

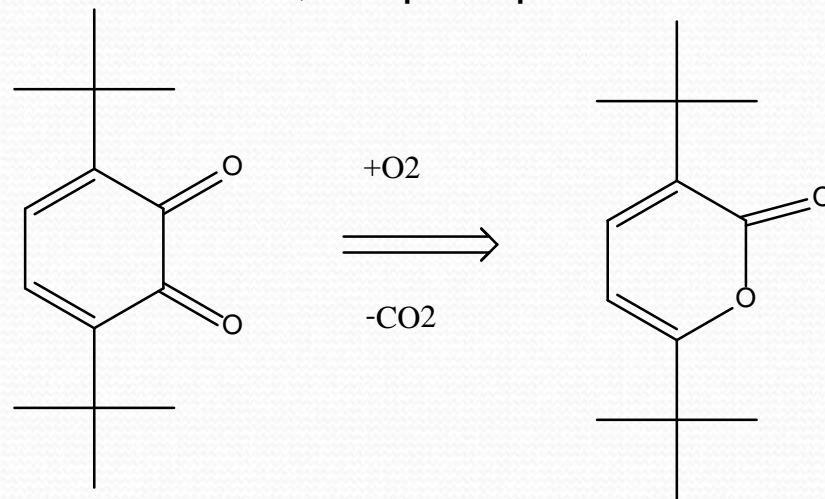
**Нанокомпозиты Au/TiO₂/ГЭМА как перспективные
фотокатализаторы органического синтеза.
Квантовохимическое исследование структурных,
спектральных и электронных параметров
реакционных центров**

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
- каталитические 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 каталитическую активность не изучены

Цели и задачи:

- Исследовать структуру, энергии 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, энергии 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 нанокompозитов 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 TiO_2 - нанокомпозитов, их структура и ТД параметры

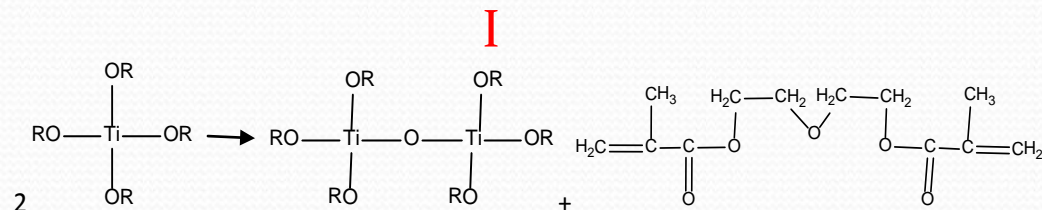
Реакция

$\Delta_r E$, кДж
моль⁻¹

$\Delta_r E + \text{ZPE}$,
кДж моль⁻¹

$\Delta_r H$,
кДж моль⁻¹

$\Delta_r G$, кДж
моль⁻¹

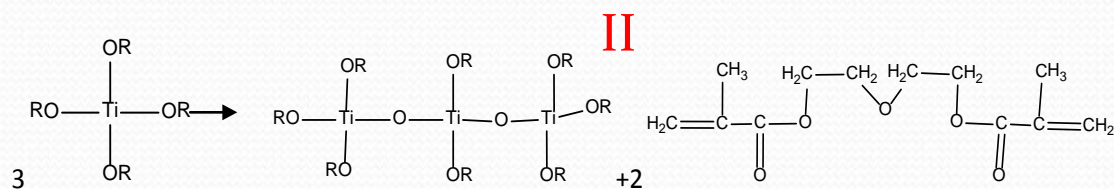


-6.85

-5.05

-5.69

-2.45

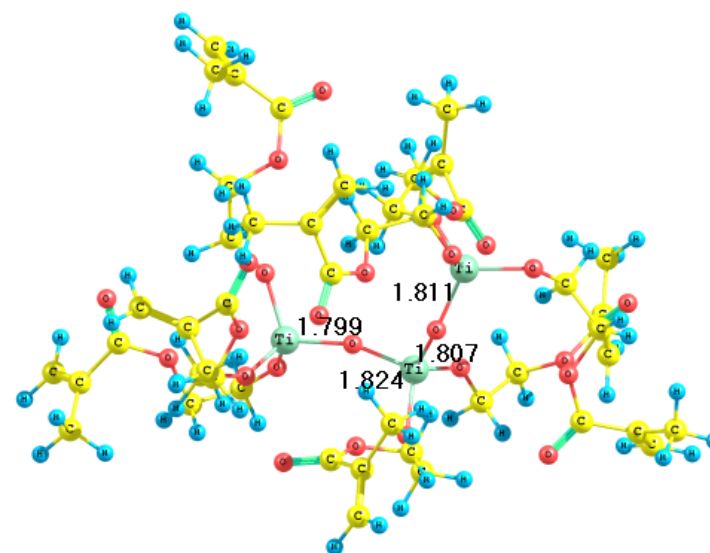
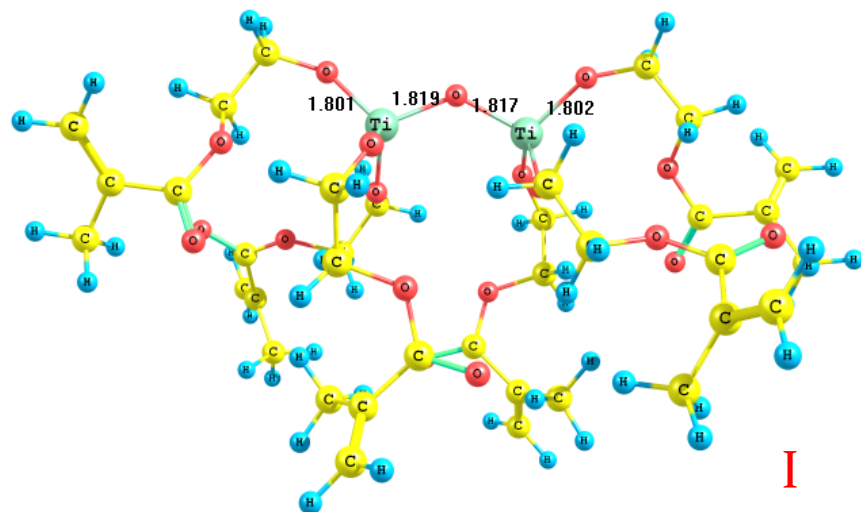


