

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ

УДК 548.312 : 544.121.2

ПРОСТОРОВА БУДОВА НАНОЧАСТИНОК БІНАРНИХ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК СКЛАДУ АВ

А.Г. Гребенюк

*Институт хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ, Україна, e-mail: grebenyuk_ag@ukr.net*

Роботу присвячено визначенню точкових груп симетрії мінімальних моделей стехіометричних наночастинок бінарних неорганічних сполук складу АВ, які зберігають ознаки кристалічності. Розглянуто класифікацію наночастинок, що належать до неповно-валентних, нормально-валентних та гіпервалентних структур, за просторовою будовою, структурним та структурно-валентним типом. Виконано аналіз застосування методів квантової хімії для передбачення структурної стабільності молекулярних моделей твердих тіл.

Вступ

Теоретичне моделювання просторової будови та властивостей кристалів та наночастинок набуло на сьогодні великого поширення, оскільки є необхідним для глибшого розуміння природи хімічного зв'язку в твердих тілах та передбачення існування досі невідомих структур. Ці моделі мають відповідати щонайменше таким умовам: стехіометричний склад і електронейтральність, наявність парної кількості електронів у моделі, збереження ознак кристалічності і симетрії кристала, збереження топології хімічних зв'язків, притаманної кристалу, для моделей з оптимальною геометрією [1, 2].

Аналіз літературних даних та власний досвід свідчить, що на сьогодні запропоновані і більш-менш детально вивчені молекулярні моделі твердих тіл та наночастинок сполук, що належать до структурних типів NaCl, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂. Більша ж частина структур досі залишається поза увагою дослідників. Згідно результатів попередніх досліджень, однією з причин такої ситуації є необхідність розгляду моделей досить великих розмірів (що складаються щонайменше з декількох десятків формульних одиниць), що обмежує застосування сучасних методів розрахунку високого рівня. В роботах [3–10] досліджено зв'язок складу і просторової структури наночастинок різної симетрії.

Мета роботи полягає у визначенні реальних точкових груп симетрії стехіометричних наночастинок бінарних неорганічних сполук складу АВ, які зберігають ознаки кристалічності. Систематичні квантовохімічні розрахунки відповідних періодичних систем (нескінченних кристалів) виконані в роботі [11]. Задачі дослідження передбачають класифікацію наночастинок за просторовою будовою, визначення структурних та структурно-валентних типів, порівняльний аналіз координаційних чисел глибинних та поверхневих атомів для неповновалентних, нормальновалентних та гіпервалентних структур, аналіз застосування методів квантової хімії для вивчення структурної стабільності, електронної будови та енергетичних характеристик молекулярних моделей твердих тіл.

В роботі визначено точкові групи симетрії мінімальних моделей стехіометричних наночастинок бінарних неорганічних сполук, які зберігають ознаки

кристалічності і мають склад АВ (33 структурних типи). Виконано вибірковий аналіз стабільності структури молекулярних моделей наночастинок деяких бінарних сполук, просторову будову кристалів яких описано в роботі [12].

Запропоновані молекулярні моделі бінарних сполук з хімічними зв'язками різного типу можна розглядати лише як структури зі стартовою геометрією, які можна використати у квантовохімічних розрахунках. До проведення таких розрахунків не можна бути впевненим, що в умовах оптимізації геометричних параметрів зміняться лише їхні числові значення, але збережеться топологія моделі. Це особливо актуально, коли поверхневі атоми моделі мають низькі координаційні числа. Якщо до складу речовини, яка моделюється, входять атоми перехідних елементів, включаючи лантаноїди та актиноїди, відкритим залишається питання про мультиплетність основного стану моделі.

Результати та їхнє обговорення

Нееквівалентність катіонних та аніонних позицій в кристалах зазвичай дає можливість побудувати сімейство молекулярних моделей. Класифікація наночастинок за їхньою просторовою будовою та точковою групою симетрії має брати до уваги можливу симетрію та стехіометрію скінчених кристалів.

Розглянемо просторову будову, склад та симетрію мінімальних стехіометричних моделей наночастинок бінарних сполук, що належать до досліджених структурних типів. *Щільноупаковані структури.* Просторова симетрія кристалів сполук типу АВ зі щільноупакованою структурою та точкова симетрія молекулярних моделей їхніх наночастинок наведені в табл. 1. Структурний тип хлориду натрію (В1) варто поділяти на чотири структурно-валентні типи в залежності від валентності елементів, що входять до складу цих сполук (в NaCl метал та неметал є одновалентними, в MgO - двовалентними, ScN - тривалентними, TiC - чотиривалентними), оскільки в об'ємі кристала всі атоми гексакоординовані. Але на поверхні наночастинок координаційне число атомів може зменшуватись до 3, що призведе до появи у випадку ScN та його структурно-валентних аналогів одинарного ковалентного зв'язку, а у випадку TiC – до підвищення кратності поверхневих зв'язків до величини, більшої за одиницю; в умовах оптимізації геометричних параметрів ця обставина призведе до істотного скорочення таких міжатомних відстаней і спотворення геометрії. В літературі описано низку молекулярних моделей кубічного типу галогенідів лужних металів [13–15], хлориду срібла [16], оксиду магнію [17] та деяких інших сполук. Аналіз просторової будови (тут і далі – стартова геометрія) цих моделей (рис. 1, а) свідчить, що симетрія позиції іонів у кристалі (O_h) істотно вища за найвищу точкову групу симетрії стехіометричних кластерів (T_d). Дослідження залежності повної енергії наночастинок від її форми дає можливість визначити величини енергії утворення кристала за результатами розрахунку малих частинок [18].

