

УДК 553.411+546.59

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЛАСТЕРОВ Au(0) РАЗЛИЧНОГО РАЗМЕРА С МОДЕЛЬНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И ФРАГМЕНТАМИ НАНОГРАФИТА

© 2014 г. Академик А. И. Ханчук, В. П. Молчанов, М. А. Медков, А. В. Войт

Поступило 02.09.2013 г.

DOI: 10.7868/S0869565214160208

Количество и качество полезных компонентов (Au, Pt, РЗЭ, наноматериалы и т.д.), сосредоточенных в графитоносных породах центральной части Приморского края [1, 2], свидетельствуют о том, что они скоро станут одним из основных видов твердого минерального сырья, определяющих перспективы развития всего Дальнего Востока. Отсутствие мировых аналогов по промышленной значимости свидетельствует об уникальности месторождений Ружинской площади. Присутствие в этих рудах тесных сростаний графита и благородных металлов (БМ) – свидетельство их совместного участия в минералообразующем процессе. Как известно [3], углеводороды способны экстрагировать химические элементы и мигрировать в виде элементоорганических соединений, при диссоциации которых возникают углеродные фазы и агрегаты рудных металлов. Для разработки технологии извлечения полезных компонентов из графитоносных пород необходимо решить ряд вопросов, касающихся форм нахождения и связей углеродистого вещества с БМ. Ранее мы рассмотрели возможности роста наноструктур Au, Ag, Pt в межслоевом пространстве графита [4]. Квантово-химические расчеты показали высокую вероятность такого механизма формирования применительно лишь к Pt.

Цель данного сообщения – квантово-химическая оценка возможностей взаимодействия Au с поверхностью графита на наноструктурном уровне.

Композиты, содержащие наноструктуры Au и C, довольно подробно освещены в литературе. Так, в [5] рассмотрены вопросы синтеза композитов: нанокристаллы Au – одностеночные углеродные нанотрубки (SWNT), полученных путем

восстановления AuCl<sub>3</sub> на предварительно окисленных азотной кислотой нанотрубках. Показано, что Au отлагается на открытых концах углеродных нанотрубок через образующиеся там карбоксильные группы. В [6] изложены особенности синтеза аналогичных композитов с многостеночными углеродными нанотрубками

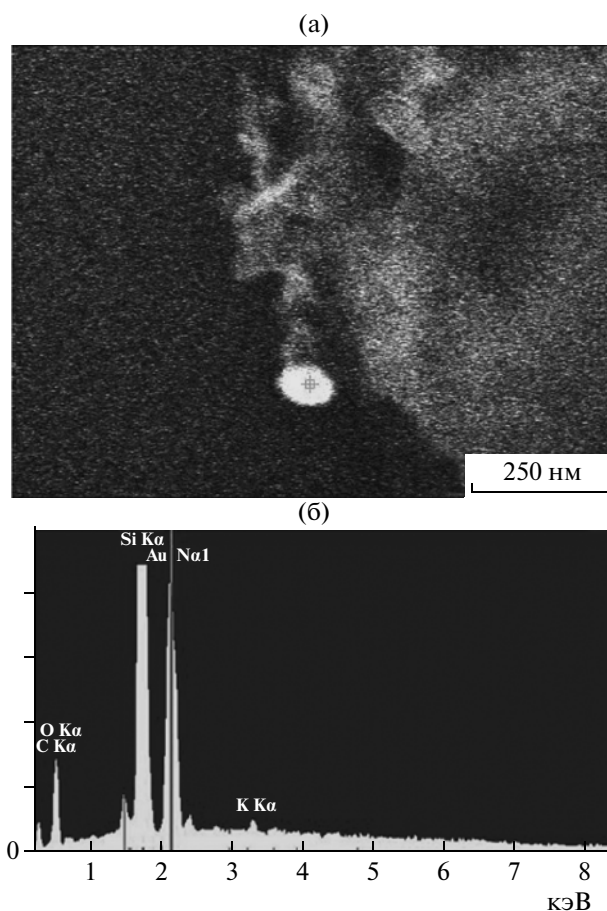


Рис. 1. ЭСМ-изображение нанокристаллов золота на поверхности природной углеродной наночастицы (а) и соответствующий энергодисперсионный спектр (б).

