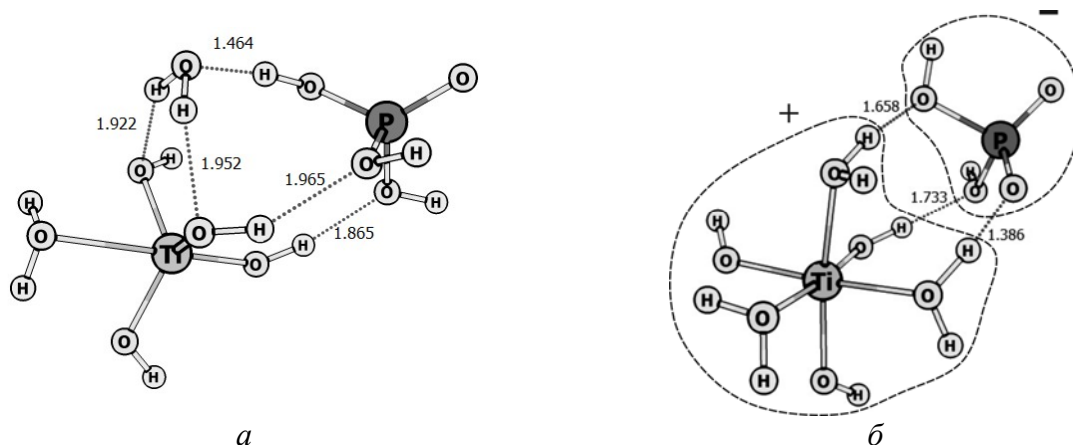


Рис. 7. Рівноважна структура міжмолекулярних комплексів, які відповідають: (а) – схемі взаємодії (ε), та (б) – схемі взаємодії (δ) наведеним на рис. 4

Схему (δ) також не вдалось реалізувати і внаслідок оптимізації утворився комплекс (рис. 7, б) з перенесенням протона від гідроксильної групи молекули H_3PO_4 до титанільної групи кластера $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ з утворенням її протонованої форми, аналогічно до вище розглянутого на рис. 6, б випадку, лише на відміну від нього водневий зв'язок між цими групами в комплексі (рис. 7, б), є ще коротшим (1,39 Å), в порівнянні з 1,48 Å для комплексу наведеного на рис. 6, б. Енергетичний ефект утворення комплексу становить -93,5 кДж/моль, що значно менше в порівнянні з комплексом рис. 6, б (-126,8 кДж/моль), очевидно в останньому комплексі присутній значно міцніший водневий зв'язок між молекулою води і фосфорильним атомом Оксигену в порівнянні зі зв'язком між молекулою води і гідроксильною групою молекули кислоти.

Далі розглянуто пару схем (ε) та (u) подібної будови (рис. 4), спільним для яких є взаємодія фосфорильного атома Оксигену ($\text{O}=\text{P}\equiv$) з атомом Гідрогену титанільної групи. Також однаковою для обох схем є взаємодія атома Гідрогену сусідньої гідроксильної групи H_3PO_4 з атомом Оксигену титанільної групи. Відмінними є взаємодії між молекулою координованої води і гідроксильною групою молекули ортофосфорної кислоти: в схемі (ε) атом Оксигену молекули води утворює водневий зв'язок з атомом Гідрогену гідроксильної групи кислоти, а в схемі (u) атом Гідрогену дативно зв'язаної молекули H_2O взаємодіє з атомом Оксигену гідроксильної групи молекули H_3PO_4 .

Результати розрахунків свідчать, що геометрична конфігурація схеми (ε) може існувати і даний оптимізований комплекс зображений на рис. 8, а, з якого видно, що утворюються досить міцні водневі зв'язки між титанільними групами і фосфорильною (1,54 Å) та гідроксильною групою молекули кислоти (1,53 Å). В зв'язку з цим енергетичний ефект утворення даного комплексу має досить велике значення і становить -114,9 кДж/моль. Слід зазначити, що як і кластер $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$, так і ортофосфорна кислота залишаються в молекулярному стані.

