



## Nghiên cứu cơ chế tương tác giữa sulfisoxazole với bề mặt rutile-TiO<sub>2</sub> (110) bằng phương pháp hóa học lượng tử

### Study on interaction mechanism of sulfisoxazole on rutile-TiO<sub>2</sub> (110) surface using quantum chemical method

Nguyễn Ngọc Trí\*, Nguyễn Tiến Trung

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

\*Email: [nguyennngoctri@qnu.edu.vn](mailto:nguyennngoctri@qnu.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 10/02/2023

Accepted: 28/4/2023

Published: 30/9/2023

#### Keywords:

Rutile-TiO<sub>2</sub>, material surface, DFT calculation, sulfisoxazole

#### ABSTRACT

Recently, investigations on the binding mechanism between organic molecules and material surfaces have been interests for scientists to have insights into surface phenomena, sensing performance and photocatalytic reactions. In the present work, we use density functional theory (DFT) computations including van der Waals (vdW) forces to investigate the interaction of sulfisoxazole (SFX) and the rutile-TiO<sub>2</sub> (110) surface (r-TiO<sub>2</sub>). Results indicate that the adsorption process of SFX on r-TiO<sub>2</sub> is regarded as chemisorption with an associated energy *ca.* -51.5 kcal.mol<sup>-1</sup>. The stable configurations are considerably contributed by Ti<sub>5f</sub>···O electrostatic interactions. Besides, the hydrogen bonds of the N/C-H···O<sub>b</sub> type play an additional role in the stabilization of complexes. The existence and stability of surface interactions in the configurations are clarified by PA, DPE, MEP, and AIM analyses. Consequently, the binding of SFX on r-TiO<sub>2</sub> is favorable at >S=O group and Ti<sub>5f</sub> sites.

#### Giới thiệu chung

Kháng sinh được sử dụng rộng rãi để ngăn ngừa và chữa trị các bệnh truyền nhiễm đối với các loài sinh vật nói chung và con người nói riêng [1,2]. Một phần kháng sinh được thải ra và tồn tại trong môi trường trong thời gian dài, do đó khó loại bỏ triệt để. Sự tồn tại nhiều loại kháng sinh gây ảnh hưởng đến cân bằng môi trường sinh thái, gây ra hiệu ứng hiệp đồng và cản trở quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ khác trong môi trường nước [3]. Hơn nữa, dư lượng kháng sinh trong các môi trường ngay cả ở nồng độ thấp có thể dẫn đến sự lan truyền của vi khuẩn kháng kháng sinh và thậm chí kháng nhiều loại thuốc, từ đó ảnh hưởng xấu đến sự sống của

các loài sinh vật [4,5]. Trong số các dòng kháng sinh, sulfisoxazole (SFX) thuộc nhóm kháng khuẩn tổng hợp, có phổ kháng khuẩn rộng và có vai trò quan trọng trong việc kiểm soát các bệnh truyền nhiễm do các vi khuẩn khác nhau gây ra [6,7]. Khi sulfisoxazole xâm nhập vào môi trường nước, nó làm tăng khả năng kháng thuốc của các vi khuẩn cũng như thâm nhập vào các sinh vật và do đó ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Vì vậy, việc phát triển các phương pháp, các mô hình hiệu quả để phân hủy hoặc loại bỏ các dư lượng kháng sinh như SFX ra khỏi môi trường có ý nghĩa thiết thực và quan trọng hiện nay.

Những năm gần đây, các vật liệu sử dụng titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) được nghiên cứu rộng rãi, đặc biệt ứng

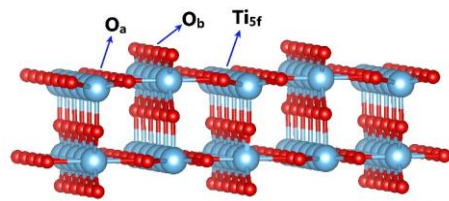
dụng trong pin mặt trời, quá trình phân hủy chất ô nhiễm, phân tách nước, hay cảm biến khí [8,9].  $\text{TiO}_2$  được đánh giá có hoạt tính quang xúc tác tốt, độ bền hóa học cao, ít độc hại và giá thành thấp. Bên cạnh đó, việc sử dụng  $\text{TiO}_2$  chủ yếu ở dạng cấu trúc nano có hiệu quả cao đối với các quá trình bề mặt [10]. Do đó, các quá trình khoáng hóa hay loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ diễn ra nhanh và hiệu quả. Đáng chú ý, trong các pha tồn tại và bề mặt của  $\text{TiO}_2$ , bề mặt (110) pha rutile được đánh giá bền nhất và có nhiều tính chất nổi bật hơn các pha khác của nó [10]. Đặc biệt, giai đoạn hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ trên bề mặt  $\text{TiO}_2$  được xem là giai đoạn quan trọng của quá trình quang xúc tác, cũng như phân hủy các hợp chất. Tuy nhiên, việc hiểu và đánh giá về giai đoạn này vẫn chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ.

