

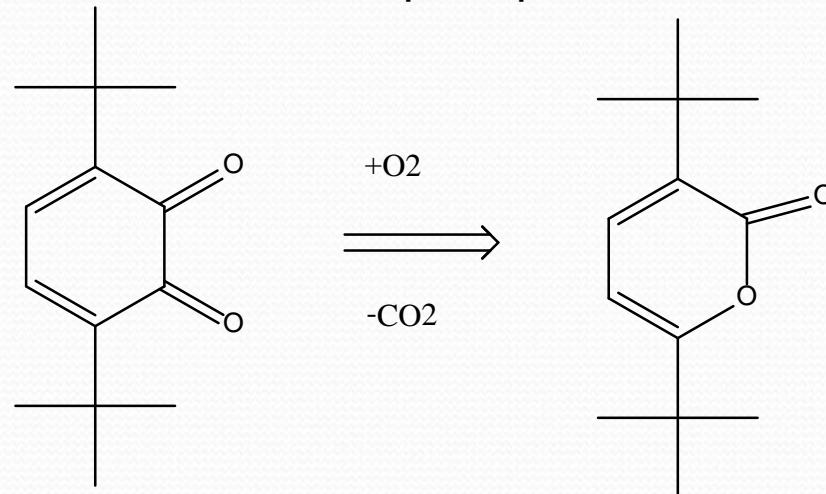
**Нанокомпозиты Au/TiO₂/ГЭМА как перспективные
фотокатализаторы органического синтеза.
Квантовохимическое исследование структурных,
спектральных и электронных параметров
реакционных центров**

Логинова А.С., Игнатов С.К.

ННГУ им. Н. И. Лобачевского, г.Нижний Новгород

Полимерные нанокомпозиты на основе полититаноксида:

- перспективные материалы для создания солнечных батарей нового поколения
- катализитические системы очистки в биотехнологии и воздействия на раковые клетки в медицине
- введение в полититаноксидные композиты наночастиц золота и серебра приводит к усилению их фотоактивности в реакциях органического синтеза, в том числе тонкого, например:



Структура и термодинамические свойства нанокомпозитов, а также механизм и возможности влияния их структурных параметров на катализическую активность не изучены

Цели и задачи:

- Исследовать структуру, энергию образования и ИК спектры перспективных нанокомпозитов на основе TiO_2 /гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) с наночастицами золота
- Выявить наиболее распространенные структурные элементы в синтезированных нанокомпозитах путем сравнения экспериментальных ИК спектров с теоретическими спектрами оптимизированных структур
- Установить центры наиболее выгодной координации атомов золота в смешанных композитах на основе Au/TiO_2
- Определить электронную структуру, энергию возбуждения, особенности переноса заряда при УФ облучении, обуславливающие каталитическую способность нанокомпозитов

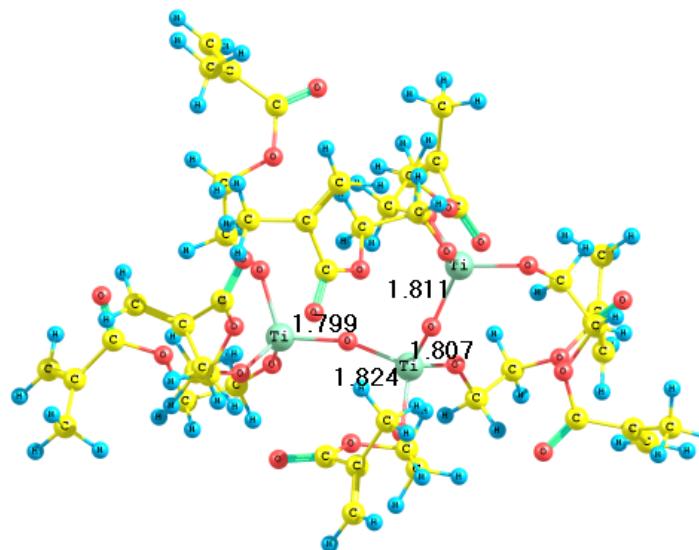
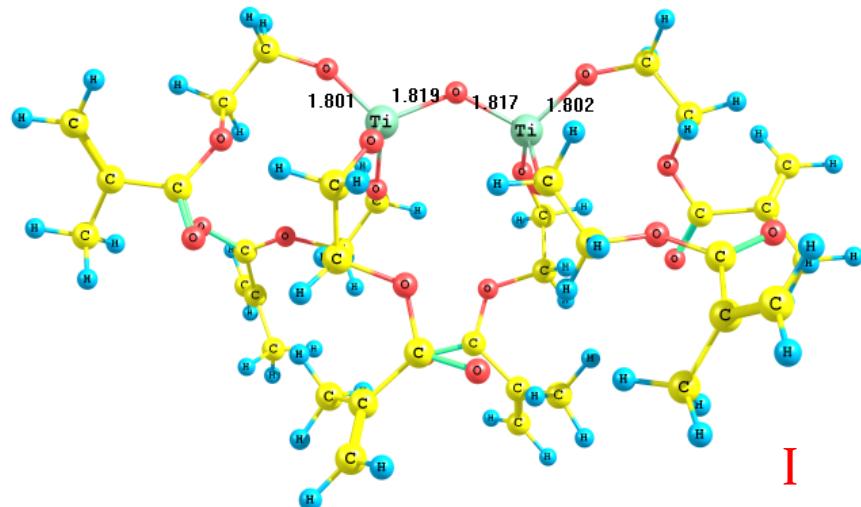
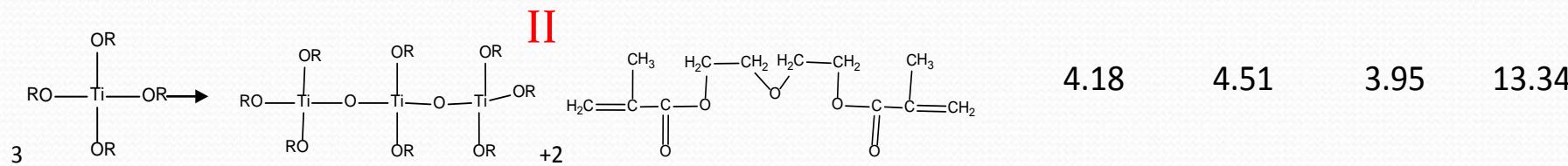
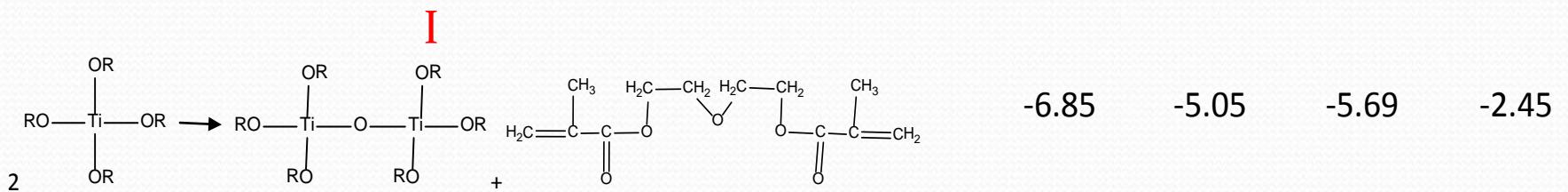
Методы исследования

- Квантово-химический расчет структуры, энергий, физико-химических свойств и энергий возбуждения предполагаемых структурных элементов нанокомпозитов Au/TiO₂/ГЭМА
- Теория функционала плотности:
 - B3LYP/6-31G(d,p) для композитов TiO₂/ГЭМА
 - B3LYP/LANL08 для атомов Au в композитах Au/TiO₂/ГЭМА
- Полная оптимизация геометрии
- Расчет колебательных частот и термодинамических параметров
- Расчеты энергий возбуждения и сил осцилляторов методом TD-B3LYP/LANL08/6-31G(d,p)