4.18

4.51

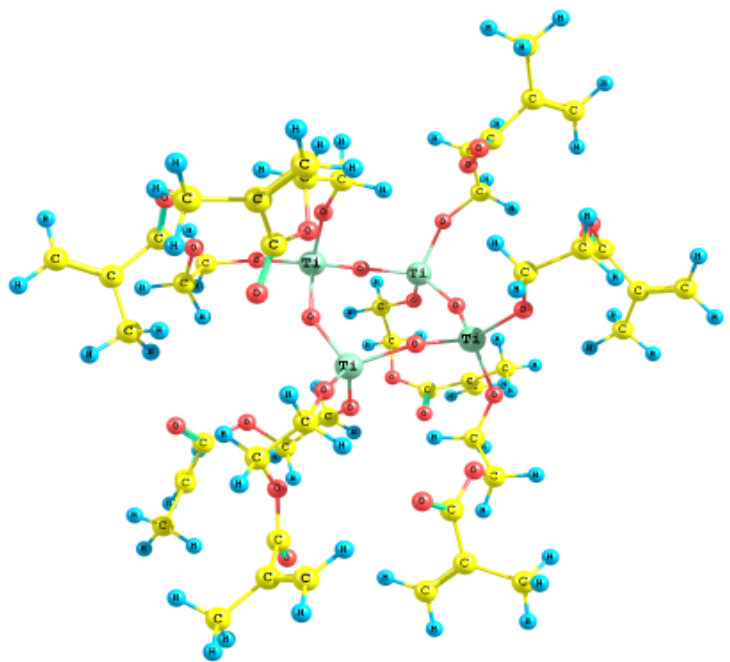
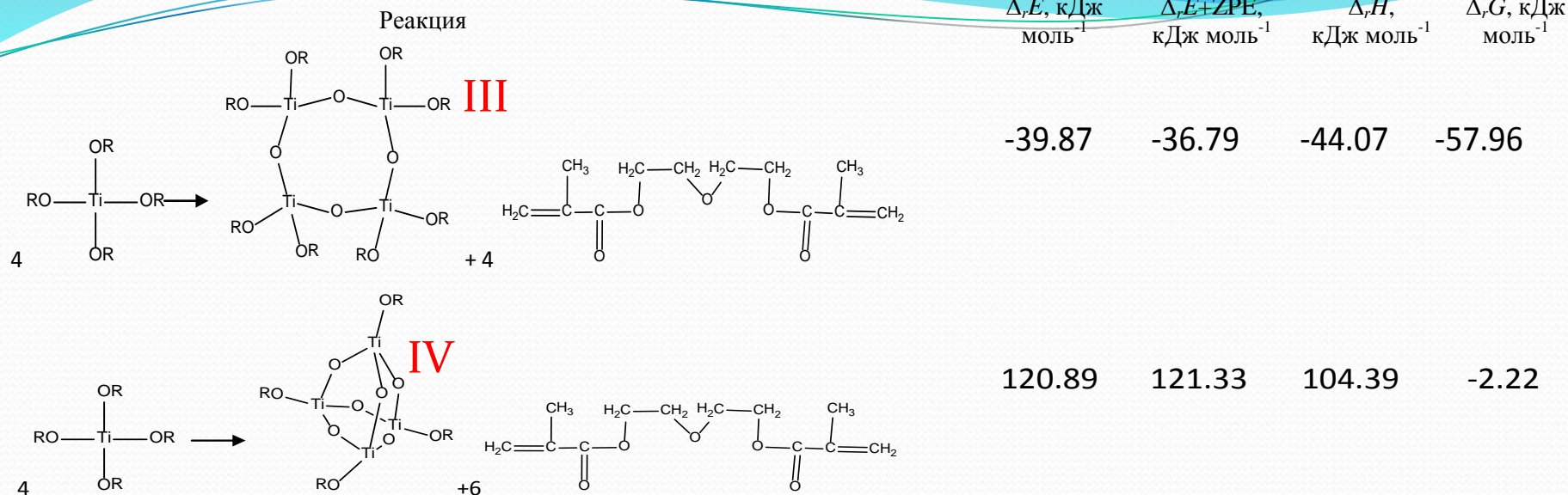
3.95

13.34

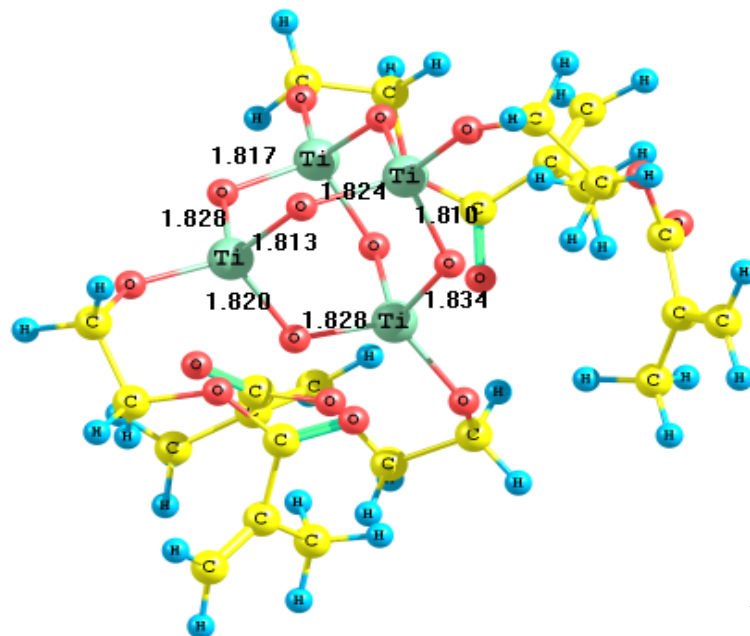


II

Реакции образования TiO_2 - нанокомпозитов, их структура и ТД параметры

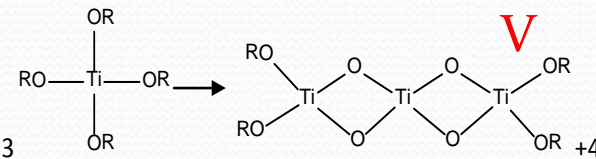
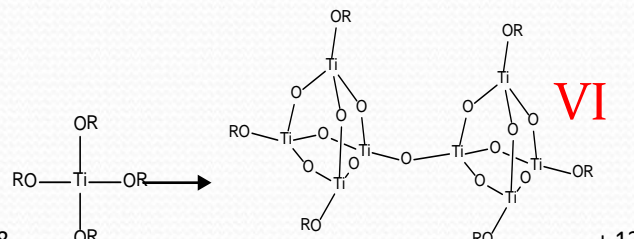


