Письма в ЖЭТФ, том 97, вып. 5, с. 326 – 330

Особенности микроструктуры нанозолота внутри полостей кукурбит[7]урила по XAFS-спектрам

С. Б. Эренбург[1)], *С. В. Трубина, Е. А. Коваленко, О. А. Герасько, В. И. Зайковский*[+], *К. Квашнина*[*], *С. Г. Никитенко*[*]

Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

[+]*Институт катализа им. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*ESRF, 38043 Grenoble, France*

Поступила в редакцию 29 января 2013 г.

Для наночастиц золота калиброванного размера $d_{\mathrm{Au}} \sim 1$ нм в полостях молекул кукурбит[7]урила измерены спектры AuL_3 XAFS (тонкой структуры рентгеновского поглощения). Охарактеризованы особенности их электронного строения и микроструктуры. Установлено, что кластеры золота в полостях кукурбит[7]урила характеризуются несколько меньшими (на $\sim(0.01-0.02)$ Å) межатомными расстояниями и заметно большими (в три раза при 12 K) значениями фактора Дебая–Валлера по сравнению с массивным Au. Из анализа экспериментальных результатов и их сравнения с модельными расчетами следует, что особые свойства атомов на поверхности малых частиц металла (Au) не определяются их положением на вершинах и ребрах малых кластеров, а, по-видимому, связаны со структурным разупорядочением, деформациями и напряжениями, увеличивающимися с уменьшением размеров частиц.

DOI: 10.7868/S0370274X13050093

При переходе от массивных металлов к частицам с размером 10 нм и менее последние проявляют новые или существенно изменённые свойства: меняются параметры кристаллической решетки, электронное строение, магнитные, оптические и каталитические свойства, морфология поверхности. Особые свойства наноструктур не только представляют фундаментальный интерес, но и создают уникальные возможности для улучшения уже существующих или создания принципиально новых продуктов и технологий. Результаты изучения изменений химических свойств вещества, прежде всего его реакционной способности при его переходе в наноразмерную область, а также исследования корреляций этих изменений с соответствующими изменениями физических параметров (электронных, структурных) могут быть эффективно использованы на практике, например при создании новых катализаторов. Достоверно установлено, в частности, что металлы в высокодисперсном состоянии зачастую активны в таких реакциях, в которых массивные металлы слабоактивны или вообще неактивны [1]. Сравнительно недавно обнаружено, что золото, которое всегда считалось одним из самых инертных металлов, при диспергировании до размеров частиц $d \leq (5-10)$ нм проявляет в реакции окисления CO более высокую каталитическую активность, чем металлические палладий и платина, являющиеся традиционными катализаторами этой реакции [2, 3]. Одной из ключевых задач при синтезе и исследовании свойств и строения систем, содержащих кластеры металлов, является получение однородных по размерам и форме наночастиц. Во всех известных нам исследованиях физические и химические (каталитические) свойства малых частиц металла определялись для массивов, характеризующихся достаточно широким распределением частиц по размерам (например, в [4–7] – для частиц золота в катализаторах). Это могло быть причиной неоднозначности и противоречий в интерпретации результатов и ограниченности выводов.

Таким образом, остается невыясненным вопрос о соответствии полученной информации об усредненных свойствах и характеристиках образцов той их, возможно, малой части (например, самой дисперсной), которая ответственна за аномальные физические и химические свойства. Ответ на него позволил бы существенно продвинуться в понимании причин радикального изменения свойств таких систем при диспергировании.

Исходя из вышесказанного представляется весьма перспективным использовать в качестве “хозяев”

[1)]e-mail: simon@niic.nsc.ru

для монодисперсных металлических "гостей" кукурбит[n]урилы. Последние представляют собой семейство органических молекул состава $C_{6n}H_{6n}N_{4n}O_{2n}$ (CB[n]) с $n = (5-10)$. Молекулы обладают жесткой макроциклической структурой и открытой гидрофобной внутримолекулярной полостью, имеющей сродство к нейтральным и положительно заряженным гостям [8]. Доступ в полость обеспечивается через два гидрофильных портала, образованных n карбонильными группами. Фиксированные диаметры $d = 7.3$ Å ($n = 7$), $d = 8.8$ Å ($n = 8$) и высота $h = 9.1$ Å полостей кукурбитурилов являются важным фактором для селективного включения гостей определенных размеров.