Побудова молекулярних моделей речовин, що належать до структурного типу хлориду цезію (В2), є нетривіальною задачею, а їхній склад можна визначити, побудувавши систему рівнянь, які мають безліч розв'язків [19]. Найвища симетрія стехіометричних частинок хлориду цезію – тетрагональна (рис. 1, б); в цій моделі лише два атоми цезію мають природне координаційне оточення. Якщо замінити позиції атомів цезію на позиції атомів хлору і навпаки, одержимо іншу модель, тотожну вихідній за складом, в якій, навпаки, два атоми хлору мають природне координаційне оточення атомів. Оптимізація геометрії методом МНДП зберігає симетрію цих моделей [19].

Кластерні моделі сульфідів цинку, кристали якого мають дві поліморфні модифікації – сфалерит та вюрцит, детально досліджені експериментальними та теоретичними методами [20–22]. Для наночастинок сфалериту (В3) існує теоретична

можливість зберегти характерну для іонів кристала тетраедричну симетрію, але наявність двокоординованих атомів на його поверхні має призводити до спотворення форми в умовах оптимізації геометрії (рис. 1, *в*). Для вюрциту (B4) гексагональна симетрія кристала (але тригональна для іонів) знижується до тригональної у випадку стехіометричної наночастинки (рис. 1, *з*). Мінімальний розмір наночастинки в обох випадках майже однаковий.

Таблиця 1. Просторова симетрія кристалів сполук типу АВ та точкова симетрія молекулярних моделей їхніх наночастинок (щільноупаковані структури)

Сполука	Просторова група кристала	Склад наночастинки	Точкова група симетрії наночастинки
NaCl (B1)	Fm(-3)m – O _h ⁵	Na ₃₂ Cl ₃₂	T _d
CsCl (B2)	Pm(-3)m – O _h ¹	Cs ₁₂ Cl ₁₂	D _{4h}
Сфалерит ZnS (B3)	Fm(-3)m – T _d ²	Zn ₄₀ S ₄₀	T _d
Вюрцит ZnS (B4)	P6 ₃ mc	Zn ₄₁ S ₄₁	C _{3v}
NiAs (B8 ₁)	P6 ₃ /mmc – D _{6h} ⁴	Ni ₄₂ As ₄₂	D _{3h}
WC (B _h)	P(-6)m2	W ₄₂ C ₄₂	D _{3h}
TiAs (B _i)	P6 ₃ /mmc – D _{6h} ⁴	Ti ₃₆ As ₃₆	C ₃
MnP (B31)	Pnma – D _{2h} ¹⁶	Mn ₈ P ₈	C _s
FeSi	P2 ₁ 3	Fe ₃₂ Si ₃₂	C ₃

Наявність зв'язків метал–метал є важливим фактором стабілізації структури наночастинок арсеніду нікелю, карбіду вольфраму та їхніх аналогів. Симетрія наночастинок арсеніду нікелю (B8₁) тригональна на відміну від гексагональної для позицій іонів у кристалі, а поверхневі атоми щонайменше трикоординовані, що забезпечує збереження топології в умовах оптимізації геометрії (рис. 1, *д*). Наночастинки карбіду вольфраму (B_h) мають на поверхні частину двокоординованих атомів, що свідчить про їхню меншу стабільність (рис. 1, *е*). Через зв'язки метал–метал енергетично найвигодніша мультиплетність наночастинок не може бути визначена заздалегідь, до виконання квантовохімічних розрахунків. Виконані нами розрахунки методом Хартрі-Фока з базисним набором SBKJC просторової та електронної будови кластерів складу Ni₄₂As₄₂ засвідчили, що їх основний стан є синглетним.

Утворення наночастинок арсеніду титану (B_i) (рис. 1, *є*) та фосфіду мангану (B31) (рис. 1, *ж*) супроводжується зниженням симетрії, причому частина атомів поверхні є двокоординованими, що свідчить про певну нестабільність таких структур.

Порівнюючи просторову будову елементарної комірки та стехіометричних наночастинок силіциду заліза, можна дійти висновку, що склад елементарної комірки та найменшої наночастинки силіциду заліза (вона складається з 32 формульних одиниць) збігається, змінюється лише орієнтація осей симетрії. Отже, симетрія позиції атомів в кристалі та симетрія наночастинки однакова. В роботі [23] досліджувалась електронна будова частинок значно меншого розміру, які містять лише 7 формульних одиниць.

Каркасні структури. Просторова симетрія кристалів сполук типу АВ з каркасною структурою та точкова симетрія молекулярних моделей їхніх наночастинок наведені в табл. 2. Оксид берилію має декілька поліморфних модифікацій. При

побудові сфероподібних моделей наночастинок β -модифікації (рис. 2, а) виявляється, що склад елементарної комірки та найменшої наночастинки цієї речовини збігається, однак симетрія позиції атомів в кристалі та симетрія наночастинки різняться між собою (у моделі наночастинки втрачаються осі 4-го порядку).

