

ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОСТОРОВОЇ БУДОВИ ТА ЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРІВ ПОГЛИНАННЯ НАНОЧАСТИНОК ПОЛІМОРФНИХ ФОРМ МОНООКСИДУ СВИНЦЮ

Гребенюк А.Г.

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, Київ, Україна, [grebenyuk_ag@ukr.net](mailto:grebnyuk_ag@ukr.net)

Просторова структура і властивості молекул та кристалів неорганічних сполук, що характеризуються низькими ступенями окиснення, у багатьох випадках значною мірою обумовлена стереохімічною активністю неподілених електронних пар і може бути пояснена на підставі порівняно простих теоретичних моделей. Особливий інтерес являє собою моделювання наночастинок оксидів, що мають структуру з великими (більшими, ніж ступені окиснення) координаційними числами атомів, оскільки задоволення граничних умов і пошук умов стабілізації таких об'єктів не є нетривіальним [1].

За останні кілька років зріс інтерес матеріалознавців до метал-оксидних наночастинок через їхні унікальні фізико-хімічні характеристики, такі як каталітична активність та оптичні, електронні, антибактеріальні та магнітні властивості, які залежать від їхнього розміру, форми та хімічного оточення. В роботі [2] наведено огляд останніх тенденцій у синтезі наночастинок оксиду свинцю, їхня характеристика, можливі застосування та токсичність.

Метою цієї роботи є побудова і квантовохімічний аналіз методом теорії функціоналу густини просторової будови, енергетичних характеристик та забарвлення молекулярних моделей наночастинок поліморфних форм оксиду свинцю. Ця шарувата сполука існує у двох поліморфних формах: тетрагональна фаза α -PbO червоного кольору відома під назвою глету, а жовта орторомбічна фаза β -PbO має назву масикот. Шар тетрагональної форми містить пласку квадратну сітку атомів кисню, причому атоми свинцю розташовуються почергово по обидва боки цієї площини. Кожен свинцевий атом займає вершину тетрагональної піраміди, утвореної чотирма однаковими зв'язками Pb-O. Кожен атом кисню перебуває в центрі неправильного тетраедра, утвореного чотирма однаковими зв'язками Pb-O. Шар орторомбічної форми β -PbO утворений паралельними зигзагоподібними ланцюгами - Pb-O-Pb-O-, які поєднані між собою міжланцюговими зв'язками.

Побудову молекулярних моделей оксидів можна розпочати, виходячи з нейтральних гідроксокомплексів, припускаючи, що одним з факторів, що обумовлюють стабілізацію малих кластерів оксиду свинцю, які можна розглядати як попередники кристала, можуть бути молекули води, певним чином зв'язані з поверхнею мікрочастинок оксиду. Їхня присутність може бути обумовлена, по-перше, гігроскопічною вологою, по-друге, утворенням домішки гідроксиду свинцю.

Беручи до уваги просторову будову олігомерів гідроксиду двовалентного свинцю, можна уявити собі утворення наночастинок оксидів внаслідок реакцій конденсації. Так, взаємодія двох димерних молекул $Pb_2(OH)_4$ призводить до утворення наночастинок, що має склад $Pb_4O_5H_2$ і "вафельну" будову, яка відповідає α -формі оксиду. Взаємодія олігомерів та мономерів гідроксиду двовалентного свинцю призводить до утворення частинок, які відповідають за складом безводному оксиду (попередні розрахунки показали, що в цьому випадку вдається відтворити лише структуру β -форми оксиду, тоді як моделі α -форми при оптимізації геометрії втрачають притаманну цій формі "вафельну" структуру). Приєднання двох молекул води до таких структур веде до утворення в її кутах двох місткових гідроксильних груп >O-H та двох груп >Pb-OH. Збільшення кількості приєднаних молекул води веде до наявності у молекулярній моделі більшої кількості зазначених гідроксильних груп. Для врахування міжшарової взаємодії розглянуто також дво- та тришарові моделі. Їхня будова і властивості вивчалися методом теорії функціоналу електронної густини (DFT) з базисним набором SBKJС та функціоналом B3LYP з використанням програмного комплексу PC GAMESS (FireFly версія 8.2.0, створена А. Грановським). Електронні спектри поглинання розраховано нестационарним методом (TDDFT).

