

На правах рукописи

Норов Юрий Вячеславович

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И
ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
МАЛЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ Mo_xO_{3x-y} ($x=1-6$, $y=0,1,2$) и Au_nSH

02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Яржемский Виктор Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Маренкин Сергей Федорович,
(Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова РАН)

каандидат химических наук,
Авакян Виталий Гайкович,
(Центр фотохимии РАН)

Ведущая организация: Московская государственная
академия тонкой химической
технологии имени М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится « 21 » декабря 2010 г. в 11 часов на
заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1,
Москва, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и
неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

С авторефератом можно ознакомиться на сайте
www.igic-gas.ru

Автореферат разослан « 19 » ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.021.02
кандидат химических наук, доцент



Очертянова Л.И.

2010A

27556

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

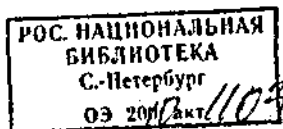
Актуальность темы

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к изучению реакционной и каталитической способности кластеров *d*-металлов и их оксидов. Кластеры могут существовать в различных изомерных формах, число которых растет с увеличением количества атомов в кластере. Существенное различие реакционной способности изомеров требует решения вопроса о структуре как нейтральных молекул, так и ионов в газовой фазе. Большинство экспериментальных методов не может дать исчерпывающего описание пространственной структуры и электронного строения интермедиатов, переходных состояний и жестких комплексов.

Методами квантовой химии возможно подробное описание комплексов *d*-металлов, их структуры, электронного строения, энергетических характеристик, возможно также моделирование комплексообразования с интересующими веществами, вычисление энергии связи, типа локализации и пр. В связи с этим квантовохимическое моделирование нанокластеров *d*-металлов и их оксидов является актуальной научной задачей современной физической химии.

Выбор объектов исследования:

В качестве объектов исследования были выбраны нанокластеры на основе *d*-элементов: нестехиометрические оксиды молибдена, а также нанокластеры золота, взаимодействующие с тиолами. Выбор именно этих соединений для моделирования строения нанокластеров обоснован перспективами их применения в материаловедении при создании каталитических систем, оптических устройств и сенсоров.



Соединения молибдена находят широкое применение в качестве катализаторов и выступают как эффективные компоненты интермедиатов химических реакций. Исследование структуры и электронного строения оксидов молибдена ведется различными методами, однако систематическое изучение неэмпирическими методами квантовой химии широкого класса оксо- и пероксокомплексов Mo_xO_{3x-y} ($x=1-6$, $y=0,1,2$) до настоящего времени проведено не было.

Наночастицы золота, стабилизированные тиолами, являются интересными объектами из-за своих уникальных свойств, позволяющих использовать их для создания нанокompозитных материалов различной молекулярной архитектуры, имеющих перспективное применение в оптоэлектронике, катализе и создании химических сенсоров. Недавно полученные экспериментальные и теоретические результаты указывают на существенный вклад $Au5d$ – орбиталей (в отличие, например, от $Ag4d$ – орбиталей) в электронную плотность на уровне Ферми. Теоретически были установлены стабильные симметричные наночастицы золота (до Au_{72}) и был сделан вывод о том, что их структурные особенности связаны с релятивистским расщеплением $5d$ -орбиталей. В то же время информация о взаимодействии нанокластеров золота с соединениями серы, необходимая для направленного синтеза самоорганизующихся нанокластеров, практически отсутствует.

Цель работы.

Квантово-химическое определение структуры и электронного строения малых нанокластеров оксидов молибдена и нанокластеров золота, связанных с соединениями серы, и установление их связи с функциональными свойствами нанокластеров и систем на их основе.

Для достижения этой цели:

- апробированы используемые кваптовохимические методы моделирования путем сравнения результатов расчета строения оксо- и пероксокомплексов молибдена и нанокластеров золота с экспериментальными данными;
- смоделированы возможные изомеры для каждой стехиометрической формулы, определены наиболее стабильные формы;
- проведен анализ тенденций изменения структуры оксидов молибдена и малых напукластеров золота с соединениями серы.

Научная новизна

- впервые пемпирическими методами проведены систематические исследования комплексов оксида молибдена Mo_xO_{3x-y} ($x=1-6$, $y=0,1,2$), определено электронное строение, зависимость энергии связи молекулы и электронного строения от соотношения количества атомов молибдена и кислорода в молекуле и ионе, доказана топологическая идентичность нейтральных молекул в газовой фазе и ионных форм;
- с позиций электронного строения дано объяснение экспериментальным масс-спектрам MALDI оксидов молибдена.
- впервые проведены расчеты взаимодействия Au_n ($3 < n < 20$) с тиолами и установлен способ координации тиолов, не изменяющий структуры исходного нанокластера, определено влияние координации группы $-SH$ на электронное строение Au_n .

Практическая значимость.

1. Основные закономерности структуры и электронного строения оксидов d- металлов необходимы для понимания каталитических

процессов и могут быть использованы для разработки научных принципов создания новых катализаторов и сенсоров.