Hiểu biết về sự hình thành các tương tác ngoại phân tử là rất quan trọng trong việc hiểu các quá trình xảy ra trên bề mặt vật liệu, từ đó đề xuất các vật liệu tiềm năng để hấp phụ và loại bỏ các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường [11,12]. Các công cụ mô phỏng đối với các hệ vật liệu bao gồm các chương trình tính, các phương pháp hóa học lượng tử với độ chính xác cao đã và đang cung cấp cho chúng ta sự hiểu biết sâu sắc về các hiện tượng bề mặt, đặc biệt là các tương tác ở cấp độ phân tử [11,13]. Trong số đó, các tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) mang lại sự đánh giá tốt về những tương tác bề mặt, các giá trị thu được có độ chính xác cao. Các phương pháp tiếp cận DFT với các hàm tương quan trao đổi như GGA-PBE thường mô tả kém về các tương tác yếu như van der Waals (vdW), liên kết hydrogen [14]. Do đó, các tính toán DFT kết hợp với sự bổ sung các hàm về tương tác vdW trong phiếm hàm vdW-D2 được đánh giá hiệu quả hơn phiếm hàm PBE [15]. Phiếm hàm vdW-DF2 bổ sung các hiệu chỉnh về tương tác van der Waals trong việc tối ưu hóa hình học và tính năng lượng cấu trúc, do đó có tính hiệu quả trong việc đánh giá sự hấp phụ cũng như hình thành các phức bền giữa các phân tử và bề mặt vật liệu [15]. Do vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi xem xét độ bền các cấu hình và vai trò của các tương tác bề mặt đối với quá trình hấp phụ sulfisoxazole lên trên bề mặt bền nhất của  $\text{TiO}_2$  (bề mặt rutile- $\text{TiO}_2$  (110)) sử dụng các tính toán với phiếm hàm vdW-D2.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Các cấu trúc phân tử sulfisoxazole (SFX), bề mặt rutile- $\text{TiO}_2$  (110) (ký hiệu r- $\text{TiO}_2$ ) và các phức hình thành được tối ưu hóa bằng chương trình VASP, sử dụng phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) và phiếm hàm tương

quan trao đổi có tính đến các tương tác van der Waals vdW-D2 [15,16,17]. Năng lượng phân tách sóng phẳng  $E_{\text{cut-off}}$  được thiết lập ở 500 eV, cùng với tiêu chí hội tụ năng lượng trong quá trình tối ưu tại giá trị  $1.10^{-5}$  eV. Các điểm mạng lưới  $2 \times 2 \times 1$  k-points được xem xét tại trung tâm Gamma trong trường Brillouin. Ô cơ sở sử dụng trong các tính toán có kích thước các chiều  $xyz$  tương ứng:  $14,85 \times 13,15 \times 25,00$  Å, trong đó vùng không gian trống khoảng 15 Å (theo trục z) để bỏ qua các tương tác giữa các ô cơ sở. Cấu trúc r- $\text{TiO}_2$  được xem xét trong nghiên cứu này gồm 2 lớp như chỉ ra trong Hình 1. Theo đó các vị trí tương tác trên bề mặt r- $\text{TiO}_2$  bao gồm Ti phối trí 5 ( $\text{Ti}_{5f}$ ), O phối trí 3 ( $\text{O}_a$ ) và O cầu nối ( $\text{O}_b$ ).



