МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Рязанцев Сергей Викторович

Механизмы радиационно-индуцированного синтеза и разложения кислородсодержащих органических молекул и радикалов при криогенных температурах

02.00.09 – химия высоких энергий

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Фельдман Владимир Исаевич

Москва – 2017

Оглавление

Список использованных сокращений 4
Введение 5
1 Обзор литературы 10
1.1 Использование метода матричной изоляции в атмосферных и астрохимических исследованиях 10
1.1.1 Общие основы метода матричной изоляции 10
1.1.2 Спектроскопические исследования состава атмосферы с использованием метода матричной изоляции 13
1.1.3 Спектроскопические исследования соединений, представляющих интерес для атмосферной химии и астрохимии, с использованием метода матричной изоляции 15
1.1.4 Исследования механизмов атмосферных и астрохимических процессов с использованием метода матричной изоляции 18
1.2 Строение, свойства и спектроскопия радикалов HCO и HOCO 22
1.2.1 Радикал HCO 22
1.2.2 Радикал HOCO 26
1.3 Фотохимия и радиационная химия муравьиной кислоты 32
1.3.1 Фотодиссоциация HCOOH в газовой фазе 33
1.3.2 Диссоциация HCOOH под действием ионизирующих излучений 35
1.3.3 Фотолиз HCOOH в условиях матричной изоляции 38
2 Методика эксперимента 43
2.1 Техника эксперимента по матричной изоляции 43
2.2 Приготовление образцов 45
2.3 Радиолиз и фотолиз образцов 48
2.4 Измерение и первичная обработка ИК-спектров 51
3 Радиационная химия и фотохимия систем $H_2O/CO_2/Ng$ и $H_2O/CO/Ng$ 52
3.1 Радиационно-индуцированные превращения в системах $H_2O/CO_2/Ng$ 52
3.1.1 Спектроскопическая характеристика осаждённых образцов 52
3.1.2 Продукты радиолиза 57
3.1.3 Пострадиационные термически-индуцированные превращения 60

3.2 Радиационно-индуцированные и фотохимические превращения в системах H_2O/CO/Ng 67
3.2.1 Образование и спектроскопия комплексов $H_2O\cdots CO$ 68
3.2.2 Продукты ВУФ-фотолиза и радиолиза комплексов $H_2O\cdots CO$ 72
3.2.3 Пострадиационные термические реакции в системе H_2O/CO/Ng 78
3.3 Определение абсолютных коэффициентов поглощения в ИК-спектре радикала HCO 83
4 Радиолиз HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов 89
4.1 Продукты радиолиза в системах HCOOH/Ng 89
4.1.1 Спектроскопическая характеристика осаждённых образцов HCOOH/Ng и качественный состав продуктов радиолиза 89
4.1.2 Кинетика расходования HCOOH и накопления продуктов радиолиза 92
4.2 Обсуждение механизмов радиолиза HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов 97
4.2.1 Сравнение радиолиза и фотолиза молекул HCOOH в условиях матричной изоляции 97
4.2.2 Влияние матрицы и роль вторичных радиационно-индуцированных реакций 106
5 Конформационные превращения радикала HOCO 110
5.1 Получение конформеров H(D)OCO в низкотемпературных матрицах 110
5.2 ИК-индуцированная изомеризация 114
5.2.1 Селективные ИК-индуцированные взаимопревращения конформеров H(D)OCO 114
5.2.2 Фотостационарный режим в реакции *транс*-HOCO ⇄ *цис*-HOCO под действием широкополосного ИК-излучения 117
5.3 Превращение *цис*-HOCO → *транс*-HOCO за счёт туннелирования атома водорода 120
6 Заключение 126
Основные результаты и выводы 131
Список использованной литературы 132

Список использованных сокращений

ВУФ – вакуумный ультафиолет(-овый)

ИК – инфракрасный

КР – комбинационное рассеяние

ПИ – потенциал ионизации

ПАУ – полиароматические углеводороды

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

СВЧ – сверхвысокочастотный

СТВ – сверхтонкое взаимодействие

УФ – ультрафиолет(-овый)