2. Особенности электронного строения и координации органических молекул, включающих терминальную тиольную группу с нанокластерами золота различной конфигурации дают теоретическое обоснование для направленного формирования их функциональных свойств.

На защиту выносятся

- Результаты квантовохимического моделирования структур оксидов $\text{Mo}_x\text{O}_{3x-y}$ ($x=1-6$, $y=0,1,2$) молибдена.

- Результаты квантовохимического моделирования структуры малых нанокластеров Au_n ($3 < n < 20$) с группами $-\text{SH}$ и тиолами.

Личный вклад автора. Выполнен весь объем работ по расчету строения исследуемых веществ, обработка результатов и их анализ.

Сформулированы общие положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на 20 симпозиуме «Современная химическая физика», Туапсе, 2008 г.; XVI Всероссийской научной конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола, 2009 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в российских журналах, а также тезисы двух докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 97 страницах и содержит 12 таблиц, 16 рисунков, 152 наименования цитируемой литературы.

Работы по теме диссертации поддержаны РФФИ, грант №08-03-00350а; советом при Президенте РФ для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-616.2008.3; грантом двухстороннего сотрудничества CNR (Италия) – РАН «Сателлитная структура фотоэлектронных спектров атомов и химических соединений».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, цели и задачи исследования.

В первой главе – литературном обзоре – рассмотрены экспериментальные и теоретические работы по структуре и электронному строению оксидов молибдена и нанокластеров золота. Дано описание применяемых квантовохимических методов: основного неэмпирического метода квантовой химии – метода Хартри-Фока-Рутана, построенных на его основе методов, учитывающих корреляционное и обменное взаимодействие, методов функционала плотности в приближении локального потенциала и градиентной аппроксимации. Кратко рассмотрены экспериментальные методы, результаты которых используются в работе.

Вторая глава содержит описание полученных в работе основных тенденций формирования структуры и электронного строения оксидов молибдена Mo_xO_{3x-y} ($x=1-4$, $y=0,1,2$). Квантовохимические расчёты указанных соединений проводились с использованием трехкратно валентно-расщепленного базиса 3ξ и функционала PBE. В рассмотрение принимались только стабильные структуры, которые характеризуются отсутствием мнимых частот.

Для оценки точности используемого метода в табл. 1 приведены теоретические и экспериментальные длины и углы связей молекул MoO_2 ,

MoO₃, Mo₂O₆, Mo₃O₉. Как видно из данных этой таблицы, наблюдается хорошее согласие теоретических данных, рассчитанных по двум различным методам, с экспериментом.¹

Таблица 1.
Теоретические и экспериментальные длины и углы связей в MoO₂ и MoO₃.

Молекула	Длины связей, Å			Углы связей, градусы		
	Теор. ¹⁾	Теор. ²⁾	Эксп.	Теор. ¹⁾	Теор. ²⁾	Эксп.
MoO ₂	1,732	1,725	1,71±0,05	123,7	107,7	118
MoO ₃	1,735	1,742	1,711±0,008	110,7	108,9	112±8
Mo ₂ O ₆ :						
O=Mo=O	1,71	1,71	1,711±0,008	109,16	109,2	120±10
O-Mo-O	1,95	1,94	1,892±0,025	84,01	82,7	90±10
Mo ₃ O ₉ :						
O=Mo=O	1,71	1,703	1,70±0,03	105,6	106,96	112±6
O-Mo-O	1,92	1,91	1,90±0,02	106,90	103,0	110±3

1) Метод PBE/3ξ

2) Метод B3LYP/6-311(d,p).

В качестве основного теоретического метода исследований был выбран метод PBE/3ξ, поскольку он дает лучшее описание углов мостиковых связей для тестовых соединений; описание валентных колебаний в этом методе больше соответствует экспериментальным значениям.

Для изомеров Mo₂O_{4...6}, представленных в таблице 2, приведены данные по рассчитанной структуре, энергии связи изомера и порядку связи атомов молибдена в молекуле. В ряду изомеров с одинаковой стехиометрией наблюдается отрицательная корреляция между энергией связи и порядком связи атомов молибдена. Анализ электронного строения структур 1 и 7 указывает на более симметричное распределение электронной плотности в молекулах с высокой энергией связи и равную степень окисления атомов молибдена. Проводился расчет структур с тремя

¹ Следует отметить, что экспериментальные данные, полученные различными методиками, для оксидов молибдена, как и для других соединений переходных металлов, разнятся, в некоторых случаях, в большей степени, чем указанные этих для методик погрешности.

мостиковыми атомами для $\text{Mo}_2\text{O}_{4...6}$, однако они оказывались неустойчивыми.