При оптимізації міжмолекулярного комплексу згідно схеми (u), утворюється комплекс з переносом заряду, подібний до комплексів на рис. 6, б та 7, б, внаслідок перенесення протону від гідроксильної групи молекули H_3PO_4 до титанільної з утворення її протонованої форми ($-\text{H}_2\text{O}^+$). Водневі зв'язки між $\text{Ti}-\text{OH}$ групами та функціональними групами молекули ортофосфорної кислоти, як видно з рис. 8, б, є дещо коротшими, а отже міцнішими, в порівнянні з попереднім комплексом (рис. 8, а) тому енергія взаємодії на 6 кДж/моль більша за абсолютним значенням і становить -120,9 кДж/моль.

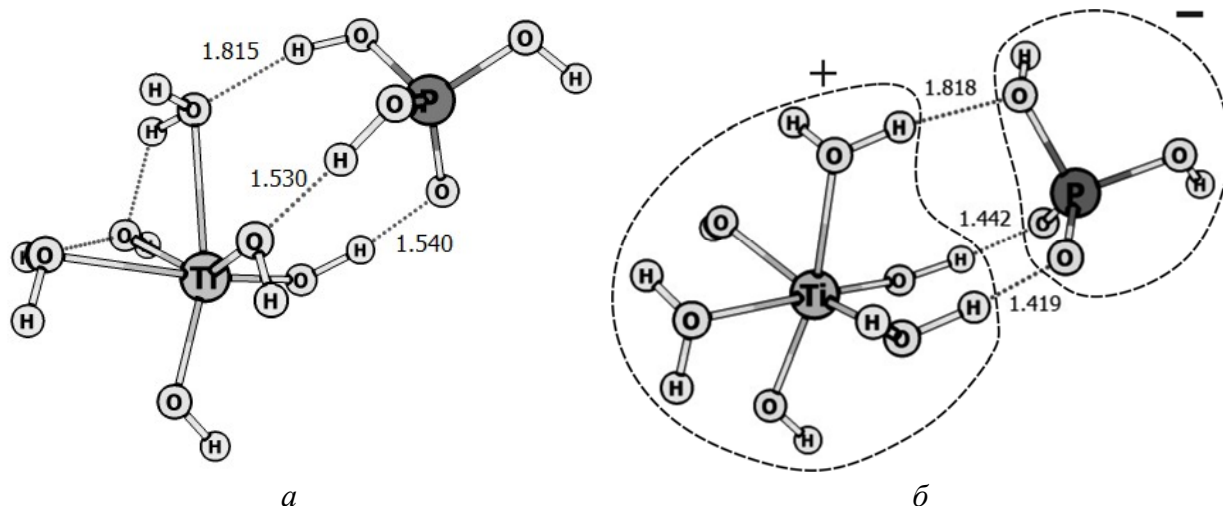


Рис. 8. Рівноважна структура міжмолекулярних комплексів, які відповідають: (а) – схемі взаємодії (ϵ), та (б) – схемі взаємодії (u), що на рис. 4

Остання розглянута пара схем на рис. 4 ($ж$ та $з$) подібна до попередньої (ϵ та u) тим, що однією із титанільних груп кластер $Ti(OH)_4(H_2O)_2$ воднево зв'язаний із фосфорильною групою, а також подібною є взаємодія молекули координованої води з гідроксильною групою молекули H_3PO_4 . Особливістю і схожістю схем ($ж$ та $з$) між собою є утворення між атомом Гідрогену титанільної групи і атомом Оксигену гідроксильної групи молекули кислоти.

При оптимізації структури міжмолекулярного комплексу, вихідною геометрією якого є взаємне розміщення атомів як в схемі (рис. 4, $ж$), утворюється комплекс з розділеними зарядами (рис. 9, а), з енергією утворення згідно формули (1) -131,1 кДж/моль. Це вже четвертий випадок утворення подібного комплексу.

