

# МАШИНОСТРОЕНИЕ И МАШИНОВЕДЕНИЕ

## MACHINE BUILDING AND MACHINE SCIENCE



УДК 544.18, 544.15

DOI 10.12737/18268

### Стабилизаторы для функциональных медных наноматериалов триботехнического назначения \*

**Ю. С. Герасина<sup>1</sup>, Е. С. Кочергин<sup>2</sup>, А. А. Милов<sup>3</sup>, Б. С. Лукьянов<sup>4\*\*</sup>**<sup>1</sup> Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация<sup>2</sup> Воронежский государственный педагогический университет, г. Воронеж, Российская Федерация<sup>3</sup> Южный научный центр Российской академии наук, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация<sup>4</sup> Южный Федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

### Stabilizers for functional copper nanomaterials for triboengineering \*\*\*

**Yu. S. Gerasina<sup>1</sup>, E. S. Kochergin<sup>2</sup>, A. A. Milov<sup>3</sup>, B. S. Lukyanov<sup>4\*\*</sup>**<sup>1</sup> Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation<sup>2</sup> Voronezh State Pedagogical University, Voronezh, Russian Federation<sup>3</sup> Southern Scientific Center of the Russian Academy of Science, Rostov-on-Don, Russian Federation<sup>4</sup> Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation

При помощи расчетов методом теории функционала плотности систематически исследован процесс образования комплексов азотсодержащих молекул с малыми кластерами меди  $Cu_n$  ( $n=1-7, 13$ ). Показано, что молекулы  $R_1N=Y$  ( $Y=CR_2R_3, NR_2, O$ ) перспективны для поиска присадок для кластеров меди, так как являются синтетически доступными, имеют возможность проявлять восстановительные свойства, прочно связываются с атомами меди и не искажают исходную структуру кластера. Используя любой объемный заместитель R, можно блокировать доступ к большой площади поверхности кластера для агрессивных соединений. Комплексы кислорода на поверхности медного кластера существенно уступают в прочности структурам, образованным молекулами  $R_1N=Y$  ( $Y=CR_2R_3, NR_2, O$ ). В зависимости от размера кластера сила взаимодействия изменяется синусоидально от минимума к максимуму.

**Ключевые слова:** поверхность, нанокластер, медь, гибридизация азота, механизм роста, теория функционала плотности, комплексообразование.

The formation of complexes of nitrogenated molecules with a small copper cluster  $Cu_n$  ( $n=1-7, 13$ ) is systematically studied through the calculations by the density functional theory method. It is shown that the molecules of  $R_1N=Y$  ( $Y=CR_2R_3, NR_2, O$ ) are promising for searching agents for copper clusters, as they are synthetically-available, can exert reducing properties, are firmly bound to the copper atoms, and do not distort the original cluster structure. Using any bulky substituent R, it is possible to block access to a large surface area of the cluster for aggressive compounds. Oxygen complexes on the surface of the copper cluster drastically fall short of the strength of the structures formed by molecules  $R_1N=Y$  ( $Y=CR_2R_3, NR_2, O$ ). Depending on the cluster size, the interaction force varies in a sinusoidal manner from minimum to maximum.

**Keywords:** surface, nanocluster, copper, hybridization of nitrogen, growth mechanism, density functional theory, complex formation.

**Введение.** В последнее время большой интерес вызывают исследования структуры и новые области применения кластеров металлов группы меди [1–3]. Нанокластеры этих металлов перспективны как для использования в медицине в качестве маркеров или части молекулярной структуры медицинских препаратов, так и в химической технологии (селективный катализ), оптике, электронике и ряде других областей техники и технологии [4–7]. Примером такого использования является применение наночастиц меди в триботехнике (раздел трибологии, науки о трении и изнашивании). В частности, большой интерес представляет собой использование кластеров меди в качестве присадки к маслам и смазкам для улучшения их триботехнических характеристик [8–10].

Свойства медных кластеров зависят от их размера и структуры, что в значительной мере определяется способами их получения и хранения. Кроме этого, важнейшей проблемой при синтезе является высокая способность нано-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта Южного федерального университета № 213.01–2014/005ВГ.

\*\* E-mail: ygerasina@gmail.com, ev10011994@gmail.com, aleksei\_milov@list.ru, bluk@ipoc.sfedu.ru

\*\*\* The research is done with the financial support from the internal Southern Federal University grant no. 213.01–2014/005ВГ.