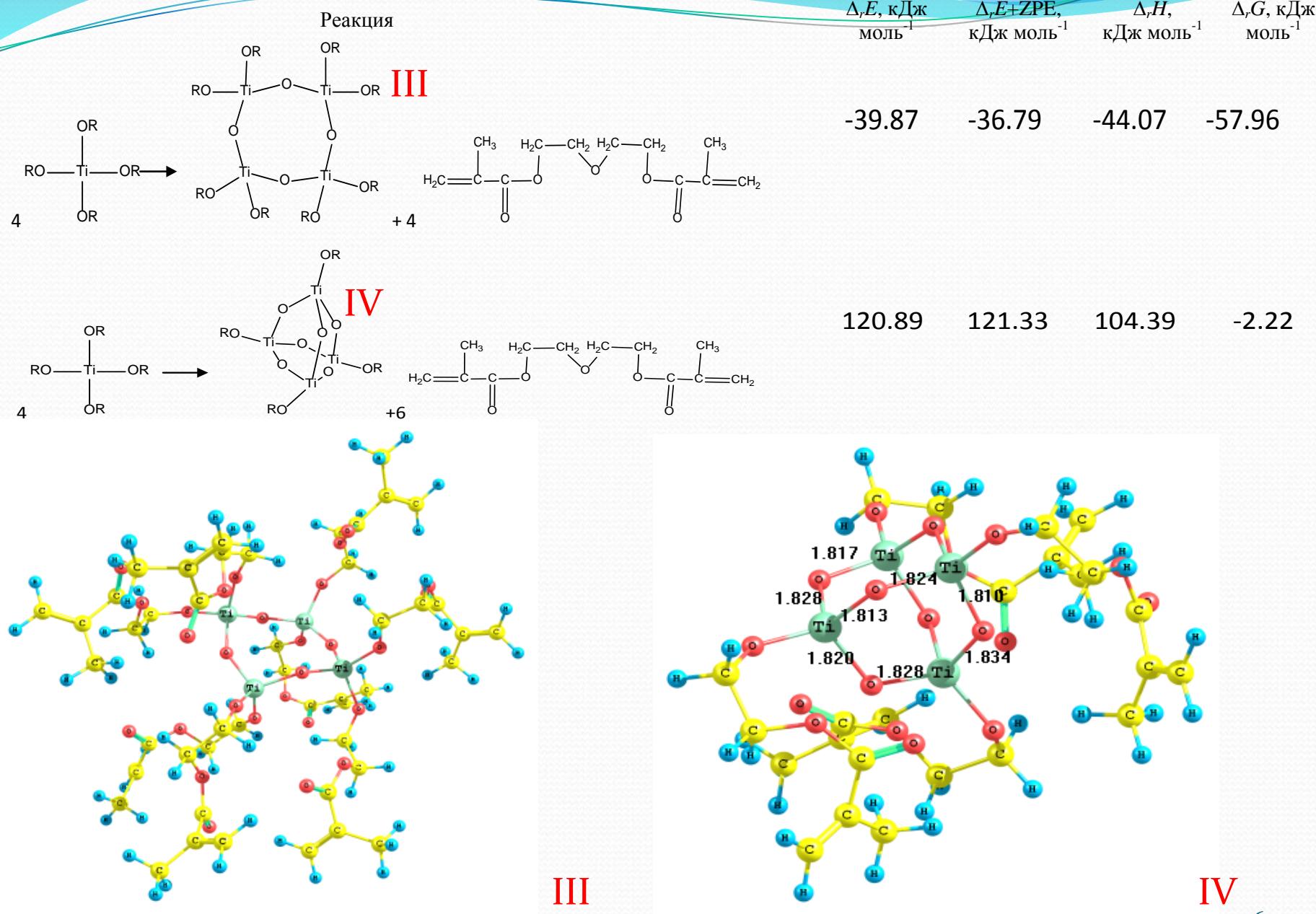
Реакции образования TiO₂- нанокомпозитов, их структура и ТД параметры

Реакция

$\Delta_r E$, кДж моль ⁻¹	$\Delta_r E + ZPE$, кДж моль ⁻¹	$\Delta_r H$, кДж моль ⁻¹	$\Delta_r G$, кДж моль ⁻¹
--	--	--	--



Реакции образования TiO₂- нанокомпозитов, их структура и ТД параметры



Реакции образования TiO_2 - нанокомпозитов, их структура и ТД параметры

№

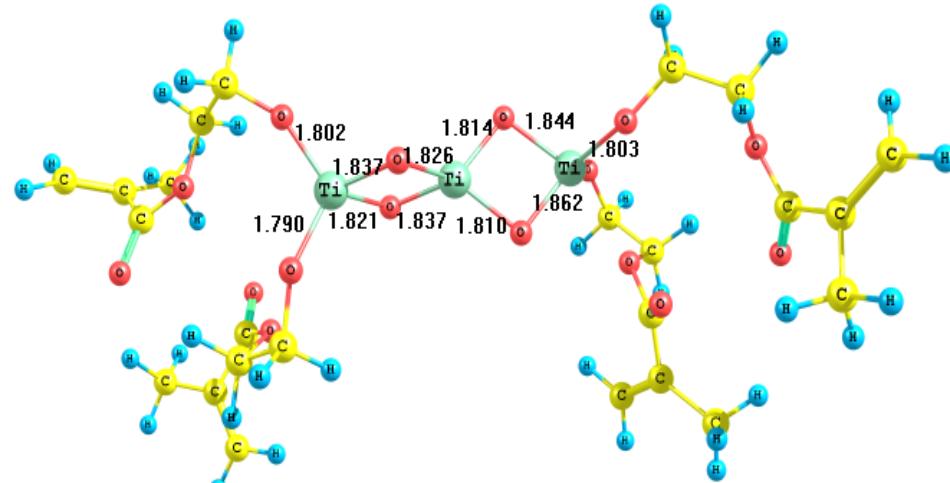
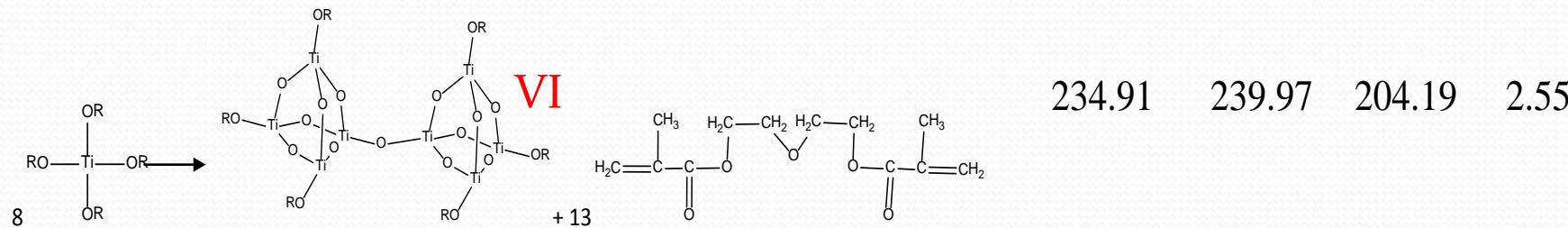
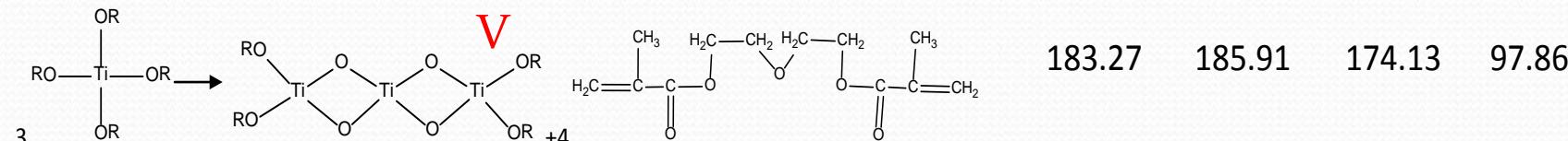
Реакция

