

УДК 544.134:544.174.4:544.18

DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-1-56-65

**ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ РЯДА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

© М.Г. Файзуллин, Е.Ю. Панкратьев

Проведено теоретическое исследование вращательных спектров ряда полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) на основании квантово-химических расчетов в программе PRIRODA в приближении РВЕ/3 ζ . Расчеты приведены для нейтральных молекул, их анион- и катион-радикалов в приближении жесткого волчка. 12 изучаемых нейтральных ПАУ не обладают дипольным моментом и не представляют интереса для вращательной спектроскопии. 13 нейтральных ПАУ обладают дипольным моментом не превышающим 0.09 Дебай и при определенных условиях могут быть изучены в микроволновой области. Оставшиеся 6 соединений представляют собой ПАУ с метильными и фенильными заместителями, величины их дипольных моментов 0.32–0.65 Дебай, что делает возможным изучение их микроволнового спектра. Для ион-радикалов исследуемых ПАУ ситуация с дипольным моментом выглядит следующим образом: если нейтральная молекула не обладает дипольным моментом, то его нет и у соответствующего ион-радикала; если же дипольный момент нейтральной молекулы отличен от нуля, то у ион-радикалов он возрастает минимум в несколько раз. Так, например, у анион-радикала бензо[b]хризена μ_a -компонента дипольного момента возрастает в 250 раз, μ_b -компонента – в 7 раз, а величина полного дипольного момента – примерно в 100 раз. Этот эффект ярче проявляется у анион-радикалов, нежели чем у катион-радикалов. В таком случае появляется возможность наблюдать спектр если не нейтральной молекулы, то хотя бы одного из ее зарядовых состояний. Для ряда соединений были выявлены закономерности различных спектроскопических параметров от количества атомов углерода в ПАУ. В приближении V3LYP/6-31G(d,p) для пяти соединений были посчитаны квартичные константы центробежного искажения и проведена оценка их влияния на вращательный спектр: для многих изучаемых соединений они могут оказать существенное влияние на микроволновый спектр. С ростом ПАУ центробежные константы уменьшаются, что свидетельствует об увеличении жесткости молекул. Таким образом, замещенные нейтральные ПАУ, а также ряд ион-радикалов могут представлять интерес для экспериментального изучения в лабораторных условиях и в космосе.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, ПАУ, вращательные спектры, микроволновые спектры, квантово-химические расчеты.

Введение. Полициклические ароматические углеводороды представляют собой органические соединения, содержащие два и более конденсированных бензольных кольца в своей химической структуре. Они обладают рядом особенностей, которые делают их интересными объектами для исследований. Так, например, большинство молекул в газовой фазе не способны выжить в экстремальных условиях диффузной межзвездной среды. Исключение составляют молекулы ПАУ, которые успешно противостоят фотолитическому разложению и, по сути, являются преобладающей формой

молекулярного углерода, найденного во многих астрофизических средах (см. работы [1, 2] и ссылки в них). Исследование объектов находящихся в далеком космосе ограничено тем, что мы можем получить от фотонов, приходящих от этих объектов, на наши телескопы. Поэтому основным методом обнаружения и идентификации химических соединений в космосе является спектроскопия, а так как ПАУ широко распространены в межзвездной среде, не удивительно, что они считаются основным источником так называемых неидентифицированных инфракрасных полос (UIB – Unidentified Infrared Band)

ФАЙЗУЛЛИН Марат Гаязович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
e-mail: fayzullinmg@yandex.ru

ПАНКРАТЪЕВ Евгений Юрьевич – к.х.н., Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
e-mail: evgeniy@pankratjev.com

[1, 3]. Как нейтральные ПАУ, так и некоторые катион-радикалы ПАУ могут быть ответственны за появление диффузных межзвездных полос (DIB – Diffuse Interstellar Band) [2, 4]. Вполне возможно, что ПАУ также являются источником аномального микроволнового излучения (AME – anomalous microwave emission) [5, 6]. Основное доказательство существования ПАУ в межзвездной среде предоставляет инфракрасная спектроскопия, которая далеко не всегда способна различить отдельные вещества в смеси, поскольку инфракрасный спектр скорее указывает на наличие определенных функциональных групп, а не вещества в целом [7]. Более предпочтительным в таком случае является микроволновая вращательная спектроскопия. С ее помощью в межзвездной среде были экспериментально обнаружены свыше сотни различных химических соединений [8].

Ранее уже предпринимались попытки изучать микроволновые вращательные спектры некоторых ПАУ как в лабораторных условиях, так и с помощью радиотелескопов. Например, экспериментально изучен микроволновый спектр коранулена ($C_{20}H_{10}$) и получены его спектроскопические данные [9]. Спустя несколько лет проведена неудачная попытка обнаружить коранулен в туманности Красный Прямоугольник с помощью радиотелескопа [10]. Успешное лабораторное исследование микроволновых спектров четырех малых ПАУ проведено в [3]. В работе [7] авторы с помощью

методов квантовой химии изучают электронные и вращательные спектры протонированной и депротонированной формы коронена $C_{24}H_{12}$. Оригинальный подход для изучения 14 квазисимметричных ПАУ от $C_{24}H_{12}$ до $C_{57}H_{21}$ предлагается автором работы [2], который позже использует его для неудачного поиска ПАУ в молекулярном облаке Персея с помощью радиотелескопа [11]. Целью же настоящей работы является оценка возможности использования микроволновой спектроскопии для изучения некоторых небольших ПАУ в лабораторных условиях и в космосе. В качестве объектов исследования выбран ряд ПАУ (рис. 1, 2), рассматриваемый в работе [12].

Расчетная часть. Оптимизацию геометрических параметров исследуемых молекулярных систем, решение колебательной задачи и расчет молекулярных дипольных моментов выполняли в квантово-химическом пакете ПРИРОДА 16 в приближении PBE/3 ζ . Данное приближение использовалось ранее для изучения вращательных спектров ряда фуллеренов [13]. Оптимизацию геометрических параметров, решение колебательно-вращательной задачи в гармоническом приближении (freq=vibrot) и расчет молекулярного дипольного момента ряда ПАУ **1 – 2 – c3-2 – c4-2 – c5-2**, анион- и катион-радикалов **c3-2** также выполняли в квантово-химическом пакете Gaussian 09. Rev. E.01 в приближении B3LYP/6-31G(d,p).

