

УДК 524.5

О ДИССОЦИАЦИИ АДСОРБИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КОСМИЧЕСКОЙ ПЫЛИ

© 2019 г. М. С. Мурга^{1,2*}, В. Н. Варакин², А. В. Столяров², Д. З. Вибе¹

¹Институт астрономии РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Поступила в редакцию 30.10.2018 г.; после доработки 27.11.2018 г.; принята к публикации 27.11.2018 г.

Результаты лабораторных масс-спектрометрических исследований лазерно-индуцированной диссоциации молекул простейших ароматических углеводородов, адсорбированных на кварцевой подложке в условиях глубокого вакуума и низких температур, адаптированы к физико-химическим условиям областей активного звездообразования в молекулярных облаках. Выявлены основные особенности протекания процесса фотолиза физически адсорбированных молекул в сравнении с фотодиссоциацией изолированных молекул в газовой фазе. Проанализирована релевантность процесса молекулярной фотолитической десорбции к реальным условиям в межзвездной среде, а именно к условиям в фотодиссоциационных областях. Показано, что фотодиссоциация адсорбированного бензола происходит по другим каналам и с существенно меньшей эффективностью, чем в газовой фазе. Процесс фотодиссоциации ароматических углеводородов, адсорбированных на поверхности межзвездных пылинок, не может вносить существенного вклада в содержание наблюдаемых в межзвездной среде малоатомных углеводородов.

DOI: 10.1134/S0004629919080048

1. ВВЕДЕНИЕ

Спектральные наблюдения туманностей в инфракрасной (ИК) области привели к обнаружению эмиссионных полос на длинах волн 3–20 мкм. Позже выяснилось, что они генерируются не только в туманностях, но и в более диффузной межзвездной среде (МЗС) [1–3]. Сейчас наиболее распространено предположение о том, что за появление этих (до сих пор однозначно не идентифицированных) полос ответственны колебания молекул полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) большого размера [4, 5]. В разреженной среде диффузных облаков изолированные молекулы ПАУ находятся исключительно в газовой фазе, тогда как в плотных межзвездных облаках они могут оседать на поверхности крупных космических пылинок вместе с другими химическими соединениями, образуя органические мантии [6, 7].

Наиболее яркое излучение ПАУ наблюдается в так называемых фотодиссоциационных областях (ФДО), представляющих собой интерфейсные области на периферии плотных молекулярных облаков, освещенных ультрафиолетовым излучением близких массивных звезд. В этих областях, помимо

химически устойчивых многоатомных ПАУ, наблюдаются также активные углеводородные радикалы (обладающие неспаренным электроном), например C_2H , C_3H_2 и др. [8, 9]. Одним из источников этих малоатомных химически активных фрагментов может являться разрушение (диссоциация и диссоциативная ионизация) молекул ПАУ под воздействием интенсивного ультрафиолетового (УФ) и вакуумного УФ (ВУФ) излучения.

Фотостабильность ароматических соединений, включая ПАУ, в газовой фазе изучалась неоднократно [10–14]. Было показано, что изолированные молекулы с количеством атомов углерода менее 40–50 в условиях МЗС нестабильны, а более крупные ПАУ в результате взаимодействия с УФ фотонами преимущественно теряют только атомы водорода или ионизируются [15]. В фотодиссоциационных областях молекулы ПАУ могут быть распределены между газовой фазой и органическими мантиями пылинок. В этом случае мощное поле УФ и ВУФ излучения массивных звезд действует не только на газофазные молекулы ПАУ, но также и на молекулы ПАУ, адсорбированные на поверхности космической пыли, однако результат этого воздействия менее ясен.

*E-mail: murga@inasan.ru

Наблюдаемое в областях звездообразования значительное содержание сложных органических молекул, которое не может быть объяснено газо-фазными реакциями, привело к предположению, что за их появление отвечают процессы на поверхностях пылинок, в том числе фотохимические. Лабораторные исследования фотохимических (фотоиндуцированных) реакций в астрофизических льдах (например [16–18]) показывают, что, как правило, сечения фотодиссоциации адсорбированных молекул оказываются существенно ниже соответствующих сечений тех же молекул в газовой фазе [19]. В значительной степени это может быть связано с тем, что в мантии фрагменты диссоциировавшей молекулы могут эффективно рекомбинировать с восстановлением исходной молекулы.

В данной работе мы рассматриваем другой фактор, влияющий на фотостабильность ряда адсорбированных молекул. К настоящему времени на Химическом факультете Московского государственного университета проведена серия лабораторных экспериментов по изучению фотоустойчивости адсорбированных молекул простейших ароматических углеводородов, например, бензола [20], хлорбензола [21] и толуола [22], к мощному лазерному УФ излучению. В этих экспериментах было установлено, что адсорбированные молекулы гораздо устойчивее газофазных аналогов из-за передачи избытка внутренней энергии фотовозбужденной молекулы подложке (субстрату) путем быстрой внутримолекулярной релаксации. Кроме того, на основании высокочувствительных масс-спектрометрических измерений был сделан вывод, что при существенном усилении светового потока физически адсорбированные ароматические углеводороды могут эффективно фотодиссоциировать, становясь дополнительным источником активных молекулярных компонентов (радикалов и ионов) в газовой фазе.