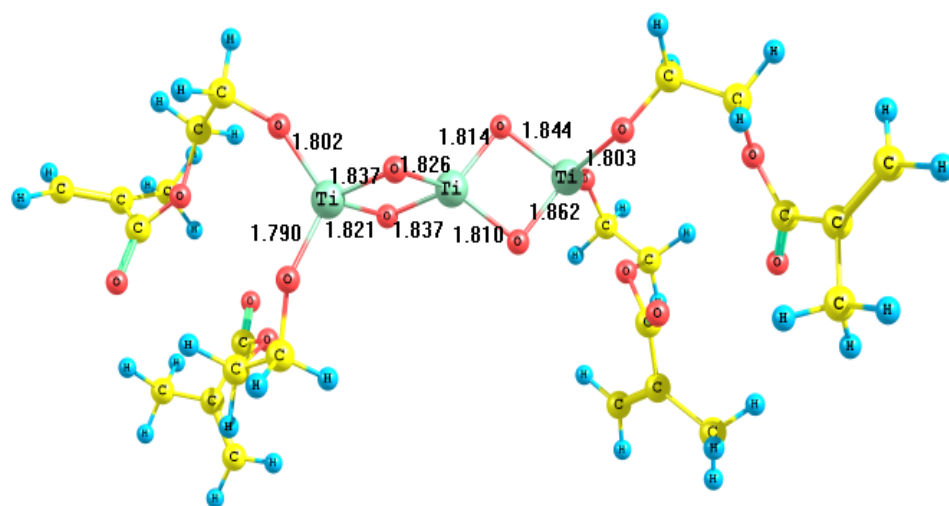
III



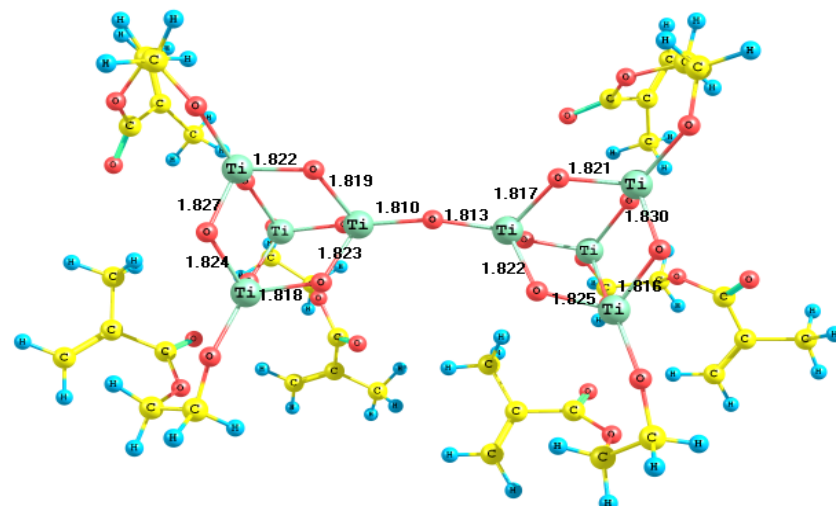
IV

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
3		183.27	185.91	174.13	97.86
8		234.91	239.97	204.19	2.55

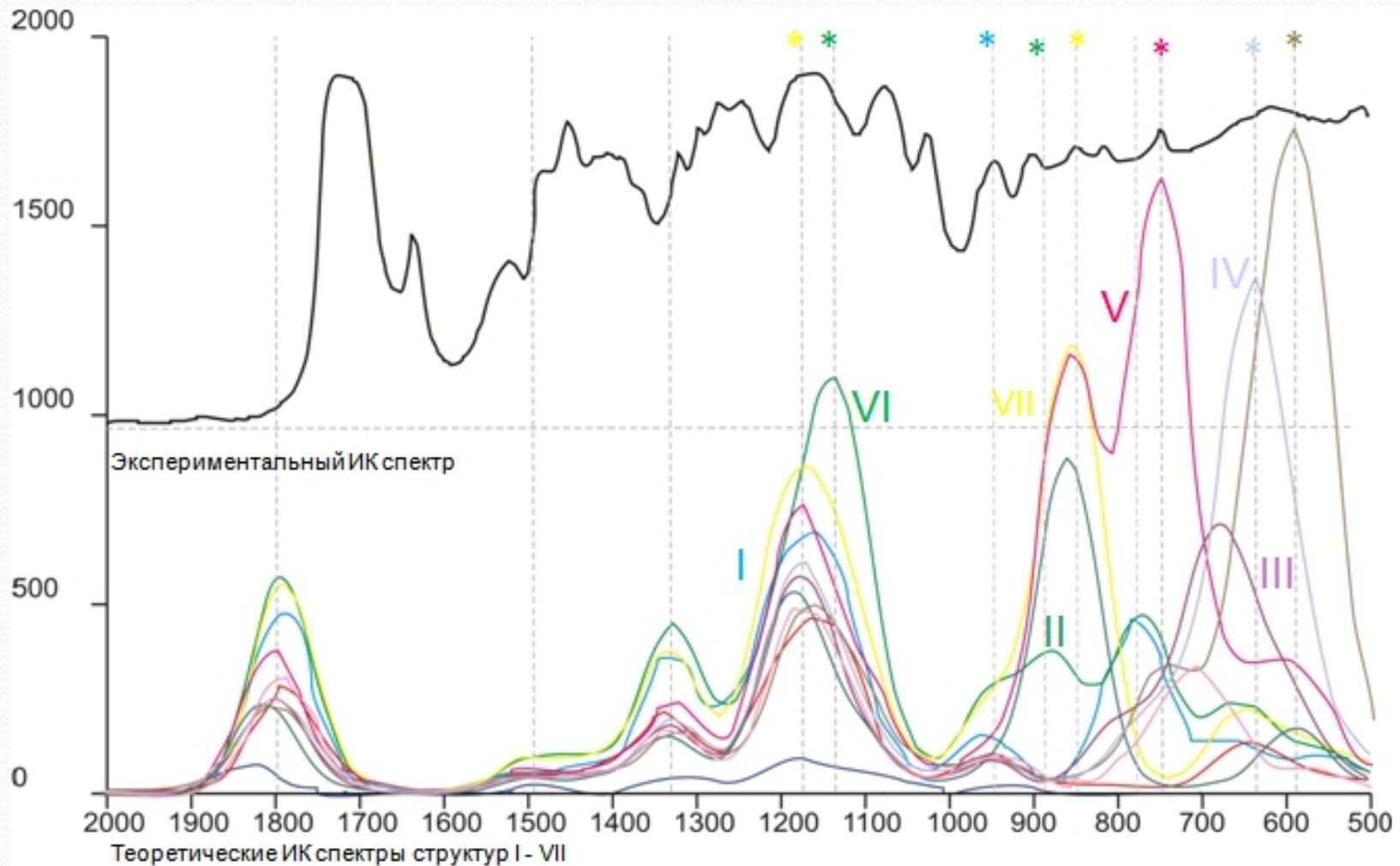


V



VI

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



Выбор метода для расчетов нанокompозитов 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

