

**ВЫБРАНІЯ  
НАВУКОВЫЯ ПРАЦЫ  
БЕЛАРУСКАГА ДЗЯРЖАЎНАГА  
УНІВЕРСІТЭТА**

**У СЯМІ ТАМАХ**

**1921 – 2001**



**80 гадоў**

**МІНСК  
БДУ  
2001**

**ВЫБРАННЯЯ  
НАВУКОВЫЯ ПРАЦЫ  
БЕЛАРУСКАГА ДЗЯРЖАЎНАГА  
УНІВЕРСІТЭТА**

**У СЯМІ ТАМАХ**

**V**

**ТОМ**

**ХІМІЯ**

**МІНСК  
БДУ  
2001**

УДК 378:001.89(476)(06)+54(06)  
ББК 72.4(4Бел)я43+24я43  
В92

Р е д а к ц и й н ы с а в е т:

- А. У. Казулін* (старшыня), доктар педагагічных навук, прафесар;  
*С. К. Рахманаў* (нам. старшыні), доктар хімічных навук;  
*С. А. Максіменка* (адказны за выпуск зборніка), доктар фізіка-матэматычных навук;  
*В. М. Анішчык*, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар;  
*В. М. Гадуноў*, кандыдат юрыдычных навук, дацэнт;  
*А. І. Жук*, доктар педагагічных навук, прафесар;  
*І. І. Пірожнік*, доктар геаграфічных навук, прафесар;  
*В. В. Свірыдаў*, доктар хімічных навук, прафесар, акадэмік НАН Беларусі;  
*М. І. Юрчук*, доктар фізіка-матэматычных навук, прафесар;  
*А. А. Яноўскі*, кандыдат гістарычных навук, дацэнт

Р е д а к ц и й н а я к а л е г і я:

- доктар хімічных навук, прафесар,  
акадэмік НАН Беларусі *В. В. Свірыдаў* (адказны рэдактар);  
кандыдат хімічных навук *Ю. В. Нечэпурэнка* (адказны сакратар);  
доктар хімічных навук, прафесар *Г. А. Браніцкі*;  
доктар хімічных навук *А. А. Івашкевіч*;  
доктар хімічных навук, прафесар *Г. Я. Каба*;  
доктар хімічных навук, прафесар, акадэмік НАН Беларусі *Ф. М. Капуцкі*;  
доктар хімічных навук, прафесар *І. С. Станішэўскі*

*Выпуск зборніка выбраных навуковых прац ажыццёлены пры фінансавай падтрымцы Беларускага рэспубліканскага фонду фундаментальных даследаванняў, Навукова-вытворчага рэспубліканскага унітарнага прадпрыемства «Унікаштмет БДУ», Вучэбна-навукова-вытворчага рэспубліканскага унітарнага прадпрыемства «Унітэхспрам БДУ», Установы БДУ «Навукова-даследчы інстытут фізіка-хімічных праблем», Беларуска-японскага сумеснага прадпрыемства «Lohis ТП», Мінскага вытворчага аб'яднання «Гарызонт», Дзяржаўнага камітэта на навуцы і тэхналогіях Рэспублікі Беларусь, Аб'яднанага інстытута ядзерных даследаванняў (г. Дубна Расійскай Федэрацыі), Нацыянальнага навукова-вучэбнага цэнтра фізікі часціц і высокіх энергій БДУ, ААТ «Пеленг», Закрытага акцыянернага таварыства «Спектраскапічныя сістэмы»*

ISBN 985-445-534-3 (Т. 5)  
ISBN 985-445-524-6

© БДУ, 2001

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Данный сборник научных работ издается в связи с 80-летним юбилеем Белорусского государственного университета. Он включает статьи, подготовленные не только преподавателями и научными сотрудниками химического факультета, история которого насчитывает уже семьдесят лет, но и сотрудниками Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ, который был создан в 1978 г. в результате объединения выделившихся из состава кафедр факультета научных лабораторий и групп и выполняет исследования по единой с кафедрами тематике.

Несмотря на достаточно большой объем сборника, представлялось целесообразным предпринимать попытку проанализировать и обобщить все заслуживающие внимания научные результаты в области химии, полученные в университете за время его существования. Такого рода обобщения содержатся в целом ряде статей, опубликованных в прошлые годы в различных юбилейных изданиях. Материалы данного сборника представляют собой статьи двух типов: одни из них являются обобщающими обзорами выполнявшихся в течение длительного времени исследований на факультете и в институте, другие – подытоживают важные результаты работ, выполненных различными научными коллективами факультета и института в последние годы. В целом в сборнике достаточно полно отражена проблематика университетских научных исследований, относящихся к различным разделам химии: неорганической химии, химии твердого тела, электрохимии, фотохимии, синтетической органической химии, физической химии органических соединений, химии биологически активных соединений, химической и структурной модификации природных и синтетических полимеров, аналитической химии и химии окружающей среды.

