

ЗАБАРВЛЕННЯ ТА ПРОСТОРОВА БУДОВА НАНОЧАСТИНОК МОНООКСИДУ СВИНЦЮ

А.Г. Гребенюк

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

Проаналізовано результати теоретичного моделювання просторової будови та електронних спектрів поглинання ізольованих малих частинок поліморфних модифікацій монооксиду свинцю – глету та масикоту, які характеризуються наявністю гіперкоординованих атомів.

В роботі систематично розглянуто оптичні властивості багатьох олігомерів оксиду свинцю. Обговорено результати квантовохімічних розрахунків методами теорії функціоналу електронної густини (DFT та TDDFT) просторової будови та енергетичних характеристик, а також електронних спектрів поглинання розглянутих моделей. Теоретичні результати порівнюються з наявними експериментальними даними.

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

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

Ключові слова: *монооксид свинцю, глет, масикот, кластер, електронний спектр поглинання, квантовохімічне моделювання, теорія функціоналу електронної густини*

Вступ

Просторова будова неповновалентних молекул та кристалів неорганічних сполук, що характеризуються низькими (меншими за максимальну валентність) ступенями окиснення атомів металів, у багатьох випадках значною мірою обумовлена стереохімічною активністю неподілених електронних пар і може бути пояснена на підставі порівняно простих теоретичних моделей [1]. Особливий інтерес являє собою моделювання наночастинок сполук, що мають структуру з великими (більшими, ніж ступені окиснення) координаційними числами атомів, оскільки задоволення граничних умов і пошук умов стабілізації таких об'єктів не є тривіальним [2].

За останні кілька років зріс інтерес матеріалознавців до металічних та метал-оксидних наночастинок через їхні унікальні фізико-хімічні характеристики, такі як каталітична активність та оптичні, електронні, антибактеріальні та магнітні властивості, які залежать від їхнього розміру, форми та хімічного оточення. Останнім часом було

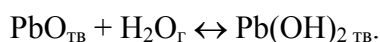
розроблено кілька нових шляхів синтезу наночастинок монооксиду свинцю (PbO), такі як хімічний синтез, прожарювання, золь-гель піроліз, анодне окиснення, сольвотермічний метод, термічне розкладання, хімічне осадження, лазерна абляція та «зелених» методів. Для структурної характеристики наночастинок оксиду свинцю залучаються кілька спектроскопічних методів, використовуються мікроскопічний і термогравіметричний методи дослідження. Оксид свинцю широко використовується в акумуляторах, газових датчиках, пігментах, кераміці та скляній промисловості. Крім того, наночастинок оксиду свинцю класифікуються як токсичні та небезпечні для здоров'я людини та навколишнього середовища. Тому є нагальна потреба розробити нові підходи та стандартизовані процедури тестування для вивчення потенціалу небезпечного впливу наночастинок на здоров'я людини та навколишнє середовище. В роботі [3] наведено огляд останніх тенденцій у синтезі наночастинок оксиду свинцю, їхня характеристика, можливі застосування та токсичність.

В роботі [4] на основі напівемпіричних квантовохімічних розрахунків методом МНДП досліджено відносну стабільність моделей кристалів поліморфних модифікацій монооксиду свинцю, вибір якого за об'єкт дослідження обумовлений його порівняно простою будовою і практичним значенням [5]. Ця сполука існує у двох поліморфних формах: тетрагональна фаза α -PbO червоного кольору відома під назвою глету, а жовта орторомбічна фаза β -PbO має назву масикот. Структури обох поліморфів добре вивчені [6]. Обидва різновиди є шаруватими сполуками. Шар тетрагональної форми α -PbO містить пласку квадратну сітку атомів кисню (міжатомна відстань d_{O-O} дорівнює 280 пм), причому атоми свинцю розташовуються по чергово по обидва боки цієї площини. Кожен свинцевий атом займає вершину тетрагональної піраміди, утвореної чотирма однаковими зв'язками Pb–O (міжатомна відстань d_{Pb-O} дорівнює 230 пм). Кожен атом кисню перебуває в центрі неправильного тетраедра, утворено чотирма однаковими зв'язками Pb–O. Накладання окремих шарів призводить до того, що кожен атом кисню має чотири міжшарові контакти завдовжки 387 пм. Шар орторомбічної форми β -PbO утворений паралельними зигзагоподібними ланцюгами –PbO–O–Pb–O– з довжиною зв'язку близько 222 пм, які поєднані між собою міжланцюговими зв'язками завдовжки 249 пм. Міжшарові контакти складають 397 або 419 пм. Ентальпія утворення червоної форми дорівнює -219.0 кДж/моль, а жовтої -217.3 кДж/моль, тоді як для газоподібної молекули відповідна величина складає +48.0 кДж/моль [7].

Метою цієї роботи є побудова і квантовохімічний аналіз методом теорії функціоналу густини просторової будови, енергетичних характеристик та забарвлення молекулярних моделей наночастинок поліморфних форм оксиду свинцю.