Hình 1: Cấu trúc bề mặt r- $\text{TiO}_2$  trong hệ khảo sát

Các giá trị năng lượng trong quá trình hấp phụ SFX trên r- $\text{TiO}_2$  được tính theo công thức:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{comp}} - E_{\text{suf}} - E_{\text{mol}}; E_{\text{int}} = E_{\text{comp}} - E_{\text{suf}}^* - E_{\text{mol}}^*;$$

$$E_{\text{df-suf}} = E_{\text{suf}} - E_{\text{suf}}^*; E_{\text{df-mol}} = E_{\text{mol}} - E_{\text{mol}}^*.$$

Trong đó  $E_{\text{comp}}$ ,  $E_{\text{suf}}$ ,  $E_{\text{mol}}$  là các giá trị năng lượng đối với phức, bề mặt và phân tử đã tối ưu.  $E_{\text{suf}}^*$  và  $E_{\text{mol}}^*$  là năng lượng điểm đơn của bề mặt, phân tử được tách ra từ các phức tối ưu và không tối ưu lại.  $E_{\text{df-suf}}$  và  $E_{\text{df-mol}}$  là năng lượng phân tách đối với bề mặt và phân tử ra khỏi các phức bền tương ứng. Thêm vào đó, các phân tích năng lượng tử để hiểu rõ sự hình thành và độ bền các tương tác bề mặt như năng lượng tách proton (DPE), ái lực proton (PA) tại các vị trí trên phân tử SFX, giản đồ thế tĩnh điện phân tử (MEP), hình học topo dựa theo thuyết AIM cho các phức hình thành được thực hiện bởi chương trình Gaussian 09 và AIM2000 tại mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p) [18,19].

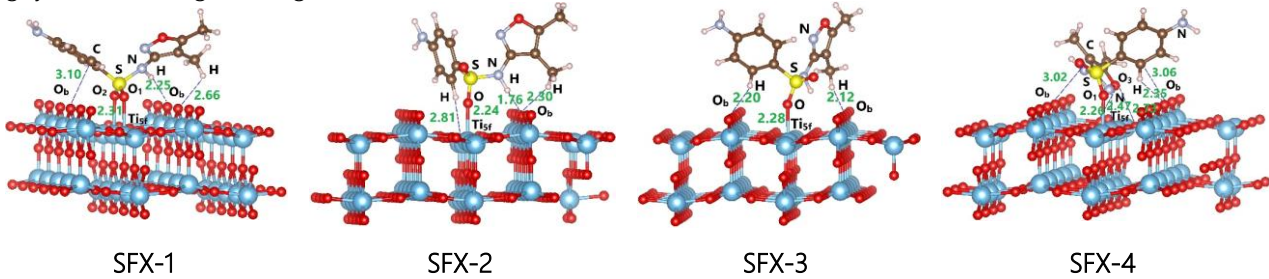
## Kết quả và thảo luận

### Cấu trúc hình học

Kết quả tối ưu hóa hình học tại phiếm hàm vdW-D2 thu được 4 cấu trúc bền (ký hiệu SFX-i,  $i = 1-4$ ) đối với sự hấp phụ SFX trên r- $\text{TiO}_2$ , như chỉ ra trên Hình 2. Kết quả cho thấy ở các phức hình thành các phân tử SFX có xu hướng sắp xếp theo chiều ngang, trải rộng lên trên bề mặt r- $\text{TiO}_2$  tại các vị trí  $\text{Ti}_{5f}$  và  $\text{O}_b$  trong sự hình thành

các tương tác bề mặt giữa  $Ti_{5f} \cdots O/N$  và  $H \cdots O_b$ . Các khoảng cách tương tác ngoại phân tử này tương ứng trong khoảng 2,24-2,47 Å và 1,76-2,71 Å. Các giá trị này đều nhỏ hơn tổng bán kính van der Waals của hai nguyên tử tham gia tương tác ( $r_{vdW}(O-H) = 2,72$  Å;

$r_{vdW}(Ti-O) = 3,39$  Å;  $r_{vdW}(Ti-N) = 3,42$  Å), và phù hợp với các công bố trước đây về sự hình thành các tương tác giữa  $Ti_{5f} \cdots O$  và  $H \cdots O_b$  trong các phức giữa các phân tử hữu cơ, kháng sinh với bề mặt  $TiO_2$  [11,12,20,21].