$\Delta_r E$, кДж
моль⁻¹

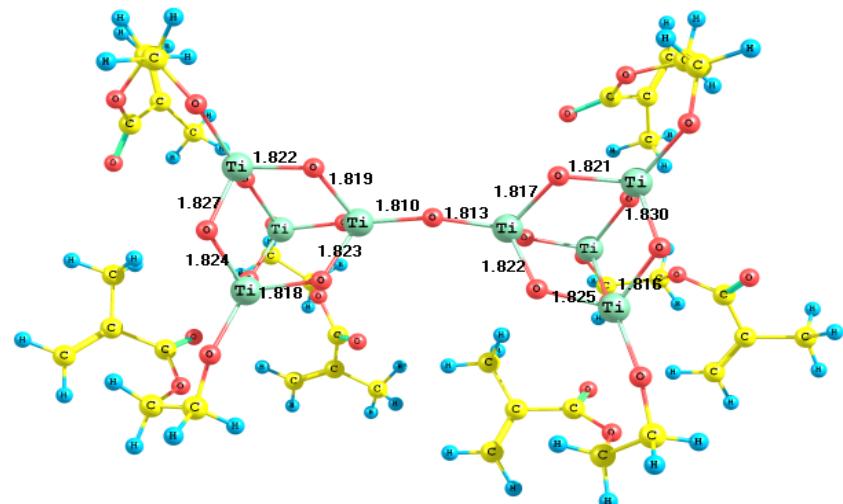
$\Delta_r E + ZPE$,
кДж моль⁻¹

$\Delta_r H$,
кДж моль⁻¹

$\Delta_r G$, кДж
моль⁻¹

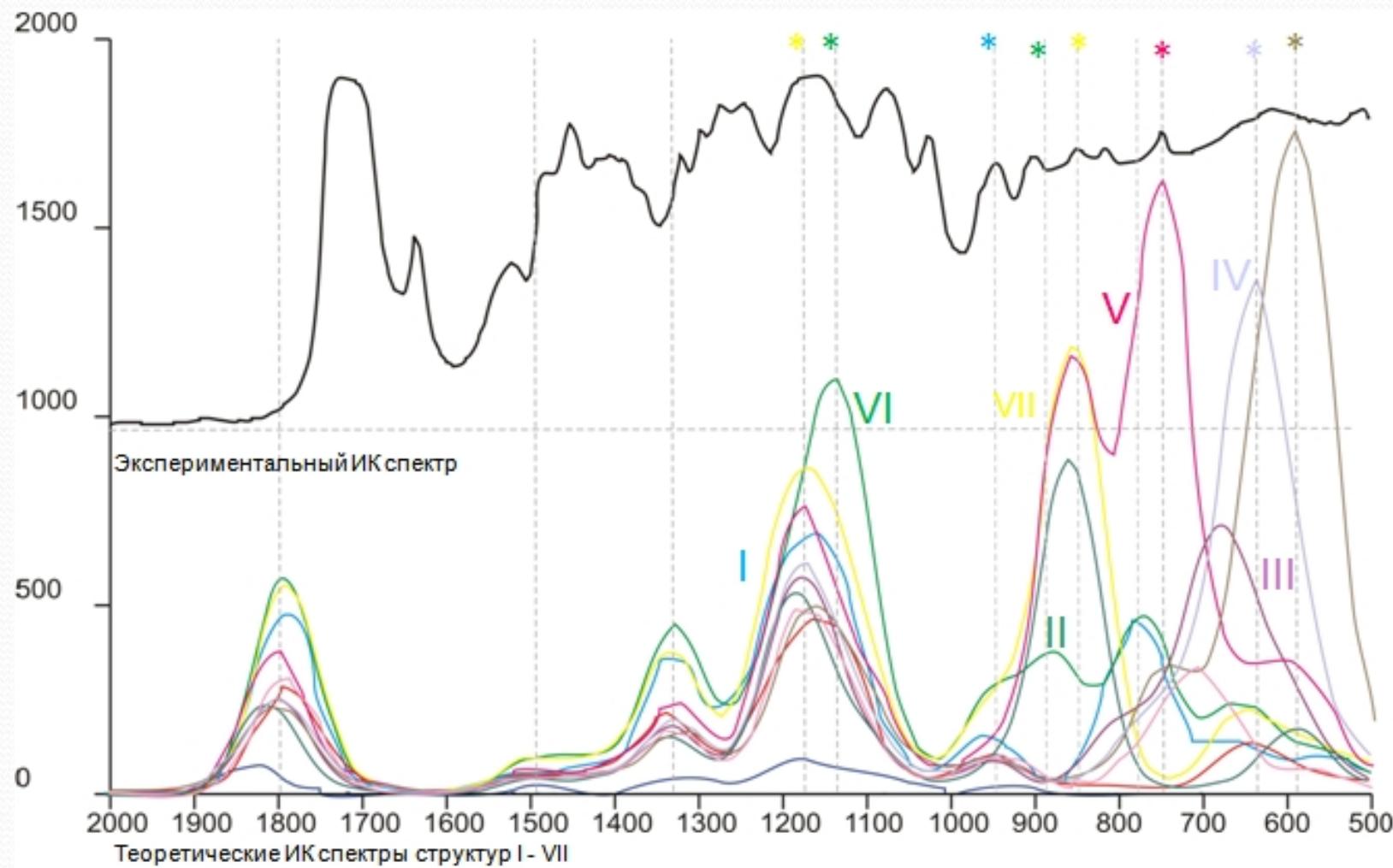


V



VI

Сравнение экспериментального ИК спектра TiO_2 -композита с теоретическими спектрами оптимизированных структур



Выбор метода для расчетов нанокомпозитов Au/TiO₂

Критерии выбора метода – соответствие структуры и отн.энергии расчетам более высокого уровня [*Catalysis Today* 36 (1997) 153-166, *Chem. Rev.* 2004, 104, 293-346] + время расчета.

