

Локализованные состояния π -электронов в спектре оптического поглощения высокотетраэдрического аморфного углерода

© М.С. Чекулаев, С.Г. Ястребов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: mchs89@gmail.com

Поступила в Редакцию 18 октября 2021 г.
В окончательной редакции 15 ноября 2021 г.
Принята к публикации 20 декабря 2021 г.

Ab initio методы использованы для расчета спектра молярной экстинкции некоторых модельных кластеров, включая молекулярный гибрид $C_{24}H_{30}$. На основании сравнения расчета с экспериментальными спектрами основных аллотропных модификаций углерода максимум поглощения с энергией ~ 6 эВ в спектре поглощения высокотетраэдрического аморфного углерода отнесен к $\pi \rightarrow \pi^*$ оптическим переходам электронов в единичном ароматическом кольце. Краевые участки кольца ковалентно связаны с sp^3 -гибридизованными атомами углерода аморфной матрицы. Проявление плеча в спектре мнимой части показателя преломления пленки высокотетраэдрического аморфного углерода, 4,6 эВ, приписывается оптическим переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ кластеров, искаженных гибридным дефектом Стоуна–Уэльса, также ковалентно связанных с аморфной матрицей.

Ключевые слова: взаимодействие света с веществом, новые формы углерода, высокотетраэдрический аморфный углерод, дефект Стоуна–Уэльса.

DOI: 10.21883/FTP.2022.04.52199.9757

1. Введение

„Алмазоподобная“ разновидность аморфного углерода, получаемого в лабораторных условиях в виде аморфных тетраэдрически координированных углеродных пленок с высоким содержанием sp^3 -фазы, обладает рядом свойств, присущих аморфным полупроводникам, таких как наличие запрещенной зоны и возможность изменения типа проводимости под воздействием легирования. Поэтому этот материал принято относить к группе аморфных полупроводников. В зарубежной литературе его обозначают как ta-C, где буква t относится к слову тетраэдрический (tetrahedral), а буква a к слову аморфный (amorphous). Этот материал представляет интерес для исследователей из-за расширения областей его применения, например при создании износ- и химически стойких покрытий. Эти свойства материала проявляются из-за высокого содержания в нем тетраэдрически координированных связей между атомами углерода. Более того, sp^2 -гибридизованные кластеры (по современной терминологии — фрагменты графена) и их сети могут содержаться в его матрице [1]. Поэтому из-за слабого перекрытия областей оптической прозрачности между высокотетраэдрической матрицей и фрагментов sp^2 -гибридизованных кластеров (фрагментов графена и их сетей) этот материал является едва ли не идеальной средой для их исследования методами оптической спектроскопии из-за общего интереса к новым аллотропным модификациям углерода.

Поэтому в настоящей работе приводится пример типичного спектра мнимой части показателя прелом-

ления ta-C, полученный в работе [2], и проводится его интерпретация.

Поскольку, как будет показано далее, наиболее интенсивная полоса поглощения ta-C (см. [2]) практически совпадает с известной из астрофизических наблюдений полосой с максимумом ~ 217.5 нм (~ 5.67 эВ), в работе будут использованы результаты анализа спектра локализованных состояний π -электронов гибридного кластера $C_{24}H_{30}$, расчетный спектр молярной экстинкции которого лежит в пределах этой полосы. Напомним, что нами ранее в работах [3–6] методами *ab initio* оптимизировалась геометрия и изучалось поглощение электромагнитного излучения видимого и ультрафиолетового излучения гибридными нанокластерами разных типов, в том числе представляющими собой расположенный в центре фрагмент графена с небольшим числом ароматических колец, окруженный связанным с его боковыми сайтами фрагментом даймондена, оборванные связи которого пассивированы водородом. Кроме того, на примере дефекта Стоуна–Уэльса (СУ) [6], было рассмотрено влияние дефекта на спектр молярной экстинкции такого гибридного кластера. На основании расчетов был сделан вывод, что фрагмент графена, окруженный sp^3 матрицей, может являться кандидатом на роль поглотителя света в межзвездной среде, приводя к формированию интенсивной полосы поглощения света межзвездной средой с максимумом 217.5 нм (~ 5.7 эВ). В настоящей работе мы рассчитаем укороченную структуру, содержащую такой дефект, и исследуем ее оптические свойства.

