

Theoretical study on adsorption of organic molecules containing benzene ring onto rutile-TiO₂ (110) surface using density functional theory method

Huynh Thi My Phuc¹, Nguyen Ngoc Tri¹, Nguyen Tien Trung^{1,*}

¹*Laboratory of Computational Chemistry and Modelling,
Faculty of Natural Science, Quy Nhon University*

Received: 13/08/2019; Accepted: 15/09/2019

ABSTRACT

In this study, the adsorption of benzaldehyde, benzoic acid, aniline, phenol and benzenesulfonic acid molecules on the surface of rutile-TiO₂ (110) is investigated in detail by using the density function theory calculations. Interactions between the molecules and rutile surface are fully considered via quantum chemical analyses. These processes are evaluated as chemical adsorption with adsorption energies in the range of -12.9 to -31.1 kcal.mol⁻¹. The stability of investigated configurations is contributed by the Ti...O/N electrostatic interactions and the O/N/C-H...O hydrogen bonds. Calculated results indicate that the adsorption capacity of these molecules on rutile-TiO₂ (110) surface decreases in the order of -SO₃H > -COOH > -NH₂ > -CHO > -OH derivatives.

Keywords: Adsorption, organic molecules, material surface, rutile-TiO₂ (110), DFT.

*Corresponding author.

Email: nguyentientrung@qnu.edu.vn

Nghiên cứu lý thuyết sự hấp phụ các phân tử hữu cơ chứa vòng benzen lên bề mặt rutile-TiO₂ (110) sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ

Huỳnh Thị Mỹ Phúc¹, Nguyễn Ngọc Trí¹, Nguyễn Tiến Trung^{1,*}

¹Phòng thí nghiệm Hóa học tính toán và Mô phỏng, Khoa Khoa học tự nhiên,
Trường Đại học Quy Nhơn

Ngày nhận bài: 13/08/2019; Ngày nhận đăng: 13/09/2019

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, sự hấp phụ các phân tử benzaldehyde, benzoic acid, aniline, phenol, benzenesulfonic acid lên bề mặt vật liệu rutile-TiO₂ (110) được nghiên cứu một cách chi tiết sử dụng các tính toán theo thuyết phiếm hàm mật độ. Sự tương tác giữa các phân tử và bề mặt rutile-TiO₂ (110) được xem xét đầy đủ thông qua các phương pháp hóa học lượng tử. Các quá trình này được đánh giá là hấp phụ hóa học với năng lượng hấp phụ trong khoảng -12,9 đến -31,1 kcal/mol. Độ bền các phức khảo sát được đóng góp bởi các tương tác tĩnh điện Ti···O/N và các liên kết hydro kiểu O/C-N-H···O. Kết quả tính toán cho thấy, khả năng hấp phụ các dẫn xuất thế benzen trên bề mặt rutile-TiO₂ (110) giảm theo thứ tự các dẫn xuất thế -SO₃H > -COOH > -NH₂ > -CHO > -OH.

Từ khóa: Sự hấp phụ, các phân tử hữu cơ, bề mặt vật liệu, rutile-TiO₂ (110), phương pháp DFT.

1. GIỚI THIỆU

Những thập kỷ gần đây, TiO₂ đã và đang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khoa học và công nghệ, như ứng dụng trong các thiết bị cảm biến khí, dùng làm vật liệu xúc tác quang, pin mặt trời,...¹⁻³ Các nghiên cứu cho thấy sự phân hủy của các phân tử hữu cơ trên bề mặt của chất xúc tác quang TiO₂ phụ thuộc vào hoạt tính xúc tác và khả năng hấp phụ của các dạng bề mặt vật liệu TiO₂.⁴ Trong số các dạng bề mặt TiO₂, bề mặt rutile-TiO₂ (110) (r-TiO₂) được đánh giá là bề mặt bền nhất dạng rutile và được quan tâm nghiên cứu nhiều.⁵ Sự hấp phụ của phân tử hữu cơ lên bề mặt r-TiO₂ đang được nhiều nhà khoa học quan tâm khảo sát. Một số kết quả cho thấy, các acid carboxylic như benzoic và terephthalic hấp phụ tốt trên bề mặt r-TiO₂.^{6,7} Gần đây nhất, Trung và cộng sự

đã nghiên cứu về sự hấp phụ các acid (formic, acetic, benzoic), phenol và nitrobenzen trên bề mặt rutile-TiO₂ (110) sử dụng các tính toán DFT.⁸ Kết quả thấy rằng đây là sự hấp phụ hóa học, và vai trò của các tương tác tĩnh điện Ti···O và các liên kết hydro O/C-H···O cũng được phân tích một cách chi tiết.