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

Ng – noble gas (обозначение атома благородного газа)

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Проблема установления механизмов радиационно-индуцированных превращений простых кислородсодержащих молекул и межмолекулярных комплексов представляет значительный научный интерес как с точки зрения фундаментальных аспектов химии высоких энергий, так и для смежных областей химической физики, включая астрохимию и атмосферную химию. Молекулы H_2O, CO_2, CO и HCOOH играют важную роль в атмосферных химических процессах, а также являются ключевыми компонентами астрофизических (т.е. межзвёздных, планетных и кометных) льдов. Как в верхних слоях земной и планетарных атмосфер, так и в межзвёздном пространстве эти соединения подвергаются действию высокоэнергетических излучений, что приводит к диссоциации исходных молекул и последующим химическим реакциям с участием продуктов их радиолиза или ВУФ-фотолиза. Изучение процессов радиационно-индуцированного синтеза и разложения органических молекул и радикалов критически важно для понимания предбиологической эволюции в космическом пространстве и является одной из важнейших задач “лабораторной астрохимии”. За последнее десятилетие в многочисленных модельных лабораторных экспериментах по облучению замороженных смесей, компонентами которых выступали простые астрофизически важные соединения, были обнаружены свидетельства образования различных органических молекул. Однако проблема понимания механизмов соответствующих радиационно-индуцированных процессов остаётся весьма актуальной, так как эксперименты с модельными льдами сложного состава, как правило, не позволяют проследить всю последовательность превращений и преимущественно сфокусированы на детектировании конечных продуктов. Использование метода матричной изоляции для исследования радиационно-индуцированных и пост-радиационных превращений простых кислородсодержащих молекул и комплексов при криогенных температурах предоставляет уникальную возможность детально изучать такие процессы на молекулярном уровне. Данная работа направлена, в первую очередь, на решение именно этой задачи. Кроме того, новая информация о спектроскопии и свойствах интермедиатов исследуемых превращений может

представлять самостоятельный научный интерес для различных областей химии и химической физики (моделирование атмосферных процессов, процессов горения, анализ особенностей конформационной динамики при низких температурах).

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в последовательном использовании метода матричной изоляции для систематического исследования механизмов радиационно-индуцированных превращений простейших кислородсодержащих молекул и их ассоциатов при криогенных температурах. При этом твёрдые благородные газы, используемые в качестве матриц, выступали в роли модельной химически инертной конденсированной среды, предоставляющей возможность получить информацию о влиянии физических характеристик среды (потенциал ионизации, поляризуемость) на протекание исследуемых процессов. Для инициирования радиационно-индуцированных процессов в настоящей работе использовали радиолиз образцов рентгеновским излучением и фотолиз ВУФ-излучением. В качестве универсального метода детектирования использовалась Фурье ИК-спектроскопия поглощения, что позволяло одновременно наблюдать как деградацию исходных соединений, так и образование промежуточных и конечных продуктов превращений. Специальное внимание уделялось радиационно-индуцированным превращениям слабых межмолекулярных комплексов, для генерации которых использовали различные экспериментальные стратегии, основанные на прямом соосаждении компонентов или фотодиссоциации соответствующего прекурсора.

Цель работы состоит в установлении механизмов радиационно-индуцированных реакций в модельных системах $H_2O/CO_2/Ng$, $H_2O/CO/Ng$ и $HCOOH/Ng$ (Ng = благородный газ), протекающих, при действии ионизирующего и ВУФ-излучения при криогенных температурах, а также получении новой информации о спектроскопических характеристиках и свойствах интермедиатов исследуемых превращений. В связи с этим в данной работе были поставлены следующие **основные задачи:**

1. Определить состав продуктов радиационно-индуцированных и пострадиационных (термических) реакций в исследуемых системах.

2. Исследовать влияние матрицы и слабых межмолекулярных взаимодействий на эффективность и направление этих превращений.

3. Получить детальную информацию о спектроскопии, химической и конформационной динамике и реакциях радикалов и радикал-молекулярных комплексов, являющихся ключевыми интермедиатами исследуемых превращений.