кластеров к агрегации и укрупнению, что приводит к необходимости поиска эффективных стабилизаторов. На данный момент существует ряд физических, химических и биологических методов получения металлических наносистем, но наиболее перспективными являются методы с минимальным числом стадий и компонентов [8]. Реакции химического восстановления наиболее перспективны ввиду их простоты, низкой стоимости и универсальности по сравнению с микробиологическими и физическими методами. При этом восстановителями нередко являются органические и неорганические молекулы с активными азотными и кислородными центрами, которые и выступают в качестве стабилизаторов получаемых кластерных структур [11]. Таким образом, использование азотсодержащих соединений в качестве стабилизатора для наночастиц меди является перспективным.

Ранее было доказано [12], что наиболее прочными контактами между поверхностью кластера меди и элементарно-органическими веществами отличаются соединения с азотным центром — аммиак и амины, при этом сила такого взаимодействия изменяется с размером кластера и при вариации среды. В связи с этим интересно изучить энергетику Cu–N взаимодействия в зависимости от размера кластера меди и электронного строения азотного центра.

Целью исследования было изучение влияния типичных случаев локализации электронной плотности на азотном центре на контакт с поверхностью кластеров меди в различных апротонных средах (вакуум, углеводород н-гептан, двуатомный спирт-этиленгликоль) в рамках единого подхода.

При этом критериями поиска перспективных стабилизаторов для кластеров меди будем считать синтетическую доступность, возможность модификации заместителей для создания максимальных стерических препятствий к поверхности кластера металла, свойства восстановителя и формирование наиболее прочных связей с медью (максимальная энергия комплексообразования).

**Экспериментальная часть.** В рамках исследования были рассмотрены кластеры  $Cu_n$  ( $n=1-7, 13$ ). Для исследования влияния электронного строения азотного центра на процесс комплексообразования были использованы: производные аммиака — карбамовая кислота  $H_2N-COOH$  и анилин  $H_2N-Ph$ ; молекулы с азотным центром в системе сопряжения — пиррол  $HNC_4H_4$  и пиридин  $NC_5H_5$ ; структуры азота с двойной связью —  $HN=CH_2$  (метанимин),  $HN=NH$  (диазен) и  $HN=O$  (нитроксил); атомы азота с тройной связью — тиоцианат лития  $NCS^{\ominus}Li$ , цианид лития  $N\equiv C^{\ominus}Li$  и азот  $N_2$ . Для сравнения рассчитаны некоторые комплексы с молекулярным кислородом и водой. Расчеты проводились с полной оптимизацией всех параметров методом теории функционала плотности PBE/PBE/Lan12DZ [13–15] с использованием пакета программ Gaussian–09 [16]. Идентификация стационарных точек осуществлялась путем расчета матрицы силовых постоянных. Все приведенные далее структуры являются минимумами на соответствующих поверхностях потенциальной энергии (ППЭ). Энергия стабилизации комплексов, образованных кластерами металла оценивалась как разность полной энергии комплекса и суммы полных энергий индивидуальных молекул. При наличии нескольких изомеров комплексов в таблицу вносился результат для наиболее стабильной формы. Влияние среды учитывалось в неявном виде — при помощи процедуры SCRF. Для исследования влияния среды выбраны апротонные среды различной полярности — н-гептан и этиленгликоль, а также вакуум.

**Обсуждение и результаты.** Расчеты методом PBE/PBE/Lan12DZ показывают, что для кластеров  $Cu_n$  ( $n=3-6$ ) наибольшей стабильностью отличаются плоские изомеры, для которых основным структурным мотивом являются треугольные формы. В тоже время кластеры где  $n>6$  стабилизируются лишь в 3D формах. Так, на рис. 1 приведены три изомера  $Cu_7$ , соответствующие минимуму на ППЭ и имеющие неплоское строение.

Как показывают расчеты, результаты которых приведены в табл. 1 и на рис. 2, в газовой фазе все производные аммиака (карбамовая кислота и анилин) проигрывают по устойчивости своих комплексов с поверхностью кластеров меди, как воде, так и молекуле кислорода (~21–22 ккал/моль). При этом, с ростом размера кластера, энергия стабилизации таких структур изменяется нелинейно, подобно синусоиде.