Quan trọng hơn, việc hiểu sự có mặt, vai trò các tương tác yếu cũng như ảnh hưởng của các nhóm chức hữu cơ gắn với vòng benzen đến sự hình thành các cấu trúc bền giúp chúng ta có cái nhìn sâu sắc hơn về quá trình hấp phụ diễn ra trên bề mặt vật liệu như r-TiO₂. Gần đây, tính toán mô phỏng ngày càng được chú trọng trong các nghiên cứu về môi trường, hóa học, y học, sinh học,...^{9,10} Sự tính toán hóa học lượng tử đã mang lại cái nhìn sâu sắc hơn về cơ chế phản ứng cũng như bản chất, tương tác giữa các phân tử.

*Tác giả liên hệ chính.

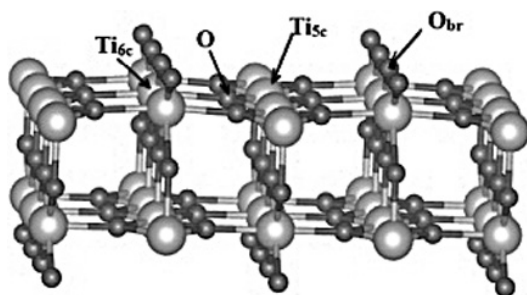
Email: nguyentientrung@qnu.edu.vn

Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng các tính toán thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) để làm rõ bản chất vai trò của các tương tác, ảnh hưởng của các nhóm chức đến khả năng hấp phụ các dẫn xuất benzen trên bề mặt $r\text{-TiO}_2$ (110).

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Sử dụng chương trình tính toán VASP¹¹ để tối ưu các phân tử hữu cơ, bề mặt vật liệu $r\text{-TiO}_2$ (110) và các phức thu được. Bề mặt $r\text{-TiO}_2$ (110) được lựa chọn theo cách tương tự như các nghiên cứu trước đây⁶⁻⁸ và supercell được thiết lập với kích thước $3 \times 2 \times 2$ với độ lớn các chiều: $a = 13,24 \text{ \AA}$; $b = 9,10 \text{ \AA}$; $c = 25,00 \text{ \AA}$, được minh họa ở hình 1. Trong tất cả các tính toán, phiếm hàm trao đổi tương quan PBE¹² trong sự gần đúng tổng quát (GGA) được lựa chọn sử dụng, với năng lượng $E_{\text{cutoff}} = 500 \text{ eV}$. Các điểm k-points trong không gian mạng đảo được xem xét và tính tại trung tâm Gamma với tỷ lệ $2 \times 2 \times 1$.

Năng lượng hấp phụ (E_{ads}) và năng lượng tương tác (E_{int}) của các phức được tính theo các biểu thức sau: $E_{\text{ads}} = E_{\text{c}} - E_{\text{s}} - E_{\text{m}}$; $E_{\text{int}} = E_{\text{c}} - E_{\text{s}}^* - E_{\text{m}}^*$. Trong đó: E_{c} , E_{s} , E_{m} là năng lượng cho các cấu trúc tối ưu của các phức, bề mặt, phân tử; E_{s}^* , E_{m}^* là năng lượng điểm đơn của các bề mặt và phân tử tương ứng được tách ra từ cấu trúc tối ưu của các phức và không tối ưu lại. Năng lượng biến dạng cho các phân tử và bề mặt sau quá trình hấp phụ ($E_{\text{D-mol}}$, $E_{\text{D-surf}}$ tương ứng) được tính theo sự khác nhau giữa E_{m}^* và E_{m} ; E_{s}^* và E_{s} tương ứng.



Hình 1. Cấu trúc bề mặt rutile- TiO_2 (110) sử dụng trong hệ nghiên cứu (các nguyên tử màu đỏ và xanh tương ứng cho O, Ti)