Описанные особенности фотолитических процессов (фотоиндуцированной диссоциации) с участием адсорбированных молекул не учитываются в современных астрохимических моделях. Как правило, предполагается, что в твердой фазе фотолитиз происходит с теми же скоростями и продуктами, что и в газовой фазе. Очевидно, это делает результаты астрохимического моделирования менее достоверными. Уточнение моделей требует проведения лабораторных исследований и адаптации их результатов к условиям МЗС. Главной задачей данной работы явилась адаптация результатов лабораторных экспериментов по изучению лазерно-индуцированной диссоциации адсорбированных ароматических углеводородов к реальным условиям МЗС, а именно к условиям ФДО.

2. ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ДИССОЦИАЦИЯ АДОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

Мы опирались на результаты экспериментов по лазерно-индуцированной диссоциации адсорбированных молекул, проведенных на кафедре лазерной химии Химического факультета МГУ [20]. Моно-слои молекул бензола на поверхности плавленого кварца, охлажденной жидким азотом до температуры ~ 100 К, создавались при давлении 2×10^{-5} Па за время 10 с. Подложка с физически адсорбированными молекулами бензола облучалась импульсным излучением эксимерного KrF-лазера (длина волны $\lambda = 248$ нм, длительность импульса $\Delta t_{\text{л}} = 20$ нс) с плотностью энергии $F_{\text{л}}$, которая варьировалась в диапазоне от 20 до 120 мДж см $^{-2}$. Этой энергии было достаточно, чтобы вызвать как диссоциацию молекул бензола, так и десорбцию продуктов диссоциации. Следует отметить, что использование лазерного излучения не является принципиальным. В условиях проведенного эксперимента фотодиссоциация вызывается поглощением индивидуальных фотонов, поэтому когерентность излучения не играет роли. Лазерное излучение используется и в других экспериментах, имеющих астрохимический контекст (см., напр., [23, 24]).

Идентификация и измерение относительного выхода десорбированных фрагментов фотодиссоциации осуществлялись с помощью квадрупольного масс-спектрометра Ribeg QMM-17, расположенного в 38 мм от поверхности подложки. В масс-спектрометре фрагменты ионизовались электронами с энергией 70 эВ, и далее анализировалось их распределение по массам.

Были зафиксированы масс-спектрометрические сигналы от атома водорода H, фенил-радикала C $_6$ H $_5$, молекул ацетилена C $_2$ H $_2$ и этилена C $_2$ H $_4$, что свидетельствует об отрыве атома H от бензольного кольца, а также о разрыве этого кольца. Были измерены зависимости масс-спектрометрических сигналов фрагментов бензола от плотности энергии лазерного излучения, которые хорошо описывались степенными законами с показателями $n \approx 3$. Предложенный механизм диссоциации адсорбированных молекул включал двухфотонное возбуждение молекул на высокий колебательный уровень электронного состояния в квазиконтинууме; заметное удлинение разрываемой молекулярной связи (и частичная колебательная релаксация молекулы); переход молекулы в разлетное электронное состояние вне квазиконтинуума при вынужденном испускании фотона. Последний процесс происходил, когда в ходе колебательной динамики молекула оказывалась в состоянии с энергией, превышающей энергию в какой-нибудь точке на разлетной

потенциальной кривой точно на величину энергии лазерного фотона. При этом энергия в этой точке мало отличалась от энергии диссоциации связи. В результате фрагменты обладали малыми кинетическими энергиями (десятки мэВ). Представленный механизм объясняет диссоциацию внутримолекулярных связей с энергией меньше энергии фотона. Этот механизм диссоциации базируется на возбуждении молекул в разлетное состояние при больших длинах внутримолекулярных связей. В отличие от газофазных молекул, где фрагментация молекул может происходить через преддиссоциацию или “горячие” колебательные состояния, быстрая колебательная релаксация с резонансной передачей энергии поверхности препятствует осуществлению таких механизмов в адсорбированных молекулах. Их диссоциация требует возбуждения разлетных состояний. Наличие минимумов в кривых потенциальной энергии приводит к попаданию возбужденных молекул в эти минимумы в ходе колебательной релаксации. Причиной отсутствия состояний с монотонно уменьшающейся потенциальной энергией (чисто разлетных состояний) в области квазиконтинуума служит запрет на пересечение состояний с одинаковой симметрией. Прямое фотовозбуждение разлетных состояний вне квазиконтинуума из равновесного основного состояния часто оказывается неэффективным из-за симметрии разлетного состояния.

Оказалось, что при лазерном облучении физически адсорбированных молекул бензола атомов водорода образуется в 3 раза больше, чем молекул ацетилена. При плотности энергии излучения K_rF-лазера 40 мДж см⁻² сигнал для атомов водорода S_H был равен 2.7×10^{12} атом см⁻², а для молекул ацетилена $S_{C_2H_2} = 0.9 \times 10^{12}$ молекул см⁻². При плотности адсорбированных молекул бензола $S_0 = 1.3 \times 10^{14}$ см⁻² это означает, что примерно 0.7% молекул бензола продиссоциировало с образованием ацетилена и 2.1% — с образованием атомарного водорода и фенил-радикала. При этом молекул водорода зарегистрировано не было. Их образованию предшествует изомеризация бензола — группировка двух атомов водорода на одном из атомов углерода [25], которая в адсорбированном состоянии затруднена из-за фиксации молекулы на поверхности.

Десорбция молекул бензола происходила в результате нагрева плавленого кварца при поглощении излучения поверхностными дефектами. Эти электронные дефекты, а также микротрещины на поверхности формируются из-за воздействия мощного лазерного излучения. Аналогичными особенностями могут характеризоваться и поверхности пылинок в МЗС, где дефекты могут как присутствовать изначально, так и образовываться под

действием высокоэнергетических частиц и излучения.

3. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ФОТОДИССОЦИИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ КОСМИЧЕСКОЙ ПЫЛИ

Обычно в астрохимии считается, что поверхностные реакции протекают аналогично газофазным [26]. Однако при диссоциации газофазных ПАУ основными продуктами являются атомы и молекулы водорода, а также ацетилен [10], при этом выход молекулярного водорода выше, чем выход ацетилена. В эксперименте же с адсорбированными молекулами бензола в качестве основных продуктов распада наблюдались атомарный водород и ацетилен. Были также обнаружены другие молекулярные соединения, но не наблюдался молекулярный водород. Это указывает, что фотодиссоциация газофазных и адсорбированных молекул протекает не только с разными скоростями, но и по другим каналам распада, поэтому непосредственно использовать данные о механизме и скоростях газофазных реакций для поверхностной химии некорректно.

Поверхность потенциальной энергии для основного (минимального по энергии) электронного состояния физически адсорбированных молекул, по-видимому, практически совпадает с аналогичным состоянием изолированной молекулы в газовой фазе, тогда как высоко возбужденные электронные состояния адсорбированных молекул и молекулярных кластеров (в полислоном покрытии) могут, согласно квантово-химическим расчетам электронной структуры, претерпевать существенные изменения, приводящие к образованию так называемых супрамолекулярных комплексов, в частности, молекулярных димеров. Эти комплексы характеризуются:

- значительным увеличением плотности электронно-колебательных состояний (квазиконтинуум) и значительным ускорением внутримолекулярной релаксации (за счет снятия ограничений на правила отбора и образования многочисленных энергетических резонансов с колебаниями кристаллической решетки подложки);
- ослаблением энергии межатомной связи, что, возможно, приводит к понижению порога диссоциации и ионизации, а иногда и к увеличению вероятностей электронных переходов;
- разогревом очень тонкого поверхностного слоя субстрата излучением и тепловой десорбцией молекул.

Лабораторные эксперименты также указали на очень низкую кинетическую скорость разлета продуктов фотолитической диссоциации по сравнению с аналогичными компонентами газовой диссоциации, что неминуемо ведет к химической инертности образующихся нейтральных частиц из-за невозможности преодоления ими соответствующих активационных барьеров. Следует, впрочем, отметить, что повышенная реактивность продуктов газовой фотолитической диссоциации в астрохимических моделях также не учитывается.

Для адаптации лабораторных исследований к условиям в МЗС важно также учитывать толщину осажденного молекулярного слоя, так как параметры процессов фотодиссоциации для монослойных и полислойных покрытий заметно различаются. Полислойное покрытие неустойчиво к УФ-облучению, так как фотовозбуждение молекул приводит к удлинению их внутримолекулярных связей и разрыву слабых межмолекулярных связей с невозбужденными молекулами, в результате чего происходит десорбция отдельных молекул и (или) молекулярных кластеров, тогда как десорбция молекул из монослойного покрытия происходит по термическому механизму. Дальнейшая фотодиссоциация десорбированных частиц аналогична газовой диссоциации [22]. В условиях МЗС преобладают именно полислойные покрытия, которые состоят из многих молекулярных компонентов. В состав ледяных мантий пылевых частиц входят вода, метанол, аммиак, углекислый газ и другие соединения, поэтому для повышения релевантности лабораторных экспериментов необходимо максимально полно воссоздать состав мантии межзвездной пыли, чтобы моделировать процессы фотодиссоциации ароматических молекул внутри реального химического окружения.

Ароматические соединения в МЗС, вероятно, существенно крупнее бензола. До сих пор ни одна конкретная молекула ПАУ однозначно в МЗС не идентифицирована, но наблюдаемые полосы очень близки к спектрам ПАУ с числом атомов углерода 40–100 и с компактной структурой, и набор из 40–50 таких ПАУ способен объяснить наблюдаемый ИК-спектр [27]. Таким образом, предполагаемые межзвездные ПАУ значительно больше и устойчивее бензола, и в адсорбированном состоянии они, возможно, не диссоциируют с той же эффективностью, что и бензол. Однако все это относится, главным образом, к ПАУ в диффузной среде. ПАУ, образующиеся в молекулярных облаках [28] и входящие в состав мантий пылевых частиц, имеют небольшие размеры, и для них результаты описанного выше лабораторного эксперимента становятся релевантными (при условии, что они попадают в зону действия источника ультрафиолетового излучения).

4. ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ФОТОДИССОЦИАЦИИ В МЕЖЗВЕЗДНОЙ СРЕДЕ

Межзвездное поле излучения (interstellar radiation field, ISRF) существенно отличается от излучения эксимерного KrF лазера. С одной стороны, межзвездное поле охватывает широкий диапазон длин волн, и потому существует большое число комбинаций фотонов, которые способны возбудить адсорбированную молекулу в квазиконтинуум и перевести в разлетное состояние. С другой стороны, интенсивность межзвездного поля излучения гораздо меньше интенсивности излучения лазера.

