

01.1

Гетероструктура на основе гибрида даймондена и графена

© М.С. Чекулаев, С.Г. Ястребов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mchs89@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 4 сентября 2018 г.

В окончательной редакции 4 февраля 2019 г.

Принято к публикации 4 февраля 2019 г.

Предложены идея гетероструктуры, представляющей собой гибрид даймондена и графена, и принцип построения таких гибридов на основе наблюдательных астрофизических данных. Построена модель, выполнены оптимизация геометрии и оценка стабильности молекулы *universal force field* и *ab initio* методами.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.08.47623.17516

Большинство из известных аллотропных модификаций углерода может существовать в виде частиц, инкапсулированных в матрицу аморфного углерода, и родственных аллотропных модификациях, таких как аморфный „алмазоподобный“ углерод. О прямом наблюдении с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии нанокластеров алмаза, инкапсулированных в матрицу аморфного углерода, свидетельствуют, например, данные работ [1,2], а фрагментов графена — данные [3]. Более того, из анализа данных ИК-спектроскопии межзвездной среды известно, что наноразмерные кластеры, связанные sp^3 -гибридизацией, могут существовать в межзвездной среде совместно с полициклическими ароматическими углеводородами, что следует из данных [4].

Кроме того, в аморфном углероде и межзвездной среде могут существовать молекулы, представляющие собой гибрид кластера, одна часть атомов которого связана sp^3 -гибридизацией, а другая — sp^2 -гибридизацией. В литературе упоминаются такие гибридные молекулы. Например, в [5] речь идет о пентаграфене, который представляет собой лист углерода, составленного из одних лишь пятиугольников. Однако рассматриваемой в данной работе структурой является фрагмент единичной алмазной плоскости направления (111) (даймонден, также известен в литературе как графан [6]), окруженный фрагментом единичной плоскости графита (графен), в отличие от работы [7], в которой была рассмотрена граница раздела этих фрагментов. Для компенсации избытка электронов на оборванных связях к ним может присоединяться водород: по одному атому водорода на каждый атом даймондена и по одному атому водорода на каждое краевое состояние фрагмента графена.

Из общих соображений следует ожидать, что такой гибрид будет устойчивым, как это имеет место, например, в случае букидаймонда [8]. Исследование квазидвумерных углеродных структур и фазовых переходов графен–алмазные многослойные пленки с помощью эмпирических потенциалов или в рамках теории функционала плотности [9–12] дает возможность изучать свойства таких молекул при отсутствии возможности воспроизведения их в лабораторных условиях.

В настоящей работе приведены результаты математического моделирования и геометрической оптимизации гетеромолекулы на основе такого гибрида фрагмента даймондена и фрагмента графена.

С целью выяснения числа атомов, входящих в кластер, мы обратились к лабораторному эксперименту и наблюдательным астрофизическим данным.

На рис. 1, *a* представлен спектр эмиссии космического объекта Elias 1 [4]. Для спектроскопической идентификации спектральных линий воспользуемся данными [13], которые представлены на рис. 1, *b*. В соответствии с данными работы [13] полосу эмиссии с частотой 2830 cm^{-1} можно приписать колебаниям двух атомов водорода, связанных с атомом углерода, охваченным sp^3 -гибридизацией (CH_2). Частота 2920 cm^{-1} характерна для колебаний атома водорода, связанного с единственным атомом углерода, охваченным sp^3 -гибридизацией (CH). Отметим также, что частота 3035 cm^{-1} характерна для колебаний атома водорода, связанного с атомом углерода, охваченным sp^2 -гибридизацией (CH). Заметим, что значительная ширина компонент спектра поглощения [13] объясняет незначительное расхождение абсолютных значений частот в спектре космического объекта Elias1 (рис. 1, *a*) со значениями, представленными на рис. 1 *b*. Полоса поглощения с частотой растяжения sp^3 для CH_2 -связей является наиболее интенсивной в спектре, что может быть следствием присутствия в межзвездной среде значительного количества небольших даймондоидов. Наличие в спектре полосы 3035 cm^{-1} CH может свидетельствовать о присутствии в межзвездной среде ароматических полициклических углеводородов. С другой стороны, наряду с даймондоидами и полициклическими ароматическими углеводородами в межзвездной среде может существовать их гибрид — гетеромолекула или гетерокластер на основе атомов углерода и водорода.

