

УДК 544.723:544.478

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ДИССОЦИАТИВНАЯ АДСОРБЦИЯ
МОЛЕКУЛЫ ДИЭТИЛСУЛЬФИДА НА ГРЯНЯХ (010) И (001)
НАНОЧАСТИЦЫ TiO₂ МОДИФИКАЦИИ АНАТАЗ****А.В. Воронцов***Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия*
E-mail: voronts@catalysis.ru, a-voronts@yandex.ru*Статья поступила 25 марта 2014 г.**С доработки — 22 декабря 2014 г.*

В работе рассмотрены процессы адсорбции алифатического сульфида на гранях наночастицы анатаза стехиометрии Ti₁₁₄O₂₂₈ размером 1,4×1,4×2,1 нм с идеальными гранями (001) и (100). Молекулярная адсорбция на грани (001) проходит с энтальпией от –6 до –38 ккал/моль путем координации атома серы сульфида с атомами титана и кислорода, причем адсорбция наиболее экзотермическая на атомах ребер между гранями (001) и (010) или (100). Молекулярная адсорбция на грани (100) протекает с энтальпией от –18 до –30 ккал/моль и проходит путем связывания атома серы с атомами кислорода либо одновременно атомами кислорода и титана. Длина координационной связи в молекулярных адсорбционных комплексах S—Ti 2,56—2,69, S—O 2,35—2,57 Å. Диссоциативная адсорбция наблюдается на грани (100) и протекает с энтальпией до –23 ккал/моль путем присоединения тиильного фрагмента к атомам титана и кислорода, а этильного фрагмента — к атомам кислорода поверхности.

DOI: 10.15372/JSC20150501

Ключевые слова: полуэмпирические методы PM6 и PM7, квантовые расчеты, замороженная поверхность, хемосорбция, дегазация, обессеривание, фотокатализ.**ВВЕДЕНИЕ**

Диоксид титана в кристаллической модификации анатаз привлекает большое внимание исследователей во всем мире как активный и стабильный фотокатализатор [1—4], адсорбент для очистки воды и воздуха от примесей [5—8], адсорбент для обессеривания топлива [8, 9] и катализатор или реагент для дегазации химических агентов [7, 10—15]. Недавние достижения в области приготовления анатаза позволяют получать его частицы в наноразмерном состоянии, контролируя не только размер частиц, пористую структуру и морфологию, но и доли выходящих на поверхность граней (001), (010) и (101) [16]. Регулируя указанные физико-химические параметры наночастиц анатаза, можно готовить материалы с требуемыми свойствами. При этом до сих пор не выяснено до конца, какие именно свойства обуславливают достижение наилучших показателей работы наночастиц анатаза в адсорбции, нейтрализации вредных веществ и фотокаталитических реакциях. Расширение знаний по данному вопросу можно достичь при помощи моделирования процессов с участием наночастиц анатаза.

Моделирование показало, что H₂S и метантиол адсорбируются без диссоциации на гранях (101) анатаза [17—19] и (110) рутила [8]. Тиофен адсорбируется на грани (001) анатаза с координацией атома серы к Ti_{5C} или к атомам кислорода при их избыточном количестве на по-

верхности [20]. Моделирование адсорбции алифатических сульфидов на диоксиде титана ранее не проводилось.

В литературе адсорбционные процессы на поверхности диоксида титана моделируют, как правило, используя модели бесконечных граней с периодически повторяющимися ячейками [8, 17—22]. При помощи таких моделей можно получить сведения о структуре адсорбционных комплексов и относительной реакционной способности поверхности относительно крупных наночастиц, в которых краевые эффекты не вносят существенного вклада. Для наночастиц с размером менее 5 нм влияние ребер и вершин начинает вносить вклад, которым уже нельзя пренебрегать. Для моделирования таких наночастиц необходимо использовать кластеры наночастиц с полностью оформленными гранями, ребрами и вершинами [23]. Следует отметить, что квантово-механические расчеты с использованием современных методов *ab initio* и теории функционала плотности проводят с моделями, содержащими не более 50—150 атомов, так как использование более крупных моделей требует непомерно длительных расчетов [24—26]. Полуэмпирические методы значительно расширяют размер доступных для расчетов систем до нескольких сотен атомов [27—29].

Автор развивает кластерный подход к квантово-химическому моделированию процессов при участии наночастиц анатаза. Ранее была разработана серия кластеров со стехиометрией $Ti_{114}O_{228}$ и $Ti_{187}O_{376}H_4$ с характерным размером 1,2—2 нм, в которых на поверхность выходят грани (001) и (100) [23, 29]. При помощи адсорбции молекул СО было продемонстрировано, что краевые эффекты в таких кластерах приводят к энтальпии адсорбции на разных центрах от –71 до –145 кДж/моль. Центрами адсорбции неизменно были атомы титана Ti_{4C} и Ti_{5C} .

Целью настоящей работы является выяснение природы адсорбционных центров и энергетики адсорбции алифатического сульфида — диэтилсульфида (ДЭС) — на гранях (001) и (010) и ребрах поверхности наночастицы анатаза со стехиометрией $Ti_{114}O_{228}$.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Для моделирования использовали кластер диоксида титана со структурой анатаза и выходящими гранями (001) и (100), подробно описанный в работе [29]. Данный кластер состоит из $3 \times 3 \times 2$ элементарных ячеек анатаза, которые дополнены восемью атомами кислорода, расположенными в вершинах кластера. Адсорбцию диэтилсульфида осуществляли, размещая оптимизированную молекулу диэтилсульфида таким образом, что атом серы располагался на расстоянии 2,2—2,7 Å от атомов поверхности в предполагаемом адсорбционном центре. В качестве адсорбционных центров рассматривали атомы титана, атомы кислорода и пары атомов титан—кислород.