Hình 2: Các cấu trúc bền của sự hấp phụ SFX trên bề mặt r-TiO<sub>2</sub> (đơn vị khoảng cách Å)

Bên cạnh đó, nhiều tương tác kiểu  $Ti_{5f} \cdots O/N$  và  $N/C \cdots H \cdots O_b$  xuất hiện ở các cấu trúc **SFX-1** và **SFX-4**, nhiều hơn so với ở các phức **SFX-2**, **SFX-3**. Do đó, theo xu hướng hình thành các cấu hình hấp phụ bền trong các hệ nghiên cứu về kháng sinh trên r-TiO<sub>2</sub>, các phức **SFX-1** và **SFX-4** được nhận định bền hơn các phức **SFX-2**, **SFX-3** [11].

### Năng lượng

Các giá trị năng lượng trong quá trình hấp phụ SFX trên r-TiO<sub>2</sub> bao gồm năng lượng hấp phụ, năng lượng tương tác và năng lượng biến dạng phân tử, bề mặt được tính toán tại tiềm hàm vdW-D2 và tập hợp trong Bảng 1.

Bảng 1: Các giá trị năng lượng đối với quá trình hấp phụ SFX trên r-TiO<sub>2</sub> (đơn vị kcal.mol<sup>-1</sup>)

	SFX-1	SFX-2	SFX-3	SFX-4
$E_{ads}$	-47,3	-35,3	-29,6	-51,5
$E_{int}$	-57,2	-49,1	-36,3	-62,8
$E_{df-mol}$	2,4	8,7	1,5	3,0
$E_{df-suf}$	7,5	5,1	5,2	8,3

Như được chỉ ra ở Bảng 1, năng lượng hấp phụ ( $E_{ads}$ ) của các phức đều âm lớn, trong khoảng -35,3 đến -51,5 kcal.mol<sup>-1</sup>, do đó sự hấp phụ SFX trên r-TiO<sub>2</sub> khá mạnh. Bên cạnh đó, năng lượng tương tác ( $E_{int}$ ) giữa phân tử SFX và bề mặt r-TiO<sub>2</sub> trong khoảng -36,3 đến -62,8 kcal.mol<sup>-1</sup>, biểu hiện cho sự tương tác mạnh giữa các vị trí trên phân tử và bề mặt r-TiO<sub>2</sub>. Các giá trị năng lượng này đều gần với các giá trị tính được trong sự hấp phụ các kháng sinh khác như AP, AX, TC trên bề mặt r-TiO<sub>2</sub> [11]. Trong đó, sự hấp phụ SFX trên r-TiO<sub>2</sub> được đánh giá hơi kém hơn các kháng sinh AP, AX, CP, TC. Điều này được hiểu ở phân tử SFX, sự tương tác diễn ra tại các vị trí nhóm  $>S=O$  với  $Ti_{5f}$ ,  $O_b$  trên r-TiO<sub>2</sub>, hơi yếu hơn so với tương tác giữa các nhóm  $>C=O$ ,  $-OH$  trên phân tử AP, AX, TC trong quá trình hấp phụ.

Ngoài ra, sự biến dạng phân tử và bề mặt trong quá trình hấp phụ được xem xét trong các tính toán này. Kết quả cho thấy, năng lượng biến dạng phân tử ( $E_{df-mol}$ )

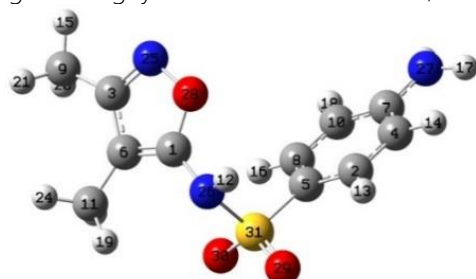
trong khoảng 1,5 – 8,7 kcal.mol<sup>-1</sup>, xấp xỉ với năng lượng biến dạng của bề mặt ( $E_{df-suf}$  trong khoảng 5,1 – 8,3 kcal.mol<sup>-1</sup>). Kết quả này phù hợp với các khảo sát trước đây về sự hấp phụ các phân tử kháng sinh trên bề mặt TiO<sub>2</sub> [11].