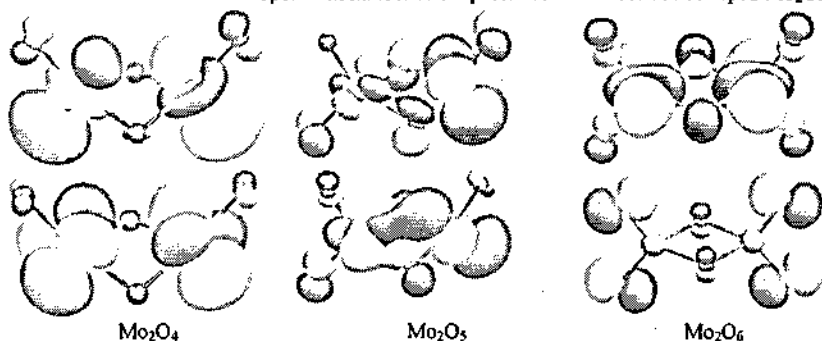
Таблица 2.
Структура, энергии связи и порядок связи устойчивых изомеров $\text{Mo}_2\text{O}_{6,y}$ ($y=0...2$)

Формула	Структура	$E_{\text{св}}(\text{a.e.})$	$\sigma_{\text{Mo-Mo}}$	Формула	Структура	$E_{\text{св}}(\text{a.e.})$	$\sigma_{\text{Mo-Mo}}$
1. Mo_2O_4 , C_{2v}		1,4455	1,47	5. Mo_2O_5 , C_s		1,6765	0,64
2. Mo_2O_4 , C_1		1,4040	1,38	6. Mo_2O_5 , C_{2v}		1,6520	0,79
3. Mo_2O_4 , C_{2v}		1,3749	1,53	7. Mo_2O_6 , D_{2h}		1,9149	0,14
4. Mo_2O_4 , C_s		1,2679	1,65				

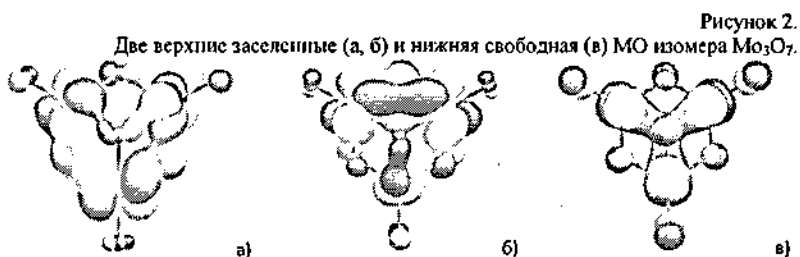
Для наиболее энергетически выгодных изомеров $\text{Mo}_2\text{O}_{4...6}$ проведен анализ орбитального строения. Вышние занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) Mo_2O_4 и Mo_2O_5 локализируются преимущественно возле атомов молибдена (рис. 1), которые не участвуют в химической связи с отсутствующими, соответственно, двумя и одним концевыми атомами кислорода. Относительно диффузная свободная электронная плотность (ЭП) может быть использована для образования интермедиатов или комплексов и другими соединениями.

В молекуле Mo_2O_6 атомы молибдена находятся практически в тетраэдрическом окружении атомов кислорода. Вся электронная плотность молибдена связана этими атомами. Низшие свободные орбитали (НСМО) всех трех молекул имеют существенную локализацию в области атомов металла.

Рисунок 1.
Нижняя свободная (верхний ряд) и верхняя занятая (нижний ряд) молекулярные орбитали наиболее энергетически выгодных изомеров Mo_2O_4 ... $_6$



Стабильные изомеры со стехиометрией $\text{Mo}_3\text{O}_{7...9}$ представлены в табл. 3. Среди изомеров Mo_3O_7 наибольшей энергией связи обладает (1) симметрии C_{3v} . Две верхние молекулярные орбитали образуют верхнюю заселенную двукратно вырожденную E-орбиталь (см. рис.2). Анализ локализации показывает, что электронная плотность преимущественно расположена в области связи Mo-Mo.



Такое расположение затрудняет нуклеофильную атаку, что косвенно подтверждено высоким расчетным потенциалом изомеризации. Другие рассчитанные изомеры Mo_3O_7 имеют существенно меньшую энергию связи и высокий порядок связи атомов Mo.

Таблица 3.

Структура, энергия связи и порядок связи Mo-Mo изомеров Mo ₃ O ₇ 9							
№	Структура	E _{св.} (а.е.)	σ*	№	Структура	E _{св.} (а.е.)	σ*
1. Mo ₃ O ₇ , C _{3v}		2,4695	0,59	6. Mo ₃ O		2,6464	0,42
2. Mo ₃ O ₇ , C ₁		2,4644	1,0	7. Mo ₃ O ₉ , C _{3v}		2,9233	0,01
3. Mo ₃ O ₇ , C _s		2,4126	0,79	8. Mo ₃ O ₉ , C _{2v}		2,8885	0,14
4. Mo ₃ O ₈ , C _s		2,6847	0,36	9, Mo ₃ O ₉ , C _{3v}		2,8104	0,13
5. Mo ₃ O ₈ , C _s		2,6833	0,31				