Заданную таким образом начальную геометрию адсорбционного комплекса ДЭС— $Ti_{114}O_{228}$ подвергали оптимизации с расчетом энергии при помощи полуэмпирических методов PM6 [30] и PM7 [28]. Большое число атомов в адсорбционном комплексе, равное 357, делает невозможным применение методов *ab initio* и теории функционала плотности для проведения расчетов. Использовали программу полуэмпирических методов MORAC2012, разрабатываемую на протяжении нескольких десятилетий Джеймсом Стюартом [27, 28]. Метод PM6 ранее продемонстрировал хорошую точность квантово-механических расчетов молекулярных систем [31, 32]. Исходя из данных, представленных на сайте MORAC (www.openmorac.net), была оценена точность методов PM6 и PM7 применительно к соединениям титана. Среднее абсолютное отклонение энтальпии образования для 29 полярных соединений Ti(IV) от экспериментальных значений составило 8,65 для метода PM6 и 10,10 ккал/моль для PM7. Оценку точности расчета геометрических параметров полярных соединений титана(IV) провести сложнее, так как экспериментальные данные доступны только для ограниченного ряда соединений. Согласно данным, представленным на сайте программы MORAC, средняя из 63 значений абсолютная ошибка вычисления длин связей составляет 0,059 и 0,061 Å для методов PM7 и PM6 соответственно. Абсолютная ошибка вычисления валентных углов составляет по 21 значению 4,12 и 4,47° для методов PM7 и PM6 соответственно. Таким образом, для расчета энергетики лучше подходит ме-

тод РМ6, а для расчета геометрии немного лучше — РМ7. Указанные точности расчета энтальпии образования и геометрических параметров укладываются в рамки задач настоящего исследования.

Оптимизацию геометрии адсорбционного комплекса вели до тех пор, пока градиент энергии не становился меньше 0,05 ккал/Å. При оптимизации для поддержания структуры поверхности в идеальном состоянии положения ее атомов фиксировали. Энтальпию адсорбции (ккал/моль) ДЭС рассчитывали следуя уравнению

$$\Delta H_{\text{ads}} = \Delta_f H(\text{ДЭС-Ti}_{114}\text{O}_{228}) - \Delta_f H(\text{ДЭС}) - \Delta_f H(\text{Ti}_{114}\text{O}_{228}),$$

где $\Delta_f H(\text{ДЭС-Ti}_{114}\text{O}_{228})$ — энтальпия образования адсорбционного комплекса; $\Delta_f H(\text{ДЭС})$ — энтальпия образования ДЭС; $\Delta_f H(\text{Ti}_{114}\text{O}_{228})$ — энтальпия образования кластера диоксида титана.

Адсорбционные комплексы, в которых происходило существенное увеличение длины связи сера—углерод, являлись кандидатами для проведения диссоциативной адсорбции с разрывом этой связи и координацией образующихся фрагментов к атомам титана и кислорода поверхности. В начальной геометрии диссоциативной адсорбции этильный фрагмент координировали к атому кислорода, а этилтильный фрагмент — к атому титана. Затем геометрию оптимизировали тем же способом, что и для молекулярной адсорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярная адсорбция ДЭС на грани (001). На рис. 1 представлена грань (001) нанокластера анатаза с обозначенными номерами атомов. Данная грань, как можно видеть, обладает такими элементами симметрии, как две взаимно перпендикулярные плоскости, проходящие перпендикулярно рисунку через центр кластера. Поэтому атомы в квадрантах около каждого углового атома кислорода эквиваленты. Уникальными являются четыре угловые атома титана — 1, 2, 3, 4 — и атомы кислорода — 14, 42, 32, 33, 15, 43, 96 и 97.

В начале данного исследования было важно проверить предположение о том, что адсорбция ДЭС идет путем координации атома серы к атомам поверхности. Для этого были составлены две начальные геометрии, в первой из которых к поверхности были направлены этильные группы, а во второй — атом серы ДЭС. Молекулу ДЭС в обоих случаях располагали примерно напротив центра грани (001). Оптимизация первой начальной геометрии по методу РМ7 привела к слабой адсорбции при помощи ван-дер-ваальсова взаимодействия этильных групп с поверхностью. Энтальпия адсорбции ДЭС в этом случае составила $\Delta H_{\text{ads}} = -1,49$ ккал/моль. Во втором случае оптимизация геометрии по методу РМ7 привела к координации атома серы ДЭС к атому титана № 4. Полученная геометрия адсорбции показана на рис. 2, А. Энтальпия адсорбции ДЭС к Ti4 составила $\Delta H_{\text{ads}} = -18,24$ ккал/моль. Оптимизация первой начальной геометрии по методу РМ6 привела к десорбции ДЭС, так как дисперсионные взаимодействия не учитываются в методе РМ6. Таким образом наиболее сильная адсорбция проходит при координации атома серы к поверхности. Ввиду того, что метод РМ6 дает существенно более высокую точность вычисления энергии образования веществ, этот метод был выбран для дальнейших расчетов адсорбции ДЭС с координацией к поверхности атомом серы.

