

Магнитные свойства наноалмаза

Андрей А. Зимин

Иван А. Денисов

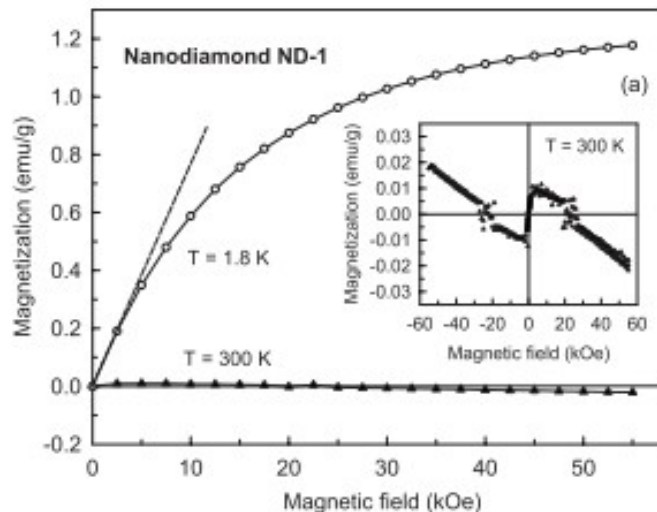
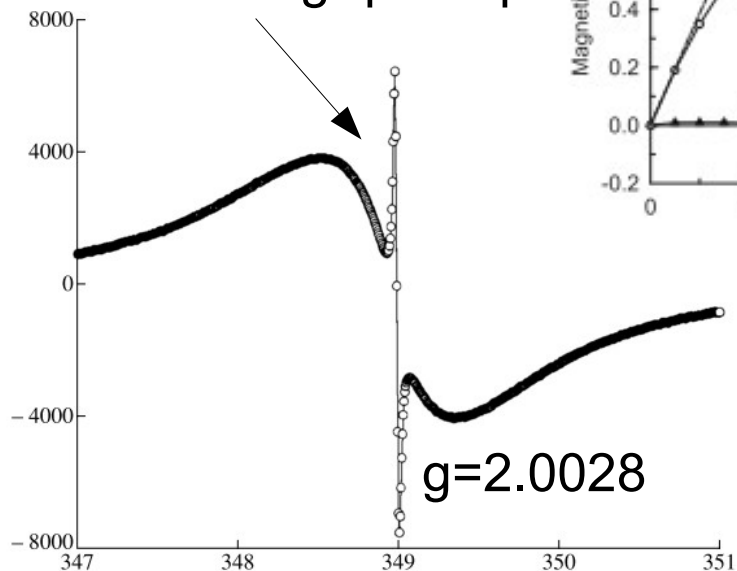
Пётр И. Белобров

Наноалмаз проявляет парамагнетизм

- «Объемный» алмаз – диамагнетик, **наноалмаз – парамагнетик.**
- Соревнование между диамагнитной «алмазной» матрицей и дефектным слоем, в котором локализованы неспаренные электроны подавляет диамагнетизм наноалмаза.

