УДК 52-44

ОЦЕНКИ ТЕМПОВ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В МЕЖЗВЕЗДНОЙ СРЕДЕ

М. С. Мурга[1,2], Д. З. Вибе[1]

Данная работа посвящена расчету темпов диссоциации молекул полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в результате поглощения ультрафиолетовых фотонов. Для расчетов используются 4 разных метода. Конкретно вычисляются темпы дегидрогенизации и разрушения углеродного скелета ПАУ. Проводится сравнение результатов, полученных с помощью разных методов. Показано, что результаты существенно различаются, и нельзя дать однозначных оценок минимальных размеров и степени гидрогенизированности ПАУ. Результаты указывают на необходимость уточнения теоретических моделей фотодиссоциации ПАУ и расширения экспериментальной базы диссоциативных свойств ПАУ.

Ключевые слова: астрохимия, эволюция пыли, инфракрасные наблюдения.

1. Введение

Астрономические наблюдения указывают, что важным компонентом межзвездного органического вещества, в том числе пыли, являются ароматические соединения, повсеместно присутствующие в межзвездной среде (МЗС). Признаком их наличия являются широкие инфракрасные (ИК) эмиссионные полосы в диапазоне 3–20 мкм. Поскольку положения этих полос соответствуют положениям колебательных переходов молекул полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), за межзвездными ароматическими молекулами закрепилось название ПАУ [1]. ПАУ считаются одним из компонентов межзвездной пыли. Этой идентификации способствует тот факт, что “горб” на

[1] Институт астрономии Российской академии наук (ИНАСАН), 119017 Россия, Москва, ул. Пятницкая, 48; e-mail: murga@inasan.ru.

[2] МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Россия, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет.

кривой межзвездного поглощения на длине волны 2175 Å, изначально приписывавшийся графиту, также может ассоциироваться с электронными переходами в ПАУ. Помимо этого, молекулы, содержащие бензольное кольцо (бензонитрил, цианонафталин, инден), были недавно обнаружены по вращательным переходам в молекулярных облаках [2, 3]. Наконец, ПАУ обнаружены в метеоритах и кометах [4, 5].

Несмотря на обилие наблюдательной информации, идентификация конкретных молекул ПАУ, ответственных за появление ИК эмиссионных полос в МЗС, пока весьма затруднительна из-за близости и, как следствие, наложения эмиссионных/абсорбционных особенностей различных ПАУ друг на друга. Разрешение этих особенностей пока не представляется возможным. Сопоставление лабораторных и теоретических ИК-спектров ПАУ с результатами астрономических наблюдений позволяет оценить средний размер, заряд и состояние гидрогенизированности ПАУ [6, 7]. Однако эти оценки приблизительны и имеют определенные погрешности [8].

Альтернативным подходом к оценке размера и степени гидрогенизированности ПАУ является расчет времени их диссоциации (дегидрогенизации и разрушения углеродного скелета) под воздействием межзвездного ультрафиолетового (УФ) излучения. Такие расчеты проводились применительно к ПАУ в МЗС и привели к выводу о том, что ПАУ в МЗС должны содержать не менее 50 атомов углерода [9]. ПАУ с числом атомов углерода N_{C} около 50–70 могут быть дегидрогенизированы в поле излучения, интенсивность которого в УФ-диапазоне превышает среднюю интенсивность УФ-излучения в солнечной окрестности [10, 11]. Расчеты темпов диссоциации могут проводиться с использованием нескольких методов, зачастую дающих разные результаты. В данной работе мы анализируем эти различия и демонстрируем влияние выбора метода на результаты оценок размеров ПАУ и степени их гидрогенизированности.

2. Методы расчета скорости реакции диссоциации

Для расчета скорости диссоциации (k_{diss}) могут применяться несколько подходов. Один из исторически первых и наиболее простых – теория RRK (“Rice–Ramsperger–Kassel”) [12, 13], в которой молекула рассматривается как система осцилляторов, и диссоциация происходит, если один из осцилляторов приобретает энергию, превышающую критическую энергию E_0. Применимость этого метода для условий МЗС ограничена, так как в методе предполагается, что число ионизирующих квантов намного больше, чем число степеней свободы, что не выполняется в МЗС [14].