Научная новизна.

1. Впервые обнаружено образование радикала HOCO при облучении систем $H_2O/CO_2/Ng$ и $H_2O/CO/Ng$, а также продемонстрирована возможность радиационно-индуцированного образования молекул HCOOH в системе $H_2O/CO/Xe$.

2. Впервые исследованы радиационно-химические превращения молекул HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов и обнаружен ранее неизвестный в конденсированных фазах канал HCOOH ⇝ HOCO + H.

3. Впервые исследованы конформационные превращения радикала HOCO, протекающие под действием ИК-излучения или за счёт туннелирования атома H через торсионный барьер.

4. Впервые экспериментально определены абсолютные коэффициенты поглощения в ИК-спектре радикала HCO, изолированного в низкотемпературной матрице аргона.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные данные о механизмах радиационно-индуцированного образования радикала HOCO и молекулы HCOOH представляют значительный потенциальный интерес с точки зрения понимания начальных этапов предбиологической эволюции вещества в условиях космического пространства. Полученные результаты вносят вклад в развитие фундаментальных представлений о ранних стадиях радиационно-химических превращений в твердой фазе и возможной роли слабых межмолекулярных взаимодействий в радиационной химии. Кроме того, новая информация о спектроскопии и свойствах радикалов HOCO и HCO, а также радикал-молекулярного комплекса OH···CO представляет самостоятельный научный интерес для ряда областей исследований (в частности, атмосферной химии и химии процессов горения).

Личный вклад автора состоит в анализе литературы, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке текстов публикаций. Все экспериментальные результаты получены лично автором или при его непосредственном участии.

Положения, выносимые на защиту.

1. В результате радиационно-индуцированной эволюции комплексов $H_2O\cdots CO$ и $H_2O\cdots CO_2$ в низкотемпературных матрицах благородных газов наблюдается образование радикалов HOCO; последующая реакция радикалов HOCO с атомами H может приводить к образованию молекул HCOOH.

2. При радиолизе молекул HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов происходит образование молекул CO_2 и CO, а также радикалов HOCO, тогда как последний канал не наблюдается при УФ-фотолизе HCOOH в условиях матричной изоляции.

3. Конформационные взаимопревращения *транс*-HOCO ⇄ *цис*-HOCO в низкотемпературных матрицах благородных газов могут быть активированы путём селективного ИК-индуцированного возбуждения колебательной моды ν_{O-H}, причём менее стабильный цис конформер неустойчив и может превращаться в *транс*-HOCO по туннельному механизму.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается взаимной согласованностью данных современных экспериментальных и теоретических методов, использованных в работе. Все основные и промежуточные результаты настоящей работы находятся в согласии с существующими экспериментальными данными в тех случаях, когда такие данные имеются. По материалам работы опубликовано 6 статей в международных рецензируемых научных журналах.

Апробация работы. Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и национальных конференциях: 2nd and 3rd International Conferences “Chemistry and Physics at Low Temperatures” (Suzdal, Russia, 2014; Biarritz, France, 2016), Gordon Research Conference “Radiation Chemistry: Radiation Driven Processes in Physics, Chemistry, Biology, and Industry” (Andover, NH, USA, 2014), 33rd International Symposium on Free Radicals (Olympic Valley, CA, USA, 2015), 13th Tihany Symposium on Radiation Chemistry (Balatonalmádi, Hungary, 2015), VI Всероссийская конференция “Актуальные проблемы химии высоких энергий” (Москва, Россия, 2015), Astrochemical conference KIDA2017 (Bordeaux, France, 2017).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 13 публикациях: из них 6 статей (входят в перечень рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК и индексируемых в Web of Science и Scopus) и 7 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, основных результатов и выводов, а также списка цитируемой литературы, включающего 285 наименований. Диссертация изложена на 162 страницах основного текста, содержит 32 рисунка и 12 таблиц.

