

РАСЧЕТ И АНАЛИЗ МИКРОВОЛНОВЫХ СПЕКТРОВ ИЗОЛИРОВАННЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ, ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ФУЛЛЕРЕНОВ

М.Г. Файзуллин, Е.Ю. Панкратьев

Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия
fayzullinmg@mail.ru, evgeniy@pankratjev.com

CALCULATION AND ANALYSIS OF MICROWAVE SPECTRA OF NEUTRAL MOLECULES, POSITIVE AND NEGATIVE IONS OF FULLERENES

M.G. Fayzullin, E.Yu. Pankratjev

Institute of Molecule and Crystal Physics of the Ufa Federal Research Centre of the RAS, Ufa, Russia
fayzullinmg@mail.ru, evgeniy@pankratjev.com

Аннотация. На основе данных, полученных квантово-химическим методом DFT-PBE/3 ζ , в приближении жесткого волчка рассчитаны вращательные спектры 39 нейтральных фуллеренов C_N ($N = 20–960$) и их однозарядных положительных и отрицательных ионов. Показана возможность наблюдения вращательных спектров следующих фуллеренов с размером $N \leq 100$ и относительно большой (>0.01 Д) величиной дипольного момента: C_{30} , C_{34} , C_{38} , C_{42} , C_{46} , C_{48} , C_{50} , C_{52} , C_{62} , C_{70} , C_{78} , C_{82} , C_{86} , C_{90} , C_{92} , C_{94} , C_{96} , C_{98} , C_{100} . Все перечисленные фуллерены — асимметричные волчки, за исключением C_{98} , который является сплюснутым симметричным волчком.

Ключевые слова: фуллерены, микроволновые спектры, спектральные закономерности.

Abstract. The rotational spectra of 39 neutral fullerenes C_N ($N = 20–960$) as well as their cation and anion radicals were calculated on the basis of data obtained by DFT-PBE/3 ζ quantum-chemical approach. On the basis of the data obtained, we conclude that it is possible to observe the rotational spectra of the following fullerenes with $N \leq 100$ and relatively large dipole moment: C_{30} , C_{34} , C_{38} , C_{42} , C_{46} , C_{48} , C_{50} , C_{52} , C_{62} , C_{70} , C_{78} , C_{82} , C_{86} , C_{90} , C_{92} , C_{94} , C_{96} , C_{98} , C_{100} . All listed fullerenes are asymmetrical tops, with the exception of C_{98} , which is an oblate symmetric top.

Keywords: fullerenes, microwave spectra, spectral regularities.

ВВЕДЕНИЕ

Фуллерены проявляют значительную стабильность при воздействии на них высокоэнергетического излучения, следовательно они могут существовать в межзвездной среде очень долгое время. Следы этих молекул обнаруживают в различных астрофизических объектах [Cataldo, 2012], таких как межзвездные облака и разного рода туманности. В настоящее время на основании лабораторных спектров в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях, подтверждено наличие фуллеренов C_{60} , C_{70} и C_{60}^+ в межзвездной и околозвездной среде [Omont, 2016]. В [Bernstein, 2017] был проведен анализ формы неидентифицированной инфракрасной полосы с длиной волны 11.2 мкм в излучении планетарной туманности NGC 7027, авторы пришли к заключению, что эта и ряд других спектральных полос могут быть обусловлены фуллереном C_{24} . Прямых подтверждений наличия других фуллеренов в межзвездной среде пока нет, хотя в метеоритном веществе они присутствуют [Pizzarello, 2001]. Однако практически отсутствуют работы, использующие микроволновую вращательную спектроскопию высокого разрешения для изучения данных молекул, хотя с ее помощью в межзвездной среде были экспериментально обнаружены свыше сотни различных химических соединений [NIST]. В [Yamada, 2017] авторы рассчитали вращательный спектр ^{13}C -изотопзамещенного катиона C_{60}^+ , тем не менее экспериментальных микроволновых спектров высокого разрешения как для этого фуллерена, так и для остальных, до сих пор получено не было. В [Iglesias-Groth, 2004; 2005] выдвигается предположение, что

фуллерены и их аналоги могут быть ответственны за происхождение космического аномального микроволнового излучения, при этом спектр этих молекул считают сплошным, а сами молекулы рассматриваются как заряженные вращающиеся шарики. Однако в [Greaves, 2018] данное предположение ставится под сомнение.