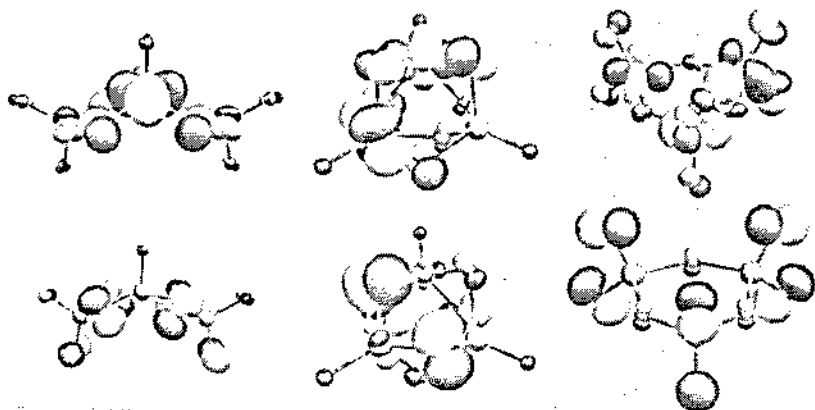
*указан порядок наиболее сильной связи металл - металл в молекуле.

Равномерное симметричное распределение ЭП позволяет повысить энергию связи и частично скомпенсировать избыточную несвязанную ЭП атомов Mo.

Расчет изомеров Mo₃O₈ показал, что циклические изомеры (4) и (5) более устойчивы, чем линейный (6), в котором концевые и мостиковые атомы лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях, образуя симметричное тетраэдрическое окружение. Хотя группа симметрии у циклических изомеров ниже, более высокая степень окисления атомов металла кислородом и меньшее накопление электронной плотности на энергетически менее выгодных орбиталях металл-металл приводит к их стабилизации. Из возможных стабильных изомеров Mo₃O₉ (изомеры 7-9)

наиболее устойчив (7) - циклический с тремя одинарными мостиковыми атомами кислорода симметрии C_{3v} .

Рисунок 3.
Верхние занятые МО изомеров Mo_3O_9 . В случае вырожденной орбитали приведен рисунок одной из входящих в нее молекулярных орбиталей.



Анализ заселенности орбиталей показывает, что все валентные электроны Mo связаны кислородом. Это приводит к самой большой степени окисления Mo из всех рассчитанных соединений и наименьшему порядку связи Mo-Mo. Изомер 9 имеет два мостиковых атома кислорода и, как следствие, меньшие длины связей Mo-Mo. За счет этого заселяются орбитали металлической связи, ее порядок составляет 0,13 а.е. Подобно изомеру 1, ВЗМО двукратно вырождена с точностью до ошибки интегрирования. ВЗМО для этих изомеров не содержат электронной плотности возле атомов Mo, кроме 3-й структуры, где она незначительна. Ввиду высокой симметрии изомеров Mo_3O_9 , наблюдается вырождение молекулярных орбиталей ВЗМО, НВМО или обеих сразу. На рис. 3 приведена только одна из вырожденных орбиталей для каждого изомера, так остальные получаются соответствующей операцией симметрии. НВМО локализируются возле атомов молибдена, тогда как ВЗМО – возле кислорода.

Соединения стехиометрии $\text{Mo}_4\text{O}_{12-y}$, $y = 0 \dots 2$ подчиняются тем же закономерностям, что и рассмотренные ранее соединения. В табл. 4 приведены характерные структуры для каждой стехиометрической группы.

Таблица 4.
Структура, энергия связи и

порядок связи устойчивых изомеров $\text{Mo}_4\text{O}_{12-y}$ ($y=2-0$).							
Формула	Структура	$E_{\text{св}}(\text{a.e.})$	σ^*	Формула	Структура	$E_{\text{св}}(\text{a.e.})$	σ^*
1. Mo_4O_{10} T_d		3,558	0,27	5. Mo_4O_{11} , C_1		3,640	0,74
2. Mo_4O_{10} D_{2h}		3,475	0,82	6. Mo_4O_{12} C_s		3,9139	< 0,01
3. Mo_4O_{11} C_{2v}		3,7143	0,84	7. Mo_4O_{12} C_s		3,8840	0,14
4. Mo_4O_{11} C_{2v}		3,6834	0,33	8. Mo_4O_{12} C_s		3,8641	0,13

*указан порядок наиболее сильной связи металл – металл в молекуле.

Высокосимметричные циклические изомеры имеют энергетическое преимущество перед линейными изомерами и циклическими изомерами меньшей симметрии. Для стехиометрии Mo_4O_y возможно образование клеточных форм, которые являются в некоторых случаях наиболее предпочтительными.

Для Mo_4O_{10} наибольшую энергию связи имеет тетраэдрическая структура (1). Стабильные циклические (2) и линейные формы имеют значительно меньшую энергию связи и большой порядок связи Mo-Mo.

Среди изомеров Mo_4O_{11} наиболее стабильной является циклическая структура (3) с одним двойным кислородным мостиком. Следующие за ней структуры (4) с тремя двойными мостиками, с двумя двойными мостиками

и со всеми одинарными мостиками мало отличаются по энергии. Наименьшую энергию связи имеет линейная структура (5) с тремя двойными мостиками.