Существенной особенностью исследований, проводимых в высшей школе, является широкий диапазон разрабатываемых проблем. Это вызвано необходимостью не только осуществлять обучение студентов, приобретающих знания в различных областях химии, но и готовить специалистов с учеными степенями, способных обеспечить современный уровень преподавания и привить студентам навыки творческой работы.

Данное обстоятельство и определило специфику научных направлений факультета и института, в рамках которых представлены разнообразные задачи и объекты исследования.

Статьи в сборнике объединены по четырем разделам.

В первом разделе рассмотрены различные вопросы химии твердого тела и неорганической химии. Значительное место занимают исследования в новой области – физико-химии высокодисперсных и наноструктурированных систем.

Второй раздел посвящен оригинальным исследованиям в области органической химии, физической химии органических соединений и биохимии лекарственных препаратов.

В третьем разделе приведены результаты исследований различных аспектов структурной и химической модификации природных и синтетических полимеров.

В четвертом разделе рассмотрены отдельные вопросы аналитической химии и химии окружающей среды, в частности процессы катионного обмена, сорбции радионуклидов, а также создание ионселективных электродов новых типов.

*Редакционная коллегия*

В. С. ГУРИН

## НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КЛАСТЕРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Неорганические кластеры относятся к той форме существования химических веществ, которые занимают промежуточное положение между истинно молекулярными формами (т. е. отдельными молекулами, не связанными с другими ковалентными связями) и твердой фазой, в которой атомы жестко связаны между собой в кристаллической решетке с размерами, намного превышающими межатомные расстояния. При числе атомов в кластерах от единиц до десятков и сотен, в случае как гомоядерных кластеров, так и кластеров с гетероатомами значительное число атомов оказываются поверхностными, химическая связь которых неизбежно отличается от таковой для внутренних атомов и для атомов в макроскопическом кристалле. Кроме того, подобные малые кластеры обязательно оказываются в какой-нибудь среде, окружающей их и вносящей заметный вклад в их свойства. Указанные обстоятельства определяют многие особенности физических и химических свойств кластеров и являются объектом пристального внимания в последние десятилетия в химии и физике твердого тела и смежных областях [1–5]. Интенсивное исследование кластеров представляет не только академический интерес как необычного состояния материи, но и важно практически, т. к. в самых разнообразных формах гомо- и гетероядерные кластеры присутствуют в композиционных и нанокристаллических материалах, катализаторах, пленочных структурах и других средах, в которых малый размер составляющих играет существенную роль. Теоретическим и экспериментальным исследованиям кластеров посвящено много работ (см. обзоры [1–5]), однако широкое их разнообразие далеко не исчерпывает предмета исследования, поскольку химическая природа элементов, входящих в кластеры, в первую очередь определяет их свойства, и все их многообразие может быть не меньше, чем число неорганических соединений, увеличенное при этом за счет размерного фактора, который является другим важнейшим параметром, определяющим свойства кластеров. Таким образом, область исследований, связанная с неорганическими кластерами, является в настоящее время достаточно актуальной, и вклад в нее как по изучению конкретных кластерных структур, так и по установлению общих закономерностей изменения свойств в зависимости от химического состава, размера (числа атомов), окружения, внешних полей и т. д. представляет несомненный интерес.

Настоящая работа посвящена теоретическому исследованию полупроводниковых кластеров, содержащих атомы различных элементов, с целью получения

данных, имеющих значение как непосредственно для определенных соединений, так и для того, чтобы проследить тенденции общего характера, справедливые для разных полупроводников. Для исследования использовались методы квантовой химии, основанные на концепции молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей (МОЛКАО) с самосогласованным решением уравнений Хартри – Фока. В таком подходе взаимодействие между орбиталями атомов, включенных в модель кластера, приводило к результирующей структуре, свойства которой рассчитывались исходя из полученных собственных функций и собственных значений кластера. В отличие от приближений, основанных на методах физики твердого тела (например, метода эффективной массы), квантовохимические методы позволяют исследовать кластеры произвольной геометрии безотносительно к каким-либо параметрам соответствующих макроскопических веществ, что достаточно важно, так как для многих металлов и полупроводников хорошо известен факт отличия геометрии кластеров от массивного кристалла.