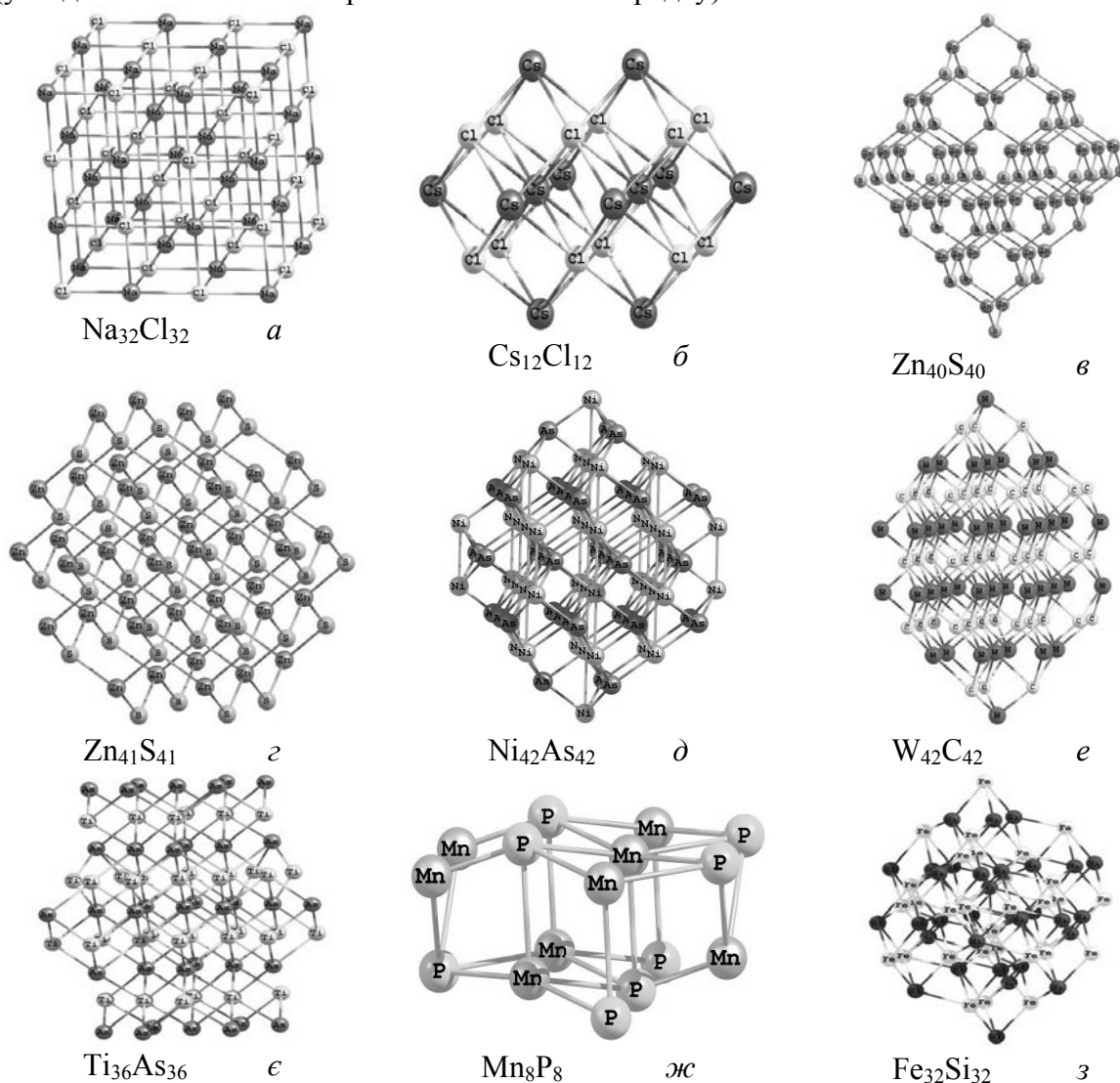


Рис. 1. Просторова будова стехіометричних молекулярних моделей щільноупакованих структур бінарних сполук складу АВ.

Структура монооксиду ніобію є похідною від структури хлориду натрію і характеризується наявністю вакансій, так що атоми ніобію та кисню мають квадратну координацію. Мінімальна молекулярна модель цієї речовини, яка зберігає октаедричну симетрію, притаманну кристалу, складається з 60 формульних одиниць (рис. 2, б).

Досить своєрідною є просторова організація кристалів оксиду двовалентної міді, в яких координаційне оточення атомів металу близьке до квадратного, а атомів кисню – до тетраедричного. Мінімальна молекулярна модель речовини (рис. 2, в) складається з 12 формульних одиниць і має симетрію, нижчу від симетрії кристала. Молекулярні моделі моносульфиду платини (рис. 2, з), що складається з 24 формульних одиниць, та сульфиду паладію (рис. 2, д), яка утворена 12 молекулами, зберігають близьке до квадратного координаційне оточення атомів металу та майже правильне тетраедричне оточення атомів сірки, однак мають осі симетрії лише другого порядку. Мінімальна

молекулярна модель наночастинки сполуки CdSb (рис. 2, *e*) складається лише з 8 формульних одиниць, але її симетрія є істотно нижчою від симетрії кристала.

Таблиця 2. Просторова симетрія кристалів сполук типу АВ та точкова симетрія молекулярних моделей їхніх наночастинок (каркасні структури)

Сполука	Просторова група кристала	Склад наночастинки	Точкова група симетрії наночастинки
В-BeO	$P4_2/mnm - D_{4h}^{14}$	$Be_{40}O_{40}$	D_{2h}
NbO	$Pm(-3)m - O_h^1$	$Nb_{60}O_{60}$	O_h
CuO (B26)	$C2/c - C_{2h}^6$	$Cu_{12}O_{12}$	C_i
PtS (B17)	$P4_2/mmc - D_{4h}^9$	$Pt_{24}S_{24}$	D_{2h}
PdS (B34)	$P4_2/m - C_{4h}^2$	$Pd_{12}S_{12}$	C_{2h}
CdSb (B _e)	$Pbca - D_{2h}^{15}$	Cd_8Sb_8	C_i