Способность молекул кукурбитурила включать во внутреннюю полость гостей достаточно широко представлена в литературе на примере нейтральных органических молекул и катионов [9, 10], а в последнее время и на примере комплексов металлов [11–13]. Высокая склонность к агломерации, увеличивающей размер частиц, обычно делает затруднительным выделение наночастиц с определенной (небольшой) нуклеарностью. В отличие от других молекулярных контейнеров бочкообразная форма кукурбитурилов затрудняет свободный выход гостей из полости и, соответственно, попадание их в реакционный раствор, где происходит дальнейшая агломерация, мешающая проведению точных экспериментов по исследованию зависимости свойств частиц от их размеров.

Единственным успешным опытом включения частиц золота в полости кукурбитурилов является сравнительно недавно опубликованная работа [14]. В ней показано, что размер наночастиц золота может контролироваться включением их в полости кукурбит[7]урила ($n = 7$). При этом стабилизируются малые частицы (≤ 1 нм).

Наши недавние работы по исследованию комплексов и кластеров Cu [15–17] представляют собой практически единственный опыт применения метода XAFS-спектроскопии для обнаружения и изучения металлических кластеров в кукурбитурилах. Авторы настоящей работы также первыми применили метод рентгеновской спектроскопии поглощения для исследования влияния размерного эффекта на электронное строение нанокластеров металлов в катализаторах [18, 19]. В частности, было установлено, что электронный спектр занятых и свободных состояний никелевых кластеров существенно меняется при уменьшении средних размеров частиц до 1.5–2.0 нм, что коррелирует с увеличением их каталитической активности. В перспективе предполагается исследование корреляций изменений микроструктуры и электронного строения калиброванных кластеров золота, состоящих из нескольких десятков атомов, в полостях кукурбит[7]урила с соответствующими изменениями химических свойств, реакционной способности вещества при его переходе в наноразмерную область. Это могло бы быть использовано на практике, например при создании новых эффективных катализаторов.

В водно-этанольном растворе путем химического восстановления золото-хлористоводородной кислоты $HAuCl_4$ (с концентрацией 10^{-4} и 10^{-3} моль/л) боргидридом натрия $NaBH_4$ (образцы 1 и 2 соответственно) предпринята попытка синтезировать соединения включения, в которых кластеры золота находятся во внутримолекулярных полостях CB[7] в соответствии с результатами [14].

Для визуального контроля за образованием нанокластеров и исключения влияния присутствия более крупных частиц на результаты экспериментов использован электронный микроскоп высокого разрешения JEM2010 (JEOL). Спектроскопия EXAFS (протяженная тонкая структура рентгеновских спектров поглощения) и XANES (ближняя структура рентгеновских спектров поглощения, в частности рентгеновская абсорбционная спектроскопия высокого разрешения с флуоресцентным детектированием HERFD) – наиболее подходящие инструменты для исследования структурных и электронных характеристик систем, не имеющих или имеющих ограниченный дальний порядок упорядочения, где возможности традиционных дифракционных методов ограничены. Применение спектроскопии EXAFS, XANES и HERFD с использованием мощного синхротронного излучения (СИ) дает уникальную возможность получения прямой информации о локальной структуре и электронном строении малых металлических кластеров.

