

Teoriniai titano dioksido nanodalelių geometrinės struktūros evoliucijos tyrimai

Theoretical investigation of geometrical structure evolution of titanium dioxide nanoparticles

Žilvinas Rinkevičius^{1,2}, Marius Kaminskas¹, Paulius Palevicius¹, Minvydas Ragulskis¹, Kristina Bočkutė¹, Mantas Sriubas¹, Giedrius Laukaitis¹

¹Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas, Studentų g. 50, LT-51368 Kaunas

²Karališkasis technologijos institutas, Inžinierinių chemijos, biotechnologijos ir sveikatos mokslų mokykla, Malvinas vėg. 10, SE-10691, Stokholmas
zilvinas.rinkevicius@ktu.lt

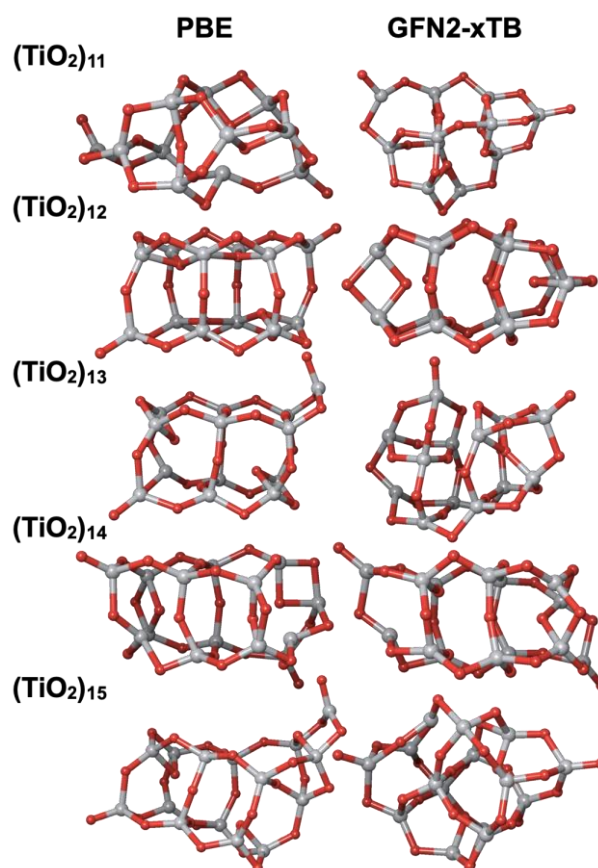
Mažos titano dioksido nanodalelės, $(\text{TiO}_2)_n$ $n=1-60$, pasižymi kompleksiniais potencinės energijos paviršiais su daugybe lokalių minimumų, ir esant normalioms sąlygoms kiekviena nanodalelė turi keletą statistškai reikšmingų konformerų. Šių konformerų identifikavimas yra sudėtinga problema, kuri reikalauja skaitmeniškai brangių skaičiavimų naudojant elektroninės struktūros metodus suporuotus su efektyviu potencinės energijos paviršių analizės algoritmu. Iki šiol, dėl didelių skaičiavimų kaštų buvo atlikta tik $(\text{TiO}_2)_n$ $n=1-15$ nanodalelių mažiausios energijos konformerų paieška naudojant tankio funkcionalo teorijos (DFT) metodus. Šiame pranešime pristatysime mažiausios energijos konformerų paieškos rezultatus gautus $(\text{TiO}_2)_n$ $n=1-60$ nanodalelėms. Šis tyrimas buvo atliktas panaudojant autorių sukurtą mažiausios energijos konformerų identifikavimo (TG-OPT) metodą, kuriame nanodalelės elektroninė struktūra aprašoma pusiau empiriniu GFN2-xTB metodu [1] ir potencinės energijos paviršius analizuojamas genetiniu medžio augimo algoritmu su panašumo indekso kontrolės funkcija.

TG-OPT metodo tikslumas bei efektyvumas buvo įvertintas palyginant šiuo bei DFT metodais gautas konformerų geometrinės struktūras $(\text{TiO}_2)_n$ $n=1-15$ nanodalelėms. Mažiausioms $(\text{TiO}_2)_n$ $n=1-5$ nanodalelėms TG-OPT metodas leidžia pasiekti geometrinių parametrų tikslumą panašų arba geresnį už įvairius DFT metodus. Didesnėms $(\text{TiO}_2)_n$ $n=6-15$ nanodalelėms TG-OPT metodu nustatytos žemiausios energijos konformerų geometrinės struktūros skiriasi nuo konformerų struktūrų gautų DFT metodais (žr. pav. 1) bei Jakarto panašumo indeksai tarp šių struktūrų svyruoja nuo 0.2 iki 0.7. Detalesnė geometrinių skirtumų analizė tarp konformerų struktūrų gautų TG-OPT bei DFT metodais rodo, kad TG-OPT metodas nustato Ti-O cheminių ryšių ilgus 0.05-0.27 Å trumpesnius už nustatytus DFT metodais, bei nustato kampus tarp dviejų Ti-O cheminių ryšių 5.1-10.8° didesnius už nustatytus DFT metodais.

TG-OPT metodu nustatytų žemiausios energijos unikalių konformerų kiekis laipsniškai didėja didėjant TiO_2 nanodalelės matmenims bei $(\text{TiO}_2)_{60}$ nanodalelės atveju pasiekia 513 statistškai svarbius konformerus. Detali konformerų geometrinės struktūros analizė rodo, kad pradėdant nuo $(\text{TiO}_2)_{40}$ visos nanodalelės turi branduolį su tipine rutilo kristaline gardele. Šio branduolio geometriniai parametrai (Ti-O cheminių ryšių ilgai, bei kampai tarp Ti-O cheminių ryšių) pradeda

sutapti su rutilo gardelės geometriniais parametrais kietame kūne pradėdant nuo $(\text{TiO}_2)_{56}$ nanodalelės.

Visi $(\text{TiO}_2)_n$ $n=1-60$ nanodalelių tyrimai TG-OPT metodu buvo atlikti naudojant VeloxChem programą [2].



1 pav. TiO_2 nanodalelių žemiausios energijos konformerai gauti TG-OPT ir DFT metodais.

Reikšminiai žodžiai: TiO_2 nanodalelės, potencinės energijos paviršių tyrimai, nanodalelių konformerai

Literatūra

- [1] C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci., **11**, e1493S (2021).
- [2] Z. Rinkevičius, X. Li, O. Vahtras, K. Ahmadzadeh, M. Brand, M. Ringholm, N. H. List, M. Scheurer, M. Scott, A. Dreuw, et al., Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. **10**, e1457 (2020).