### Sự hình thành và vai trò các tương tác bề mặt

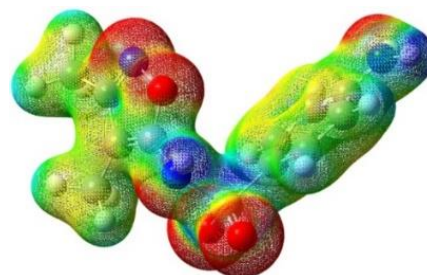
#### Một số đặc trưng của phân tử SFX

Để đánh giá khả năng hình thành các tương tác giữa các vị trí trên phân tử SFX với bề mặt r-TiO<sub>2</sub>, chúng tôi tiến hành tính toán giản đồ thế tĩnh điện phân tử, cũng như năng lượng tách proton, ái lực proton tại các vị trí. Kết quả được minh họa trên Hình 3 và tập hợp trong Bảng 2. Giản đồ thế tĩnh điện phân tử (MEP) cho thấy các vị trí O và N cho trong Bảng 2 có mật độ điện tử âm cao (vùng màu đỏ), do đó chúng tương tác đáng kể với các

vùng điện tích dương như vị trí  $Ti_{5f}$  trên bề mặt  $r-TiO_2$  để tạo thành tinh điện tương tác hấp dẫn khi hình thành phức tạp. Các vùng âm tính cao được tìm thấy ở các vị trí khác nhau đối với SFX như thể hiện trong Hình 3. Điều này dẫn đến khả năng hình thành các tương tác trên bề mặt là khá mạnh đối với SFX. Trong khi đó, mật độ electron dương lớn ở nguyên tử H của liên kết N-H, C-



H tương tác thuận tiện với các vị trí O tích điện âm nằm trên bề mặt  $r-TiO_2$  để tạo thành liên kết hydrogen  $C(N)-H\cdots O_b$ . Các liên kết hydrogen kiểu  $N-H\cdots O_b$  được hình thành thuận lợi hơn  $C-H\cdots O_b$  do mật độ dương ở nguyên tử H trong liên kết N-H cao hơn so với liên kết C-H.



Hình 3: Cấu trúc tối ưu và giản đồ thể tích điện phân tử tại mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p) (isovalue = 0,02 au; vùng giá trị thể trong khoảng  $-5.10^{-5} - 0,20 e$ ) (các nguyên tử H, C, N, O, S tương ứng các hình cầu màu trắng, xám, xanh, đỏ và vàng)

Bảng 2: Năng lượng tách proton (DPE), ái lực proton (PA) tại các vị trí trên phân tử SFX ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p) (đơn vị  $kcal.mol^{-1}$ )

PA	O29/O30(a)	O28(b)	N25(b)	N26(c)	N27(d)
	203,6/202,9	183,2	221,7	213,1	200,0
DPE	C2-H13(e)	C4-H14(e)	N26-H12(c)	N27-H17(d)	
	382,6	381,7	341,9	353,1	

(a- nhóm  $-SO_2$ ; b- dị vòng 5; c- nhóm  $-NH$ ; d- ở nhóm  $-NH_2$ ; e- vòng benzene)

Thêm vào đó, ái lực proton (PA) của các nguyên tử và năng lượng tách proton (DPE) tại các liên kết được thể hiện trong Bảng 2 cũng ước tính khả năng và độ bền của các tương tác hình thành trên bề mặt đối với phân tử SFX. Kết quả tính cho thấy các giá trị PA giảm từ vị trí N25 trong dị vòng năm cạnh đến N26 trong nhóm  $-NH$ , tiếp đến O29(30) trong nhóm  $SO_2$ , N27 trong nhóm  $-NH_2$  và cuối cùng là O28 trong dị vòng ở phân tử SFX. Do đó, sự tương tác giữa các vị trí này với các vị trí  $Ti_{5f}$  trên  $r-TiO_2$  với N25 bền hơn với N26, O29(30) và bền hơn ở các vị trí N27, O28. Hơn nữa, các liên kết hydrogen giữa  $H\cdots O_b$  được hình thành trên bề mặt đối với phân tử ưu tiên tại các liên kết N26-H12 hơn liên kết N27-H17 và kém nhất ở các liên kết C-H.

