

## Оптические свойства спироида $C_{300}$

© С.Г. Ястребов,<sup>1</sup> М.С. Чекулаев,<sup>1</sup> А. Siklitskaya<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Institute of Physical Chemistry Polish Academy of Sciences,  
01-224 Warsaw, Poland  
e-mail: yastrebov@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 12 апреля 2018 г.)

Представлен расчет электронного спектра углеродного наноспироида  $C_{300}$ . Расчет  $\pi$ -электронной структуры спироида выполнен с использованием метода сильной связи, в котором матричный элемент обменного взаимодействия соседних электронов (резонансный интеграл) считался зависимым от локальной кривизны поверхности спироида. В модели Тауца проведен расчет спектральной зависимости оптического коэффициента поглощения и выполнено его сравнение с экспериментальными и астрофизическими наблюдательными данными. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает хорошее согласие между ними.

DOI: 10.21883/JTF.2019.02.47064.151-18

### Введение

В последнее время возрос интерес к углеродным наночастицам в связи возможностью их применения в качестве абсорберов света УФ-диапазона (УФ-фильтры) [1] и в фотокатализе [2]. Более того, вследствие того, что нанодиамазы являются компонентом межзвездной среды [3] и при разогреве фотонами УФ-излучения трансформируются в углеродные наноспироиды [4] интересно исследовать спектр электронных состояний таких спироидов и их вклад в известную в астрофизике полосу поглощения света 217.5 nm. Эта полоса известна довольно давно, но до сих пор привлекает внимание исследователей [5]. Однако, поскольку она одна присутствует в спектре поглощения межзвездной среды в УФ-диапазоне спектра, для ее надежной спектроскопической идентификации имеется мало оснований без привлечения дополнительных гипотез. В качестве возможных кандидатов на объяснение этой особенности спектра можно рассматривать углеродные наноспироиды (глобулярные наночастицы углерода с вложенными друг в друга незамкнутыми (незавершенными) оболочками). Эта аллотропная форма углерода, в которую трансформируются нанодиамазы в межзвездной среде при разогреве случайными УФ-фотонами [4]. Особенность наноспироидов по сравнению с глобулярными наночастицами с вложенными друг в друга замкнутыми оболочками состоит в том, что наноспироиды имеют более высокую вероятность образования. Поскольку не требуется дополнительных условий, необходимых для замыкания оболочек, вложенных друг в друга углеродных сфероидов (в зарубежной литературе carbon onions, рис. 1, *a*). В работе [6] нами высказано и проиллюстрировано предположение о возбуждении многоэлектронного колебания в углеродном наноспироиде под действием электромагнитного излучения. Однако задача о суммарном вкладе квантовых переходов в наноспи-

роиде и многоэлектронных колебаний в коэффициент поглощения электромагнитного излучения актуального спектрального диапазона остается до сих пор не решенной.

Отметим также, что по данным теоретической работы [7], образование полосы поглощения объяснялось углеродными наносфероидными, однако авторам для этой цели требуется большое суммарное количество атомов углерода в частице. Согласно современным данным по анализу метеоритной субстанции, число атомов в частице вещества межзвездной среды не превышает  $10^3$  [4].

Задачей настоящей работы являлся расчет спектральной зависимости оптического коэффициента поглощения для углеродного наноспироида  $C_{300}$  и сравнение результатов экспериментальными и наблюдательными астрофизическими данными.

### Модель

Из-за ограничения на число атомов в частице в рассматриваемом нами ниже случае в качестве модельной будет использоваться наночастица из 300 атомов — спироид  $C_{300}$ . Основу этого спироида составляют фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{240}$ , координаты атомов углерода для этих фуллеренов были взяты из онлайн базы [8]. Для вычисления координат атомов углерода в спироиде был использован метод, описанный в работе [9]. Он заключается в следующем: 1) фуллерен  $C_{60}$  вкладывался в фуллерен  $C_{240}$  таким образом, чтобы два пятиугольника (один на внешней, один на внутренней оболочках) располагались друг над другом; 2) разрывались четыре связи между атомами углерода в фуллеренах  $C_{60}$  и  $C_{240}$ , так, как показано на рис. 1, *b, c* черным цветом; 3) соединялись внешняя и внутренняя оболочки как показано стрелочкой на рис. 1, *d*. Верхняя часть внутренней оболочки соединялась с нижней частью внешней оболочки, образованные связи обозначены черным цветом на рис. 1, *e*.

