

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Ana Bonaca

Difuzne spektralne vrpce međuzvezdane tvari: optički spektar proflavina

Zagreb, 2009

Ovaj rad izrađen je u Fizičkom zavodu, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, pod vodstvom izvan. prof. dr. sc. Goranke Bilalbegović i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2008/2009.

Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu

ISM (engl. InterStellar Medium) - međuzvjezdani medij se sastoji od plina i prašine koji se nalaze između zvijezda u galaksiji.

DIB (engl. Diffuse Interstellar Bands) - difuzne spektralne vrpce međuzvjezdane tvari su široke apsorpcijske strukture zapažene u spektrima nekih zvijezda naše galaksije.

FWHM (engl. Full Width at Half Maximum) - puna širina na polovici visine, koristi se za opisivanje širine nekih impulsnih krivulja, npr. spektralnih linija.

PAH (engl. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) - policiklični aromatski ugljikovodici su kemijski spojevi građeni od jednog ili više aromatskih prstenova, i to bez atoma drugih kemijskih elemenata. Na Zemlji nastaju izgaranjem goriva, a otkriveni su i u meteoritima, kometima i ISM.

IUPAC (engl. International Union of Pure and Applied Chemistry) - međunarodna unija za čistu i primjenjenu kemiju je poznata po razvijanju i ažuriranju sustava za nomenklaturu kemijskih spojeva.

RNA (engl. RiboNucleic Acid) - ribonukleinska kiselina je molekula građena od dugog lanca nukleotida koji sadrže ribozu. Ključna je za sintezu proteina u stanici.

DNA (engl. DeoxyriboNucleic Acid) - deoksiribonukleinska kiselina je molekula građena od dva duga lanca nukleotida koji sadrže deoksiribozu. Sadrži genetski materijal potreban za funkcioniranje i razvoj svih živih bića.

DFT (engl. Density Functional Theory) - teorija funkcionala gustoće je kvantno-mehanička teorija koja se bavi proučavanjem osnovnog stanja sustava mnoštva čestica (npr. atoma, molekula, kristala).

TDDFT (engl. Time-Dependent Density Functional Theory) - vremenski ovisna teorija funkcionala gustoće je kvantno-mehanička teorija koja proučava sustave mnoštva čestica u vremenski ovisnim potencijalima (npr. pod utjecajem EM valova).

LDA (engl. Local Density Approximation) - aproksimacija lokalne gustoće se koristi pri određivanju potencijala izmjene i korelacije u okviru teorije uniformnog elektronskog plina, gdje potencijal ovisi samo o lokalnoj vrijednosti gustoće.

GGA (engl. Generalized Gradient Approximation) - aproksimacija generaliziranog gradijenta se koristi pri određivanju potencijala izmjene i korelacije, a osim same vrijednosti gustoće uzima se da lokalno ovisi i o gradijentu gustoće.

LAPACK/BLAS (engl. Linear Algebra PACKage / Basic Linear Algebra Subprograms) - paket Fortran rutina za linearnu algebru.

GSL (engl. Gnu Scientific Library) - biblioteka C rutina za numeričke metode.

FFTW (engl. Fastest Fourier Transform in the West) - biblioteka C rutina za računanje diskretnih Fourierovih transformata.

Sadržaj

1	Uvod	1
1.1	Difuzne spektralne vrpce međuzvezdane tvari	1
1.2	Nosioci DIB-a	5
1.3	Proflavin	9
1.4	Teorija funkcionala gustoće	11
1.4.1	Osnovno stanje	12
1.4.2	Pobuđena stanja	16
1.4.3	Propagacija u realnom vremenu i optički spektri u TDDFT	18
2	Hipoteza	20
3	Metode rada	20
4	Rezultati	22
5	Rasprava	25
6	Zaključci	27
	Literatura	28
	Zahvale	33
	Sažetak	34
	Summary	35

1 Uvod

1.1 Difuzne spektralne vrpce međuzvezdane tvari

Spektroskopija se u astronomiji počela primjenjivati u 19. stoljeću, a zbog količine informacija koje pruža o nebeskim objektima značajno je utjecala na razvoj astrofizike [1, 2]. Ubrzo nakon Fraunhofferovog otkrića tamnih linija u spektru Sunca i ostalih zvijezda, Kirchhoff i Bunsen su proučavanjem emisije svjetlosti pri gorenju metala pokazali da Fraunhoferove linije daju informaciju o sastavu zvijezda. Nastanak linija objašnjen je tek početkom 20. stoljeća u okviru kvantne mehanike: tamna apsorpcijska linija valne duljine λ nastaje kad elektron u atomu apsorbira foton energije $E = \frac{hc}{\lambda}$ i prelazi u više, pobuđeno stanje. Modernim detektorima snimaju se astronomski spektri visoke razlučivosti, a usporedbom s laboratorijskim podacima dobivaju se sljedeće informacije:

- kemijski sastav objekta, ako možemo odrediti u kojem atomu, ionu ili molekuli se događa opaženi prijelaz
- temperatura, iz posjednuća pobuđenih stanja elemenata
- zastupljenost elemenata, iz jakosti spektralnih linija
- relativno gibanje objekta u odnosu na Zemlju, iz Dopplerovog pomaka valne duljine linije (u nerelativističkom slučaju $\frac{v}{c} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$) prema plavom ako se objekt približava ili prema crvenom ako se udaljava od Zemlje
- tlak i gustoća okoline, iz širenja linija uslijed sudara atoma
- prisutna magnetska polja, koja ukidaju degeneraciju u energijskim stanjima (Zeemanov efekt).

Informacijama su posebno bogati spektri međuzvezdanog medija (eng. *interstellar medium*, ISM) iz kojeg nastaju nove zvijezde (Slika 1), a u koji starije zvijezde tijekom evolucije vraćaju veliki dio materijala zvjezdanim vjetrovima ili eksplozijama [1]. Dominantna komponenta međuzvezdane tvari je vodik u atomskoj (HI - neutralan, HII - ioniziran) ili molekulskoj (H₂) formi koji čini 70% mase ISM. Ostatak otpada na helij, dok teži elementi,



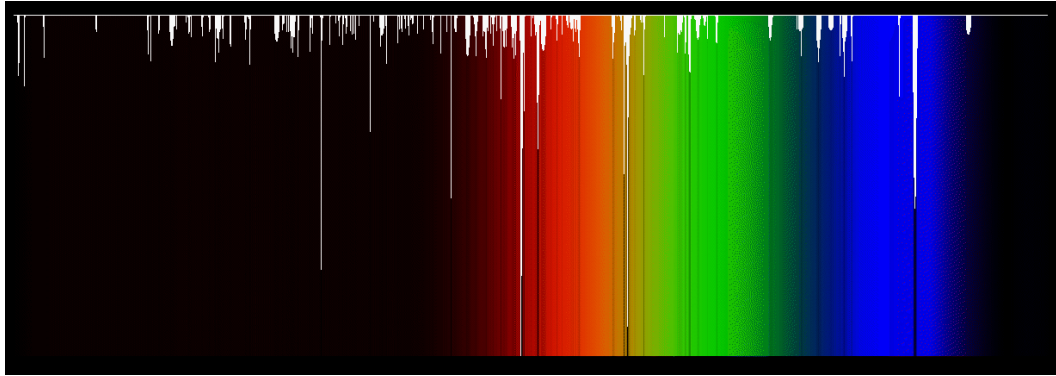
Slika 1: Međuzvjezdani oblaci poput IC 1396 su mjesta nastajanja novih zvijezda, ali i organske tvari u svemiru. Pretpostavlja se da je Sunčev sustav nastao u sličnom okruženju [3].

iako slabo zastupljeni, grade raznovrsne molekule (npr. CO, CH, CN) i zrnca prašine kristalne strukture. Prolaskom kroz međuzvjezdane oblake svjetlost se raspršuje na česticama prašine što se opaža kao slabljenje sjaja objekta ili ekstinkcija. Efekt je dobro opisan Mieovom teorijom raspršenja na česticama promjera reda veličine valne duljine svjetlosti, koja u vidljivom dijelu spektra predviđa slabljenje intenziteta svjetlosti proporcionalno $\frac{1}{\lambda}$. Zbog toga se zvijezde koje se nalaze iza međuzvjezdanih oblaka opažaju crvenije od boje očekivane na temelju efektivne temperature. Pomak boje objekta prema crvenom, a posredno i ekstinkcija, mjeri se indeksom ekstinkcije (eng. *color excess*):

$$E(B - V) \equiv (B - V)_{int} - (B - V)_{op}, \quad (1)$$

gdje je $(B - V)_{int}$ intrinzična razlika sjaja objekta u plavom i vizualnom području, a $(B - V)_{op}$ opažena razlika.

U spektrima zvijezda, djelomično zasjenjenih međuzvjezdanom tvari, uočene su široke apsorpcijske strukture superponirane na ekstinkcijsku krivulju, te su nazvane difuzne među-



Slika 2: Prikazane su relativne jakosti poznatih difuznih međuzvjezdanih linija tako da se istaknu linije u optičkom dijelu spektra [8].

zvjezdane vrpce (eng. *diffuse interstellar bands*, DIB) [4]. DIB su prvi put zabilježeni na snimkama Mary Lea Heger u dvadesetim godinama prošlog stoljeća [5]. Njihovo je međuzvjezdano porijeklo utvrđeno oko 1930. godine u radovima Merrilla i suradnika koji su pokazali da DIB ne sudjeluju u Dopplerovom pomaku linija spektroskopskih dvojnih zvijezda te da jakost linija raste s udaljenosti i stupnjem međuzvjezdane ekstinkcije [6]. Danas je poznato oko 300 DIB u optičkom i bliskom infracrvenom dijelu spektra (valne duljine od 4000 Å do 13000 Å, što odgovara energijama fotona od 1 eV do 3 eV), no još nije poznata priroda njihovih nosilaca. Zbog toga je istraživanje porijekla DIB-a najduži izazov u astronomskoj spektroskopiji [5, 7]. Poznate DIB linije prikazane su na Slici 2, a valne duljine najširih su navedene u Tablici 1.

DIB se zapažaju u brojnim smjerovima gdje postoji međuzvjezdana ekstinkcija u našoj i obližnjim galaksijama, te u smjeru dovoljno sjajnih supernova i pozadinskih kvazara. Istraživanjem DIB linija u izvangalaktičkim izvorima dobivaju se informacije o prirodi nosilaca u fizikalno i kemijski drukčijem okruženju [6]. Jače galaktičke DIB linije zapažene su i u spektrima zvijezda iz Magellanovih oblaka s jednakim svojstvima (unutar pogreške opažanja) [6], dok je u spektru zvijezde iz M31 zapažena trostruko veća širina linija od galaktičkih, što pokazuje da se ta zvijezda nalazi u okruženju povoljnom za nastanak DIB prijenosnika [11].