Чтобы исследовать вопрос применимости экспериментальных результатов к МЗС, сравним параметры межзвездного поля излучения ISRF с характеристиками используемого KrF лазера. В качестве параметров ISRF мы используем параметры среднего поля излучения в окрестности Солнца, описанного в работе [29] (MMP83). На длине волны 248 нм спектральный поток излучения составляет $\approx 1.3 \times 10^{13}$ эВ с^{-1} см^{-3} . Если учесть, что длительность лазерного импульса составляет 20 нс, а ширина спектра линии генерации лазера 3 нм, плотность энергии для ISRF F_{ISRF} с такими же временными и частотными параметрами будет $\approx 2 \times 10^{-2}$ эВ см^{-2} . Плотность энергии лазера $F_{\text{л}}$, при которой проводились абсолютные измерения сигналов фрагментов, равна $\approx 7 \times 10^{17}$ эВ см^{-2} . Таким образом, плотность энергии лазера превосходит соответствующее значение для МЗС более чем на 19 порядков. Значит, для трехфотонного процесса диссоциации ожидаемый сигнал в МЗС будет на 58 порядков меньше, чем в лаборатории. Однако эта оценка получена без учета наличия в МЗС фотонов других энергий. Следующее упрощающее предположение состоит в том, что все фотоны в МЗС имеют энергию 5 эВ и могут привести к диссоциации адсорбированных молекул, аналогично тому как это происходит в эксперименте. Для этой фиктивной плотности энергии мы получаем величину около ≈ 150 эВ см^{-2} . В этом случае отличие от энергии лазера составляет около 15 порядков, и ожидаемый сигнал от фрагментов в условиях МЗС будет в 10^{45} раз меньше лабораторного, что по-прежнему является крайне низкой величиной. Приведенная экстраполяция может показаться чрезмерной, однако нас интересуют порядковые оценки, указывающие на пренебрежимо малую эффективность процесса в условиях МЗС. Для получения такого качественного результата экстраполяция представляется допустимой.

Диссоциация будет более эффективной, если возбуждение адсорбированных молекул бензола в электронно-колебательный квазиконтинуум будет

происходить не в результате двухфотонного процесса с УФ-фотонами, а при резонансном поглощении одного фотона из ВУФ-диапазона. Механизм диссоциации адсорбированных молекул K₂F-лазером, описанный в работе [20], предполагает поглощение двух фотонов для перевода молекулы в квазиконтинуум и вынужденное испускание третьего фотона при переходе молекулы в разлетное состояние. Для перехода молекулы между уровнями $i - 1$ и i после поглощения i -го фотона ($i = 1, 2, 3$) кинетическое уравнение для населенности уровня N_i можно записать как

$$\frac{dN_i}{dt} = N_{i-1}\sigma_i f_i - N_i \left(\sigma_i f_i + \frac{1}{\tau_i} \right), \quad (1)$$

где σ_i — сечение поглощения i -го фотона, f_i — плотность потока числа фотонов излучения в единицах [фотон см⁻² с⁻¹], τ_i — характерное время опустошения уровня в результате спонтанного испускания и безызлучательной релаксации. В случае короткого лазерного импульса с высокой интенсивностью населенности возбужденных уровней малы ($N_3 \ll N_2 \ll N_1 \ll N_0$), поэтому в кинетических уравнениях в правой части можно оставить только первый член. В разлетном состоянии ($i = 3$) окажется количество молекул N_3 , которое из системы уравнений (1) равно

$$N_3 = \frac{1}{6} N_0 \sigma_1 f_1 \sigma_2 f_2 \sigma_3 f_3 t^3. \quad (2)$$

В терминах сигналов масс-спектрометра, подставляя конкретные значения плотности фотонов и длительности лазерного импульса, получаем, что доля продиссоциировавших молекул равна

$$\left(\frac{S}{S_0} \right)_л = \frac{1}{6} \sigma_1(E_л) \sigma_2(E_л) \sigma_3(E_л) f_л^3 \Delta t_л^3, \quad (3)$$

где $\sigma_1(E_л)$, $\sigma_2(E_л)$, $\sigma_3(E_л)$ — сечения поглощения первого, второго и третьего лазерных фотонов соответственно, $E_л = 5$ эВ — энергия лазерного фотона. Плотность потока фотонов находится как $f_л = F_л / E_л / \Delta t_л$. Сечения σ_1 и σ_2 были измерены в работе [30] и равны 1.4×10^{-19} см² и 2.8×10^{-17} см² соответственно. Сечение вынужденного испускания σ_3 можно оценить из эксперимента, который мы используем, по сигналам масс-спектрометра для фрагментов.

Из эксперимента нам известны только доли атомов водорода S_H и молекул ацетиленов $S_{C_2H_2}$, десорбированных с поверхности в результате диссоциации. Количество этих фрагментов ниже значения полного количества диссоциированных молекул, так как диссоциация происходила также по другим каналам. Для условий МЗС мы можем оценить доли только этих фрагментов, подставляя

в правую часть формулы (3) вместо сигнала S соответствующие измерения S_H и $S_{C_2H_2}$.

Вместо двух лазерных фотонов, необходимых для перевода молекулы в квазиконтинуум в эксперименте, достаточно одного ВУФ-фотона. То есть в данном случае рассматриваются только значения $i = 1, 2$. В кинетическом уравнении (1) для $i = 1$ полагаем, что $\sigma_1 f_1 \ll 1/\tau_1$, а также рассматриваем длительное воздействие излучением, тогда можно перейти к стационарному случаю, считая, что число молекул, возбужденных в состояние 1, постоянно и равно $N_0 \sigma_1 f_1 \tau_1$. В уравнении для разлетного состояния пренебрежем вынужденным испусканием и дезактивацией разлетного состояния. Тогда долю продиссоциировавших молекул при воздействии ВУФ излучения можно вычислить как

$$\left(\frac{S}{S_0} \right)_{ВУФ} = \sigma_{ВУФ}(E_1) f(E_1) \times \times \sigma_3(E_3) f(E_3) \tau_1 \Delta t_{ISRF}, \quad (4)$$

где E_1 — энергия ВУФ-фотона, E_3 — энергия фотона, приводящего к вынужденному испусканию, $\sigma_{ВУФ}$ — сечение поглощения ВУФ-фотона, $f(E_1)$ и $f(E_3)$ — плотности числа фотонов с энергиями E_1 и E_3 , Δt_{ISRF} — время воздействия межзвездного поля излучения¹. Сечения $\sigma_{ВУФ}$ приводятся в работе [31].