Об'єкти та методи дослідження

Квантовохімічному дослідженню електронної будови кристалів оксиду свинцю в рамках кластерного наближення [8] присвячено низку робіт [1, 9, 10]. На підставі результатів детального вивчення електронних властивостей та просторової будови комплексних гідроксокатіонів двовалентного свинцю [11, 12] автори дійшли висновку, що такі малі кластери мають унікальну рівноважну структуру, що має певні спільні риси зі структурою кристалів оксидів. Отже, можна припустити, що побудову молекулярних моделей оксидів можна розпочати, виходячи з нейтральних гідроксокомплексів, беручи до уваги можливість використання асоціативного та конденсаційного принципів [2] і припускаючи, що одним з факторів, що обумовлюють стабілізацію малих кластерів оксиду свинцю, які можна розглядати як попередники кристала, можуть бути молекули води, певним чином зв'язані з поверхнею мікрочастинок оксиду. Їхня присутність може бути обумовлена, по-перше, гігроскопічною вологою, по-друге, утворенням домішки гідроксиду свинцю, внаслідок рівноваги



Отже, беручи до уваги просторову будову олігомерів гідроксиду двовалентного свинцю, можна уявити собі утворення наночастинок оксидів внаслідок реакцій конденсації [4]. Так, взаємодія двох димерних молекул $\text{Pb}_2(\text{OH})_4$ призводить до утворення наночастинок, що має склад $\text{Pb}_4\text{O}_5\text{H}_2$ і “вафельну” будову, яка відповідає α -формі оксиду. Взаємодія двох тримерних молекул гідроксиду має наслідком утворення наночастинок зі складом $\text{Pb}_6\text{O}_8\text{H}_4$, що містить більшу кількість конституційної води. Нарешті, взаємодія олігомерів та мономерів гідроксиду двовалентного свинцю призводить до утворення частинок, які відповідають за складом безводному оксиду (попередні розрахунки показали, що в цьому випадку вдається відтворити лише структуру β -форми оксиду, тоді як моделі α -форми при оптимізації геометрії втрачають притаманну цій формі “вафельну” структуру).

Приєднання двох молекул води до таких структур веде до утворення в її кутах двох місткових гідроксильних груп $>\text{O}-\text{H}$ та двох груп $>\text{Pb}-\text{OH}$. Збільшення кількості приєднаних молекул води веде до наявності у молекулярній моделі більшої кількості зазначених гідроксильних груп.

Розглянуті нами молекулярні моделі оксиду свинцю було побудовано з урахуванням викладених вище міркувань. Для врахування міжшарової взаємодії розглянуто також дво- та тришарові моделі. Їхня будова і властивості вивчались методом теорії функціоналу електронної густини (DFT) з базисним набором SBKJС та функціоналом B3LYP [13] з використанням програмного комплексу PC GAMESS (FireFly версія 8.2.0, створена А. Грановським) [14]. Електронні спектри поглинання розраховано нестационарним методом (TDDFT) [15].

Результати та їхнє обговорення

Малі моделі монооксиду свинцю. Розглянемо просторову будову, оптичні спектри поглинання, величини повної енергії $E_{\text{повн}}$ та енергетичної щільності ΔE молекули (відповідно -19.44903 ат. од. та 4.699 eV), димера (ромбічної форми, відповідно -39.03786 ат. од. та 3.777 eV) та тетрамера (тетраедричної симетрії, відповідно -78.28031 ат. од. та 4.767 eV) монооксиду свинцю. Ці частинки надто малі, аби відбивати властивості поліморфних модифікацій речовини. Розрахована для димера величина енергії когезії (яка являє собою різницю енергії утворення сполуки в газовій фазі та в твердому стані) (183.5 кДж/моль) недооцінює, а для тетрамера (317.8 кДж/моль) – навпаки, переоцінює експериментальні значення для α - (266.9 кДж/моль) та β - (265.3 кДж/моль) форм оксиду свинцю. Ширина енергетичної щільності цих частинок є близькою до відповідної експериментальної величини для наночастинок (4.02-4.38 eV) [3]. Молекула PbO , її димер та тетрамер поглинають в ультрафіолетовому діапазоні оптичного спектра (відповідно 160, 240 та 255 нм).

Одношарові моделі глету (α -монооксиду свинцю). Наявність гідроксильних груп у складі моделей глету стабілізує їхню «вафельну» структуру. Із бруто-складу цих частинок випливає, що різниця величин повних енергій відповідає певному стехіометричному складу: так, наприклад, така різниця для моделей β та α (-313.55633 ат. од.) відповідає 16 формульним одиницям речовини; отже, на одну одиницю припадає -19.59727 ат. од., а обчислена з цих даних енергія когезії становить 391.3 кДж/моль, що істотно перевищує експериментальну величину. Із збільшенням розмірів моделей монотонно зменшується величина енергетичної щільності, яка поступово наближається до значення, характерного для кристала глету (1.92 eV) [3].

Інтенсивне поглинання в діапазоні 380-480 нм в оптичних спектрах моделей вказує на червоне забарвлення наночастинок.