Для Mo_4O_{12} наиболее стабильной является структура (6), связанная однократными мостиками. Расстояние Мо-Мо составляет 3,67 Å, и порядок связи пренебрежимо мал. Это является следствием того, что связь Мо-Мо энергетически менее выгодна, чем Мо-О и молекула стремится к такой конфигурации, в которой все электроны Мо образуют химическую связь с кислородом. В то же время в тех оксидах, где формальная валентность молибдена меньше 6 (например Mo_4O_{11}), наименьшую энергию имеют конфигурации с несколькими двойными кислородными мостиками, в которых расстояния Мо-Мо меньше и присутствует связь Мо-Мо.

В третьей главе рассматривается структура нанокластеров $\text{Mo}_x\text{O}_{3x-y}$ для $x=5, 6$, $y=0,1,2$ (табл. 4). Ввиду того, что при увеличении числа атомов в кластере, все возможные конфигурации нельзя рассмотреть в рамках одной работы, для $\text{Mo}_5\text{O}_{15,y}$ и Mo_6O_{17} рассмотрены только наиболее характерные соединения.

Учитывая установленную устойчивость циклических структур, а также установленную устойчивость клеточных соединений $(\text{MoO}_3)^n$, для Mo_5O_{13} и Mo_5O_{14} рассчитывались только циклические и клеточные структуры.

Во всех случаях наиболее стабильными оказались клеточные изомеры. Для Mo_5O_{14} наиболее стабильной является тригональная бипирамида симметрии $D_{3h}(3)$, а для Mo_5O_{13} - такая же структура (1), но с вакансией на месте аксиального атома Мо. Циклические изомеры (2 и 4), в которых атомы Мо соединены двойными кислородными мостиками,

имеют меньшую энергию связи, а циклические структуры с одинарными кислородными мостиками оказались нестабильными.

Таблица 4.
Структура, энергия связи и порядок связи устойчивых изомеров $Mo_5O_{12,y}$ ($y=2-0$)

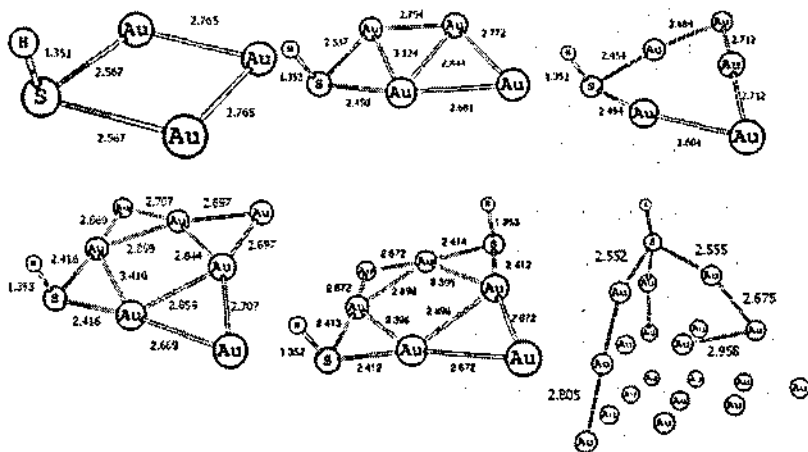
Формула	Структура	$E_{св}(a.e)$	σ^*	Формула	Структура	$E_{св}(a.e)$	σ^*
1. Mo_5O_{13} C_{3v}		4.485	0.55	4. Mo_5O_{14}		4.612	0.33
2. Mo_5O_{13}		4.367	0.32	5. Mo_6O_{17} C_{4v}		5.643	0.15
3. Mo_5O_{14} D_{3h}		4.711	0.27				

*указан порядок наиболее сильной связи металл – металл в молекуле.

В случае Mo_6O_{17} плоское расположение шести атомов Mo, согласно расчету, является нестабильными. Устойчивой оказался только изомер симметрии C_{4v} , которая соответствует октаэдрической клеточной структуре Mo_6O_{18} с одним удаленным атомом кислорода. Таким образом, при увеличении числа атомов Mo наиболее стабильными оказываются клеточные структуры не только с павысшей степенью окисления [1], но и структуры с формальным дефицитом кислорода.

Четвертая глава посвящена структуре малых нанокластеров Au_nSH , являющихся упрощенной моделью взаимодействия нанокластеров золота с тиолами. Рассчитывались возможности присоединения группы $-SH$ к устойчивым структурам нанокластеров золота, рассчитаным в работах [2, 3]. Попытки присоединения группы $-SH$ к стабильным структурам приводили к существенным изменениям конфигурации и структуры химических связей. В случае малых (плоских) нанокластеров золота замена одного атома золота группой $-SH$ сохраняет стабильную структуру той же конфигурации (рис. 3).

Рисунок 4.
Стабильные нанокластеры Au_nSH_x



Присоединение группы $-SH$ приводит к небольшому увеличению ширины запрещенной зоны (табл. 5). В то же время замещение атома Au на группу $-SH$ в икосаэдрической структуре Au_{32} приводило к образованию только одной связи Au-S и нарушению структуры связей нанокластера.

