

А. Ф. Исхаков, К. А. Романова, Ю. Г. Галяметдинов

КВАНТОВО–ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ АГЕНТОВ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ZnS И CdS

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, полупроводниковые квантовые точки, поверхностные агенты, теория функционала плотности, ИК-спектры.

Квантовые точки (КТ) представляют собой наноразмерные полупроводниковые частицы и являются перспективными объектами исследования в нанотехнологии и материаловедении за счет своих особых физико-химических свойств. Важную роль при применении КТ играет модификация их поверхности с помощью определенных соединений с целью повышения стабильности, изменения оптических и магнитных свойств, придания частицам улучшенных характеристик. Поэтому изучение взаимодействий между КТ и поверхностными агентами (ПА) представляет интересную задачу. Экспериментальный анализ подобных материалов осложняется дороговизной и сложностью их синтеза. Для облегчения исследований используют методы квантово-химического моделирования, которые позволяют с известной точностью предположить молекулярное строение и физико-химические свойства вещества. В данной работе были использованы метод Хартри-Фока и теория функционала плотности с различными функционалами и базисными наборами для моделирования молекулярного строения и ряда свойств ПА. Полуэмпирические подходы были использованы для моделирования взаимодействий между молекулами ПА (тиогликолевая, тиопропионовая и дигидролеповая кислоты) и поверхностными атомами полупроводниковых КТ ZnS и CdS. Были проведены оптимизация геометрии молекул ПА и расчеты их ИК-спектров, моделирование структуры поверхности КТ. Были рассчитаны энергии донорно–акцепторных связей, образуемых между молекулами ПА и поверхностными атомами КТ. Было установлено, что значения энергий донорно–акцепторных связей в случае ПА с карбоксильной группой превышают энергию взаимодействия поверхности КТ с тиольной группой ПА на 0,3 эВ. Данный эффект объясняется образованием двух связей атомами кислорода карбоксильной группы ПА и бидентантной координацией молекул агентов на поверхности КТ.

A. F. Iskhakov, K. A. Romanova, Yu. G. Galyametdinov

QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF INTERACTIONS OF SURFACE AGENTS WITH ZnS AND CdS QUANTUM DOTS

Keywords: quantum-chemical simulation, semiconductor quantum dots, surface agents, density functional theory, IR spectra.

Quantum dots (QDs) are nanoscale semiconductor particles. They are promising objects of research in nanotechnology and materials science due to their special physical and chemical properties. An important role in the application of the QD is played by the modification of their surface by specific substances to increase stability, change optical and magnetic properties, and give the particles improved characteristics. Therefore, the study of the interaction between QD and surface agents (SA) is an interesting task. Experimental analysis of such materials is complicated by the cost and complexity of their synthesis. Thus, quantum-chemical simulation methods are used to facilitate the studies. Such methods allow one to assume the molecular structure and physico-chemical properties of a substance with known accuracy. In this work, we used the Hartree-Fock method and density functional theory with different functionals and basis sets to simulate the molecular structure and some properties of SA. Semiempirical approaches were used for modeling the interactions between molecules of SA (thioglycolic, thiopropionic and dihydrolepolic acids) and surface atoms of semiconductor ZnS and CdS QDs. Optimization of the geometry of surfactant molecules and calculations of their IR spectra, calculation of the QD's surface structure were carried out. Then, the energies of donor-acceptor bonds formed between SA's molecules and QD's surface atoms were calculated. It was found that the values of donor-acceptor bond energies in the case of surfactant with carboxyl group exceed the interaction energy of QD surface with surfactant with thiol group by 0.3 eV. This effect is explained by the formation of two bonds of oxygen atoms of the carboxyl group and the bidentate coordination of the agent molecules on the QD surface

Введение

Квантовые точки (КТ) представляют перспективные объекты изучения в относительно новой области нанотехнологий и материаловедения. Возможности применения КТ в большинстве областей техники расширяются по мере дальнейших разработок. Как пример, в обзорной статье [1] было продемонстрировано применение данных наноконструкций в области производства оптических материалов для дисплеев, солнечных батарей и оптического волокна.

Из ряда других объектов нанотехнологий, КТ выделяются тем, что представляют собой неорганические кристаллические структуры

наноразмерного порядка, от 2 до 10 нм [1]. Также КТ обладают особыми оптическими свойствами. Они демонстрируют более узкие полосы излучения, по сравнению с классическими люминофорами. КТ ZnS и CdS обладают значительными коэффициентами поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Также данные частицы обладают такими свойствами как устойчивость к фотообесцвечиванию и увеличенное время люминесценции. Потенциально, эти особенности дают возможность для их дальнейшего применения в фотодетекторах и биомедицинской визуализации [2, 3].

