

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*

**СУЧКОВА** Светлана Алексеевна

**ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРЫ  
КОМПЛЕКСОВ Zn- и Fe-ПОРФИРИНОВ И  
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА**

**01.04.07** - физика конденсированного состояния

*ДИССЕРТАЦИЯ*

*на соискание ученой степени*

**кандидата физико-математических наук**

*Научный руководитель:*

доктор физико-математических наук,

профессор **Солдатов А.В.**

Ростов-на Дону

2014

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1 Металлопорфирины, наночастицы золота и методы их исследования	10
1.1 Особенности структуры и свойств комплексов металлопорфиринов и перспективы их практического применения	11
1.2 Функционализация наночастиц золота	15
1.3 Экспериментальные методы на основе спектроскопии XANES	19
1.4 Теоретические методы определения структуры	21
1.4.1 Метод конечных разностей: программный комплекс FDMNES	21
1.4.2 Теория функционала плотности: программный комплекс ADF	28
2 Локальная атомная и электронная структуры комплексов Zn- и Fe-порфиринов	34
2.1 Спектры рентгеновского поглощения за Fe K-краем в Fe-порфиринах	35
2.2 Теоретическое моделирование геометрической и электронной структуры Fe-порфиринов	41
2.3 Приготовление тонких пленок из двойного монослоя Zn-порфирина/C <sub>70</sub> комплекса и их спектры рентгеновского поглощения за N K-краем	51
2.4 Моделирование атомной и электронной структуры комбинированной структуры Zn-тетрафенилпорфирина/C <sub>70</sub>	51
3 Локальная атомная и электронная структура функционализированных наночастиц золота	63
3.1 Приготовление наночастиц золота, функционализированных тиольными лигандами и их спектры рентгеновского поглощения за S K-краем	63
3.2 Моделирование геометрической и электронной структуры наночастиц золота, функционализированных тиольными лигандами	70
3.3 Приготовление наночастиц золота, функционализированных аминными лигандами и их спектры рентгеновского поглощения за N K-краем	98
3.4 Моделирование локальной атомной и электронной структуры наночастиц золота, функционализированных аминными лигандами	105
Заключение. Основные результаты и выводы	119
Список цитируемой литературы	121
Список основных публикаций автора	132

## Введение

Первичные металлоорганические комплексы – металлопорфирины – являются активными центрами металлосодержащих белков: хлорофилла, гемоглобина и цитохрома, которых с традиционными объектами физики конденсированного состояния роднит зависимость их физических свойств от особенностей локальной атомной и электронной структуры. Определение особенностей структуры является важной задачей физики конденсированного состояния, так как, во-первых, имеется реальная перспектива включения спина в металлопорфириновом кольце, во-вторых, металлопорфирины можно использовать (и уже часто используют) как строительные элементы в качестве электронных доноров и сенсibilизаторов в искусственных фотосинтетических моделях. Кроме того, многие комбинации металлопорфиринов с фуллеренами, благодаря природе их сродства к электрону (*p*-типа для порфиринов, выступающих как  $\pi$ -донор, и *n*-типа для фуллеренов, выступающих как акцептор, как описано Кнунянцем И.Л., Колотыркиным Я.М. и Степановым Н.Ф. в работе [1]) предлагается использовать для получения высокоэффективных донорно-акцепторных фотогальванических систем.

Другой класс веществ, представителями которого являются наночастицы золота, функционализированные длинноцепочечными тиольными и аминными лигандами, интересны, поскольку они, по мнению Daniel M.-C. и Astruc D. [2], могут применяться в катализе, по мнению Shao Y., Jin Y. и Dong S. - в качестве чувствительных элементов [3] и в медицине, что подтверждают Jensen T. с соавторами в работе [4]. Применение их в биологических средах требует функционализации, то есть формирования на поверхности наночастиц гидрофильных групп, через которые к ним далее могли бы присоединяться биологические молекулы. Наиболее популярными и удобными для этих целей являются меркаптокислоты и аминокислоты. В работе Lee Y.C. и Lee R.T. [5] показано, что мультивалентные связывания прочнее, чем соответствующие им моновалентные связывания, причем этот

эффект нелинейно связан с числом связей, что в физиологических процессах наблюдается для дендимеров, внешних лигандов гликозидов. Поэтому этот эффект получил название «эффекта кластера гликозидов».

Для определения локальной и электронной структуры металлопорфиринов и функционализированных наночастиц золота, в конденсированном состоянии не имеющих дальнего порядка в расположении атомов, необходимо использовать чувствительный метод рентгеновской спектроскопии поглощения XAFS, который заключается в возможности исследования тонкой структуры около края поглощения в рентгеновских спектрах атомов. Эта методика подразделяется на две разновидности: на EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) – протяженная тонкая структура рентгеновских спектров поглощения и XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) – околопороговая область рентгеновского спектра поглощения.

Таким образом, тема диссертации, посвященной определению локальной атомной и электронной структуры нескольких комплексов металлопорфиринов и функционализированных наночастиц золота на основе анализа ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения, является актуальной.

**Объекты** исследования: металлопорфирины Fe-PPIX-Cl (хлорид гемаина),  $C_{35}H_{32}ClFeN_5O_4$  (цианид гемаина),  $C_{35}H_{32}ClFeN_4O_5$  (карбонил гемаина) и димер Fe-PPIX, а также наночастицы золота, функционализированные мультивалентными тиольными и аминными лигандами.

**Метод** исследования: анализ ближней тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения XANES и компьютерное моделирование.

**Цель** работы: определение особенностей локальной атомной и электронной структуры: роли спинового состояния для Fe-порфиринов; точной взаимной ориентации в комбинированной структуре молекул Zn-

тетрафенилпорфирина и фуллерена  $C_{70}$ , и влияния валентности лигандов на особенности электронной структуры функционализированных частиц золота.

Для решения поставленной выше цели решались следующие **задачи**:

1. Установить особенности влияния спинового состояния на локальные атомные и электронные структуры металлопорфириновых комплексов Fe-PPIX-Cl,  $C_{21}H_{12}FeN_5$  (цианида гемина),  $C_{21}H_{12}FeN_4O$  (карбонила гемина) и димера Fe-PPIX в рамках теории DFT и сравнением экспериментальных и рассчитанных в полном потенциале метода конечных разностей рентгеновских спектров поглощения XANES за K-краем Fe.

2. В комбинированной структуре Zn-тетрафенилпорфирина и фуллерена  $C_{70}$  определить точную взаимную ориентацию молекул путем проведения моделирования методом минимизации полной энергии системы в рамках теории DFT и сравнения экспериментальных и рассчитанных в полном потенциале метода конечных разностей поляризованных спектров поглощения XANES за N K-краем в структуре ZnTPP/ $C_{70}$ .

3. Измерить рентгеновские спектры поглощения XANES за K-краем N в структуре наночастиц золота, функционализированных мультивалентными аминными лигандами, а также в свободных мультивалентных аминных лигандах.

4. Получить посредством компьютерного моделирования в рамках теории DFT модели локальных атомных структур моно-, ди- и тривалентных длинноцепочечных аминоклигандов, а также наночастиц золота, функционализированных указанными мультивалентными лигандами методом минимизации полной энергии системы в рамках теории DFT.

5. Теоретически рассчитать рентгеновские спектры поглощения XANES за K-краем N в полученных структурах мультивалентных аминных лигандов и наночастиц золота, функционализированных этими лигандами, в полном потенциале метода конечных разностей и сравнить с данными эксперимента. Определить влияние валентности лигандов на особенности

электронного строения наночастиц золота, функционализированных мультивалентными аминными лигандами.

6. Получить посредством компьютерного моделирования в рамках теории DFT модели локальных атомных структур моно-, ди- и тривалентных длинноцепочечных тиольных лигандов, а также наночастиц золота, функционализированных указанными мультивалентными лигандами методом минимизации полной энергии системы в рамках теории DFT.

7. Теоретически рассчитать рентгеновские спектры поглощения XANES за K-краем S в полученных структурах мультивалентных тиольных лигандов и наночастиц золота, функционализированных этими лигандами, в полном потенциале метода конечных разностей и сравнить с данными эксперимента. Определить влияние валентности лигандов на особенности электронного строения наночастиц золота, функционализированных мультивалентными тиольными лигандами.

Научная **новизна** и **практическая ценность** заключаются в том, что в ходе выполнения диссертационной работы *впервые*:

1) определено влияние спинового состояния на локальную атомную и электронную структуру металлопорфириновых 5-координационных комплексов Fe-порфирина с  $\sigma$ -лигандами CN-, CO, Cl- и на форму спектров рентгеновского поглощения за K-краем Fe;

2) получена модель комбинированной структуры Zn-тетрафенилпорфирина и фуллерена C70, в ней определена точная взаимная ориентация молекул;

3) получены рентгеновские спектры поглощения XANES за K-краем N и K-краем S в структуре наночастиц золота, функционализированных мультивалентными аминными и тиольными лигандами, а также в свободных мультивалентных лигандах;

4) определена модель ближайшего окружения атомов азота и серы функциональных групп при функционализации наночастиц золота мультивалентными лигандами;

5) рассчитаны N и S K-XANES спектры в структуре наночастиц золота, функционализированных мультивалентными лигандами в полном потенциале метода конечных разностей;

6) выявлено влияние валентности мультивалентных лигандов на прочность их связывания с наночастицей золота.

Результаты проведенных в диссертационной работе исследований имеют фундаментальное значение, поскольку вносят существенный вклад в понимание связи локальной атомной и электронной структур комплексов Fe- и Zn-порфиринов и процессов функционализации наночастиц золота длинноцепочечными мультивалентными тиольными и аминными лигандами.

Основные научные положения, выносятся на защиту, сформулированы следующим образом:

1. Из анализа спектров рентгеновского поглощения XANES за K-краем Fe и DFT-расчетов установлено, что атомная структура мономера Fe-порфирина соответствует секстетному спиновому состоянию.

2. В двойном слое Zn-тетрафенилпорфирина и фуллерена C<sub>70</sub> центральный атом Zn молекулы порфирина расположен над двойной связью между атомами C1 и C2 молекулы C<sub>70</sub> на расстоянии 3,14 Å от нее, а четыре атома азота молекулы порфирина расположены над двумя гексагональными и двумя пентагональными гранями около их центров.

3. При адсорбции длинноцепочечных лигандов на наночастицы золота, с увеличением валентности тиольного лиганда общая электронная плотность на связующих орбиталях практически не изменяется, а с увеличением валентности аминного лиганда - увеличивается.

**Достоверность** научных положений, результатов и выводов диссертации подтверждается применением современного высокоточного экспериментального оборудования для получения K-XANES спектров (линия U49/2-PGM-1 синхротронного центра HZB-BESSY в Берлине, Германия), для

анализа полученных наночастиц (электронные микроскопы Philips CM 200 FEG и Technai F20 FEI), а также использованием для расчета теоретических спектров XANES, геометрических и электронных параметров структур металлопорфириновых комплексов, функционализированных наночастиц золота и свободных лигандов многократно апробированных ведущими научными коллективами методов конечной разности и теории функционала плотности, реализованных в современных программных комплексах FDMnes2012 и ADF2012. Основные результаты эксперимента и расчета находятся в согласии с теоретическими представлениями об исследуемых объектах и с описанными в литературе экспериментальными данными там, где такое сравнение возможно.

Определение темы и задач исследования, обсуждение и формулировка основных результатов, выводов и положений, выносимых на защиту, осуществлялась автором совместно с научным руководителем, профессором Солдатовым А.В., а также с профессором Eckart Ruehl из Freie Universitaet Berlin, Германия, где проводился и синтез наночастиц при непосредственном участии автора. Измерение спектров рентгеновского поглощения наночастиц золота, функционализированных молекулами додециламина и ди- и тривалентных аминолигандов и свободных аминолигандов, их обработка, а также расчеты соответствующих теоретических спектров, моделирование геометрической структуры, геометрическая оптимизация и расчеты электронной структуры объектов проведены соискателем лично.

По теме диссертационной работы опубликованы 21 печатная работа, в том числе 3 статьи в реферируемых журналах и 18 тезисов докладов в трудах российских и международных конференций.



Основные результаты работы были представлены на:

1. Первом и втором международном форуме по нанотехнологиям (г. Москва, 3-5 декабря 2008 г., 6-8 октября 2009 г.);
2. 6-й Курчатовской молодежной научной школе (РНИЦ «Курчатовский институт», 17-19 ноября 2008 г., Москва);
3. V, VI, VIII Ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр южного научного центра РАН (8-27 апреля 2009 г., 19-30 апреля 2010 г., 11-26 апреля 2012 г., г. Ростов-на-Дону);
4. конференции Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях – 2009 (МИФИ, 27-29 мая 2009 года, Москва);
5. 7-й и 8-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь XXI Века — Будущее Российской Науки» (18–21 мая 2009 г., 17–20 мая 2010 г., Ростов-на-Дону);
6. 14-й международной конференции X-ray Absorption Fine Structure (Тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей) (26-31 июля 2009г., Камерино, Италия);
7. Всероссийской молодежной школе-семинаре «Нанотехнологии и инНОВАции» (НАНО - 2009) (23-26 ноября 2009 г., г.Таганрог.); XX Всероссийской конференции "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь 2010" (24-27 мая 2010 г., Новосибирск);
8. VIII Национальной конференции “Рентгеновское синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии” (14-18 ноября 2011 г., г. Москва,);
9. конференции Second China – Russia Conference Numerical Algebra with Applications (25-29 июня 2013 г., Ростов-на-Дону);
10. междисциплинарном международном семинаре German-Russian Interdisciplinary Workshop “Nanodesign: Physics, Chemistry, Computer Modeling” (10-11 октября 2013 г., г. Ростов-на-Дону).

# 1 Металлопорфирины, наночастицы золота и методы их исследования

## 1.1 Металлопорфирины и их комплексы

*Порфирины и родственные макроциклы* обеспечивают в высшей степени разнообразную синтетическую базу для множества вариантов практического применения биологических материалов. В течение прошлого десятилетия быстро росло количество исследований сборок из металлопорфирина в качестве элементарных строительных элементов для материалов со специализированными свойствами, которые подробно рассматриваются обширном обзоре S. Suslick, J. L. Atwood, J.-M. Lehn [6]. Молекула порфирина является первичным металлоорганическим комплексом, который обнаруживается во многих биохимических молекулах, таких как хлорофилл, гемоглобин и цитохром (рис. 1.1), и принимает участие в широком ряде важных биологических процессов от переноса кислорода до фотосинтеза, от катализа до пигментационных изменений, подробно описываемых Kevin M. Smith, J. E. Falk в их книге [7].

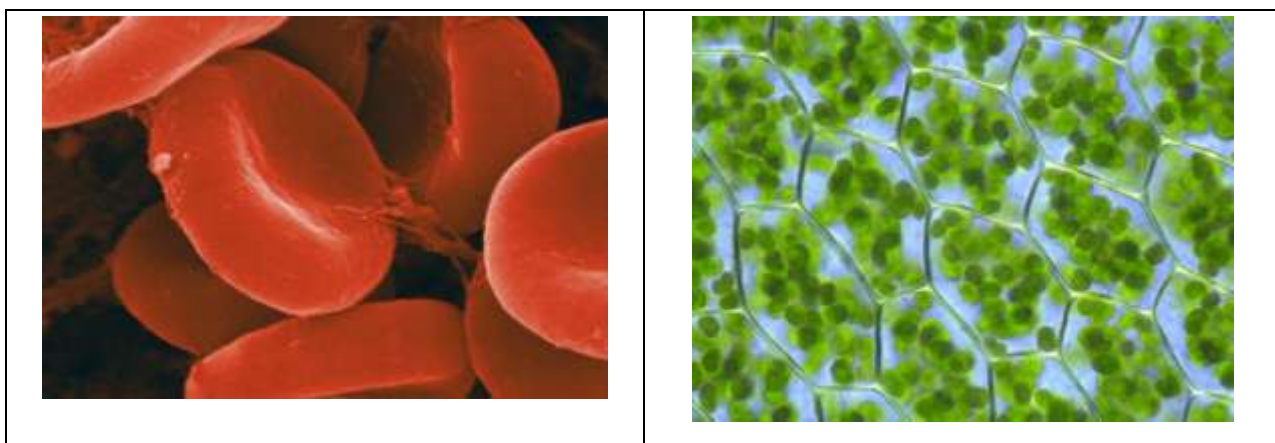


Рисунок 1.1 - Изображение с многократным увеличением гема крови человека, содержащего Fe-порфирин (а), и хлоропластов растений, содержащих Mg-порфирин (б)

Порфирины являются одними из наиболее часто используемых строительных элементов в качестве электронных доноров и сенсibilizаторов в искусственных фотосинтетических моделях. Многие

комбинации металлопорфиринов с фуллеренами, благодаря природе их сродства к электрону (*p*-типа для порфиринов, выступающих как  $\pi$ -донор, и *n*-типа для фуллеренов, выступающих как акцептор, что описано Кнуныццем И.Л., Колотыркиным Я.М. и Степановым Н.Ф. в работе [1], предлагается использовать для получения высокоэффективных донорно-акцепторных фотогальванических систем. Также свойство металлопорфиринов выступать в качестве электронных доноров или акцепторов позволяет применять их в качестве газовых сенсоров или органических полупроводниковых устройств, которые описывают Kadish K.M., Smith K.M. и Guillard R. в работе [8].

Особый интерес к материалам, содержащим металлические порфирины, также обусловлен реальной перспективой включения спина в металлопорфириновом кольце. Порфирины и металлопорфирины имеют широкое применение в качестве чувствительных к полям материалов, особенно в оптоэлектронике. Например, простая замена на периферии молекул различных порфиринов породила ряд необычных жидких кристаллических материалов.

*Наночастицы золота*, функционализация поверхности которых продолжает вызывать все больший интерес исследователей, поскольку функционализированные наночастицы получают потенциальное применение, как сообщают в работе [2] Daniel, M.-C. и D. Astruc, в катализе; в качестве чувствительных элементов - по мнению Y. Shao, Y. Jin, и S. Dong [3], и в медицине по мнению T. Jensen с соавторами [4]. Однако остается множество проблем, которые препятствуют экстенсивному применению золотых наночастиц в биосоединениях.

### **1.1 Особенности структуры и свойств комплексов металлопорфиринов и перспективы их практического применения**

Лиганд порфирина служит платформой, на которой можно задавать желаемые молекулярные свойства и свойства материалов, включая очень большие дипольные моменты, поляризуемость, и гиперполяризуемость.

Нелинейные оптические свойства этих материалов особенно интересны, частично с точки зрения переноса энергии с молекулярным контролем, и частично - для потенциального применения в оптических коммуникациях, хранении данных, и электрооптической обработке сигналов. Williams F. J., Vaughan O. P. H., Knox K. J., Vampos N. и Lambert R.M. в работе [9], Vaughan O.P.H., Williams F.J., Vampos N. и R. M. Lambert в работе [10], а также Flechtner K., Kretschmann A., Steinrueck H.-P. и Gottfried J.M. в работе [11] сообщают, что посредством химического воздействия удается контролировать электронное взаимодействие поверхностей и молекул. Как показали Rocha A.R., García-Suárez V.M. Bailey S.W., Lambert C.J., Ferrer J., Sanvito S., Dediu V.A., Hueso L.E., Bergenti I., Taliani C. в работе [12] с точки зрения спинтроники, которая развивается преимущественно для устройств на базе тонких пленок таких как спиновые клапаны и транзисторы, здесь содержится задача контролировать единичный молекулярный спин в его собственной внешней среде на поверхности раздела.

В работе [13] Scheybal A., Ramsvik T., Bertschinger R., Putero M., Nolting F., и Jung T.A.; в работе [14] Wende H., Bernien M., Luo J., Sorg C.; в работе [15] Bernien M., Xu X., Miguel J.; в работе [16] Bernien M., Miguel J., Weis C., Md. E. Ali, Kurde J.; в работе [17] Chylarecka D., Wäckerlin C., Kim T.K., Müller K., Nolting F., Kleibert A., Ballav N.J., Thomas A. и в работе [18] Iacovita C., Rastei M.V., Heinrich B.W., Brumme T., Kortus J., Limot L., Bucher J.P. показали, что металлопорфирины, имеющие некомпенсированный спин, проявляют свойство обменного взаимодействия с магнитными подложками. В частности, как сообщают Gütlich P. и Goodwin H. A. в своем обзоре [19]; Kahn O. и Martinez C.J. в работе [20]; Gütlich P., Hauser A. и Spiering H. в работе [21], а также Bousseksou A., Molnár G. и Matouzenko G. в работе [22], молекулярное спиновое состояние для неорганических комплексов/полимеров в объеме могут контролироваться внешними факторами такими, как температура, давление и фотонно-индуцированное возбуждение.

Изменение координации центрального иона металла в процессе присоединения железного порфирина к кислороду в тетрамере гемоглобина в природе является примером контроля важных биологических процессов и функциональных возможностей порфиринов, о чем сообщают Perutz M.F. в работе [23], а также J. M. Berg, J. L. Tymoczko и L. Stryer - в работе [24]. Устойчивость моно- и ди-катиона порфириновых  $\pi$ -радикалов делают эти системы особенно интересными для технологий фотоионизации, близко связанных с так называемым специальным реакционным центром фотосинтеза со специальной парой, и фотогенерации электронного переноса. Кроме того, были исследованы различные полимерные порфирины из-за их необычной низкоразмерной удельной проводимости.

В отличие от их взаимодействия с приложенными электрическими, магнитными или электромагнитными полями, порфирины и металлопорфирины могут также взаимодействовать с другими химическими объектами. Такие взаимодействия скорее можно рассматривать, как хемочувствительные, а не чувствительные к полю. Разработка хемочувствительных материалов, основанных на порфиринах, однако, несколько менее продвинута. Один из примеров такого применения – это то, что порфирины в твердом состоянии, будучи очень пористыми, вовлечены в текущую разработку молекулярных фильтров или же чувствительных к размеру твердых катализаторов. В частности, Kadish K.M., K.M. Smith K.M., and Guillard R. сообщают в работе [8], что порфирины и металлопорфирины были также исследованы в качестве разнообразных сенсоров, что доказывает их значимость как класса хемочувствительных материалов.

Добавление длинной алкильной цепи к границам тетрапиррольного ядра, оказалось, было общей методикой для синтеза жидких кристаллических материалов. Жидкие кристаллы обладают свойствами и жидкой и твердой фаз одновременно, обладая порядком на промежуточных расстояниях, но сохраняя многие из реологических свойств жидкостей. Фталоцианиновые производные были в значительной степени исследованы в работах Simon J. и

Bassoul P. в работе [25] и Van Nostrum C.F. и Nolte R.J.M. в работе [26] как термотропические мезогенные материалы, тогда как порфирины и металлопорфирины получили только поверхностную оценку.

Большие фталоцианины преимущественно обладают высокой температурой плавления; порфирины представляют подобную геометрическую структуру и большую свободу в функционализации, но имеют меньшее внутреннее ядро и поэтому меньшую, более пригодную к использованию температуру плавления. Много порфириновых мезогенных материалов обладают дискотической столбчатой структурой, при которой порфирины «встают» друг на друга как "блюдца" вдоль их короткой оси.

Прогресс в создании органических фотогальванических элементов требует ясного понимания специфической физики, управляющей электронным поведением органических тонких пленок. В принципиально новых солнечных устройствах, сенсibilизированных красителем, разработанных O'regan B. и Graetzel M. в работе [27] и называемых ячейками Гретцеля, перенос электрона от фотовозбужденных молекул красителя к подложке должен происходить достаточно быстро, чтобы превращение солнечной энергии происходило с высокой эффективностью. Порфирины являются одними из наиболее часто используемых строительных блоков в качестве электронных доноров и сенсibilизаторов в искусственных фотосинтетических системах, как сообщают Imahori H. и Sakata Y. в работе [28]; Martin N., Sánchez L., Illescas B. и Pérez I. - в работе [29]. Как показала группа зарубежных исследователей Sun Y., Reed C.A., Boyd P.D.W. с многочисленными соавторами в работах [30] и группа отечественных исследователей Конарев Д.В., Неретин И.С. и Словохотов Ю.Л. с соавторами (Konarev D.V., Neretin I.S., Slovokhotov Y.L., Yudanov E.I., Drichko N.V., Shul'ga Y.M., Tarasov B.P., Gumanov L.L., Batsanov A.S., Howard J.A.K., Lyubovskaya R.N. – в работе [31] многие комбинации фуллеренов с металлопорфиринами, благодаря дополняющей природе их спектра поглощения и их электронного сродства (*p*-типа у порфирина и *n*-типа у

фуллерена), были предложены для получения высокопроизводительных донорно/акцепторных(Д/А) фотогальванических систем. Особый интерес представляет (Д/А) краситель, образованный из тетра-фенил-порфиринов в виде свободного основания прямо помещенных на фуллерены.

Одним шагом в сторону эффективных солнечных элементов является осаждение красителей из порфиринов в свободном состоянии/фуллеренов на большие поверхности, контроль толщины пленки красителя и порядка осаждения. Более того, так как геометрическая структура адсорбированных молекул и их упорядочение отвечают за физические и химические свойства органических пленок, возможность контроля и направления ориентации как фуллеренов, так и порфиринов, даст шанс создавать множество систем с совершенно различными свойствами.

## **1.2 Функционализация наночастиц золота**

Наночастицы имеют поверхностную структуру и свойства поверхностной активности отличные от макрочастиц, что наделяет их склонностью к взаимному слипанию и агрегации. Для обеспечения стабильности частиц в органическом окружении удачно используется метод поверхностной модификации наночастиц. В биологических средах требуется формирование на поверхности наночастиц гидрофильных групп, через которые к ним далее могли бы присоединяться биологические молекулы.

Одними из наиболее распространенных и удобных гидрофильных лигандов являются меркаптокислоты, сера соединяется с поверхностью наночастицы, а гидрофильная карбоновая группа, находящаяся над поверхностью наночастицы, обеспечивает растворимость в воде. В работе [32] А. Majzik с соавторами использует также в качестве потенциальных лигандов для функционализации наночастиц аминокислоты, в которых N-доноры соединяются с поверхностью. Значительное внимание уделяется исследованию взаимодействия лигандов с поверхностью наночастиц, термической и химической стабильности стабилизированных наночастиц.

Задача определения параметров локальной атомной и электронной структур при образовании связи донорных атомов лигандов с поверхностью наночастиц является важной задачей физики конденсированного состояния.

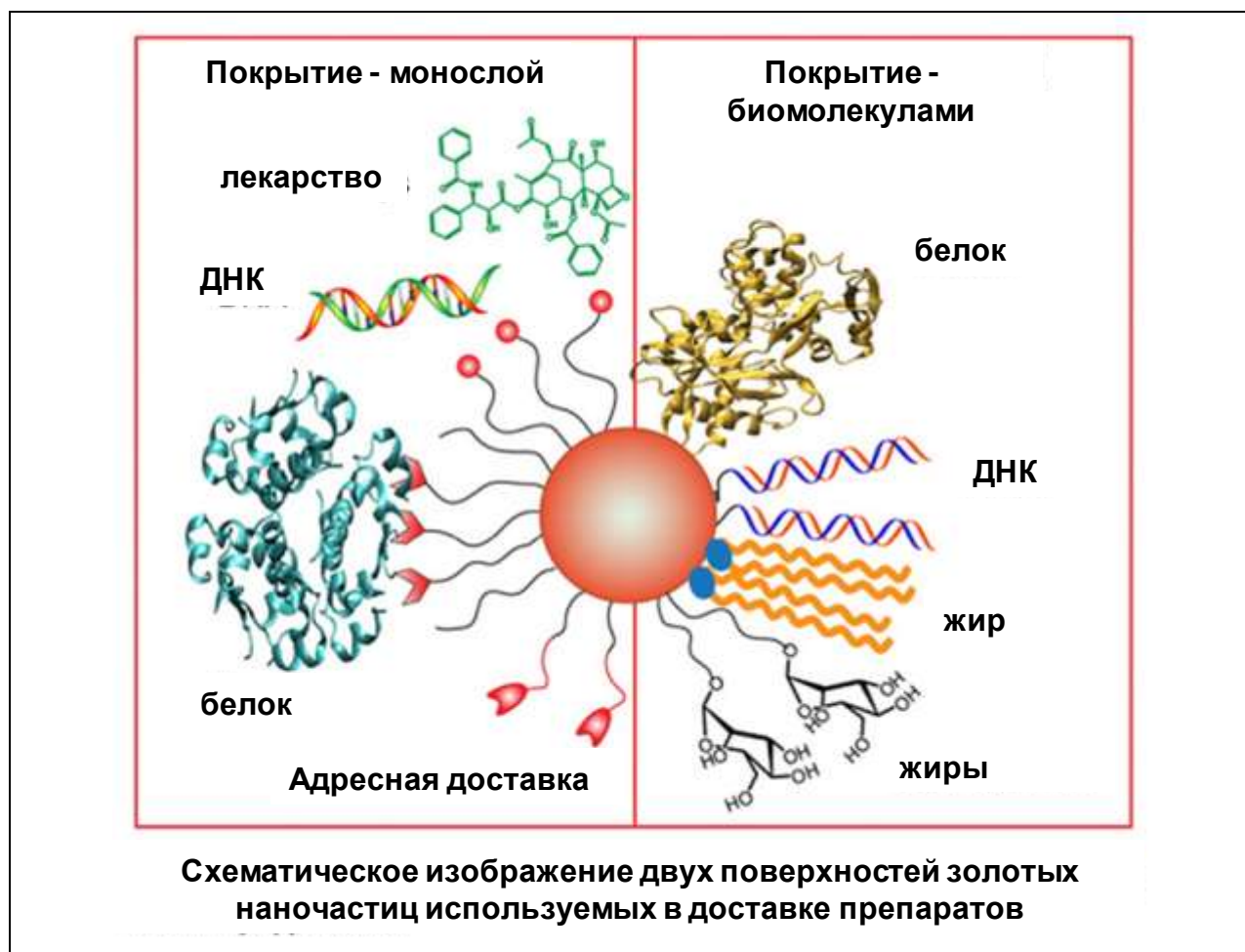


Рисунок 1.2 - Изображение наночастицы золота с примерами ее функционализации различными лигандами (молекулами)

В своем обзоре [33] Mulder A., Huskens J. и Reinhoudt D.N. приводят физическое и химическое описание свойства «мультивалентность»: оно описывает связывание двух (или более) объектов, которое вызывает одновременное взаимодействие между множественными, взаимодополняющими функциональными группами этих объектов. Стабильное связывание лигандов с различным числом одинаковых функциональных групп известно как мультивалентность. В многочисленных исследованиях установлено, что мультивалентные связывания прочнее, чем



соответствующие им моновалентные связывания, причем это усиление нелинейно связано с числом связей. Одним из важнейших примеров данного наблюдения является «эффект кластера гликозидов», рассмотренный Lee Y.C. и Lee R.T. в работе [5], который в физиологических процессах наблюдается для дендимеров, внешних лигандов гликозидов.

В случае надмолекулярной мультивалентности эти объекты могут быть любым надмолекулярным типом, начиная от молекулы вплоть до самособирающегося монослоя. С этой точки зрения дополняющие друг друга взаимодействующие функциональные группы обозначаются как хозяин (host) и гость (guest), эти термины применимы к большинству надмолекулярных взаимодействий. Взаимодействие между хозяином и гостем приводит к формированию комплекса. Валентность объекта - число отдельных связей одного типа, которые могут быть сформированы посредством взаимодействия хозяин-гость с объектами, имеющими взаимодействующие функциональные группы. В своей работе [33] Mulder A., Huskens J. и Reinhoudt D.N. поясняют, что валентность комплекса определяется числом разделяемых взаимодействий между двумя взаимодействующими объектами.

Функциональность характеризует число функциональных групп в макромолекуле. Полимерные молекулы, к примеру, могут содержать различное число реакционных функциональных групп различного типа, как специально введенные, например, OH, COOH, NH<sub>2</sub>, SH, CH = CH<sub>2</sub>, так и любые другие группы, Cl, CH<sub>3</sub> и др. Наиболее полно система представления о функциональности развита для олигомеров, содержащих реакционно-способные группы на концах или в цепи молекул. Все взаимодействия, приводящие более чем к одному взаимодействию хозяин - гость, считают мультивалентными. В своей работе [34] Lundquist J.J. и Toone E.J. указывают, что существует тенденция использовать термин мультивалентность для любого взаимодействия, которое затрагивает объекты, характеризующиеся наличием множественных функциональных групп, даже если многие из них касаются взаимодействия мультивалентного объекта со множественными

одновалентными объектами, или полимерных систем, в которых взаимодействие между каждыми двумя объектами в такой сборке является одновалентным.

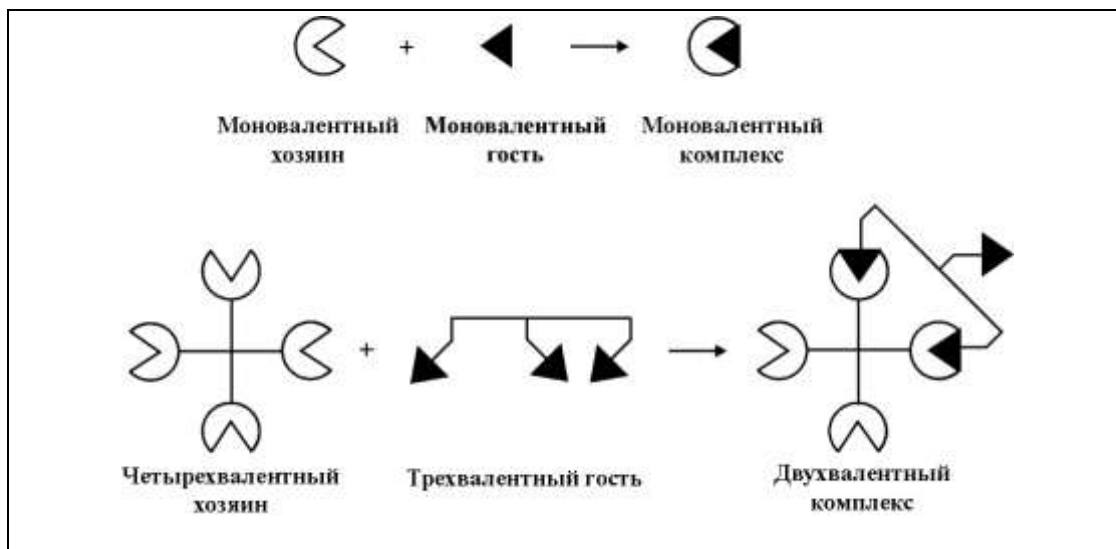


Рисунок 1.3.Схематическое изображение формирования мультивалентных систем

Корректно будет применять термин «мультивалентность» исключительно для самосборок четко-определенных комплексов, в которых отделение любого объекта или части комплекса требует распада, по крайней мере, двух взаимодействий. Поэтому корректно использовать термин мультивалентность подразумевая стабильное связывание лигандов с различным числом одинаковых функциональных групп. Это свойство, мультивалентность, играет большую роль в нанотехнологиях. Если рассматривается мультивалентность, то также в большинстве случаев исследуется так называемая «кооперативность» - явление в биохимии, характерное для ферментов или рецепторов, которые имеют множественные сайты связывания, хотя она является самостоятельной величиной.

### 1.3 Экспериментальные методы на основе спектроскопии XANES

Свойства многих материалов изучают распространенным методом, заключающимся в исследовании локальной атомной структуры с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии, называемой в международной практике XAS (X-ray Absorption Spectroscopy). В результате эксперимента наблюдают тонкую структуру спектров поглощения (называемую в международной практике XAFS - X-ray Absorption Fine Structure), она позволяет получить информацию не только о локальной атомной структуре вещества, но и о незанятых электронных состояниях.

Локальная структура каждого атома для кристаллических, сплавов аморфных соединений и квазикристаллов, также и для молекулярных комплексов успешно исследуется уникальной методикой XAFS. Вещества в любых агрегатных состояниях исследуются методом XAFS, с этой целью его применяют для решения структурно-химических задач большого диапазона, в котором необходимо получить сведения не только о локальном окружении атомов определенного типа, но и об электронном состоянии этих атомов.

Термин XAFS может быть разделен на два метода: XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure, или околопороговая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения) и EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure, или дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения). Как сообщают в [35] Della Longa S., Pin S., Cortès R., Soldatov A.V., Alpert B.; в [36] Mazalova V., Kravtsova A., Yalovega G., Soldatov A., Piseri P., Coreno M., Mazza T., Lenardi C., Bongiorno G., Milani P., а также в [37] Мазалова В.Л. и Солдатов А.В., в последние десятилетия околопороговая тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (XANES) зарекомендовала себя как надежный метод исследования локальной структуры и электронных состояний разнообразных типов вещества. Осциллирующий коэффициент поглощения рентгеновского излучения, характеризуемый энергией не выше 100...150 эВ края поглощения, описывает тонкую структуру рентгеновского поглощения,

которая специфична для каждого отдельного материала, определяется и зависит от не только от его атомного строения, но также от его колебательных и электронных свойств.

Следует отметить, что привлекаются сложные теоретические расчеты, в том числе вычисления в модели многократного рассеяния фотоэлектрона, возбужденного в процессе рентгеновского поглощения, с целью получения из данных XANES необходимой структурной и электронной информации. Задача вычисления спектров поглощения в непрерывной области спектра в модели многократного рассеяния встречается со значительными трудностями как в построении самих алгоритмов, так и в вычислительных мощностях и скорости реализации ЭВМ. Поэтому в настоящее время реализовано лишь несколько программных пакетов, которые выполняют задачу вычисления таких спектров. В монографии [38] Bianconi A. поясняет, что «золотое правило Ферми» описывает процесс поглощения рентгеновского кванта, который является, собственно, переходом электрона с внутреннего уровня поглощающего атома в свободное состояние :

$$\sigma(h\nu) \sim hv \sum_f |M_{if}|^2 * \delta(E_i - E_f + h\nu), \quad (1.1)$$

где суммирование проводится по всем возможным конечным состояниям  $f$ , здесь  $M_{if}$  – матричный элемент, включающий радиальные многочастичные волновые функции начального  $\psi_i$  и конечного  $\psi_f$  состояний, а именно:

$$M_{if} = \int \psi_f^* \sum_n (\vec{r}_n \cdot \vec{e}) \cdot \psi_i \cdot d^2r, \quad (1.2)$$

где  $\vec{e}$  - единичный вектор поляризации электрического поля;  $\vec{r}_n$  - вектор, описывающий положение  $n$ -го электрона.

На источниках синхротронного излучения (СИ) были получены спектры рентгеновского поглощения, представленные в работе. Излучение возникает как тормозное излучение, испускаемое заряженной частицей при ее ускоренном движении. В синхротроне наблюдаемое синхротронное

излучение появляется, когда пучок электронов (позитронов) поворачивается отклоняющими магнитами, формирующими его орбиту при движении по кольцу источника.

Применение синхротронных источников рентгеновского излучения имеет преимущество перед использованием рентгеновской трубки, поскольку на СИ получают спектры с большим энергетическим разрешением, чем на рентгеновской трубке. Это связано с тем, что анализируется достаточно небольшой интервал энергий выше края поглощения, а значит, данные о структуре соединений могут быть получены из даже незначительного сдвига резонанса поглощения.

#### **1.4 Теоретические методы определения структуры**

Спектры реального или виртуального поглощения рентгеновского излучения в веществе, а именно XANES и EXAFS (спектры рентгеновского поглощения), DAFS - Diffraction Absorption Fine Structure (спектры аномальной дифракции рентгеновских лучей), могут быть рассчитаны посредством программного кода FDMNES2012, основные принципы работы которого описаны разработчиком и автором Y. Joly [39]. В программном коде применяются два принципа вычислений, это метод конечных разностей и метод на основе формализма функции Грина.

1.4.1 *Метод конечных разностей: программный комплекс FDMNES.* Первый из упомянутых, метод конечных разностей (англ. аббревиатура FDM, сокращение от Finite Difference Method) – это давно и широко известный принцип численного решения дифференциального уравнения, согласно которому решение уравнения ищут на «сетке» точек. Применимо к тонкой околопороговой структуре спектров рентгеновского поглощения XANES в кластере, содержащем десятки или даже сотни атомов, уравнение Шредингера решается для сферической области вокруг поглощающего атома.

В методе конечных разностей решается дискретная версия уравнения. Неизвестные значения волновой функции ищут  $\psi_i = \psi(\vec{r}_i)$  на каждой  $i$ -ой точке сетки. Для получения оператора Лапласа волновую функцию приближают полиномом четвертого порядка (так как расчеты второго порядка менее экономичны в вычислительном времени, чем расчеты четвертого порядка). Следующий вид имеет Лапласиан:

$$\Delta\psi_i = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{4}{3} \sum_{j,v} \psi_j^v - \frac{1}{12} \sum_{j,v} \psi_j^{vv} - \frac{15}{2} \psi_i \right), \quad (1.3)$$

где  $\psi_j^v$  и  $\psi_j^{vv}$  с  $v = \langle - \rangle$  или  $\langle + \rangle$  – это значения волновой функции на ближайшей и следующей за ней по удалению точек сетки в направлении  $v_j$ , а  $\hbar$  – расстояние между точками. Обозначив оператор Лапласа как  $l_{ij}$ , уравнение Шредингера в точке  $i$  принимает следующий вид:

$$(-l_{ii} + V_i - E)\psi_i - \sum_j^{\text{соседн узлы}} l_{ij} \psi_j = 0 \quad (1.4).$$

Следует учитывать, что в вышеуказанном выражении применяется атомная система единиц. Отсюда следует, что относительно значений волновой функции на точках сетки получается немалая система линейных уравнений. Вычисления становятся точнее при уменьшении шага интерполяции, но, что тоже следует учитывать, требуют больше времени. Расчет волновой функция должен быть проведен в значительно большей области кластера, где центр расположен на поглощающем атоме, таким образом, что не должен иметь место вклад в волновую функцию в центре кластера от рассеяния фотоэлектронной волны от области, лежащей за пределами кластера. Тогда потенциал может быть положен сферически симметричным или постоянным за пределами этого кластера. Вблизи ионного остова кинетическая энергия электрона принимает гораздо большие значения, чем те, которые он имеет в области между атомами.