Дальневосточный геологический институт  
Дальневосточного отделения  
Российской Академии наук, Владивосток  
Институт химии Дальневосточного отделения  
Российской Академии наук, Владивосток

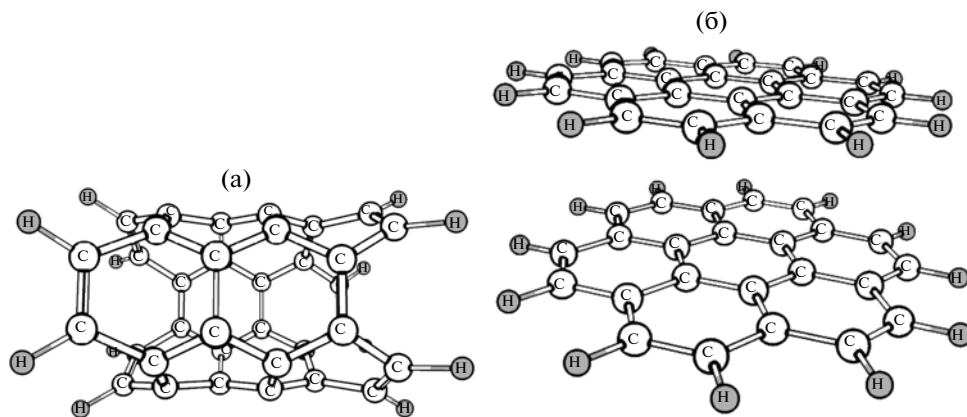


Рис. 2. Кластеры, моделирующие углеродные нанотрубки  $C_{36}H_{12}$  (а) и фрагменты графита  $C_{48}H_{24}$  (б).