Поскольку наиболее простой кластер, $C_{24}H_{30}$, спектр поглощения которого наиболее близок к эксперименту,

уже найден и исследован нами в работе [4] с помощью методов *ab initio*, возьмем его за основу дальнейшего анализа. В настоящей работе будет исследован механизм прикрепления к матрице с помощью боковых сайтов гибрида и выполнен расчет влияния такого закрепления на его оптические свойства для двух предельных случаев. Первый случай — когда для закрепления задействованы все боковые сайты, и второй — когда задействован только один. Для демонстрации возможности присоединения к матрице, протоны боковых сайтов замещаются углеродом, а оставшиеся оборванные связи пассивируются водородом. Будет показано, что в результате образуется sp^3 -связь, моделирующая присоединение кластера к матрице. При этом система π электронов sp^2 -фрагмента графена кластера оказывается локализованной внутри матрицы, окруженная sp^3 -гибридизованным углеродом. Таким образом создаются условия для геометрического конфинмента π электронов в матрице. Набор оптических переходов между уровнями размерного квантования изолированного фрагмента графена отвечает за спектр оптического поглощения света такими локализованными состояниями π -электронов.

2. Методика эксперимента

Для исследования локализованных состояний π -электронов с использованием *ab initio* методов решались две задачи. Первая — оптимизация геометрии кластера $C_{24}H_{30}$, протон бокового сайта которого замещается углеродом, а оборванные связи пассивируются водородом. Таким образом, для выяснения возможности сопряжения с матрицей та-С присоединим к боковому сайту кластера $C_{24}H_{30}$ дополнительную С–Н-связь, моделирующую связь с матрицей. Изображение кластера $C_{24}H_{30}$ с присоединенной С–Н-связью представлено на рис. 1 после оптимизации геометрии, где зеленым цветом окрашен добавленный атом углерода, а желтым — водорода.

Кроме того, будет исследован кластер $C_{32}H_{38}$, содержащий гибридный дефект СУ. Изображение приведено на рис. 2. Бирюзовым цветом показан фрагмент кластера, содержащий дефект СУ.

Таким образом, в настоящей работе вводится новый, гибридный, тип дефекта, как это показано на рис. 2. Он формировался так же, как и классический дефект СУ, за исключением того, что после присоединения водорода к боковым сайтам часть sp^2 -связей между атомами трансформировалась в sp^3 .

Для расчетов использовались методы *ab initio*. Заметим, что подбор базиса и метода под конкретную задачу, решаемую методами *ab initio*, представляется довольно распространенной практикой и требует перебора значительного количества доступных комбинаций и сочетаний методов и базисов, а также сравнения результатов расчета с экспериментом для как можно более близких систем. Однако, хотя подобная процедура

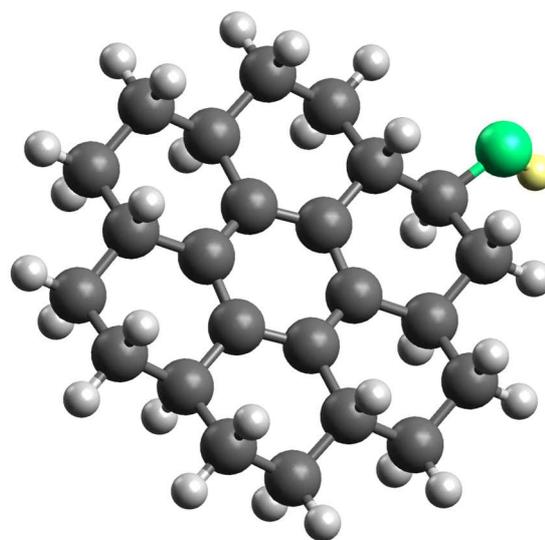


Рис. 1. Изображение кластера $C_{24}H_{30}$ с присоединенной СН-группой. Темно-серым и зеленым цветом помечены атомы углерода, светло-серым и желтым — водорода. Общая энергия после оптимизации геометрии равна -2536223 кДж/моль. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

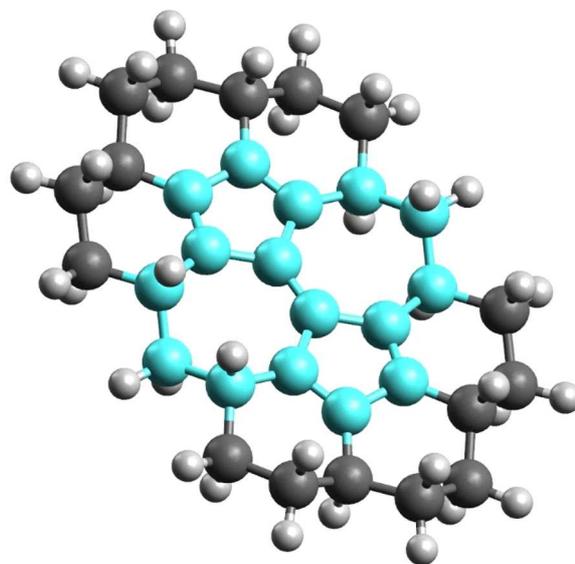


Рис. 2. Изображение кластера $C_{32}H_{38}$ с дефектом СУ. Темно-серым и бирюзовым цветом помечены атомы углерода, светло-серым — водорода. Общая энергия после оптимизации геометрии равна -3242889 кДж/моль. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