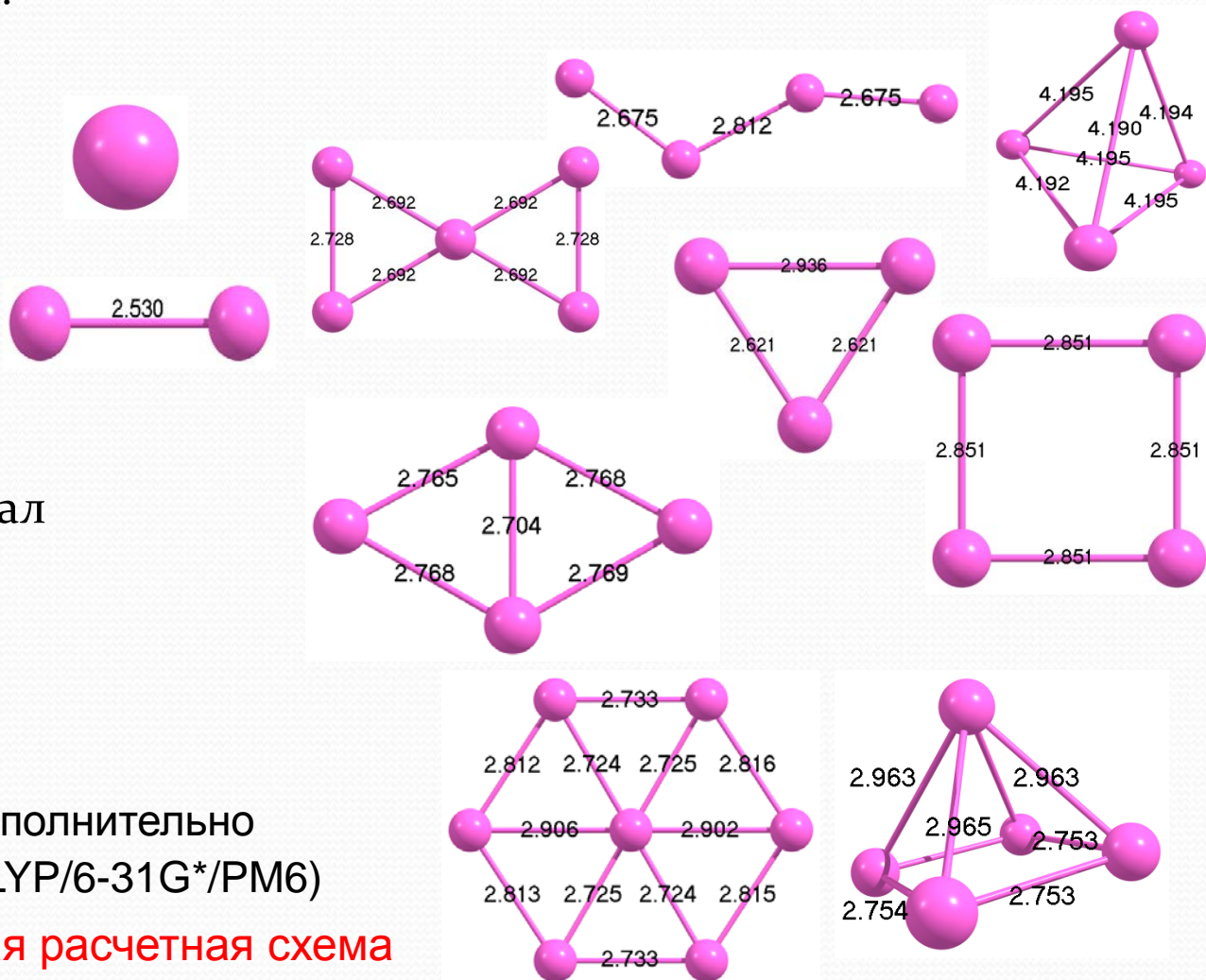
- PBE0
- BLYP
- **B3LYP**

Базис/псевдопотенциал

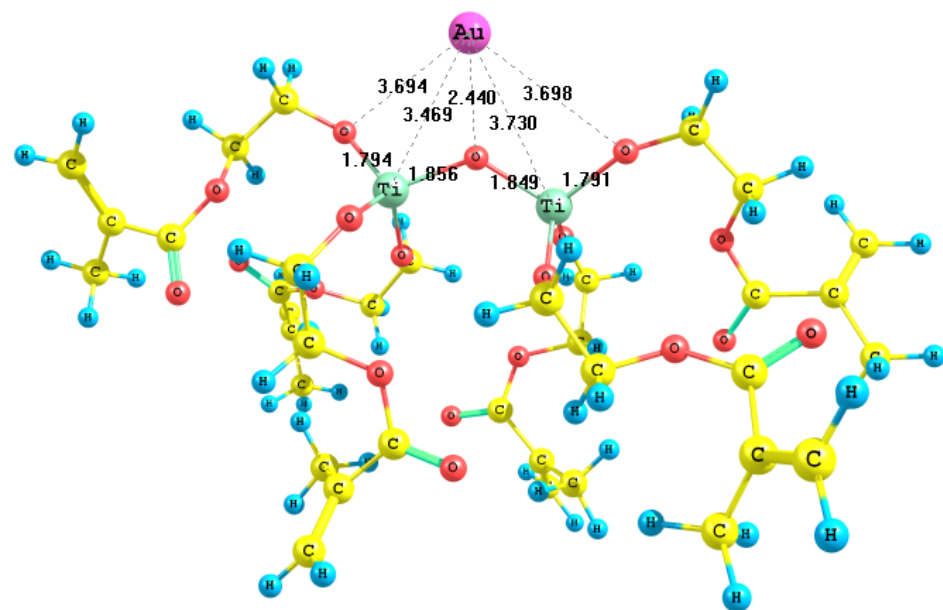
- LANL2DZ
- **LANL08**
- CRENBBS
- SVP

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

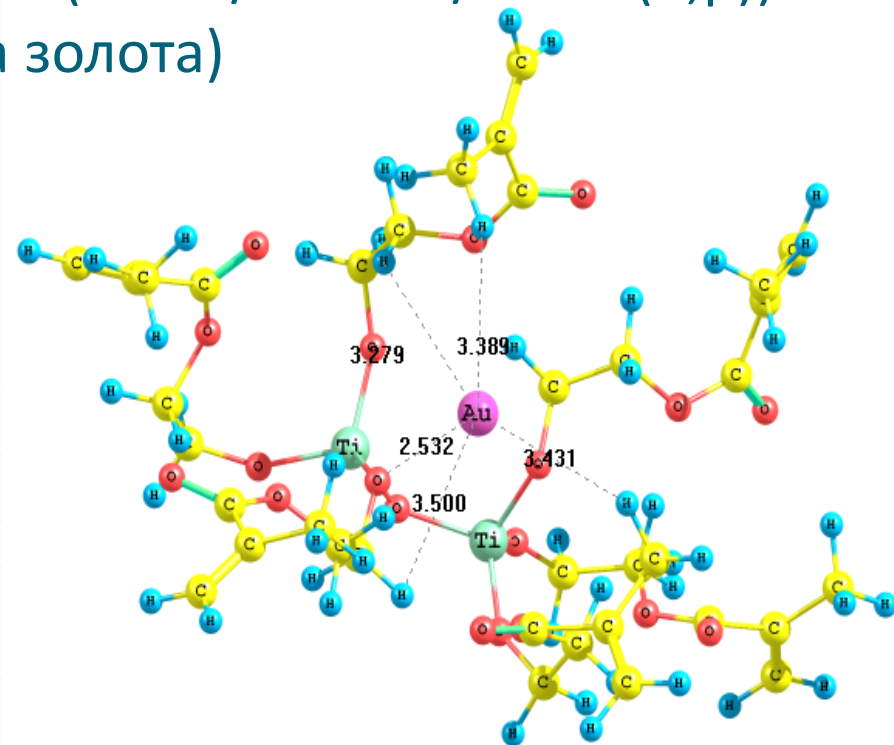
Найденная оптимальная расчетная схема
- DFT B3LYP/LANL08/6-31G(d,p)



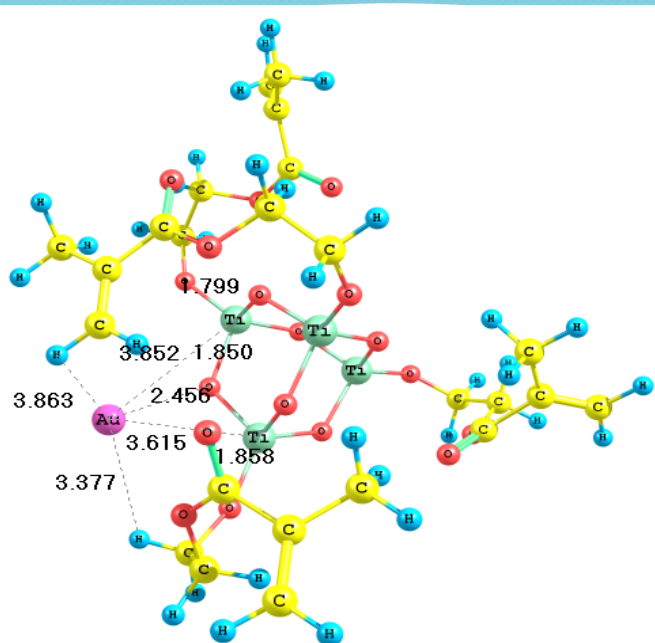
Оптимизированные структуры и энергии координации
атома золота в Au/TiO₂-композитах (B3LYP/LANL08/6-31G(d,p))
(ΔE – энергия координации атома золота)