Mặt khác, ở các phức giữa AP, AX hay TC với  $r-TiO_2$ , sự hình thành các liên kết hydrogen bền giữa  $O-H\cdots O_b$  được đánh giá thuận lợi hơn ở liên kết  $C(N)-H\cdots O$  trong hệ SFX với  $r-TiO_2$ . Điều này có được do DPE(O-H) trong các phân tử kháng sinh này (khoảng  $334 kcal.mol^{-1}$ ) nhỏ hơn DPE(N-H) hay DPE(C-H) trong SFX [11]. Ngoài ra, ái lực proton tại O (trong  $>C=O$ , khoảng  $216-235 kcal.mol^{-1}$ ) ở các phân tử kháng sinh khác như AP, AX, TC cao

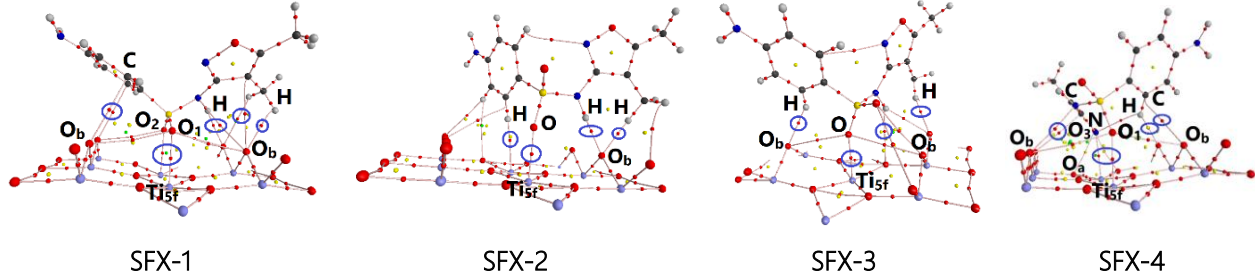
hơn tại O (trong  $>S=O$ , khoảng  $204 kcal.mol^{-1}$ ) ở SFX, nên các tương tác tinh điện  $Ti_{5f}\cdots O$  hình thành trong các cấu hình hấp phụ đối với SFX trở nên kém bền hơn so với AP, AX, TC [11]. Từ các đánh giá về khả năng hình thành liên kết hydrogen giữa  $H\cdots O_b$  và tương tác  $Ti_{5f}\cdots O$  thấy rằng sự hình thành các phức bền cũng như sự hấp phụ SFX trên  $r-TiO_2$  yếu hơn so với AP, AX, TC.

#### Phân tích AIM

Để minh chứng rõ hơn cho sự hình thành các tương tác ngoại phân tử trong quá trình hấp phụ, chúng tôi tiếp tục thực hiện các phân tích hình học topo dựa trên thuyết AIM. Kết quả tính toán được hiển thị ở Hình 4 và trình bày trong Bảng 3. Để đơn giản trong các tính toán, dựa trên đánh giá về sự hình thành các tương tác bề mặt trong các nghiên cứu trước đây [11,20,21], các lớp  $TiO_2$  thứ hai trở xuống (thể hiện tính chất vật liệu khối) trong các cấu hình hấp phụ được bỏ qua, chỉ xem xét lớp đầu tiên (thể hiện tính chất bề mặt) trong các tính toán AIM. Kết quả phân tích hình học topo của các phức cho thấy có sự xuất hiện các điểm tới hạn liên kết (BCP,

hình cầu màu đỏ được khoanh tròn) tại các vị trí tiếp xúc ở các tương tác ngoại phân tử  $Ti_{5f} \cdots O/N$ ,  $H \cdots O_b$ . Thêm vào đó, các giá trị của mật độ electron ( $\rho(r)$ ) tại các BCP giữa  $Ti_{5f} \cdots O$ ,  $Ti_{5f} \cdots N$ ,  $H \cdots O_b$  tương ứng trong khoảng 0,034-0,043 au, khoảng 0,012 au và 0,005-0,029 au (Bảng 3). Tất cả các giá trị đều nằm trong giới hạn của các tương tác không cộng hóa trị [19]. Do đó, các tương

tác hình thành giữa các vị trí tiếp xúc trên có bản chất không cộng hóa trị. Thêm vào đó, tổng năng lượng mật độ ( $H(r)$ ) tại các BCP  $Ti_{5f} \cdots O$ ,  $H \cdots O_b$  hay  $O \cdots C/O$  ở các phức có giá trị dương nhỏ, minh chứng thêm thuộc tính không cộng hóa trị của các tương tác ngoại phân tử trong các phức.