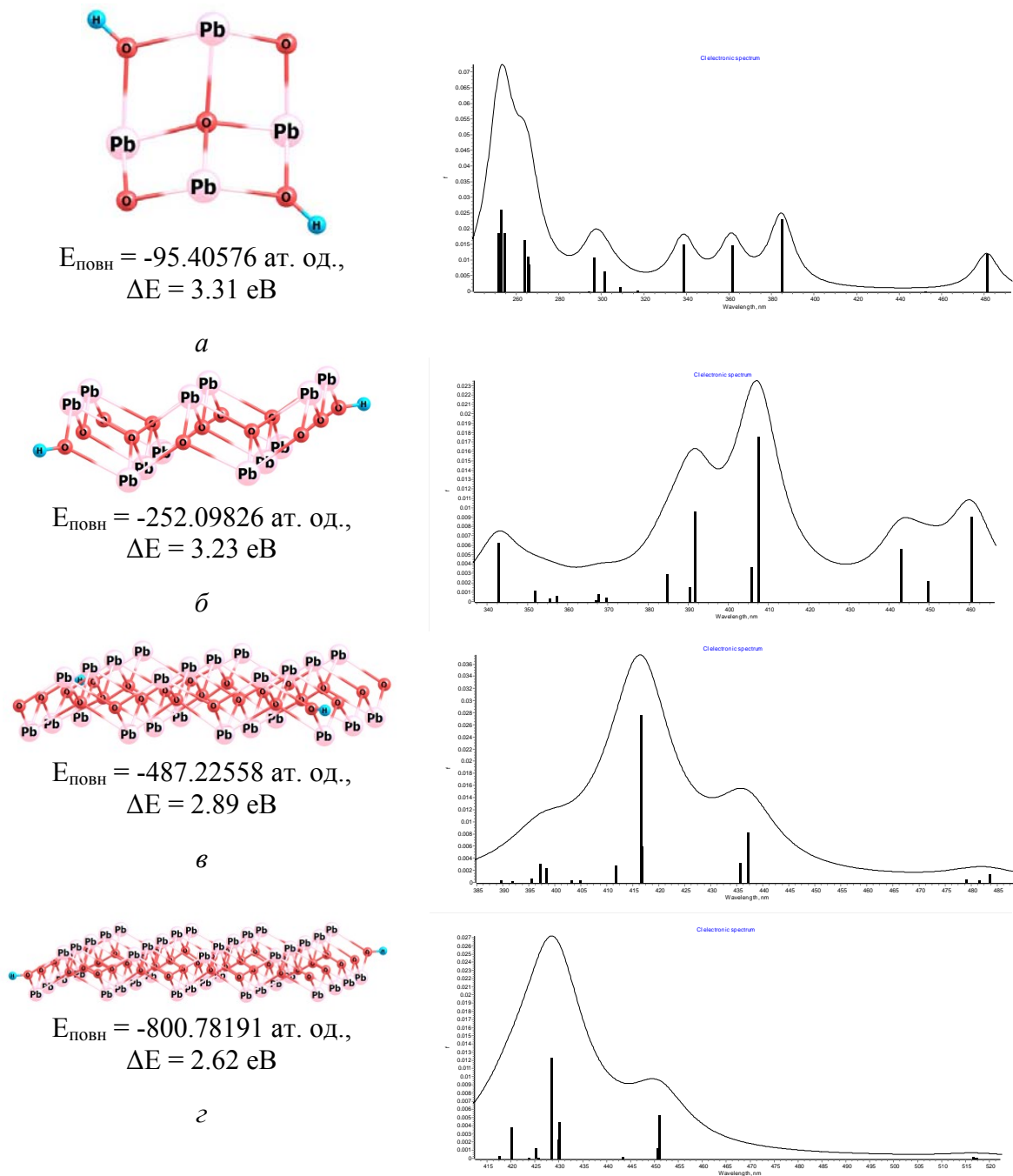


Рис. 1. Просторова будова, оптичні спектри поглинання, величини повної енергії $E_{\text{повн}}$ та енергетичної щілини ΔE одношарових моделей глету, які мають склад $\text{Pb}_4\text{O}_5\text{H}_2$ (а), $\text{Pb}_{12}\text{O}_{13}\text{H}_2$ (б), $\text{Pb}_{24}\text{O}_{25}\text{H}_2$ (в), $\text{Pb}_{40}\text{O}_{41}\text{H}_2$ (г)

Альтернативні одношарові моделі глету. Моделі глету можуть містити декілька пар гідроксильних груп, причому збільшення їхньої кількості веде до зсуву смуг поглинання в оптичних спектрах у короткохвильову область; відповідно, забарвлення змінюється з червоного на жовте. Цей факт узгоджується з тим, що багато сполук свинцю (наприклад, гідроксид) не мають кольору. Одночасно збільшуються величини ширини енергетичної щілини.