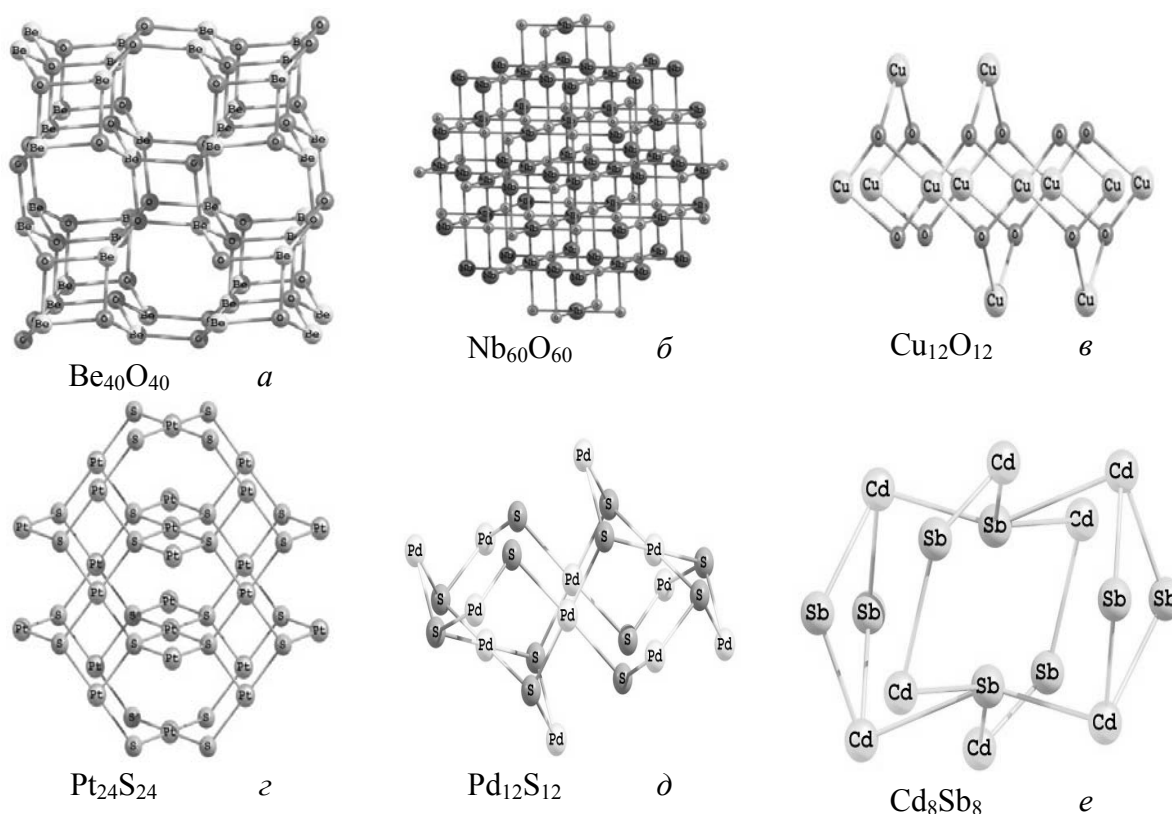


Рис. 2. Просторова будова стехіометричних молекулярних моделей каркасних структур бінарних сполук складу АВ.

Шаруваті структури. Просторова симетрія кристалів сполук типу АВ з шаруватою структурою та точкова симетрія молекулярних моделей їхніх наночастинок наведені в табл. 3. Стехіометричні молекулярні моделі наночастинок нітриду бору (рис. 3, *a*) та моносulfіду олова (рис. 3, *б*) мають симетрію, нижчу від симетрії кристала, і утворені одним кристалічним шаром.

В моделях наночастинок монооксиду свинцю (рис. 3, *в*) внутрішні атоми свинцю та кисню зберігають природне координаційне оточення. Шляхом квантовохімічних

розрахунків [24] показано, що вони є стабільними в умовах оптимізації геометричних параметрів.

Таблиця 3. Просторова симетрія кристалів та точкова симетрія молекулярних моделей шаруватих структур сполук типу АВ

Сполука	Просторова група кристала	Склад наночастинки	Точкова група симетрії наночастинки
BN (B _k)	$P6_3/mmc - D_{6h}^4$	B ₁₂ N ₁₂	D _{3h}
SnS (B29)	$Pnma - D_{2h}^{16}$	Sn ₁₀ S ₁₀	C _s
PbO (B10)	P4/nmm	Pb ₆ O ₆	C _{2h}
MoB (B _g)	$I4_1/amd - D_{4h}^{19}$	Mo ₁₂ B ₁₂	C _{2v}
CrB (B33)	$Cmmm - D_{2h}^{17}$	Cr ₈ B ₈	C _{2h}
FeB (B27)	Pnma	Fe ₆ B ₆	C _s
TlF (B24)	$Fmmm - D_{2h}^{23}$	Tl ₃₂ F ₃₂	D ₂
CuS (B18)	$P6_3/mmc - D_{6h}^4$	Cu ₃₂ S ₃₂	C _{2v}