## 1. ТЕХНИКА РАСЧЕТОВ И ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ

Квантовохимические расчеты электронной структуры соответствующих моделей кластеров выполнялись неэмпирическим методом Хартри – Фока, с использованием подхода МОЛКАО с оптимизацией геометрии в полноэлектронных базисах разного уровня и базисе с эффективными потенциалами остова (ЭПО). Расчеты были реализованы с помощью пакетов программ HONDO7 (фонд QСPE, США) и GAMESS (US-версия). Круг кластеров, рассматриваемых на основе подобного подхода, включал кластеры, построенные из фрагментов структур полупроводников ZnS и CdS, важных с точки зрения исследования квантоворазмерных эффектов [6, 7]. Для последних была также исследована роль различных оболочек из органических лигандов и атомов водорода, замыкающих ненасыщенные поверхностные связи –  $Cd_xS_y-R$  ( $x \leq 17$ ,  $y \leq 32$ ,  $R=H$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2OH$ ,  $C_2H_4OH$ ) [8, 9]. Выбор этих рядов был обусловлен имеющейся значительной экспериментальной информацией о конкретных представителях этих рядов, синтезированных в виде коллоидов с защитными лигандными оболочками и важностью для физики и оптики соответствующих ультрадисперсных полупроводников [4, 5]. Кластеры  $Cu_xS_y$  ( $x, y \leq 8$ ) рассматривались как перспективные нетрадиционные полупроводники со специфическими оптическими свойствами, в дополнение к которым кластеры состава  $Cu_xS_yO_z$  моделировали влияние процесса частичного окисления  $Cu_xS_y$  [10]. Ряд структур типа  $Ag_xO_y$ ,  $Ag_xS_y$ ,  $Ag_xO_y$ ,  $Ag_xS_y$  ( $x \leq 9$ ,  $y \leq 2$ ) [11] представляли интерес в развитии многочисленных расчетов гомоядерных кластеров серебра  $Ag_x$  для оценки влияния на них гетероатомов неметаллов – O и S, которые являются одними из вероятных, присоединяющихся на кластерах серебра из окружающей среды в различных системах. Кроме того, были изучены кластеры  $Ag_xI_y$  ( $x, y \leq 7$ ) [12] как представители полупроводников с другой кристаллической структурой, свойства которых в ультрадисперсном состоянии также представляют значительный интерес.

Модели указанных кластеров строились на основании фрагментов кристаллических решеток соответствующих соединений, структур полиядерных комплексов и

произвольных симметричных структур, характерных для малых кластеров. Для семейства  $Cd_xS_y$  рассмотрены несколько вариантов построения гомологических рядов кластеров при тетраэдрической координации атомов кадмия и серы, которые ведут к структурам, соответствующим экспериментально наблюдаемым остовам  $Cd_xS_y$  в кластерах, стабилизированных органическими лигандами. Для моделирования последних к ненасыщенным связям кластеров (преимущественно к атомам серы) присоединились атомы водорода и группы  $-CH_3$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-C_2H_4OH$ .

## 2. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ КЛАСТЕРОВ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ

Семейство кластеров на основе остовов  $Cd_xX_y$  ( $X = S, Se, Te$ ) является одним из самых интенсивно исследованных, в них атомы кадмия и серы имеют тенденцию сохранять тетраэдрическую координацию окружения, подобно макроскопическим образцам халькогенидов кадмия. Можно выделить четыре типа (гомологических ряда) кластеров, отличающихся элементарными структурами, от которых начинается построение кластеров (рис. 1):

(1) кластеры с центральным атомом кадмия, к которому присоединяются четыре атома серы с сохранением  $T_d$ -симметрии (к таковым относятся  $CdS_4$ ,  $Cd_{13}S_4$ ,  $Cd_{13}S_{16}$ ,  $Cd_{17}S_{16}$ ,  $Cd_{17}S_{28}$ ,  $Cd_{17}S_{32}$  и др.);

(2) кластеры с центральным атомом серы, к которому аналогично присоединяются четыре атома кадмия ( $Cd_4S$ ,  $Cd_4S_{13}$ ,  $Cd_8S_{13}$ ,  $Cd_8S_{17}$  и др.);

(3) кластеры, построенные из адамантоидного каркаса  $Cd_4S_6$  с центром симметрии внутри каркаса: ( $Cd_4S_6$ ,  $Cd_4S_{10}$ ,  $Cd_{10}S_{16}$ ,  $Cd_{10}S_{20}$  и др.);

(4) кластеры, построенные из аналогичного каркаса  $Cd_6S_4$  ( $Cd_6S_4$ ,  $Cd_{10}S_4$ , изомерный  $Cd_{10}S_{16}$  и др.).