Наявність гідроксильних груп у складі моделей глету стабілізує їхню «вафельну» структуру. Із збільшенням розмірів моделей монотонно зменшується величина енергетичної щільності, яка поступово наближається до значення, характерного для кристала глету (1.92 еВ) [2]. Інтенсивне поглинання в діапазоні 380-480 нм в оптичних спектрах моделей вказує на червоне забарвлення наночастинок. Моделі глету можуть містити декілька пар гідроксильних груп, причому збільшення їхньої кількості веде до зсуву оптичних спектрів поглинання у короткохвильову область, відповідно забарвлення змінюється з червоного на жовте. Цей факт узгоджується з тим, що багато сполук свинцю (наприклад, гідроксид) не мають кольору. Одночасно збільшуються величини ширини енергетичної щільності.

Сильна міжшарова взаємодія в багатошарових моделях обумовлена наявністю контактів Pb-Pb. Розрахована величина міжмолекулярної взаємодії для двох однакових частинок складу $Pb_4O_5H_2$ становить -18.6 кДж/моль, а аналогічна величина для частинок складу $Pb_{12}O_{13}H_2$ -90.9 кДж/моль, що обумовлено збільшенням кількості міжшарових контактів. Утворення агрегата з трьох молекул $Pb_4O_5H_2$ характеризується енергією міжшарової взаємодії -36.0 кДж/моль, що є практично вдвічі більшою, ніж для відповідного димера. Багатошарові моделі глету порівняно із одношаровими характеризуються зменшенням величини енергетичної щільності та батохромним зсувом електронних спектрів поглинання.

Одношарові моделі масикоту мають «гофровану» форму і характеризуються оптичними спектрами поглинання з максимумами близько 370-390 нм, які відповідають жовтому забарвленню; величина енергетичної щільності становить 3.6-3.8 еВ. Питома повна енергія масикоту, обчислена для моделі $Pb_{32}O_{32}$, є на 12.1 кДж/моль меншою за величину, обчислену із даних для одношарових моделей глету складу $Pb_{24}O_{25}H_2$ та $Pb_{40}O_{41}H_2$, що якісно узгоджується з експериментальними даними. Дво- і тришарові молекулярні моделі масикоту характеризуються зменшенням ширини енергетичної щільності при збільшенні розмірів моделі: якщо для моделі складу $Pb_{16}O_{16}$ ця величина становить 3.747 еВ, то для моделі складу $Pb_{48}O_{48}$ – лише 2.928 еВ. Одночасно максимум електронних спектрів поглинання зсувається від 365 до 430 нм.

Розрахована енергія когезії цих моделей поступово збільшується від 362.7 кДж/моль для моделі $Pb_{16}O_{16}$ до 397.4 кДж/моль для моделі складу $Pb_{48}O_{48}$. Однак міжшаровий простір в моделі $Pb_{16}O_{16}$ не вирізняється поміж інших, внутрішньшарових Pb-O зв'язків, і лише починаючи з моделі $Pb_{24}O_{24}$, можна розрізнити ці два типи міжатомних контактів.

Використаний метод розрахунку та запропоновані кластерні моделі з приєднаними (хемосорбованими) молекулами води або без таких дозволяють відтворити просторову будову та енергетичні характеристики поліморфних модифікацій оксиду свинцю на напівкількісному рівні. Приєднання молекул води до моделей наночастинок α -оксиду свинцю сприяє їхній стабілізації. Розраховані величини енергії когезії для наночастинок глету більші, ніж для масикоту, що відповідає експериментальним даним для кристалів монооксиду свинцю.

Розраховані електронні спектри поглинання моделей наночастинок глету лежать в області, яка відповідає червоному забарвленню, а масикоту – жовтому; відповідні величини ширини енергетичної щільності для моделей глету менші, ніж для масикоту, що узгоджується з експериментальними даними для кристалів. Результати розрахунків свідчать, що присутність в моделях наночастинок гідроксильних груп веде до гіпсохромного зсуву максимумів поглинання, так що при достатній кількості таких груп вони можуть втратити забарвлення.

1. Гребенюк А.Г. Молекулярні моделі гіпервалентних неорганічних сполук // Наук. Записки НаУКМА. – 2000. – Т. 18. Хімічні науки. – С. 25-34.

2. Bratovcic A. Synthesis, Characterization, Applications, and Toxicity of Lead Oxide Nanoparticles//Lead Chemistry (Edited by PipatChooto, 2020). – P.1-17. doi: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.91362>