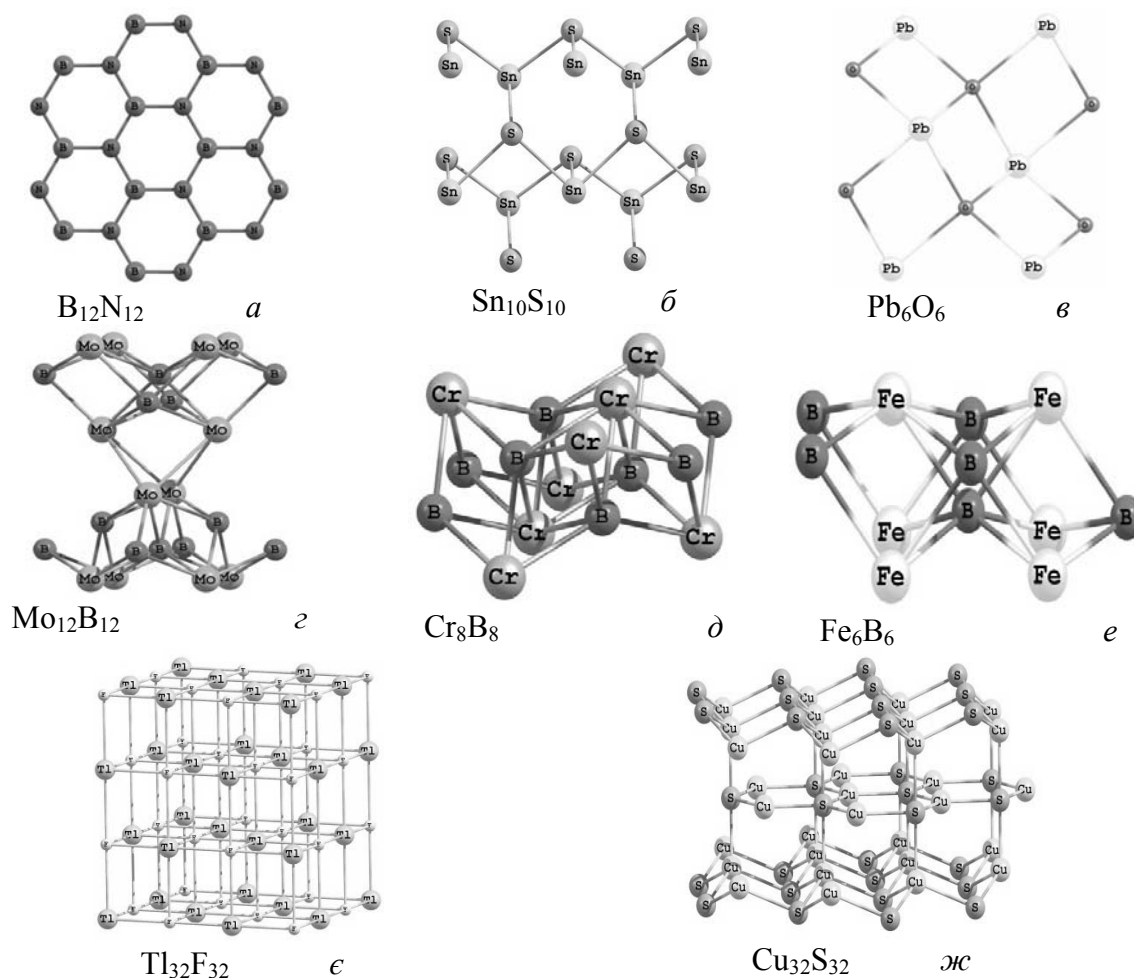


Рис. 3. Просторова будова стехіометричних молекулярних моделей шаруватих структур бінарних сполук складу АВ.

Структура монобориду молібдену характеризується наявністю зв'язків метал – метал. Мінімальна модель наночастинки речовини, яка складається з 12 формульних одиниць (рис. 3, *з*), має вісь симетрії другого порядку, а не четвертого, що притаманно нескінченному кристалу. Структура бориду хрому дозволяє зберегти вісь другого порядку при побудові молекулярної моделі (вона складається з 8 формульних одиниць, див. рис. 3, *д*). Модель наночастинки бориду заліза (рис. 3, *е*) зберігає площину симетрії.

Структура фториду талію дуже близька до структури хлориду натрію і відрізняється від неї збільшеною міжплощинною відстанню. Побудова молекулярної моделі кристала (рис. 3, *є*) можлива із збереженням осі симетрії другого порядку. В роботі [25] виконано квантовохімічні розрахунки молекулярних моделей аналогічного за просторовою будовою моноїодиду талію.

Попри просту стехіометричну формулу, моносольфід міді має досить складну структуру, в якій атоми міді мають різне координаційне оточення та різний ступінь окиснення. Мінімальна молекулярна модель речовини (рис. 3, *ж*) зберігає лише вісь другого порядку замість шостого, властивого кристалу.

Ланцюгові структури. Просторова симетрія кристалів сполук типу АВ з ланцюговою структурою та точкова симетрія молекулярних моделей їхніх наночастинок наведені в табл. 4. В структурі моноселеніду талію половина атомів металу має тетраедричне координаційне оточення, інша половина утворює квадратну антипризму. За результатами квантовохімічних розрахунків періодичних структур [26] склад сполуки більш правильно описувати формулою $Tl(I)Tl(III)Se_2$. Мінімальна модель наночастинки моноселеніду талію (рис. 4, *а*) зберігає вісь четвертого порядку і складається з 12 формульних одиниць.

Таблиця 4. Просторова симетрія кристалів та точкова симетрія молекулярних моделей ланцюгових структур сполук типу АВ

Сполука	Просторова група кристала	Склад наночастинки	Точкова група симетрії наночастинки
TlSe (B37)	$I4/mcm - D_{4h}^{18}$	$Tl_{12}Se_{12}$	C_{4h}
AuI	$I4_1/amd - D_{4h}^{19}$	Au_6I_6	C_s
GeS (B16)	Pnma	Ge_8S_8	C_s
HgS (B9)	$P3_221$	Hg_4S_4	C_2
NiS (B13)	$R3m - C_{3v}^5$	Ni_9S_9	C_{3v}

Структура кристалів моноїодиду золота складається із паралельних зигзагоподібних ланцюгів, між якими наявні ван-дер-ваальсівські зв'язки. Мінімальна молекулярна модель (рис. 4, *б*) наночастинок речовини складається із шести формульних одиниць і має площину симетрії. Модель наночастинки моносольфідру германію (рис. 4, *в*) також зберігає площину симетрії, притаманну кристалу. В роботі [27] виконано квантовохімічні розрахунки аморфної форми речовини. Структура моносольфідру ртуті теж містить зигзагоподібні ланцюги, в яких можна виділити майже плоскі фрагменти, які зберігають вісь симетрії другого порядку; такі фрагменти, що складаються з чотирьох формульних одиниць, можуть слугувати найпростішими молекулярними моделями речовини (рис. 4, *г*).