Более точной является теория RRKM (“Rice–Ramsperger–Kassel–Markus”), в которой молекула диссоциирует, проходя через переходное состояние, однако в этом случае тре-

буется знание о колебательных модах переходного состояния, которое в общем случае недоступно. В работе [15] предложен метод вычисления темпа диссоциации с помощью выражения, полученного с помощью обратного преобразования Лапласа закона Аррениуса. Это выражение дает результаты, согласующиеся с полученными из теории RRKM, но не требует знаний о переходном состоянии. В данном методе требуется информация о колебательных модах только основного состояния.

Наконец, диссоциация ПАУ может быть рассмотрена как обратная реакция образования молекул. С помощью ряда преобразований и предположений скорость реакции может быть выражена через закон Аррениуса [14]. Детальное описание перечисленных теорий может быть найдено в вышеуказанных работах. Все они неоднократно применялись в астрофизике [9, 10, 16–18]. В этой работе мы обозначаем эти подходы как “RRK”, “Laplace” и “Arrh.”. Для метода “Arrh.” мы используем два разных набора параметров и обозначаем эти варианты как “Arrh. 1” и “Arrh. 2”.

Независимо от метода выражение для скорости реакции состоит из двух множителей: частотного множителя k_0 и функции зависимости от критической энергии реакции E_0. Частотный множитель зависит от потенциала взаимодействия и может быть выражен через температуру и изменение энтропии ΔS в ходе реакции. Однако зависимость от температуры слаба, и часто величина k_0 принимается постоянной. Функциональный множитель, как правило, степенной или экспоненциальный, и зависимость от E_0 значительная.

Значения ключевых параметров k_0 и E_0 в общем случае неизвестны, но подбираются исходя либо из результатов лабораторных экспериментов, либо из теоретических соображений. Основными продуктами диссоциации ПАУ являются атом водорода, молекула водорода и молекула ацетилена. Как показывают эксперименты и расчеты [19], ПАУ с $N_\mathrm{C} \gtrsim 20$ с большой вероятностью сначала дегидрогенизируются, а потом начинают терять углеродсодержащие элементы. Параметры, которые используются в данной работе для каждого метода и продукта диссоциации, представлены в табл. 1 со ссылками на источники. В методе “Arrh. 1” мы рассчитываем k_0, поэтому приводим для него изменение энтропии ΔS. Частоты колебательных переходов для метода “Laplace” взяты из базы данных NASA Ames PAH IR Database [20–22], которая содержит данную информацию.

Таблица 1

Параметры диссоциации k_0 [c^{-1}], E_0 [$эВ$], ΔS [$кал{\cdot}K^{-1}{\cdot}моль^{-1}$], принятые для расчетов различными методами

Продукт диссоциации	Arrh. 1	Arrh. 2	RRK	Laplace
	E_0, ΔS	E_0, ΔS	E_0, k_0	E_0, k_0
H	3.3, 5 (a)	4.3, 11.8 (b, c)	2.8, $1{\cdot}10^{16}$ (e)	4.3, $1.4{\cdot}10^{16}$ (c, d)
H_2	–	3.52, –12.69 (b, c)	2.9, $1.0{\cdot}10^{16}$ (e)	–
C_2H_2	3.65, 5.0 (a)	4.6, 10.0 (c, d)	2.9, $1.0{\cdot}10^{15}$ (e)	4.6, $1.4\cdot10^{16}$ (d)

Ссылки: (a) [18]; (b) [11]; (c) [7]; (d) [23]; (e) [9].