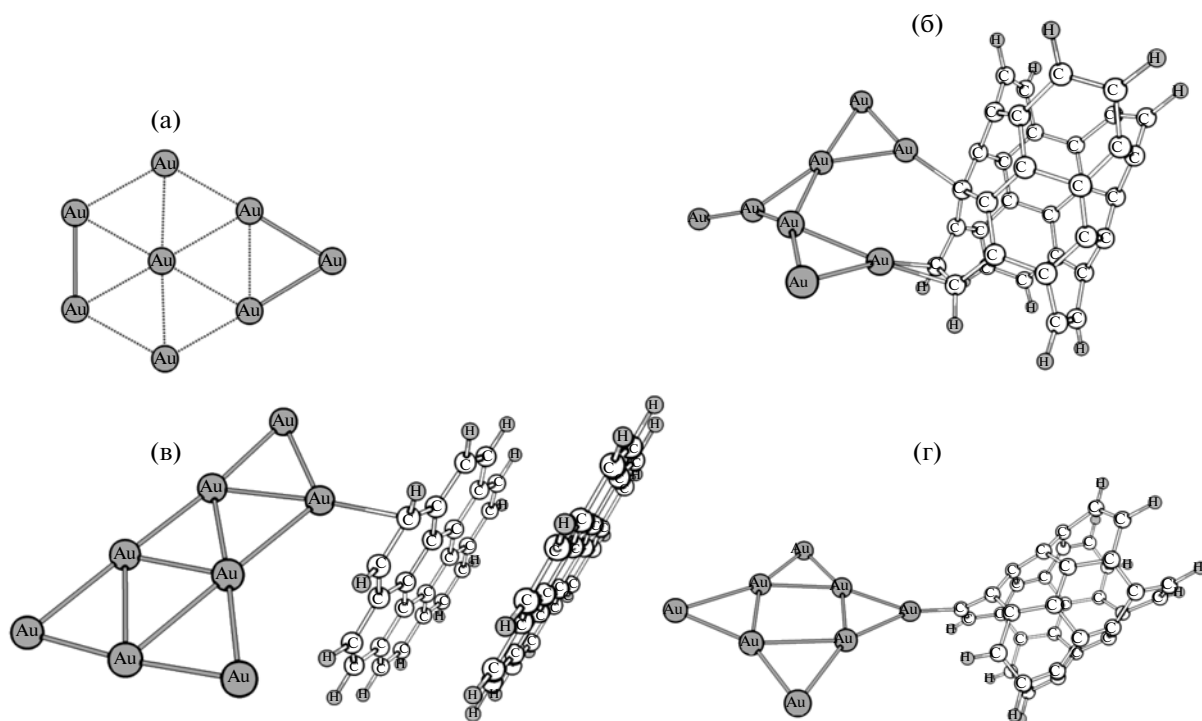


Рис. 3. Некоторые из оптимизированных структур композитов углеродный кластер – кластер золота: а)  $Au_8$ ; б)  $[C_{36}H_{12} Au_8]$ ; в)  $[C_{48}H_{24} Au_8]$ ; г)  $[C_{36}H_{11} Au_8]$ .

(MWNT) через наночастицы Au, стабилизированные додекантиолами.

Для проведения эксперимента по получению подобных композитов из природного материала использовали нанодисперсный графит, полученный в результате флотации пробы графитонесных пород Ружинской площади. Затем флотационный концентрат диспергировали в этаноле. Дисперсные частицы графита обрабатывали раствором золотоводородной кислоты с целью создания благоприятной обстановки для локализации

нанокристаллов Au на поверхности углеродной матрицы. Полученные композиты нанокристаллов Au с нанографитом исследовали с применением электронно-силового микроскопа. На рис. 1 приведены изображения наноструктур Au и C, где хорошо видны нанокристаллы Au размером ~50 нм, располагающиеся на поверхности углеродной частицы. Можно предположить, что углеродная матрица в виде нанотрубок или нанографитов способствует образованию и росту на своей поверхности нанокристаллов Au.

**Таблица 1.** Полные энергии  $E_{tot}$  и энергии образования  $\Delta E$  и ступенчатой энергии образования  $\Delta E_1$  рассчитанных композитов кластер золота/углеродный кластер