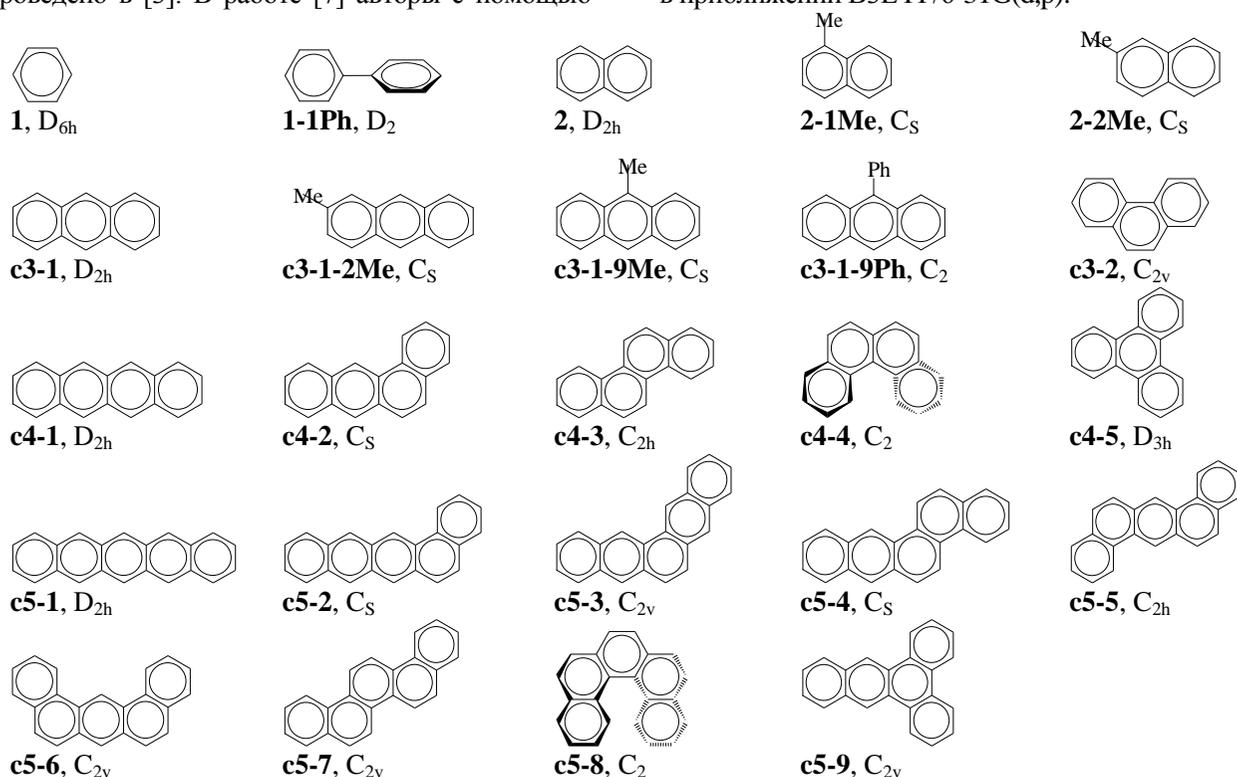


Рис. 1. Циклические и полициклические *ката*-конденсированные ароматические углеводороды и их симметрия

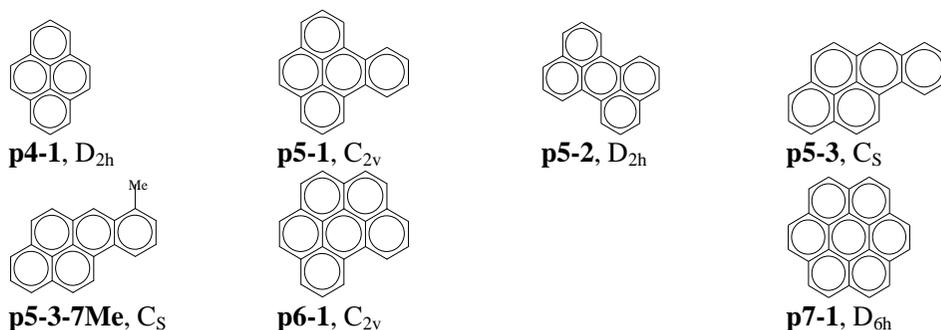


Рис. 2. Полициклические *перe*-конденсированные ароматические углеводороды и их симметрия

Для работы с вращательными спектрами использовался пакет программ Programs for ROtational SPectroscopy (PROSPE) [14].

Вращательные спектры. Для расчета вращательных спектров необходимо знание либо главных моментов инерции молекулы I_g ($g = a, b, c$ – главные оси инерции) либо ее вращательных постоянных B_g ($B_g = A, B, C$). Моменты инерции связаны с геометрической структурой молекулы, а ее вращательные постоянные с энергией вращения молекулы как целого. Между ними существует простая связь: $I_g = h/(8\pi^2 B_g)$. Принято, что $I_a \leq I_b \leq I_c$, или же $A \geq B \geq C$. В зависимости от соотношений между моментами инерции или вращательными постоянными можно получить несколько типов вращательных волчков, каждый из которых обладает вращательным спектром с рядом особенностей. Так, если все вращательные постоянные равны между собой, то мы получаем сферический волчок, который в силу симметрии не обладает дипольным моментом и не может из-за этого иметь вращательного спектра. Когда все атомы в молекуле лежат на одной линии, являющейся осью симметрии, то мы получаем линейную молекулу или линейный волчок, для которого $A = \infty$ ($I_a = 0$), а $B = C$. Если $A = B > C$, получаем сплюснутый, а если $A > B = C$, то вытянутый симметричный волчок. Если не учитывать центробежное растяжение молекулы вследствие вращения, то в первом приближении спектр линейной молекулы и любого симметричного волчка представляет собой набор равноотстоящих линий, чем-то похожих на зубья гребенки (в англоязычной литературе «comb») или расчески. Расстояния между соседними «зубьями» этой гребенки зависят от формы и состава молекулы, малейшее изменение формы и/или состава влечет за собой изменение расстояния между соседними «зубьями». На этом факте построен подход для идентификации ряда квазисимметричных ПАУ в