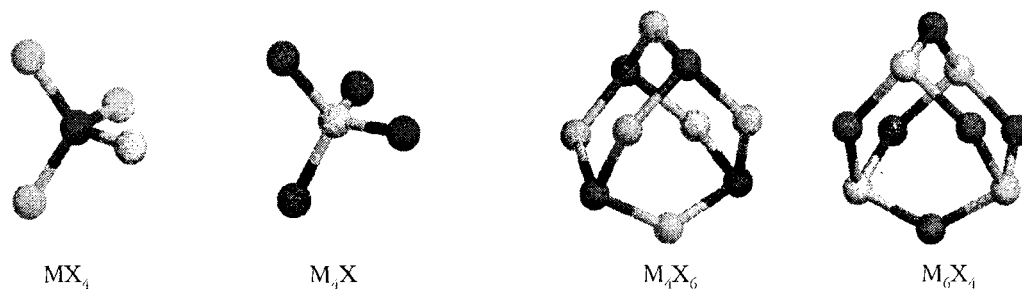
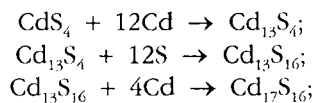
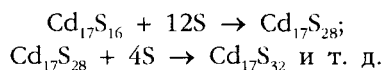


Рис. 1. Четыре элементарные структуры, на основе которых производится построение

Ниже более детально будут рассмотрены результаты расчетов для одного гомологического ряда (1), многие представители которого идентифицированы экспериментально [5, 12–14]. Этот ряд строится путем последовательного присоединения слоев атомов кадмия и серы к указанной выше элементарной структуре  $CdS_4$ :







В результате подобной процедуры получают кластерные структуры, являющиеся остовами реальных кластеров, и они имеют высокий заряд вследствие большего количества одних атомов по сравнению с другими. Поэтому их следует рассматривать как модельные промежуточные структуры. При присоединении атомов водорода либо более сложных группировок величина заряда уменьшается и может изменять знак.

Простейшие кластеры с одним атомом кадмия состава  $\text{CdS}_4^{6-}$  имеют высокие эффективные заряды на атомах серы, что обуславливает при положительном заряде на атоме кадмия высокую полярность связи Cd–S. Его характеристики становятся более реалистичными при присоединении атомов водорода –  $\text{CdS}_4\text{H}_4^{2-}$  (длина связи Cd–S сокращается до 2,629 Å), но разница энергий НСМО–ВЗМО составляет весьма значительную величину (табл. 1) по сравнению с экспериментальными данными для  $\text{CdS}_4\text{-R}_4$ , где в качестве R выступают тиольные группировки.

Кластер  $\text{Cd}_{13}\text{S}_4^{18+}$  характеризуется несколько меньшей длиной Cd–S (2,546 Å) для внутренних связей, но большей (2,748 Å) для внешних. Эффективные заряды на всех концевых атомах кадмия значительны вследствие высокого полного заряда кластера, и без присоединения дополнительных атомов такой кластер вряд ли может быть стабилен. Он может являться промежуточной стадией в образовании последующих кластеров и должен легко присоединять атомы серы, образуя  $\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}^{6-}$ . В кластерах состава  $\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}^{6-}$  уже нет большого избыточного заряда, эффективные заряды атомов серы довольно близки, а среди атомов кадмия внутренний отличается более высоким положительным зарядом.

В зависимости от направления присоединения 12 атомов серы кластеры  $\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}^{6-}$  могут получаться в виде компактных и открытых структур, но последующие члены ряда достраиваться могут из обеих типов. По величинам полной энергии более стабильным является кластер с компактной структурой (при разнице около

Таблица 1

Рассчитанные энергии первого электронного перехода для гомологического ряда кластеров  $\text{Cd}_x\text{S}_y$  с центральным атомом кадмия (эВ) и симметрии орбиталей

Кластер	Компактные структуры	Открытые структуры
$\text{CdS}_4^{6-}$	8,66 ( $T_2 \rightarrow A_1$ )	
$\text{CdS}_4\text{H}_4^{2-}$	9,86 ( $E \rightarrow A_1$ )	
$\text{Cd}_{13}\text{S}_4^{18+}$	9,41 ( $T_2 \rightarrow A_1$ )	
$\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}^{6-}$	6,20 ( $T_2 \rightarrow A_1$ )	5,032 ( $T_2 \rightarrow A_1$ )
$\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}\text{H}_{12}^{6+}$	8,90 ( $T_2 \rightarrow A_1$ )	5,600 ( $T_2 \rightarrow A_1$ )
$\text{Cd}_{17}\text{S}_{16}^{2+}$	2,23 ( $T_2 \rightarrow A_1$ )	6,365 ( $T_2 \rightarrow A_1$ )
$\text{Cd}_{17}\text{S}_{28}^{22-}$	2,74 ( $T_2 \rightarrow T_1$ )	
$\text{Cd}_{17}\text{S}_{28}\text{H}_{24}^{2+}$	6,69 ( $T_1 \rightarrow T_2$ )	
$\text{Cd}_{17}\text{S}_{28}(\text{CH}_3)_{24}^{2+}$	3,78 ( $A_2 \rightarrow A_1$ )	
$\text{Cd}_{17}\text{S}_{28}(\text{CH}_2\text{OH})_{24}^{2+}$	4,19 ( $A_2 \rightarrow A_1$ )	
$\text{Cd}_{17}\text{S}_{32}^{30-}$	6,35 ( $T_1 \rightarrow T_2$ )	
$\text{Cd}_{17}\text{S}_{32}\text{H}_{28}^{2-}$	3,22 ( $T_1 \rightarrow T_2$ )	