Молекулу ДЭС затем адсорбировали на всех уникальных атомах грани (001) с начальной ориентацией серы к атомам поверхности. При этом атом серы располагали на расстоянии 2,7 Å от атома Ti или 2,3 Å от атома O. Эти расстояния близки к длинам связи в оптимизированных адсорбционных комплексах. В результате оптимизации геометрии часто происходит сдвиг ДЭС к одному из соседних

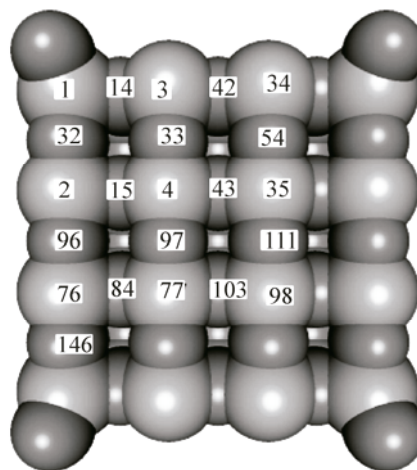


Рис. 1. Атомы грани (001) кластера $\text{Ti}_{114}\text{O}_{228}$ (крупные сферы — атомы Ti, мелкие — атомы O)

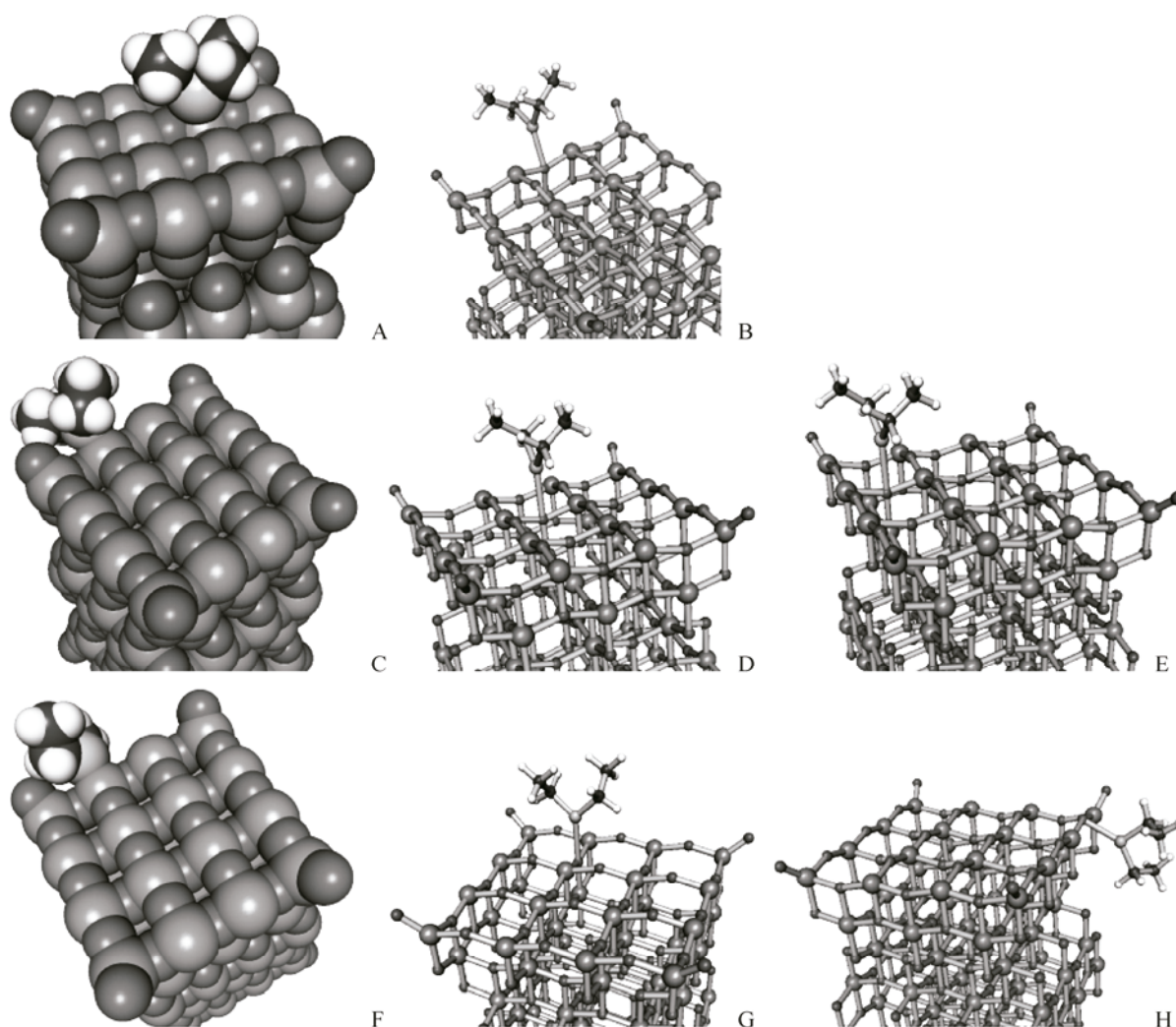


Рис. 2. Адсорбционные комплексы ДЭС при молекулярной адсорбции на различных атомах грани (001): Ti4 (A), O42 (B), Ti3 (C), O43 (D), O15 (E), Ti3 (F) вариант № 2, O84 (G), O32 (H)

атомов поверхности. Таким образом, адсорбционный комплекс образуется не со всеми уникальными атомами поверхности. Было возможно достичь адсорбции ДЭС на следующих атомах: Ti3, Ti4, O15, O32, O42, O43, O96. На остальных атомах образование адсорбционных комплексов не происходило, вероятно, из-за их малой стабильности.

