

14

Гетеромолекулы фрагмент графена—фрагмент даймондена, модифицированные металлами (Fe, Ni, Co)

© 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 21 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 18 сентября 2019 г.

Принято к публикации 18 сентября 2019 г.

Представлена модифицированная металлами модель устойчивой гетеромолекулы на основе гибрида даймондена и графена, содержащей атомы водорода, добавленные для стабилизации sp^3 -связей. Атомы водорода заменялись атомами карбидообразующих металлов (Fe, Co, Ni). После замены атомов водорода на атомы металлов (Fe, Co, Ni) в исследуемой гетеромолекуле и оптимизации ее геометрии оказалось, что полученная структура устойчива. Это позволяет сделать вывод о перспективности использования металлов для синтеза даймондена и алмаза.

Ключевые слова: даймонден, графен, аморфный углерод, гетеромолекулы.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.24.48800.17602

С целью поиска материалов, перспективных для применения в качестве поглотителей электромагнитного излучения радиочастотного диапазона, в работе приводятся принципы конструирования гибридных нанокластеров на основе атомов металлов, способных поглощать такое излучение за счет наличия у них свободных электронов и подходящего формфактора. Известно, что аллотропные модификации углерода могут существовать в виде частиц, инкапсулированных в матрицу аморфного углерода и родственных ему соединений, таких как аморфный „алмазоподобный“ углерод. В работах [1,2] авторы с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии наблюдали нанокластеры алмаза, инкапсулированные в матрицу аморфного углерода, а в работе [3] — фрагменты графена. Также в работах [4,5] была экспериментально обнаружена возможность образования углеродных колец, подобных ароматическим структурам, стабилизированных атомами щелочно-земельных металлов. С помощью математического моделирования недавно нами показано [6], что гибридная молекула, содержащая атомы углерода со смешанной гибридизацией и представляющая собой фрагмент даймондена (единичной плоскости алмаза), окруженный фрагментом графена, является устойчивой при добавлении к ней водорода для стабилизации sp^3 -связей. Это указывает на роль водорода в формировании алмазной составляющей таких молекулярных структур. Количество атомов углерода и водорода в исследованной молекулярной структуре определялось нами исходя из анализа ИК-спектра эмиссии астрофизического объекта Elias 1. В настоящей работе мы заменяем атомы водорода на атомы таких карбидообразующих металлов, как железо, никель и кобальт, и оптимизируем геометрию молекулярным редактором Avogadro [7] и с помощью метода

Хартри—Фока, имплементированного в программный пакет Gaussian 09 [8].

В качестве основы мы взяли гетеромолекулу, состоящую из 16 атомов углерода с sp^3 -гибридизацией, связанных с водородом, и 64 атомов углерода с sp^2 -гибридизацией. Размер гетероструктуры 1.7×1.8 nm. Предварительная оптимизация была выполнена методом Universal Force Field [9], реализованным в программе Avogadro. Результат первичной оптимизации был подвергнут дополнительной проверке на предмет устойчивости с помощью метода Хартри—Фока, реализованного в программе Gaussian 09, что подтвердило стабильность гетероструктуры. Наличие атомов водорода предотвращает переход фрагмента даймондена в конфигурацию графена, плоскую форму.