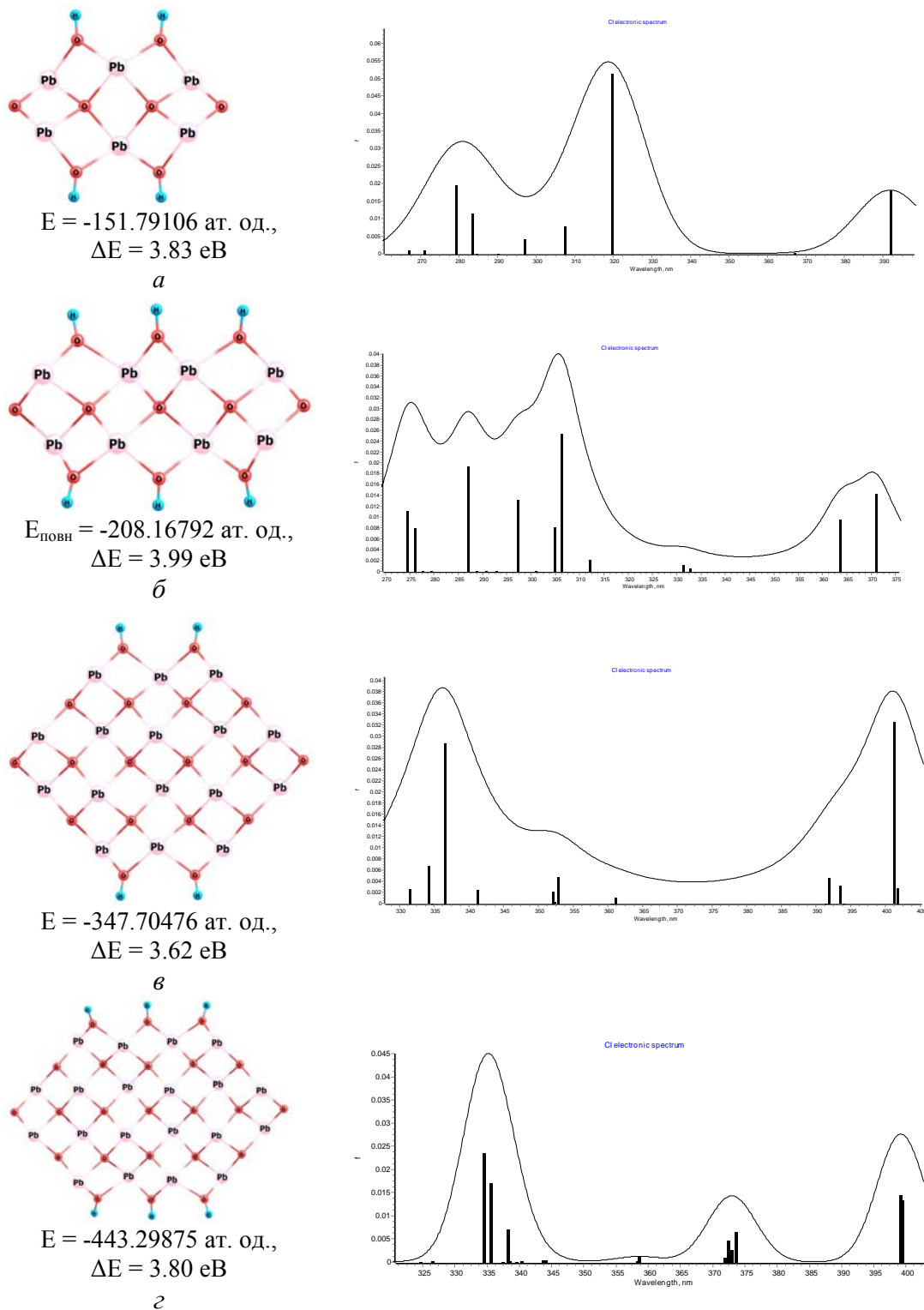


Рис. 2. Просторова будова, оптичні спектри поглинання, величини повної енергії $E_{\text{повн}}$ та енергетичної щільності ΔE альтернативних одношарових моделей монооксиду свинцю складу $\text{Pb}_6\text{O}_8\text{H}_4$ (а), $\text{Pb}_8\text{O}_{11}\text{H}_6$ (б), $\text{Pb}_{16}\text{O}_{18}\text{H}_4$ (в), $\text{Pb}_{20}\text{O}_{23}\text{H}_6$ (г)

Зазначимо, що такі моделі є малоприматними для оцінки енергії когезії. Справді, різниця величин повної енергії для моделей (а) та (д), наведених на рис. 2, становить -196.91370 ат. од., відповідає 10 формульним одиницям. Звідси випливає, що розрахована енергія когезії дорівнює 636.3 кДж/моль, що перевищує експериментальне значення більш

ніж удвічі. Із моделей (б) та (в) знаходимо більш близьку до експерименту величину 381.2 кДж/моль.