3. Сравнение результатов методов

Скорость реакции диссоциации характеризует единичный акт отрыва какого-либо элемента при попадании в молекулу одного фотона. Чтобы оценить темп диссоциации ПАУ в МЗС, необходимо проинтегрировать поток излучения по всем воздействующим фотонам. Для описания поля излучения мы используем масштабный фактор χ, указывающий во сколько раз средняя интенсивность поля излучения отличается от средней интенсивности поля излучения в солнечной окрестности, оцененной в работе [24]. В расчетах необходимо учитывать многофотонный механизм нагрева ПАУ, т. е. способность ПАУ “накапливать” энергию приходящих фотонов, если время между приходами фотонов меньше времени релаксации за счет испускания ИК фотона. Внутренняя энергия ПАУ в определенный момент времени при многофотонном нагреве имеет вероятностный характер, поэтому мы вычисляем функцию вероятности dp/dE, количественно характеризующую вероятность того, что ПАУ находится в состоянии с энергией в промежутке от E до $E+dE$ (более подробно см. в работе [25]). Итоговый темп диссоциации (отрыва элемента x) R_x находится по формуле

$$R_x = \int k_{\mathrm{diss}}(E)\frac{dp}{dE}dE. \tag{1}$$

На рис. 1 приведены зависимости темпов дегидрогенизации R_{H} и диссоциации углеродного скелета R_{C} для молекулы $C_{66}H_{20}$ от безразмерной интенсивности поля излучения χ при разных методах расчета скорости диссоциации. Видно, что разброс темпов, полученных разными методами, при одинаковом значении χ достигает примерно шести порядков. В случае дегидрогенизации наибольшие оценки темпов дает метод “Laplace”,

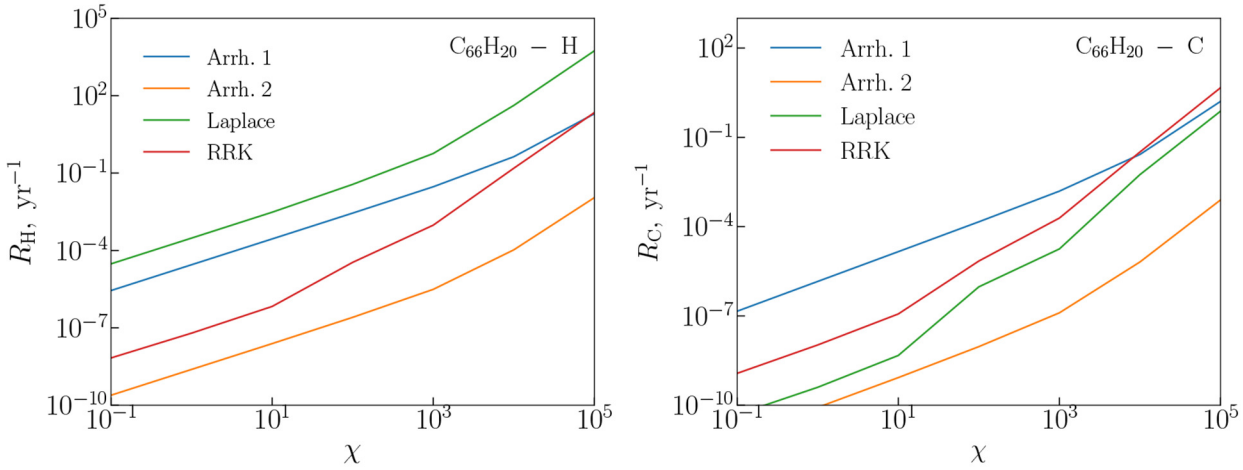


Рис. 1: *Зависимость темпов дегидрогенизации ПАУ* $C_{66}H_{20}$ R_H *(слева) и диссоциации углеродного скелета* R_C *(справа) от интенсивности межзвездного поля излучения, выраженного через масштабный фактор* χ.

а в случае декарбонизации – “Arrh. 1”. Самые низкие темпы в обоих случаях дает метод “Arrh. 2”.