В МЗС значения энергий E_1 и E_3 могут быть любыми. Чтобы учесть это, необходимо проинтегрировать ISRF по всему диапазону энергий. Формула (4) для ISRF преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned} \left(\frac{S}{S_0} \right)_{ВУФ} &= \\ &= \tau_1 \Delta t_{ISRF} \iint \sigma_{ВУФ}(E_1) \frac{df_{ISRF}}{dE_1}(E_1) \times \\ &\times \sigma_3(E_3) \frac{df_{ISRF}}{dE_3}(E_3) G(E_1, E_3, E_{дис}) dE_1, \end{aligned} \quad (5)$$

где $df_{ISRF}(E_1)/dE_1$ — спектральная плотность числа фотонов в единицах [фотон см⁻² эВ⁻¹], $G(E_1, E_3, E_{дис})$ — некоторая функция, связывающая возможные энергии ISRF, энергию диссоциации связи $E_{дис}$ и вид разлетной кривой.

Величина вложенной в молекулу энергии $\Delta E = E_1 - E_3$ должна превышать энергию диссоциации разрываемой связи. Для дальнейшего упрощения оценок примем, что: 1) сечение вынужденного испускания σ_3 не зависит от энергии фотона; 2) сообщенная молекуле энергия $\Delta E = 5$ эВ,

¹Индекс $i = 2$ был заменен на $i = 3$ для соответствия индексам фотонов, приводящих к вынужденному испусканию при УФ и ВУФ излучении.

как в эксперименте; 3) время жизни молекулы в квазиконтинууме (τ_1) не зависит от энергий E_1 и E_3 . В действительности неизвестно, при каком значении потенциальной энергии возникает разлетное состояние, поэтому невозможно сказать, при каком значении энергии E_3 произойдет диссоциация, но из эксперимента следует, что энергии $E_1 = 10$ эВ соответствует энергия $E_3 = 5$ эВ. Мы будем использовать эту разницу в энергиях для любых $E_1 \geq 10$ эВ. При сделанных допущениях неизвестная функция $G(E_1, E_3, E_{\text{дис}})$ приобретает вид дельта-функции $\delta(E_1 - E_3 - \Delta E)$. Формулу (5) можно переписать:

$$\left(\frac{S}{S_0}\right)_{\text{ВУФ}} = \tau_1 \Delta t_{\text{ISRF}} \sigma_3 \times \quad (6)$$

$$\times \int_{10 \text{ эВ}}^{13.6 \text{ эВ}} \sigma_{\text{ВУФ}}(E_1) \frac{df_{\text{ISRF}}(E_1)}{dE_1} \times$$

$$\times f_{\text{ISRF}}(E_1 - \Delta E) dE_1,$$

где интегрирование ведется по энергиям в диапазоне значений от 10 эВ, соответствующего минимальной энергии, способной привести к диссоциации, до 13.6 эВ, максимальной энергии фотонов в типичной МЗС. Обозначим через коэффициент k выражение в правой части без временных множителей, который будет означать долю десорбированных молекул за 1 секунду в поле ММР83.

В ФДО интенсивность поля излучения может на несколько порядков превышать его среднюю интенсивность в МЗС. На фронте ионизации в объекте Oгion Bar интенсивность существенно превышает среднее значение для МЗС и составляет 2×10^4 в единицах ММР83 [32], что является очень высоким значением. В глубине молекулярного облака, на поверхности которого наблюдается ФДО Oгion Bar, эта интенсивность спадает практически до нулевого значения. Введем масштабный фактор интенсивности излучения U , используя в качестве единицы измерения поле ММР83, и оценим скорость фотодиссоциации десорбированных молекул в диапазоне от $U = 1$ до 2×10^5 (на порядок выше, чем в Oгion Bar). Согласно формуле (6), доля десорбированных фрагментов пропорциональна U^2 . Таким образом, в МЗС число десорбированных фрагментов по отношению к полному числу адсорбированных молекул за время Δt_{ISRF} при воздействии поля с интенсивностью $U \cdot \text{ММР83}$ будет равно

$$\left(\frac{S_{\text{frag}}}{S_0}\right)_{\Delta t, U}^{\text{ISRF}} = k U^2 \tau_1 \Delta t_{\text{ISRF}}. \quad (7)$$

В формуле (6) остается параметр τ_1 — время жизни промежуточного колебательного уровня в квазиконтинууме, однако значение этого параметра

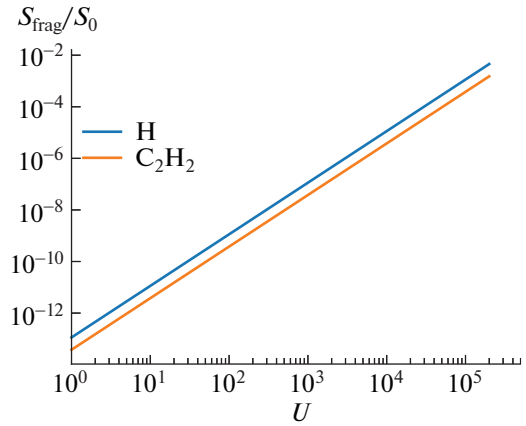


Рис. 1. Зависимость доли десорбированных атомов водорода и молекул ацетилена по отношению к полному количеству адсорбированных молекул бензола от интенсивности межзвездного поля излучения, выраженной через масштабный фактор U .