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

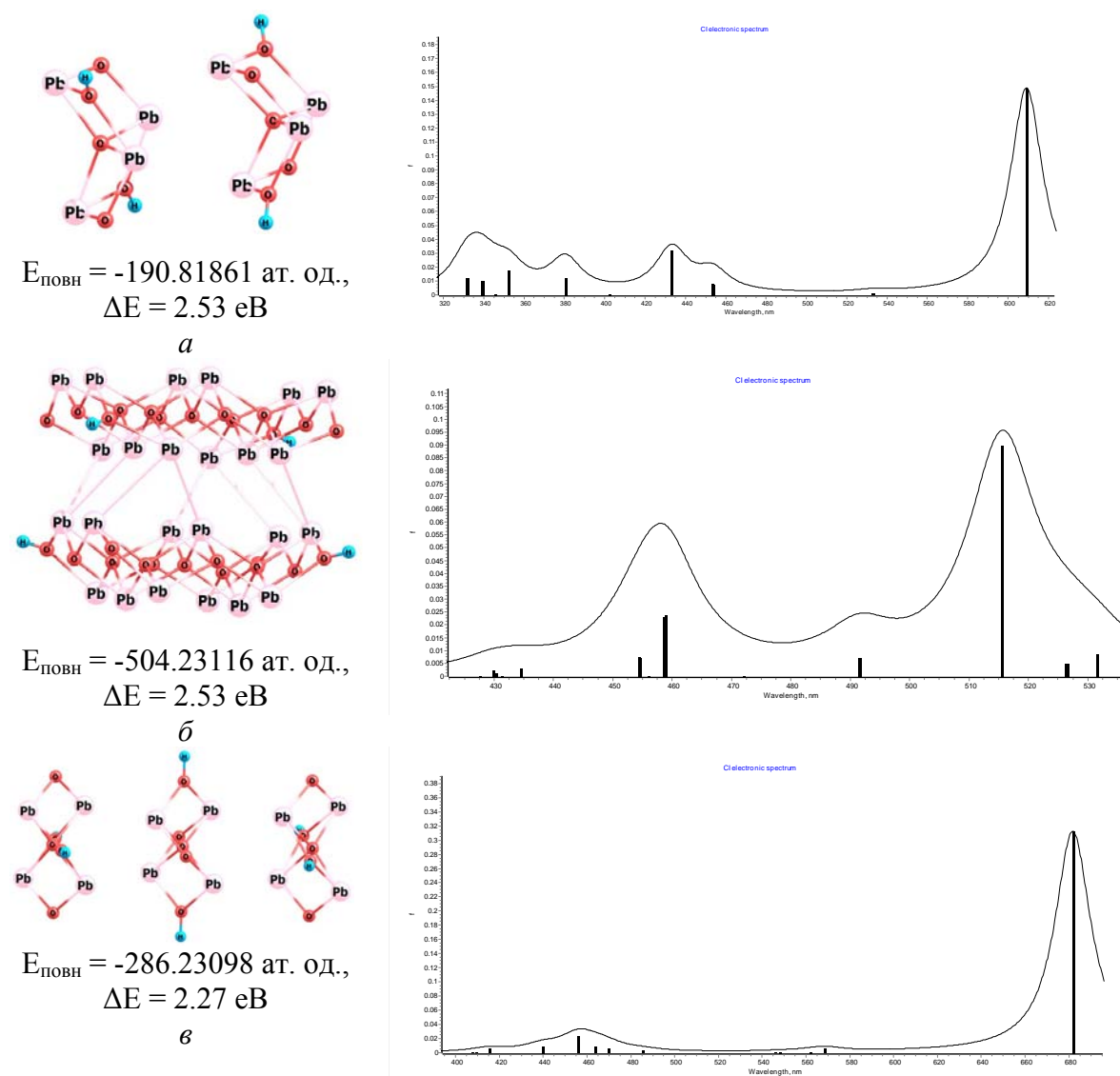


Рис. 3. Просторова будова, оптичні спектри поглинання, величини повної енергії $E_{\text{повн}}$ та енергетичної щільності ΔE двошарових моделей глету, які мають склад $(Pb_4O_5H_2)_2$ (а), $(Pb_{12}O_{13}H_2)_2$ (б), та тришарової моделі $(Pb_4O_5H_2)_3$ (в)

Одношарові моделі масикоту. Одношарові моделі масикоту (див. рис. 4) мають «гофровану» форму і характеризуються оптичними спектрами поглинання з максимумами

близько 370-390 нм, які відповідають жовтому забарвленню; величина енергетичної щільності становить 3.6-3.8 еВ.

Питома повна енергія масикоту, обчислена для моделі $Pb_{32}O_{32}$, є на 12.1 кДж/моль меншою за величину, обчислену із даних для одношарових моделей глету складу $Pb_{24}O_{25}H_2$ та $Pb_{40}O_{41}H_2$, що якісно узгоджується з експериментальними даними.