Автор программного кода Y. Joly описал в работе [39] возникающую в связи с этим потребность в использовании сетки для решения уравнения

Шредингера с переменным шагом, и ее реализацию. Лучшим вариантом, нуждающимся в меньшей вычислительной мощности и времени, представляется разложение волновой функции по сферическим гармоникам, опираясь на то, что потенциал имеет сферически симметричный вид в данной области. Следует отметить, что подобные сферические области, имеющие размеры не более  $0.5 \dots 0.7 \text{ \AA}$ , являются значительно меньшими, чем маффин-тин радиусы в теории полного многократного рассеяния. Еще одним преимуществом этого подхода является тот факт, что указанное разложение для расчетов амплитуд перехода особенно выгодно, в том числе на поглощающем атоме. Применяя несколько пограничных точек, волновая функция должна быть сшита в областях около атомов и за пределами кластера с волновой функцией на межатомной сетке. На рисунке 1.4 приведено схематическое изображение районов, на которые разбивается пространство при решении уравнения Шредингера.

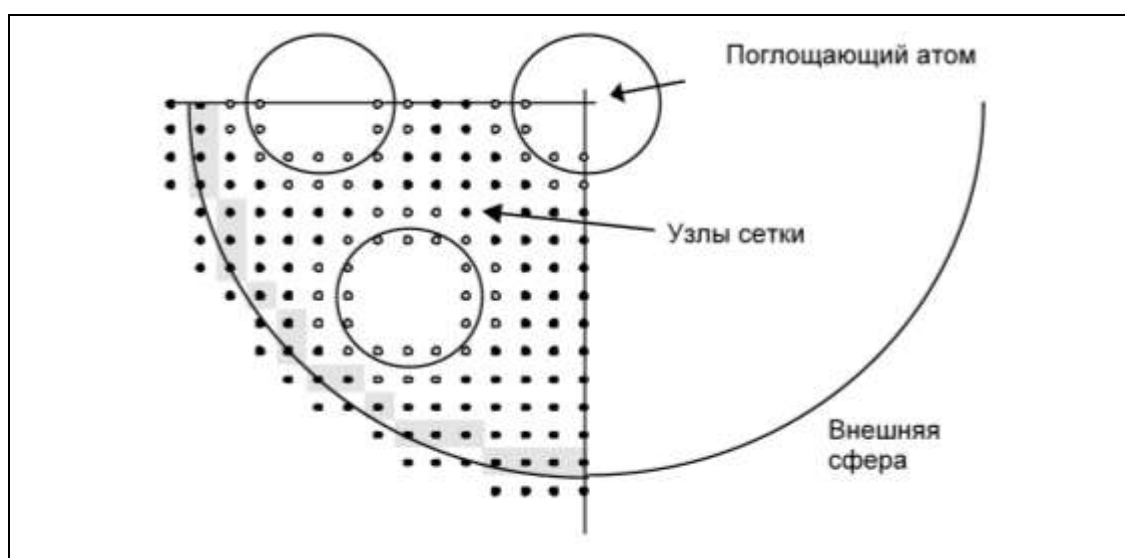


Рисунок 1.4 - Схематическое изображение разбиения пространства на районы при расчетах спектров методом конечных разностей

Потенциал вблизи атомного остова может быть получен как мультипольное разложение вокруг начала координат:

$$V(\vec{r}) = \sum_L V_L(r) Y_L(\Omega) \quad (1.5)$$

где  $r$  – радиальное расстояние до центра атома и  $\Omega$  - его угловое положение.  $L=(l,m)$ . Сферические гармоники  $Y_L(\Omega)$  определяются по Кордону и Шорти.

Из независимых решений уравнения Шредингера строится линейная комбинация, таким образом, выражается в атомной сфере общее решение  $\psi(r)$ :

$$\psi(\vec{r}) = \sum a_L \phi_L(\vec{r}) \quad (1.6)$$

Подобным образом, что и потенциал, раскладывается каждое из вышеуказанных независимых решений:

$$\phi_L(\vec{r}) = \sum_{L'} \varphi_{L'L}(r) Y_{L'}(\Omega) \quad (1.7)$$

Решения выражаются с помощью их регулярной компоненты в окрестности начала координат:

$$\varphi_{L'L}(r) = r^l \delta_{LL'} \quad (1.8)$$

Применяя эти разложения к уравнению Шредингера и учитывая, что сферические гармоники ортогональны, приходим к тому, что функции  $\varphi_{L'L}(r)$  удовлетворяют указанному далее набору связанных дифференциальных уравнений:

$$\left[ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + E - \frac{l'(l'+1)}{r^2} \right] \varphi_{L'L} = \sum_{L''L'''} C_{L''L'''}^{L'L} V_{L''}(r) \varphi_{L''} \quad (1.9)$$

Далее получается, как было отмечено ранее, получается, что атомные сферы обладают меньшим радиусом, чем ординарные маффин-тин сферы.

В большинстве случаев потенциал может быть принят как полностью сферический, и мультипольное разложение потенциала (1.5) сводится к первому слагаемому. В таких случаях, отличные от нуля  $\varphi_{L'L}$  являются диагональными компонентами ( $L=L'$ ).

Для этих гармоник остаются неизвестными амплитуды  $a_L^f$ . Их можно рассчитать на всех узловых точках сетки совместно со значениями волновой



функции, применяя во внимание свойство непрерывности волновой функции между разными зонами и "приближаемым" Фурье-преобразованием. Свойство непрерывности применяют к уравнению (1.4) для точек на границах атомных сфер. У таких точек одна или некоторое количество точек по соседству располагаются целиком в границах внутренней сферы. Разложение (1.5), таким образом, позволяет ввести замену неизвестного  $\psi_j$  с его новыми неизвестными  $a_L^f$ . Новые уравнения нужны для нахождения этих новых неизвестных. Для этого уравнение (1.5) должно быть применено к точкам, обозначенным белыми точками и располагающимся на границе сферы (см. рис. 1.4). Непрерывность производной в этих точках происходит из непрерывности в двух крайних точках, располагающихся внутри и вне сферы. Процедура, аналогичная преобразованию Фурье, должна быть проделана для получения числа уравнений, эквивалентного числу неизвестных. Это означает, что для каждой сферической гармоники, следует проинтегрировать по сфере уравнение (1.5) после умножения на  $Y_L$ :

$$\sum_i Y_{L,i} \psi_i d\Omega_i = \sum_{L'} a_{L'}^f \left( \sum_i Y_{L',i} \phi_{L',i} d\Omega_i \right) \quad (1.10)$$

$d\Omega_i$  – веса, определяемые с телесными углами, на которых располагаются точки сетки. На практике выбирают

$$d\Omega_i = 4\pi \frac{dv_i}{\sum_i dv_i}, \text{ где } dv_i - \text{объем, занимаемый точкой } i. \quad (1.11)$$

Точка, рассматриваемая в основном положении, имеет объем, равный  $h^3$ , здесь  $h$  - это расстояние между точками. При пересечении этой точки плоскостью симметрии, ее объем разделяется на 2. В случае бесконечно малого расстояния между точками, это могло бы быть преобразованием Фурье. Описанный вид внедрения схож с предложенным Тиджсеном и Инглесфилдом в работе [40] видом.

Функции Неймана и Бесселя (или же Ханкеля) будут решениями, а потенциал во внешней сфере постоянный (в этой области возможно

использование функции, определенной из кулоновского потенциала). Общее решение в этой области выражается следующей формулой:

$$\psi^f(\vec{r}) = J_{L^f}(\vec{r}) + i \sum_i \tau_L^f H_L^{(1)}(\vec{r}) \quad (1.12)$$

где  $J_L$  и  $H_L$  – это обобщенные функции Бесселя и Ханкеля, которые связаны с классическими функциями Ханкеля,  $h_l$ , и Бесселя указанным ниже образом (к примеру, для функции Ханкеля):

$$H_L^{(1)}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\sqrt{E - V_m}}{\pi}} h_l^{(1)}(r) Y_L(\Omega). \quad (1.13)$$

Алгоритм построения потенциала, который создается атомами рассматриваемого кластера, является столь же необходимым, что и метод расчета волновой функции. Программа FDMNES2012 использует приближение локальной плотности, аналогично всем другим стандартным программам для расчета XANES. Метод LAPW с рассчитанными зонными методами самосогласованным потенциалом может быть применен для имеющих периодичность в пространстве систем, но в приближении, где влиянием остальной вакансии пренебрегают. Другой способ расчета электронной плотности в сложных системах – это применение простой суперпозиции атомных плотностей, где заполнения каждой орбитали контролируется. Таким образом, становится возможным моделирование химических связей и отвечающих им электронных перестроек.

В основном во всех подходах расчета спектров XANES атомы всегда считаются нейтральными, то есть орбитальные базисы соответствуют нейтральным атомам. Методом решения уравнение Пуассона в данном случае получают Кулоновский потенциал, из приближения Хедина - Ланквиста получают энергетически зависимый обменно-корреляционный потенциал. Проблема классической маффин-тин аппроксимации исключается в силу того, что программа форма потенциала не имеет никакой аппроксимации в программе FDMNES2012.

Если в системах присутствует неоднородность связи в каком-либо определенном направлении, то, в данном случае, как известно, форма потенциала не достаточно хорошо описывается в маффин-тин аппроксимации такие системы. Подобного рода эффект проявляется наиболее вероятно в системах, где на небольшом расстоянии от поглощающего атома присутствуют сильно ковалентные связи. Другой случай возможного отклонения формы потенциала от маффин-тин модели наблюдается в том случае, когда в областях между атомами потенциал не является постоянным.

Кроме метода расчета волновой функции необходим алгоритм построения потенциала создаваемого атомами рассматриваемого кластера. Как и во всех стандартных программах для расчета XANES в FDMNES2012 используется приближение локальной плотности. Для систем имеющих периодичность в пространстве, пренебрегая влиянием остальной вакансии, можно использовать самосогласованный потенциал, рассчитанный зонными методами. В качестве альтернативы, для расчета электронной плотности можно использовать простую суперпозицию атомных плотностей с контролируемыми числами заполнения каждой из орбиталей, что позволяет моделировать химические связи и соответствующие перестройки электронов.

Вторая методика основана на использовании формализма функции Грина (многократное рассеяние) для межатомного потенциала в маффин-тин приближении. Этот подход менее точен, но значительно быстрее. Для расчета кристаллической структуры для уменьшения объема счета учитываются операции симметрии. Полное описание программы разработчиками J. Mansikka-aho, K. Clemenger и A.P.J. Villain с соавторами и принципов ее работы, а также используемые теоретические подходы можно найти в [41; 42; 43] .

Программа FDMNES2012 позволяет провести вычисление зависимости от энергии произведения матричных элементов переходов из основного в возбужденное состояние с помощью набора параметров (положение, заряд и

т.д), свертку полученных результатов с другими параметрами (например, ширина свертки и/или энергетический сдвиг), и затем сравнение их с экспериментальными спектрами с помощью набора объективных критериев. Программа FDMNES2012 позволяет вычислять сечение поглощения фотонов при низкой энергии фотоэлектрона, соответствующей области XANES, а также структурные факторы и интенсивности аномальных или резонансных дифракционных спектров (DAFS или RXS). Программа также позволяет сравнивать моделируемые спектры с экспериментом с помощью объективных критериев.

#### 1.4.2 Теория функционала плотности: программный комплекс ADF.

Существуют три основные группы вычислительных теоретических методов для исследования структуры и свойств биологических молекул - *ab initio* (первопринципные, неэмпирические), полуэмпирические методы и эмпирические потенциалы. *Ab initio* методы (теория функционала плотности, метод Хартри-Фока) обычно основаны на решении одноэлектронных уравнений квантовой механики (уравнений Хартри-Фока или Кона-Шэма) с учетом электронной корреляции и без привлечения дополнительных эмпирических предположений, где исходными данными служат заряды ядер и их положения в молекуле или кристалле и наборы базисных функций (как правило, слейтеровского или гауссового типов). В основном при решении уравнений используется приближение МО ЛКАО (молекулярные орбитали в виде линейной комбинации атомных орбиталей). *Ab initio* методы являются основными и наиболее точными из современных вычислительных методов.

Следующая группа расчетных методов - полуэмпирические методы расчета - не использует вычисления одноэлектронных и двухэлектронных интегралов, фигурирующих в методе Хартри-Фока. Вместо точного гамильтониана используется приближенный, элементы которого получают из эмпирических данных. Соответствующие параметры подбирают для каждого атома (иногда - с учетом конкретного окружения) и для пар атомов: таким образом, они являются либо фиксированными числами, либо зависят от

расстояния между атомами. Основное преимущество полуэмпирических методов перед эмпирическими методами: вычисления с использованием первых намного быстрее. Их применение оправдывает себя для больших и очень больших систем, например, биологических.

Очень точные результаты достигаются для некоторых классов соединений, но происходит это за счет специально подобранных параметров, справедливых лишь в пределах этого узкого класса соединений. Но эти параметры могут дать абсолютно неверные результаты при применении к другим классам. В этих методах просто вычисляется энергия системы частиц или воспроизводятся те или иные молекулярные свойства.

Расчеты из первых принципов позволяют глубже разобраться в сути физических явлений, происходящих в уже исследованных материалах, а также полезны для прогнозирования свойств новых соединений, которые пока еще не синтезированы. Как было упомянуто выше, исходными данными служат конфигурации электронных оболочек атомов и их положения в молекуле или кристалле и наборы базисных функций. На практике широко распространено приближение Борна-Оппенгеймера, в котором полагается, что электроны движутся в потенциале, создаваемом системой неподвижных ядер, ядерное движение исследуется уже *a posteriori*. Несмотря на это, при современных расчетах свойств веществ из первых принципов получают точность, сопоставимую с точностью эксперимента.

Теорию, которая лежит в основе программного пакета ADF2012 – приближение Кона - Шема к теории функционала плотности (англ. - Density Functional Theory, DFT), описали в работах [44; 45; 46; 47; 48] Parr R.G., Dreizler R.M, Gross E.K.U. с многочисленными соавторами. Метод теории функционала плотности является важным вычислительным методом из первых принципов для точного предсказания химических свойств, их анализа и интерпретации в удобных и ясных химических терминах.

Причины особой популярности и успеха метода легко понять. Во-первых, подход DFT в принципе точен. В частности, метод Кона - Шема

подразумевает применение одноэлектронной картины для многоэлектронных систем, но дает результаты с точной электронной плотностью (и другими схожими свойствами) и полной энергией. Точный вид обменно-корреляционного (XC) функционала неизвестен, однако в работах [49; 50; 51; 52] Ziegler T., Redfern P.C., Blaudeau J.P. с соавторами, показали, что доступные в настоящий момент XC функционалы обеспечивают в большинстве случаев «химическую» точность порядка нескольких килокалорий/моль для энергий связи. Более того, продолжаются поиски более точных моделей функционалов, основанных на более детальном понимании их важнейших свойств.

Во-вторых, на всех уровнях приближения этот метод сохраняет представление одноэлектронной молекулярной орбитали (МО) для описания химических реакций и свойств. Baerends E.J., Gritsenko O.V., Rokhlin V., Greengard L., White C.A., Head-Gordon M. в работах [53; 54; 55; 56] вычислили орбитали и показали, что они подходят для типичных МО исследований и интерпретаций. Метод Кона - Шема эффективно объединяет все корреляционные эффекты.

В-третьих, этот метод относительно эффективен, его фундаментальные свойства не ухудшаются при увеличении методологической точности, в частности, при применении более точного XC потенциала. Недавние исследования группы ученых Baerends E.J., Gritsenko O.V., Rokhlin V., Greengard L., White C.A., Head-Gordon M., Kudin K.N., Scuseria G.E., изложенные в работах [53; 57; 58; 59; 60], проложили путь к реализации вычислений, для которых масштабные свойства изменяются лишь линейно с ростом размера системы, что делает доступным рассмотрение систем с сотнями, возможно, даже, тысячами атомов фундаментальными химическими методами.

Основной постулат Кона - Шема, изложенный его создателями Kohn W., и Sham L.J. в работе [61], заключается в том, что мы можем применить одноэлектронную формулировку к системе из  $N$  взаимодействующих

электронов, вводя подходящий локальный обменно-корреляционный потенциал  $V_{xc}(r)$ , в дополнение к любым внешним потенциалам  $V_{ext}(r)$  и кулоновскому потенциалу электронного облака  $V_C(r)$  и имеет вид:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_C(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\right)\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (1.14)$$

где первый оператор, стоящий в скобках - оператор кинетической энергии, следующие три члена - потенциал Кона-Шема, который включает в себя все эффекты, проистекающие из электронно-ядерных и электронно-электронных взаимодействий. Потенциал  $V_{xc}$  - функциональная производная относительно плотности  $\rho$  от функционала обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}[\rho]$ :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.15)$$

где  $\rho(\vec{r}) = \sum_i^{occip} |\phi_i(\vec{r})|^2$  - электронная плотность системы в невырожденном основном состоянии.

Одноэлектронные молекулярные орбитали  $\Phi_i$  с соответствующими орбитальными энергиями  $\varepsilon_i$  описывают точную электронную плотность заряда и позволяют получить доступ ко всем свойствам, так как выражаются через функционал плотности и позволяют представить систему, как совокупность независимых электронных орбиталей.

Точная форма точной энергетической плотности  $E_{xc}(r)$ , представляющей и включающей все обменно-корреляционные эффекты неизвестна. Практическая ценность DFT для расчета систем в основном состоянии определяется тем, чтобы найти такие приближения для функционала  $E_{xc}[\rho]$ , которые достаточно просты и в то же время достаточно точны.

Для нахождения самосогласованного решения уравнения Кона - Шема необходимо найти потенциал  $V_{xc}$ , который определяется как вариационная производная обменно-корреляционной энергии по электронной плотности.

Для однородного электронного газа он зависит от электронной плотности, а для неоднородной системы значение обменно-корреляционного потенциала в точке, определяемой радиус-вектором  $r$ , зависит не только от значения электронной плотности в этой точке, но и от ее вариации по координате вблизи этой точки. В DFT используется два приближения для определения обменно-корреляционной энергии: приближение локальной плотности (LDA) и обобщенное градиентное приближение (GGA).

В LDA значение обменно-корреляционной энергии равно значению энергии многоэлектронного взаимодействия в электронной системе с постоянной электронной плотностью (однородный электронный газ). Обменно-корреляционная энергия в этом случае равна

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.16)$$

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\partial [\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (1.17)$$

Здесь  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  - обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа с плотностью  $\rho$ .

Приближение LDA с высокой точностью описывает типичные металлы, а также с достаточно хорошей точностью описывает системы с высокой электронной плотностью, например, переходные металлы, как показано автором Рауне М.С. в работе [62]. Однако, автор Кон В. в работе [63] указывает на то, что это приближение может оказаться непригодным в некоторых случаях, например, для систем с тяжелыми фермионами, когда корреляционные эффекты электрон-электронного взаимодействия (для  $d$ -,  $f$ -электронов) столь сильны, что эти системы теряют всякое сходство с невзаимодействующим электронным газом.

В GGA обменно-корреляционный функционал зависит не только от плотности, как показали в работе [64] M. Fuchs, и Scheffler M., но и от ее первой пространственной производной:



$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{XC}^{GGA}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (1.18)$$

Использование этого приближения дает хорошие результаты при расчете геометрии и энергии основного состояния молекул.

Программный комплекс ADF2012 использует базисный набор функций с орбиталями Слэтеровского типа ADF2012 (англ. - STO). Недавно в своей работе [65] Güell M., Luis J. M., Solà M. и Swart M. сравнили базисный набор с орбиталями слэтеровского типа ADF2012 с базисным набором с орбиталями гауссового типа (англ. - GTO) в систематическом исследовании спин-зависимых энергий железных комплексов. Было получено, что функции Слэтеровского типа более точно подходят на реальные атомные орбитали, нежели базисные функции Гауссового типа. Функции слэтеровского типа могут корректно отображать точки максимума ядра и асимптотическое затухание. Это приводит к более точному и наглядному описанию молекулярных орбиталей при одинаковом размере базисного набора.

## 2 Локальная атомная и электронная структуры комплексов Zn- и Fe-порфиринов

Железный порфирин, обогащенный  $^{57}\text{Fe}$  на 97%, был приготовлен из протопорфина IX(Sigma) и  $^{57}\text{FeCl}_3$ . Феррипротопорфирин IX хлорид (хлорид гемина, Fe-PPIX-Cl) (рис. 2.1) и протопорфирин IX(Sigma) – коммерческие образцы (Alfa Aesar).



Рисунок 2.1 - Фотография образца Fe-PPIX-Cl (увеличение 20x)

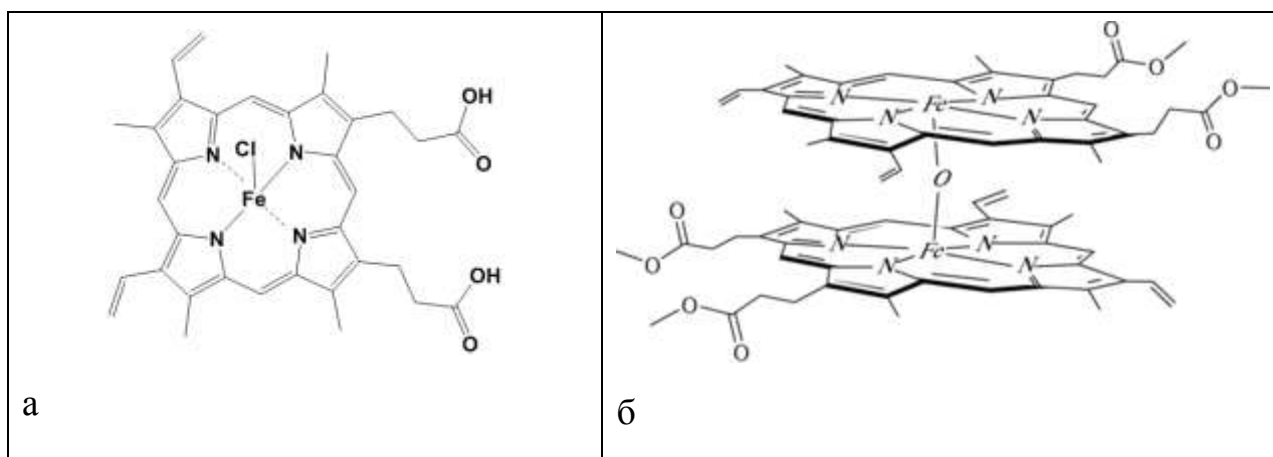


Рисунок 2.2 - Структурные формулы образцов феррипротопорфина IX хлорид (а) и  $\mu$ -оксо-димера Fe-порфирина (б)

Образцы были подготовлены в форме порошка (мономер Fe-PPIX-Cl) (рис. 2.2, а) и лиофилизата (димер  $(\text{FePPIX})_2\text{O}$ ), нанесенного на каптоновую фольгу (см. рис. 2.2, б). Агрегаты (димеры) были получены путем осаждения из водного раствора N,N-диметилформамида в соответствии с модифицированной процедурой Adler - Longo, которую описали Adler A.D. со своими соавторами в работе [66].

## 2.1 Спектры рентгеновского поглощения за Fe K-краем в Fe-порфиринах

Полученный образец и образец коммерческого феррипротопорфирин-IX-хлорид (Fe-PIX-Cl) были исследованы методом рентгеновской спектроскопии поглощения в флуоресцентном режиме. Данные XAFS были получены на линии A1 центра синхротронного излучения Hasylab-DESY в Гамбурге, Германия, на накопительном кольце DORIS III. Главное назначение линии A1 - получение спектров XANES с высоким разрешением и флуоресцентного выхода EXAFS для разбавленных образцов. Важной частью линии является монохроматор, в данном случае, двойной кристалл Si(111), работающий для энергетического диапазона (2.4)  $E = 5...18.5$  кэВ, использованный для настройки энергии синхротрона. Измерения были проведены в выбранном диапазоне температур  $T = 5...300$  К. Также для измерений были применены семипиксельный HPGe-детектор и He-криостат. Образцы порфирина были исследованы в базовом состоянии (порошок, коммерческий PPIX и Fe-PPIX-Cl) и в форме лиофилизата (синтезированные димеры), нанесенные непосредственно на каптоновую фольгу.

Измерения проводили несколько раз на одних и тех же образцах, и не было обнаружено значительных изменений в полученных данных, что свидетельствует о стабильности (химической, конформационной, структурной) исследуемых образцов. XANES- и EXAFS- спектры были получены в трех энергетических диапазонах с различным энергетическим шагом: 2.0 эВ в диапазоне  $E = 6970...7081$  эВ; с шагом 0.2 эВ - в диапазоне 7082...7151 эВ; с шагом 1.0 эВ - в диапазоне  $E = 7152... 8000$  эВ за время  $t = 2$  с. Калибровка энергетической шкалы проведена с использованием железной фольги, и энергия K-края Fe была  $E = 7112$  эВ. Приведены экспериментальный EXAFS спектр функции радиального распределения  $\chi(R)$  Fe-PPIX-Cl и агрегатов железного порфирина при температурах 5 и 293 К. Образец «димер 1» содержит >60% агрегатов, «димер 2» - >70%.

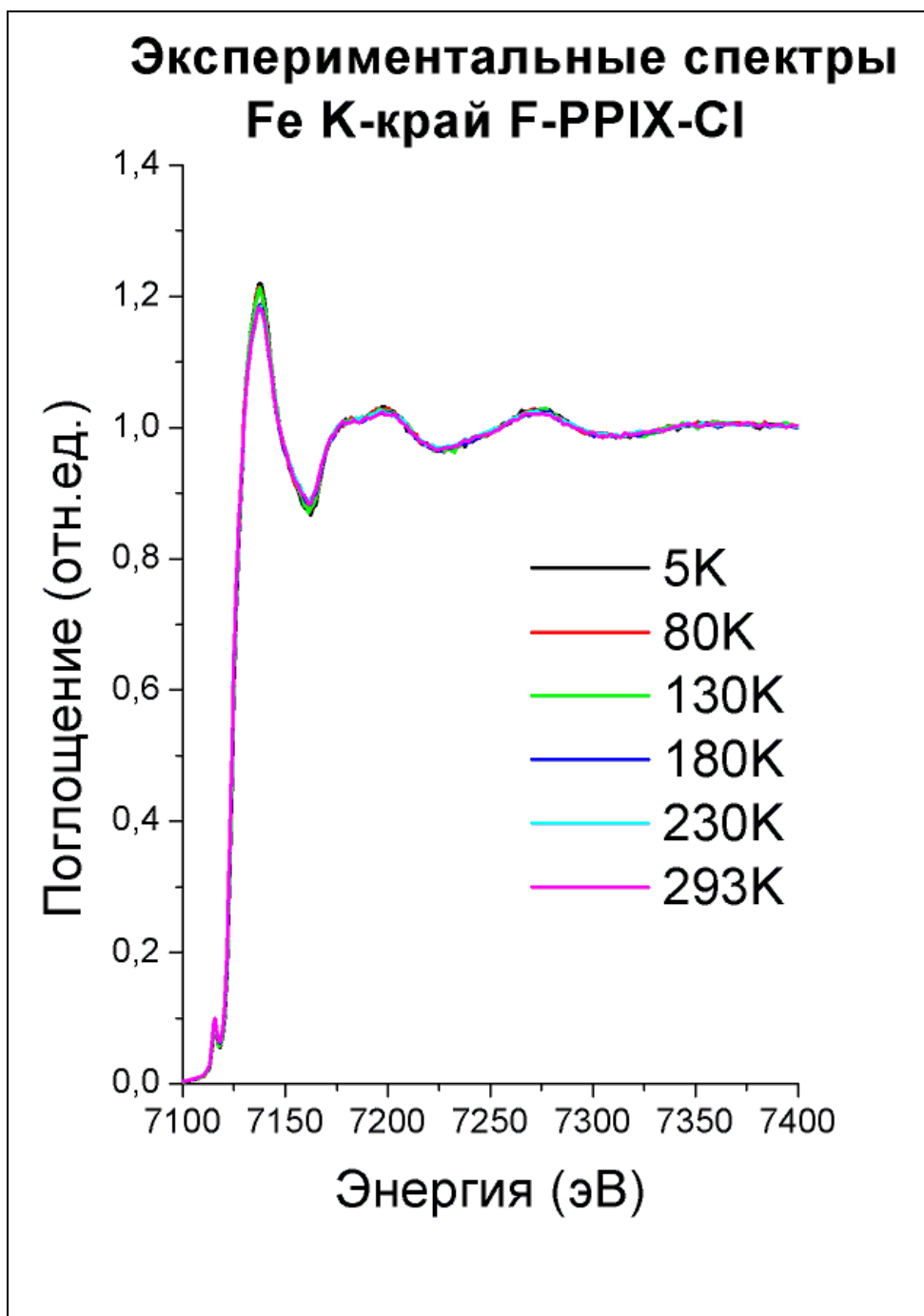


Рисунок 2.3 - Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения XANES за Fe K-краем в мономере железного порфирина – хлориде гемина

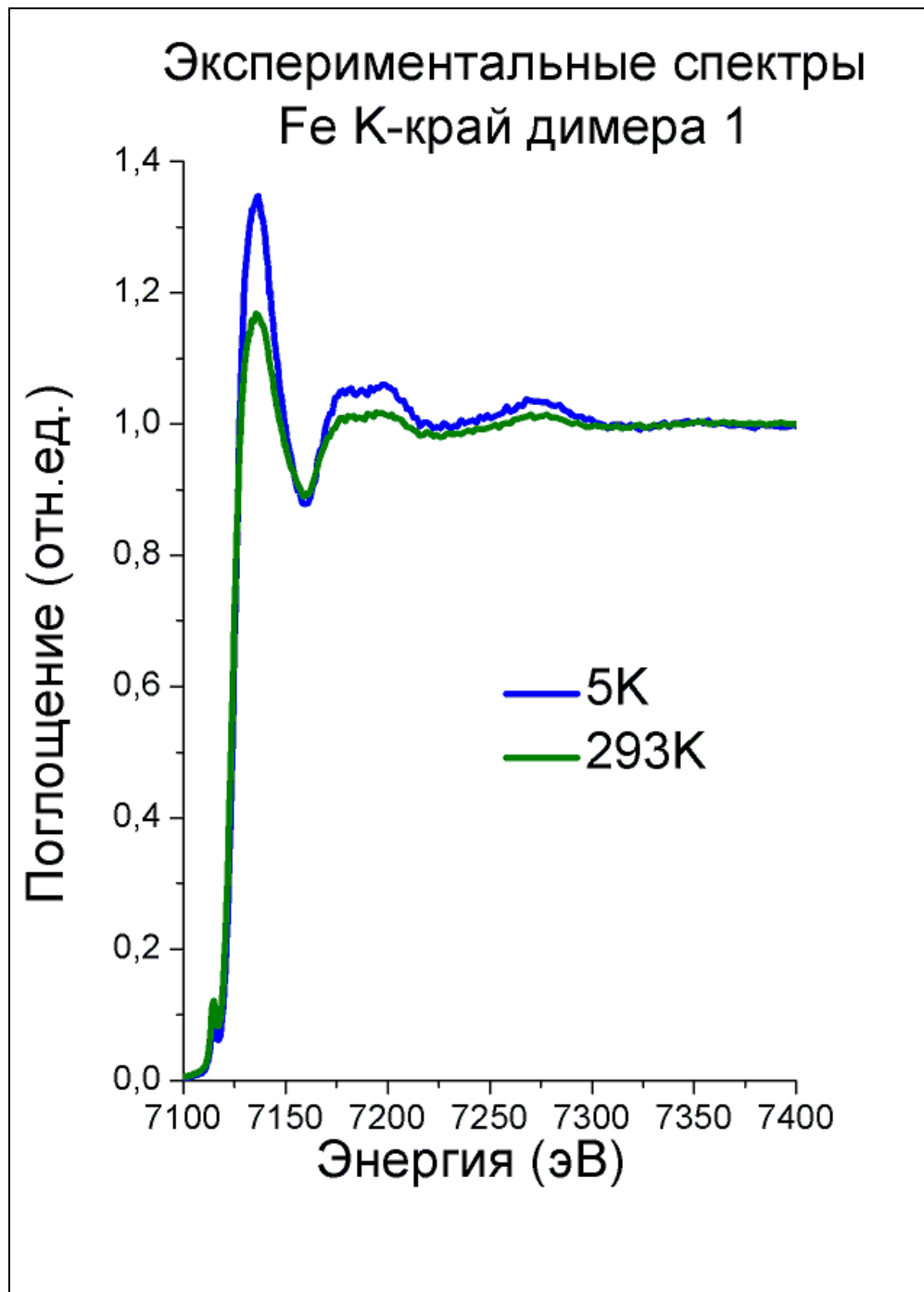


Рисунок 2.4 - Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения XANES за Fe K-краем в первом образце димера железного порфирина

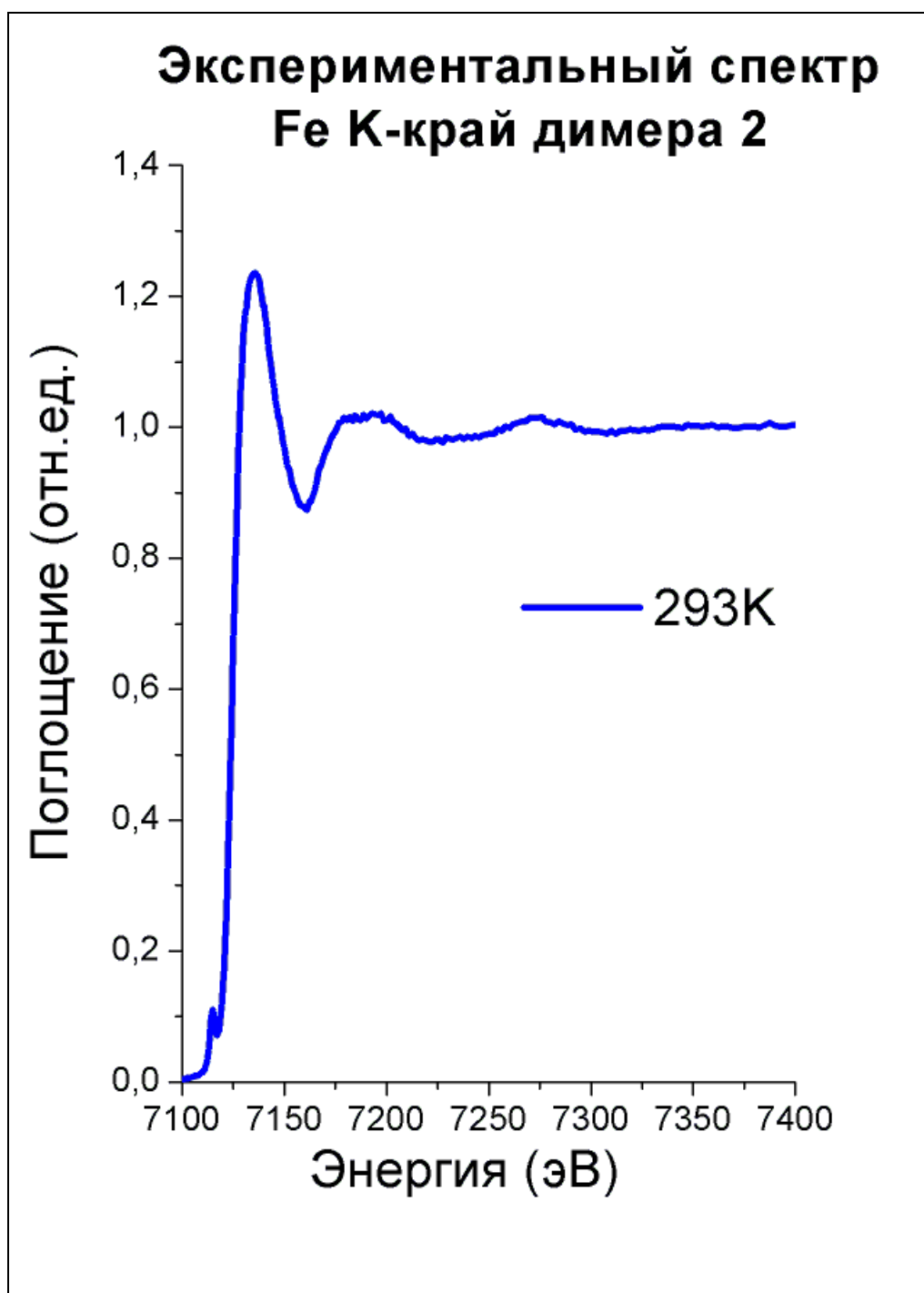


Рисунок 2.5 - Экспериментальный спектр рентгеновского поглощения XANES за Fe K-краем во втором образце димера железного порфирина при комнатной температуре

В нашем исследовании выделены три типа координации металла в железном порфирине (он же – гем или ферропротопорфирин, Fe порфирин) различными аксиальными лигандами с образованием хлорида гема, карбонила гема и цианида гема. Соответствующие им аксиальные лиганды  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$  играют существенную роль в электронной конфигурации молекул, образуя высоко- и низкоспиновые комплексы. За счет взаимодействия отрицательного заряда на несвязывающих электронах лиганда и положительно заряженного катиона металла в молекуле порфирина образуются пятикоординационные комплексы. Лиганды сильного поля  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$  вызывают большое расщепление  $d$ -уровней атома железа.

В связи с этим, в качестве основной экспериментальной методики был выбран локально-чувствительный метод рентгеновская спектроскопия поглощения – XAFS (X-ray Absorption Fine Structure). XAFS-спектроскопия традиционно подразделяется на EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) – протяженная тонкая структура рентгеновских спектров поглощения и XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) – околопороговая область рентгеновских спектров поглощения. XANES спектроскопия чувствительна не только к электронной, но и к локальной атомной структуре вещества, в отличие от EXAFS спектроскопии, чувствительной к локальной атомной структуре вещества.

Следует отметить, что развитие XANES спектроскопии лишь недавно дало возможность продвинуться в разработке методик ее применения для анализа такой важной характеристики вещества в конденсированном состоянии, как локальная атомная структура. Метод XANES предоставил возможность получить новые интересные результаты для металлосодержащих белков. Металлопорфирины, являющиеся активным центром металлосодержащих белков, являются важными объектами нанобиотехнологии. Для таких объектов одной из ключевых задач ставится прецизионное определение особенностей локального окружения активного металлического центра.

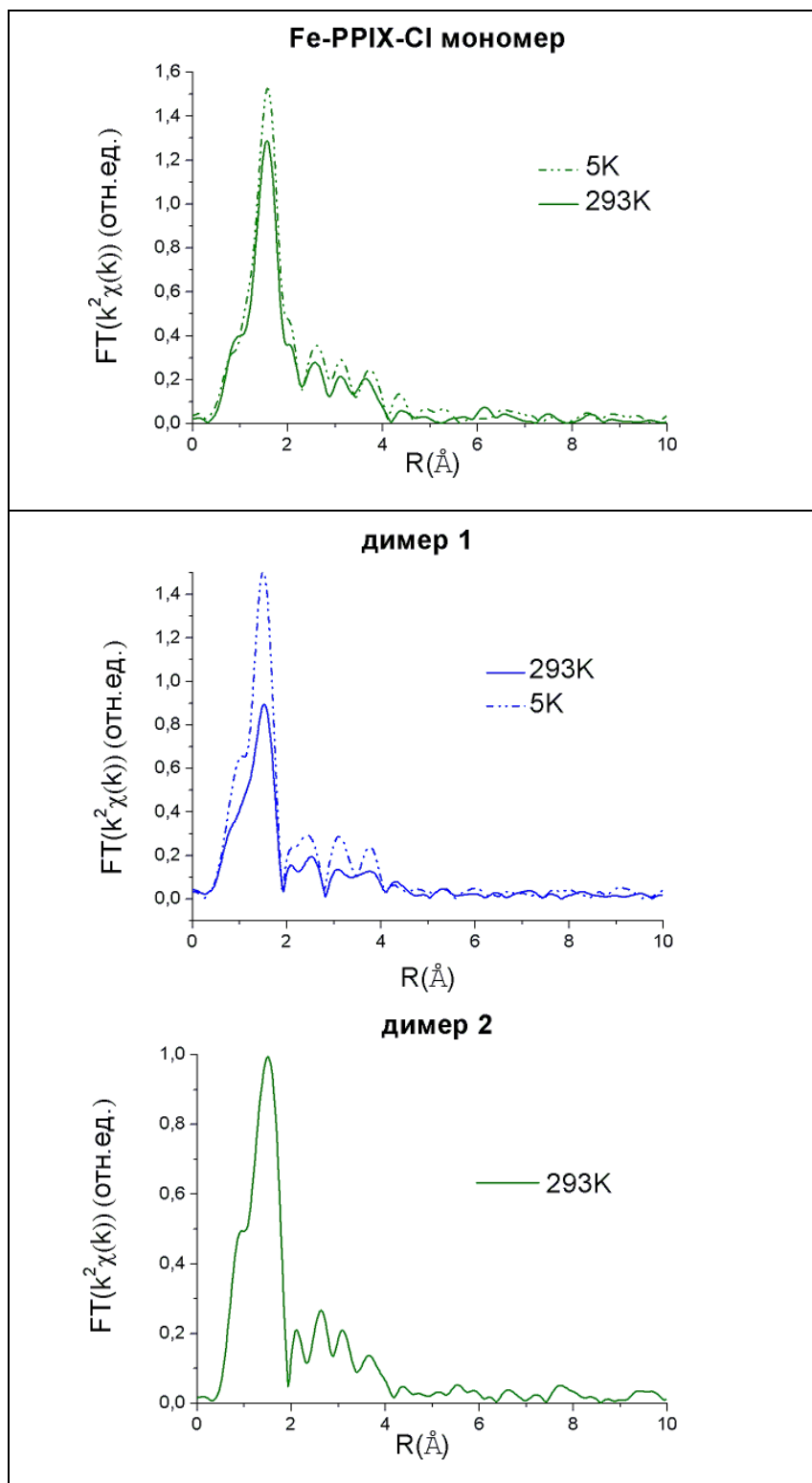


Рисунок 2.6 - Функции радиального распределения  $\chi(R)$  феррипртопорфирина IX хлорида и агрегатов железного порфирина при температурах 5 и 293 К



Адекватный анализ спектров XANES, как было установлено Della Longa S. и Congiu-Castellano A. с соавторами в работах [67; 68; 69; 70], позволяет, помимо оценки локального окружения установить взаимосвязь локальной структуры и спинового состояния иона в активном центре.