Najznačajnija karakteristika DIB linija je njihova širina od 0.5 do 30 Å [12], što je za red veličine šire od zvjezdanih spektralnih linija [1], te se često nazivaju vrpce (eng. *bands*). Iako

Tablica 1: Popis DIB linija čiji je FWHM (eng. *full width at half maximum*) ≥ 20 Å [8–10]. Položaj linije dan je valnom duljinom u zraku (λ).

λ (Å)	\pm	FWHM (Å)	\pm
4176.5	3.2	23.0	2.15
4761.7	0.6	25.3	1.19
4824.0	2.0	32.5	2.90
5537.0	1.7	22.6	1.07
6177.3	0.7	23.0	3.68
6315.0	2.1	21.2	1.50
6451.6	0.3	25.4	4.97
6939.0	0.2	21.3	3.04
7357.2	1.8	28.2	2.15
7432.1	1.3	22.3	0.50
7709.7	1.5	33.5	2.90

postoje naznake dobivene iz spektroskopije visoke razlučivosti da je širina linije uzrokovana preklapanjem individualnih rotacijskih linija, difuznost linija se obično pripisuje kratkim vremenima pobuđenja nosilaca [5].

Širina DIB linija W ovisi o indeksu ekstinkcije $E(B - V)$ [5], tako da porastom ekstinkcije jačaju i DIB linije. To ukazuje na povezanost DIB nosilaca sa zrcima prašine koja uzrokuju optičku ekstinkciju. Utvrđena je linearna ovisnost širine W o indeksu ekstinkcije $E(B - V)$, ali postoji i značajno raspršenje i to vjerojatno kao posljedica smanjene preciznosti u određivanju širine DIB iz spektara s mnoštvom zvjezdanih linija [6]. U nekim smjerovima vrlo gustih međuzvjezdanih oblaka DIB linije imaju manju širinu od vrijednosti predviđenih na temelju njihovog koeficijenta ekstinkcije. Pretpostavlja se da koncentracija nosilaca opada s lokalnom gustoćom okoline te je u unutrašnjosti oblaka značajno manja nego na rubovima. To vodi do ukupnog slabljenja linija. Pojava se naziva efekt površine (eng. *skin effect*), a ako se pojavljuje i u manje gustim oblacima, karakterističnim za nastanak DIB, mogla bi objasniti raspršenje u ovisnosti W o indeksu ekstinkcije $E(B - V)$ [6].

Jakost DIB ovisi kao potencija o linijskoj gustoći vodika $N(\text{HI})$, dok ne postoji korelacija s $N(\text{H}_2)$, te stoga nosioci ne mogu nastati u procesima koji uključuju H_2 . Opažene su i ovisnosti DIB o gustoći natrija NaI , kalija KI i ugljika CI , no nije očito kako one utječu na stvaranje DIB nosilaca. Pretpostavlja se da produkciju nosilaca određuje lokalna okolina, pa ovisnost o linijskim gustoćama elemenata može dati samo generalne zaključke [6].

Broj DIB linija, njihova distribucija po cijelom optičkom dijelu spektra i razlike u jačini za različite smjerove upućuju na više različitih nosilaca [6]. Jedan vid proučavanja DIB je traženje korelacija među linijama u uzorku spektara iz doglednica s različitim stupnjem ekstinkcije: jaka korelacija linija može upućivati na zajedničkog nosioca, dok nedostatak korelacije znači da linije imaju različite nosioce. Krełowski i Walker su svrstali DIB linije u tri familije na temelju koreliranosti širina linija i ovisnosti o ekstinkciji [6]. Novija istraživanja koja uključuju veći broj zvijezda te preciznija mjerenja pokazuju da su samo dvije linije 6614 Å i 6196 Å jako korelirane te potencijalni kandidati za zajedničkog nosioca, dok ostali dobro korelirani parovi najvjerojatnije imaju različite, ali srodne nosioce [13].

1.2 Nosioci DIB-a

Nepovezanost relativnih jačina DIB linija u različitim smjerovima gledanja dovodi do više od 50 različitih zastupljenijih nosilaca u ISM. Linijska gustoća apsorbera određena je izrazom:

$$N_{DIB} = \frac{W_\lambda mc^2}{\lambda^2 f \pi e^2}, \quad (2)$$

gdje je W_λ ekvivalentna širina svih DIB linija, a f jakost oscilatora povezana sa kvantno-mehaničkom vjerojatnosti prijelaza. Gustoća se obično računa relativno prema vodiku, pa je ukupna gustoća DIB nosilaca $\frac{N_{DIB}}{N_H} = 10^{-7}$. Kako bi se postigla navedena gustoća, a time i opažena širina DIB linija, nosioci se moraju lako stvarati ili biti otporni na uvjete u ISM [12].

Tipična širina DIB je značajno veća od Dopplerovog širenja atomskih i molekulskih linija u uobičajenim međuzvjezdanim uvjetima. Zbog povezanosti širine linija i ekstinkcije, DIB su u početku pokušali objasniti procesima na zrcima prašine za koja je poznato da jako apsorbiraju u optičkom dijelu spektra i uzrokuju ekstinkciju. Primjer zrnca kozmičke prašine, koje su analizirali znanstvenici sa Sveučilišta Washington St. Louis, je prikazan na Slici 3 (a). Nakon otkrića molekula u ISM postavljena je hipoteza o molekulskim nosiocima DIB-a,

pa su sredinom 1980.-ih godina postojala dva smjera istraživanja porijekla DIB-a: zrnca s rezonantnom nečistoćom i molekule u plinovitoj fazi koje su dovoljno velike da stvore široke linije i dovoljno stabilne da budu zastupljene u ISM [14].

Poznato je da neki kristali dopirani ionima lantanida stvaraju apsorpcijske linije na niskim temperaturama. Kako su takvi ioni veoma rijetki, njihovi elektronski prijelazi su rano odbačeni kao kandidati za DIB nosioce [6]. Uočeno je i slaganje apsorpcijskih linija Fe^{3+} iona u kristalima granata sa tri jača DIB-a do na nekoliko desetaka Å. Kako je malo vjerovatno da granat nastaje u međuzvezdanom okruženju, a spektroskopiju željezovih iona van granata (npr. u olivinu Fe_2O_3) je teško vršiti, Fe^{3+} ioni ostaju samo hipotetski nosioci DIB-a. Pokazano je da pobuđenja u metalnim česticama radijusa (15 - 100) Å stvaraju apsorpcijske linije, pa je moguće postići rezonanciju na određenoj valnoj duljini [15]. Problem ovog modela je održavanje svojstava čestica u međuzvezdanim uvjetima kako bi se detektirali jednaki DIB-ovi (do na 1 u 10^5) u različitim smjerovima.

Prihvatljiviju ideju je iznio Van de Hulst: DIB nosioci su raspoređeni po sferičnim zrnima prašine, te im mijenjaju udarni presjek [6]. Kasnije su u obzir uzete i interakcije između dielektričnog materijala i nečistoća, a usporedbom modeliranih s detektiranim profilima linija zaključeno je kako čestice radijusa manjeg od $0.06 \mu\text{m}$ ne mogu biti nosioci, osim ako nemaju veliku koncentraciju nečistoća. Materijali s velikim dielektričnim konstantama (npr. grafit i magnetit) također ne mogu biti nosioci, dok smjesa prljavog silikata i leda veličine do $0.1 \mu\text{m}$ može [14]. U varijaciji modela zrnca sa nečistoćama nosioci DIB-a su koncentrirani na površini zrnca, te se slabljenje DIB linija lako opisuje prekrivanjem zrnaca novim slojem materijala ili skidanjem sloja nosioca sa zrnca. Novija istraživanja ne podupiru ovu ideju budući da nije uočena korelacija jakosti DIB linija i koncentracije potencijalnih nosilaca otpuštenih sa zrnca u okolni plin [6].

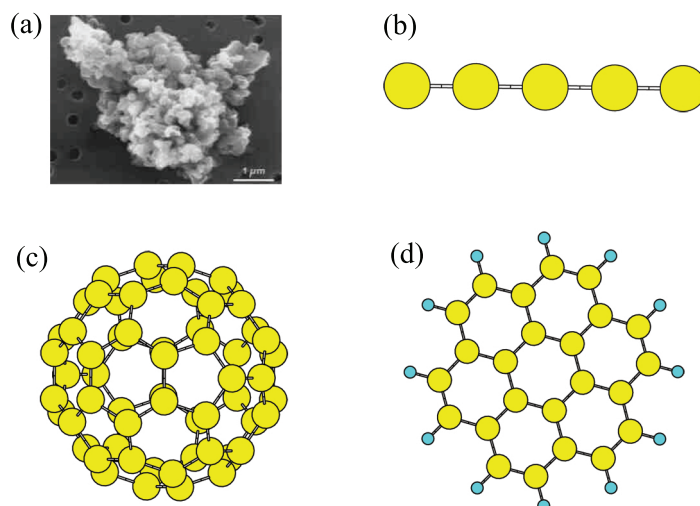
Postoji nekoliko problema vezanih za hipotezu porijekla DIB na zrnima. Jedan od njih je da nije uočena ovisnost položaja i profila DIB-a o veličini zrnca u različitim doglednicama [12], a veličina zrnca određuje rezonantno ponašanje sadržanih nečistoća. Pored toga DIB ne pokazuje promjenu u međuzvezdanoj polarizaciji, što znači da ako nastaju na zrnima, onda ne doprinose polarizaciji. Kako polarizaciju uzrokuju poravnata zrnca prašine, slijedi da su nosioci DIB-a ograničeni na specijalnu populaciju neporedanih, vjerovatno malih zrnca [16]. Porastom razlučivosti spektroskopije u profilima DIB-a otkrivene su strukture

koje nalikuju na rotacionu strukturu molekularnih prijelaza.

S druge strane, model nastanka DIB-a pri molekularnim prijelazima ima više prednosti. Elektronski prijelazi uvijek daju linije na istim valnim duljinama, a difuznost linija se može objasniti kratkim trajanjem pobuđenih stanja ili nerazlučenom rotacionom strukturom. Pored toga u smjerovima gustih oblaka uočeno je da su DIB oštiri i uži, što je objašnjeno niskom temperaturom okoline, a time i pobuđenjem manjeg broja rotacionih stupnjeva slobode molekule. Ako pretpostavimo da DIB nastaju na zrcima, onda bi očekivali bi da se linije u takvom okruženju šire zbog nakupljanja dodatnog materijala na površini [17]. U spektrima visoke razlučivosti uskih DIB-a linija je rastavljena na više pikova i ima asimetrična krila koja se dobro poklapaju s modeliranim rotacionim profilima molekula u plinovitoj fazi. Mala promjena širine linije s kinetičkom temperaturom ukazuje na krutu molekulu, a iz promjene položaja pikova dobiveno je da su nosioci slične veličine kao i velike organske molekule, s više od 10 atoma ugljika [18]. Stoga je sada opće prihvaćena molekulska hipoteza nastanka DIB-a [12], dok se istraživanje zrnaca kreće u smjeru nepravilnih nakupina čestica.