Полуэмпирические
методы: PM6, PM7
DFT

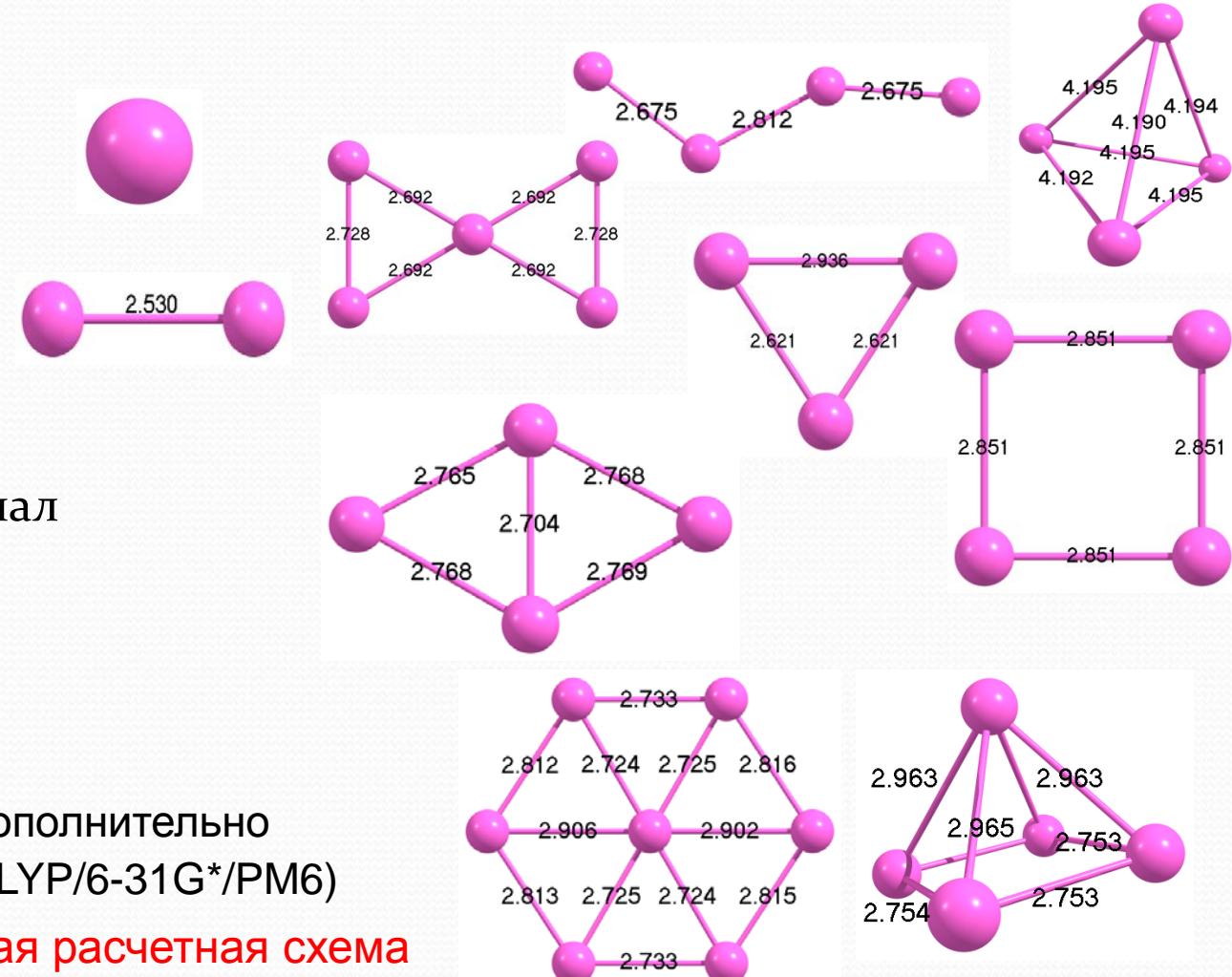
- PBE0
- BLYP
- B3LYP

Базис/псевдопотенциал

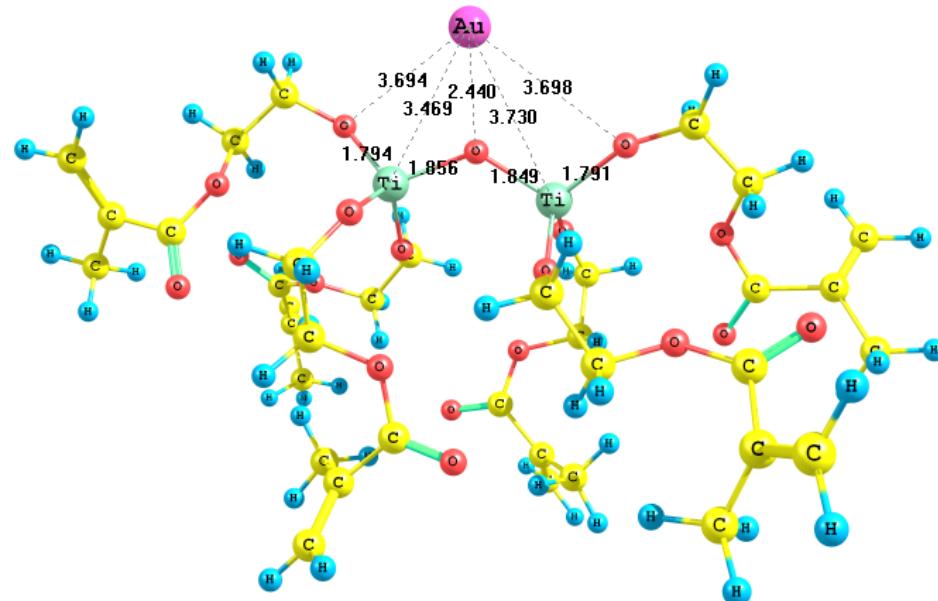
- LANL2DZ
- LANL08
- CRENBS
- SVP

(для сходных систем дополнительно
тестировали ONIOM BLYP/6-31G*/PM6)

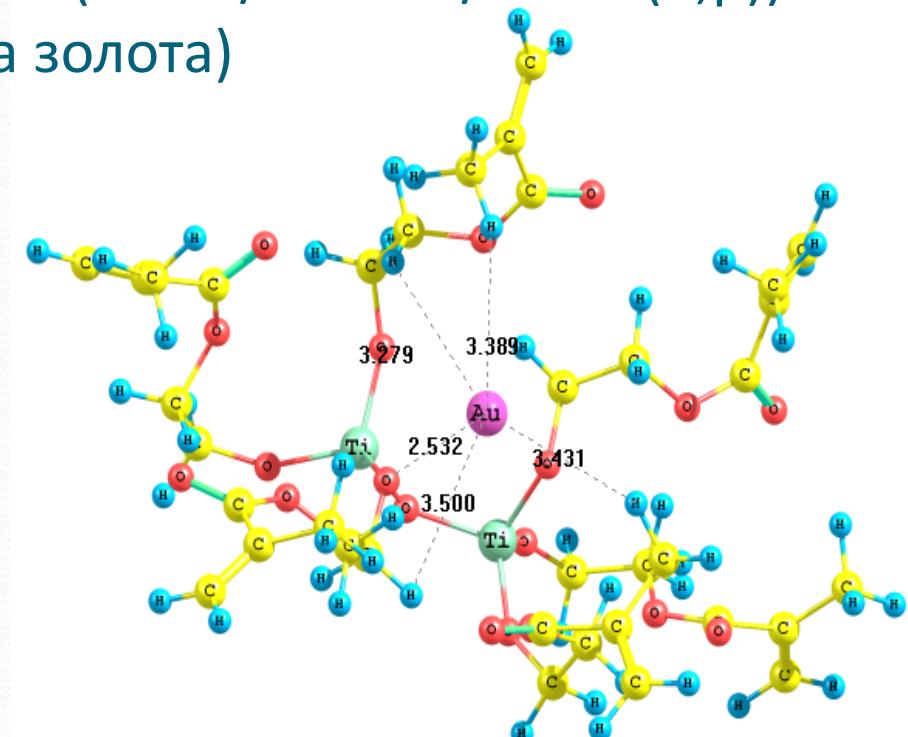
Найденная оптимальная расчетная схема
- DFT B3LYP/LANL08/6-31G(d,p)



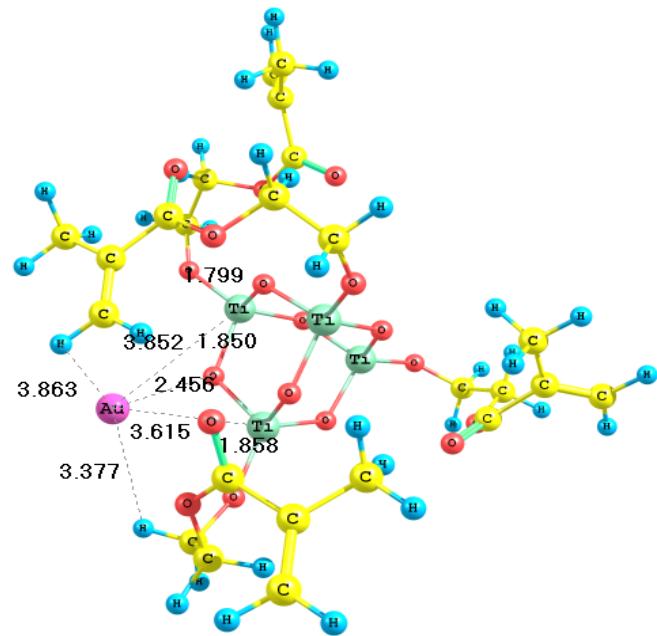
Оптимизированные структуры и энергии координации атома золота в Au/TiO₂-композитах (B3LYP/LANL08/6-31G(d,p)) (ΔE – энергия координации атома золота)