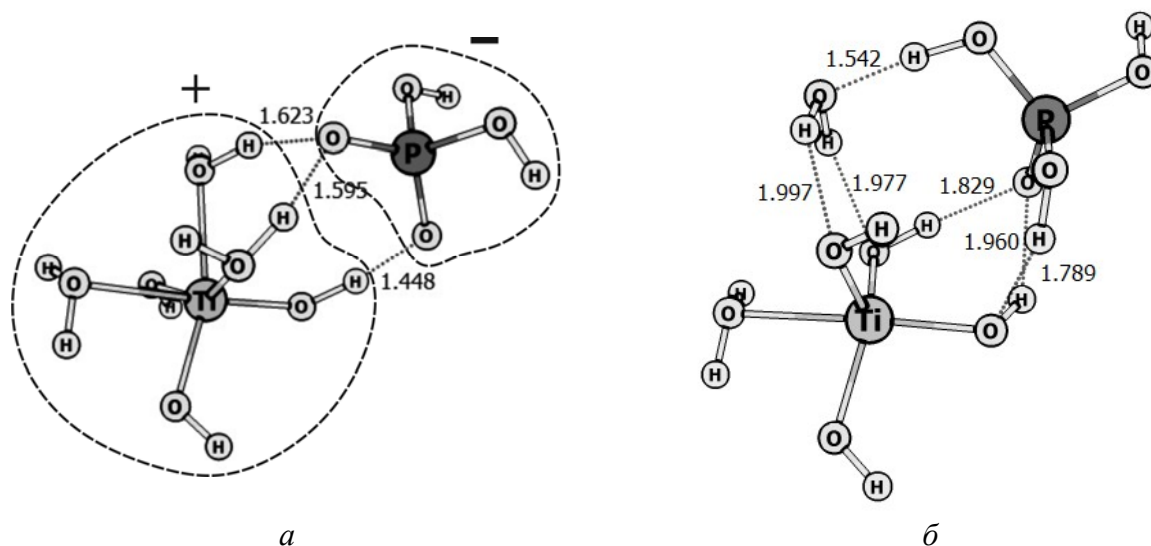


Рис. 9. Рівноважна структура міжмолекулярних комплексів, які відповідають: (а) – схемі взаємодії ($ж$), та (б) – схемі взаємодії ($з$), що на рис. 4

Цікаво, що всі ці комплекси з розділеними зарядами (рис. 6, б; 7, б; 8, б та рис. 9, а) об'єднує те, що координована до атома Титану, молекула води однаково взаємодіє з функціональними групами молекули кислоти. Зокрема, для схем ($д$, $ж$ та u) атом

Гідрогену молекули води взаємодіє з атомом Оксигену гідроксильної групи молекули кислоти, а в схемі (e) атом Гідрогену молекули води взаємодіє з атомом Оксигену фосфорильної групи. Слід зазначити, що така сама взаємодія координованої молекули і фосфорильної групи притаманна схемі (e), однак, в цьому випадку комплекс з переносом заряду не утворюється.

При оптимізації міжмолекулярного комплексу згідно схеми (з), відбувається вихід координованої молекули води з координаційної сфери атома Титану (рис. 9, б), як це було у вище розглянутому випадку (рис. 7, а), при спробі оптимізувати структуру комплексу згідно схеми (z). Спільним для обох схем є те, що атом Оксигену координованої молекули води утворює досить міцний (1,46 Å, для комплексу на рис. 7, а та 1,54 Å на рис. 9, а) Н-зв'язок з атомом Гідрогену молекули H_3PO_4 . Тому можна припустити, що це ослаблює здатність атома Оксигену молекули води координуватись до атома Титану. Крім цього, спільним для схем (z) і (з) є те, що атоми Гідрогену обох титанільних груп взаємодіють з атомами Оксигену гідроксильних груп молекули ортофосфорної кислоти. Енергія міжмолекулярної взаємодії ΔE для цього комплексу становить -123,9 кДж/моль. Це на 7,2 кДж/моль менше за аналогічну величину для комплексу (рис. 9, а) (131,1 кДж/моль), якому відповідає схема (ж). Це свідчить про те, що незважаючи на утворення сітки водневих зв'язків, взаємодія молекули H_3PO_4 з гідратованою поверхнею анатазу з виходом молекули води з координаційної сфери атома Ті є термодинамічно менш вигідна ніж утворення міжмолекулярного комплексу з координованою молекулою води.

Отже, результати аналізу розрахованих структурних і енергетичних характеристик всіх десяти схем взаємодії (рис. 4), свідчать, що найбільша енергія взаємодії характерна для комплексу наведеного на рис. 6, а, який відповідає схемі (e) і становить -134,0 кДж/моль. Тому цей комплекс був вибраний для дослідження адсорбції молекули ортофосфорної кислоти з гідратованою поверхнею анатазу у водному розчині.

