

Экспериментальное и теоретическое исследование фотоиндуцированных процессов в твердой фазе межзвездной среды

М.С.Мурга,^{a,d} Д.З.Вибе,^a А.И.Васюнин,^{b,c} В.Н.Варакин,^d А.В.Столяров^d

^a *Институт астрономии Российской академии наук
Россия, 119017 Москва, ул. Пятницкая, 48*

^b *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,
Институт естественных наук и математики
Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48*

^c *Ventspils International Radio Astronomy Center
Inženieru st., 101, Ventspils, LV-3601, Latvia*

^d *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3*

Рассмотрено современное состояние лабораторных исследований, моделирующих фотоиндуцированные химические превращения в твердой фазе межзвездной среды. Показано, что многостадийные процессы, связанные с физической адсорбцией атомов и молекул из газовой фазы межзвездной среды, их дрейфом по поверхности частиц космической пыли, гетерогенным катализом, фотолизом, радиолизом и десорбцией конечных продуктов, а также с фотохимической эволюцией ядер самих пылинок, должны адекватно учитываться в астрохимических моделях межзвездной среды. Отмечена недостаточность фундаментальной информации о термодинамических и кинетических параметрах фотореакций, необходимой для количественного описания физико-химических превращений в твердой фазе межзвездной среды.

Библиография — 206 ссылок.

Оглавление

1. Введение	430
2. Фотоиндуцированные процессы в ледяных мантиях космической пыли	434
2.1. Физическая и химическая фотодесорбция в твердой фазе межзвездной среды	434
2.2. Лабораторное моделирование процессов фотодесорбции астрохимически важных молекул	436
3. Фотоиндуцированные процессы в ядрах космической пыли	439
3.1. Спектральные свойства углеродной пыли	439
3.2. Экспериментальные и квантово-химические исследования фотолиза углеродной пыли	440
3.3. Кинетические модели фотохимической эволюции углеродной пыли	442
4. Заключение	444

1. Введение

В настоящее время имеются неоспоримые астрономические основания считать, что важными факторами химической эволюции Вселенной в космологическом масштабе времени являются синтез и деструкция относительно сложных молекулярных соединений на поверхности частиц космической пыли, вызванные взаимодействием вещества пылинки и(или) адсорбированной на ней ледяной мантии с электромагнитным космическим излучением. Это может быть как интенсивное ультрафиолетовое (УФ) излучение в окрестностях молодых звезд, так и диффузное галактическое УФ-поле и сравнительно слабое УФ-излучение, генерируемое при взаимодействии межзвездного и околозвездного вещества с

космическими лучами и(или) рентгеновским излучением. Твердая фаза межзвездной среды (МЗС), состоящая в основном из углеродсодержащих и силикатных соединений, оказалась не только уникальным астрохимическим реактором для фотосинтеза органических соединений, но и местом их «выживания» в суровых условиях окружающей среды. Фотохимические реакции являются также важным фактором формирования молекулярного состава зарождающихся планетных систем, в частности прото-Солнечной системы.

Известно, что барионная Вселенная на 98% состоит из водорода и гелия, а следующими по распространенности элементами являются углерод, кислород и азот.¹ Условия в некоторых областях межзвездной среды благоприятствуют протеканию химических реакций с участием этих элементов,

потому обнаружение спектральных линий относительно сложных неорганических и органических молекул уже не кажется в наши дни столь фантастическим фактом, как это представлялось еще несколько десятилетий назад. В то же время исчерпывающего понимания механизма образования и временной эволюции органического вещества в МЗС до сих пор не достигнуто, несмотря на накопленный опыт проведения процессов тонкого органического синтеза в земных условиях. К числу фундаментальных задач, стоящих перед современной наблюдательной и лабораторной астрохимией, относится установление механизмов образования и возможной предельной степени сложности органических соединений, образующихся в МЗС. Решение этой задачи важно как в общем астрономическом аспекте исследования изменения химического состава Вселенной в космологическом масштабе времени, так и в астробиологическом аспекте, связанном с дозвездной и допланетной эволюцией биологических важных соединений, в том числе и в Солнечной системе.²

Вплоть до начала 60-х годов прошлого столетия считалось, что в условиях газовой фазы МЗС могут существовать только простые молекулы (преимущественно двух- и трехатомные), характеризующиеся большой энергией диссоциации (разрыва связи),³ например такие, как CO (11.16 эВ), CO₂ (5.51 эВ) и H₂O (5.15 эВ). Это предположение базировалось на земном опыте деструктивного воздействия жесткого УФ-излучения на органические соединения.

Электромагнитное излучение в МЗС состоит из ряда процессов, в число которых входит эмиссия звезд различных населений (дающая как непрерывный, так и линейчатый спектр), тепловое (инфракрасное и субмиллиметровое) излучение космической пыли, вторичное УФ-излучение межзвездного газа, вызванное взаимодействием с космическими лучами, а также реликтовое излучение. С точки зрения физико-химической эволюции межзвездного вещества наиболее существенным оказывается электромагнитное излучение в довольно узком энергетическом диапазоне — от 5–6 до 13.6 эВ. Это ограничение связано с тем, что фотоны с меньшей энергией не способны привести к электронному возбуждению большинства молекул, а фотоны с большей энергией эффективно поглощаются атомами межзвездного водорода, поэтому такие фотоны в обычной МЗС практически отсутствуют. Следовательно, можно считать, что пространство галактического диска пронизано коротковолновым УФ-излучением ($\lambda > 91.2$ нм), основным источником которого являются горячие звезды. Наличие в МЗС квантов УФ-излучения, способных термодинамически разрушить практически любую химическую связь, послужило одним из главных аргументов против возможности долговременного существования в космосе молекул сложных органических соединений.

Тем не менее в настоящее время число органических и неорганических молекул, однозначно обнаруженных в МЗС

спектральными методами, превысило 200,⁴ причем среди них есть как простые двухатомные, так и сложные многоатомные молекулы (состоящие более чем из 12 атомов), а также радикалы, ионы и фуллерены.⁵

Двухатомные: CH, CN, CH⁺, OH, CO, H₂, SiO, CS, SO, SiS, NS, C₂, NO, HCl, NaCl, AlCl, KCl, AlF, PN, SiC, CP, NH, SiN, SO⁺, CO⁺, HF, N₂, CF⁺, PO, O₂, AlO, CN⁻, OH⁺, SH⁺, HCl⁺, SH, TiO, ArH⁺, NS⁺, HeH⁺.

Трехатомные: H₂O, HCO⁺, HCN, OCS, HNC, H₂S, N₂H⁺, C₂H, SO₂, HCO, HNO, HCS⁺, HOC⁺, SiC₂, C₂S, C₃, CO₂, CH₂, C₂O, MgNC, NH₂, NaCN, N₂O, MgCN, H₃⁺, SiCN, AlNC, SiNC, HCP, CCP, AlOH, H₂O⁺, H₂Cl⁺, KCN, FeCN, HO₂, TiO₂, CCN, SiCSi, S₂H, HCS, HSC, NCO.

Четырехатомные: NH₃, H₂CO, HNCO, H₂CS, C₂H₂, C₃N, HNCS, HOCO⁺, C₃O, l-C₃H (l — linear), HCNH⁺, H₃O⁺, C₃S, c-C₃H (c — cyclo), HC₂N, H₂CN, SiC₃, CH₃, C₃N⁻, PH₃, HCNO, HOCN, HSCN, HOON, l-C₃H⁺, HMgNC, HCCO, CNCN.

Пятиатомные: HC₃N, HCOOH, CH₂NH, NH₂CN, H₂CCO, C₄H, SiH₄, c-C₃H₂, CH₂CN, C₅, SiC₄, H₂CCC, CH₄, HCCNC, HNCCC, H₂COH⁺, C₄H⁻, CNCHO, HNCNH, CH₃O, NH₃D⁺, H₂NCO⁺, NCCNH⁺, CH₃Cl.

Шестиатомные: CH₃OH, CH₃CN, NH₂CHO, CH₃SH, C₂H₄, C₅H, CH₃NC, HC₂CHO, H₂C₆, C₅S, HC₃NH⁺, C₅N, HC₄H, HC₄N, c-H₂C₃O, CH₂CNH, C₅N⁻, HNCHCN, SiH₃CN.

Семиатомные: CH₃CHO, CH₃CCH, CH₃NH₂, CH₂CHCN, HC₅N, C₆H, c-C₂H₄O, CH₂CHOH, C₆H⁻, CH₃NCO, HC₅O.

Восьмиатомные: HCOOCH₃, CH₃C₃N, C₇H, CH₃COOH, H₂C₆, CH₂OHCHO, HC₆H, CH₂CHCHO, CH₂CCHCN, NH₂CH₂CN, CH₃CHNH, CH₃SiH₃.

Десятиатомные: CH₃OCH₃, CH₃CH₂OH, CH₃CH₂CN, HC₇N, CH₃C₄H, C₈H, CH₃CONH₂, C₈H⁻, CH₂CHCH₃, CH₃CH₂SH, HC₇O.

Десятиатомные: (CH₃)₂CO, HO(CH₂)₂OH, CH₂CH₂CHO, CH₃C₅N, CH₃CHCH₂O, CH₃OCH₂OH.

Одиннадцатиатомные: HC₉N, CH₃C₆H, CH₃CH₂OCHO, CH₃COOCH₃.

Двенадцатиатомные: C₆H₆, n-C₃H₇CN, PrⁱCN.

Тринадцатиатомные: c-C₆H₅CN.

Фуллерены: C₆₀, C₆₀⁺, C₇₀.

Изначально присутствие нейтральных насыщенных органических молекул в МЗС оказалось сюрпризом для исследователей. Однако последующие астрономические наблюдения показали, что эти молекулы существуют преимущественно внутри так называемых молекулярных облаков — областей, в которых преобладает очень холодный ($T \approx 10$ К) разреженный газ, состоящий из молекулярного водорода и атомов гелия с концентрацией ≥ 100 см⁻³ (см.^{6,7}). Значительная доля более тяжелых химических элементов (C, O, N, Mg, Si и др.) в виде различных химических соединений входит в состав так называемой космической пыли субмикронного размера, суммарная масса которой примерно на два порядка уступает

М.С.Мурга (M.S.Murga). Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ИНАСАН и МГУ.

Телефон: + 7(495)939–2825, e-mail: murga@inasan.ru

Д.З.Виебе (D.S.Wiebe). Доктор физико-математических наук, профессор РАН, заведующий отделом физики и эволюции звезд ИНАСАН.

Телефон: + 7(495)951–2735, e-mail: dwiebe@inasan.ru

А.И.Васюнин (A.I.Vasyunin). Кандидат физико-математических наук, Dr. rer. nat, заведующий Лабораторией астрохимии и внеземной физики Института естественных наук и математики УрФУ, приглашенный ведущий исследователь Ventspils International Radio Astronomy Center.

Телефон: + 7(343)261–7445, e-mail: anton@urfu.ru

В.Н.Варакин (V.N.Varakin). Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Химического факультета МГУ.

Телефон: + 7(495)939–2367, e-mail: varakin@laser.chem.msu.ru

А.В.Столяров (A.V.Stolyarov). Доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой лазерной химии того же факультета.

Телефон: + 7(495)939–1293, e-mail: avstol@phys.chem.msu.ru

Область научных интересов авторов: астрохимия, физика межзвездной среды, численное моделирование химически реагирующих систем, лазерная и квантовая химия, молекулярная спектроскопия.

массе межзвездного газа.⁸ Твердые космические пылинки в значительной степени экранируют внутренние области плотных молекулярных облаков от интенсивного УФ-излучения звезд, что способствует протеканию физико-химических процессов, приводящих не только к образованию органических соединений, но и к их долговременному «выживанию» в условиях МЗС. Среди молекул, открытых к настоящему времени в молекулярных облаках, прежде всего стоит упомянуть молекулы метанола, этанола, диметилового эфира, метилформиата, уксусной кислоты, гликольальдегида, этиленгликоля, формамида, аминоацетонитрила. Перечисленные соединения играют важную роль в предбиологической химии, в частности являются возможными прекурсорами простейшей аминокислоты — глицина.

С точки зрения опыта земной химии, в очень холодной и сильно разреженной межзвездной среде нейтральные органические соединения не могли образоваться в процессе бинарных столкновений в газовой фазе при наличии активационного барьера реакции и необходимости элиминирования избыточной внутренней энергии промежуточных продуктов за счет тройных столкновений. Однако химические реакции, запрещенные в газовой фазе, могут эффективно протекать на поверхности межзвездных пылевых частиц благодаря повышению концентрации реагентов, гетерогенному (в том числе и фотоиндуцированному) катализу, а также потому, что выделяющаяся в результате столкновения внутренняя энергия резонансно поглощается фононами подложки, стабилизируя тем самым конечный продукт.

При температурах, близких к 10 К, которые характерны для молекулярных облаков, большая часть атомов и молекул (кроме молекулярного водорода и гелия), сталкиваясь с межзвездными пылевыми частицами, адсорбируется на их поверхности.^{9–12} Предполагается, что адсорбированные атомы и молекулы реагируют друг с другом согласно механизму Ленгмюра–Хиншельвуда, а также, пока пылевая частица еще не покрыта сплошным слоем льда, с молекулами окружающей газовой фазы по механизму Элея–Райдилла.¹³ Хрестоматийным примером гетерогенных астрохимических реакций такого типа является образование молекулы H_2 при столкновении двух адсорбированных атомов водорода.¹⁴

Кроме молекулярного водорода, на поверхности космической пыли эффективно вымораживается (физически адсорбируется) вторая по распространенности (после H_2) молекула монооксида углерода. Поверхностные реакции с участием молекулы CO, а также основных примесных атомов (C, O, N) приводят к образованию простых насыщенных молекулярных соединений, среди которых преобладают вода, метанол, аммиак, диоксид углерода и метан.¹⁵ В частности, гидрогенизация CO — единственный известный эффективный способ образования метанола в МЗС. За время порядка ста тысяч лет межзвездная пыль покрывается многослойными ледяными мантиями, состоящими из смеси перечисленных выше молекул, причем толщина этих мантий может достигать сотен мономолекулярных слоев.^{16, 17}

Возможности спектрального детектирования веществ, входящих в состав ледяных мантий пылевых частиц, весьма ограничены, так как обнаружить их удастся только методами ИК-спектроскопии при наличии подходящего фонового источника излучения. По этой причине число молекул, достоверно идентифицированных в ледяных мантиях, невелико, и наиболее сложной из них к настоящему времени является молекула метанола.¹⁸ Однако молекулярные облака эволюционируют, и в их наиболее плотных областях появляются молодые звездные объекты, которые освещают и нагревают окружающее вещество. В результате происходит испарение ледяных мантий, т.е. продукты гетерогенных астрохимиче-

ских реакций переводятся в газовую фазу, где их гораздо проще детектировать.¹⁹ Оболочки молодых звездных объектов, богатые сложными молекулами, предположительно испарившимися с поверхности пылинок, называют в зависимости от их массы «горячими ядрами», или «горячими ядрышками».

При усилении интенсивности излучения в окрестности молодых звезд инициируются процессы не только тепловой десорбции, но также физической и химической фотодесорбции. В случае физической фотодесорбции отрыв молекулы от мантии сопровождается селективным разрывом ван-дер-ваальсовой связи между целой молекулой и поверхностью пылинки, индуцированным поглощением ИК- и(или) УФ-фотонов. В случае химической фотодесорбции поглощенный фотон (как правило, из УФ- или вакуумного УФ-диапазона) вызывает не только десорбцию молекулы как целого, но и ее диссоциацию и(или) ионизацию с образованием высокоактивных химических соединений (радикалов и ионов), причем как на поверхности пылинки, так и в окружающей ее газовой фазе МЗС. Основные факторы эволюции космических пылинок в результате взаимодействия с фотонами и другими энергоемкими частицами схематично проиллюстрированы на рис. 1.