работах [2, 11]. Молекулы типа симметричного волчка обладают осью симметрии третьего или более высокого порядка. В нашем случае это бензол **1** (D_{6h}), трифенилен **c4-5** (D_{3h}) и коронен **p7-1** (D_{6h}) (рис. 1, 2). И, наконец, самый распространенный тип молекул – асимметричные волчки, у которых все три вращательных постоянных различны. Среди элементов симметрии таких волчков могут быть оси симметрии второго порядка и плоскости симметрии. Для характеристики степени асимметрии молекулы применяют параметр асимметрии Рэя: $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$. Если $\kappa = 1$, то мы имеем сплюснутый симметричный волчок, если $\kappa = -1$, то вытянутый симметричный волчок. Все остальные значения κ , лежащие от -1 до $+1$, описывают асимметричные волчки. Чем ближе κ по модулю к 1, тем сильнее поведение асимметричного волчка напоминает поведение соответствующего симметричного волчка.

В табл. 1–3 представлены результаты расчетов спектроскопических параметров нейтральных ПАУ, их анион- и катион-радикалов. Эти параметры включают в себя вращательные постоянные A, B, C , компоненты дипольного момента каждой молекулы вдоль главных осей инерции μ_a, μ_b и полный дипольный момент μ . Отметим, что компонента μ_c не указана по той причине, что она равна нулю почти для всех рассматриваемых соединений, за исключением двух анион-радикалов: **1⁻** (0.01 Д) и **c3-1-2Me⁻** (0.03 Д). Помимо указанных параметров в табл. 1–3 также даны параметры асимметрии Рэя κ и так называемый дефект инерции $\Delta_C = I_c - I_a - I_b$, который для плоских молекул равен нулю. Соответственно, чем более неплоская молекула, тем сильнее Δ_C отличен от нуля. Сравнивая дефекты инерции, например, трифенилена **c4-5** и его ион-радикалов, можно увидеть, что при добавлении электрона к нейтральной молекуле она испытывает искажения геометрической структуры, в то время как при отрыве электрона от нейтральной молекулы этого не происходит.

Таблица 1

Спектроскопические параметры нейтральных ПАУ

	A, МГц	B, МГц	C, МГц	κ	Δ_C , а.е.м. $\cdot\text{\AA}^2$	μ_a , Д	μ_b , Д	μ_c , Д
1	5671.681	5671.681	2835.840	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-1Ph	2849.592	545.602	473.699	-0.94	-36.75	0.00	0.00	0.00
2	3107.256	1228.181	880.251	-0.69	0.00	0.00	0.00	0.00
2-1Me	1887.080	1121.415	706.507	-0.30	-3.15	0.16	0.36	0.39
2-2Me	2794.218	819.152	635.961	-0.83	-3.15	0.54	0.04	0.54
c3-1	2136.968	450.528	372.083	-0.91	0.00	0.00	0.00	0.00
c3-1-2Me	1943.575	343.303	292.298	-0.94	-3.15	0.65	0.05	0.65
c3-1-9Me	1393.904	448.343	339.950	-0.79	-3.15	0.06	0.40	0.40
c3-1-9Ph	416.815	351.975	203.358	0.39	-163.14	-0.32	0.00	0.32
c3-2	1609.905	549.535	409.689	-0.77	0.00	0.00	0.04	0.04
c4-1	1628.018	213.145	188.470	-0.97	0.00	0.00	0.00	0.00
c4-2	1166.711	255.556	209.637	-0.90	0.00	0.01	0.05	0.05
c4-3	1253.623	262.445	217.013	-0.91	0.00	0.00	0.00	0.00
c4-4	803.705	352.775	249.812	-0.63	-38.36	0.00	0.06	0.06
c4-5	511.080	511.080	255.540	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
c5-1	1314.824	117.239	107.641	-0.98	0.00	0.00	0.00	0.00
c5-2	944.856	135.367	118.403	-0.96	0.00	0.03	0.07	0.08
c5-3	772.799	147.598	123.929	-0.93	0.00	0.00	0.08	0.08
c5-4	997.572	141.343	123.802	-0.96	0.00	0.01	0.02	0.02
c5-5	909.547	146.758	126.368	-0.95	0.00	0.00	0.00	0.00
c5-6	661.720	169.317	134.820	-0.87	0.00	0.00	0.09	0.09
c5-7	959.521	147.948	128.183	-0.95	0.00	0.00	0.05	0.05
c5-8	447.103	277.982	184.674	-0.29	-211.77	0.00	0.03	0.03
c5-9	475.326	218.146	149.524	-0.58	0.00	0.03	0.00	0.03
p4-1	1007.980	553.776	357.415	-0.40	0.00	0.00	0.00	0.00
p5-1	511.758	384.581	219.574	0.13	0.00	0.08	0.00	0.08
p5-2	621.817	329.858	215.527	-0.44	0.00	0.00	0.00	0.00
p5-3	847.706	255.856	196.537	-0.82	0.00	0.01	0.03	0.04
p5-3-7Me	743.169	224.751	172.750	-0.82	-3.15	0.29	0.30	0.42
p6-1	446.059	331.122	190.046	0.10	0.00	0.00	0.06	0.06
p7-1	332.787	332.787	166.394	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Таблица 2