Для цього розглянуто реакцію, що схематично зображена на рис. 3. Було припущено, що у водному розчині молекули розчинника взаємодіють як з молекулою адсорбата, так і з поверхнею адсорбента і врахування цієї взаємодії необхідне при розрахунках енергії адсорбції речовини в певному розчиннику не лише в континуальному наближенні [19], а й в явному вигляді, у супермолекулярному наближенні [20]. В даному випадку розчинником є вода і її молекули утворюють водневі зв'язки як з поверхнею анатазу, так і з молекулою ортофосфорної кислоти, тому адсорбція у водному розчині розглядалася як процес обміну молекулою H_3PO_4 кластера молекул води, що співрозмірний з молекулою адсорбата. Енергетичний ефект процесу розраховали за формулою (2), в якій ΔE_{ads} визначається як різниця сум повних енергій продуктів реакції і вихідних речовин.

Кластер води, який був обраний для цього дослідження складався із п'яти молекул води, які об'єднані в п'ятичленне кільце (рис. 10, а), так званий гомодромний кластер [21]. Його розмір подібний до досліджуваних молекул і як свідчать літературні дані [22, 23], це найбільш термодинамічно стабільний кластер із найменших можливих та експериментально зафіксований як в твердій, так і рідкій та газоподібних фазах.

Даний кластер утворює водневі зв'язки з кластером $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (рис.10, б) без розриву п'ятичленного кільця, відбувається лише незначна його деформація. З ортофосфорною кислотою кластер води може утворювати декілька можливих міжмолекулярних комплексів як із залученням фосфорильної і двох гідроксильних груп у водневе зв'язування (рис. 11, а), так і за участі лише трьох гідроксильних груп молекули H_3PO_4 . Як видно з цих рисунків, утворюються міжмолекулярні комплекси ортофосфорної кислоти і кластера з п'яти молекул води без розриву п'ятичленного кільця між молекулами води.

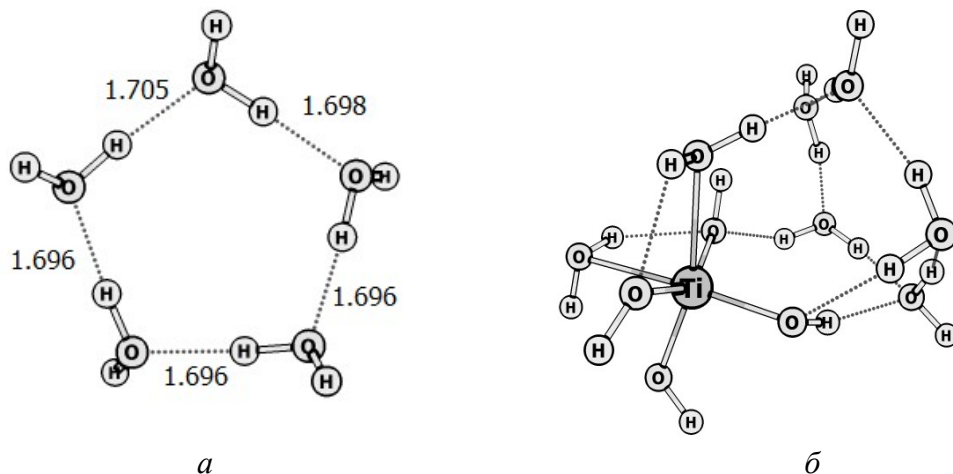


Рис. 10. Рівноважна структура міжмолекулярних комплексів: (а) – кластер з 5 молекул води, (б) – кластер з 5 молекул води та моделі поверхні $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$

Результати аналізу повних енергій цих двох комплексів свідчать, що комплекс (рис. 11, а) на 29 кДж/моль енергетично стабільніший за комплекс на рис. 11, б, тому для розрахунків енергії адсорбції вибрано комплекс з нижчою повною енергією, а саме той, в якому з п'ятьма молекулами води взаємодіють дві гідроксильні та фосфорильна група молекули ортофосфорної кислоти (рис. 11, а).

Крім того, одним із продуктів реакції взаємодії поверхні анатазу і ортофосфорної кислоти згідно рис. 3, є кластер з 10 молекул H_2O , який складається із двох п'ятичленних кілець, які з'єднані між собою водневими зв'язками (рис. 11, в).