На рис. 2 представлены полученные стабильные адсорбционные комплексы ДЭС с различными атомами грани (001) наночастицы анатаза. При адсорбции на атомах Ti4, O15, O43, O84 молекула ДЭС располагается полностью над поверхностью грани (001). При адсорбции на атомах ребра между гранями (001) и (100) или (010) существует тенденция к частичному или полному перемещению молекулы ДЭС на плоскость соответствующей грани (100) или (010), кроме случая адсорбции на атоме O42 (см. рис. 2, B), когда происходит только незначительный наклон молекулы ДЭС в сторону прилегающей грани.

На поверхности грани (001) нанокластера анатаза имеются три типа атомов кислорода. Угловые атомы кислорода O_{1C} присоединены двойной связью к угловым атомам титана. Эти атомы кислорода не образуют адсорбционных комплексов с серой ДЭС. Второй тип атомов кислорода — это центры O_{2C} , присоединенные к двум соседним атомам титана и расположенные над плоскостью атомов титана поверхности. Такие O_{2C} представлены центрами O32, O33, O96, O97. Для O_{2C} координация к атому серы ДЭС наблюдается только если центры расположены на реб-

Т а б л и ц а 1

Начальные и оптимизированные по методу РМ6 адсорбционные комплексы молекулярной адсорбции ДЭС на атомах грани (001)

Начальный адсорбционный центр	Адсорбционный центр после оптимизации	Энтальпия адсорбции, ккал/моль	Расстояние от S до атома адсорбции, Å
Ti1; O14; O33	Ti3 (в основном на 010)	-32,24	2,56
Ti4	Ti4	-5,98	2,68
O15; O97	O15	-11,68	2,57
Ti2	O32 (на 100)	-21,63	2,35
O42	O42	-37,85	2,47
O43	O43	-9,83	2,57
O96	O96	-21,94	2,36

ре граней (001) и (010) или (100). В этом случае молекула ДЭС перемещается на плоскость этой соседней грани (см. рис. 2, Н). Третий тип атомов кислорода — это O_{3C} , расположенные ниже плоскости атомов титана. Такие центры связаны с тремя соседними атомами титана и представлены атомами O14, O42, O15 и O43 (см. рис. 1). На таких центрах происходит адсорбция ДЭС, кроме случая атома O14, адсорбция к которому стерически затруднена из-за близости углового O_{1C} . При адсорбции на подповерхностных атомах кислорода фактически возникают три координационные связи — с атомом кислорода и с двумя соседними атомами титана. Длины связей S—O составляют 2,47, а S—Ti 2,84 Å.

В табл. 1 представлены данные об энергии адсорбции и длине координационной связи для молекулярной адсорбции ДЭС на атомах грани (001). Можно видеть, что стабильные адсорбционные комплексы образуются с участием атомов Ti3 и Ti4, с центрами типа O_{3C} под поверхностью O15, O42 и O43, а также с центрами типа O_{2C} на ребрах O32 и O96. Адсорбционные комплексы не образуются с центрами типа O_{2C} , расположенными не на ребре. Энтальпия адсорбции варьируется от -5,98 на центре Ti4 до -37,85 ккал/моль на центре типа O_{3C} O42. В последнем случае атом S присоединен к O42 связью длиной 2,47 Å и к атомам Ti3 и Ti34 связями с одинаковой длиной 2,83 Å. Для центра типа O_{3C} O43 энергия адсорбции существенно ниже и составляет -9,83 ккал/моль, а расстояния S—O и S—Ti равны 2,57 и 2,88 Å соответственно. Очевидно, что координационная ненасыщенность расположенных на ребре атомов Ti3 и Ti34 приводит к более высокой энтальпии адсорбции на центре O42 по сравнению с внутренним центром O43. Аналогичную закономерность наблюдали с более высокой энтальпией адсорбции на реберном центре Ti3 по сравнению с внутренним центром Ti4.

Адсорбция на реберных центрах типа O_{2C} O32 и O96 фактически происходит на поверхности примыкающей грани (100) и имеет умеренную энтальпию адсорбции -21,63 и -21,94 ккал/моль. Энергия адсорбции изменяется в пределах 0,5 ккал/моль, если изменять конформацию этильных групп или торсионный угол молекулы ДЭС в адсорбционных комплексах.

Адсорбционные комплексы, образующиеся на грани (001) и ребрах этой грани, не являются потенциальными предшественниками диссоциативной адсорбции. Такой вывод был сделан исходя из того, что α -атом углерода ДЭС во всех случаях адсорбции был на значительном расстоянии от атомов кластера; наименьшее расстояние было в случае адсорбции на центре Ti4 и составляло 3,43 Å.

