

УДК 544.522.14+524.527

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МОНОСЛОЙНО АДсорБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ МЕТАНОЛА

© 2020 г. В. Н. Варакин^{1,*}, М. С. Мурга^{1,2}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

² Институт астрономии РАН, Москва, Россия

* e-mail: varakin@laser.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 28.10.2019 г.

После доработки 22.11.2019 г.

Принята к публикации 22.11.2019 г.

Астрономические наблюдения указывают на высокое содержание молекул метанола в газовой фазе плотных ядер молекулярных облаков, которое не может быть объяснено протеканием только газофазных химических реакций. Значительный вклад в содержание метанола должны давать химические реакции на поверхности пылинок с последующей десорбцией образовавшихся молекул в газовую фазу. Для развития и уточнения моделей, включающих эти процессы, необходимо лабораторное исследование фотоиндуцированных процессов, происходящих в адсорбированном веществе. В данной работе представлены результаты эксперимента с адсорбированными молекулами метанола. Монослойное покрытие молекул метанола, физически адсорбированных на охлажденной жидким азотом ($T \sim 100$ К) поверхности плавленого кварца, облучалось в условиях глубокого вакуума наносекундными импульсами эксимерного KrF-лазера с фиксированной длиной волны $\lambda = 248$ нм. Продукты фотодиссоциации, образовавшиеся в результате трехфотонного лазерного возбуждения, регистрировались квадрупольным масс-спектрометром. Определены относительные выходы фотофрагментов Н, ОН и CH_3 . Фотолиз частично дейтерированных молекул CH_3OH показал, что атомы Н могут отрываться как от гидроксильной, так и от метильной группы. В отличие от фотолиза изолированных молекул в газовой фазе и диссоциации полислойных молекулярных покрытий, фотовозбуждение монослоя адсорбированного метанола даже в области энергий 10 эВ не вызывает заметных химических превращений и не приводит к образованию молекулярных компонентов H_2 и CH_4 . Рассмотрены возможные пути применения полученных лабораторных результатов в задачах астрохимического моделирования.

DOI: 10.31857/S0004629920040064

1. ВВЕДЕНИЕ

Простейшие органические молекулы были спектрально обнаружены в ледяных мантиях, образовавшихся на частицах космической пыли в ходе эволюции межзвездного вещества [1]. Среди наблюдаемых в МЗС химических соединений метанолу уделяют особое внимание в связи с его высоким содержанием в плотных облаках вблизи молодых звезд, которое нельзя объяснить протеканием только газофазных химических реакций. Метанол наблюдается как в газовой, так и в твердой фазе, поэтому предполагается, что в формировании молекул метанола в МЗС доминантную роль играют гетерогенные реакции на поверхности пыли, а именно гидрогенизация оксида углерода на поверхностях космических пылинок. Далее, предполагается, что после их образования на поверхности пыли должна происходить десорбция молекул метанола в окружающую газовую фазу. Однако в условиях низких температур в мо-

лекулярных облаках термическая десорбция неэффективна, поэтому выход молекул с поверхности пылинок должен быть связан с другими, не термическими процессами. Одним из возможных механизмов может быть десорбция под действием УФ-поля излучения. Хотя на краю молекулярного облака источником УФ-излучения могут быть близкие звезды, внутрь молекулярных облаков эти УФ-кванты практически не проникают. Однако внутри облака может существовать относительно слабое поле УФ-излучения, возникающее в результате возбуждения электронных состояний молекул водорода частицами космических лучей с последующей релаксацией.

Фотоиндуцированные реакции в газовой и твердой фазе МЗС рассматриваются как наиболее продуктивные каналы синтеза сложных органических молекул в специфических, с точки зрения земной химии, термодинамических и кинетических условиях [2, 3]. Теоретические оценки со-

держания метанола, учитывающие его образование на космических пылинках и дальнейшую десорбцию в газовую фазу, в отличие от чисто газофазных реакций, могут, в принципе, объяснить наблюдательные данные [4]. Однако астрономическому и лабораторному изучению фотохимии молекул, непосредственно адсорбированных на поверхности космической пыли, до сих пор уделяется недостаточное внимание.

Физически адсорбированные молекулы не имеют, очевидно, прочных химических связей между собой, чтобы образовать твердофазную и/или супрамолекулярную структуру, но они, тем не менее, связаны с поверхностью субстрата относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, что делает их фотохимическое поведение отличным от газофазных и твердофазных фотоиндуцированных процессов, особенно с участием высоковозбужденных молекулярных состояний, локализованных, в частности, вблизи порога ионизации. Так, например, следует ожидать, что процесс фотодиссоциации моно слоя адсорбированных органических молекул может иметь свои специфические механизмы и каналы распада, принципиально отличные от фотопроцессов, происходящих с этими же молекулами в газовой и твердой фазе.