Автор выражает свою искреннюю благодарность и глубокое признание научному руководителю д.х.н., проф. Фельдману В.И. за консультации и всестороннюю помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы, д-ру Л. Хрящеву (Dr. L. Khriachtchev) за непосредственное руководство частью экспериментальных исследований, выполненной в Университете Хельсинки, д.х.н., вед. инж. Сухову Ф.Ф. и вед. инж. Тюльпиной И.В. за их вклад в методическое обеспечение выполненных экспериментальных исследований, а также всему коллективу лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за их поддержку, ценные советы и помощь во время выполнения исследований и подготовки текста диссертации.

1 Обзор литературы

1.1 Использование метода матричной изоляции в атмосферных и астрохимических исследованиях

1.1.1 Общие основы метода матричной изоляции

Метод матричной изоляции был впервые предложен Дж. Пиментелом в 1954 году как оригинальный экспериментальный подход к исследованию нестабильных химических частиц [1]. В последующие годы данный метод был значительно развит и получил весьма широкое распространение. При этом, применение матричной изоляции в существенной степени вышло за рамки задачи получения экспериментальных спектров высокореакционных интермедиатов. На сегодняшний день можно условно выделить несколько различных научных задач, при решении которых успешно применяется данный экспериментальный метод [2, 3]:

1. Получение спектроскопических характеристик стабильных молекул;
2. Стабилизация высокореакционных частиц, исследование их молекулярной и электронной структуры;
3. Химический синтез ранее неизвестных соединений;
4. Модельные исследования различных физико-химических превращений в конденсированной фазе.

По сути, метод матричной изоляции – это подход к приготовлению образцов для тех или иных спектроскопических исследований. Ключевая идея данного подхода заключается в изоляции исследуемых химических соединений в жёстком слабовзаимодействующем окружении (матрице) при низких температурах. Важными преимуществами данного подхода являются возможность получать высокоинформативные спектры изолированных молекул (ввиду слабого взаимодействия со средой не наблюдается значительного уширения спектральных линий, а также, за счёт низких температур, отсутствуют расщепления полос, обусловленные заселённостью высоких колебательных и вращательных уровней) и возможность стабилизации высокореакционных интермедиатов (благодаря химической инертности окружения и низким температурам образца) [3]. Фактически, в качестве образца для спектроскопических измерений выступает

напылённая на холодную подложку тонкая плёнка матричного вещества (матрица), содержащая небольшие количества исследуемых частиц (как правило, их мольное содержание не превышает 0.001 – для достижения “изоляции”). В роли матрицы чаще всего используют твёрдые благородные газы (Ne, Ar, Kr, Xe) ввиду их химической инертности, низкой поляризуемости и “прозрачности” в широкой области электромагнитного спектра [2].

Инструментальная реализация метода матричной изоляции подразумевает использование специального криогенного оборудования. Для работы с образцом при сверхнизких температурах используют гелиевые криостаты различных типов: заливные (образец охлаждается непосредственно жидким гелием), проточные (образец охлаждается холодными парами гелия) или с замкнутым циклом (на основе криорефрижераторов с газообразным гелием в качестве хладагента). Последние получили наиболее широкое распространение благодаря высокой экономичности и удобству экспериментальной работы с ними. Для достижения и поддержания температур гелиевого диапазона, а также во избежание попадания “атмосферных” примесей в матричные образцы, требуется создание внутри криостата высокого вакуума [2, 4].

При осаждении матричного образца на холодную подложку формируется микрокристаллитная (верно для одно- и двухатомных молекул, для других – стеклообразная) структура матричного материала, а “изолированные” исследуемые частицы располагаются в положениях внедрения или замещения, а также на границах зёрен [4]. Морфология получаемого матричного образца сильно зависит от условий осаждения и существенно влияет на оптические свойства образца и кинетику диффузии изолированных частиц [2]. В общем случае, можно выделить два экспериментальных подхода к получению матричных образцов: (а) осаждение заранее приготовленных газовых смесей и (б) соосаждение матричного газа с потоком исследуемых частиц. Второй способ обычно используется при работе с труднолетучими соединениями, для испарения которых может использоваться высокотемпературный нагрев в ячейке Кнудсена или лазерная абляция. Также к этому подходу относятся эксперименты с генерацией высокореакционных частиц в газовой фазе (путём СВЧ-разряда, пиролиза, облучения ускоренными электронами и др.) непосредственно в процессе осаждения.