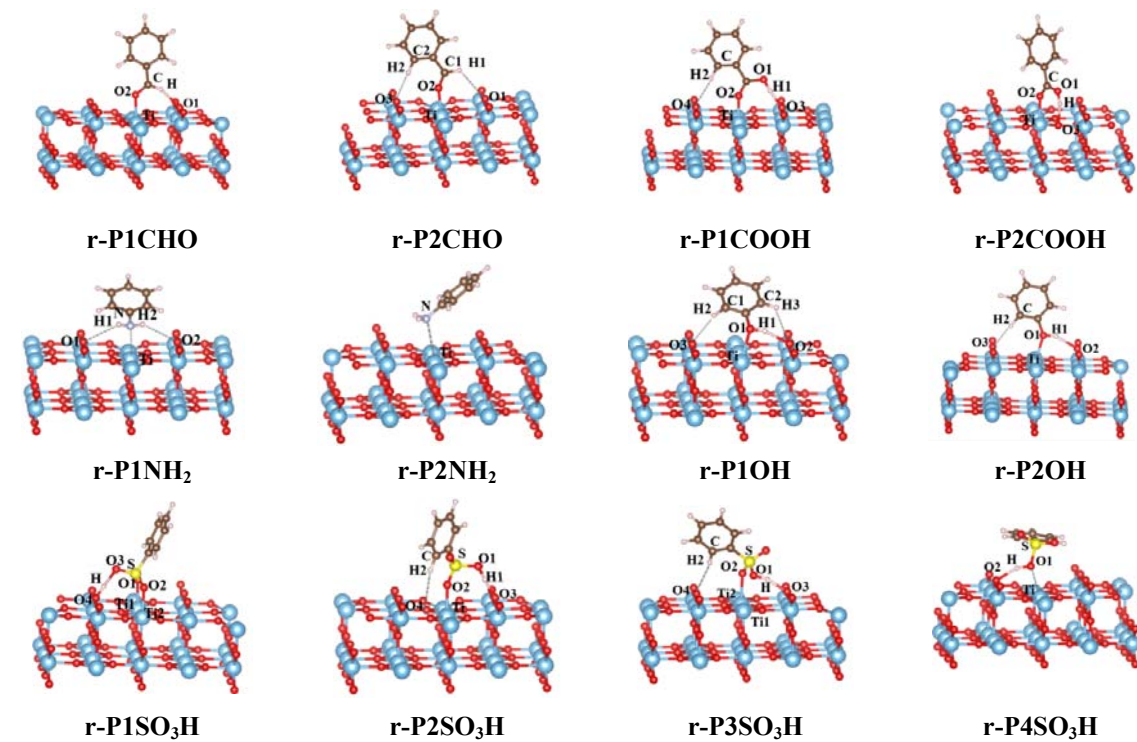
Thêm vào đó, để hiểu sâu hơn về bản chất tương tác giữa phân tử và bề mặt, sự hình thành và vai trò của các tương tác trong quá trình hấp phụ, chúng tôi thực hiện tính toán các đại lượng đặc trưng như ái lực proton (PA) tại các vị trí nguyên tử, năng lượng tách proton (DPE) tại các liên kết và giản đồ thế năng tĩnh điện (MEP) của các phân tử hữu cơ, phân tích hình học topo cho các phức theo thuyết nguyên tử trong phân tử (AIM)^{13,14} tại mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p). Các tính toán này được thực hiện bởi chương trình Gaussian 09.¹⁵ Ngoài ra, các tính toán mật độ electron ($\rho(r)$), Laplacian của mật độ electron ($\nabla^2(\rho(r))$), mật độ năng lượng electron ($H(r)$) tại các điểm tới hạn liên kết (BCP) được thực hiện bằng chương trình AIM 2000.¹⁶

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Cấu trúc hình học

Thực hiện tối ưu hóa hình học, chúng tôi thu được 12 phức bền của sự tương tác giữa các dẫn xuất benzen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ và $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ và bề mặt $r\text{-TiO}_2$ được ký hiệu $r\text{-PiX}$ ($i = 1-4$, $X = -\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) như chỉ ra ở hình 2. Các thông số đặc trưng cho các cấu trúc tối ưu được tập hợp trong bảng 1.

Kết quả bảng 1 cho thấy, khoảng cách $\text{Ti}\cdots\text{O/N}$ và $\text{O/C/N-H}\cdots\text{O}$ trong các phức tính được trong khoảng $2,11-2,41 \text{ \AA}$ và $1,00-2,91 \text{ \AA}$, tương ứng. Các giá trị này đều nhỏ hơn tổng bán kính Van der Waals của các nguyên tử tham gia tương tác (tổng bán kính các nguyên tử Ti và O; Ti và N; O và H tương ứng là $3,67 \text{ \AA}$, $3,85 \text{ \AA}$ và $2,72 \text{ \AA}$). Do đó, chúng tôi nhận định bước đầu có sự hình thành các tương tác $\text{Ti}\cdots\text{O/N}$ và $\text{O/C/N-H}\cdots\text{O}$ trong các phức khảo sát ở trên. Sự hình thành các phức bền chủ yếu tập trung ở tương tác giữa các nhóm chức với vị trí Ti phối trí 5 (Ti_{5c}) và O ở cầu nối (O_{br}) trên bề mặt $r\text{-TiO}_2$ (110).



Hình 2. Các cấu hình bền của sự hấp phụ của các phân tử hữu cơ chứa vòng benzen trên bề mặt r-TiO₂ (110)

Bảng 1. Khoảng cách các tương tác (r, Å), góc liên kết (α , °) và sự thay đổi độ dài các liên kết (Δr , Å) trong quá trình hấp phụ