С целью идентификации этой молекулы (кластера) интересно провести оптимизацию геометрии такой гетеромолекулы (гетерокластера), состоящей из двух частей, одна из которых связана sp^3 -гибридизацией, а вторая — sp^2 -гибридизацией. Для оценки числа атомов углерода

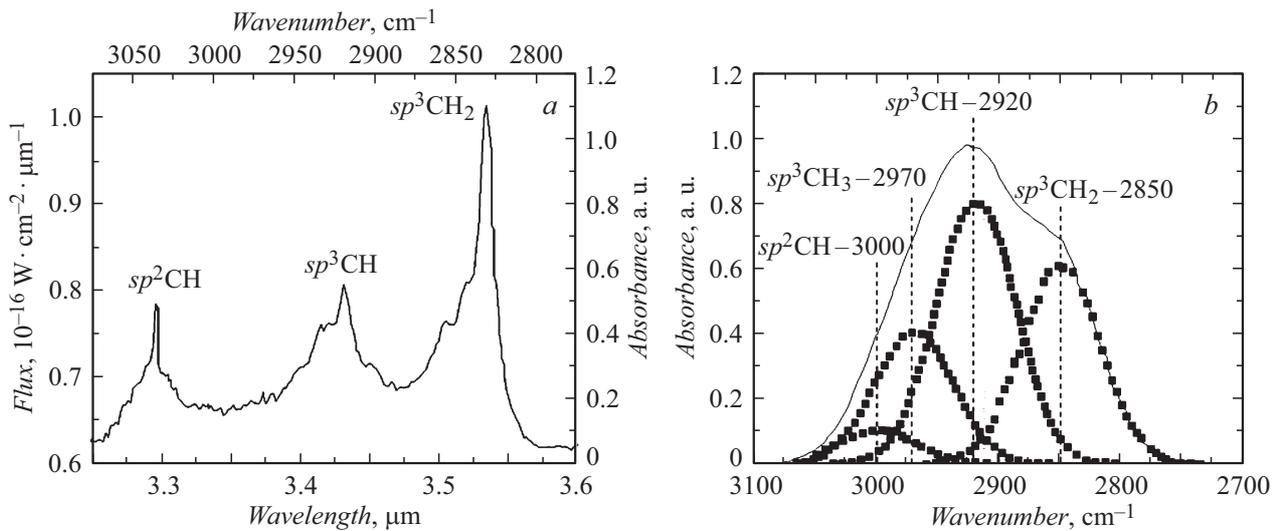


Рис. 1. *a* — спектр поглощения космического объекта Elias 1 (данные работы [4]); *b* — разложение пика 2900 cm^{-1} ИК-спектра алмазоподобных пленок (данные работы [13]).

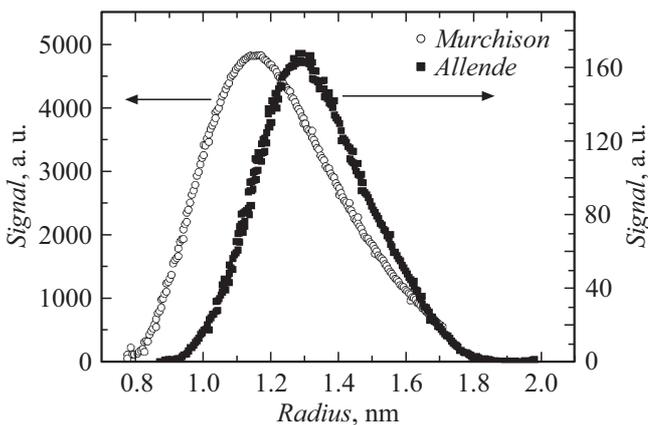


Рис. 2. Распределение наноалмазов в метеоритах Murchison и Allende в зависимости от размера (по данным работы [15]).

в такой молекуле обратим внимание на то, что в работе [14] приведены коэффициенты, связывающие интенсивность полос 2920 и 3035 cm^{-1} в спектре эмиссии с количеством атомов водорода согласно формуле

$$I = A_n N_H, \quad (1)$$

где A_n — коэффициент пропорциональности, N_H — количество атомов водорода.

Соотношение атомов водорода, связанных с sp^2 - и sp^3 -углеродом, найдем из отношения интенсивностей полос в спектре эмиссии космического объекта Elias 1 по формуле

$$\frac{N_{Hsp^3}}{N_{Hsp^2}} = \frac{I_{Hsp^3} A_{ns p^2}}{A_{ns p^3} I_{Hsp^2}}, \quad (2)$$

где N_{Hsp^3} и N_{Hsp^2} — количество водорода, связанного с sp^3 - и sp^2 -углеродом соответственно, I_{Hsp^3} и I_{Hsp^2} — интенсивности полос на частоте 2920 и 3035 cm^{-1} , а

$A_{ns p^3}$ и $A_{ns p^2}$ — коэффициенты пропорциональности для этих полос.