Кластер	$E_{tot}$ , а.е.	$\Delta E$ , кДж/моль	$\Delta E_1$ , кДж/моль
Свободные кластеры			
Au	-136.013		
Au <sub>2</sub>	-272.097	-184	-184
Au <sub>3</sub>	-408.145	-275	-90
Au <sub>4</sub>	-544.234	-473	-199
Au <sub>5</sub>	-680.312	-642	-168
Au <sub>6</sub>	-816.422	-894	-253
Au <sub>7</sub>	-952.478	-1005	-110
Au <sub>8</sub>	-1088.564	-1196	-191
Кластеры в присутствии углеродной нанотрубки C <sub>36</sub> H <sub>12</sub>			
C <sub>36</sub> H <sub>12</sub>	-209.593		
C <sub>36</sub> H <sub>12</sub> Au	-345.634	-72	
C <sub>36</sub> H <sub>12</sub> Au <sub>2</sub>	-481.731	-293	-221
C <sub>36</sub> H <sub>12</sub> Au <sub>3</sub>	-617.781	-388	-95
C <sub>36</sub> H <sub>12</sub> Au <sub>4</sub>	-753.877	-604	-217
C <sub>36</sub> H <sub>12</sub> Au <sub>5</sub>	-889.926	-696	-92
C <sub>36</sub> H <sub>12</sub> Au <sub>6</sub>	-1026.013	-890	-194
C <sub>36</sub> H <sub>12</sub> Au <sub>7</sub>	-1162.112	-1114	-224
C <sub>36</sub> H <sub>12</sub> Au <sub>8</sub>	-1298.192	-1287	-173
Кластеры в присутствии фрагмента графита C <sub>48</sub> H <sub>24</sub>			
C <sub>48</sub> H <sub>24</sub>	-284.876		
C <sub>48</sub> H <sub>24</sub> Au	-420.900	-29	
C <sub>48</sub> H <sub>24</sub> Au <sub>2</sub>	-556.996	-244	-216
C <sub>48</sub> H <sub>24</sub> Au <sub>3</sub>	-693.047	-342	-98
C <sub>48</sub> H <sub>24</sub> Au <sub>4</sub>	-829.152	-583	-240
C <sub>48</sub> H <sub>24</sub> Au <sub>5</sub>	-965.203	-682	-99
C <sub>48</sub> H <sub>24</sub> Au <sub>6</sub>	-1101.322	-958	-277
C <sub>48</sub> H <sub>24</sub> Au <sub>7</sub>	-1237.350	-997	-39
C <sub>48</sub> H <sub>24</sub> Au <sub>8</sub>	-1373.468	-1269	-272
Кластеры в присутствии дефектной углеродной нанотрубки C <sub>36</sub> H <sub>11</sub> <sup>-</sup>			
C <sub>36</sub> H <sub>11</sub> <sup>-</sup>	-209.062		
C <sub>36</sub> H <sub>11</sub> <sup>-</sup> Au	-345.138	-164	
C <sub>36</sub> H <sub>11</sub> <sup>-</sup> Au <sub>2</sub>	-481.260	-447	-283
C <sub>36</sub> H <sub>11</sub> <sup>-</sup> Au <sub>3</sub>	-617.312	-548	-101
C <sub>36</sub> H <sub>11</sub> <sup>-</sup> Au <sub>4</sub>	-753.412	-774	-226
C <sub>36</sub> H <sub>11</sub> <sup>-</sup> Au <sub>5</sub>	-889.463	-874	-100
C <sub>36</sub> H <sub>11</sub> <sup>-</sup> Au <sub>6</sub>	-1025.571	-1121	-247
C <sub>36</sub> H <sub>11</sub> <sup>-</sup> Au <sub>7</sub>	-1161.629	-1237	-116
C <sub>36</sub> H <sub>11</sub> <sup>-</sup> Au <sub>8</sub>	-1297.737	-1485	-248

Квантово-химическое моделирование этого процесса проводили программным комплексом GAMESS [7] на кластере Института химии ДВО РАН. В качестве базиса использовали валентный базис SBKJCS [8], дополненный двумя поляризационными  $d$ -функциями. Расчеты производили на уровне теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP [9]. Для оценки влияния растворителя (воды) использовали модель поляризационного континуума PCM [10].

В качестве модели нанотрубки был взят кластер C<sub>36</sub>H<sub>12</sub>, графит моделировали кластером C<sub>48</sub>H<sub>24</sub>, состоящим из двух графеновых фрагментов (рис. 2). Использовали также дефектный кластер C<sub>36</sub>H<sub>11</sub><sup>-</sup> с отщепленным атомом H. Все структуры оптимизировали по энергии. К оптимизированным углеродным кластерам последовательно добавляли атомы Au от 1 до 8. Полученные частицы также оптимизировали по энергии. Для сравнения были рассчитаны свободные кластеры Au. Во всех случаях использовали несколько начальных приближений, чтобы по возможности получить самую выгодную конфигурацию. Некоторые из этих конфигураций приведены на рис. 3, а их энергетические характеристики – в табл. 1.