неизвестно. Все результаты, приведенные ниже, получены при $\tau_1 = \Delta t_{\text{л}}$, но нужно учитывать, что результаты будут масштабироваться при изменении значения этого параметра.

На рис. 1 показаны оценки доли десорбированных атомов водорода и молекул ацетилена в зависимости от U . Очевидно, что даже при самых высоких значениях интенсивности поля излучения доля десорбированных фрагментов в МЗС остается низкой и составляет не более 1%. В контексте эволюции пыли и ее разрушения под действием УФ-поля эффект от диссоциации адсорбированных ароматических молекул мал, хотя наши результаты показывают, что поверхность крупной пыли может подвергаться некоторой фотоэрозии. Отметим, что зависимости на рис. 1 и последующих рисунках практически линейны, что наводит на мысль о возможности представления результатов в виде аналитических выражений, пригодных для дальнейшего использования в астрохимических моделях. Однако, как уже говорилось, с учетом всех неопределенностей нас пока могут интересовать только порядковые оценки, которые наилучшим образом иллюстрируются именно рисунками.

Рассмотрим далее, насколько может быть важна фотодиссоциация адсорбированных молекул в контексте химической эволюции среды. В частности, ацетилен может участвовать в дальнейших химических реакциях, приводящих к образованию наблюдаемых простых углеводородов. В работе [8] описаны наблюдения молекул C_2H , $\text{c-C}_3\text{H}_2$, C_4H , и показано, что пик интенсивностей линий этих молекул совпадает с пиком излучения ПАУ. На этом основании было сделано предположение, что источником этих углеводородов может быть разрушение ПАУ. Мы видим, что ацетилен может также

быть результатом диссоциации молекул, адсорбированных на поверхности пыли. Сравним выход ацетилена за счет разрушения газофазных ПАУ и десорбции с поверхности в результате диссоциации адсорбированных молекул.

Оценим абсолютное число фрагментов, десорбированных с поверхности межзвездных пылинок, предположив, что вся мантия пылинки состоит из молекул бензола. Пусть толщина мантии равна половине радиуса пылинки. Рассмотрим в качестве примера пылинку радиусом $a = 1$ мкм. Для вычисления числа молекул бензола в мантии примем плотность гидрогенизированного аморфного углерода 1.4 г см^{-3} [33] и молярный вес молекул $\mu = 78$ а.е.м. Число молекул бензола $N_{\text{C}_6\text{H}_6}$ в мантии пылинки радиусом 1 мкм в этом случае составляет около 4×10^{10} . За время Δt_{ISRF} при $U = 2 \times 10^4$ ММП83 с поверхности этой пылинки десорбирует около 2×10^6 атомов водорода и 7×10^5 молекул ацетилена. Таким образом, если рассматриваемый процесс происходит в МЗС, по крайней мере, при заданных условиях, абсолютный выход фрагментов будет ненулевым.

Для сравнения рассмотрим типичную молекулу ПАУ с числом атомов углерода $N_C = 50$. Согласно работе [14], темп производства ацетилена R_{PAH} для такой молекулы при $U = 2 \times 10^4$ ММП83 можно примерно оценить как 10^{-7} молекул с^{-1} . То есть такая молекула будет полностью разрушена за год. Учтя, что конкретная молекула ПАУ может продуцировать молекул ацетилена не более, чем половину от количества атомов углерода в ней, получаем выход ацетилена около 25 молекул на частицу ПАУ. При тех же условиях из мантии пылинки радиусом 1 мкм, как было рассмотрено выше, будет продуцировано 7×10^5 молекул ацетилена, что значительно выше.

Однако в МЗС мелких пылинок больше, чем крупных. Поэтому более корректно сравнивать темпы производства ацетилена с учетом количества пылинок разных размеров. Рассмотрим распределение пылинок по размеру, dn/da , из работы [34], предположив, что все пылинки с радиусом менее 10 \AA представляют собой ПАУ и разрушаются по модели, описанной в работе [14], а все остальные пылинки покрыты мантией из молекул бензола. Темп производства молекул ацетилена из работы [14] для ПАУ разных размеров пропорционален U . Число молекул ацетилена, полученных за счет разрушения ПАУ в газовой фазе, дается выражением

$$N_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{PAH}} = \Delta t_{\text{ISRF}} \int_{a_{\text{min}}}^{10 \text{ \AA}} R_{\text{PAH}} \frac{dn}{da} da, \quad (8)$$

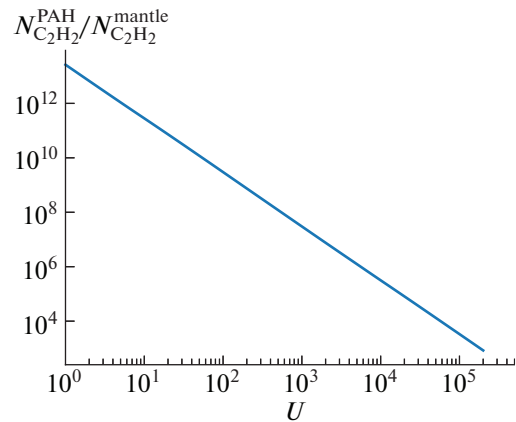


Рис. 2. Зависимость отношения числа молекул ацетилена, продуцируемых за счет разрушения ПАУ в газовой фазе, к числу этих же молекул, десорбированных с поверхности пыли за счет диссоциации бензола в мантии, от масштабного фактора U .