Спектроскопические параметры анион-радикалов ПАУ

	A, МГц	B, МГц	C, МГц	κ	Δ_C , а.е.м. $\cdot\text{\AA}^2$	μ_a , Д	μ_b , Д	μ_c , Д
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 ⁻	5557.191	5536.589	2781.450	0.99	-0.53	0.00	0.00	0.01
1-1Ph ⁻	2831.709	542.953	456.709	-0.93	-2.7	0.00	0.00	0.00
2 ⁻	3116.297	1195.923	864.253	-0.71	0.00	0.00	0.00	0.00
2-1Me ⁻	1885.177	1100.988	698.066	-0.32	-3.13	1.17	1.41	1.84
2-2Me ⁻	2787.767	803.548	626.190	-0.84	-3.15	2.40	0.46	2.45
c3-1 ⁻	2153.236	442.139	366.818	-0.92	0.00	0.00	0.00	0.00
c3-1-2Me ⁻	1949.419	337.925	288.522	-0.94	-3.17	-2.64	0.55	2.70
c3-1-9Me ⁻	1402.707	440.609	336.218	-0.80	-4.16	0.00	1.42	1.42
c3-1-9Ph ⁻	409.772	354.355	198.911	0.47	-118.78	-3.14	0.00	3.14
c3-2 ⁻	1599.346	540.856	404.175	-0.77	0.00	0.00	0.65	0.65

1	2	3	4	5	6	7	8	9
c4-1 ⁻	1641.042	210.119	186.269	-0.97	0.00	0.00	0.00	0.00
c4-2 ⁻	1166.359	252.406	207.502	-0.91	0.00	1.62	0.33	1.66
c4-3 ⁻	1255.928	258.214	214.179	-0.92	0.00	0.00	0.00	0.00
c4-4 ⁻	796.258	349.077	246.282	-0.63	-30.41	0.00	0.01	0.01
c4-5 ⁻	508.539	504.666	253.598	0.97	-2.36	0.00	0.32	0.32
c5-1 ⁻	1324.607	115.902	106.576	-0.98	0.00	0.00	0.00	0.00
c5-2 ⁻	947.036	133.912	117.322	-0.96	0.00	2.15	0.31	2.17
c5-3 ⁻	761.411	146.930	123.163	-0.93	0.00	0.00	0.79	0.79
c5-4 ⁻	1000.987	139.554	122.478	-0.96	0.00	2.02	0.15	2.02
c5-5 ⁻	907.608	145.345	125.282	-0.95	0.00	0.00	0.00	0.00
c5-6 ⁻	660.922	167.686	133.751	-0.87	0.00	0.00	0.87	0.87
c5-7 ⁻	958.943	146.028	126.980	-0.95	-7.85	0.00	0.51	0.51
c5-8 ⁻	445.543	275.421	184.276	-0.30	-226.73	0.00	0.24	0.24
c5-9 ⁻	475.711	215.636	148.378	-0.59	0.00	2.76	0.00	2.76
p4-1 ⁻	1009.622	544.511	353.734	-0.42	0.00	0.00	0.00	0.00
p5-1 ⁻	504.335	385.088	218.359	0.17	0.00	1.37	0.00	1.37
p5-2 ⁻	614.695	330.716	215.229	-0.42	-2.19	0.00	0.00	0.00
p5-3 ⁻	849.971	252.342	194.576	-0.82	0.00	0.29	0.47	0.55
p5-3-7Me ⁻	745.144	221.941	171.188	-0.82	-3.13	1.90	0.49	1.96
p6-1 ⁻	441.462	331.143	189.213	0.13	0.00	0.00	0.51	0.51
p7-1 ⁻	331.930	329.525	165.362	0.97	0.00	0.00	0.00	0.00

Т а б л и ц а 3

Спектроскопические параметры катион-радикалов ПАУ

	A, МГц	B, МГц	C, МГц	κ	Δ _C , а.е.м.·Å ²	μ _a , Д	μ _b , Д	μ, Д
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 ⁺	5779.606	5364.365	2782.125	0.72	0.00	0.00	0.00	0.00
1-1Ph ⁺	2772.961	560.011	470.993	-0.92	-11.69	0.00	0.00	0.00
2 ⁺	3127.548	1217.377	876.288	-0.70	0.00	0.00	0.00	0.00
2-1Me ⁺	1901.391	1108.992	703.511	-0.32	-3.14	-0.46	0.77	0.90
2-2Me ⁺	2786.625	817.855	634.764	-0.83	-3.12	-1.23	0.09	1.24
c3-1 ⁺	2144.530	450.141	372.047	-0.91	0.00	0.00	0.00	0.00
c3-1-2Me ⁺	1948.316	343.237	292.354	-0.94	-3.13	-1.20	0.27	1.23
c3-1-9Me ⁺	1397.319	447.616	339.732	-0.80	-3.14	-0.05	0.62	0.63
c3-1-9Ph ⁺	415.620	356.730	201.742	0.45	-127.59	2.34	0.00	2.34
c3-2 ⁺	1635.353	542.270	407.234	-0.78	0.00	0.00	0.49	0.49
c4-1 ⁺	1631.589	213.483	188.782	-0.97	0.00	0.00	0.00	0.00
c4-2 ⁺	1175.212	254.798	209.398	-0.91	0.00	-1.24	0.38	1.29
c4-3 ⁺	1264.470	260.508	216.006	-0.92	0.00	0.00	0.00	0.00
c4-4 ⁺	792.470	358.489	252.835	-0.61	-48.62	0.00	0.05	0.05
c4-5 ⁺	517.015	505.273	255.538	0.91	0.00	0.00	0.19	0.19
c5-1 ⁺	1316.681	117.533	107.901	-0.98	0.00	0.00	0.00	0.00
c5-2 ⁺	948.438	135.476	118.543	-0.96	0.00	-1.88	0.28	1.90
c5-3 ⁺	787.643	146.326	123.401	-0.93	0.00	0.00	0.64	0.64
c5-4 ⁺	1003.106	140.997	123.621	-0.96	0.00	-1.42	0.16	1.43
c5-5 ⁺	919.290	145.879	125.900	-0.95	0.00	0.00	0.00	0.00
c5-6 ⁺	666.391	168.763	134.660	-0.87	0.00	0.00	0.84	0.84
c5-7 ⁺	968.936	146.749	127.447	-0.95	0.00	0.00	0.36	0.36