Результаты расчетов для модельной группы SH позволили сделать вывод, что эта группа может замещать Au без нарушения структуры нанокластера в положениях с координационным числом 1, 2 и 3.

Замещение атома Au

приводили к нарушению структуры нанокластера, в результате сера образовывала химическую связь только с одним или двумя атомами золота.

Таблица 5.

Ширина запрещенной зоны (эВ)
в нанокластерах Au_n и Au_{n-1}SH

Формула		ΔE		ΔE
Au ₁	D _{2h}	1,84	Au ₃ SH	2,60
Au ₆	D _{3h}	3,35	Au ₅ SH	3,5
Au ₈	D _{4h}	2,07	Au ₇ SH	2,85
Au ₂₀	T _d	2,49*	Au ₁₉ SH	2,09

*Экспериментальное значение ΔE для Au₂₀ равно 1,77 эВ [9]

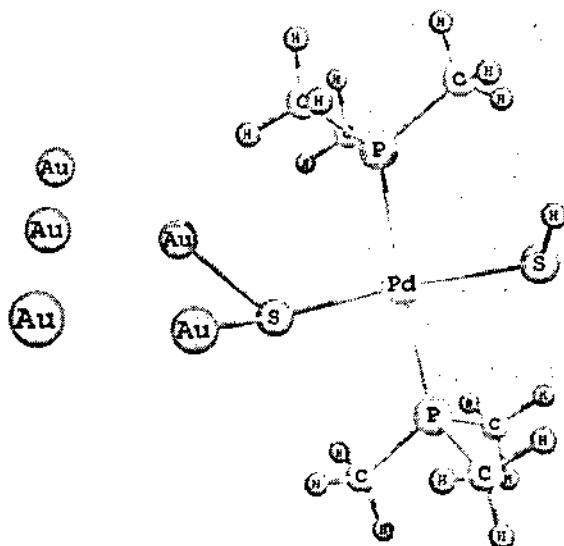
В пятой главе изложены результаты модельных расчетов взаимодействия комплексов с Pd(II): trans-[HS-Pd(PBu₃)₂-SH] с нанокластерами золота. Из-за сложности исследуемых молекул при расчетах они замесились упрощенным фрагментом [-S-Pd(P(CH₃)₃)₂-SH]. Исследовалось комплексообразование с атомом золота и кластерами Au₃, Au₄, Au₅, Au₆ и Au₈. Результаты расчетов приведены в табл. 6.

Таблица 6
Теоретические, длины связей, углы связей.

	Длина, Å		Угол, градусы		
	S-Au ₁	SAu ₂	PdSAu ₁	PdSAu ₂	AuSAu
Pd(P(CH ₃) ₃) ₂ SHSAu ₃	2,514	2,553	120,7	132,9	68,5
Pd(P(CH ₃) ₃) ₂ SHSAu ₅	2,464	2,455	106,7	128,5	81,5
Pd(P(CH ₃) ₃) ₂ SHSAu ₆	2,439	2,436	119,3	115,2	89,8
Pd(P(CH ₃) ₃) ₂ S ₂ Au ₈	2,324	2,413	105,1	91,7	-

Теоретические результаты коррелируют с экспериментальными данными EXAFS: угол PdSAu=100°, длина связи S—Au по 2.33(5) ангстрем. Теоретическая стабильная структура модельного бинанокластера приведена на рис. 4.

Рисунок 5.
Пример стабильных нанокластеров Au_nS_xSH_x



Выводы:

1. Незмпирическими методами установлено, что в соединениях Mo_xO_{3x-y} (x=1-6, y=0,1,2) атомы молибдена могут быть связаны одинарными или двойными мостиковыми атомами кислорода. Показана возможность существования стабильных линейных, циклических и клеточных структур, а также структур, состоящих из групп циклов.
2. Установлено, что при увеличении числа атомов молибдена наиболее стабильными являются симметричные циклические и клеточные

структуры. Наряду с клеточными структурами типа $(Mo_xO_{3x})_n$ существуют нестехиометрические стабильные клеточные структуры с меньшей степенью окисления молибдена.

