

07

Оптические свойства межзвездной среды

© С.Г. Ястребов, В.И. Иванов-Омский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: yastrebov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 2 июня 2005 г.

Проанализированы спектры нормализованной оптической экстинкции электромагнитного излучения межзвездной средой. Использована модель поглощения, позволяющая представить экстинкцию в виде суммы трех коэффициентов поглощения. Первый коэффициент связан с оптическими переходами типа $\pi-\pi^*$, а второй порождается переходами $\sigma-\sigma^*$ в аморфном углероде. Третье слагаемое представляет собой две полосы поглощения, проявляющиеся в области $\pi-\pi^*$ переходов аморфной фазы. Форма полос удовлетворительно аппроксимируется гауссовыми контурами с максимумами 3.2 eV (385.6 nm) и 5.67 eV (217.5 nm). Проведено сравнение этих гауссовых контуров с известными из литературы спектрами поглощения сополимера, содержащего повторяющиеся молекулы трифениламина и флуорена. Выполненный анализ подтверждает высказанное предположение о наиболее вероятном химическом и агрегатном составе частиц межзвездной среды.

Исследование оптических свойств межзвездной среды [1,2] играет важную роль в понимании природы частиц материи, ее образующей. В настоящей работе основное внимание уделяется углероду, как одному из наиболее вероятных компонент таких частиц. В литературе нет недостатка в гипотезах относительно аллотропных форм, в которых углерод входит в гранулы межзвездного вещества. Однако мы полагаем, что по причине долговременности облучения гранул межзвездной пыли космическими лучами из известных в настоящее время аллотропных модификаций углерода, таких как графит [3], фуллерены [4], нанотрубки, луковичные формы углерода [5,6], ароматические углеводороды [7,8] и аморфный углерод а-С [9], именно последний может действительно являться предпочтительным кандидатом на роль строительного материала межзвездной среды гранул. Более того, ниже будет показано, что предположение об аморфном характере структуры межзвездного вещества позволяет исследовать детали нормализованной кривой меж-

звездной экстинкции (НКМЭ) и уточнить химический и агрегатный состав гранул.

Сущность предлагаемого в работе подхода основана на сравнении НКМЭ с кривой оптического поглощения а–С. Известно, что электроны двух подсистем π и σ определяют вклад в поглощение а–С в частично перекрывающихся спектральных диапазонах [11]: переходы π -электронов из занятых состояний в свободные ($\pi-\pi^*$) происходят в диапазоне энергий фотонов ($0 \lesssim \varepsilon \lesssim 8$) eV, а переходы второго типа ($\sigma-\sigma^*$) проявляются при $\varepsilon \gtrsim 8$ eV [10]. Это обстоятельство позволяет разделить в диэлектрическом ответе среды вклады обоих процессов. Суммарный коэффициент оптического поглощения аморфного углерода α запишется в виде:

$$\alpha = \sum_{j=1}^2 \alpha_j. \quad (1)$$

Здесь индекс $j = 1$ или 2 обозначает переходы первого и второго типа соответственно.

Как было показано нами ранее [12], для а–С зависимость коэффициента поглощения α_j от энергии фотона ε имеет вид:

$$\alpha_j(\varepsilon) = \frac{A_j}{\varepsilon} \exp\left(-\frac{(2E_{Gj} + E_{gj} - \varepsilon)^2}{4s_j^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{\varepsilon - E_{gj}}{2s_j}\right), \quad \varepsilon \geq E_{gj}. \quad (2)$$

$$\alpha_j(\varepsilon) = 0, \quad \varepsilon < E_{gi}.$$

Здесь индекс A_j — константа, E_{Gj} — значение энергии, при которой плотность состояний электронов достигает максимального значения, s_j — величина, характеризующая степень размытия функции плотности состояний, E_{gj} — величина энергетического зазора между занятыми и свободными состояниями электронного спектра [13]. Выражения (1) и (2) можно использовать для оценки вклада поглощения аморфного углерода в НКМЭ.