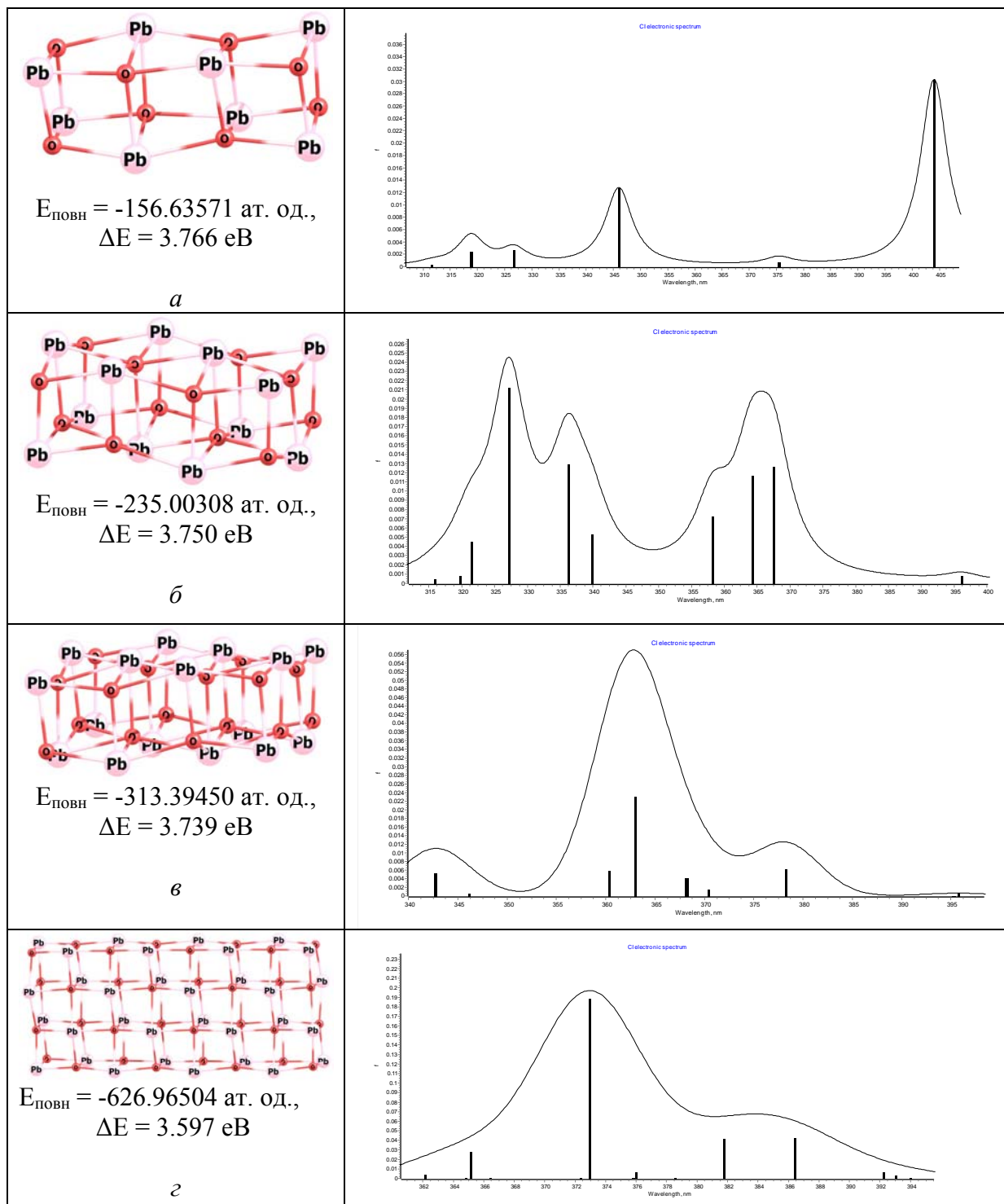


Рис. 4. Просторова будова, оптичні спектри поглинання, величини повної енергії $E_{\text{повн}}$ та енергетичної щільності ΔE одношарових моделей масикоту, які мають склад Pb_8O_8 (а), $Pb_{12}O_{12}$ (б), $Pb_{16}O_{16}$ (в), $Pb_{32}O_{32}$ (г)

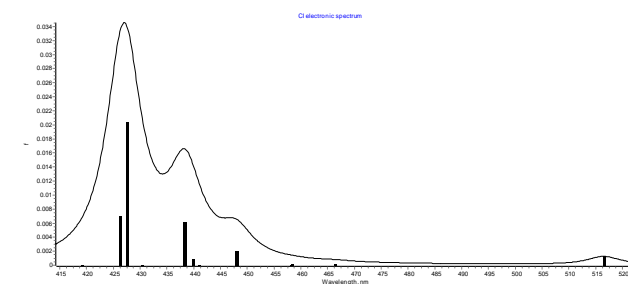
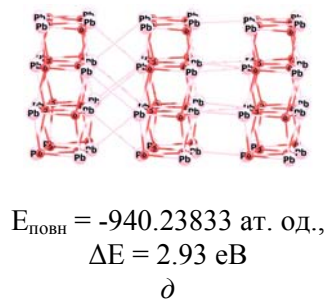
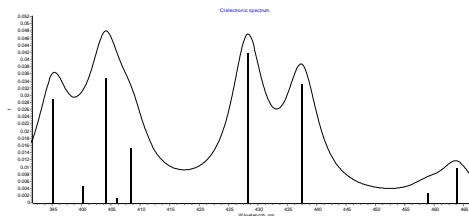
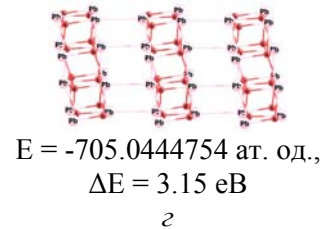
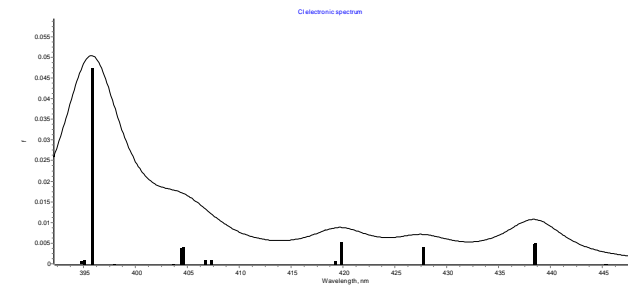
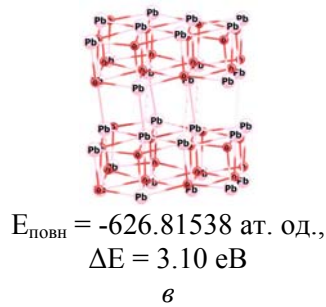
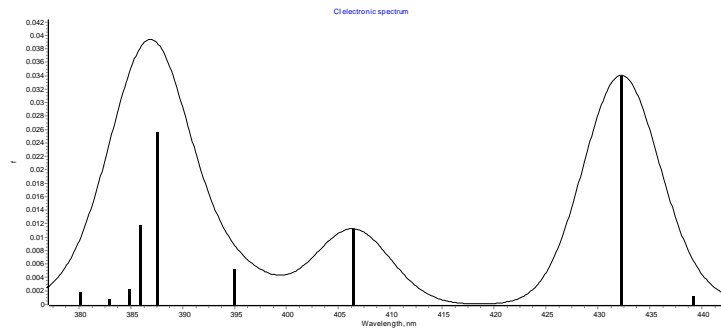
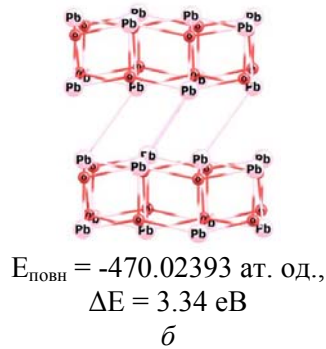
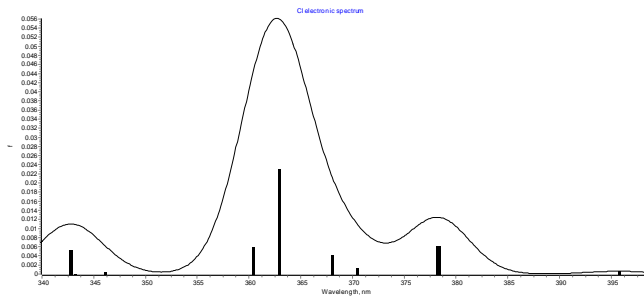
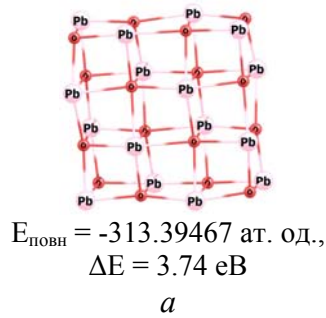