Molekule kandidati za nosioce DIB-a trebaju zadovoljavati zastupljenost elemenata u ISM, što znači da su građene uglavnom od vodika, kisika, ugljika i dušika, s primjesama težih elemenata. Najznačajniji od navedenih elemenata, iako ne i najzastupljeniji, je ugljik zbog svojstva stvaranja velikog broja stabilnih veza. Sam ugljik formira linearne, planarne i sferne strukture, a u kombinaciji s ostalim elementima broj mogućih spojeva se značajno povećava [19].

Najjednostavnije od ovih spojeva, ugljikove lance, Douglas je predložio za nosioce DIB-a navodeći kako bi lanci kao C_5 , C_7 ili C_9 mogli opstati u međuzvezdanim uvjetima i internom konverzijom stvarati jake apsorpcijske linije u vidljivom području [6]. Lanac C_5 je prikazan na Slici 3 (b). Laboratorijskom spektroskopijom ugljikovih lanaca u matrici plemenitog plina (neona ili argona) dobivene su linije koje se podudaraju s položajem DIB-a. Kasnije su ispitani lanci koji sadrže vodik i dušik te je otkriveno da mono- i dihidridni ugljikovi lanci, te cijano- i dicianopoliacileni stvaraju apsorpcijske linije u crvenom i bliskom infracrvenom dijelu spektra, gdje su DIB posebno brojni. Spektroskopijom tih lanaca u plinovitoj fazi do sada nije dobiveno slaganje s DIB linijama, no to ne znači da se ugljikovi lanci ne nalaze u ISM, već postavlja gornju granicu na njihovu zastupljenost [19]. Proučavanjem emisijskih linija u infracrvenom dijelu spektra određeno je kako ugljikovi lanci čine 1 ppm ugljika



Slika 3: Neki od predloženih nosioca DIB-a: (a) tipično zrnce astrofizičke prašine amorfne silikatne strukture [20], (b) struktura ugljikovog lanca C_5 , (c) struktura fulerena C_{60} , (d) PAH molekula koro-nen ($C_{24}H_{12}$). Žute kuglice modeliraju atome ugljika, a male svjetlo plave atome vodika. Slike (b), (c) i (d) su nacrtane uporabom XCrySDen programa za vizualizaciju kristala i molekula [21].

u međuzvjezdanom prostoru, te je procijenjeno kako ukupnoj ekvivalentnoj širini W_{DIB} doprinose s nekoliko procenata [22].

Fulereni su jedna od alotropskih modifikacija ugljika. Prva otkrivena molekula C_{60} se sastoji od 60 ugljikovih atoma međusobno povezanih s jednom dvostrukom i dvije jednos-truke veze u odsječeni ikozaedar. Nanočestica C_{60} je prikazana na Slici 3 (c). Ubrzo nakon njihova otkrića, Kroto je zbog stabilnosti fulerena u različitim laboratorijskim uvjetima pretpostavio da se stvaraju i u međuzvjezdanom prostoru te ih predložio kao nosioce DIB-a [23]. Kako se najjače apsorpcijske linije C_{60} nalaze u ultraljubičastom dijelu spektra, dok se u vizualnom nalaze samo vrlo slabe linije, fulereni su odbačeni kao potencijalni nosioci DIB-a. Ionizacijski potencijali najučestalijih fulerena C_{60} i C_{70} su veoma niski (7.6 eV) pa bi, ako se pojavljuju u ISM, fulereni trebali biti ionizirani [6]. Spektroskopijom C_{60}^+ u matrici plemenitog plina dobiveno je slaganje s dvije DIB linije u infracrvenom dijelu spektra, no za definitivnu identifikaciju fulerena kao nosioca DIB-a potrebno je ove rezultate potvrditi spektroskopijom u plinovitoj fazi. Za razliku od C_{60}^+ , fuleren C_{70}^+ nije dobar kandidat za no-sioca DIB-a jer se njegov apsorpcijski spektar sastoji od linija u bliskom infracrvenom dijelu

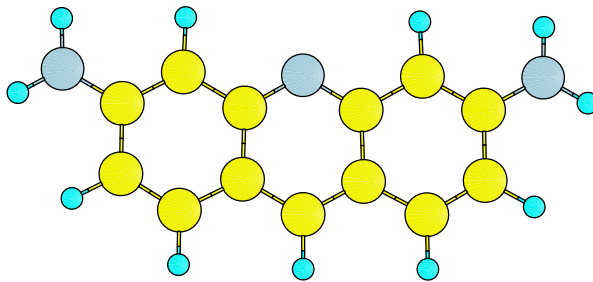
spektra čije su jakosti oscilatora red veličine manje od onih u spektru C_{60}^+ [19].

Policiklični aromatični ugljikovodici (engl. *polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH) su kompleksne organske planarne molekule građene od više benzenskih prstenova [1]. Primjer PAH molekule je koronen prikazan na Slici 3 (d). Uloga PAH-a u međuzvezdanom prostoru najprije je bila povezana s ekstinkcijom u ultraljubičastom dijelu spektra, a naknadno je predloženo da su i mogući DIB nosioci. Otkriće PAH-a u međuzvezdanoj prašini i meteoritima bogatim ugljikom potvrdilo je hipotezu da su prisutni u ISM-u. Veći PAH su otporni na fotodisocijaciju u međuzvezdanom polju zračenja, imaju jake elektronske prijelaze, a količina ugljika u međuzvezdanom plinu je dovoljna za stvaranje gustoće PAH-ova koja bi reproducirala opažene širine [6], što su ključne karakteristike PAH-ova kao potencijalnih DIB nosioca.

PAH-ovi imaju vrlo snažne linije u ultraljubičastom i ljubičastom dijelu spektra, dok se u području od 4400 Å do infracrvenog, gdje su DIB najbrojniji, javljaju samo slabije linije. No elektronski prijelazi kationa PAH-ova nalaze se u optičkom i bliskom infracrvenom dijelu spektra, te su uvjerljiviji kandidati za objašnjenje porijekla DIB-a. Tipičan spektar ioniziranog PAH-a sadrži jednu jaku liniju koja odgovara 0_0^0 prijelazu, te nekoliko slabijih vibroničkih linija koje nastaju vibracijom u pobuđenom elektronskom stanju [19]. Usporedbom spektara 14 ioniziranih PAH-ova sa DIB linijama identificiranim u spektrima pet zvijezda, dozvoljavajući pomak od 0.5% u energiji, dobivena je pozitivna korelacija za tri jake i dvije slabe DIB linije, dok jake linije ostalih devet PAH-ova nisu pronađene u astronomskim spektrima te se ne očekuje da značajno sudjeluju u stvaranju DIB-a [24]. Slaganje je postignuto za katione 1-metilpirena, karbohidroksipirena, tetracena, benzo(gi)perilena te najjednostavnijeg PAH-a naftalina. Nedavno je u smjeru Perzejevog molekularnog oblaka detektirana nova slaba DIB linija koja se podudara s vibroničkom linijom iz laboratorijskog spektra naftalina u plinovitoj fazi [25], čime je dan doprinos hipotezi da se naftalin i srodne molekule nalaze u ISM i stvaraju DIB.

1.3 Proflavin

Većina dosadašnjih istraživanja PAH-ova u ISM-u je bila ograničena na spojeve ugljika i vodika. Dodavanjem heterogenih atoma (npr. kisika ili dušika), na rub molekule ili kao dio



Slika 4: Struktura molekule proflavina. Žute kuglice modeliraju atome ugljika, male svjetlije plave atome vodika, a veće tamnije su atomi dušika. Slika je nacrtana uporabom XCrySDen programa [21].

aromatskog prstena, dobivaju se molekule organskih boja (engl. *dye-type molecule*) koje imaju jake apsorpcijske i emisijske linije u vizualnom dijelu spektra [5]. U meteoritima su pronađene obje vrste heteroatomske modificiranih PAH-ova. Uzimajući u obzir kemijska ograničenja i kozmičku zastupljenost elemenata, jedini element značajan za heteroatomske varijante PAH-a je dušik [26].

Proflavin, molekula naziva akridin-3,6-diamin po IUPAC-u i formule $C_{13}H_{11}N_3$, pripada obitelji akridina čija je struktura slična antracenu (PAH koji sadrži tri prstena) s piridinskim centralnim prstenom umjesto benzenskog. Proflavin sadrži još dvije amino skupine na vanjskim prstenovima, a njegova struktura prikazana je na Slici 4. Difrakcijom kristala soli koje proflavin stvara, proflavin dihidroklorida i proflavin hemosulfata, dobivene su detaljnije informacije o strukturi proflavina: molekula posjeduje zrcalnu simetriju duž pravca kojeg određuju atomi ugljika i dušika u centralnom prstenu, ali je u tim kristalima neplanarna i zrcaljane polovice zatvaraju kut od 5.7° [27]. Proflavin kristalizira u žutim iglicama, molarne mase 209.25 g/mol, temperature taljenja između 284 i 286 °C, topivima u vodi i etanolu, ali ne u benzenu i eteru [28]. Vodena otopina proflavina (pH 7) jako apsorbira u plavom dijelu spektra na 445 nm [5], što ga čini zanimljivim kandidatom vezano za DIB problem.

Proflavin je i biološki zanimljiva molekula. Odavno su poznata njegova antiseptička i dezinfekcijska svojstva, a kasnije je otkriveno da ima mutageno djelovanje, pa je sad često korišten spoj u istraživanjima iz područja molekularne genetike. Unutar stanice, proflavin međudjeluje s nukleinskim kiselinama na dva načina: jakom interakcijom se planarni aminoakridinski prstenovi umeću između purinskih i pirimidinskih baza (interkalacija) te sla-

bijim elektrostatskim vezanjem aminoakridinskih kationa i negativno nabijenih fosfata na vanjskom dijelu DNA zavojnice [29]. Zbog interkalacije u DNA, istražuje se mogućnost primjene proflavina kao antivirusnog lijeka. Utvrđeno je da proflavin inhibira razmnožavanje bakterijskih i životinjskih virusa blokirajući razvoj virusa unutar stanice. U tom procesu se ne oštećuje mehanizam sintetizacije virusa, te je u potpunosti reverzibilan. Posebno je važno djelovanje na Rev - regulatorski protein virusa HIV-1 koji djeluje kao prekidač između virusne latencije i aktivne replikacije virusa. Proflavin se izravno natječe s Rev proteinom za vezanje na RNA virusa HIV-a, čime se otvara mogućnost dizajniranja lijeka na bazi proflavina i srodnih spojeva [30].