Розрахунки за формулою (2) показали, що ΔE_{ads} становить -44,5 кДж/моль з врахуванням моделі поляризаційного континууму. Це свідчить про можливість протікання даного процесу.

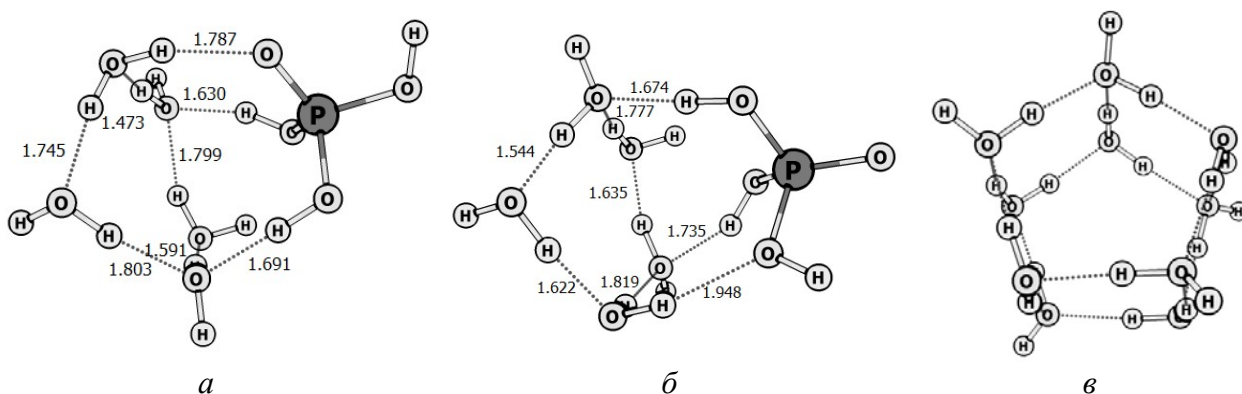


Рис. 11. Рівноважна структура міжмолекулярних комплексів: двох можливих варіантів взаємодії ортофосфорної кислоти і кластера з 5 молекул води – (а) та (б), кластер з десяти молекул води – (в).

Для з'ясування впливу континуальної моделі розчинника РСМ було пораховано також і ΔE_{ads} без врахування РСМ, яка становить -49,0 кДж/моль. Це всього на 4,5 кДж/моль більше за аналогічну величину з РСМ. Таким чином, використання в розрахунках моделі поляризаційного континууму незначно зменшує енергію адсорбції ортофосфорної кислоти на поверхні анатазу.

Висновки

Результати аналізу розрахованих геометричних і енергетичних характеристик розглянутих вище комплексів свідчать, що найбільша енергія взаємодії характерна для міжмолекулярного комплексу ортофосфорної кислоти і гідратованої поверхні анатазу, в якому атом Оксигену групи $O=P\equiv$ утворює водневий зв'язок з атомом Гідрогену координованої молекули води кластера $Ti(OH)_4(H_2O)_2$, а два атоми Гідрогену гідроксильних груп молекули ортофосфорної кислоти утворюють два водневі зв'язки з двома атомами Оксигену титанільних груп. Енергетичний ефект комплексоутворення в цьому випадку становить $-134,0$ кДж/моль. Крім цього, існує менша термодинамічна ймовірність утворення міжмолекулярних комплексів з розділеними зарядами за рахунок перенесення протона з молекули H_3PO_4 на кластер $Ti(OH)_4(H_2O)_2$ з утворенням дигідрогенфосфат аніона та протонованої форми титанольної групи ($\equiv TiOH_2^+$). Енергетичний ефект утворення даного комплексу становить $-131,1$ кДж/моль. Найменша термодинамічна ймовірність ($-123,9$ кДж/моль) утворення міжмолекулярного комплексу ортофосфорної кислоти і гідратованої поверхні анатаза визначається структурою, в якому молекула води виходить з координаційної сфери атома Титану.

Результати розрахунку показали можливу адсорбцію у водному розчині молекули ортофосфорної кислоти на гідратованій поверхні анатазу. Модель поляризаційного континууму незначно впливає на енергію адсорбції, яка становить $-49,0$ кДж/моль без впливу континуальної моделі розчинника і $-44,5$ кДж/моль з врахуванням моделі поляризаційного континууму.