Метанол играет важную роль в цепочке астрохимических превращений, являясь источником простейших молекулярных радикалов, состоящих из атомов H, C и O. Лабораторные эксперименты с изолированными молекулами метанола проводились в молекулярных пучках с использованием времяпролетной спектроскопии для детектирования фотофрагментов. Излучение ArF-лазера на длине волны 193.3 нм вызывало диссоциацию молекул CH_3OH на CH_3O и H фрагменты [5]. Доминирующий разрыв именно O—H связи может быть связан с влиянием низколежащего отталкивательного электронного состояния, предсказанного в [6]. Используя излучение F_2 -лазера с более короткой длиной волны 157 нм, авторы [7] наблюдали отрыв атомов H как от метильной, так и гидроксильной групп, а также образование молекул водорода. Позднее эта исследовательская группа обнаружила диссоциацию метанола на CH_3 и OH радикалы, а также вторичные процессы, ведущие к образованию молекул CH_2O , HCON, HCO и CO [8]. Облучение CH_3OH и CH_3OD на длине волны 121.6 нм привело к обнаружению трех каналов диссоциации, среди которых основным процессом деструкции оказалась трехчастичная фрагментация $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{H}$. Соотношения между каналами $(\text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{H}) : (\text{CH}_3\text{O} + \text{H}) : (\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}) \approx 1 : 0.25 : 0.15$ были получены в работе [9]. Однако на длине волны 157 нм соотношение между ка-

налами испускания атомов и молекул водорода составило $1 : 0.21$ [7].

При фотовозбуждении на длине волны 157 нм аморфного твердофазного метанола, сформированного на тонкой пленке Au (111) при 90 K, молекулы H_2 образовывались по трем каналам: (1) путем рекомбинации на поверхности атомарных фотопродуктов; (2) в ходе мономолекулярного процесса удаления H_2 из фотовозбужденного метанола; (3) при отрыве атома H от молекулы метанола при взаимодействии с фотолитически полученными атомами водорода [10]. Облучение льда метанола на золотом субстрате широкополосным излучением водородной лампы с микроволновым разрядом (с анализом продуктов реакции методами ИК-спектроскопии и термодесорбционной масс-спектрометрии) привело к следующему соотношению каналов диссоциации: $(\text{CH}_3\text{O} + \text{H}) : (\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}) : (\text{CH}_3 + \text{OH}) = 1 : 5 : <1$ [3]. При этом пятикратное преимущество в отрыве атома водорода от метильной группы не согласуется с преобладанием разрыва O—H связи при фотодиссоциации в молекулярном пучке [9]. Десорбированные молекулярные фотопродукты, такие как H_2 , CH_4 , CO, но не исходные молекулы CH_3OH , наблюдались масс-спектрометрически при облучении льдов метанола (осажденных до 8 K) водородной лампой [11].

Анализ фотодиссоциации метанола показал, что испускание атома H из гидроксильной группы происходит чаще, чем из метильной, если возбуждено электронное состояние S_1 , и наоборот для основного электронного состояния S_0 [12]. В газе удлинение связи C—H может сопровождаться испусканием молекулярного водорода. Во льдах растет доля молекул CH_3OH , которые диссоциируют из основного состояния S_0 , что ведет к изменению соотношения между каналами диссоциации по сравнению с газовой фазой.

В настоящей работе исследовалась фотодиссоциация метанола, физически адсорбированного на охлажденной поверхности плавленого кварца. Для фотовозбуждения использовался эксимерный KrF-лазер (длина волны $\lambda = 248$ нм). Поглощение паров метанола начинается с 220 нм [6], поэтому фрагментацию этой молекулы под действием KrF-лазера может вызвать только многофотонное возбуждение. Поглощение двух лазерных фотонов переводит молекулу CH_3OH в возбужденные электронные состояния с энергией 10 эВ. Аналогичное электронное возбуждение достигается также непрерывным излучением водородной лампы на длине волны 121.6 нм (10.2 эВ). Можно предположить схожесть диссоциации для обоих случаев фотовозбуждения. Целью настоящих экспериментов было определение типов разрываемых химических связей в адсорбированных

