

01.1

Моделирование спектра оптического поглощения межзвездной среды гибридными молекулами $C_{24}H_{30}$, $C_{32}H_{36}$ и $C_{73}H_{74}$

© 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 29 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 22 июня 2021 г.

Принято к публикации 1 июля 2021 г.

С учетом различного вклада ароматических колец, разделенных связями sp^3 , методом *ab initio* построен гибридный кластер $C_{73}H_{74}$, УФ-спектр которого совпадает с наиболее заметной полосой поглощения 217.5 nm, известной из астрофизических наблюдений.

Ключевые слова: взаимодействие света с веществом, новые формы углерода, межзвездная среда.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.19.51514.18849

Интерес к теоретическому углеродному материаловедению, возникший в последнее время и неугасающий до сих пор, связан с перспективами широкого применения новых аллотропных форм углерода, а также обусловлен познавательными целями, например, для интерпретации астрофизических данных.

Ранее нами было показано, что нанокластеры на основе связанных атомов углерода, объединенных смешанной sp^2 - и sp^3 -гибридизацией, могут эмулировать спектр поглощения межзвездной среды [1]. В работе [1] с помощью теории функционала плотности оптимизирована геометрия и рассчитан 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. Из опубликованных результатов ясно также, что наиболее интенсивная полоса спектра экстинкции молекулярного гибрида $C_{32}H_{36}$, центр которого состоит из двух ароматических колец, окруженных sp^3 -гибридизованными атомами углерода, непосредственно примыкает к известной из астрофизики полосе поглощения 217.5 nm. Максимум полосы кластера, однако, находится в области низкочастотного крыла наблюдательных данных. Поэтому цель настоящей работы состоит в коррекции числа атомов в кластере $C_{32}H_{36}$ для достижения лучшего соответствия наблюдательным данным. Из общих соображений известно, что при уменьшении числа ароматических колец в молекулярной структуре на основе атомов углерода спектр поглощения сдвигается в высокочастотную область. Поэтому мы сконструировали кластер $C_{24}H_{30}$, в центре которого находилось только одно ароматическое кольцо.

В качестве метода оптимизации геометрии и расчета спектра молярной экстинкции применялся программный пакет Gaussian [2] с использованием метода функционала плотности (density functional theory, DFT) и зависящего от времени метода функционала плотности (time dependent density functional theory, TD DFT). При расчете использовался набор базисных функций 3-21G. Для учета обменно-корреляционного взаимодействия применялся гибридный функционал B3LYP.

Окончательная оптимизация геометрии гибридного кластера с одним ароматическим кольцом в нашем случае выполнялась с применением алгоритма Берни [3] совместно с методом GEDIIS (geometry optimization using energy-represented direct inversion in the iterative subspace) [4]. Результат представлен на рис. 1, *a*. Численное значение полной энергии молекулярного гибрида, достигнутое в ходе оптимизации в точке минимума, приведено в подписи к рис. 1, *a*. Знак и порядок величины этой энергии соответствуют значениям, полученным при применении аналогичного метода расчета для известных углеводородов (см., например, [5]). После подтверждения устойчивости геометрии фрагмента с одним ароматическим кольцом методом TD DFT выполнялся расчет спектра молярной экстинкции.

На рис. 1, *b* приведен рассчитанный спектр молярной экстинкции совместно с усредненной кривой экстинкции света межзвездной средой из работы [6]. Здесь же для сравнения приведен спектр кластера с двумя ароматическими кольцами, взятый из работы [1]. Видно, что максимум спектра гибрида с одним кольцом находится правее максимума полосы экстинкции межзвездной среды, в то время как максимум полосы поглощения кластера, содержащего два кольца, расположен левее. Это наводит на мысль о том, что для наилучшего согласия с наблюдательными данными можно использовать сумму полос, взятых со своими весами. Результат показан на рис. 2, из которого видно, что наилучшее совпадение с максимумом достигается, когда на один кластер, содер-

