迪美唑在光催化剂TiO₂表面吸附特征及降解机理的理论研究

徐伯华¹, 张福兰¹, 魏维², 陈晓², 李来才^{2*}, 田安民³

1. 长江师范学院化学化工学院, 涪陵 408100

2. 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066

3. 四川大学化学学院, 成都 610064

*通讯作者, E-mail: lilcmail@163.com

收稿日期: 2018-06-01; 接受日期: 2018-08-03; 网络版发表日期: 2018-11-20

四川省自然科学基金(编号: 2014JY0099)资助项目

摘要 本文采用密度泛函理论研究了迪美唑在锐钛矿TiO₂(101)和(001)晶面的吸附和降解反应机理, 分别研究了真空和中性水溶剂条件下, 迪美唑在锐钛矿表面吸附的稳定性特征, 理论优化了最稳定的吸附构型. 研究发现在两种条件下, 迪美唑均能吸附在TiO₂表面, 吸附过程产生的氢键能增强吸附结构的稳定性, 稳定的吸附构型使得迪美唑的C-N键变长, 有利于发生开环降解反应. 本文还研究了迪美唑在锐钛矿TiO₂两个晶面上的开环降解反应机理. 研究发现, 在TiO₂(101)晶面迪美唑开环降解所需反应活化能较高, 很难发生, 而在(001)晶面迪美唑开环可在热反应条件下进行. 在水溶剂条件下, 迪美唑在锐钛矿TiO₂晶面上的降解反应活化能有所降低, 可见溶剂条件能促进降解反应的进行.

关键词 密度泛函理论, TiO₂光催化剂, 迪美唑, 降解, 反应机理

1 引言

迪美唑(DMZ)是一类在禽畜养殖业中广泛使用的硝基咪唑类抗生素^[1], 主要用于干预和治疗受到细菌感染和原动物感染的家禽和猪^[2]. 由于迪美唑及其代谢产物具有环状结构, 有基因毒性、致癌和致突变的副作用^[3], 包括中国在内的许多国家已禁止其作为饲料添加剂, 也不允许在食物中残留^[4]. 迪美唑作为一种难降解的有机物, 传统的生物降解方法对其几乎没有降解效果^[5,6], 导致其最终进入水体. 2013年, Leung

等^[7]对中国13个城市的自来水管的133个样品进行了药物浓度的检测和风险评估, 89%的样品都检测到迪美唑的存在, 浓度为6.9~17.7 ng/L, 对婴幼儿的健康造成了极大的威胁. 目前处理迪美唑的方法主要为活性炭吸附, 但这只是将其与环境分离, 并未进行降解^[8].

TiO₂光催化是一种极具潜力的氧化技术, 其反应条件温和、操作简单、无二次污染, 在难降解有机物处理方面具有极大的应用潜力^[9]. 一系列的研究表明, TiO₂光催化技术对含氮杂环结构的抗生素有着良好的处理效果, 研究表明TiO₂可有效降解莫西沙星^[10]. 高乃

引用格式: Xu B, Zhang F, Wei W, Chen X, Li L, Tian A. Adsorption characteristics and degradation mechanism of DMZ on photocatalyst TiO₂ surface: a density functional theoretical study. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 368–379, doi: 10.1360/N032018-00127

云等^[11]用TiO₂除去水中的磺胺甲噁唑, 羟基自由基的氧化作用在其中占主导地位. Lamine等^[12]以二氧化钛为光催化剂, 研究了光催化降解甲硝唑的过程, 并考察了酸碱度、光催化浓度等因素对光催化降解的影响. Sánchezd-Polo等^[13]用 γ 射线对迪美唑进行降解, 效率约为70%. 陈冬梅等^[1]的研究表明, TiO₂对迪美唑的降解速率与溶剂环境和酸碱度有关. 抗生素的光催化降解机理十分复杂, 目前尚不明确硝基咪唑类抗生素的具体降解过程. 常睿等^[14]结合光催化法与生物法来降解咪唑类离子液体, 并用高效液相色谱-质谱(HPLC-MS)对氧化后的碎片进行分析, 发现含N杂环化合物的降解起始于邻近N原子的碳氧化过程. 随着N原子上侧链长度的增加, 由于空间位阻的影响, 使得咪唑环更难被进攻^[15]. 鸟嘌呤也含有咪唑环结构, 侯若冰等^[16]研究了8-羟基鸟嘌呤开环反应的机理, 表明开环反应中包含咪唑环上N-C键断裂和质子转移两个步骤. 本文以锐钛矿TiO₂为光催化剂, 研究了真空和水溶液环境下, 迪美唑在锐钛矿TiO₂(101)和(001)晶面上的吸附情况和开环反应机理, 并以水为溶剂, 研究了溶剂化效应对反应的影响, 希望能为相关抗生素的降解研究提供理论信息.

2 计算方法

锐钛矿TiO₂(101)面的表面有两种Ti原子, 分别是五配位的Ti(5)和六配位的Ti(6). 其表面有两种O原子, 分别是二配位的O(2)和三配位的O(3), 如图1(a, b)所示. 基于板厚对表面能影响的初步研究, (101)晶面采用3层的模型可以在计算时间和精度之间取得平衡^[17]. 以XY平面设置周期性边界条件, Z方向加15 Å的真空层. 超晶胞由1×3×3个单元的108个原子组成, 大小为10.89 Å×11.33 Å×25.00 Å. 在中性溶液环境中, 用Universal力场, 按照1 g/cm³的密度约添加了48个H₂O分子. 锐钛矿TiO₂(001)面的表面有五配位的Ti(5), 六配位的Ti(6)位于内层, 表面有二配位的O(2)和三配位的O(3), 如图1(c, d)所示. (001)晶面采用一层的模型^[18], 在XY平面设置周期性边界条件, Z方向加15 Å的真空层. 超晶胞由3×3×1个单元的108个原子组成, 大小为11.33 Å×11.33 Å×27.65 Å. 在中性溶液中, 用Universal力场, 按照1 g/cm³的密度约添加了69个H₂O分子.