координация на внешней
стороне кластера на кислородах связт Ti-O-Ti
 $\Delta E = -13.7$ кДж/моль

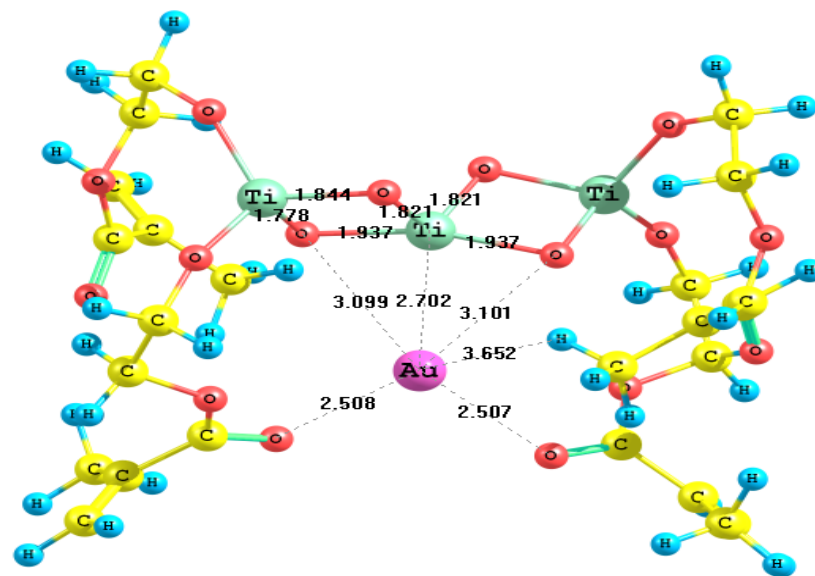


координация на внутренней стороне
кластера на водородах
 $\Delta E = -22.2$ кДж/моль



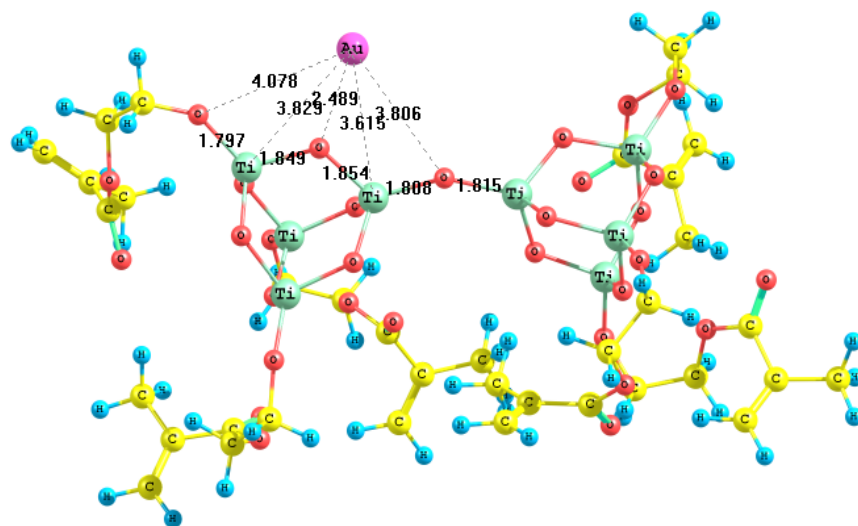
Координация на кислородах
связи Ti-O-Ti

$E = -70.3$ кДж/моль



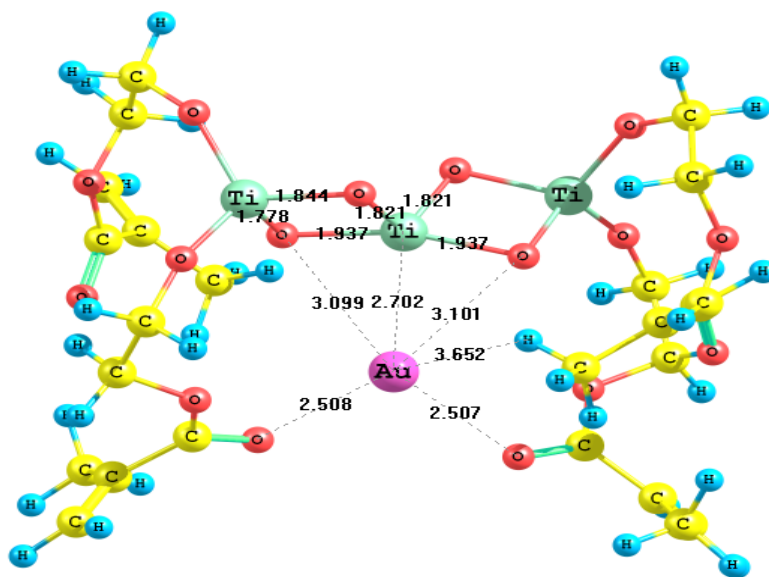
Координация на кислородах
карбонильных групп