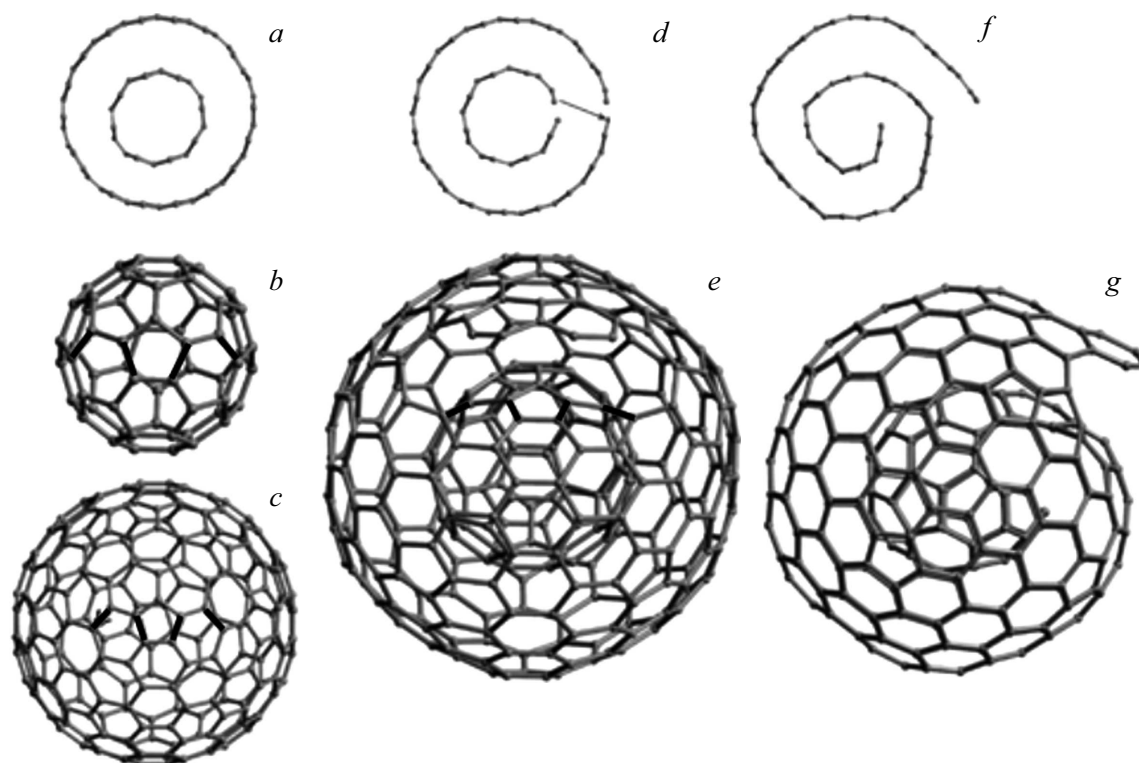


Рис. 1. Формирование спироида  $C_{300}$ .

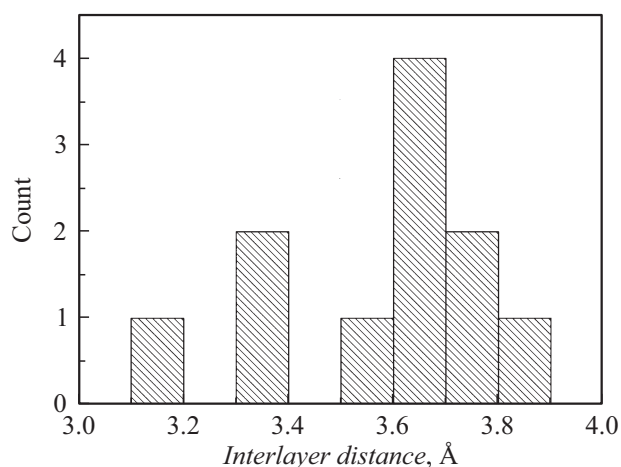


Рис. 2. Распределение межслоевых расстояний в спироиде  $C_{300}$ .

Для уточнения координат атомов была выполнена геометрическая оптимизация в программе Avogadro [10] методом универсального силового поля (Universal Force Field [11]). В результате получился спироид (рис. 1, g), на рис. 1, f представлен спироид в разрезе. Здесь и далее для визуализации углеродного наноспироида мы используем модель „шариков и палочек“ („balls and sticks“).

