

УДК 547.489+549.212

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
КЛАСТЕРОВ Au(0), Pt(0) И Ag(0) С ФРАГМЕНТАМИ ГРАФЕНОВ,
МОДЕЛИРУЮЩИМИ СТРУКТУРУ ГРАФИТА****© 2010 г. М. А. Медков, академик А. И. Ханчук, А. В. Войт,
Л. П. Плюснина, В. П. Молчанов, Е. И. Медведев**

Поступило 27.04.2010 г.

В последние годы установлено повышенное содержание благородных металлов (БМ) в графитсодержащих нижнепротерозойских комплексах Дальнего Востока [1]. Предполагается, что хемосорбция является основным механизмом накопления БМ в углеродистом веществе (УВ). При этом кислородсодержащие функциональные группы типа СО и СООН считаются наиболее вероятными химическими реципиентами БМ [2]. Экспериментальное моделирование сорбции золота и платины графитом обнаружило его высокую сорбционную емкость в отношении металлов. На ИК-спектрах золотосодержащего графита, синтезированного из битумоидов при 500°C, наблюдалось крайне низкое содержание групп СО и СООН при высокой концентрации в нем Au ($I_{\text{gmAu}} = -1.50$). Это позволило авторам предположить наличие металлоуглеродных связей типа Au–С и Pt=C [3].

Таким образом, остается целый ряд вопросов, касающихся характера и форм химической связи металлов с УВ в графите. Целью данного сообщения является квантово-химическое моделирование взаимодействия кластеров Au(0), Pt(0) и Ag(0) с фрагментами графенов, моделирующих структуру графита. Выяснение форм вхождения БМ в графитовых рудах весьма актуально, так как не зная реальных химических форм их нахождения, нельзя создать эффективную технологию их промышленного извлечения.

Графит является минералом постоянного состава, способным реагировать на изменяющиеся *PT*-условия лишь изменением структурного и агрегатного состояния. По мере увеличения степени метаморфизма происходит уменьшение статистической разупорядоченности во взаимном положении углеродных слоев, что выражается в

увеличении d_{002} графита от 3.32 Å в неупорядоченном до 3.36 Å в упорядоченном графите [4]. Благодаря своей слоистой гексагональной структуре он обладает уникальной способностью образовывать соединения внедрения в графит.

Методом квантовой химии исследовано взаимодействие модельных кластеров Au(0), Pt(0) и Ag(0) с двумя графеновыми фрагментами так, чтобы смоделировать внедрение нанокластеров благородных металлов в степени окисления 0 в структуру графита. В результате расчетов были определены энергии взаимодействия металлических кластеров с графеновыми фрагментами, а также наиболее выгодные ориентации кластеров относительно плоскостей графита. Поскольку не ставилось цели добиться количественного согласия рассчитанных параметров с какими-либо экспериментальными данными, оказалось возможным ограничиться в расчетах относительно небольшими кластерами металлов и графеновыми фрагментами. Для моделирования наночастиц металлов использовались кластеры, состоящие из 2 и 4 атомов металла. В качестве фрагмента графена использовался кластер C₁₆H₂₆, состоящий из 4 конденсированных бензольных колец. Все расчеты проводились программным комплексом GAMESS [5] на кластерах Института химии и Института автоматизации процессов управления ДВО РАН. В качестве базиса использовали валентный базис SVKJC [6], дополненный двумя диффузными *d*-функциями. Расчеты производились на уровне теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала V3LYP [7]. Для оценки влияния растворителя (вода) использовали модель поляризованного континуума PCM [8].