将迪美唑分子放于TiO₂(101)和(001)晶面之上, 为

图1 TiO₂(101)和(001)晶面模型. (a, c) (101)和(001)晶面的侧视图; (b, d) (101)和(001)晶面的Z轴方向上的俯视图(网络版彩图)

Figure 1 The models of TiO₂ (101) and (001) surface. (a, c) Side views of the TiO₂ (101) and (001) crystal faces, respectively; (b, d) Top views of the TiO₂ (101) and (001) crystal faces in the Z-axis direction, respectively (color online).

为了避免分子与表面间强烈的相互作用, 二者之间的距离设置为大于3.8 Å, 再将它们用ReaxFF力场进行分子动力学计算^[19]. 分子动力学模拟用LAMMPS^[20]程序在NVE系综下进行, 弛豫步长为0.1 fs, 时长共10 ps. 在LAMMPS弛豫结果基础上, 选择局域极小点对应结构进行密度泛函理论(DFT)的进一步结构优化.

本工作DFT所有结构优化都在自旋极化的平面波基础上进行, 电子交换相关能采用广义梯度近似(GGA)的PBE^[21]方法, K-point设置为1×1×1, 平面波截断能为380 eV, 能量的收敛标准为低于0.001 eV, 力的收敛标准为低于0.05 eV/Å, 色散力在非共价结合的系统中发挥了至关重要的作用, 而传统的DFT理论不足以描述色散相互作用, 近年来, 一些修正方案的发展用以弥补不足, 许多研究^[22–24]证明DFT-D3方法在非共价相互作用的系统中表现出良好的计算效果, 因此本文也采用了DFT-D3色散校正计算. DFT计算会低估能带值^[25], 一些矫正方法可以得到良好的结果, 如DFT+U^[26], 本研究对(101)表面采用U=7.0 eV^[27], 对(001)表面采用U=8.5 eV^[28]. 吸附能定义为吸附前后物质能量的变化.

$$E_{\text{ads}} = (E + E_{\text{sur}}) - E_{\text{adsorption}},$$

其中 $E_{\text{adsorption}}$ 为吸附后体系的总能量, E 为被吸附物质能量, E_{sur} 为吸附面的能量. 本文研究采用Material Stu-

dio软件中的Dmol³模块进行, 采用广义梯度近似的GGA-PBE^[21]描述相关函数; 核电子使用Dolg等^[29]和Bergner等^[30]发明的ECP进行描述; 用可极化的DNP^[31]基组对原子轨道基组进行描述, 截断半径大小定为3.7 Å, 自洽迭代能量收敛标准为 1.0×10^{-6} Ha, 力的误差小于0.002 Ha/Å, 采用LST/QST^[32]方法寻找过渡态, 通过频率分析来验证过渡态结构. 采用COSMO^[33,34]模型, 选择水为溶剂来研究反应的溶剂化效应.

3 计算结果

3.1 迪美唑在TiO₂表面的吸附

我们优化了迪美唑分子结构以及TiO₂(101)和(001)稳定晶面, 并基于LAMMPS分子动力学结构弛豫和DFT进一步结构优化, 得到了迪美唑在TiO₂(101)和(001)晶面上5种稳定吸附构型, 如图2和3所示. 此计算得到的吸附能和吸附能隙列于表1中. 迪美唑在TiO₂的吸附构型均为多位点吸附. 咪唑环上的N(3)原子和C(5)原子上所连硝基氧原子能吸附在TiO₂(101)表面五配位的Ti(5)原子上, C(2)和N(1)所连甲基上的H原子以及C(4)上的H原子能与TiO₂(101)晶面二配位的O(2)原子形成氢键, Zhang等^[35]研究了染料/TiO₂界面吸附, 发现吸附过程中氢键作用增加了染料聚集物在TiO₂表面

的稳定性. Li等^[36]的研究表明, 胶原、聚乙烯吡咯烷酮与TiO₂之间的氢键能增强纳米复合支架的稳定性. 由此可见, 氢键的形成能够增加吸附构型的稳定性. 迪美唑在TiO₂(101)晶面上的5种稳定吸附结构中, 并没有发现其与三配位的O(3)原子形成氢键, 说明TiO₂(101)晶面O(2)原子比O(3)原子活性更强. 此外由于迪美唑分子与TiO₂表面的相互作用, 使得TiO₂表面的某些键长发生变化. TiO₂(001)表面的吸附情况与(101)晶面类似. 咪唑环上硝基的氧原子也能吸附在TiO₂(001)晶面五配位的Ti(5)原子上, N(1)和C(2)所连甲基上的H原子, 以及C(4)上的H原子能与TiO₂(001)晶面二配位的O(2)原子和三配位的O(3)原子形成氢键, 与TiO₂(001)晶面二配位的O(2)形成的氢键键长更短, 可能会增强迪美唑分子与TiO₂(001)晶面的相互作用.