Zbog svojstva da se umeće između parova baza u RNA i DNA, proflavin je korišten pri testiranju hipoteze molekularnih primalja. Hipoteza se odnosi na formiranje prvih molekula RNA i DNA; uočeno je da se smjesa kemijskih spojeva od kojih su one građene ne spaja spontano u nukleinsku kiselinu. Ova hipoteza pretpostavlja postojanje molekula, tzv. molekularnih primalja, koje povećavaju vjerojatnost formiranja RNA i DNA. Eksperimentalno je utvrđeno da proflavin ubrzava spajanje dvije kraće molekule DNA u jednu dužu 1000 puta, a sličan je rezultat dobiven i za RNA [31]. Ovi rezultati pokazuju da su male molekule poput proflavina mogle miješanjem i spajanjem kemijskih spojeva stvoriti prve molekule RNA i DNA koje su osnovne molekule života. Nastavljaju se testirati ostali kandidati za molekularne primalje, te određivati koje su molekule mogle biti prisutne na Zemlji u vrijeme nastanka života.

1.4 Teorija funkcionala gustoće

Optičke osobine materijala su vrlo značajne za njihovu identifikaciju, istraživanje i primjene [32, 33]. Razvojem novih fizičkih i numeričkih algoritama te jakih računalnih procesora za istraživanje tvari se sve više upotrebljavaju računalne *ab initio* metode [34]. Te metode objašnjavaju dobivene eksperimentalne podatke, ali omogućavaju i predviđanje svojstava tvari pod eksperimentalno nedostupnim uvjetima. Posebno je popularna teorija funkcionala gustoće kojoj su za proučavanje dostupni puno veći i složeniji sustavi u usporedbi s egzaktnim (uz prihvatljiv gubitak na preciznosti), ili približnim analitičkim rješavanjem. Svojstva vezana za osnovno stanje sustava, npr. geometrijska i elektronska struktura, se

proučavaju u sklopu standardne teorije funkcionala gustoće (engl. *density functional theory*, DFT) osnovnog stanja. Optički spektar i ostala svojstva vezana za pobuđena stanja proučavaju se u vremenski ovisnoj inačici teorije (engl. *time dependent density functional theory*, TDDFT).

1.4.1 Osnovno stanje

Energijski spektar dobivamo rješavanjem vremenski neovisne, nerelativističke Schrödingrove jednadžbe:

$$\hat{H}\psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) = E_i\psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M), \quad (3)$$

gdje je \hat{H} hamiltonijan molekularnog sustava od M jezgri i N elektrona, ψ_i valna funkcija, a E_i energija i-tog stanja. Kako su jezgre puno teže od elektrona ($M_N \gg m_e$), jednadžba (3) se rješava u Born-Oppenheimerovoj aproksimaciji u kojoj jezgre miruju. Zbog toga hamiltonijan postaje elektronski, a koordinate jezgri u njega ulaze samo parametarski:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

$$= \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (5)$$

Hamiltonijan (5) se sastoji od kinetičkog doprinosa \hat{T} , interakcije elektrona sa jezgrama \hat{V}_{Ne} te međusobne interakcije elektrona \hat{V}_{ee} . Potpuno je određen s brojem elektrona u sustavu N , položajima R_A i nabojem Z_A jezgara u sustavu. Iako je elektronski hamiltonijan znatno jednostavniji od početnog, valna funkcija još uvijek ovisi o $4N$ varijabli ($3N$ prostornih i N spinskih). Zbog toga direktno rješavanje takvih sustava postaje numerički nestabilno, a javlja se i problem interpretacije dobivenih rezultata [35]. Stoga je logično provjeriti postoji li funkcija koja ovisi o manjem broju varijabli, a svejedno daje informaciju o energijskim stanjima i ostalim svojstvima sustava.

U prvim pokušajima određivanja svojstava atomskih i molekularnih sustava kao osnovna varijabla korištena je gustoća elektrona, a ne valna funkcija (Thomas i Fermi, 1927. g.) [35]. Kasnije su razvijeni intuitivni argumenti zašto je elektronska gustoća pogodna za određivanje svih svojstava sustava mnoštva čestica:

1. Gustoću elektrona shvaćamo kao vjerojatnost nalaženja elektrona u danoj točki prostora. Stoga iz normiranosti valne funkcije slijedi: $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$.
2. Funkcija $\rho(\vec{r})$ ima maksimume u obliku platoa na pozicijama jezgara R_A , koji su posljedica singulariteta $-\frac{Z_A}{r_{iA}}$ za $r_{iA} \rightarrow 0$.
3. Svojstva platoa su određena nabojem jezgre i opisana jednadžbom:

$$\lim_{r_{iA} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right) \bar{\rho}(\vec{r}) = 0, \text{ gdje je } \bar{\rho}(\vec{r}) \text{ sferni prosjek } \rho(\vec{r}).$$

Slijedi da gustoća elektrona sadrži sve potrebne informacije za definiranje molekularnog hamiltonijana: N , R_A i Z_A i dobar je kandidat za osnovnu funkciju molekularnog sustava.

Tu su ideju formalno izrazili Hohenberg i Kohn [36] u dva teorema na kojima se zasniva teorija funkcionala gustoće:

- Teorem I: Vanjski potencijal V_{ext} je (do na konstantu) jedinstveni funkcional gustoće čestica $\rho(\vec{r})$ u sustavu intereagirajućih elektrona. Kako V_{ext} određuje hamiltonijan \hat{H} , osnovno stanje sustava je jedinstveni funkcional gustoće $\rho(\vec{r})$.
- Teorem II: Energija osnovnog stanja sustava intereagirajućih elektrona se može izraziti kao funkcional elektronske gustoće u obliku: $E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$, gdje je F_{HK} univerzalni funkcional gustoće te ne ovisi o vanjskom potencijalu V_{ext} . Energija $E_{HK}[\rho]$ je minimalna za egzaktnu gustoću osnovnog stanja $\rho_0(\vec{r})$, te tad odgovara egzaktnoj energiji osnovnog stanja sustava.

Glavni rezultat teorema je da postoji jedan-na-jedan korespondencija između elektronske gustoće u osnovnom stanju i energije osnovnog stanja:

$$E_0 = \min \left(F[\rho] + \int V_{ext}\rho(\vec{r})d\vec{r} \right), \quad (6)$$

gdje funkcional $F[\rho]$ sadrži doprinose od kinetičke energije T , klasične kulonske interakcije J , te neklasične korekcije E_{ncl} za samointerakciju, izmjenu (zbog antisimetričnosti fermionske valne funkcije) i efekte korelacije elektrona: $F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$. Hohenberg-Kohnovi teoremi ne pokazuju kako konstruirati funkcional $F[\rho]$ koji vodi do rješenja kvantno-mehaničkog problema više tijela, a od navedenih doprinosa eksplicitno znamo izračunati samo kulonski [35].

Kohn i Sham [37] su problemu pristupili tako da su što više doprinosa napisali egzaktno, a ostale tretirali aproksimativno. Funkcional $F[\rho]$ su separirali:

$$F[\rho] = T_0[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (7)$$

tako da je T_0 doprinos od kinetičke energije sustava neintereagirajućih elektrona, J doprinos kulonske interakcije (mogu se napisati egzaktno), a E_{XC} energija izmjene i korelacije definirana s: $E_{XC} = F_{HK} - T_0 - J = (T - T_0) + (E_{ee} - J)$ gdje je T prava kinetička energija sustava, a E_{ee} elektron-elektron interakcija. Energija izmjene i korelacije sadrži korekcije kinetičke i potencijalne energije (samointerakcija, izmjena i korelacija elektrona). Iz jednadžbi (6) i (7) slijedi Kohn-Shamov ansatz:

$$E_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (8)$$

Uzimajući za vanjski potencijal V_{ext} potencijal jezgri u kojem se gibaju elektroni u molekuli, uvrštavanjem definicije gustoće elektrona kao kvadrata amplitude valne funkcije i primjenom varijacionog principa na izrazu (8) dobivaju se jednadžbe oblika:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r})\right)\phi_i = \epsilon_i\phi_i, \quad (9)$$

gdje je V_{KS} efektivan potencijal: $V_{KS}(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_M^A \frac{Z_{1A}}{r_{1A}}$. Jednadžbe (9) se nazivaju Kohn-Shamove jednadžbe i opisuju fiktivni neintereagirajući sustav, čijim se rješavanjem dobiva gustoća u sustavu intereagirajućih elektrona:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r}), \quad (10)$$

gdje je N broj popunjenih stanja. Kako V_{KS} ovisi o gustoći elektrona, jednadžbe (9) se rješavaju samosuglasno. Svojstvene vrijednosti ϵ_i i svojstveni vektori ϕ_i su pritom samo matematičke konstrukcije za određivanje energije i gustoće osnovnoga stanja u intereagirajućem sustavu koje imaju pravo fizikalno značenje.

Kohn-Shamov formalizam tretira problem energije osnovnog stanja intereagirajućeg sustava mnoštva čestica gotovo egzaktno, jedini član u koji ulazi aproksimacija je energija izmjene i korelacije E_{XC} . Uspjeh DFT-a ovisi o preciznosti s kojom odredimo E_{XC} , a kad bi je znali egzaktno, izračunata energija bi bila stvarna energija osnovnog stanja. Kako nema

sistematske metode za određivanje tog funkcionala, uglavnom se formulira na temelju fizičke i matematičke intuicije, te metodi pokušaja i pogreški [35]. Preciznost aproksimacije se testira usporedbom s referentnim podacima (najčešće G2 termokemijskim podacima [38]). Ciljana preciznost u određivanju energije je 0.1 eV i rijetko se postiže sadašnjim funkcionalima.

Prva aproksimacija E_{XC} je aproksimacija lokalne gustoće (engl. *local density approximation*, LDA), u kojoj se doprinosi izmjene i korelacije računaju u modelu uniformnog elektronskog plina. XC funkcional se tad može izraziti kao:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (11)$$

gdje je ϵ_{XC} energija izmjene i korelacije po čestici u uniformnom elektronskom plinu gustoće $\rho(\vec{r})$. U veličini ϵ_{XC} mogu se razdvojiti doprinosi od izmjene i korelacije: $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_X(\rho(\vec{r})) + \epsilon_C(\rho(\vec{r}))$, što je u ovom modelu korisno budući se izmjena može izračunati egzaktno, pa se samo korelacija parametrizira na temelju Monte-Carlo simulacija elektronskog plina [35]. LDA je egzaktna u sustavima konstantne ili slabo varirajuće gustoće (npr. kristalima jednostavnih metala), no daje dobre rezultate i za sustave u kojima gustoća varira (npr. molekule), posebno u određivanju ravnotežne strukture i vibracijskih svojstava, dok su energije vezanja generalno precijenjene, a duljine veza potcijenjene.

Prva popravka LDA je pretpostavljanje ovisnosti ϵ_{XC} ne samo o lokalnoj gustoći elektrona, već i o njenom gradijentu $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Time se dobiva aproksimacija generaliziranog gradijenta (engl. *generalized gradient approximation*, GGA), u kojoj energija izmjene i korelacije poprima oblik:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r}. \quad (12)$$

Glavna prednost GGA nad LDA je preciznije predviđanje energija vezanja. Još precizniji rezultati, na granici ciljane preciznosti, dobivaju se tzv. hibridnim funkcionalima. Ti se funkcionali nazivaju hibridnima jer sadrže doprinose od DFT funkcionala izmjene i egzaktn član izmjene iz Hartree-Fock teorije, koji u E_{XC} ulaze sa različitim semiempirijskim težinskim parametrima. Trenutno najpopularniji hibridni potencijal je B3LYP sa energijom izmjene i korelacije:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSD} + aE_X^{HF} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSD}, \quad (13)$$

gdje su E_X^{B88} i E_C^{LYP} različite GGA parametrizacije za energiju izmjene i korelacije, a a , b i c parametri određeni tako da su ionizacijske energije iz G2 seta podataka optimalno reproducirane [35].