Молекулярная адсорбция на грани (010). На рис. 3 показана поверхность (100) кластера $Ti_{114}O_{228}$, на которой числами отмечены номера атомов. По сравнению с гранью (001) на данной грани существует большое разнообразие потенциальных мест адсорбции. Выходящие на поверхность атомы можно разделить на следующие типы в соответствии с их координацией и окружением:

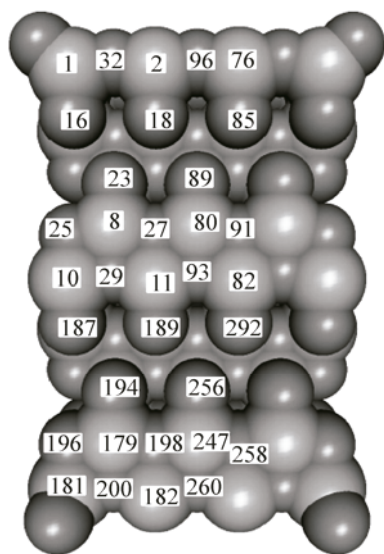


Рис. 3. Атомы грани (100) нанокластера анатаза $Ti_{114}O_{228}$

- 1) центры типа Ti_{4C} в вершинах кластера, координированные к $1O_{1C}$, $2O_{2C}$, $1O_{3C}$. Это атомы Ti1 и Ti181 на рис. 3;
- 2) центры типа Ti_{4C} на ребрах с гранями (001), координированные к $3O_{2C}$ и $1O_{3C}$. К данному типу принадлежат атомы Ti2 и Ti76 на рис. 3;
- 3) центры типа Ti_{4C} на ребрах граней (001), координированные к $3O_{3C}$ и $1O_{2C}$. К данному типу принадлежит атом Ti182 на рис. 3;
- 4) центры типа Ti_{4C} на ребрах граней (100) и (010), координированные к $2O_{2C}$ и $2O_{3C}$. К данному типу принадлежит атом Ti10 на рис. 3;
- 5) центры типа Ti_{5C} , координированные к $2O_{2C}$ и $3O_{3C}$. К данному типу принадлежат атомы Ti8 и Ti179 на рис. 3;
- 6) центры типа Ti_{5C} , координированные к $1O_{2C}$ и $4O_{3C}$. Это атомы Ti11, Ti80, Ti82 и Ti247 на рис. 3;
- 7) центры типа O_{2C} на ребрах с гранями (001). Это атомы O32 и O96 на рис. 3;
- 8) центры типа O_{2C} на ребрах с гранями (100) и (010). Это атомы O16, O25, O187 и O196 на рис. 3;
- 9) центры типа O_{2C} внутри грани. Это атомы O18, O85, O23, O89, O189, O252, O194 и O256 на рис. 3;
- 10) центры типа O_{3C} на ребре с гранью (001). К данному типу принадлежат атомы O200 и O260 на рис. 3;
- 11) центры типа O_{3C} , расположенные внутри грани. Это атомы O27, O91, O29, O93, O198 и O258 на рис. 3.

Большое разнообразие атомов на грани (100) существенно расширяет начальные геометрии адсорбции. В данной работе брали все возможные неэквивалентные начальные атомы поверхности для построения начальной геометрии адсорбционного комплекса. Вначале адсорбцию проводили на атоме Ti80, расположив ДЭС таким образом, что атом серы располагался на перпендикуляре к грани (100), проходящем через ядро атома Ti80. В результате оптимизации геометрии произошло смещение молекулы ДЭС вдоль грани так, что атом серы расположился около атома O27 (рис. 4, А). Связь S—O27 образует с поверхностью не прямой угол, угол S—O27—Ti11 равен $113,85^\circ$. Тенденция к непрямым углам связи S—O или S—Ti с плоскостью грани наблюдается для всех оптимизированных адсорбционных комплексов ДЭС на грани (100). Кроме того, в ряде случаев наблюдается образование координационных связей одновременно с атомами титана и кислорода.

На рис. 4 показаны адсорбционные комплексы ДЭС при молекулярной адсорбции на грани (100). В табл. 2 приведены сведения о начальных адсорбционных центрах, адсорбционных центрах, полученных после оптимизации геометрии, энтальпии адсорбции и длинах координационных связей с атомами центров адсорбции. Несмотря на большое разнообразие типов адсорбционных центров на грани (100) энергия адсорбции изменяется значительно меньше, чем для грани (001).

Энтальпия адсорбции ДЭС на грани (100) изменяется от -15 до -30 ккал/моль. Самая слабая адсорбция наблюдается на угловом атоме титана Ti1 и прилежащем атоме кислорода O16 (см. рис. 4, С). Малая энергия адсорбции и на центрально расположенном атоме кислорода O27 (см. рис. 4, Е). Около 20 ккал/моль составляет энтальпия адсорбции на реберных атомах кислорода O32 и O96 (см. рис. 4, D).

Наибольшая энергия адсорбции, близкая к 30 ккал/моль, наблюдается для адсорбции на атомах Ti182, O198 и O200. Длина связей атома серы с атомами поверхности составляет в адсорбционных комплексах на грани (100) от 2,4 до 2,7 Å и не отличается от таковой на грани (001).