Phức	r (Ti...O/N)	r(O/C/N-H...O)	α (Ti-O/N-C/S)	α (O/C/N-H-O)	Δr (Ti-O)	Δr (O/C/N-H)
r-P1CHO	2,22	2,03	128,1	156,1	0,02	-0,01
r-P2CHO	2,17	2,91/2,33*	153,4	153,4	0,02	-0,01
r-P1COOH	2,11	1,56/2,50*	152,3	174,4	0,05	0,05
r-P2COOH	2,19	1,73	136,4	136,4	0,02	0,03
r-P1NH₂	2,37	2,84	121,6	121,0	0,02	0,01
r-P2NH₂	2,38	-	122,3	-	0,02	0,01
r-P1OH	2,32	1,88/2,16*	125,6	158,1	0,04	0,03
r-P2OH	2,30	1,90/2,47*	145,7	153,3	0,04	0,03
r-P1SO₃H	2,18 ^{a)} /2,14 ^{b)}	1,00	125,2 ^{a)} /127,8 ^{b)}	158,1	0,14	0,75
r-P2SO₃H	2,17	1,46/2,72*	158,3	174,3	0,05	0,08
r-P3SO₃H	2,28	1,66/2,24*	137,7	137,7	0,05	0,05
r-P4SO₃H	2,41	1,74	146,6	157,6	0,04	0,03

^{a),b)} khoảng cách Ti...O (O1, O2 của nhóm -SO₃H với 2 nguyên tử Ti1, Ti2); * khoảng cách C-H trên vòng benzen với O của bề mặt

Bên cạnh đó, các góc tại các vị trí tương tác như α (Ti-O/N-C) trong khoảng từ 121,6 đến 158,3°, trong đó góc α (Ti-O-C) lớn hơn góc α (Ti-O-N). Các góc liên kết α (O/C/N-H-O) nằm trong khoảng 121,0 - 174,3°, trong đó giá trị lớn nhất ở phức **r-P2SO₃H** và giá trị nhỏ nhất tìm thấy ở phức **r-P1NH₂**. Độ lớn các góc này đều gần với các góc liên kết trong sự hình thành liên kết hydro O/C-H...O trong các nghiên cứu trước đây.^{12,16} Mặt khác, khi các phức hình thành, độ dài các liên kết Ti-O và O/C/N-H đều tăng lên trong khoảng 0,02-0,14 Å và khoảng 0,01-0,75 Å tương ứng. Đáng chú ý, sự thay đổi của khoảng cách O-H và Ti-O trong phức **r-P1SO₃H** lớn hơn nhiều so với các phức khác. Điều này được hiểu do nguyên tử H linh động trong nhóm -SO₃H có xu hướng dịch chuyển sang bề mặt r-TiO₂(110) mạnh hơn ở các nhóm thế khác để tạo hình thành liên kết hydro kiểu O-H...O bền. Xu hướng dịch chuyển nguyên tử H linh động trong các nhóm chức acid tương tự như trong các nghiên cứu trước đây.^{11,12} Như vậy, các phức được làm bền bởi các tương tác Ti...O và liên kết hydro O/N/C-H...O.

3.2. Năng lượng của quá trình hấp phụ

Để đánh giá quá trình hấp phụ các phân tử dẫn xuất benzen lên trên bề mặt r-TiO₂ (110) chúng tôi tiến hành tính các giá trị năng lượng và liệt kê ở bảng 2. Kết quả bảng 2 cho thấy, năng lượng hấp phụ của các phức đều âm khá lớn, trong khoảng từ -12,9 đến -31,1 kcal.mol⁻¹. Năng lượng hấp phụ của các phức tăng theo thứ tự các dẫn xuất thế: -SO₃H < -COOH < -NH₂ < -CHO < -OH, do đó khả năng hấp phụ các phân tử này trên bề mặt r-TiO₂ (110) giảm theo trình tự -SO₃H > -COOH > -NH₂ > -CHO > -OH. Điều này cho thấy các phân tử hữu cơ có nhóm chức acid (-SO₃H, -COOH) có khả năng hấp phụ mạnh hơn so với các nhóm chức khác trên bề mặt r-TiO₂ (110). Kết quả đạt được này tương đồng với các nghiên cứu về sự hấp phụ các phân tử hữu cơ trên bề mặt r-TiO₂.^{11, 12}

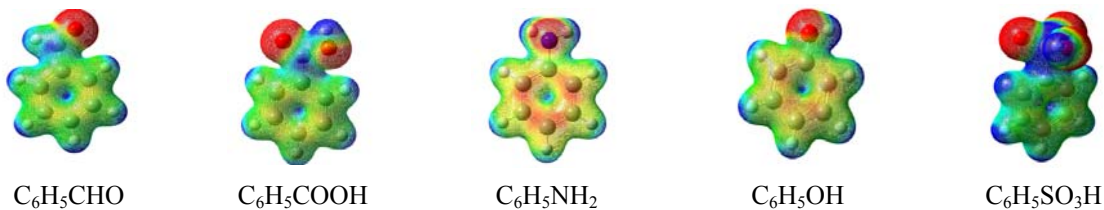
Mặt khác, năng lượng tương tác của các phức bền thu được có giá trị âm lớn, trong khoảng từ -16,4 đến -146,7 kcal.mol⁻¹. Do đó,

các tương tác Ti...O/N và C/N/O-H...O được đánh giá khá bền trong quá trình tạo phức. Như được chỉ ra trong bảng 2, năng lượng tương tác ở các phức tăng theo thứ tự các dẫn xuất thế: -SO₃H << -COOH < -NH₂ < -CHO < -OH, nên độ bền các phức thu được giảm theo trình tự dẫn xuất thế -SO₃H > -COOH > -NH₂ > -CHO > -OH. Đáng chú ý, năng lượng tương tác ở phức **r-P1SO₃H** có giá trị âm hơn nhiều so với các phức còn lại. Kết quả này được giải thích do có sự dịch chuyển nguyên tử H ở liên kết OH trong nhóm -SO₃H sang bề mặt, hình thành liên kết hydro O-H...O_{br} bền hơn so với các phức khác.