Numerički proračuni se mogu značajno olakšati ako se elektroni u sustavu podijele u dvije kategorije: unutarnje, čvrsto vezane za jezgru, koji ne doprinose kemijskom vezanju, te valentne elektrone koji određuju svojstva vezanja. U prvoj aproksimaciji možemo zanemariti unutarnje elektrone u određivanju energijskih svojstava materijala, te time značajno smanjiti broj elektrona za koje rješavamo jednadžbe. Da bi mogli primijeniti ovu ideju potrebno je uvesti pseudopotencijal kojim jezgra i unutarnji elektroni efektivno djeluju na valentne elektrone [34]. Pseudopotencijali se brinu da se pseudo valne funkcije podudaraju s valnim funkcijama valentnih elektrona na većim udaljenostima od jezgre. Danas postoji više vrsta pseudopotencijala koji se konstruiraju tako da daju što bolje rezultate u određenom području primjena [34, 39].

1.4.2 Pobuđena stanja

Budući se temelji na varijacionom principu koji minimizira energiju, standardna teorija funkcionala gustoće je primjenjiva samo za određivanje osnovnog stanja, te se njome ne mogu direktno računati energije pobuđenih stanja i spektri. Stoga je u okviru DFT-a razvijena teorija koja se bavi vremenski ovisnim vanjskim smetnjama, vremenski ovisna teorija funkcionala gustoće. Djelovanjem smetnje sustav se dovodi u viša pobuđena stanja te je moguće izračunati ekscitacijske energije.

Matematička formulacija TDDFT-a se temelji na radu Rungea i Grossa [40], a može se zapisati kao vremenski ovisna inačica Hohenberg-Kohnovih teorema:

- Teorem I: Vanjski potencijal $V_{ext}(\vec{r}, t)$ koji se može razviti u Taylorov red po vremenu je (do na trivijalnu funkciju vremena) jedinstveni funkcional gustoće čestica $\rho(\vec{r})$ u sustavu interagirajućih elektrona, uz zadano početno stanje $\psi(t_0) = \psi_0$.
- Teorem II: Ako definiramo integral akcije

$$A = \int_{t_0}^{t_1} \langle \psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \psi(t) \rangle \quad (14)$$

tada se A može izraziti kao

$$A[\rho] = S[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} \int V_{ext}\rho(\vec{r}, t) d\vec{r} dt, \quad (15)$$

gdje je $S[\rho]$ univerzalni funkcional gustoće koji ne ovisi o vanjskom potencijalu. Akcija $A[\rho]$ je stacionarna za varijacije oko egzaktne gustoće sustava.

Gustoća je osnovna varijabla koja određuje svojstva sustava i u okviru TDDFT-a, ali za razliku od DFT-a, ovdje nam treba početni uvjet jer pratimo evoluciju u vremenu. Kako ukupna energija nije očuvana veličina, u vremenski ovisnim sustavima ne postoji varijacioni princip koji se bazira na energiji. Analogna veličina energiji u takvim sustavima je akcija, koja vodi do vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe kad je stacionarna [39, 41].

Po uzoru na Kohn-Shamov ansatz iz jednadžbe (8) za osnovno stanje možemo pisati:

$$A[\rho] = S_0[\rho] + S_C[\rho] + S_{XC}[\rho] - \int_{t_0}^{t_1} \int V_{ext}(\vec{r}, t)\rho(\vec{r}, t) d\vec{r} dt, \quad (16)$$

gdje je $S_C[\rho] = -\frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} \int \int \frac{\rho(\vec{r}, t)\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' dt$, a S_{XC} svi nepoznati doprinosi $A[\rho]$. Ako se na (16) primijeni stacionarni princip dobivaju se jednadžbe koje opisuju sustav slobodnih elektrona koji se gibaju u vremenski ovisnom potencijalu:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\vec{r}, t) = \left[\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}, t) \right] \phi_i(\vec{r}, t). \quad (17)$$

Jednadžbe (17) se nazivaju vremenski ovisne Kohn-Shamove jednadžbe, a iz njihovih svojstvenih vektora ϕ_i se dobiva vremenski ovisna gustoća sustava intereagirajućih elektrona $\rho(\vec{r}, t)$.

Kao i u DFT osnovnog stanja, V_{KS} je nepoznat funkcional, a dodatna poteškoća u primjeni TDDFT-a je ograničen broj dostupnih aproksimacija za V_{XC} sadržan u V_{KS} . Zbog toga je posebno popularna adijabatska aproksimacija koja omogućava korištenje brojnih DFT funkcionala izmjene i korelacije [39]. Ako je aproksimacija za $\tilde{V}_{XC}[\rho]$ u stacionarnoj DFT, onda se u adijabatskoj aproksimaciji za vremenski ovisan funkcional može pisati:

$$V_{XC}^{ad}(\vec{r}, t) = \tilde{V}_{XC}[\rho](\vec{r})|_{n=n(t)}, \quad (18)$$

gdje stacionarni funkcional u svakom trenutku izvrijednimo za trenutnu vrijednost gustoće. Ovako konstruirani funkcional je lokalni u vremenu, što je veoma gruba aproksimacija i dobro funkcionira samo za sustave sa slabom vremenskom ovisnošću.

U sustavima u kojima je vanjski vremenski ovisan potencijal mali, primjenjuje se teorija linearnog odgovora. U perturbativnom razvoju gustoće po potencijalu uzima se u obzir samo linearan član, što omogućava brže izračunavanje nekih svojstava sustava, npr. optičkog apsorpcijskog spektra.

1.4.3 Propagacija u realnom vremenu i optički spektri u TDDFT

Propagacija u realnom vremenu je metoda rješavanja vremenski ovisnih Kohn-Shamovih jednadžbi direktnom integracijom [42]. Prednosti nad ostalim metodama su veća numerička stabilnost i uzimanje u obzir nelinearnih efekata. Gustoća u trenutku t' se računa propagiranjem popunjenih Kohn-Sham orbitala iz osnovnog stanja u $t = 0$:

$$\phi_v(\vec{r}, t') = \hat{U}(t', 0)\phi_v(\vec{r}). \quad (19)$$

\hat{U} je operator vremenske evolucije $\hat{U}(t', 0) = \mathcal{T} \exp\{-i \int_0^{t'} \hat{H}(\tau) d\tau\}$, \mathcal{T} operator vremenskog uređenja, a $\hat{H}(t)$ vremenski ovisan hamiltonijan.

Propagacija orbitala od $t = 0$ do $t = t'$ vrši se u malim koracima δt , budući operator vremenske evolucije zadovoljava svojstvo: $\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1)\hat{U}(t_1, t_0)$, ($t_2 > t_1 > t_0$) [43]. Posebno je važno da operator $\hat{U}(t + \delta t, t)$ bude prikladan za numeričku primjenu, a da ujedno zadržava svojstva operatora vremenske evolucije, npr. unitarnost. Jednostavna aproksimacija koja zadovoljava ove uvjete je korištenje eksponencijale hamiltonijana u trenutku $t + \frac{\delta t}{2}$ kao propagatora: $\hat{U}(t + \delta t, t) = \exp\{-i\hat{H}(t + \frac{\delta t}{2})\delta t\}$. Kako bi izračunali evoluirano stanje, operator $\hat{U}(t + \delta t, t)$ razvijamo u Taylorov red:

$$\phi_v(\vec{r}, t + \delta t) = [1 - i\hat{H}(t + \frac{\delta t}{2})\delta t - \frac{1}{2}\hat{H}^2(t + \frac{\delta t}{2})\delta t^2 + \dots]\phi_v(\vec{r}, t). \quad (20)$$

Kad se izračuna evolucija do željenog trenutka t' , gustoća stanja se standardno dobije relacijom $\rho(\vec{r}, t') = \sum_v |\phi_v(\vec{r}, t')|^2$.

Računanje optičkog spektra se nastavlja na DFT račun osnovnog stanja kojim dobivamo Kohn-Shamove valne funkcije. Sustav se perturbira malom impulsnom smetnjom, tj. vremenski ovisnim potencijalom $\delta V_{ext}(\vec{r}, t) = -\kappa z \delta t$, što je ekvivalentno davanju malog impulsa κ elektronima i vodi do stvaranja dipolnog momenta za izabrani pravac polarizacije z [44]. Valne funkcije elektrona u trenutku $t = \delta t$ postaju $\psi_i(\vec{r}, \delta t) = e^{i\kappa z} \psi_i(\vec{r}, 0)$. Smetnja

se zatim isključuje, a valne funkcije se propagiraju u okviru TDDFT-a. Istovremeno pratimo evoluciju dipolnog momenta $\vec{d}(t) = -e \int \rho(\vec{r}, t) \vec{r} d\vec{r}$ čiji Fourierov transformat daje dinamičku polarizabilnost $\alpha(\omega) = \frac{1}{\kappa} \int e^{i\omega t} [\vec{d}(t) - \vec{d}(0)] dt$. Fotoapsorpcijski udarni presjek povezan je s dinamičkom polarizabilnošću relacijom:

$$S(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \text{Im} \alpha(\omega). \quad (21)$$

Ova funkcija opisuje optičku apsorpciju te izračunavanjem (21) za željeni raspon frekvencija dobivamo apsorpcijski spektar u dipolnoj aproksimaciji.

2 Hipoteza

Cilj ovog rada je ispitati jesu li heteroatomski PAH potencijalni nosioci DIB linija, te u okviru toga odrediti optički spektar proflavina. Na temelju spektra vodene otopine proflavina očekuje se da i proflavin u plinovitoj fazi ima jake apsorpcijske linije u optičkom dijelu spektra, području u kojem se javlja većina DIB linija.

3 Metode rada

Optički spektar proflavina računat je u okviru vremenski ovisne teorije funkcionala gustoće. Budući se očekuje da je velik dio molekula u ISM ioniziran, posebno su razmatrana tri slučaja: neutralni proflavin, pozitivno i negativno nabijeni proflavin. Spektri su određeni na energijskoj skali od 0 do 20 eV.

Numerički proračuni vršeni su pomoću Octopusa [42, 45], programskog paketa za rješavanje DFT i TDDFT jednadžbi, s posebnim naglaskom na TDDFT baziran na primjeni realnog prostora i pseudopotencijala. Octopus radi s reprezentacijama funkcija u realnom prostoru zbog lakše paralelizacije izračuna i mogućnosti adaptacije rezolucije u svakom dijelu prostora. U sklopu Octopusa koristi se nekoliko većih numeričkih biblioteka kao što su LAPACK/BLAS [46], GSL [47] i FFTW [48].