Энергию образования рассчитывали по формуле

$$\Delta E = E_{tot} - E_{totC} - n \cdot E_{totAu},$$

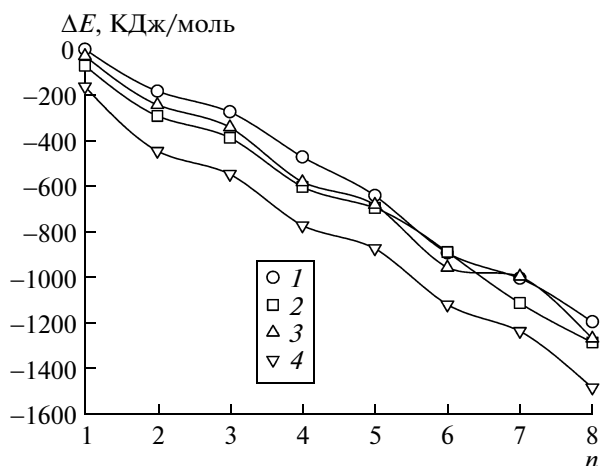
где  $E_{tot}$  – полная энергия кластера,  $E_{totC}$  – полная энергия углеродного фрагмента (для свободных кластеров равна 0),  $E_{totAu}$  – полная энергия атома Au. На рис. 4 приведены графики зависимостей энергии образования от размера кластера. Из их рассмотрения следует, что энергия образования в присутствии углеродных фрагментов на 100–300 кДж/моль ниже, чем для свободных кластеров. При этом наибольший эффект достигается при участии в процессе взаимодействия дефектной углеродной нанотрубки, а наименьший – в присутствии фрагментов наногрфита. В то же время наклон всех рассмотренных кривых примерно одинаков.

Для оценки влияния углеродных фрагментов на рост нанокристаллов Au были рассчитаны ступенчатые энергии присоединения атомов Au к кластеру по формуле

$$\Delta E_1 = E_{tot}(n) - E_{tot}(n-1) - E_{totAu},$$

где  $E_{tot}(n)$  – полная энергия кластера с  $n$  атомами Au. Из рассмотрения графиков зависимости  $\Delta E_1$  от размера кластера следует, что величины ступенчатых энергий присоединения меняются в интервале 100–200 кДж/моль для всех представленных систем. Какой-либо корреляции значений  $\Delta E_1$  с размером кластера Au или видом углеродного кластера не отмечено.

Принимая во внимание результаты эксперимента и квантово-химические расчеты, есть все



**Рис. 4.** Зависимость энергии образования кластеров золота от размера кластера. 1 – свободный кластер; 2 – в присутствии  $C_{36}H_{12}$ ; 3 – в присутствии  $C_{48}H_{24}$ ; 4 – в присутствии  $C_{36}H_{11}^-$ .

основания полагать, что кластеры Au взаимодействуют с поверхностью углеродных наноматериалов. При этом наибольший эффект достигается при участии в этом процессе дефектной углеродной нанотрубки, наименьший – для фрагмента графита. Образование наночастиц Au на поверхности углеродной матрицы может происходить в результате их роста на самой поверхности и путем адсорбции готовых нанокристаллов. Энер-

гетической разницы между этими двумя механизмами обнаружить не удалось.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. // ДАН. 2004. Т. 397. № 4. С. 524–529.
2. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. // Геохимия. 2010. № 2. С. 115–125.
3. Бушлаева Е.Ю., Новгородова М.И. Элементоорганические соединения и проблемы миграции рудного вещества. М.: Наука, 1989, 152 с.
4. Медков М.А., Ханчук А.И., Войт А.В., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. // ДАН. 2010. Т. 434. № 4. С. 518–521.
5. Vermisoglou E.C., Romanos G.E., Tzitzios V., Karanikolos G.N., Akylas V., Delimitis A., Pilatos G., Kanellopoulos N.K. // Microporous and Mesoporous Materials. 2009. V. 120. P. 122–131.
6. Mami Yamada, Masa-aki Kawana, Mikio Miyake // Appl. Catal. A: General. 2006. V. 302. P. 201–207.
7. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347–1363.
8. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. // Canad. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612–630.
9. Hertwig R.H., Koch W. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. P. 345–351.
10. Li H., Pomelli C.S., Jensen J.H. // Theor. chim. acta. 2003. V. 109. P. 71–84.