На рис. 1 представлена дисперсия нормализованной экстинкции α_{ist} , восстановленная из наблюдательных данных НКМЭ, $k(\lambda)$, [2]¹ с помощью соотношения

$$\alpha_{\text{ist}}(\lambda) = k(\lambda) + C, \quad (3)$$

$$k(\lambda) = (E(\lambda - V)/E(B - V)).$$

¹ Оригинальные наблюдательные данные любезно предоставлены D. Massa.

j	A_j, eV	E_{gj}, eV	E_{Gj}, eV	s_j, eV
1	49.	0.54	3.36	2.29
2	215	0	7.1	1.95

Здесь λ — длина волны поглощаемых фотонов; выражение в скобках — наблюдательные данные НКМЭ; обозначения как для функции E , так и для величин V и B аналогичны приведенным в работе [2]; константа C добавлена к наблюдательным данным для соблюдения условия $\alpha_{\text{ist}}(\varepsilon) \geq 0$, необходимого для расчета вклада коэффициентов поглощения $\alpha_1(\varepsilon)$ и $\alpha_2(\varepsilon)$ в суммарную зависимость $\alpha_{\text{ist}}(\varepsilon)$. Эта константа выбиралась с использованием асимптотики $C \approx k(\lambda \rightarrow \infty)$. На рис. 1

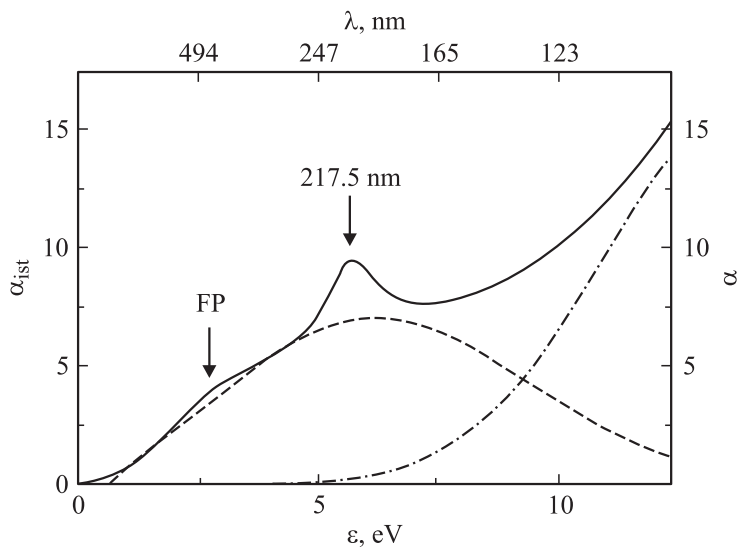


Рис. 1. Сплошной кривой проведена зависимость дисперсии нормализованной экстинкции α_{ist} (точки) от энергии поглощаемых фотонов. Пунктирная и штрих-пунктирная линии соответствуют зависимостям $\alpha_1(\varepsilon)$ и $\alpha_2(\varepsilon)$, рассчитанным с помощью уравнений (1) и (2) с использованием параметров, приведенных в таблице. Стрелка FP отмечает плечо из работы [2].

представлены также результаты такого расчета. Для этого применялся метод наименьших квадратов. С его помощью определялись численные значения переменных $A_j E_{G_j} s_j E_{g_j}$ ($j = 1, 2$), входящие в выражения (1) и (2), т. е. относительно этих параметров минимизировался функционал невязки вида:

$$F(A_1, A_2, E_{G1}, E_{G2}, s_1, s_2, E_{g1}, E_{g2}) = \sum_i (\alpha_1(\varepsilon_i) + \alpha_2(\varepsilon_i) - \alpha_{\text{ist}}(\varepsilon_i))^2, \quad (4)$$

где i — номер точки на кривой НКМЭ ($i = 0-1200$). Полученные таким образом значения искоемых параметров приведены в таблице. Из таблицы видно, что величина энергетического зазора $E_{g2} = 0$ eV, что является следствием значительной степени аморфизации а–С, образующего гранулы межзвездной среды под воздействием космических лучей. Под термином „аморфизация“ здесь имеется в виду не только разупорядочение взаимного расположения атомов в материале и флуктуации межатомного расстояния и валентных углов, но также и обрывы связей в ближнем порядке расположения атомов.

Значение E_{g1} можно использовать для оценки числа графеновых колец, формирующих компактные кластеры. Такие кластеры могут являться элементами структуры а–С в масштабах среднего порядка [11] и представляют собой незавершенные фрагменты графитовых плоскостей. Для оценки воспользуемся выражением из работы [11]:

$$E_{g1} = 2|\beta|M^{-1/2}, \quad (5)$$

M — среднее число колец, $\beta \approx -1.4$ eV — параметр, характеризующий локальное взаимодействие π -электронов в кластере. Используя значение E_{g1} из таблицы и обращая (5) относительно M , получаем $M \approx 27$ колец.