и представляется весьма полезной, и поэтому необходимой для выполнения, но одновременно является дорогостоящей с точки зрения затрат времени как экспериментатора, так и компьютера. Действительно, помимо ВЗЛР, 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 с целью экономии ресурсов исследователи зачастую используют литературные данные, повествующие об удачном применении тех или иных методов и базисов для решения похожих задач. В работе [7] сообщается об удачном применении обменно-корреляционного гибридного функционала V3LYP с малым базисом 3-21G(*) при оптимизации геометрии и моделирования спектральных и электрохимических свойств сложных углеродных комплексов. Поэтому в настоящей работе для оптимизации геометрии всех исследуемых кластеров и расчета их оптических свойств используются только что упомянутые обменно-корреляционный гибридный функционал и базис, по аналогии с работой [7].

Для расчетов использовался пакет GAUSSIAN 09 [8], оптимизация геометрии гибридного кластера в нашем случае выполнялась с применением алгоритма Берни [9] совместно с методом GEDIIS (geometry optimization using energy-represented direct inversion in the iterative subspace) [10]. Результаты представлены на рис. 1, 2. Численные значения полной энергии молекулярного гибрида, достигнутые в ходе оптимизации в точке минимума, приведены в подписи к рис. 1, 2. Знак и порядок величины этих энергий соответствуют значениям, полученным при аналогичном методе расчета для известных углеводородов (см., например, [4]). После подтверждения устойчивости геометрии методом зависящего от времени (в русскоязычной литературе — „нестационарного“) функционала плотности (time-dependent density functional theory, TD DFT) выполнялся расчет спектра молярной экстинкции. При расчете использовался описанный выше набор базисных функций.

3. Результаты и обсуждение

Обзорный спектр оптического поглощения ta-C взят из работы [2], и часть его, для актуальной области, приведена на рис. 3, 4 в сравнении с расчетными данными для различных кластеров, рассматриваемых в работе.

На спектре выделяются четыре области. В области 1 поглощение увеличивается при уменьшении энергии фотона, в инфракрасной области. В области 2 при энергии фотонов, несколько превышающей 4.2 эВ, наблюдается плечо. При дальнейшем увеличении энергии в области 3 на зависимости проявляется максимум вблизи 6 эВ, с последующим падением с ростом энергии > 6 эВ. При дальнейшем увеличении энергии спад сменяется ростом в области, которая отмечена цифрой 4 на рисунке.

Поскольку речь идет об углероде, полезно его сравнить со спектрами основных аллотропных модификаций — алмаза и графита, мнимая часть которых представлена на рис. 5. Обращаем внимание на рост мнимой части в низкоэнергетической части спектра, который повторяет тренд для графита. В бесщелевом графите этот рост происходит отчасти из-за оптических

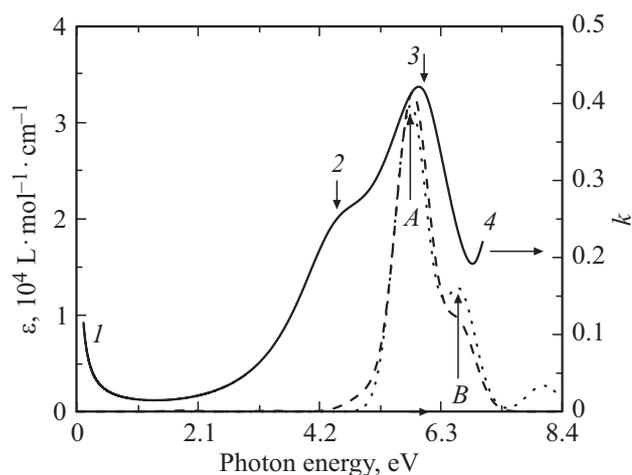


Рис. 3. Расчетный спектр молярной экстинкции для фрагмента с $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$, — пунктирная линия. Расчетный спектр молярной экстинкции для фрагмента с $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ и для фрагмента с $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ с присоединенной С–Н-группой показаны соответственно пунктирной и штриховой линиями. Спектр мнимой части показателя преломления ta-C [2] показан сплошной линией.