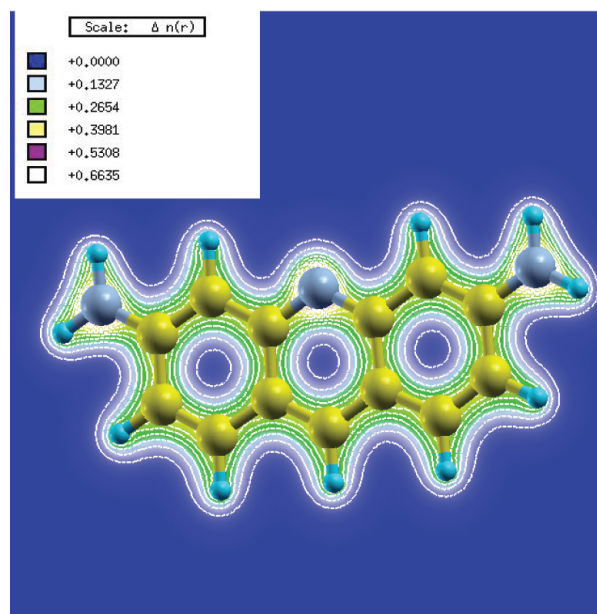
Korištena je LDA aproksimacija i Perdew-Zungerov funkcional izmjene i korelacije [49]. Iako LDA često nije toliko uspješna u računanju strukturnih i energijskih karakteristika materijala kao GGA ili hibridni funkcionali, pri određivanju apsorpcijskih spektara se dobivaju podjednako dobri rezultati kao u ostalim aproksimacijama [50]. Stoga je zbog veće numeričke stabilnosti odabrana LDA aproksimacija u Perdew-Zungerovoj parametrizaciji. U daljnjem radu na proflavinu planiramo istražiti utjecaj promjene funkcionala izmjene i korelacije na položaj spektralnih linija važnih za identifikaciju proflavina kao DIB nosioca. Spektri dobiveni TDDFT metodama se često vrlo dobro slažu s eksperimentalnim podacima, a značajnija odstupanja se javljaju samo za velike periodičke sustave i situacije s prijenosom naboja, što nije naš slučaj.

Fizikalne veličine se u Octopusu računaju na rešetci u realnom prostoru koja je u ovom slučaju imala konstantan razmak među čvorovima od 0.13 Å. Ulazni podaci uključuju i koor-

dinate atoma u proflavinu, preuzete iz Protein Data Bank [51], također korištene za dobivanje Slike 4. Proflavin je modeliran stvaranjem sfernog područja radijusa 4 Å oko svakog atoma. Korišteni su Troullier-Martinsovi [52] pseudopotencijali koji štede računalne resurse modeliranjem glatkog efektivnog potencijala kojim jezgre djeluju na valentne elektrone.

S ovim je postavkama najprije određeno osnovno stanje proflavina, koje je zatim perturbirano i praćena je vremenska evolucija sustava. Kako bi se dobila potpuna informacija o dinamičkoj polarizabilnosti koja određuje optički spektar, na sustav su primijenjene zasebne smetnje u x, y i z smjeru, a onda je izračunata srednja apsorpcija. U vremenskoj evoluciji je odabran funkcional izmjene u adijabatskoj aproksimaciji lokalne gustoće. TDDFT problem je rješavan metodom propagacije u realnom vremenu, dok je operator vremenske evolucije aproksimiran algoritmom prisilne simetrije nakon vremenske inverzije [53]. Vremenski ovisne Kohn-Shamove jednačbe su integrirane uz vremenski korak $\delta t = 0.0012 \hbar / \text{eV} = 0.789855 \text{ as}$. Praćena je evolucija od 10 000 koraka, što iznosi $\sim 7.9 \text{ fs}$.

Daljnja obrada podataka vršena je pomoću programskog paketa Mathematica [54], a spektri su crtani u programu Grace [55]. Slike molekula i raspodjela gustoće elektrona nacrtani su uporabom programa XCrysDen [21].

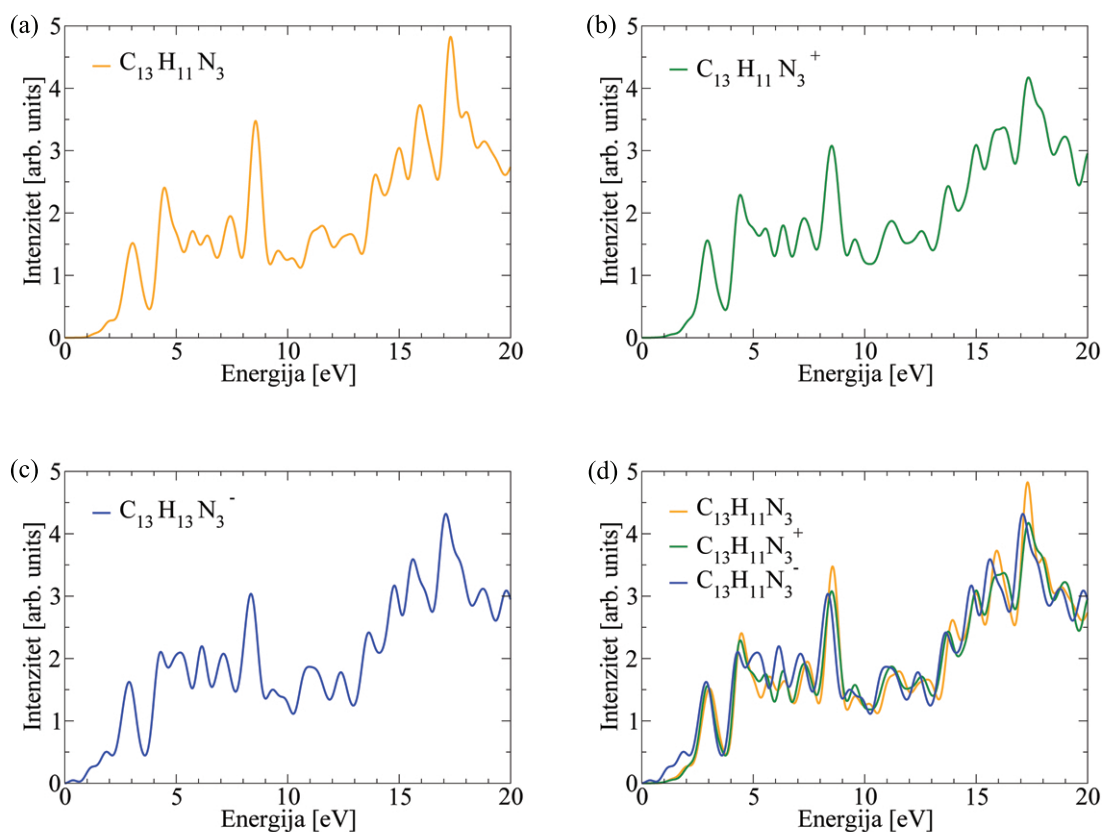


Slika 5: Raspodjela gustoće elektrona $n(r)$ u ravnini molekule proflavina. Bijele linije označavaju područja iste gustoće i crtane su za izvrijednosti $0.3 e/a_0^3$ (gdje je $a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$ Bohrov radijus, a e je naboj elektrona). Atomi dušika su elektronegativniji od ugljikovih te je oko njih gustoća elektronskog oblaka veća. Slika je nacrtana uporabom XCrySDen programa [21].

4 Rezultati

Slika 5 prikazuje raspodjelu gustoće elektrona u molekuli proflavina. Vidi se da je gustoća najveća oko atoma molekule, a udaljavanjem naglo opada. Najveća gustoća postiže se oko atoma dušika, što je u skladu s očekivanjem budući da dušik ima najveću elektronegativnost, odnosno najveću sposobnost privlačenja elektrona. Elektronegativnost atoma u molekuli određuje brojna svojstva kemijske veze, posebno njenu polarnost: što je veća razlika u elektronegativnosti između atoma, to je njihova veza polarnija. Stoga očekujemo da će dopiranje benzenskih prstenova amino skupinom unijeti značajnu razliku i u apsorpcijski spektar proflavina u odnosu na antracen, odgovarajući nedopirani PAH.

Dobiveni apsorpcijski spektri proflavina i jednostruko nabijenih iona prikazani su na Slici 6. U energijskom području od 0 do 20 eV proflavin (Slika 6 (a)) ima nekoliko izraženih apsorpcijskih linija, a općenito apsorpcija jača prema većim energijama. Linije su dosta široke, ali se mogu suziti povećanjem ukupnog vremena propagacije. Pri određivanju spektra metodom propagacije u realnom vremenu širina linije nema fizikalno značenje, a relevantan

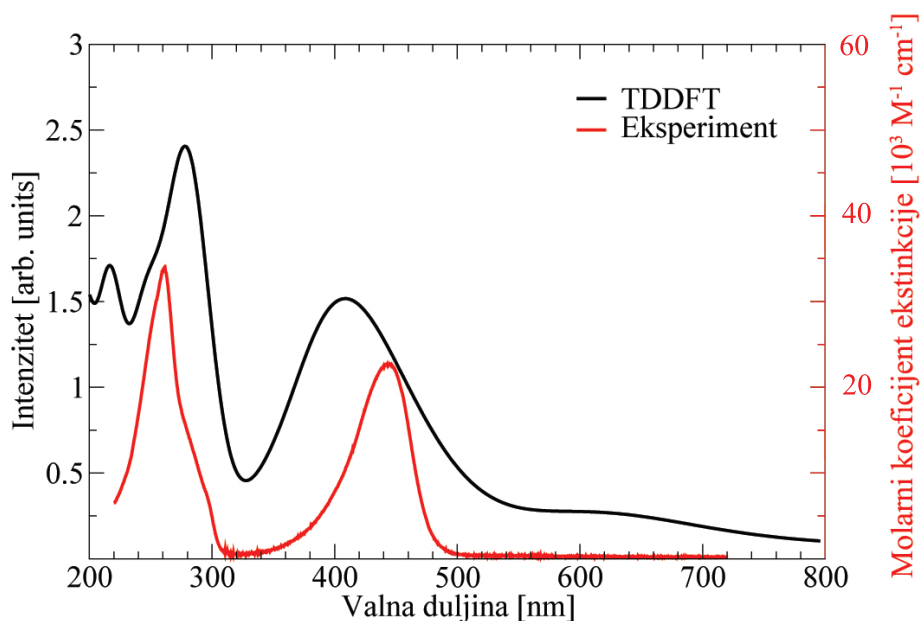


Slika 6: ApSORPCIJSKI spektri proflavina i njegovih iona dobiveni TDDFT računom: (a) neutralni proflavin, (b) kation proflavina, (c) anion proflavina, (d) usporedba spektara.

je položaj maksimuma određene linije.