Рассчитанные с помощью параметров, приведенных в таблице, зависимости $\alpha_1(\varepsilon)$ и $\alpha_2(\varepsilon)$ изображены на рис. 1, а на рис. 2 представлена зависимость нормализованной экстинкции совместно с суммой коэффициентов поглощения, $\alpha_1(\varepsilon) + \alpha_2(\varepsilon)$, которая изображена пунктиром. Разность $\alpha_{\text{ist}}(\varepsilon)$ и расчетного суммарного вклада позволяет недвусмысленно выделить из $\alpha_{\text{ist}}(\varepsilon)$ две особенности, изображенные на рис. 2 пустыми квадратиками. Видно, что эти особенности достаточно хорошо описываются гауссовыми контурами. Видно также, что вклад в особенность FP, отмеченную в [2] как плечо в полосе поглощения, вносит переход $\pi-\pi^*$ с энергией 3.2 eV.

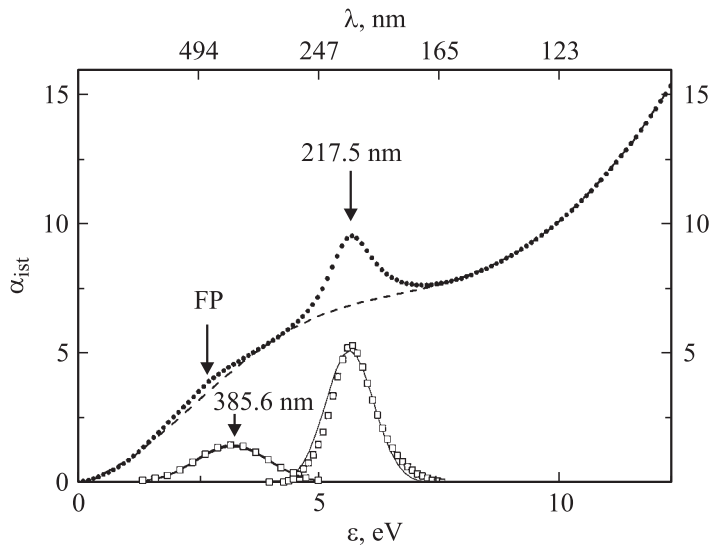


Рис. 2. Точками показана зависимость нормализованной экстинкции от энергии поглощаемых фотонов. Пунктир — суммарный вклад в экстинкцию оптических переходов первого и второго типа. Пустые квадраты — разность наблюдаемых данных и суммарного вклада $\alpha_1(\epsilon)$ и $\alpha_2(\epsilon)$, умноженная на коэффициент 2. Сплошными линиями представлен результат подгонки этой разности с помощью двух гауссовых контуров. FP — см. рис. 1.

С целью дальнейшего анализа особенностей экстинкции межзвездной среды можно провести сравнение выделенных на рис. 2 особенностей со спектрами поглощения сополимеров, содержащих шестизвенные графеновые кольца. Энергии максимумов на кривой экстинкции на рис. 2, равные 3.2 и 5.67 eV, удивительно совпадают с энергиями наиболее интенсивных полос поглощения сополимера на основе трифениламина $(C_6H_5)_3N$ и флуорена $C_{13}H_{10}$ [14]. Это видно на рис. 3, где представлены экспериментальные спектры поглощения сополимера по данным работы [14] совместно с гауссовыми контурами, выделенными нами на рис. 2.

Флуорен является одним из весьма распространенных в природе ароматических углеводородов [15]. Он способен образовываться при термическом разложении различных углеродсодержащих веществ и да-

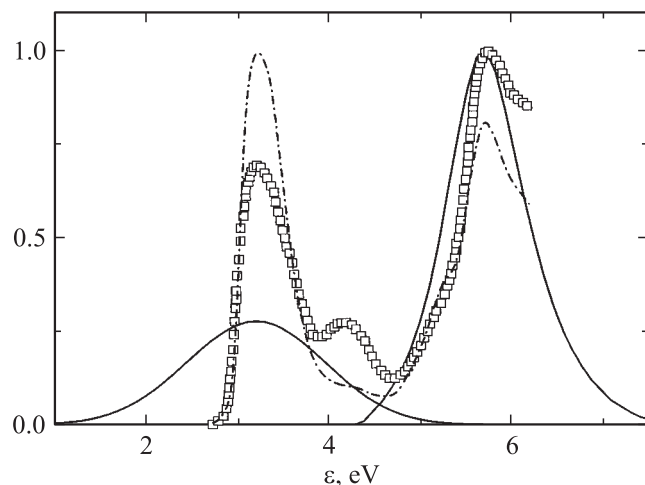


Рис. 3. Сплошными линиями приводятся гауссовы контуры, выделенные на рис. 2; пустые квадраты демонстрируют экспериментальный спектр оптического поглощения сополимера, состоящего из последовательно чередующихся связанных молекул трифениламина и флуорена [14]. Штрихпунктирные линии построены для полифлуорена [14]. Данные нормированы на максимальное значение, известное для каждой приведенной зависимости.