0,5 эВ/атом). Длины связей Cd–S заметно различаются для обоих типов структур  $\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}^{6-}$ : в открытой – длины связей с внутренним центральным атомом на 0,17 Å короче, чем связи следующего слоя, а в компактном кластере, наоборот, связи с внутренним центральным атомом несколько (на 0,09 Å) длиннее. При этом в последнем длины связей внешнего слоя и предвнешнего практически не различаются (2,490 и 2,498 Å) и ближе к величинам, определяемым в Cd-тиолатных кластерах экспериментально. Присоединение атомов водорода к  $\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}^{6-}$  нейтрализует эффективные заряды на внешних атомах серы, но заряды на внутренних атомах изменяются мало. Сохраняется также соотношение в равновесных межатомных расстояниях. У открытых структур внутренние Cd–S-связи снижаются до 2,314 Å по сравнению с теми же расстояниями во втором и внешнем слоях (2,580 Å и 2,535 Å соответственно). У компактных кластеров  $\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}\text{H}_{12}^{6+}$  длина связи Cd–S у центрального атома (2,543 Å) несколько больше, чем у остальных. S–H-связь несколько длиннее в случае компактных кластеров, чем в случае открытых (1,369 Å и 1,331 Å), но достаточно близка к таковой, характерной для других соединений серы, содержащих фрагменты S–H. Эти результаты показывают, что кластеры  $\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}$  могут явиться остовами реальных кластеров с тиолатными лигандами, хотя до настоящего времени отсутствуют указания об идентификации кластеров именно такого состава.

Для кластеров  $\text{Cd}_{17}\text{S}_{16}^{2+}$ , построенных на следующем шаге указанной выше последовательности, в случае открытой структуры существенно сокращается межатомное расстояние Cd–S у центрального атома кадмия (до 2,325 Å), в то время как остальные длины связи Cd–S остаются около прежних значений, как в меньших кластерах. Однако экспериментальных свидетельств о них не имеется, и скорее их следует рассматривать как формальную промежуточную стадию в процессе построения больших кластеров, которые образуются присоединением к  $\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}^{2+}$  сразу атомов кадмия и серы, что приводит к образованию более симметричных структур. Так, в кластерах  $\text{Cd}_{17}\text{S}_{28}^{22-}$  (рис. 2) получается 24 2-координированных атомов серы наряду с четырьмя полностью координированными атомами серы, которые были и в предыдущих кластерах, и все атомы кадмия 4-координированны, кроме четырех концевых. При таком построении кластер сохраняет  $T_d$ -симметрию и представляет собой вариант структуры с наиболее полным сохранением тетраэдрической координации всех атомов, которые имеются в макроскопической кристаллической решетке Cd–S (типа сфалерита). Результаты расчета энергии связи кластера  $\text{Cd}_{17}\text{S}_{28}^{22-}$  свидетельствуют о его более высокой относительной стабильности, чем предыдущие члены гомологического ряда, она составляет 2,55 эВ (относимая к одной связи Cd–S). Полученные значения эффективных зарядов на атомах кадмия и серы для всего рассматриваемого ряда кластеров без присоединенных атомов водорода свидетельствуют о том, что распределение электронной плотности внутреннего остова подобно в кластерах разного размера, и высокие заряды сосредотачиваются на концевых атомах. После присоединения атомов водорода эффективные заряды становятся близкими у внешних и внутренних атомов.

В кластерах  $\text{Cd}_{17}\text{S}_{28}^{22-}$ , как и в структурах меньшего размера, имеет место различие в длинах связей Cd–S от центрального атома кадмия с ближайшими соседями (2,584 Å), связей в следующем слое (2,552 Å, 2,663 Å, 2,554 Å) и