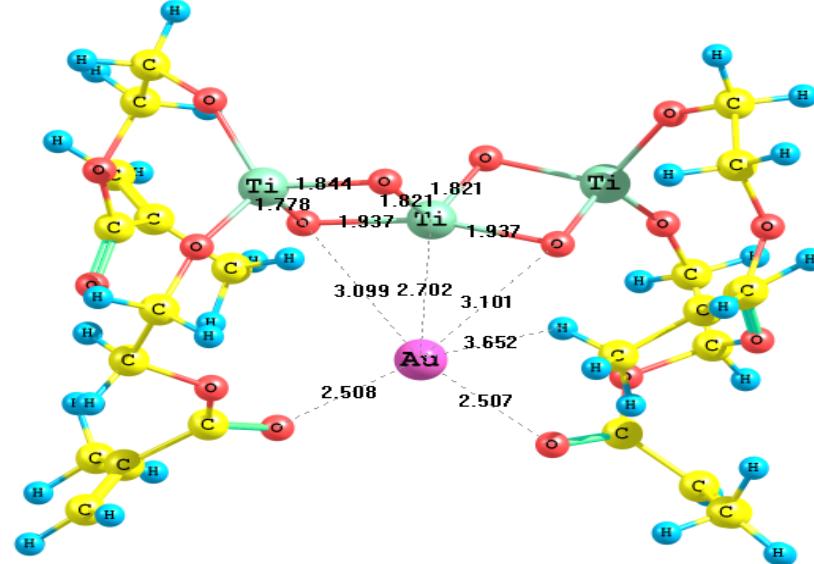
координация на внешней
стороне кластера на кислорода связь Ti-O-Ti
 $\Delta E = -13.7 \text{ кДж/моль}$



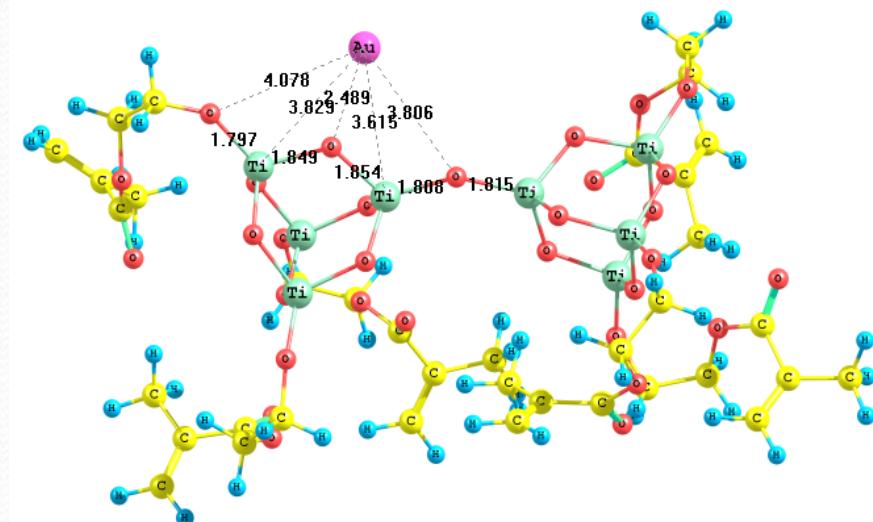
координация на внутренней стороне
кластера на водородах
 $\Delta E = -22.2 \text{ кДж/моль}$



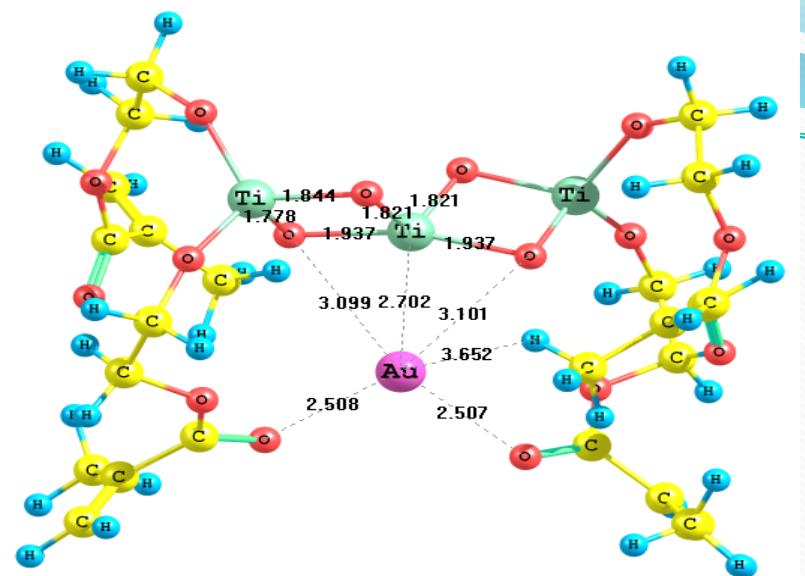
**Координация на кислородах
связи Ti-O-Ti**
 $E = -70.3 \text{ кДж/моль}$



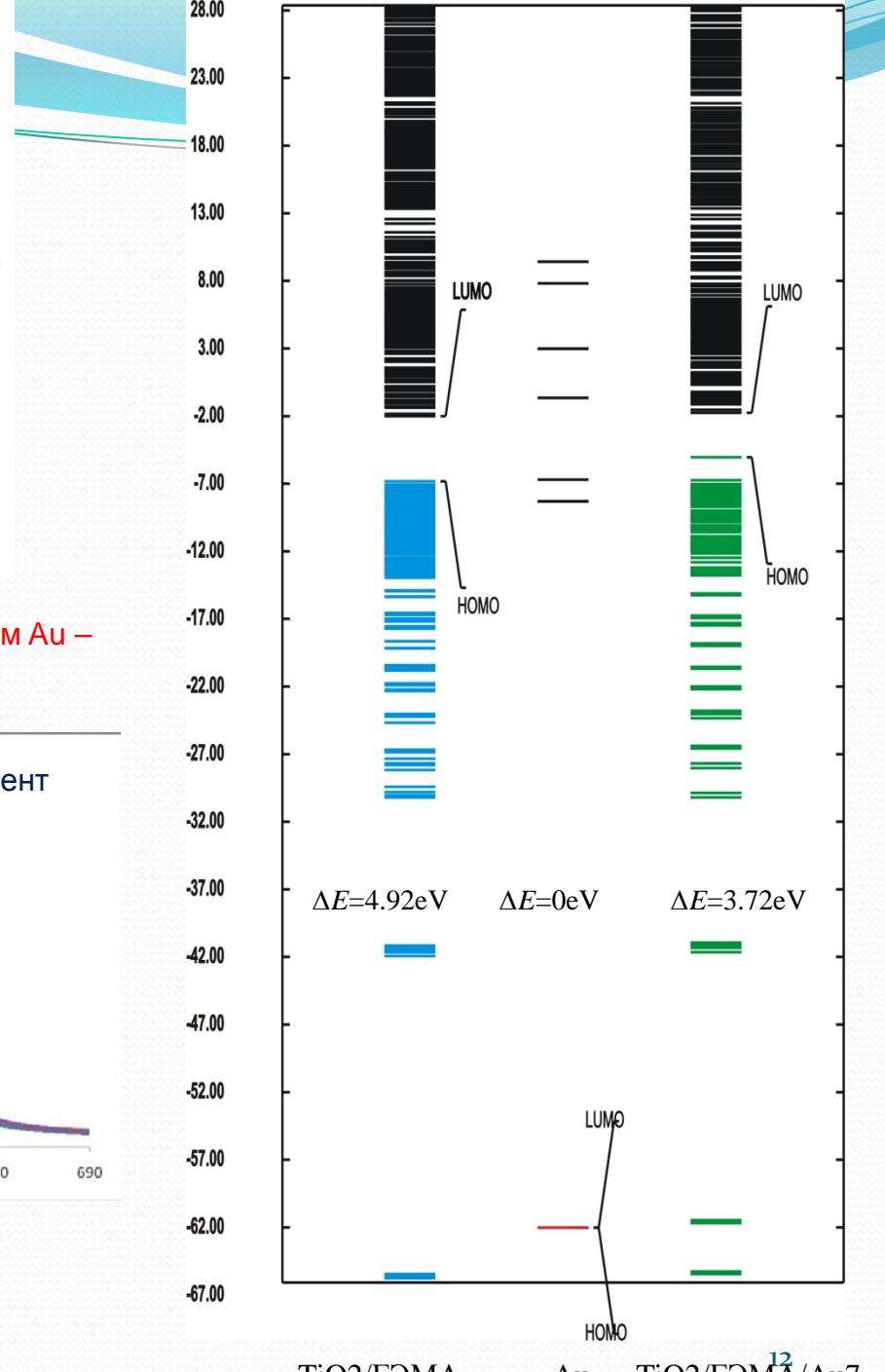
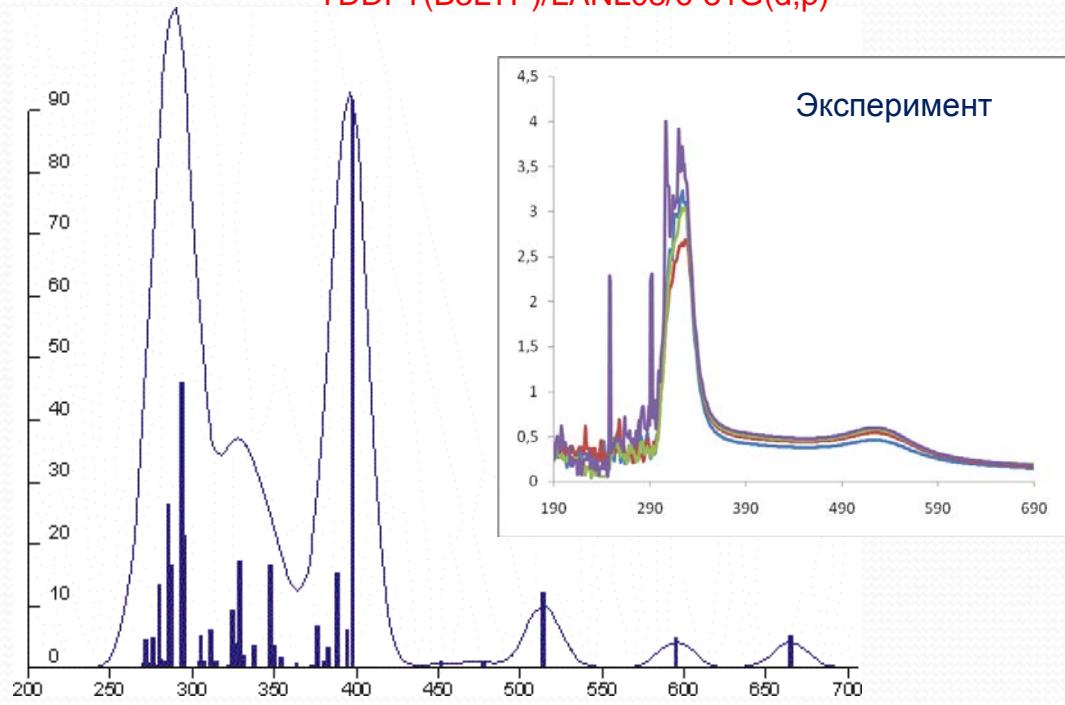
**Координация на кислородах
карбонильных групп**
 $\Delta E = -81.5 \text{ кДж/моль}$

