

Nanodeimantų paramagnetinių defektų geometrijos optimizavimas taikant sparčiuosius metodus

On the geometry optimization of paramagnetic defects in nanodiamonds applying the fast methods

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

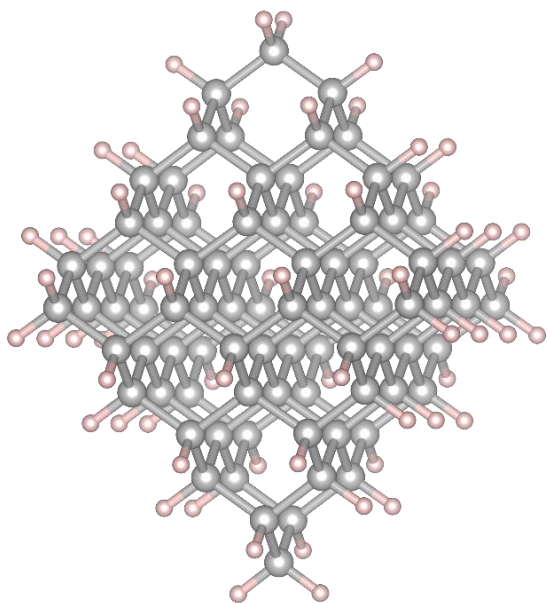
¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius

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

Nanodeimantus, arba deimanto nanodaleles, dėl unikalios jų mechaninių, fizikinių bei cheminių savybių rinkinio tikimasi panaudoti tokiose srityse kaip nanokompozitai, tribologija ar nanomedicina [1]. Kalbant apie pastarąją, paramagnetiniai defektai atlieka kertinį vaidmenį vizualizuojant nanodeimantus tiek fluorescencijos pagrindu, tiek magnetinio rezonanso pagrindu technologijomis, todėl labai svarbu juos tinkamai identifikuoti.

Šiame darbe atliekamas 30 paramagnetinių defektų, įterptų į $C_{84}H_{64}$ dydžio nanodeimantą (žr. 1 pav.), geometrijos optimizavimas taikant kelis populiarius sparčiuosius metodus: PBEh-3c [2], r²SCAN-3c [3], B97-3c [4], HF-3c [5] bei GFN2-xTB [6]. Visi skaičiavimai atlikti ORCA kvantinės chemijos paketu [7, 8].



1 pav. Oktaedrinės formos $C_{84}H_{64}$ dydžio nanodeimantas. Pilki rutuliukai žymi anglies, o rožiniai vandenilio atomus.

Lyginant optimizuotas paramagnetinių defektų geometrijas su atskaitinėmis geometrijomis, gautomis PBE0/def2-TZVP lygmeniu [9, 10], pagrindinis dėmesys yra skiriamas ne tik svarbiausių ryšių ilgių, bet ir atskaitinių elektroninio g -tenzorius verčių

atkuriamumui. Kaip žinia, elektroninis g -tenzorius yra vienas iš svarbiausių paramagnetinio elektronų rezonanso parametrų, leidžiančių detalai analizuoti paramagnetinio defekto geometrinę struktūrą bei sukinių pasiskirstymą.

Gauti rezultatai rodo, jog PBEh-3c, r²SCAN-3c ir B97-3c tikslumas yra gana panašus ir gali būti laikytinas geru: vidutiniai ryšių ilgių nuokrypiai nuo atskaitinių verčių atitinkamai siekia 1.74, 1.42 ir 1.47 pm, o izotropinių elektroninio g -tenzorius verčių nuokrypiai yra 170, 150 ir 157 milijoninės dalys (ppm). Tačiau verta paminėti, jog nei vienas iš šių metodų nesugebėjo tiksliai atkurti visų paramagnetinių defektų atskaitinių geometrijų, todėl nagrinėjant didesnes sistemas rekomenduojame juos taikyti pasirinktinai – priklausomai nuo konkretaus paramagnetinio defekto nanodeimante. HF-3c ir GFN2-xTB tikslumą galima atitinkamai laikyti prastu ir vidutinišku, nes jų vidutiniai ryšių ilgių nuokrypiai siekia 7.27 ir 7.14 pm, o izotropinių elektroninio g -tenzorius verčių nuokrypiai yra 1054 ir 496 ppm.

Atkreiptinas dėmesys į tai, jog kai kurių paramagnetinių defektų, pavyzdžiui nikelio ar titano pagrindu, elektroninio g -tenzorius vertės yra ypač jautrios geometrinei konfigūracijai, nes net ir nedideli ryšių ilgių nuokrypiai lemia itin didelius elektroninio g -tenzorius verčių pokyčius. Todėl tiksliai atkuriamos paramagnetinių defektų geometrijos yra labai svarbios tinkamai jų identifikacijai.

Reikšminiai žodžiai: geometrijos optimizavimas, nanodeimantai, paramagnetiniai defektai, elektroninis g-tenzorius.

Literatūra

- [1] S. L. Y. Chang *et al.*, ACS Nano **16**, 8513 (2022).
- [2] S. Grimme *et al.*, J. Chem. Phys. **143**, 054107 (2015).
- [3] S. Grimme *et al.*, J. Chem. Phys. **154**, 064103 (2021).
- [4] J. G. Brandenburg *et al.*, J. Chem. Phys. **148**, 064104 (2018).
- [5] R. Sure *et al.*, J. Comput. Chem. **34**, 1672 (2013).
- [6] C. Bannwarth *et al.*, J. Chem. Theory Comput. **15**, 1652 (2019).
- [7] F. Neese, WIREs Comput. Mol. Sci. **2**, 73 (2012).
- [8] F. Neese, WIREs Comput. Mol. Sci. **8**, e1606 (2022).
- [9] C. Adamo *et al.*, J. Chem. Phys. **110**, 6158 (1999).
- [10] F. Weigend *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3297 (2005).