1. ЭПР-инвариант

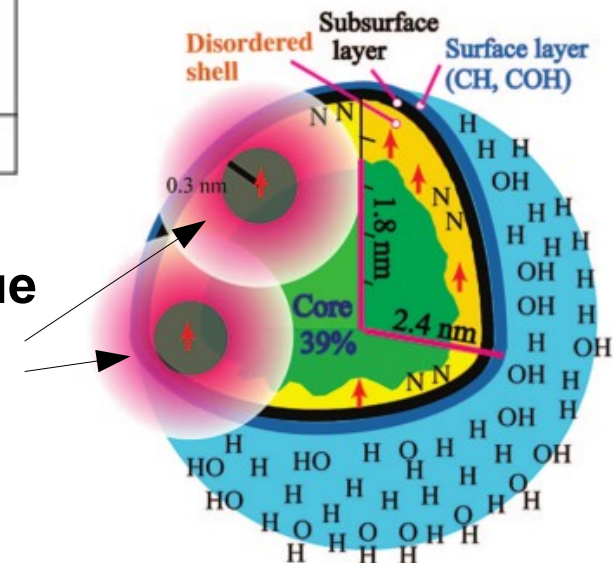
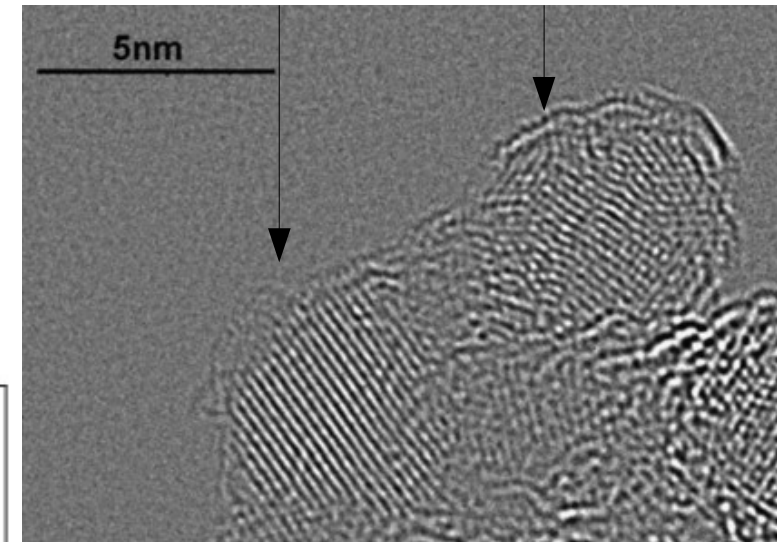
- постоянная ширина линии
- постоянный g-фактор



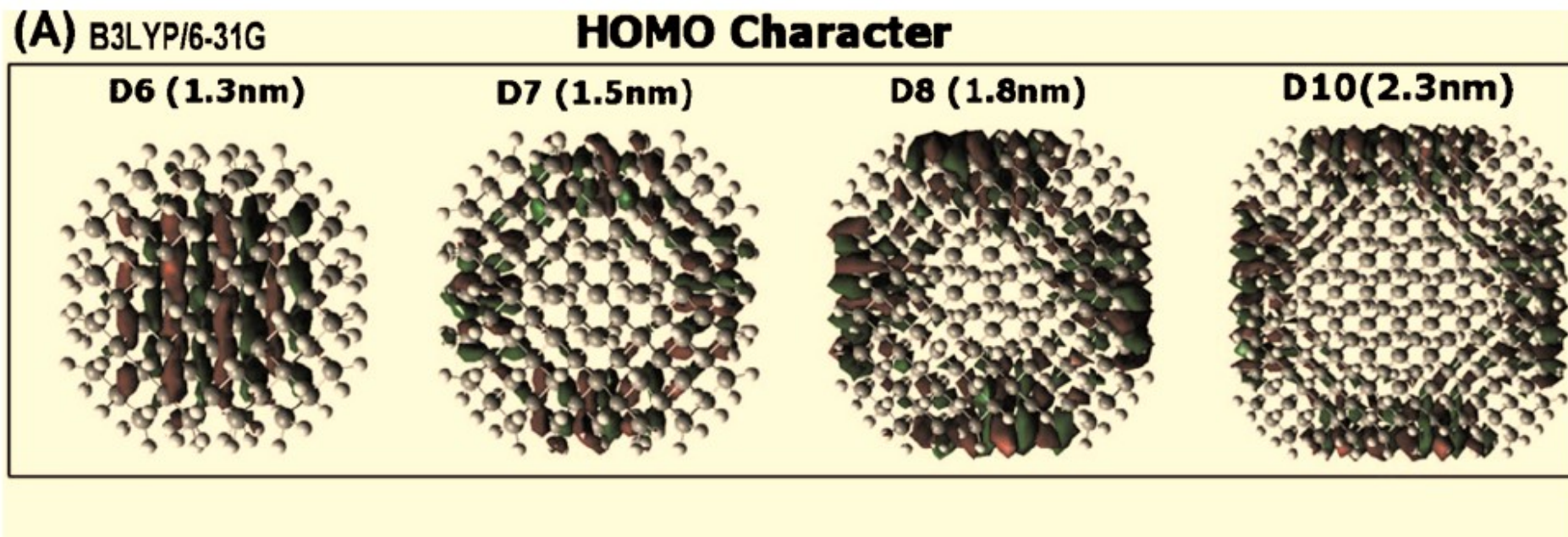
3. Неспаренные электроны – собственные

- не связаны с примесями (по данным ЭПР и ЯМР)