Квантовохімічними розрахунками підтверджена можливість утворення зовнішньосферних комплексів при взаємодії ортофосфорної кислоти з поверхнею оксиду титану, як це було передбачено експериментальними дослідженнями [4].

Література

1. *Carp O., Huisman C.L., Reller A.* Photoinduced reactivity of titanium dioxide // *Prog. Solid State Chem.* – 2004. – V. 32, № 1-2. – P. 33–177.
2. *Diebold U.* The surface science of titanium dioxide // *Surf. Sci. Rep.* – 2003. – V. 48, № 5-8. – P. 53–229.
3. *Blagojevic V., Chen Y.-R., Steigerwald M. et al.* Quantum chemical investigation of cluster models for TiO_2 nanoparticles with water-derived ligand passivation: studies of excess electron states and implications for charge transport in the gratzel cell // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 19806–19811.
4. *Власова Н.Н., Маркутан О.В.* Адсорбция неорганических фосфатов на поверхности диоксида титана // *Коллоидный журнал.* – 2020. – Т. 82, № 3. – С. 292–301.
5. *Bermudez V.M.* Ab Initio Study of the Interaction of Dimethyl Methylphosphonate with Rutile (110) and Anatase (101) TiO_2 Surfaces // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 3063–3074.
6. *Valentin C., Costa D.* Anatase TiO_2 surface functionalization by alkylphosphonic acid: a DFT+D study // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 2819–2828.
7. *Pang C.L., Watkins M., Cabailh G., et al.* Bonding of methyl phosphonate to TiO_2 (110) // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114, No 40. – P. 16983–16988.
8. *Pawsey S., Yach K., Reven L.* Self-assembly of carboxyalkylphosphonic acids on metal oxide powders // *Langmuir.* – 2002. – V. 18, No 13. – P. 5205–5212.
9. *Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф.* О природе сорбционного комплекса на поверхности оксигидроксидов металлов // *Сорбц. и хроматогр. процессы.* – 2008. – Т.8., Вып.5. – С. 779–789.

10. *Tielens F., Gervais C., Dero G., et al.* Characterization of phosphate species on hydrated anatase TiO₂ surfaces // *Langmuir*. – 2016. – V. 32, No 4. – P. 997–1008.
11. *Davis J.A., Kent D.B.* Surface complexation modeling in aqueous geochemistry // *Rev. Mineral.* – 1990. – V. 23, No 1. – P. 177–260.
12. *Донцова Т.А.* Характеристика та перспективи використання титан (IV) оксиду у водоочищенні // *Вода та водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. – 2015. – №3. – P. 66–72.
13. *Adamo C., Barone V.* Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V. 110, No 13. – P. 6158–6170.
14. *Labat F., Baranek P., Domain C., et al.* Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes: Performances of different exchange-correlation functionals // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126, No 15. P. 154703.
15. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* Quantum mechanical continuum solvation models. // *Chem. Rev.* – 2005. – V. 105, No 8. – P. 2999–3094.
16. *Cossi M., Barone V., Cammi R., Tomasi J.* Ab initio study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model // *Chem. Phys. Lett.* – 1996. – V. 255, No 4–6. – P. 327–335.
17. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., et al.* General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comp. Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
18. *Cass M.E., Hii K.K., Rzepa H.S.* Mechanisms that interchange axial and equatorial atoms in fluxional processes: illustration of the berry pseudorotation, the turnstile, and the lever mechanisms via animation of transition state normal vibrational modes // *J. Chem. Educ.* – 2006. – V. 83, No 2. – P 336.
19. *Чуйко А.А.* Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. – Киев: Наукова думка. – 2003. – 417 с.
20. *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry. – Odense: John Wiley & Sons. – 2007. – 444 p.
21. *Saenger W., Lindner K.* OH Clusters with homodromic circular arrangement of hydrogen bonds // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1980. – V. 19. – P. 398–399.
22. *Xantheas S.S.* Cooperativity and hydrogen bonding network in water clusters // *Chem. Phys.* – 2000. – V. 258. – P. 225–231.
23. *Saenger W.* Circular hydrogen bonds // *Nature*. – 1979. – V. 279. – P. 343–344.