молекулах CH_3OH , вылетающих с поверхности фотофрагментов, и соотношений между их потоками. Сопоставление результатов с фотопроцессами в газовой и твердой фазе может способствовать выявлению особенностей фотохимии адсорбированных молекул. Охлажденная кварцевая подложка с адсорбированными на ней молекулами метанола может рассматриваться как лабораторный аналог межзвездной пылинки с молекулами метанола на ее поверхности. Двухфотонное поглощение лазерного KrF -излучения в условиях глубокого вакуума и низкой температуры имитирует воздействие межзвездных УФ-фотонов на пылинки на краю или внутри молекулярных облаков. Таким образом, результаты лабораторного эксперимента могут быть использованы для моделирования процессов десорбции и фотодиссоциации молекул метанола на космической пылинке.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вакуумная установка состояла из двух камер, связанных отверстием диаметром 4 мм. Камеры откачивали магнитоэлектрическими насосами НОРД-100 до остаточного давления 5×10^{-8} Па (по измерениям вакуумметрами 13ВЭ8-002). В первой камере находился криостат, охлаждаемый жидким азотом. Субстрат из плавленого кварца КУ-1 был прикреплен к медному дну криостата. Субстрат охлаждали до 105 К. Пары метанола напускали в камеру с помощью пьезоэлектрического натекавателя СНА-1. Во второй камере находились квадрупольный масс-спектрометр Riber QMM-17 и второй натекаватель для напуска при измерениях газофазных масс-спектров. При этих измерениях насосы и вакуумметры выключали, чтобы не вносить искажения в масс-спектр из-за процессов фрагментации в этих газоразрядных приборах.

Эксимерный KrF -лазер (М 1701) (длительность импульса 20 нс) применяли для фотолиза и десорбции адсорбатов. Фотодиод контролировал его энергию. Лазерный пучок падал на субстрат под углом 45° к поверхности. Площадь облучаемой области субстрата составляла приблизительно 0.1 см^2 .

Частицы, десорбированные лазером с поверхности, летели через отверстие между камерами в масс-спектрометр, расположенный напротив субстрата в 38 мм от него. Масс-спектрометрические сигналы регистрировались на компьютерном осциллографе. Сигнал на массе фрагмента определяется как число этих фрагментов, прилетевшими с поверхности субстрата, так и ионами, образовавшимися при диссоциативной ионизации в ионном источнике масс-спектро-

метра из десорбированных молекул, содержащих этот фрагмент.

Использование частично дейтерированного метанола позволило идентифицировать происхождение некоторых фрагментов: поскольку атомы водорода могут отрываться как от гидроксильной, так и от метильной группы, продукты диссоциации дейтерированных молекул метанола позволяют конкретизировать разрываемые связи.

Монослой физически адсорбированного метанола использовали в экспериментах по фотодиссоциации. Новое монослойное покрытие конденсировалось к каждому измерительному лазерному импульсу. Метанол постоянно напускали в камеру при давлении $p = 1 \times 10^{-5}$ Па (с учетом коррекции показаний вакуумметра на соотношение чувствительностей метанола и азота). Сначала субстрат облучали четырьмя лазерными импульсами при высокой плотности энергии излучения $F = 150 \text{ мДж/см}^2$ для удаления с поверхности кварца всех адсорбатов. В течение следующих 10 с осаждалось новое монослойное покрытие, и его облучали измерительным лазерным импульсом для фрагментации и десорбции адсорбированных молекул метанола.

3. ФРАГМЕНТЫ ФОТОДИССОЦИАЦИИ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ МЕТАНОЛА

Для определения основных фотофрагментов при плотности энергии лазерного излучения $F \approx 100 \text{ мДж/см}^2$ были измерены сигналы на массах исходной молекулы CH_3OH и ее возможных фрагментов. Наиболее интенсивные сигналы (в порядке убывания величин) были получены на массах $m = 31$ ($\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}$), 32 (CH_3OH), 29 (CHO). Именно эти фрагменты являются основными при диссоциативной ионизации CH_3OH электронным ударом при энергии 70 эВ. При высокой плотности энергии лазерного излучения десорбция молекул метанола превышает выход всех фотофрагментов. Поэтому в сигналах на указанных массах преобладает вклад от десорбции CH_3OH . Среди фрагментов с низкой эффективностью образования из CH_3OH в ионном источнике масс-спектрометра большие сигналы были зарегистрированы на массах: $m = 17$ (OH), 16 (O/CH_4), 15 (CH_3) и 1 (H). Эти сигналы могут отвечать фотофрагментам, прилетевшим с поверхности субстрата. Следует отметить, что на массе $m = 2$ (H_2) в отличие от экспериментов со льдами метанола при облучении водородной лампой [11] был получен очень слабый сигнал.