же хорошо известен вследствие его химической стойкости как активный загрязнитель среды обитания [15,16]. Более того, спектры поглощения полимера на основе $C_{13}H_{10}$, полифлуорена, имеют особенности в тех же областях спектра, что и выделенные нами особенности [14], различаясь, однако, по соотношению интенсивностей основных пиков (см. рис. 3). Напротив, спектры сополимера демонстрируют не только совпадение частот основных особенностей, но и соответствуют тенденции возрастания интенсивности основных пиков с увеличением частоты поглощаемых фотонов. Однако известно, что трифениламин, входящий в состав сополимера, не является широко распространенным соединением в природе. С другой стороны, связь углерода и азота C–N является химически устойчивой, например в аморфном углероде (a-C:N), образующемся при осаждении углерода в атмосфере плазмы, содержащей азот, в лабораторном эксперименте [17]. Подобные связи типичны для самого трифениламина, его предшественников и производных. Поэтому

рассматриваемые сополимеры или их прекурсоры могут содержаться в а-С:N, возможно, претерпев аморфизацию. По сравнению с узкими линиями в спектрах сополимера (рис. 3) выделенные линии в экстинкции межзвездной среды могут быть неоднородно уширены вследствие аморфизации материала ее частиц, которая происходит, в том числе, из-за воздействия на частицы долговременного облучения корпускулярным космическим излучением.

С учетом сказанного можно оценить химический состав а-С гранул межзвездной среды, предполагая его таким же, как и у сополимера, состоящего из чередующихся и попарно связанных между собой фрагментов трифениламина и флюорена. Легко убедиться, что такая среда состоит из 58 at.% углерода, 40 at.% водорода и 2 at.% азота.

На основе сказанного выше можно сделать вывод, что межзвездное вещество в твердой фазе представляет аморфную углеродную субстанцию с некоторой степенью упорядочения. Если об аморфности свидетельствует подобие оптических свойств межзвездной среды аналогичным свойствам а-С, то упорядочение подтверждают две неоднородно уширенные спектральные линии, 3.2 и 5.67 eV, дающие вклад в НКМЭ; причем линия 3.2 eV выделена впервые.

Авторы благодарят Д.А. Варшаловича за содержательные дискуссии и D. Massa за предоставление оригинальных наблюдательных данных.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гр. 03-02-16289), а также программы президиума РАН „Влияние атомной и электронной структуры на свойства конденсированной среды“.

Список литературы

- [1] *Fitzpatrick E.L., Massa D.L.* // *Ap. J. Suppl.* 1990. V. 72. P. 163–189.
- [2] *Fitzpatrick E.L.* // *Publ. Astron. Soc. Pacific.* 1999. V. 111. P. 63–75.
- [3] *Draine B.T., Lee H.M.* // *Astrophys. Journal.* 1984. V. 285. N1. P. 89–108.
- [4] *Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et al.* // *Nature.* 1990. V. 347. P. 354–358.
- [5] *Kroto H.W., McKay K.* // *Nature.* 1988. V. 331. P. 328–331.
- [6] *de Heer W.A., Ugarte D.* // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 207. P. 480–486.
- [7] *Joblin C., L' Eger A., Martin P.* // *Astrophys. Journal.* 1992. V. 393. L79–L89.
- [8] *Beegle L.W., Wdowiak T.J., Robinson M.S. et al.* // *Astrophys. Journal.* 1997. V. 487. P. 976–982.

- [9] *Duley W.W.* // *Astrophys. Journal.* 1984. V. 287. P. 694–696.
- [10] *Fink J., Müller-Heinzerling Th., Pfüger J.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 30. P. 4713–4718.
- [11] *Robertson J., O'Reilly E.P.* // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 35. P. 2946–2957.
- [12] *Ivanov-Omski V.I., Tagliaferro A., Fanchini G.* et al. // *Semiconductors.* 2002. V. 36. P. 110–115.
- [13] *Mott N.F., Davis E.A.* // *Electronic Processes in Noncrystalline Materials.* Clarendon Press, Oxford, 1979. 590 p.
- [14] *Sancho-García J.C., Foden C.L., Grizzi I.* et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 5594–5599.
- [15] *Kot-Wasik A.* // *Analytica Chimica Acta.* 2004. V. 505. P. 289–299.
- [16] *Garon D., Sage L., Wouessidjewe D.* et al. // *Chemosphere.* 2004. V. 56. P. 159–166.
- [17] *Zhang J., Fan Sh., Lieber Ch.M.* // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66. P. 3582–3584.