Воздействию интенсивного УФ-излучения подвержены в основном пылинки, оказавшиеся в окрестностях молодых звезд, однако это не означает, что в плотных облаках вдали от районов активного звездообразования УФ-излучение полностью отсутствует. Несмотря на то что наиболее плотные части молекулярных облаков эффективно экранированы от внешнего излучения космической пылью, УФ-излучение может появляться локально, так как внутрь даже самых плотных молекулярных облаков проникают так называемые космические лучи, состоящие из атомных ядер (в основном протонов), движущихся с релятивистскими скоростями. Взаимодействие этих частиц и порожденных ими вторичных электронов с молекулами H_2 приводит к переводу последних в возбужденное электронное состояние, релаксация которого сопровождается УФ-излучением в молекулярных полосах Лаймана и Вернера (механизм Прасада–Тарафдара). Эти вторичные фотоны создают локальное УФ-поле с интенсивностью порядка 10^4 фотонов $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, или 10^{-4} от среднего межзвездного поля²¹ в неэкранированных областях МЗС.^{22, 23} Пылинки подвергаются воздействию УФ-излучения (и других видов радиации) также в протопланетных дисках — формирующихся планетных системах.

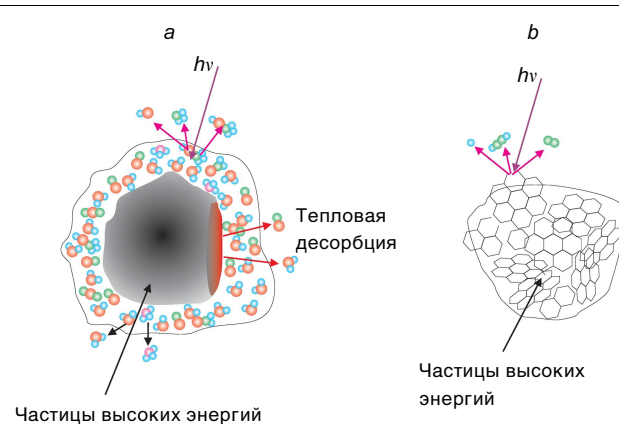


Рис. 1. Основные факторы эволюции мантий (a) и ядер (b) космических пылинок в результате взаимодействия с УФ-фотонами и другими энергоемкими частицами.²⁰

Фотоиндуцированные процессы, происходящие в твердой фазе МЗС, необходимо обсуждать не только в контексте разрушения и трансформации адсорбированных молекул, образующих ледяные мантии, но и учитывая химические изменения самой подложки, т.е. ядра пылинки, на котором собственно и формируется мантия. Строение ядер космической пыли до сих пор однозначно не установлено, однако предполагается, что они должны состоять из сложной (к тому же меняющейся в масштабе времени жизни молекулярных облаков) смеси силикатов, различных модификаций углерода, а также кластеров полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) с очень большой молекулярной массой.

Наблюдательные астрономические данные, особенно эмиссионные ИК-спектры и спектры поглощения в УФ-области, дали основание предположить, что именно углеродсодержащая (так называемая углеродная) пыль является одним из главных компонентов МЗС. Однако до сих пор нет ответа на вопрос — какое именно аллотропное состояние углерода наиболее типично для МЗС. Углерод — уникальный элемент, соединения которого могут иметь несколько сотен различных вариантов топологий,²⁴ способных переходить друг в друга под воздействием внешних условий.^{25–32}

Некоторые формы углерода, например фуллерены^{33,34} или алмазы,^{35–37} идентифицированы в МЗС с высокой степенью достоверности. Наличие других форм (графита, аморфного углерода и т. д.) является предметом дискуссий.³⁸ С большой долей вероятности углеродная пыль включает в себя ароматические соединения, которые могут существовать в виде отдельных макромолекул ПАУ, находящихся в газовой фазе^{39,40} или осевших на поверхности пылинок.⁴¹ Кроме того, в состав пылинок может входить гидрогенизированный аморфный углерод (ГАУ)^{28,42} и смешанные алифатическо-ароматические соединения (СААС).⁴³ Отдельным классом ароматических соединений можно считать ПАУ-кластеры — супрамолекулярные комплексы, состоящие из отдельных молекул ПАУ, которые связаны между собой силами межмолекулярного взаимодействия. В литературе их часто называют очень мелкими пылинками. В настоящее время наиболее распространена гипотеза, согласно которой мелкая космическая пыль в большинстве случаев представляет собой отдельные молекулы ПАУ (изолированные в газовой фазе) очень большого размера,⁴⁴ а более крупные частицы космической пыли являются конгломератами ПАУ, ГАУ и СААС.²⁸

Силикатные частицы — еще один важный компонент космической пыли.⁴⁵ В данном обзоре мы их отдельно не рассматриваем, так как вещество этих пылинок в минимальной степени подвержено фотоиндуцированным превращениям. Точнее, тугоплавкие ядра силикатных пылинок также могут претерпевать изменения в межзвездной и особенно околозвездной среде, однако эти изменения (отжиг, кристаллизация) связаны с тепловым нагревом, а не с прямым химическим воздействием поглощенных фотонов.^{46–48} Однако следует помнить, что именно силикатные пылинки во многих случаях служат подложкой, на которой формируются ледяные мантии и происходят перечисленные выше фотохимические процессы. Наконец, в МЗС могут также присутствовать композитные частицы, состоящие из смеси углеродных и силикатных материалов.^{49,50}

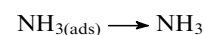
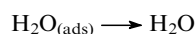
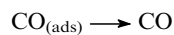
Необходимо признать, что, несмотря на значительное число астрономических наблюдений, химический состав межзвездных пылинок до сих пор остается неясным. Точно установленным экспериментальным фактом можно считать лишь то, что в МЗС и околозвездной среде присутствуют микрочастицы из соединений кремния (наличие в спектрах

космических объектов особенностей на длинах волн ~ 10 и ~ 20 мкм) и углеводородов (наличие эмиссионных полос в ближнем и среднем ИК-диапазонах, а также особенности в поглощении на длине волны 2175 Å). Кроме того, следует иметь в виду, что к числу соединений, предположительно формирующих космические пылинки, астрофизики неизменно относят соединения железа и магния (оливин, пироксен). В метеоритах обнаружены также соединения серы, в частности троилит, но они не вносят существенного вклада в оптические свойства космической пыли и потому в известных астрохимических моделях МЗС не рассматриваются. Также высказаны предположения о наличии в МЗС частиц железа. Однако эти предположения релевантны только к весьма специфическим объектам, например таким, как остаток сверхновой Cas A.

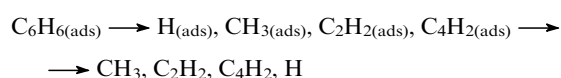
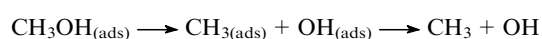
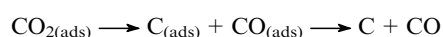
Систематическое физико-химическое моделирование (включая квантово-химические расчеты из первых принципов), экспериментальные лабораторные исследования и наблюдательная астрономия химических процессов, происходящих при облужении космических льдов и вещества пылинок электромагнитным излучением в широком диапазоне длин волн, успешно развиваются, поэтому пробелы в наших познаниях химической эволюции твердой фазы космического вещества постепенно заполняются.

В данной работе представлен обзор современных исследований, выполненных с целью определения физико-химических параметров фотоиндуцированных химических процессов, протекающих на поверхностях космических пылинок и в покрывающих их ледяных мантиях. Основные из этих процессов, допускающие возможность экспериментальной проверки, следующие (индексом (ads) обозначены молекулы, находящиеся в твердой фазе):

фотодесорбция



фотодиссоциация



Эти фотопроцессы могут происходить в различных астрофизических объектах, а именно:

— в так называемых фотодиссоциационных областях МЗС, где УФ-излучение массивной звезды проникает в соседнее молекулярное облако и начинает засвечивать пылинки с ледяными мантиями;

— в холодных молекулярных облаках, в которых фотоны УФ-диапазона генерируются космическими лучами;

— в «горячих ядрах», где пространство молекулярного облака начинает подсвечиваться формирующейся протозвездой;

— в холодных (допускающих существование ледяных мантий) областях протопланетных дисков, где источником УФ-излучения является аккреционная область в центральной части диска, а также УФ-фотоны, порожденные космическими лучами.

Без учета фотоиндуцированных превращений невозможно моделировать молекулярную эволюцию межзвездного вещества и интерпретировать результаты наблюдений в различных диапазонах спектра — от вакуумного УФ-диапа-

зона, в котором, в частности, наблюдаются ранние этапы образования молекулярных облаков, до субмиллиметрового и радиодиапазонов, в которых наблюдается излучение относительно сложных молекул на этапе формирования звездных и планетных систем. Кроме того, отсутствие детального исследования астрохимических фотопроцессов не позволяет изучить эволюцию органического вещества во Вселенной, а без понимания механизма астрохимической эволюции в целом невозможно ответить на один из ключевых вопросов современной астрофизики — о сценарии образования звезд, особенно звезд большой массы (> 10 масс Солнца).

Схожие по тематике обзоры представлены в работах ^{51–55}. Более общие сведения о физике межзвездной среды, космических пылинках и астрохимии можно найти в работах ^{56–58}.

Использованы следующие обозначения и сокращения:

A — предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции по Аррениусу,

a — полуэмпирическая функция, используемая для оценки плотности колебательных состояний,

E — внутренняя энергия системы,

E_a — энергия активации,

$F(E)$ — плотность потока энергии излучения,

F_λ — поток излучения на длине волны λ ,

h — постоянная Планка,

I_λ — интенсивность эмиссионной полосы на длине волны λ ,

$J(\lambda)$ — средняя интенсивность поля излучения,

k_B — постоянная Больцмана,

k_{dis} — константа скорости мономолекулярного распада,

$k_{\text{dis}}^{\text{can}}$ — константа скорости диссоциации в каноническом описании,

k_{IR} — скорость испускания ИК-фотона,

k_{ion} — скорость ионизации,

k_{pd} — константа скорости фотораспада,

$K_{\text{dis}}^{\text{RRK}}$ — константа скорости диссоциации в теории RRK,

$K_{\text{dis}}^{\text{RRKM}}$ — константа скорости диссоциации в теории RRKM,

N — число атомов в молекуле,

N_C — число атомов углерода в молекуле,

N_H — число атомов водорода в молекуле,

$P(T/E)$ — распределение молекул по температуре или внутренней энергии,

Q_{abs} — фактор эффективности поглощения,

R — универсальная газовая постоянная,

s — число внутренних степеней свободы молекулы,

ΔS — изменение энтропии системы при переходе в активированное состояние,

$S_{\text{abs}}(E)$ — сечение фотопоглощения,

T — кинетическая температура газа,

T_e — эффективная температура системы,

T_m — микроканоническая температура,

ν — частота молекулярных колебаний,

ν_i — частота колебаний молекулы в начальном (основном) состоянии,

ν_i^a — частота колебаний молекулы в активированном (возбужденном) состоянии,

ε — вероятность диссоциации при попадании фотона в пылинку,

λ — длина волны электромагнитного излучения,

$\rho(E)$ — плотность колебательных состояний при энергии E ,

$\sigma(\lambda)$ — монохроматическое сечение фотодиссоциации,

$\sigma_{\text{CH}}^{\text{dis}}$ — сечение диссоциации связи C–H,

Y_i — коэффициент ветвления,

$Y_{\text{dis}}(E)$ — вероятность диссоциации при энергии E ,

Y_{total} — полная вероятность диссоциации, проинтегрированная по энергии,

ГАУ — гидрогенизированный аморфный углерод,

ИК — инфракрасный,

МЗС — межзвездная среда,

ПАУ — полициклические ароматические углеводороды,

СААС — смешанные алифатическо-ароматические соединения,

УФ — ультрафиолетовый,

DFT — Density Functional Theory,

DIET — Desorption Induced Electronic Transitions,

RRK — Rice–Ramsperger–Kassel,

RRKM — Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus,

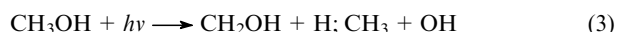
VSG — Very Small Grains.

2. Фотоиндуцированные процессы в ледяных мантиях космической пыли

2.1. Физическая и химическая фотодесорбция в твердой фазе межзвездной среды

Взаимодействие УФ-фотонов (а также других частиц с высокой энергией, например космических лучей) с молекулами, физически адсорбированными на поверхности космической пыли, может приводить к следующим результатам.

Во-первых, молекулы, находящиеся в ледяных мантиях, поглотив квант электромагнитного излучения, могут физически десорбироваться в окружающую газовую среду целиком, без изменения химической структуры. Вторым эффектом взаимодействия ледяных мантий пылевых частиц с фотонами, обладающими высокой энергией, является диссоциация и ионизация насыщенных нейтральных молекул, из которых в основном и состоят ледяные мантии, с образованием соответствующих радикалов и ионов.⁵⁹ Действительно, такие стабильные молекулы, как H_2O или CH_3OH , при взаимодействии с УФ-фотонами могут диссоциировать и ионизироваться с образованием химически активных радикалов и ионов (катионов) на поверхности космической пыли:



Наконец, третьим результатом поглощения УФ-фотона адсорбированной молекулой может стать ее переход в возбужденное электронное состояние с одновременным химическим взаимодействием с ближайшими (невозбужденными) молекулами окружения, локализованными в мантии и(или) непосредственно в газовой фазе.

Одним из возможных механизмов образования относительно сложных органических соединений является фотолиз, детали протекания которого в твердой фазе МЗС плохо известны. При обсуждении возможных механизмов фотоиндуцированных реакций с участием адсорбированных молекул следует принять во внимание следующие обстоятельства.

При очень низкой температуре (~ 10 К) адсорбированные молекулы находятся в мантиях космических льдов в статическом состоянии. В полислоном покрытии тепловое движение (дрейф) молекул друг относительно друга практически отсутствует из-за пространственных (стерических) затруднений, вызванных ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями с молекулами ближайшего окружения. Следовательно, образовавшиеся в процессе фотолиза радикалы остаются малоподвижными и в основном рекомбинируют с высвободившимися в ходе фотодиссоциации атомами водорода, так что существенного накопления радикалов в ледяных мантиях,

по-видимому, не происходит. Ситуация существенно иная на ранних стадиях звездообразования, когда коллапс плотных газопылевых сгустков в процессе формирования молодой протозвезды приводит к разогреву пыли и газа в МЗС. При температуре пыли > 20 К атомарный водород, высвободившийся при фотодиссоциации углеводородов, практически мгновенно десорбируется в окружающий газ, вследствие чего в мантии могут накапливаться радикалы. По-видимому, аналогичный процесс имеет место и в случае продуктов фотоионизации. При дальнейшем повышении температуры до 35–50 К радикалы, находящиеся в толще и на поверхности ледяных мантий, приобретают подвижность и начинают реагировать между собой с образованием многоатомных органических соединений,⁶⁰ например



Основное электронное состояние физически адсорбированных молекул практически совпадает с основным состоянием изолированной молекулы в газовой фазе, тогда как электронно-возбужденные состояния адсорбированных молекул и молекулярных кластеров (в случае полислоистого покрытия) могут претерпевать кардинальные изменения, образуя, например, устойчивые супрамолекулярные соединения. Кроме того, как правило, при межмолекулярных взаимодействиях увеличивается число и повышается вероятность оптических переходов из основного электронного состояния за счет снятия запрета по спине.

Взаимодействие изолированной молекулы с поверхностью приводит к существенному увеличению плотности электронно-колебательных состояний молекулы, которые образуют так называемый колебательный квазиконтинуум. В свою очередь, это приводит к значительному ускорению внутримолекулярной релаксации за счет появления многочисленных резонансов с фоновыми колебаниями ядра пылинки. Таким образом, квантовый выход фотодиссоциации для адсорбированных молекул, в отличие от квантового выхода для тех же молекул в газовой фазе, часто оказывается значительно меньше. Источником сверхбыстрой электронной дезактивации (сопоставимой с периодом внутримолекулярных колебаний) может служить диполь-дипольное взаимодействие между молекулой и поверхностными дефектами, если спектр люминесценции изолированной молекулы перекрывается со спектром электронного поглощения поверхностных дефектов.⁶¹ Данный механизм дезактивации фотовозбужденных молекул особенно актуален для монослойных покрытий, так как приводит к локальному разогреву поверхности и селективной физической десорбции молекул, поглотивших квант УФ-излучения.

В отличие от прямой фотодесорбции, процесс термической десорбции является активационным, а значит, пороговым по интенсивности падающего излучения. Этот вторичный процесс может быть значимым только в случае физической десорбции молекул (с энергией активации на уровне десятых долей электронвольта), но не в случае их диссоциации (с энергией разрыва связи в несколько электронвольт). Следовательно, именно фотолитические процессы (фотолиз) определяют выход химической реакции при низкой интенсивности падающего излучения.