Результат первичной оптимизации был подвергнут дополнительной проверке на предмет координационной устойчивости с помощью метода функционала плотно-

сти b3lyp/6-31g, имплементированного в программном пакете Gaussian 09 [12]. В процессе геометрической оптимизации подтвердилась стабильность спироида, как мы показывали в работе [13]. На рис. 2 представлено распределение межслоевых расстояний в кластере  $C_{300}$  после окончательной оптимизации.

Сравним распределение длин связей в сфероиде  $C_{60}@C_{240}$  (рис. 3, a) и спироиде  $C_{300}$  (рис. 3, b), который состоит из тех же фуллеренов. Видно, что в случае сфероида можно сказать, что распределение длин связей представляет собой набор дельта-функций в отличие от спироида, что свидетельствует о некой разупорядоченности его атомов.

## Расчет

Для того чтобы оценить коэффициент поглощения, рассчитаем спектр электронных состояний. Используем этот метод сильной связи в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО или, иначе, метод Хюккеля) [13]. Поскольку энергия взаимодействия  $\sigma$ -электронов находится за пределами оптического диапазона [14], нам достаточно рассчитать электронный спектр только  $\pi$ -электронов. В методе ЛКАО задача определения собственных чисел уравнения Шредингера сводится к проблеме численного нахождения нулей векового детерминанта:

$$|H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}| = 0. \quad (1)$$

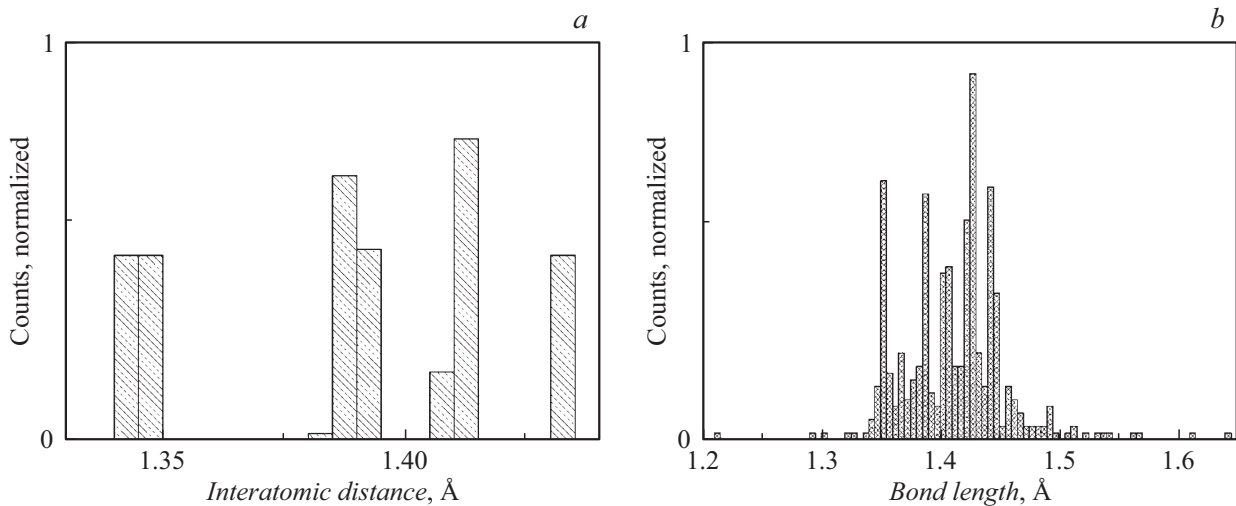


Рис. 3. Распределение длин связей в сфероиде C<sub>60</sub>@C<sub>240</sub> (a) и в спироиде C<sub>300</sub> (b).

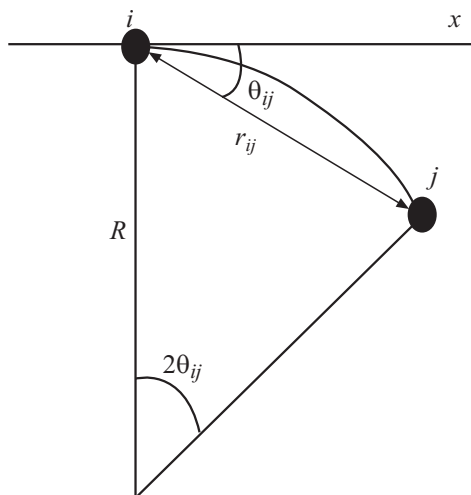


Рис. 4. Пояснение для расчета угла кривизны поверхности  $\Theta_{ij}$ . Здесь  $R$  — расстояние до центра спироида,  $r_{ij}$  — расстояние между атомами  $i$  и  $j$ .