由表1可知, A3吸附方式的吸附能为1.67 eV, 吸附能最大, 为最佳吸附构型, 在A3构型中, 迪美唑的N(3)原子吸附在TiO₂(101)晶面的Ti(5)位, 吸附距离为2.279 Å, 迪美唑甲基上的两个H原子, 以及迪美唑上C(4)连接的H原子均与TiO₂(101)晶面的O(2)原子形成氢键, 键长分别为2.389、2.213和1.916 Å. 由于TiO₂(101)晶面的吸引, 咪唑环上N(1)–C(2)键长由1.343 Å增长到1.358 Å. 含氮杂环化合物的降解一般起始于邻近氮原子的碳氧化过程, 迪美唑的N(1)–C(2)键变弱有

图2 迪美唑在TiO₂(101)晶面上的吸附构型(Å) (网络版彩图)

Figure 2 Adsorption configurations of DMZ on TiO₂(101) surface in vacuum (Å) (color online).

图 3 迪美唑在 $\text{TiO}_2(001)$ 晶面上的吸附构型($\text{\AA}$) (网络版彩图)

Figure 3 Adsorption configurations of DMZ on $\text{TiO}_2(001)$ surface in vacuum ($\text{\AA}$) (color online).

表 1 迪美唑在 TiO_2 晶面吸附能(eV)

Table 1 Adsorption energies of DMZ adsorbed on TiO_2 surface

条件	$\text{TiO}_2(101)$ 晶面		$\text{TiO}_2(001)$ 晶面	
	复合物	E_{ads}	复合物	E_{ads}
真空	A1	0.42	a1	0.60
	A2	0.50	a2	1.35
	A3	1.67	a3	0.41
	A4	0.93	a4	0.44
	A5	1.40	a5	1.36
水溶剂	B1	1.72	b1	1.85
	B2	2.10	b2	0.44
	B3	2.28	b3	0.20
	B4	1.68	b4	1.59
	B5	1.98	b5	2.17

利于羟基自由基的进攻。迪美唑在 $\text{TiO}_2(101)$ 晶面吸附的次稳定构型为A5, 吸附能为1.40 eV, 在A5构型中, 迪美唑硝基上的O原子吸附在表面Ti(5)原子上, 吸附距离为2.294 $\text{\AA}$, 迪美唑C(2)上所连甲基的H原子, 以及

C(4)上的H原子均与 $\text{TiO}_2(101)$ 晶面上O(2)原子形成较弱的氢键, 键长分别为2.530、2.506和2.412 $\text{\AA}$ 。在对咪唑环的键长进行分析时发现C(2)–N(1)和C(4)–C(5)两个双键的键长均有增长, C(2)–N(1)键长变长的原因可能是由于C(2)所连甲基上的H原子与O(2)形成氢键的缘故, 而C(4)–C(5)键长变长则可能是由于迪美唑上的硝基O原子和迪美唑C(4)上H原子与 TiO_2 晶面的相互作用造成的。总地来讲, 迪美唑上H原子易于与 TiO_2 表面的O原子形成氢键, 使迪美唑分子吸附到 TiO_2 表面, 迪美唑N(1)上连的是甲基, 支链短、位阻小, 使得分子上更多的原子能吸附到 TiO_2 表面。

迪美唑在 $\text{TiO}_2(001)$ 晶面上的5种稳定吸附结构中, 由表1可知, a5吸附方式的吸附能为1.36 eV, 吸附能最大, 为最佳吸附构型, 在a5构型中, 迪美唑N(3)吸附在 $\text{TiO}_2(001)$ 晶面Ti(5)原子上, 吸附距离为2.312 $\text{\AA}$, 与迪美唑吸附前的结构相比, 在构型a5中, 由于迪美唑N(1)原子与Ti(5)原子之间相互作用, 使得迪美唑的N(1)–C(2)和N(3)–C(4)键增长, 分别由原来的1.343和1.356 $\text{\AA}$ 增长到1.358和1.364 $\text{\AA}$, 迪美唑的N(1)–C(2)键变弱有利于羟基自由基的进攻, 对开环降解有利。迪

美唑在TiO₂(001)表面吸附的次稳定构型为a2, 吸附能为1.35 eV, 在构型a2, 迪美唑上的硝基O原子吸附在TiO₂(001)表面Ti(5)原子上, 吸附距离为2.313 Å, 迪美唑上C(2)所连甲基上的H原子, 以及C(4)上的H原子均与TiO₂(001)表面O(2)原子形成氢键, 键长分别为2.285、2.261和2.419 Å, 有利于增加吸附的稳定性. 与TiO₂(101)晶面吸附结果相似, 在a2构型中, 迪美唑的N(1)–C(2)键变弱, 有利于羟基自由基的进攻而开环降解.

为了考察溶剂条件下的吸附特征, 我们用相同的方法优化了水溶液中迪美唑在TiO₂的(101)和(001)晶面上的5种稳定的吸附构型, 如图4和5所示, 图中展示了迪美唑的各个吸附构型和吸附距离. 在水溶液中, 由于水分子的影响, 与气相条件下相比, 迪美唑分子与TiO₂表面原子的相互作用较弱, 吸附距离较远. 溶液中的水分子上的O原子很容易吸附在TiO₂表面的Ti(5)原子上, 水分子上的H原子和O(2)原子会形成氢键, 因O(3)原子位置靠下, 没有发现水分子中的H原子吸附在TiO₂表面O(3)原子上. 此外, 迪美唑分子上的H原子、硝基O原子和咪唑环上裸露的N(3)原子均会与水分子形成氢键. 在水溶液中, 迪美唑在TiO₂的(101)和

(001)晶面上的吸附特征相似.