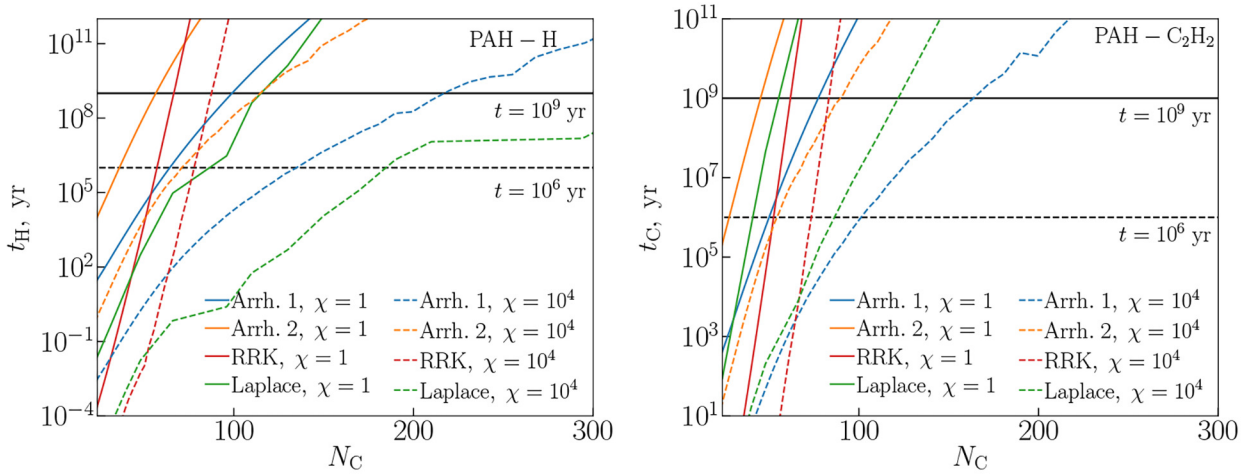


Рис. 2: *Зависимость времени, требуемого на дегидрогенизацию ПАУ (слева) и разрушение углеродного скелета (справа), от числа атомов углерода* N_C. *Зависимости для поля излучения с* $\chi = 1$ *показаны сплошными линиями, а для* $\chi = 10^4$ *– пунктирными. Черными горизонтальными линиями показаны возрасты* 10^9 *лет (сплошная линия) и* 10^6 *лет (пунктирная линия).*

На рис. 2 показано, как зависят характерные времена дегидрогенизации $t_{\rm H}$ (потери всех атомов водорода) и декарбонизации $t_{\rm C}$ от числа атомов углерода в ПАУ. Число атомов водорода у ПАУ с конкретным числом углерода оценивалось по формуле, предложенной в работе [26]. Для самых маленьких из рассмотренных ПАУ (а именно, для молекулы коронена с $N_{\rm C} = 24$) наименьшие времена $t_{\rm H}$ и $t_{\rm C}$ дает метод "RRK", однако для ПАУ с $N_{\rm C} \geqslant 40 - 60$ (в зависимости от χ) минимальные $t_{\rm H}$ и $t_{\rm C}$ получаются с методом "Laplace" и с методом "Arrh. 1", соответственно. При увеличении размера максимальная разница между оценками времен, полученных разными методами, увеличивается и, к примеру, уже для ПАУ с $N_{\rm C} \approx 100$ достигает 20 порядков.

4. Астрофизическое применение расчетов темпов диссоциации и анализ полученных результатов

4.1. Оценки состояния гидрогенизированности ПАУ и их размеров в межзвездной среде. Опираясь на результаты расчетов, представленных на рис. 1 и 2, можно, во-первых, оценить гидрогенизированность ПАУ разных размеров при определенном значении интенсивности поля излучения (χ), и, во-вторых, определить, выживают ли ПАУ конкретного размера в поле с интенсивностью χ.

В условиях диффузной МЗС (интенсивность поля излучения $\chi = 1$) для ПАУ с $N_{\rm C} \approx 25$ время $t_{\rm H}$ оценивается от $4 \cdot 10^{-5}$ до $\approx 3 \cdot 10^3$ лет. Для ПАУ с $N_{\rm C} \approx 50$ и 100 времена $t_{\rm H}$ заключены в диапазонах $[10^3 - 2 \cdot 10^8]$ лет и $[2 \cdot 10^7 - 10^{27}]$ лет, соответственно. Если предположить, что в диффузной фазе МЗС частицы ПАУ могут находиться около 1 млрд. лет, то можно заключить, что ПАУ с $N_{\rm C} \lesssim 50$ в этой среде будут полностью дегидрогенизированы. Сделать однозначный вывод о более крупных ПАУ затруднительно, так как для них разные методы дают противоположные результаты. Если принять метод "Laplace", то даже ПАУ с $N_{\rm C} \approx 100$ за 10^9 лет будут дегидрогенизированы, тогда как при расчетах методом "RRK" время дегидрогенизации таких крупных ПАУ превышает возраст Вселенной.