Далее были измерены зависимости сигналов фрагментов (S) от плотности энергии лазерного излучения (F). Эти энергетические зависимости представлены на рис. 1. Начальные участки их ро-

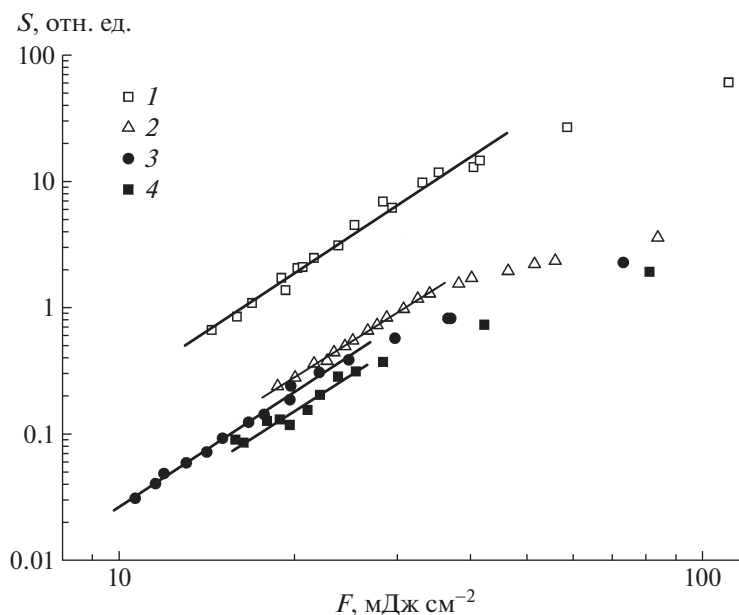
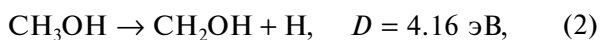
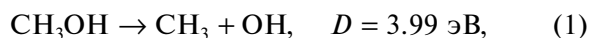


Рис. 1. Энергетические зависимости (в логарифмических координатах) основных фотофрагментов CH_3OH : 1 – OH (наклон аппроксимирующей прямой 3.1), 2 – CH_3 (2.9), 3 – H (3.0), 4 – O/ CH_4 (2.9). Все экспериментальные точки усреднены по результатам девяти измерений.

ста хорошо аппроксимируются степенными функциями $S \sim F^n$, где показатели степени n имеют целочисленные значения. Величина n соответствует числу лазерных фотонов, вовлеченных в эти диссоциативные процессы. Оказалось, что все фрагменты появляются при трехфотонном возбуждении молекул на поверхности [13]. Поглощение одного или двух фотонов Krf-лазера не вызывало фрагментации адсорбированных молекул CH_3OH , так как линейные или квадратичные участки энергетических зависимостей не были обнаружены. При малых интенсивностях излучения они должны были доминировать над кубической зависимостью. Прозрачность метанола на 248 нм объясняет отсутствие однофотонной фрагментации. Но поглощение двух фотонов переводит молекулу CH_3OH в возбужденное электронное состояние с энергией 10 эВ. Возбуждение газообразного метанола излучением водородной лампы на 121.6 нм (10.2 эВ) [8] приводило к его фрагментации по ряду каналов. Это расхождение может быть обусловлено особенностями динамики возбужденных адсорбированных молекул, где сверхбыстрая внутримолекулярная релаксация играет доминирующую роль.

ОН-, CH_3 - и H-фрагменты могут появляться в следующих реакциях:



где D – энергии разрыва связей [13]. Атомы H могут быть фрагментами двух реакций (2) и (3), в зависимости от того, какая связь рвется (O–H или C–H). Чтобы установить тип разрываемых связей и определить соотношение H-фрагментов, связанных с реакциями (2) и (3), изучалась диссоциация частично дейтерированного метанола (см. следующий раздел). Парные фрагменты CH_2OH и CH_3O этих реакций регистрировались как общий сигнал на массе $m = 31$. Энергетическая зависимость этого сигнала повторяет зависимость для исходной молекулы CH_3OH . Она растет круче, чем по кубическому закону (примеры соответствующих фрагментов для дейтерированного метанола представлены на рис. 2). Сигнал на массе $m = 31$ в основном определяется термической десорбцией метанола с последующей диссоциативной ионизацией в масс-спектрометре. Эта десорбция вызывается нагревом очень тонкого поверхностного слоя субстрата при поглощении лазерного излучения поверхностными дефектами в плавленом кварце [14]. Аналогичный процесс был использован для удаления адсорбатов с поверхности перед формированием каждого нового монослойного покрытия метанола.

Масс-спектрометрический сигнал пропорционален числу ионов (с выбранной массой), получаемых в ионном источнике из прилетевших с поверхности частиц. Чтобы связать число этих частиц с измеряемым сигналом, необходимо учесть сечения ионизации частиц. Сигналы обоих фрагментов реакции (1) были обнаружены,