由表1可知, B3吸附结构的吸附能为2.28 eV, 吸附能最大, 为最佳吸附构型. 与气相A3吸附结构具有相同的吸附特征. b5吸附结构是迪美唑在TiO₂(001)表面最稳定的吸附位, 与气相条件下最稳定吸附B5情况相似, 我们对比分析了气相和溶剂化条件下迪美唑在TiO₂(001)和(101)晶面的吸附特征, 发现最稳定吸附结构特征是相似的. 在气相条件下迪美唑在TiO₂(101)和(001)晶面上最稳定吸附构型分别为A3和a5, 在中性水溶剂中, 迪美唑在TiO₂(101)和(001)晶面上最稳定吸附构型分别为B3和b5. 迪美唑的N(1)–C(2)键长相对于气相条件下变得更长. 在水溶剂吸附模型中, 我们研究发现水分子分布在迪美唑周围1.5~2.5 Å区间, 说明水分子与迪美唑分子间有较强的相互作用.

我们分别计算了气相和水溶剂条件下, TiO₂的(101)和(001)晶面的能带, 吸附后, TiO₂价带能级和导带能级均有所下降, 能隙变窄, 我们计算的TiO₂吸附前的能隙结果为3.20 eV, 与实验值3.20 eV^[37]相吻合, 吸附后, A1~A5中的能隙值分别降到2.30、2.18、1.57、1.92、1.68 eV; B1~B5能隙分别降低至2.27、2.20、2.06、2.39、2.30 eV; a1~a5的能隙值分别降到2.65、

图4 水溶液中迪美唑在TiO₂(101)晶面上的吸附构型(Å) (网络版彩图)

Figure 4 Adsorption configurations of DMZ on TiO₂ (101) surface in water solution (Å) (color online).

图 5 水溶液中迪美唑在 $\text{TiO}_2(001)$ 晶面上的吸附构型(Å) (网络版彩图)

Figure 5 Adsorption configurations of DMZ on $\text{TiO}_2(001)$ surface in water solution (Å) (color online).

1.63、2.65、2.52、1.53 eV; b1~b5能隙分别降低至1.77、1.13、0.88、1.10和0.69 eV, 迪美唑在 TiO_2 的(101)晶面上的吸附结构, 其价带和导带间电子跃迁波长在可见光范围之内(可见光光子的能量范围约为1.62~3.11 eV), 可以有效利用可见光驱动迪美唑在 TiO_2 表面的降解。

3.2 迪美唑在 TiO_2 表面的催化开环反应机理

当 TiO_2 受到大于其禁带宽度能量的光子照射后, 激发产生电子和空穴, 电子有强还原性, 空穴有强氧化性, 一些电子和空穴分离并迁移到光催化剂表面的不同位置, 电子将吸附在 TiO_2 表面的 O_2 还原为 O_2^- , 空穴将吸附在催化剂上的 H_2O 氧化为OH自由基, 抗生素分子即可被活性物质 O_2^- 和OH自由基降解^[38]。咪唑环的开环是研究迪美唑类抗生素降解的重要环节^[14], 开环反应中包含咪唑环上N-C键断裂和质子转移两个步骤^[16]。为了探究迪美唑在 $\text{TiO}_2(101)$ 和(001)晶面上的开环反应机理, 我们设计了两条反应路径, 并研究了溶剂化影响。本文分别从上述研究迪美唑在 $\text{TiO}_2(101)$ 和

(001)晶面上吸附的稳定结构出发, 选取最稳定的A3和a5作为开环反应的起始物, 起始物受到催化剂表面OH自由基进攻后, 转化成Re和 Re^* 。在形成中间体Re和 Re^* 的过程中, C(2)-N(1)键增长, 所以我们认为迪美唑开环降解位置在咪唑环上C(2)-N(1)的断裂。在反应通道I中, 首先是断裂C(2)-N(1)键, 然后羟基上的H(1)原子转移到咪唑环的N(3)原子上, 在迪美唑C(2)原子处形成烯醇式结构, 此后羟基上的H(1)原子直接向N(3)原子转移时会经过一个四元环结构的过渡态, 最后形成产物; 反应通道II首先是羟基上的H(1)原子经过一个四元环过渡态转移到咪唑环的N(3)原子上, 然后C(2)-N(1)键断裂形成产物, 我们优化所得的反应各驻点构型参数列于表2中, 反应结构图见图6。

在 $\text{TiO}_2(101)$ 晶面上, 反应通道I的机理为: $\text{Re} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{M1} \rightarrow \text{TS2} \rightarrow \text{P}$, 在Re中, 咪唑环上的N(3)原子与 $\text{TiO}_2(101)$ 表面Ti(5)原子之间的距离为2.602 Å, TiO_2 表面上的羟基自由基进攻迪美唑上C(2)原子, C(2)-O(1)键长为1.408 Å, C(2)-N(1)键长由原来的1.370 Å增加到1.499 Å, N(3)-C(2)键长由原来的

表 2 迪美唑在TiO₂(101)晶面上反应过程中各驻点的构型参数(Å)

Table 2 Configuration parameters of each standing point in the reaction of DMZ on TiO₂(101) surface (Å)

路径	化合物	N(1)–C(2)	C(2)–N(3)	C(2)–O(1)	O(1)–H(1)	N(3)–H(1)
I	Re	1.499	1.488	1.408	1.029	–
	TS1	2.255	1.397	1.278	1.158	–
	M1	3.048	1.399	1.239	1.511	–
	TS2	3.248	1.399	1.292	1.831	1.963
	P	3.176	1.371	1.261	–	1.083
II	TS3	1.486	1.453	1.481	1.418	1.678
	M2	1.535	1.494	1.337	–	1.076
	TS4	2.256	1.423	1.240	–	1.079

图 6 迪美唑在TiO₂(101)晶面上反应各驻点的构型(网络版彩图)

Figure 6 Configurations of each standing point in the reaction of DMZ on the TiO₂(101) surface (color online).