На рис. 1 приведены рассчитанные конфигурации графенового фрагмента и комплексов золота с графенами, а в табл. 1 – полные энергии рассчитанных кластеров ($E_{\text{полн}}$) и энергии взаимодействия металлических частиц с фрагментами графенов (ΔE), рассчитанные как разность соответствующих полных энергий. В процессе моделирования кластеры золота помещались между графенами в двух принципиально различных по-

*Институт химии Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток*

*Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток*

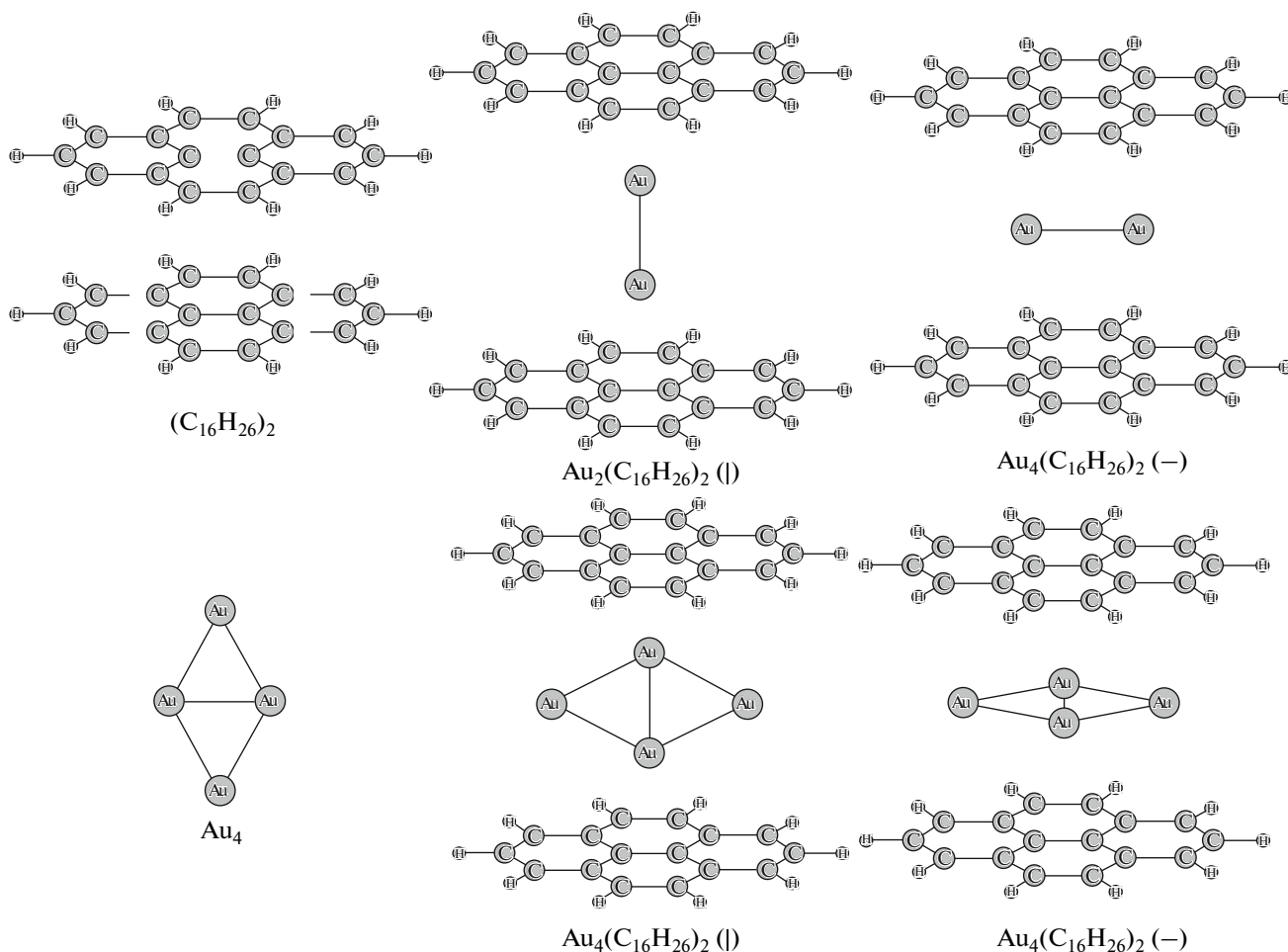


Рис. 1. Структура рассчитанных кластеров золота.

ложениях – вертикальном (обозначено |) и горизонтальном (–) и производилась полная оптимизация геометрических параметров по полной энергии.