1	2	3	4	5	6	7	8	9
c5-8⁺	443.435	278.081	185.254	-0.28	-229.03	0.00	0.51	0.51
c5-9⁺	477.224	217.990	149.638	-0.58	0.00	-2.00	0.00	2.00
p4-1⁺	1016.088	550.698	357.137	-0.41	0.00	0.00	0.00	0.00
p5-1⁺	508.720	387.164	219.848	0.16	0.00	-1.25	0.00	1.25
p5-2⁺	618.419	332.785	216.358	-0.42	0.00	0.00	0.00	0.00
p5-3⁺	853.660	254.920	196.301	-0.82	0.00	-0.35	0.33	0.48
p5-3-7Me⁺	747.522	223.870	172.462	-0.82	-3.16	-1.10	0.00	1.10
p6-1⁺	443.340	333.652	190.377	0.13	0.00	0.00	0.37	0.37
p7-1⁺	335.103	330.630	166.426	0.95	0.00	0.00	0.00	0.00

Анализируя данные табл. 1–3, можно сделать некоторые заключения о характере вращательных спектров рассматриваемых молекул. (1) Микроволновая спектроскопия имеет дело лишь с полярными молекулами, если дипольный момент равен нулю, вращательный спектр не наблюдается. Для большинства нейтральных молекул без заместителей дипольный момент равен нулю, для оставшихся нейтральных ПАУ без заместителей величина дипольного момента не превышает 0.09 Д (**c5-6**). Спектр молекулы с таким дипольным моментом будет слабым и идентифицировать его будет довольно затруднительно [3]. Среди нейтральных с этой точки зрения интерес представляют молекулы с экзозаместителями: у них величина дипольного момента не меньше 0.3 Д. Но и для них есть свои проблемы, связанные с тем, что дипольный момент имеет две ненулевые компоненты, каждая из которых даст свой собственный спектр. Результирующий спектр молекулы при этом усложнится и его идентификация тоже станет сложнее. Хотя, если одна из компонент много меньше другой, то можно считать в первом приближении, что спектр обусловлен одной компонентой, поскольку интенсивность вращательных линий пропорциональна квадрату соответствующей компоненты дипольного момента. Так, например, для **c3-1-9Me** $\mu_a = 0.06$ Д, $\mu_b = 0.40$ Д, и мы грубо получаем, что спектр, обусловленный *b*-компонентой будет в $(0.40/0.06)^2 = 44$ раза более интенсивным, чем для *a*-компоненты. Ион-радикалы в плане величины дипольного момента похожи на нейтральные аналоги: если у нейтральной молекулы компонента дипольного момента хоть и не большая, но присутствует, то у ион-радикала она становится больше в несколько раз. У **c5-4⁺**, например, *a*-компонента по отношению к нейтральной возрастает в 250 раз, *b*-компонента в 7 раз, а величина полного дипольного момен-

та – примерно в 100 раз. Заметим, что этот эффект ярче проявляется у анион-радикалов, нежели чем у катион-радикалов. В таком случае появляется возможность засечь спектр если не нейтральной молекулы, то хотя бы одного из ее зарядовых состояний.

(2) Параметр асимметрии к некоторым молекулам близок к единице. Такие молекулы можно назвать квазисимметричными, а их спектр будет напоминать вышеупомянутую гребенку, правда с одной поправкой: каждый зубчик гребенки будет расщеплен на несколько компонент, и чем дальше к от единицы, тем сильнее расщепление. Для идентификации таких молекул можно в некоторых случаях попробовать применить метод, предложенный в [2]. У остальных молекул спектр не будет столь явно проявлять подобные закономерности. Сравнивая асимметрию нейтральных молекул и ион-радикалов, видим, что разницы между ними практически нет, что говорит о том, что спектры нейтральной молекулы и ее ион-радикалов будут различаться слабо, основное различие будет в интенсивности линий и в сдвиге всего спектра в сторону больших или меньших частот.

(3) Как показано в работе [13], существует явная зависимость различных свойств и характеристик фуллеренов от числа атомов углерода в молекуле *N*. Однако для изучаемых ПАУ такую явную зависимость можно обнаружить лишь для некоторых соединений. К примеру, существует зависимость в ряду бензол (**1**) – нафталин (**2**) – антрацен (**c3-1**) – тетрацен (**c4-1**) – пентацен (**c5-1**), в которых 1–5 бензольных колец соединяются в линию. В этом ряду для вращательных постоянных проявлена зависимость от *N* – числа атомов углерода в молекуле: $A \sim N^{-1.1}$, $B \sim N^{-3.0}$, $C \sim N^{-2.5}$ (у фуллеренов $A, B, C \sim N^{-2}$). Оптимальная частотная область для обнаружения спектра ν_{orb} то есть область, в которой располагаются наиболее интенсивные

вращательные переходы, принадлежащие R-ветви, квантовое число полного углового момента молекулы J_{opt} наиболее сильного вращательного перехода ($J_{opt} + 1 \leftarrow J_{opt}$) в этой области, и максимальный коэффициент поглощения α_{opt} (интенсивность линии) так же проявляют определенную зависимость от N , но, опять же, отличную от фуллеренов. Для ^aR-переходов $\nu_{opt} \sim N^{-1.3}$, $J_{opt} \sim N^{1.3}$, $\alpha_{opt} \sim N^{-4.5}$, для ^bR-переходов $\nu_{opt} \sim N^{-0.4}$, $J_{opt} \sim N^{0.5}$, $\alpha_{opt} \sim N^{-3.6}$, переходы ^cR-ветви отсутствуют ввиду отсутствия μ_c -компоненты дипольного момента. В качестве другого примера можно привести ряд бензол (1) – нафталин (2) – фенантрен (с3-2) – тетрафен (с4-2) – бензо[а]нафтацен (с5-2). Зависимости спектроскопических параметров от N будут такими же, как и для приведенных выше, разница будет лишь в показателях степеней. Так для вращательных постоянных получаем: $A \sim N^{-1.4}$, $B \sim N^{-2.8}$, $C \sim N^{-2.4}$; для ^aR-переходов $\nu_{opt} \sim N^{-1.2}$, $J_{opt} \sim N^{1.2}$, $\alpha_{opt} \sim N^{-4.5}$, для ^bR-переходов $\nu_{opt} \sim N^{-0.46}$, $J_{opt} \sim N^{0.5}$, $\alpha_{opt} \sim N^{-3.8}$.