Одна з модифікацій моносольфіду нікелю – міллерит – має трубчасту структуру. Мінімальна молекулярна модель цієї сполуки (рис. 4, *д*) складається з 9 формульних одиниць і зберігає вісь симетрії третього порядку.

Особливості просторової будови наночастинок бінарних інтерметалідів. Просторова симетрія кристалів інтерметалідів типу АВ з ланцюговою структурою та точкова симетрія молекулярних моделей їхніх наночастинок наведені в табл. 5. Мінімальна молекулярна модель наночастинок сполуки η -AgZn (рис. 5, *а*) складається з 12 формульних одиниць і зберігає вісь симетрії третього порядку, притаманну кристалу. Такого ж розміру модель (рис. 5, *б*) відтворює основні риси структури сполуки γ -CuTi, яка має вісь симетрії другого порядку, тоді як нескінченний кристал – четвертого. Аналогічним чином, модель наночастинок сполуки AuCd також складається з 12 формульних одиниць, але зберігає вісь симетрії другого порядку та площину симетрії.

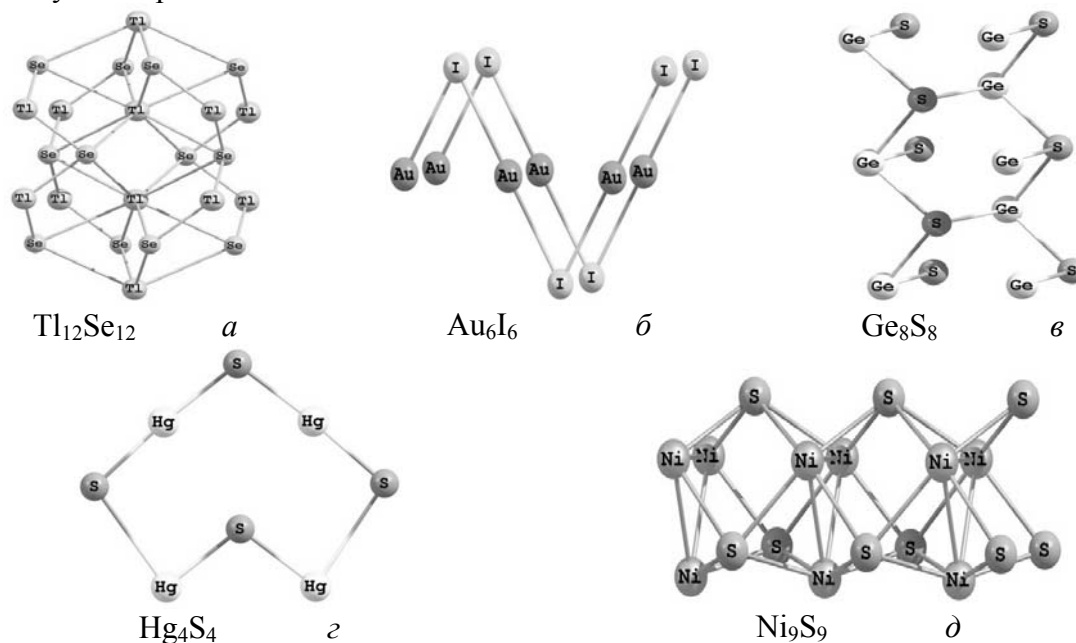


Рис. 4. Просторова будова стехіометричних молекулярних моделей ланцюгових структур бінарних сполук складу АВ.

Таблиця 5. Просторова симетрія кристалів та точкова симетрія молекулярних моделей інтерметалічних сполук типу АВ.

Сполука	Просторова група кристала	Склад наночастинок	Точкова група симетрії наночастинок
H-AgZn (B _б)	P(-3) – C _{3i} ¹	Ag ₁₂ Zn ₁₂	C ₃
γ -CuTi (B11)	P4/nmm	Cu ₁₂ Ti ₁₂	C _{2v}
AuCd (B19)	Pmma	Au ₁₂ Cd ₁₂	C _{2h}
NaTl (B32)	Fd(-3)m	Na ₂₆ Tl ₂₆	S ₆
CoSn (B35)	P6/mmm – D _{6h} ¹	Co ₁₀ Sn ₁₀	D _{2h}

Побудова мінімальної стехіометричної молекулярної моделі бінарної фази складу NaTl вимагає використання 26 формульних одиниць (рис. 5, *з*); така модель має точкову групу симетрії S₆. Нарешті, просторову будову фази CoSn можна відтворити за допомогою молекулярної моделі, яка складається з 10 формульних одиниць (рис. 5, *д*) і

зберігає вісь симетрії другого порядку замість осі шостого порядку, яка притаманна кристалу.