Здесь  $H_{\mu\nu}$  — матричные элементы,  $S_{\mu\nu}$  — интеграл перекрытия. Его заменяет символ Кронекера:  $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$  ( $\delta_{\mu\nu} = 0$ , если  $\mu \neq \nu$ ,  $\delta_{\mu\nu} = 1$ , если  $\mu = \nu$ );  $H_{\mu\mu} = \alpha$  ( $\alpha$  — кулоновский интеграл),  $H_{\mu\nu} = \beta$ , для ближайших соседних атомов ( $\beta$  — резонансный интеграл парного взаимодействия ближайших соседних электронов),  $H_{\mu\nu} = 0$ , если атомы не являются ближайшими соседями.

При нахождении корней уравнения (1) методом перебора в качестве величин матричных элементов  $H_{\mu\nu}$  мы используем  $\alpha = 0$ , а величина  $\beta$  зависит от окружения атомов в отличие от работы [13], где для всех пар ближайших соседей параметр  $\beta$  не зависит от окружения, поскольку в работе [13] не учитываются флуктуация длин связей и кривизна поверхности. Так как длины связей в спироиде изменяются в интервале 1.35–1.5 Å

(рис. 3, b), а сама поверхность искривлена, то эти два фактора важно учитывать в расчетах.

Поэтому для расчета значений резонансного интеграла  $\beta$  с учетом сказанного выше, нами применялась зависимость (2), такой подход в работе [15] авторы с успехом использовали для расчета спектра  $\pi$ -электронов фуллера C<sub>60</sub>. На рис. 4 представлено пояснение к расчету угла кривизны поверхности.

$$\beta = \beta_0 [1 - (r_{ij} - r_0)] \left( 1 - \frac{3\Theta_{ij}^2}{4} \right). \quad (2)$$

где  $r_0$  — длина связи в молекуле бензола,  $\beta_0$  — резонансный интеграл парного взаимодействия  $\pi$ -электронов в молекуле бензола,  $\Theta_{ij}$  — угол кривизны поверхности.

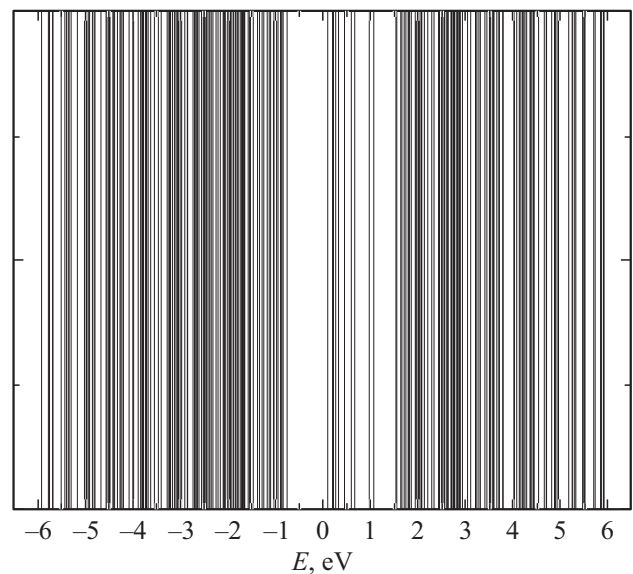
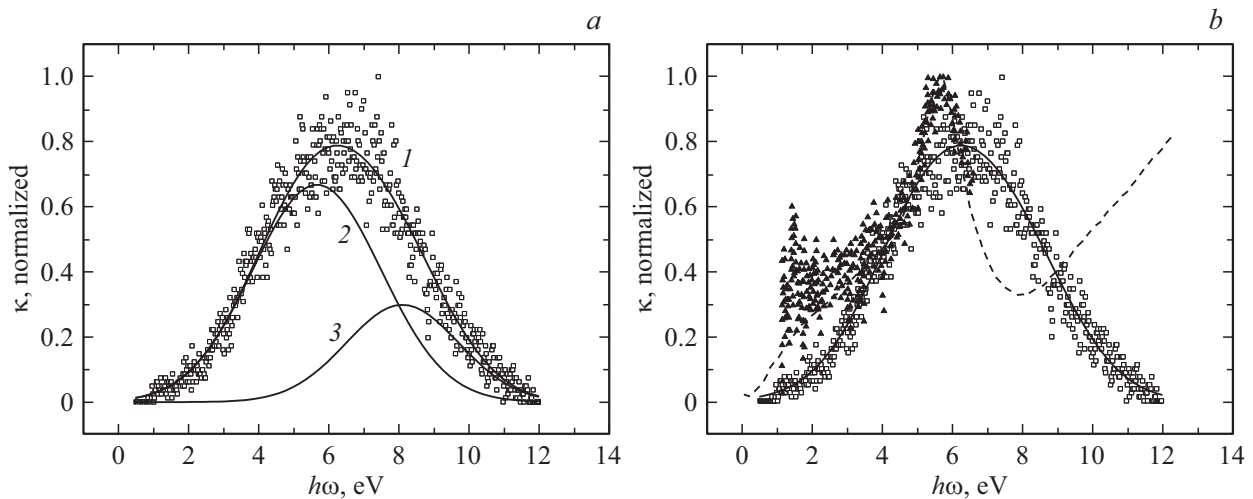