1.343 Å 拉长到 1.488 Å, C(2)–N(1)键、N(3)–C(2)键比其他咪唑环上的其他共价键都明显增长, C(2)–N(1)键又比 N(3)–C(2)键稍长, 所以 C(2)–N(1)键断裂开环的可能性最大. 在过渡态 TS1 中, N(1)–C(2)键开始断裂, 键长拉长到 2.225 Å, 该步骤 Re→TS1 的活化能为 25.96 kcal/mol, 过渡态有唯一虚频为 496.6 $i\text{ cm}^{-1}$, 根据过渡态的判断此过渡态是真实的(表 3). 在 M1 中, N(1)–C(2)键完全断裂, 二者之间的距离为 3.048 Å, 在 C(2)原子处形成烯醇式结构. 在 TS2 中, H(1)原子在 O(1)和 N(3)原子迁移, O(1)与 H(1)和 H(1)与 N(3)原子之间的距离分别为 1.831 和 1.963 Å, N(3)从 TiO₂(101)表面 Ti(5)原子上脱离, C(2)原子烯醇式结构上的 H(1)向 N

(3)原子转移, 形成四元环过渡态. 由于 O(1)和 N(3)与 TiO₂(101)表面 Ti(5)的距离分别为 3.056 和 2.292 Å, 表明过渡态 TS2 离 TiO₂表面较远, 二者之间的吸引力较弱, 导致此过程活化能高达 96.14 kcal/mol, 该步反应成为反应通道 I 的速控步骤. 从活化能上判断, 迪美唑在 TiO₂(101)晶面上以反应通道 I 进行开环反应发生可能性小.

反应通道 II, 首先是羟基上的 H(1)原子转移到咪唑环的 N(3)原子上, 然后 C(2)–N(1)键断裂, 反应通道 II 的机理为 Re→TS3→M2→TS4→P. 从 Re→TS3 的过程中, H(1)原子从 O(1)原子向 N(3)原子转移, 形成几乎共平面的四元环过渡态, O(1)和 N(3)原子与 H(1)原子之间

表 3 迪美唑在TiO₂(101)晶面上反应各驻点的能量 E 、相对能量 E_{rel} 、频率 ν **Table 3** Energy, relative energy and frequency of each standing point in the reaction of DMZ on TiO₂(101) surface

路径	真空中化合物	E (a.u.)	E_{rel} (Kcal/mol)	ν ($i \text{ cm}^{-1}$)	溶液中化合物	E (a.u.)	E_{rel} (Kcal/mol)	ν ($i \text{ cm}^{-1}$)
I	Re	-8106.49959	0	—	Re'	-8106.35096	0	—
	TS1	-8106.45822	25.96	496.6	TS1'	-8106.30763	27.19	565.9
	M1	-8106.48577	8.67	—	M1'	-8106.33494	10.05	—
	TS2	-8106.33257	104.81	1086.1	TS2'	-8106.17874	108.06	1174.7
	P	-8106.50484	-3.29	—	P'	-8106.35082	0.08	—
II	TS3	-8106.39751	64.06	683.5	TS3'	-8106.25717	58.85	890.5
	M2	-8106.50066	-0.67	—	M2'	-8106.34864	1.45	—
	TS4	-8106.47654	14.46	128.9	TS4'	-8106.33013	13.07	128.8

的距离分别为1.148和1.678 Å, 此步骤的活化能为64.06 kcal/mol.

M2→TS4→P过程的活化能为15.13 kcal/mol, 在反应通道II中, 反应速控步骤为: Re→TS3, 与反应通道I相比, 迪美唑在TiO₂(101)活化晶面上开环反应的关键步骤是H的迁移过程.

迪美唑在TiO₂(001)表面的两条开环反应机理与TiO₂(101)面相同, 反应通道I的机理为: Re^{*}→TS1^{*}→M1^{*}→TS2^{*}→P^{*}, 在Re^{*}中, 迪美唑分子吸附在TiO₂上, 咪唑环上的N(3)原子与TiO₂(001)表面五配位的Ti(5)原子之间的距离为2.345 Å, TiO₂(001)表面上羟基自由基进攻迪美唑分子C(2)原子, C(2)–O(1)键长为1.397 Å, H(1)原子与TiO₂(001)表面二配位的O(2)原子之间的距离为1.934 Å, C(2)–N(1)键长由1.370 Å增加到1.517 Å, N(3)–C(2)键长由1.343 Å拉长到1.462 Å.