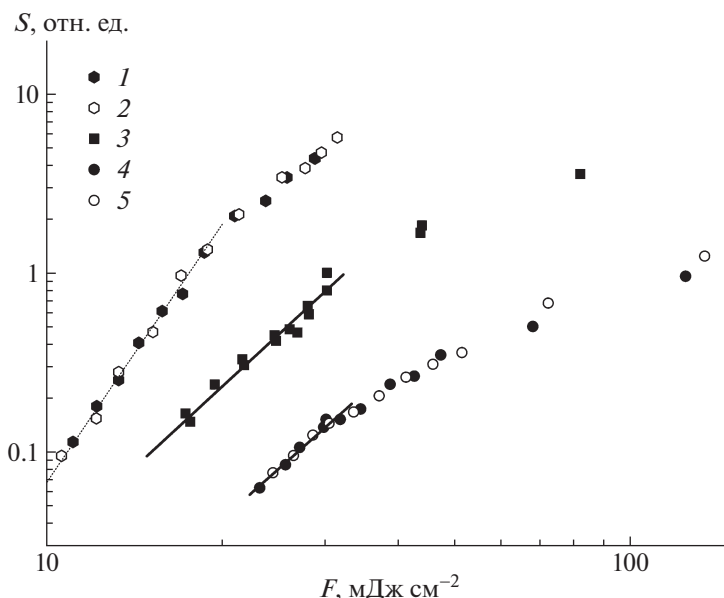


Рис. 2. Энергетические зависимости для дейтерированных молекул и их фрагментов при облучении KrF-лазером адсорбированного монослоя смеси: 1 – CD₃OD (значения умножены на 1.3), 2 – CD₃OH, 3 – O (наклон аппроксимирующей прямой 3.0), 4 – H (значения умножены на 3.4), 5 – D (наклон общей аппроксимирующей прямой для H и D 2.9).

причем сигнал OH оказался в 6.5 раз больше, чем сигнал CH₃. Учитывая сечения их ударной ионизации при 70 эВ: $3.1 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ для CH₃ [14] и $1.85 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ для OD [16], соотношение прилетевших в масс-спектрометр фотофрагментов OH:CH₃ составляет 11. Здесь полагалось, что сечения ионизации для OH и OD совпадают. Различие в числе этих фотофрагментов может быть обусловлено особенностями пространственной геометрии адсорбированной молекулы CH₃OH. Если молекула связана с поверхностью субстрата через атом углерода, то при разрыве C–O связи все OH-радикалы летят от поверхности, тогда как часть CH₃-радикалов может остаться на поверхности.

Из измеренных зависимостей (см. рис. 1) соотношение между OH-фрагментами и H-атомами, появившимися в реакциях (2) и (3), равно 3 (при величине сечения ионизации для H, равной $6 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ [15]).

Сигнал на массе $m = 16$ можно приписать как молекулам метана, так и атомам кислорода. С одной стороны, CH₄ могут появляться при отрыве CH₃ от адсорбированных молекул метанола под действием H-фотофрагментов подобно одному из механизмов получения молекул водорода в работе [9]. Соотношение H и CH₄ фрагментов примерно равно 8 (при предположении, что сигнал на массе $m = 16$ полностью связан с метаном, и величине сечения ионизации для CH₄ $3.5 \times 10^{-16} \text{ см}^2$

[15]). Это соотношение отвечает необычно высокой эффективности отрыва CH₃-группы от метанола. С другой стороны, этот сигнал на массе $m = 16$ может быть связан с атомами кислорода. Последовательные фотопроцессы разрыва O–H и O–C связей не могут представлять канал генерации атомов кислорода, так как промежуточный фрагмент должен быть результатом двухфотонного возбуждения метанола. Фрагменты, описываемые квадратичной энергетической зависимостью, не были обнаружены.

4. ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ДЕЙТЕРИРОВАННЫМ МЕТАНОЛОМ

В экспериментах использовалась смесь CD₃OD и CD₃OH. Соотношение этих молекул в газофазном масс-спектре составило 1.3 : 1. Энергетические зависимости сигналов были измерены на массах $m = 37$ (CD₃OD), 36 (CD₃OH), 16 (O), 2 (D) и 1 (H). Они представлены на рис. 2. Соотношение десорбционных сигналов на массах $m = 37$ и 36, равное 1.3, подтвердило состав смеси. Сигналы на этих массах существенно превышали сигналы от фрагментов, а энергетические зависимости были круче, чем растущие по кубическому закону зависимости для фотофрагментов.

Сигнал на массе $m = 2$ был приписан атому дейтерия, а не молекуле водорода, так как на массе $m = 2$ в случае CH₃OH и на массе $m = 4$ в смеси

дейтерированных метанолов были зарегистрированы только слабые сигналы.