Spektri ioniziranih molekula proflavina prikazani su na Slikama 6 (b) i 6 (c). Globalno se ponašaju kao i spektar neutralnog proflavina: za isto vrijeme propagacije sadrže spektralne linije iste širine kao i proflavin, te jače apsorbiraju na višim energijama. Glavna razlika među promatranim spektrima na nižim energijama (do ~ 17 eV) je pomak linija iona prema nižim energijama, s tim da su kationske linije bliže neutralnima od anionskih (Slika 6 (d)). Zanimljivo je primijetiti da se anionske i kationske linije pomiču u istu stranu. Prema višim energijama se kationske linije sve više približavaju neutralnima, da bi na ~ 17 eV bile pomaknute na suprotnu stranu prema višim energijama. Druga značajna razlika ionskih spektara u odnosu na neutralan proflavin je manja izražajnost jačih linija, a relativno jačanje slabijih.

Kako bi ispitali valjanost TDDFT metode dobivanja optičkih spektara, izračunati spek-



Slika 7: Usporedba optičkog područja eksperimentalno dobivenog spektra vodene otopine proflavina [56] i spektra dobivenog teorijskim proračunom u ovom radu za neutralnu molekulu proflavina u vakuumu.

tar neutralnog proflavina uspoređen je s eksperimentalnim spektrom vodene otopine proflavina s $\text{pH}=7.0$ [56]. Promatrano je područje valnih duljina od 200 nm do 800 nm koje je najznačajnije za pronalaženje potencijalnih DIB linija, a rezultat je prikazan na Slici 7. Maksimumi dviju najjačih linija u optičkom dijelu spektra se dobro slažu. Odstupanja od 20 nm i 35 nm su posljedica dobivanja spektara u različitim medijima (voda i vakuum), te neodređenosti u eksperimentalnom mjerenju spektra i numeričkih pogrešaka u teorijskom računu. Ova analiza pokazuje da se TDDFT metodama mogu dobiti spektri usporedivi s eksperimentalnim.

Tablica 2: Usporedba izračunatih spektralnih linija proflavina i njegovih iona sa poznatim DIB linijama i njihovim FWHM [8–10].

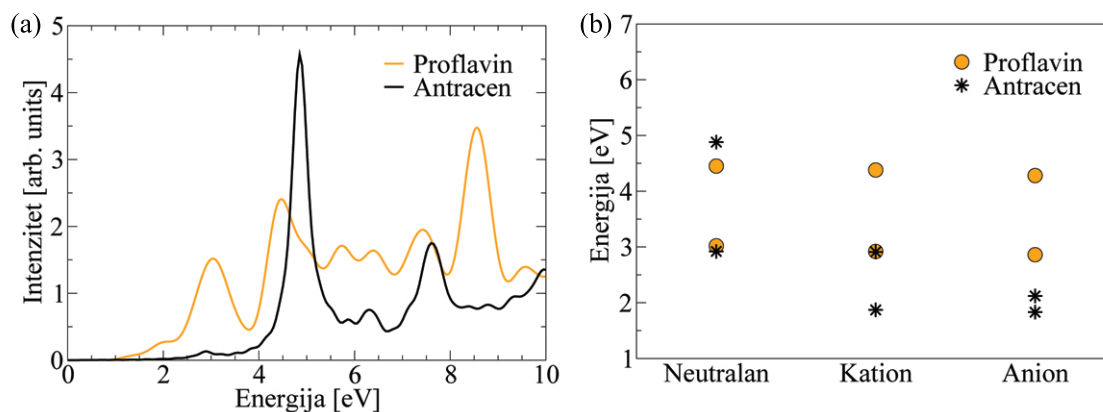
Stanje	Linije (Å)	DIB (Å)	FWHM (Å)
neutralan	4079.6	4067.1	15.0
	2778.6		
kation	4221.4	4177.6	23.0
	2809.5		
anion	4303.1	4430.1	12.3
	2885.4		

5 Rasprava

Izračunati optički spektri proflavina i njegovih iona pokazuju da sve tri molekule sadrže jake apsorpcijske linije u optičkom dijelu spektra. U Tablici 2 su prikazane valne duljine tih linija te najbliže DIB linije s pripadnom vrijednošću FWHM. Najbolje slaganje dobiveno je za neutralan proflavin čija linija u ljubičastom dijelu spektra odstupa od DIB linije 12 Å, što se nalazi unutar njene FWHM vrijednosti. Stoga je neutralni proflavin veoma dobar kandidat za nosioca DIB-a, a konačan zaključak o prisutstvu proflavina u ISM će donijeti usporedba druge jake linije s međuzvjezdanim apsorpcijskim linijama u bliskom UV području. Do sada DIB nisu pronađeni u UV području, ali se zbog njihove važnosti u potvrdi kompleksnih organskih molekula kao nosioca, pokreće novi program potrage na svemirskom teleskopu [57].

Kationska ljubičasta linija je od najbližeg DIB-a udaljena 44 Å, a anionska je od vrlo širokog λ 4430 DIB-a udaljena 127 Å. Ovolike udaljenosti od DIB linija pokazuju da se ioniziran proflavin ne nalazi samostalan u međuzvjezdanom prostoru. Mogućnost da su ioni proflavina dopirani nečistoćama, ili da se nalaze u kombinaciji s drugim spojevima iz ISM će biti ispitana u nastavku istraživanja.

Osim kao kandidat za nosioca DIB-a, proflavin je značajan i kao predstavnik dopiranih PAH-ova, te se usporedbom njegovog apsorpcijskog spektra sa spektrom antracena ($C_{14}H_{10}$, PAH-a s tri benzenska prstena) može ispitati utjecaj dušika na položaj spektralnih linija. Optički spektar antracena dobiven TDDFT proračunom [58] po glavnim karakteristikama



Slika 8: Usporedba proflavina (rezultati ovog rada) i antracena (rezultati iz [58]): (a) apsorpcijski spektri u energijskom rasponu od 0 do 10 eV (vrijednosti intenziteta za antracen su skalirane zbog bolje usporedbe), (b) položaji spektralnih linija ovisno o naboju molekule.

slični spektru proflavina (Slika 8 (a)): sadrži nekoliko izraženih linija na nižim energijama. Detaljnija analiza otkriva razlike u ponašanju tih spektralnih linija. Na Slici 8 (b) su prikazane energije najjačih spektralnih linija (u optičkom dijelu) proflavina i antracena u ovisnosti o naboju molekule. Iako se položaji nekih linija poklapaju, općenito su proflavinske na višim energijama, osim za liniju u intervalu (4-5) eV kod neutralnih molekula. Spektralne linije iona su kod obje molekule pomaknute prema nižim energijama, s tim da je efekt izraženiji kod antracena. Za razliku od antracena čije se ionske linije približavaju, proflavinske ostaju ekvidistantne neovisno o stanju naboja.

6 Zaključci

Policiklični aromatični ugljikovodici su predloženi za nosioce difuznih spektralnih vrpce međuzvezdane tvari zbog stabilnosti u polju međuzvezdanog zračenja i apsorpcije u optičkom dijelu spektra. Ovisno o uvjetima u međuzvezdanom prostoru, PAH-ovi mogu biti neutralni, pozitivno ili negativno ionizirani. Međuzvezdana zastupljenost kemijskih elemenata dopušta mogućnost da su nosioci DIB linija, uz ugljik i vodik, građeni i od atoma dušika. U tu kategoriju ulazi proflavin $C_{13}H_{11}N_3$, molekula po strukturi slična PAH-u antracenu $C_{14}H_{10}$.

U ovom radu su primjenom vremenski ovisne teorije funkcionala gustoće izračunati apsorpcijski spektri proflavina i njegovih iona u energijskom rasponu od 0 do 20 eV. U optičkom dijelu spektra se nalaze dvije jake linije koje su kod iona pomaknute prema nižim energijama. Jedna linija neutralnog proflavina se nalazi unutar FWHM vrijednosti poznate DIB linije, dok za ione nisu postignuta značajnija slaganja s opaženim DIB-ovima.

Pokazano je da spektar proflavina ima općenite karakteristike spektra PAH-a antracena, no na položaj individualnih linija utječu i elektronegativniji atomi dušika. Zbog toga se prve linije u spektru proflavina pojavljuju na nižim energijama nego kod antracena. Utjecaj atoma dušika vidi se i u ponašanju ionskih linija koje se kod antracena približavaju u odnosu na neutralne, dok kod proflavina zadržavaju jednak razmak.

Prema rezultatima ovog rada neutralni proflavin je potencijalni nosioc DIB-a. Konačnu odluku će donijeti još kvalitetnije određen spektar i usporedba s međuzvezdanim spektralnim linijama u širem rasponu. Ioni proflavina nisu toliko uvjerljivi kandidati, no ostaje neistražena mogućnost da u kombinaciji s drugim molekulama u međuzvezdanim oblacima uzrokuju DIB linije.

Literatura

- [1] Carroll, B.W., Ostlie, D.A.: *An Introduction to Modern Astrophysics*, Pearson Education, Addison-Wesley, San Francisco (2007)
- [2] Tennyson, J.: *Astronomical spectroscopy: An Introduction to the Atomic and Molecular Physics of Astronomical Spectra*, Imperial College Press, London (2005)
- [3] Taylor, J. G.: *Interstellar Organic Matter in Meteorites*,
URL <http://www.psrd.hawaii.edu/May06/meteoriteOrganics.html> (2006)
- [4] Sarre, P.J.: *Organic compounds as carriers of the diffuse interstellar bands*, Organic Matter in Space, Proceedings IAU Symposium No. 251, 49 - 56 (2008)
- [5] Sarre, P.J.: *The diffuse interstellar bands: A major problem in astronomical spectroscopy*, Journal of Molecular Spectroscopy 236, 1-10 (2006)
- [6] Herbig, G.H.: *The diffuse interstellar bands*, Annual Review of Astronomy and Astrophysics 33, 19-73 (1995)
- [7] Gnaciński, P., Sikorski, J.K., Galazutdinov, G.A.: *Electron density and carriers of the diffuse interstellar bands*, Astronomy & Astrophysics 469, 201-206 (2007)
- [8] Jenniskens, P., Désert, F.-X.: *A survey of diffuse interstellar bands (3800-8680 Å)*, Astronomy & Astrophysics Supplement Series 106, 39-78 (1994)
- [9] Krełowski J., Sneden C., Hiltgen D.: *A Survey of Weak Diffuse Interstellar Bands in Selected Ranges between 5600 and 7000 Å*, Planetary and Space Science 43, 1195-1203 (1995)
- [10] Jenniskens P., Porceddu I., Benvenuti P., Desert F.-X.: *Diffuse interstellar bands: resolved rotational band structure at 5850 Å*, Astronomy & Astrophysics 313, 649-656 (1996)
- [11] Cordiner, M.A., Cox, N.L.J., Trundle, C., Evans, C.J., Hunter, I., Przybilla, N., Bresolin, F., Salama, F.: *Detection of diffuse interstellar bands in M31*, Astronomy & Astrophysics, 480, L13-L16 (2008)