在过渡态TS1^{*}中, N(1)–C(2)键断裂, 键长增长至2.125 Å, N(3)和C(2)原子与羟基上的O(1)和H(1)原子之间的二面角为12.13°, 这4个原子并不共平面, 表明反应过程中, C(2)原子杂化态处于开环前的sp³向sp²过渡, 步骤Re^{*}→TS1^{*}的活化能为14.69 kcal/mol, 唯一虚频为180.5 $i \text{ cm}^{-1}$, 振动方向正确指向反应物和产物, 振动矢量方向说明过渡态是真实的. 在M1^{*}中, N(1)–C(2)键完全断裂, 二者之间的距离为2.846 Å, C(2)与N(3)原子之间恢复双键, 并在C(2)原子处形成烯醇式结构, C(2)–O(1)键长为1.303 Å. 在TS2^{*}中, H(1)原子从O(1)原子上向N(3)原子迁移, 形成一个四元环过渡态, 此过程活化能为25.15 kcal/mol, 过程M1^{*}→TS2^{*}为反应通道I的速率控制步骤, 与TiO₂(101)表面催化反应过程中过渡

态TS2结构不同, 在过渡态TS2的分析中没有发现TiO₂(101)晶面上O(2)原子对质子转移起到作用, 这可能是经过过渡态TS2活化能高于过渡态TS2^{*}的一个原因.

反应通道II的机理为Re^{*}→TS3^{*}→M2^{*}→TS4^{*}→P^{*}, 从Re^{*}→TS3^{*}的过程中, H(1)原子从O(1)原子上向N(3)原子迁移, 该步骤反应活化能为66.03 kcal/mol, 反应进行的难度大. 在M2^{*}中, O(1)原子与Ti(5)之间的距离为2.115 Å, 与迪美唑分子相比, 中间体M2^{*}中C(2)–N(3)与C(2)–N(1)的键增长, 分别为1.534和1.596 Å, 由于O(1)原子失去了一个质子, O(1)–C(2)键长缩短为1.287 Å, 二者之间有形成双键的趋势, M2^{*}→TS4^{*}的活化能较低, 经过过渡态TS4^{*}的活化能为9.27 kcal/mol, 在反应通道II中, Re^{*}→TS3^{*}为速控步骤. 通过上述分析可以看出, 迪美唑在TiO₂(001)表面的开环反应的最佳反应通道为反应通道I, 即按照Re^{*}→TS1^{*}→M1^{*}→TS2^{*}→P^{*}进行. 我们优化所得的反应各驻点构型参数列于表4中, 反应结构图见图7.

我们研究了TiO₂两个不同晶面催化迪美唑开环反应机理, 在TiO₂的(101)晶面上迪美唑开环反应所需活化能很高, 催化开环反应在热反应条件下难以进行, 在TiO₂的(001)晶面上迪美唑开环反应两条通道所需活化能比较, 反应通道I控制步骤活化能较低, 在热反应条件下开环反应能够进行, TiO₂的(001)晶面是活性晶面, 在锐钛矿TiO₂中所占比例较低, 而(101)晶面所占比例较大, 从我们的研究结果看出, 锐钛矿TiO₂的(101)晶面结构催化迪美唑开环热反应条件下难以进行, 若要提高锐钛矿TiO₂催化迪美唑开环降解的效率, 还需要增加光反应条件和光协同催化效果, 这可能就

表 4 迪美唑在TiO₂(001)晶面上反应驻点构型参数(Å)

Table 4 Configuration parameters of each standing point in the reaction of DMZ on TiO₂(001) surface (Å)

路径	化合物	N(1)–C(2)	C(2)–N(3)	C(2)–O(1)	O(1)–H(1)	N(3)–H(1)
I	Re [*]	1.517	1.426	1.397	1.004	–
	TS1 [*]	2.125	1.398	1.350	1.045	–
	M1 [*]	2.846	1.340	1.303	1.093	–
	TS2 [*]	2.986	1.363	1.260	2.003	2.035
	P [*]	3.227	1.384	1.249	–	1.028
II	TS3 [*]	1.535	1.474	1.358	1.484	1.494
	M2 [*]	1.596	1.534	1.287	–	1.024
	TS4 [*]	2.255	1.456	1.222	–	1.034

图 7 迪美唑在TiO₂(001)晶面上反应各驻点的构型(网络版彩图)

Figure 7 Configurations of each standing point in the reaction of DMZ on the TiO₂(101) surface (color online).

是目前环境处理相关催化剂的研究中,总是要同时考察光驱动催化的原因^[12].

我们同时研究了水溶剂模型条件下,迪美唑在TiO₂(101)和(001)晶面上的开环反应机理,开环反应各驻点能量分别列于表3和5中,迪美唑在TiO₂(101)和(001)晶面上开环反应过程中各步骤的能级图见图8.重点分析讨论了水溶剂模型条件下迪美唑在TiO₂(001)晶面上的开环反应过程.反应通道I为迪美唑在TiO₂(001)晶面上发生开环反应的最佳反应通道,即Re^{**}→TS1^{**}→M1^{**}→TS2^{**}→P^{**}.在Re^{**}中,迪美唑分子吸附在TiO₂上,咪唑环上的N(1)原子与TiO₂(001)表

面五配位的Ti(5)原子之间的距离为2.342 Å,羟基自由基进攻C(2)原子, C(2)–O(1)键长为1.396 Å, H(1)原子与TiO₂(001)表面二配位的O(2)原子之间的距离为1.933 Å, C(2)–N(1)键长由原来的1.370 Å增加到1.519 Å. N(3)–C(2)键长由原来的1.343 Å拉长到1.464 Å,所以C(2)–N(1)键断裂开环的可能性最大.在过渡态TS1^{**}中, N(1)–C(2)键开始断裂,键长进一步拉长到2.191 Å, N(3)和C(2)与羟基上的O(1)和H(1)原子之间的最大二面角为11.51°,反应步骤Re^{**}→TS1^{**}的活化能为16.30 kcal/mol,唯一虚频为253.3 i cm⁻¹,此时N(1)与Ti(5)、H(1)与O(2)之间的距离分别为2.372和

