

01.1

## Спектр поглощения гибридной молекулы $C_{73}H_{90}$ , содержащей дефект Стоуна–Уэльса

© М.С. Чекулаев, С.Г. Ястребов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: mchs89@gmail.com

Поступило в Редакцию 7 июля 2021 г.

В окончательной редакции 5 сентября 2021 г.

Принято к публикации 17 сентября 2021 г.

С использованием метода нестационарного функционала плотности рассчитаны спектральные характеристики гибридного кластера  $C_{73}H_{90}$ . Рассчитанный спектр демонстрирует два максимума: при 5.7 и 3.8 eV, которые близки к наблюдаемым в межзвездной среде и некоторых лабораторных экспериментах.

**Ключевые слова:** взаимодействие света с веществом, новые формы углерода, межзвездная среда, дефект Стоуна–Уэльса.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.24.51797.18951

Обширное семейство аморфных материалов на основе углерода, известное под общим названием „аморфный углерод“, находит широкое применение в различных технических приложениях из-за возможности изменения их структуры в атомных масштабах (см., например, [1]). Такое изменение влияет в первую очередь на оптические свойства и поэтому требует изучения, в частности, с целью диагностики. Согласно нашей модели [2], предложенной в результате изучения спектров инфракрасной эмиссии космического объекта Elias 1 [3] и распределения нанокластеров углерода в метеоритном веществе по размерам [4], могут существовать гибридные кластеры, сконструированные из фрагментов графена и даймондена [2,5,6].

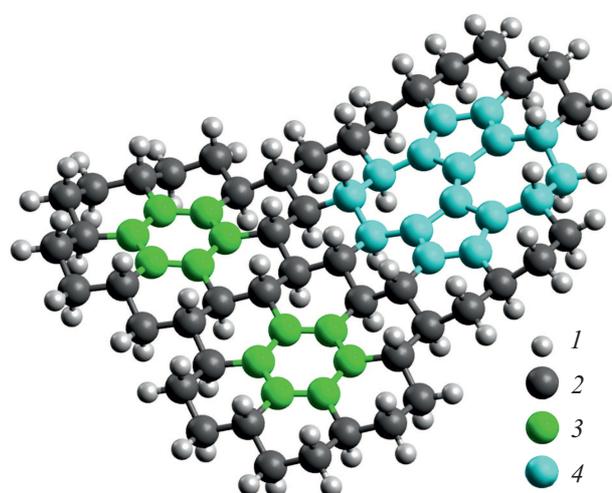
Как было показано в наших недавних работах [5,6], весьма примечательными оказались оптические свойства гибридных кластеров. С помощью *ab initio* метода нами было показано, что максимум коэффициента молярной экстинкции таких объектов приходится на длину волны  $\sim 217.5$  nm (5.7 eV), что позволяет связать вклад таких кластеров с известной в астрофизике полосой поглощения, достигающей максимального значения при той же длине волны (см., например, [7]), и сделать предположение о широкой распространенности гибридных кластеров в межзвездной среде. При этом нельзя исключать также наличия в ней как гибридных кластеров, так и инкапсулированных в аморфную углеродную матрицу массивных углеродных наночастиц, являющихся компонентами космической пыли. Последнее подтверждается заметным сходством экспериментальных спектров оптического поглощения и экстинкции межзвездной среды и слоев аморфного углерода, синтезированных в лабораторных условиях и отличающихся преимущественно  $sp^3$ -гибридизацией атомов матрицы [8].

Заметим, что спектр оптического поглощения гибридных кластеров совпадает с кривой экстинкции межзвездной среды только в области максимума и отличается

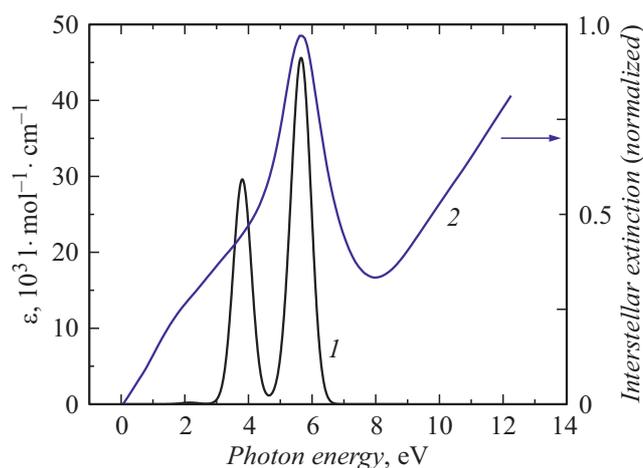
от плеча на спектре межзвездной экстинкции в области  $\sim 2.0$  eV.

Целью настоящей работы является проверка гипотезы о том, что модификация кластера  $C_{73}H_{90}$  дефектом Стоуна–Уэльса (пример дефекта представлен, например, в работе [9]) приводит к инициации поглощения в спектральной области, близкой к плечу.

