

Nekompensuotųjų ryšių modeliavimas funkcionalizuotuose nanodeimantuose

Modeling of dangling bonds in functionalized nanodiamonds

Šarūnas Masys¹, Valdas Jonauskas¹, Žilvinas Rinkevičius^{2,3}

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius

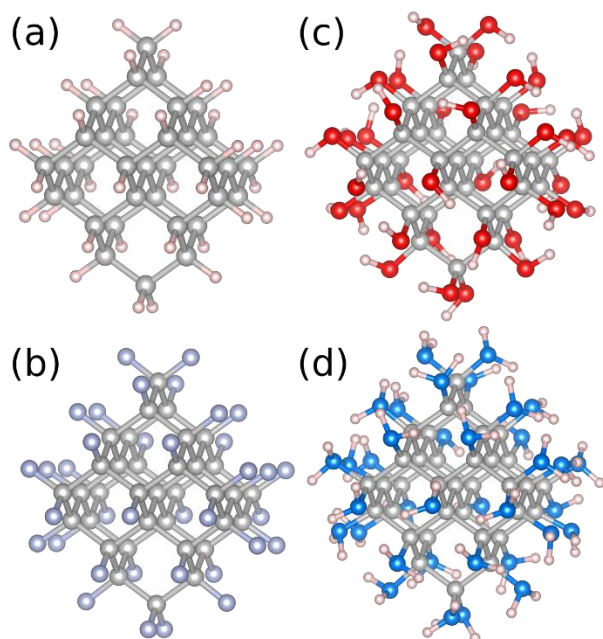
²Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas, Studentų g. 50, LT-51368, Kaunas

³Karališkasis technologijos institutas, Chemijos, biotechnologijos ir sveikatos inžinerijos mokslų mokykla, Malvinos kel. 10, SE-10691, Stokholmas

sarunas.masys@tfai.vu.lt

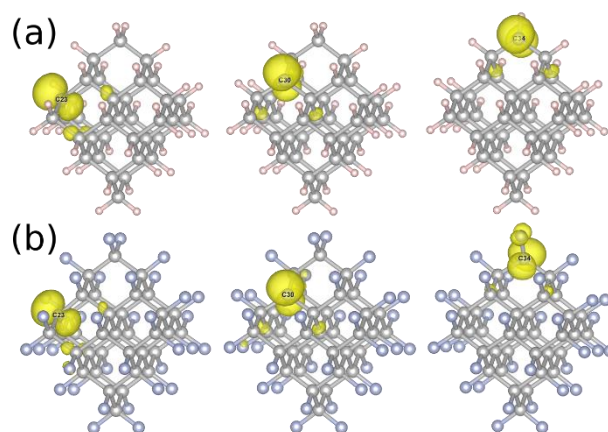
Nekompensuoti ryšiai yra vieni iš dažniausiai nanodeimantuose aptinkamų paramagnetinių defektų [1]. Kadangi nanodeimantus, arba deimanto nanodaleles, tikimasi panaudoti biomedicinos srityje pritaikant magnetinio rezonanso atvaizdavimo technologiją [2,3], dideliame jų efektyvumui užtikrinti svarbu gerai išmanyti nekompensuotųjų ryšių susidarymo ypatumus. Todėl savo darbe mes tankio funkcionalo teorijos rėmuose atliekame šių paramagnetinių defektų modeliavimą.

Tyrimams pasirinktos eksperimentiškai realizuotos arba netgi komerciškai prieinamos paviršiaus funkcinės grupės [4,5]: H, F, OH ir NH₂. Oktaedrinė – viena iš įprasiausių nanodeimantų formų [6], tad tokio pavidalo nanodeimantai, padengti minėtomis funkcinėmis grupėmis, pavaizduoti 1 pav.



1 pav. Oktaedrinės formos C₃₅ dydžio nanodeimantai, padengti (a) H, (b) F, (c) OH ir (d) NH₂ funkcinėmis grupėmis.

Nekompensuotųjų ryšių modeliavimas funkcinėmis grupėmis padengtuose nanodeimantuose buvo atliktas ORCA kvantinės chemijos paketu [7,8] panaudojant PBEh-3c metodą [9]. Atsižvelgus į oktaedrinės formos simetriją, H ir F funkcionalizacijos atvejais pilną analizę pavyko atlikti apsiribojus 6 modeliais, pavaizduotais 2 pav., kai OH ir NH₂ atvejais iš viso prirėkė 72 modelių.



2 pav. Elektronų sukinių tankio pasiskirstymas (geltona) kuomet nekompensuoti ryšiai suformuojami (a) H ir (b) F funkcinėmis grupėmis padengtuose nanodeimantuose.

Atliktas modeliavimas rodo, kad H ir F funkcinės grupės, nors ir sudarydamos geometriškai identišką nanodeimantų sistemas, energetiniu požiūriu elgiasi skirtingai, nes, pavyzdžiui, žemiausios energijos nekompensuotųjų ryšių padėtys nesutampa. Iš kitos pusės, OH ir NH₂ funkcinėmis grupėmis padengtų nanodeimantų žemiausios energijos nekompensuotųjų ryšių padėtys sutampa, bet skiriasi nuo tų, kurios nustatytos H ir F funkcionalizacijoms. Verta paminėjimo ir tai, jog OH ir NH₂ atvejais stebimas itin didelis energijos skirtumas tarp įvairiose geometrinėse pozicijose lokalizuotų nekompensuotųjų ryšių. Bendrai paėmus, gauti rezultatai yra ypač svarbūs vertinant tokių sistemų paramagnetinio elektronų rezonanso parametrus, pavyzdžiui, elektroninį *g*-tenzorį.

Reikšminiai žodžiai: nanodeimantai, tankio funkcionalo teorija, modeliavimas, nekompensuoti ryšiai.

Literatūra

- [1] A. I. Shames, A. M. Panich, *Nanodiamonds: Advanced material analysis, properties and applications* (Elsevier, Amsterdam, 2017).
- [2] D. E. J. Waddington *et al.*, *Nat. Commun.* **8**, 15118 (2017).
- [3] D. E. J. Waddington *et al.*, *Sci. Rep.* **9**, 5950 (2019).
- [4] A. Krueger, D. Lang, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 890 (2012).
- [5] M. Chipaux *et al.*, *Small* **14**, 1704263 (2018).
- [6] A. S. Bamard, *Nanotechnology* **24**, 085703 (2013).
- [7] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2**, 73 (2012).
- [8] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **8**, e1327 (2018).
- [9] S. Grimme *et al.*, *J. Chem. Phys.* **143**, 054107 (2015).