表 5 迪美唑在TiO₂(001)晶面上反应各驻点的能量 E 、相对能量 E_{rel} 、频率 ν Table 5 Energy, relative energy and frequency of substances in the reaction of DMZ on TiO₂(001) surface

路径	真空中化合物	E (a.u.)	E_{rel} (Kcal/mol)	ν ($i \text{ cm}^{-1}$)	溶液中化合物	E (a.u.)	E_{rel} (Kcal/mol)	ν ($i \text{ cm}^{-1}$)
I	Re*	-8106.48166	0	—	Re**	-8106.31235	0	—
	TS1*	-8106.45825	14.69	180.5	TS1**	-8106.28637	16.30	253.3
	M1*	-8106.47146	6.40	—	M1**	-8106.29726	9.47	—
	TS2*	-8106.43138	31.55	606.4	TS2**	-8106.27388	24.14	573.9
	P*	-8106.46604	9.80	—	P**	-8106.29255	12.43	—
II	TS3*	-8106.37643	66.03	1626.3	TS3**	-8106.20456	67.64	1650.3
	M2*	-8106.46192	12.39	—	M2**	-8106.29156	13.04	—
	TS4*	-8106.44714	21.66	137.3	TS4**	-8106.27955	20.58	256.7

图 8 迪美唑在反应过程中各步骤的能级图。(a) TiO₂(101)晶面上; (b) TiO₂(001)晶面上 (网络版彩图)Figure 8 Energy level of DMZ in the reaction. (a) DMZ absorbed on TiO₂(101); (b) DMZ absorbed on TiO₂(001) (color online).

1.690 Å.

在M1**中, N(1)–C(2)键完全断裂, 二者之间的距离为2.818 Å, C(2)与N(3)原子之间恢复双键, 并在C(2)原子处形成烯醇式结构, C(2)–O(1)键长为1.300 Å, N(3)与Ti(5)、H(1)与O(2)之间的距离分别为2.416和1.470 Å. 在TS2**中, H(1)脱离O(1)向N(3)原子转移, 形成一个四元环过渡态, O(1)与H(1)、H(1)与N(3)原子之间的距离分别为2.122和2.563 Å, N(3)开始从Ti(5)原子上脱离, C(2)原子烯醇式结构上的H(1)要直接向N(3)原子转移, N(3)、C(2)、O(1)和H(1) 4个原子之间的最大二面角为27.81°, 二面角偏大, 但是由于TiO₂表面O(2)原子对羟基质子的强烈吸引(二者距离为0.979 Å, O(2)原子在质子转移过程中起到了类似桥梁的作用, 使反应易于进行, 此过程活化能为14.67 kcal/mol, 有唯一虚频1573.9 $i \text{ cm}^{-1}$, 过程Re**→TS1**为反应通道I的

速率控制步骤. 水溶剂模型中, 迪美唑在锐钛矿型(001)晶面上开环反应机理同气相相同, 但反应每步活化能有所改变, 从反应活化能计算结果看, 在水溶剂模型中, 降解反应每步反应活化能有所下降.

4 结论

本文采用密度泛函理论, 研究了真空和溶液条件下, 迪美唑在锐钛矿型TiO₂(101)和(001)晶面的吸附特征和降解反应机理. 研究发现迪美唑均能通过氢键的形式吸附在TiO₂表面. 氢键能增强吸附结构的稳定性. 最稳定吸附构型为咪唑环上的N原子吸附在TiO₂的Ti(5)原子上, 吸附能最大. 吸附的结果使得迪美唑的C–N键长变长, 有利于后续羟基自由基的进攻发生降解开环. 在开环降解反应机理中, 发现TiO₂(101)晶面迪美唑开环降解所需反应活化能较高, 开环反应很难

发生. 而在TiO₂(001)表面迪美唑开环反应的活化能相对较低, 在热反应条件下可能进行. 锐钛矿TiO₂降解抗生素迪美唑在光辅助催化条件下有利于反应的进

行. 通过研究水溶剂化效应对反应的影响, 发现迪美唑在锐钛矿TiO₂晶面降解反应活化能有所降低, 说明水溶剂能促进降解反应的进行.

