

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»
Институт химии

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

**Квантово-химическое исследование реакционной способности
наноразмерных кластеров меди**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Бадаевой Елены Валерьевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

доцент кафедры, к.х.н.

должность, уч. степень, уч. звание

 17.06.19
дата, подпись

М.В. Пожаров

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

 17.06.19
дата, подпись

Д.Г. Черкасов

инициалы, фамилия

Саратов 2019 г.

Введение

Атомные, электронные и оптические свойства кластеров элементов группы IB (благородные металлы) – Ag, Au, Cu – в последнее время представляют особый интерес благодаря их интересным электронным структурам и их перспективным применениям в катализе, оптоэлектронике и нанофотонике, что обусловлено их уникальными оптическими, электрическими и механическими свойствами. Однако их стоимость и большая вариативность в получаемых размерах могут стать основными препятствиями на пути к их широкомасштабному применению. [1]

На атомном уровне эти элементы характеризуются заполненными локализованными d-орбиталями и наполовину заполненными делокализованными s-орбиталями. Хотя некоторые характеристики кластеров группы IB в определенной степени сходны с характеристиками кластеров щелочных металлов (IA), определяемыми их валентными s-электронами, непосредственная близость d-орбиталей в атоме и соответствующая полоса d-электронов в объемных материалах является причиной значительных отличий в их структурных, электронных и оптических свойствах. Среди них кластеры меди особенно сложны с вычислительной точки зрения, так как соответствующие атомные 3d-волновые функции не содержат узлов, поэтому их валентные орбитали сильно локализованы. Кроме того, среди элементов группы IB разница между энергиями s- и d-орбиталей является наименьшей для Cu, в результате чего d-электроны существенно влияют на различные свойства кластеров Cu из-за их сильной гибридизации с s- и p-электронами. [2]

Для наночастиц благородных металлов характерно явление поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [3,4], который описывается как коллективное резонансное поглощение свободных электронов на поверхности наночастиц металла, поэтому системы наночастиц благородных металлов сильно поглощают падающий свет с определенной частотой. Благодаря этому, наночастицы благородных металлов стали предметом пристального изучения

из-за возможности их применения в биосенсорах, оптических и фотонных устройствах.

Известно [5], что интенсивность, ширина линии и максимальная длина волны поглощения ПППР очень чувствительны к размеру, форме и межатомному расстоянию частиц. С увеличением длины цепи пик тушения люминесценции медных наночастиц смещается в более длинноволновую область. С другой стороны, в литературе нет сведений о влиянии размеров и форм наноразмерных структур меди на их химические свойства.

Поэтому целью работы стало изучение влияния геометрии гипотетических медных кластеров на их реакционную способность. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1) освоение методов квантово-химического исследования реакционной способности;

2) отслеживание изменения реакционной способности путем расчета различных показателей и в первую очередь индексов Фукуи (ИФ) медных атомов в кластерах;

3) проверка каталитической активности синтезированных плоских и сферических наночастиц.

Объем и структура работы:

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, списка сокращений, литературного обзора, экспериментальной части, выводов, техники безопасности и списка используемых источников. Работа изложена на 50 страницах, содержит 0 таблиц и 35 иллюстраций.

Основное содержание работы:

Первая глава ВКР посвящена литературному обзору, в котором описываются синтез, поверхностный плазмонный резонанс, оптические свойства медных наноструктур различного строения – наностержней, нанопроволок, нанопластинок, также рассматриваются каталитическая активность золотых наночастиц и возможные методы теоретического изучения медных наноструктур.

Рассмотрены различные методы синтеза медных нанопроволок и наностержней с помощью электроосаждения в каналы анодного оксида алюминия [5,6] и последующим избирательным травлением [7] или внедрением наноструктур в ионно-трековые поликарбонатные мембраны путем систематических изменений плотности нанопроволок и плотности массивов [8]. Для всех синтезированных наноструктур установлено наличие экспериментальных спектров поперечных и продольных резонансных пиков, вызванных поверхностным плазмонным резонансом по диаметру и длине медных наностержней соответственно.

Описаны методы синтеза медных нанопластинок в N,N-диметилформамиде со 100% выходом и хорошим оптическим отклике в видимой области спектра [4] (плазмонный резонанс преобладает над межзонными переходами) и изготовление с помощью наносферной литографии [3,9]. В работах также говорится о наличии узкого пика поверхностного плазмонного резонанса .

Установлено [10] значительное каталитическое влияние сферических золотых наночастиц на скорость восстановления иона гексацианоферрата (III) до гексацианоферрата (II) боргидридом натрия в водном растворе.

Каталитический эффект наночастиц зависит как от числовой концентрации, так и от площади поверхности частицы. Авторы наблюдали не только огромное увеличение скорости реакции (в 10^4 раза), но и изменение механизма от нулевого порядка реакции по гексацианоферрату (III) для некатализируемой реакции до первого порядка для каталитической реакции. Эта система представляется полезной моделью для изучения окислительно-восстановительного катализа в водном растворе.