Измеренное соотношение сигналов D:H составляет 3.4, что позволяет оценить соотношение разрываемых связей C–H(D) и O–H(D). Предположим, что скорость разрыва связи не зависит от замены водорода дейтерием. Введем следующие обозначения для скоростей: $k(O-H) = k(O-D) = k_O$, $k(C-D) = k_C$. Обозначим поверхностные концентрации адсорбированных молекул CD_3OD и CD_3OH как n_D и n_H соответственно. Учтем, что в метаноле число C–H(D) связей втрое больше, чем O–H(D) связей. Тогда измеренное соотношение сигналов атомов дейтерия (S_D) и водорода (S_H) приводит к следующему уравнению:

$$S_D/S_H = (n_D k_O + 3n_D k_C + 3n_H k_C)/(n_H k_O) = 3.4. \quad (4)$$

При $n_D:n_H = 1.3$ получается соотношение $k_O:k_C = 3.3$. Несмотря на то что энергия диссоциации связи O–H выше, чем для C–H, при ее разрыве больше атомов водорода попадает в масс-спектрометр. С одной стороны, это согласуется с расчетами работы [12], где показано, что в возбужденном электронном состоянии метанола легче происходит удлинение и разрыв связи O–H, чем C–H. С другой стороны, необходимо принимать во внимание геометрию адсорбции CH_3OH . При связи молекулы с поверхностью через атом углерода не все атомы водорода, образовавшиеся при разрыве C–H связей, попадают в масс-спектрометр.

Эксперименты с дейтерированным метанолом показали, что атомы водорода появляются при разрыве как O–H, так и C–H связи, и все типы связи в адсорбированных молекулах CH_3OH могут быть разрушены при облучении.

Оставшаяся кубическая энергетическая зависимость на рис. 2 относится к десорбированным частицам на массе $m = 16$ и описывает атомы кислорода. Тогда аналогичная зависимость для CH_3OH на рис. 1 также связана с атомами кислорода, а не с метаном. В смеси дейтерированных метанолов сигналы на массах $m = 19$ (CHD_3) и 20 (CD_4) были очень слабыми. Происхождение сигнала на массе $m = 16$ связано с диссоциативной ионизацией кислород-содержащего первичного фотофрагмента в ионном источнике масс-спектрометра. Наиболее интенсивным из фотофрагментов был OH-радикал. Ударная ионизация OH при энергии электронов 70 эВ создает примерно на порядок меньше ионов O^+ , чем ионов OH^+ [16]. Это согласуется с измеренным соотношением сигналов $OH:O = 12$, полученным для адсорбированного CH_3OH .

Аналогичное объяснение можно дать еще одной кубической энергетической зависимости, обнаруженной на массе $m = 32$ (CD_2O и/или

$CDOD$). Диссоциативная фрагментация в масс-спектрометре десорбированных молекул дейтерированного метанола не обеспечивает наблюдаемого уровня этого сигнала. Он может образовываться из первичных фотофрагментов реакций (2) и/или (3) на массе $m = 34$ путем их диссоциативной ионизации в ионном источнике. Таким образом, хотя бы один из тяжелых фотофрагментов (с массой $m = 34$) реакций (2) и (3) долетает до масс-спектрометра. К сожалению, существует очень мало информации об ударной ионизации радикалов, что ограничивает возможности дальнейшего обсуждения.

Одна из основных установленных в данной работе особенностей фотохимии метанола в адсорбированном монослое заключается в отсутствии среди продуктов фотораспада молекул H_2 или CH_4 , которые могли бы образоваться в результате рекомбинационных процессов с участием фотолитических атомов H. Такие реакции термодинамически возможны (принимая во внимание энтальпии их начальных и конечных продуктов) и действительно весьма эффективно происходят в газовой фазе и во льдах при температуре 8 К. Однако в условиях нашего эксперимента (монослойное покрытие, короткий лазерный импульс и температура поверхности субстрата ~ 100 К) такие реакции маловероятны из-за практически немедленной тепловой десорбции образующегося атомарного водорода в газовую фазу.

5. ПРИМЕНЕНИЕ В АСТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

В астрохимии стараются максимально использовать экспериментальные данные, полученные в результате лабораторных исследований. Физические условия (температура, давление, концентрация газа, интенсивность УФ-излучения) для экспериментов создаются максимально близкими к условиям МЗС. Однако полностью воссоздать условия, идентичные МЗС, невозможно, поэтому астрономическим моделям, в которых используются данные лабораторных экспериментов, присуща высокая степень неопределенности.

Как уже было отмечено, в астрохимии метанол занимает особое положение, так как его содержание может быть объяснено только с учетом реакций на поверхности пыли. Ранее в литературе были представлены результаты лабораторных экспериментов с метанолом в твердой фазе и в составе аналогов межзвездного льда [17, 18]. В качестве источников непрерывного УФ-излучения использовалась водородная лампа. В данной же работе изучался метанол, монослойно адсорбированный на охлажденной кварцевой подложке, что приближенно можно рассматривать как аналог силикатной космической пылинки, а в каче-

стве дискретного УФ-излучения использовалось многофотонное поглощение импульсного K_rF-лазера.