Рис. 5. Просторова будова, оптичні спектри поглинання, величини повної енергії $E_{\text{повн}}$ та енергетичної щільності ΔE двошарових, які мають склад $\text{Pb}_{16}\text{O}_{16}$ (а), $\text{Pb}_{24}\text{O}_{24}$ (б), та тришарових $\text{Pb}_{36}\text{O}_{36}$ (в), $\text{Pb}_{48}\text{O}_{48}$ (г) моделей масикоту

Дво- та тришарові моделі масикоту. Дво- і тришарові молекулярні моделі масикоту (рис. 5) характеризуються зменшенням ширини енергетичної щільності при

збільшенні розмірів моделі: якщо для моделі складу $Pb_{16}O_{16}$ ця величина становить 3.747 еВ, то для моделі складу $Pb_{48}O_{48}$ – лише 2.928 еВ. Одночасно максимум електронних спектрів поглинання зсувається від 365 до 430 нм.

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

Висновки

Використаний метод розрахунку та запропоновані кластерні моделі з приєднаними (хемосорбованими) молекулами води або без таких дозволяють відтворити просторову будову та енергетичні характеристики поліморфних модифікацій оксиду свинцю на напівкількісному рівні. Приєднання молекул води до моделей наночастинок α -оксиду свинцю сприяє їхній стабілізації.

Розраховані величини енергії когезії для наночастинок глету більші, ніж для масикоту, що відповідає експериментальним даним для кристалів монооксиду свинцю.

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

Література

1. *Киперт Д.* Неорганическая стереохимия. – Москва: Мир, 1985. – 280 с.
2. *Гребенюк А.Г.* Молекулярні моделі гіпервалентних неорганічних сполук // Наук. записки НаУКМА. – Т. 18. Хімічні науки. – 2000. – С.25-34.
3. *Bratovcic A.* Synthesis, Characterization, Applications, and Toxicity of Lead Oxide Nanoparticles // Lead Chemistry (Edited by Pipat Chooto, 2020). – P.1-17. doi:<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.91362>.
4. *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.
5. *Triquier G., Hoffmann R.* Lead monoxide. Electronic structure and bonding // J. Phys. Chem. – 1984. – V. 88, N 26. – P.6696-6711.
6. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. – В 3-х томах. – Т. 2. - Москва: Мир, 1987 – С.267.
7. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – Москва: Химия, 1970. – 520 с.
8. *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.
9. *Le Bellac D., Kiat J.M., Garnier P.* Electronic lone pair localization and electrostatic energy calculations: Application to α -PbO, SnO, $Pb_{1-x}(TiO)_xO$, Pb_3O_4 , $Pb_3(V,P)_2O_8$, and a BiSrCaCuO-type superconductor // J. Solid State Chem. – 1995. – V. 114, N 2. – P.459-468.
10. *Watson G.W., Parker S.C.* Origin of the lone pair of α -PbO from density functional theory calculations // J. Phys. Chem. – 1999. – V. 103, N 8. – P.1258-1262.
11. *Breza M., Manova A.* On the structure of lead (II) complexes in aqueous solutions. III. Hexanuclear clusters // Collect. Czech. Chem. Comm. – 2002. – V. 67, N 2. –P.219-227.