С помощью принципов нестационарной теории функционала плотности в адиабатическом приближении локальной плотности были изучены [2] спектры медных кластеров (Cu_n , $n = 2-20$). Авторы считают, что в то время как для Cu наночастиц сферической или умеренно эллипсоидальной формы не должно наблюдаться поверхностного плазмонного резонанса, то для чрезвычайно вытянутых или сплюснутых Cu наночастиц с эксцентриситетами вблизи единицы должен возникать резонанс. Этот резонанс, предсказанный классической теорией Ми-Ганса, с замечательной точностью был воспроизведен расчетами нестационарной теории функционала плотности в адиабатическом приближении локальной плотности на гипотетических кластерах Cu в виде зигзагообразных цепей с 6-20 атомами.

Во второй главе описаны индексы реакционной способности, используемые в исследовании, выборы базисов и методов анализа заселенностей, реакционная способность теоретически рассчитанных медных наноструктур различного состава, синтез и проверка каталитической активности синтезированных наночастиц.

Объектами исследования выступили медные наноструктуры различного строения с числом атомов от 4 до 22 – линейные, двумерные (кольцеобразные, треугольные, усеченные треугольные) и трехмерные.

Квантово-химические расчеты кластеров меди проводили с помощью программного комплекса Firefly v. 8.2.0 [11], программный код которого частично основан на коде GAMESS (US) [12]. На основании литературных данных для расчета были выбраны базисы LANL2DZ [13], LANL2DZm [14],

Def2 [15], STUTT [16], SBKJC [17], cc-pVTZ-pp [18] и функционал плотности PBE0 [19,20]. На основании полученных результатов был выбран базис LANL2DZ, так как он лучше отражает металличность медной связи.

В ходе работы протестировали три метода анализа заселенностей: по Малликену, по Левдину и с анализом натуральных заселенностей (NBO). Выбран анализ заселенностей по Левдину был создан для исследования непрерывного твердого тела и поэтому дает более верные физические результаты.

Основным индексом реакционной способности, как более наглядный и информативный, был выбран индекс Фукуи, который характеризует склонность выбранного атома в составе соединения изменять свою электронную плотность: чем больше индекс Фукуи, тем больше реакционная способность. Для трехмерных структур построение карт распределения индексов Фукуи не представляется возможным из-за наличия ненулевой координаты Z , поэтому принято решение использовать другой индекс реакционной способности – стандартное отклонение индексов Фукуи, которое позволяет перейти от анализа отдельных атомов к анализу всего кластера. Если реакционная способность увеличивается на одном атоме, то на других уменьшается, следовательно, чем больше разброс, тем больше реакционная способность кластера. Другие индексы реакционной способности, такие как полная энергия, энергия НВМО и ВЗМО, энергия связывания и относительная энергия связывания, потенциал ионизации, сродство к электрону, химический потенциал, уровень Ферми, химическая жесткость и мягкость, индекс электрофильности и относительная стабильность также рассмотрены и описаны в работе и подтверждают и дополняют результаты полученные расчетом индексов Фукуи.

Для анализа каталитической активности синтезировано два вида медных наночастиц – плазмонные (плоские) и неплазмонные (сферические). Методика синтеза основана на результатах синтеза медных наночастиц, описанных в работе [4]. Полученные наночастицы не стабильны в поливинилпирролидоне и окисляются под действием кислорода воздуха, поэтому производили

отмывание наночастиц от поливинилпирролидона и перемещали их в изопропиловый спирт.

Для проверки каталитической активности полученных наночастиц меди использовали реакцию восстановления $K_3[Fe(CN)_6]$ до $K_4[Fe(CN)_6]$ боргидридом натрия $NaBH_4$ [10]. В результате данной реакции происходит уменьшение интенсивности поглощения раствора для пика в области 420 нм, что можно использовать для характеристики каталитических свойств медных наночастиц. Установлено, что наиболее быстро реакция проходит при добавлении раствора сульфата меди, который мгновенно образует в смеси наночастицы. При добавлении в реакционную смесь заранее синтезированных наночастиц, оптическая плотность изменяется медленнее, чем в опыте с растворами сульфата меди, что связано с их меньшей активностью по сравнению со свежеприготовленными. В данном случае форма частиц (сферические или плоские) не влияет на скорость реакции.