В молекулярных облаках на поверхности космической пыли обычно образуется ледяная мантия, состоящая из сложной смеси молекул воды, монооксида углерода, метанола и других соединений, поэтому моделируемого УФ-воздействия на изолированные молекулы метанола в этих объектах не происходит. Однако, как показывают эксперименты [19], метанол может образоваться на поверхности углистых пылинок в результате их бомбардировки атомами водорода и кислорода. В этом случае метанол может присутствовать на поверхности углеродистой пыли в виде молекулярного монослоя и без примеси других компонентов. Такой вариант, по-видимому, осуществим на границах молекулярных облаков и в фотодиссоциационных областях. Кроме того, использовавшаяся в данном эксперименте температура поверхности субстрата в ~100 К соответствует физическим условиям, наблюдаемым в подобных астрономических регионах.

В данном эксперименте показано, что молекулы метанола могут быть диссоциированы на фрагменты, которые затем десорбируют в газовую фазу. Однако десорбция самих молекул метанола доминирует над их диссоциацией (см. рис. 2). В одном из экспериментов со льдом из метанола был, напротив, получен результат, что молекулы метанола не десорбируют целиком, а вместо этого разрушаются, а десорбируются образовавшиеся фрагменты [11]. На основании другого эксперимента [18] было высказано предположение, что, разрушаясь в твердой фазе на фрагменты, молекулы могут мгновенно рекомбинировать, а затем уже десорбировать. Наш эксперимент указывает, что адсорбированные молекулы метанола могут эффективно десорбировать неповрежденными. То есть, образовавшись на поверхности пылинки, молекула метанола с большой вероятностью попадет в газовую фазу. Одной из возможных причин расхождений в результатах экспериментов является различие в толщине и составе покрытия. В нашем эксперименте изучался монослой, тогда как в вышеуказанных экспериментах — многослойный лед. Выход молекул метанола и их фотофрагментов из толстого льда в газовую фазу очевидно весьма затруднителен из-за стерического фактора.

В работе [18] также найдено, что выход фотодесорбции не зависит от плотности потока энергии. В нашем эксперименте сигналы зависят от плотности потока, в основном, со степенью 3. Такое различие в зависимостях возникает из-за различия в энергиях воздействующих фотонов (в нашем эксперименте — 5 эВ, а в эксперименте [17] — от 7 до 10.5 эВ), а также возможно из-за разных

механизмов диссоциации молекул в твердой фазе и в адсорбированном состоянии. Сигнал масс-спектрометра на массе метанола зависит от плотности энергии сложным образом: начальная зависимость имеет порядок более 3 (на рис. 2 наклон аппроксимирующей прямой составляет 4.8), а потом насыщается при больших значениях плотности энергии. Такое поведение связано с тем, что десорбция происходит не непосредственно от попадания фотонов, а вследствие нагрева подложки. Тем не менее наш эксперимент указывает, что под воздействием УФ-поля излучения молекулы метанола могут эффективно физически десорбировать с поверхности пылинок в газовую фазу МЗС.

При изучении льдов было показано, что состав льда значительно меняется под действием УФ-излучения: помимо фрагментов молекул метанола, наблюдаются и другие, более сложные молекулы, то есть происходит синтез сложных органических соединений, к примеру, таких как метилформиат [17, 18]. Среди компонентов льда также присутствуют молекулы и радикалы CO, CO₂, CH₄, HCO, H₂CO, CH₂OH и др. Однако в вышеуказанных экспериментах не детектировалась десорбция этих фрагментов, тогда как в данной работе эти фрагменты были зафиксированы масс-спектрометрически, то есть в десорбированном состоянии. Таким образом, было показано, что молекулы метанола могут не только диссоциировать и десорбировать сами, но в газовую фазу могут также попасть и фрагменты диссоциации. Мы не измеряли сигналы от фотофрагментов тяжелее, чем $m = 37$, но, учитывая, что молекулы метанола диссоциируют на те же самые фрагменты, что и в экспериментах со льдом, не исключено, что они вступают в реакции образования сложных молекул, которые также впоследствии десорбируются с поверхности.

Если на качественном уровне результаты данного эксперимента могут быть легко адаптированы к задачам астрохимии, то использование количественных измерений затруднительно и требует дополнительных предположений. Во-первых, в эксперименте использовался лазер, интенсивность излучения которого заведомо больше межзвездного поля излучения (разница составляет около 19 порядков на изучаемой длине волны [20]). Во-вторых, длина волны используемого лазера составляет 248 нм (энергия фотонов 5 эВ), чего недостаточно для однофотонной диссоциации метанола. Кроме того, в лазерном эксперименте процесс фотопоглощения и последующей десорбции значительно интенсифицирован высокой мощностью когерентного излучения лазера и возможностью многофотонных процессов. В МЗС интенсивность излучения намного ниже, поэтому вероятность реализации многофотонно-