- [12] Tielens, A.G.G.M.: *The physics and chemistry of interstellar medium*, Cambridge University Press, Cambridge (2005)
- [13] Moutou, C., Krelowski, J., d'Hendecourt, L., Jamroszczak, J.: *On correlations between diffuse interstellar bands*, *Astronomy & Astrophysics* 351, 680-688 (1999)
- [14] Shapiro, P.R., Holcomb, K.A.: *On the dust grain hypothesis for the diffuse interstellar bands*, *Astrophysical Journal* 310, 872-888 (1986)
- [15] Unsöld, A.: *Zur Deutung der interstellaren Absorptionsbänder*, *Zeitschrift für Astrophysik* 56, 221-238 (1963)
- [16] Martin, P.G., Angel, J.R.P.: *A study of interstellar polarization at the $\lambda\lambda$ 4430 and 5780 features in HD 183143*, *Astrophysical Journal* 188, 517-522 (1974)
- [17] Snow, T.P., Seab, C.G.: *Diffuse band profiles in the spectrum of HD 29647: evidence for a molecular origin?*, *Astrophysical Journal* 382, 189-192 (1991)
- [18] Ehrenfreund, P., Foing, B.H.: *Resolved profiles of diffuse interstellar bands: evidence for rotational contours of gas-phase molecules*, *Astronomy & Astrophysics* 307, L25-L28 (1996)
- [19] Fulara, J., Krelowski, J.: *Origin of diffuse interstellar bands: spectroscopic studies of their possible carriers*, *New Astronomy Review* 44, 581-597 (2000)
- [20] Astrobiology Magazine, *We Are All Made of Stars*, URL <http://astrobio.net>, February 28 (2003)
- [21] Kokalj, A.: *Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale*, *Computational Materials Science* 28, 155-168 (2003), URL <http://www.xcrysden.org>
- [22] Allamandola, L.J., Hudgins, D.M., Bauschlicher, C.W. Jr., Langhoff, S.R.: *Carbon chain abundance in the diffuse interstellar medium*, *Astronomy & Astrophysics* 352, 659-664 (1999)

- [23] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C. Curl, R.F., Smalley, R.E.: *C₆₀: Buckminsterfullerene*, Nature 318, 162-163 (1985)
- [24] Salama, F., Galazutdinov, G.A., Krełowski, J., Allamandola, L.J., Musaev, F.A.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons and the diffuse interstellar bands: a survey*, Astrophysical Journal 526, 265-273 (1999)
- [25] Iglesias-Groth, S., Manchado, A., García-Hernández, D.A., González Hernández, J.I., Lambert, D.L.: *Evidence for the naphthalene cation in a region of the interstellar medium with anomalous microwave emission*, The Astrophysical Journal 685, L55-L58 (2008)
- [26] Hudgins, D.M., Bauschlicher, C.W., Allamandola, L.J.: *Variations in the peak position of the 6.2 μm interstellar emission feature: a tracer of N in the interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon population*, Astrophysical Journal 632, 316-332 (2005)
- [27] Achari, A., Neidle, S.: *Nucleic acid binding drugs. II. Proflavine free base*, Acta Crystallographica B32, 2537-2539 (1976)
- [28] O'Neill, M.J. (ed.): *The Merck index - An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*, 13th edition, Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc. 2001
- [29] Jones, A., Neidle, S.: *The crystal and molecular structure of proflavine hemisuphate hydrate*, Acta Crystallographica B31, 1324-1333 (1975)
- [30] DeJong E.S., Chang C.E., Gilson M.K., Marino, J.P.: *Proflavine acts as a Rev inhibitor by targeting the high-affinity Rev binding site of the Rev responsive element of HIV-1*, Biochemistry 42(26), 8035-8046 (2003)
- [31] Jain, S.S., Anet, F.A.L., Stahle, C.J., Hud, N.V.: *Enzymatic behavior by intercalating molecules in a template-directed ligation reaction*, Angewandte Chemie International Edition 43, 2004-2008 (2004)
- [32] Kittel, C.: *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (2004)
- [33] Fox, M.: *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, Oxford (2001)

- [34] Bernholc, J.: *Computational materials science: the era of applied quantum mechanics*, Physics Today, 29-35 September (1999)
- [35] Koch, W., Holthausen, M.C.: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim (2001)
- [36] Hohenberg, P., Kohn, W.: *Inhomogeneous electron gas*, Physical Review 136 3B, B864-B871 (1964)
- [37] Kohn, W., Sham, L.J.: *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Physical Review 140 4A, A1133-A1138 (1965)
- [38] Curtiss, L.A., Raghavachari, K., Trucks, G.W., Pople, J.A.: *Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds*, Journal of Chemical Physics 94, 7221-7230 (1991)
- [39] Fiolhais, C., Nogueira, F., Marques, M.: *A Primer in Density Functional Theory*, Springer, Berlin (2003)
- [40] Runge, E., Gross, E.K.U.: *Density-functional theory for time-dependent systems*, Physical Review Letters 52, 997-1000 (1984)
- [41] Rocca, D.: *Time-Dependent Density Functional Perturbation Theory*, Ph.D. thesis, International School for Advanced Studies (SISSA), Trieste (2007)
- [42] Castro, A., Appel, H., Oliviera, M., Rozzi, C.A., Andrade, X., Lorenzan, F., Marques, M.A.L., Gross, E.K.U., Rubio, A.: *Octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory*, Phys. Stat. Sol. B 243, 2465-2488 (2006)
- [43] Sakurai, J.J.: *Modern Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading (1994)
- [44] Yabana, K., Bertsch, G.F.: *Time-dependent local-density approximation in real time* Physical Review B 54, 4484-4487 (1996)
- [45] Bilalbegović, G.: *Carbonyl sulphide under strong laser field: time-dependent density functional theory*, The European Physical Journal D 49, 43-49 (2008)

- [46] Netlib, URL <http://www.netlib.org/>
- [47] GSL - GNU Scientific Library, URL <http://www.gnu.org/software/gsl/>
- [48] FFTW, URL <http://www.fftw.org/>
- [49] Perdew, J.P., Zunger, A.: *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*, Physical Review B 23, 5048-5078 (1981)
- [50] Marques, M.A.L., López, X., Varsano, D., Castro, A., Rubio, A.: *Time-dependent density-functional approach for biological chromophores: the case of the green fluorescent protein*, Physical Review Letters 90, 258101-4 (2003)
- [51] Protein Data Bank, URL <http://www.pdb.org/pdb/home/home.do>
- [52] Troullier, N., Martins, J.L.: *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*, Physical Review B 43, 1993-2006 (1991)
- [53] Castro, A., Marques, M.A.L., Rubio, A.: *Propagators for the time-dependent Kohn-Sham equations*, Journal of Chemical Physics 121, 3425-3433 (2004)
- [54] Wolfram Research, Mathematica, URL <http://www.wolfram.com/>
- [55] Grace, URL <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>
- [56] PhotochemCAD Spectra: Proflavin, pH 7, URL <http://tinyurl.com/c915g6>
- [57] Snow, T.P.: *Observing ultraviolet signatures of interstellar organics with the Hubble Space Telescope*, Organic Matter in Space, Proceedings IAU Symposium No. 251, 63-66 (2008)
- [58] Mallocci, G., Mulas, G., Cappellini, G., Joblin, C.: *Time-dependent density functional study of the electronic spectra of oligoacenes in the charge states -1, 0, +1, +2*, Chemical Physics 340, 43-58 (2007)

Zahvale

Rezultati opisani u ovom radu su dobiveni uporabom računalnog klastera Isabella (URL <http://www.srce.hr/isabella>). Zahvaljujem se Sveučilišnom računskom centru (SRCE) koji omogućava znanstveno-istraživački rad studenata na računalnim sustavima za napredno računarstvo.

Sažetak

Ana Bonaca

Difuzne spektralne vrpce međuzvezdane tvari: optički spektar proflavina

Početak XX stoljeća otkrivene su prve linije difuznih spektralnih vrpca međuzvezdane tvari. Do danas ih je izmjereno više od 300 u različitim doglednicama unutar naše galaksije. Nakon 90-ak godina istraživanja i intenzivnog razvoja znanosti još se ne zna porijeklo tih linija. Predloženi su, analizirani i često potpuno ili djelomično odbačeni različiti nosioci: procesi na površinama zrnaca astrofizičke prašine, pobuđena stanja ugljikovih lanaca, fule-rena te mnogih drugih nanostrukture i molekula. U ovom radu je istražena mogućnost da je molekula proflavina ($C_{13}H_{11}N_3$) odgovorna za nastajanje nekih difuznih spektralnih linija međuzvezdane tvari. Uporabom vremenski ovisne teorije funkcionala gustoće izračunati su optički spektri proflavina i njegovih iona u vakuumu. Rezultati za neutralan proflavin se slažu s eksperimentalnim mjerenjima optičkog spektra proflavina u vodenoj otopini. U svim dobivenim spektrima ističu se dvije apsorpcijske linije: jedna u vizualnom, a druga u bliskom ultraljubičastom dijelu spektra. Najznačajnije slaganje s opaženim difuznim vrp-
cama međuzvezdane tvari pokazuje linija proflavina u ljubičastom dijelu spektra koja upada u FWHM opažene linije. To svrstava proflavin među potencijalne nosioce. Ovaj rezultat je posebno značajan jer pokazuje mogućnost da su molekule iz klase do sada slabo razmatranih spojeva, koji pored ugljika i vodika sadrže dušik, povezane s nastankom difuznih spektralnih vrpca međuzvezdane tvari.

Ključne riječi: difuzne spektralne vrpce međuzvezdane tvari, proflavin, vremenski ovisna teorija funkcionala gustoće

Summary

Ana Bonaca

Diffuse interstellar bands: the optical spectrum of proflavine

First diffuse interstellar bands (DIB) were discovered in the beginning of XX century. Today there are more than 300 known DIBs found in different lines of sight throughout our galaxy. After 90 years of research and great developments in science and technology, origins of DIBs are still unknown. During the years of research many different carriers were suggested, analyzed, and often completely or partially rejected. Among these are: processes on surfaces of dust grains, excited states of carbon chains, fullerenes and other nanostructures and molecules. Here we examine the possibility that proflavine molecule ($C_{13}H_{11}N_3$) is connected to some of DIBs. Optical spectra of both proflavine and its ions in vacuum were calculated using the time-dependent density functional theory. Results for a neutral proflavine are in agreement with the laboratory absorption spectrum of a proflavine dissolved in water. All calculated spectra are characterized with two strong absorption lines: the first one in visual, the second one in near-UV. The best match with observed DIBs is achieved for the violet line of a neutral proflavine, which lies within FWHM of a known DIB. This makes proflavine a potential DIB carrier. A special importance of this result comes from the possibility that molecules in this class of up until now scarcely investigated compounds, which besides carbon and hydrogen also contain nitrogen, are connected with the origin of diffuse interstellar bands.

Keywords: diffuse interstellar bands, proflavine, time-dependent density functional theory