2. Отдельные наноалмазы



Электронная структура оптимизированных кластеров наноалмаза



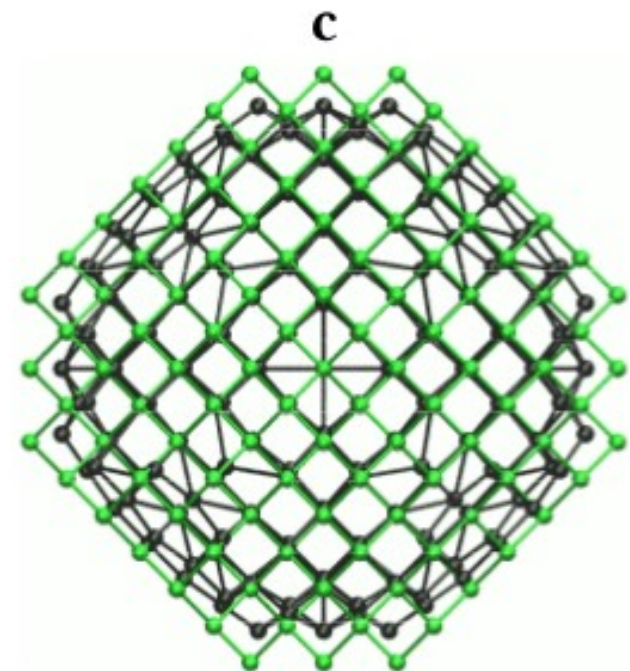
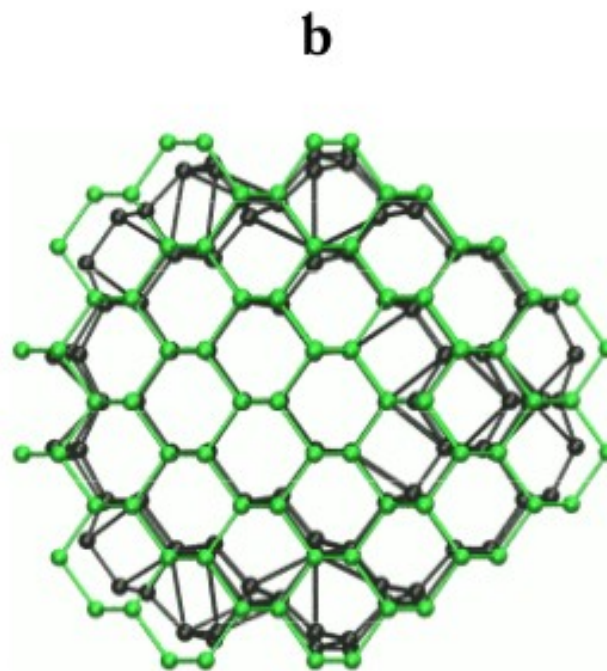
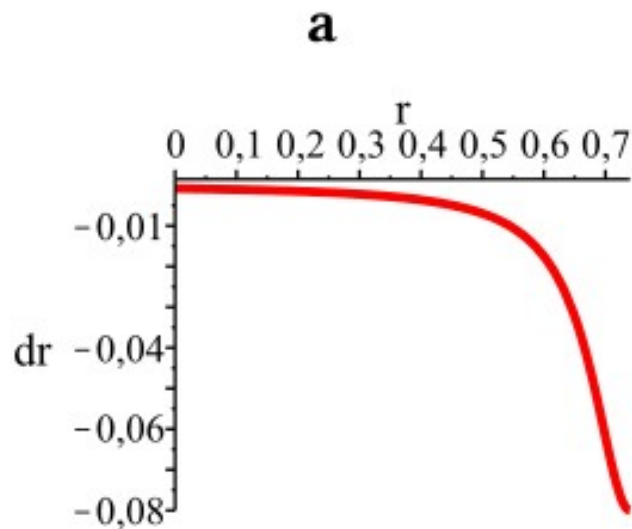
* Jiang, J. et al., 2010. Structure dependent quantum confinement effect in hydrogen-terminated nanodiamond clusters. Journal of Applied Physics, 108(9), p. 094303.