## **2.2 Теоретическое моделирование геометрической и электронной структуры Fe-порфиринов**

Названия соединений железа различаются приставками: ферро - для  $Fe^{2+}$  и ферри - для  $Fe^{3+}$ . Ферропротопорфирин, или гем, содержит  $Fe^{2+}$  имеет химическую формулу  $C_{34}H_{32}FeN_4O_4$ . Ферропротопорфирин и подобные хелаты с ионами других двухвалентных металлов представляют собой плоские молекулы квадратной формы. Феррипротопорфирин, или гемин, который содержит  $Fe^{3+}$ , имеет суммарный положительный заряд и присоединяет дополнительный лиганд. Его обычно получают в форме хлорида. Пятикоординационный комплекс, образуемый  $Fe^{3+}$ , имеет в основном форму пирамиды с квадратным основанием (см. рис. 2.2, а); связь с дополнительным лигандом направлена перпендикулярно плоскости порфирина. Анионы хлора или других галогенов связываются с Fe не электростатически, а координационной связью.

В пятикоординационном комплексе хлорида гемина, исследуемом [A1, A4, A6, A8, A10, A11] нами, под действием лигандов происходит изменение конформации металлопорфирина. Ион металла располагается в центре плоскости  $N_4$ , но выходит из нее под действием аксиального лиганда, находящегося вне этой плоскости и в донорно-акцепторной координационной связи с металлом. Согласно теории кристаллического поля (ТКП), взаимодействие между переходным металлом в центре плоскости  $N_4$  и лигандами приводит к изменению энергии пяти вырожденных  $d$ -орбиталей в окружении точечных зарядов лигандов. Приближение аксиального лиганда к иону металла снимает вырождение  $d$ -орбиталей. Энергия тех  $d$ -электронов, которые ближе к лигандам, становится выше, чем тех, которые дальше от

них. Разность энергетических уровней  $\Delta$  между двумя или более группами орбиталей зависит также от природы лигандов.

В ТКП экспериментально исследован спектрохимический ряд лигандов, частными представителями которого являются лиганды сильного ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ ) и слабого поля ( $\text{Cl}^-$ ), в зависимости от величины расщепления  $\Delta$ . В исследуемом образце хлорида гемина, наблюдаем «вытягивание» центрального иона переходного металла из плоскости  $\text{N}_4$  под действием лиганда слабого поля  $\text{Cl}^-$ . Предполагается, что такой комплекс будет высокоспиновым.

Компьютерное моделирование геометрических структур хлорида гемина, цианида гемина и карбонила гемина было проведено нами [A1, A4, A6, A8, A10, A11] методом минимизации полной энергии системы в рамках теории DFT в программном комплексе ADF2012. Геометрические структуры ферропротопорфирина и хлорида гемина были получены из кристаллографической базы Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Были построены модели феррипротопорфирина с аксиальными лигандами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$  и  $\text{CO}$ . Для этих моделей была исследована связь спинового состояния с геометрической структурой методом минимизации полной энергии системы в рамках теории DFT.

Был проведен расчет равновесной геометрии, распределение электронной и спиновой плотностей в состояниях различной мультиплетности. Вычисления были выполнены в обобщенном градиентном приближении Generalized Gradient Approximation (GGA) с использованием обменно-корреляционного функционала OPBE с разной мультиплетностью  $M=2S+1$ , где  $S$  – суммарный спин. Функционал OPBE, как показали недавно в своей работе [71] Swart M., Ehlers A.W. и Lammertsma K., приводит к верному предсказанию свойств соединений переходных металлов. Для расчетов был использован расширенный поляризационными функциями трехэкспонентный базисный набор слейтеровского типа (TZP).

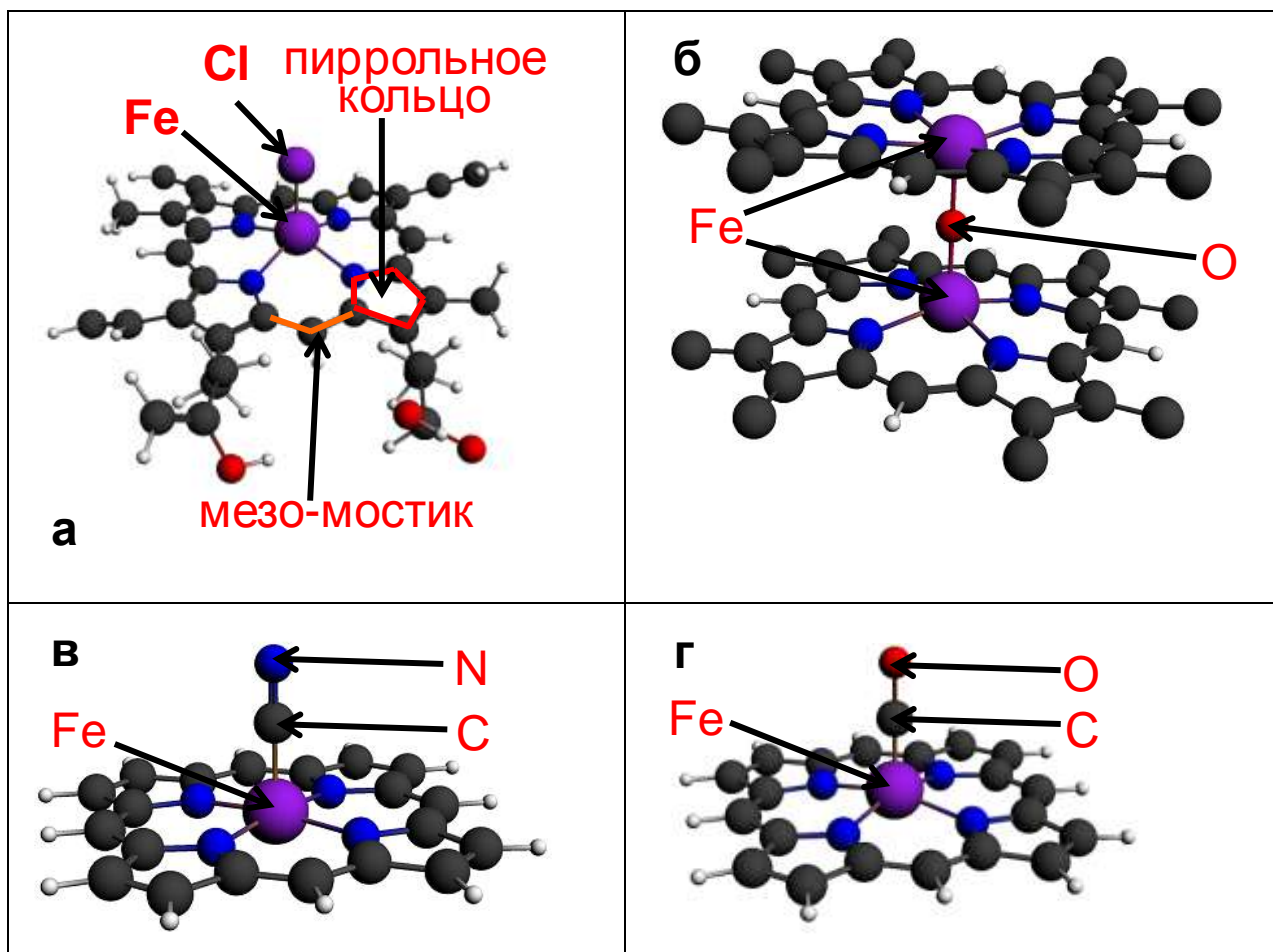


Рисунок 2.7 - Пространственное строение молекул:  
 феррипротопорфирин IX хлорид (хлорид гемина, Fe-PPiX-Cl) (а),  $\mu$ -оксо-  
 димер железного порфирина (б), цианид гемина (Fe-порфирин с аксиальным  
 лигандом CN<sup>-</sup>) (в) и карбонил гемина  
 (Fe-порфирин с аксиальным лигандом CO) (г)

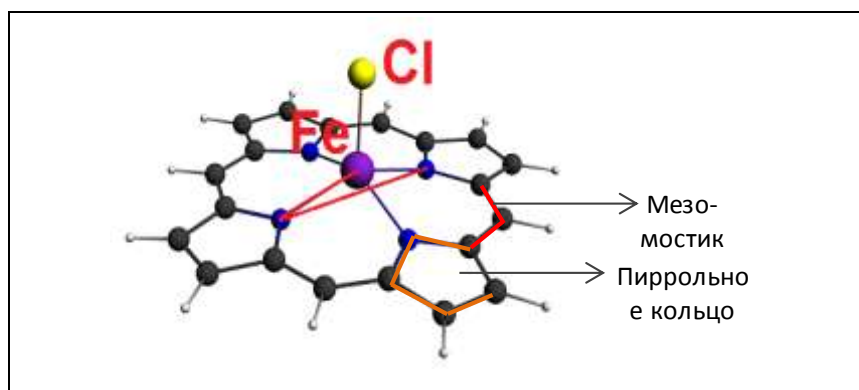


Рисунок 2.8 – Пространственная геометрическая структура молекулы  
 хлорида гемина: показаны угол вытягивания иона Fe<sup>3+</sup>,  
 мезомостик и пиррольное кольцо

Приведены полученные [A1, A4] энергии мультиплетов для Fe(P)L (где L= Cl-, CN-, CO) спиновые плотности на атоме металла, на P-кольце, на лиганде, эффективный заряд на атоме металла и на лиганде (табл. 2.1).

Таблица 2.1 - Энергии мультиплетов моделях Fe(P)Cl, Fe(P)CN и Fe(P)CO и данные о распределении электронной и спиновой плотности в молекулах (в атомных единицах, e/Бор<sup>3</sup>)

Молекула	M	E, эВ	$\rho(\text{Fe})$	$\rho(\text{P})$	$\rho(\text{L})$	Z(Fe)	Z(L)
Fe(P)Cl	2	-268.49	1.0951	-0.1716	0.0766	0.5416	-0.1605
	4	-269.08	2.6386	-0.0358	0.3975	0.6031	-0.2913
	<b>6</b>	<b>-269.25</b>	<b>4.0981</b>	<b>0.5292</b>	<b>0.3731</b>	<b>0.7504</b>	<b>-0.2591</b>
Fe(P)CN	<b>2</b>	<b>-282.18</b>	<b>1.0345</b>	<b>-0.0452</b>	<b>0.0113</b>	<b>0.5438</b>	<b>-0.2214</b>
	4	-281.96	2.7526	-0.0036	0.2508	0.5979	-0.3588
	6	-282.04	4.2091	0.5744	0.2164	0.7575	-0.3380
Fe(P)CO	<b>2</b>	<b>-281.71</b>	<b>1.1755</b>	<b>-0.1464</b>	<b>-0.0290</b>	<b>0.4351</b>	<b>0.0556</b>
	4	-281.28	3.0949	-0.0520	-0.0425	0.5588	0.0768
	6	-280.63	3.9640	1.0212	0.0138	0.7463	0.1556

Кроме того, нами рассчитаны [A1, A4] спиновые плотности: порфирина,  $\rho(\text{P})$ , центрального атома Fe,  $\rho(\text{Fe})$ , лиганда,  $\rho(\text{L})$ ; заряд порфирина, Z(P); заряд центрального атома Fe, Z(Fe); заряд на лиганде Z(L) и заряд на атоме O, Z(O). Приведены (табл. 2.2) некоторые параметры электронной структуры димера Fe-порфирина.

Таблица 2.2 – Рассчитанные для димера Fe-порфирина величины зарядов: на атоме Fe, Z(Fe), на атоме O, Z(O), на порфирине, Z(P) в ат. ед. (e)

Z(Fe)	Z(O)	Z(P)
0.8(4)	-0.6(7)	-0.4(9)

Проведен анализ равновесных геометрических параметров модельного хлорида гемина в состояниях дублета, квартета и секстета и геометрических параметров хлорида гемина, полученных методом рентгеновской дифракции. Нами установлено, что к изменению мультиплетности наиболее чувствительно расстояние Fe-лиганд, которое лежит в интервале 2.126...2.25 Å, и составляет у высокоспиновой молекулы 2.199 Å [A1, A4, A6, A8]. Мультиплетность слабо влияет на связи внутри порфиринового кольца: самые большие изменения расстояний между атомами углерода пиррольных колец порядка сотых долей ангстрема (табл. 2.3).

Таблица 2.3 - Основные параметры геометрической структуры модельной молекулы хлорида гемина, полученные в результате геометрической оптимизации, и структуры молекулы хлорида гемина, установленной методом XRD по данным работы [72]

	XRD	секстет	квартет	дублет
длина связи Fe-Cl, Å	2.22	2.199	2.25	2.126
длины связей Fe-N, Å	2.057, 2.046, 2.066, 2.081	2.177	2.026	1.997
∠Fe-N-N, °	13.19, 13.29, 13.42, 13.29	15.44	8.91	5.8
длины связей в пиррольных кольцах: 1- C-N; 2-С-С внешняя связь; 3-С-С боковая связь	1 – 1.384 (среднее); 2 – 1.337 (среднее); 3 – 1.450 (среднее)	1 - 1.365; 2 - 1.361; 3 -1.437	1 – 1.367; 2 - 1.358; 3 – 1.433	1 – 1.371; 2 – 1.357; 3 – 1.433
длины связей С-С в мезо-мостиках	1.379	1.391	1.383	1.381

Получено, что энергетически выгодным для мономера хлорида гемина является состояние с высоким спином, для цианида и карбонила гемина – с низким спином. Для полученной модели хлорида гемина в энергетически наиболее выгодном состоянии секстета с равновесными геометрическими параметрами, а также для структур со средним и низким спиновым состоянием, были рассчитаны методом конечных разностей в программе FDMnes2012 спектры поглощения за К-краем. Сравнение данных эксперимента и теоретических расчетов спектров поглощения (рис. 2.10) показывает, что наилучшим образом в области предкрая и области после главного максимума с экспериментальным согласуется спектр модели Fe-порфирина в высоком спиновом состоянии.

Таким образом, объясняется значительное искажение структуры порфиринового кольца при присоединении лиганда Cl-. В таблице 2.4 приведены изображения некоторых молекулярных орбиталей 5-координированных металлических порфиринов в равновесных геометриях (Наивысшая Занятая Молекулярная Орбиталь – сокращение НЗМО, Низшая Незанятая Молекулярная Орбиталь – сокращение ННМО), также указаны энергии этих молекулярных орбиталей.

Можно оценить величину запрещенной щели в исследуемых 5-координированных металлических порфиринах в равновесных геометриях, для Fe(P)Cl она составляет 0.593 эВ, Fe(P)CN – 1.358 эВ, Fe(P)CO – 0.4309 эВ. Анализ электронных заселенностей перекрывания орбиталей по Малликену, описание которого приведено автором Робертом Сандерсом Малликеном (Robert S. Mulliken) в его труде [73] и J.C. Dobson и A. Hinchliffe в [74], является эффективным средством исследования природы химической связи связанных с молекулярными свойствами атомов или с ее зависимостью от окружения рассматриваемых атомов в различных соединениях. Был проведен анализ электронных заселенностей перекрывания орбиталей (индекс химической связи) для некоторых пар атомов,

образующих связи в исследуемых 5-координированных порфиринах железа и димерах.

**Таблица 2.4.** Изображения некоторых молекулярных орбиталей хлорида гемина и димера железного порфирина, рассчитанных методом теории функционала электронной плотности для равновесных геометрий.

НЗМО -4.907 эВ	ННМО -4.314 эВ	ННМО+1 -3.880 эВ	ННМО+2 -3.297 эВ
НЗМО димера Fe-порфирина		ННМО димера Fe-порфирина	

Результаты проведенного анализа были доложены на Третьем международном научном семинаре Школы аналитических наук Адлерсхоф университета Гумбольта (3rd SALSA School of Analytical Sciences Adlershof Graduates Workshop, 27-31.01.2014 г. в г. Берлин, Германия).

В таблице 2.5 приведены индексы химических связей для некоторых пар атомов. Рассчитаны индексы связей (электронная заселенность перекрывания орбиталей по Малликену) порфириновых комплексов. Наибольшим образом индекс связи чувствителен к типу аксиального лиганда и изменяется для связей Fe-лиганд и Fe-N (на десятые доли е). Достаточно сильное связывание наблюдается в случае присоединения к иону железа лигандов Cl<sup>-</sup> и CO,

индекс химической связи Fe-лиганд в этом случае больше, чем индекс химической связи Fe-N, а в цианиде гемина образуется связь Fe-лиганд, индекс которой меньше всех других связей в молекуле порфирина.

Таблица 2.5 - Рассчитанные индексы химической связи по Малликену методом теории функционала электронной плотности для равновесных геометрий хлорида гемина, цианида гемина и карбонила гемина (единица измерения – атомная единица  $e$ )

	Fe-L	Fe-N	N-C (в пирроле)	C-C (в пирроле)	C-C (мезо-мостик)
Fe(P)Cl	0.6002	0.4256	0.736	0.9236	0.8512
Fe(P)CN	0.482	0.5002	0.7268	0.9008	0.8378
Fe(P)CO	0.6672	0.4738	0.7383	0.9202	0.8482

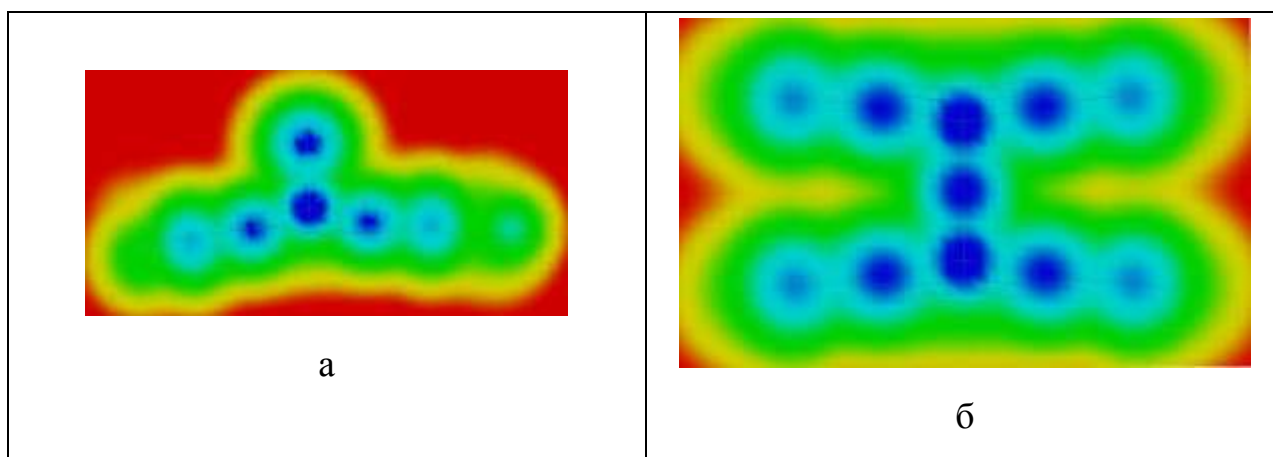


Рисунок 2.9 - Срез электронной плотности хлорида гемина димера Fe-порфирина, рассчитанной в работе методом теории функционала электронной плотности

Таблица 2.6 - Индексы химической связи для некоторых связей в димере Fe-порфирина (единица измерения -  $e$ )

Fe-O	Fe-N	N-C (в пирроле)	C-C (в пирроле)	C-C (мезо-мостик)
0.1(5)	0.3(9)	0.6(9)	0.6(8)	0.8(3)



В димере Fe-порфирина (табл.2.6) получено малое значение электронной заселенности перекрывания орбиталей связей Fe-O, что указывает на наличие слабого ковалентного связывания. Проведено сравнение экспериментального и рассчитанных XANES спектров поглощения за K-краем Fe для структур хлорида гемина в различных спиновых состояниях. Спектр K-XANES Fe в высокоспиновой модели наилучшим образом согласуется с экспериментальным в соответствии с сопоставлением предкраевой области и области в энергетическом диапазоне 7151-7224 эВ (рис. 2.10).

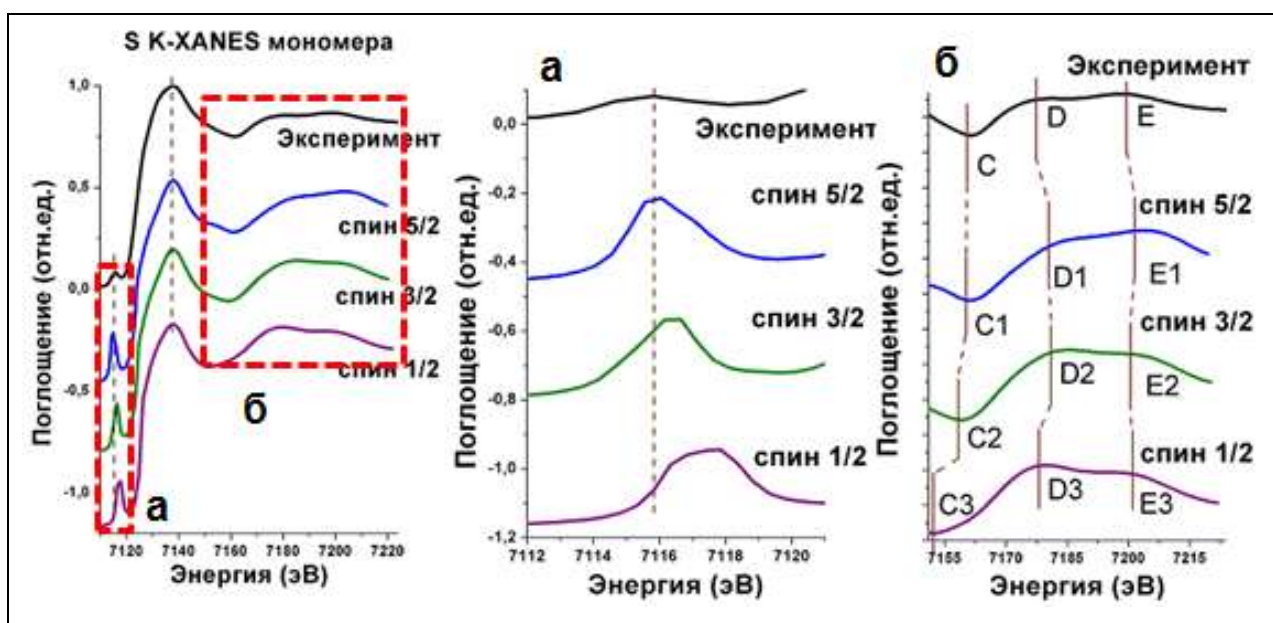


Рисунок 2.10 - Экспериментальный и рассчитанные спектры рентгеновского поглощения XANES за Fe K-краем в хлориде гемина в различных состояниях мультиплетности, отдельно приведены области в энергетических диапазонах:

$$E = 7112...7121 \text{ эВ (предкрай) (а) и } E = 7151...7224 \text{ эВ (б)}$$

Впервые с помощью XANES-спектроскопии и расчетов в рамках теории функционала электронной плотности исследована зависимость локальной атомной и электронной структур 5-координированных металлопорфириновых комплексов с различными лигандами от спинового состояния молекул. Исследовано распределение электронной и спиновой плотности в геминах с различными аксиальными лигандами (слабого и сильного кристаллического полей), а также распределение заряда в  $\mu$ -оксо-

димере железного порфирина. Установлено спиновое состояние молекул [A1, A4, A6, A8, A10, A11]. В работах [A12-A16] было показано, что компьютерное моделирование в рамках теории DFT позволяет изучать параметры геометрической и электронной структуры не только металлопорфиринов, но и других биологических молекул, содержащих в активном центре переходные металлы, например, фотосистема II и ее искусственные аналоги, в активном центре которых находятся атомы марганца, а спектроскопия рентгеновского поглощения XANES успешно используется для отслеживания изменений в геометрической и электронной структуре комплексов, например, степени окисления переходного металла.

Полученные результаты важны для дальнейшего развития и систематизации представлений о связи между спиновым состоянием структур, активным центром в которых являются металлопорфирины, и особенностями локального атомного и электронного строения, например, координационных соединений металлопорфирина с различными лигандами, где лиганд служит платформой, на которой можно задавать желаемые молекулярные свойства или свойства материала в целом, например, спиновой или дипольный моменты, поляризуемость и гиперполяризуемость. Поскольку порфирины, как сообщают H. Imahori, Y. Sakata, N. Martín с соавторами в [28; 29], являются наиболее часто используемыми и перспективными строительными блоками в качестве электронных доноров и сенсбилизаторов в искусственных фотосинтетических моделях, результаты работы важны для важнейшего понимания связи локальной атомной и электронной структур подобных объектов и свойств переноса электронов в них.

Полученные приведенные в разделе результаты позволили сформулировать *первое* научное положение, выносимое на защиту:

Из анализа спектров рентгеновского поглощения XANES за K-краем Fe и DFT-расчетов установлено, что атомная структура мономера Fe-порфирина соответствует секстетному спиновому состоянию.

### **2.3 Приготовление тонких пленок из двойного монослоя Zn-порфирина/C<sub>70</sub> комплекса и их спектры рентгеновского поглощения за N K-краем**

Двухслойная структура, состоящая из самоорганизованных единичных слоев Zn-тетра-фенил-порфиринов (ZnTPP) и чистых фуллеренов C<sub>70</sub>, осажденная на подложку чистый Si(111), была получена методом молекулярно-лучевой эпитаксии в сверхвысоком вакууме как описано авторами P. Vilmercati и C. Castellarin Cudia с соавторами в работе [75].

Поскольку прямые методы (рентгеновская дифракция, электронная микроскопия) не позволяют изучить данную структуру, молекулярная ориентация и электронные свойства ZnTPP/C<sub>70</sub> пленок были изучены с использованием метода околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (XANES). Экспериментальные измерения спектров XANES K-края N были проведены в камерах сверхвысокого вакуума на линиях SuperESCA и ALOISA на синхротроне Elettra в Триесте, Италия. Описание линии приведено в работе E. Busetto, A. Lausi и S. Bernstorff [76].

### **2.4 Моделирование атомной и электронной структуры комбинированной структуры Zn-тетрафенилпорфирина/C<sub>70</sub>**

Удобной формой применения методики XANES является расчет спектра XANES для некоторых структурных моделей, сопоставление с экспериментальными спектрами и определение модели, дающей наилучшее согласие что и нами было проведено [A2, A5, A6, A7, A8, A9, A11], так как результаты экспериментальных исследований дали лишь частичную предположительную картину взаимного упорядочения молекул в комплексе ZnTPP/C<sub>70</sub>.

Была проведена геометрическая оптимизация комбинированной структуры ZnTPP/C<sub>70</sub> методом функционала электронной плотности с использованием программного комплекса ADF2012. Вычисления были выполнены в обобщенном градиентном приближении (GGA) с

использованием модели обменно-корреляционного функционала BLYP-D3. Расчеты проводились с использованием расширенного поляризованными функциями трехэкспонентного базисного набора слейтеровского типа (TZP) [A2, A5-A7]. На рисунке 2.11 приведена полученная геометрическая структура с указанием некоторых параметров локальной атомной структуры.

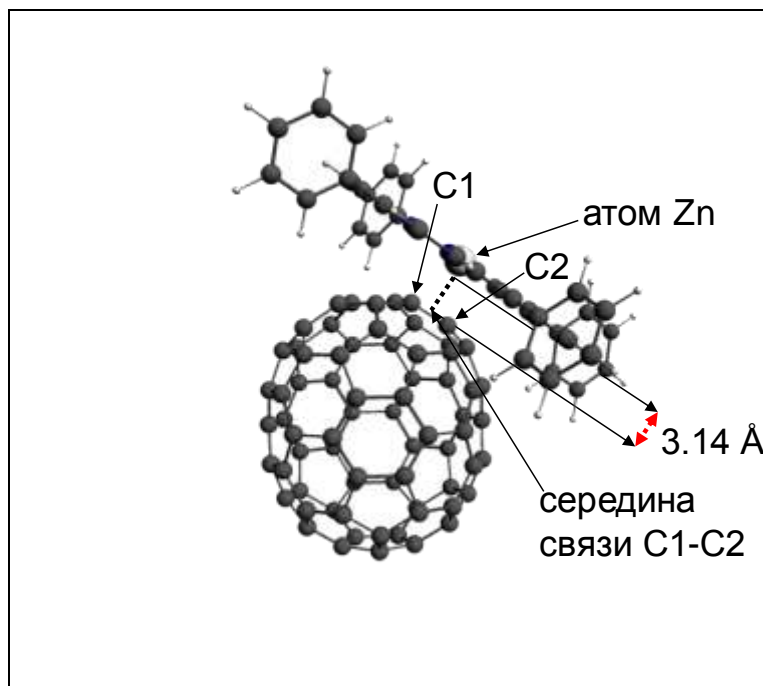


Рисунок 2.11 - Пространственное строение комбинированной структуры ZnTPP/C<sub>70</sub>, полученной методом DFT

Такая геометрия имеет обоснование из анализа полной угловой зависимости экспериментальных рентгеновских спектров поглощения около *K*-края азота, полученной путем смещения линейной поляризации излучения от лежащей в плоскости до перпендикулярной к плоскости образца: наблюдается сильное перекрытие между  $\pi$ -системой макроцикла ZnTPP и  $\pi$  орбиталями верхней части молекулы C<sub>70</sub>.

Получены характеристики электронной структуры на основе DFT (таблица 2.7) [A7-A9, A11].

Таблица 2.7 - Заполнение валентных орбиталей, заряд на атомах Zn, N пиррольных колец, атомов C в мезо-мостике и пиррольном кольце Zn-порфирина в свободных молекулах Zn-тетрафенилпорфирине и Zn-порфирине, и в Zn-тетрафенилпорфирине в комбинированной структуре ZnTPP/C<sub>70</sub> (единицы измерения - e)

	Свободный ZnTPP(ZnP)	ZnTPP в комплексе с C <sub>70</sub>
3d	10.0(10.0)	10.1
4s	0.59(0.58)	0.54
4p	0.80(0.79)	0.66
Q(Zn)	0.61(0.63)	0.74
Q(N)	-0.45(-0.43)	-0.53(7), -0.54(1), -0.53(6), -0.53(5)
Q(C1) (мезо-мостик)	-0.03(-0.08)	0.009, 0.013, 0.012, 0.009
Q(C2) (в пиррольном кольце)	0.27(0.26)	0.3(1), 0.3(1), 0.3(1), 0.3(1), 0.3(1), 0.3(1), 0.3(1), 0.3(1)

В присутствии фуллерена C<sub>70</sub> в молекуле Zn-порфирина наблюдается перераспределение электронной плотности в центральной части молекулы. На рисунке 2.12 приведен «срез» распределения электронной плотности, полученной методом DFT.

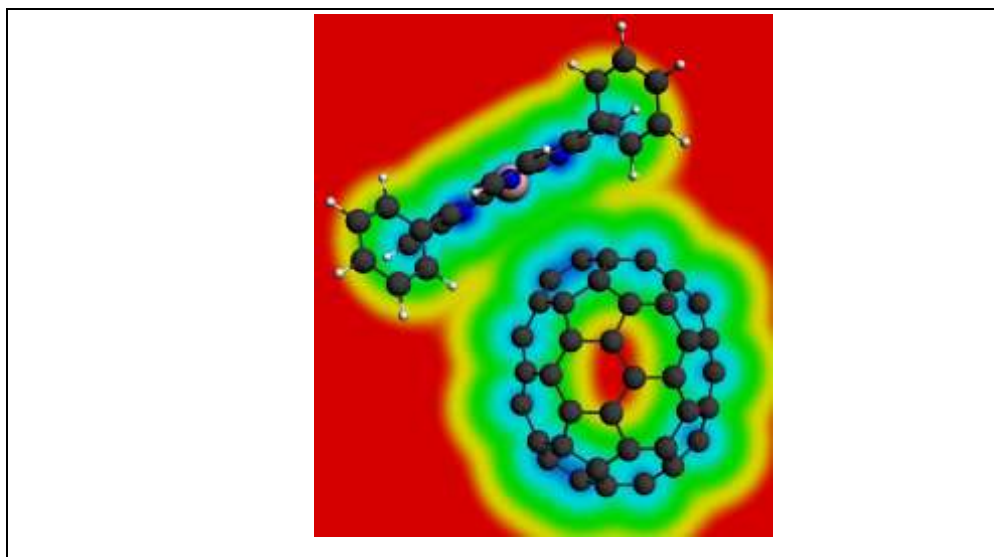


Рисунок 2.12 - «Срез» распределения электронной плотности в комбинированной структуре ZnTPP/C<sub>70</sub>, полученной методом DFT

Результаты анализа топологических свойств электронной плотности на связевых критических точках по Бэйдеру для комбинированной структуры ZnTPP/C<sub>70</sub> были представлены на третьем международном научном семинаре Школы аналитических наук Адлерсхоф университета Гумбольта (3rd SALSA School of Analytical Sciences Adlershof Graduates Workshop, 27-31.01.2014 г. в г. Берлин, Германия).

Экспериментальные и теоретические спектры полной угловой зависимости рентгеновского поглощения XANES около K-края N, рассчитанные на основе полнопотенциального метода конечных разностей для комбинированной структуры, полученной из моделирования на основе DFT, находятся в хорошем согласии по положению и интенсивности особенностей спектров (рис. 2.13).

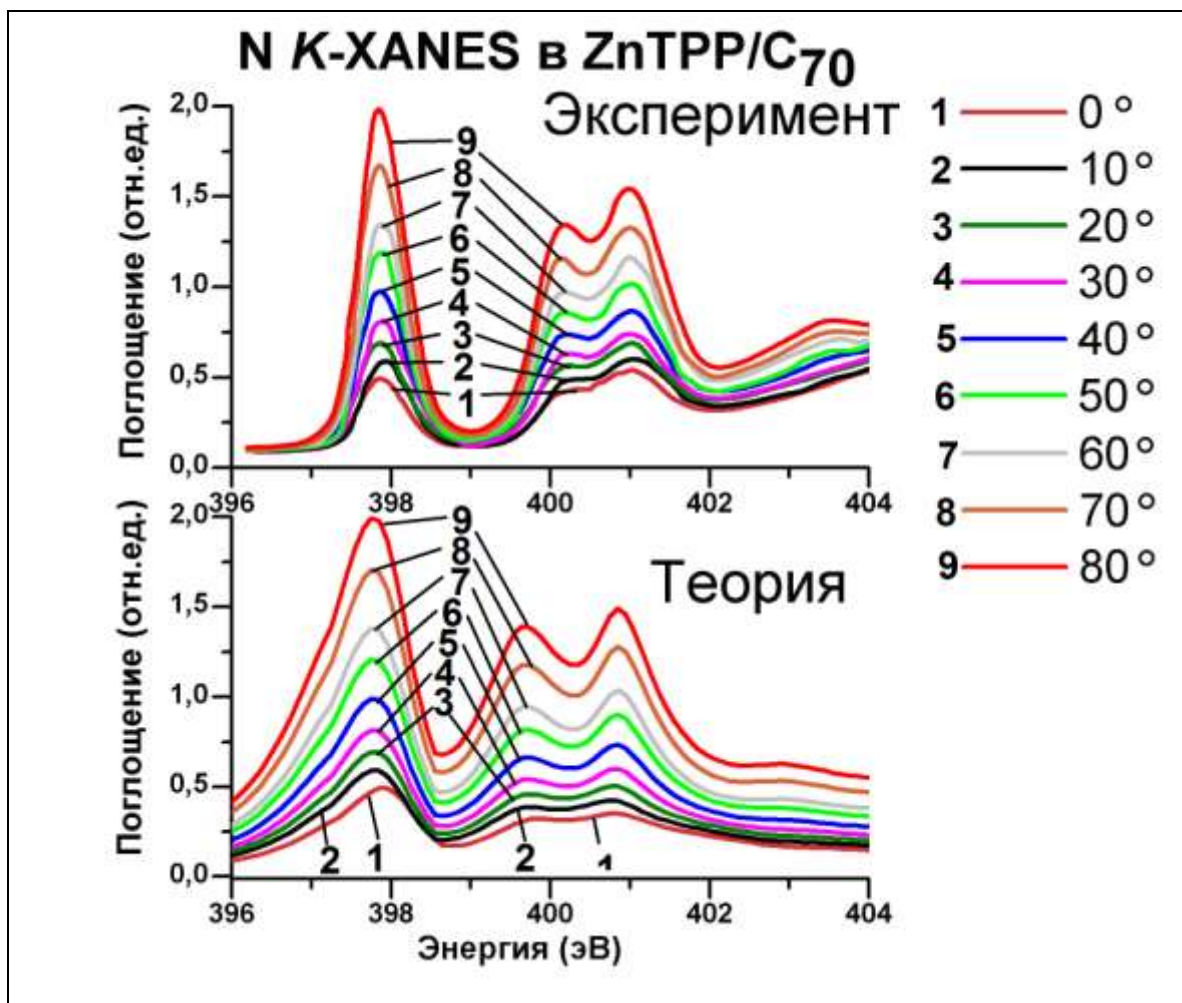


Рисунок 2.13 - Экспериментальные и теоретические спектры полной угловой зависимости рентгеновского поглощения XANES около  $K$ -края N для комбинированной структуры, полученной из моделирования на основе DFT

Поскольку атомы азота принадлежат только макроциклу порфирина, и их  $p_z$  орбитали перпендикулярны к плоскости макроцикла Zn-порфирина, измерение спектров XANES около  $K$ -края N представляется информативным для получения информации о молекулярной ориентации. Спектры XANES около  $K$ -края N были измерены удерживая плоскость образца под постоянным углом скольжения  $6^\circ$  и вращая образец вокруг оси пучка с шагом  $10^\circ$ , изменяя таким образом положение поляризации излучения от лежащего в плоскости до практически перпендикулярного к плоскости. На рисунке 2.13 приведены измеренные спектры, а на рисунке 2.14, б площадь

первого  $\pi^*$  пика как функция угла между поляризацией и поверхностью образца. Эту функцию можно подогнать следующим образом:

$$I(\Theta, \Phi) = A(\sin^2 \Theta \cdot \sin^2 \Phi + 0.5 \cdot \cos^2 \Theta \cdot \cos^2 \Phi) \quad (1.19)$$

Отсюда получается, что  $\varphi = 56 \pm 2^\circ$ , то есть  $\pi^*$  орбитали макроцикла Zn-порфирина образуют угол  $\varphi = 56 \pm 2^\circ$  с плоскостью образца. Это значение подтверждает, что ZnTPP соединяется с фуллереном, как изображено на рисунке 2.11. Центральный атом Zn расположен над 6:6 двойной связью между атомами C1 и C2 молекулы C<sub>70</sub>, четыре атома азота расположены над двумя гексагональными и двумя пентагональными гранями C<sub>70</sub> над их центрами. Несколько градусов ошибки могут быть объяснены небольшим изгибом макроцикла молекулы ZnTPP, который возникает вследствие «обтекания» или изгиба вокруг поверхности фуллерена. Более того, в этой геометрии комбинированной структуры Zn-порфирин/C<sub>70</sub> области с высоким отрицательным электростатическим потенциалом ZnTPP (четыре атома N) располагаются над областями с положительным электростатическим потенциалом (центры гексагональных и пентагональных плоскостей фуллерена), и область с отрицательным электростатическим потенциалом связь 6:6 C1-C2 располагается под атомом C<sub>70</sub> – областью с высоким позитивным электростатическим потенциалом. Подобное обоснование может быть дано в терминах высокого и низкого значения плотности заряда. Поэтому в этой системе ~50-60% всего взаимодействия обусловлено электростатическим взаимодействием.



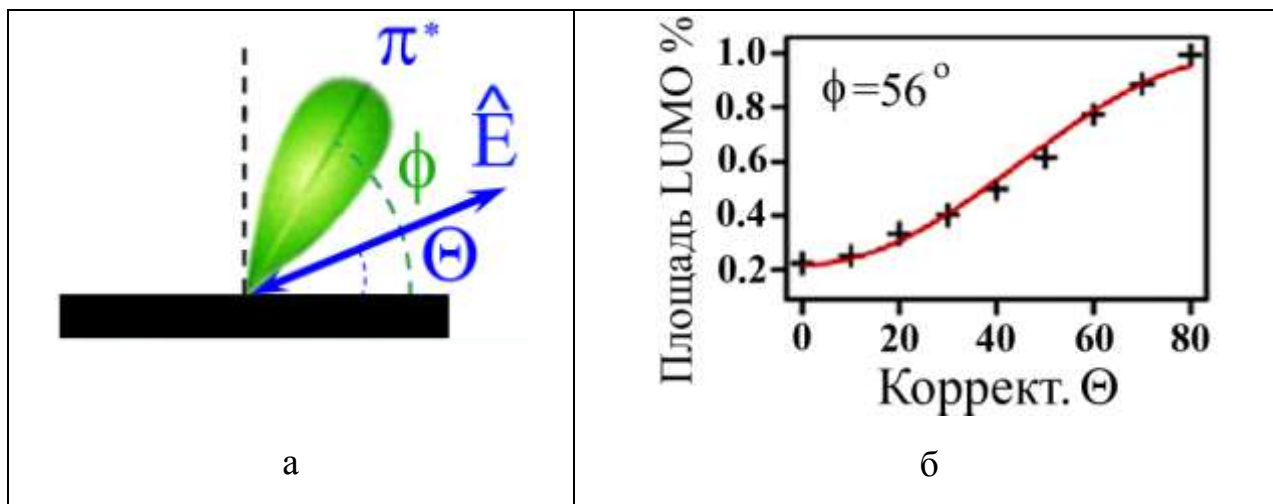


Рисунок 2.14 - а- схематические обозначения угла  $\Theta$  между вектором поляризации излучения  $\hat{E}$  и плоскостью образца, угла  $\Phi$  между  $\pi^*$  орбиталями макроцикла ZnTPP и плоскостью образца, б - нормализованная площадь N 1s→ННМО перехода как функция угла  $\Theta$  между поляризацией и плоскостью образца

Топологические свойства электронной плотности комбинированной структуры были изучены с помощью квантовой теории атомов в молекулах (КТАВМ) (англ. - Atoms in Molecules, AIM), реализованной в программном пакете ADF2012. Квантовая теория атомов в молекулах представляет собой модель молекулярной или конденсированной (например, кристалл) электронной системы, в которой объекты молекулярной структуры (атомы и связи) являются естественными выражениями наблюдаемого распределения электронной плотности системы. Распределение электронной плотности молекулы или твердого тела является вероятностью распределения, которая описывает средний способ распределения электронного заряда в вещественном пространстве в поле притяжения ядер. Согласно КТАВМ, молекулярная структура проявляется посредством стационарных точек электронной плотности вместе с градиентными путями электронной плотности, которые возникают и прерываются на этих точках. КТАВМ разработана профессором Ричардом Бэйдером, ее описание приведено

автором Р. Бэйдером в работах [77], [78], [79]. С помощью КТАВМ исследуются в работах авторов E. G. Kononova и Z. S. Klemenkova [80], [81] B. Paskaš Mamulaa, J. Grbović Novakovičb, I. Radisavljevića, N. Ivanovića, N. Novakovića электронная структура, распределение заряда, геометрическая структура и другие свойства молекулярных объектов и структур для хранения водорода, а авторы R. N. Singh, A. Kumar, R. K. Tiwari, P. Rawat, V. P. Gupta в [82] и A.-R. Nekoei и M. Vatanparast в [83] сообщают о результатах исследования молекулярной структуры, спектроскопических свойств, конформаций структуры, переносе электрона в исследуемых ими объектах, что подтверждает, что КТАВМ в сочетании с теорией функционала электронной плотности является популярным современным мощным инструментом квантовой вычислительной химии и физики конденсированного состояния.