Помимо размера, также на свойства и

применение КТ влияет состояние их поверхности. Одним из способов изменения свойств КТ является модификация поверхности молекулами поверхностных агентов (ПА). За счет модификации поверхности КТ различными ПА, КТ изменяет свои уже существующие характеристики или приобретает новые свойства.

Изучение механизмов, путей и возможностей модификации поверхности КТ молекулами ПА представляет из себя важный момент в расширении применимости КТ в технике. Рассмотренные в работе ПА (тиогликолевая кислота, тиопропионовая кислота и дигидролиповая кислота) содержат в структуре тиольную и карбоксильную функциональные группы. Они являются распространенным ПА для полупроводниковых КТ, содержащих в своей решетке атомы S. За счет наличия в ПА тиольной группы их применяют для большинства полупроводниковых и металлических наночастиц [4].

Присутствие ПА на поверхности увеличивает стабильность КТ за счет предотвращения агломерации частиц. Также это способствует сохранению частицами формы и размеров, защищает поверхность КТ от взаимодействия с посторонними соединениями, способными повлиять на свойства КТ нежелательным образом. За счет органической природы ПА, расположение их на поверхности КТ может придать частицам биосовместимость, что открывает путь к еще более широкому применению КТ уже в биомедицине в качестве биологических маркеров [5, 6]. По всем перечисленным выше причинам, необходимость изучения и понимания путей и механизмов взаимодействия КТ с ПА очевидна.

За счет новизны объектов изучения, классические экспериментальные исследования могут быть ограничены дороговизной и сложностью синтеза КТ. Одним из способов обойти данное ограничение является применение методов квантово-химического моделирования [7]. Применение этих методов позволяет виртуально, еще до эксперимента, изучить свойства и структуры КТ, тем самым обойти ограничения, связанные с их синтезом. Это также позволяет изучить более широкую номенклатуру изучаемых объектов в обход ограничений их экспериментальных исследований [8–11].

Несмотря на все положительные стороны применение квантово-химического моделирования имеет свои особенности, в том числе вызванными подбором надежных и точных подходов для изучения определенных объектов и процессов. Для подбора подхода к расчету необходима оценка адекватности используемых методов, что достигается сравнением с экспериментальными данными. На сегодняшний день создано и апробировано большое количество методов и инструментов моделирования [8–11].

В данной работе были подобраны подходы для моделирования взаимодействий между молекулами ПА (тиогликолевая, тиопропионовая и дигидролеповая кислоты) и поверхностными атомами полупроводниковых КТ ZnS и CdS.

Методика моделирования

Оптимизация геометрии и расчет ИК-спектров

осуществлялись в программе Gaussian09 [12]. Для визуализации данных использовалась программа GaussianView 5.0 [13].

Для проведения расчетов применялись квантово-химический метод Хартри-Фока (HF) и теория функционала плотности (DFT) с рядом функционалов (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE1PBE и HSEH1PBE) и базисными наборами 6-31G(d,p) и 6-311G(d,p). B3LYP хорошо подходит для расчета геометрии молекул и их термодинамических свойств, обеспечивая разумный баланс между точностью и вычислительной эффективностью [14]. CAM-B3LYP является модификацией B3LYP, которая включает в себя механизм ослабления кулоновского взаимодействия на больших расстояниях [14]. PBE1PBE имеет хорошую точность при расчетах свойств твердых тел и молекул [14]. HSEH1PBE представляет собой модификацию функционала PBE и включает в себя учет обменного взаимодействия на коротких расстояниях, что позволяет улучшить точность расчетов для систем с сильной корреляцией [14].

Расчеты полной энергии поверхности КТ с координированными на поверхности молекулами ПА проводились в программе MOPAC2017 полуэмпирическим методом PM7 [15].

Обсуждение результатов

Подбор методики моделирования проходил в несколько этапов. Сперва была проведена оптимизация геометрии молекул ПА (тиогликолевая, тиопропионовая и дигидролеповая кислоты) и рассчитаны их ИК-спектры. Вторым шагом было сравнение полученных ИК-спектров молекул ПА с имеющимся экспериментальными данными [7, 16].

На рис. 1 приведен пример сравнения рассчитанных ИК-спектров тиогликолевой кислоты с экспериментальными данными.