Bảng 2. Năng lượng hấp phụ, tương tác và biến dạng (đơn vị kcal.mol⁻¹) của quá trình hấp phụ các dẫn xuất benzen trên bề mặt r-TiO₂ (110)

Phức	E _{ads}	E _{int}	E _{D-surf}	E _{D-mol}
r-P1CHO	-18,0	-22,8	3,8	1,0
r-P2CHO	-17,2	-21,8	3,7	0,9
r-P1COOH	-24,2	-35,0	6,4	4,4
r-P2COOH	-18,0	-25,5	5,2	2,3
r-P1NH₂	-19,0	-23,0	2,9	1,0
r-P2NH₂	-15,2	-19,7	3,3	1,2
r-P1OH	-15,3	-20,0	3,9	0,8
r-P2OH	-14,0	-18,9	4,0	0,9
r-P1SO₃H	-31,1	-146,7	25,2	90,3
r-P2SO₃H	-20,5	-33,2	5,8	6,9
r-P3SO₃H	-18,6	-28,8	6,7	3,5
r-P4SO₃H	-12,9	-16,4	3,4	0,0

Năng lượng biến dạng là một tham số quan trọng để đánh giá sự thay đổi cấu trúc phân tử hay bề mặt trong quá trình hấp phụ. Kết quả cho thấy, các giá trị năng lượng biến dạng đều tương đối nhỏ (ngoại trừ phức **r-P1SO₃H**), và năng lượng biến dạng của phân tử nhỏ hơn so với bề mặt. Do đó, trong quá trình tạo phức, cấu trúc phân tử ít biến đổi hơn so với bề mặt. Sự thay đổi cấu trúc phân tử mạnh nhất ở phức **r-P1SO₃H** được hiểu do sự tương tác mạnh và xu hướng dịch chuyển nguyên tử H từ nhóm -SO₃H sang bề mặt r-TiO₂ (110) trong quá trình hấp phụ. Hơn nữa, bảng 2 thấy rằng, chiều hướng biến đổi



Hình 3. Giản đồ MEP của các dẫn xuất benzen (isovalue = 0,02 au, điện tích được lấy trong vùng từ 2.10^{-3} đến 0,15 e)

cấu trúc phân tử trong quá trình hấp phụ lên bề mặt γ -TiO₂ (110) giảm theo thứ tự các dẫn xuất $-\text{SO}_3\text{H} >> -\text{COOH} > -\text{NH}_2 > -\text{CHO} > -\text{OH}$, tương tự như chiều hướng biến đổi năng lượng tương tác ở các phức. Do vậy, khả năng biến đổi cấu trúc và hình thành các phức bền trong quá trình hấp phụ ở dẫn xuất $-\text{SO}_3\text{H}$ là mạnh nhất, đến dẫn xuất $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CHO}$ và kém bền nhất là ở dẫn xuất $-\text{OH}$.

3.3. Sự hình thành và vai trò các tương tác trong quá trình hấp phụ

3.3.1. Giản đồ MEP của các phân tử

Để đánh giá khả năng tương tác tại các vị trí trong phân tử, chúng tôi tiến hành tính toán và phân tích giản đồ thế năng tĩnh điện (MEP) cho các phân tử dẫn xuất benzen, minh họa ở hình 3. Các màu sắc hiển thị trên giản đồ MEP đối với các phân tử hữu cơ ứng với các vùng mật độ điện tích biến đổi từ âm sang dương theo thứ tự: màu đỏ (âm nhất) < cam < vàng < xanh lá cây < xanh dương (dương nhất).

Như được hiển thị ở hình 3, điện tích dương tập trung đáng kể ở các nguyên tử H trong

các nhóm OH, CH, NH trong đó ở các nhóm OH cao nhất, đến NH và CH. Ngoài ra, mật độ điện tích dương còn xuất hiện ở các nguyên tử C (trong liên kết C-H vòng benzen và trong các nhóm thế $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$), ở nguyên tử S (trong nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$). Mật độ điện tích âm tập trung chủ yếu tại các nguyên tử O, N trong các nhóm chức, trong đó, mật độ điện âm tại O cao hơn tại N. Do đó, khi tương tác với bề mặt vật liệu γ -TiO₂ (110) chứa các vị trí Ti_{5c} và O_{br} trên bề mặt, các vị trí có mật độ điện tích âm hoặc dương lớn sẽ được ưu tiên hơn để hình thành các tương tác tĩnh điện Ti $\cdots$ O/N hay O/C/N-H $\cdots$ O. Theo đó, khả năng hình thành các tương tác bền ở dẫn xuất $-\text{SO}_3\text{H}$ cao hơn $-\text{COOH}$ và đến các dẫn xuất thế $-\text{NH}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{OH}$.