Заключение

1. Реакционная способность линейных структур падает с увеличением цепи, что связано с уменьшением доли активных атомов меди по сравнению с общим числом атомов в кластере.
2. Реакционная способность двумерных структур зависит от строения. Наиболее активны треугольные частицы, что может быть обусловлено большим числом активных атомов по сравнению с другими кластерами. Наименее активны усеченные треугольные структуры с большим числом атомов.
3. В целом электронодонорные свойства двумерных кластеров увеличиваются, а электроноакцепторные свойства уменьшаются с увеличением числа атомов, что может быть связано с увеличением числа электронов, доступных для отщепления.
4. Для трехмерных структур нельзя выделить однозначных зависимостей ввиду значительного влияния геометрии и координационного числа меди на рассчитанные параметры их электронной структуры. Свойства этих частиц требуют дополнительного изучения.
5. Оценка каталитических свойств медных наночастиц в модельной реакции восстановления ионов железа (III) боргидридом натрия показала их пригодность для катализа, причем размер и форма наночастиц не влияет на каталитические свойства

Список используемых источников

1. Bhanushal, S. 1D Copper Nanostructures: Progress, Challenges and Opportunities / S. Bhanushali, P. Ghosh, A. Ganesh // *Small*. – 2014. Vol. 11, N. 11, P. 1232-1252
2. Baishya, K. First-principles absorption spectra of Cu_n ($n = 2-20$) clusters / K. Baishya, J.C. Idrobo, S. Ogut, M. Yang et al. // *Phys. Rev.* – 2011. Vol. 83, №24, P. 245402
3. Chan, G.H. Plasmonic Properties of Copper Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography / G.H. Chan, J. Zhao, E.M. Hicks, G.C. Schatz et al. // *Nano Lett.* – 2007. Vol. 7, N. 7, P. 1947-1952
4. Pastoriza-Santos, I. Aerobic Synthesis of Cu Nanoplates with Intense Plasmon Resonances / I. Pastoriza-Santos, A. Sanchez-Iglesias, B. Rodriguez-Gonzalez, L.M. Liz-Marzan // *Small* – 2009. Vol. 5, N. 4, P. 440-443
5. Oh, M.K. Multiple surface plasmon resonances in silver and copper nanorods / M.K. Oh, H. J. Baik, S. K. Kim // *J. Mater. Chem.* – 2011. Vol. 21, P. 19069–19073
6. Zong, R.L. Optical properties of transparent copper nanorod and nanowire arrays embedded in anodic alumina oxide / R.L. Zong, J. Zhou, B. Li, M. Fu, S.K. Shi // *J. Chem. Phys.* – 2005. Vol. 123, N. 15, P. 094710
7. Masuda, H. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina / H. Masuda, K. Fukuda // *Science*. – 1995. Vol. 268, N. 5216. P. 1466-1468
8. Duan, J.L. Surface Plasmon Resonances of Cu Nanowire Arrays / J. L. Duan, T. W. Cornelius, J. Liu, S. Karim, H. J. Yao, O. Picht, M. Rauber, S. Muller, R. Neumann // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. Vol. 113, N. 19, P. 13583–13587
9. Lignier, P. Scalable strategies for the synthesis of well-defined copper metal and oxide nanocrystals / P. Lignier, R. Bellabarba, R. P. Tooze // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. Vol. 41, P. 1708–1720
10. Carregal-Romero, S. Colloidal Gold-Catalyzed Reduction of Ferrocyanate (III) by Borohydride Ions: A Model System for Redox Catalysis / S. Carregal-Romero, J. Perez-Juste, P. Herves, L. M. Liz-Marzan et al. // *Langmuir*. – 2010. Vol. 26, N. 2, P. 1271-1277

11. Alex A. Granovsky, Firefly version 8, URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения: 12.04.19). - Загл. с экрана. – Яз.англ.
12. Schmidt, M.W. General Atomic and Molecular Electronic Structure System / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert et al. // J. Comput. Chem. – 1993. Vol. 14, N. 11, P. 1347-1363
13. Hay, P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi / P. J. Hay, W. R. Wadt // J. Chem. Phys. – 1985. Vol. 82, N. 284, P. 284-298
14. Couty, M. Basis sets for transition metals: Optimized outerp functions / M. Couty, M. B. Hall // J. Comput. Chem.. – 1996. Vol. 17, N. 11, P. 1359–1370.
15. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigenda, R. Ahlrichsb // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. Vol. 7, N. 18, P. 3297-3305
16. Dolg, M. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements / M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss // J. Chem. Phys. – 1987. Vol 86, N. 2, P. 866-872
17. Stevens, W. J. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms / W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P.G. Jasien // Can. J. Chem. – 1992. Vol. 70, N. 2, P. 612-630
18. Peterson, K.A. Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements / K.A. Peterson, C. Puzzarini // Theor. Chem. Acc. – 2005. Vol. 114, N.15, P. 283-296
19. Perdew, J. P. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations / J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke // J. Chem. Phys. – 1996. Vol 105, N. 22 P. 9982-9985
20. Adamo, C. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model / C. Adamo, V. Barone // The Journal of Chemical Physics. – 1999. Vol. 110, N. 13, P. 6158–6170