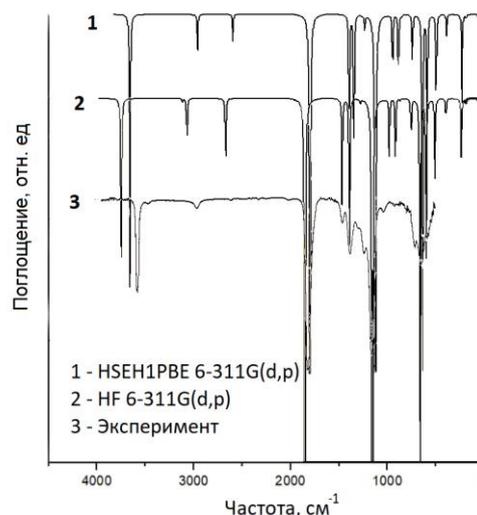


Рис. 1 – Рассчитанные и экспериментальный ИК-спектры тиогликолевой кислоты

Fig. 1 – Comparison of calculated IR spectra of thioglycolic acid by HSEH1PBE and HF methods with experimental data

Выбор методов расчета и функционалов плотности был обусловлен наименьшим расхождением рассчитанных данных с экспериментальными величинами.

В ходе работы производился расчет относительной и абсолютной погрешностей и выбран наиболее оптимальный подход к расчету молекул ПА. Оценка точности методов приведена в табл. 1. Полученные в результате оптимизации структуры представлены на рис. 2.

Таблица 1 – Сравнение абсолютной (Δ) и относительной (σ) погрешности полученных разными методами расчетных ИК-спектров тиогликолевой кислоты

Table 1 – Comparison of absolute ($\Delta\lambda$) and relative ($\sigma\lambda$) error of calculated IR spectra of thioglycolic acid obtained by different methods

Метод	Δ , %	σ , %
HF/6-31G(d,p)	41,7	2,5
HF/6-311G(d,p)	37,1	2,0
B3LYP/6-311G(d,p)	67,6	3,3
PBEPBE/6-311G(d,p)	46,7	2,6
CAM3LYP/6-311G(d,p)	15,0	1,1
HSEH1PBE/6-311G(d,p)	19,7	1,0

Расчеты показали, что для метода HF при базе 6-311G(d,p) средняя погрешность составляет 1,9%. Наименьшую погрешность среди использованных в работе функционалов DFT продемонстрировал HSEH1PBE при относительной погрешности 1%. В результате в качестве наиболее оптимального подхода для расчета молекул ПА был выбран метод DFT – HSEH1PBE / 6-311G(d,p).

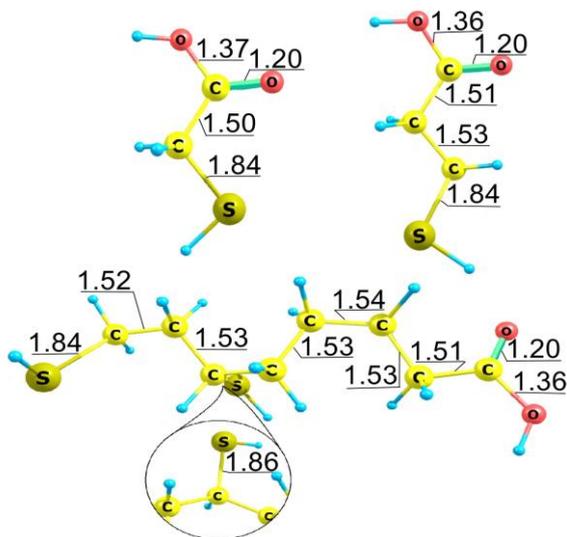


Рис. 2 – Оптимизированные геометрии молекул тиогликолевой, тиопропионовой и дигидролиполевой кислот с указанием длин связей (в Å)

Fig. 2 – Optimised structures of thioglycolic acid, thiopropionic acid and dihydrolipoic acids

Для дальнейшей оценки энергий взаимодействия

молекул ПА, осуществлялась их координация на поверхности КТ (рис. 3). Поверхность полупроводниковых КТ CdS и ZnS представляет из себя оптимизированную по энергии структуру из 3 монослоев, построенных на основе оптимизированной гексагональной ячейки. Причем в процессе расчета, два нижних слоя были жестко закреплены в пространстве, чтобы предотвратить изменение геометрии кристаллической решетки в процессе моделирования. Геометрии исходных элементарных гексагональных ячеек были заимствованы из экспериментальной базы данных и литературных источников [15].