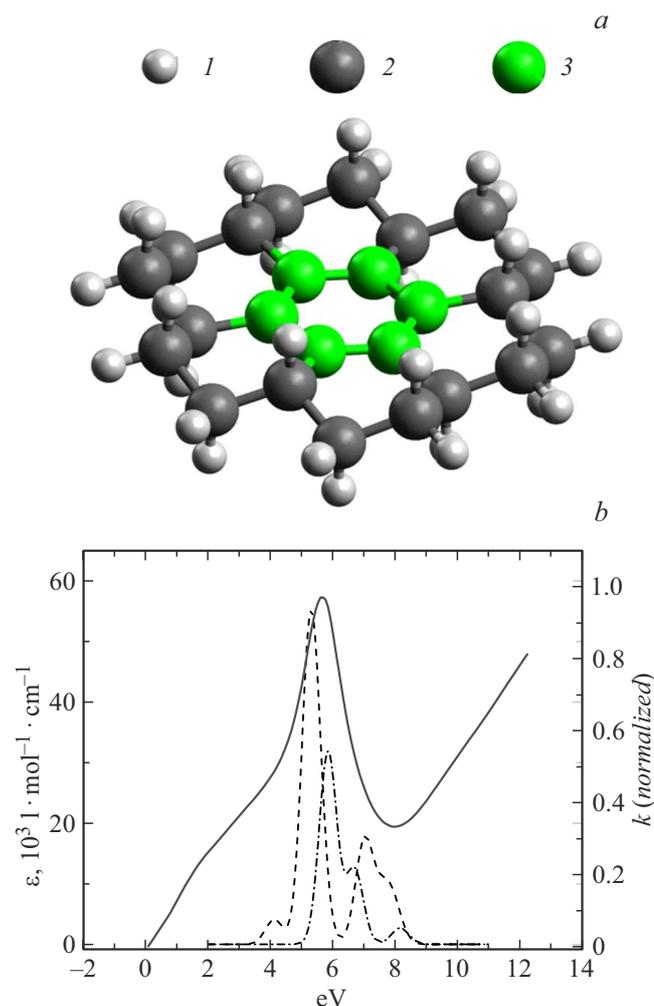


Рис. 1. *a* — кластер $C_{24}H_{30}$ (с одним кольцом) после оптимизации геометрии. 1 — атомы водорода, 2 — атомы углерода sp^3 -гибридизации, 3 — атомы углерода sp^2 -гибридизации. Суммарная энергия системы после оптимизации равна -2437069 kJ/mol . *b* — рассчитанный спектр молярной экстинкции фрагмента с одним ароматическим кольцом ($C_{24}H_{30}$) (штрихпунктирная линия) совместно с усредненной кривой экстинкции света межзвездной средой из работы [6] (сплошная линия). Для сравнения приведен спектр поглощения кластера с двумя ароматическими кольцами, взятый из работы [1] (штриховая линия).

жащий в основе два ароматических кольца, приходится два кластера, содержащих одно кольцо.

С учетом условия локальности взаимодействия электромагнитного излучения с веществом изложенное выше наводит на мысль о существовании единого составного кластера, представляющего собой гибрид рассмотренных выше молекул. После объединения этих кластеров в один и оптимизации геометрии образуется новая структура ($C_{73}H_{74}$), общий вид которой показан на рис. 3, *a*, спектр молярной экстинкции представлен на рис. 3, *b*. Значение общей энергии системы после оптимизации геометрии, приведенное в подписи к рисунку,

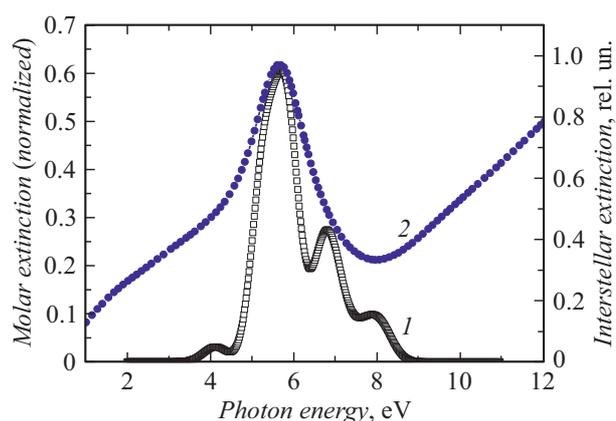


Рис. 2. Сумма полос поглощения, взятых с весами, при которых на один кластер $C_{32}H_{36}$, содержащий в основе два ароматических кольца, приходится два кластера $C_{24}H_{30}$, содержащих одно кольцо (1), и спектр экстинкции межзвездной среды (2) (приведен для сравнения).