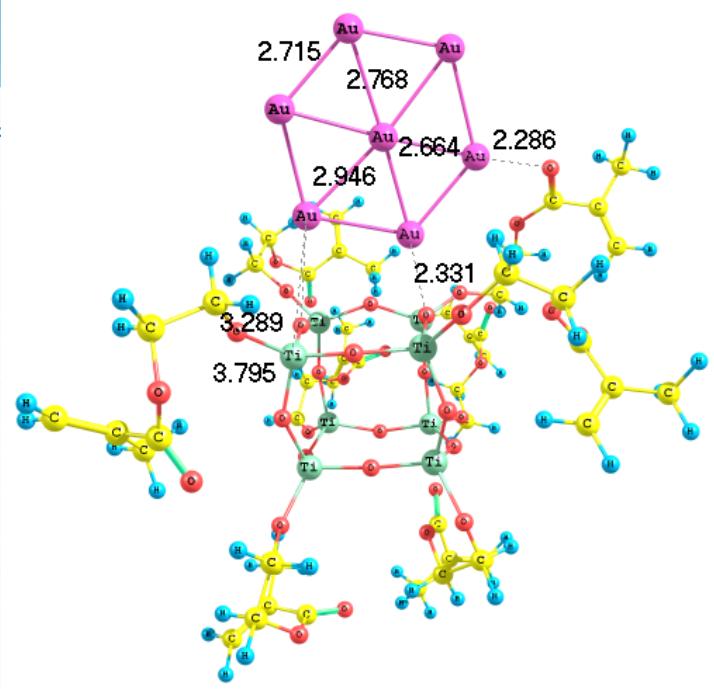


**Координация на кислородах
связи Ti-O-Ti**
 $E = -19.3 \text{ кДж/моль}$

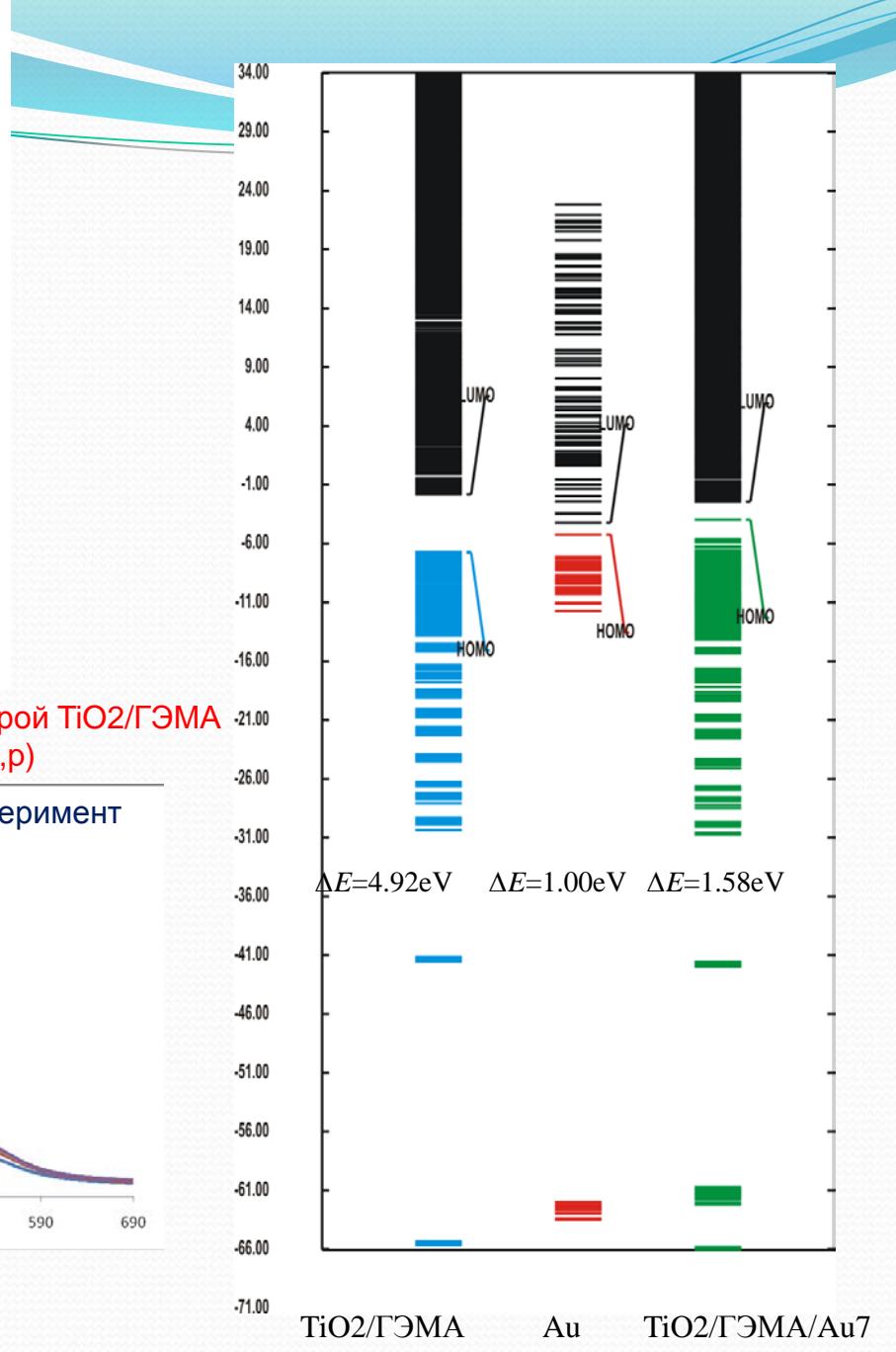
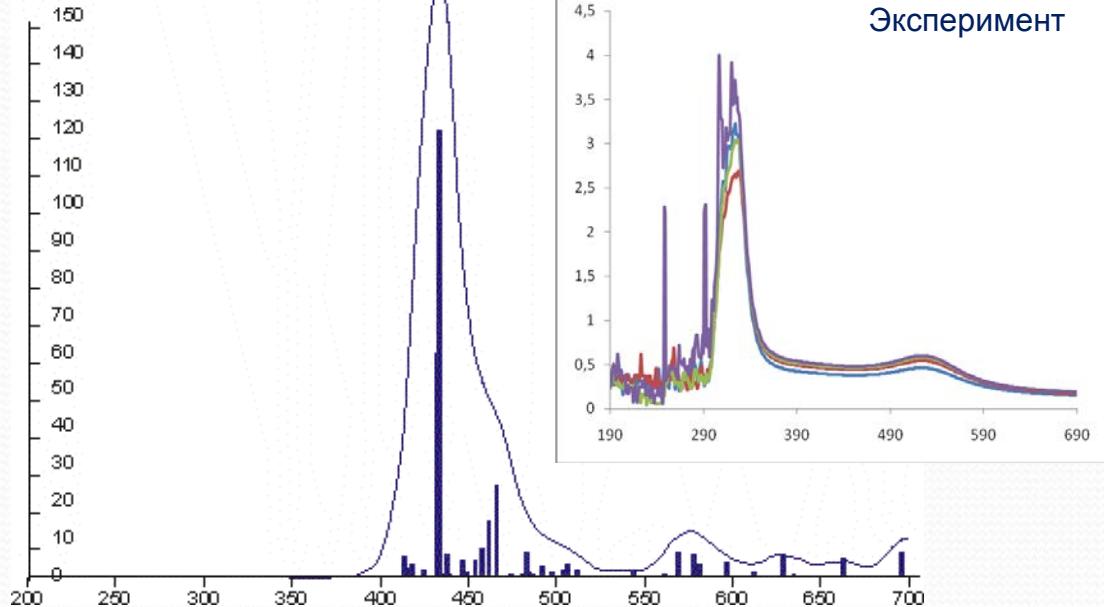