Рассмотрим результаты для значения $\chi = 10^4$, характерного для областей фотодиссоциации (ФДО), возраст которых, как правило, не превышает 10^6 лет. Для ПАУ с $N_{\rm C} \approx 25$ время $t_{\rm H}$ лежит в диапазоне $[10^{-8} - 1]$ лет, для ПАУ $N_{\rm C} \approx 50$ – $[10^{-3} - 10^4]$ лет, для ПАУ $N_{\rm C} \approx 100$ – $[1 - 10^{13}]$ лет. При таких условиях ПАУ $N_{\rm C} \approx 25$ и 50 однозначно будут дегидрогенизированы, тогда как для ПАУ с $N_{\rm C} \approx 100$ результат зависит от метода.

Аналогичная неопределенность присутствует в оценке минимального размера ПАУ, которые выживают при заданной интенсивности поля излучения. Метод "Arrh. 1" предсказывает, что при $\chi = 1$ в течение 10^9 лет могут выживать ПАУ как минимум с $N_{\rm C} \approx 45$. Для метода "Arrh. 2" аналогичное предельное значение составляет $N_{\rm C} \approx 75$. Согласно методу "Arrh. 1" при $\chi = 10^4$ в течение 10^6 лет могут существовать ПАУ как минимум с $N_{\rm C} \approx 55$; метод же "Arrh. 2" дает ограничение $N_{\rm C} \approx 100$. Иными словами, мы можем утверждать, что, к примеру, в ФДО Барьер Ориона, где $\chi \approx 10^4$ [27] не могут существовать ПАУ с $N_{\rm C} \lesssim 55$, но на вопрос о выживании там ПАУ с $N_{\rm C} \approx 80$ ответить однозначно нельзя, так как ответ зависит от используемого метода расчета.

5. Выводы

В данной работе были проведены расчеты темпов фотодиссоциации молекул ПАУ с помощью четырех разных подходов, которые использовались в работах с астрофизической апробацией. Мы показали, что темпы фотодиссоциации (дегидрогенизации и декарбонизации) различаются до шести порядков для одной и той же молекулы (конкретно для $C_{66}H_{20}$) при одном значении интенсивности поля излучения. Различие в темпах фотодиссоциации ведет к различию в оценках характерных времен дегидрогенизации и диссоциации ПАУ. Мы показали, что нельзя однозначно сделать вывод: 1) о том, в каком состоянии гидрогенизированности находятся ПАУ в МЗС; 2) о том, какого размера ПАУ выживают при определенных условиях. Результаты работы указывают на недостаток экспериментальных и теоретических исследований вопроса о диссоциации ПАУ, в связи с чем сильно затруднена оценка ключевых параметров ПАУ (размер и состояние гидрогенизированности). Без этих ключевых параметров построение модели пыли проблематично, что может иметь важные последствия, так как модель пыли является базовым элементом во многих астрохимических и астрофизических, в том числе гидродинамических расчетах. Для корректного описания эволюции ПАУ в космосе необходимо развивать подробные кинетические схемы, включающие механизмы их роста и разрушения [28].

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 18–13–00269.

Л И Т Е Р А Т У Р А

[1] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, J. R. Barker, Astrophys. J. Suppl. Ser. **71**, 733 (1989). DOI: 10.1086/191396.

[2] B. A. McGuire, A. M. Burkhardt, S. Kalenskii, et al., Science **359**, 202 (2018). DOI: 10.1126/science.aao4890.

[3] A. M. Burkhardt, K. Long Kelvin Lee, P. Bryan Changala, et al., Astrophys. J. Lett. **913**, L18 (2021). DOI: 10.3847/2041-8213/abfd3a.

[4] D. S. McKay, E. K. Jr. Gibson, K. L. Thomas-Keprta, et al., Science **273**, 924 (1996). DOI: 10.1126/science.273.5277.924.

