

01.1

Оптическое поглощение гибридных молекулярных кластеров $C_{32}H_{24}$, $C_{32}H_{36}$ на основе фрагментов 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 6 июня 2020 г.

В окончательной редакции 4 ноября 2020 г.

Принято к публикации 8 ноября 2020 г.

С помощью теории функционала плотности оптимизируется геометрия и исследуется спектр молярной экстинкции молекулярных кластеров, сконструированных на основе гибрида фрагментов даймондена и графена: $C_{32}H_{24}$, $C_{32}H_{36}$. Их оборванные связи пассивированы водородом. Проводится сравнение расчетных спектров с результатами астрофизических наблюдений. Показано, что рассмотренные гибридные молекулярные кластеры могут вносить вклад в формирование известного спектра экстинкции света межзвездной средой.

Ключевые слова: графен, даймонден, полициклические ароматические углеводороды.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.04.50639.18413

В работе [1] на основе анализа спектра эмиссии инфракрасного диапазона космического объекта ELIAS 1 [2] были идентифицированы его особенности. Их приписали колебаниям растяжения связей C–H в гипотетическом гибридном молекулярном кластере. Анализ спектров показал, что он состоит из фрагмента графена (единичная плоскость sp^2 -гибридизованного углерода), соединенного с даймонденом (единичная плоскость sp^3 -гибридизованного углерода). „Лишние“ связи (dangling bonds) пассивированы водородом. Количество атомов в таком кластере достигает 80. Его размеры согласуются с соответствующими данными по анализу углеродных наночастиц метеоритной субстанции [3]. В работе [1] сообщается также о результате математического моделирования, заключавшегося в оптимизации геометрии этого нового гибридного молекулярного кластера. В результате геометрия была оптимизирована, и тем самым была подтверждена его устойчивость, что свидетельствует о возможности существования подобных фрагментов в природе и их синтеза в лабораторных условиях.

Можно отметить гипотетическую возможность наращивания последовательных слоев алмаза с помощью присоединения атомов углерода к фрагменту даймондена гибридного кластера. Поэтому исследование подобных объектов может представлять интерес в связи с их вероятным применением в качестве инициализаторов роста как алмазных кластеров, так и объемного алмаза. Заметим также, что благодаря упомянутой особенности строения гибридных кластеров их можно рассматривать в качестве зародышей роста алмазных нанонитей [4] (как сплошных, так и полых).

С целью подтверждения возможности существования таких кластеров в межзвездной среде полезным представляется проведение расчета спектра их молярной экс-

тинкции. Также интересно сравнить спектроскопические „отпечатки пальцев“ расчетных спектров с особенностями спектра экстинкции межзвездной среды.

Однако оказалось, что при числе атомов углерода в кластере, равном 80, расчет спектров молярной экстинкции с применением методов *ab initio* приводит к значительным затратам машинного времени. Поэтому с целью упрощения задачи мы уменьшили количество атомов углерода в гибридных кластерах до 32. Это число выбиралось из соображения сохранения симметрии при переходе от более крупных частиц к мелким. Оказалось, что для образования минимального кластера требуется удалить некоторые атомы. Количество атомов в кластере регулировалось с использованием известного молекулярного редактора Avogadro [5,6]. Он позволил также провести предварительную оптимизацию геометрии сконструированных наночастиц. Напомним, что оптимизация геометрии — это итерационный метод, применение которого позволяет с помощью начальной грубой аппроксимации в частице уточнить положение атомов. Это новое положение достигается при значениях координат атомов, соответствующих минимуму полной энергии частицы.

Таким образом, было получено два типа гибридов с предварительно оптимизированной геометрией. Это кластер, представляющий собой фрагмент даймондена, окруженный кольцом из фрагмента графена, — $C_{32}H_{24}$, а также молекулярный гибрид в виде фрагмента графена, окруженного кольцом даймондена, — $C_{32}H_{36}$. Заметим, что далее все расчеты выполнялись в программном пакете Gaussian [7] методом функционала плотности (density functional theory, DFT) и TD DFT (зависящий от времени метод функционала плотности, time dependent DFT). При расчете использовался набор базисных функций 3-21G. Для учета обменно-корреляционного взаи-

модействия применялся гибридный функционал B3LYP. Окончательная оптимизация геометрии гибридных кластеров в нашем случае выполнялась с применением алгоритма Берни [8] совместно с методом GEDIPS (geometry optimization using energy-represented direct inversion in the iterative subspace) [9]. Результат для обоих гибридных нанокластеров представлен на рис. 1. Численные значения полной энергии молекулярных гибридов, достигнутые в ходе оптимизации в точке минимума, приведены в подписи к рис. 1. Знак и порядок величины этих энергий соответствуют значениям, полученным при аналогичном методе расчета для известных углеводородов (см., например, [10]). После подтверждения устойчивости геометрии этих двух гибридных молекулярных кластеров методом TD DFT выполнялся расчет спектра молярной экстинкции.