Hình 4: Hình học topo của các cấu trúc khảo sát

Đáng chú ý, tại các BCP  $Ti_{5f} \cdots N$ ,  $N-H \cdots O_b$  ở các phức **SFX-2**, **SFX-4**, giá trị  $H(r)$  âm nhỏ, cho thấy các tương tác này có một phần tính chất cộng hóa trị. Các tương tác  $Ti_{5f} \cdots O/N$  trong phức có giá trị  $\rho(r)$  khá lớn, thể hiện độ bền cao của chúng, và đóng góp lớn vào độ bền của phức. Như một hệ quả, các phức **SFX-1** và **SFX-4** bền hơn các phức **SFX-2**, **SFX-3**. Việc xuất hiện liên kết hydrogen bền kiểu  $N-H \cdots O_b$  trong phức **SFX-2** dẫn đến

nó bền hơn so với **SFX-3**. Các kết quả tính toán về đặc trưng hình học topo trong phân tích AIM này khá phù hợp với năng lượng hấp phụ và năng lượng tương tác của các phức như phân tích ở trên. Bên cạnh đó, một số tương tác yếu khác như chalcogen ( $O \cdots O$ ), tetrel ( $O \cdots C$ ) được tìm thấy trong các phức khảo sát. Các tương tác này cũng góp phần làm bền các cấu trúc hấp phụ thu được.

Bảng 3: Phân tích AIM cho các hình học topo ở Hình 3 tại B3LYP/6-31+G(d,p)

	BCPs	$\rho(r)$ (au)	$\nabla^2(\rho(r))$ (au)	$H(r)$ (au)
SFX-1	$O_1 \cdots Ti_{5f}$	0,041	0,173	0,001
	$O_2 \cdots Ti_{5f}$	0,038	0,176	0,003
	$N-H \cdots O_b$	0,013	0,040	0,001
	$C-H \cdots O_b$	0,007	0,026	0,001
	$C_6 \cdots O_b$	0,007	0,025	0,001
	$C_6 \cdots O_b$	0,006	0,022	0,001
SFX-2	$O \cdots Ti_{5f}$	0,051	0,260	0,002
	$N-H \cdots O_b$	0,033	0,097	-0,001
	$C-H \cdots O_b$	0,021	0,065	0,001
	$C-H \cdots Ti_{5f}$	0,010	0,019	0,000
SFX-3	$O \cdots Ti_{5f}$	0,040	0,189	0,002
	$N-H \cdots O_b$	0,005	0,019	0,001
	$C-H \cdots O_b$	0,016	0,052	0,001
	$(H_3)C \cdots O_b$	0,019	0,060	0,001
	$O \cdots O_b$	0,007	0,024	0,001
SFX-4	$O_1 \cdots Ti_{5f}$	0,042	0,207	0,003
	$N \cdots Ti_{5f}$	0,035	0,112	-0,001
	$O_3 \cdots O_a$	0,014	0,053	0,002
	$O_3 \cdots O_a$	0,014	0,052	0,002
	$C-H \cdots O_b$	0,012	0,040	0,002
	$(H_3)C \cdots O_b$	0,006	0,022	0,001
	$C_6 \cdots O_b$	0,008	0,030	0,002

$O_a$ ,  $O_b$ ,  $Ti_{5f}$  thể hiện ở Hình 1,  $C_6$  chỉ cho C vòng benzene

Ngoài ra, các kết quả thu được trong nghiên cứu này có sự tương quan tốt với các nghiên cứu trước đây khi khảo sát sự tương tác giữa các phân tử với bề mặt  $r\text{-TiO}_2$  [11,20,21]. Cụ thể, các kết quả tính toán cho thấy các giá trị  $\rho(r)$  tại các BCP  $\text{Ti}_{5f}\cdots\text{O}$ ,  $\text{H}\cdots\text{O}_b$  trong phức bền nhất **SFX-4** nhỏ hơn trong các phức bền nhất giữa AP, AX, TC với  $r\text{-TiO}_2$  [11]. Kết quả, độ bền các tương tác cũng như độ bền các phức của hệ SFX &  $r\text{-TiO}_2$  kém hơn so với các hệ AP, AX, TC &  $r\text{-TiO}_2$ .