Рис. 5. Схема уровней, полученная из решения векового уравнения (1).



**Рис. 6.** *a* — пустыми квадратами показана расчетная зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона наноспироида  $C_{300}$ . Сплошные линии 1–3 представляют разложение расчетных данных на гауссианы; *b* — сплошной линией представлена зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона, выделенная гауссианом 1 на рис. 6, *a*. Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона для наноспироида  $C_{300}$  приведена пустыми квадратами. Штриховой линией приведена усредненная кривая межзвездной экстинкции [5]. Закрашенные треугольники соответствуют экспериментальным данным работы [15].

Решение уравнения (1) дало набор уровней  $\pi$ -электронов (рис. 5). Видно, что в спектре  $\pi$ -электронов кластера есть четко выраженные валентная зона и зона проводимости, запрещенная зона в спироиде  $C_{300}$   $E_g = 0.86$  eV. Применительно к кластерам, запрещенная зона в терминах квантовой химии соответствует энергии оптического перехода между наивысшим занятым электронами уровнем на низший незаполненный уровень, обозначаемая в зарубежной литературе как HOMO-LUMO gap.

Оценим коэффициент поглощения. Известно [16], что коэффициент поглощения ( $\kappa$ ) связан с мнимой частью диэлектрической функции уравнением (4), а диэлектрическая функция двухуровневой системы дается выражением (5)

$$\kappa(\hbar\omega) = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_2(\hbar\omega), \quad (3)$$

где  $n$  — показатель преломления вещества кластера,  $c$  — скорость света в вакууме,  $\hbar\omega$  — энергия фотона,  $\varepsilon_2$  — мнимая часть диэлектрической функции двухуровневой системы:

$$\varepsilon_2(\hbar\omega) = \left(\frac{2\pi e}{m_e\omega}\right)^2 \frac{2}{V} |P_{v,c}^\mu|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega). \quad (4)$$

Здесь  $|P_{v,c}^\mu|^2$  — квадрат матричного элемента оптического перехода из занятого электронами уровня  $v$  на свободный уровень  $c$ ;  $E_c$  — энергия электрона в конечном состоянии для уровня с положительным значением энергии на рис. 5;  $E_v$  — энергия электрона в начальном состоянии для уровня с отрицательным значением энергии на рис. 5;  $e$  — заряд электрона;  $m_e$  — масса свободного электрона;  $V$  — объем кластера.

## Результаты и обсуждение

Поскольку, как отмечалось выше, спироид имеет некоторую степень разупорядоченности межатомных и межслоевых расстояний, мы вслед за Тауцем [17] можем предположить значительное смягчение правил отбора для оптических переходов между состояниями занятыми электронами и незанятыми состояниями. Другими словами, предположим, что разрешены все переходы из зоны занятых состояний в зону свободных состояний кластера.