Для количественного описания фотолиза в межзвездных льдах необходимо знание ряда фундаментальных параметров. К первой категории искомых параметров относят сечения фотодиссоциации. При известном монохроматическом

сечении фотодиссоциации $\sigma(\lambda)$ (см²) константа скорости фотораспада молекулы (k_{pd}) определяется выражением

$$k_{\text{pd}} = \int \sigma(\lambda) J(\lambda) d\lambda \quad (7)$$

где $J(\lambda)$ — средняя интенсивность поля излучения на длине волны λ . Значения сечений фотодиссоциации многих астрофизически важных молекул в газовой фазе известны, а фактическая информация о них доступна в Лейденской базе данных фотопроцессов (<https://home.strw.leidenuniv.nl/~ewine/photo/>). Значения же сечений фотодиссоциации молекул, находящихся в адсорбированном состоянии, в литературе практически отсутствуют. Поэтому в текущих астрохимических моделях фотолиза и для описания реакций в адсорбированном веществе используют в основном газопазные сечения.⁶²

Между тем результаты немногочисленных лабораторных исследований свидетельствуют о том, что по крайней мере измеренные сечения фотодиссоциации молекул на льдах значительно (вплоть до порядка величины) меньше сечений фотодиссоциации тех же молекул в газовой фазе.^{63, 64} Возможно, что истинные значения сечений фотодиссоциации молекул во льдах сопоставимы со значениями в газовой фазе, однако измеренные эффективные сечения оказываются существенно меньше из-за диссипации внутренней энергии адсорбированных молекул и кинетической энергии продуктов их фотодиссоциации. Конкретно, продукты фотодиссоциации адсорбируются поверхностью льда и с высокой степенью вероятности рекомбинируют друг с другом. К сожалению, надежных экспериментальных данных, указывающих на реальное уменьшение сечений фотодиссоциации молекул во льдах по сравнению с газовой фазой, в настоящее время критически не хватает.

Другой категорией параметров, знание которых необходимо для количественного описания фотолиза во льдах, являются относительные вероятности выхода продуктов фотодиссоциации (так называемые коэффициенты диссоциативного ветвления). Эксперименты показали, что даже относительно слабое взаимодействие молекул с поверхностью может значительно изменить относительные вероятности выхода различных продуктов по сравнению с газовой фазой.⁶⁵ Общепринятое объяснение этого факта до сих пор отсутствует. Ситуация усложняется из-за реакций рекомбинации молекул и радикалов, образующихся при фотолизе адсорбированных молекул. В частности, при фотодиссоциации CO_2 возникает молекула монооксида углерода в возбужденном электронном состоянии, которая может вступить в реакцию с другой молекулой CO с образованием CO_2 и высвобождением атома углерода. В работе⁶⁶ высказано предположение, что этот процесс может приводить к «потере» части атомов углерода и к неверному определению параметров фотоиндуцированных реакций в смешанном льду $\text{CO}:\text{CO}_2$.

Наконец, количественное описание химической эволюции льдов невозможно без знания потенциальных барьеров для процессов термальной диффузии внутри льда радикалов, образующихся в результате фотолиза, поскольку именно они определяют характеристики лэнгмювской кинетики диффузионных реакций.^{15, 67} При этом наряду с диффузионными барьерами у многих реакций существуют также собственные энергетические барьеры активации. В основном это относится к реакциям между радикалами и атомами или молекулами. Большинство реакций между радикалами барьеров не имеет.

Интересно, что скорости реакций в твердой фазе зависят от соотношения абсолютных величин барьера активации реакции и барьеров диффузии реагентов.⁶⁸ В твердой фазе потенциальные реагенты могут принимать участие в нескольких процессах: собственно в реакции, в диффузии, а также, если речь идет о поверхности льда, то и в десорбции. Какой именно процесс реализуется на практике, зависит от соотношений соответствующих энергетических барьеров. Если барьер активации реакции меньше барьеров диффузии реагентов, с высокой вероятностью будет реализован акт химического превращения. Напротив, если барьер реакции выше барьеров диффузии, вероятность того, что реакция произойдет до того, как потенциальные реагенты продиффундируют друг от друга, быстро снижается с увеличением барьера реакции. Как правило, экспериментальное измерение барьеров диффузии для реакций между радикалами основано на измерении выхода продуктов предполагаемых диффузионных процессов между продуктами фотолиза в постепенно нагреваемом образце льда. Реакции между радикалами с низкими энергиями диффузии протекают при низкой температуре, а радикалы с более высокими барьерами, очевидно, вступают в реакции при более высокой температуре.

Данный подход в ряде случаев действительно позволяет оценить барьеры диффузии, однако он имеет ряд ограничений. Во-первых, при нагреве льда начинается десорбция атомов и молекул, которая может существенно снизить выход продуктов реакций. Во-вторых, если при нагреве одновременно происходят несколько взаимодействий между различными продуктами фотолиза с разными барьерами диффузии, однозначная интерпретация результатов зачастую невозможна. Наконец, энергии диффузии во льдах зависят от пространственной структуры самого льда (компактный, пористый) и его химического состава ($\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$); значения этой энергии, полученные в лабораторных экспериментах и на поверхностях межзвездных пылевых частиц, могут различаться. Таким образом, к настоящему времени число экспериментально установленных барьеров диффузии атомов и молекул на поверхности и в толще аналогов межзвездных льдов весьма ограничено. Поэтому при астрохимическом моделировании используют достаточно грубые оценки энергий диффузии, которые принимают равными доле соответствующих энергий десорбции реагентов (как правило, выбирают значения, составляющие 0.3–0.8 от энергии десорбции).^{15, 62, 69}

Следует также отметить, что УФ-фотоны — не единственные частицы, взаимодействие которых с межзвездными льдами приводит к диссоциации насыщенных нейтральных молекул и образованию химически активных радикалов. Межзвездные льды также подвержены воздействию космических лучей и порождаемых ими вторичных электронов и катионов. Наконец, в протопланетных дисках, которые окружают молодые звезды, значительными факторами, действующими на льды, могут быть рентгеновское излучение и распад радиоактивного изотопа ^{26}Al . Примеры моделирования радиационно-индуцированных превращений астрохимически важных молекул при криогенных температурах с помощью метода матричной изоляции можно найти в работах ^{70–73}.

Эффективность физической и химической десорбции, вызванной попаданием в мантию космических лучей, изучена крайне слабо. Немногочисленные эксперименты по бомбардировке водяного льда ионами на ускорителе показали квадратичную зависимость эффективности десорбции от энергии космических лучей. Для тяжелых ионов эффективность десорбции составляет порядка 10^4 молекул на ион.^{74, 75} Оце-

ночные данные, приведенные в работе ⁷⁴, свидетельствуют о том, что в условиях, которые характерны для плотных молекулярных облаков, полные скорости фотодесорбции и десорбции под действием космических лучей совпадают по порядку величины.

Результаты исследований воздействия рентгеновского излучения, электронов и ионов, разогнанных на ускорителях, на аналоги межзвездных льдов позволяют сделать вывод о качественном подобии результатов фотолиза и радиолиза льдов под влиянием различных агентов.^{76–78} Это дает основание предположить, что химическая эволюция межзвездных льдов, вероятно, в большей степени зависит от общего количества поглощенной энергии, а не от того, каким именно способом она была доставлена. Однако существуют теоретические исследования, предсказывающие, что в исключительных случаях взаимодействие тяжелых космических лучей (например, ядер железа) может приводить к взрывному характеру десорбции материала ледяных мантий пылевых частиц.⁷⁹

2.2. Лабораторное моделирование процессов фотодесорбции астрохимически важных молекул

Для экспериментального исследования процессов фотодесорбции необходимы специальные установки, объединяющие возможности создания моно- и полислоистых покрытий желаемого состава, УФ-облучения и анализа продуктов десорбции. Подобные эксперименты проводят в вакуумных камерах с остаточным давлением порядка 10^{-11} – 10^{-10} мбар при температурах 10–100 К. В качестве источника УФ-излучения используют как источники с непрерывным спектром (водородные или дейтериевые лампы, а также синхротронное излучение), так и квазимонохромные источники (твердотельные и эксимерные лазеры, перестраиваемые лазеры на красителе, водородные лампы с монохроматорами). Напыление проводят на подложку, имитирующую ядро пылинки, состав которой зависит от решаемой задачи и метода диагностики результатов эксперимента.

Если взаимодействием подложки с продуктами напыления можно пренебречь, для анализа фотодесорбции применяют методы ИК- и УФ-спектроскопии. В этом случае подложку могут изготавливать из бромида калия, йодида цезия, химически инертного металла (например, золота или серебра). ИК-Спектроскопия удобна тем, что в ходе эксперимента не изменяется структура адсорбированного слоя; это позволяет контролировать его состав. Недостатком данного метода является возможность его применения только при исследовании молекул, у которых существуют интенсивные переходы в ИК-области спектра. УФ-Спектроскопию часто применяют в экспериментах с эффективно поглощающими УФ-излучение ПАУ и родственными им соединениями.

Если взаимодействие подложки и продуктов напыления принципиально важно, ее приходится изготавливать из более реалистичных для МЗС-материалов, например из графита, силикатных минералов или кварца. В этом случае для детектирования продуктов фотодесорбции обычно используют различные варианты масс-спектрометрического метода.

Экспериментаторы, определяющие термодинамические и кинетические параметры фотоиндуцированных процессов, важных в астрохимическом аспекте, сталкиваются с двумя принципиальными трудностями. Первая состоит в том, чтобы максимально приблизить условия модельного лабораторного эксперимента к реальным условиям в соответствующем астрономическом объекте. Для молекулярных облаков, как отмечалось выше, это температуры порядка 10 К и давление не выше 10^{-12} мбар. Вторая трудность —

связать параметры, определяемые в эксперименте, с параметрами, необходимыми для последующего астрохимического моделирования. В случае физической фотодесорбции таким параметром является эффективность (квантовый выход) — количество десорбируемых молекул в расчете на один поглощенный фотон. При этом важно различать выход в расчете на фотон, поглощенный пылинкой, и выход в расчете на фотон, поглощенный конкретной молекулой. В дальнейшем мы будем иметь в виду первую величину.

Измерения характеристик физической фотодесорбции проводят в первую очередь для молекул, которые, как предполагается, составляют основу межзвездных льдов, а именно для молекул оксида углерода и воды. Так, авторы работы⁸⁰ исследовали фотодесорбцию чистого CO-льда толщиной до 350 монослоев с золотой подложки под действием непрерывного излучения водородной лампы в диапазоне длин волн 120–170 нм. Эксперименты показали, что фотодесорбция происходит только из нескольких внешних слоев льда, причем имеет место нетепловое испарение, вызванное переходом молекулы CO в возбужденное электронное состояние в результате поглощения вакуумного УФ-фотона. Возбуждение молекулы, поглотившей фотон, передается соседним молекулам и может привести к десорбции, необязательно одной молекулы и необязательно именно той, которая поглотила фотон. Данный механизм получил название Desorption Induced Electronic Transitions (DIET); его эффективность определяется глубиной проникновения фотона в толщу льда (рис. 2).⁸¹

В работе⁸⁰ было получено значение выхода CO порядка $3 \cdot 10^{-3}$ молекул на фотон. Однако эффективность фотодесорбции, по-видимому, зависит от многих факторов, вклю-

чая энергию поглощаемых фотонов, структуру и состав льда, поэтому указанное значение выхода впоследствии неоднократно переопределяли. В частности, было показано,⁵⁹ что выход фотодесорбции CO зависит от температуры, при которой происходит его осаждение на подложку (поскольку она, по-видимому, определяет структуру льда): при повышении температуры с 15 до 27 К выход уменьшается в несколько раз. Следовательно, значение выхода в реальном молекулярном облаке может зависеть от его тепловой истории.⁸² Снижение выхода CO до значений $< 10^{-4}$ происходит также при его испарении из смешанного льда CO:N₂.⁵⁹

Иные результаты представлены в работе⁸³, авторы которой пришли к выводу, что в фотодесорбции задействованы только пять внешних монослоев льда. Однако полученное значение выхода CO оказалось на порядок больше — $(3-6) \cdot 10^{-2}$ молекул на фотон в диапазоне температур от 7 до 15 К и энергий фотонов 7.3–10.5 эВ. Еще больший выход (почти 0.1) получен в работе⁸⁴. Впрочем, более поздние измерения⁸⁵ также дали значение выхода порядка 10^{-3} . Столь значительные расхождения могут быть связаны, с одной стороны, с сильной зависимостью эффективности фотодесорбции от конкретного вида спектра возбуждения,⁸⁶ а с другой — с трудностью калибровки абсолютной интенсивности используемых в эксперименте водородных ламп.⁸⁴

Перечисленные результаты были получены для чистого льда CO, поэтому напрямую вряд ли применимы к реальным условиям в молекулярных облаках, так как наличие в адсорбированном слое других молекул сильно усложняет картину. Выше было отмечено, что в смеси с молекулярным азотом молекулы CO десорбируются не так эффективно. Наличие даже тонкого слоя N₂ поверх слоя CO почти полностью останавливает фотодесорбцию CO (при этом повышается эффективность десорбции N₂).⁸⁷ Вместе с тем у CO в смеси с метанолом выход практически такой же, как у чистого CO-льда.⁸⁸

В оценках выхода фотоиспарения воды также имеется некоторый разброс, хотя и не столь значительный, как для CO. В экспериментах⁸⁹ водяной лед осаждали на золотую поверхность и освещали разрядной лампой с максимумом излучения вблизи водородной линии L_{α} . Измеренное значение квантового выхода составляло $(3-8) \cdot 10^{-3}$ в зависимости от температуры (в диапазоне от 35 до 100 К). Авторы отметили также, что значение выхода зависит от дозы облучения и при небольших дозах пренебрежимо мало. На основании этого они сделали вывод, что фотодесорбция воды не является прямым (однофотонным) процессом, а требует предварительного облучения. Конкретный механизм может быть связан, например, с выбиванием молекулы воды горячим атомом водорода, появившимся в результате предшествовавшей фотодиссоциации другой молекулы воды,⁹⁰ либо с десорбцией молекулы H₂O, возникшей в результате рекомбинации радикалов Н и ОН — продуктов фотодиссоциации этой или другой молекулы воды.⁹¹

В работе⁹² молекулы воды также осаждали на золотую подложку, а затем подвергали воздействию излучения водородной лампы в диапазоне 7–10.5 эВ. В результате было получено значение выхода, равное $\sim 1.3 \cdot 10^{-3}$ при $T = 10$ К. С повышением температуры выход увеличивался, что подтверждало результаты работы⁸⁸, однако зависимость выхода от дозы облучения обнаружить не удалось. При детальном экспериментальном и теоретическом исследовании этих процессов авторами работы⁹⁰ получены оценочные значения выхода, которые примерно на порядок меньше, чем в работе⁹¹, однако данный результат неоднозначен. В целом современные оценки выхода фотодесорбции для воды составляют примерно 10^{-4} – 10^{-3} .

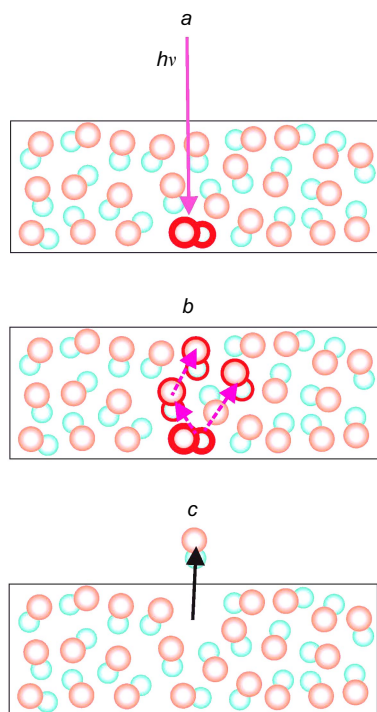


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая механизм DIET.⁸¹
 a — фотон проникает в толщу ледяной мантии и поглощается молекулой, которая переводится в возбужденное электронное состояние; b — энергия возбуждения передается соседним молекулам, в том числе находящимся на поверхности; c — молекула на поверхности получает достаточную кинетическую энергию, чтобы оторваться от пылинки.