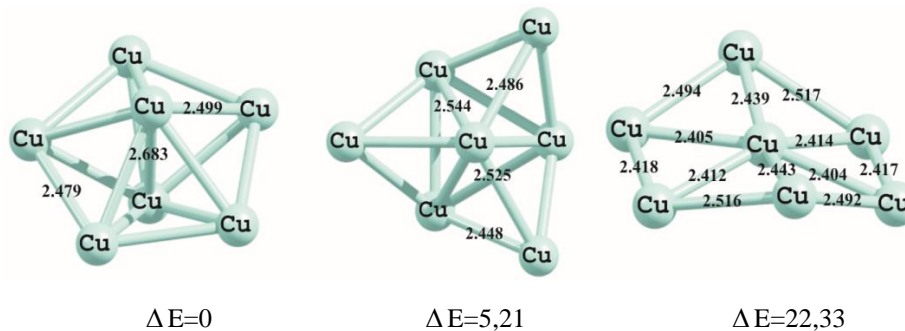
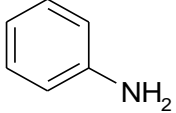
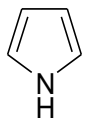
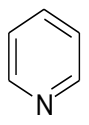


Рис. 1. Геометрические характеристики минимумов, полученных при помощи расчетов методом PBE/PBE/Lan12DZ для структуры  $Cu_7$

На рис. 1 все длины приведены в ангстремах,  $\Delta E$  — энергия относительной устойчивости в ккал/моль. Нулевое значение соответствует самому устойчивому изомеру.

Энергии стабилизации комплексов, содержащих связь Cu–N, рассчитанные методом PBE/PBE/Lan12DZ (в ккал/моль) в условиях газовой фазы

Молекула	Cu <sub>1</sub>	Cu <sub>2</sub>	Cu <sub>3</sub>	Cu <sub>4</sub>	Cu <sub>5</sub>	Cu <sub>6</sub>	Cu <sub>7</sub>	Cu <sub>13</sub>
H <sub>2</sub> N–COOH	7,29	13,54	17,78	17,15				
	13,76	20,87	16,11	24,80				
	12,65	11,96	16,26	15,11				
	21,37	30,00	36,71	33,74	26,84			
HN=CH <sub>2</sub>	24,40	32,08	40,24	36,55	28,66	27,13	27,89	
HN=NH	31,02	33,16	46,05	40,18	31,75	27,28	30,57	36,71
HN=O	46,92	38,04	58,89	48,90	43,37	33,07	39,47	52,28
NCS <sup>-</sup> Li	16,82	32,81	42,65	39,27	31,58			
N≡N	14,25	21,01	27,53	25,23	16,62			
N≡C <sup>-</sup> Li	23,36	33,83	47,06	37,15	31,04			