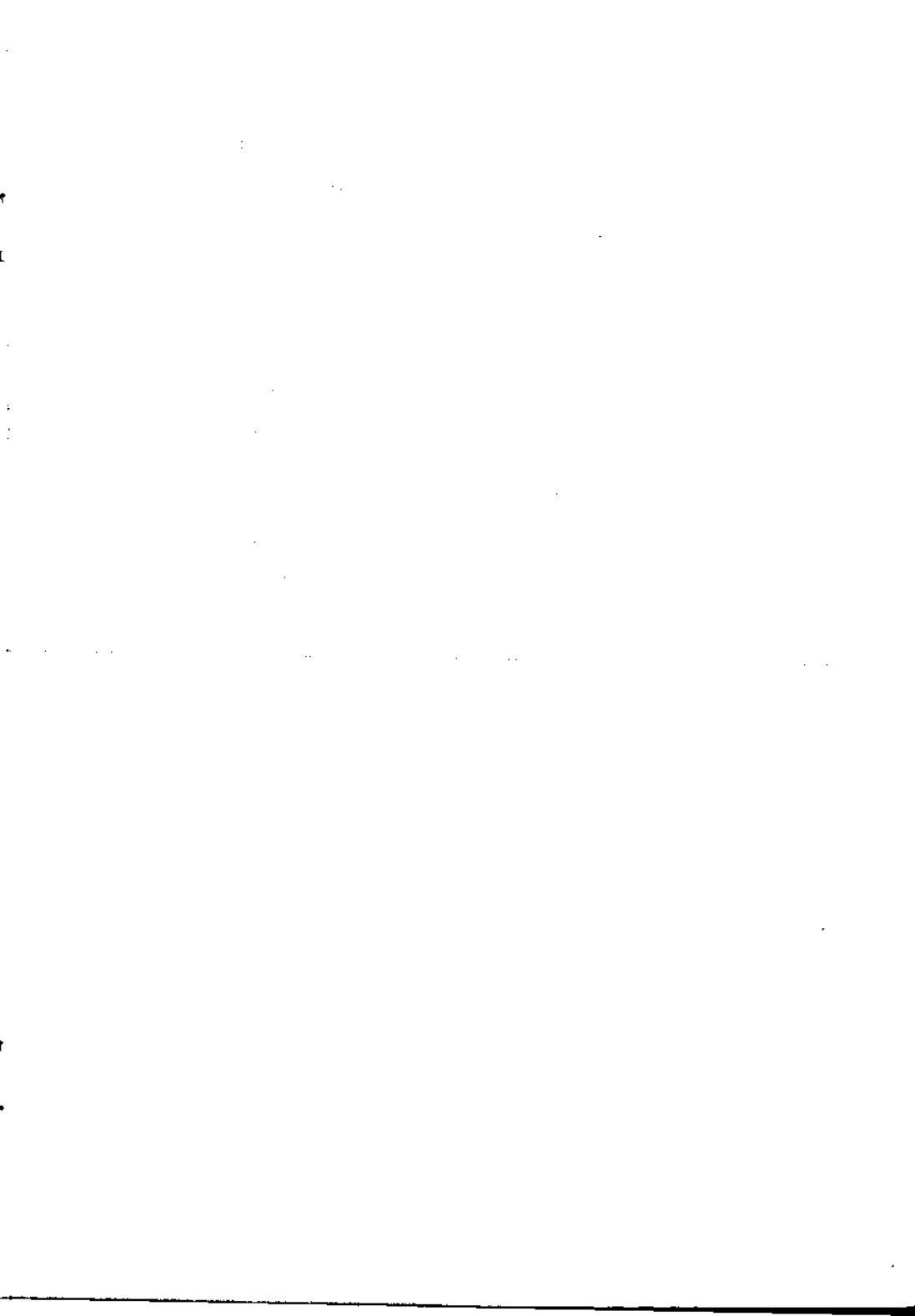
3. Для структур нанокластеров нестехиометрических оксидов молибдена IV, отвечающих одной химической формуле, показано, что в большинстве случаев энергия связи молекулы и порядок связи металл-металл отрицательно коррелированы.
4. Установлена топологическая идентичность однократно ионизированных изомеров Mo_xO_{3x-y} ($x=1-6, y=0,1,2$) и соответствующих нейтральных молекул.
5. Показано, что замена атома Au на группу $-SH$ в стабильных нанокластерах Au_n ($n \leq 20$) приводит к образованию стабильного нанокластера такой же конфигурации. Это указывает на принципиальную возможность локализации молекул тиолов на дефектах структуры нанокластеров Au при самосборке монослоев.