$\Delta E = -81.5$ кДж/моль

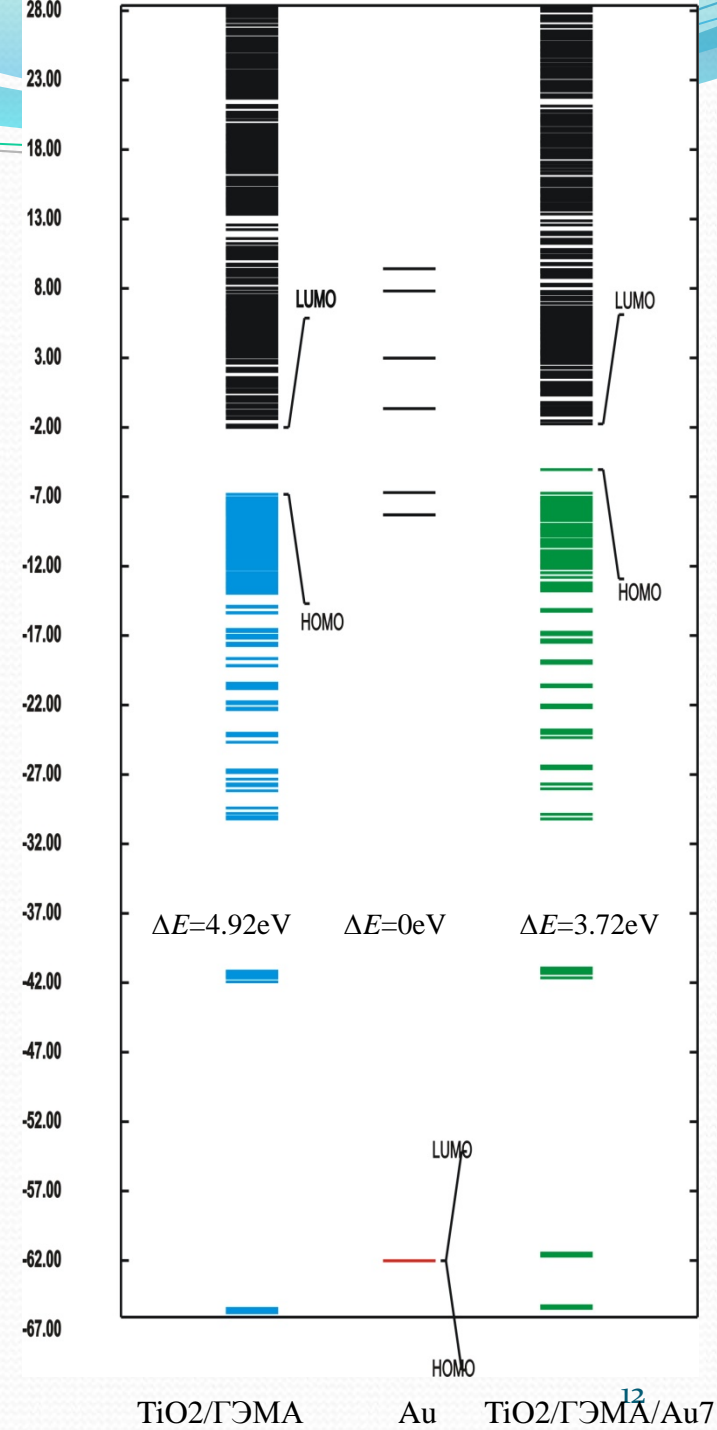
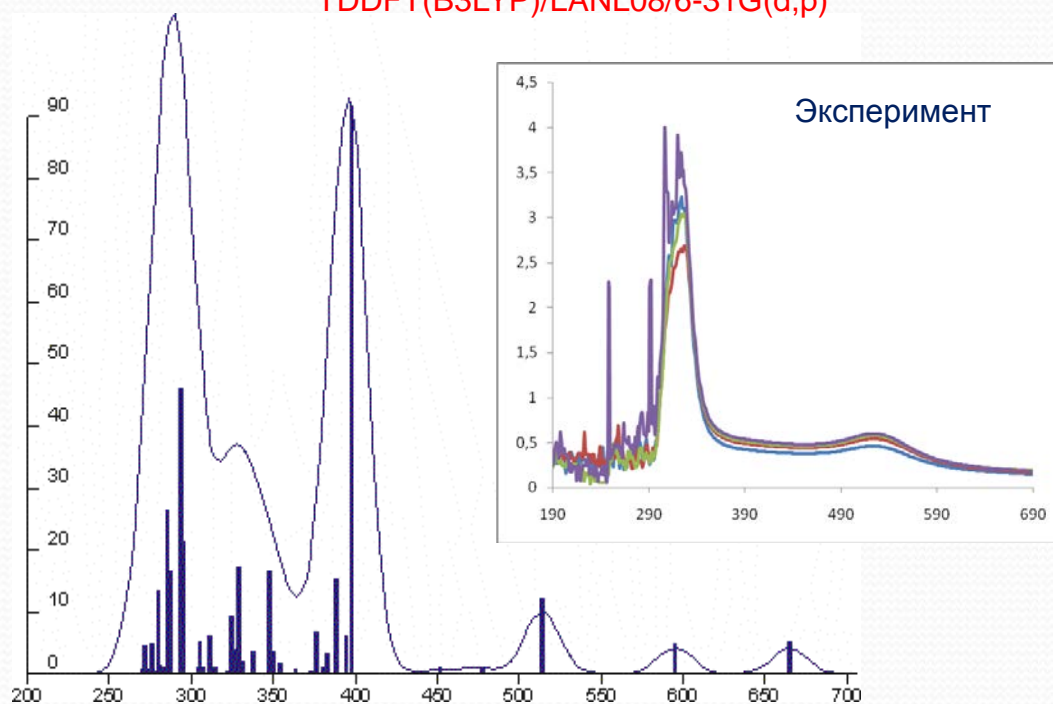