3.3.2. Năng lượng tách proton và ái lực proton tại các vị trí trong phân tử

Để làm rõ khả năng hình thành các tương tác trong các cấu hình phức thu được, các đại lượng nhiệt động đặc trưng như ái lực proton (PA) và năng lượng tách proton (DPE) được tính toán và liệt kê trong bảng 3.

Bảng 3. Ái lực proton (PA) tại các nguyên tử O và N và năng lượng tách proton (DPE) của các liên kết O-H và N-H trong các nhóm thế và các liên kết C-H ở vòng benzen của các dẫn xuất (đơn vị kcal mol⁻¹)

Phân tử	PA		DPE			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	203,2*	199,3**	404,3 ^{a)}	397,4 ^{b)}	401,8 ^{c)}	400,2 ^{d)}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	195,7*	196,2**	356,4 ^{a)}	407,2 ^{b)}	405,2 ^{c)}	402,9 ^{d)}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	210,4*	210,9**	383,7 ^{a)}	409,5 ^{b)}	415,3 ^{c)}	416,7 ^{d)}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	178,8*	195,5**	362,5 ^{a)}	409,5 ^{b)}	412,1 ^{c)}	413,0 ^{d)}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	192,2*		341,1 ^{a)}	391,1 ^{b)}	394,9 ^{c)}	391,0 ^{d)}

*cho các nguyên tử O/N ở các nhóm chức; ** giá trị thực nghiệm

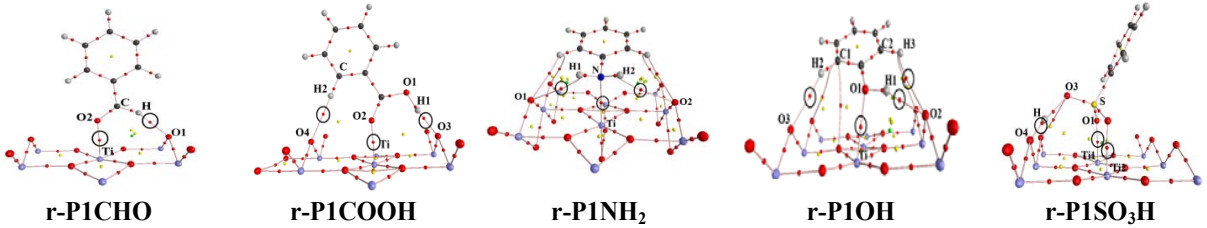
^{a)} cho liên kết C/O/N-H ở các nhóm chức, ^{b),c),d)} cho các liên kết C-H ở vòng benzen lần lượt ở các vị trí ortho-, meta- và para-

Bảng 3 cho thấy, các giá trị PA thu được tại mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p) gần với các giá trị thực nghiệm (sai số khoảng 0,2 - 8,5%). Do đó, mức lý thuyết được chọn cho kết quả khá tin cậy. Kết quả tính PA tại các nguyên tử O/N trong các nhóm chức biến đổi theo thứ tự: $-NH_2 > -CHO > -COOH > -SO_3H$ cho thấy khả năng tạo tương tác tĩnh điện ở $Ti_{5c} \cdots N$ mạnh hơn $Ti_{5c} \cdots O$. Trong đó, khả năng tạo tương tác $Ti_{5c} \cdots O$ ở các dẫn xuất $-CHO > -COOH > -SO_3H > -OH$. Mặt khác, năng lượng tách proton (DPE) tại các liên kết O/N/C-H trong các nhóm chức biến đổi theo thứ tự $-SO_3H > -COOH > -OH > -NH_2 > -CHO$. Điều này dẫn đến khả năng hình thành các liên kết hydro $O-H \cdots O_{br}$ bền hơn ở $N-H \cdots O_{br}$ và bền

hơn ở $C-H \cdots O_{br}$. Trong từng dẫn xuất, các giá trị DPE ở các liên kết O/C/N-H ở các nhóm chức đều nhỏ hơn so với DPE ở các liên kết C-H ở vòng benzen. Do đó, khả năng tạo liên kết hydro kiểu O/N/C-H $\cdots O_{br}$ ở vòng benzen kém bền hơn so với ở các nhóm chức.