Спектральная зависимость коэффициента поглощения поэтому представляет собой статистическое распределение величин, определенных выражением (3), рассчитанных после подстановки в него выражения (4), для всех пар энергий занятых и свободных состояний электрона, принимая во внимание  $E_{c_i} - E_{v_j} = \hbar\omega_{ij}$ . Здесь  $i$  и  $j$  — порядковые номера свободных и занятых уровней энергии соответственно. Это распределение было рассчитано и представлено на рис. 6, *a* пустыми квадратиками. Сплошными линиями представлены результаты разложения полученных данных на гауссианы. Видно, что полученный спектр достигает максимального значения при энергии фотона порядка 6 eV. Это значение, как видно из рис. 6, *b*, хорошо совпадает с максимумом кривой поглощения света межзвездной средой. Однако можно увидеть ряд отличий от этой картины. Во-первых, положение максимума кривой поглощения межзвездной среды и экспериментальных данных работы [18] несколько отличаются: максимум экспериментальных данных смещен в низкоэнергетическую часть спектра. Во-вторых, из рисунка видно, что линия поглощения экспериментальных и наблюдательных данных несколько уже профиля, полученного для спироида, однако она

практически совпадает с гауссианом (1), выделенным на рис. 6, а. Это может свидетельствовать о недооценке вклада правил отбора для оптических переходов электронов из занятой в свободную зону.

Отметим, что, поскольку максимум поглощения расчетной кривой приходится на область максимума наблюдательных и экспериментальных данных, углеродные наноспириоды являются одним из перспективных кандидатов на роль важного компонента межзвездной среды. Они могут существовать в межзвездной среде и вносить вклад в поглощение света наряду с полициклическими ароматическими углеводородами, многослойными фуллеренами и фрагментами графена.

## Заключение

Нами построена модель углеродного наноспириода C<sub>300</sub>, выполнена оптимизация его геометрии и рассчитана  $\pi$ -электронная структура методом сильной связи с учетом флуктуации межатомного расстояния и кривизны поверхности. Полученные данные мы использовали для оценки коэффициента поглощения кластера C<sub>300</sub>. Результаты оценки показали хорошее соответствие наблюдательным данным, кривой поглощения электромагнитных волн межзвездной средой и результатам эксперимента. Полученные результаты свидетельствуют о возможности существования углеродных спириодов в межзвездной среде.

Выражаем благодарность Interdisciplinary Centre for Mathematical and Computational Modeling (ICM) в Варшаве за возможность использования программного обеспечения и вычислительных мощностей для некоторых расчетов.

## Список литературы

- [1] Патент US20090220556A1 09.03.2009// Nanodiamond UV protectant formulations, Shenderova O.A. Grichko V.
- [2] Larsen J.W., Freund M., Kim K.Y., Sidovar M., Stuart J.L. // Carbon. 2000. Vol. 38. N 5. P. 655–661.
- [3] Lewis S. Roy, Ming Tang, Wacker F. John, Anders Edward, Steel Eric // Nature. 1987. Vol. 326. N 12. P. 160–162.
- [4] Siklitskaya A.V., Smith R., Yastrebov S.G. // MNRAS. 2010. Vol. 409. N 4. P. 1577–1584. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2010.17399.x>
- [5] Fitzpatrick E.L. // Publications of the Astronomical Society of the Pacific. 1999. Vol. 111. N 755. P. 63–75.
- [6] Yastrebov S., Chekulaev M., Siklitskaya A., Majewski J.A., Smith R. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 2017. Vol. 393. N 15. P. 59–62. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.09.008>
- [7] Ruiz A., Breton J., Gomez Llorente J.M. // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 94. N 10. P. 105501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.105501>
- [8] C<sub>n</sub> Fullerenes [Электронный ресурс] Tomanek D., Frederick N. URL: <http://www.nanotube.msu.edu/fullerene/fullerene-isomers.html>
- [9] Ozawa M., Goto H., Kusunoki M., Ōsawa E. // J. Phys. Chem. B. 2002. Vol. 106. N 29. P. 7135–7138.
- [10] Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R. // J. Cheminformatics. 2012. Vol. 4. P. 17.
- [11] Rappé A., Casewit C., Colwell K., Goddard III W., Skiff W. // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. N 25. P. 10024–10035.
- [12] 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., Montgomery Jr. J.A., 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, Inc., Wallingford CT, 2016. Gaussian 09, Revision A.02.
- [13] Хэппусон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 1. М.: Мир, 1983. 383 с.
- [14] Marinopoulos A.G., Reining L., Rubio A., Olevano V. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. N 24. P. 245419.
- [15] Cooper D.L. Valence Bond Theory. Amsterdam: Elsevier, 2002. Vol. 10. 836 p.
- [16] O'Leary S.K., Johnson S.R., Lim P.K. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. N 7. P. 3334–3340.
- [17] Davis E.A., Mott N.F. // Philosoph. Magazine. 1970. Vol. 22. N 179. P. 903–922.
- [18] Chhowalla M., Wang H., Sano N. et. al. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 90. N 15. P. 155504.