Для синтезированных соединений золота в полостях молекул кукурбит[7]урила измерены спектры EXAFS, XANES и HERFD в районе L_3-краев поглощения Au. Спектры получены с использованием СИ: 1) накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН в Новосибирске (EXAFS, XANES при 293 К), 2) канала DUBBLE (EXAFS, XANES при 12 и 293 К), 3) канала ID26 (HERFD-спектры) Европейского центра ESRF в Гренобле. С использованием программных пакетов FEFF 9.0, DL EXCURV 98, IFEFFIT 1.2.11 (ATHENA, ARTEMIS) для исследуемых систем определены параметры локальной структуры (межатомные расстояния, локальная симметрия, парциальные координационные числа, факторы Дебая–Валлера), а также исследованы их электронные характеристики.

На рис. 1 приведены TEM-фотография и гистограмма распределения наночастиц золота по размерам для ультрадисперсного образца 1, полученного при концентрации $HAuCl_4 \sim 10^{-4}$ моль/л, с кластерами золота в полостях кукурбитурила (средний размер кластеров Au $d \sim 1.2$ нм, ширина на полувысоте распределения частиц Au по размерам $s \sim 0.2$ нм). Для более крупнодисперсного образца 2, полученного при концентрации $HAuCl_4 \sim 10^{-3}$ моль/л, TEM-измерения дают средний размер кластеров Au $d \sim$ ~ 10 нм, что существенно больше размеров полостей CB[7].

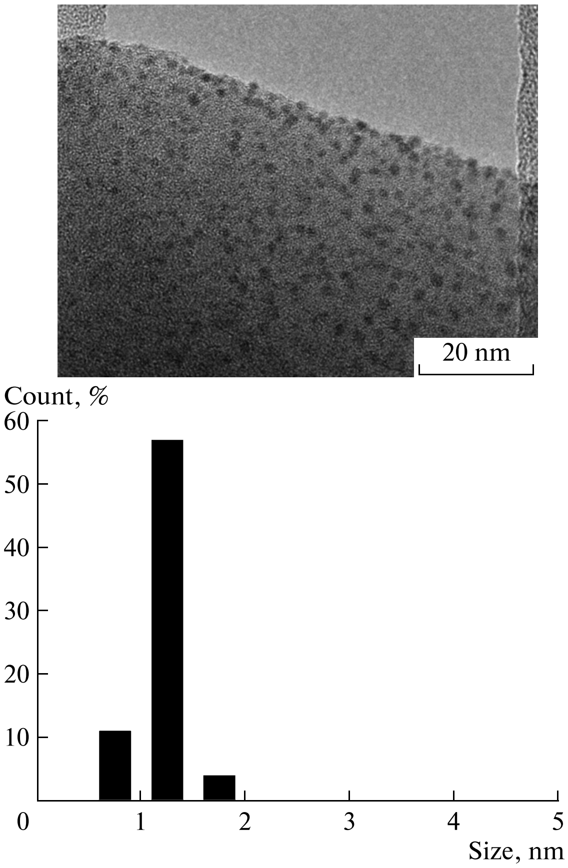

Рис. 1. TEM-фотография и гистограмма распределения наночастиц золота по размерам для ультрадисперсного образца 1

Задачей настоящей работы является обнаружение различий микроструктуры и электронного строения калиброванных кластеров золота, состоящих из нескольких десятков атомов, в полостях кукурбит[7]урила по сравнению с существенно более крупными частицами металла и массивной фольгой. Первая часть задачи – определение изменений параметров локальной структуры (межатомных расстояний, парциальных координационных чисел, факторов Дебая–Валлера) – решалась с помощью спектроскопии EXAFS. Вторая часть решалась с использованием HERFD-спектроскопии, позволяющей с высоким разрешением определять изменения структуры свободных электронных состояний, а также зарядовое состояние атома, поглощающего рентгеновский квант.

На рис. 2 показаны первично обработанные AuL_3 EXAFS-спектры для образцов 1 и 2. Видно, что спектры сняты с хорошей статистикой и в достаточно широком интервале волновых векторов. Обращают на себя внимание существенно более ярко выраженные для образца 2 осцилляции тонкой структуры спектров поглощения, что характерно для спектров более крупнодисперсных частиц и массивной фольги.