где a — радиус пылинки, a_{min} — минимальный размер пылинки, принимаемый в распределении [34].

Число молекул ацетилена, десорбированных с поверхности пыли за счет диссоциации бензола, вычисляется по формуле

$$N_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\text{mantle}} = \int_{10 \text{ \AA}}^{a_{\text{max}}} \left(\frac{S_{\text{frag}}}{S_0} \right)_{\Delta t, U}^{\text{ISRF}} N_{\text{C}_6\text{H}_6}(a) \frac{dn}{da} da, \quad (9)$$

где a_{max} — максимальный размер пылинки, принимаемый в распределении [34].

Из рис. 2 видно, что при учете распределения пылинок по размеру, число молекул ацетилена, продуцируемых за счет разрушения ПАУ в газовой фазе, намного выше числа тех же молекул, продуцируемых за счет разрушения мантий, содержащих бензолные молекулы. При этом с поверхности *одной* пылинки может продуцироваться гораздо больше молекул ацетилена, чем при разрушении одной частицы ПАУ, однако количество частиц ПАУ на порядки выше, чем количество крупных пылинок: например, разница количества пылинок с радиусом 10 \AA и 1000 \AA составляет около 8 порядков. Таким образом, диссоциация адсорбированных молекул не может быть основным источником мелких углеводородов в ФДО.

В современных моделях эволюции пыли [14, 33] фоторазрушение крупной пыли рассматривается не в контексте испарения мантий, а только для пылинок из гидрогенизированного аморфного углерода (ГАУ), с поверхностей которых отрываются только атомы водорода, в результате чего материал пылинки постепенно обедняется водородом. На рис. 3 показано отношение числа десорбированных атомов водорода в рамках модели ГАУ, описанной

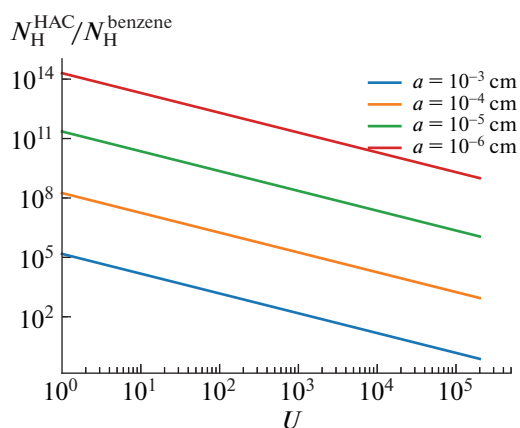


Рис. 3. Зависимость отношения числа атомов водорода, десорбированных с поверхности ГАУ, к числу атомов водорода, десорбированных из бензольной мантии, от масштабного фактора U для нескольких размеров пылинок.

в работе [14], к такому же числу, оцененному по результатам данной работы. Очевидно, что с поверхности ГАУ атомы водорода отлетают гораздо эффективнее, чем из бензольной мантии. В моделях для ГАУ выход продуктов диссоциации линейно связан с интенсивностью, а в данной работе зависимость квадратичная, поэтому с ростом интенсивности поля излучения отношение уменьшается, однако по-прежнему остается высоким. Только для крупных пылинок и при очень высоких значениях интенсивности поля сравниваемые процессы могут иметь сопоставимые темпы.

В заключение следует отметить, что в упомянутых выше лазерно-десорбционных экспериментах было установлено, что дефекты в кристаллической структуре подложки могут приводить к усилению электромагнитного поля, действующего на адсорбированные молекулы, и к увеличению скорости фотодиссоциации адсорбированных молекул. В МЗС поверхность пылинок, скорее всего, также имеет дефекты, и даже, возможно, более существенные, чем в лабораторных подложках. Вследствие этого можно ожидать, что диссоциативный эффект поля излучения на поверхностях космических пылинок также может быть усилен на несколько порядков по сравнению с идеальной поверхностью, однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе результаты лабораторных экспериментов по лазерно-индуцированной диссоциации молекул простейших ароматических углеводородов интерпретированы в контексте условий МЗС. Показано, что скорость разрушения ароматических мантий пылинок под действием межзвездного поля излучения мала. Это указывает на

высокую фотостабильность ароматических молекул, осажденных на поверхности твердого тела. При отсутствии канала прямого фотовозбуждения разлетного электронного состояния из основного равновесного состояния в условиях МЗС диссоциация адсорбированных молекул значительно менее эффективна по сравнению с процессами в газовой фазе. Выход молекул ацетилен при фоторазрушении ароматической мантии крупной пылинки (радиусом порядка 1 мкм) превышает их выход при разрушении частицы ПАУ, однако существенное превышение концентрации ПАУ по сравнению с крупными пылинками приводит к тому, что последние не могут быть важным поставщиком молекул ацетилен в газовую фазу МЗС.

В более широком смысле наши результаты могут указывать и на менее эффективную, чем в газовой фазе, фотодиссоциацию других молекул, у которых отсутствует прямой канал фотодиссоциативного распада из основного состояния. К тому же и продукты диссоциации в газовой и твердой фазах могут различаться. Это означает, что использование параметров газофазных фотореакций при моделировании фотопроцессов в пылевых мантиях может приводить к существенно некорректным результатам.

Результаты работы указывают на необходимость более глубокого изучения рассмотренных процессов, в частности, разрушения полислоистого адсорбционного покрытия, состоящего как из чистых молекул, так и из смеси молекул, наиболее близкой к составу пылевых мантий в МЗС. Как показывают эксперименты, наличие в мантии других молекул может разнообразить происходящие в ней фотопроцессы [35] (не меняя выводов, представленных в данной статье.)