- С увеличением размера наноалмаза его высшая занятая молекулярная орбиталь выходит в подповерхностный слой
- Причина: согласование электронно-ядерной волновой функции или «поверхностные силы» (порядка 240 МПа для 5 нм сферы).

«Ручное самосогласование»: параметрическая деформация

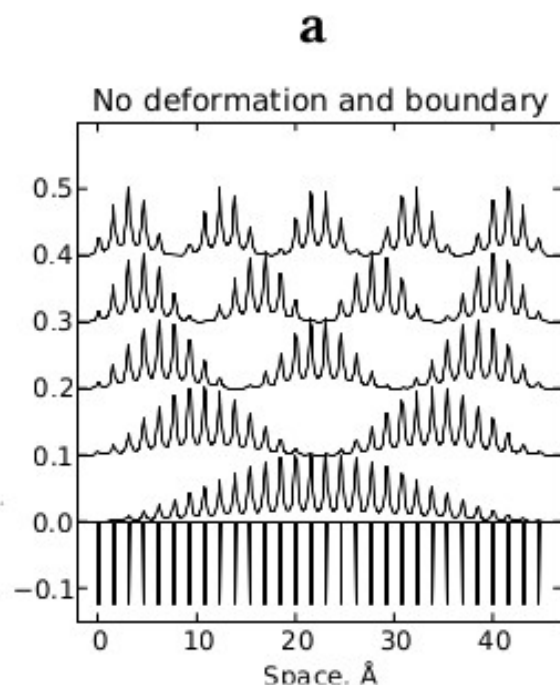
$$dr(r) = \frac{-a}{\left(s - \frac{rs}{R}\right)^2 + 1}, \quad (1)$$

Возможность получить качественно верную
оценку электронной структуры без
полномасштабной первопринципной
оптимизации

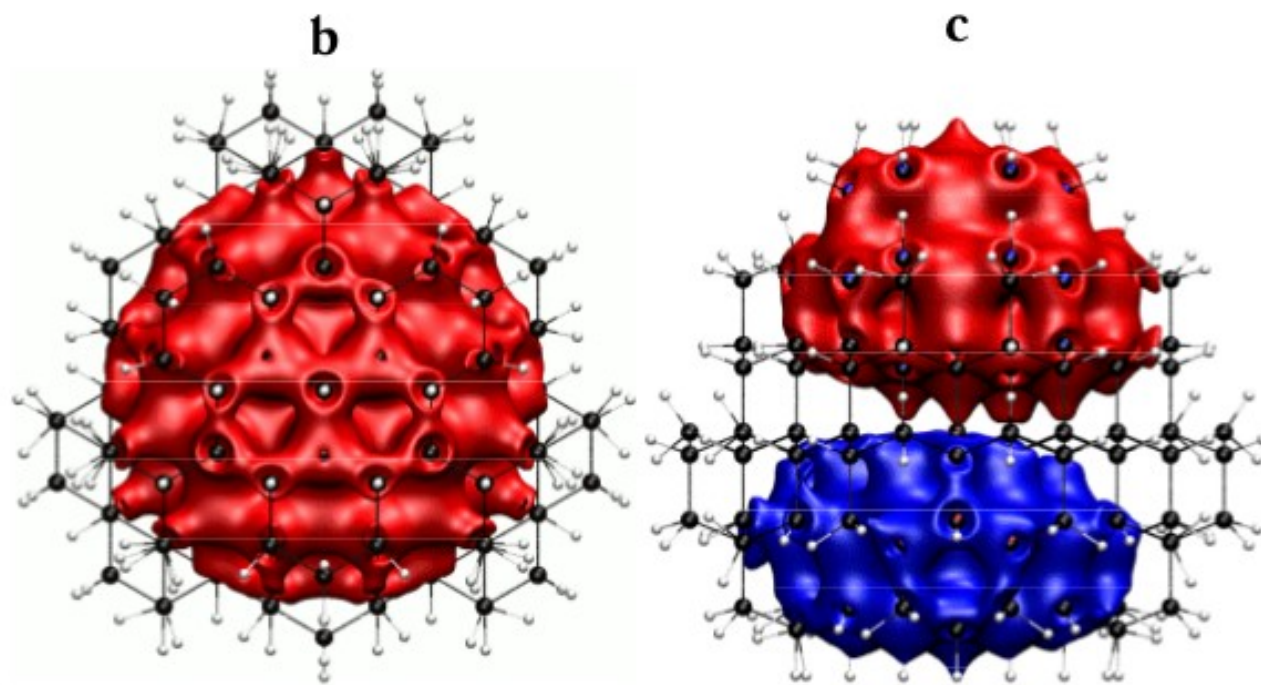


(a) Сдвиг позиции атома к центру в зависимости от расстояния по функции (1) с параметрами $s = 10$, $a = 0.08$. (b, c) Положения атомов в алмазном шаре S_{302} по мере деформации: исходное расположение — зеленое, деформированная решетка — черная.