## Kết luận

Sử dụng các tính toán phiếm hàm mật độ (DFT) kết hợp với sự xem xét các tương tác van der Waals (vdW-D2), chúng tôi thu được 4 cấu trúc bền đối với sự hấp phụ sulfisoxazole (SFX) trên bề mặt (110) của rutile- $\text{TiO}_2$  ( $r\text{-TiO}_2$ ). Năng lượng hấp phụ của các cấu hình trong khoảng  $-29,6$  đến  $-51,5$  kcal.mol<sup>-1</sup>. Các phức được làm bền bởi các tương tác tĩnh điện giữa các vị trí  $\text{Ti}_{5f}$  và các vùng mật độ điện tích âm lớn ở O (nhóm  $>\text{S}=\text{O}$ ) và N (trong dị vòng 5 cạnh) trong phân tử SFX và sự cộng kết của các tương tác yếu khác như liên kết hydrogen kiểu C/N-H $\cdots$ O. Sự hình thành và độ bền các tương tác bề mặt được làm rõ bởi phân tích AIM cho các phức và các đánh giá về DPE và PA, giản đồ MEP tại các vị trí trong phân tử SFX. Kết quả tính toán cho thấy quá trình hấp phụ SFX trên  $r\text{-TiO}_2$  theo kiểu hấp phụ hóa học. Sự sắp xếp phân tử SFX trên  $r\text{-TiO}_2$  trong các phức có xu hướng trải rộng theo chiều ngang với sự tiếp xúc lớn thuận lợi cho việc hình thành nhiều tương tác bền giữa các vị trí  $\text{Ti}_{5f}$ ,  $\text{O}_b$  với O, N, C, H.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Chương trình học bổng sau tiến sĩ trong nước của Quỹ đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), mã số VINIF.2022.STS.19.

## Tài liệu tham khảo

1. P. Grenni, V. Ancona, A. B. Caracciolo, *Microchem. J.* 136 (2018) 25–39. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.02.006>
2. K. Kümmerer, *Chemosphere* 75 (2009) 417-434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
3. M. Gonzalez-Pleiter, S. Gonzalo, I. Rodea-Palomares, F. Leganes, R. Rosal, K. Boltes, E. Marco, F. Fernandez-Piñas, *Water Res.* 47 (2013) 2050–2064. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.020>
4. I. Michael, L. Rizzo, C. S. Mc Ardell, C. M. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot and D. Fatta-Kassinou,

- Water Res.* 47 (2013) 957-995. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.027>
5. J. Niu, L. Zhang, Y. Li, J. Zhao, S. Lv and K. Xiao, *J. Environ. Sci.* 25 (2013) 1098-1106. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60167-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60167-3)
6. Y. Hu, L. Jiang, T. Zhang, L. Jin, Q. Han, D. Zhang, K. Lin, C. Cui, *J. Hazard. Mater.* 360 (2018) 364-372. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.012>
7. Y. Song, J. Jiang, J. Ma, Y. Zhou, U. von Gunten, *Water Res.* 153 (2019) 200-207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.011>
8. A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
9. F. Zhang, X. Wang, H. Liu, C. Liu, Y. Wan, Y. Long and Z. Cai, *Appl. Sci.* 9 (2019) 2489(1-43). <https://doi.org/10.3390/app9122489>
10. U. Diebold, *Appl. Phys. A* 76 (2003) 681–687. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-2004-5>
11. N. N. Tri, H. Q. Dai, A. J. P. Carvalho, M. T. Nguyen and N. T. Trung, *Surf. Sci.* 703 (2021) 121723(1-8). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121723>
12. G. T. Andrew, L. S. Karen, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 4207-4217. <https://doi.org/10.1039/C2CS35057B>
13. R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*, WILEYVCB Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2005.
14. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
15. K. Lee, E. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth, *Physical Review B* 82 (2010) 081101(1-4). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.081101>
16. J. Hafner, *J. Com. Chem.* 29 (2008) 2044–2078. <https://doi.org/10.1002/jcc.21057>
17. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev.* 59 (1999) 1758-1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
18. M. J. Frisch et al. *Gaussian 09 (Revision B.01)*, Wallingford, CT: Gaussian, 2010.
19. R. F. W. Bader. *Atoms in molecules: A quantum theory*, Oxford: Oxford University Press, 1990.
20. N. N. Tri, H. Q. Dai, N. T. Trung, *Vietnam J. Sci. Tech.* 57(4) (2019) 449-456. <https://doi.org/10.15625/2525-2518/57/4/13298>
21. N. N. Tri, H. Q. Dai, N. T. Trung, *Vietnam J. Chem.* 56(6) (2018) 751-756. <https://doi.org/10.1002/vjch.201800082>