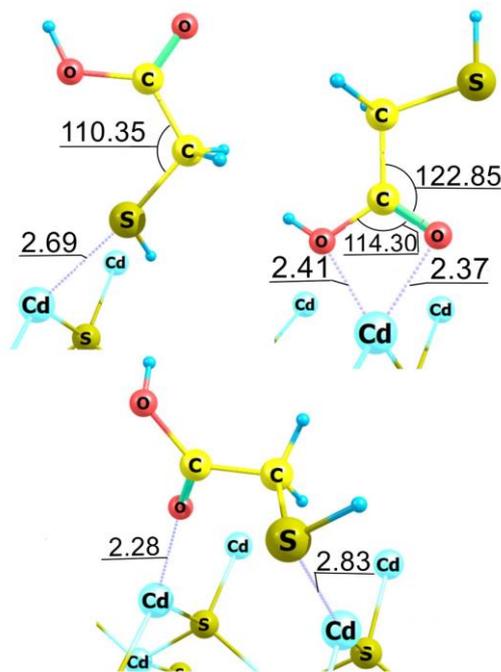


Рис. 3 – Положение тиогликолевой кислоты на поверхности КТ при моно- и бидентатной координации

Fig. 3 – Spatial position of thioglycolic acid on the QD surface in mono- and bidentate position

Затем на поверхности КТ, на расстоянии 2,5Å от атома металла, были помещены оптимизированные молекулы ПА тиогликолевой, тиопропионовой и дигидролиполевой кислот. Выбор данных соединений в качестве ПА объясняется тем, что тиоловые группы являются наиболее традиционно предпочтительными лигандами для стабилизации полупроводниковых материалов, они вносят вклад в общие электронные и фотофизические свойства КТ, блокируя поверхностные состояния и тем самым влияя на их эффективность излучения [16]. Помимо этого, выбранные в работе ПА имеют различные функциональные группы, каждая из которых способна образовывать донорно-акцепторные связи с поверхностными атомами металлов КТ. В работе были изучены два способа координации молекул ПА на поверхностных атомах металла КТ: моно- и бидентатный вариант. Атомы функциональных групп закреплялись на поверхностных атомах Cd и Zn наночастиц.

После размещения молекул ПА на поверхности КТ проводился расчет энергий образующихся донорно-акцепторных связей по формуле:

$$E_{CB} = E_{КТ+ПА} - E_{КТ} - E_{ПА},$$

где E_{CB} – энергия донорно-акцепторной связи;

$E_{КТ+ПА}$ – полная энергия КТ и ПА; $E_{КТ}$ – полная энергия КТ; $E_{ПА}$ – полная энергия ПА.

Значения энергий донорно-акцепторных связей, полученных в результате расчета, приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Рассчитанные энергии связи молекул ПА с поверхностью КТ

Table 2 – Calculated binding energies of ligands on the QD surface

Молекула ПА	Функц. группа	$E_{связи}$, эВ
ZnS		
Тиогликолевая к-та	-SH	0,50
	-OH	0,93
	Бидент.	1,93
Тиопропионовая к-та	-SH	0,88
	-OH	1,00
	Бидент.	1,88
Дигидролиполевая к-та	-SH	0,73
	-OH	1,95
	Бидент.	1,56
CdS		
Тиогликолевая к-та	-SH	2,92
	-OH	3,88
	Бидент.	5,34
Тиопропионовая к-та	-SH	6,80
	-OH	7,61
	Бидент.	5,52
Дигидролиполевая к-та	-SH	6,12
	-OH	5,33
	Бидент.	5,26

Далее была произведена оценка особенностей координации молекул ПА на поверхности КТ. И влияние этого на величину энергий образующихся донорно-акцепторных связей между ПА и поверхностью КТ [15].

В работе [17] были рассчитаны энергии связи лигандов с карбоксильной и тиоловой группами на поверхности КТ ZnS и ZnSe. Для расчетов использовался пакет программ VASP. Результаты показали, что энергия связи для ZnS составила -3,33 и -3,02 эВ для -SH и -OH групп, соответственно. В работе [18] моделирование взаимодействий между ПА и КТ производили в программе Gaussian 09 с базисным набором LANL2DZ. При этом энергии закрепления тиоловой группы на поверхности CdS составили -2,9 и -3,1 эВ в случае тиогликолевой и тиопропионовой кислот, соответственно. Согласно аналогичным расчетам методом DFT энергия связи Cd с тиогликолевой кислотой и тиольной группой составила 2,84 эВ, а с карбоксильной -1,02 эВ [18].