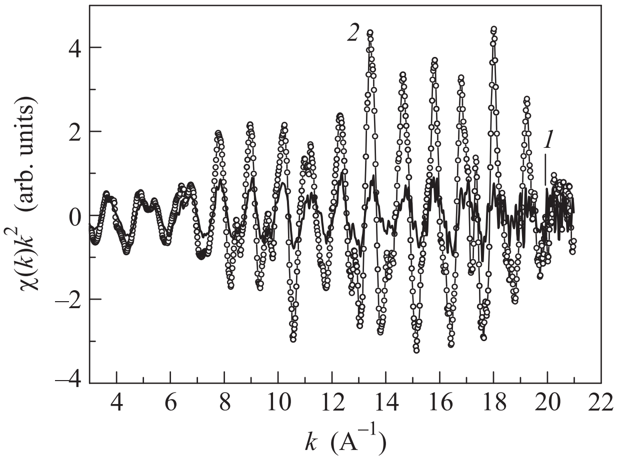

Рис. 2. Взвешенная на квадрат волнового числа k^2 нормализованная осциллирующая часть экспериментальных AuL_3 EXAFS-спектров $k^2\chi(k)$ для образцов 1 и 2 ($T = 12$ K)

В таблице приведены структурные параметры, полученные при моделировании взвешенных на k^2 AuL_3 EXAFS-спектров для образцов 1, 2 и золотой фольги (12 K). Как видно из таблицы, кластеры золота в полостях кукурбит[7]урила (образец 1) характеризуются несколько меньшими (на $\sim(0.01-0.02)$ Å) межатомными расстояниями и гораздо большими значениями фактора Дебая–Валлера по сравнению с массивным Au. Средние координационные числа для атомов Au в кластерах $N_{\text{Au-Au}} \leq 7$. Расчетная оценка средних координационных чисел для кубического (63 атома, ребро кубика ≈ 1.1 нм) и сферически-симметричного (43 атома, диаметр кластера ≈ 1.3 нм) кластеров дает, соответственно, 7.6 и 7.2, т.е. для образца 1 средний размер кластеров Au составляет порядка 1 нм. Структурные параметры для образца 2 со средним размером кластеров Au $d \sim 10$ нм более близки к параметрам массивной золотой фольги. При этом фактор Дебая–Валлера увеличивается, но остается существенно меньшим, чем для образца 1. Можно предположить, что для этого образца кластеры Au, увеличиваясь, "прорастают" через гидрофильные порталы, образованные карбонильными группами.

Структурные параметры для образцов 1, 2 и золотой фольги$^{*)}$

Образец	N ± 0.3	R, Å ± 0.003	$2\sigma^2$, Å^2 12 K	$2\sigma^2$, Å^2 293 K
1	6.7	2.858	0.0081	0.0170
2	11.9	2.873	0.0045	0.0159
Au фольга	12	2.872	0.0026	0.0150

$^{*)}$ N – средние координационные числа для первой сферы окружения Au; R – межатомные расстояния (Au–Au); $2\sigma^2$ – значения фактора Дебая–Валлера

Сравнительный анализ спектров EXAFS, измеренных при низкой (12 K) и высокой (293 K) температурах, позволяет разделить вклады чисто структурного и температурного разупорядочения для массивного металла и малых кластеров золота. Температурные зависимости факторов Дебая–Валлера для высокодисперсного образца и массивной золотой фольги значительно различаются. Как видно из таблицы, при температуре 293 K факторы Дебая–Валлера для малых кластеров золота на $\sim 10\%$ больше, чем для массивного металла, а при 12 K – больше в три раза. Таким образом, следует сделать вывод о существенном увеличении структурного разупорядочения, деформаций и напряжений с уменьшением размеров частиц золота по сравнению с массивной фольгой. Это может определять изменение каталитической активности золота при его диспергировании до размеров $d \leq 5$ нм, установленное в работах [1–7].