Электронная структура кластеров наноалмаза: коллективные электронные состояния



Заметьте: модель
гибридизации АО
неприменима даже для
качественного описания
электронной структуры.

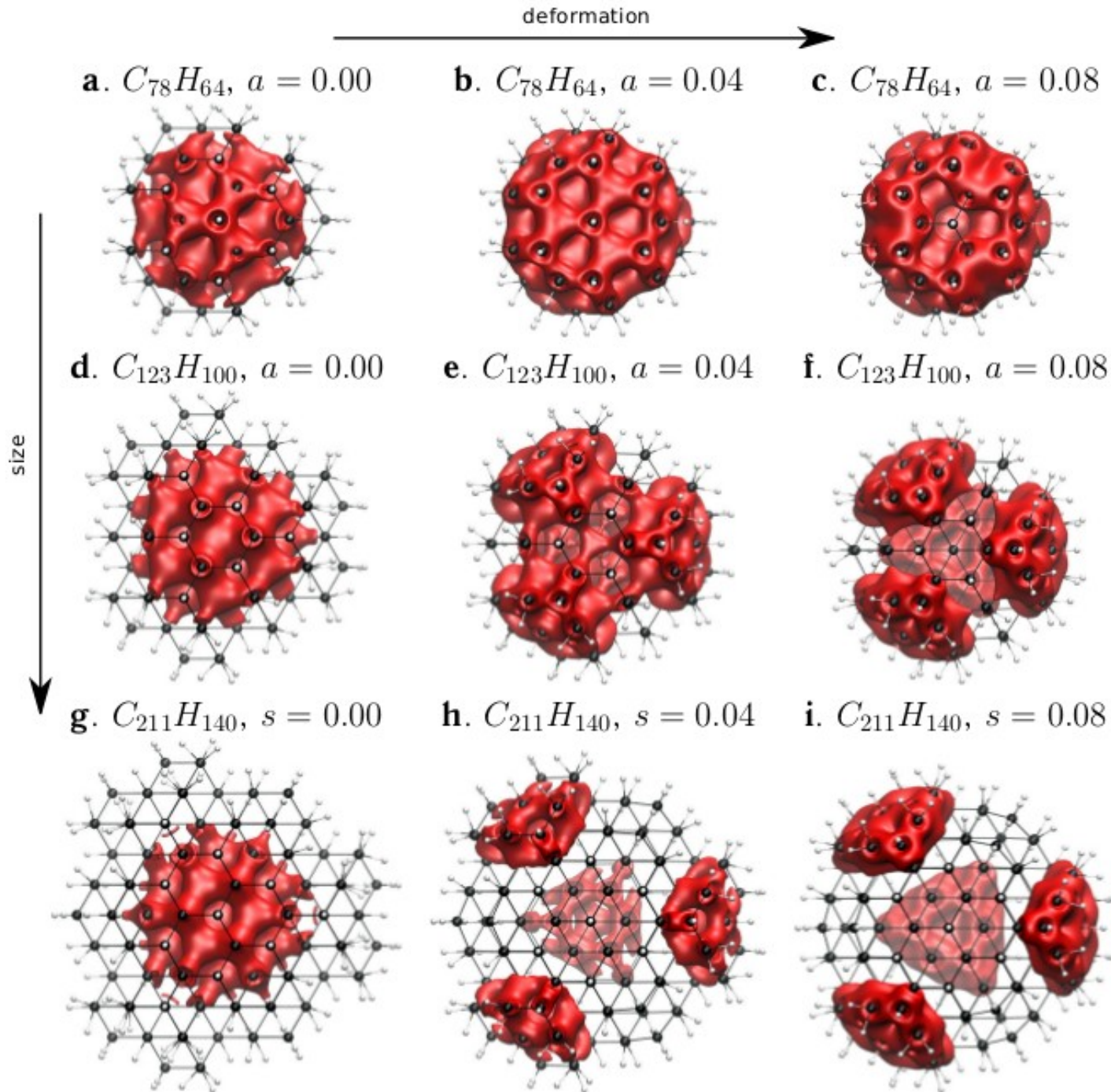


МО изначально коллективны и морфологически схожи с
модулированными решениями для водородоподных
систем