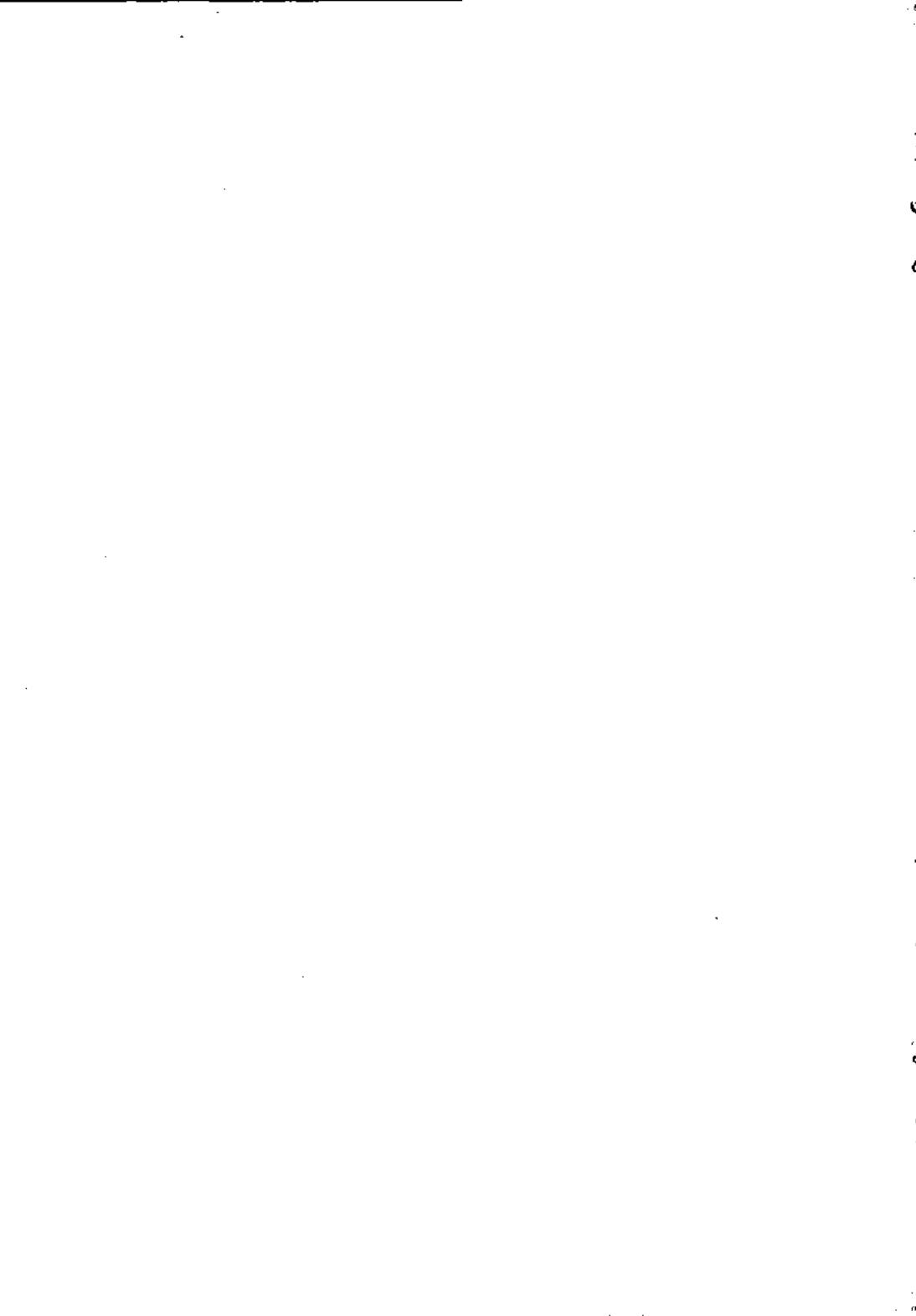
Список цитируемой литературы:

1. Tsipis A.C. Ab Initio and density functional electronic structure study of molybdenum oxide clusters // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V.2. P. 1357.
2. Love J. C., Estroff L. A., Kriebel J. K., et.al. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology // Chem. Rev. 2005. V. 105. P.1103-1170.
3. Daniel M.C., Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology // Chem. Rev. 2004. V.104. P. 293-346.

Основное содержание диссертации представлено в работах:

1. Норов Ю. В., Яржемский В. Г., Паршаков А. С., Ильин Е. Г. Численное исследование кластерных и полиядерных комплексов оксида молибдена $\text{Mo}_2\text{O}_{2-6}$, $\text{Mo}_3\text{O}_{7-11}$ // Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей XVI Всероссийской конференции. Ч.3. 2009 – Йошкар-Ола, С. 111-115.
2. В.Г.Яржемский, Ю.В.Норов, С.В.Мурашов, К.Батоккио, И. Фратодди, И.Вендита, Дж. Польцонетти Квантовохимическое моделирование взаимодействия нанокластеров золота с тиолами //Неорганические материалы 2010. Т. 46. №9. С. 1034-1040.
3. Ю.В. Норов, В. Г. Яржемский, А. С. Паршаков, Е. Г. Ильин. Структура оксидов молибдена $\text{Mo}_x\text{O}_{3x-y}$ //Вестник МГПУ, серия Естественные науки 2010. №9. С. 33-36.
4. Норов Ю.В., Нефедов В.И. Квантовохимические расчеты клеточных соединений. //Тезисы докладов XX симпозиума «Современная химическая физика», г. Туапсе, 2008. С. 293.
5. Норов Ю.В., Яржемский В.Г., Паршаков А.С., Ильин Е.Г. Численные исследования кластерных и полиядерных комплексов оксида молибдена $\text{Mo}_2\text{O}_{2-6}$, $\text{Mo}_3\text{O}_{7-11}$, $\text{Mo}_4\text{O}_{12-14}$ XVI Всероссийская конференция Структура и динамика молекулярных систем, Яльчик 2009, сборник тезисов докладов и сообщений. С.161





Подписано в печать: 19.11.2010

Заказ № 4618 Тираж - 80 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru

9-11-77

2010A

27556