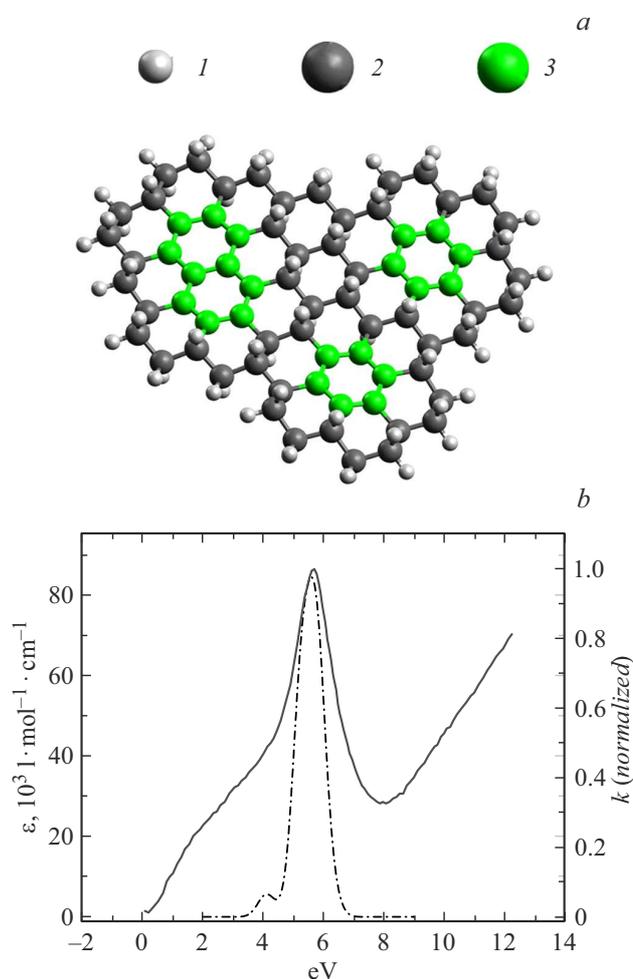


Рис. 3. *a* — вид объединенного гибридного ($C_{73}H_{74}$) кластера после оптимизации геометрии. 1 — атомы водорода, 2 — атомы углерода sp^3 -гибридизации, 3 — атомы углерода sp^2 -гибридизации. Суммарная энергия системы после оптимизации равна -7385608 kJ/mol . *b* — спектр молярной экстинкции фрагмента, показанного на части *a* (штрихпунктирная линия), совместно с усредненной кривой экстинкции света межзвездной средой из работы [6] (сплошная линия).

свидетельствует об ее устойчивости. Из рис. 3, *b* видно, что наиболее интенсивная полоса поглощения также близка к наблюдательным данным, однако несколько отстоит от них. При анализе, однако, следует учесть особенности современных квантово-химических методов моделирования спектров УФ-поглощения. С их учетом можно считать, что все проанализированные гибриды могут выступать в качестве кандидатов на роль поглотителя оптического излучения УФ-диапазона спектра межзвездной среды.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.С. Чекулаев, С.Г. Ястребов, Письма в ЖТФ, **47** (4), 19 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.04.50639.18413
- [2] 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).
- [3] H.B. Schlegel, *Adv. Chem. Phys.*, **67**, 249 (2007). DOI: 10.1002/9780470142936.ch4
- [4] X. Li, M.J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput.*, **2**, 835 (2006). DOI: 10.1021/ct050275a
- [5] N.B. Hasan, *Adv. Phys. Theor. Appl.*, **24**, 83 (2013).
- [6] E.L. Fitzpatrick, D. Massa, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **72**, 163 (1990).