Десорбция молекулы метанола также привлекает внимание экспериментаторов. Это связано с тем, что излучение метанола, находящегося в газовой фазе, наблюдается в холодных молекулярных облаках, где он должен быть выморожен на космических пылинках. При низких температурах (единицы градусов по Кельвину) испарение метанола из ледяных мантий должно быть связано с каким-то нетепловым процессом, в частности с фотодесорбцией молекул при поглощении фотонов, порожденных космическими лучами. Однако, если в работе⁹³ оценка выхода фотодесорбции для метанола составила $\sim 2.1 \cdot 10^{-3}$, т.е. примерно столько же, сколько и для воды, то в последующих работах оценочные значения этой величины оказались гораздо меньше. В исследовании⁹⁴ слой адсорбированного метанола при остаточном давлении $(3-4) \cdot 10^{-11}$ мбар освещали газоразрядной водородной лампой, однако сигнал от испаряющегося метанола зафиксирован не был, удалось получить только верхнюю границу выхода фотодесорбции — $3 \cdot 10^{-5}$. Это на два порядка меньше, чем в предшествующих экспериментах (см. работу⁹²). Значение порядка 10^{-5} получено также в экспериментах, описанных в работе⁸⁷. Интересно, что значение выхода уменьшается при использовании ледяной смеси CO и метанола. Как показано в этом и других экспериментах,⁹⁵ совместная десорбция (так называемая ко-десорбция) метанола при фотодесорбции CO, предлагавшаяся в качестве еще одного механизма испарения адсорбированного метанола, оказывается крайне неэффективным процессом. Впрочем, следует отметить, что в случае метанола (как и в случае воды, а также CO₂) исследование фотодесорбции осложняется тем, что поглощение фотона приводит не только (и не столько) к испарению молекул, но и к их фотолизу с последующим испарением продуктов фотолитических реакций. В частности, низкий выход фотодесорбции метанола может быть результатом его фотодиссоциации в процессе десорбции.

Коротко упомянем еще несколько исследований. Эксперименты по испарению адсорбированных бензола и воды с сапфировой подложки при использовании второй гармоники лазера на красителе с длиной волны, соответствующей поглощению бензола (250 нм), представлены в работе⁹⁶. Авторы предложили три механизма десорбции, проявившиеся в их экспериментах: прямое возбуждение адсорбированной молекулы бензола, передача возбуждения соседней молекуле воды, а также нагрев подложки. Поступательные температуры фотоиспаряемых молекул бензола и воды во всех случаях существенно превышали температуру льда. Отмечено, что в астрохимических условиях это может обуславливать появление в среде молекул с надтепловыми скоростями⁶⁴ и, соответственно, отклонение от стандартных химических процессов от равновесных значений. В работе⁹⁷ экспериментально определены выходы фотодесорбции молекул N₂ и O₂, оказавшиеся равными $10^{-3} - 10^{-2}$ в зависимости от состава льда и формы спектра возбуждения. Близкие значения выхода были получены для молекул аммиака⁹⁸ и метана.⁹⁹ Для формальдегида в различных астрохимических условиях¹⁰⁰ значение выхода фотодесорбции составило $(4-10) \cdot 10^{-4}$.

В целом можно сказать, что по результатам лабораторных экспериментов значение выхода физической фотодесорбции составляет порядка 10^{-3} для простых двух- и трехатомных молекул и 10^{-5} для более сложных молекул. Точные значения существенно зависят от состава льда, его тепловой истории (определяющей пространственную структуру льда), распределения интенсивности в спектре возбуждения и пр.

Следует подчеркнуть, что число лабораторных экспериментов, проведенных с целью установления механизмов

фотолиза адсорбированных молекул, крайне ограничено. Так, в исследованиях молекул CH₃I, предпринятых в 90-х годах прошлого столетия, установлено, что единственным результатом воздействия УФ-излучения является разрыв относительно слабой связи углерод–галоген.^{101–104} Главная особенность полученных результатов заключалась в установлении различия на несколько порядков (от 10^{-3} до 10^4) такой величины, как сечение фотодиссоциации, в адсорбированных молекулах и в газовой фазе.^{105–107} Несмотря на ряд предположений, исчерпывающего объяснения причины этих различий представлено не было.

Начиная с 2007 г. на кафедре лазерной химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова проводят систематические лабораторные исследования процессов лазерно-индуцированной диссоциации простейших органических молекул, физически адсорбированных на поверхности плавленого кварца, который охлаждают жидким азотом в условиях высокого вакуума. Первыми объектами лабораторного моделирования стали молекулы бензола и его производных (толуола и хлорбензола). Принципиальная схема используемой экспериментальной установки представлена на рис. 3. Основным источником УФ-излучения служит эксимерный KrF-лазер с длиной волны возбуждения 248 нм. Мощности импульсного лазерного излучения оказалось достаточно для осуществления многофотонных переходов, что позволило моделировать как УФ-возбуждение адсорбированных молекул, так и их вакуумное УФ-возбуждение при одновременном поглощении двух фотонов с суммарной энергией ~ 10 эВ. Детектирование фотофрагментов, покидающих поверхность, проводят с помощью квадрупольного масс-спектрометра, расположенного напротив облучаемого участка поверхности. По времени пролета фрагментов от поверхности мишени до масс-спектрометра определяют их кинетические энергии.

Масс-спектрометрическая регистрация продуктов лазерно-индуцированной диссоциации адсорбированных ароматических молекул показала кубическую зависимость выхода фотофрагментов от плотности энергии лазерного

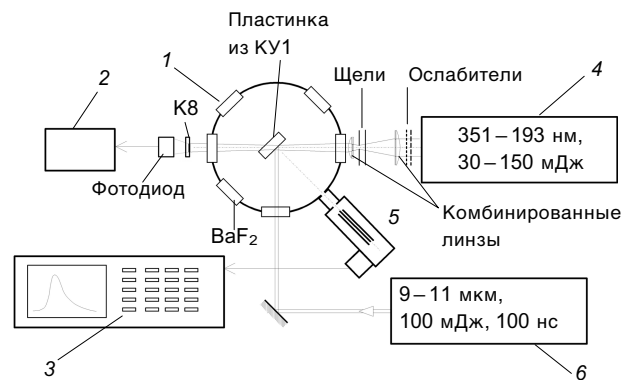


Рис. 3. Принципиальная схема экспериментальной установки для масс-спектрометрического анализа продуктов лазерно-индуцированной диссоциации простейших органических молекул, физически адсорбированных на охлаждаемой поверхности плавленого кварца в условиях высокого вакуума.^{108–110} В зависимости от времени экспозиции поверхности кварца в парах исследуемых молекул возможно моделирование фотопроцессов как в монослойном, так и в полислойном покрытии.

1 — сверхвысоковакуумная камера, 2 — цифровой PC-осциллограф, 3 — цифровой запоминающий осциллограф C8-9, 4 — эксимерный лазер, 5 — квадрупольный масс-спектрометр Riber QMM-17, 6 — импульсный CO₂-лазер.

излучения и низкие значения (сотые доли электронвольта) кинетических энергий всех масс-спектрометрически наблюдаемых частиц. При этом, в отличие от молекул в газовой фазе, не наблюдали ионов исходных молекул и их фрагментов, несмотря на то что энергия двух лазерных фотонов (~ 10 эВ) немного превышает потенциалы ионизации всех рассмотренных молекул.

В результате фотолиза адсорбированных молекул бензола, толуола и хлорбензола наблюдали соответственно отрыв атомов водорода, метильной группы и атомов хлора от бензольного кольца. Разрыв бензольного кольца сопровождается образованием углеводородных фрагментов C_2H_2 , C_4H_2 и C_2H_4 . Такие же продукты фотолиза (наряду с парными хлорсодержащими частицами) были получены и при трехфотонной диссоциации адсорбированных молекул хлорбензола. Разрыв более прочных связей (энергия которых превышает энергию лазерного фотона, равную 5 эВ) происходит при взаимодействии с четырьмя лазерными фотонами. Так, для получения фрагмента C_2H_3 из C_6H_5Cl потребовалась энергия 7.6 эВ, и она оказалась доступной при одновременном поглощении четырех фотонов. Термодинамически разрешенные процессы, например такие, как диссоциация бензола, толуола и хлорбензола, до молекулы C_6H_4 и второго фрагмента H_2 , CH_4 и HCl соответственно, в адсорбированных молекулах не наблюдали. Возможная причина этого заключается в необходимости предварительной изомеризации исходной молекулы,¹¹¹ тогда как для адсорбированной частицы возможности изменения пространственной геометрии весьма ограничены. В работе¹⁰⁸ показано, что наблюдаемая в эксперименте с хлорбензолом молекула HCl является продуктом взаимодействия первичных Н-фрагментов с исходными молекулами хлорбензола.

Результаты рассмотренных выше исследований относятся к монослойным покрытиям адсорбированных молекул, однако, как показали последующие эксперименты, общий трехфотонный механизм фотодиссоциации сохраняется и в случае полислойных покрытий. Новый наблюдаемый процесс представляет собой фотодесорбцию молекулярных кластеров.¹⁰⁹ В десорбированном кластере, который остается в течение лазерного импульса (длительностью 20 нс) в поле излучения, происходит отрыв фрагментов молекул, который аналогичен по своей природе фотодиссоциации газофазных (изолированных) молекул. В случае монослойного покрытия фотодесорбция исходных молекул происходила только в результате кратковременного нагрева поверхности субстрата при поглощении излучения лазера поверхностными дефектами.

Сравнение результатов экспериментов по исследованию адсорбированных молекул и молекул в газовой фазе, осуществленных в бесстолкновительных условиях (в частности, в молекулярном пучке) или в газе низкого давления, позволило сделать некоторые заключения об особенностях фотохимии молекул на поверхности. В молекулярном пучке хлорбензола при его облучении KrF-лазером происходил отрыв атомов хлора, два канала которого авторы статьи¹¹² объяснили механизмами преддиссоциации и образования «горячих» молекул. В экспериментах с адсорбированными молекулами C_6H_5Cl поглощение одного фотона (5 эВ) не вызывало фрагментации. Бензол и толуол, находясь в молекулярном пучке, вообще не диссоциировали при низких интенсивностях KrF-лазера (в режиме однофотонного поглощения),¹¹³ однако при поглощении двух фотонов излучения этого лазера происходил отрыв атомов водорода.¹¹⁴ В экспериментах с адсорбированными молекулами бензола¹¹⁰ и толуола¹⁰⁸ поглощение одного или двух фотонов излучения KrF-лазера не приводило к отрыву фотофрагментов с поверхности. Таким обра-

зом, адсорбированные молекулы обладают большей фотостабильностью к УФ-излучению, чем молекулы в газовой фазе. Астрохимические приложения полученных результатов рассмотрены в работе¹¹⁵.

Еще один фактор, который сильно влияет на квантовый выход фотодиссоциации адсорбированных молекул, — степень шероховатости поверхности. В экспериментах с толуолом по мере увеличения продолжительности лазерного облучения один и тот же выход Н-фрагментов достигался при в 50 раз меньшей плотности падающей энергии,¹⁰⁸ причем кубическая зависимость от плотности энергии оставалась неизменной. При этом увеличение масс-спектрометрического сигнала при фиксированной падающей энергии составило 10^5 раз.

В заключение отметим, что в процессе временной эволюции поверхность ядер космической пыли подвергается воздействию частиц с высокой энергией и жесткого электромагнитного излучения, что неминуемо должно приводить к образованию поверхностных дефектов и неоднородной (на микроскопическом уровне) структуры поверхности. Аналогичный результат, очевидно, дает облучение мощным УФ-лазерным излучением, которое за счет реализации многофотонных процессов вызывает появление на поверхности субстрата дефектов и сети микротрещин.

3. Фотоиндуцированные процессы в ядрах космической пыли

3.1. Спектральные свойства углеродной пыли

Аналитическим признаком наличия ароматических соединений в МЗС считается наличие в спектре эмиссионных ИК-полос в диапазоне от 3 до 20 мкм, в частности вблизи длин волн 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.2 мкм. Эти широкие полосы наблюдаются повсеместно как в различных объектах нашей галактики (зонах ионизированного водорода, планетарных и отражательных туманностях, протопланетных дисках, молекулярных облаках), так и в других галактиках.^{116–124} Общий вид ИК-спектра МЗС в области от 3 до 20 мкм можно считать универсальным, но профили, положения, ширины и интенсивности полос могут изменяться от объекта к объекту^{44, 125, 126} и даже внутри одного и того же объекта.^{122, 127, 128}

Предполагается, что наблюдаемые эмиссионные полосы генерируются молекулярными колебаниями, при этом спектральные свойства полос (ширина, положение, профиль) определяются характером колебаний (рис. 4).

Например, полоса на длине волны 3.3 мкм относится к валентным колебаниям — растяжению связи C—H при ароматическом углеродном центре, полоса на 6.2 мкм соответствует валентным колебаниям связи C—C, полоса на 7.7 мкм является результатом объединения нескольких валентных колебаний связей C—C, за возникновение полосы на 8.6 мкм ответственны деформационные колебания связи C—H в плоскости молекулы, наконец, полоса на 11.2 мкм возникает из-за деформационных (крутильных) колебаний связи C—H вне плоскости молекулы.¹²⁹ Помимо основных широких ИК-полос, в астрономических спектрах углеводородов также наблюдаются более узкие полосы на длинах волн 3.4, 3.5, 5.25, 5.75, 6.0, 6.9, 7.5, 10.5, 11.0, 13.5, 14.2, 17.4 и 18.9 мкм. Отнесение колебаний, ответственных за появление этих полос, позволяет установить молекулярную структуру соединений и их аллотропность. Например, полосы на 17.4 и 18.9 мкм относят к фуллеренам,³³ полосы на 5.25 и 10.5 связаны с наличием дегидрогенизированных ПАУ или углеводородных цепочек,¹³⁰ а полоса на 3.4 мкм указывает на наличие

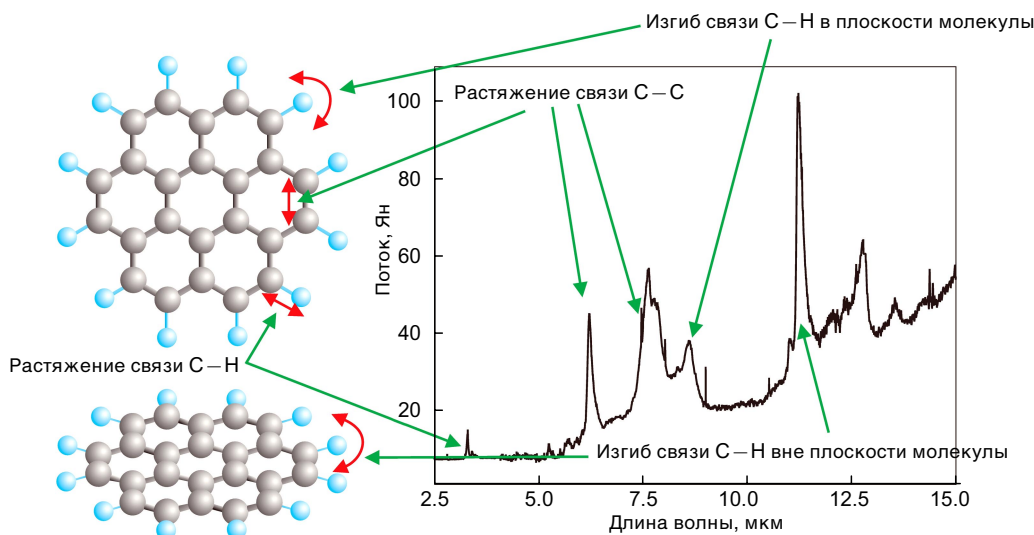


Рис. 4. Пространственная визуализация спектрального отнесения различных колебательных мод изолированной молекулы коронена (супербензола).⁴⁴

валентных колебаний связи C—H при алифатическом углеродном центре. Такие связи отсутствуют у молекул ПАУ, состоящих только из бензольного кольца и атомов водорода, причем один периферийный атом углерода может иметь связь только с одним атомом водорода. Предполагаются несколько вариантов отнесения регистрируемого астрономического ИК-излучения, характерного для алифатических соединений, а именно:

- молекула ПАУ связана с дополнительными атомами водорода (периферийный атом углерода присоединяет два и более атома водорода);¹³¹

- молекула ПАУ содержит метильные или метиленовые группы;¹³²

- за излучение ответственны не молекулы ПАУ, а молекулы гидрогенизированного аморфного углерода и смешанных алифатическо-ароматических соединений.^{28, 43}

На спектральные параметры наблюдаемых полос влияют такие свойства молекул ПАУ, как их размер, степень ионизации и замещение атомов углерода другими атомами (например, азота). На основании измеренного отношения интенсивностей полос (T) на длинах волн 3.3 и 11.2 мкм можно судить о среднем размере молекул ПАУ.^{128, 133, 134} Так, доминантный вклад в излучение на 3.3 мкм вносят молекулы с числом атомов углерода $N_C < 30-40$, а в формировании полосы на 11.2 мкм большую роль играют крупные молекулы с $N_C > 60$. Отношение интенсивностей полос на длинах волн 6.2 и 11.2 мкм может служить индикатором состояния ионизации,^{135, 136} указывая соотношение содержания ионизированных и нейтральных ПАУ. При замещении атомов углерода в молекуле ПАУ атомом азота происходит сдвиг полосы на длине волны 6.2 мкм.¹³⁷ По положению этой полосы можно судить о наличии и характере замещения (в центре или на периферии молекулы). Отношение интенсивностей полос на длинах волн 3.3 и 3.4 мкм зависит от соотношения количеств алифатических и ароматических связей C—H.