В настоящей работе рассмотрена возможность наблюдения микроволновых вращательных спектров высокого разрешения ряда фуллеренов C_N ($N = 20–960$), входящих в выборку наиболее энергетически стабильных изомеров. Для этой цели были проведены квантово-химические расчеты для 39 (выборка изомеров обоснована в [Pankratjev, 2018]) нейтральных фуллеренов (рис. 1) и их однозарядных ион-радикалов. Расчет больших молекулярных систем сопряжен с определенными вычислительными и техническими проблемами и проведен в соответствии с ранее разработанной методикой [Pankratjev, 2018].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С ростом размера N фуллерены все больше проявляют черты, характерные для сферических волчков.

Оптимальная частотная область для обнаружения спектра хорошо описывается формулой, используемой для линейных и симметричных волчков, $\nu_{opt} = 2B(J_{opt} + 1)$, где $J_{opt} \approx 5.5[T(K)/B(\Gamma\text{Гц})]^{1/2}$ — квантовое число полного углового момента молекулы наиболее сильного вращательного перехода ($J_{opt} + 1 \leftarrow J_{opt}$) в этой области. Для bR - и cR -ветвей в приведенных выше формулах лучше подходит B , а для aR -ветви — $(B + C)/2$.

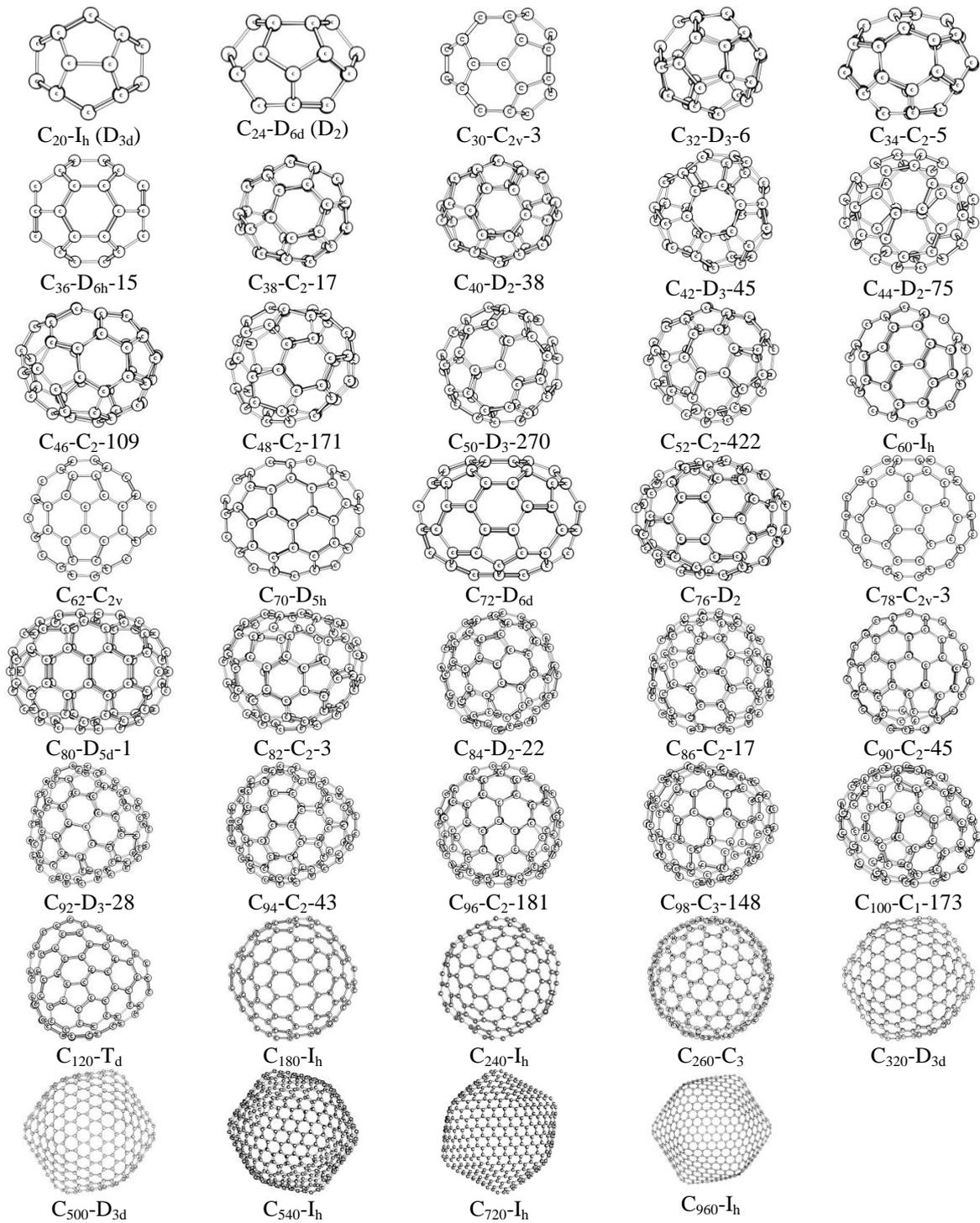


Рис. 1. Выборка фуллеренов

Зависимость вращательных постоянных A, B, C и вращательной энергии E_{rot} от размера фуллерена: $A, B, C, E_{rot} \sim N^{-2}$.