3.3.3. Phân tích AIM cho các cấu trúc bền nhất lớp đầu tiên

Để hiểu rõ hơn bản chất, độ bền của các tương tác trong quá trình hấp phụ các dẫn xuất thế lên bề mặt $r-TiO_2$ (110), chúng tôi tiến hành phân tích AIM cho các cấu trúc bền nhất của các hệ phức với các dẫn xuất thế. Các thông số đặc trưng được đưa ra trong Bảng 4.



Hình 4. Hình học topo của các phức khảo sát

Bảng 4. Mật độ electron ($\rho(r)$), Laplacian ($\nabla^2\rho(r)$) và mật độ năng lượng electron ($H(r)$) (đơn vị au) tại các BCP trong các phức khảo sát

Phức	Tương tác	$\rho(r)$ (au)	$\nabla^2\rho(r)$ (au)	$H(r)$ (au)
r-P ₁ CHO	Ti $\cdots$ O2	0,0483	0,2318	0,0064
	C-H $\cdots$ O1	0,0227	0,0675	-0,0004
r-P ₁ COOH	Ti $\cdots$ O2	0,0615	0,3188	0,0068
	O1-H1 $\cdots$ O3	0,0607	0,1604	-0,0064
	C2-H2 $\cdots$ O4*	0,0081	0,0269	0,0006
r-P1NH ₂	Ti $\cdots$ N	0,0439	0,0193	0,0010
	N-H2 $\cdots$ O2	0,0045	0,1668	0,0046
	N- H1 $\cdots$ O1	0,0044	0,0197	0,0011
r-P1OH	Ti $\cdots$ O1	0,0382	0,1668	0,0046
	O1-H1 $\cdots$ O2	0,0281	0,0802	-0,0005
	C1-H2 $\cdots$ O3*	0,0091	0,0308	0,0007
	C2-H3 $\cdots$ O2*	0,0058	0,0221	0,0011
r-P1SO ₃ H	Ti1 $\cdots$ O1	0,0529	0,2610	0,0060
	Ti2 $\cdots$ O2	0,0590	0,2869	0,0060
	O3-H $\cdots$ O4	0,3085	-1,7389	-0,4995

* BCP của nhóm C-H ở vòng benzen với nguyên tử O của bề mặt

Phân tích hình học topo (hình 4) cho thấy, có sự xuất hiện các điểm tới hạn liên kết (BCP, điểm màu đỏ) giữa các tiếp xúc $Ti \cdots O$ và $O/C/NH \cdots O$ trong các phức khảo sát. Điều này minh chứng thêm cho sự hình thành các tương tác giữa các nhóm chức trong các phân tử hữu cơ với bề mặt $r-TiO_2$ (110) như nhận định ở các phần trên. Thêm vào đó, kết quả bảng 4 thấy rằng mật độ electron tại các BCP ở các sự tiếp xúc trên khá cao, trong khoảng 0,0044-0,0615 au, và Laplacian ($\nabla^2(\rho(r))$) trong khoảng 0,0193-0,3188 au (ngoại trừ ở liên kết $O-H \cdots O_{surf}$ ở phức **r-PISO₃H**). Tất cả các giá trị này đều nằm trong khoảng giá trị cho sự hình thành các tương tác không cộng hóa trị. Do đó, các tương tác $Ti \cdots O$ và $O/C/N-H \cdots O$ hình thành trong các phức khảo sát được đánh giá là các tương tác bền, không cộng hóa trị. Các liên kết hydro $C/O-H \cdots O$ ở các phức của các dẫn xuất thế $-CHO$, $-COOH$, $-OH$, $-SO_3H$ có giá trị $H(r)$ tại BCP âm khá nhỏ, cho thấy độ bền các liên kết này còn có sự đóng góp bởi một phần nhỏ yếu tố cộng hóa trị. Với phức **r-PISO₃H**, giá trị mật độ electron tại BCP ở liên kết hydro $O-H \cdots O_{surf}$ khá lớn, khoảng 0,3085 au và giá trị Laplacian của mật độ electron, mật độ năng lượng electron tại BCP này có giá trị âm lớn (-1,7389 au và -0,4995 au tương ứng), do đó đây là tương tác có sự đóng góp của yếu tố cộng hóa trị mạnh. Kết quả này minh chứng xu hướng dịch chuyển nguyên tử H linh động trong nhóm $-SO_3H$ đến bề mặt $r-TiO_2$ (110) để hình thành liên kết hydro $O-H \cdots O$ bền.