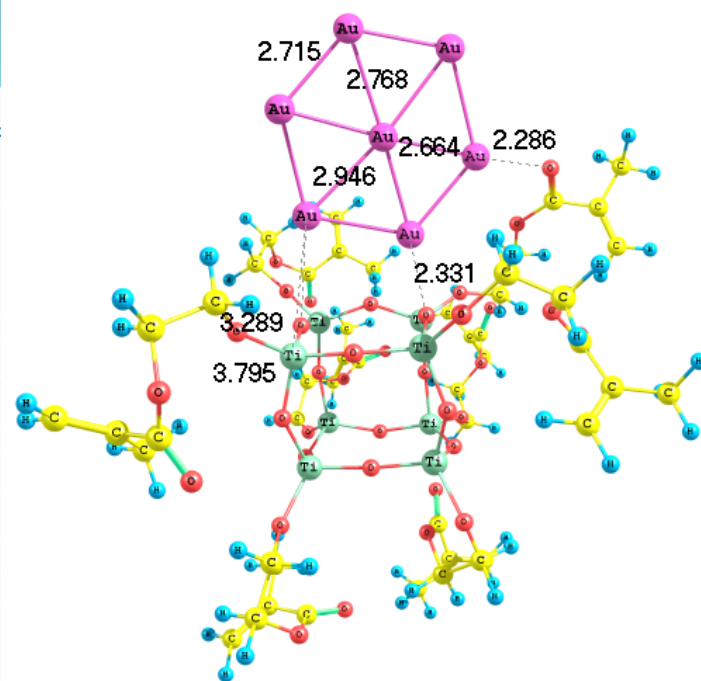
Координация на кислородах
связи Ti-O-Ti

$E = -19.3$ кДж/моль

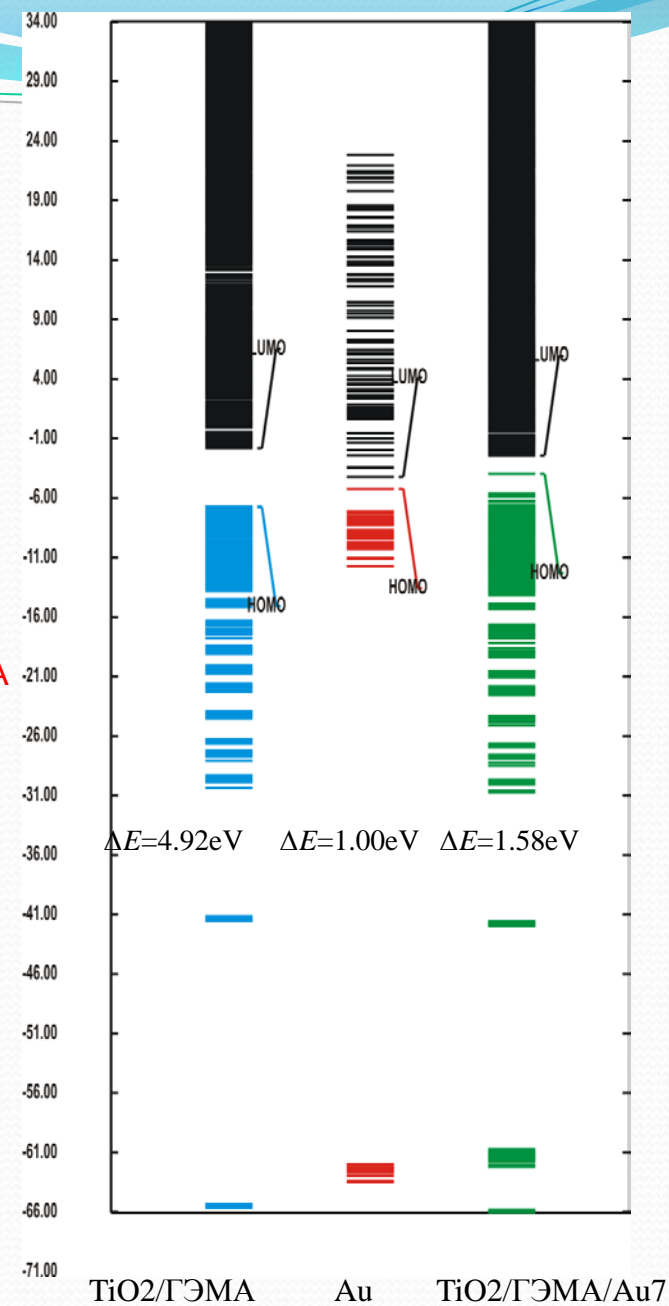
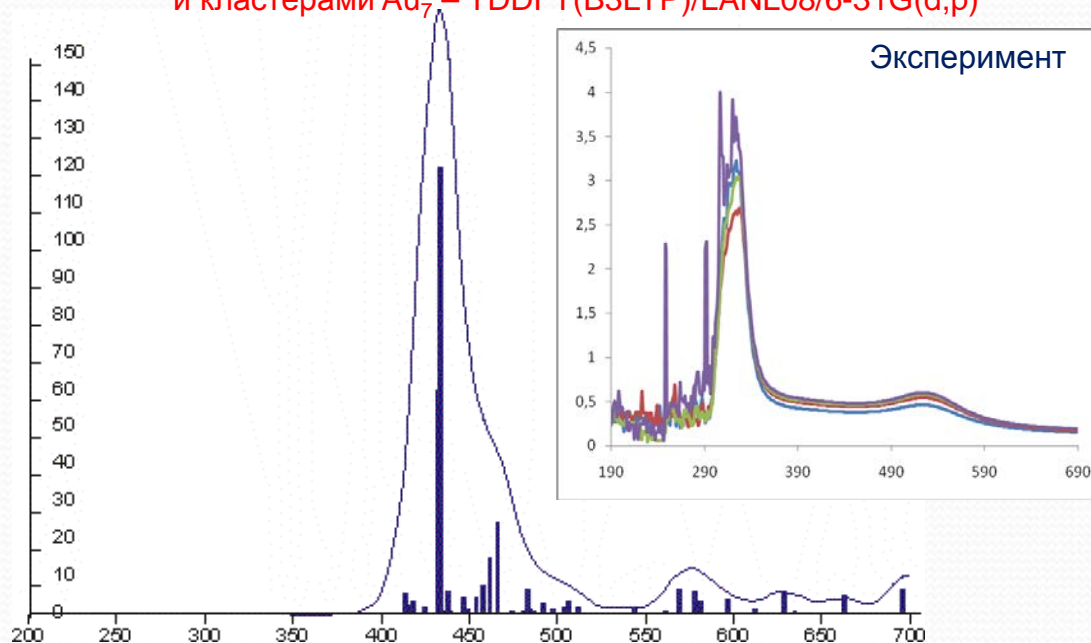


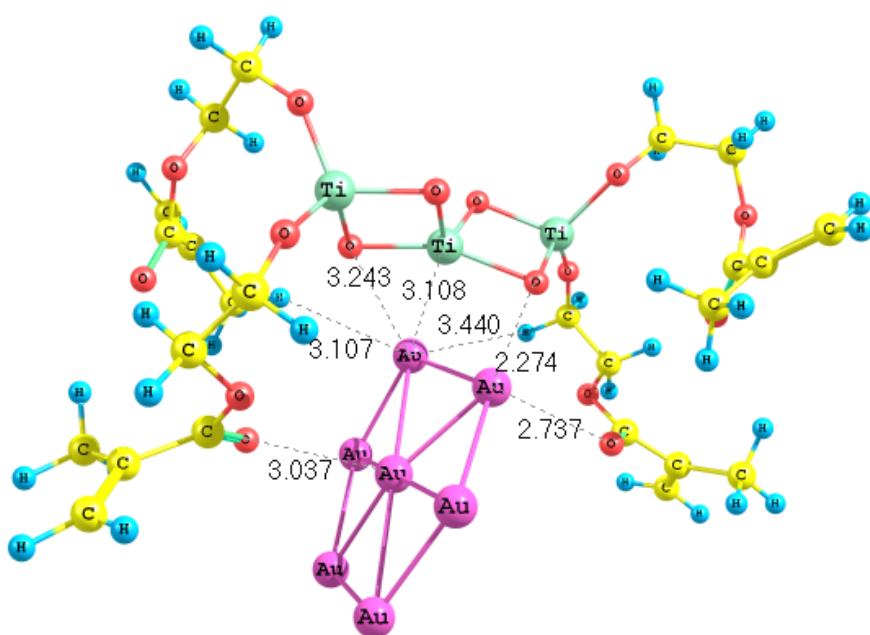
Электронный спектр модели нанокompозита с атомарным Au –
TDDFT(B3LYP)/LANL08/6-31G(d,p)