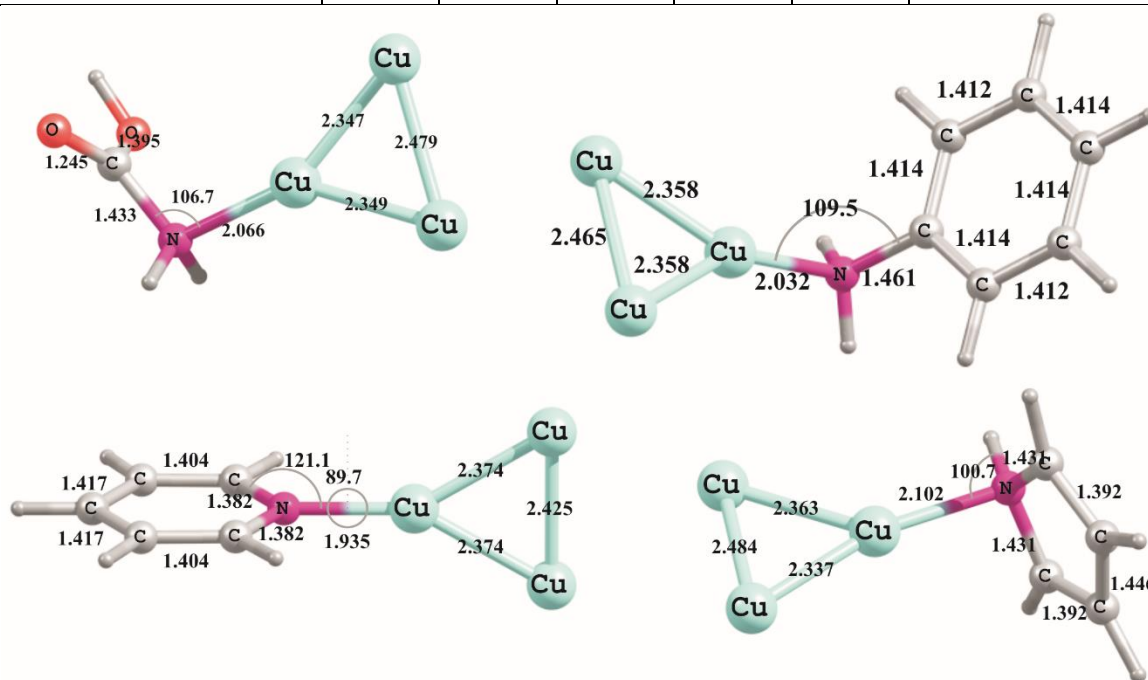


Рис. 2. Геометрические характеристики минимумов, полученных при помощи расчетов методом PBE/PBE/Lan12DZ для комплексов карбамовой кислоты, анилина, пиридина и пиррола с кластером Cu<sub>3</sub>

Переход к молекулам пиррола и пиридина, в которых атом азота включен в цепь сопряжения, повышает устойчивость получающихся комплексов с Cu–N-взаимодействием. Так, молекула пиридина связывается с поверхностью медного кластера прочнее, чем молекулы воды или кислорода, и вполне может препятствовать их контакту с металлом, учитывая же существенный размер молекулы пиридина (радиус онзагеровской сферы для нее составляет 3,68Å), ее локализация на одном атоме меди защищает еще несколько ближайших атомов кластера.

Наиболее стабильные комплексы на поверхности медного кластера дают молекулы, в которых азотный центр связан двойной связью с гетероатомом, при этом сила взаимодействия «кластер — молекула» растет с увеличением электроотрицательности заместителя в ряду  $\text{HN}=\text{CH}_2 < \text{HN}=\text{NH} < \text{HN}=\text{O}$ . Некоторые из этих комплексов изображены на рис. 3. Следует отметить, что стабильность образованных структур значительно превышает силу контакта с поверхностью меди молекул кислорода или воды (на  $\sim 10\text{--}20$  ккал/моль). Как и в случае молекулы пиридина, энергия контакта  $\text{Cu}\text{--}\text{N}$  изменяется нелинейно, возрастая до максимума в случае кластера  $\text{Cu}_3$  и далее уменьшаясь до минимума в случае комплексов с кластером  $\text{Cu}_6$ . Следующая зона роста энергии  $\text{Cu}\text{--}\text{N}$ -взаимодействия начинается с семиатомного кластера меди ( $n=7$ ). Для икосаэра  $\text{Cu}_{13}$  энергия  $\text{Cu}\text{--}\text{N}$  взаимодействия сопоставима по величине с таковой для трехатомных кластеров меди, при этом координация с поверхностью медного кластера идет исключительно по азотному центру молекулы, без участия непроделенных электронных пар заместителей.