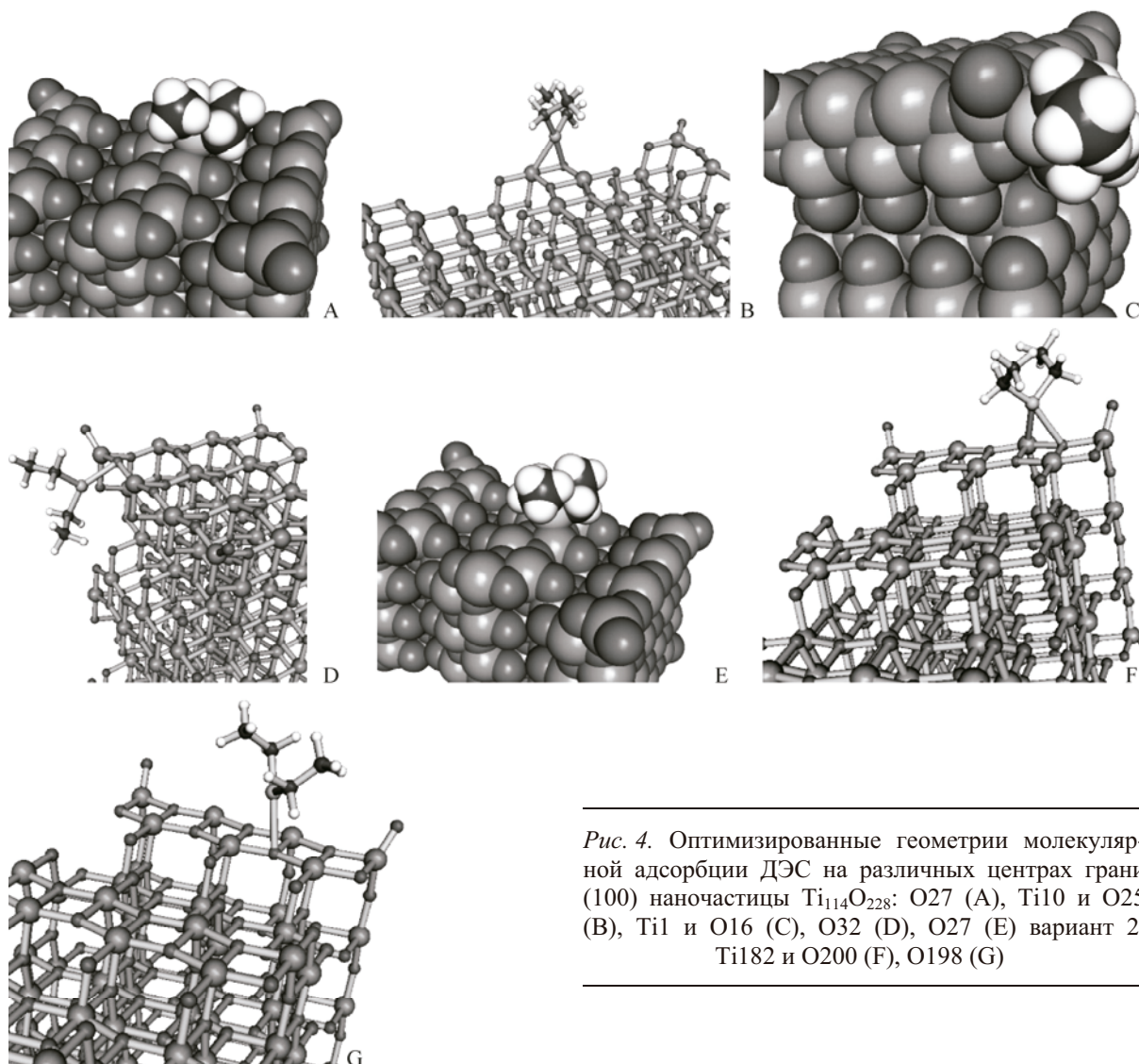


Рис. 4. Оптимизированные геометрии молекулярной адсорбции ДЭС на различных центрах грани (100) наночастицы $\text{Ti}_{114}\text{O}_{228}$: O27 (A), Ti10 и O25 (B), Ti1 и O16 (C), O32 (D), O27 (E) вариант 2, Ti182 и O200 (F), O198 (G)

Адсорбция ДЭС на атомах поверхности (100) сопровождается в ряде случаев сильным сближением $\alpha\text{-C}$ с атомами поверхности и удлинением связи углерод—сера. Такая геометрия молекулярной адсорбции может служить предшественником диссоциативной адсорбции.

Диссоциативная адсорбция на гранях (010). При адсорбции ДЭС на грани (001) наименьшее расстояние от атомов углерода до атомов поверхности было не менее $3,4 \text{ \AA}$, что критическим образом превышает характерные длины связей углерод—титан и углерод—кислород. Поэтому сделан вывод о том, что диссоциативная адсорбция ДЭС на грани (001) наночастицы анатаза не происходит.

В ряде случаев адсорбции ДЭС на грани (100) наблюдается сближение атомов углерода с поверхностью. Это адсорбция с координацией серы к атомам Ti10 с $L(\text{C—O25}) = 2,96 \text{ \AA}$ и Ti1 с $L(\text{C—O25}) = 3,08 \text{ \AA}$. Также для проверки правильности предположения о необходимости сближения углерода к поверхности в рассмотрение был взят случай адсорбции серы на O32 с $L(\text{C—O16}) = 3,36 \text{ \AA}$ и на O27 с $L(\text{C—O89}) = 3,33 \text{ \AA}$.

Для задания начальной геометрии диссоциативной адсорбции проводили увеличение длины связи сера—углерод примерно на 2 \AA . Оптимизация геометрии привела к структурам диссоциативных адсорбционных комплексов, представленных на рис. 5.

На рис. 5, А можно видеть, что диссоциация на атомах Ti10 и O25, расположенных на ребре между соседними гранями (010) и (100), дает адсорбированный этильный и тиильный радикалы.