В “классическом” варианте матричной изоляции (первый подход) для генерации активных частиц используют воздействие на осаждённые матричные образцы УФ-, ВУФ- или ионизирующих излучений [2–4].

Для изучения структуры и свойств изолированных в матрице частиц могут быть применены различные спектроскопические методы, и одним из наиболее универсальных и информативных методов является ИК-спектроскопия. При использовании этого метода в экспериментах по матричной изоляции необходимо учитывать следующие обстоятельства [2–4]:

1. Полосы поглощения в спектрах изолированных молекул характеризуются гораздо меньшей шириной в сравнении с твёрдой, жидкой или газовой фазой за счёт отсутствия сильных межмолекулярных взаимодействий;
2. Для многих полос поглощения наблюдается т.н. “матричный сдвиг” – изменение положения максимума полосы поглощения для молекулы в матрице в сравнении со спектром чистого вещества в газовой фазе за счёт возмущения матрицей колебательной структуры (величина этого сдвига в матрицах неона обычно сравнительно невелика, однако при использовании более поляризуемых матриц аргона, криптона и, особенно, ксенона может достигать заметных величин);
3. Возможно т.н. “сайтовое” расщепление полос поглощения изолированной молекулы из-за множественности типов положения в матрице (“сайтов”);
4. Большие сдвиги максимума полосы поглощения могут наблюдаться за счёт агрегации изолированных молекул или комплексообразования;
5. Проявление вращательной структуры в ИК-спектрах возможно для некоторых небольших молекул, способных вращаться в матрице.

В дополнение к спектрокопически-ориентированным исследованиям, метод матричной изоляции нашёл широкое применение для изучения разнообразных низкотемпературных химических превращений. Во-первых, данный экспериментальный подход может быть успешно использован в модельных исследованиях фотолиза и радиолиза различных соединений в твёрдой фазе [2]. Во-вторых, в условиях матричной изоляции можно изучать процессы фото-индуцированной или туннельной изомеризации многих стабильных молекул и высокореакционных интермедиатов [5]. Наконец, при контролируемом разогреве

матриц может активироваться диффузия изолированных в матрице атомов различного сорта, что позволяет наблюдать и исследовать химические реакции различных типов: присоединение (например, H + R → RH), внедрение (например, $CH_3Hal + M \rightarrow CH_3MHal$) и отрыв фрагмента ($H + RH \rightarrow H_2 + R$) [4]. В связи с этим, метод матричной изоляции может быть в частности использован для синтеза ранее неизвестных химических соединений.

Далее рассматриваются различные аспекты применения метода матричной изоляции в атмосферных и астрохимических исследованиях.

1.1.2 Спектроскопические исследования состава атмосферы с использованием метода матричной изоляции

Проблема прямых измерений концентраций радикалов HO_2 и NO_2 в стратосфере представляет значительную актуальность для атмосферной химии ввиду важной роли этих химически активных частиц в процессах разрушения озонового слоя. Один из первых экспериментальных подходов для таких измерений, основанный на ЭПР-спектроскопии в рамках метода матричной изоляции, был предложен Д. Михельчичем и соавторами [6]. Набор специально разработанных криосэмплеров, каждый из которых по сути представлял собой оригинальный азотный криостат заливного типа, запускался на воздушном шаре в верхние слои тропосферы и стратосферу для сбора образцов на различных высотах. Образцы собирались из воздуха путём дистанционно-контролируемого открытия сопла криосэмплера. На коническом медном стержне криосэмплера осаждалась матрица из атмосферного CO_2 (с некоторыми примесями атмосферной воды и других газов, конденсирующихся при температуре жидкого азота), содержащая изолированные радикалы, присутствующие в образцах собранного воздуха. В более совершенных вариантах данного экспериментального подхода поток собираемого воздуха смешивался с водным паром (H_2O или D_2O), что позволяло увеличить эффективность захвата атмосферных радикалов в матричных образцах [7–9]. Основные компоненты воздуха – молекулы азота и кислорода – сорбировались в крионасосе, монтированном внутри криосэмплера. По возвращении образцов на землю холодный стержень с осаждёнными “матрицами” помещали в вакуумируемый кварцевый сосуд для измерений на ЭПР-спектрометре. Для