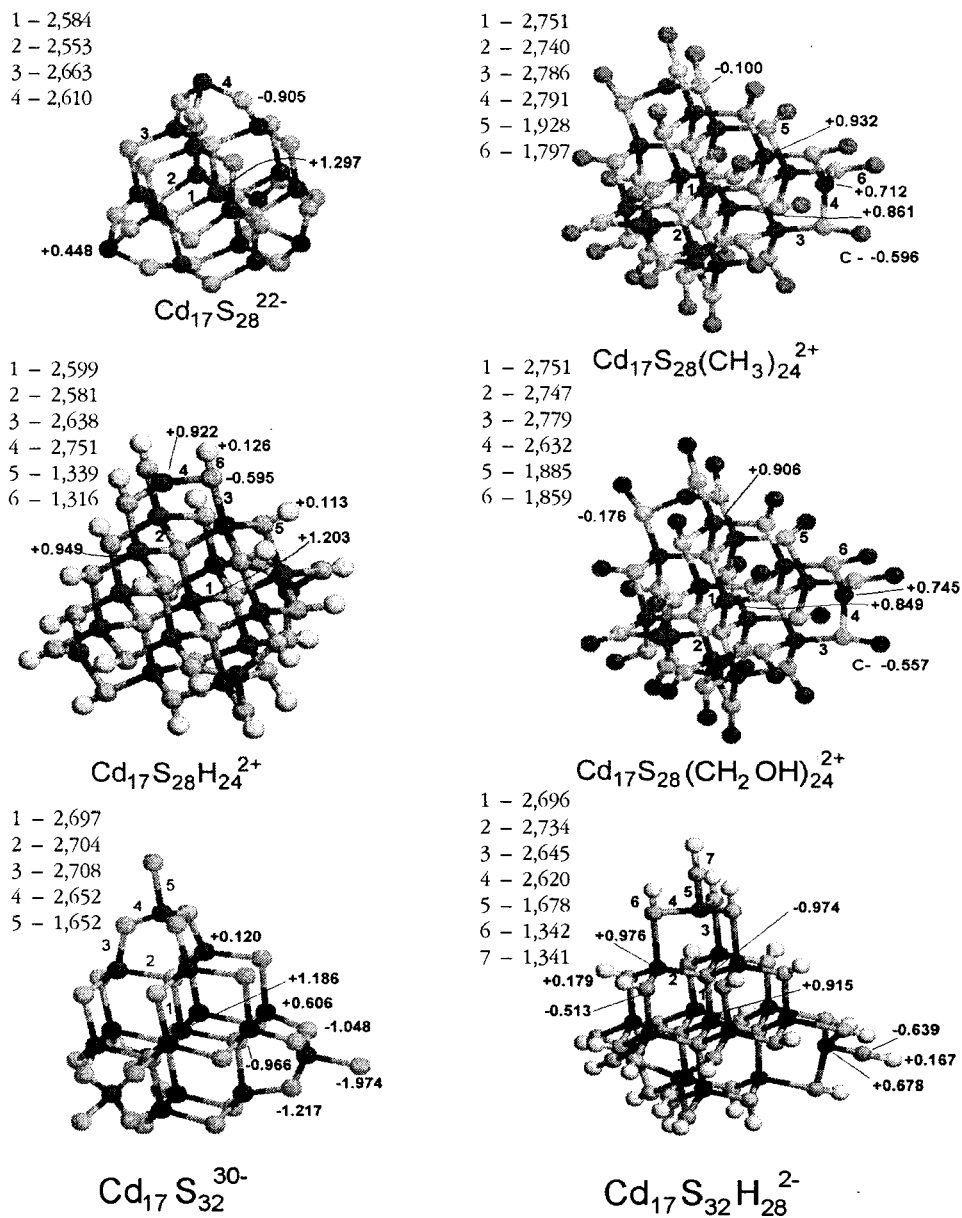


Рис. 2. Геометрия (межатомные расстояния – в Å) и значения эффективных зарядов на атомах, рассчитанные для кластеров с остовами  $\text{Cd}_{17}\text{S}_{28}$  и  $\text{Cd}_{17}\text{S}_{32}$ .

внешнего слоя – 2,610 Å. Эти различия менее выражены, чем в кластерах меньшего размера того же гомологического ряда ( $\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}^{6-}$ ,  $\text{Cd}_{13}\text{S}_4^{18+}$ ), и присоединение водорода в еще большей степени нивелирует длины связей внутри остова (они изменяются от 2,581 Å до 2,638 Å), в то время как длины связей Cd–S

внешнего слоя становятся существенно различными: 2,751 Å с четырьмя концевыми атомами кадмия (которые имеют неполную координацию) и 2,460 Å для следующих связей атомов серы, соединенных с этим атомом кадмия и с атомами водорода (рис. 2). При замещении концевых атомов водорода S-содержащими группировками их влияние на характеристики кластера также значительно, но отличается в то же время от эффекта концевых атомов водорода, что свидетельствует о том, что атомы водорода не могут быть хорошей моделью концевых групп на атомах с ненасыщенными связями для таких кластеров. Величины энергий электронных переходов ВЗМО–НСМО (табл. 1), рассчитанные для кластеров с концевыми группами –CH<sub>3</sub> и –CH<sub>2</sub>OH, приближаются к экспериментальным значениям для Cd<sub>x</sub>S<sub>y</sub>–R кластеров, стабилизированных S-содержащими лигандами. В частности, величина энергии первого электронного перехода 4,23 эВ характерна для кластеров со стехиометрией Cd<sub>17</sub>S<sub>30</sub>R<sub>26</sub> [14], который наиболее близок к построенной теоретической структуре Cd<sub>17</sub>S<sub>28</sub>(CH<sub>2</sub>OH)<sub>24</sub><sup>2+</sup>.