На рис. 2 приведены рассчитанные спектры молярной экстинкции (кривые 1, 2) совместно с усредненной кривой экстинкции света межзвездной средой из работы [11] (3)

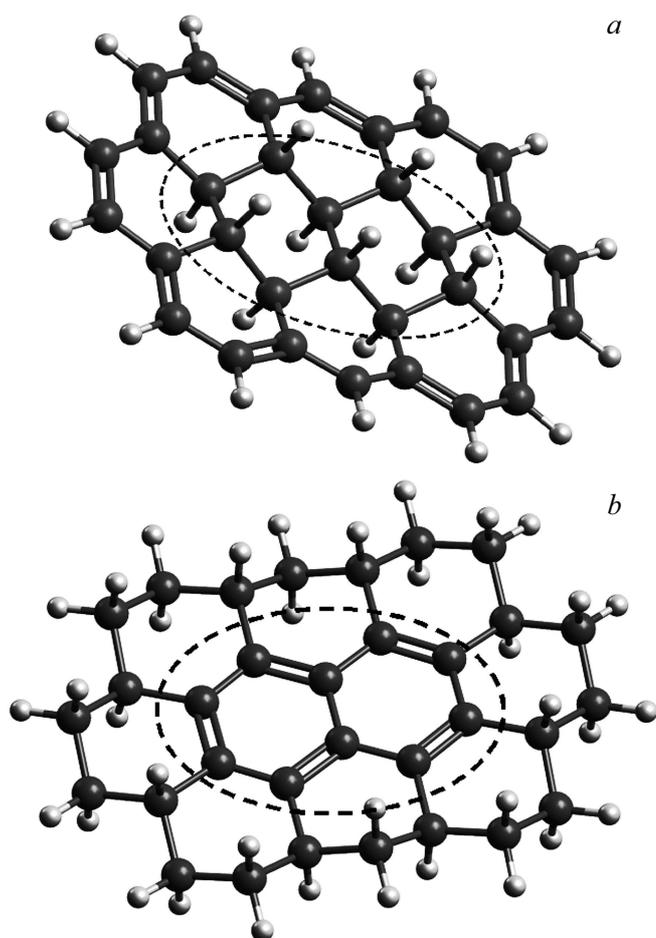


Рис. 1. Общий вид гибридных молекулярных кластеров после оптимизации геометрии. *a* — $C_{32}H_{24}$, *b* — $C_{32}H_{36}$. Светло-серыми и темно-серыми шарами показаны атомы водорода и углерода соответственно. Граница между даймонденом и графеном показана штриховой линией. Общая энергия после оптимизации составляет для гибридов $C_{32}H_{24}$ и $C_{32}H_{36}$ $-3\,220\,952$ и $-3\,242\,234$ kJ/mol соответственно.

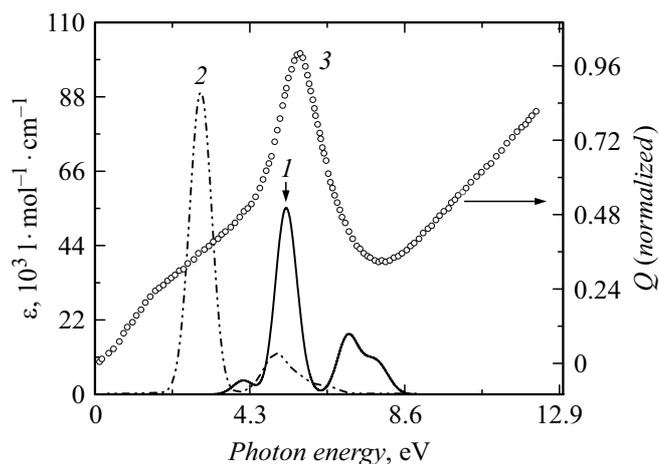


Рис. 2. Спектры молярных экстинкций гибридных молекулярных кластеров $C_{32}H_{36}$ (1) и $C_{32}H_{24}$ (2) в сравнении с усредненной межзвездной экстинкцией из работы [11] (3).

(кривая 3). Из рисунка видно, что максимум наиболее интенсивной полосы расчетного спектра молярной экстинкции кластера $C_{32}H_{36}$ (кривая 1 на рис. 2) соответствует энергии 5.33 eV. Это значение приближается к положению максимума наиболее интенсивной полосы поглощения света межзвездной средой — 217.5 nm (5.67 eV). В то же время максимум наиболее интенсивной полосы поглощения молекулярного гибрида $C_{32}H_{24}$ (кривая 2 на рис. 2) попадает в спектральную область, расположенную вблизи „плеча“ на межзвездной кривой (при энергии фотонов 2.9 eV).

Таким образом, выполненный расчет и его сравнение с наблюдательными астрофизическими данными показали, что исследованные гибридные молекулярные кластеры на основе графена и даймондена могут вносить вклад в эффективную картину экстинкции света межзвездной средой. Такие кластеры в случае их синтеза в лабораторных условиях имеют перспективу применения при синтезе как алмазных нанонитей, так и массивных алмазов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.С. Чекулаев, С.Г. Ястребов, Письма в ЖТФ, **45** (8), 47 (2019).
- [2] T.R. Geballe, ASP Conf. Ser., **122**, 119 (1997).
- [3] I.C. Lyon, Meteorit. Planet. Sci., **40**, 981 (2005).
- [4] H.-T. Huang, L. Zhu, M.D. Ward, T. Wang, B. Chen, B.L. Chaloux, Q. Wang, A. Biswas, J.L. Gray, B. Kuci, G.D. Cody, A. Epshteyn, V.H. Crespi, J.V. Badding, T.A. Strobel, J. Am. Chem. Soc., **142**, 17944 (2020). <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12352>

- [5] *Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.2.0* [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://avogadro.cc/>
- [6] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, *J. Cheminform.*, **4**, 17 (2012).
- [7] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, *Gaussian 09. Revision D.01* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013).
- [8] H.B. Schlegel, *J. Comp. Chem.*, **3**, 214 (1982). DOI: 10.1002/jcc.540030212
- [9] X. Li, M.J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput.*, **2**, 835 (2006). DOI: 10.1021/ct050275a
- [10] N.B. Hasan, *Advances in Physics Theories and Applications*, **24**, 83 (2013).
- [11] E.L. Fitzpatrick, D.L. Massa, *Astrophys. J. Suppl.*, **72**, 163 (1990).