References

1. *Carp O., Huisman C.L., Reller A.* Photoinduced reactivity of titanium dioxide // *Prog. Solid State Chem.* 2004. **32** (1-2): 33.
2. *Diebold U.* The surface science of titanium dioxide // *Surf. Sci. Rep.* 2003. **48** (5-8): 53.
3. *Blagojevic V., Chen Y.-R., Steigerwald M., Brus R., Friesner A.* Quantum chemical investigation of cluster models for TiO₂ nanoparticles with water-derived ligand passivation: studies of excess electron states and implications for charge transport in the gratzel cell // *J. Phys. Chem. C.* 2009. **113**: 19806.
4. *Vlasova N.N., Markitan O.V.* Adsorption of inorganic phosphates on the surface of titanium dioxide // *Colloid journal.* 2020.82 (3): 292. [in Russian]
5. *Bermudez V.M.* Ab Initio Study of the Interaction of Dimethyl Methylphosphonate with Rutile (110) and Anatase (101) TiO₂ Surfaces // *J. Phys. Chem. C.* 2010. **114**: 3063.
6. *Valentin C., Costa D.* Anatase TiO₂ surface functionalization by alkylphosphonic acid: a DFT+D study // *J. Phys. Chem. C.* 2012. **116**: 2819.
7. *Pang C.L., Watkins M., Cabailh G., Ferrero, S., Ngo L., Chen Q., Thornton G.* Bonding of methyl phosphonate to TiO₂ (110) // *J. Phys. Chem. C.* 2010. **114** (40): 16983.

8. Pawsey S., Yach K., Reven L. Self-assembly of carboxyalkylphosphonic acids on metal oxide powders // *Langmuir*. 2002. **18** (13): 5205.
9. Pechenyuk S.I., Kuzmich L.F. On the nature of the sorption complex on the surface of metal oxyhydroxides // *Sorb. and chromatogr. processes*. 2008. **8** (5): 779. [in Russian].
10. Tielens F., Gervais C., Dero G., Jaber M., Stievano L., Diogo C.C., Lambert J.-F. Characterization of phosphate species on hydrated anatase TiO₂ surfaces // *Langmuir*. 2016. **32** (4): 997.
11. Davis J.A., Kent D.B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry // *Rev. Mineral.* 1990. **23** (1): 177.
12. Dontsova T.A. Characteristics and prospects of titanium (IV) oxide oxidation in water purification // *Water and water purification technologies. Science and technology visti*. 2015. **3**: 66. [in Russian]
13. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. // *J. Chem. Phys.* 1999. **110** (13): 6158.
14. Labat F., Baranek P., Domain C., Minot C., Adamo C. Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes: Performances of different exchange-correlation functionals // *J. Chem. Phys.* 2007. **126** (15): 154703.
15. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models. // *Chem. Rev.* 2005. **105** (8): 2999.
16. Cossi M., Barone V., Cammi R., Tomasi J. Ab initio study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model // *Chem. Phys. Lett.* 1996. **255** (4–6): 327.
17. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Windus L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comp. Chem.* 1993. **14**: 1347.
18. Cass M.E., Hii K.K., Rzepa H.S. Mechanisms that interchange axial and equatorial atoms in fluxional processes: illustration of the berry pseudorotation, the turnstile, and the lever mechanisms via animation of transition state normal vibrational modes // *J. Chem. Educ.* 2006. **83** (2): 336.
19. Chuiko A.A. *Medical chemistry and clinical applications of silicon dioxide*. (Kiev: Naukova Dumka, 2003). [in Russian]
20. Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry*. (Odense: John Wiley & Sons. 2007).
21. Saenger W., Lindner K. OH clusters with homodromic circular arrangement of hydrogen bonds // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1980. **19**: 398.
22. Xantheas S.S. Cooperativity and hydrogen bonding network in water clusters // *Chem. Phys.* 2000. **258**: 225.
23. Saenger W. Circular hydrogen bonds // *Nature*. 1979. **279**: 343.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦЕНТРОВ АДСОРБЦИИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА ГИДРАТИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ АНАТАЗА

О.В. Филоненко, Е.Н. Демяненко, В.В. Лобанов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: oksana.filonenko@isc.gov.ua*