3.2. Экспериментальные и квантово-химические исследования фотолиза углеродной пыли

Одним из ключевых эволюционных процессов с участием углеродсодержащих пылинок (и молекул ПАУ, в частности)

является их частичное или полное разрушение под воздействием различных факторов. Один из таких факторов — интенсивное УФ-излучение. Его действие можно отследить по ИК-спектрам объектов с мощным ионизирующим источником. Например, в отражательной туманности NGC 7023 отношение $I_{11.2}/I_{3.3}$ изменяется в зависимости от расстояния от звезды: с приближением к звезде средний размер молекул ПАУ уменьшается, что указывает на их разрушение.¹³³ В другой отражательной туманности NGC 2023 характеристики ПАУ также изменяются с приближением к звезде, в частности исчезают мелкие молекулы ПАУ.¹³⁸ Многочисленные примеры разрушения молекул ПАУ мощным полем УФ-излучения молодых звезд наблюдаются в областях звездообразования, зонах ионизированного водорода и ИК-пузырях.^{139–142} В фотодиссоциационной области Orion Bar наблюдается ослабление интенсивности полосы на длине волны 3.4 мкм относительно полосы на длине волны 3.3 мкм, что означает разрушение менее прочных алифатических связей.¹⁴³ По изменениям ИК-спектров и вклада континуума в них извлекают также информацию о содержании ПАУ-кластеров.^{144, 145} Считается, что ПАУ-кластеры могут существовать только в областях с пониженным полем УФ-излучения, так как они распадаются на отдельные молекулы при приближении к источнику ионизирующего излучения. Приведенные примеры фотолитических процессов ароматических соединений в МЗС требуют теоретического и экспериментального осмысления.

Бензольные кольца и состоящие из них молекулы ПАУ считаются устойчивыми к облучению, однако их стабильность имеет предел и зависит от числа циклов в молекуле, ее структуры и других факторов. Фотостабильность молекул ПАУ неоднократно исследовали в лабораторных экспериментах, подавляющее число которых направлено на изучение относительно небольших молекул с общим числом атомов углерода < 30 . В соответствии с современными представлениями, размеры молекул ПАУ в МЗС в среднем должны быть больше,¹⁴⁶ поэтому фотостабильность межзвездных ПАУ оценивают при помощи моделей, в которых обобщаются и экстраполируются результаты экспериментов, проведенных для небольших ПАУ.

Среди важных экспериментов, результаты которых наиболее часто используют в астрохимии, следует отметить

работу¹⁴⁷. В ней для 11 нейтральных молекул ПАУ разных размеров (от бензола с $N_C = 6$ до коронена с $N_C = 24$) измеряли значения внутренней энергии, при которых происходит диссоциация по тому или иному каналу. Среди каналов диссоциации выявлены три основных — отделение атома водорода, молекулы водорода, молекулы ацетилена, — причем потеря атома водорода наиболее вероятна. Найденные значения внутренней энергии, необходимой для диссоциации, варьируются от ~ 4.5 до ~ 12 эВ в зависимости от канала распада и размера молекулы. Установлено, что ПАУ с линейной структурой менее устойчивы, чем более компактные ПАУ. Однако, как показал эксперимент, описанный в работе¹⁴⁸, однозначную связь между разрушением ПАУ и их характеристиками, такими как размер молекулы (в пределах до коронена), структура, соотношение чисел атомов водорода и углерода и т.д., проследить не удастся. Авторы отметили только, что при наличии у молекулы дефектного кольца, состоящего не из шести, а из четырех или пяти атомов углерода, стабильность молекулы повышается, хотя и в этом случае есть исключения. Также было найдено, что некоторые молекулы ПАУ становятся фотостабильными, потеряв атом водорода или молекулу ацетилена. Возможно, это зависит от структуры образовавшегося фрагмента и типа изомеризации, которая произошла в результате фотодиссоциации. В работе¹⁴⁹ показано, что структура молекулы после отделения фотофрагмента может быть разной, поэтому последующая диссоциация необязательно протекает аналогично первоначальной (изменяются тип канала, скорость).

Для решения астрохимических задач больший интерес представляет рассмотрение фотолитиз крупных молекул ПАУ, однако число таких экспериментов катастрофически мало. Среди них отметим работы^{150–153}, выполненные в Лейденской обсерватории (Нидерланды). Авторы, изучив фотолитиз катионов $C_{42}H_{18}^+$, $C_{60}H_{22}^+$, $C_{66}H_{26}^+$, $C_{78}H_{26}^+$, пришли к выводу, что для них, в отличие от нейтральных ПАУ с $N_C \leq 24$, канал отделения атома водорода становится основным, тогда как каналы разрушения углеродного скелета за счет отделения молекул ацетилена или C_2 начинают появляться только тогда, когда молекула ПАУ уже значительно (или полностью) дегидрогенизирована. Об этом свидетельствуют интенсивные масс-спектроскопические сигналы от полностью углеродных структур, образованных из искомым молекул: C_{42}^+ , C_{66}^+ , C_{60}^+ и др. Интересно, что одним из продуктов диссоциации $C_{66}H_{26}^+$ оказался фуллерен C_{60}^+ , т.е. отделение диуглерода с периферии молекулы приводит к образованию дефектных колец, искривлению плоскости молекулы и последовательному формированию сферической структуры. По результатам экспериментов был также сделан вывод о том, что чем крупнее молекула ПАУ, тем чаще поглощение УФ-фотона приводит не к диссоциации, а к ионизации.

Устойчивость ПАУ к разрушению под действием УФ-излучения снижается при наличии дополнительных атомов водорода. Чем больше молекулы ПАУ насыщены водородом, тем легче они разрушаются и тем более релевантными (и разнообразными) становятся каналы диссоциации, связанные с потерей углеродсодержащих групп C_xH_y .^{154–156} По мере гидрогенизации молекул ПАУ процесс присоединения последующего атома водорода начинает конкурировать с процессом диссоциации. В результате эффективной диссоциации не все ПАУ достигают состояния полного насыщения, когда все периферийные атомы углерода имеют по два атома водорода. Это необходимо учитывать при рассмотрении молекул ПАУ в качестве катализатора при формировании молекулярного водорода,¹⁵⁷ так как в молекулярных облаках ПАУ могут находиться в гидрогенизированном

состоянии, и процесс отделения H_2 будет конкурировать с отделением групп C_xH_y .

Фотолитиз гидрогенизированных ПАУ похож на фотолитиз частиц ГАУ, который также изучается в лабораторных экспериментах. Для изучения МЗС эти исследования не менее актуальны, так как, вероятно, вещество крупных межзвездных пылинок включает гидрогенизированный аморфный углерод. При УФ-облучении частиц ГАУ в результате их диссоциации могут отделяться атом и молекула водорода, а также различные мелкие углеводороды C_xH_y .^{25, 158–161} Более того, среди продуктов распада ГАУ были обнаружены молекулы ПАУ с $N_C \approx 30–40$ и молекулы фуллерена. Таким образом, ГАУ могут служить источником ароматических молекул в МЗС. Исследование спектров фрагментов диссоциации ГАУ показало, что воздействие УФ-излучения приводит к ослаблению ИК-полосы на длине волны 3.4 мкм и усилению полосы на длине волны 3.3 мкм, т.е. постепенно гидрогенизированный аморфный углерод теряет алифатические связи, которые слабее ароматических, и приобретает более регулярную и устойчивую ароматическую структуру.

Предполагается, что в МЗС среди компонентов пыли присутствуют кластеры молекул ПАУ, фрагментирующие в фотодиссоциационных областях МЗС. Энергии межмолекулярных взаимодействий, соединяющих отдельные молекулы ПАУ в кластер, в несколько раз меньше энергии химических связей в изолированной молекуле ПАУ. Лабораторные исследования подтверждают неустойчивость ПАУ-кластеров к облучению. Их распад на отдельные молекулы ПАУ происходит быстрее, чем разрушение этих молекул, и, таким образом, является доминирующим процессом.^{162, 163}

В последнее время в результате развития методов квантовой химии и вычислительной техники экспериментальный подход дополнен численными расчетами электронной структуры, с помощью которых имитируют свойства реальных молекулярных систем и интерпретируют результаты лабораторных экспериментов. Несмотря на очевидные недостатки, связанные с неизбежными систематическими погрешностями и неконтролируемыми систематическими ошибками, квантово-химические методы расчета обладают некоторыми преимуществами по сравнению с экспериментами. Например, они позволяют систематически проследить за изменением структуры многоатомных соединений, а результаты термодинамических расчетов из первых принципов фактически соответствуют очень низким температурам, которых крайне трудно достичь в реальном термохимическом эксперименте.

В исследованиях спектральных свойств молекул ПАУ и других углеводородных соединений также широко используют результаты квантово-химического моделирования из первых принципов. Например, база данных NASA Ames PAH IR database,¹⁶⁴ содержащая спектральные свойства ПАУ в ИК-диапазоне, включает результаты лабораторных экспериментов только для 75 молекул ПАУ, тогда как сведения для более чем 3000 молекул получены теоретически — методом теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT). Процесс диссоциации ПАУ также рассчитывали при помощи метода DFT в сочетании с методами молекулярной динамики.^{165, 166} Результаты модельных расчетов во многом совпадают с результатами экспериментов: выявлены те же каналы диссоциации, и показано, что соотношение между числами атомов водорода и молекул ацетилена в качестве продуктов диссоциации увеличивается с размером ПАУ и зависит от внутренней энергии системы. Пока такие расчеты выполнены для ПАУ с N_C до 24, однако в будущем, вероятно, будут получены результаты и для больших молекул.

На основе моделирования найдены наиболее устойчивые формы ПАУ-кластеров и их энергии диссоциации, а также предпочтительные варианты механизмов формирования и разрушения.^{167, 168} Результаты квантово-химического моделирования трансформации неупорядоченной структуры аморфного углерода в структуру графита описаны в работах^{26, 169}. В моделях прослеживаются детали динамики отдельных атомов, не разрешаемые современными экспериментальными методами.

3.3. Кинетические модели фотохимической эволюции углеродной пыли

Наибольшее деструктивное влияние интенсивное УФ-излучение оказывает на самые мелкие пылинки, а именно на изолированные молекулы ПАУ и ПАУ-кластеры. Для описания взаимодействия ПАУ с фотонами и вычисления констант скорости их фотодиссоциации используют в основном статистические методы. В астрохимии чаще всего применяют упрощенные кинетические модели, часть из которых кратко описана ниже.

Сначала рассмотрим модель мономолекулярного распада, основанную на упрощенной теории Райса–Рамспергера–Касселя (Rice–Ramsperger–Kassel, RRK), согласно которой молекула представляет собой набор из s идентичных осцилляторов с частотой колебаний ν . Каждый осциллятор характеризуется критическим значением энергии или энергией активации (E_a). Если система приобрела энергию $E > E_a$, происходит диссоциация. В общем виде константа скорости мономолекулярного распада ($k_{\text{dis}}^{\text{RRK}}$) определяется уравнением

$$k_{\text{dis}}^{\text{RRK}} = \nu \left(1 - \frac{E_a}{E}\right)^{s-1} \quad (8)$$

которое использовано в работе¹⁴⁶ для аппроксимации результатов эксперимента. Величина s представляет собой число внутренних (колебательных) степеней свободы молекулы

$$s = 3N - 6 \quad (9)$$

для линейных молекул

$$s = 3N - 5 \quad (10)$$

где N — число атомов в молекуле. Параметр ν принимает значения 10^{16} , 10^{16} и 10^{15} с^{-1} для реакций отделения соответственно H , H_2 , C_2H_2 . Энергию активации оценивают эмпирически; для фрагментов H , H_2 , C_2H_2 она имеет значения 2.8–2.9 эВ. Авторы отметили, что E_a следует рассматривать как величину, связанную с энергией диссоциации, но не точно ей равную.

Подход, основанный на сочетании теоретического описания и экспериментальных результатов, широко используют в астрохимии для расчета химической эволюции ПАУ.^{170, 171} Константа скорости диссоциации молекул с $N_C > 50$, найденная этим способом, была сильно переоценена, поэтому в работе¹⁶⁹ для более крупных молекул предложено следующее эмпирическое выражение:

$$k_{\text{dis}}(N_C > 50) = k_{\text{dis}}^{\text{RRK}}(N_C = 50) 10^{-0.3373(N_C - 50)} \quad (11)$$

Однако данный сильно упрощенный подход связан с серьезными ограничениями и не всегда применим к реальным молекулярным системам.⁴⁴

Более обоснованный метод базируется на теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (Rice–Ramsperger–

Kassel–Marcus (RRKM)), согласно которой молекула рассматривается уже как набор осцилляторов с разными частотами гармонических колебаний. В этом случае константа скорости диссоциации ($k_{\text{dis}}^{\text{RRKM}}$) может быть выражена так

$$k_{\text{dis}}^{\text{RRKM}} = \left(1 - \frac{E_a}{E}\right)^{s-1} \frac{\prod_{i=1}^s \nu_i}{\prod_{i=1}^{s-1} \nu_i^a} \quad (12)$$

где ν_i и ν_i^a — частоты колебаний молекулы соответственно в начальном (основном) и активированном (возбужденном) состояниях. Очевидно, такой подход требует знания всех частот колебаний при двух молекулярных геометриях. На практике это сложно осуществить, особенно в случае очень больших молекул ПАУ. Поэтому в работе¹⁷² сделано дополнительное упрощение, которое заключается в том, что для всех молекул ПАУ используют только две частоты, соответствующие колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$.