Для последующих кластеров рассматриваемой последовательности Cd<sub>17</sub>S<sub>32</sub><sup>30-</sup>, данные для которых представлены на рис. 2, 3 и в табл. 1, можно отметить существенное отличие характеристик дополнительных четырех атомов серы, которые были присоединены к остовам Cd<sub>17</sub>S<sub>28</sub>: вследствие высоких эффективных зарядов они должны быть весьма активны, но эта особенность исчезает при присоединении атомов водорода, т. е. в Cd<sub>17</sub>S<sub>32</sub>H<sub>28</sub><sup>2-</sup> (рис. 3). Следует отметить, что именно эти атомы играют роль в объединении остовов Cd<sub>17</sub>S<sub>30</sub>–R с образованием полимерных [Cd<sub>17</sub>S<sub>30</sub>R<sub>26</sub>]<sub>n</sub>, которые являются одной из стабильных форм существования таких кластеров в реальности. Нейтральный кластер, соответствующий такому составу (Cd<sub>17</sub>S<sub>30</sub>H<sub>26</sub>), не является полностью симметричным, и непосредственно не рассчитывался, но можно полагать, что он должен иметь величину энергии НСМО–ВЗМО перехода, промежуточную между величинами, найденными для Cd<sub>17</sub>S<sub>28</sub>H<sub>24</sub><sup>2+</sup> и Cd<sub>17</sub>S<sub>32</sub>H<sub>28</sub><sup>2-</sup>, т. е. в интервале, в который попадает указанное выше экспериментальное значение 4,23 эВ. Участвующие в этих переходах МО образованы преимущественно *p*-орбиталями атомов серы (ВЗМО) и *s*- и *p*-орбиталями атомов кадмия (НСМО). Причем в кластере Cd<sub>17</sub>S<sub>28</sub>H<sub>24</sub><sup>2+</sup> участвующая в рассматриваемых переходах

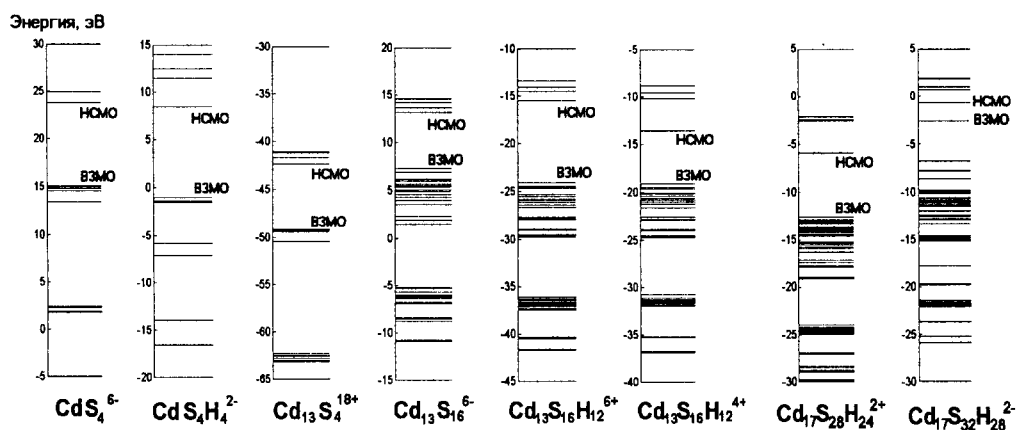


Рис. 2. Схемы энергетических уровней МО, рассчитанные для ряда Cd<sub>x</sub>S<sub>y</sub>H<sub>z</sub>-кластеров

Таблица 2

Рассчитанные энергии первого электронного перехода для некоторых представителей других гомологических рядов кластеров  $Cd_xS_y$  (эВ) и симметрии орбиталей

Кластер	Энергия, эВ
$Cd_4S_{13}^{18-}$	4.60 <sup>*)</sup>
$Cd_7S_{12}H_{12}^{6-}$	8.88 <sup>*)</sup>
$Cd_4S_{13}(CH_3)_{12}^{6-}$	9.07 ( $A_2 \rightarrow A_1$ )
$Cd_4S_{13}(CH_2OH)_{12}^{6-}$	8.80 ( $A_2 \rightarrow A_1$ )
$Cd_4S_{13}(CH_2CH_2OH)_{12}^{6-}$	8.62 ( $A_2 \rightarrow A_1$ )
$Cd_4S_{13}(CH_2CH_2OH)_{12}^{4-}$	6.34 ( $T_1 \rightarrow A_1$ )
$Cd_4S_{13}(CH_2CH_2OH)_{12}^{2-}$	2.22 ( $T_1 \rightarrow A_2$ )
$Cd_8S_{13}^{10-}$	5.33 <sup>*)</sup>
$Cd_8S_{13}H_{12}^{2+}$	8.21 <sup>*)</sup>
$Cd_8S_{17}^{18-}$	7.30 <sup>*)</sup>
$Cd_8S_{17}H_{16}^{2-}$	7.13 <sup>*)</sup>
$Cd_4S_6^{4-}$	7.18 ( $T_1 \rightarrow A_1$ )
$Cd_4S_6H_6^{2+}$	9.02 ( $T_1 \rightarrow A_1$ )
$Cd_6S_4^{4+}$	8.13 ( $T_2 \rightarrow A_1$ )
$Cd_6S_4H_4^{8+}$	7.99 ( $T_1 \rightarrow A_1$ )
$Cd_{10}S_{16}^{12-}$	4.72 <sup>*)</sup>
$Cd_{16}S_{10}^{12+}$	4.45 <sup>*)</sup>

