

В.Г.Яржемский, Ю.В.Норов

Структура и электронное строение нанокластеров Au_nSH

Лаборатория квантовой химии

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

Введение

Наночастицы золота, стабилизированные тиолами представляют большой интерес из-за своих уникальных свойств, позволяющих их использовать для создания нанокompозитных материалов различной молекулярной архитектуры [1], имеющих перспективное применение в различных областях, таких как оптоэлектроника, катализ и создание химических сенсоров [2]. Для малых нанокластеров Au_n ($n < 10$) были получены плоские структуры, а для больших $20 \leq m \leq 72$ тетраэдрическая и икосаэдрические [3,4], причем плоские или почти плоские структуры малых нанокластеров входят в состав икосаэдрических. Тетраэдрический нанокластер Au_{20} был экспериментально исследован в работе [5]. Отличие химической связи в кластерах Au от химической связи в кластерах его электронных аналогов определяется релятивистскими эффектами, приводящими к энергетическому расщеплению 5d-оболочки свободного атома [4].

Целью настоящей работы является исследование влияния присоединения тиолов к нанокластерам золота на их электронное и пространственное строение. Как показали исследования методами EXAFS и РЭС образование самоорганизующихся монослоев транс-[HS-Pd(PBu₃)₂-SH] на кластерах золота происходит за счет замены водорода группы SH, присоединенной к Pd на Au. Вследствие трудностей, возникающих при расчете структуры бинанокластеров состоящих из наночастицы золота и транс-[HS-Pd(PBu₃)₂-SH], последний кластер был заменен на группу SH. Исследовалась стабильность структуры нанокластера золота и его электронное строение при замене Au на SH или добавлении группы SH.

Метод расчета

Структуры рассчитывались методами Хартри-Фока (HF) и ФЭП (B3LYP). Использовались базисы LANL2DZ для золота и 6-21G* для атомов S и H. Методы HF и B3LYP дают почти совпадающие энергии связи и стабильные структуры, но метод HF существенно завышает ширину

энергетической щели, поэтому ниже приводятся только результаты для энергий, полученные методом B3LYP.

Результаты и их обсуждение.

Теоретическая разность энергий нижнего возбужденного и верхнего занятого уровней 2,49 эВ для Au₂₀ находится в согласии с величиной 1,77 эВ, полученной методом фотоэлектронной спектроскопии [5] и теоретическим значением 1,91 [4], полученным методом MP2 с использованием базиса def2-TZVP

Структуры стабильных нанокластеров Au_nSH приведены на рисунке. Расчеты позволили установить, что возможна замена Au в кластере Au_{n+1} на группу SH, приводящая к стабильной структуре Au_nSH. При замене крайних атомов Au с острыми углами связей структура не меняется (напр. структуры Au₆ (C_{3v}) и Au₈ (C_{4v}). Попытки заменить группой SH атомы, лежащие на середине ребра в Au₆ (D_{3h}) приводило к полному искажению структуры. Замена в структуре Au₆(C_{5v}) крайнего атома Au, связи которого образуют угол 120°, на SH приводила к такой же треугольной структуре, что получалась при замене Au в структуре Au₆(C_{3v}). Отметим, что в кластере Au₆ (D_{3h}) и в кластере Au₈(D_{4h}) атомы внешнего треугольника (квадрата) имеют отрицательные эффективные заряды -0,064 и -0,133 соответственно. Плоский кластер Au₁₀ не является стабильным (расчет дает одну мнимую частоту). В то же время, замена одного атома Au в вершине треугольника приводит к образованию стабильного кластера Au₉SH без изменения структуры (Au10s1b). Однако, при замене атома Au, находящегося в середине треугольника структуры Au₁₀ на SH, кластер Au₉SH переходил в полностью разупорядоченную структуру.

Выводы

Полученные структуры малых нанокластеров Au_nSH и энергии связи в расчете на один атом находятся в согласии с результатами других теоретических работ, а ширина запрещенной зоны находится в согласии с экспериментом. В результате расчетов установлено, что замена крайних атомов Au, имеющих положительный эффективный заряд и образующих острые узлы связей с соседними атомами, на группу HS во всех случаях приводит к стабильным структурам. Расчеты

показали, что эта реакция энергетически не выгодна. В то же время присоединение группы HS, во всех рассчитанных случаях энергетически выгодно. При замене одного атома Au на HS в нестабильной структуре Au₁₀ получается стабильный нанокластер Au₉SH. Таким образом, на этом примере теоретически доказано стабилизирующее воздействие присоединение HS к нанокластерам Au. Отсюда следует, что присоединение терминальной группы органотиолов к кластерам Au_n идет таким образом, что структура Au_nS подобна стабильной структуре Au_{n+1}. Ширина запрещенной зоны при замене Au на SH немного увеличивается. Это означает, что присоединение самоорганизующихся монослоев может быть использовано также для управления функциональными электронными свойствами наночастиц золота.

Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. Hakkinen H., Moseler M., Lindman U. Bonding in Cu, Ag and Au clusters. Relativistic effects, trends and surprises // Phys. Rev. Lett. 2002. V.89. N 3. 033401.
4. Kartunen A., Linnolahti M., Pakkanen T.A., et.al. Icosahedral Au₇₂: a predicted chiral and spherically aromatic golden fullerene // Chem. Comm. 2008. V.465. P.465-467.
5. Li J., Li X., Zhai H.J., et.al. Au₂₀ Tetrahedral cluster //Science. 2003. V.299. P. 864-867

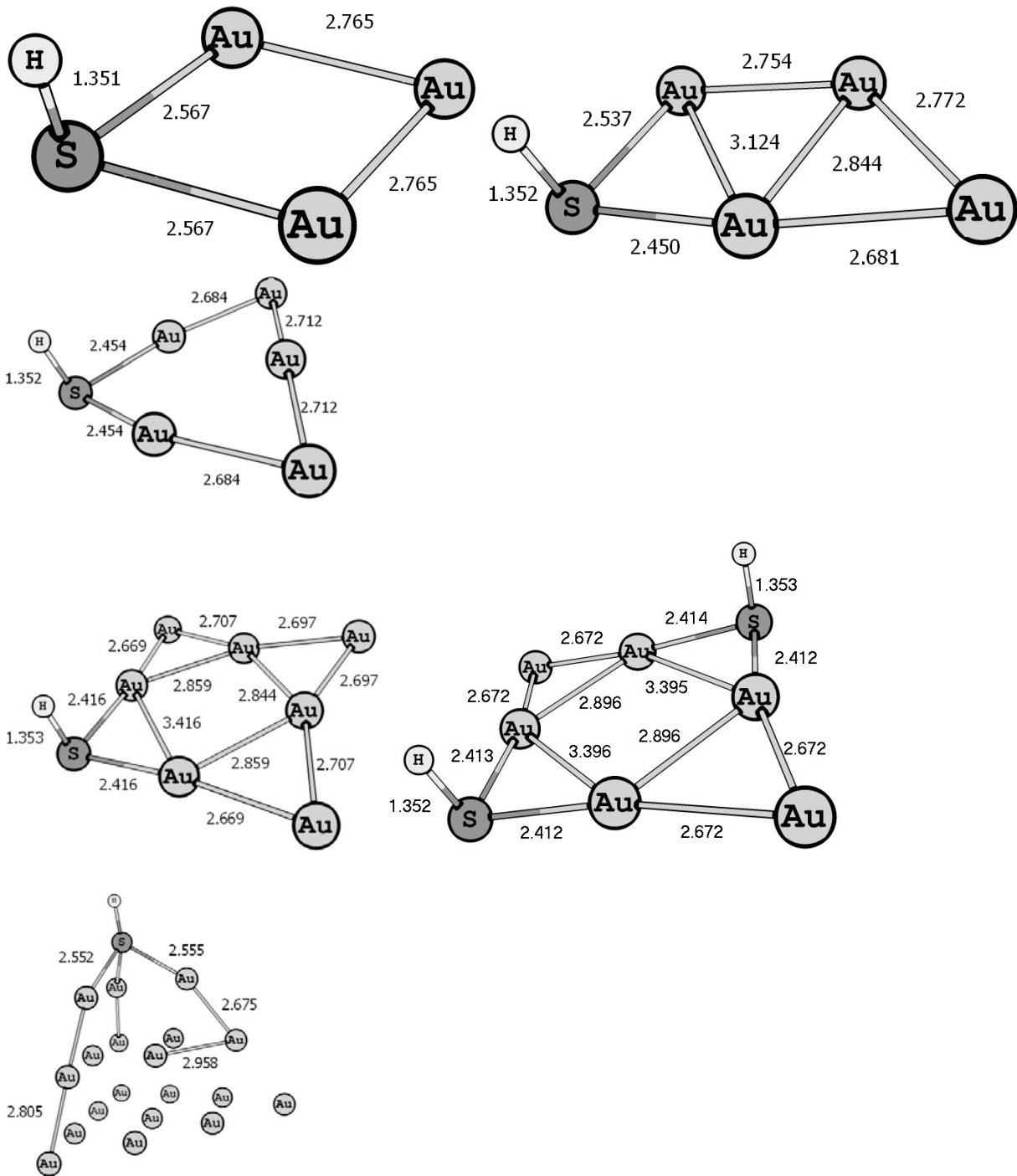


Рис. Теоретические структуры $Au_n(SH)_k$ (Все структуры устойчивые).