

УДК 666.233

## ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В НАНОАЛМАЗЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПРОТОНОДОНОРНЫМИ ГРУППАМИ

© 2020 г. А. В. Петров\*, К. Н. Семенов, И. В. Мурин

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 190034 Россия  
\*e-mail: a.petrov@spbu.ru*

Поступило в Редакцию 22 декабря 2019 г.  
После доработки 22 декабря 2019 г.  
Принято к печати 28 декабря 2019 г.

Квантово-химическим методом функционала плотности изучены зарядовые состояния атомов водорода, которые принадлежат протонодонорным группам (ОН, СОН, СООН, Н), модифицирующим поверхность нанодиамаза. Наиболее высокий заряд атома водорода имеет нанодиамаз, модифицированный гидроксильными группами.

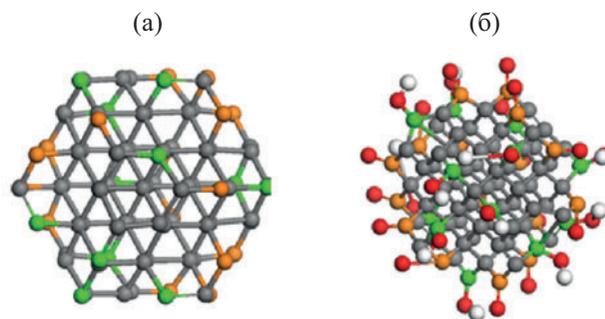
**Ключевые слова:** нанодиамаз, метод функционала плотности

**DOI:** 10.31857/S0044460X2005025X

Большое внимание к детонационным нанодиамазам обусловлено широким спектром применения этого углеродного материала в различных областях – от медицины до альтернативной энергетики. Химическая модификация нанодиамазов позволяет значительно изменить их физико-химические свойства в направлении необходимой области применения [1, 2]. От присутствия полярных функциональных групп зависит взаимодействие частицы нанодиамаза в полярных растворителях. В этой связи важным становится исследование свойств модифицированного нанодиамаза в водных растворах и возможности депротонирования протонодонорных групп. Это существенно как для создания медицинских препаратов на его основе, так и для изучения возможности агрегации частиц модифицированного нанодиамаза и устойчивости периферической оболочки [3, 4].

Главное внимание уделено нами изучению зарядовых состояний атомов водорода, которые принадлежат протонодонорным группам, модифицирующим поверхность нанодиамаза. Величина

заряда на атоме водорода характеризует легкость его гидратации и последующие химические превращения модифицированного нанодиамаза. В качестве протонодонорных групп были исследованы ОН, СОН, СООН и атом водорода. В настоящее время отсутствует анализ зарядовых состояний групп в модифицированных нанодиамазах, необходимый для понимания природы химической связи в этих структурах.



Частицы нанодиамаза: исходная (а), модифицированная карбонильными и гидроксильными группами (б).

Для изучения зарядовых состояний применяли расчетный квантово-химический метод функционала плотности. Модель наноалмаза была представлена наночастицей кристаллического алмаза с 87 атомами в своем составе, размером около 1 нм (см. рисунок, а). Во всех модифицированных моделях сохранялись 16 карбонильных групп, которые полностью насыщали двойные валентные связи, образованные граничными атомами частицы наноалмаза. К оставшимся на поверхности 12 углеродным атомам добавлялись протондорные группы с образованием химической связи (см. рисунок, б).

Для расчета электронной структуры применяли метод теории функционала плотности, реализованный на атомном базисе в программе DMol<sup>3</sup> [5] программного пакета Materials Studio [6]. Расчеты проводили с функционалом плотности PBE [7] в полноэлектронном подходе с базисом DNP 4.4, включающим поляризационные поправки. Геометрию структуры наночастицы оптимизировали в вакууме и воде (модель COSMOS). Заряды оценивали по схеме Малликена. Зарядовые состояния (в единицах заряда электрона) атомов водорода в модифицированных наноалмазах приведены ниже.

Группа	ОН (вакуум)	ОН (вода)	СОН (вакуум)	СОН (вода)	СООН (вакуум)	СООН (вода)	Н (вакуум)	Н (вода)
Заряд	0.252	0.306	0.105	0.127	0.247	0.290	0.063	0.079

Как видно из результатов расчетов, наиболее высокий заряд атома водорода имеет наноалмаз, модифицированный гидроксильными группами. В карбоксильных группах в перераспределении заряда участвует углеродный атом этой группы, что уменьшает смещение электронной плотности с атома водорода, на атом кислорода. Такая же ситуация и в альдегидной группе, но отсутствие второго атома кислорода, по сравнению с карбоксильной группой, значительно снижает положительный заряд атома водорода. При насыщении свободных валентностей атомов углерода атомами водорода заряды атомов водорода минимальны.

При расчетах методом молекулярной динамики важную роль играют электростатические взаимодействия, обеспечивающие максимальный вклад в межатомные взаимодействия на больших расстояниях. Поэтому рассчитанные заряды для модифицированных наноалмазов позволяют оценить относительную энергию взаимодействия с дипольными молекулами растворителя или реагента.

Таким образом, наиболее эффективное взаимодействие наноалмаза с водой и более легкий отрыв протона происходит при модифицировании поверхности наноалмаза гидроксильными группами, что необходимо учитывать при использовании его в качестве добавок в композиционные материалы или при синтезе его производных в водной среде.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-08-01651) с использованием вычислительных ресурсов Вычислительного центра Санкт-Петербургского государственного университета.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lai L., Barnard A. S.* // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. Vol. 15. P. 989. DOI: 10.1166/jnn.2015.9735
2. *Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Yu.* // *Nature. Nanotechnology.* 2012. Vol. 7. P. 209. doi 10.1038/NNANO.2011.209
3. *Lai L., Barnard A.S.* // *Nanoscale.* 2014. Vol. 6. P. 14185. doi 10.1039/c4nr05363j
4. *Datta A., Kirca M., Fu Y., To A.C.* // *Nanotechnology.* 2011. Vol. 22. P. 065706. doi 10.1088/0957-4484/22/6/065706
5. *Delley B.* // *J. Chem. Phys.* 2000. Vol. 113. P. 7756. doi 10.1063/1.1316015
6. *BIOVIA Materials Studio.* <http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/>
7. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865

# Charge States of Hydrogen Atoms in A Nanodiamond Modified by the Proton-Donor Groups

A. V. Petrov\*, K. N. Semenov, and I. V. Murin

*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 190034 Russia*

*\*e-mail: a.petrov@spbu.ru*

Received December 22, 2019; revised December 22, 2019; accepted December 28, 2019

The quantum-chemical method of the density functional was used for studying the charge states of hydrogen atoms belonging to the proton-donor groups (OH, COH, COOH, H) that modify the nanodiamond surface. The highest charge of the hydrogen atom has a nanodiamond modified with hydroxyl groups.

**Keywords:** nanodiamond, density functional method