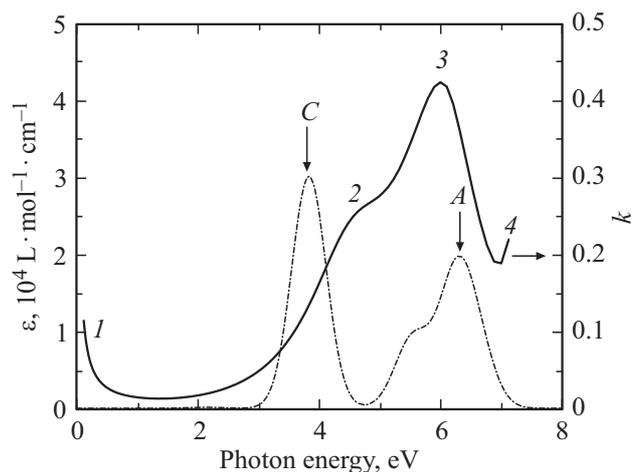


Рис. 4. Расчетный спектр молярной экстинкции для фрагмента с дефектом типа СУ — штрихпунктирная линия. Спектр мнимой части показателя преломления ta-C [2] показан сплошной линией.

переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ и благодаря наличию свободных электронов в зоне проводимости. Также можно отметить общность в области 2, между ходом зависимости для ta-C и графита. Если в случае ta-C на зависимости наблюдается плечо, то для графита — максимум мнимой части. В случае графита этот максимум формируется переходами $\pi \rightarrow \pi^*$. Учитывая родственность обоих материалов, можно приписать наличие плеча спектра ta-C длинным фрагментам графена, внедренным в аморфную сеть атомов, связанных sp^3 -гибридизацией. Возможно также, что эта сеть связана с внутренней и внешней поверхностями образца по аналогии с графитизированной поверхностью [111] алмаза [11]. Основное отличие

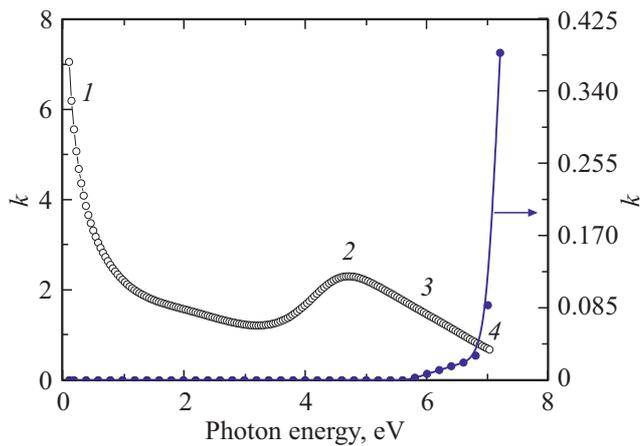


Рис. 5. Сплошные кружки — спектр мнимой части показателя преломления алмаза (эксперимент) [12]. Пустые кружки — спектр мнимой части показателя преломления графита (эксперимент) для направления электрического поля электромагнитной волны, параллельного базальной плоскости [13].

спектров графита и алмаза от ta-C , как видно из рисунка, состоит в полосе поглощения, занимающей область 3. Далее мы покажем, что эту полосу поглощения можно также приписать оптическим переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ фрагмента графена, электроны которого, в силу малости фрагмента, подвергаются геометрическому конфинменту.

Для перпендикулярного направления в актуальном спектральном диапазоне поглощение мало по сравнению с представленным на рисунке.

Рассмотрим гибридный кластер, состоящий из единичного ароматического кольца, инкапсулированного фрагментом даймондена, как это описано выше. Расчетный спектр молярной экстинкции для такого кластера с формулой $\text{C}_{24}\text{H}_{30}$ приведен на рис. 3. Максимумы поглощения в актуальной области спектра отмечены вертикальными стрелками и буквами *A* и *B*, а также вертикальными стрелками, направленными вверх. Заметим, что энергия, соответствующая наиболее интенсивному максимуму, равна ~ 5.9 эВ, а энергия, соответствующая менее интенсивному максимуму, равна ~ 6.7 эВ. Такой фрагмент графена, содержащий одно ароматическое кольцо, может существовать в исследуемой разновидности ta-C , связанный с матрицей боковыми сайтами. В данном случае водород краевых сайтов кластера моделирует его соединение с атомами матрицы, преимущественно связанными друг с другом sp^3 -типом гибридизации. При этом проявление интенсивной полосы поглощения на спектре ta-C , отмеченной цифрой 3, может быть связано с оптическим поглощением света π электронной системой единичного ароматического кольца, претерпевающей геометрический конфинмент (оптические переходы $\pi \rightarrow \pi^*$, где буквами π и π^* обозначены соответственно локализованные состояния, занятые электронами, и свободные от них).