Очень большую молекулу ПАУ можно также описать с помощью микроканонического и канонического распределений Гиббса. В первом случае система считается изолированной и ее энергия постоянна, а во втором — система находится в тепловом равновесии с окружающей средой, средняя тепловая энергия системы постоянна, но может испытывать флуктуации. При попадании фотона в молекулу ПАУ ее можно рассматривать как систему с микроканоническим распределением, однако во многих случаях легче описывать молекулу каноническим распределением и фиксированной температурой. В астрохимии для нахождения константы скорости диссоциации молекулы ПАУ применяют оба подхода. Одна из используемых моделей представлена в работе¹⁷³, в которой молекула ПАУ описывается через микроканоническое распределение. Выражение для вычисления константы скорости диссоциации в этом случае имеет вид уравнения Аррениуса

$$k_{\text{dis}}^{\text{Ar}} = A e^{-E_a/k_B T_e} \quad (13)$$

где A — константа, представляющая собой частоту колебаний разрывающейся связи, k_B — постоянная Больцмана, T_e — некая эффективная температура системы, которая связана с микроканонической температурой (T_m) и внутренней энергией системы (E) эмпирическим соотношением

$$T_e \approx T_m \left(1 - 0.2 \frac{E_a}{E}\right) \quad (14)$$

В свою очередь микроканоническая температура может быть приближенно связана с E (эВ) выражением¹³²

$$T_m \approx 2000 \left(\frac{E}{N_C}\right)^{0.4} \quad (15)$$

Согласно работе¹⁷², параметр A может быть аппроксимирован формулой

$$A = \frac{k_B T_e}{h} \exp \left(1 + \frac{\Delta S}{R}\right) \quad (16)$$

где h — постоянная Планка, ΔS — изменение энтропии системы при переходе в активированное состояние, R — универсальная газовая постоянная. Значения E_a и ΔS определяют из экспериментальных данных. Они различаются для молекул с разными размерами и структурами, степенями ионизации и гидрогенизованности. В одних работах при-

меняют усредненные значения для всех молекул ПАУ: для связи C–H используют значения $E_a \approx 3.0$ эВ и $\Delta S = 5$ кал·К^{–1}·моль^{–1} (см.¹⁷⁴), а для связи C–C соответствующие величины составляют 4.6 эВ и 10 кал·К^{–1}·моль^{–1} (см.¹⁷⁵). В других работах принимают разные значения в зависимости от молекулы и ее состояния.¹⁷⁶

Наконец, в астрохимии широко применяют модель, основанную на каноническом описании молекул ПАУ, в которой константа скорости находится через обратные преобразования Лапласа закона Аррениуса^{177–179}

$$k_{\text{dis}}^{\text{can}} = A \frac{\rho(E - E_a)}{\rho(E)} \quad (17)$$

где $\rho(E - E_a)$ и $\rho(E)$ — плотности колебательных состояний при значениях энергии $(E - E_a)$ и E соответственно. Плотности состояний вычисляют, используя приближение Виттена–Рабиновича

$$\rho(E) = \frac{(E + aE_a)^{s-1}}{(s-1)! \prod_i^s h\nu_i} \quad (18)$$

где a — полуэмпирическая функция, принимающая значения от 0 до 1 в зависимости от набора колебательных частот и энергии.¹⁸⁰ Значения параметров A и E_a находят экспериментально. Как и в предыдущей модели, они зависят от молекулы и ее состояния, однако в качестве типичных значений можно указать следующие: $A = 1.5 \cdot 10^{15}$ с^{–1}, $E_a = 4.65$ эВ для связи C–H; $A = 3.5 \cdot 10^{17}$ с^{–1}, $E_a = 7.5$ эВ для связи C–C. Необходимо учитывать, что энергия активации ПАУ в гидрогенизированных состояниях может быть в несколько раз меньше, а в дегидрогенизированных — больше,¹⁵³ т.е. молекулы ПАУ, насыщенные водородом или имеющие алифатические связи, могут диссоциировать легче, чем ПАУ, представляющие собой чисто углеродные решетки. Для корректного применения метода необходимы экспериментальные данные о параметрах всех состояний ПАУ, но из-за неполноты этих данных часто приходится использовать приближенные оценки.

Константы скорости диссоциации, оцененные разными методами, демонстрируют одинаковые тенденции: их значения возрастают с повышением внутренней энергии и убывают с увеличением размера молекулы ПАУ. Однако в некоторых случаях между этими константами наблюдаются существенные различия. Например, при значениях внутренней энергии > 15 эВ расхождения могут достигать нескольких порядков. Большие расхождения имеются также и при низких значениях внутренней энергии. Каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки, и трудно сказать, какой из них более реалистичен. Но при использовании каждого из методов необходимо иметь в виду его ограничения (по энергии или по размеру молекул ПАУ).

Независимо от того, с помощью какого именно метода была найдена константа скорости, при расчете скорости диссоциации ПАУ следует учитывать, что это только один из возможных процессов, который может произойти при поглощении фотона молекулой. Он конкурирует с другими — излучением ИК-фотонов и ионизацией. Вероятность каждого процесса (коэффициент ветвления Y_i) определяется отношением его скорости к сумме скоростей всех процессов

$$Y_i = \frac{k_i}{k_{\text{dis}} + k_{\text{IR}} + k_{\text{ion}}} \quad (19)$$

где скорости испускания ИК-фотона (k_{IR}) и ионизации (k_{ion}) находят исходя соответственно из абсорбционных свойств молекулы и ее потенциала ионизации.¹⁷⁰

Приведенные выше формулы подходят для описания акта поглощения единичного фотона. Молекула в этой ситуации имеет единственное значение внутренней энергии или температуры. В действительности температурная «история» ПАУ (и других мелких пылинок) в МЗС имеет скачкообразный вид. При поглощении фотона молекула быстро нагревается, а затем, достигнув температурного максимума, остывает до температуры в несколько градусов Кельвина. Если за время охлаждения молекулы в нее успеет попасть еще один фотон, ее температура, не опустившись до минимума, начнет снова возрастать. Таким образом, внутренняя энергия ПАУ может быть в несколько раз больше энергии отдельных попадающих в нее фотонов. В этом заключается суть многофотонного нагрева. Из-за вероятностной природы попадания фотонов в конкретную молекулу однозначно вычислить температуру ПАУ нельзя. Молекула характеризуется распределением по температуре $P(T)$ или внутренней энергии $P(E)$. Учитывая это, следует вычислять вероятность диссоциации $Y_{\text{dis}}(E)$ по всему диапазону температур или внутренних энергий. Интегральная вероятность Y_{total} , соответствующая нагреву межзвездным полем излучения в широком диапазоне энергий, определяется так

$$Y_{\text{total}} = \int Y_{\text{dis}}(E) dE \quad (20)$$

Скорость диссоциации молекулы ПАУ в межзвездном поле излучения, характеризующемся плотностью потока энергии $F(E)$, находится по формуле

$$Y_{\text{total}} = \int_0^\infty C_{\text{abs}}(E) F(E) dE \quad (21)$$

где C_{abs} — сечение поглощения.

Молекула ПАУ может терять атомы водорода и углерода, следовательно, в зависимости от того, для какой связи (C–H или C–C) вычисляется константа скорости, можно получить как скорость дегидрогенизации молекулы, так и скорость разрушения углеродной решетки. Отметим, что для процесса дегидрогенизации необходимо учитывать также вероятность компенсации потери атомов водорода за счет обратного процесса — присоединения этих атомов. При определенных условиях, а именно при высокой плотности атомарного водорода, этот процесс может быть очень эффективным.

С помощью перечисленных моделей были оценены времена полной дегидрогенизации и разрушения ПАУ при разных внешних условиях. Основные результаты расчетов эволюции ПАУ таковы:

- ПАУ с $N_C < 30 - 40$ разрушаются в условиях МЗС;¹⁶⁹
- при повышенном поле УФ-излучения, соответствующего областям фотодиссоциации, ПАУ с $N_C \approx 60 - 70$ дегидрогенизованы и вследствие изомеризации могут превращаться в фуллерены, которые наблюдаются именно в таких объектах;¹⁷³
- ПАУ с $N_C > 80$ устойчивы к УФ-излучению.¹⁷⁵

Немаловажным направлением исследования эволюции ПАУ и других ароматических соединений является их сопоставление с крупными частицами пыли, которые в меньшей степени подвержены воздействию разрушающих факторов. Излучение крупных частиц пыли в отличие от излучения ПАУ приходится на более длинноволновую область спектра — от 20 до 1000 мкм. Обычно в качестве индикатора крупных частиц используют излучение на длине волны 70 или

160 мкм, тогда как для ПАУ можно применять излучение на 8 мкм. Фотометрические полосы на длинах волн 8, 70 и 160 мкм использовали в космических обсерваториях Spitzer и Herschel. Вариации отношений потоков излучения на этих длинах волн F_8/F_{70} , F_8/F_{160} указывают на увеличение (или уменьшение) содержания мелких ароматических частиц относительно крупных частиц пыли при изменении внешних условий или характеристик объекта. Эти отношения могут изменяться в зависимости от возраста объектов, химического состава среды, интенсивности поля излучения и скорости движения газа.^{181–186}

Если фотолиз ПАУ в МЗС интенсивно изучают, то фотолиз более крупных частиц пыли практически не рассматривают. Выполнен ряд работ по исследованию степени устойчивости ПАУ-кластеров,^{29, 167} в которых показано, что скорости разрушения этих частиц резко уменьшаются с увеличением количества и размеров отдельных ПАУ. Оказалось, что в областях фотодиссоциации могут «выжить» только кластеры, состоящие из очень крупных молекул ПАУ, поэтому считается, что именно крупные ПАУ являются основными компонентами пыли. Кластеры из молекул коронена распадаются быстро даже при низких интенсивностях поля УФ-излучения, кластеры из циркумкоронена ($C_{54}H_{18}$) распадаются только при высоких значениях интенсивности поля, тогда как кластеры из молекул $C_{96}H_{24}$ имеют более длительные времена жизни, чем характерные времена жизни областей фотодиссоциации МЗС.

Вопрос о воздействии УФ-излучения на крупные частицы пыли рассматривается в контексте модели, принятой для ПАУ. Если в модели крупная пыль считается графитовой, УФ-излучение не оказывает на нее никакого влияния. Однако, если крупные пылинки состоят из гидрогенизированного аморфного углерода, изменения необходимо учитывать, поскольку в этом материале происходит фотолиз алифатических связей и последующая за этим потеря атомов водорода.²⁸ Перестроение решетки приводит к тому, что материал приобретает другие свойства — изменяются плотность, ширина запрещенной зоны, показатель преломления, сечение поглощения и др. По ИК-спектрам можно отследить эти изменения; в лабораторных исследованиях такая возможность уже реализована.¹⁵⁷ В работах^{28, 157} установлена связь между относительным содержанием водорода в веществе и интенсивностью эмиссионной полосы на длине волны 3.4 мкм и других полос около 7.0 и 7.3 мкм, также характеризующих алифатические связи. Лабораторным способом измерено сечение диссоциации (σ_{CH}^{dis}) связи C—H в зависимости от энергии фотона, и построена модель ароматизации аморфного углерода. Скорость потери атомов водорода в межзвездном поле излучения с плотностью потока фотонов (F) оценивается как

$$\frac{dN_H}{dt} = \varepsilon \sigma_{CH}^{dis} Q_{abs} F \quad (22)$$

где t — время, ε — вероятность диссоциации при попадании фотона в пылинку, Q_{abs} — эффективность поглощения.

В условиях стандартного для МЗС поля излучения MMR83 (см.²¹) пылинки в зависимости от размеров ароматизируются за время $\sim 1–100$ млн лет, т.е. в среднем в МЗС, исходя из этой модели, пыль находится в дегидрогенизированном состоянии. Если пылинка имеет небольшие размеры (радиус до 20 нм), изменения происходят во всем объеме, тогда как для более крупных пылинок изменения имеют место только на поверхности. При определенных условиях (в плотных и холодных областях) может протекать обратный процесс — алифатизация материала, — и тогда свойства

пылинок снова изменятся.¹⁸⁷ Необходимо отметить, что дегидрогенизированный аморфный углерод не эквивалентен по свойствам графиту, однако также имеет структуру, упорядоченную относительно той, которая сформировалась изначально при образовании пыли.

Эксперименты показали, что с поверхности пылинок ПАУ могут десорбироваться углеродсодержащие фрагменты,¹⁵⁹ а также что адсорбированные на поверхности ароматические молекулы могут разрушаться под действием УФ-излучения;¹¹⁴ однако в настоящее время в астрохимии нет моделей, которые позволили бы учесть фотоэрозию — потерю атомов углерода поверхностью крупных частиц пыли. Данный вопрос требует детального изучения и дальнейшей проработки.

В современной астрохимии интенсивно изучается также вопрос о фотолизе очень больших ароматических соединений в газовой фазе, предложены разнообразные модели и эксперименты, которыми обосновываются эти модели. Однако для ПАУ-кластеров, превосходящих по размерам исходные изолированные молекулы ПАУ всего в несколько раз, не говоря уже о более крупных пылинках, адекватных моделей до сих пор практически нет.

Таким образом, современные астрохимические модели, включающие химические реакции как в газовой фазе, так и на поверхности и в толще ледяных мантий пылевых частиц, во многом опираются на очень схематичное описание фотоиндуцированных процессов, влияние которых на межзвездную химию, предположительно, весьма велико. Оценки точности астрохимического моделирования показали, что в настоящее время лишь в редких случаях можно говорить о более высокой точности оценки содержания молекул в межзвездной среде, чем оценка по порядку величины.^{188, 189} Вместе с тем интенсивный прогресс в астрономических наблюдениях, а также увеличение числа лабораторных экспериментов, нацеленных на решение ключевых для астрохимии вопросов, позволяют надеяться на улучшение ситуации в ближайшем будущем. Одной из активно развиваемых комплексных астрохимических моделей является модель MONACO,^{190–192} созданная в Лаборатории астрохимии и внеземной физики Уральского федерального университета. Данную модель широко используют как российские, так и зарубежные научные группы.^{193–206} Совершенствование концептуальной составляющей модели основывается прежде всего на регулярном включении в нее после критического анализа результатов последних экспериментальных и теоретических исследований астрохимически важных процессов.

4. Заключение

Из материала представленного обзора становится ясной двойственная роль фотохимических процессов в образовании сложных органических молекул в специфических условиях МЗС. С одной стороны, интенсивное УФ-поле активных звезд эффективно разрушает многоатомные молекулы, препятствуя развитию сложной органической химии в тех областях, которые недостаточно защищены от первичных источников УФ-излучения. С другой стороны, в областях МЗС, хорошо экранированных от УФ-излучения звезд космической пылью, слабое вторичное УФ-поле, наряду с космическими лучами, а в некоторых случаях рентгеновским излучением, является важнейшим фактором, стимулирующим синтез относительно сложных органических молекул. В настоящее время полагают, что ключевыми процессами в совокупности протекающих химических превращений являются образование молекулярных радикалов в космических льдах вследствие фотолиза и радиолиза

(см. работы ^{70–73}) и последующие химические реакции между ними. Сложный многостадийный механизм протекания этих реакций стали изучать совсем недавно, и для удовлетворительного понимания астрохимии межзвездных льдов предстоит выполнить еще множество лабораторных и астрономических исследований.

Весь иллюстративный материал, представленный в данном обзоре, подготовлен авторами на основании оригинальных данных, ссылки на которые указаны в подписанных подписях.

Работа М.С.Мурги, В.Н.Варакина и А.В.Столярова поддержана Российским научным фондом (проект №18-13-00269). Д.З.Вибе благодарит за поддержку Российский научный фонд (проект №17-12-01441). Работа А.И.Васюнина поддержана Латвийским научным советом в рамках проекта lzp-2018/1-0170. А.И.Васюнин является руководителем Партнерской группы Общества Макса Планка (The Max Planck Partner Group), действующей на базе Лаборатории астрохимии и внеземной физики УрФУ.