(4) Температурная зависимость для всех ПАУ такая же, как и для фуллеренов: $\nu_{opt} \sim T^{0.5}$, $J_{opt} \sim T^{0.5}$, $\alpha_{opt} \sim T^{-1}$. Огибающую вращательной полосы поглощения можно описать функцией Гаусса. Ширина этой функции на полувысоте $FWHM$ и площадь под гауссовой функцией $Area$ так же зависят от температуры, как и у фуллеренов: $FWHM \sim T^{0.5}$, $Area \sim T^{-0.5}$.

Чтобы посмотреть влияние центробежного возмущения на спектры ПАУ, мы провели расчеты спектроскопических параметров для рас-

смотренного выше ряда нейтральных молекул: бензол (1) – нафталин (2) – фенантрен (с3-2) – тетрафен (с4-2) – бензо[а]нафтацен (с5-2). Для расчета использовалось приближение B3LYP/6-31G(d,p). Полученные данные приведены в табл. 4. Помимо вращательных постоянных и компонент дипольного момента в таблице приведены также квартичные константы центробежного искажения Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J , δ_K для вращательного гамильтониана Уотсона А-редукции. Для фенантрена (с3-2) также рассчитаны параметры анион- и катион-радикалов.

Из табл. 4 следует, что центробежные константы в рассматриваемом ряду ПАУ 1 – 2 – с3-2 – с4-2 – с5-2 уменьшаются, что говорит об увеличении жесткости каркаса с ростом ПАУ. Сами константы проявляют зависимость от числа атомов углерода N , за исключением Δ_{JK} : $\Delta_J \sim N^{-6.2}$, $\Delta_K \sim N^{-2.8}$, $\delta_J \sim N^{-6.9}$, $\delta_K \sim N^{-4.9}$. Вращательные постоянные ПАУ уменьшаются, и спектры более крупных молекул смещаются в область более низкой частоты, расстояние между соседними линиями становится меньше (рис. 3), и, как видно из пункта (3) выше, интенсивность спектра (α_{opt}) при прочих равных условиях тоже падает. Сравнение параметров для с3-2 показывает, что центробежные константы нейтральной молекулы и ее ион-радикалов различаются весьма мало, что говорит о том, что присоединение или отрыв электрона от нейтральной молекулы мало влияет на ее жесткость. Мы предполагаем, что и для всех остальных ПАУ эта разница будет небольшой.

Таблица 4

Рассчитанные спектроскопические параметры некоторых ПАУ в приближении B3LYP/6-31G(d,p)

Параметр	1	2	с 3-2			с4-2	с5-2
			Нейтральный	Анион	Катион		
A, MHz	5689.869	3118.460	1614.717	1605.508	1640.767	1170.237	947.946
B, MHz	5689.529	1230.440	550.340	541.707	542.809	255.804	135.475
C, MHz	2844.849	882.310	410.448	405.043	407.873	209.918	118.535
Δ_J , Hz	638.000	17.400	3.360	3.304	3.299	0.668	0.162
Δ_{JK} , Hz	-350.000	44.400	-1.120	0.238	0.1	-1.520	-0.867
Δ_K , Hz	892.000	146.000	49.200	47.107	49.822	31.900	25.900
δ_J , Hz	271.000	5.110	0.966	0.946	0.935	0.152	0.028
δ_K , Hz	447.000	56.600	8.670	9.307	9.425	2.400	0.826
κ	1.00	-0.69	-0.77	-0.77	-0.78	-0.90	-0.96
μ_a , Д	0.0001	0	0	0	0	0.0094	0.0189
μ_b , Д	0	0	0.0343	0.6483	0.4857	0.0559	0.0757

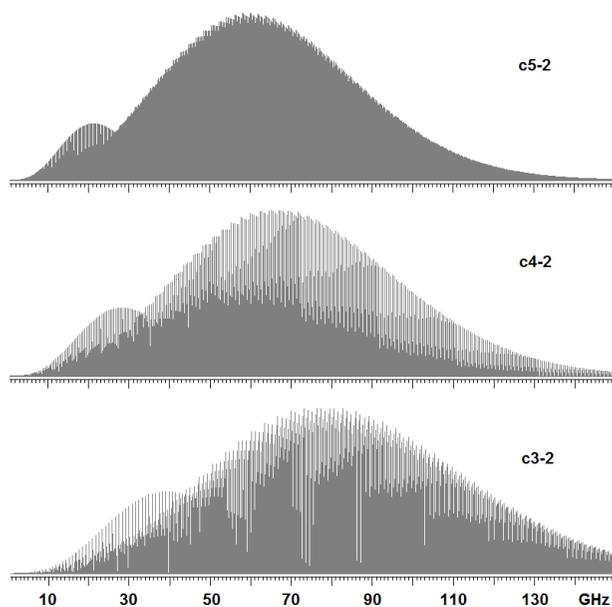


Рис. 3. Часть вращательного спектра полярных молекул **c3-2**, **c4-2**, **c5-2**. Показаны наиболее интенсивные переходы в спектре, которые принадлежат bR -ветвям. Температура $T = 30$ К

На рис. 3 изображены три наиболее интенсивные ветви вращательных переходов: ${}^bR_{1,1}$, ${}^bR_{-1,1}$, ${}^bR_{1,-1}$. Помимо этих ветвей в спектре наблюдаются довольно сильные переходы bQ -ветвей, которые расположены в левой (низкочастотной) половине спектра. Мы не стали их рисовать, чтобы не усложнять рисунок. С этой же целью не показаны довольно слабые переходы, обусловленные μ_a -компонентой дипольного момента. Они располагаются преимущественно в левой трети спектра.

По поводу центробежного искажения для молекул **c3-2**, **c4-2**, **c5-2**: для малых значений J – квантового числа полного углового момента – отклонение вращательных линий не превышает 1 МГц. J_{opt} (см. выше) для молекул **c3-2**, **c4-2**, **c5-2** принимает следующие значения: 25, 29, 32, а отклонения частот вследствие центробежного возмущения для данных чисел не превышают 3 МГц, если же $J = 50$, то мы получаем, соответственно, максимальные отклонения 18.6, 15.6, 12.2 МГц. То есть, для рассматриваемых ПАУ учет центробежного возмущения может оказаться существенным при поиске и идентификации спектра. Для более крупных ПАУ центробежное возмущение, скорее всего, учитывать не придется, так, например, для коранулена [9], у которого при $J = 131$ центробежное возмущение все еще не играет роли.