На рис. 3 показаны спектры AuL_3 HERFD XAS для образцов 1, 2 и золотой фольги ($T = 12$ K). При анализе формы спектров HERFD XAS и XANES [20] с точностью проведения наших экспериментов и обработки данных ($\sim 10\%$) не обнаружено различий в интенсивности основного (первого) максимума A за краем поглощения AuL_3 для этих образцов. Таким образом, в согласии с принятой интерпретацией подобных максимумов [20, 21] с точностью наших измерений зарядовое состояние и число свободных электронных состояний выше уровня Ферми остаются для этих образцов постоянными, т.е. электронное

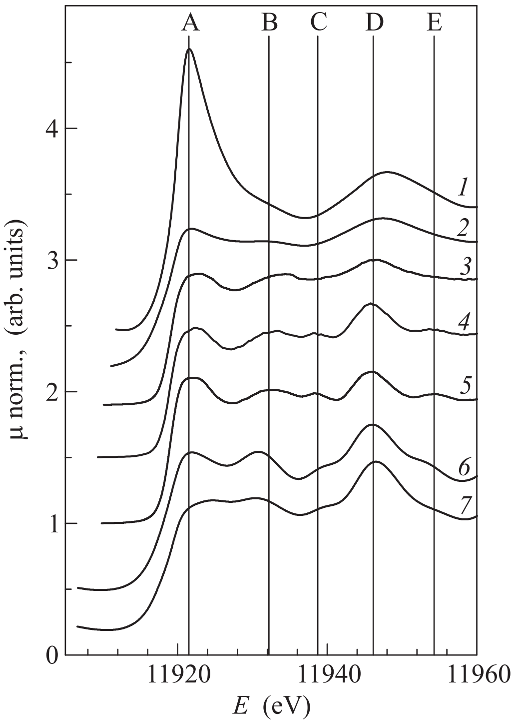

Рис. 3. Расчетные (FEFF 9.0) AuL_3 XAS-спектры для кубического (*1*) и сферически-симметричного (*2*) кластеров, золотой фольги (*6*), центрального атома сферически-симметричного кластера (*7*). Экспериментальные спектры AuL_3 HERFD XAS ($T = 12$ K) для образца 1 (*3*), образца 2 (*4*) и золотой фольги (*5*)

состояние такого золота неотличимо от металлического.

Одним из наиболее популярных вариантов объяснения изменений свойств поверхности малых металлических частиц, состоящих из нескольких десятков атомов, служит появление для них особенностей электронного строения, связанных с атомами, имеющими координацию, меньшую, чем атомы на гладкой поверхности, и расположенными на вершинах и ребрах металлических кластеров. В данной работе мы впервые имеем возможность проверить эту версию, исследуя образец, содержащий калиброванные наночастицы с существенной ($\geq 50\%$) долей поверхностных атомов. В рамках программы FEFF 9.0 проведено моделирование AuL_3 XAS-спектров для кластеров Au в виде кубиков $2a \times 2a \times 2a$ (общее число атомов 63, ребро кубика ≈ 1.1 нм) и в сферически-симметричной модели, включающей три сферы окружения атома Au (общее число атомов 43, диаметр кластера ≈ 1.3 нм). На рис. 3 приведены AuL_3 HERFD-спектр образца 1 (с кластерами золота в полостях кукурбитурила) и модельный спектр AuL_3 XAS, рассчитанный в программе FEFF 9.0

для кубической и сферически-симметричной моделей. Как видно из рисунка, представление кластеров в виде кубиков правильной формы дает в модельных спектрах ярко выраженную особенность (белую линию) сразу за краем поглощения. Однако такая модель не дает удовлетворительного согласия с экспериментом для частиц рассматриваемой величины. Появление в расчетном спектре интенсивной белой линии, по-видимому, связано с увеличением числа свободных электронных состояний и возникновением положительного заряда на атомах на вершинах и ребрах модельных кубиков, а также с изменением симметрии окружения для этих атомов, что могло бы быть причиной изменения свойств наночастиц. Удовлетворительное согласие с экспериментом дает только сферически-симметричная модель, т.е. реальные кластеры имеют достаточно сглаженную поверхность. Таким образом, особенности химического поведения атомов на поверхности наночастиц не могут определяться их исключительным положением на вершинах и ребрах металлических кластеров.