Для исследования сохранения устойчивости гибридного кластера при замене водорода бокового сайта на углерод к нему была добавлена группа C-H , как это показано на рис. 1. Как видно из рисунка, кластер сохраняет устойчивость. Соответствующий расчет оптических свойств в сравнении со спектром мнимой части показателя преломления ta-C приведен на рис. 3. Видно, что в случае присоединения гибридного кластера к матрице через единичный боковой сайт спектр молярной экстинкции модифицируется незначительно.

Также удастся выяснить влияние гибридного дефекта типа C-U на спектр локализованных состояний π электронов. Подобные расчеты предпринимались ранее [6], было получено, что дефект C-U приводит к образованию особенности в области плеча на спектре, подобном определенному для ta-C . Соответствующий заявленной выше конфигурации атомов, показанной на рис. 2, спектр молярной экстинкции представлен на рис. 4. По сравнению с результатами расчета, представленными выше, для кластера, искаженного дефектом C-U , происходит сдвиг максимума полосы *A* в область более высоких энергий, 6.28 эВ, сопровождающийся уменьшением ее интенсивности. Также возникает полоса поглощения 3.83 эВ, проявляющаяся в области плеча спектра мнимой части показателя преломления ta-C (обозначена на рис. 4 буквой *C*). Область плеча, проявляющегося на спектре ta-C , помечена цифрой 2 на рис. 4, 5.

Итак, при проведении сравнения расчетов, выполненных методом *ab initio*, удалось установить связь между спектром мнимой части ta-C и расчетными коэффициентами молярной экстинкции гибридных кластеров двух типов, содержащих одно ароматическое кольцо, и кластера, содержащего дефект, подобный дефекту C-U . Все расчеты выявляют полосу поглощения с максимумом при энергии ~ 6 эВ, что совпадает с наиболее интенсивной особенностью спектра ta-C . Расчет для кластера, содержащего дефект, подобный дефекту C-U , позволяет выявить полосу поглощения с максимумом ~ 3.83 эВ, расположенную вблизи плеча спектра ta-C .

Для объяснения роста поглощения с уменьшением энергии фотонов в ИК области спектра выше мы использовали сходство этого участка спектра с аналогичным, измеренным для графита, и предположили, что его природа связана с образованием протяженных фрагментов графена. Для дальнейшего исследования такого поведения мнимой части уточним модель.

Выше мы сравнивали безразмерную мнимую часть показателя преломления с размерным спектром коэффициента молярной экстинкции. Размерная часть, кроме прочего, содержит обратные сантиметры, т.е. является аналогом коэффициента поглощения α :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}. \quad (1)$$

Только в этом месте статьи π это известная математическая константа, λ — длина волны электромагнитного

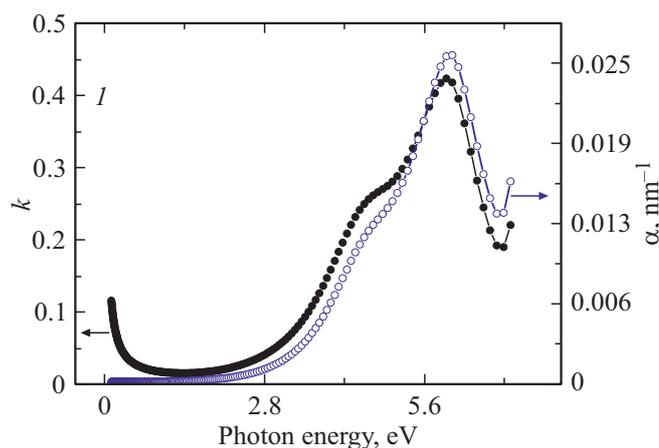


Рис. 6. Сравнение спектров мнимой части показателя преломления и коэффициента поглощения α -С.

излучения, k — мнимая часть показателя преломления. На рис. 6 приведено сравнение k и α .