Начальные и оптимизированные центры молекулярной адсорбции ДЭС на грани (100) наночастицы анатаза, согласно методу РМ6

Начальный адсорбционный центр	Адсорбционный центр после оптимизации	Энтальпия адсорбции, ккал/моль	Расстояние от S до адсорбционных центров, Å
Ti80; O93*	O27	-19,32	2,43
O96	O96	-21,94	2,36
Ti8; Ti10, O187	Ti10, O25	-26,75	2,69 (S—Ti); 2,42 (S—O)
Ti1	Ti1, O16	-15,38	2,56 (S—Ti); 2,56 (S—O)
O20; Ti2, O18	O32	-21,63	2,35
Ti11, O189	O27	-18,46	2,53
Ti179, O194	Ti182, O200	-29,93	2,69 (S—Ti); 2,61 (S—O)
Ti247, O256; O198	O198	-29,53	2,55
Ti247, O260	Ti182, O198	-29,49	2,73 (S—Ti); 2,52 (S—O)

* Начальные адсорбционные центры, разделенные точкой с запятой, относятся к разным начальным геометриям; адсорбционные центры, разделенные запятой, относятся к связыванию атома серы с этими двумя центрами одновременно.

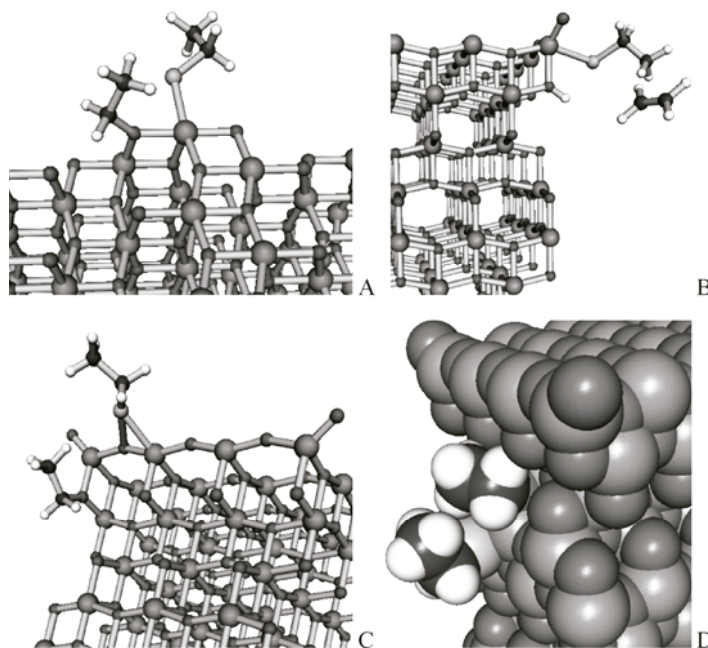


Рис. 5. Оптимизированные геометрии диссоциативной адсорбции ДЭС на поверхности (100) наночастицы анатаза при связывании фрагментов с различными атомами: Ti10 и O25 (A), Ti1 и O16 (B), Ti2 и O16 (C), Ti80 и O89 (D)

В табл. 3 приведены данные по энтальпии адсорбции и длинам связей с атомами поверхности для получаемых диссоциативных адсорбционных комплексов. В случае присоединения фрагментов к атомам Ti10 и O25 адсорбция экзотермическая.

Второй рассматриваемый вариант диссоциативной адсорбции приводит к присоединению тиильного радикала к Ti1 и атома водорода к O16. Этилен при этом удаляется с поверхности и адсорбция сильно эндотермическая (см. табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Начальные и оптимизированные геометрии
диссоциативной адсорбции ДЭС на грани (100) по методу РМ6

Начальный атом адсорбции	Адсорбционный центр фрагментов	Энтальпия адсорбции, ккал/моль	Длина связи С—О, Å	Длина связи S—Ti, Å
Ti10, O25	Ti10, O25	-17,77	1,49	2,39
Ti1, O16	Ti1, O16*	+22,98	—	2,50
O16, O32	Ti2, O16	+5,10	1,47	2,45
O27, O89	O27, O89, Ti80	-22,96	1,49 к O89	2,69

* Данная диссоциативная адсорбция привела к прикреплению фрагмента EtS к атому Ti1, H к атому O16 и некоординированному CH_2CH_2 .

Третий случай рассматривает диссоциацию ДЭС на атомах кислорода и титана, расположенных на ребре примыкающих граней (001) и (100). Получить диссоциативную адсорбцию удалось только при удалении этильного фрагмента на значительное расстояние с присоединением его к атому кислорода O16, расположенному на ребре граней (010) и (100). Адсорбция слабо эндотермическая.

В последнем случае диссоциативная адсорбция создается присоединением тиильного радикала к атому O27, являющемуся центром типа $\text{O}_{3\text{C}}$ и расположенному внутри плоскости грани, а этильного фрагмента — к атому O89. Полученная оптимизацией геометрия показана на рис. 5, D. Адсорбция экзотермическая с энтальпией около -23 ккал/моль.

ВЫВОДЫ

Продемонстрировано влияние краевых эффектов в малых наночастицах анатаза с идеальными выходящими поверхностями (001) и (100) на процессы молекулярной и диссоциативной адсорбции молекул диэтилсульфида. Наиболее экзотермическую адсорбцию наблюдали на реберных атомах титана и серы. Обнаружено, что на грани (100) может протекать диссоциативная адсорбция диэтилсульфида с образованием этилтиильного и этоксильного фрагментов. Ввиду существенных краевых эффектов для увеличения эффективности процессов адсорбции алифатических соединений серы рекомендуется уменьшать размер первичных частиц анатаза адсорбента.