Согласно анализу КТАВМ определяются критические точки связи, на которых электронная плотность между двумя атомами имеет минимум, плотность градиента на этих точках используется для оценки силы связи или типа связи. Электронная плотность  $\rho$  и ее Лапласиан (вторая производная от электронной плотности) применяются для анализа топологических свойств. Согласно теории Бэйдера,  $\rho$  больше чем 0.20 ат.ед. электронной плотности при ковалентном взаимодействии, и меньше 0.1 ат.ед. электронной плотности при взаимодействии с замкнутыми оболочками (ионное взаимодействие, Ван-дер-Ваальсово взаимодействие, водородная связь и т.д.). Также Лапласиан электронной плотности определяет тип взаимодействия: отрицательный знак вычисленного Лапласиана электронной плотности говорит о ковалентном взаимодействии, положительный – о взаимодействии замкнутых оболочек. Отрицательное значение Лапласиана указывает на истощение электронного заряда вдоль связевого пути, что характеризует взаимодействию замкнутых оболочек.

Таблица 2.8 - Топологические свойства электронной плотности на критических точках связей. Обозначения в скобках: 1 – фуллерен C<sub>70</sub>, 2 – экваториальный пояс молекул фуллерена C<sub>70</sub>, 3 – нижняя пятиугольная грань фуллерена C<sub>70</sub>, 4 - верхняя пятиугольная грань фуллерена C<sub>70</sub>, 5 – собственное фенильное кольцо ZnTPP, 6 - ZnTPP мезо-мостик, 7 - фенильное кольцо ZnTPP на периферии

связь	Расстояние, Å	$\rho$ (ат.ед. плотн.)	$\nabla^2\rho$ (ат.ед.)
Zn-C <sub>70</sub>	~3.1	0.12	0.033
Zn-N1	2.032	0.097	0.665
Zn-N2	2.032	0.097	0.665
Zn-N3	2.032	0.093	0.198
Zn-N4	2.032	0.093	0.198
C1-C2 (1)	1.39	0.311	-0.839
C-C (2)	1.42	0.299	-0.784
C-C (3)	1.45	0.279	-0.675
C-C (4)	1.45	0.279	-0.676
N-C (5)	1.37	0.334	-0.751
C-C (6)	1.39	0.325	-1.02
C-C (7)	1.35	0.344	-1.11

Нами получено, что значение электронной плотности  $\rho$  на критической точке связи Zn-C<sub>70</sub> 0.012 свидетельствует о смешанном типе взаимодействия (ковалентное, электростатическое Ван-дер-Ваальсово), при этом малое положительное значение  $\nabla^2\rho$  0.033 ат.ед. плотн. указывает на взаимодействие закрытых оболочек (Ван-дер-Ваальсово).

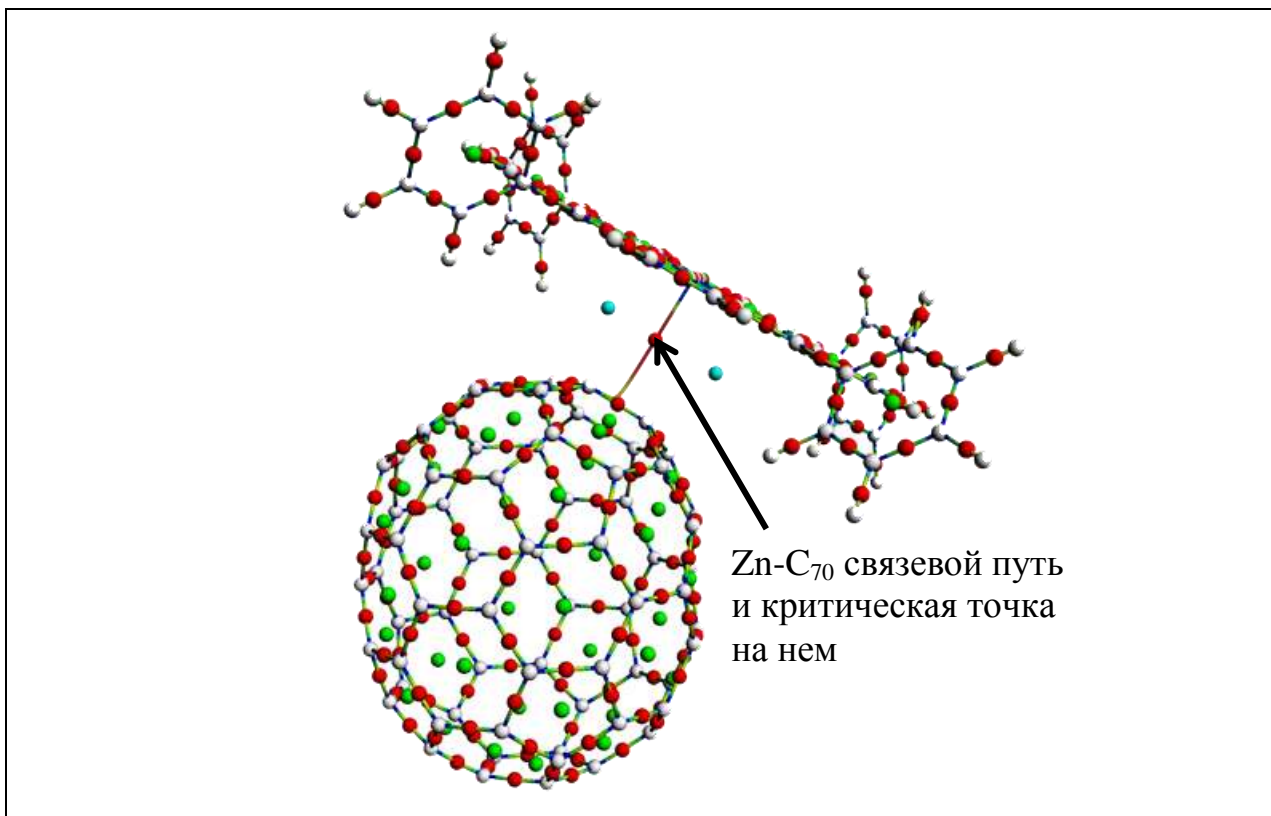


Рисунок 2.15 - Пространственная структура комбинированной структуры ZnTPP/C<sub>70</sub> в представлении КТАВМ

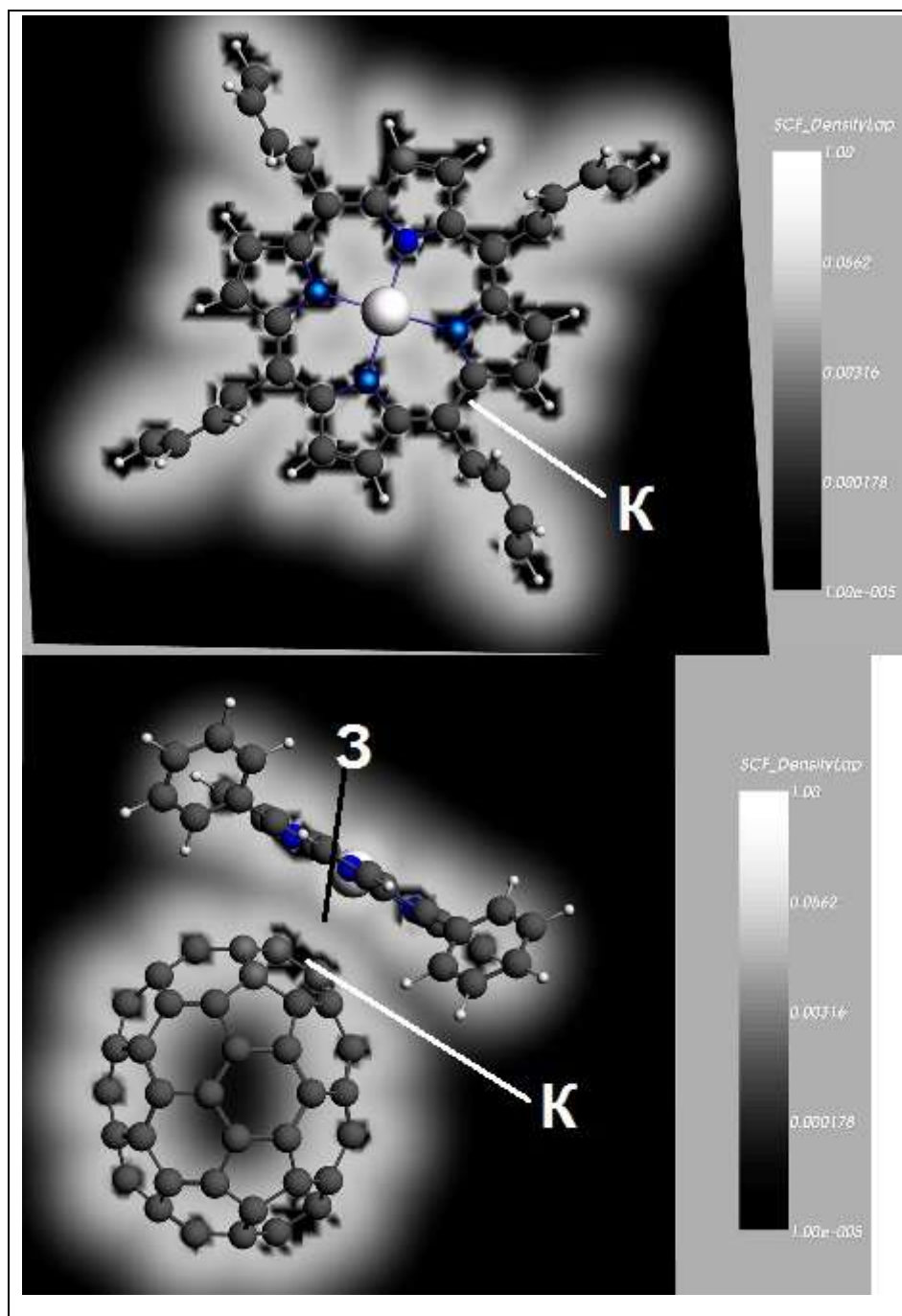


Рисунок 2.16 - Лапласиан электронной плотности, рассчитанный теоретически. Обозначения: К – области ковалентного взаимодействия, З – области взаимодействия с закрытыми оболочками

В соответствии с распределением Лапласиана электронной плотности для исследуемой структуры, области с нулевым или близким к нулю значением Лапласиана характеризуются критическими точками

обозначенными «К», отвечают ковалентному взаимодействию и имеют черный цвет (рис. 2.16), область обозначенная «З» отвечает взаимодействию с закрытыми оболочками (или смешанному взаимодействию с малой долей ковалентного, поскольку цвет этой области на изображении серый).

Таким образом, нами было впервые детально исследовано упорядочение двойного молекулярного слоя из Zn-тетрафенилпорфирина и фуллерена  $C_{70}$  в тонких пленках молекулярного красителя ZnTPP/ $C_{70}$  с помощью спектроскопии XANES и компьютерного моделирования посредством квантовой теории функционала электронной плотности. Обнаружено, что преимущественное расположение молекул Zn порфирина над молекулами фуллерена обусловлено значительной гибридизацией p-состояний атома Zn и двух атомов C, принадлежащих одной из двойных боковых связей C-C на границе двух гексагональных плоскостей фуллерена. Геометрия комплекса, определенная теоретически, находится в хорошем согласии с экспериментальной, и полученными ранее оценками на основе косвенных данных.

Нами было показано, что совместный анализ спектров рентгеновского поглощения XANES и компьютерного моделирование позволяет изучить геометрию и электронную структуру исследуемого объекта, находящего применение в перспективных солнечных элементах нового поколения, ячейках Гретцеля, с высокой точностью [A2, A5, A6-A9, A11]. Полученные приведенные в разделе результаты позволили сформулировать *второе* научное положение, выносимое на защиту:

В двойном слое Zn-тетрафенилпорфирина и фуллерена  $C_{70}$  центральный атом Zn молекулы порфирина расположен над двойной связью между атомами C1 и C2 молекулы  $C_{70}$  на расстоянии 3,14 Å от нее, а четыре атома азота молекулы порфирина расположены над двумя гексагональными и двумя пентагональными гранями около их центров.

### **3 Локальная атомная и электронная структура функционализированных наночастиц золота**

Известно, что тиольные линкеры сильно связываются с поверхностью золота, как сообщается в работах [84] автором J.M. Ramallo-López с соавторами, в [85] авторами P. Zhang и T.K. Sham, и в [86] автором S. Roux. Связывание гексантиолов с золотыми наночастицами было недавно изучено методом NEXAFS-спектроскопии за K-краем серы в работе [53] авторами E.J. Baerends и O.V. Gritsenko. Также ими было также показано, что дивалентный тиольный лиганд дигидролипоевая кислота связывается с золотыми наночастицами обоими концами с атомами серы в той же работе [53]. Недавно автором H. Bresch был разработан и описан [87] в метод получения спектров рентгеновского поглощения для молекулярного пучка, позволяющий избежать любое взаимодействие с подложкой. В качестве эталона для измерений использовались свободные молекулы моновалентного тиольного лиганда.

#### **3.1 Приготовление наночастиц золота, функционализированных тиольными лигандами и их спектры рентгеновского поглощения за S K-краем**

Золотые наночастицы были подготовлены в группе проф. Э. Рюля (факультет физической и теоретической химии, Свободный Университет Берлина) методом коллоидной химии, описанным авторами E.J. Baerends и O.V. Gritsenko в [53]. Они были функционализированы следующими лигандами: в качестве моновалентного лиганда додецилтиол, дивалентного - 2-октилпропан-1, 3-дитиол, трехвалентного - 1, 1, 1-Трис (меркаптометил)нонан. Была проведена функционализация наночастиц размером 2,2 нм и 4,4 нм. Все подготовительные шаги были выполнены в инертной газовой атмосфере. Выбранные образцы были помещены в специальные окружающие условия после синтеза. До экспериментальных измерений с использованием

синхротронного излучения, функционализированные золотые наночастицы были исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

Лиганд додецилтиол был приобретен в Sigma-Aldrich. Ди- и тривалентные лиганды были подготовлены в группе проф. Э. Рюля по недавно опубликованной процедуре, разработанной в этой группе на основании известных процедур, изложенных авторами М. Montalti, К. Wojczykowski, Р. Jutzi, М. Matoba с соавторами в [88; 89] [90]. На рисунке 3.1 приведена химическая структурная формула лигандов.



Рисунок 3.1 - Структурные формулы моно-, ди- и тривалентного тиольных лигандов

На рисунке 3.2 приведены изображения наночастиц золота разного размера, стабилизированных моно-, ди- и тривалентными тиольными лигандами, полученные на просвечивающем электронном микроскопе.



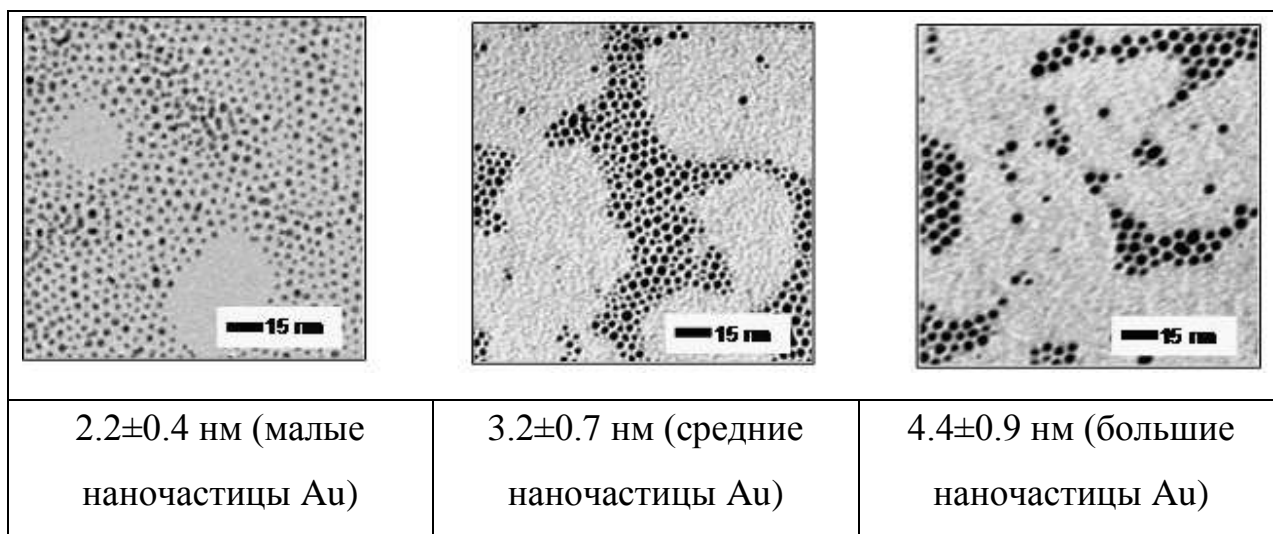


Рисунок 3.2 - Изображения синтезированных функционализированных тиольными мультивалентными лигандами наночастиц Au разного размера, полученные на электронном микроскопе

Измерения спектров рентгеновского поглощения XANES выполнены на линии BW-1 в режиме регистрации полного электронного выхода. Схема линии приведена в [91] авторами R. Frahm, J. Weigelt, G. Meyer и G. Materlik. С целью избежать распада молекул под действием рентгеновского излучения, измерение спектров рентгеновского поглощения XANES происходило с использованием специальной экспериментальной установки с высоковакуумной камерой (рис. 3.3 ).

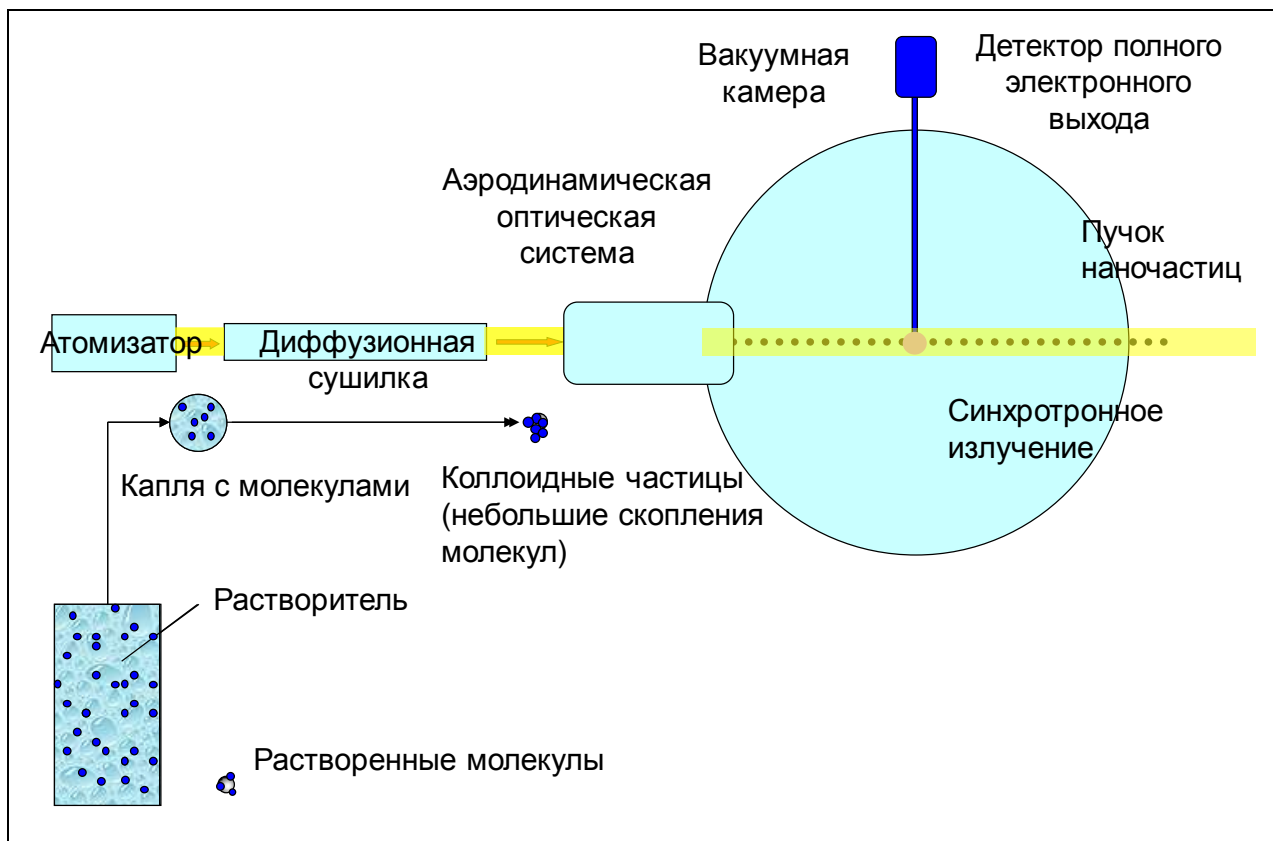


Рисунок 3.3 - Схематическое изображение экспериментальной установки для получения спектров рентгеновского поглощения XANES

Измеренные спектры XANES за  $K$ -краем S свободных моно-, ди- и тривалентного тиольных лигандов, а также наночастиц Au, функционализированных этими лигандами, приведены на рис. 3.4, 3.5, 3.6.



Рисунок 3.4 - Спектры рентгеновского поглощения XANES за K-краем S в свободных моновалентных тиольных лигандах и связанных с наночастицами Au разного размера

На рисунке 3.4 приведены экспериментальные спектры XANES за S K-краем для свободного моновалентного тиольного лиганда, и тиольного лиганда связанного с малой наночастицей золота и большой наночастицей золота. На спектрах видно смещение главного максимума для связанного лиганда в сторону больших энергий, также появляется дополнительный пик на предкраевой области спектра.

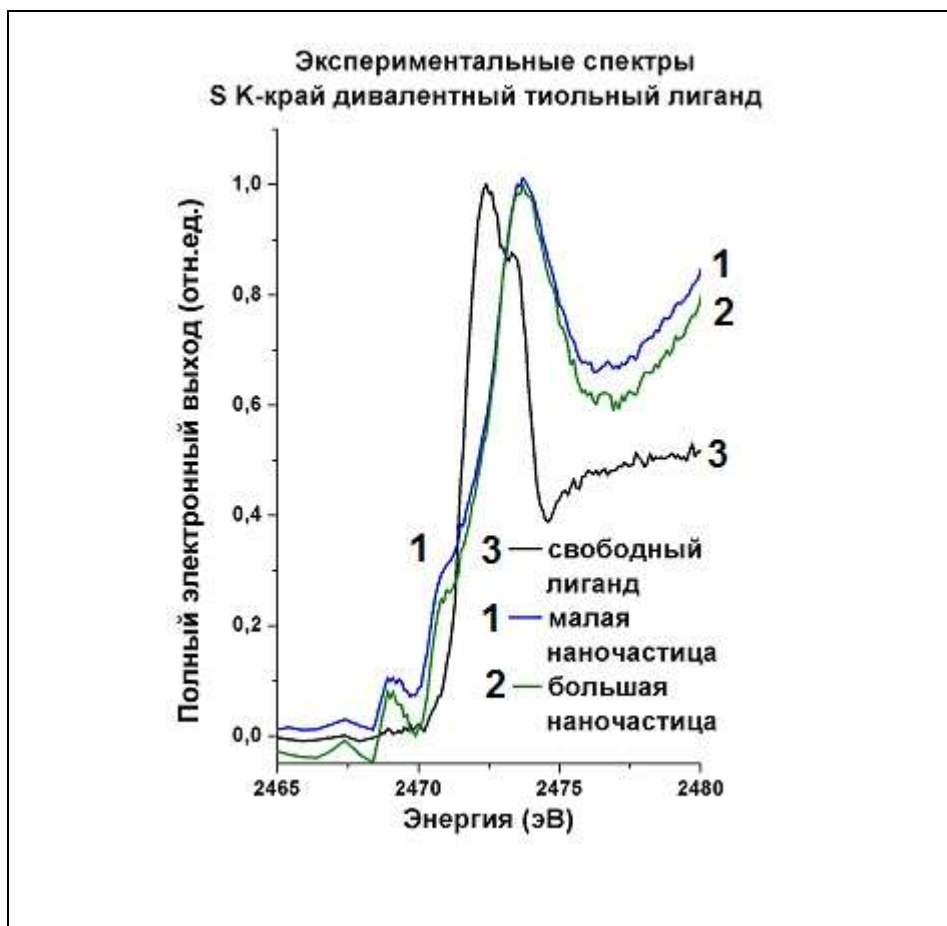


Рисунок 3.5 - Спектры рентгеновского поглощения XANES за K-краем S в свободных дивалентных тиольных лигандах и связанных с наночастицами Au разного размера

На рисунке 3.5 приведены экспериментальные спектры XANES за S K-краем для свободного дивалентного тиольного лиганда, и тиольного лиганда связанного с малой наночастицей золота и большой наночастицей золота. На полученных спектрах, как и на спектрах свободного моновалентного лиганда и связанного с наночастицей Au, наблюдаются смещение главного максимума для связанного лиганда в сторону больших энергий и дополнительные пики на предкрае.

В связи с техническими сложностями при измерениях, были получены спектры связанного тривалентного лиганда только с малой наночастицей Au.

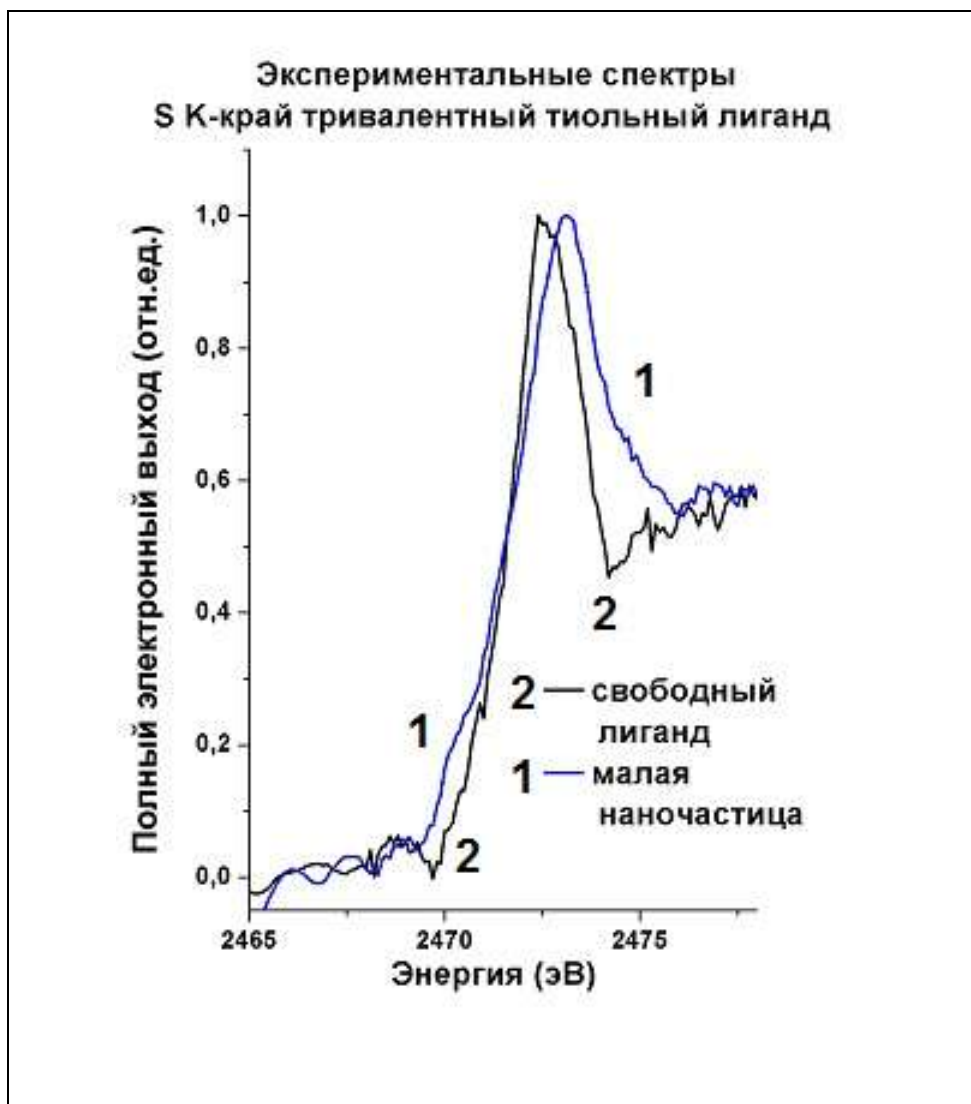


Рисунок 3.6 - Спектры рентгеновского поглощения XANES за K-краем S в свободных тривалентных тиольных лигандах и связанных с наночастицами Au

На экспериментальных спектрах тривалентного лиганда (рис. 3.6) также наблюдается сдвиг основного максимума, однако, для связанного с наночастицей лиганда достаточно слабо выражена предкраевая особенность, в отличие от спектров для ди- и моновалентного лиганда.

### 3.2 Моделирование геометрической и электронной структуры наночастиц золота, функционализированных тиольными лигандами

Начальная структура функционализированных наночастиц Au была получена следующим образом: из наночастицы Au диаметром 2 нм была вырезана поверхностная часть, содержащая 30 атомов Au, геометрическая структура моновалентного тиольного лиганда додекантиола получена из кристаллографической базы CCDC (рис. 3.7). С помощью геометрического моделирования методом минимизации полной энергии теории функционала электронной плотности, выполненного в программном пакете ADF2012, получены геометрические структуры ди- и тривалентного тиольных лигандов [A3, A18-A21].

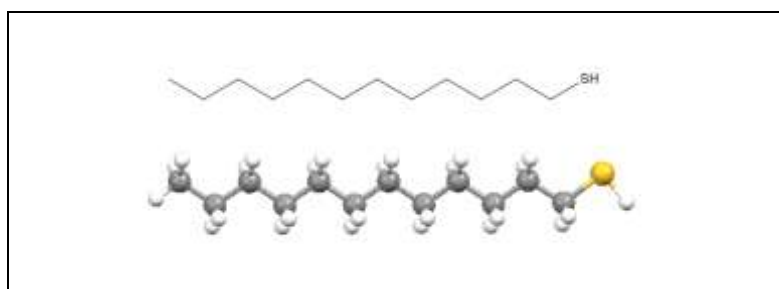


Рисунок 3.7 - Структурная формула и пространственная геометрическая структуры молекулы додецилтиола

Оптимизация геометрической структуры свободных лигандов и наночастиц золота, связанных с лигандами, а также расчет электронных свойств, были выполнены методом функционала электронной плотности с использованием программного комплекса ADF2012 в обобщенном градиентном приближении (GGA) с использованием модели обменно-корреляционного функционала BLYP-D3, включающей обменную часть Becke и корреляционную – LYP, преимуществом данного функционала является новейшая включенная корректировка дисперсии Stefan Grimme, о которую описывает S. Grimme в [92], и расширенным поляризационными

функциями трехэкспонентным базисным набором с двумя поляризованными функциями слейтеровского типа (TZ2P). Выбор данного функционала обусловлен тем, что, как было недавно показано в [93] N.-X. Qiu с соавторами и в [94] J.-J. Mo с соавторами, его применение приводит к верному предсказанию свойств структур и расчету энергии при адсорбции молекул на поверхностях.

Была построена модель молекулы дивалентного тиольного лиганда и проведена геометрическая оптимизация структуры методом DFT в программе ADF2012 в обобщенном градиентном приближении Generalized Gradient Approximation (GGA) с использованием обменно-корреляционного функционала BLYP-D3. На рисунке 3.8 приведена полученная геометрическая структура дивалентного тиольного лиганда в двух проекциях.

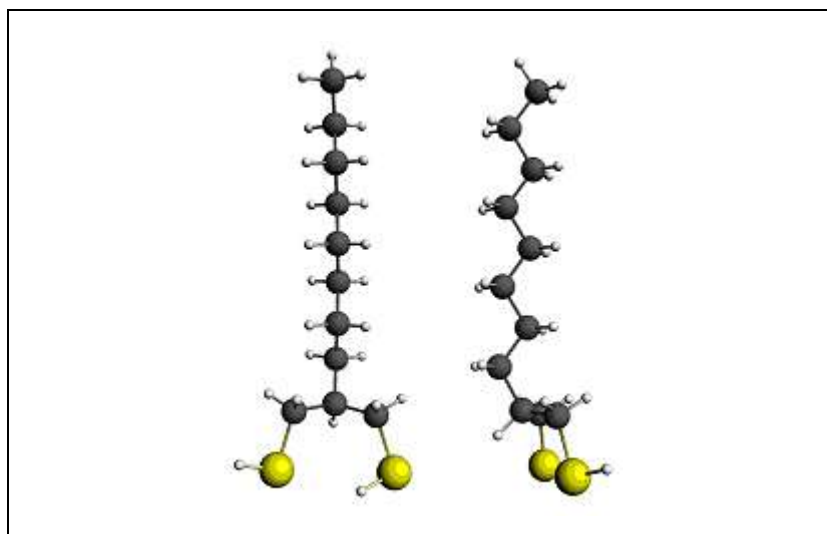


Рисунок 3.8 - Пространственное изображение геометрической структуры дивалентного свободного тиольного лиганда в двух проекциях

Нами были рассчитаны [A19-A21] электронные заселенности перекрывания орбиталей по Малликену для двух связей S-C в дивалентном лиганде, эти значения составили 0.66(2) и 0.69(2).

Была построена модель молекулы тривалентного тиольного лиганда и проведена геометрическая оптимизация структуры методом DFT в программе ADF2012 в обобщенном градиентном приближении Generalized Gradient Approximation (GGA) с использованием обменно-корреляционного функционала BLYP-D3. На рисунке 3.9 приведена полученная геометрическая структура тривалентного тиольного лиганда в двух проекциях, в таблице приведены некоторые параметры.

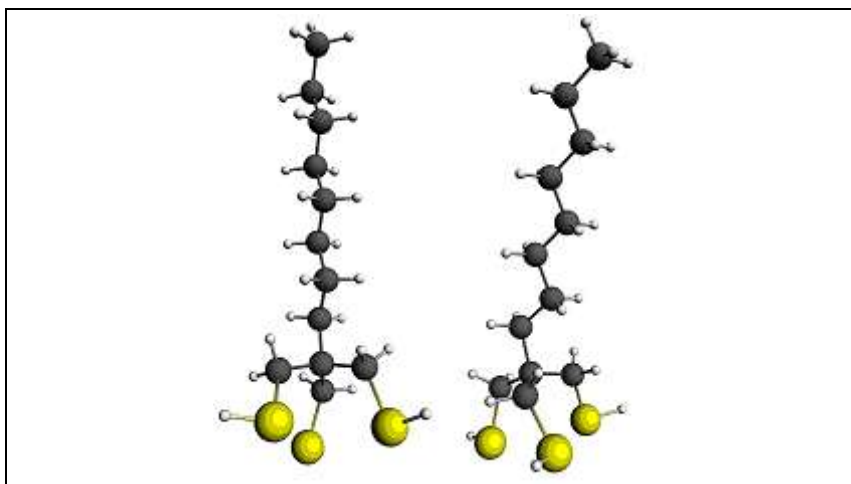


Рисунок 3.9 - Пространственное изображение геометрической структуры тривалентного свободного тиольного лиганда в двух проекциях

Нами были рассчитаны электронные заселенности перекрывания орбиталей по Малликену методом теории функционала электронной плотности [A19-A21] для трех связей S-C в тривалентном лиганде, эти значения составили 0.70(24), 0.70(2), 0.70(28). Эти значения близки к рассчитанным для дивалентного лиганда. В моновалентном тиольном лиганде был вычислен индекс связи 0.68(04). Таким образом, наблюдается небольшое увеличение значения индекса связи S-C с увеличением валентности лиганда.

Моделирование связывания одновалентного тиольного лиганда с поверхностью наночастицы золота проведено нами в рамках теории функционала электронной плотности в программном комплексе ADF2012



[A3, A18]. Вычисления были выполнены, как и в случае свободной молекулы додецилтиола, в обобщенном градиентном приближении (GGA) с использованием модели обменно-корреляционного функционала DFT-D3. Расчеты проводились с использованием расширенного поляризованной функцией трехэкспонентного базисного набора слейтеровского типа (TZP). Был проведен анализ энергии структуры в зависимости от длины связи Au-S, образуемой атомом серы моновалентного лиганда и атомом золота поверхности наночастицы. Наименьшая энергия соответствует оптимальной структуре. На рисунке 3.10 приведено изображение полученной структуры.

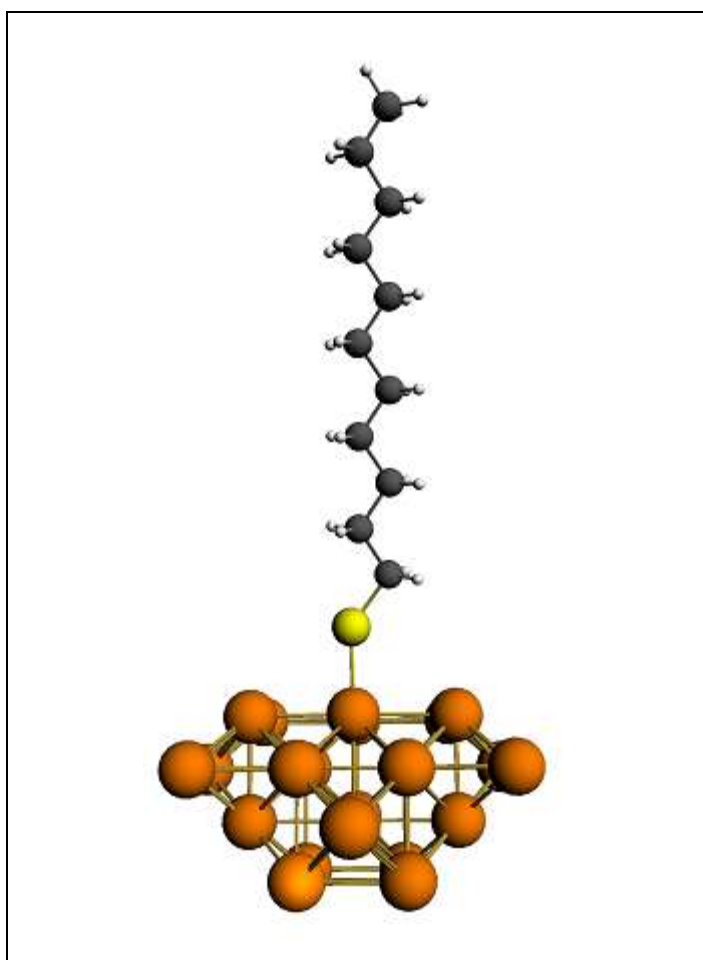


Рисунок 3.10 - Пространственное изображение геометрической структуры моновалентного свободного тиольного лиганда, связанного с поверхностью наночастицы золота.

Была рассчитана зависимость энергии структуры от длины связи Au-S (рис. 3.11) [A3, A20, A21]. Также в качестве параметра, позволяющего

оценить прочность образуемой связи, была исследована заселенность перекрывания молекулярных орбиталей связи Au-S (индекс химической связи). К настоящему времени в квантовой физике и химии используют довольно много различных индексов, характеризующих химическую связь двух атомов в молекуле, но не все из них соответствуют классическому понятию кратности химической связи. Хотя кратность химической связи не должна быть целочисленной, она должна быть все же величиной неотрицательной (нулевая кратность связи АВ означает отсутствие химической связи между атомами А и В) и инвариантной относительно унитарных преобразований (в частности, поворотов и гибридизации) атомных орбиталей отдельных атомов. Принято различать одинарные, двойные, тройные, а также связи дробной кратности между атомами, образующими молекулу. Если МО могут быть локализованы на отдельных атомах и двухцентровых связях, то под кратностью связи двух атомов (А и В) естественно понимать число МО, локализованных на связи АВ. В случае молекул, обладающих неспаренными электронами, т. е. находящихся в основных или возбужденных состояниях с отличной от нуля мультиплетностью по спину, следует говорить о локализации спин-орбиталей и отождествлять с кратностью связи половину числа локализованных на ней молекулярных спин-орбиталей (МСО). Однако такой подход к проблеме молекулярно-орбитальной интерпретации понятия кратности химической связи весьма ограничен двумя существенными причинами. Во-первых, локализация МО в орбитали неподеленных электронных пар и двухцентровые связывающие МО, как правило, не является строгой. Во-вторых, локализованные двухцентровые МО могут быть поляризованы, т. е. принадлежать одному из связанных атомов в большей степени, чем другому. При этом исчезает грань между полярной двухцентральной МО и орбиталью неподеленной электронной пары. Эти причины обуславливают нецелочисленность кратности химических связей в многоатомных молекулах независимо от того, какой спиновой

мультиплетностью характеризуются их состояния. Как частичная делокализация МО, относящихся к некоторой связи, так и их поляризация в направлении любого из связанных атомов должны означать уменьшение кратности этой связи. В то же время делокализация МО, относящихся к другим связям, может вносить определенный вклад в кратность рассматриваемой связи. Анализ электронных заселенностей орбиталей был проведен по Малликену, метод анализа изложен в [73] самим R. S. Mulliken и в [74] авторами J. C. Dobson и A. Hinchliffe, в программе ADF2012. Этот метод в течение многих десятков лет является часто используемым при анализе атомных зарядов в молекуле и электронных заселенностей орбиталей, о чем сообщается в трудах [95] автором N.A. Ogorodnikova, в [96] автором С.А. Téllez Soto с соавторами, в [97] С. Arunagiri, М. Arivazhagan, и А. Subashini, в [98] С. Bendic, М. Enache и Е. Volanschi, и в [99] А.С. Benniston, S. Clift и А. Harriman.