интерпретации ЭПР-спектров “атмосферных” образцов использовали сравнение с модельными экспериментами по ЭПР-спектроскопии исследуемых радикалов, проведёнными в матрицах CO_2, H_2O или D_2O [6, 7, 9]. Количественные измерения основывались на калибровке системы ЭПР-измерений по стандартным образцам [7]. Результаты этих исследований позволяли экспериментально определить концентрации NO_2 и HO_2 в атмосфере на различных высотах и исследовать их дневные изменения, причём для стратосферного HO_2 это фактически было первым измерением [6, 8]. Можно подчеркнуть, что возможность одновременных *in situ* измерений атмосферных концентраций радикалов NO_2 и HO_2 являлась важным преимуществом описанного экспериментального подхода. В ранних экспериментах с использованием данного метода, строго говоря, детектировались не селективно HO_2 радикалы, а суммарный сигнал от радикалов типа RO_2 [7], однако позднее использование методики численного анализа ЭПР-спектров позволило надёжно отличать сигналы радикалов HO_2 и CH_3COO_2 от сигналов других пероксильных радикалов [9]. Правомерность вышеописанного “матрично-изоляционного” подхода для прямых атмосферных измерений подтверждалась, в частности, хорошим согласием результатов измерений концентраций радикала NO_3 в тропосфере с данными, полученными методом дифференциальной оптической спектроскопии поглощения [10].

Д. Гриффит и Г. Шустер предложили применять в исследованиях состава атмосферы аналогичный подход, но с использованием Фурье ИК-спектроскопии в качестве аналитического метода [11]. В этом случае “атмосферные” образцы, собранные зондом в криосэмплеры (T = 77 K), в лаборатории освобождались от воды путём низкотемпературной вакуумной перегонки, после чего “переосаждались” в криостат для ИК-спектроскопических измерений. Авторы показали возможность определения атмосферных концентраций таких стабильных молекул, как N_2O, $CFCl_3$, CF_2Cl_2, OCS, CS_2, а также пероксиацилнитратов с помощью этой методики, причём она обеспечивала высокую чувствительность и приемлемую точность измерений [11]. Позднее данная методика (наряду с другими подходами к атмосферным измерениям, не связанными с матричной изоляцией) применялась при изучении влияния саванных пожаров на химический состав атмосферы [12, 13].

Стоит подчеркнуть, что, несмотря на определённые преимущества, описанные в данном разделе методики атмосферных исследований с использованием матричной изоляции являлись достаточно сложными в реализации и обладали ограниченной универсальностью, ввиду чего они не нашли широкого применения в атмосферной химии.

1.1.3 Спектроскопические исследования соединений, представляющих интерес для атмосферной химии и астрохимии, с использованием метода матричной изоляции

Как отмечалось в подразделе 1.1.1, использование метода матричной изоляции позволяет получать высокоинформативные молекулярные спектры различных соединений, и этот метод особенно широко применяется для исследований спектроскопии высокореакционных частиц. Настоящий подраздел резюмирует актуальные для атмосферной химии и астрохимии спектроскопические исследования, проведённые с использованием метода матричной изоляции.

Хлорсодержащие соединения. Интерес к исследованиям спектроскопии и свойств различных хлорсодержащих небольших молекул и радикалов обусловлен их важной ролью в процессах разрушения озонового слоя. Спектроскопические исследования простейших оксидов хлора с использованием матричной изоляции активно проводились в группе Я.-П. Ли. Так, в работе [14] были рассмотрены электронный спектр поглощения и лазерно-индуцированная флуоресценция молекул OClO в различных матрицах благородных газов. ИК-спектр молекул Cl_2O_2, изолированных в низкотемпературной матрице аргона, наблюдали в работе [15] и отнесли к изомеру ClOOCl; при этом не было получено свидетельств стабилизации изомеров $ClClO_2$ и ClOClO [15]. Электронный спектр поглощения молекул ClOOCl также был получен с использованием метода матричной изоляции [16].