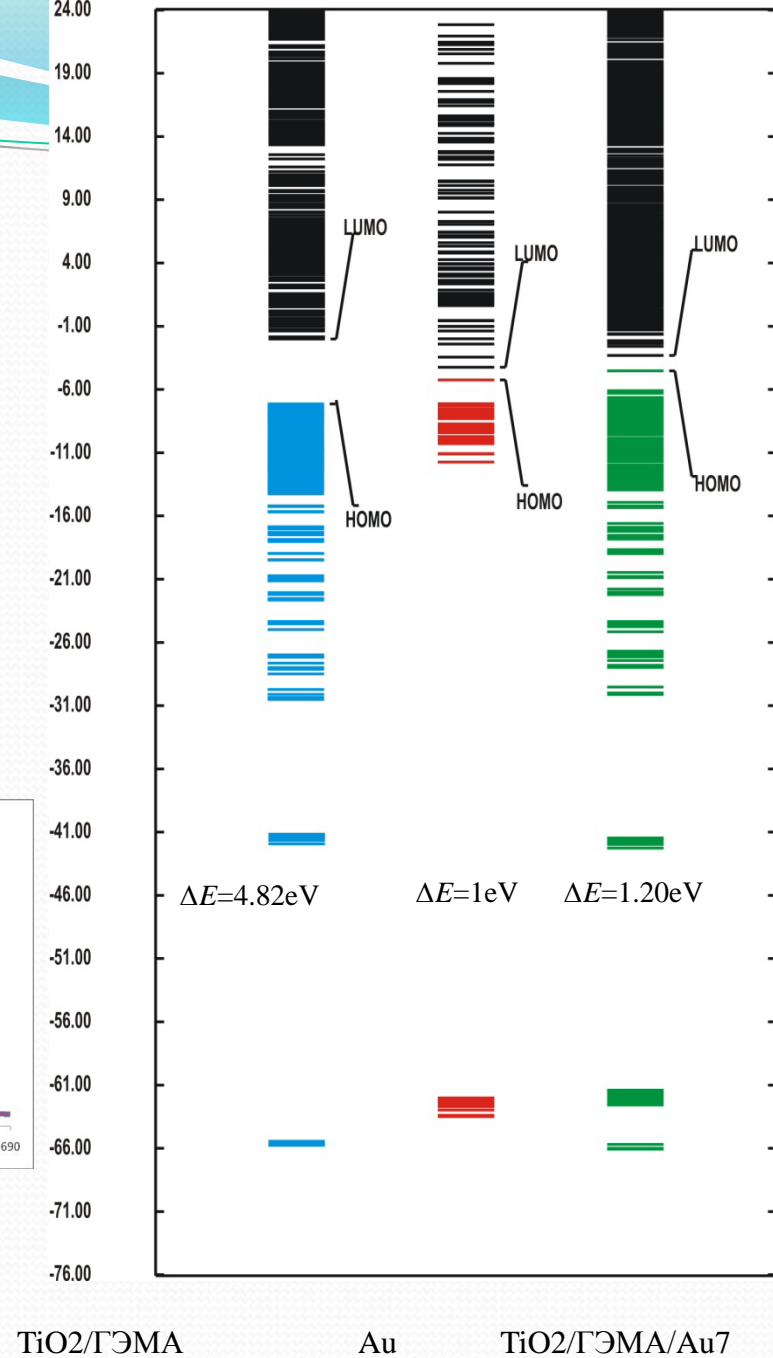
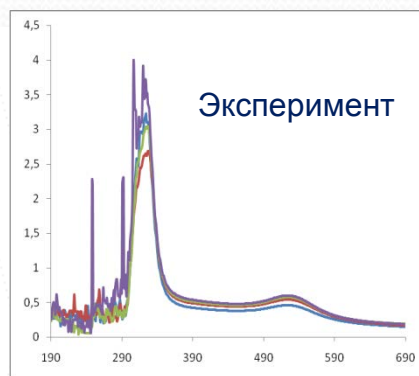
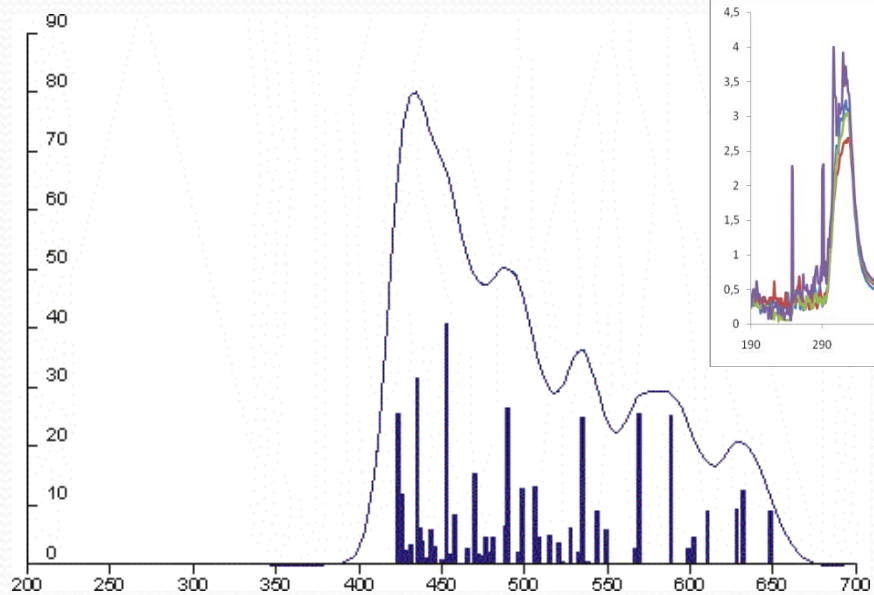


Электронный спектр модели нанокompозита с кубической структурой $\text{TiO}_2/\text{ГЭМА}$ и кластерами Au_7 – TDDFT(B3LYP)/LANL08/6-31G(d,p)

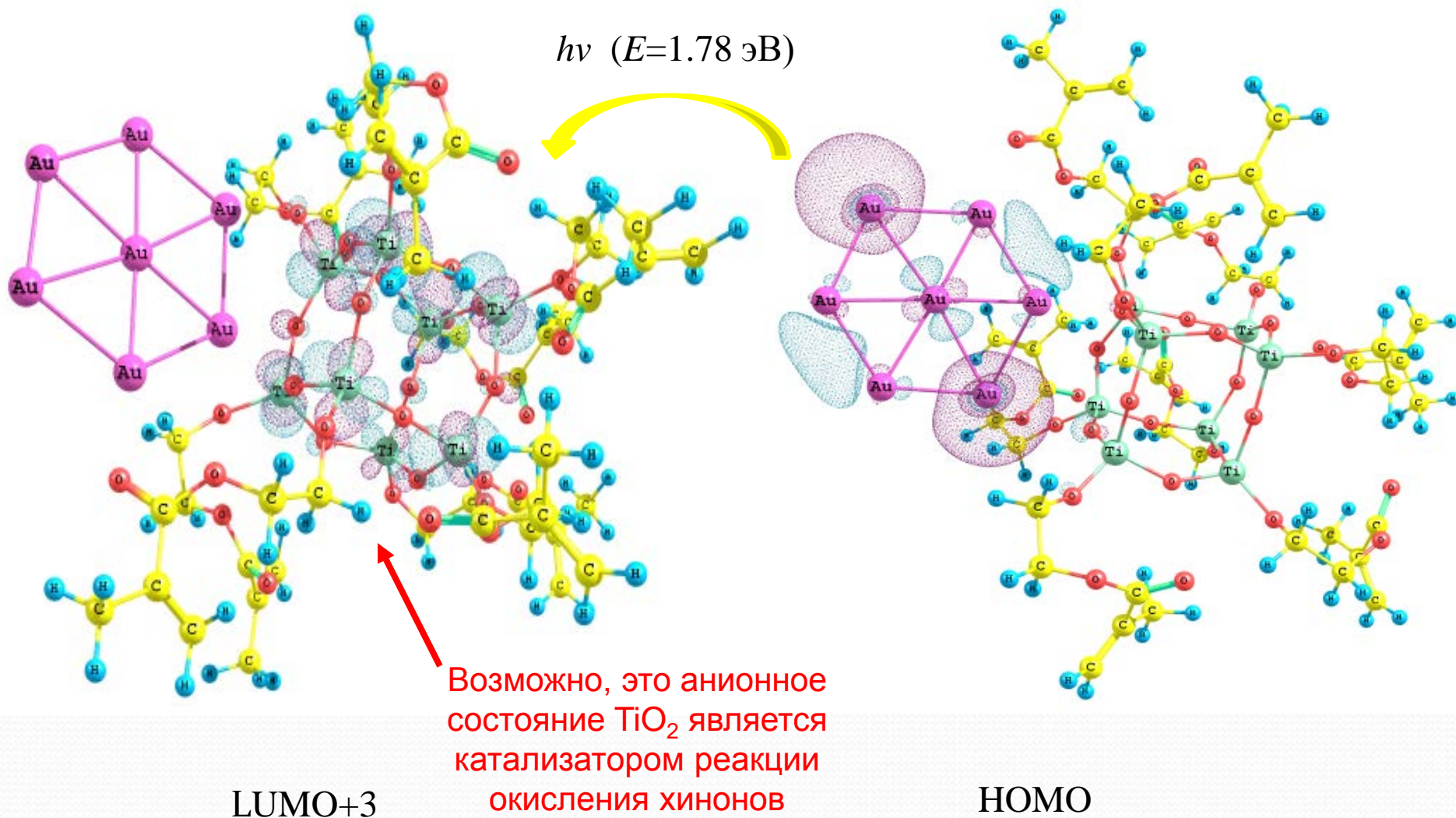




Электронный спектр модели нанокompозита с двойными мостиками TiO₂/ГЭМА и кластерами Au₇ – TDDFT(B3LYP)/LANL08/6-31G(d,p)



Возможный механизм фотоактивности нанокompозита - 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 $600\text{-}550\text{ см}^{-1}$ при увеличении их числа в молекуле. Тетраэдрические структуры дают интенсивные двойные полосы с максимумами 750 и 850 см^{-1} . Линейные цепи Ti-O-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 Ti-O-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