Для расчетов использовались *ab initio* методы. Заметим, что подбор базиса и метода для конкретной задачи, решаемой *ab initio* методами, представляется довольно распространенной практикой и требует перебора значительного количества доступных комбинаций и сочетаний методов и базисов и сравнения результатов расчета с экспериментом для как можно более близких систем. Однако хотя подобная процедура и представляется весьма полезной и поэтому необходимой, но одновременно является весьма ресурсозатратной как с точки зрения машинного времени, так и с точки зрения времени экспериментатора. Действительно, помимо V3LYP даже в рамках DFT (density functional theory, теория функционала плотности) существует множество методов: классические, гибридные, двойные гибриды и т.д. Каждый из них имеет свои особенности. Поэтому для экономии ресурсов исследователи зачастую используют литературные данные об удачном применении тех или иных методов и базисов для решения похожих задач. В работе [10] сообщается об удачном применении обменно-корреляционного гибридного функционала V3LYP с малым базисом 3-21G(\*) при оптимизации геометрии и моделировании спектральных и электрохимических свойств сложных углеродных комплексов. Поэтому в настоящей работе для оптимизации геометрии кластера, содержащего дефект Стоуна–Уэльса, и расчета его оптических свойств используются упомянутые обменно-корреляционный гибридный функционал и базис. Применялся метод зависящего от времени (в русскоязычной



**Рис. 1.** Вид гибридного кластера  $C_{73}H_{90}$  после оптимизации геометрии. Шарики 1 обозначены атомы водорода, шариками 2 — атомы углерода  $sp^3$ -гибридизации, шариками 3 — атомы углерода  $sp^2$ -гибридизации, шариками 4 показан фрагмент с дефектом Стоуна–Уэльса. Суммарная энергия системы после оптимизации равна  $-7385187$  kJ/mol.



**Рис. 2.** Спектр молярной экстинкции фрагмента, представленного на рис. 1 (1), совместно с усредненной кривой экстинкции света межзвездной средой из работы [7] (2).

литературе „нестационарного“ функционала плотности (time-dependent density functional theory, TD DFT).

Для расчетов использовался пакет Gaussian 09 [11]. Оптимизация геометрии гибридного кластера в нашем случае выполнялась с применением алгоритма Берни [12] совместно с методом GEDIIS (geometry optimization using energy-represented direct inversion in the iterative subspace) [13]. Результат представлен на рис. 1. Численное значение полной энергии молекулярного гибрида, достигнутое в ходе оптимизации в точке минимума, приведено в подписи к рис. 1. Знак и порядок величины этой энергии соответствуют полученным при аналогичном методе расчета для известных углеводоро-

дов (см., например, [14]). После оптимизации геометрии выполнялся расчет спектра молярной экстинкции.

На рис. 2 приведен рассчитанный спектр молярной экстинкции совместно с усредненной кривой экстинкции света межзвездной средой (см. работу [7] и ссылки в ней). Из рисунка видно, что наиболее интенсивная полоса поглощения близка к наблюдательным данным в области максимума полосы  $217.5$  nm ( $5.7$  eV). Более того, в области, близкой к „плечу“ астрофизического спектра (на длине волны примерно  $2$  eV), на расчетном спектре также видна полоса поглощения с максимумом при энергии фотона  $3.8$  eV. Последняя полоса отсутствует на рассчитанном нами ранее спектре кластера  $C_{73}H_{74}$  и поэтому может быть связана с дефектом Стоуна–Уэльса, изменяющим топологию кластера от двумерной к трехмерной [9].

Итак, в отличие от кластера  $C_{73}H_{74}$  на спектре молярной экстинкции родственного ему объекта  $C_{73}H_{90}$  выделяются две полосы поглощения, близкие к особенностям, наблюдаемым на астрофизических спектрах.

## Благодарности

Авторы благодарят Е.Ю. Тупикину (СПбГУ) за полезные обсуждения и консультации по пакету Gaussian и его применению.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] T.C. Zhang, H. Lin, J. Mayorov, A. Wang, Y. Orofeo, C. Ferry, D. Andersen, H. Kakenov, N. Guo, Z. Abidi, I. Sims, H. Suenaga, K. Pantelides, B. Özyilmaz, *Nature*, **577**, 199 (2020). DOI: 10.1038/s41586-019-1871-2
- [2] М.С. Чекулаев, С.Г. Ястребов, *Письма в ЖТФ*, **45** (8), 47 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.08.47623.17516
- [3] T.R. Geballe, *ASP Conf. Ser.*, **122**, 119 (1997).
- [4] I.C. Lyon, *Meteorit. Planet. Sci.*, **40**, 981 (2005).
- [5] М.С. Чекулаев, С.Г. Ястребов, *Письма в ЖТФ*, **47** (4), 19 (2021). DOI: 10.21883/pjtf.2021.04.50639.18413
- [6] М.С. Чекулаев, С.Г. Ястребов, *Письма в ЖТФ*, **47** (19), 44 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.19.51514.18849
- [7] E.L. Fitzpatrick, D. Massa, *Astron. J.*, **130**, 1127 (2005).
- [8] J. Larruquert, L. Rodríguez-de Marcos, J. Méndez, P. Martin, A. Bendavid, *Opt. Express*, **21**, 27537 (2013). DOI: 10.1364/OE.21.027537
- [9] A.J. Stone, D.J. Wales, *Chem. Phys. Lett.*, **128**, 501 (1986). DOI: 10.1016/0009-2614(86)80661-3
- [10] M.E. Zandler, F. D’Souza, *C.R. Chim.*, **9**, 960 (2006). DOI: 10.1016/j.crci.2005.12.008
- [11] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,

- H. Nakai, T. Vreven, J.A.J. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ó. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09* (2013).
- [12] H.B. Schlegel, *Adv. Chem. Phys.*, **67**, 249 (2007).  
DOI: 10.1002/9780470142936.ch4
- [13] X. Li, M.J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput.*, **2**, 835 (2006).  
DOI: 10.1021/ct050275a
- [14] N.B. Hasan, *Adv. Phys. Theor. Appl.*, **24**, 83 (2013).