Заключение. Большинство изучаемых в настоящей работе ПАУ не обладают дипольным моментом и не дают вращательного спектра, поэтому не представляют интереса для микроволновой вращательной спектроскопии. Некоторые незамещенные ПАУ имеют ненулевой дипольный момент, но, к сожалению, его величина по расчетам меньше 0.1 Дебая, что весьма мало, хотя при создании определенных условий их можно попытаться изучить в лабораторных условиях, но не в космосе, там их сигналы затеряется в шумах. Единственным хорошим вариантом для изучения вращательных спектров среди рассмотренных нейтральных молекул являются молекулы с метильными и фенильными заместителями, поскольку они обладают достаточной для идентификации величиной дипольного момента. Другим хорошим вариантом могут оказаться ион-радикалы, у которых по сравнению с нейтральными аналогами дипольный момент может вырасти на один-два порядка и дать достаточно интенсивный для обнаружения спектр, в том числе и в космическом пространстве. Кроме того, во многих областях космоса ионы встречаются чаще, чем нейтральные молекулы [15]. Для многих рассматриваемых ПАУ также может оказаться важным учет центробежного возмущения при идентификации микроволнового спектра.

Литература

1. Sandford S.A., Nuevo M., Bera P.P., Lee T.J. Prebiotic astrochemistry and the formation of molecules of astrobiological interest in interstellar clouds and protostellar disks // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 4616–4659. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00560
2. Ali-Haimoud Y. Rotational spectroscopy of interstellar PAHs // MNRAS. 2014. V. 437. P. 2728–2743. DOI: 10.1093/mnras/stt2083
3. Thorwirth S., Theule P., Gottlieb C.A., McCarthy M.C., Thaddeus P. Rotational spectra of small PAHs: Acenaphthene, acenaphthylene, azulene, and fluorine // ApJ. 2007. V. 662. P. 1309–1314.
4. Cataldo F., Garcia-Hernandez D.A., Manchado A. A review on carbon-rich molecules in space // Proc. Int. Astron. Union. 2012. V. 10. Issue H16. P. 720–722. DOI: 10.1017/S1743921314013064
5. Dickinson C., Ali-Haimoud Y., Barr A., Battistelli E.S., Bell A., Bernstein L., Casassus L., Cleary K., Draine B.T., Génova-Santos R., Harper S.E., Hensley B., Hill-Valler J., Hoang T., Israel F.P., Jew L., Lazarian A., Leahy J.P., Leech J., López-Caraballo C.H., McDonald I., Murphy E.J., Onaka T., Paladini R., Peel M.W., Perrott Y., Poidevin F., Readhead A.C.S., Rubiño-Martín J.-A., Taylor A.C.,

Tibbs C.T., Todorović M., Vidal M. The state-of-play of anomalous microwave emission (AME) research // *New Astron. Rev.* 2018. V. 80. P. 1–28. DOI: 10.1016/j.newar.2018.02.001

6. Bernstein L.S., Shroll R.M., Quenneville J., Dickinson C. A two carrier families spectral profile model for anomalous microwave emission // *ApJ.* 2020. V. 892 (69). P. 1–25. DOI: 10.3847/1538-4357/ab7760

7. Hammonds M., Pathak A., Candian A., Sarre P.J. Spectroscopy of protonated and deprotonated PAHs // *EAS Publ. Ser.* 2011. V. 46. P. 373–379. DOI: 10.1051/eas/1146038

8. Observed interstellar molecular microwave transitions. DOI: 10.18434/T4JP4Q

9. Lovas F.J., McMahon R.J., Grabow J.-U., Schnell M., Mack J., Scott L.T., Kuczkowski R.L. Interstellar chemistry: A strategy for detecting polycyclic aromatic hydrocarbons in space // *JACS.* 2005. V. 127. P. 4345–4349. DOI: 10.1021/ja0426239

10. Pilleri P., Herberth D., Giesen T.F., Gerin M., Joblin C., Mulas G., Mallocci G., Grabow J.-U., Brunken S., Surin L., Steinberg B.D., Curtis K. R., Scott L.T. Search for corannulene (C₂₀H₁₀) in the Red Rectangle // *MNRAS.* 2009. V. 397. P. 1053–1060. DOI: 10.1111/j.1365-2966.2009.15067.x

11. Ali-Haimoud Y. Search for polycyclic aromatic hydrocarbons in the Perseus molecular cloud with the Green Bank Telescope // *MNRAS.* 2015. V. 447. P. 315–324. DOI: 10.1093/mnras/stu2476

12. Панкратьев Е.Ю., Хатымов Р.В. Комбинированный теоретический метод расчета газофазных энтальпий образования полициклических ароматических углеводородов // *Известия Уфимского научного центра РАН.* 2019. № 2. С. 26–37. DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-2-26-37

13. Файзуллин М.Г., Панкратьев Е.Ю. Расчет и анализ вращательных спектров энергетически наиболее стабильных изомеров фуллеренов // *Известия Уфимского научного центра РАН.* 2018. № 4. С. 30–41. DOI: 10.31040/2222-8349-2018-0-4-30-41

14. Kisiel Z. Spectroscopy from space. Demaison J. et al. (eds.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001. P. 91–106. URL: <http://info.ifpan.edu.pl/~13/prospe.htm>

15. Montillaud J., Joblin C., Toubblanc D. Evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in photodissociation regions. Hydrogenation and charge states // *A&A.* 2013. V. 552. A15. DOI: 10.1051/0004-6361/201220757

References

1. Sandford S.A., Nuevo M., Bera P.P., Lee T.J. Prebiotic astrochemistry and the formation of molecules of astrobiological interest in interstellar clouds and protostellar disks. *Chem. Rev.*, 2020, vol. 120, pp. 4616–4659. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00560

2. Ali-Haimoud Y. Rotational spectroscopy of interstellar PAHs. *MNRAS*, 2014, vol. 437, pp. 2728–2743. DOI: 10.1093/mnras/stt2083

3. Thorwirth S., Theule P., Gottlieb C.A., McCarthy M.C., Thaddeus P. Rotational spectra of small PAHs: Acenaphthene, acenaphthylene, azulene, and fluorine. *ApJ.*, 2007, vol. 662, pp. 1309–1314.