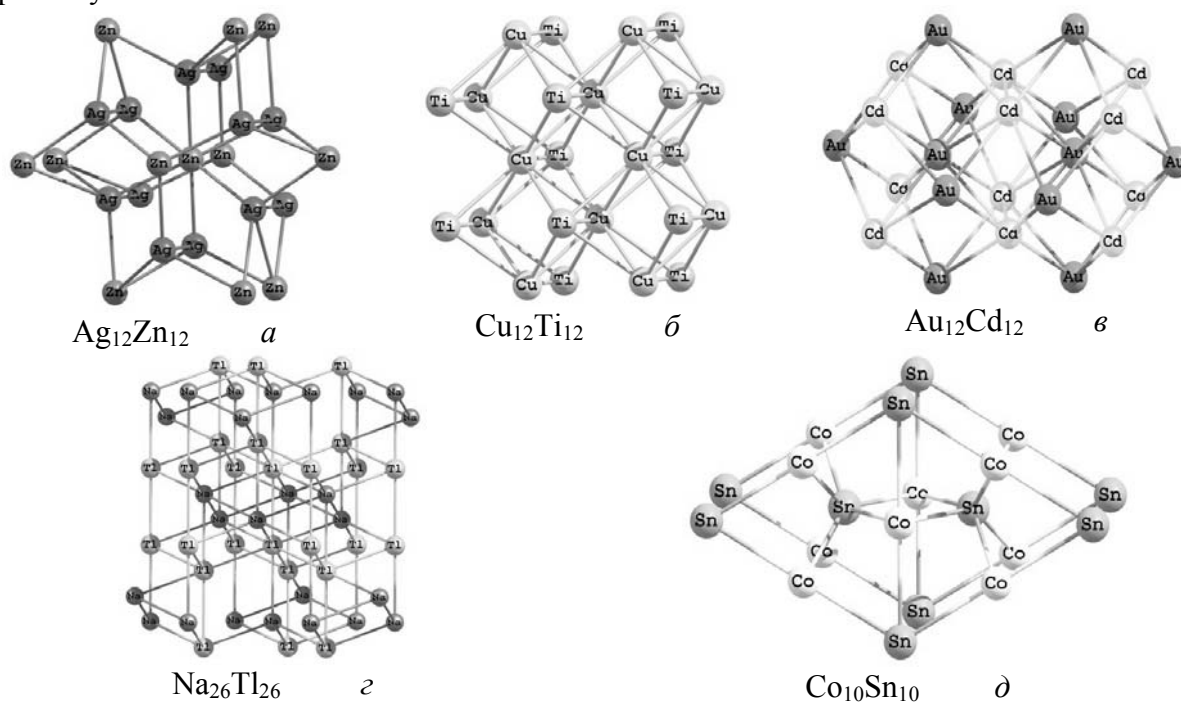


Рис. 5. Просторова будова стехіометричних молекулярних моделей інтерметалічних структур бінарних сполук складу АВ.

На закінчення необхідно зробити декілька зауважень. Зрозуміло, що збільшення розмірів моделі має поліпшити результати розрахунків властивостей кристала, який моделюється, і при наявності достатньо потужних обчислювальних ресурсів таке збільшення є бажаним. Однак можливість зберегти одночасно точкову групу симетрії та стехіометрію моделі при включенні до неї додаткових зовнішніх шарів атомів (груп формульних одиниць) не є очевидною. Якщо цього досягти неможливо, виникає необхідність змінити точкову групу симетрії моделі.

Висновки

При достатніх розмірах моделей (що складаються щонайменше з декількох десятків формульних одиниць) наночастинок, їхня точкова група симетрії для деяких структурних типів може відповідати симетрії позиції іонів у нескінченному кристалі. Для більшості структурних типів найвища точкова група симетрії наночастинки, яку можна досягти, є істотно нижчою за симетрію позиції іонів у нескінченному кристалі. У деяких випадках склад і симетрія елементарної комірки кристала відповідає складу і точковій групі симетрії найменшої стехіометричної частинки речовини. Структурно-валентний тип бінарної сполуки накладає певні обмеження на склад найменшої за розмірами стехіометричної частинки: якщо кількість електронів у формульній одиниці непарна, кількість формульних одиниць у кластері має бути парною. Наявність на поверхні наночастинки атомів з низькими (менше 3) координаційними числами істотно знижує її стабільність в умовах оптимізації геометрії. Наночастинки сполук перехідних елементів характеризуються наявністю високоспінових станів, причому енергетично найвигодніша мультиплетність не може бути визначена заздалегідь, до виконання квантовохімічних розрахунків.