Было получено, что минимальной энергии структуры соответствует длина связи Au-S 2.55 Å, а максимальному значению электронной заселенности перекрывания орбиталей соответствует структура с длиной связи Au-S 2.45 Å. Индекс связи Au-S составляет 0.31(52) (для связи Au-S 2.5 Å), для этой же структуры индекс связи S-C – 0.27(08) – это почти в два раза меньшее значение, чем для свободного моновалентного лиганда (0.68(04)). Это означает, что значительная часть электронной плотности переходит на связь, образуемую атомом серы с атомом золота поверхности наночастицы.

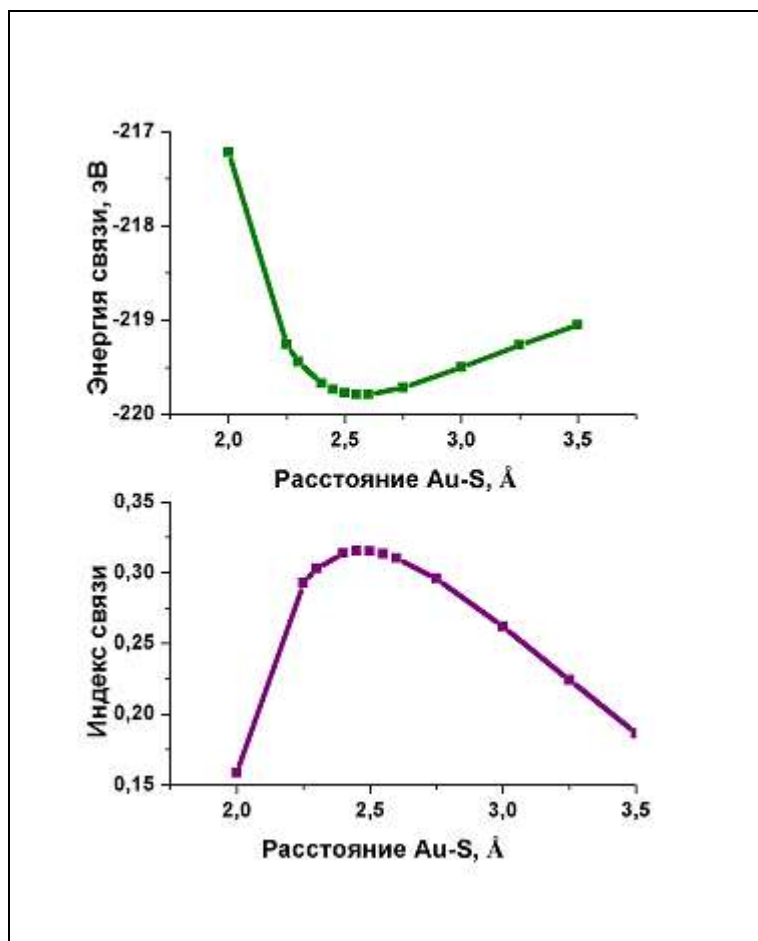


Рисунок 3.11 - Зависимость энергии структуры, состоящей из моновалентного тиольного лиганда, связанного с поверхностью наночастицы золота, от расстояния между атомом серы лиганда и атомом золота на поверхности наночастицы, с которым он образует связь.

Моделирование связывания дивалентного тиольного лиганда с наночастицей золота было выполнено с такими же параметрами расчета, как и в случае связывания моновалентного и дивалентного лигандов. Для моделирования связывания использовалась полученная нами оптимизированная геометрическая структура дивалентного лиганда. На рисунке 3.12 приведено изображение полученной структуры.

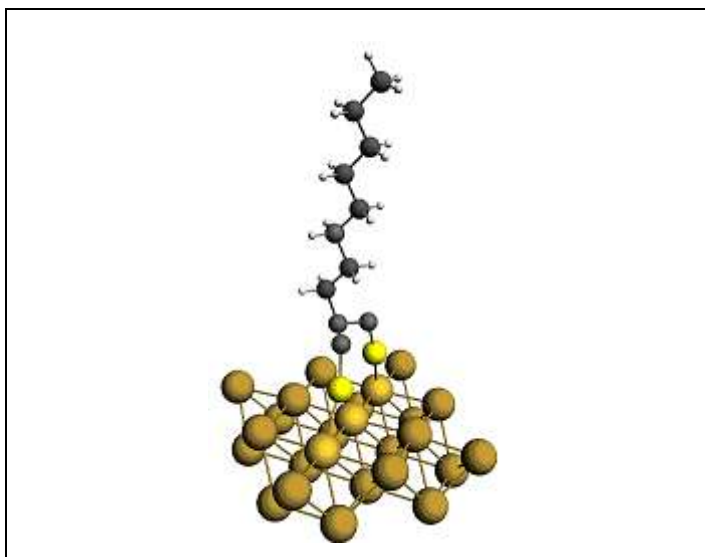


Рисунок 3.12 - Пространственное изображение геометрической структуры дивалентного свободного тиольного лиганда, связанного с поверхностью наночастицы золота

Было получено, что минимальной энергии структуры и максимальному значению электронной заселенности перекрывания орбиталей соответствует длина связей Au-S 2.64 и 2.64 Å.

Помимо зависимости энергии комплекса от расстояния между дивалентным тиольным лигандом и поверхностью наночастицы золота были вычислены зависимости индексов по Малликену двух связей Au-S, образуемых тиольными лигандами с атомами Au, и двух связей S-C [A19-A21], поскольку данные величины позволяют оценить распределение электронной плотности в функциональных группах молекулы при образовании ими связей с поверхностными атомами наночастицы золота (рис. 3.13).

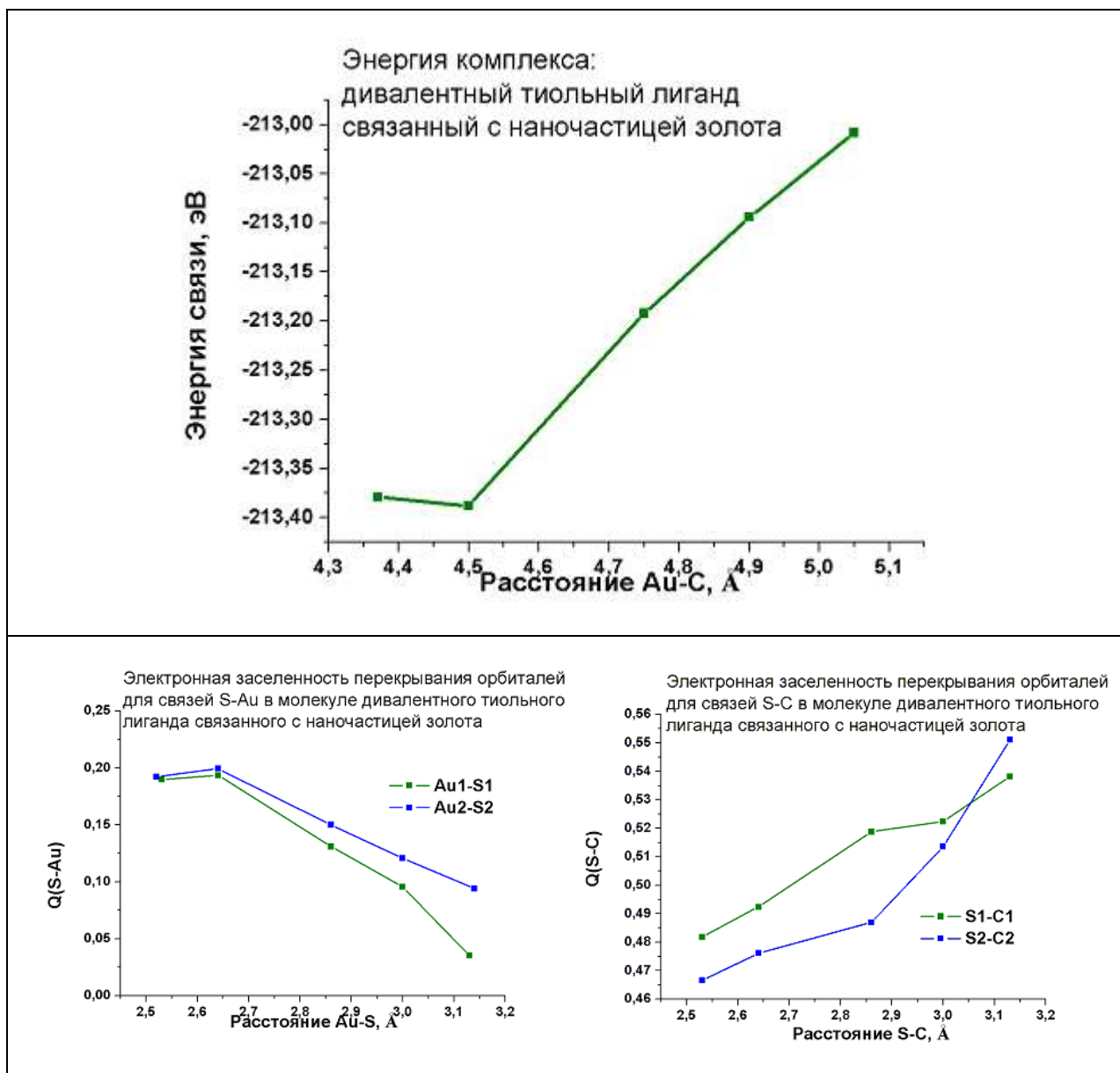


Рисунок 3.13 - Зависимость энергии структуры, состоящей из дивалентного тиольного лиганда, связанного с поверхностью наночастицы золота, от расстояния между атомом серы лиганда и атомом золота на поверхности наночастицы, с которым он образует связь (верхний график). Зависимости индексов двух связей Au-S (левый нижний график), зависимости индексов двух связей S-C (правый нижний график)

Наибольшее значение электронной заселенности перекрывания орбиталей двух связей Au-S наблюдается для расстояния между атомами Au и S 2.64 Å. Индекс связи S-C растет при увеличении расстояния Au-S.

Также нами было промоделировано связывание тривалентного тиольного лиганда с наночастицей золота [A3, A18]. Нами была использована полученная оптимизированная геометрическая структура свободного тривалентного лиганда. На рисунке 3.14 изображена полученная структура с оптимальной геометрией, для которой получено методом теории функционала электронной плотности в программном комплексе ADF2012 минимальное значение энергии полной структуры (рис. 3.15).

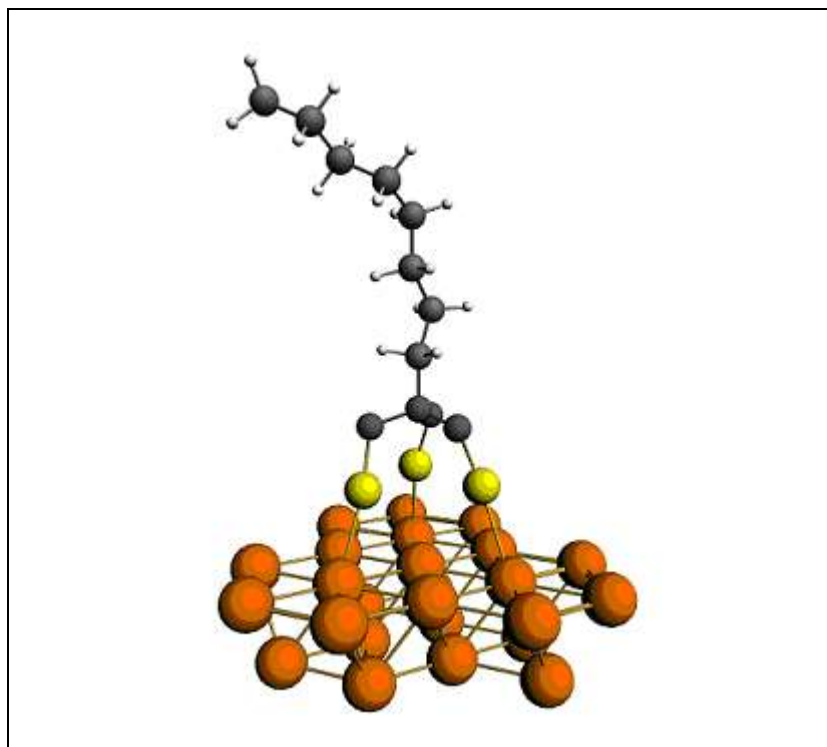


Рисунок 3.14 - Пространственное изображение геометрической структуры тривалентного свободного тиольного лиганда, связанного с поверхностью наночастицы золота

Проведенные нами расчеты показали [A3, A21], что минимальной энергии структуры соответствует длина связей Au-S 2.88 Å, 2.79 Å и 2.95 Å. Соответствующие им индексы связей – 0.10(64), 0.09(72) и 0.08(16). Индексы связей S-C составляют 0.60(68), 0.56(16), 0.61(88), эти значения меньше, чем индексы соответствующих связей в свободной молекуле (0.70(28), 0.70(24),

0.70(2)), что свидетельствует об оттоке электронной плотности к связям с поверхностными атомами золота.



Рисунок 3.15 - Зависимость энергии структуры, состоящей из тривалентного тиольного лиганда, связанного с поверхностью наночастицы золота, от расстояния между атомом серы лиганда и атомом золота на поверхности наночастицы, с которым он образует связь

На рисунке 3.15 приведена рассчитанная нами [A21] зависимость энергии структуры от расстояния между тривалентным лигандом и наночастицей золота, где на шкале расстояний указано расстояние между атомом углерода молекулы тривалентного лиганда, к которому присоединены функциональные группы SH, и противолежащим ему атомом золота на поверхности наночастицы, находящимся в центре между атомами Au, с которыми атомы S образуют связи.



Таблица 3.1 - Индексы связей и длины связей для моно-, ди- и тривалентного свободных тиольных лигандов и связанных с наночастицей Au, полученные из расчетов DFT

Тип лиганда		S-C индекс связи, (e)	Au-S индекс связи, (e)	Au-S расстояние, Å
МОНО	Свободный	0.68(0)	-	-
	Связанный	0.27(1)	0.31(5)	2.5
ДИ	Свободный	0.70(2), 0.70(2), 0.70(3)	-	-
	Связанный	0.49(2), 0.47(6)	0.19(4), 0.19(9) (сумма 0.39(3))	2.64, 2.64
ТРИ	Свободный	0.70(3), 0.70(2), 0.70(2)	-	-
	Связанный	0.60(7), 0.56(2), 0.61(9)	0.10(6), 0.09(7), 0.08(2) (сумма 0.28(5))	2.88, 2.79, 2.95

В таблице 3.1 приведены некоторые параметры атомной и электронной структур, рассчитанные для свободных лигандов разной валентности и связанных с поверхностью наночастицы золота. При формировании дивалентного комплекса индексы связей Au-S меньше, но, рассуждая в терминах общей электронной плотности, сосредоточенной между лигандами и наночастицей Au, можно положить, что общий индекс связи за счет двух взаимодействий удваивается (0.39(3)). Можно сделать вывод, что электронная заселенность перекрывания орбиталей, характеризующая прочность связи, остается, в общем, примерно одинаковой для комплексов разной валентности. В случае моновалентного комплекса образуется одна связь с индексом 0.31(5), для дивалентного общая – 0.39(3), для тривалентного общая – 0.28(5). Однако же, при увеличении валентности комплекса уменьшается индекс связей Au-S. Также видно, что с увеличением валентности комплекса меньше электронной плотности уходит со связи S-C.

Топологические свойства электронной плотности наночастиц золота, стабилизированных моно-, ди- и тривалентными тиольными лигандами, были изучены с помощью квантовой теории атомов в молекулах, реализованной в программном пакете ADF2012 (табл. 3.2). Помимо анализа распределения электронной плотности по Малликену, также были рассчитаны значения порядков некоторых связей по Майеру. Порядок связей по Майеру между двумя атомами рассчитывается в программном пакете ADF2012 из плотности и матриц перекрывания. О методе порядка связей по Майеру сообщает в [100] I. Mayer. Во многих исследованиях сообщают, например, в [101] L. S. Yadav и J. S. Yadav в изучении связей в хлорбензолах по Майеру и в подходе BBOs (Bond Order Orbitals), NHO (Natural Hybrid Orbitals), NBOs (Natural Bond Orbitals), в [102] в изучении нитрозилловых комплексов рутения O. V. Sizova, A. Yu. Sokolov, L. V. Skripnikov, V. I. Baranovski, в [103] в изучении бериллийсодержащих кремниевых кластеров Yu-Ming Hung, Shih-Sun Chen, Yen-Chang Huang, что оценка порядка связей по Майеру предоставляет полезную информацию об электронной структуре веществ и находится в согласии с данными, полученными другими методами.

Таблица 3.2 - Рассчитанные топологические свойства электронной плотности из КТАВМ для наночастицы Au функционализированной моно-, ди- и тривалентными тиольными лигандами

вал.	Индексы по Малликену		Порядок связей по Майеру		Эл. плотн. по КТАВМ на крит. точках			
					эл. плотность		Лапласиан	
	Au-S	S-C	Au-S	S-C	Au-S	S-C	Au-S	S-C
моно	<b>0.32</b>	0.27	0.72	0.94	0.032	0.089	-0.01	-0.13
ди	0.19, 0.2, <b>Полн.: 0.39</b>	0.49, 0.48	0.52, 0.54	0.8, 0.82	0.045, 0.046; (0.025, 0.025)	0.15, 0.15	-0.012; -0.004; (-0.04; -0.029)	-0.17; -0.173
три	0.11, 0.1, 0.08; <b>Полн.: 0.28</b>	0.61, 0.56, 0.62	0.34, 0.26, 0.33	0.94, 0.98, 0.96	0.014, 0.017, 0.013	0.08, 0.08, 0.08	-0.02; -0.011; -0.039	-0.085; -0.086; -0.085

Общая электронная заселенность перекрывания орбиталей (индекс связи) сконцентрированная на границе раздела между тиольными лигандами и поверхностными атомами кластера Au, характеризующая прочность ковалентного связывания лигандов с поверхностью наночастицы Au, немного увеличивается для двухвалентного лиганда по сравнению с одновалентным, но остается, в общем, примерно одинаковой для комплексов разной валентности. Следует отметить для полученной геометрической структуры дивалентного тиольного лиганда в результате расчетов наличие двух дополнительных связевых путей от атомов S лиганда к одному атому золота на поверхности наночастицы (рис. 3.16). Однако, топологические свойства электронной плотности для этих связевых путей характеризуются значением электронной плотности на связевой критической точке почти в два раза меньше (0.025), чем на основном связевом пути (0.045), что говорит о их не очень большой значимости.

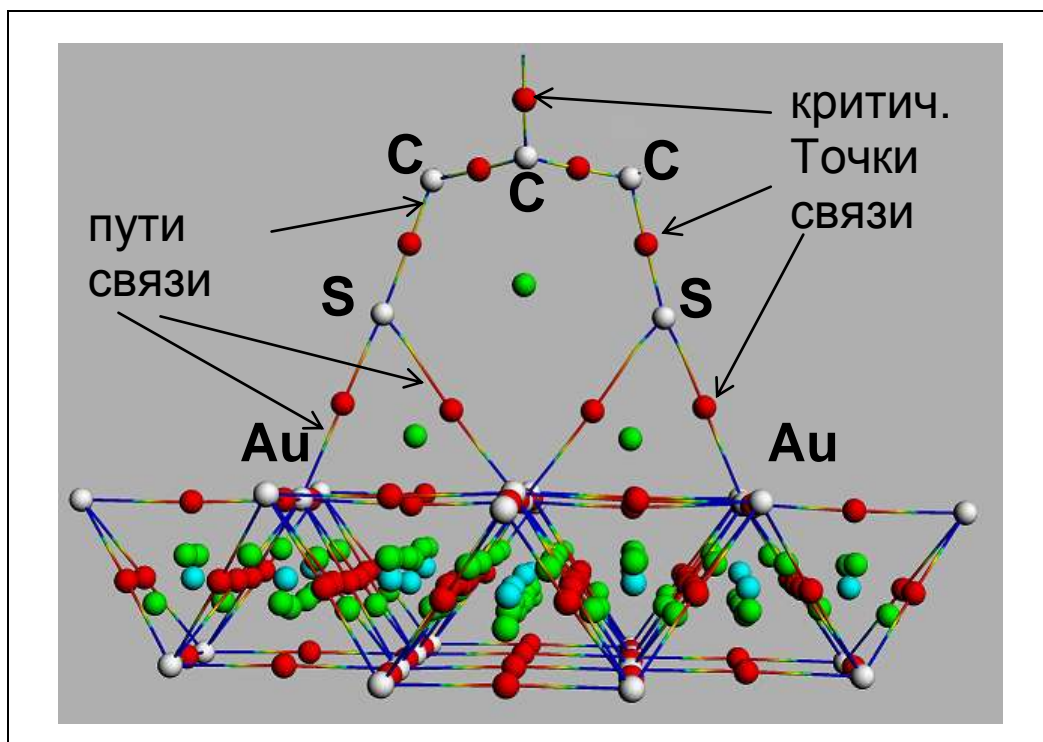


Рисунок 3.16 - Пространственная структура наночастицы Au стабилизированной дивалентным тиольным лигандом в представлении КТАВМ

Взаимодействие между атомами серы тиольных лигандов и атомами золота наночастицы золота носит, с одной стороны, ковалентный характер взаимодействия, поскольку Лапласиан электронной плотности для связей Au-S имеет отрицательный знак, но поскольку электронная плотность меньше 0.1 ат.ед. эл. плотности, то, с другой стороны, характер взаимодействия имеет смешанный тип с примесью Ван-дер-Ваальсового (см. табл. 3.2). Результаты исследования топологических свойств электронной плотности наночастиц золота, функционализированных тиольными лигандами, были представлены на третьем международном научном семинаре Школы аналитических наук Адлерсхоф университета Гумбольта (3rd SALSA School of Analytical Sciences Adlershof Graduates Workshop, 27-31.01.2014 г. в г. Берлин, Германия).

Проверка реалистичности полученных значений параметров геометрических структур свободных и связанных с наночастицей золота мультивалентных тиольных лигандов была проведена на основе

сопоставления экспериментальных спектров за *K*-краем серы в данных структурах с теоретическими, рассчитанными для полученного набора структурных параметров (координат атомов).

Теоретические спектры рентгеновского поглощения за *K*-краем серы были вычислены нами [A3] на основе полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2012). Поскольку расчеты на основе полнопотенциального метода конечных разностей требуют существенно больших вычислительных ресурсов, расчет *S K*-XANES спектра с использованием программного кода FDMNES2012 удалось выполнить для следующих атомных кластеров:

- свободный моновалентный лиганд додекантиол – кластер из 17 атомов, радиус кластера 5 Å;
- моновалентный лиганд додекантиол, связанный с наночастицей золота – кластер из 17 атомов, радиус кластера 5.06 Å;
- свободный дивалентный тиольный лиганд – кластер из 19 атомов, радиус кластера 5 Å;
- дивалентный тиольный лиганд, связанный с наночастицей золота – кластер из 20 атомов, радиус кластера 5 Å;
- свободный тривалентный тиольный лиганд – кластер из 19 атомов, радиус кластера 5 Å;
- тривалентный тиольный лиганд, связанный с наночастицей золота – кластер из 20 атомов, радиус кластера 5 Å.

В работе [A17] нами было показано, что комбинация методов спектроскопии XANES теории функционала плотности позволяет исследовать структуру наночастиц, функционализированных серосодержащими молекулами (например, метионином – серосодержащей  $\alpha$ -аминокислотой).

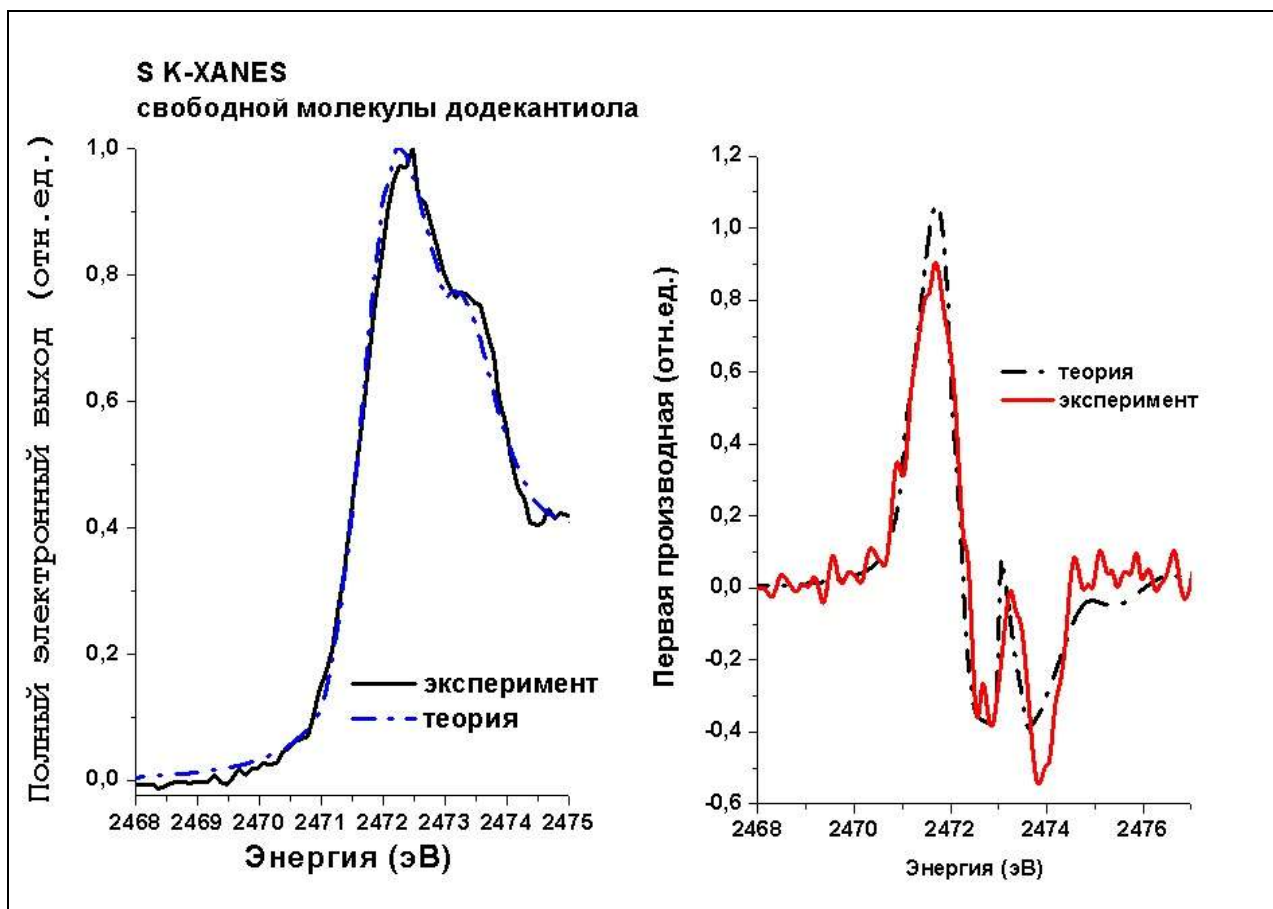


Рисунок 3.17 - Экспериментальный и рассчитанный спектры S K-XANES в свободной молекуле додециламина, справа – первые производные спектров

Положения пиков, как и их незначительные сдвиги по энергетической шкале, экспериментального и рассчитанного спектров можно детально отследить по сопоставлению их первых производных. Анализ экспериментального и рассчитанного спектров S K-XANES и их первых производных свободного тиольного лиганда показывает хорошее согласие, теоретический рассчитанный спектр воспроизводит все особенности экспериментального (рис. 3.17).

Нами были рассчитаны S K-XANES спектры на основе полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2012) модели моновалентного тиольного лиганда связанного с наночастицей золота, полученной в результате проведенных нами DFT расчетов (рис. 3.18).

Также были рассчитаны полная плотность электронных состояний и парциальные вклады в полную плотность состояний от поглощающего атома серы и некоторых соседних атомов на основе полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2012) (см. рис. 3.18).

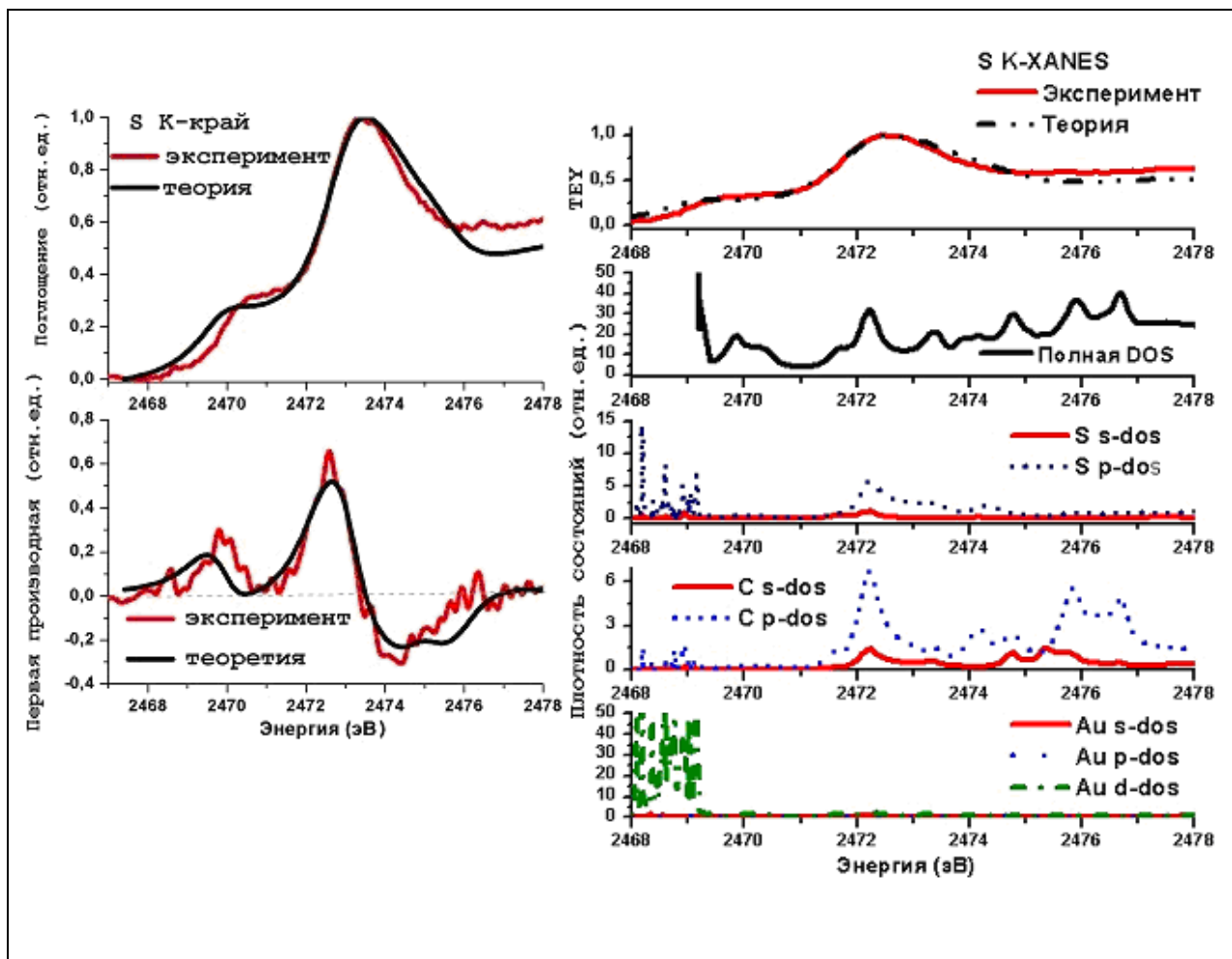


Рисунок 3.18 - Экспериментальный и рассчитанный спектры S K-XANES в связанной с наночастицей золота молекуле додециламина. Справа – вклад в полную плотность состояний парциальных от поглощающего атома S, атома C, следующего за ним, и атома Au, с которым атом S образует связь

Приведенный анализ спектров подтверждает достоверность полученной в результате DFT расчетов модели, рассчитанный спектр описывает все особенности экспериментального спектра. Наблюдается незначительный сдвиг предкраевой особенности в сторону меньших энергий. Также приведен анализ вклада в полную плотность состояний от s и p состояний поглощающего атома серы, s и p состояний образующего с ним

связь следующего атома углерода в цепочке, и s, p и d состояний атома золота поверхности наночастицы, с которым поглощающий атом серы образует связь. Видно, что предкраевая особенность формируется из d-состояний золота с небольшой примесью p-состояний серы, а главный максимум обусловлен в основном p-состояниями серы и углерода [A3].

Более детальное исследование электронной структуры было осуществлено нами [A3, A18, A21] с помощью моделирования теоретических XANES-спектров в рамках DFT-расчетов.

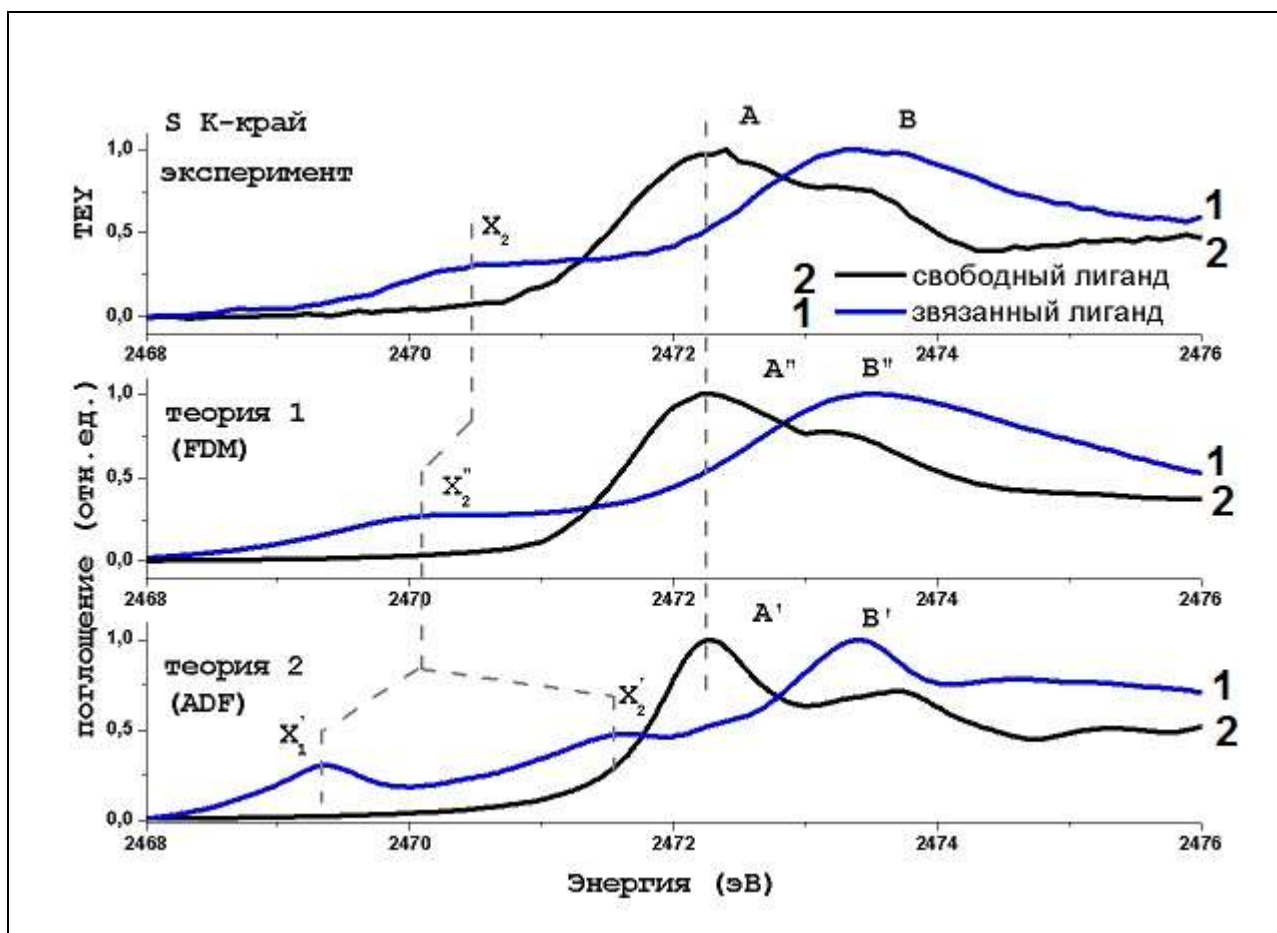


Рисунок 3.19 - Экспериментальные (верхние спектры) и рассчитанные (средний и нижний) спектры S K-XANES в свободной и связанной с наночастицей золота молекуле додециламина

Мы сопоставили экспериментальные, рассчитанные теоретические спектры XANES за K-краем S свободного лиганда и лиганда, связанного с кластером золота, полученные на основе полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2012) и на основе моделирования



теоретических XANES-спектров в рамках DFT-расчетов (рис. 3.19). Энергетические положения главных максимумов всех спектров совпадают, это пики А, А' и А'' спектра свободного лиганда и пики В, В' и В'' спектра связанного лиганда. Однако, рассчитанный в рамках DFT спектр для лиганда, связанного с наночастицей золота имеет раздвоенную, по сравнению с особенностью X<sub>2</sub>'' спектра «Теория 1 FDM» (см. рис. 3.19), предкраевую особенность из двух пиков X'<sub>1</sub> и X'<sub>2</sub>. Проведенный нами анализ вкладов переходов на молекулярные орбитали, проведенный в рамках DFT, показал, что особенность X'<sub>1</sub> обусловлена переходами на МО, которая сформирована практически полностью из АО атомов золота кластера.

Для спина А:

4.74% 6 s (спин А) и 4.90% 6 s (спин В) атома 48 Au,

4.27% 6 p<sub>y</sub> (спин А) и 4.59% 6 p<sub>y</sub> (спин В) атома 48 Au,

3.65% 6 p<sub>y</sub> (спин А) и 3.92% 6 p<sub>y</sub> (спин В) атома 4 Au и др.,

и лишь 1.07% 3 p<sub>y</sub> (спин А) и 1.17% 3 p<sub>y</sub> (спин В) атома 1 S;

Характер формирования особенности X'<sub>2</sub> схож с особенностью X'<sub>1</sub>. Молекулярная орбиталь, переходы на которую описывают формирование пика X'<sub>2</sub>, в основном сформирована из атомных орбиталей атомов золота наночастицы. Однако же, эти атомы занимают другие позиции.

Некоторые наибольшие значения вклада для спина А:

6.34% 6 p<sub>x</sub> (спин А) и 6.56% 6 p<sub>x</sub> (спин В) атома 45 Au,

3.62% 6 p<sub>y</sub> (спин А) и 3.55% 6 p<sub>y</sub> (спин В) атома 58 Au,

3.15% 6 p<sub>y</sub> (спин А) и 3.77% 6 p<sub>y</sub> (спин В) атома 44 Au,

2.64% 2 s (спин А) и 2.51% 2 s (спин В) атома 33 H, и вклады от АО других атомов золота и водорода.

Также есть вклад 1.50% 3 p:x атома 1 S.

Главный максимум В' формируется в результате переходов на несколько МО всей системы. Одна из этих МО, имеющая номер 1026A (индексы \_A для спина и \_B для спина B) в обозначениях неприводимых представлений группы симметрии структуры, присвоенных в квантовомеханическом расчете, сформирована следующим образом. Помимо атомных орбиталей атомов золота (большой частью это 7 s Au), значительный вклад в формирование МО вносят атомы молекулы лиганда:

5.97% 3 p:x (спин A) и 4.47% 3 p:x (спин B) атома 1S,

4.52% 2 p:x (спин A) и 3.57% 2 p:x (спин B) атома 9 C,

3.93% 1 s (спин A) и 3.28% 1 s (спин B) атома 33 H,

2.21% 2 p:x (спин A) и 1.60% 2 p:x (спин B) атома 29 C,

2.02% 2 p:y (спин A) и 1.51% 2 p:y (спин B) атома 38 C, и другие значения.

Еще одна МО главного максимума В' имеет номер 1022A (в обозначениях неприводимых представлений группы симметрии структуры). Она сформирована преимущественно из АО атомов молекулы:

7.86% 2 p:x (спин A) и 7.38% 2 p:x атома 9 C,

4.58% 3 p:x (спин A) и 5.59% 3 p:x атома 38 C,

3.50% 3 p:x (спин A) и 4.09% 3 p:x атома 10 C,

3.19% 2 p:y (спин A) и 3.70% 2 p:y атома 34 C,

3.06% 3 p:x (спин A) и 3.59% 3 p:x атома 9 C,

3.00% 3 p:x (спин A) и 2.42% 3 p:x атома 1 S,

также присутствует вклад от АО атомов водорода и от 7 s АО атомов золота.

Таким образом, предкаревая особенность  $X'_1$  обусловлена, главным образом, электронными переходами на МО, сформированную из не полностью заполненных АО 6 s золота и свободных 6 p золота,  $X'_2$  – свободных 6 p золота и 2 s водорода, главный максимум  $B'$  – из двух МО 1026A и 1022A, которые, соответственно, складываются из уже преимущественно АО атомов молекулы лиганда, а именно: 1026A из 3 p серы и 2 p углерода, 1022A – из 2 p и 3 p углерода и 3 p серы.

Рассчитанный в рамках DFT спектр для свободного тиолового лиганда имеет две значительные особенности  $A'$  и следующая за ней  $C'$ . В формировании пика  $A'$  участвуют МО 63A и 64A (в обозначениях неприводимых представлений группы симметрии структуры). МО 63A образуется в результате гибридизации АО 3 p:x, 3 p:z, 3 s и 3 d: $z^2$  атома серы, 2 p:x и 2 p:y следующих двух атомов углерода в цепочке молекулы за атомом серы, 1 s и 2 s некоторых атомов водорода, образующих связи с первыми после серы атомами углерода. Наиболее существенный вклад в образование МО 64A получается в результате гибридизации АО 3 p:x, 3 p:z, 4 p:x, 3 s, 3 d: $x^2-y^2$  атома серы, 2 p:x, 2:z, 3 p:x, 2s следующего атома углерода за атомом серы, и некоторых атомов водорода.