Зависимость частоты ν_{opt} , вращательного квантового числа J_{opt} и максимального коэффициента поглощения α_{opt} (интенсивности линии), соответствующего J_{opt} , от размера фуллерена и температуры T : $\nu_{opt} \sim T^{1/2} \cdot N^{-1}$, $J_{opt} \sim T^{1/2} \cdot N$, $\alpha_{opt} \sim T^{-1} \cdot N^{-4}$.

Ширина огибающей вращательной полосы на полувысоте $FWHM$ и площадь под огибающей $Area$: $FWHM \sim T^{1/2} \cdot N^{-1}$, $Area \sim T^{-1/2} \cdot N^{-5}$.

Q -переходы на 2–3 порядка слабее R -переходов и образуют практически отдельную полосу в области более низких частот.

Для фуллерена C_{30} и его ион-радикалов в приближениях ВЗLYP/6-31+G(d) и ВЗLYP/6-311+G(d,p) рассчитаны квартичные константы центробежного возмущения. Они оказались на 8–10 порядков меньше вращательных постоянных, а вызванное ими смещение спектральных линий не превышает 0.05 МГц в оптимальной области с $J_{opt} = 17 (T = 3K)$ и 1 МГц в области с $J = 60$. Таким образом, приближе-

ние жесткого волчка является хорошим приближением для описания вращательного спектра C_{30} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изучения вращательных спектров подойдут фуллерены, содержащие не более 100 атомов ($N \leq 100$), имеющие «значительный» дипольный момент, ориентировочно, не меньше 0.01 Д (см. табл. 1-3), и находящиеся в холодных областях межзвездной среды при температуре, близкой к абсолютному нулю.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Bernstein L.S., Shroll R.M., Lynch D.K., Clark F.O. A Small Fullerene (C_{24}) may be the Carrier of the 11.2 μm Unidentified Infrared Band // *Astrophys. J.* 2017. V. 836, N 2. P. 229.

Cataldo F., Garcia-Hernandez D.A., Manchado A.A. Review on Carbon-rich Molecules in Space // *Proc. Int. Astron. Union.* 2012. V. 10, N H16. P. 720–722.

Gordy W., Cook R.L., *Microwave molecular spectra*, John Wiley & Sons Inc, 1984.

Greaves J.S., Scaife A.M.M., Frayer D.T., et al. Anomalous microwave emission from spinning nanodiamonds around stars // *Nature Astronomy.* 2018. V. 2, N 8. P. 662–667.

Omont A. Interstellar fullerene compounds and diffuse interstellar bands // *Astronomy & Astrophysics.* 2016. V. 590. P. A52.

Pankratyev E.Yu., Khatymov R.V., Sabirov D.Sh., Yuldashev A.V. On the upper bound of the thermodynamic stability of fullerenes from small to giant // *Physica E.* 2018. V. 101. P. 265–272.

Pizzarello S., Huang Y., Becker L., et al. The Organic Content of the Tagish Lake Meteorite // *Science.* 2001. V. 293, N 5538. P. 2236–2239.

Iglesias-Groth S. Fullerenes and Buckyonions in the Interstellar Medium // *Astrophys. J. Lett.* 2004. V. 608, N 1. P. L37.

Iglesias-Groth S. Electric Dipole Emission by Fullerenes and Galactic Anomalous Microwave Emission // *Astrophys. J. Lett.* 2005. V. 632, N 1. P. L25.

Kisiel Z. Assignment and Analysis of Complex Rotational Spectra, in: J. Demaison, Sarka, K., Cohen, E.A. (Eds.), *Spectroscopy from Space*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2001. P. 91–106.

Yamada K.M.T., Ross S.C., Ito F. ^{13}C -substituted C_{60}^+ : Predictions of the rotational spectra // *Mol. Astrophys.* 2017. V. 6. P. 9–15.

NIST. Observed Interstellar Molecular Microwave Transitions. URL: <https://dx.doi.org/10.18434/T4JP4Q>.