Література

1. Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. - Рига: Зинатне, 1983. - 287 с.
2. Sauer J. Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts // Chem. Rev. - 1989. - V. 89, N 1. - P.199-255.
3. Кустов Е.Ф., Нефедов В.И. Составы наночастиц кубической симметрии // Докл. РАН. - 2006. - Т. 410, № 2. - С.211-216.
4. Кустов Е.Ф., Нефедов В.И., Карелина М.С., Шульгина Е.В., Чернова Г.С. Составы наночастиц кубической симметрии // Журн. неорганической химии. - 2006. - Т. 51, № 11. - С.1906-1915.
5. Кустов Е.Ф., Нефедов В.И., Карелина М.С., Шульгина Е.В., Чернова Г.С. Составы наночастиц гексагональной симметрии // Журн. неорганической химии. - 2007. - Т. 52, № 1. - С.76-87.
6. Кустов Е.Ф., Нефедов В.И., Карелина М.С., Шульгина Е.В., Чернова Г.С. Составы наночастиц пентагональной симметрии // Журн. неорганической химии. - 2006. - Т. 51, № 8. - С.1368-1383.
7. Кустов Е.Ф., Нефедов В.И. Составы и структуры наночастиц аксиально-пентагональной D_{5d} симметрии. Нанотрубки // Журн. неорганической химии. - 2008. - Т. 53, № 5. - С.795-801.
8. Кустов Е.Ф., Нефедов В.И. Составы и структура наночастиц тетраэдрической симметрии // Докл. РАН. - 2007. - Т. 412, № 5. - С.651-655.
9. Кустов Е.Ф., Нефедов В.И. Составы и структуры наночастиц тригональной симметрии группы D_{3d} . Нанотрубки // Журн. неорганической химии. - 2006. - Т. 51, № 11. - С.1906-1915.
10. Кустов Е.Ф., Нефедов В.И., Калинин А.В., Карелина М.С. Состав и структура наночастиц тригональной симметрии группы D_{3d} . Нанотрубки // Журн. неорганической химии. - 2008. - Т. 53, № 7. - С.1172-1181.
11. Zunger A. Systematization of the stable crystal structure of all AB -type binary compounds: A pseudopotential orbital-radii approach // Phys. Rev. B. - 1980. - V. 22, N 12. - P.5839-5872.
12. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов / Под ред. И.И.Новикова и И.Л.Рогель-берга. - В 2-х т. - Москва: Металлургиздат, 1962. - Т.2. - С.1340-1345.
13. Ochsenfeld Ch., Ahlrichs R. An ab initio investigation of structure and energetics of clusters K_nCl_n and Li_nF_n // Ber. Bunsenges phys. Chem. - 1994. - Bd 98, N. 1. - S.34-37.
14. Ochsenfeld Ch., Ahlrichs R. Theoretical treatment of sodium chloride clusters // Ber. Bunsenges phys. Chem. - 1994. - Bd. 96, N. 9. - S.1287-1294.
15. Ochsenfeld Ch., Ahlrichs R. An ab initio investigation of clusters Na_nCl_n // J. Chem. Phys. - 1992. - V. 97, N 5. - P.3487-3497.
16. Glaus S., Calzafèrri G. Silver chloride clusters and surface states // J. Phys. Chem. B. - 1999. - V. 103, N 27. - P.5622-5630.
17. Shluger A.L., Sushko P.V., Kantorovich L.N. Spectroscopy of low-coordinated surface sites: theoretical study of MgO // Phys. Rev. B. - 1999. - V. 59, N 3. - P.2417-2430.
18. Гребенюк А.Г. Пространственное строение и энергетические соотношения изомерных наночастиц гидрида лития // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. - 2008. - Т. 6, № 2. - С.425-432.
19. Гребенюк А.Г. Квантовохімічне моделювання неорганічних сполук, що належать до структурного типу CsCl (B2) // Наукові записки НаУКМА. - Т. 18. (Спец. випуск). - В 2-х ч. - Ч. II. - Київ: KM Academia, 2000. - С.363-366.
20. Burnin A., Sanville E., BelBruno J. Experimental and computational study of the Zn_nS_n and $Zn_nS_n^+$ clusters // J. Phys. Chem. A. - 2005. - V. 109, N 23. - P.5026-5034.

21. Sanville E., Burnin A., BelBruno J.J. Experimental and computational study of small (n=1-16) stoichiometric zinc and cadmium chalcogenide clusters // J. Phys. Chem. A. – 2006. – V. 111, N 7. – P.2378-2386.
22. Hamad S., Catlow C.R.A. Computational study of the relative stabilities of ZnS clusters, for sizes between 1 and 4 nm // J. Cryst. Growth. – 2006. – V. 294, N 1. – P.2-8.
23. Rodríguez L.J., Ruelle F., Castro G.R., Ludeña E.V., and Hernández A.J. Semiempirical study of electronic and bonding properties of iron silicide clusters // Theoret. Chem. Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta). – 1990. – V. 77, N 1. – P.39-56.
24. Гребенюк А.Г. Теоретичне моделювання впливу адсорбції води на стабільність поліморфних форм монооксиду свинцю // Магістеріум / НаУКМА. – Вип. 16. Природничі науки. – Київ: КМ Академія, 2004. – С.79-83.
25. Otto P., Wagner F., Beck H.P. Ab initio molecular cluster study of the (TlI)_n crystal // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45, N 6. – P.2654-2661.
26. Ellialtıoglu Ş, Mete E., Shaltaf R. et al. Electronic structure of the chainlike compound TlSe // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70, N 19. -P.195118(1-6).
27. Hachiya Kan. Electronic structure of amorphous germanium sulphides // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. – V.312-314. – P.566-569.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ БИНАРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА АВ

А.Г. Гребенюк

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164 Киев, Украина, e-mail: grebenyuk_ag@ukr.net*

Робота посвящена определению точечных групп симметрии минимальных моделей стехиометрических наночастиц бинарных неорганических соединений состава АВ, сохраняющих признаки кристаллическости. Рассмотрена классификация наночастиц, принадлежащих к неполновалентным, нормальновалентным и гипervalентным структурам, по пространственному строению, структурному и структурно-валентному типу. Выполнен анализ применения методов квантовой химии для предсказания структурной стабильности молекулярных моделей твердых тел.

SPATIAL STRUCTURE OF NANOPARTICLES OF AB-TYPE BINARY INORGANIC COMPOUNDS

A.G. Grebenyuk

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National academy of Sciences of Ukraine,
General Naumov Str., 17, 03164 Kyiv, Ukraine, e-mail: grebenyuk_ag@ukr.net*

The article is devoted to determination of symmetry point groups of minimum models for stoichiometric nanoparticles of AB-type binary inorganic compounds maintaining crystallinity features. A classification is concerned of nanoparticles belonging to incomplete-valent, normal-valent, and hypervalent structures, due to their spatial composition, structural and structural-valent types. An analysis has been fulfilled of the application of quantum chemistry methods to prediction of structural stability of molecular models for solids.