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00269).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. C. Gillett, W. J. Forrest, and K. M. Merrill, *Astrophys. J.* **183**, 87 (1973).
2. K. Sellgren, M. W. Werner, and H. L. Dinerstein, *Astrophys. J. Lett.* **271**, L13 (1983).
3. D. K. Aitken, P. F. Roche, P. M. Spenser, and B. Jones, *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.* **195**, 921 (1981).
4. A. Leger and J. L. Puget, *Astron. and Astrophys.* **137**, L5 (1984).
5. L. J. Allamandola, D. M. Hudgins, and S. A. Sandford, *Astrophys. J. Lett.* **511**, L115 (1999).
6. K. Sellgren, T. Y. Brooke, R. G. Smith, and T. R. Geballe, *Astrophys. J. Lett.* **449**, L69 (1995).

7. L. J. Allamandola, in EAS Publications Series, edited by C. Joblin and A. G. G. M. Tielens (2011), vol. 46 of EAS Publications Series, pp. 305–317.
8. J. Pety, D. Teyssier, D. Fossé, M. Gerin, E. Roueff, A. Abergel, E. Habart, and J. Cernicharo, *Astron. and Astrophys.* **435**, 885 (2005).
9. V. V. Guzmán, J. Pety, J. R. Goicoechea, M. Gerin, E. Roueff, P. Gratier, and K. I. Öberg, *Astrophys. J. Lett.* **800**, L33 (2015).
10. H. W. Jochims, E. Ruhl, H. Baumgartel, S. Tobita, and S. Leach, *Astrophys. J.* **420**, 307 (1994).
11. T. Allain, S. Leach, and E. Sedlmayr, *Astron. and Astrophys.* **305**, 602 (1996).
12. R. Visser, V. C. Geers, C. P. Dullemond, J.-C. Augereau, K. M. Pontoppidan, and E. F. van Dishoeck, *Astron. and Astrophys.* **466**, 229 (2007).
13. V. Le Page, T. P. Snow, and V. M. Bierbaum, *Astrophys. J. Supp.* **132**, 233 (2001).
14. M. S. Murga, S. A. Khoperskov, and D. S. Wiebe, *Astronomy Reports* **60**, 233 (2016).
15. J. Zhen, P. Castellanos, D. M. Paardekooper, N. Ligterink, H. Linnartz, L. Nahon, C. Joblin, and A. G. G. M. Tielens, *Astrophys. J. Lett.* **804**, L7 (2015).
16. P. A. Gerakines, W. A. Schutte, and P. Ehrenfreund, *Astron. and Astrophys.* **312**, 289 (1996).
17. H. Cottin, M. H. Moore, and Y. Bénilan, *Astrophys. J.* **590**, 874 (2003).
18. K. I. Öberg, E. F. van Dishoeck, H. Linnartz, and S. Andersson, *Astrophys. J.* **718**, 832 (2010).
19. K. I. Öberg, *Chemical Reviews* **116**, 9631 (2016).
20. V. N. Varakin, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **356**, 298 (2018).
21. V. N. Varakin, *Chem. Phys. Lett.* **714**, 114 (2019).
22. V. N. Varakin, *Laser Physics* **26**, 016001 (2016).
23. J. Zhen, D. M. Paardekooper, A. Candian, H. Linnartz, and A. G. G. M. Tielens, *Chem. Phys. Lett.* **592**, 211 (2014).
24. J. Zhen, P. Castellanos, D. M. Paardekooper, H. Linnartz, and A. G. G. M. Tielens, *Astrophys. J.* **797**, L30 (2014).
25. V. V. Kislov, T. L. Nguyen, A. M. Mebel, S. H. Lin, and S. C. Smith, *J. Chem. Phys.* **120**, 7008 (2004).
26. G. B. Esplugues, S. Cazaux, R. Meijerink, M. Spaans, and C. P., *Astron. and Astrophys.* **52**, 591 (2016).
27. H. Andrews, C. Boersma, M. W. Werner, J. Livingston, L. J. Allamandola, and A. G. G. M. Tielens, *Astrophys. J.* **807**, 99 (2015).
28. K. M. Sandstrom, A. D. Bolatto, B. T. Draine, C. Bot, and S. Stanimirović, *Astrophys. J.* **715**, 701 (2010).
29. J. S. Mathis, P. G. Mezger, and N. Panagia, *Astron. and Astrophys.* **128**, 212 (1983).
30. T. Kovács, M. Blitz, P. W. Seakins, and M. Pilling, *J. Chem. Phys.* **131**, 204304 (2009).
31. F. J. Capalbo, Y. Bénilan, N. Fray, M. Schwell, N. Champion, E.-T. Es-Sebbar, T. T. Koskinen, L. Ivan, and R. V. Yelle, *Icarus* **265**, 95 (2016).
32. J. R. Goicoechea, D. Teyssier, M. Etxaluze, P. F. Goldsmith, V. Ossenkopf, M. Gerin, E. A. Bergin, J. H. Black, J. Cernicharo, S. Cuadrado, et al., *Astrophys. J.* **812**, 75 (2015).
33. A. P. Jones, L. Fanciullo, M. Köhler, L. Verstraete, V. Guillet, M. Bocchio, and N. Ysard, *Astron. and Astrophys.* **558**, A62 (2013).
34. J. C. Weingartner and B. T. Draine, *Astrophys. J.* **548**, 296 (2001).
35. J. Bouwman, A. L. Mattioda, H. Linnartz, and L. J. Allamandola, *Astron. and Astrophys.* **525**, A93 (2011).