12. Breza M., Biscupič S. On the stability of hydroxo-dilead (II) complex cations // *Collect. Czech. Chem. Comm.* – 2003. – V. 68, N 12. – P.2377-2385.
13. Becke A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* - 1993. – V. 98, N 7. – P.5648-5652.
14. Schmidt M., Baldrige K., Boatz J., Elbert S., Gordon M., Jensen J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K., Su S., Windus T., Dupuis M., Montgomery J. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* - 1993. – V. 14, N 11. – P.1347-1363.
15. Runge E., Gross E.K.U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems // *Phys. Rev. Lett.* - 1984. - V. 52, N 12. – P.997-1000.

References

1. Kepert D.L. *Inorganic Stereochemistry*. (Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag Chemie, 1982).
2. Grebenyuk A.G. Molecular models for hypervalent inorganic compounds. *Scientific Notes of NaUKMA. Chemical Sciences*. 2000. 18: 25. [In Ukrainian]
3. Bratovcic A. Synthesis, Characterization, Applications, and Toxicity of Lead Oxide Nanoparticles. *Lead Chemistry* (Edited by Pipat Chooto, 2020). P. 1. doi:http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.91362.
4. Grebenyuk A.G. Theoretical modeling of the effect of water adsorption on the stability of lead monoxide polymorphic forms. *Magisterium of NaUKMA. Natural Sciences*. 2004. 16: 79. [In Ukrainian]
5. Triquier G., Hoffmann R. Lead monoxide. Electronic structure and bonding. *J. Phys. Chem.* 1984. 88(26): 6696.
6. Wells A.F. *Structural Inorganic Chemistry*. (Oxford: Clarendon Press, 1975).
7. Kireev V.A. *Methods of practical calculations in thermodynamics of chemical reactions*. (Moscow: Khimiya, 1970). [In Russian].
8. Sauer J. Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts. *Chem. Rev.* 1989. 89(1): 199.
9. Le Bellac D., Kiat J.M., Garnier P. Electronic lone pair localization and electrostatic energy calculations: Application to α -PbO, SnO, $\text{Pb}_{1-x}(\text{TiO})_x\text{O}$, Pb_3O_4 , $\text{Pb}_3(\text{V,P})_2\text{O}_8$, and a BiSrCaCuO-type superconductor. *J. Solid State Chem.* 1995. 114(2): 459.
10. Watson G.W., Parker S.C. Origin of the lone pair of α -PbO from density functional theory calculations. *J. Phys. Chem. B*. 1999. 103(8): 1258.
11. Breza M., Manova A. On the structure of lead (II) complexes in aqueous solutions. III. Hexanuclear clusters. *Collect. Czech. Chem. Comm.* 2002. 67(2): 219.
12. Breza M., Biscupič S. On the stability of hydroxo-dilead (II) complex cations. *Collect. Czech. Chem. Comm.* 2003. 68(12): 2377.
13. Becke A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993. 98(7): 5648.
14. Schmidt M., Baldrige K., Boatz J., Elbert S., Gordon M., Jensen J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K., Su S., Windus T., Dupuis M., Montgomery J. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 1993. 14(11): 1347.
15. Runge E., Gross E.K.U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* 1984. 52(12): 997.

ABSORPTION COLOR AND SPATIAL STRUCTURE OF LEAD MONOXIDE NANOPARTICLES

A.G. Grebenyuk

*O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
General Naumov Street, 17, Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: grebenyuk_ag@ukr.net*

The results of theoretical modeling of the spatial structure and electronic absorption spectra of isolated small particles of polymorphic modifications of lead monoxide - litharge and massicot, which are characterized by the presence of hypercoordinated atoms, have been analyzed.

The optical properties of many oligomers of lead oxide are systematically considered in the work. The results of quantum chemical calculations by the methods of electron density functional theory (DFT and TDDFT) on the spatial structure and energy characteristics, as well as the electronic absorption spectra of the considered models, are discussed. Theoretical results are compared with available experimental data.

The calculation method used and the proposed cluster models with or without attached (chemisorbed) water molecules allow us to reproduce the spatial structure and energy characteristics of polymorphic modifications of lead oxide at a semi-quantitative level. It has been found that the addition of water molecules to models for α -lead oxide nanoparticles contributes to their stabilization. The calculated values of the cohesion energy for litharge nanoparticles are greater than those for massicot ones, which corresponds to the experimental data for lead monoxide crystals.

The calculated electronic spectra of the litharge nanoparticle models are characterized by absorption bands which lie in the region that corresponds to the red color, and those of massicot relate to yellow; the corresponding values of the width of the energy gap for the litharge models are smaller than for the massicot ones, which is consistent with the experimental data for crystals. The results of calculations show that the presence of hydroxyl groups in nanoparticle models leads to a hypsochromic shift of absorption maxima, so that with a sufficient number of such groups, these species may lose their color.

Keywords: *lead monoxide, litharge, massicot, cluster, electron absorption spectrum, quantum chemical simulation, electron density functional theory*