По-видимому, образование несоразмерной фазы металлического золота в межплоскостном пространстве графита более вероятно при горизонтальном расположении кластеров золота. Однако результаты расчетов показывают, что комплексы Au(0)–графен с вертикальным расположением кластеров по энергии значительно выгоднее кластеров с горизонтальным расположением. В целом энергия взаимодействия невысока и составляет для четырехатомного кластера 26 кДж/моль на один атом золота.

Аналогичным образом были рассчитаны комплексы Pt с графеном. На рис. 2 приведены их конфигурации, в табл. 1 – энергии взаимодействия. Видно, что металлические кластеры платины взаимодействуют с модельными графенами значительно (в 1.5–2.5 раза) эффективнее, чем кластеры золота. Объяснить этот эффект можно суще-

ственным различием в строении электронной оболочки Au(0) и Pt(0). Достаточно неожиданно комплекс Pt₄(C₁₆H₂₆)₂ с горизонтальным расположением металлического кластера оказался наиболее выгодным по энергии. При этом происходит значительное искажение геометрии модельных графенов (рис. 2), что ставит под сомнение достоверность полученной величины ΔE = –278 кДж/моль (69.5 кДж/моль на один атом Pt). Для выяснения механизма взаимодействия Pt(0) с графитом необходимы расчеты, включающие в себя кластеры металла и, особенно, модельные графены значительно большего размера.

На последнем этапе были рассчитаны комплексы серебра с модельными графенами. Их энергии приведены в табл. 1. Общие закономерности для серебра полностью повторяют соответствующие закономерности для золота, но энергии взаимодействия кластеров Ag(0) с графенами в среднем в 1.5 раза меньше, чем для аналогичных комплексов Au(0).

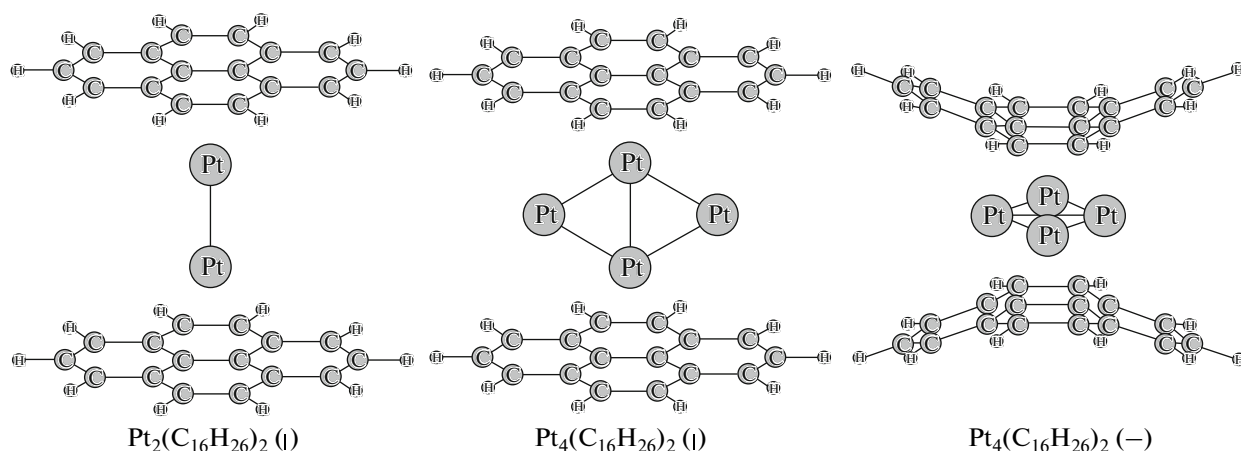
Таблица 1. Полные энергии $E_{\text{полн}}$ и энергии взаимодействия ΔE