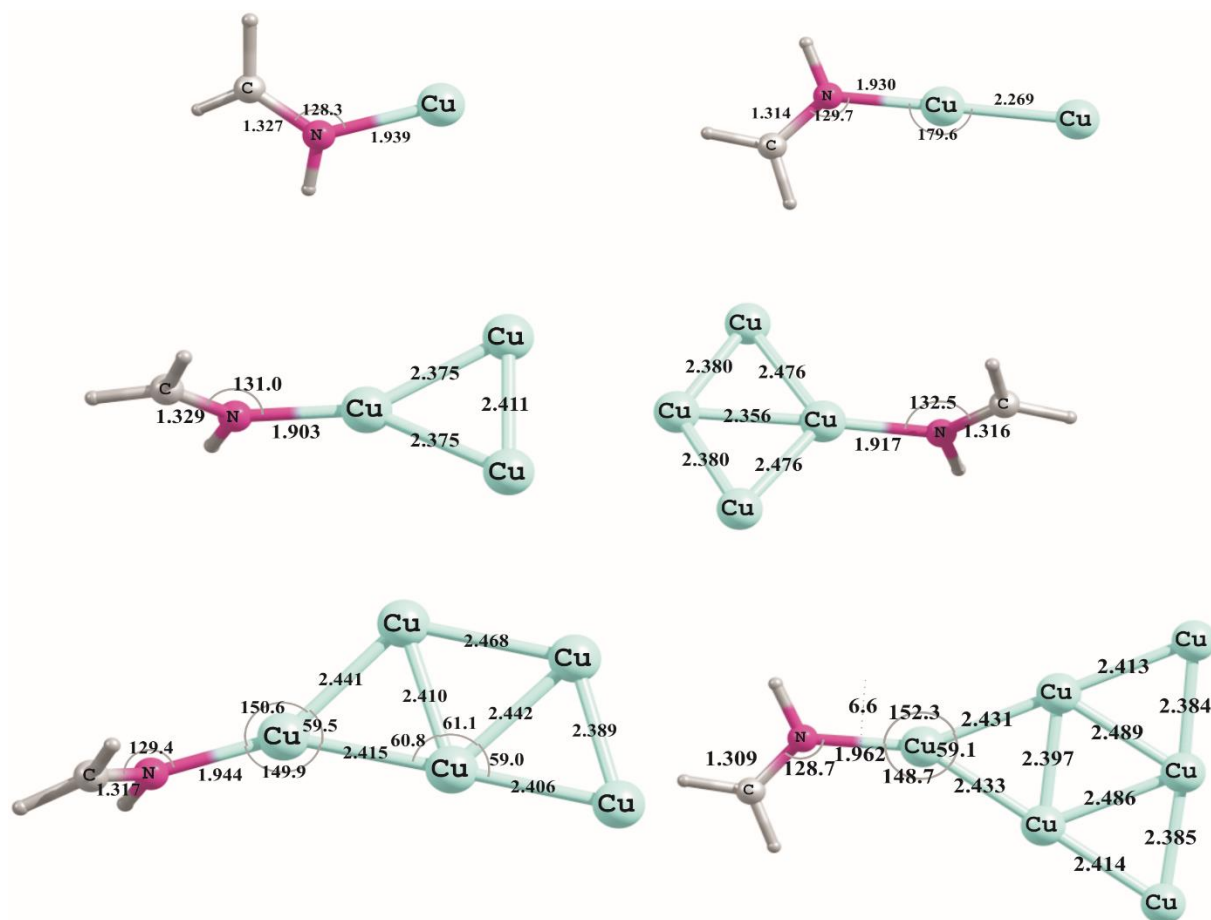


Рис. 3. Геометрические характеристики минимумов, полученных при помощи расчетов методом РВЕРВЕ/Lan12DZ для комплексов метанимина с кластерами  $\text{Cu}_n$  ( $n=1\text{--}6$ )

Органические молекулы, в которых азот связан тройной связью, занимают промежуточное положение по силе стабилизации их комплексов с кластерами меди, при этом структуры  $\text{Cu}_n\text{--}\text{N}_2$  с атмосферным азотом по всем пунктам проигрывает комплексам  $\text{Cu}_n\text{--}\text{O}_2$ , а токсичные соли цианида и тиоцианата лития показывают результаты близкие к ранее рассмотренным молекулам  $\text{HN}=\text{Y}$  ( $\text{Y}=\text{CH}_2, \text{NH}, \text{O}$ ), но более низкие по энергетике. Некоторые такого рода структуры приведены на рис. 4. Недостатком таких систем является их токсичность и возможность модификации только за счет противоиона, что дает немного вариантов, мало различающихся между собой.

Таким образом молекулы, в которых азот связан двойной связью с кислородом в условиях газовой фазы, являются перспективными структурными мотивами сложных молекулярных стабилизаторов кластеров меди, при этом токсичность молекул, полученных на их основе, будет достаточно низкой.

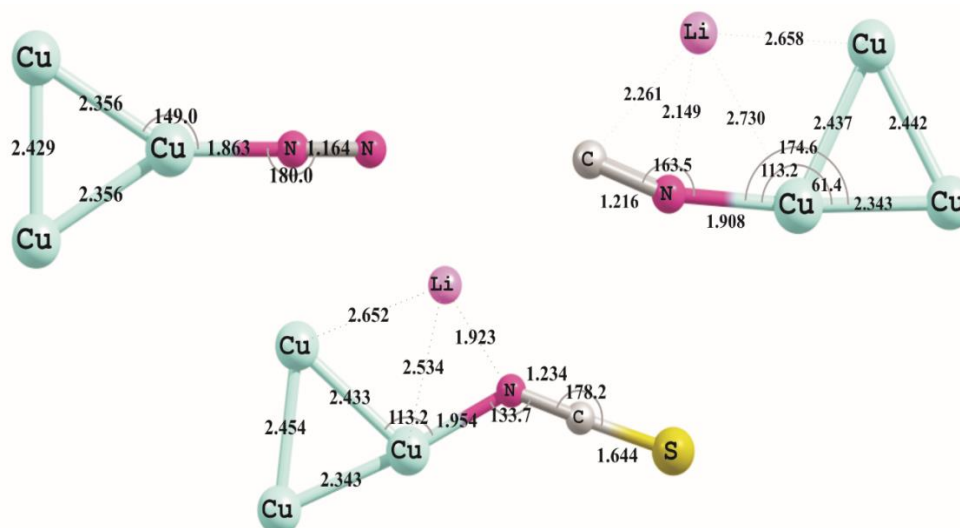
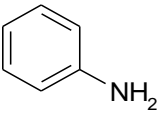
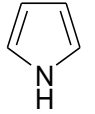
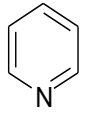