Как видно из рис. 3, максимумы C и E в спектрах AuL_3 HERFD, характерные для фольги и крупнодисперсных образцов, исчезают в экспериментальных спектрах высокодисперсных образцов и соответствующих модельных спектрах, оставаясь в спектре центрального атома модельного кластера. Эти максимумы связаны с особенностями рассеяния электронов, выбитых из поглощающего рентгеновский квант атома золота, находящегося внутри кластера или массивного металла, а не с электронными характеристиками атома.

Таким образом, в настоящей работе впервые показано, что особые свойства атомов на поверхности малых частиц металла (Au) не определяются их особым положением на вершинах и ребрах малых кластеров. По-видимому, они связаны со структурным разупорядочением, деформациями и напряжениями, увеличивающимися с уменьшением размеров частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 12-02-00262) и Минобрнауки России.

1. В. И. Бухтияров, Успехи химии **76**, 596 (2007).
2. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano et al., Chem. Lett. **2**, 405 (1987).
3. B. L. Moroz, P. A. Pyrjaev, V. I. Zaikovskii et al., Catal. Today **144**, 292 (2009).
4. R. Zanekka, S. Goirgio, Ch.-H. Shin et al., J. Catal. **222**, 357 (2004).
5. N. Weiher, E. Bus, L. Delannoy et al., J. Catal. **240**, 100 (2006).
6. S. B. Erenburg, B. L. Moroz, N. V. Bausk et al., Nucl. Instr. Phys. Res. A **575**, 105 (2007).
7. S. Erenburg, S. Trubina, N. Bausk et al., J. Phys: Conf. Ser. **190**, 012121 (2009); doi:10.1088/1742-6596/190/1/012121.
8. K. Kim, I.-S. Jung, S.-Y. Kim et al., J. Am. Chem. Soc. **122**, 540 (2000).
9. W. L. Mock, in: *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (ed. by F. Vogtle), Pergamon, Oxford, 1996.
10. H. J. Kim, J. Heo, W. S. Jeon et al., Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 1526 (2001).
11. S.-Y. Kim, I.-S. Jung, E. Lee et al., Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 2119 (2001).
12. T. V. Mitkina, M. N. Sokolov, D. Y. Naumov et al., Inorg. Chem. B **45**, 6950 (2006).
13. Е. А. Коваленко, Т. В. Митькина, О. А. Герасько и др., Изв. АН, Сер. хим. **11**, 2019 (2010).
14. A. Corma, H. García, P. Montes-Navajas et al., Chem. Eur. J. B **13**, 6359 (2007).
15. S. B. Erenburg, N. V. Bausk, V. V. Bakovets et al., Nucl. Instr. Phys. Res. A **575**, 88 (2007).
16. S. Trubina, S. Erenburg, N. Bausk et al., J. Phys: Conf. Ser. **190**, 012128 (2009); doi:10.1088/1742-6596/190/1/012128.
17. С. В. Трубина, С. Б. Эренбург, В. А. Надолинный и др., Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **8**, 44 (2010).
18. S. B. Erenburg, A. V. Golovin, S. P. Noskova et al., Reactl. Kin. Catal. Lett. **1**, 507 (1974).
19. И. А. Овсянникова, С. Б. Эренбург, В. Б. Хлестов и др., Изв. АН СССР, Сер. физ. **40**, 230 (1976).
20. А. А. Ярославцев, А. П. Менушенков, Р. В. Черников и др., Письма в ЖЭТФ **96**, 46 (2012).
21. F. W. Lytle, D. E. Sayers, and E. A. Stern, Phys. Rev. B **15**, 2426 (1975).