В формировании пика  $C'$  участвуют МО 72A и 73A (в обозначениях неприводимых представлений группы симметрии структуры). МО 72A образуется при гибридизации 3 p:x орбитали атома S, 2 p и 3 p некоторых атомов углерода в цепочке, в том числе того, который образует связи с атомами кислорода, и АО некоторых атомов водорода. Орбиталь 73A образуется при гибридизации значительного числа атомных орбиталей атома серы, таких как 3 p:x, 3 p:z, 4 p:y, 4 p:z, 3 d: $z^2$ , некоторых атомов углерода, ближайших к атому серы, в середине цепочки, и в конце, образующего связи с атомами кислорода. Таким образом, мы проанализировали формирование

главных особенностей спектров XANES за *K*-краем *S* свободного лиганда и лиганда, связанного с кластером золота, рассчитанный в рамках DFT углерода [A3, A21].

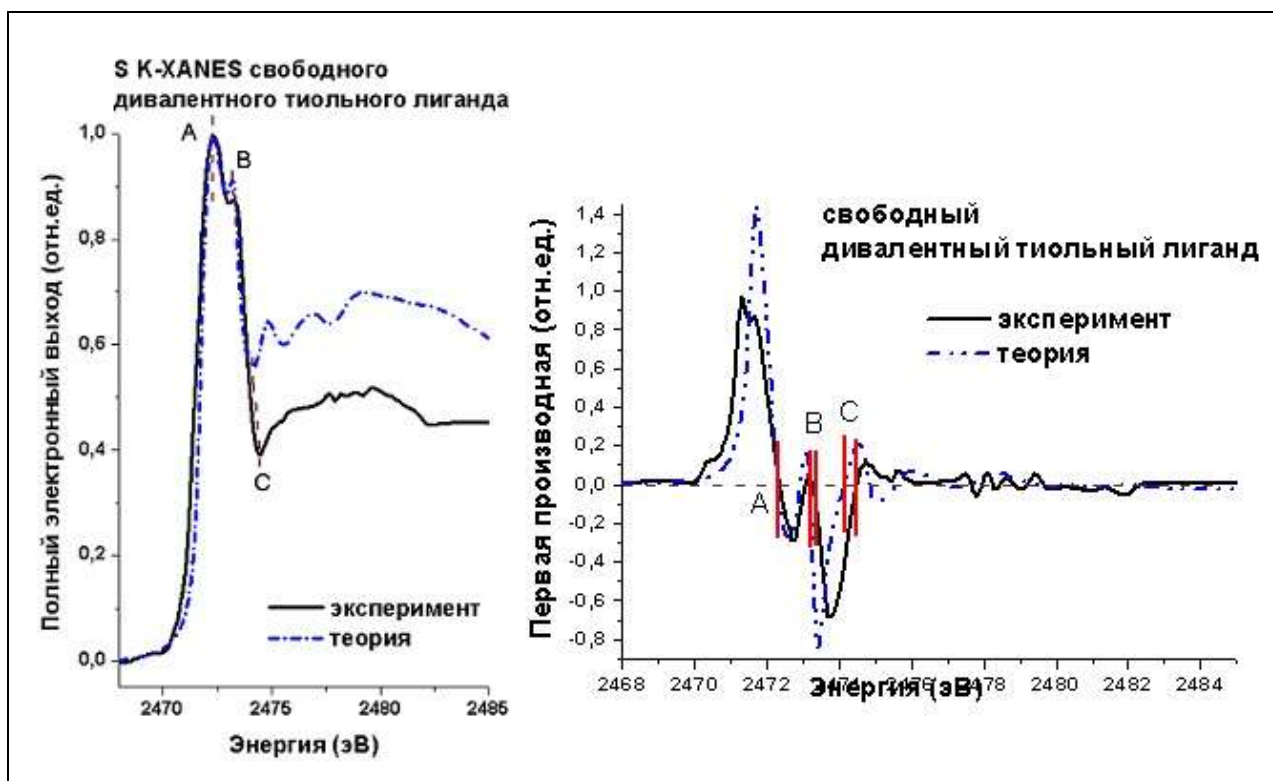


Рисунок 3.20 - Экспериментальный и рассчитанный спектры *S K*-XANES свободного дивалентного тиольного лиганда. Справа – первые производные спектров

Нами были рассчитаны *S K*-XANES спектры на основе полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2012) модели свободного дивалентного тиольного лиганда, полученной в результате проведенных нами DFT расчетов (рис. 3.20). Анализ первой производной от спектров поглощения показывает небольшой сдвиг в сторону меньших энергий особенностей B и C, но в целом на рассчитанном для модели спектре повторяются все особенности экспериментального, что свидетельствует о корректности полученной методом DFT модели свободного дивалентного тиольного лиганда.



Рисунок 3.21 - Экспериментальный и рассчитанный спектры S K-XANES связанного с наночастицей Au дивалентного тиольного лиганда. Справа – первые производные спектров

Теоретический S K-XANES спектр модели связанного дивалентного тиольного лиганда, полученной в результате проведенных нами DFT расчетов (рис. 3.21), был рассчитан нами на основе полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2012), и сопоставлен с измеренным экспериментальным наночастиц золота, функционализированных дивалентными тиольными лигандами [A3]. Анализ первой производной от спектров поглощения показывает, что положение предкраевой особенности A совпадает, но присутствует небольшой сдвиг в сторону больших энергий особенности C, но в целом на рассчитанном для модели спектре повторяются все особенности экспериментального, интенсивности пиков имеют схожие значения, что свидетельствует о корректности полученной методом DFT модели дивалентного тиольного лиганда, связанного с наночастицей золота.

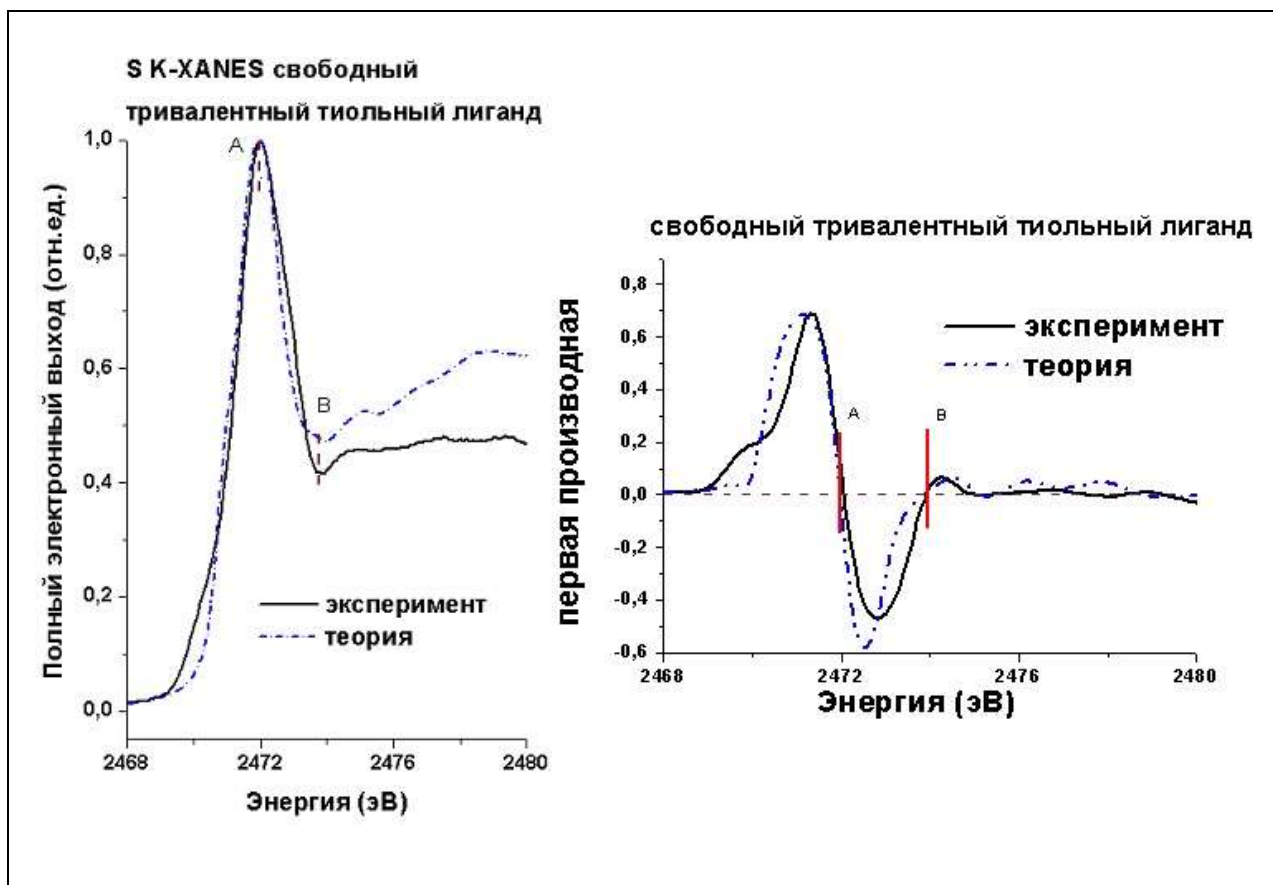


Рисунок 3.22 - Экспериментальный и рассчитанный спектры S K-XANES свободного тривалентного тиольного лиганда. Справа – первые производные спектров

Теоретический S K-XANES спектр модели свободного тривалентного тиольного лиганда, полученной в результате проведенных нами DFT расчетов (рис. 3.22), был рассчитан нами на основе полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2012), и сопоставлен с измеренным экспериментальным тривалентного тиольного лиганда [A3]. Нами был рассчитан S K-XANES спектр на основе полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2012) модели свободного тривалентного тиольного лиганда, полученной в результате проведенных нами DFT расчетов (рис. 3.22). Сопоставление S K-XANES экспериментального спектра свободных тривалентных тиольных лигандов и рассчитанного спектра и их первых производных показывает, что хорошо совпадают положения главного максимума A и следующей за ним

особенности В. Несмотря на немного большую интенсивность рассчитанного спектра в области больших энергий, в целом на рассчитанном для модели спектре повторяются все особенности экспериментального, что свидетельствует о корректности полученной методом DFT модели свободного тривалентного тиольного лиганда.

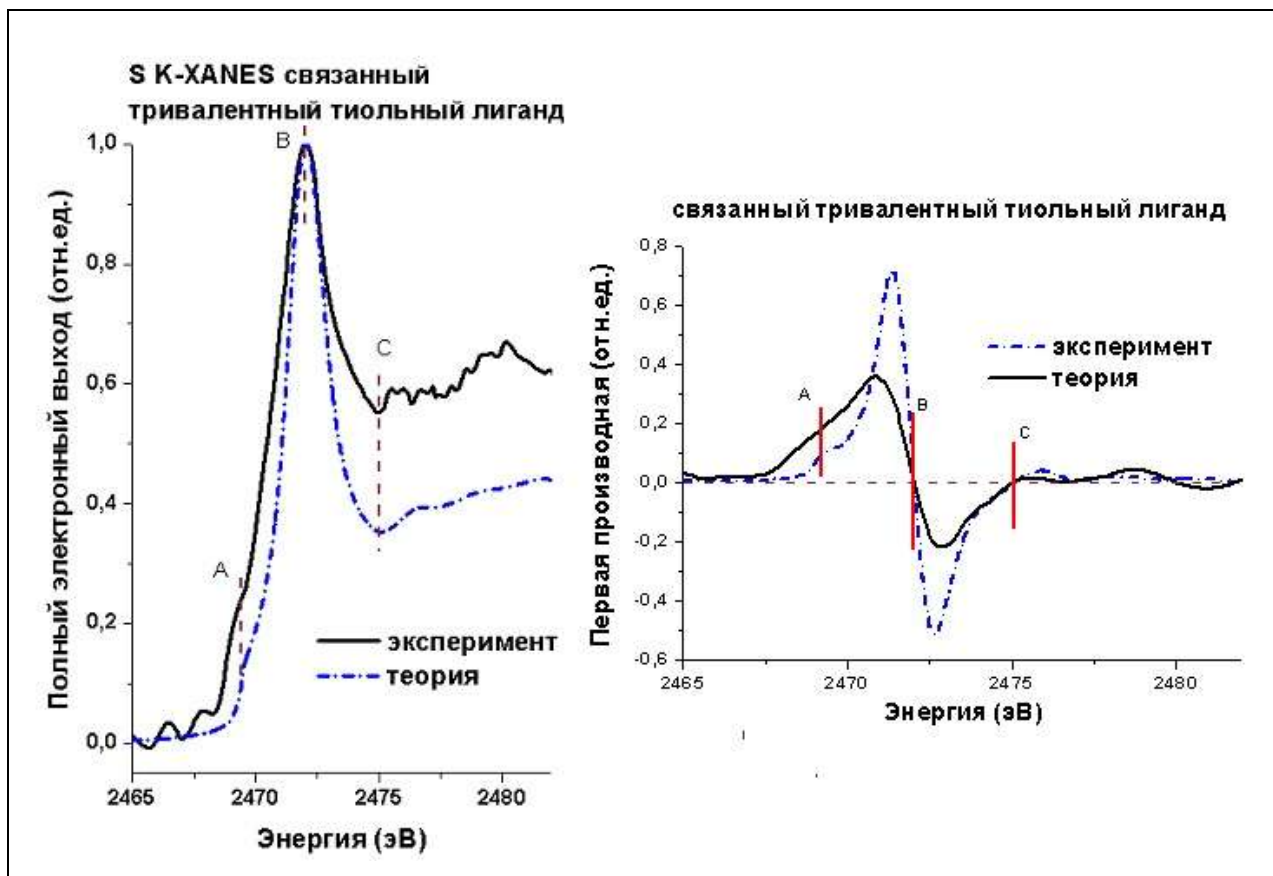


Рисунок 3.23 - Экспериментальный и рассчитанный спектры S K-XANES связанного с наночастицей Au тривалентного тиольного лиганда. Справа – первые производные спектров

Теоретический S K-XANES спектр модели связанного тривалентного тиольного лиганда, полученной в результате проведенных нами DFT расчетов (рис. 3.23), был рассчитан нами на основе полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2012), и сопоставлен с измеренным экспериментальным спектром наночастиц золота, функционализированных тривалентными тиольными лигандами [A3, A21]. Сопоставление теоретического и экспериментального спектров S K-XANES и

их первых производных показывает, что на экспериментальном и рассчитанном спектрах наблюдается примерно в одинаковом энергетическом интервале присутствие незначительной предкраевой особенности А, и очень хорошо совпадают положения главного максимума В и следующей за ним особенности С. Не смотря на меньшую интенсивность рассчитанного спектра в области больших энергий, в целом на рассчитанном спектре модели повторяются все особенности экспериментального, что свидетельствует о корректности полученной методом DFT модели тривалентного тиольного лиганда, связанного с наночастицей золота.



Все измеренные экспериментальные спектры рентгеновского поглощения XANES за *K*-краем *S* свободных моно-, ди- и тривалентных тиольных лигандов, а также наночастиц, функционализированных этими лигандами и рассчитанные на основе полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2012) теоретические спектры моделей свободных и связанных с наночастицей Au мультивалентных тиольных лигандов приведены на рисунке 3.24.

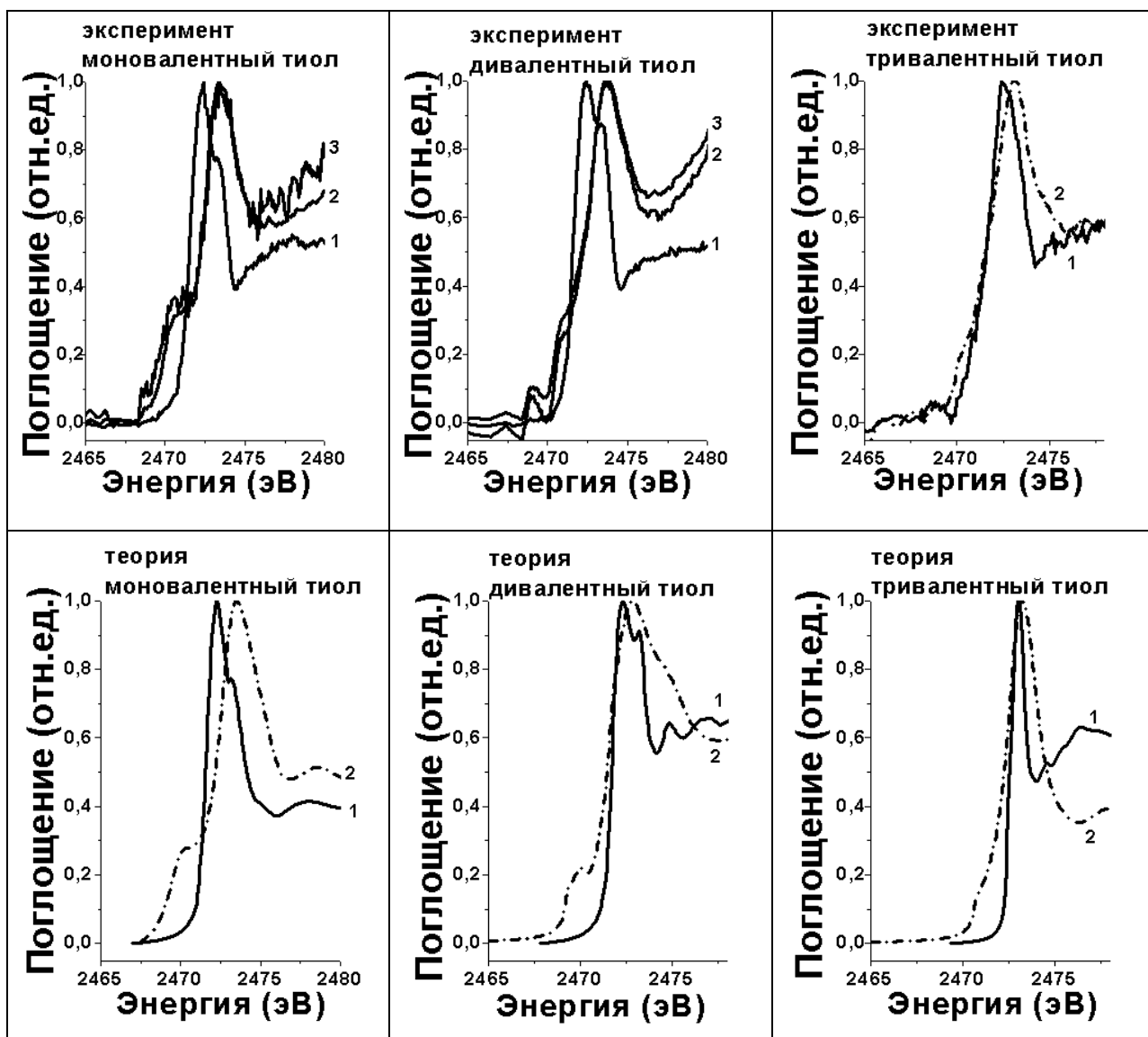


Рисунок 3.24 - Экспериментальные спектры (верхняя строка; 1 – свободный тиольный лиганд, 2 – тиольный лиганд, связанный с большой наночастицей, 3 – тиольный лиганд, связанный с малой наночастицей) и теоретические (нижняя строка) *S K*-XANES (1 – свободный тиольный лиганд, 2 – связанный с наночастицей)

### 3.3 Приготовление наночастиц золота, функционализированных аминными лигандами и их спектры рентгеновского поглощения за N K-краем

Лиганд додециламин был приобретен в Sigma-Aldrich.

Дивалентные аминолиганды (2,2-бис(аминометил)нонан) и трехвалентные лиганды (2,2,2-трис(аминометил)нонан) (рис. 3.25) были подготовлены в группе проф. Э. Рюля (факультет физической и теоретической химии, Свободный Университет Берлина) (рис. 3.25).

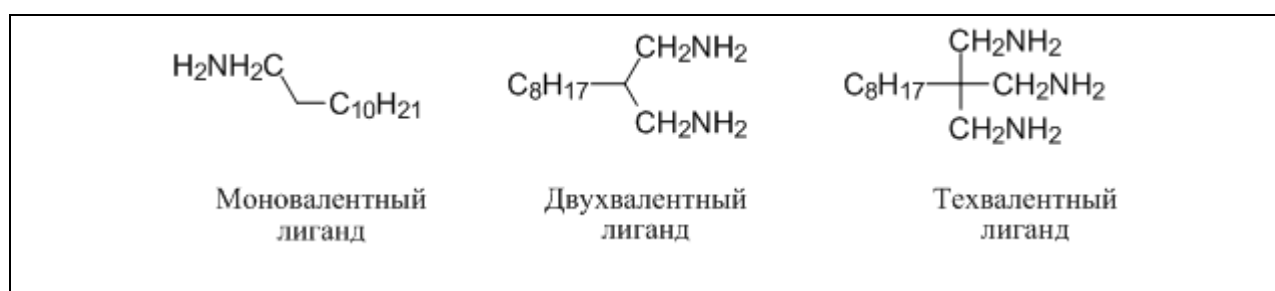


Рисунок 3.25 - Структурные формулы моно-, ди- и тривалентных аминных лигандов

К смеси из бромид тетра(н-октил)аммония (ТОВАБ) (0.065 г, 0.12 ммоль) в СНСl<sub>3</sub> (2 мл) был добавлен растворенный в воде НАuСl<sub>4</sub> (0.010 г, 0.03 mmol) (1.8 ml) и перемешан в течение 10 мин. Далее к органической фазе при сильном перемешивании был добавлен пиренамин (5.50 мг, 0.012 mmol) и затем смесь из NaВН<sub>4</sub> (0.011 г, 0.3 ммоль) в воде. Изменение цвета раствора от красного к коричневому показывало, что образовались золотые наночастицы. Три типа аминолигандов использовались для стабилизации золотых наночастиц. Затем наночастицы были осаждены в этаноле и центрифугированы.

На ТЕМ-изображениях (рис. 3.26) показаны золотые наночастицы, стабилизированные моно-, ди- и тривалентными аминами, аминные лиганды не видны на этих изображениях. Изображения наночастиц золота были получены на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM 200 FEG и Technai F20 FEI при 200 кВ.

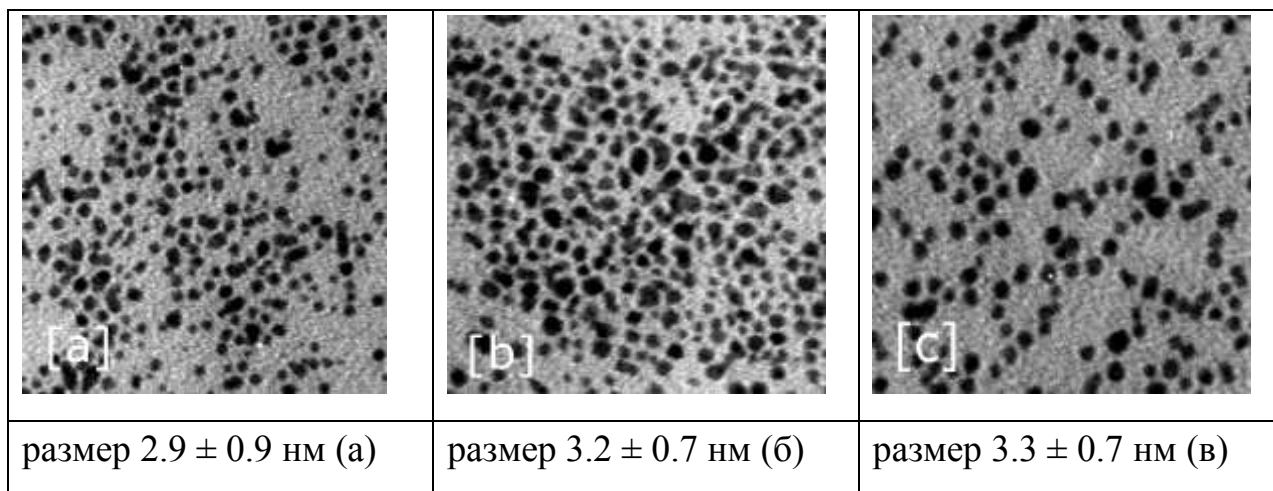


Рисунок 3.26 - ТЕМ-изображения наночастиц Au, стабилизированных додециламинолигандами (а), додецилдиаминолигандами (б) и додецилтриаминолигандами (в)

Измерения спектров рентгеновского поглощения за *K*-краем N проводились на электронном накопительном кольце BESSY II в Helmholtz-центре Berlin – Adlershof на измерительной станции U49-2\_PGM-1 (г. Берлин, Германия). Подробное описание станции приведено К. J. S. Sawhney, F. Senf, W. Gudat в [104] авторами. Для приготовления образцов наночастицы были растворены в дихлорметане и нанесены в защитной атмосфере аргона на кремниевые подложки, высушены и запечатаны под защитным газом в держателе проб. Держатель проб открывался снова только в вакууме измерительной аппаратуры. В опытной установке управляемое монохроматическое синхротронное излучение было направлено через щель выхода на образец в измерительной аппаратуре, при этом выходящие электроны регистрировались электронным детектором. Чтобы увеличить электронный выход, недалеко от детектора использовалась положительно заряженная сеть, и сигнал прибывающих электронов усиливался с помощью трех многоканальных плат. Чтобы поддерживать сверхвысокий вакуум в измерительной линии ( $\sim 10^{-10}$  мбар), между измерительной аппаратурой ( $\sim 10^{-7}$  мбар) и щелью выхода была установлена дифференциальная ступень. Для энергетической калибровки N *K*-XANES использовался элементарный азот.

Лучевая трубка BESSY II предоставляла для измерений фотонный ток в энергетической области 80 - 1500 эВ. В ожидании сильного загрязнения лучевой трубки в области 1s - края углерода (280 - 320 эВ) исследования проводились исключительно для 1s - края азота (390 - 440 эВ). Для оценки похожие спектры обрабатывались по формуле 1.20, таким образом, получалось улучшенное отношение измеренных результатов сигнал-шум.

$$I(x) = \frac{\sum_n I_n(x)}{\sum_n I_{o,n}(x)} \quad (1.20)$$

Здесь  $x$  обозначает энергию фотонов,  $I_n(x)$  - измеренный электронный выход при данной энергии фотонов  $x$ , и  $I_{o,n}(x)$  - зеркальный ток при энергии  $x$ . Зеркальный ток одновременно несет информацию о колебаниях тока фотонов и загрязнениях отражательной оптики лучевой трубы. Полученный из этих соображений сигнал  $I(x)$  в дальнейшем используется для исследуемых образцов. На всех последующих приведенных спектрах приведен самый интенсивный полученный сигнал.

В настоящее время молекулярный азот - это, пожалуй, одна из лучше всего исследованных молекул в области возбуждения основного уровня. Поэтому он исключительно подходит для энергетической калибровки N K-края. Так же эта полоса характеризуется последовательностью колебаний, так что с ее помощью можно определять, кроме того, разрешающую способность лучевой трубы. Поэтому для энергетической калибровки N K-XANES спектров использовался элементарный азот (рис. 3.27).

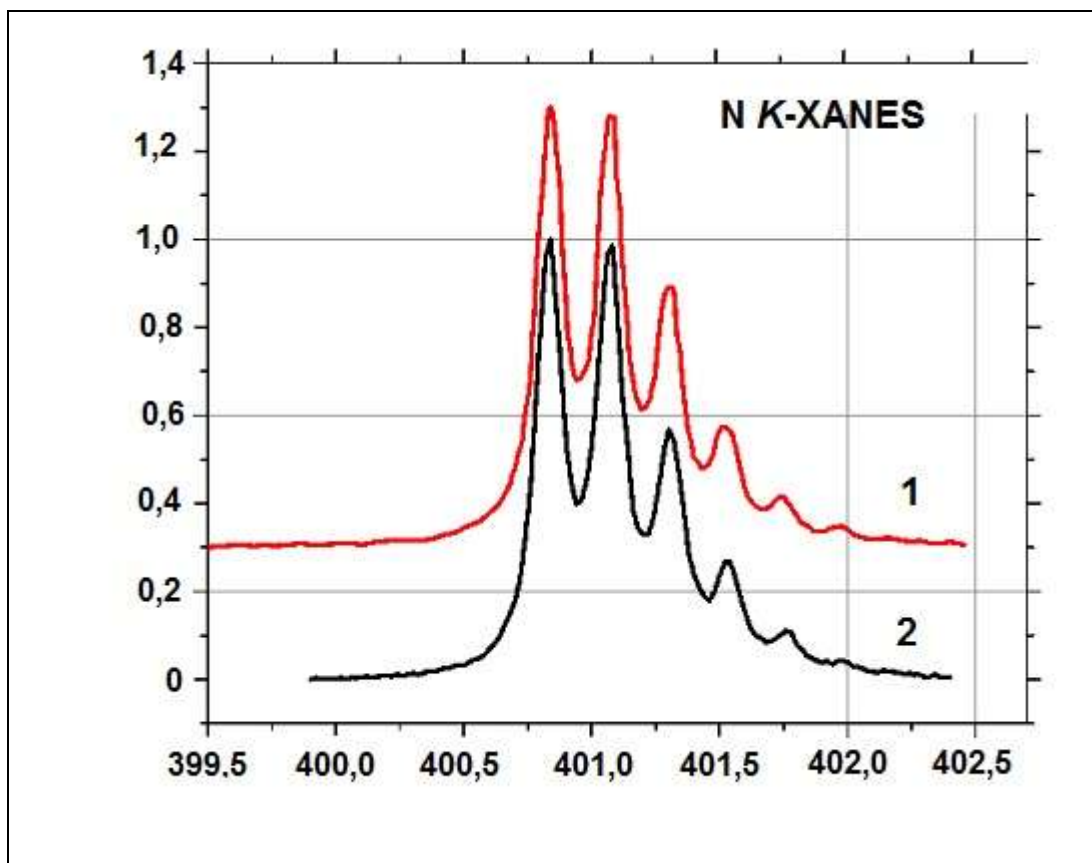


Рисунок 3.27 - Сравнение измеренного спектра азота (2) с эталонным спектром (1), измеренным R. Flesch в [105]

Связывание аминогрупп лигандов с золотой наночастицей должно влечь за собой также изменение или увеличение длины связи C-N. В начале девяностых годов Sette, Stöhr и Hitchcock опубликовали в [106], что между внутримолекулярной длиной связи и положением  $\sigma^*$ -резонанса в спектре XANES существует связь. Описывалось, что энергии резонансов снижаются, если длина соответствующей связи увеличивается и наоборот. Основываясь на этом принципе, интерпретировали полученные результаты. Это предположение происходит от того, что электронная плотность в атоме азота аминогрупп уменьшается, когда свободная электронная пара азота "переходит" к наночастице. Это должно означать, что C-N связь удлиняется, так что  $\sigma^*$  резонанс должен наблюдаться при более низкой энергии перехода. Как обсуждалось ранее в работе и как показано M. Mammen, S.-K. Choi и G.M. Whitesides в [107], мультивалентные связи прочнее, чем

соответствующие им одновалентные связи. Это свойство может влиять на длины связей в лиганде, происходит смещение  $\sigma^*$ -резонансов. В соответствии с этим в XANES спектрах должен наблюдаться небольшой энергетический сдвиг N 1s  $\rightarrow\sigma^*$  (C-N)-перехода, который, конечно, должен быть исследован в спектрах XANES моно-, ди- и трехвалентных аминов, связанных с наночастицей золота.

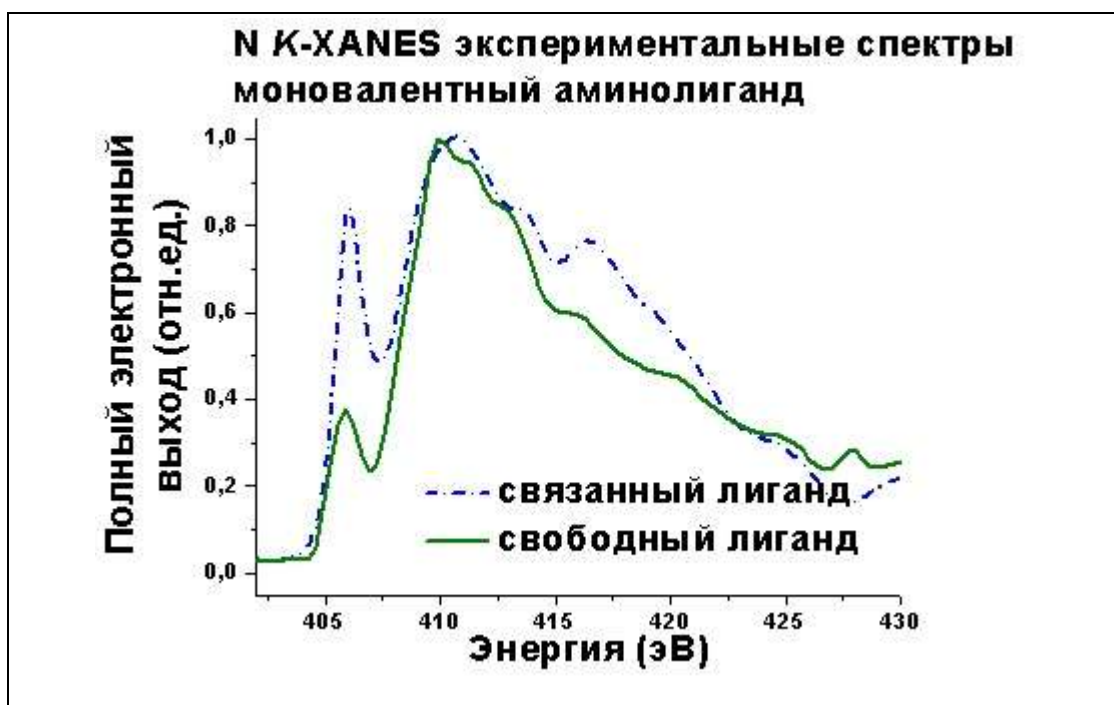


Рисунок 3.28 - Экспериментальные спектры N K-XANES свободного и связанного с наночастицей Au моновалентного аминного лиганда

На рисунке 3.28 приведены измеренные экспериментальные спектры N K-XANES свободных аминных моновалентных лигандов и наночастиц Au, функционализированных аминными моновалентными лигандами. На спектрах свободного моновалентного аминного лиганда и наночастиц Au, функционализированных лиганда моновалентными аминными лигандами присутствует в энергетическом интервале  $E=405...407.5$  эВ предкраевая особенность, но на спектре связанного лиганда эта особенность имеет большую интенсивность, чем на спектре свободного лиганда. Эта

интенсивность обусловлена взаимодействием лигандов с поверхностными атомами наночастиц золота.

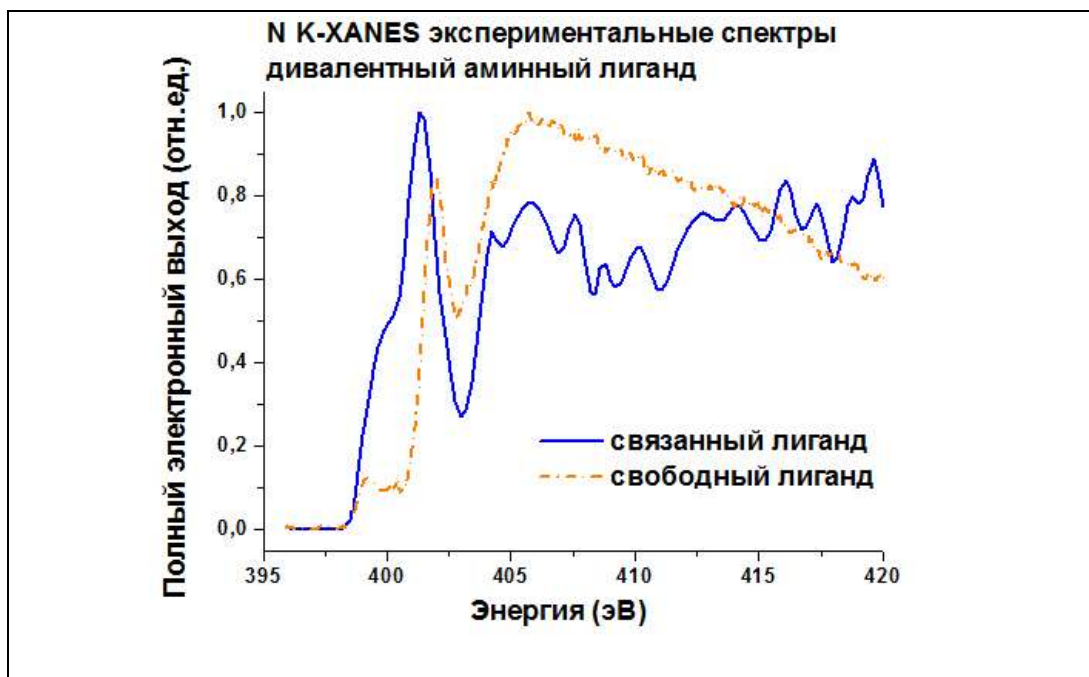


Рисунок 3.29 - Экспериментальные спектры N K-XANES свободных и связанных с наночастицей Au дивалентных аминных лигандов

Нами были измерены экспериментальные спектры рентгеновского поглощения XANES за K-краем N свободных аминных дивалентных лигандов и наночастиц Au, функционализированных аминными дивалентными лигандами (рис. 3.29). На спектрах свободных лигандов и функционализированных этими лигандами наночастиц наблюдается интенсивная особенность в энергетическом интервале  $E=397.5...402.5$  эВ, но на спектре функционализированных наночастиц эта особенность, во-первых, шире по энергии, во-вторых, ее интенсивность больше. Эти изменения формы спектра связанного с наночастицей дивалентного аминолиганда относительно формы спектра свободного лиганда связаны со взаимодействием функциональных аминных групп с поверхностными атомами золота наночастицы.

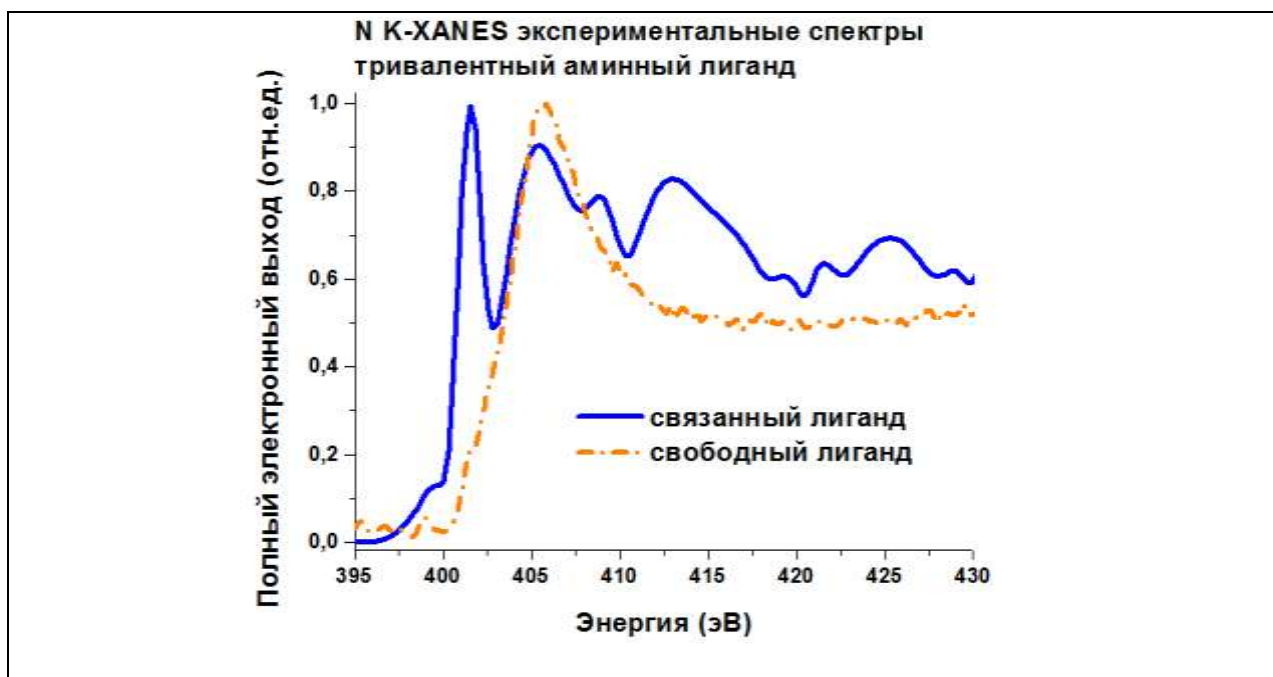


Рисунок 3.30 - Экспериментальные спектры N K-XANES свободных и связанных с наночастицей Au тривалентных аминных лигандов

Нами были измерены экспериментальные спектры рентгеновского поглощения XANES за K-краем N свободных аминных тривалентных лигандов и наночастиц Au, функционализированных аминными тривалентными лигандами (рис. 3.30). На спектрах функционализированных тривалентными аминолигандами наночастиц наблюдается интенсивная энергетически узкая особенность в энергетическом интервале  $E=400\dots402.5$  эВ, но на спектре свободных тривалентных аминных лигандов эта особенность очень слабо выражена и проявляется как незначительный наплыв в области растущего предкрая в энергетическом интервале  $E=400\dots402.5$ . Эти значительные изменения формы спектра связанного с наночастицей тривалентного аминолиганда относительно формы спектра свободного лиганда связаны со взаимодействием функциональных аминных групп с поверхностными атомами золота наночастицы.



### 3.4 Моделирование локальной атомной и электронной структуры наночастиц золота, функционализированных аминными лигандами

Геометрическая структура лиганда додециламина была получена из кристаллографической базы CCDC (рис. 3.31).

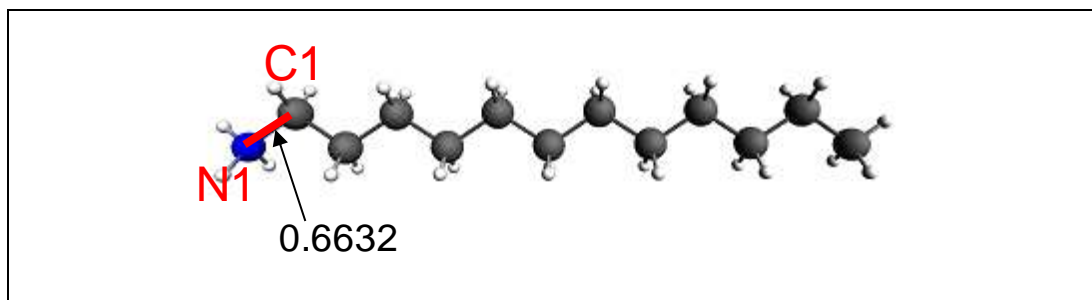


Рисунок 3.31 - Пространственное изображение геометрической структуры моновалентного свободного аминного лиганда.