Методом теории функционала плотности (обменно-корреляционный функционал PBE0, базисный набор 6-31 G(d,p) проведено квантовохимическое моделирование центров адсорбции ортофосфорной кислоты на гидратированной поверхности анатаза. Влияние водной среды учитывалось в рамках континуальной модели растворителя. В работе применен кластерный подход. Поверхность анатаза представлена нейтральным кластером $Ti(OH)_4(H_2O)_2$. Результаты анализа геометрических и энергетических характеристик всех рассчитанных комплексов свидетельствуют, что наибольшая энергия взаимодействия присуща межмолекулярному комплексу ортофосфорной кислоты и гидратированной поверхности анатаза, в котором атом кислорода фосфорильной группы ($O=P\equiv$) образует водородную связь с атомом водорода координированной молекулы воды кластера $Ti(OH)_4(H_2O)_2$, а два атома водорода гидроксильных групп молекулы ортофосфорной кислоты формируют две водородные связи с двумя атомами кислорода титанольных групп. Энергетический эффект образования этого комплекса составляет $-134,0$ кДж/моль. Энергетический эффект образования комплекса с разделёнными зарядами за счет переноса протона с молекулы H_3PO_4 на кластер $Ti(OH)_4(H_2O)_2$ с образованием дигидрогенфосфат аниона и протонированной формы титанольной группы ($\equiv TiOH_2^+$) составляет $-131,1$ кДж/моль, что указывает на меньшую термодинамическую вероятность такого межмолекулярного взаимодействия. Наименьшая термодинамическая вероятность ($-123,9$ кДж/моль) комплексообразования ортофосфорной кислоты с гидратированной поверхностью анатаза в которой молекула воды выходит с координационной сферы атома титана. Результаты расчета свидетельствуют о возможной адсорбции в водном растворе молекулы H_3PO_4 на гидратированной поверхности анатаза. Учет влияния растворителя в рамках поляризационного континуума незначительно изменяет энергию адсорбции, которая составляет $-44,5$ кДж/моль; для условий вакуума эта величина составляет $-49,0$ кДж/моль.

Ключевые слова: *поверхность анатаза, адсорбция фосфорной кислоты, супермолекулярное приближение, метод функционала плотности*

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF ORTHOPHOSPHORIC ACID ADSORPTION SITES ON HYDRATED ANATASE SURFACE

O.V. Filonenko, E.M. Demianenko, V.V. Lobanov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov str., Kyiv 03164, Ukraine, e-mail: oksana.filonenko@isc.gov.ua*

Quantum chemical modeling of orthophosphoric acid adsorption sites on the hydrated surface of anatase was performed by the method of density functional theory (exchange-correlation functional PBE0, basis set 6-31 G(d,p)). The influence of the aqueous medium was taken into account within the framework of the continual solvent model. The work uses a cluster approach. The anatase surface is simulated by a neutral $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ cluster. The results of analysis of the geometry and energy characteristics of all the calculated complexes show that the highest interaction energy is inherent to the intermolecular complex of orthophosphoric acid and hydrated surface of anatase, where the oxygen atom of the phosphoryl group ($\text{O}=\text{P}=\text{O}$) forms a hydrogen bond with a hydrogen atom of the coordinated water molecule of $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ cluster and two hydrogen atoms of the hydroxyl groups of the orthophosphoric acid molecule form two hydrogen bonds with two oxygen atoms of the titanol groups. The formation energy effect of this complex is -134.0 kJ/mol. The formation energy effect of the complex with separated charges by the proton transfer from the molecule H_3PO_4 to the $\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ cluster with the formation of dihydrogen phosphate anion and the protonated form of the titanol group ($\equiv\text{TiOH}_2^+$) is -131.1 kJ/mol, so indicating less thermodynamic probability of such intermolecular interaction. The smallest thermodynamic probability (-123.9 kJ/mol) of complexation between orthophosphoric acid and hydrated anatase surface where a water molecule moves from the coordination sphere of the titanium atom. The calculation results indicate a possible adsorption of the H_3PO_4 molecule in an aqueous solution on the hydrated anatase surface. Taking into account the effect of the solvent within the polarization continuum insignificantly changes the adsorption energy, which is -44.5 kJ/mol; for vacuum conditions this value is -49.0 kJ/mol.

Keywords: *anatase surface, phosphoric acid adsorption, supermolecular approximation, density functional theory method*