Рис. 4. Геометрические характеристики минимумов, полученных при помощи расчетов методом РВЕРВЕ/Lan12DZ для комплексов азота, цианида и тиоцианата лития с кластером  $\text{Cu}_3$

Переход к неполярной среде *n*-гептана ослабляет все  $\text{Cu-N}$ -взаимодействия (табл. 2), но ослабление по-разному зависит как от размера кластера, так и от природы азотсодержащей молекулы. При этом все обнаруженные ранее тенденции сохраняются и наибольшей стабильностью отличаются структуры, где азотный центр связан двойной связью с гетероатомом, при этом максимальную эффективность по-прежнему показывает молекула нитроксила  $\text{HN=O}$ . Хотя молекулы диазена  $\text{HN=NH}$  и метанимина  $\text{HN=CH}_2$  ощутимо проигрывают ей в качестве молекулы-стабилизатора в условиях среды предельных углеводородов, они также являются перспективными моделями для поисков присадок за счет большего количества центров для замещения. В условиях неполярной среды соли цианида лития и тиоцианата лития заметно ухудшают свои свойства по сравнению с молекулами  $\text{HN=Y}$  ( $\text{Y=CH}_2, \text{NH}, \text{O}$ ).

Таблица 2

Энергии стабилизации комплексов, содержащих связь  $\text{Cu-N}$ , рассчитанные методом РВЕРВЕ/Lan12DZ (в ккал/моль) в неполярной системе (*n*-гептан)

Молекула	$\text{Cu}_1$	$\text{Cu}_2$	$\text{Cu}_3$	$\text{Cu}_4$	$\text{Cu}_5$	$\text{Cu}_6$
$\text{H}_2\text{N-COOH}$	7,33	13,70	17,63	16,13		
	13,97	21,33	25,92	23,93		
	12,43	11,75	15,55	13,61		
	19,64	29,88	35,54	32,35		
$\text{HN=CH}_2$	17,42	33,27	37,79	35,41	29,16	24,45
$\text{HN=NH}$	28,82	30,39	43,31	36,48	32,04	24,57
$\text{HN=O}$	46,85	35,52	58,35	46,30	45,05	
$\text{NCS}^{\ominus}\text{Li}$	10,92	25,23	33,81	30,39		
$\text{N}_2$	14,43	20,71	27,03	24,06		
$\text{N}\equiv\text{C}^{\ominus}\text{Li}$	17,42	33,27	37,79	35,41	31,34	29,69

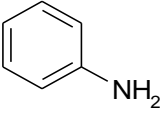
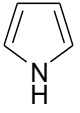
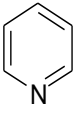
Изменение среды на полярную апротонную среду двуатомного спирта (этиленгликоль) приводит к усилению всех  $\text{Cu-N}$ -взаимодействий на поверхности медных кластеров с сохранением всех обнаруженных ранее закономерностей и тенденций как по сравнению с газовой фазой, так и по сравнению со средой предельного углеводорода. Все соответствующие результаты приведены в табл. 3.



Как показывают расчеты, в полярной среде многоатомных спиртов производные аммиака (карбамовая кислота и анилин) существенно проигрывают в силе образованных ими Cu–N-комплексов азотсодержащим молекулами с эффектами сопряжения (пиридин, пиррол) и молекулам с тройными связями (тиоцианаты и цианиды щелочных металлов). При этом наиболее прочные связи по-прежнему регистрируются для молекул с двойными связями, с безусловным лидером — молекулой нитроксила  $\text{NH}=\text{O}$ .