Литература

1. T.L.Wilson, R.Rood. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **32**, 191 (1994)
2. P.Caselli, C.Ceccarelli. *Astron. Astrophys. Rev.*, **20**, 56 (2012)
3. Y.R.Luo. *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. CRC Press, Boca-Raton, 2007
4. B.A.McGuire. *Astrophys. J. Suppl.*, **239**, 17 (2018)
5. E.Herbst, E.F.van Dishoeck. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **47**, 427 (2009)
6. E.F.van Dishoeck, G.A.Blake. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **36**, 317 (1998)
7. E.A.Bergin, M.Tafalla. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **45**, 339 (2007)
8. B.T.Draine. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **41**, 241 (2003)
9. E.Herbst, W.Klemperer. *Astrophys. J.*, **185**, 505 (1973)
10. P.Caselli, C.M.Walmsley, M.Tafalla, L.Dore, P.C.Myers. *Astrophys. J. Lett.*, **523**, L165 (1999)
11. P.Caselli, F.F.S.van der Tak, C.Ceccarelli, A.Bacmann. *Astron. Astrophys.*, **403**, L37 (2003)
12. C.Ceccarelli, P.Caselli, E.Herbst, A.G.G.M.Tielens, E.Caux. In *Protostars and Planets V*. (Eds B.Reipurth, D.Jewitt, K.Keil). University of Arizona Press, Tucson, 2006. P. 47
13. J.Le Bourlot, F.Le Petit, C.Pinto, E.Roueff, F.Roy. *Astron. Astrophys.*, **541**, A76 (2012)
14. D.Hollenbach, E.E.Salpeter. *Astrophys. J.*, **163**, 155 (1971)
15. T.I.Hasegawa, E.Herbst, Ch.M.Leung. *Astrophys. J. Suppl.*, **82**, 167 (1992)
16. H.M.Cuppen, E.Herbst. *Astrophys. J.*, **668**, 294 (2007)
17. R.T.Garrod, T.Pauly. *Astrophys. J.*, **735**, 15 (2011)
18. A.C.A.Boogert, P.A.Gerakines, D.C.B.Whittet. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **53**, 541 (2015)
19. S.Bottinelli, C.Ceccarelli, B.Lefloch, J.P.Williams, A.Castets, E.Caux, S.Cazaux, S.Maret, B.Parise, A.G.G.M.Tielens. *Astrophys. J.*, **615**, 354 (2004)
20. D.A.Williams, C.Cecchi-Pestellini. *The Chemistry of Cosmic Dust*. The Royal Society of Chemistry, London, 2016. P. 1
21. J.S.Mathis, P.G.Mezger, N.Panagia. *Astron. Astrophys.*, **128**, 212 (1983)
22. S.S.Prasad, S.P.Tarafdar. *Astrophys. J.*, **267**, 603 (1983)
23. C.J.Shen, J.M.Greenberg, W.A.Schutte, E.F.van Dishoeck. *Astron. Astrophys.*, **415**, 203 (2004)
24. R.Hoffmann, A.A.Kabanov, A.A.Golov, D.M.Proserpio. *Angew. Chem.*, **55**, 10962 (2016)
25. A.Scott, W.W.Duley, G.P.Pinho. *Astrophys. J. Lett.*, **489**, L193 (1997)
26. N.Marks, C.Kocer. *Mol. Simul.*, **32**, 1271 (2006)
27. J.Gaudin, O.Peyrusse, J.Chalupský, M.Toufarová, L.Vyšin, V.Hájková, R.Sobierajski, T.Burian, Sh.Dastjani-Farahani, A.Graf, M.Amati, L.Gregoratti, S.P.Hau-Riege, G.Hoffmann, L.Juha, J.Krzywinski, R.A.London, S.Moeller, H.Sinn, S.Schorb, M.Störmer, Th.Tschentscher, V.Vorlíček, H.Vu, J.Bozek, C.Bostedt. *Phys. Rev. B*, **86**, 024103 (2012)
28. A.P.Jones, L.Fanciullo, M.Köhler, L.Verstraete, V.Guillet, M.Bocchio, N.Ysard. *Astron. Astrophys.*, **558**, A62 (2013)
29. J.Montillaud, C.Joblin. *Astron. Astrophys.*, **567**, A45 (2014)
30. F.R.Eder, J.Kotakoski, U.Kaiser, J.C.Meyer. *Sci. Rep.*, **4**, 4060 (2014)
31. J.O.Berné, J.Montillaud, C.Joblin. *Astron. Astrophys.*, **577**, A133 (2015)
32. L.Loisel, M.Châtelet, G.Giudicelli, M.Lebihain, Y.Yang, C.-S.Cojocaru, A.Constantinescu, B.K.Tay, B.Lebental. *Carbon*, **105**, 227 (2016)
33. J.Cami, J.Bernard-Salas, E.Peeters, S.E.Malek. *Science*, **329**, 1180 (2010)
34. K.Sellgren, M.W.Werner, J.G.Ingalls, J.D.T.Smith, T.M.Carleton, Ch.Joblin. *Astrophys. J. Lett.*, **722**, L54 (2010)
35. O.Guillois, G.Ledoux, C.Reynaud. *Astrophys. J. Lett.*, **521**, L133 (1999)
36. O.Pirali, M.Vervloet, J.E.Dahl, R.M.K.Carlson, A.G.G.M.Tielens, J.Oomens. *Astrophys. J.*, **661**, 919 (2007)
37. M.Goto, Th.Henning, A.Kouchi, H.Takami, Y.Hayano, T.Usuda, N.Takato, H.Terada, S.Oya, C.Jäger, A.C.Andersen. *Astrophys. J.*, **693**, 610 (2009)
38. R.Papoular, J.Conard, O.Guillois, I.Nenner, C.Reynaud, J.-N.Rouzaud. *Astron. Astrophys.*, **315**, 222 (1996)
39. J.L.Puget, A.Leger. *Annual Rev. Astron. Astrophys.*, **27**, 161 (1989)
40. L.J.Allamandola, D.M.Hudgins, S.A.Sandford. *Astrophys. J. Lett.*, **511**, L115 (1999)
41. W.W.Duley, D.A.Williams. *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, **260**, 37 (1993)
42. W.W.Duley, A.Hu. *Astrophys. J.*, **761**, 115 (2012)
43. S.Kwok, Y.Zhang. *Nature (London)*, **479**, 80 (2011)
44. A.G.G.M.Tielens. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, **46**, 289 (2008)
45. J.S.Mathis, W.Rumpl, K.H.Nordsieck. *Astrophys. J.*, **217**, 425 (1977)
46. D.Cesarsky, A.P.Jones, J.Lequeux, L.Verstraete. *Astron. Astrophys.*, **358**, 708 (2000)
47. Ya.Pavlyuchenkov, C.P.Dullemond. *Astron. Astrophys.*, **471**, 833 (2007)
48. Ch.M.Wright, T.Do Duy, W.Lawson. *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, **457**, 1593 (2016)
49. V.Zubko, E.Dwek, R.G.Arendt. *Astrophys. J. Suppl.*, **152**, 211 (2004)
50. N.V.Voshchinnikov, V.B.Il'in, Th.Henning. *Astron. Astrophys.*, **429**, 371 (2005)
51. G.M.Muñoz Caro, E.Dartois. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2173 (2013)
52. S.Ioppolo, K.I.Öberg, H.Linnartz. In *Laboratory Astrochemistry*. (Eds S.Schlemmer, T.Gliesen, H.Mutschke, C.Jäger). Wiley-VCH, Weinheim, 2015. P. 289
53. K.I.Öberg. *Chem. Rev.*, **116**, 9631 (2016)
54. H.M.Cuppen, C.Walsh, T.Lamberts, D.Semenov, R.T.Garrod, E.M.Penteado, S.Ioppolo. *Space Sci. Rev.*, **212**, 1 (2017)
55. G.M.Muñoz Caro, R.Martin Doménech. In *Laboratory Astrophysics*. (Eds G.Muñoz Caro, R.Escribano). *Astrophysics and Space Science Library*, Vol. 451. Springer, Cham, 2018. P. 133
56. Н.Г.Бочкарев. *Основы физики межзвездной среды: Учебное пособие*. Книжный дом «ЛИБРОКОМ», Москва, 2010
57. Н.В.Вощинников. *Межзвездная пыль. Исследование космического пространства*. Т. 25. Итоги науки и техники. ВИНТИ АН СССР, Москва, 1986
58. V.I.Shematovich. *Russ. Chem. Rev.*, **88**, 1013 (2019) [*Ученые химии*, **88**, 1013 (2019)]
59. K.I.Öberg, E.F.van Dishoeck, H.Linnartz. *Astron. Astrophys.*, **496**, 281 (2009)
60. R.T.Garrod, E.Herbst. *Astron. Astrophys.*, **457**, 927 (2006)

61. D.L.Andrews. *Tutorials in Complex Photonic Media. Vol. PM194*. (Eds M.A.Noginov, G.Dewar, M.W.McCall, N.I.Zheludev). SPIE, Bellingham, 2009. P. 461
62. D.P.Ruffe, E.Herbst. *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, **322**, 770 (2001)
63. H.Cottin, M.H.Moore, Y.Bénilan. *Astrophys. J.*, **590**, 874 (2003)
64. E.F.van Dishoeck, B.Jonkhed, M.C.van Hemert. *Faraday Discuss.*, **133**, 231 (2006)
65. P.Maksyutenko, L.G.Muzangwa, B.M.Jones, R.I.Kaiser. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 7514 (2015)
66. N.-E.Sie, G.M.Muñoz Caro, Z.-H.Huang, R.Martín-Doménech, A.Fuente, Y.-J.Chen. *Astrophys. J.*, **874**, 35 (2019)
67. T.I.Hasegawa, E.Herbst. *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, **263**, 589 (1993)
68. Q.Chang, H.M.Cuppen, E.Herbst. *Astron. Astrophys.*, **469**, 973 (2007).
69. D.Semenov, F.Hersant, V.Wakelam, A.Dutrey, E.Chapillon, S.Guilloteau, Th.Henning, R.Launhardt, V.Piétu, K.Schreyer. *Astron. Astrophys.*, **522**, 42 (2010).
70. V.I.Feldman, S.V.Ryazantsev, E.V.Saenko, S.V.Kameneva, E.S.Shiryaeva. *Radiat. Phys. Chem.*, **124**, 7 (2016)
71. E.V.Saenko, V.I.Feldman. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 32503 (2016)
72. S.V.Kameneva, D.A.Tyurin, V.I.Feldman. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 24348 (2017)
73. A.D.Volosatova, S.V.Kameneva, V.I.Feldman. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 13014 (2018)
74. E.Dartois, B.Augé, P.Boduch, R.Brunetto, M.Chabot, A.Domaracka, J.J.Ding, O.Kamalou, X.Y.Lv, H.Rothard, E.F.da Silveira, J.C.Thomas. *Astron. Astrophys.*, **576**, A125 (2015)
75. E.Dartois, M.Chabot, T.Id.Barkach, H.Rothard, B.Augé, A.N.Agnihotri, A.Domaracka, P.Boduch. *Astron. Astrophys.*, **618**, A173 (2018)
76. M.J.Loefler, G.A.Baratta, M.E.Palumbo, G.Strazzulla, R.A.Baragiola. *Astron. Astrophys.*, **435**, 587 (2005)
77. S.Pilling, E.Seperuelo Duarte, A.Domaracka, H.Rothard, P.Boduch, E.F.da Silveira. *Astron. Astrophys.*, **523**, A77 (2010)
78. F.Islam, G.A.Baratta, M.E.Palumbo. *Astron. Astrophys.*, **561**, A73 (2014)
79. A.V.Ivlev, T.B.Röcker, A.Vasyunin, P.Caselli. *Astrophys. J.*, **805**, 59 (2015)
80. K.I.Öberg, G.W.Fuchs, Z.Awad, H.J.Fraser, S.Schlemmer, E.F.van Dishoeck, H.Linnartz. *Astrophys. J. Lett.*, **662**, L23 (2007)
81. M.Bertin, E.C.Fayolle, C.Romanzin, K.I.Öberg, X.Michaut, A.Moudens, L.Philippe, P.Jeseck, H.Linnartz, J.-H.Fillion. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 9929 (2012)
82. G.M.Muñoz Caro, Y.-J.Chen, S.Aparicio, A.Jiménez-Escobar, A.Rosu-Finsen, J.Lasne, M.R.S.McCoustra. *Astron. Astrophys.*, **589**, A19 (2016)
83. G.M.Muñoz Caro, A.Jiménez-Escobar, J.Á.Martín-Gago, C.Rogero, C.Atiienza, S.Puertas, J.M.Sobrado, J.Torres-Redondo. *Astron. Astrophys.*, **522**, A108 (2010).
84. Y.-J.Chen, K.-J.Chuang, G.M.Muñoz Caro, M.Nuevo, C.-C.Chu, T.-S.Yih, W.-H.Ip, C.-Y.R.Wu. *Astrophys. J.*, **781**, 15 (2014)
85. D.M.Paardekoooper, G.Fedoseev, A.Riedo, H.Linnartz. *Astron. Astrophys.*, **596**, A72 (2016)
86. E.C.Fayolle, M.Bertin, C.Romanzin, X.Michaut, K.I.Öberg, H.Linnartz, J.-H.Fillion. *Astrophys. J. Lett.*, **739**, L36 (2011)
87. M.Bertin, E.C.Fayolle, C.Romanzin, H.A.M.Poderoso, X.Michaut, L.Philippe, P.Jeseck, K.I.Öberg, H.Linnartz, J.-H.Fillion. *Astrophys. J. Lett.*, **779**, 120 (2013)
88. M.Bertin, C.Romanzin, M.Doronin, L.Philippe, P.Jeseck, N.Ligterink, H.Linnartz, X.Michaut, J.-H.Fillion. *Astrophys. J. Lett.*, **817**, L12 (2016)
89. M.S.Westley, R.A.Baragiola, R.E.Johnson, G.A.Baratta, *Nature (London)*, **373**, 405 (1995)
90. T.Hama, M.Yokoyama, A.Yabushita, M.Kawasaki, S.Andersson, C.M.Western, M.N.R.Ashfold, R.N.Dixon, N.Watanabe. *J. Chem. Phys.*, **132**, 164508 (2010)
91. A.J.DeSimone, V.D.Crowell, C.D.Sherrill, Th.M.Orlando. *J. Chem. Phys.*, **139**, 164702 (2013)
92. K.I.Öberg, H.Linnartz, R.Visser, E.F.van Dishoeck. *Astron. Astrophys.*, **693**, 1209 (2009)
93. K.I.Öberg, R.T.Garrod, E.F.van Dishoeck, H.Linnartz. *Astron. Astrophys.*, **504**, 891 (2009)
94. G.A.Cruz-Díaz, R.Martín-Doménech, G.M.Muñoz Caro, Y.-J.Chen. *Astron. Astrophys.*, **592**, A68 (2016)
95. N.F.W.Ligterink, C.Walsh, R.G.Bhuin, S.Vissapragada, J.Terwisscha van Scheltinga, H.Linnartz. *Astron. Astrophys.*, **612**, A88 (2018)
96. J.D.Thrower, D.J.Burke, M.P.Collings, A.Dawes, P.D.Holtom, F.Jamme, P.Kendall, W.A.Brown, I.P.Clark, H.J.Fraser, M.R.S.McCoustra, N.J.Mason, A.W.Parker. *Astrophys. J.*, **673**, 1233 (2008)
97. E.C.Fayolle, M.Bertin, C.Romanzin, H.A.M.Poderoso, L.Philippe, X.Michaut, P.Jeseck, H.Linnartz, K.I.Öberg, J.-H.Fillion. *Astron. Astrophys.*, **556**, A122 (2013)
98. R.Martín-Doménech, G.A.Cruz-Díaz, G.M.Muñoz Caro. *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, **473**, 2575 (2018)
99. R.Dupuy, M.Bertin, G.Féraud, X.Michaut, P.Jeseck, M.Doronin, L.Philippe, C.Romanzin, J.-H.Fillion. *Astron. Astrophys.*, **603**, A61 (2017)
100. G.Féraud, M.Bertin, C.Romanzin, R.Dupuy, F.Le Petit, E.Roueff, L.Philippe, X.Michaut P.Jeseck, J.-H.Fillion. *ACS Earth Space Chem.*, **3**, 1135 (2019)
101. J.Kutzner, G.Lindeke, K.H.Welge, D.Feldmann. *J. Chem. Phys.*, **90**, 548 (1989)
102. M.I.McCarthy, R.B.Gerber, K.A.Trentelman, P.Strupp, D.H.Fairbrother, P.C.Stair, E.Weitz. *J. Chem. Phys.*, **97**, 5168 (1992)
103. D.H.Fairbrother, K.A.Briggman, P.C.Stair, E.Weitz. *J. Chem. Phys.*, **102**, 7267 (1995)
104. J.C.Polanyi, N.S.-K.Sze, J.-X.Wang. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 6679 (1997)
105. K.Domen, T.J.Chuang. *J. Chem. Phys.*, **90**, 3318 (1989)
106. K.Leggett, J.C.Polanyi, P.A.Young. *J. Chem. Phys.*, **93**, 3645 (1990)
107. S.Y.Nishimura, D.N.Aldrich, M.T.Hoerth, C.J.Ralston, N.J.Tro. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9717 (1999)
108. V.N.Varakin. *Chem. Phys. Lett.*, **714**, 114 (2019)
109. V.N.Varakin. *Laser Phys.*, **26**, 016001 (2016)
110. V.N.Varakin. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **356**, 298 (2018)
111. V.V.Kislov, T.L.Nguyen, A.M.Mebel, S.H.Lin, S.C.Smith. *J. Chem. Phys.*, **120**, 7008 (2004)
112. T.Ichimura, Y.Mori, H.Shinohara, N.Nishi. *Chem. Phys.*, **189**, 117 (1994)
113. C.K.Ni, C.M.Tseng, M.F.Lin, Y.A.Dyakov. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 12631 (2007)
114. T.Kovacs, M.A.Blitz, P.W.Seakins, M.J.Pilling. *J. Chem. Phys.*, **131**, 204304 (2009)
115. M.S.Murga, V.N.Varakin, A.V.Stolyarov, D.S.Wiebe. *Astron. Rep.*, **63**, 633 (2019) [Астроном. журн., **96**, 619 (2019)]
116. K.I.Uchida, K.Sellgren, M.W.Werner, M.L.Houdashelt. *Astrophys. J.*, **530**, 817 (2000)
117. L.Verstraete, C.Pech, C.Moutou, K.Sellgren, C.M.Wright, M.Giard, A.Léger, R.Timmermann, S.Drapatz. *Astron. Astrophys.*, **372**, 981 (2001)
118. E.Peeters, N.L.Martín-Hernández, F.Damour, P.Cox, P.R.Roelfsema, J.-P.Balutau, A.G.G.M.Tielens, E.Churchwell, M.F.Kessler, J.S.Mathis, C.Morisset, D.Schaerer. *Astron. Astrophys.*, **381**, 571 (2002)
119. M.Goto, W.Gaessler, Y.Hayano, M.Iye, Y.Kamata, T.Kanzawa, N.Kobayashi, Y.Minowa, D.J.Saint-Jacques, H.Takami, N.Takato, H.Terada. *Astrophys. J.*, **589**, 419 (2003)