Видно, что, кроме абсолютных значений величин, зависимости рис. 6 отличаются только в низкоэнергетической части спектра, где α в отличие от k не возрастает с уменьшением энергии. Положения максимумов и плеча на спектре α не претерпевают изменений. Поэтому проявление плеча на спектре мнимой части показателя преломления пленки α -С, 4.6 эВ, можно также связать с оптическим переходом $\pi \rightarrow \pi^*$ в дефектных гибридных кластерах, ковалентно связанных с аморфной матрицей.

4. Заключение

С использованием методов *ab initio* выполнены:

1) оптимизация геометрии гибридных кластеров $C_{24}H_{30}$ с присоединенной СН-группой и $C_{32}H_{38}$, искаженного дефектом СУ;

2) расчет спектров молярной экстинкции.

На основании выполненных расчетов сделан вывод об устойчивости этих кластеров.

Выполненное сравнение расчета с экспериментальным спектром оптического поглощения α -С позволило интерпретировать максимум с энергией ~ 6 эВ вклад оптических переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ единичных ароматических колец, ковалентно связанных с аморфной матрицей.

„Плечо“ на спектре в области ~ 4.6 эВ можно также приписать вкладу оптических переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ гибридных кластеров, подобных $C_{32}H_{38}$, которые искажены дефектами типа СУ.

Благодарности

Авторы благодарны Е.Ю. Тупикиной — ассистенту кафедры физической химии СПбГУ за многочисленные полезные обсуждения и консультации по практическому применению пакета GAUSSIAN 09.

Конфликт интересов

Авторы данного исследования заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.T. Toh, H. Zhang, J. Lin, A.S. Mayorov, Y. Wang, C.M. Orofeo, D.B. Ferry, H. Andersen, N. Kakenov, Z. Guo, I.H. Abidi, H. Sims, K. Suenaga, S.T. Pantelides, B. Özyilmaz. *Nature*, **577**, 199 (2020).
- [2] J.I. Larruquert, L.V. Rodríguez-de Marcos, J.A. Méndez, P.J. Martín, A. Bendavid. *Opt. Express*, **21**, 27537 (2013).
- [3] М.С. Чекулаев, С.Г. Ястребов. *Письма ЖТФ*, **45** (8), 47 (2019).
- [4] М.С. Чекулаев, С.Г. Ястребов. *Письма ЖТФ*, **47** (19), 44 (2020).
- [5] М.С. Чекулаев, С.Г. Ястребов. *Письма ЖТФ*, **47** (4), 19 (2021).
- [6] М.С. Чекулаев, С.Г. Ястребов. *Письма ЖТФ* **47** (24), 34 (2021)
- [7] M.E. Zandler, F. D'Souza. *Comptes Rendus Chimie*, **9** (7–8), 960 (2006).
- [8] 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, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. *Gaussian*, **09**, (2013).
- [9] H.B. Schlegel. *Adv. Chem. Phys.*, **67**, 249 (2007).
- [10] X. Li, M.J. Frisch. *J. Chem. Theory Comput.*, **2**, 835 (2006).
- [11] O.A. Shenderova, D.M. Gruen. *Ultranano-crystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications* (Oxford, Elsevier, 2012) chap. 7, p. 181.
- [12] H.R. Philipp, E.A. Taft. *Phys. Rev.*, **127**, 159 (1962).
- [13] A.B. Djurišić, E.H. Li. *J. Appl. Phys.*, **85**, 7404 (1999).

Редактор Г.А. Оганесян

Localised π -electron states in the optical absorption spectrum of tetrahedrally coordinated amorphous carbon

M.S. Chekulaev, S.G. Yastrebov

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The paper presents result of ab initio methods exploiting to calculate the molar extinction spectrum of some model clusters, the molecular hybrid $C_{24}H_{30}$ included. Based on the comparison of the calculation with the experimental spectra of the main allotropic modifications of carbon, the absorption maximum with an energy of ~ 6 eV in the absorption spectrum of highly tetrahedral amorphous carbon (ta-C) attributed to the $\pi \rightarrow \pi^*$ optical transitions of electrons in a single aromatic ring. The edge sites of the ring covalently bonded with the sp^3 hybridised carbon atoms of the amorphous matrix. The manifestation of a shoulder in the spectrum of the imaginary part of the refractive index of a film of highly tetrahedral amorphous carbon (ta-C), 4.6 eV, is assigned to $\pi \rightarrow \pi^*$ optical transitions of clusters distorted with hybrid Stone–Wallace-like defect, also covalently bonded with the amorphous matrix.