Таблица 3

Энергии стабилизации комплексов, содержащих связь Cu–N, рассчитанные методом РВЕРВЕ/Lan12DZ (в ккал/моль) в полярной апротонной системе (этиленгликоль)

Молекула	Cu <sub>1</sub>	Cu <sub>2</sub>	Cu <sub>3</sub>	Cu <sub>4</sub>	Cu <sub>5</sub>	Cu <sub>6</sub>
	14,61	21,79	25,66	24,44		
	12,47	11,37	14,49	13,38		
	21,44	29,28	33,78	32,09	26,17	
$\text{HN}=\text{CH}_2$	23,50	31,59	37,01	34,89	28,65	27,22
$\text{HN}=\text{NH}$	32,75	31,92	46,13	38,82	31,03	26,58
$\text{HN}=\text{O}$	54,07	36,70	65,00	50,25	47,62	33,11
$\text{NCS}\cdots\text{Li}$	12,82		26,76	25,67		
$\text{N}_2$	14,88	19,91		24,26		
$\text{N}\equiv\text{C}\cdots\text{Li}$		32,36	31,13	34,93	29,65	28,53

**Выводы.** Рассмотрев все основные случаи простейших азотсодержащих молекул, перспективных для использования как стабилизаторов нанопорошка меди, авторы выбрали для дальнейших экспериментов нитроксил  $\text{H}-\text{N}=\text{O}$ , диазен  $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$  и метанимин  $\text{H}-\text{N}=\text{CH}_2$ , которые являются синтетически доступными, прочно связывающимися с поверхностью кластера меди молекулами, также проявляющими восстановительные свойства и не нарушающими структуры кластера меди при координации. При этом, заменяя водородный атом на любой объемный заместитель, возможно блокировать доступ к большой площади поверхности кластера различных агрессивных соединений. Следует также отметить, что комплексы кислорода на поверхности медного кластера существенно уступают в прочности структурам, образованным молекулами  $\text{HN}=\text{Y}$  ( $\text{Y}=\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{O}$ ). Полученные данные позволяют оптимизировать синтез стабилизированных медных наночастиц для их дальнейшего применения в качестве функциональных наноматериалов триботехнического назначения.

#### Библиографический список

1. Jug, K. Structure and stability of small copper clusters / K. Jug, B. Zimmermann, P. Calaminici, A. M. Köster // J. Chem. Phys. — 2002. — v.116. — p. 4497.
2. Jug, K. Growth pattern and bonding of copper clusters / K. Jug, B. Zimmermann, A. M. Köster // International Journal of Quantum Chemistry. — 2002. — V. 90, № 2. — p. 594–602.
3. Grundner, S. Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol / S. Grundner, M. A. C. Markovits, G. Li, M. Tromp, et al // Nature Communications. — 2014. — V. 6. — p. 7546.
4. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. — Москва : Физматлит, 2007. — 414 с.
5. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. — Москва : Химия, 2000. — 672 с.
6. Губин, С. П. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе / С. П. Губин, Г. Ю. Юрков, Н. А. Катаева. — Москва : Азбука–2000, 2006. — 154 с.
7. Суздаев, И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. — Москва : КомКнига, 2006. — 592 с.

8. Мельников, А. Ф. Эффективность применения присадок на основе частиц твердых материалов при обработке деталей двигателей внутреннего сгорания / А. Ф. Мельников // Известия Самарского науч. центра Рос. академии наук. — 2011. — Т. 13, № 4. — С. 1116–1118.

9. Кужаров, А. С. Молекулярные механизмы самоорганизации при трении. Часть VIII. Физико-химические и функциональные свойства некоторых реметаллизантов современного рынка автохимии / А. С. Кужаров, А. А. Кужаров, Х. Нгуен, К. Г. Шучев, А. А. Рыжкин // Трение и износ. — 2015. — Т. 36. — № 1. — С. 62–69.

10. Кужаров, А. С. Ещё раз и несколько иначе о металлоплакировании, фабо- и безызносности / А. С. Кужаров, А. А. Кужаров // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. — 2011. — Т. 13. — № 4–3. — С. 772–775.

11. Соловьев, М. Е. Квантово-химическое моделирование формирования наночастиц из карбоксилатов меди / М. Е. Соловьев, В. И. Иржак // Коллоидный журнал. — 2015. — Т. 77. — № 3. — С. 377–383.

12. Герасина, Ю. С. Квантово-химическое исследование взаимодействия гидридов элементов V–VI групп и их алкилпроизводных с атомами, ионами и малыми кластерами металлов группы Ib / Ю. С. Герасина, А. А. Милов, А. А. Кужаров // Вестник ЮНЦ РАН. — 2015. — Т. 11. — № 2. — С. 23–29.

13. Hay, P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for K to Au including the outermost core orbitals / P. J. Hay, W. R. Wadt // J. Chem. Phys. — 1985. — V. 82. — p. 299–310.

14. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. — 1996. — V. 77. — p. 3865–3868.

15. Perdew, J. P. Errata: Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. — 1997. — V. 78. — p. 1396–1399.

16. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 09. — Gaussian, Inc., Wallingford CT. — 2013.

## References

1. Jug, K., Zimmermann, B., Calaminici, P., Köster, A.M. Structure and stability of small copper clusters. J. Chem. Phys., 2002, vol. 116, p. 4497.

2. Jug, K., Zimmermann, B., Köster, A.M Growth pattern and bonding of copper clusters. International Journal of Quantum Chemistry, 2002, vol. 90, no. 2, pp. 594–602.

3. Grundner, S., Markovits, M.A.C., Li, G., Tromp, M., et al. Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mor-denite for selective conversion of methane to methanol. Nature Communications, 2014, vol. 6, p. 7546.

4. Gusev, A.I. Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii. [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies.] Moscow: Fizmatlit, 2007, 414 p. (in Russian).

5. Pomogaylo, A.D., Rosenberg, A.S., Uflyand, I.E. Nanochastitsy metallov v polimerakh. [Metal nanoparticles in polymers.] Moscow: Khimiya, 2000, 672 p. (in Russian).

6. Gubin, S.P., Yurkov, G.Y., Kataeva, N.A. Nanochastitsy blagorodnykh metallov i materialy na ikh osnove. [Nanoparticles of noble metals and materials based on them.] Moscow: Azbuka–2000, 2006, 154 p. (in Russian).

7. Suzdalev, I.P. Nanotekhnologiya: fiziko-khimiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov. [Nanotechnology: physics and chemistry of nanoclusters, nanostructures, and nanomaterials.] Moscow: KomKniga, 2006, 592 p. (in Russian).

8. Melnikov, A.F. Effektivnost' primeneniya prisadok na osnove chastits tverdykh materialov pri prirabotke detaley dvigateley vnutrennego sgoraniya. [Efficiency the use of additives on the basis of particles solid materials during aging parts of internal-combustion engines.] Proc. Samara Sci. Center of RAS, 2011, vol. 13, no. 4(3), pp. 1116–1118 (in Russian).

9. Kuzharov, A.S., Kuzharov, A.A., Nguyen X., Shuchev, K.G., Ryzhkin, A.A. Molekulyarnye mekhanizmy samoorganizatsii pri trenii. Chast' VIII. Fiziko-khimicheskie i funktsional'nye svoystva nekotorykh remetallizantov sovremen-nogo rynka avtokhimii. [Molecular mechanisms of self-organization under friction. Part VIII. Physico-chemical and functional properties of some remetallisants of modern car chemicals market.] Journal of Friction and Wear, 2015, vol. 36, no. 1, pp. 62–69 (in Russian).

10. Kuzharov, A.S., Kuzharov, A.A. Eshche raz i neskol'ko inache o metalloplakirovanii, fabo- i bezyznosnosti. [Again and a little bit differently about metal-cladding, “anP” and wearless.] Proc. Samara Sci. Center of RAS, 2011, vol. 13, no. 4 (3), pp. 772–775 (in Russian).

11. Solovyev, M.E., Irzhak, V.I. Kvantovo-khimicheskoe modelirovanie formirovaniya nanochastits iz karboksilatov medi. [Quantum-chemical simulation of nanoparticles formation from copper carboxylates.] Colloid Journal, 2015, vol. 77, no. 3, 353–358 (in Russian).

12. Gerasina, Yu.S., Milov, A.A., Kuzharov, A.A. Kvantovo-khimicheskoe issledovanie vzaimodeystviya gidridov elementov V–VI grupp i ikh alkilproizvodnykh s atomami, ionami i malymi klasterami metallov gruppy Ib. [The quantum chemical study of hydrides of elements of V-VI groups and their alkyl derivatives with atoms, ions, and small clusters of metals of Ib group.] Vestnik SSC RAS, 2015, vol. 11, no. 2, pp. 23–29 (in Russian).

13. Hay, P.J., Wadt, W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for K to Au including the outermost core orbitals. J. Chem. Phys., 1985, vol. 82, pp. 299–310.

14. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 1996, vol. 77, pp. 3865–3868.

15. Perdew, J.P. Burke, K., Ernzerhof, M. Errata: Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 1997, vol. 78, pp. 1396–1399.

16. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel, H. B., et al. Gaussian 09. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2013.

Поступила в редакцию 08.12.2015

Сдана в редакцию 09.12.2015

Запланирована в номер 22.01.2016