Как видно из работ других авторов, значения энергии донорно-акцепторной связи поверхности КТ с ПА посредством тиольной группы выше, чем с помощью карбоксильной группы. Это объясняется более высокой электроотрицательностью атома серы.

Из представленных в табл. 2 результатов наших исследований, энергия связи для карбоксильной группы ПА с КТ оказалась выше, чем в случае ПА с тиольной группой. Хотя для функциональной группы -SH, значения энергии донорно-акцепторной связи должны быть выше, чем у -OH, как содержащей более электроотрицательный элемент. Расчеты показали, что в случае КТ состава ZnS значение энергии связи составляет 0,50-0,88 эВ для -SH и 0,93-1,00 эВ для -OH группы, соответственно. Это может говорить о том, что при образовании донорно-акцепторной связи в случае -OH группы, электроны второго атома кислорода карбоксильной группы также участвуют в образовании связи. В случае бидентантной координации на поверхности КТ, значения энергии донорно-акцепторной связи составляют 1,88-1,93 эВ. Что практически соответствует сумме энергий связи двух функциональных групп при отдельных координациях. Подобные результаты могут являться следствием того, что ПА образует бидентантную связь с поверхностью КТ. Кроме того, большее значение энергии образуемой донорно-акцепторной связи свидетельствует о том, что бидентантное положение ПА на поверхности КТ будет преобладать при образовании системы КТ-ПА.

Выводы

В работе было осуществлено моделирование взаимодействий ряда ПА (тиогликолевая, тиопропионовая и дигидролиполевая кислоты) с поверхностными атомами полупроводниковых КТ CdS и ZnS. Получены значения энергий донорно-акцепторной связи между поверхностью КТ и молекулами ПА. Для функциональных групп -SH и -COOH установлено, что энергии донорно-акцепторных связей с КТ ZnS составляют порядка 0,7 и 1,0 эВ. Выявлено, что образование донорно-акцепторных связей с карбоксильной группой происходит с двумя атомами кислорода. При бидентантном положении ПА, энергия донорно-акцепторной связи с ZnS составляет 1,91 эВ. Таким образом, можно говорить о преобладании бидентантной координации ПА на поверхности КТ, что подтверждается экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075–01508–23–00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых multifunctional материалов широкого спектра применения».

Литература

1. K. Agarwal, H. Rai, S. Mondal, *Mater. Res. Express*, **10**, 6, 062001 (2023).
2. H. Labiadh, S. Hidouri, *Journal of King Saud University – Science*, **29**, 4, 444-450 (2017).
3. A. Aldrin, M.K. Jayaraj, *Cochin University of Science and Technology*, Cochin, 2024. 207 с.
4. M. Green, *J. Mater. Chem.*, **28**, 5797-5809 (2010).

5. Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS), *Opinion on thioglycolic acid and its salts (TGA)*, European Commission, 2013, 39 c.
6. R. Castañeda-Arriaga, J.R. Alvarez-Idaboy *J. Chem. Inf. Model.*, **54**, 6, 1642-1652 (2014).
7. X. Wu, F. Kang, W. Duan, J. Li, *Progress in Natural Science: Materials International*, **29**, 3, 247-255 (2019).
8. К.А. Романова, А.В. Кремлева, Ю.Г. Галяметдинов, *Жидк. крист. и практич. использ.*, **19**, 2, 15-24 (2019).
9. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Жидк. крист. и практич. использ.*, **22**, 4, 6-15 (2022).
10. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник технологического университета*, **20**, 18, 9-11 (2017).
11. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник технологического университета*, **20**, 19, 15-17 (2017).
12. V. Barone, J. Bloino, M. Biczysko, *ReBision A*, **2**, 1-20 (2009).
13. R.I. Dennington, T. Keith, J. Millam, *Shawnee Mission* (2003).
14. Т.А. Андреева, М.Е. Бедрина, *Вестник СПбГУ*, **10**, 1, 16-24 (2015).
15. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Жидк. крист. и практич. использ.*, **22**, 1, 16-26 (2022).
16. S. Sumathi, G. Sasikala, R. Maheswari, A. Arivarasan, *Materials Chemistry and Physics*, **249**, 123127 (2020).
17. Z. Wang, S. Wang, Z. Liu, B. Zhou, Y. Wen, Z. Lu, R. Chen, B. Shan, *Applied Surface Science*, **545**, 148970 (2021).
18. N. Sabah, A. Ghada, B.H.M. Naim, B.C. Rafik, A.R. Allouche, *Journal of Molecular Structure*, **1198**, 126832 (2019).
19. К.А. Романова, А.В. Кремлева, Ю.Г. Галяметдинов, *Int. J. Quantum Chem.*, **121**, 7, e26569 (2021).
20. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник технологического университета*, **18**, 16, 41-43 (2015).
21. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Технологического университета*, **18**, 16, 7-9 (2015).
22. К.А. Романова, А.Я. Фрейдзон, А.А. Багатурьянц, М.В. Стрелков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 18, 19-22 (2012).
- Technology, Cochin, 2024. 207 c.
4. M. Green, *J. Mater. Chem.*, **28**, 5797-5809 (2010).
5. Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS), *Opinion on thioglycolic acid and its salts (TGA)*, European Commission, 2013, 39 c.
6. R. Castañeda-Arriaga, J.R. Alvarez-Idaboy *J. Chem. Inf. Model.*, **54**, 6, 1642-1652 (2014).
7. X. Wu, F. Kang, W. Duan, J. Li, *Progress in Natural Science: Materials International*, **29**, 3, 247-255 (2019).
8. К.А. Романова, А.В. Кремлева, Ю.Г. Галяметдинов, *Liquid Crystals and Practical Applications*, **19**, 2, 15-24 (2019).
9. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Liquid Crystals and Practical Applications*, **22**, 4, 6-15 (2022).
10. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Herald of Technological University*, **20**, 18, 9-11 (2017).
11. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Herald of Technological University*, **20**, 19, 15-17 (2017).
12. V. Barone, J. Bloino, M. Biczysko, *ReBision A*, **2**, 1-20 (2009).
13. R.I. Dennington, T. Keith, J. Millam, *Shawnee Mission* (2003).
14. Т.А. Андреева, М.Е. Бедрина, *Bulletin of St. Petersburg State University*, **10**, 1, 16-24 (2015).
15. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Liquid Crystals and Practical Applications*, **22**, 1, 16-26 (2022).
16. S. Sumathi, G. Sasikala, R. Maheswari, A. Arivarasan, *Materials Chemistry and Physics*, **249**, 123127 (2020).
17. Z. Wang, S. Wang, Z. Liu, B. Zhou, Y. Wen, Z. Lu, R. Chen, B. Shan, *Applied Surface Science*, **545**, 148970 (2021).
18. N. Sabah, A. Ghada, B.H.M. Naim, B.C. Rafik, A.R. Allouche, *Journal of Molecular Structure*, **1198**, 126832 (2019).
19. К.А. Романова, А.В. Кремлева, Ю.Г. Галяметдинов, *Int. J. Quantum Chem.*, **121**, 7, e26569 (2021).
20. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Herald of Technological University*, **18**, 16, 41-43 (2015).
21. К.А. Романова, Ю.Г. Галяметдинов, *Herald of Technological University*, **18**, 16, 7-9 (2015).
22. К.А. Романова, А.Я. Фрейдзон, А.А. Багатурьянц, М.В. Стрелков, Ю.Г. Галяметдинов, *Herald of Kazan Technological University*, **15**, 18, 19-22 (2012).

References

1. K. Agarwal, H. Rai, S. Mondal, *Mater. Res. Express*, **10**, 6, 062001 (2023).
2. H. Labiadh, S. Hidouri, *Journal of King Saud University – Science*, **29**, 4, 444-450 (2017).
3. A. Aldrin, M.K. Jayaraj, *Cochin University of Science and*

© **А. Ф. Исхаков** – магистрант кафедры Физической и коллоидной химии (ФКХ), Казанский национальный исследовательский КНИТУ, Казань, Россия, iskhakov.adil@mail.ru; **К. А. Романова** – канд. хим. наук, доцент кафедры ФКХ, КНИТУ, ksenuya@mail.ru; **Ю. Г. Галяметдинов** – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой ФКХ, КНИТУ.

© **A. F. Iskhakov** – Master-student of the Department of Physical and Colloidal Chemistry (PCC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, iskhakov.adil@mail.ru; **K. A. Romanova** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the PCC department, KNRTU; **Yu. G. Galyametdinov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Full Professor, Head of the PCC department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 21.05.25.

Дата принятия рукописи в печать – 06.06.25.