Bên cạnh đó, khi xét chiều hướng biến đổi mật độ electron tại các BCP thấy rằng, ở các tương tác $Ti \cdots O/N$, giá trị mật độ electron biến đổi theo thứ tự các dẫn xuất thế: $-COOH \approx -SO_3H > -CHO > -NH_2 > -OH$. Do đó, độ bền các tương tác $Ti \cdots O/N$ trong các phức theo phân tích AIM biến đổi theo cùng chiều hướng này. Đồng thời, tại các BCP của $O/C/N-H \cdots O$ giá trị mật độ electron biến đổi theo thứ tự $-SO_3H \gg -COOH > -OH > -CHO > -NH_2$. Kết quả này cho thấy, độ bền các liên kết hydro $O/C/N-H \cdots O$ trong các phức biến đổi theo thứ tự $-SO_3H \gg -COOH > -CHO > -NH_2 > -OH$. Do vậy, phức thu được ở

dẫn xuất $-SO_3H$ bền nhất đến phức của dẫn xuất $-COOH$, đến phức của các dẫn xuất $-CHO$, $-NH_2$ và kém bền nhất là phức của dẫn xuất $-OH$ do sự đóng góp đáng kể từ các liên kết hydro kiểu $O-H \cdots O$ và tương tác $Ti \cdots O/N$.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu sự hấp phụ các phân tử hữu cơ chứa vòng benzen trên bề mặt rutile- TiO_2 (110) chúng tôi thu được 12 cấu trúc bền. Năng lượng hấp phụ tính được trong khoảng -12,9 đến -31,1 kcal.mol⁻¹. Các quá trình này được đánh giá như là quá trình hấp phụ hóa học. Ngoài ra, năng lượng tương tác của các phức tính được âm khá lớn, trong khoảng -16,4 đến -146,7 kcal.mol⁻¹. Độ bền của các phức được đóng góp đáng kể bởi các tương tác tĩnh điện $Ti \cdots O/N$ và các liên kết hydro kiểu $O/C/N-H \cdots O$. Các phân tích DPE, PA, MEP và AIM cung cấp một sự hiểu biết rõ ràng hơn về bản chất và vai trò của các tương tác $Ti \cdots O/N$ và các liên kết hydro kiểu $O/C/N-H \cdots O$ trong việc làm bền phức. Các kết quả tính toán cho thấy, khả năng hấp phụ các phân tử trên bề mặt $r-TiO_2$ (110) giảm theo thứ tự các dẫn xuất thế: $-SO_3H > -COOH > -NH_2 > -CHO > -OH$.

Lời cảm ơn. Công trình được thực hiện dưới sự tài trợ kinh phí từ dự án TEAM (do VLIR tài trợ), mã số ZEIN2016PR431, triển khai tại Trường Đại học Quy Nhơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. U. Diebold. Structure and Properties of TiO_2 Surfaces: A Brief Review. *Appl. Phys. A: Mater. Scie. & Proc.*, **2003**, 76, 681-687.
2. A. Fujishima, X. Zhang. and D. A. Tryk. TiO_2 Photocatalysis and Related Surface Phenomena, *Surf. Sci. Rep.*, **2008**, 63, 515-582.
3. M. A. Henderson. A Surface Science Perspective on TiO_2 Photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.*, **2011**, 66, 185-297.
4. M. Shen and M. A. Henderson. Identification of the Active Species in Photochemical Hole Scavenging Reactions of Methanol on TiO_2 , *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 2707-2710.

5. L. Pang, R. Lindsay, G. Thornton. Chemical reaction on rutile TiO_2 (110), *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 2328-2353.
6. Z. Xiang and R. B. David. DFT Studies of Adsorption of benzoic acid on the Rutile (110) Surface: Modes and Patterns, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 9, 1- 25.
7. B. Maria, X. Mingchun, N. Heshmat. W. Peter, N. Alexei, F. Karin, W. Yuemin and W. Christof. Interaction of carboxylic acids with rutile TiO_2 (110): IR-investigations of terephthalic and axit benzoic adsorbed on a single crystal substrate, *Surf. Scie.*, **2016**, 643, 117–123.
8. N. N. Tri, H. Q. Dai and N. T. Trung. Insights into the adsorption of organic molecules on rutile TiO_2 (110) surface: A theoretical study, *Viet. J. Chem.*, **2018**, 56, 751-756.
9. A. R. Nicolaescu, O. Wiest, P. V. Kamat. Mechanistic pathways of the hydroxyl radical reactions of quinoline. 1. Identification, distribution, and yields of hydroxylated products, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 2822-2828.
10. W. A. Arnold, P. Winget and C. J. Cramer. Reductive dechlorination of 1,1,2,2- tetrachloro ethane. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36, 4706–4706.
11. M. J. Frisch, G. W. Trucks and et al. *Gaussian 09 (Revision B.01)*, Wallingford, CT: Gaussian, 2010.
12. K. Ponmalai and V. Nirmala. Study of Proper and Improper Hydrogen Bonding Using Bader's Atom in Molecules (AIM) Theory and NBO Analysis, *J. Mol. Struct.*, **2004**, 694, 33–38.
13. J. Hafner. Ab-Initio simulations of materials using VASP. Density-Functional Theory and beyond, *J. Comput. Chem.*, **2008**, 29, 2044-2078.
14. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865-3868.
15. R. F. W. Bader. *Atoms in molecules: A quantum theory*, Oxford: Oxford University Press, 1990.
16. S. J. Grabowski, *Hydrogen Bonding-New Insights*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2006.