Ковалентная связь возникает при образовании общей
электронной пары. **Общей для всей системы.**

(a) Первые пять решений уравнения Шрёдингера на ограниченном периодическом
потенциале отвечают модулированным решениям для частицы в ящике. (b, c)
Изоповерхность первых двух связывающих МО #212 и #213 кластера C211 H140
повторяют узловую структуру и форму атомных s- и p- орбиталей. Визуализация
проведена в пакете VMD с использованием PovRay

Подповерхностные коллективные электронные состояния в наноалмазе при ручном самосогласовании



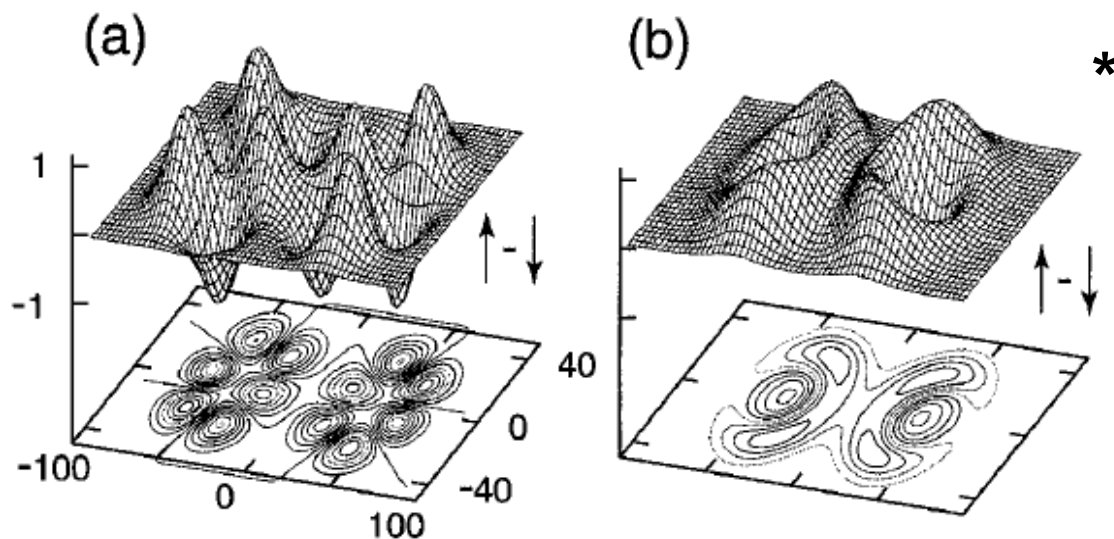
Нарушение симметрии
в пространственном
расположении
волновых функций

Объясняет
(качественно)
локализацию
неспаренных
электронов, но не
объясняет механизм
их существования

Может ли нарушаться
симметрия в
пространственном
распределении спиновой
плотности?

Спиновая плотность и флуктуации

Спонтанное нарушение симметрии: переход системы в состояние с меньшей симметрией, меньшей энергией и большим порядком. Важный пример — неустойчивость синглетных Хартри-Фоковских решений в циклических сопряженных полиенах $(-C=C-C=C-)_n$, где возникают протяженные сопряженные орбитали.



(a) суммарная спиновая плотность 12-электронной молекулярной квантовой точки без внешнего магнитного поля и (b) при поле с индукцией 3Т.

* Симметрия в распределении спиновой плотности нарушается во внешнем поле, необходимом для проведения ЯМР и ЭПР. Такой механизм может объяснить природу парамагнетизма наноалмаза.

* Yannouleas, C. & Landman, U., 1999. Spontaneous Symmetry Breaking in Single and Molecular Quantum Dots. Physical Review Letters, 82(26), pp.5325–5328