Отменено значение рассчитанного индекса связи C-N по Малликену

Далее, с аналогичными параметрами расчетов, проведенными для свободных тиольных лигандов и наночастиц Au, функционализированных тиольными лигандами, нами была проведена геометрическая оптимизация методом минимизации полной энергии в программном пакете ADF2012 методом теории функционала электронной плотности структур свободных ди- и тривалентного аминоклигандов и наночастиц Au, связанных с моно-, ди- и тривалентными аминными лигандами.

Моделирование связывания одновалентного аминного лиганда с поверхностью наночастицы золота проведено нами в рамках теории функционала электронной плотности в программном комплексе ADF2012 [A3, A18-21]. Вычисления были выполнены в обобщенном градиентном приближении (GGA) с использованием модели обменно-корреляционного функционала DFT-D3. Расчеты проводились с использованием расширенного поляризационной функцией трехэкспонентного базисного набора слейтеровского типа (TZP). Был проведен анализ энергии структуры в

зависимости от длины связи Au-N, образуемой атомом азота моновалентного лиганда и атомом золота поверхности наночастицы. Оптимальная структура имеет наименьшую энергию, зависимость энергии структуры связанного с наночастицей моновалентного аминлиганда от расстояния между атомом N функциональной группы аминлиганда и атомом Au поверхности наночастицы золота приведена на рисунке 3.32.

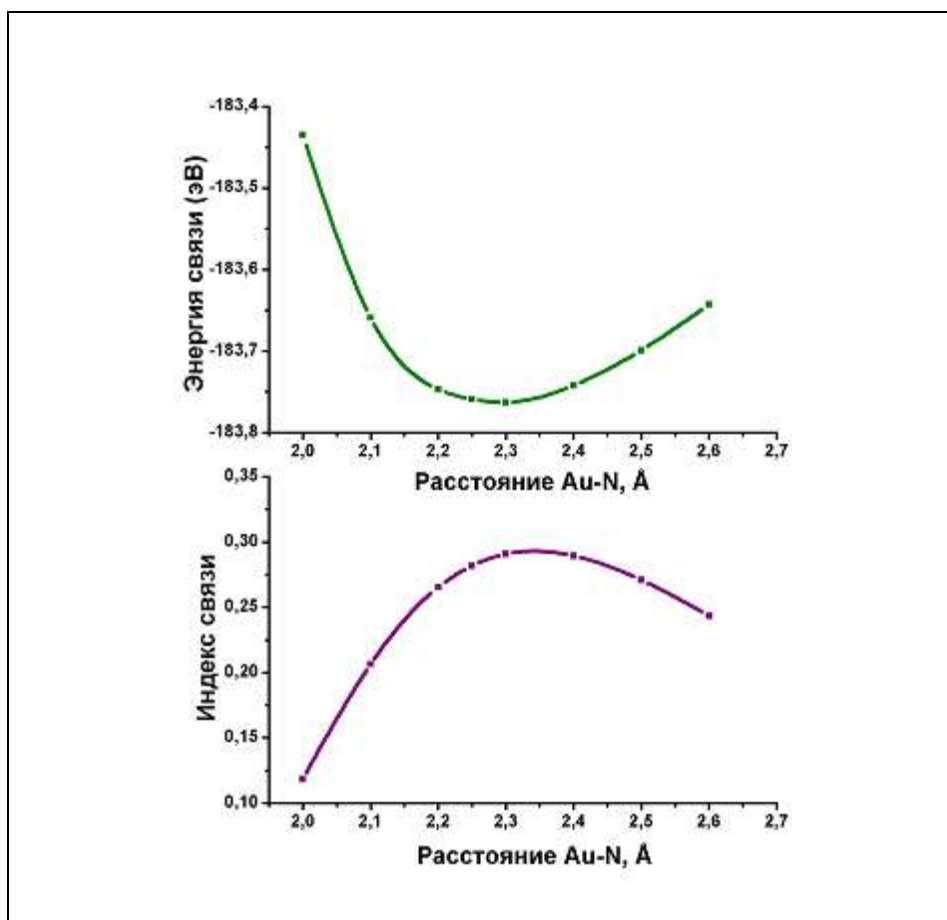


Рисунок 3.32 - Зависимость энергии структуры, состоящей из моновалентного аминного лиганда, связанного с поверхностью наночастицы золота, от расстояния между атомом азота лиганда и атомом золота на поверхности наночастицы, с которым он образует связь

На рисунке 3.33 приведено изображение полученной нами структуры. В рамках DFT были рассчитаны кратности (индексы) некоторых связей. Мы рассчитали, что минимальной энергии структуры соответствует длина связи Au-N 2.3 Å, и максимальному значению электронной заселенности

перекрывания орбиталей соответствует структура с длиной связи Au-N 2.3 Å. Индекс связи Au-N составляет 0.02(98) (для связи Au-N 2.3 Å), для этой же структуры индекс связи N-C – 0.66(98). Малое значение индекса связи Au-N 0.02(98) означает, что малая часть электронной плотности переходит на связь, образуемую атомом азота с атомом золота поверхности наночастицы, значит, это взаимодействие имеет малую ковалентную составляющую.

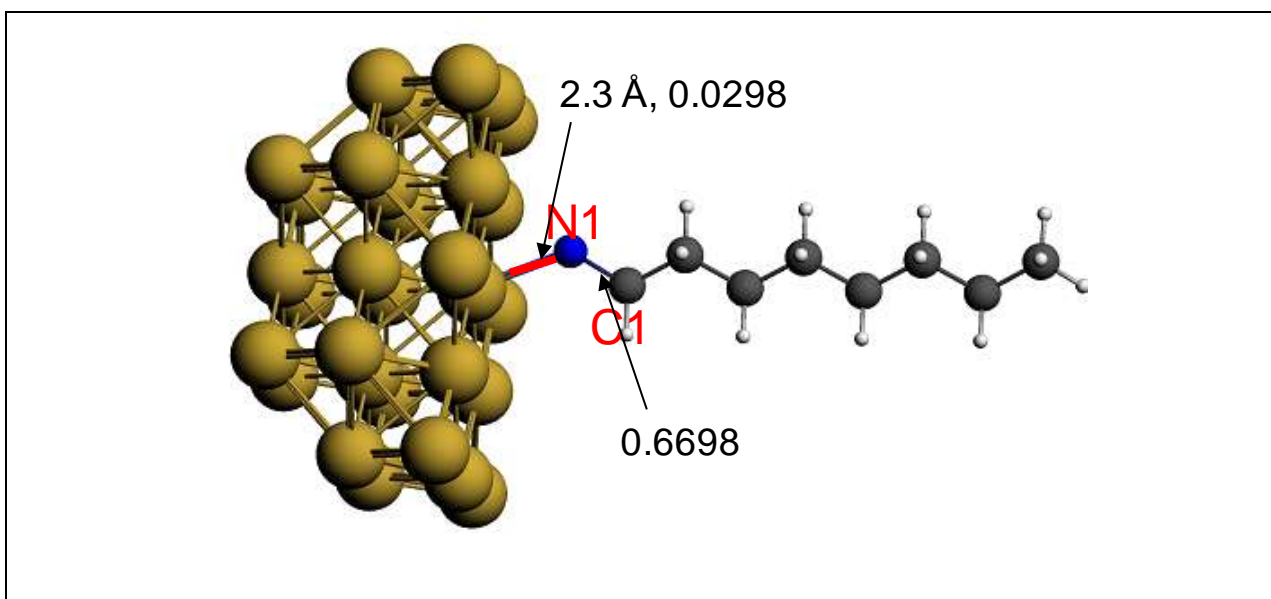


Рисунок 3.33 - Пространственное изображение геометрической структуры моновалентного аминного лиганда, связанного с наночастицей золота

Для свободной молекулы моновалентного аминолиганда и для структуры, имеющей минимальную энергию и максимальный индекс связи, полученной из DFT расчетов, была проведена верификация – рассчитаны спектры рентгеновского поглощения N K-XANES и сопоставлены с экспериментальными. Нами были рассчитаны N K-XANES спектры на основе полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2012) моделей свободного моновалентного аминного лиганда и связанного с наночастицей золота, полученных в результате проведенных нами DFT расчетов (рис. 3.34). Из сравнения спектров и их первых производных видно, что положения главных максимумов В спектров совпадают, также совпадают положения предкраевых особенностей А, но на теоретическом спектре связанного моновалентного лиганда есть небольшой сдвиг в сторону меньших энергий особенности С.

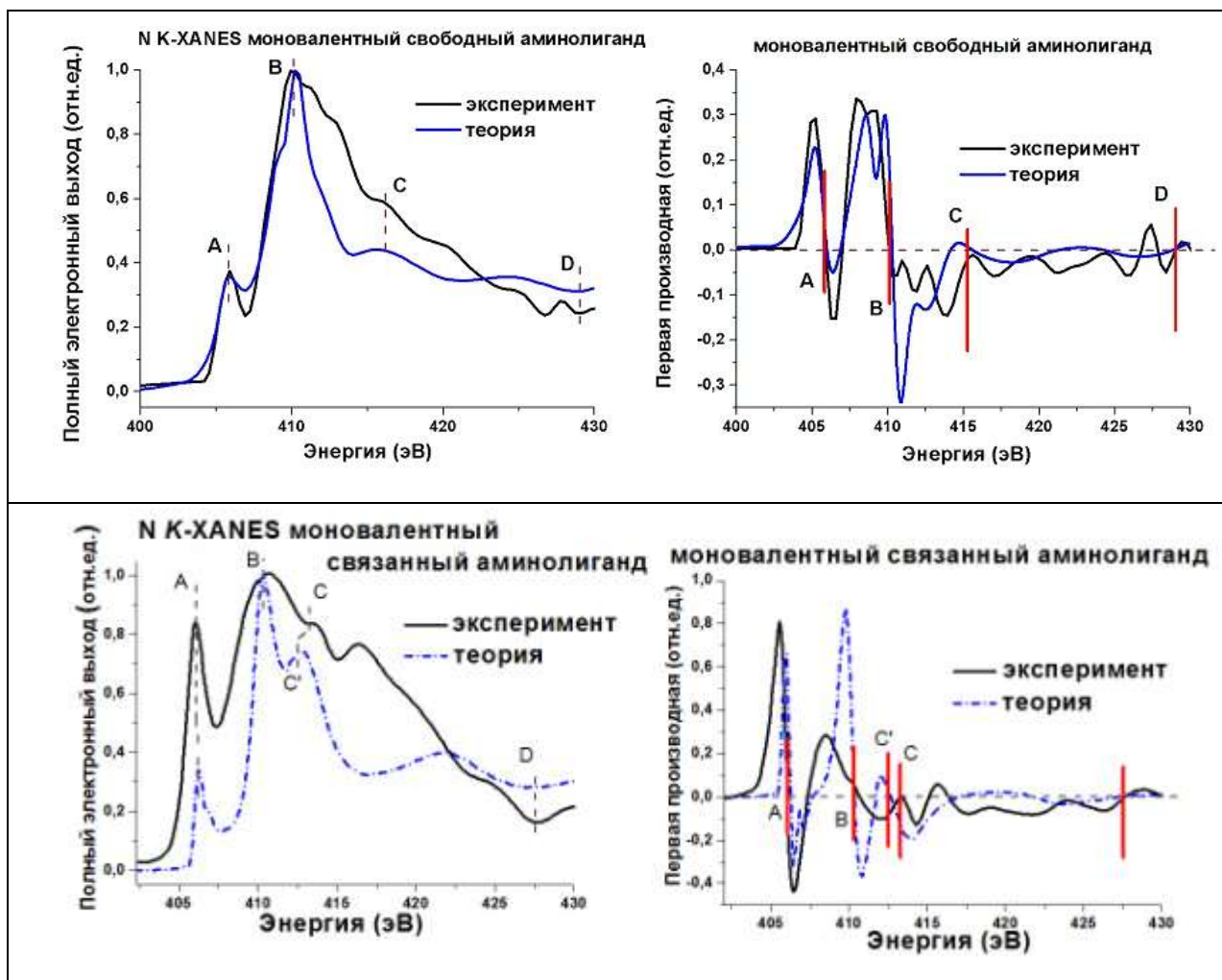


Рисунок 3.34 - Экспериментальные и теоретические спектры N K-XANES в свободном и связанном с наночастицей Au моновалентном аминном лиганде

Моделирование связывания дивалентного аминного лиганда с поверхностью наночастицы золота проведено нами в рамках теории функционала электронной плотности в программном комплексе ADF2012 [A3, A20, A21]. Был проведен анализ энергии структуры в зависимости от длин связей Au-N, образуемых атомами азота дивалентного лиганда и атомом золота поверхности наночастицы. Оптимальная структура имеет наименьшую энергию, зависимость энергии структуры связанного с наночастицей дивалентного аминного лиганда от расстояния между атомами N функциональных групп аминного лиганда и атомов Au поверхности наночастицы золота приведена на рисунке 3.35.

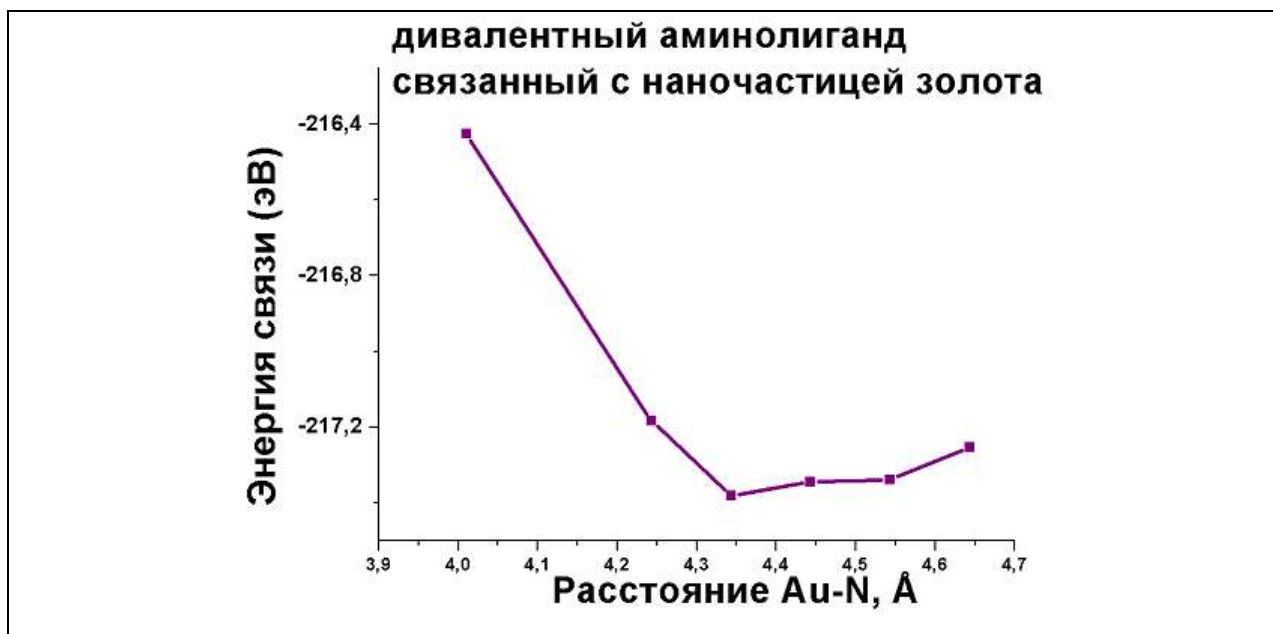


Рисунок 3.35 - Зависимость энергии структуры, состоящей из дивалентного аминного лиганда, связанного с поверхностью наночастицы золота, от расстояния между атомом углерода лиганда, к которому присоединены две аминные группы CN, и атомом золота на поверхности наночастицы, с которым он образует связь

Пространственное изображение полученных нами методом теории функционала электронной плотности в программном комплексе ADF2012 геометрических структур свободного и связанного с наночастицей золота дивалентного аминного лиганда, а также рассчитанные индексы связей по Малликену для связей N-C, и индексы и длины связей N-Au приведено на рисунке 3.36.

Для свободной молекулы дивалентного аминоклиганда и для структуры, имеющей минимальную энергию и максимальный индекс связи, полученной из DFT расчетов, была проведена верификация – рассчитаны спектры рентгеновского поглощения N K-XANES и сопоставлены с экспериментальными.

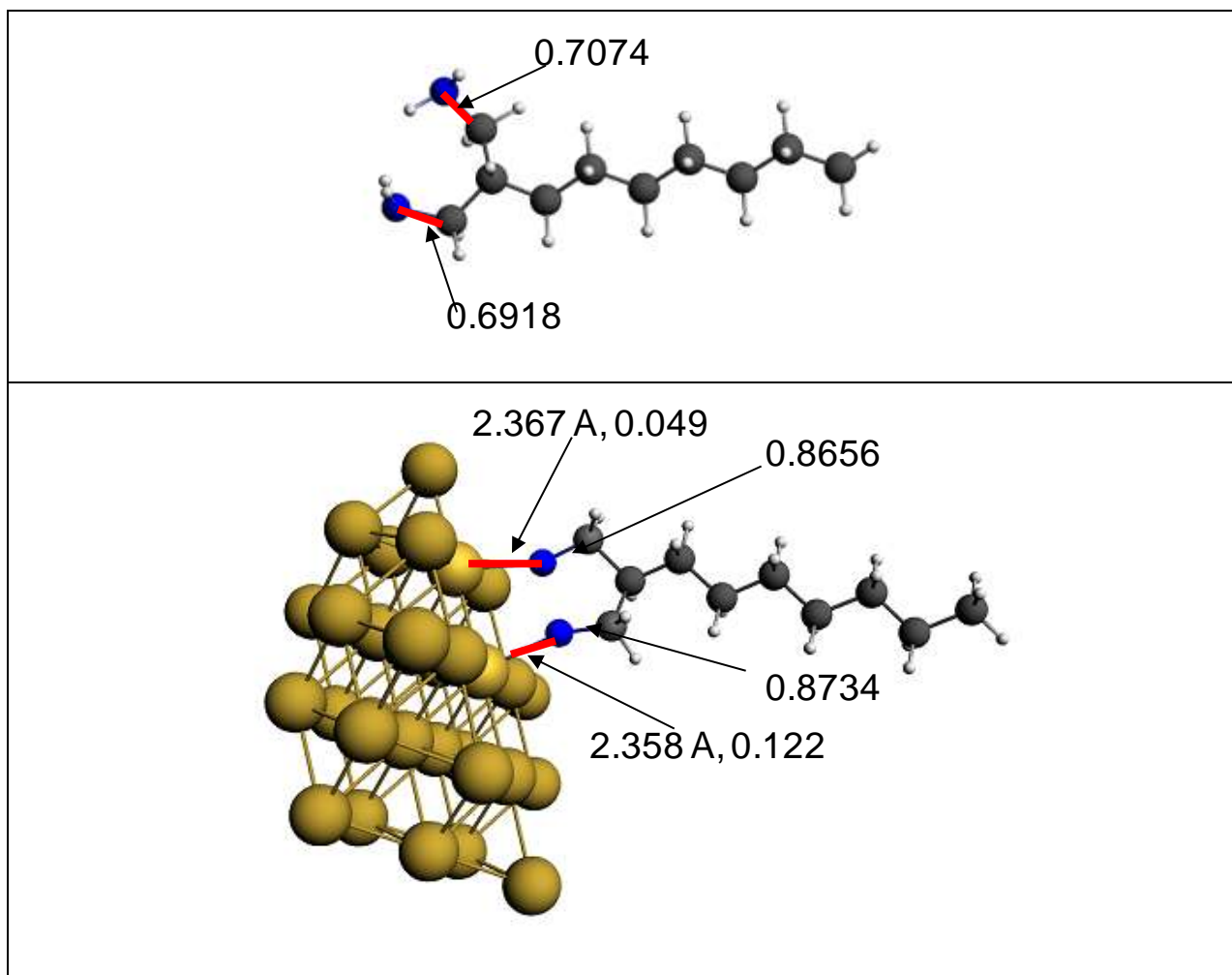


Рисунок 3.36 - Пространственное изображение геометрической структуры свободного дивалентного аминного лиганда и связанного с наночастицей золота, а также рассчитанные индексы связей по Малликену для связей N-C, и индексы и длины связей N-Au

Мы рассчитали теоретический *S K*-XANES спектр на основе полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2012) модели свободного и связанного с наночастицей золота дивалентного аминного лиганда, полученных в результате проведенных нами DFT расчетов (рис. 3.37) и сопоставили с измеренным экспериментальными спектрами свободных дивалентных аминолигандов и наночастиц золота, функционализированных дивалентными аминными лигандами (ссылка на мою работу). Анализ первых производных от спектров поглощения показывает, что положение предкраевых особенностей А и В свободного лиганда и связанного с наночастицей золота совпадает, положение главного

максимума С свободного лиганда немного сдвинуто в сторону меньших энергий на теоретическом спектре, положение главного максимума раздвоенного на особенности С и D совпадает на спектрах связанного лиганда. Также на теоретическом спектре свободного лиганда присутствует со сдвигом в сторону больших энергий особенность D. В целом согласие спектров свидетельствует о корректности полученных методом DFT моделей дивалентного тиольного лиганда свободного и связанного с наночастицей золота (рис. 3.37).

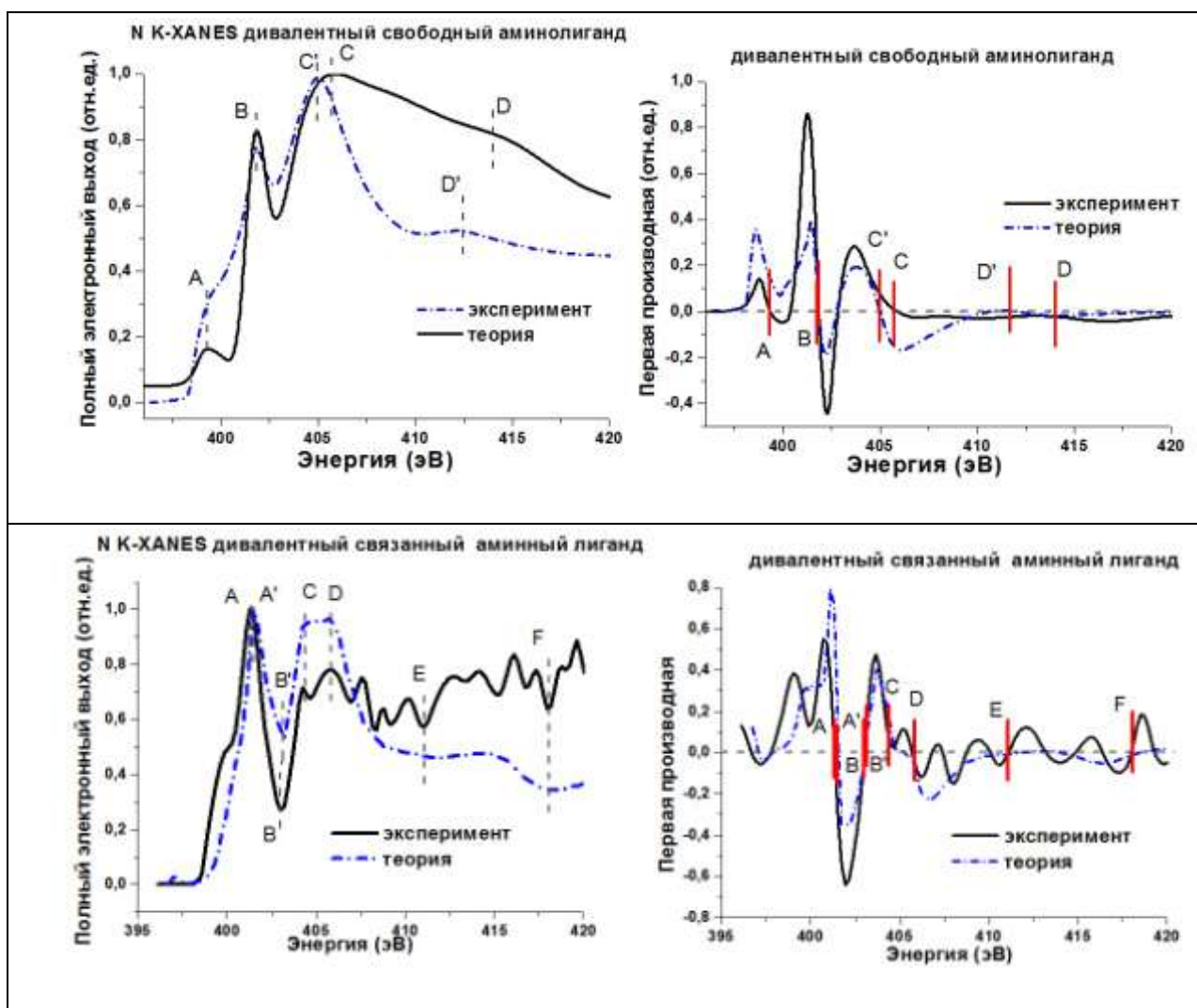


Рисунок 3.37 - Экспериментальные и теоретические спектры N K-XANES свободного и связанного с наночастицей Au дивалентного аминного лиганда

Поиск геометрической структуры тривалентного аминного лиганда и моделирование его связывания с наночастицей золота были проведены нами

в рамках теории функционала электронной плотности в программном комплексе ADF2012 [A3, A18-A21]. Пространственное изображение полученных нами геометрических структур свободного и связанного с наночастицей золота тривалентного аминного лиганда, а также рассчитанные индексы связей по Малликену для связей N-C, и индексы и длины связей N-Au приведено на рисунке 3.38.

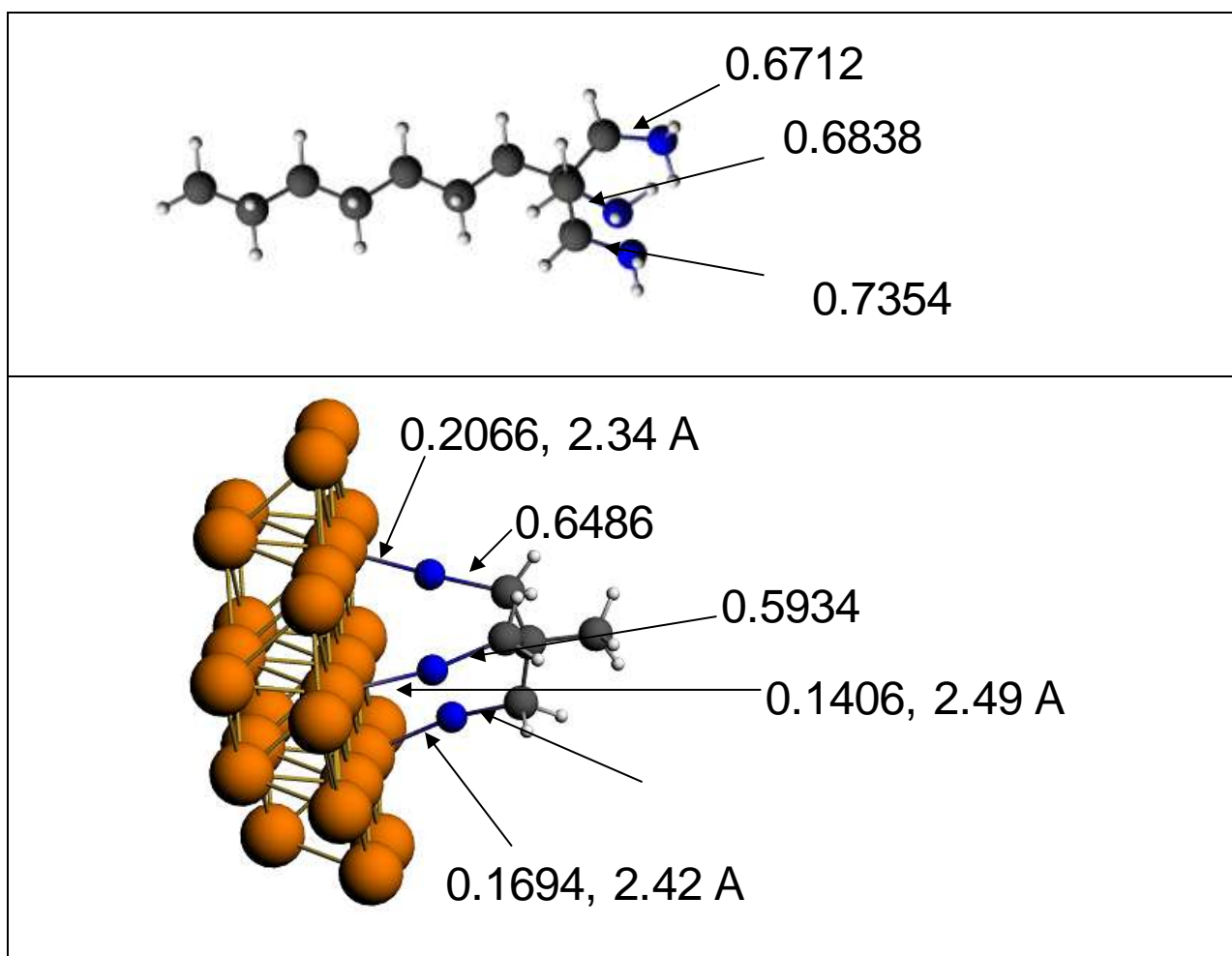


Рисунок 3.38 - Пространственное изображение геометрической структуры свободного тривалентного аминного лиганда и связанного с наночастицей золота полученных методом DFT

Был проведен анализ энергии структуры в зависимости от длин связей Au-N, образуемых атомами азота тривалентного лиганда и атомом золота поверхности наночастицы. Оптимальная структура имеет наименьшую энергию, зависимость энергии структуры связанного с наночастицей тривалентного аминолиганда от расстояния между атомами N



функциональных групп аминлигандов и атомов Au поверхности наночастицы золота приведена на рисунке 3.39.

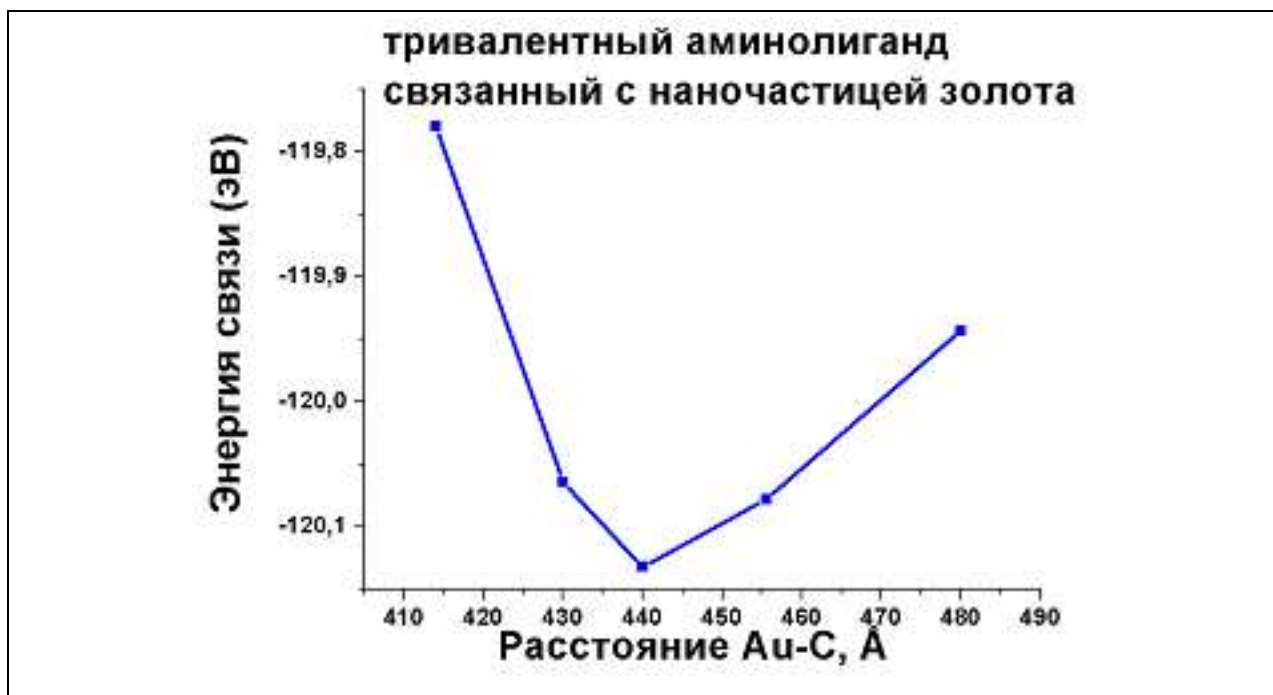


Рисунок 3.39 - Зависимость энергии структуры, состоящей из тривалентного аминного лиганда, связанного с поверхностью наночастицы золота, от расстояния между атомом углерода лиганда, к которому присоединены три аминные группы CN, и атомом золота на поверхности наночастицы, с которым он образует связь

Для свободной молекулы тривалентного аминлиганда и для структуры, имеющей минимальную энергию и максимальный индекс связи, полученной из DFT расчетов, была проведена верификация – рассчитаны спектры рентгеновского поглощения N K-XANES и сопоставлены с экспериментальными. Мы рассчитали теоретический S K-XANES спектр на основе полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2012) модели свободного и связанного с наночастицей золота тривалентного аминного лиганда, полученных в результате проведенных нами DFT расчетов (рис. 3.40, 3.41) и сопоставили с измеренным экспериментальными спектрами свободных дивалентных аминлигандов и наночастиц золота, функционализированных тривалентными аминными

лигандами [A3, A20, A21]. Анализ первых производных от экспериментального и теоретического спектров свободного тривалентного аминлиганда поглощения показывает, что энергетические положения всех особенностей A, B и B' практически совпадают.

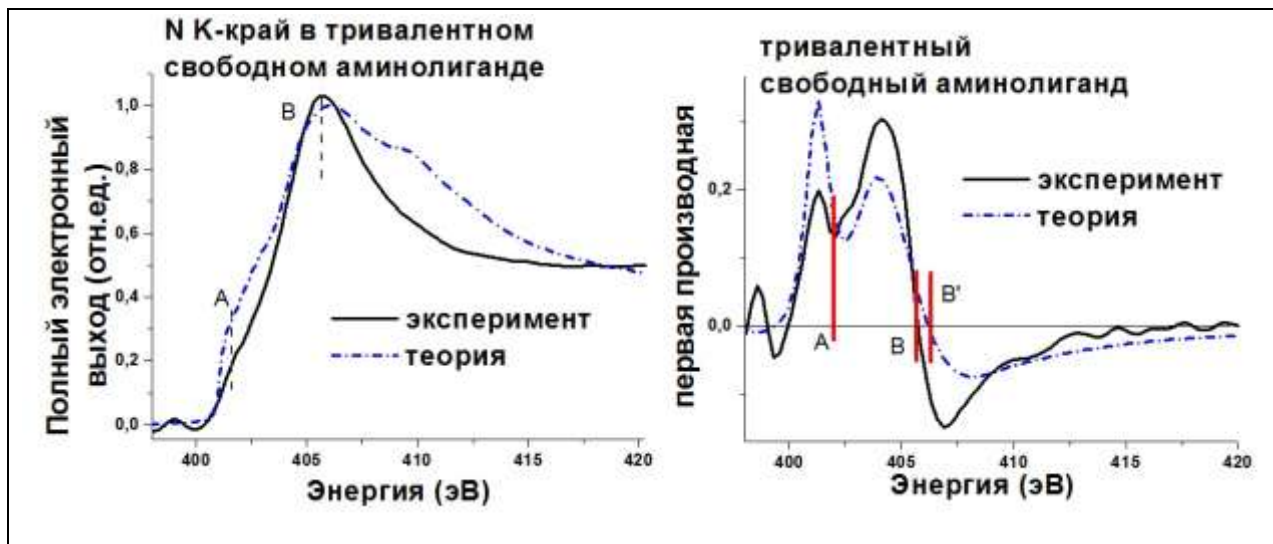


Рисунок 3.40 - Экспериментальные и теоретические спектры N K-XANES в свободном тривалентном аминном лиганде

Все измеренные экспериментальные спектры рентгеновского поглощения XANES за K-краем N свободных моно-, ди- и тривалентных аминных лигандов, а также наночастиц, функционализированных этими лигандами и рассчитанные на основе полнопотенциального метода конечных разностей (программа FDMNES2012) теоретические спектры моделей свободных и связанных с наночастицей Au мультивалентных аминных лигандов приведены на рисунке 3.24.

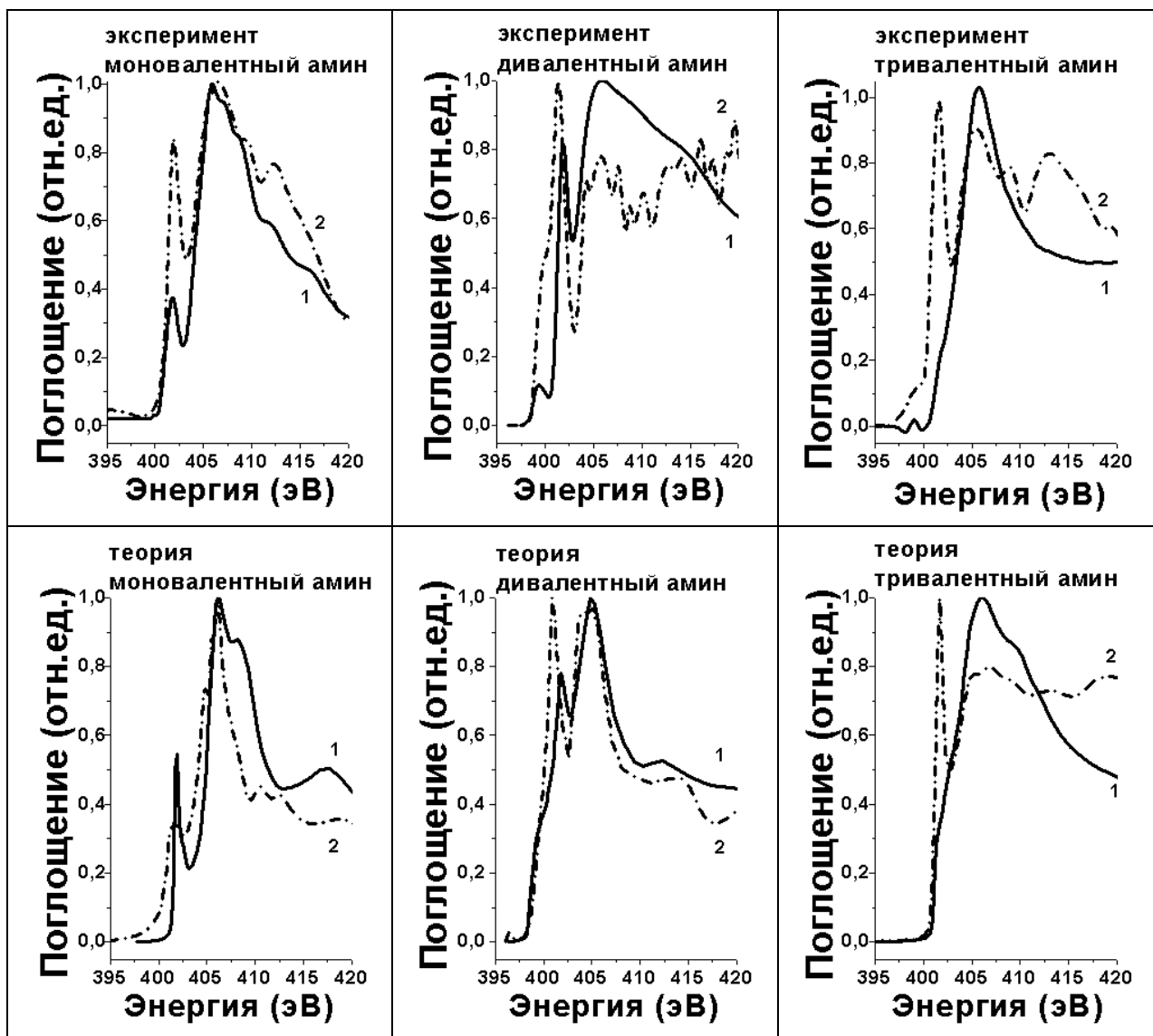


Рисунок 3.41 - Экспериментальные спектры (верхняя строка; 1 – свободный аминный лиганд, 2 – аминный лиганд, связанный с наночастицей) и теоретические (нижняя строка) N K-XANES (1 – свободный аминный лиганд, 2 – связанный с наночастицей)

Методом теории функционала электронной плотности было получено, что общая электронная заселенность перекрывания орбиталей, индекс связи по Малликену, характеризующая прочность ковалентного связывания лигандов с поверхностью наночастицы Au, возрастает с увеличением валентности лиганда, и составляет  $0.02e$  для одновалентного связывания,  $0.17e$  для дивалентного, и  $0.52e$  для тривалентного (табл. 3.3).

Таблица 3.3 - Индексы и длины некоторых связей в моно-, ди- и тривалентном свободных аминных лигандах и связанных с наночастицей Au, полученные из расчетов DFT

Тип лиганда		S-C индекс связи, e	Au-N индекс связи, e	Au-N расстояние, Å
моно	Свободный	0.66(3)	-	-
	Связанный	0.66(9)	0.02(9)	2.3
ди	Свободный	0.70(7), 0.69(2)	-	-
	Связанный	0.86(6), 0.87(3)	0.04(9), 0.12(2)	2.36(7), 35(8)
три	Свободный	0.67(1), 0.68(4), 0.73(5)	-	-
	Связанный	0.64(9), 0.59(3), 0.59(1)	0.20(7), 0.14(1), 0.16(9)	2.33, 2.49, 2.42

Топологические свойства электронной плотности наночастиц золота, стабилизированных моно- и мультивалентными аминными лигандами, были изучены с помощью квантовой теории атомов в молекулах, реализованной в программном пакете ADF2012. Помимо анализа распределения электронной плотности по Малликену, были рассчитаны значения порядков некоторых связей по Майеру (табл. 3.4).