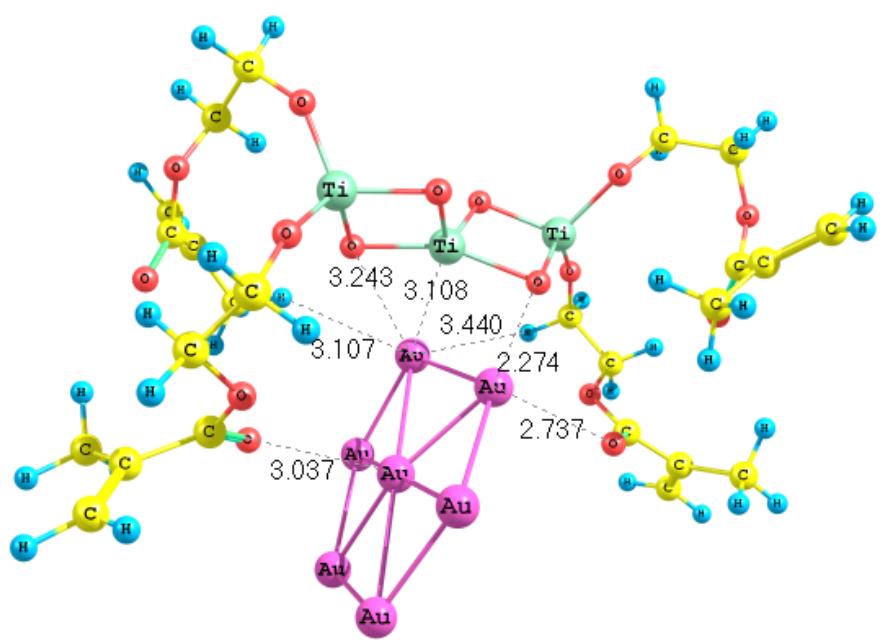
Электронный спектр модели нанокомпозита с атомарным Au –
TDDFT(B3LYP)/LANL08/6-31G(d,p)



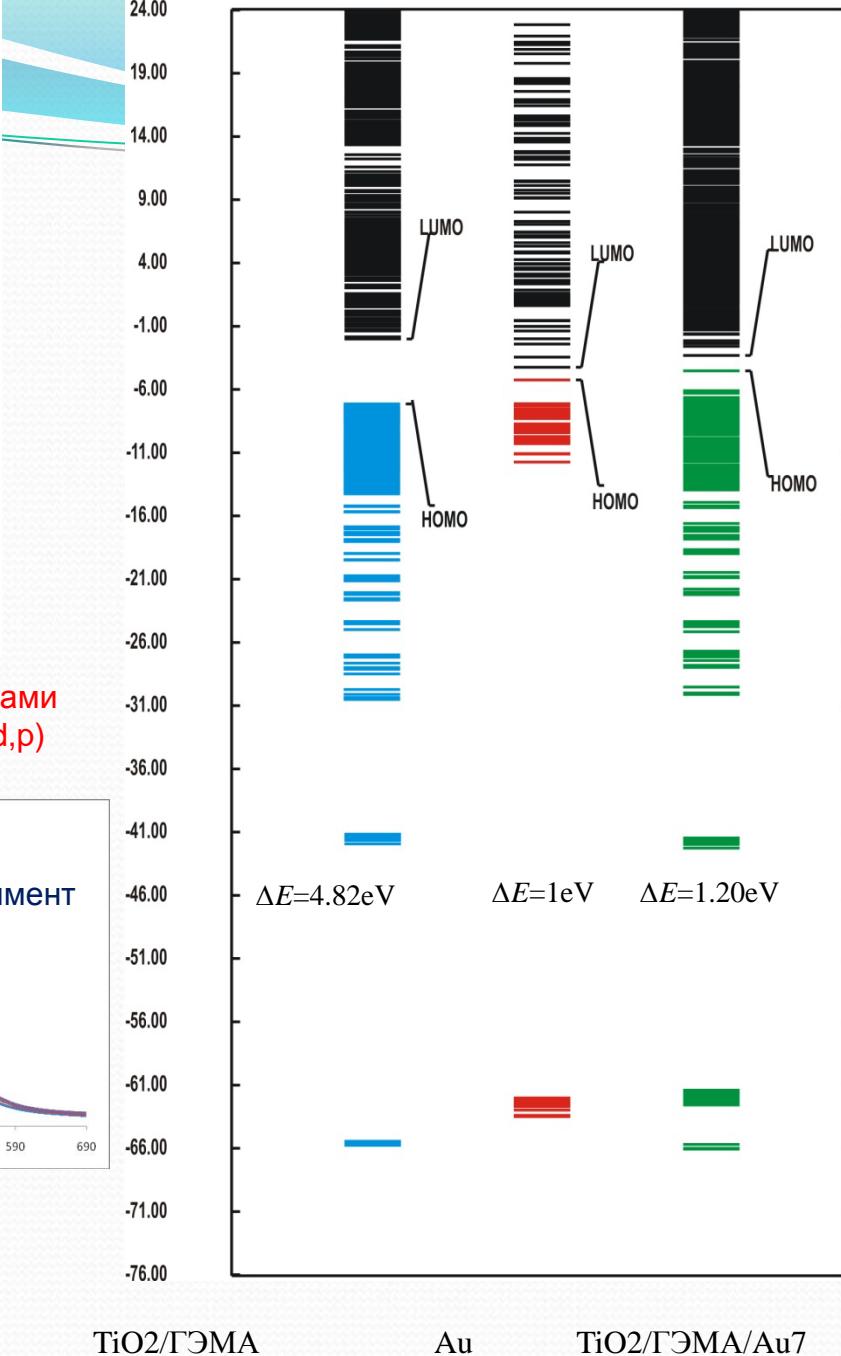
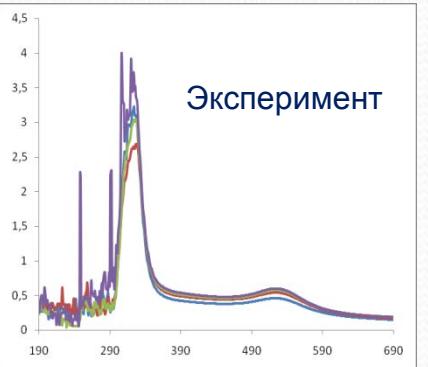
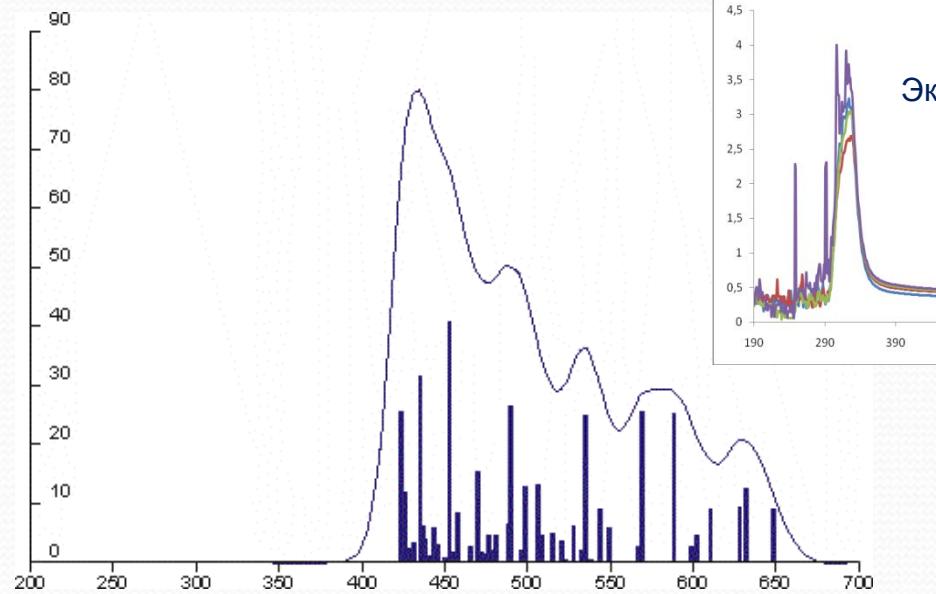