4. Cataldo F., Garcia-Hernandez D.A., Manchado A. A review on carbon-rich molecules in space. *Proc. Int. Astron. Union*, 2012, vol. 10, issue H16, pp. 720–722. DOI: 10.1017/S1743921314013064

5. Dickinson C., Ali-Haimoud Y., Barr A., Battistelli E.S., Bell A., Bernstein L., Casassus L., Cleary K., Draine B.T., Génova-Santos R., Harper S.E., Hensley B., Hill-Valler J., Hoang T., Israel F.P., Jew L., Lazarian A., Leahy J.P., Leech J., López-Caraballo C.H., McDonald I., Murphy E.J., Onaka T., Paladini R., Peel M.W., Perrott Y., Poidevin F., Readhead A.C.S., Rubiño-Martín J.-A., Taylor A.C., Tibbs C.T., Todorović M., Vidal M. The state-of-play of anomalous microwave emission (AME) research. *New Astron. Rev.*, 2018, vol. 80, pp. 1–28. DOI: 10.1016/j.newar.2018.02.001

6. Bernstein L.S., Shroll R.M., Quenneville J., Dickinson C. A two carrier families spectral profile model for anomalous microwave emission. *ApJ.*, 2020, vol. 892 (69), pp. 1–25. DOI: 10.3847/1538-4357/ab7760

7. Hammonds M., Pathak A., Candian A., Sarre P.J. Spectroscopy of protonated and deprotonated PAHs. *EAS Publ. Ser.*, 2011, vol. 46, pp. 373–379. DOI: 10.1051/eas/1146038

8. Observed interstellar molecular microwave transitions. DOI: 10.18434/T4JP4Q

9. Lovas F.J., McMahon R.J., Grabow J.-U., Schnell M., Mack J., Scott L.T., Kuczkowski R.L. Interstellar chemistry: A strategy for detecting polycyclic aromatic hydrocarbons in space. *JACS*, 2005, vol. 127, pp. 4345–4349. DOI: 10.1021/ja0426239

10. Pilleri P., Herberth D., Giesen T.F., Gerin M., Joblin C., Mulas G., Mallocci G., Grabow J.-U., Brunken S., Surin L., Steinberg B.D., Curtis K. R., Scott L.T. Search for corannulene (C₂₀H₁₀) in the Red Rectangle. *MNRAS*, 2009, vol. 397, pp. 1053–1060. DOI: 10.1111/j.1365-2966.2009.15067.x

11. Ali-Haimoud Y. Search for polycyclic aromatic hydrocarbons in the Perseus molecular cloud with the Green Bank Telescope. *MNRAS*, 2015, vol. 447, pp. 315–324. DOI: 10.1093/mnras/stu2476

12. Pankratyev E.Yu., Khatymov R.V. Combined theoretical method for calculating the gas-phase enthalpies of formation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2019, no. 2, pp. 26–37. DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-2-26-37

13. Fayzullin M.G., Pankratyev E.Yu. Calculation and analysis of rotational spectra of energetically most stable isomers of fullerenes. *Izvestiya Ufimskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2018, no. 4, pp. 30–41. DOI: 10.31040/2222-8349-2018-0-4-30-41

14. Kisiel Z. Spectroscopy from space. Demaison J. et al. (eds.). Kluwer Academic Publishers,

Dordrecht, 2001, pp. 91–106. Available at:
<http://info.ifpan.edu.pl/~13/prospe.htm>

15. Montillaud J., Joblin C., Toublanc D. Evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons in

photodissociation regions. Hydrogenation and charge states. *A&A.*, 2013, vol. 552, A15. DOI: 10.1051/0004-6361/201220757

ROTATIONAL SPECTRA OF A SERIES OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

© M.G. Fayzullin, E.Yu. Pankratyev

Institute of Molecule and Crystal Physics, Ufa Federal Research Centre,
Russian Academy of Sciences
151, prospekt Oktyabrya, 450075, Ufa, Russian Federation

A theoretical study of the rotational spectra of a number of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was carried out on the basis of quantum-chemical calculations by PRIRODA program in the PBE/3 ζ approximation. Calculations are given for neutral molecules, their radical anions and radical cations in the rigid top approximation. Twelve neutral PAHs under study have no dipole moment and are not of interest for rotational spectroscopy. Thirteen neutral PAHs have a dipole moment not exceeding 0.09 Debye and, under certain conditions, can be studied in the microwave region. The remaining six compounds are PAHs with methyl and phenyl substituents, their dipole moments are 0.32–0.65 Debye, which makes it possible to study their microwave spectrum. For radical ions, the situation with the dipole moment is as follows: if a neutral molecule does not have a dipole moment, then the corresponding radical ion does not have it either; if the dipole moment of a neutral molecule is nonzero, then for radical ions it increases at least several times. For example, in the benzo [b] chrysene radical anion, the μ_a -component component of the dipole moment increases by 250 times, the μ_b -component by 7 times, and the total dipole moment by about 100 times. This effect is more pronounced for radical anions than for radical cations. In this case, it becomes possible to detect the spectrum of if not a neutral molecule, then at least one of its charge states. For a number of compounds, the patterns of various spectroscopic parameters depending on the number of carbon atoms in PAHs were found. In the B3LYP/6-31G(d,p) approximation, quartic centrifugal distortion constants were calculated for five compounds, and their effect on the rotational spectrum was estimated: for many compounds under study, they can have a significant effect on the microwave spectrum. With an increase in PAHs, the centrifugal constants decrease indicating an increase in the rigidity of the molecules. Thus, substituted neutral PAHs, as well as a number of radical ions, may be of interest for experimental studies in laboratory conditions and in space.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs, rotational spectra, microwave spectra, quantum chemical calculations.