参考文献

- 1 Chen DM, Yu ZB, Sun L. *J Environ Sci*, 2015, 36: 4135–4140 (in Chinese) [陈冬梅, 喻泽斌, 孙蕾. 环境科学, 2015, 36: 4135–4140]
- 2 Thompson CS, Traynor IM, Fodey TL, Crooks SRH. *Anal Chim Acta*, 2009, 637: 259–264
- 3 Wang JC, Wang DJ, Yang Z, Lin L. *Chin J Vet Drug*, 2007, 41: 31–33 (in Chinese) [汪纪仓, 王大菊, 杨自军, 林霖. 中国兽药杂志, 2007, 41: 31–33]
- 4 Hu C, Deng J, Zhao Y, Xia L, Huang K, Ju S, Xiao N. *Food Chem*, 2014, 158: 366–373
- 5 Liu JL, Wong MH. *Environ Int*, 2013, 59: 208–224
- 6 Alexy R, Kumpel T, Kümmerer K. *Chemosphere*, 2004, 57: 505–512
- 7 Leung HW, Jin L, Wei S, Tsui MMP, Zhou B, Jiao L, Cheung PC, Chun YK, Murphy MB, Lam PKS. *Environ Health Perspect*, 2013, 121: 839–846
- 8 Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Sánchez-Polo M, Ferro-García MA, Bautista-Toledo I. *J Hazard Mater*, 2009, 170: 298–305
- 9 Yang SY. Initial processess in TiO₂-assisted photodegradation of organic pollutants. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Hangzhou: Zhejiang University, 2005 (in Chinese) [杨世迎. TiO₂光催化降解有机污染物的初始步骤机理研究. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2005]
- 10 Van Doorslaer X, Haylamicheal ID, Dewulf J, Van Langenhove H, Janssen CR, Demeestere K. *Chemosphere*, 2015, 119: S75–S80
- 11 Gao NY, Zhang YY, Ma Y. *China Environ Sci*, 2013, 33: 1958–1964 (in Chinese) [高乃云, 张晏晏, 马艳. 中国环境科学, 2013, 33: 1958–1964]
- 12 Lamine A, Farid M, Hafida L. *Int J Chem Environ Eng*, 2015, 6: 150–152
- 13 Sánchez-Polo M, López-Peñalver J, Prados-Joya G, Ferro-García MA, Rivera-Utrilla J. *Water Res*, 2009, 43: 4028–4036
- 14 Chang R, Li CX, Meng H, Lu YZ. *J Environ Eng-Asce*, 2011, 5: 1950–1954 (in Chinese) [常睿, 李春喜, 孟洪, 陆颖舟. 环境工程学报, 2011, 5: 1950–1954]
- 15 Stepnowski P, Zaleska A. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 2005, 170: 45–50
- 16 Hou RB, Li WW, Shen XC. *Acta Phys-Chim Sin*, 2008, 24: 269–274 (in Chinese) [侯若冰, 李伟伟, 沈星灿. 物理化学学报, 2008, 24: 269–274]
- 17 O'Rourke C, Bowler DR. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 20240–20248
- 18 Vittadini A, Selloni A, Rotzinger FP, Grätzel M. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 2954–2957
- 19 Rahaman O, van Duin ACT, Goddard WA, Doren DJ. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 249–261
- 20 Plimpton S. *J Comput Phys*, 1995, 117: 1–19
- 21 Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 22 Moellmann J, Grimme S. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 7615–7621
- 23 Risthaus T, Grimme S. *J Chem Theor Comput*, 2013, 9: 1580–1591
- 24 Rezáč J, Riley KE, Hobza P. *J Chem Theory Comput*, 2011, 7: 2427–2438
- 25 Stampfl C, van de Walle CG. *Phys Rev B*, 1999, 59: 5521–5535
- 26 Zhu HX, Liu JM. *Appl Phys A*, 2014, 117: 831–839
- 27 Han X, Shao G. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 8274–8282
- 28 Chen QL, Tang CQ. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009, 25: 915–920 (in Chinese) [陈琦丽, 唐超群. 物理化学学报, 2009, 25: 915–920]
- 29 Dolg M, Wedig U, Stoll H, Preuss H. *J Chem Phys*, 1987, 86: 866–872
- 30 Bergner A, Dolg M, Küchle W, Stoll H, Preuß H. *Mol Phys*, 1993, 80: 1431–1441
- 31 Delley B. *J Chem Phys*, 1990, 92: 508–517
- 32 Halgren TA, Lipscomb WN. *Chem Phys Lett*, 1977, 49: 225–232
- 33 Klamt A, Schüürmann G. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1993, 2: 799–805
- 34 Delley B. *Mol Simul*, 2006, 32: 117–123
- 35 Zhang L, Liu X, Rao W, Li J. *Sci Rep*, 2016, 6: 35893

- 36 Li N, Fan X, Tang K, Zheng X, Liu J, Wang B. *Colloids Surfs B*, 2016, 140: 287–296
37 Norton DP. *Mater Sci Eng-R-Rep*, 2004, 43: 139–247
38 Li D, Shi W. *Chin J Catal*, 2016, 37: 792–799

Adsorption characteristics and degradation mechanism of DMZ on photocatalyst TiO₂ surface: a density functional theoretical study

Bohua Xu¹, Fulan Zhang¹, Wei Wei², Xiao Chen², Laicai Li^{2*}, Anmin Tian³

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangtze Normal University, Fuling 408100, China

² College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China

³ College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China

*Corresponding author (email: lilcmail@163.com)

Abstract: In this article, the adsorption and degradation mechanism of dimetridazole (DMZ) on anatase TiO₂(101) and (001) crystal surfaces has been studied by density functional theory. The adsorption stability of DMZ on anatase surface was studied under vacuum and neutral water solvents. The most stable adsorption configuration was optimized by theoretical analysis. It was found that DMZ can be adsorbed on photocatalyst TiO₂ surface under two conditions. The hydrogen bond produced in the adsorption process can enhance the stability of the adsorption structure. The stable adsorption configuration makes the C–N bond length of DMZ longer, which is conducive to the ring opening degradation reaction. We also studied the mechanism of ring opening degradation of DMZ on two crystal planes of anatase TiO₂. It was found that the reaction activation energy of the degrading reaction on TiO₂(101) crystal surface is very high, and the ring opening reaction is difficult to occur. On the (001) crystal surface, the opening of DMZ can be carried out under the condition of thermal reaction. We studied the effect of the water solvation on the degradation reaction. It was found that the activation energies of DMZ on the anatase TiO₂ surface was reduced, indicating that the solvent conditions could promote the degradation reaction.

Keywords: density functional theory, TiO₂ photocatalyst, dimetridazole, degradation, reaction mechanism

doi: 10.1360/N032018-00127