Подставив все данные в формулу (2), мы нашли соотношение атомов водорода между фазами, численное значение — 0.75 . Поскольку речь идет об астрофизических объектах, для определения размера гетероструктуры обратимся к данным по метеоритному веществу. В работе [15] был выполнен анализ распределения наноалмазов в метеоритах Murchison и Allende в зависимости от размера (рис. 2). Видно, что радиусы наноалмазов в этих метеоритах находятся в интервале от 0.8 до 1.8 nm .

В результате подбора N_{Hsp^3} и N_{Hsp^2} в качестве примера мы получили гетеромолекулу, состоящую из 16 атомов углерода с sp^3 -гибридизацией, связанных с водородом, и 64 атомов углерода с sp^2 -гибридизацией, 22 атома водорода связаны с краевыми атомами. Размер гетероструктуры $1.7 \times 1.8\text{ nm}$, что согласуется с данными работы по анализу метеоритов Murchison и Allende [15], а соотношение СН-связей различной гибридизации согласуется с таковым у космического объекта Elias 1. Предварительная оптимизация была выполнена методом universal force field [16], реализованным в программе Avogadro [17]. Результат первичной оптимизации был подвергнут дополнительной проверке на предмет координационной устойчивости с помощью *ab initio* метода (метода Хартри–Фока). В процессе геометрической оптимизации подтвердилась стабильность гетероструктуры. Результат оптимизации представлен на рис. 3, *a*. На рис. 3, *b* представлено распределение межатомных расстояний в гетероструктуре до оптимизации, на рис. 3, *c* — после оптимизации. Из рисунка следует, что во фрагменте графена произошло некоторое перераспределение длин связей: до оптимизации распределение связей во фрагменте графена представляло собой дельта-функцию, после оптимизации мы