Работу выполняли в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 13-08-0128614 и частично она была поддержана проектами базовым бюджетным финансированием № V.45.3.2, Президиума РАН № 24.49 и ОЗХО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baklanova I.V., Krasil'nikov V.N., Zhukov V.P., Gyrdasova O.I., Perelyaeva L.A., Buldakova L.Yu., Yanchenko M.Yu., Shein I.R. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2014. – **59**, N 2. – P. 29 – 33.
2. Klauson D., Budarnaja O., Stepanova K., Krichevskaya M., Dedova T., Kakinen A., Preis S. // Kinet. Catal. – 2014. – **55**, N 1. – P. 47 – 55.
3. Lebedeva I.I., Sizeneva L.P., Kisel'kov D.M., Val'tsifer V.A. // Russ. J. Appl. Chem. – 2014. – **87**, N 5. – P. 547 – 554.
4. Sedneva T.A., Lokshin E.P., Belikov M.X., Belyaevskii A.T. // Inorg. Mater. – 2014. – **50**, N 11. – P. 1104 – 1113.
5. Besov A.S., Krivova N.A., Vorontsov A.V., Zaeva O.B., Kozlov D.V., Vorozhtsov A.B., Parmon V.N., Sakovich G.V., Komarov V.F., Smirniotis P.G., Eisenreich N. // J. Hazard. Mater. – 2010. – **173**, N 1-3. – P. 40 – 46.
6. Tsydenov D.E., Shutilov A.A., Zenkovets G.A., Vorontsov A.V. // Chem. Eng. J. – 2014. – **251**. – P. 131 – 137.

7. Vorontsov A.V., Besov A.S., Parmon V.N. // *Appl. Catal. B Environ.* – 2013. – **129**. – P. 318 – 324.
8. Liu G., Rodriguez J.A., Chang Z., Hrbek J. // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – **106**, N 38. – P. 9883 – 9891.
9. Benz L., Park A., Corey J.R., Mezher M.P., Park V.C. // *Langmuir.* – 2012. – **28**, N 27. – P. 10209 – 10216.
10. Kozlov D.V., Vorontsov A.V., Smirniotis P.G., Savinov E.N. // *Appl. Catal. B. Environ.* – 2003. – **42**, N 1. – P. 77 – 87.
11. Vorontsov A.V., Lion C., Savinov E.N., Smirniotis P.G. // *J. Catal.* – 2003. – **220**, N 2. – P. 414 – 423.
12. Vorontsov A.V., Charvy C., Lion C. // *Top. Catal.* – 2005. – **35**, N 3-4. – P. 245 – 253.
13. Vorontsov A.V. // *Russ. Chem. Rev.* – 2008. – **77**, N 10. – P. 909 – 926.
14. Lin Y.-H., Tseng T.-K., Chu H. // *Appl. Catal. A.* – 2013. – **469**. – P. 221 – 228.
15. Prasad G.K., Ramacharyulu P.V.R.K., Singh B. // *J. Sci. Ind. Res.* – 2011. – **70**. – P. 91 – 104.
16. Ong W.-J., Tan L.L., Chai S.P., Yong S.T., Mohamed A.R. // *Nanoscale.* – 2014. – **6**, N 4. – P. 1946 – 2008.
17. Selloni A., Vittadini A., GrStzel M. // *Surf. Sci.* – 1998. – **402**. – P. 219 – 222.
18. Huang W.-F., Chen H.-T., Lin M.C. // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – **113**, N 47. – P. 20411 – 20420.
19. Wanbayor R., Ruangpornvisuti V. // *J. Mol. Struct.: Theochem.* – 2010. – **952**, N 1-3. – P. 103 – 108.
20. Guo J., Watanabe S., Janik M.J., Ma X., Song C. // *Catal. Today.* – 2010. – **149**, N 1-2. – P. 218 – 223.
21. Fahmi A., Ahdjoudj J., Minot C. // *Surf. Sci.* – 1996. – **352**. – P. 529 – 533.
22. Andreev A.S., Kuznetsov V.N., Chizhov Y.V. // *J. Mol. Model.* – 2013. – **19**, N 11. – P. 5063 – 5073.
23. Vorontsov A.V. // *Catal. Today.* – 2014. – in press. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.10.017.
24. Zakharov I.I. // *J. Struct. Chem.* – 2014. – **55**, N 4. – P. 595 – 604.
25. Li S.Y., Guo L., Zhang R.J., Zhang X. // *J. Struct. Chem.* – 2014. – **55**, N 4. – P. 612 – 620.
26. Arshadi S., Bekhradnia A.R., Mohammadi E., Asghari A. // *J. Struct. Chem.* – 2014. – **55**, N 4. – P. 629 – 635.
27. Maia J.D.C., Carvalho G.A.U., Manguiera C.P., Santana S.R., Cabral L.A.F., Rocha G.B. // *J. Chem. Theory Comput.* – 2012. – **8**, N 9. – P. 3072 – 3081.
28. Stewart J.J.P. // *J. Mol. Model.* – 2012. – **19**, N 1. – P. 1 – 32.
29. Vorontsov A.V., Tsydenov D.E. // *Kinet. Catal.* – 2014. – **55**, N 4. – P. 409 – 415.
30. Stewart J.J.P. // *J. Mol. Model.* – 2007. – **13**, N 12. – P. 1173 – 1213.
31. Ksenofontov A.A., Guseva G.B., Antina E.V., V'yugin A.I. // *J. Struct. Chem.* – 2014. – **55**, N 3. – P. 418 – 423.
32. Hostaš J., Řezáč J., Hobza P. // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – **568-569**. – P. 161 – 166.