Кластер	$E_{\text{полн}}$, а.е.	ΔE , КДж/моль
$(\text{C}_{16}\text{H}_{26})_2$	-192.233	
Золото		
Au_2	-272.097	
Au_4	-544.233	
$\text{Au}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{26})_2$ (I)	-464.370	-105
$\text{Au}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{26})_2$ (-)	-464.342	-30
$\text{Au}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{26})_2$ (I)	-736.507	-109
$\text{Au}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{26})_2$ (-)	-736.481	-40
Платина		
Pt_2	-239.297	
Pt_4	-478.817	
$\text{Pt}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{26})_2$ (I)	-431.630	-261
$\text{Pt}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{26})_2$ (I)	-671.119	-179
$\text{Pt}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{26})_2$ (-)	-671.157	-278
Серебро		
Ag_2	-292.4796	
Ag_4	-584.9893	
$\text{Ag}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{26})_2$ (I)	-484.7396	-70
$\text{Ag}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{26})_2$ (I)	-777.2535	-83
$\text{Ag}_4(\text{C}_{16}\text{H}_{26})_2$ (-)	-777.2327	-29

В целом, результаты моделирования не позволяют однозначно утверждать, что в межплоскостном пространстве графита могут содержаться частицы золота и серебра в нулевой степени окисления, взаимодействующие с атомами углерода по механизму хемосорбции. Об этом свидетельствуют как невысокие энергии взаимодействия, так и тот факт, что комплексы с горизонтальным расположением кластеров золота и серебра менее

выгодны по энергии, чем комплексы с вертикальным расположением кластеров, что ставит под сомнение возможность существования в межслоевом пространстве графита больших “пленкообразных” металлических кластеров. При этом механизм взаимодействия металлических кластеров платины с модельными графенами существенно отличается от такового для золота или серебра. Энергии взаимодействия в этом случае значительно выше, кроме того, в отличие от золота и серебра, значительную энергию взаимодействия показал комплекс с горизонтальным расположением металлического кластера. Для выяснения возможности существования в межслоевом пространстве графита больших кластеров платины необходимы дальнейшие расчеты, однако можно предположить, что нанокластеры платины в графите способны создавать относительно прочные химические связи, что создает определенные сложности при термоокислительном разложении графита в процессе химического анализа на содержание Pt. Следствием этого являются наблюдаемые обычно потери платины до двух порядков в ходе операций кислотного выщелачивания [9].

Рассчитанная более высокая энергия взаимодействия металлических кластеров платины с модельными графенами по сравнению с золотом и серебром объясняет трудности обнаружения видимых форм платины в графите в отличие от золота и серебра [1]. В то же время Pt(0), гидроксид Pt и платиноорганическое комплексное соединение $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2$ установлены в продуктах сублимации газовых флюидов вулкана Кудрявый (о. Итуруп) с помощью фотоэлектронной спектроскопии [10]. Формирование сложных органических комплексов происходит в неравновесных условиях, определяющих среду газотранспортных реакций. В этих условиях основными формами выделения являются наноразмерные фазы. Возможно, что размерные параметры являются веду-

**Рис. 2.** Структура некоторых рассчитанных кластеров платины.

щим фактором, обеспечивающим стабильность металлоорганических соединений.

Исследования выполнены при поддержке проектов Президиума ДВО РАН и грантов РФФИ (№ 09-1-ОНЗ-03, № 09-05-12060, 09-05-98545).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. // Геохимия. 2010. № 2. С. 115–125.
2. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Корочанцев А.В. и др. // Геохимия. 1995. № 8. С. 1191–1200.
3. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Авченко О.В. // Геохимия. 2004. № 8. С. 864–873.
4. Данилова Ю.В., Шуилова Т.Г., Данилов Б.С. // ДАН. 2006. Т. 410. № 6. С. 795–798.
5. Gordon M.S., Schmidt M.W. In: Theory and Applications of Computational Chemistry, the First Forty Years. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 1167–1189.
6. Cundari T.R., Stevens W.J. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5555–5565.
7. Hertwig R.H., Koch W. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. P. 345–351.
8. Tomasi J., Menicucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2999–3093.
9. Бельский Н.К., Небольсина Л.А., Оксенюк И.Г. и др. // ЖАХ. 1997. Т. 52. № 2. С. 150–153.
10. Дистлер В.В., Юдовская М.А., Диков Ю.П. и др. В кн.: Роль минералогии в познании процессов рудообразования. Материалы сессии МО РМО, посвященной 110-летию А.Г. Бетехтина. М.: ИГЕМ РАН, 2007. С. 145–150.