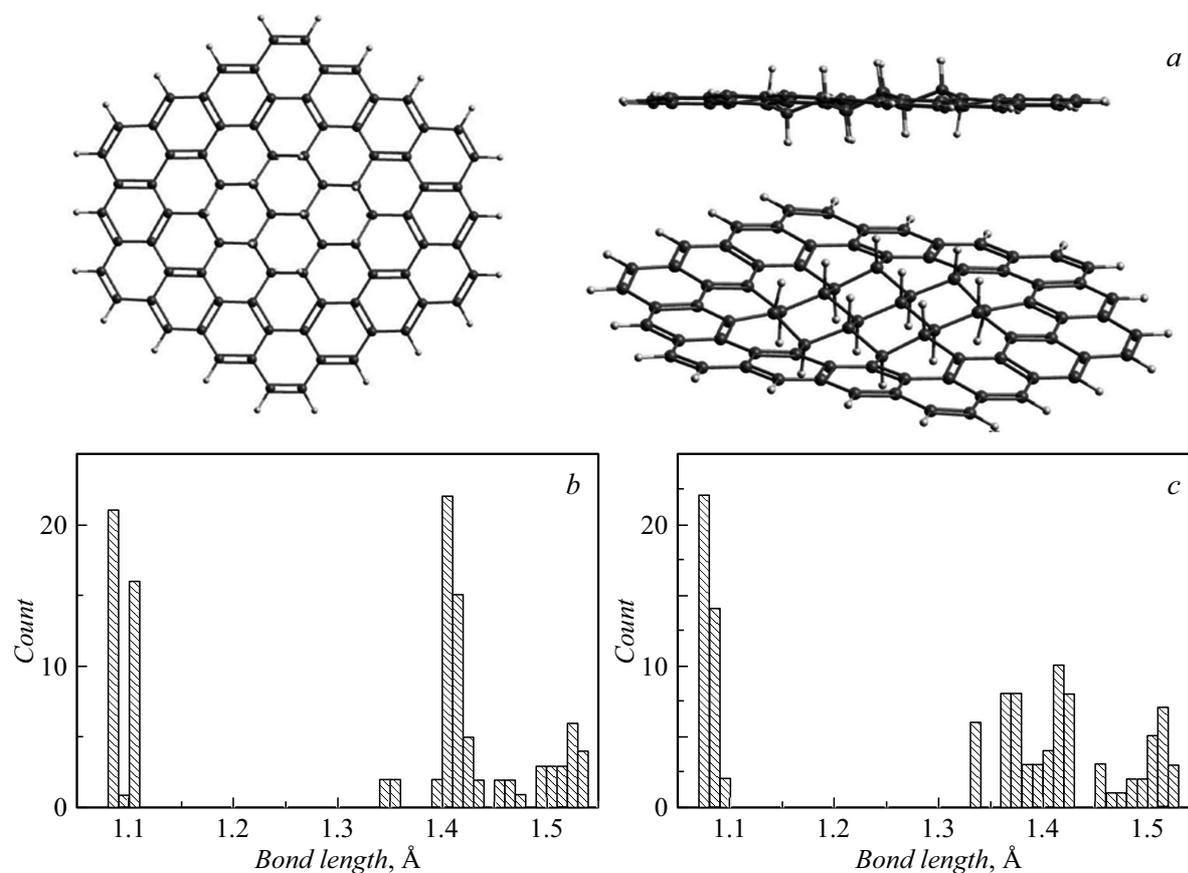


Рис. 3. *a* — модель гетероструктуры после оптимизации; *b* — распределение межатомных расстояний до оптимизации; *c* — распределение межатомных расстояний после оптимизации.

видим однородное распределение связей в интервале 1.35–1.43 Å. Это связано с изменением межатомных расстояний краевых атомов углерода и атомов углерода, связывающих графен и даймонден.

Выполненные оценки устойчивости подобных структур могут оказаться важными для практического применения, например для генерации электромагнитного излучения. В этом смысле интерес может представлять двойная гетероструктура графен–даймонден. В случае протяженного фрагмента графена он может работать как контакт к активной области, в качестве которой может выступить наноалмаз.

Нами предложены идея гетероструктуры на основе гибрида даймондена и графена и принцип их построения для простого случая плоской геометрии.

Построена модель такой гетероструктуры для простого случая с минимальным числом атомов. Размеры построенной гетероструктуры хорошо согласуются с данными по анализу метеоритной субстанции, а соотношение СН-связей согласуется с таковым в спектрах эмиссии космических объектов. Результат оптимизации методом Хартри–Фока подтвердил устойчивость гетеромолекулы, что свидетельствует о возможности суще-

ствования подобных гетеромолекул в межзвездной среде и возможности их синтеза в лабораторных условиях.

Список литературы

- [1] Yastrebov S.G., Ivanov-Omskii V.I., Siklitsky V.I., Sitnikova A.A. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. V. 227-230. Pt. 1. P. 622–626. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00141-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00141-0)
- [2] Ivanov-Omskii V.I., Siklitsky V.I., Sitnikova A.A., Suvorova A.A., Tolmatchev A.V., Zvonariova T.K., Yastrebov S.G. // *Phil. Mag. B*. 1997. V. 78. N 6. P. 973–978. <http://dx.doi.org/10.1080/01418639708243143>
- [3] Ivanov-Omskii V.I., Lodygin A.B., Sitnikova A.A., Suvorova A.A., Yastrebov S.G. // *J. Chem. Vapor Deposition*. 1997. V. 5. P. 198–206.
- [4] Geballe T.R. // *ASP Conf. Ser.* 1997. V. 122. P. 119.
- [5] Zhang S., Zhou J., Wang Q., Chen X., Kawazoe Y., Jena P. // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2015. V. 112. N 8. P. 2372–2377.
- [6] Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. N 15. P. 153401.
- [7] Опенев Л.А., Подливаев А.И. // *Письма в ЖЭТФ*. 2009. Т. 90. В. 6. С. 505–509.
- [8] Raty J.-Y., Galli G., Bostedt C., van Buuren T.W., Terminello L.J. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. N 3. P. 037401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.037401>

- [9] *Kvashnin A.G., Chernozatonskii L.A., Yakobson B.I., Sorokin P.B.* // Nano Lett. 2014. V. 14. N 2. P. 676–681.
- [10] *Sorokin P.B., Kvashnin A.G., Zhu Z., Tomaánek D.* // Nano Lett. 2014. V. 14. N 12. P. 7126–7130.
- [11] *Квашнин А.Г., Квашнина Ю.А., Антипина Л.Ю., Квашнина О.П., Сорокина Т.П., Сорокин П.Б.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. В. 5. С. 71–74.
- [12] *Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Квашнин А.Г., Квашнин Д.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. В. 2. С. 144–148.
- [13] *Grill A., Patel V.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. N 17. P. 2089–2091.
- [14] *Titus E., Misra D.S., Sikder A.K., Tyagi P.K., Singh M.K., Misra A., Ali N., Cabral G., Neto V.F., Gracio J.* // Diamond Relat. Mater. 2005. V. 14. N 14. P. 476–481.
- [15] *Lyon I.C.* // Meteorit. Planet. Sci. 2005. V. 40. N 7. P. 981–987.
- [16] *Rappé A., Casewit C., Colwell K., Goddard III W., Skiff W.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. N 25. P. 10024–10035.
- [17] *Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R.* // J. Cheminformatics. 2012. V. 4. N 1. P. 17.