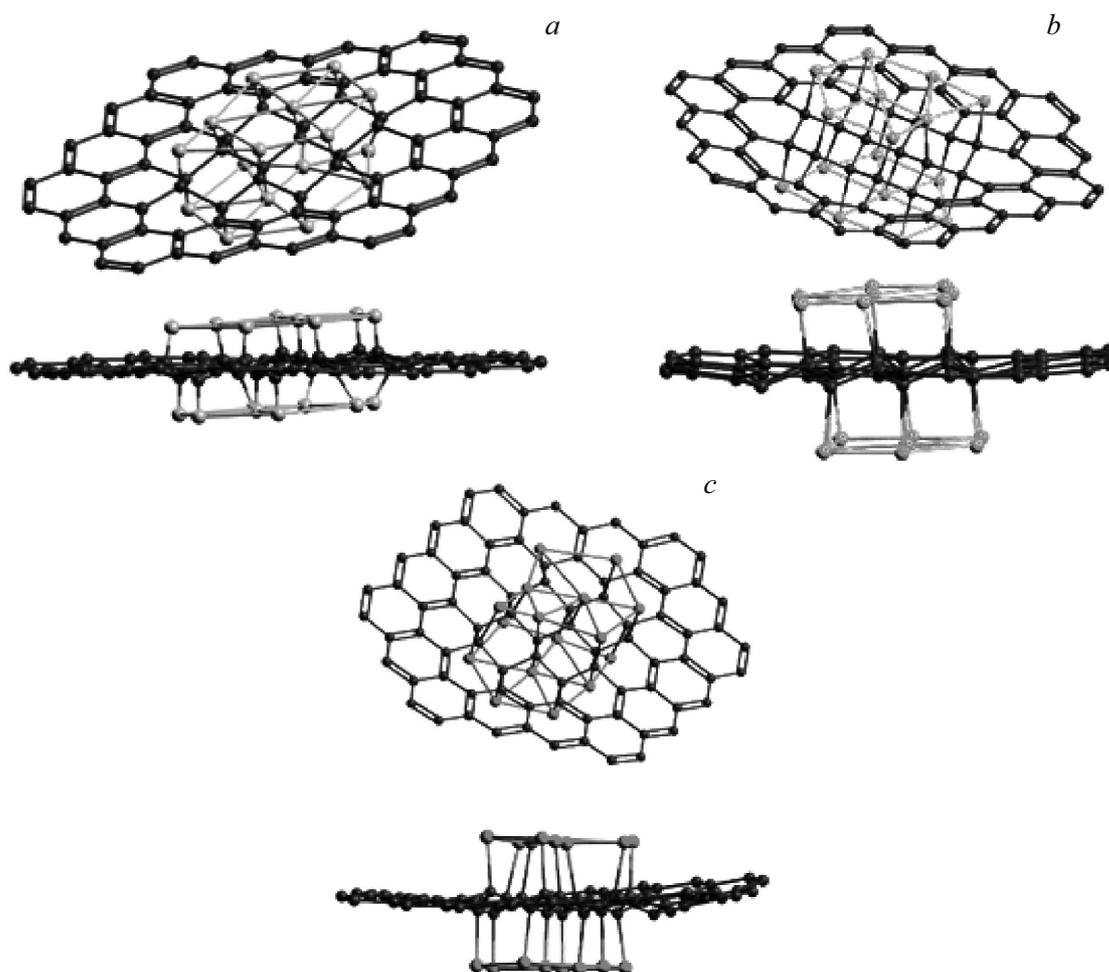
Интересно проверить, будут ли атомы металлов (Co, Fe, Ni), помещенные на место водорода, выполнять стабилизирующую функцию. После замены водорода металлами кластеры были оптимизированы таким же образом, как и кластер из работы [6] (сначала в программе Avogadro, затем в программе Gaussian 09).

В результате оптимизации кластера с кобальтом (см. рисунок, *a*) конфигурация молекулы практически не изменилась: фрагмент графена сохранял плоскую форму, а даймонден — искривленную.

После оптимизации кластера с железом (см. рисунок, *b*) даймонден также сохранил искривленную конфигурацию, однако фрагмент графена начал искривляться.

Как и в случае с железом, в кластере с атомами никеля (см. рисунок, *c*) после оптимизации даймонден сохранил искривленную конфигурацию, а фрагмент графена начал искривляться.

Нами построены модели гетероструктуры на основе гибрида даймондена и графена, выполнен анализ устойчивости геометрии после замены атомов водорода



Внешний вид гибридной молекулы с добавлением атомов кобальта (а), железа (b) и никеля (c). Атомы металлов находятся по обе стороны от фрагмента углерода и соединены отрезками прямых.

на атомы металлов (Fe, Co, Ni). Менее всего изменился по сравнению с исходной атомной конфигурацией фрагмент, модифицированный атомами кобальта (минимальные изменения формы). При модификации атомами железа и никеля фрагмент начал искривляться, что при других начальных условиях могло бы привести к полному сворачиванию структуры в сфероид или спироид, т.е. к инкапсуляции атомов металлов углеродом. С точки зрения применения полученного результата для синтеза алмаза атомы кобальта могли бы оказаться перспективными. В пользу этого заключения свидетельствуют данные работы [10], в которой авторы использовали буферный слой кобальта для улучшения нуклеации алмаза на кремниевой подложке в процессе химического осаждения алмаза из газовой фазы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Yastrebov S.G., Ivanov-Omskii V.I., Siklitsky V.I., Sitnikova A.A. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 227. 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. 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] Бенеманская Г.В., Дементьев П.А., Кукушкин С.А., Осипов А.В., Тимошнев С.Н. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 5. С. 17–20.
- [5] Benemanskaya G.V., Dementev P.A., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Timoshnev S.N. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2019. V. 8. P. M53–M59.
- [6] Ястребов С.Г., Чекулаев М.С. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 8. С. 47–50.
- [7] Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R. // J. Cheminformatic. 2012. V. 4. P. 17 (1–17).

- [8] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K.A., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 09. Revision A.02. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2016.
- [9] Rappé A., Casewit C., Colwell K., Goddard III W., Skiff W. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10024–10035.
- [10] Dar M.A., Abuhimd H., Ahmad I., Islam M., Karim M.R., Shin H.-S. // Korean J. Chem. Eng. 2014. V. 31. P. 1271–1275. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0093-4>