Таблица 3.4 - Рассчитанные топологические свойства электронной плотности из КТАВМ для наночастицы Au функционализированной моно-, ди- и тривалентными аминными лигандами

вал.	Индексы по Малликену		Порядок связей по Майеру		Эл. плотн. по КТАВМ на крит. точках			
					эл. плотность		Лапласиан	
	Au-N	N-C	Au-N	N-C	Au-N	N-C	Au-N	N-C
моно	<b>0.0298</b>	0.6698	0.54	1.02	0.035	0.125	0.104	-0.346
ди	0.049, 0.122.	0.8656; 0.8734	0.408; 0.385	1.15; 1.13	0.058; 0.057	0.312; 0.322	0.198; 0.189	-0.869; -0.828
	<b>Полн.: 0.171</b>							
три	0.207; 0.141; 0.169	0.6486; 0.5934; 0.6237	0.425; 0.482; 0.381	1.56; 1.53; 1.58	0.025; 0.03; 0.022	0.053; 0.054; 0.054	0.081; 0.096; 0.07	-0.052; -0.052; -0.052
	<b>Полн.: 0.517</b>							

Значение полной электронной плотности сконцентрированной на границе раздела между аминными лигандами и поверхностными атомами кластера Au, с которыми функциональные группы аминных лигандов образуют связи, возрастает с увеличением валентности лигандов. Взаимодействие между атомами азота аминных лигандов и атомами золота наночастицы золота носит характер взаимодействия закрытых оболочек, поскольку Лапласиан электронной плотности имеет положительный знак, а электронная плотность меньше 0.1 ат.ед. эл. плотности. Результаты исследования топологических свойств электронной плотности наночастиц золота, функционализированных тиольными лигандами, были представлены

на третьем международном научном семинаре Школы аналитических наук Адлерсхоф университета Гумбольта (3rd SALSA School of Analytical Sciences Adlershof Graduates Workshop, 27-31.01.2014 г. в г. Берлин, Германия).

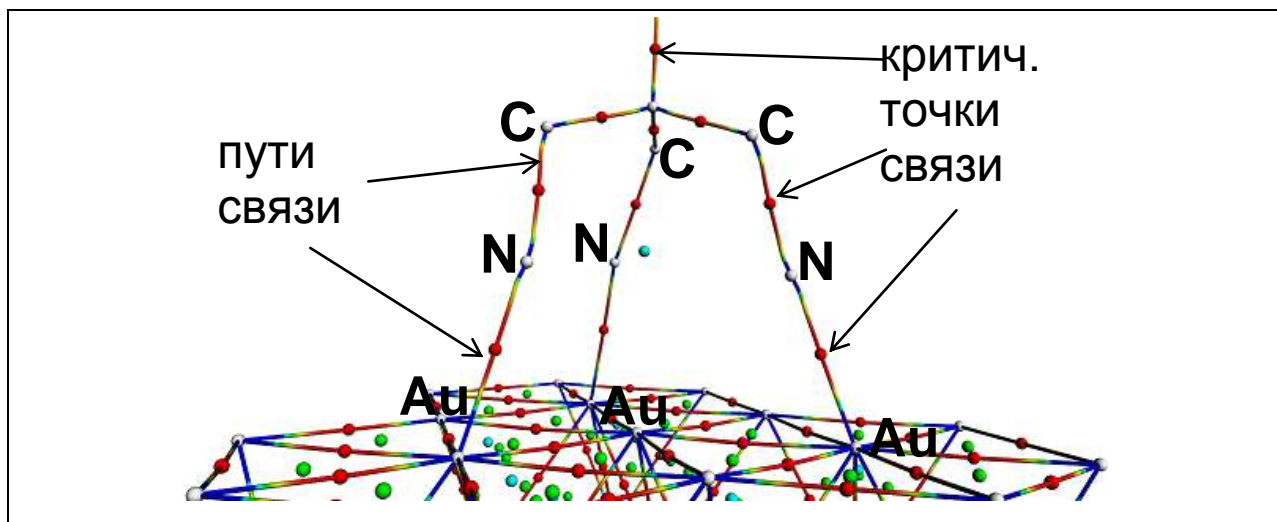


Рисунок 3.42 - Пространственная структура наночастицы Au стабилизированной тривалентным аминным лигандом в представлении КТАВМ

На рисунке 3.42 изображена полученная нами пространственная структура наночастицы Au связанной с тривалентным аминным лигандом в представлении КТАВМ: изображены критические точки, соответствующие атомам, связям, объемные критические точки, а также связевые пути.

Проведенный анализ наночастиц Au, функционализированных мультивалентными аминными лигандами на основе спектроскопии рентгеновского поглощения XANES и расчетов теории функционала электронной плотности с привлечением заложенных в программный пакет ADF2012 методов анализа по Малликену и по Бэйдеру позволяет нам сформулировать *третье* положение, выносимое на защиту:

При адсорбции длинноцепочечных лигандов на наночастицы золота, с увеличением валентности тиольного лиганда общая электронная плотность на связующих орбиталях практически не изменяется, а с увеличением валентности аминного лиганда - увеличивается.

## Заклучение. Основные результаты и выводы

1. Определены равновесные геометрические параметры 5-координационных комплексов Fe-порфирина с  $\sigma$ -лигандами  $\text{CN}^-$ , CO, Cl в состояниях различной мультиплетности, определен характер распределения спиновой и электронной плотности, найдены энергетически наиболее выгодные мультиплеты: для лигандов  $\text{CN}^-$ , CO - с низкой мультиплетностью, для Cl - с высокой мультиплетностью.
2. Лиганды Cl и CO образуют прочную связь, индекс связи (электронная заселенность перекрывания орбиталей) которой больше, чем индекс связи, образуемой центральным атомом Fe с атомами азота пиррольных колец.
3. Определена геометрическая структура мономера Fe-порфирина в соответствии с его спиновым состоянием.
4. Получено, что дативное взаимодействие имеет преобладающий характер в высокоспиновом комплексе  $\text{Fe}(\text{P})\text{Cl}$ , где  $Z(\text{Cl}) = -0.2591e$ , ион хлора в комплексе имеет отрицательный заряд и выступает как акцептор, и в низкоспиновом комплексе  $\text{Fe}(\text{P})\text{CN}$ , где  $Z(\text{CN}) = -0.2214e$ , а Fe-порфирин - донор электронной плотности.
5. При образовании димера индекс связи Fe-O значительно меньше индекса других связей комплекса и меньше индекса связей, образуемых между атомом Fe и лигандом в равновесных геометриях исследованных мономеров, а на атоме O сосредотачивается значительный отрицательный заряд  $Z(\text{O}) = -0.6677e$ , он выступает как акцептор.
6. Наблюдается сильное перекрывание между  $\pi$ -системой макроцикла ZnTPP и  $\pi$  орбиталями верхней части молекулы  $\text{C}_{70}$ .
7. Моделирование показало, что молекулы Zn-тетрафенилпорфирина и фуллерена  $\text{C}_{70}$  в комбинированной структуре располагаются так, что центральный атом Zn молекулы порфирина расположен над двойной связью между атомами C1 и C2 молекулы  $\text{C}_{70}$ , четыре атома азота молекулы

порфирина расположены над двумя гексагональными и двумя пентагональными гранями около их центров.

8. Впервые получены спектры рентгеновского поглощения за K-краем N и K-краем S наночастиц золота, функционализированных мультивалентными аминными и тиольными длинноцепочечными лигандами, и лигандов в режиме детектирования полного выхода электронов.

9. Методом XANES-спектроскопии исследованы спектры K-края S и K-края N функционализированных наночастиц золота и лигандов. Проведено моделирование образования структуры наночастица золота – мультивалентный лиганд, определены равновесные геометрические параметры.

10. Для наночастиц золота, функционализированных мультивалентными длинноцепочечными тиольными и аминными лигандами, для которых не представляется возможным получение монокристаллических образцов, параметры локальной атомной структуры оцениваются путем минимизации полной энергии системы в рамках теории функционала плотности с последующей верификацией на основе анализа спектров рентгеновского поглощения.

11. Определены параметры электронной структуры равновесных геометрических структур наночастиц золота, функционализированных мультивалентными лигандами, получены индексы связей Au-S и Au-N.

Диссертационная работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашения № 14.А18.21.1940 и № 14.А18.21.1070.



## Список цитируемой литературы

1. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия в пяти томах / Кнунянц И. Л. - Москва: Советская энциклопедия, 1990. V. 2: - 543 P.
2. Daniel M.-C. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology / Daniel M.-C., Astruc D. // Chemical Reviews. - 2003. - V. 104. - №1. - P. 293-346.
3. Shao Y. Synthesis of gold nanoplates by aspartate reduction of gold chloride / Shao Y., Jin Y., Dong S. // Chemical Communications. - 2004. - V. 0. - №9. - P. 1104-1105.
4. Jensen T. Electrodynamics of Noble Metal Nanoparticles and Nanoparticle Clusters / Jensen T., Kelly L., Lazarides A., Schatz G. // Journal of Cluster Science. - 1999. - V. 10. - №2. - P. 295-317.
5. Lee Y. C. Carbohydrate-Protein Interactions: Basis of Glycobiology / Lee Y. C., Lee R. T. // Accounts of Chemical Research. - 1995. - V. 28. - №8. - P. 321-327.
6. Lehn K. S. S. Bioinorganic systems / Lehn K. S. S. J. L. A. J.-M. // Comprehensive Supramolecular Chemistry. - 1996. - V. 5.
7. Smith K. M. F. M. Porphyrins and metalloporphyrins : a new edition based on the original volume by J. E. Falk / edited by Kevin M. Smith. / Smith K. M. F., J. E.: Amsterdam ; New York : Elsevier Scientific Pub. Co., 1975. - 910 P.
8. Kadish K. M. The porphyrin handbook: Synthesis and organic chemistry / Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R.: Academic Press, 1999.P.
9. Williams F. J. First observation of capping/uncapping by a ligand of a Zn porphyrin adsorbed on Ag(100) / Williams F. J., Vaughan O. P. H., Knox K. J., Vampos N., Lambert R. M. // Chemical Communications. - 2004. - №15. - P. 1688-1689.
10. Owain P. H. V. Chemically Switchable Molecular Pinwheel / Owain P. H. V., Federico J. W., Nick B., Richard M. L. // Angewandte Chemie International Edition. - 2006. - V. 45. - №23. - P. 3779-3781.

**11.** Flechtner K. NO-Induced Reversible Switching of the Electronic Interaction between a Porphyrin-Coordinated Cobalt Ion and a Silver Surface / Flechtner K., Kretschmann A., Steinrück H.-P., Gottfried J. M. // Journal of the American Chemical Society. - 2007. - V. 129. - №40. - P. 12110-12111.

**12.** Alexandre R. R. Towards molecular spintronics / Alexandre R. R., Víctor M. G.-s., Steve W. B., Colin J. L., Jaime F., Stefano S. // Nature Materials. - 2005. - V. 4. - №4. - P. 335-339.

**13.** A. Scheybal T. R. Induced magnetic ordering in a molecular monolayer / A. Scheybal T. R., R. Bertschinger, M. Putero, F. Nolting, and T.A. Jung // Chemical Physics Letters. - 2005. - V. 411. - №1-3. - P. 214-220.

**14.** Wende H.. Substrate-induced magnetic ordering and switching of iron porphyrin molecules / Wende H., Bernien M., Luo J., Sorg C., Ponpandian N., Kurde J., Miguel J., Piantek M., Xu X., Ph E. et al. // Nature Materials. - 2007. - V. 6. - №7. - P. 516-520.

**15.** Bernien M. Fe-porphyrin monolayers on ferromagnetic substrates: Electronic structure and magnetic coupling strength / Bernien M., Xu X., Miguel J., Piantek M., Eckhold P., Luo J., Kurde J., Kuch W., Baberschke K., Wende H. et al. // Physical Review B. - 2007. - V. 76. - №21. - P. 214406.

**16.** Bernien M. Tailoring the Nature of Magnetic Coupling of Fe-Porphyrin Molecules to Ferromagnetic Substrates / Bernien M., Miguel J., Weis C., Ali M. E., Kurde J., Krumme B., Panchmatia P. M., Sanyal B., Piantek M., Srivastava P. et al. // Physical Review Letters. - 2009. - V. 102. - №4. - P. 047202.

**17.** Chylarecka D. Self-Assembly and Superexchange Coupling of Magnetic Molecules on Oxygen-Reconstructed Ferromagnetic Thin Film / Chylarecka D., Wäckerlin C., Kim T. K., Müller K., Nolting F., Kleibert A., Ballav N., Jung T. A. // The Journal of Physical Chemistry Letters. - 2010. - V. 1. - №9. - P. 1408-1413.

**18.** Iacovita C. Visualizing the Spin of Individual Cobalt-Phthalocyanine Molecules / Iacovita C., Rastei M. V., Heinrich B. W., Brumme T., Kortus J., Limot L., Bucher J. P. // Physical Review Letters. - 2008. - V. 101. - №11. - P. 116602.

**19.** Gütlich P. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I / Gütlich P., Goodwin H.: Springer, 2004. - 341 P.

**20.** Kahn O. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices / Kahn O., Martinez C. J. // *Science*. - 1998. - V. 279. - №5347. - P. 44-48.

**21.** Philipp G. Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes / Philipp G., Andreas H., Hartmut S. // *Angewandte Chemie International Edition in English*. - 1994. - V. 33. - №20. - P. 2024-2054.

**22.** Azzedine B. Switching of Molecular Spin States in Inorganic Complexes by Temperature, Pressure, Magnetic Field and Light: Towards Molecular Devices / Azzedine B., Gábor M., Galina M. // *European Journal of Inorganic Chemistry*. - 2004. - V. 2004. - №22. - P. 4353-4369.

**23.** Perutz M. F. Stereochemistry of Cooperative Effects in Haemoglobin: Haem–Haem Interaction and the Problem of Allostery / Perutz M. F. // *Nature*. - 1970. - V. 228. - №5273. - P. 726-734.

**24.** Berg J.M. *Biochemistry* / J.M. B., J.L. T., L. S.: New York: W H Freeman, 2002.P.

**25.** Simon J. Phthalocyanines: properties and applications / Simon J., Bassoul P. - New York: VCH, 1989. V. 2P.

**26.** Van Nostrum C. F. Functional supramolecular materials: self-assembly of phthalocyanines and porphyrazines / Van Nostrum C. F., Nolte R. J. M. // *Chemical Communications*. - 1996. - V. 0. - №21. - P. 2385-2392.

**27.** Brian O. R. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films / Brian O. R., Michael G. // *Nature*. - 1991. - V. 353. - №6346. - P. 737-740.

**28.** Imahori H. Donor-Linked Fullerenes: Photoinduced electron transfer and its potential application / Imahori H., Sakata Y. // *Advanced Materials*. - 1997. - V. 9. - №7. - P. 537-546.

**29.** Martín N. C<sub>60</sub>-Based Electroactive Organofullerenes / Martín N., Sánchez L., Illescas B., Pérez I. // *Chemical Reviews*. - 1998. - V. 98. - №7. - P. 2527-2548.

**30.** Sun Y. Fullerides of Pyrrolidine-Functionalized C<sub>60</sub> / Sun Y., Drovetskaya T., Bolskar R. D., Bau R., Boyd P. D. W., Reed C. A. // *The Journal of Organic Chemistry*. - 1997. - V. 62. - №11. - P. 3642-3649.

**31.** Konarev D. V. New Molecular Complexes of Fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> with Tetraphenylporphyrins [M(tpp)], in which M=H<sub>2</sub>, Mn, Co, Cu, Zn, and FeCl / Konarev D. V., Neretin I. S., Slovokhotov Y. L., Yudanov E. I., Drichko N. y. V., Shul'ga Y. M., Tarasov B. P., Gumanov L. L., Batsanov A. S., Howard J. A. K. et al. // *Chemistry – A European Journal*. - 2001. - V. 7. - №12. - P. 2605-2616.

**32.** Majzik A. Functionalization of gold nanoparticles with amino acid,  $\beta$ -amyloid peptides and fragment / Majzik A., Fülöp L., Csapó E., Bogár F., Martinek T., Penke B., Bíró G., Dékány I. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. - 2010. - V. 81. - №1. - P. 235-241.

**33.** Mulder A. Multivalency in supramolecular chemistry and nanofabrication / Mulder A., Huskens J., Reinhoudt D. N. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. - 2004. - V. 2. - №23. - P. 3409-3424.

**34.** Lundquist J. J. The Cluster Glycoside Effect / Lundquist J. J., Toone E. J. // *Chemical Reviews*. - 2002. - V. 102. - №2. - P. 555-578.

**35.** Della Longa S. Fe-Heme Conformations in Ferric Myoglobin / Della Longa S., Pin S., Cortès R., Soldatov A. V., Alpert B. // *Biophysical journal*. - 1998. - V. 75. - №6. - P. 3154-3162.

**36.** Mazalova V. Free small nanoclusters of titanium: XANES study / Mazalova V., Kravtsova A., Yalovega G., Soldatov A., Piseri P., Coreno M., Mazza T., Lenardi C., Bongiorno G., Milani P. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. - 2007. - V. 575. - №1–2. - P. 165-167.

**37.** Мазалова В. Л. Геометрическая и электронная структура малых нанокластеров меди: анализ методом XANES и DFT / Мазалова В. Л., Солдатов А. В. // *Журнал струк. хим.* - 2008. - V. 49. - P. 124-131.

**38.** Bianconi A. XANES spectroscopy. In X-ray absorption: principles, applications and techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES / Bianconi A. - New York: John Wiley & Sons, 1988. P. 573 P.

**39.** Joly Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation / Joly Y. // *Physical Review B*. - 2001. - V. 63. - №12. - P. 125120.

**40.** THIJSEN J. M. Embedding Muffin-Tins into a Finite-Difference Grid / THIJSEN J. M., INGLESFI J. M. // *Europhys. Lett.* - 1994. - V. 27. - №1. - P. 65-70.

**41.** Mansikka-aho J. Effects of the cluster surface on the electronic shell structure: faceting, roughness and softness / Mansikka-aho J., Manninen M., Hammarén E. // *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters.* - 1994. - V. 31. - №4. - P. 253-258.

**42.** Clemenger K. Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters / Clemenger K. // *Physical Review B.* - 1985. - V. 32. - №2. - P. 1359-1362.

**43.** Солдатов А. В. Ближняя область рентгеновского поглощения как источник структурной информации / Солдатов А. В. // *Журнал структурной химии.* - 2008. - V. 49. - P. 105-109.

**44.** Parr R.G.. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules / R.G. Parr, W. Yang: New York Oxford University Press, 1989.P. 333 P.

**45.** Gross R. M. Density Functional Theory, an Approach to the Quantum Many-Body Problem / Gross R. M.: Springer Verlag: Berlin,, 1990.P.

**46.** Ellis D. E. Electronic Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids / Ellis D. E.: Kluwer Academic Publishers:Dordrecht, 1995.P.

**47.** Dunitz J. D. Topics in Current Chemistry / J. D. Dunitz J. D. H., K., Houk, K. N., Ito, S., Lehn, J.-M., Raymond, K.N., Rees, C.W., Thiem, J.; Vögtle, F. D.: Springer: Berlin, 1996. V. 183P.

**48.** Seminario J. M. Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory / Seminario J. M.: Elsevier:Amsterdam, 1996.P.

**49.** Ziegler T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics / Ziegler T. // *Chemical Reviews.* - 1991. - V. 91. - №5. - P. 651-667.

**50.** Ziegler T. The 1994 Alcan Award Lecture Density functional theory as a practical tool in studies of organometallic energetics and kinetics. Beating the heavy metal blues with DFT / Ziegler T. // *Canadian Journal of Chemistry.* - 1995. - V. 73. - №6. - P. 743-761.

**51.** Redfern P. C. Assessment of Modified Gaussian-2 (G2) and Density Functional Theories for Molecules Containing Third-Row Atoms Ga–Kr† /

Redfern P. C., Blaudeau J. P., Curtiss L. A. // The Journal of Physical Chemistry A. - 1997. - V. 101. - №46. - P. 8701-8705.

**52.** Curtiss L. A. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of ionization potentials and electron affinities / Curtiss L. A., Redfern P. C., Raghavachari K., Pople J. A. // The Journal of Chemical Physics. - 1998. - V. 109. - №1. - P. 42-55.

**53.** Baerends E. J. Quantum Chemical View of Density Functional Theory / Baerends E. J., Gritsenko O. V. // The Journal of Physical Chemistry A. - 1997. - V. 101. - №30. - P. 5383-5403.

**54.** Stowasser R. What Do the Kohn–Sham Orbitals and Eigenvalues Mean? / Stowasser R., Hoffmann R. // Journal of the American Chemical Society. - 1999. - V. 121. - №14. - P. 3414-3420.

**55.** Bickelhaupt F. M. Understanding reactivity with Kohn–Sham molecular orbital theory: E2–SN2 mechanistic spectrum and other concepts / Bickelhaupt F. M. // Journal of Computational Chemistry. - 1999. - V. 20. - №1. - P. 114-128.

**56.** Bickelhaupt F. M. Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry / Bickelhaupt F. M., Baerends E. J. // Reviews in Computational Chemistry: John Wiley & Sons, Inc., 2007. - 9780470125922 - C. 1-86.

**57.** Rokhlin V. Rapid solution of integral equations of classical potential theory / Rokhlin V. // Journal of Computational Physics. - 1985. - V. 60. - №2. - P. 187-207.

**58.** Greengard L. A fast algorithm for particle simulations / Greengard L., Rokhlin V. // Journal of Computational Physics. - 1987. - V. 73. - №2. - P. 325-348.

**59.** White C. A., Head-Gordon M. Derivation and efficient implementation of the fast multipole method / White C. A., Head-Gordon M. // The Journal of Chemical Physics. - 1994. - V. 101. - №8. - P. 6593-6605.

**60.** Kudin K. N. A fast multipole method for periodic systems with arbitrary unit cell geometries / Kudin K. N., Scuseria G. E. // Chemical Physics Letters. - 1998. - V. 283. - №1–2. - P. 61-68.

**61.** Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / Kohn W., Sham L. J. // *Physical Review*. - 1965. - V. 140. - №4A. - P. A1133-A1138.

**62.** Payne M. C. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients / Payne M. C., Teter M. P., Allan D. C., Arias T. A., Joannopoulos J. D. // *Reviews of Modern Physics*. - 1992. - V. 64. - №4. - P. 1045-1097.

**63.** Кон В. Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности / Кон В. // *УФН*. - 2002. - V. 172. - №3. - P. 336-348.

**64.** Fuchs M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory / Fuchs M., Scheffler M. // *Computer Physics Communications*. - 1999. - V. 119. - №1. - P. 67-98.

**65.** Guñell M. Importance of the Basis Set for the Spin-State Energetics of Iron Complexes / Guñell M., Luis J. M., Solà M., Swart M. // *The Journal of Physical Chemistry A*. - 2008. - V. 112. - №28. - P. 6384-6391.

**66.** Adler A. D. On the preparation of metalloporphyrins / Adler A. D., Longo F. R., Kampas F., Kim J. // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. - 1970. - V. 32. - №7. - P. 2443-2445.

**67.** Della Longa S. Spin Resolved Multiple Scattering Study on Iron Spin Transition in Metmyoglobin / Della Longa S., Bianconi A., Congiu Castellano A., Girasole M., Kovtun A., P., Soldatov A., V. // *J. Phys. IV France*. - 1997. - V. 7. - №C2. - P. C2-631-C632-632.

**68.** Congiu-Castellano A. Aluminum site structure in serum transferrin and lactoferrin revealed by synchrotron radiation X-ray spectroscopy / Congiu-Castellano A., Boffi F., Della Longa S., Giovannelli A., Girasole M., Natali F., Pompa M., Soldatov A., Bianconi A. // *Biometals*. - 1997. - V. 10. - №4. - P. 363-367.

**69.** Della Longa S. B. P-A3-42 Spin/structure relationships in myoglobin studied by XANES / Della Longa S. B., A.; Congiu-Castellano, A.; Girasole, M.; Soldatov, A.V. // *Progress in Biophysics and Molecular Biology*. - 1996. - V. 65, Supplement 1. - №0. - P. 50.

**70.** Della Longa S. Spin-resolved X-ray absorption near edge structure (XANES) simulation of metmyoglobin / Della Longa S., Girasole M., Congiu Castellano A., Bianconi A., Kovtun A. P., Soldatov A. V. // *European Biophysics Journal*. - 1998. - V. 27. - №6. - P. 541-548.

**71.** Swart M. Performance of the OPBE exchange-correlation functional / Swart M., Ehlers A. W., Lammertsma \* K. // *Molecular Physics*. - 2004. - V. 102. - №23-24. - P. 2467-2474.

**72.** Koenig D. The structure of [alpha]-chlorohemin / Koenig D. // *Acta Crystallographica*. - 1965. - V. 18. - №4. - P. 663-673.

**73.** Mulliken R. S. Electronic Population Analysis on LCAO[Single Bond]MO Molecular Wave Functions. I / Mulliken R. S. // *The Journal of Chemical Physics*. - 1955. - V. 23. - №10. - P. 1833.

**74.** Dobson J. C. Mulliken population analysis and quantum mechanical probability / Dobson J. C., Hinchliffe A. // *Journal of Molecular Structure*. - 1975. - V. 27. - №1. - P. 161-166.

**75.** Vilmercati P. Molecular orientations, electronic properties and charge transfer timescale in a Zn-porphyrin/C70 donor-acceptor complex for solar cells / Vilmercati P., Cudia C. C., Larciprete R., Cepek C., Zampieri G., Sangaletti L., Pagliara S., Verdini A., Cossaro A., Floreano L. et al. // *Surface Science*. - 2006. - V. 600. - №18. - P. 4018-4023.

**76.** Busetto E. The high - energy monochromator for the ALOISA beamline at Elettra / Busetto E., Lausi A., Bernstorff S. // *Review of Scientific Instruments*. - 1995. - V. 66. - №2. - P. 2078-2081.

**77.** Bader R. F. W. Topology of Electron Density and Open Quantum Systems in "Density functional theory" / Bader R. F. W. - New York: Plenum Press: V. 337P. 237-272 P.

**78.** Bader R. F. W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory / Bader R. F. W.: Oxford University Press, Incorporated, 1994.P.

**79.** Bader R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications / Bader R. F. W. // *Chemical Reviews*. - 1991. - V. 91. - №5. - P. 893-928.



**80.** Kononova E. G. The electronic structure of nido-B10H14 and [6-Ph-nido-6-CB9H11]– in terms of Bader’s theory (AIM) / Kononova E. G., Klemenkova Z. S. // *Journal of Molecular Structure*. - 2013. - V. 1036. - №0. - P. 311-317.

**81.** Paskaš Mamula B. Electronic structure and charge distribution topology of MgH<sub>2</sub> doped with 3d transition metals / Paskaš Mamula B., Grbović Novaković J., Radisavljević I., Ivanović N., Novaković N. // *International Journal of Hydrogen Energy* - №0.

**82.** Singh R. N. A combined experimental and quantum chemical (DFT and AIM) study on molecular structure, spectroscopic properties, NBO and multiple interaction analysis in a novel ethyl 4-[2-(carbamoyl)hydrazinylidene]-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylate and its dimer / Singh R. N., Kumar A., Tiwari R. K., Rawat P., Gupta V. P. // *Journal of Molecular Structure*. - 2013. - V. 1035. - №0. - P. 427-440.

**83.** Nekoei A. R. Generalized anomeric effect of  $\alpha$ -chloro-O-oxime ethers; influence of various substitutions by DFT, NBO and AIM studies / Nekoei A. R., Vatanparast M. // *Computational and Theoretical Chemistry*. - 2014. - V. 1029. - №0. - P. 13-20.

**84.** Ramallo-López J. M. Molecular conformation changes in alkylthiol ligands as a function of size in gold nanoparticles: X-ray absorption studies / Ramallo-López J. M., Giovanetti L. J., Requejo F. G., Isaacs S. R., Shon Y. S., Salmeron M. // *Physical Review B*. - 2006. - V. 74. - №7. - P. 073410.

**85.** Zhang P. X-Ray Studies of the Structure and Electronic Behavior of Alkanethiolate-Capped Gold Nanoparticles: The Interplay of Size and Surface Effects / Zhang P., Sham T. K. // *Physical Review Letters*. - 2003. - V. 90. - №24. - P. 245502.

**86.** Roux S. Characterization of Dihydrolipoic Acid Capped Gold Nanoparticles, and Functionalization by the Electroluminescent Luminol / Roux S., Garcia B., Bridot J.-L., Salomé M., Marquette C., Lemelle L., Gillet P., Blum L., Perriat P., Tillement O. // *Langmuir*. - 2005. - V. 21. - №6. - P. 2526-2536.

**87.** Bresch H. Elastic light scattering from free sub-micron particles in the soft X-ray regime / Bresch H., Wassermann B., Langer B., Graf C., Flesch R., Becker

U., Osterreicher B., Leisner T., Ruhl E. // *Faraday Discussions*. - 2008. - V. 137. - №0. - P. 389-402.

**88.** Montalti M. Kinetics of Place-Exchange Reactions of Thiols on Gold Nanoparticles / Montalti M., Prodi L., Zaccheroni N., Baxter R., Teobaldi G., Zerbetto F. // *Langmuir*. - 2003. - V. 19. - №12. - P. 5172-5174.

**89.** Wojczykowski K. Amphiphilic Trithiols  $\text{RC}(\text{CH}_2\text{SH})_3$  / Wojczykowski K., Jutzi P. // *Synlett*. - 2006. - V. 2006. - №01. - P. 0039-0040.

**90.** Matoba M. Preparation and Application of Odorless 1,3-Propanedithiol Reagents / Matoba M., Kajimoto T., Nishide K., Node M. // *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. - 2006. - V. 54. - №1. - P. 141-146.

**91.** Frahm R. X - ray undulator beamline BW1 at DORIS III / Frahm R., Weigelt J., Meyer G., Materlik G. // *Review of Scientific Instruments*. - 1995. - V. 66. - №2. - P. 1677-1680.

**92.** Grimme S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *The Journal of Chemical Physics*. - 2010. - V. 132. - №15. - P. 154104-154119.

**93.** Qiu N.-X. Adsorption of methane on carbon models of coal surface studied by the density functional theory including dispersion correction (DFT-D3) / Qiu N.-X., Xue Y., Guo Y., Sun W.-J., Chu W. // *Computational and Theoretical Chemistry*. - 2012. - V. 992. - №0. - P. 37-47.

**94.** Mo J.-J. Quantum chemical studies on adsorption of  $\text{CO}_2$  on nitrogen-containing molecular segment models of coal / Mo J.-J., Xue Y., Liu X.-Q., Qiu N.-X., Chu W., Xie H.-P. // *Surface Science*. - 2013. - V. 616. - №0. - P. 85-92.

**95.** Ogorodnikova N. A. On invariance of the Mulliken substituent-induced charge changes in quantum-chemical calculations of different levels / Ogorodnikova N. A. // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. - 2009. - V. 894. - №1-3. - P. 41-49.

**96.** Téllez Soto C. A. Surface enhanced Raman scattering, electronic spectrum and Mulliken charge distribution in the normal modes of bis(diethyldithiocarbamate)zinc(II) complex / Téllez Soto C. A., Costa Jr A. C., Ramos J. M., Versiane O., Ondar G. F., Ferreira G. B., Fávero P. P., Rangel J. L.,

Raniero L., Bueno Costa G. et al. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. - 2013. - V. 110. - №0. - P. 443-449.

**97.** Arunagiri C. Vibrational spectroscopic (FT-IR and FT-Raman), first-order hyperpolarizability, HOMO, LUMO, NBO, Mulliken charges and structure determination of 2-bromo-4-chlorotoluene / Arunagiri C., Arivazhagan M., Subashini A. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. - 2011. - V. 79. - №5. - P. 1747-1756.

**98.** Bendic C. Analysis of actinomycin D–DNA model complexes using a quantum-chemical criterion: Mulliken overlap populations / Bendic C., Enache M., Volanschi E. // *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. - 2005. - V. 24. - №1. - P. 10-16.

**99.** Benniston A. C. Intramolecular charge-transfer interactions in a julolidine–Bodipy molecular assembly as revealed via <sup>13</sup>C NMR chemical shifts / Benniston A. C., Clift S., Harriman A. // *Journal of Molecular Structure*. - 2011. - V. 985. - №2–3. - P. 346-354.

**100.** Mayer I. Charge, bond order and valence in the AB initio SCF theory / Mayer I. // *Chemical Physics Letters*. - 1983. - V. 97. - №3. - P. 270-274.

**101.** Yadav L. S. Bond order and valence: Analogy between the mayer and the eigenvalue treatments / Yadav L. S., Yadav J. S. // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. - 1988. - V. 165. - №3–4. - P. 289-295.

**102.** Sizova O. V. Quantum chemical study of the bond orders in the ruthenium, diruthenium and dirhodium nitrosyl complexes / Sizova O. V., Sokolov A. Y., Skripnikov L. V., Baranovski V. I. // *Polyhedron*. - 2007. - V. 26. - №16. - P. 4680-4690.

**103.** Hung Y.-M. Bonding properties and isomeric conversion pathways of singlet BeSi<sub>4</sub> clusters / Hung Y.-M., Chen S.-S., Huang Y.-C. // *Computational and Theoretical Chemistry*. - 2013. - V. 1008. - №0. - P. 39-45.

**104.** Sawhney K. J. S. PGM beamline with constant energy resolution mode for U49-2 undulator at BESSY-II / Sawhney K. J. S., Senf F., Gudat W. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. - 2001. - V. 467–468, Part 1. - №0. - P. 466-469.

**105.** Flesch R. Dynamic Stabilization in  $1\sigma_{\{u\}} \rightarrow 1\pi_{\{g\}}$  Excited Nitrogen Clusters / Flesch R., Pavlychev A. A., Neville J. J., Blumberg J., Kuhlmann M., Tappe W., Senf F., Schwarzkopf O., Hitchcock A. P., Rühl E. // Physical Review Letters. - 2001. - V. 86. - №17. - P. 3767-3770.

**106.** Sette F. Determination of intramolecular bond lengths in gas phase molecules from K shell shape resonances / Sette F., Stohr J., Hitchcock A. P. // The Journal of Chemical Physics. - 1984. - V. 81. - №11. - P. 4906-4914.

**107.** Mammen M. Polyvalent Interactions in Biological Systems: Implications for Design and Use of Multivalent Ligands and Inhibitors / Mammen M., Choi S.-K., Whitesides G. M. // Angewandte Chemie International Edition. - 1998. - V. 37. - №20. - P. 2754-2794.

### Список основных публикаций автора

A1. **Suchkova, S.A.** The role of spin state on the local atomic and electronic structures of some metalloporphyrin complexes / S.A. Suchkova, K. Dziedzic-kocurek, A. Soldatov, M.J. Stillman // Journal of Physics: Conference Series. - 2009. - V.190. – 012211.

A2. **Suchkova, S.A.** Analysis of the nitrogen K-Edge X-Ray Absorption Spectra of Zn-porphyrin/C70-fulleren complex for solar cells / S.A. Suchkova, C. Castellarin-Cudia, A. Soldatov // Journal of Physics: Conference Series. – 2009. – V. 190. - 012137.

A3. **Сучкова, С.А.** Функционализация наночастиц золота длинноцепочечными тиол- и аминокислотными лигандами: исследование локальной атомной и электронной структуры связи лиганд-золото / С.А. Сучкова, О.Е. Положенцев, Н.Ю. Смоленцев, А.А. Гуда, В.Л.Мазалова, К.Граф, Э. Рюль, И.Н.Щербаков, А.В.Солдатов // Инженерный вестник дона. - 2013. - № 3. - Режим доступа: - <http://ivdon.ru/magazine/archive/n3y2013/1868>.

A4. **Suchkova, S.A.** The role of spin state on the local atomic and electronic structures of some metalloporphyrin complexes: Book of abstracts The 14th International Conference On X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS14), 26-31

July, 2009, Camerino, Italy / S.A. Suchkova, K. Dziedzic-kocurek, A. Soldatov, M.J. Stillman. – Camerino: PUBLICOLOR s.n.c. di Mosciatti S. & Pelagalli S., 2009. – P.134.

A5. **Suchkova, S.A.** Analysis of the nitrogen *K*-edge X-ray absorption spectra of Zn-porphyrin/ $C_{70}$ -fullerene complex for solar cells: Book of abstracts The 14th International Conference On X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS14), 26-31 July, 2009, Camerino, Italy / S.A. Suchkova, C. Castellarin-Cudia, A. Soldatov. – Camerino: PUBLICOLOR s.n.c. di Mosciatti S. & Pelagalli S., 2009. – P.190.

A6. **Сучкова, С.А.** Локальная атомная структура нанобиообъектов: анализ спектров XANES и математическое моделирование металлопорфириновых комплексов / Сучкова С.А., Солдатов А.В., Джеджик-Кочурек К., Кастелларин-Кудиа К. // Тезисы докладов участников международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий (I международный форум по нанотехнологиям – 2008) (Москва, 3-5 декабря 2008 г. ). - С. 555-556.

A7. **Сучкова, С.А.** Молекулярная ориентация и физические свойства пленок ZnTPP/ $C_{70}$  / Сучкова С.А., К.Кастелларин-Кудиа, Солдатов А.В. // Сборник аннотаций работ: 6-я Курчатовская молодежная научная школа. — РНЦ Курчатовский институт Москва, 2008. — С. 209.

A8. **Сучкова, С.А.** Локальная атомная структура нанобиообъектов: анализ спектров XANES и математическое моделирование металлопорфириновых комплексов / Сучкова С.А. // Тезисы докладов: V ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр южного научного центра РАН. – Издательство ЮНЦ РАН Ростов-на-Дону, 2009. – С. 227

A9. **Сучкова, С.А.** Исследование геометрической и электронной структуры комплекса Zn-порфирина/ $C_{70}$  для солнечных элементов методом XANES /Сучкова С.А., Солдатов А.В., Castellarin-Cudia С. // Сб. тез. докл.. II

Всероссийской конференции "Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях". — М.: Изд-во МИФИ, 2009. — С. 397.

A10. **Сучкова, С.А.** Исследование локальной атомной и электронной структуры некоторых металлопорфириновых комплексов / Сучкова С.А. // Сборник материалов докладов 7-й всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых Молодежь России – будущее российской науки. — Т. 1. — Изд-во ЦВВР Ростов-на-Дону, 2009. — С. 163.

A11. **Сучкова, С.А.** Многомасштабное компьютерное моделирование в нано-био-медицинских технологиях / С.А. Сучкова, А.В. Солдатов, М.А.Солдатов // Труды XIII-ой Всероссийской школы-семинара "Современные проблемы математического моделирования" (Дюрсо-09). — Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2009. — С. 509.

A12. **Сучкова, С.А.** Биологическая фотосистема II: изучение геометрической структуры методом XANES и расчет электронных свойств / Сучкова С.А., Солдатов А.В., I. Zaharieva, H. Dau // Тезисы докладов симпозиума «Нанотехнологии - 2009». – Таганрог: Изд-во Технологическ. ин-та ЮФУ, Таганрог. – 2009. – С. 87-88.

A13. **Сучкова, С.А.** Малые молекулярные комплексы как активный центр биологической фотосистемы II: СИ изучение и многомасштабное компьютерное моделирование / С.А. Сучкова, А.В. Солдатов, I. Zaharieva, H. Dau // Сб. тез. докл. участников второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий II Международного форума по нанотехнологиям. – Изд-во RUSNANO Москва, 2009. – С. 815.

A14. **Сучкова, С.А.** Локальная атомная структура марганцевых комплексов (ФСII): анализ спектров XANES и XES / С.А. Сучкова // Тезисы докладов: VI ежегодная научная конференция студентов и аспирантов базовых кафедр южного научного центра РАН. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2010. – С. 260-261.

A15. **Сучкова, С.А.** Марганцевые комплексы как модели биологических активных центров (Фотосистема II): изучение методами рентгеновской спектроскопии поглощения XANES, рентгеновской эмиссионной спектроскопии XES и теории функционала электронной плотности / Сучкова С.А. Солдатов А.В., Смоленцев Г.Ю., Dau H., Zaharieva I. // Тез. докл. XX Всероссийск. конф. "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь, 2010". – Новосибирск: Изд-во Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2010. – С. 156.

A16. **Сучкова, С.А.** Современные объекты нано-био-технологий: изучение с помощью спектроскопии XANES / Сучкова С.А. // Сборник материалов докладов 8-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых "Молодежь России – будущее российской науки". — Ростов-на-Дону: Изд-во ЦВВР, 2009. — С. 94.

A17. **Сучкова, С.А.** Локальная и электронная структура наночастиц SiO<sub>2</sub> функционализированных метионином: XANES и DFT анализ / Ю.С. Подковырина, А.В. Солдатов, М.А. Солдатов, С.А. Сучкова // Тезисы докладов VIII Национальной конференции "Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии — Москва, 2011. — С. 75.

A18. **Сучкова, С.А.** Локальная и электронная структура мультивалентно связанных аминоклиантов с наночастицами благородных металлов: исследование методами СИ и теоретический анализ / С.А.Сучкова, К. Граф, Э. Рюль, А.В. Солдатов. // Тез. докл. VIII Национальной конференции "Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-когнитивные технологии". — Москва, 2011. — С. 82.

A19. **Сучкова, С.А.** Наночастицы золота, функционализированные меркаптокарбоновыми кислотами – изучение методом XANES / Сучкова С.А. // Тезисы докладов: VIII Ежегодная научная конференция студентов и

аспирантов базовых кафедр южного научного центра РАН. – Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2012. – С. 260-261.

A20. **Suchkova, S.A.** Theoretical simulation approaches as powerful tools for the comprehensive analysis of functionalization of gold nanoparticles by long alkyl chain molecular ligands / Suchkova S. A., Soldatov A.V., Dr. Eckart Ruehl. // Abstracts of Lecturers and Young Scientists: Second China-Russia Conference Numerical Algebra with Applications. –Rostov-on-Don, 2013. - P. 124-126.

A21. **Suchkova, S.A.** XANES and DFT study of thiol and amine-stabilized gold nanoparticles / S.A. Suchkova, A.V. Soldatov, E.Ruehl. // Abstract book: German-Russian Interdisciplinary Workshop “Nanodesign: Physics, Chemistry, Computer Modeling”. - Southern Federal University Publishing Rostov-on-Don, 2013. – P. 78.