120. J.D.T.Smith, B.T.Draine, D.A.Dale, J.Moustakas, R.C.Kennicutt Jr., G.Helou, L.Armus, H.Roussel, K.Sheth, G.J.Bendo, B.A.Buckalew, D.Calzetti, C.W.Engelbracht, K.D.Gordon, D.J.Hollenbach, A.Li, S.Malhotra, E.J.Murphy, F.Walter. *Astrophys. J.*, **656**, 770 (2007)
121. J.V.Perea-Calderón, D.A.García-Hernández, P.García-Lario, R.Szczerba, M.Bobrowsky. *Astron. Astrophys.*, **495**, L5 (2009)
122. E.Peeters, A.G.G.M.Tielens, L.J.Allamandola, M.G.Wolfire. *Astrophys. J.*, **747**, 44 (2012)
123. C.Boersma, R.H.Rubin, L.J.Allamandola. *Astrophys. J.*, **753**, 168, (2012)
124. N.L.J.Cox, P.Pilleri, O.Berné, J.Cernicharo, C.Joblin. *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, **456**, L89 (2016)
125. C.Joblin, A.Abergel, J.Bregman, L.D.Hendecourt, A.M.Heras, M.Jourdain de Muizon, C.Pech, A.G.G.M.Tielens. In *ISO Beyond the Peaks: The 2nd ISO Workshop on Analytical Spectroscopy*. (Eds A.Salama, M.F.Kessler, K.Leech, B.Schulz). ESASP-456. Madrid, 2000. P. 49
126. E.Peeters, S.Hony, C.Van Kerckhoven, A.G.G.M.Tielens, L.J.Allamandola, D.M.Hudgins, C.W.Bauschlicher. *Astron. Astrophys.*, **390**, L5 (2002)
127. J.Bregman, K.Larson, D.Rank, P.Temi. *Astrophys. J.*, **423**, 326 (1994)
128. G.C.Sloan, J.D.Bregman, T.R.Geballe, L.J.Allamandola, E.Woodward. *Astrophys. J.*, **474**, 735 (1997)
129. L.J. Allamandola, A.G.G.M.Tielens, J.R.Barker. *Astrophys. J. Suppl.*, **71**, 733 (1989)
130. C.J.Mackie, E.Peeters, C.W.Bauschlicher Jr., J.Cami. *Astrophys. J.*, **799**, 131 (2015)
131. S.A.Sandford, M.P.Bernstein, Ch.K.Materese. *Astrophys. J. Suppl.*, **205**, 8 (2013)
132. X.J.Yang, R.Glaser, A.Li, J.X.Zhong. *Astrophys. J.*, **776**, 110 (2013)
133. W.A.Schutte, A.G.G.M.Tielens, L.J.Allamandola. *Astrophys. J.*, **415**, 397 (1993)
134. B.A.Croiset, A.Candian, O.Berné, A.G.G.M.Tielens. *Astron. Astrophys.*, **590**, A26 (2016)
135. F.Galliano, S.C.Madden, A.G.G.M.Tielens, E.Peeters, A.P.Jones. *Astrophys. J.*, **679**, 310 (2008)
136. C.Boersma, J.Bregman, L.J. Allamandola. *Astrophys. J.*, **858**, 67 (2018)
137. D.M.Hudgins, Ch.W.Bauschlicher Jr., L.J.Allamandola. *Astrophys. J.*, **632**, 316 (2005)
138. E.Peeters, Ch.W.Bauschlicher Jr., L.J.Allamandola, A.G.G.M.Tielens, A.Ricca, M.G.Wolfire. *Astrophys. J.*, **836**, 198 (2017)
139. V.Lebouteiller, J.Bernard-Salas, D.G.Whelan, B.Brandl, F.Galliano, V.Charmandaris, S.Madden, D.Kunth. *Astrophys. J.*, **728**, 45 (2011)
140. L.D.Anderson, T.M.Bania, D.S.Balser, V.Cunningham, T.V.Wenger, B.M.Johnstone, W.P.Armentrout. *Astrophys. J. Suppl.*, **212**, 1 (2014)
141. I.W.Stephens, J.M.Evans, R.Xue, Y.-H.Chu, R.A.Gruendl, D.M.Segura-Cox. *Astrophys. J.*, **784**, 147 (2014)
142. A.P.Topchieva, D.S.Wiebe, M.S.Kirsanova, V.V.Krushinskii. *Astron. Rep.*, **61**, 1015 (2017)
143. X.J.Yang, A.Li, R.Glaser, J.X.Zhong, G.C.Sloan, J.D.Bregman, T.R.Geballe, L.J.Allamandola, E.Woodward. *Astrophys. J.*, **825**, 22 (2016)
144. P.Pilleri, J.Montillaud, O.Berné, C.Joblin. *Astron. Astrophys.*, **542**, A69 (2012)
145. P.Pilleri, C.Joblin, F.Boulanger, T.Onaka. *Astron. Astrophys.*, **577**, A16 (2015)
146. H.Andrews, C.Boersma, M.W.Werner, J.Livingston, L.J.Allamandola, A.G.G.M.Tielens. *Astrophys. J.*, **807**, 99 (2015)
147. H.W.Jochims, E.Ruhl, H.Baumgartel, S.Tobita, S.Leach. *Astrophys. J.*, **420**, 307 (1994)
148. S.P.Ekern, A.G.Marshall, J.Szczepanski, M.Vala. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3498 (1998)
149. H.A.B.Johansson, H.Zettergren, A.I.S.Holm, N.Haag, S.B.Nielsen, J.A.Wyer, M.-B.S.Kirketerp, K.Stöckel, P.Hvelplund, H.T.Schmidt, H.Cederquist. *J. Chem. Phys.*, **135**, 084304 (2011)
150. J.Zhen, D.M.Paardekooper, A.Candian, H.Linnartz, A.G.G.M.Tielens. *Chem. Phys. Lett.*, **592**, 211 (2014)
151. J.Zhen, P.Castellanos, D.M.Paardekooper, H.Linnartz, A.G.G.M.Tielens. *Astrophys. J. Lett.*, **797**, L30 (2014)
152. J.Zhen, P.Castellanos, D.M.Paardekooper, N.Ligterink, H.Linnartz, L.Nahon, Ch.Joblin, A.G.G.M.Tielens. *Astrophys. J. Lett.*, **804**, L7 (2015)
153. J.Zhen, P.Castellanos, H.Linnartz, A.G.G.M.Tielens. *Mol. Astrophys.*, **5**, 1 (2016)
154. M.Wolf, H.V.Kiefer, J.Langeland, L.H.Andersen, H.Zettergren, H.T.Schmidt, H.Cederquist, M.H.Stockett. *Astrophys. J.*, **832**, 24 (2016)
155. H.M.Qutián-Lara, F.Fantuzzi, M.A.C.Nascimento, W.Wolff, H.M.Boechat-Roberty. *Astrophys. J.*, **854**, 61 (2018)
156. M.Rapacioli, S.Cazaux, N.Foley, A.Simon, R.Hoekstra, Th.Schlathölder. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 22427 (2018)
157. E.Habart, F.Boulanger, L.Verstraete, C.M.Walmsley, G.Pineau des Forêts. *Astron. Astrophys.*, **414**, 531 (2004)
158. V.Mennella, G.M.Muñoz Caro, R.Ruiterkamp, W.A.Schutte, J.M.Greenberg, J.R.Brucato, L.Colangeli. *Astron. Astrophys.*, **367**, 355 (2001)
159. I.Alata, G.A.Cruz-Diaz, G.M.Muñoz Caro, E.Dartois. *Astron. Astrophys.*, **569**, A119 (2014)
160. I.Alata, A.Jallat, L.Gavilan, M.Chabot, G.A.Cruz-Diaz, G.M.Muñoz Caro, K.Béroff, E.Dartois. *Astron. Astrophys.*, **584**, A123 (2015)
161. W.W.Duley, A.Zaidi, M.J.Wesolowski, S.Kuzmin. *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, **447**, 1242 (2015)
162. M.Schmidt, A.Masson, C.Bréchnignac. *Int. J. Mass Spectrom.*, **252**, 173 (2006)
163. A.Simon, Ch.Joblin. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 4878 (2009)
164. Ch.W.Bauschlicher Jr., A.Ricca, C.Boersma, L.J.Allamandola. *Astrophys. J. Suppl.*, **234**, 32 (2018)
165. Ch.W.Bauschlicher, A.Ricca. In *Isaiah Shavitt: a Memorial Festschrift from Theoretical Chemistry Accounts*. Springer, Berlin; Heidelberg, 2014. P. 245
166. A.Simon, M.Rapacioli, G.Rouaut, G.Trinquier, F.X.Gadéa. *Phil. Transact. Roy. Soc. A*, **375**, Art. ID 20160195 (2017)
167. M.Rapacioli, F.Calvo, F.Spiegelman, C.Joblin, D.J.Wales. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 2487 (2005)
168. M.Rapacioli, F.Calvo, C.Joblin, P.Parneix, D.Toublanc, F.Spiegelman. *Astron. Astrophys.*, **460**, 519 (2006)
169. N.A.Marks. In *Computer-Based Modeling of Novel Carbon Systems and Their Properties. Vol. 3*. Springer, Dordrecht; London, 2010. P. 129
170. T.Allain, S.Leach, E.Sedlmayr. *Astron. Astrophys.*, **305**, 602 (1996)
171. M.S.Murga, S.A.Khoperskov, D.S.Wiebe. *Astron. Rep.*, **60**, 233 (2016)
172. V.Le Page, Th.P.Snow, V.M.Bierbaum. *Astrophys. J. Suppl.*, **132**, 233 (2001)
173. A.G.G.M.Tielens. *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005
174. O.Berné, A.G.G.M.Tielens. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, **109**, 401 (2012)
175. E.R.Micelotta, A.P.Jones, A.G.G.M.Tielens. *Astron. Astrophys.*, **510**, A37 (2010)
176. H.Andrews, A.Candian, A.G.G.M.Tielens. *Astron. Astrophys.*, **595**, A23 (2016)
177. A.Leger, L.D'Hendecourt, P.Boissel, F.X.Desert. *Astron. Astrophys.*, **213**, 351 (1989)
178. R.Visser, V.C.Geers, C.P.Dullemond, J.-C.Augereau, K.M.Pontoppidan, E.F.van Dishoeck. *Astron. Astrophys.*, **466**, 229 (2007)
179. J.Montillaud, C.Joblin, D.Toublanc. *Astron. Astrophys.*, **552**, A15 (2013)
180. G.Z.Whitten, B.S.Rabinovitch. *J. Chem. Phys.*, **38**, 2466 (1963)

181. B.T.Draine, D.A.Dale, G.Bendo, K.D.Gordon, J.D.T.Smith, L.Armus, C.W.Engelbracht, G.Helou, R.C.Kennicutt Jr., A.Li, H.Roussel, F.Walter, D.Calzetti, J.Moustakas, E.J.Murphy, G.H.Rieke, C.Bot, D.J.Hollenbach, K.Sheth, H.I.Teplitz. *Astrophys. J.*, **663**, 866 (2007)
182. L.K.Hunt, T.X.Thuan, Y.I.Izotov, M.Sauvage. *Astrophys. J.*, **712**, 164 (2010)
183. A.Tappe, J.Rho, C.Boersma, E.R.Micelotta. *Astrophys. J.*, **754**, 132 (2012)
184. M.S.Khramtsova, D.S.Wiebe, P.A.Boley, Ya.N.Pavlyuchenkov. *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, **431**, 2006 (2013)
185. D.S.Wiebe, M.S.Khramtsova, O.V.Egorov, T.A.Loizinskaya. *Astron. Lett.*, **40**, 278 (2014)
186. B.T.Draine, A.Li. *Astrophys. J.*, **657**, 810 (2007)
187. A.P.Jones, N.Ysard, M.Koehler, L.Fanciullo, M.Bocchio, E.Micelotta, L.Verstraete, V.Guillet. *Faraday Discuss.*, **168**, 313 (2014)
188. A.I.Vasyunin, A.M.Sobolev, D.S.Wiebe, D.A.Semenov. *Astron. Lett.*, **30**, 566 (2004)
189. A.I.Vasyunin, D.Semenov, Th.Henning, V.Wakelam, E.Herbst, A.M.Sobolev. *Astrophys. J.*, **672**, 629 (2008)
190. A.I.Vasyunin, E.Herbst. *Astrophys. J.*, **762**, 86 (2013)
191. A.I.Vasyunin, E.Herbst. *Astrophys. J.*, **769**, 34 (2013)
192. A.I.Vasyunin, P.Caselli, F.Dulieu, I.Jiménez-Serra. *Astrophys. J.*, **842**, 33 (2017)
193. V.V.Akimkin, Y.N.Pavlyuchenkov, A.I.Vasyunin, D.S.Wiebe, M.S.Kirsanova, T.Henning. *Astrophys. Space Sci.*, **335**, 33 (2011)
194. V.Akimkin, S.Zhukovska, D.Wiebe, D.Semenov, Ya.Pavlyuchenkov, A.Vasyunin, T.Birnstiel, Th.Henning. *Astrophys. J.*, **766**, 8 (2013)
195. T.Vasyunina, A.I.Vasyunin, E.Herbst, H.Linz, M.Voronkov, T.Britton, I.Zinchenko, F.Schuller. *Astrophys. J.*, **780**, 85 (2014)
196. A.Occhiogrosso, A.Vasyunin, E.Herbst, S.Viti, M.D.Ward, S.D.Price, W.A.Brown. *Astron. Astrophys.*, **564**, A123 (2014)
197. D.M.Graninger, E.Herbst, K.I.Öberg, A.I.Vasyunin. *Astrophys. J.*, **787**, 74 (2014)
198. V.M.Rivilla, F.Fontani, M.T.Beltrán, A.Vasyunin, P.Caselli, J.Martín-Pintado, R.Cesaroni. *Astrophys. J.*, **826**, 161 (2016)
199. I.Jiménez-Serra, A.I.Vasyunin, P.Caselli, N.Marcelino, N.Billot, S.Viti, L.Testi, Ch.Vastel, B.Lefloch, R.Bachiller. *Astrophys. J. Lett.*, **830**, L6 (2016)
200. V.A.Sokolova, A.B.Ostrovskii, A.I.Vasyunin. *Astron. Rep.*, **61**, 678 (2017)
201. C.Mininni, F.Fontani, V.M.Rivilla, M.T.Beltrán, P.Caselli, A.Vasyunin. *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, **476**, L39 (2018)
202. B.Müller, B.M.Giuliano, L.Bizzocchi, A.I.Vasyunin, P.Caselli. *Astron. Astrophys.*, **620**, A46 (2018)
203. G.-Y.Zhang, J.-L.Xu, A.I.Vasyunin, D.A.Semenov, J.-J.Wang, S.Dib, T.Liu, Sh.-Y.Liu, Ch.-P.Zhang, X.-L.Liu, K.Wang, D.Li, Zh.-Z.Wu, J.-H.Yuan, D.-L.Li, Y.Gao. *Astron. Astrophys.*, **620**, A163 (2018)
204. A.Chacón-Tanarro, P.Caselli, L.Bizzocchi, J.E.Pineda, O.Sipilä, A.Vasyunin, S.Spezzano, A.Punanova, B.M.Giuliano, V.Lattanzi. *Astron. Astrophys.*, **622**, A141 (2019)
205. V.M.Rivilla, M.T.Beltrán, A.Vasyunin, P.Caselli, S.Viti, F.Fontani, R.Cesaroni. *Monthly Not. Roy. Astron. Soc.*, **483**, 806 (2019)
206. Ch.N.Shingledecker, A.I.Vasyunin, E.Herbst, P.Caselli. *Astrophys. J.*, **876**, 140 (2019)