го процесса низка. Однако фотоны в МЗС обладают большей энергией, чем фотоны используемого лазера, поэтому процесс фотодиссоциации адсорбированных молекул может инициироваться поглощением только одного фотона. Точное значение необходимой для этого энергии неизвестно, но нижний предел составляет около 10 эВ. В МЗС присутствуют фотоны вплоть до 13.6 эВ. Это означает, что изучаемый процесс возможен, если для его протекания достаточно фотонов с энергией менее 13.6 эВ. Надо признать, что лазерно-индуцированные процессы для условий МЗС выглядят экзотическими, поэтому желательно провести аналогичные эксперименты с монослойным покрытием метанола, используя менее интенсивный непрерывный источник УФ-излучения с большей энергией фотонов.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что все возможные типы химической связи (С–О, О–Н и С–Н) в монослое адсорбированных молекулах метанола разрываются при облучении KrF-лазером. Однако для этого требуется как минимум три лазерных кванта. Фотодиссоциация метанола приводит к вылету с поверхности OH-, CH₃- и H-фрагментов. По крайней мере, еще один из тяжелых фотофрагментов на массе $m = 31$ (CH₃O или CH₂OH) также десорбирует с поверхности. Атомы Н появляются при диссоциации как гидроксильной, так и метильной группы метанола. Нейтральные молекулы H₂ и CH₄ отсутствуют при фотолизе адсорбированных молекул в отличие от фотодиссоциации CH₃OH в газовой фазе или льдах. Наиболее интенсивными фотофрагментами являются OH-радикалы, число которых втрое превышает суммарное число десорбированных атомов водорода. Разрыв О–Н дает в 3.3 раза больше атомов водорода, попавших в масс-спектрометр, чем разрыв С–Н. По-видимому, пространственная геометрия адсорбированной молекулы метанола существенно влияет на соотношение фотофрагментов в монослойном покрытии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (номер гранта 18-13-00269).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *E. Herbst and E. F. van Dishoeck*, *Ann. Rev. Astron. and Astrophys.* **47**, 427 (2009).
2. *М. С. Мурга, В. Н. Варакин, А. И. Васюнин, А. В. Столяров, Д. З. Вибе*, *Успехи химии* **89**, вып. 4 (2020), в печати.
<https://doi.org/10.1070/RCR4912>
3. *K. I. Öberg*, *Chem. Rev.* **116**, 9631 (2016).
4. *G. E. Hassel, E. Herbst, and R. Garrod*, *Astrophys. J.* **681**, 1385 (2008).
5. *Y. Wen, J. Segall, M. Dulligan, and C. Wittig*, *J. Chem. Phys.* **101**, 5665 (1994).
6. *B.-M. Cheng, M. Bahou, W.-C. Chen, C.-H. Yui, Y.-P. Lee, and L.C. Lee*, *J. Chem. Phys.* **117**, 1633 (2002).
7. *S. Harich, J. J. Lin, Y. T. Lee, and X. Yang*, *J. Phys. Chem. A.* **103**, 10324 (1999).
8. *S.-H. Lee, H.-I. Lee, and Y. T. Lee*, *J. Chem. Phys.* **121**, 932 (2004).
9. *M. Lucas, Y. Liu, R. Bryant, and J. Zhang*, *Chem. Phys. Lett.* **619**, 18 (2015).
10. *T. Hama, M. Yokoyama, A. Yabushita, and M. Kawasaki*, *J. Chem. Phys.* **130**, 164505 (2009).
11. *G. A. Cruz-Diaz, R. Martín-Doménech, G. M. Muñoz Caro, and Y.-J. Chen*, *Astron. and Astrophys.* **592**, A68 (2016).
12. *M. Kayanuma, M. Shoji, K. Furuya, Y. Aikawa, M. Umemura, and Y. Shigeta*, *Chem. Phys. Lett.* **714**, 137 (2019).
13. *Y.-R. Luo* *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies* (Boca Raton: CRC Press, 2007).
14. *V. N. Varakin*, *Chem. Phys. Lett.* **714**, 114 (2019).
15. *W. Hwang, Y.-K. Kim, and M. E. Rudd*, *J. Chem. Phys.* **104**, 2956 (1996).
16. *V. Tarnovsky, H. Deutsch, and K. Becker*, *J. Chem. Phys.* **109**, 932 (1998).
17. *P. A. Gerakines, W. A. Schutte, and P. Ehrenfreund*, *Astron. and Astrophys.* **312**, 289 (1996).
18. *K. I. Öberg, R. T. Garrod, E. F. van Dishoeck, and H. Linnartz*, *Astron. and Astrophys.* **504**, 891 (2009).
19. *A. Potapov, C. Jaeger, Th. Henning, M. Jonusas, and L. Krim*, *Astrophys. J.* **846**, 2, 131 (2017).
20. *М. С. Мурга, В. Н. Варакин, А. В. Столяров, и Д. З. Вибе*, *Астрон. журн.* **96**, 619 (2019).