Электронный спектр модели нанокомпозита с кубической структурой TiO₂/ГЭМА и кластерами Au₇ – TDDFT(B3LYP)/LANL08/6-31G(d,p)

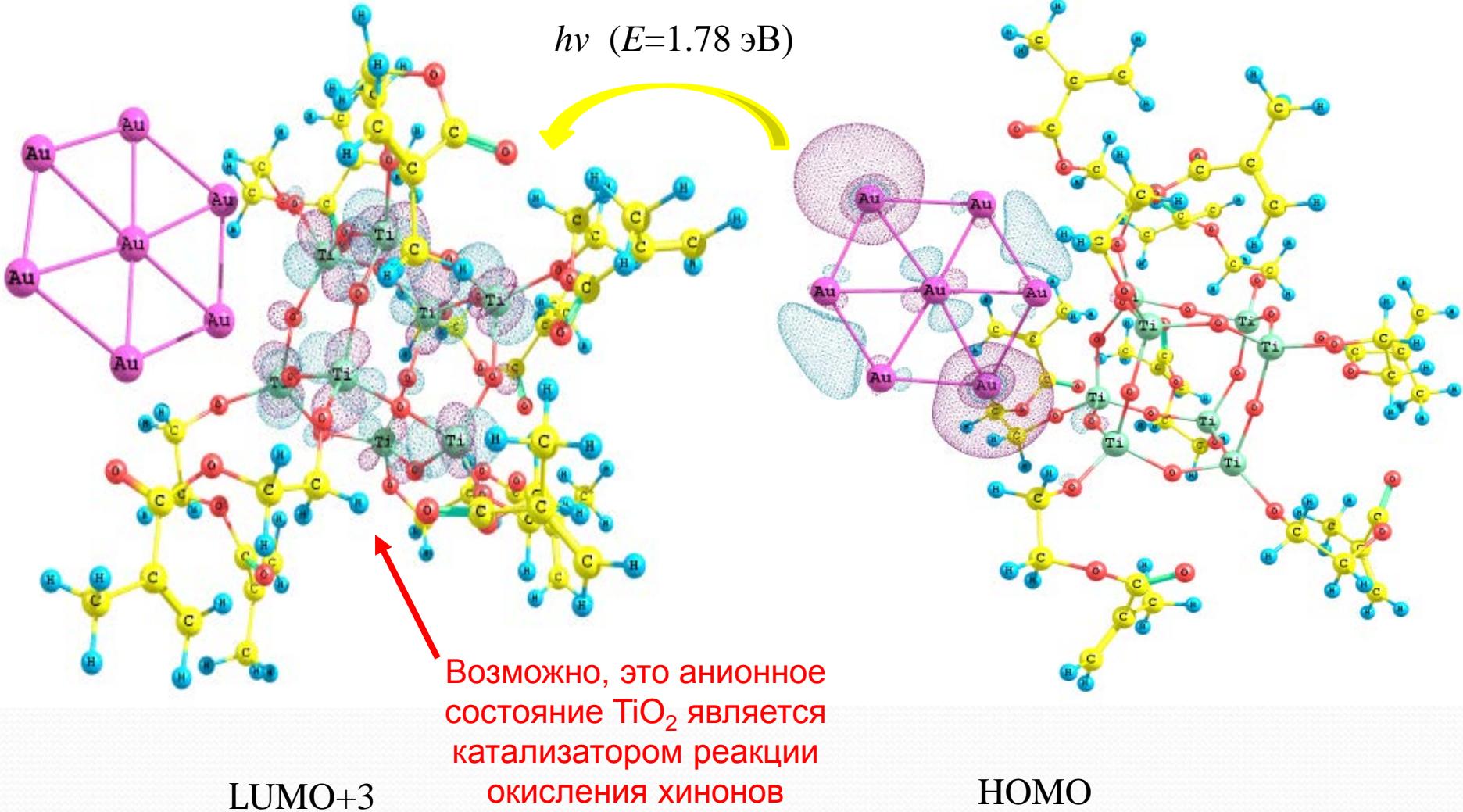




Электронный спектр модели нанокомпозита с двойными мостиками TiO₂/ГЭМА и кластерами Au₇ – TDDFT(B3LYP)/LANL08/6-31G(d,p)



Возможный механизм фотоактивности нанокомпозита - возбуждение
электрона с HOMO на LUMO+3 при ЭМ-облучении ($\lambda=696$ нм)
(расчет TD-B3LYP/LANL08/6-31G(d,p))



Результаты и выводы:

1. Изучены структуры и энергии образования нанокомпозитов на основе $\text{TiO}_2/\text{ГЭМА}$. Рассчитаны ИК спектры наиболее выгодных структур.
2. Наличие циклических мостиков TiO_2Ti в композитах приводит к появлению широкой интенсивной полосы в области 650 см^{-1} , которая смещается в область $600-550 \text{ см}^{-1}$ при увеличении их числа в молекуле. Тетраэдрические структуры дают интенсивные двойные полосы с максимумами 750 и 850 см^{-1} . Линейные цепи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ приводят к появлению относительно низкоинтенсивных полос в области 850 см^{-1} .
3. Наиболее выгодными центрами координации атомов золота являются карбонильные связи, атомы кислорода связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ и атомы водорода ГЭМА.
4. Изучено влияние различных структурных мотивов на спектры электронного возбуждения нанокомпозитов и на природу возбужденных состояний при данной энергии возбуждения.
5. Полученные результаты позволяют интерпретировать экспериментальные данные, устанавливать наличие характерных структурных элементов нанокомпозита, контролировать и влиять на фотокаталитическую активность материала.

Спасибо за внимание

nastya_ls91@mail.ru