[5] S. A. Sandford, J. Aléon, C. M. O. D. Alexander, et al., Science **314**, 1720 (2006). DOI: 10.1126/science.1135841.

[6] A. Maragkoudakis, E. Peeters, A. Ricca, Monthly Not. Roy. Astron. Soc. **494**, 642 (2020). DOI: 10.1093/mnras/staa681.

[7] M. S. Murga, M. S. Kirsanova, D. S. Wiebe, P. A. Boley, Monthly Not. Roy. Astron. Soc. **509**, 800 (2022). DOI: 10.1093/mnras/stab3061.

[8] A. Sidhu, A. G. G. M. Tielens, E. Peeters, J. Cami, Monthly Not. Roy. Astron. Soc. **514**, 342 (2022). DOI: 10.1093/mnras/stac1255.

[9] T. Allain, S. Leach, E. Sedlmayr, Astron. and Astrophys. **305**, 602 (1996). URL: https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1996A%26A...305..602A/abstract.

[10] J. Montillaud, C. Joblin, D. Toublanc, Astron. and Astrophys. **552**, A15 (2013). DOI: 10.1051/0004-6361/201220757.

[11] H. Andrews, A. Candian, A. G. G. M. Tielens, Astron. and Astrophys. **595**, A23 (2016). DOI: 10.1051/0004-6361/201628819.

[12] O. K. Rice, H. C. Ramsperger, Journal of the American Chemical Society **49**, 1617 (1927). DOI: 10.1021/ja01406a001.

[13] L. S. Kassel, The Journal of Physical Chemistry **32**, 225 (1928). DOI: 10.1021/j150284a007.

[14] A. G. G. M. Tielens, *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium* (Cambridge University Press, 2005).

[15] W. Forst, The Journal of Physical Chemistry **76**, 342 (1972). DOI: 10.1021/j100647a012.

[16] A. Léger, L. D'Hendecourt, P. Boissel, F. X. Desert, Astron. and Astrophys. **213**, 351 (1989). URL: https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1989A%26A...213..351L/abstract.

[17] H. W. Jochims, E. Ruhl, H. Baumgartel, et al., Astrophys. J. **420**, 307 (1994). DOI: 10.1086/173560.

[18] O. Berné, A. G. G. M. Tielens, Proceedings of the National Academy of Science **109**, 401 (2012). DOI: 10.1073/pnas.1114207108.

[19] A. Simon, M. Rapacioli, G. Rouaut, et al., Philos Trans A Math. Phys. Eng. Sci. **375**, 20160195 (2017). DOI: 10.1098/rsta.2016.0195.

[20] C. Boersma, C. W. Jr. Bauschlicher, A. Ricca, et al., Astrophys. J. Suppl. **211**, 8 (2014). DOI: 10.1088/0067-0049/211/1/8.

[21] C. W. Jr. Bauschlicher, A. Ricca, C. Boersma, L. J. Allamandola, Astrophys. J. Suppl. **234**, 32 (2018). DOI: 10.3847/1538-4365/aaa019.

[22] URL: https://www.astrochemistry.org/pahdb/

[23] E. R. Micelotta, A. P. Jones, A. G. G. M. Tielens, Astron. and Astrophys. **510**, A37 (2010). DOI: 10.1051/0004-6361/200911683.

[24] J. S. Mathis, P. G. Mezger, N. Panagia, Astron. and Astrophys. **128**, 212 (1983). URL: https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1983A%26A...128..212M/abstract.

[25] B. T. Draine, A. Li, Astrophys. J. **551**, 807 (2001). DOI: 10.1086/320227.

[26] B. T. Draine, A. Li, Astrophys. J. **657**, 810 (2001). DOI: 10.1086/511055.

[27] J. R. Goicoechea, D. Teyssier, M. Etxaluze, et al., Astrophys. J. **812**, 75 (2015). DOI: 10.1088/0004-637X/812/1/75.

[28] R. I. Kaiser, N. Hansen, The Journal of Physical Chemistry A **125**, 3826 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpca.1c00606.

Поступила в редакцию 30 августа 2022 г.
После доработки 19 октября 2022 г.
Принята к публикации 20 октября 2022 г.