<sup>\*)</sup> Оптимизация геометрии без условия симметрии

НСМО образована орбиталями концевых атомов кадмия, а ВЗМО – вкладом от орбиталей внутренних атомов, в то время как в  $Cd_{17}S_{32}H_{28}^{2-}$  орбитали концевых атомов серы принимают участие в формировании ВЗМО, а основной вклад в НСМО, наоборот, имеют внутренние атомы. Другими словами, эти электронные переходы сопровождаются переносом заряда в различных направлениях изнутри остова к поверхности и от поверхности внутрь соответственно для  $Cd_{17}S_{28}H_{24}^{2+}$  и  $Cd_{17}S_{32}H_{28}^{2-}$ . Данные выполненных расчетов для кластеров  $Cd_xS_y$  других гомологических рядов показывают, что на их геометрические и энергетические характеристики оказывают влияние также природа концевых групп, величина полного заряда кластера, возможность нарушения симметрии идеальной конструкции, полученной согласно рассмотренной выше классификации. Для некоторых представителей значения энергий ВЗМО–НСМО приведены в табл. 2.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, неэмпирический расчет электронной структуры основных состояний этого гомологического ряда кластеров показывает изменения их характеристик с увеличением числа атомов и зависимость этих характеристик от наличия и природы концевых групп. Эти изменения носят немонотонный характер при сохранении общих тенденций, известных из расчетов кластеров и нанокристаллов CdS с использованием других подходов. Имеются определенные соответствия с экспериментальными данными для кластеров близкого состава. Эти размерно-зависимые изменения свойств кластеров показывают, что переход между молекулярными свойствами кластеров наименьшего интервала размеров (на-

пример,  $CdS_4$  и  $Cd_4S_{13}$  в ряду CdS-производных структур) и свойствами, близкими к макроскопическому CdS (в данном случае – по геометрическим и энергетическим характеристикам), не происходит скачкообразно, и как для  $Cd_xS_y$ , так и для других исследуемых рядов кластеры, содержащие десятки атомов в неорганическом остове, попадают в промежуточную область. В общем виде такое заключение согласуется с развиваемыми современными представлениями о свойствах неорганических кластеров [1–5], а выполненные расчеты предоставляют конкретные данные по отличию свойств кластеров от соответствующих макроскопических тел.

Результаты проведенных расчетов имеют значение для понимания закономерностей формирования и свойств частиц ультрадисперсных полупроводников и металлов и позволяют не только получать информацию о свойствах кластеров, но и предсказывать возможность существования новых структур. Они представляют интерес также для поиска материалов с заданными оптическими свойствами и высокими показателями нелинейно-оптического отклика.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хайрутдинов Р. Ф. // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 2. С. 125–139.
2. Clusters of Atoms and Molecules / Ed. H. Haberland. Berlin, 1994.
3. Castleman A. W. jr., Bowen K. H. jr. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, № 31. P. 12911–12944.
4. Alivisatos A. P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, № 31. P. 13226–13238.
5. Eychmuller A. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104, № 28. P. 6514–6528.
6. Gurin V. S. // Zeitschr. Phys. D. 1997. V. 42, № 1. P. 65–70.
7. Gurin V. S. // Solid State Commun. 1998. V. 108, № 6. P. 389–392.
8. Gurin V. S. // Solid State Commun. 1999. V. 112. P. 631–636.
9. Gurin V. S. // Surf. Rev. and Lett. 2000. V. 7, № 1/2. P. 161–166.
10. Gurin V. S. // Abstracts of the 9th Int. Symp. on small particles and inorganic clusters. 1–5 Sept. 1998. P. 4–8.
11. Гурин В. С. // Журн. науч. и прикл. фотогр. 1999. Т. 44, № 3. С. 53–60.
12. Гурин В. С. // Журн. неорганич. химии. 1997. Т. 42, № 9. С. 469–476.
13. Dance I. G. // Progr. Inorg. Chem. 1994. V. 41. P. 637–803.
14. Vossmeier T., Reck G., Katsikas L. et al. // Science. 1995. V. 267. P. 1476–1479.