Серусодержащие соединения. Летучие серусодержащие соединения антропогенного, геохимического и биологического происхождения, а также образующиеся при их разложении радикалы важны в атмосферной химии ввиду их роли в процессах глобального потепления и образования облаков, а также с точки зрения проблемы возникновения кислотных дождей. Простейшие серусодержащие соединения (H_2S, SO_2, OCS и др.) обнаруживаются в космическом пространстве и могут принимать участие в радиационно-индуцированных реакциях, протекающих

в астрофизических льдах. Электронный и колебательный спектры радикала CH_3SO_3 в низкотемпературных матрицах благородных газов были получены Б. Жу с соавторами в работе [17], где также была исследована фото-индуцированная изомеризация CH_3SO_3 в CH_2SO_3H. Также в группе Кс. Зенга с помощью матричной изоляции были недавно исследованы спектры различных серусодержащих метастабильных соединений, представляющих потенциальный интерес для астрохимии: $HNSO_2$ [18], OCNSO [19] и H_2CCSO [20]. Колебательный спектр радикала CH_3SO_2, изолированного в матрице параводорода, был подробно охарактеризован в работе [21]. В дополнение к этому, в группе Я.-П. Ли впервые получили и спектроскопически исследовали метастабильные оксиды серы (SOO [22], циклический S_2O [23]), а также различные изомеры соединения OCS_2 [24] и циклический изомер CS_2 [25, 26] в низкотемпературной аргоновой матрице. ИК-спектр аниона SSO^- был охарактеризован в работе [27], где смесь $CS_2/O_2/Ar$ подвергали действию высокочастотного разряда во время осаждения матриц. В ИК-спектрах осажденных через разряд смесей CS_2/Ar также идентифицировали метастабильный трисульфид углерода CS_3 [28].

Цианосодержащие соединения. В космическом пространстве было обнаружено множество различных CN-содержащих соединений: простые нитрилы, изонитрилы, цианаты, изоцианаты, цианополиины и др. Такие соединения представляют значительный научный интерес ввиду их возможной роли в процессах синтеза сложных органических молекул в межзвёздной среде. Ряд простейших CN-содержащих интермедиатов был впервые исследован с использованием метода матричной изоляции. Например, в работах М. Джэкокс в низкотемпературной матрице Ar были получены и охаратеризованы метастабильные соединения HNC (путём фотолиза CH_3N_3 [29]), H_2CN и HCNH (оба – через реакции атомов водорода с молекулами HCN [30]). В. Бондибей с соавторами впервые получили радикал CNO путём фотолиза молекул HCNO в матрице неона и охарактеризовали его электронный спектр поглощения [31]. ИК-спектры ряда цианоацетиленовых анионов, стабилизированных в низкотемпературных матрицах благородных газов, были получены в работах Р. Колоса (см., например, [32]). Определённый интерес для астрохимии могут представлять исследования метастабильных цианосодержащих соединений, которые до сих пор не были обнаружены непосредственно методами

наблюдательной астрономии, но гипотетически могут образовываться в космическом пространстве. Так, в группе Г. Тарцая с использованием матричной изоляции недавно был охарактеризован ряд CN-содержащих молекул типа NC-X-CN и H_2N-X-CN (где X = O, S, Se), а также их валентных изомеров [33, 34].

Ароматические углеводороды. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют значительный интерес для астрохимии ввиду их распространённости в межзвёздном пространстве (предполагается, что более 20% углерода во Вселенной может быть сосредоточено в молекулах и ионах ПАУ), а также возможной роли в предбиологической эволюции. Результаты интенсивных лабораторных исследований спектроскопических характеристик различных ПАУ были использованы для подтверждения наличия соответствующих молекул и ионов в космическом пространстве. В работах Я. Щепански и М. Валы с использованием матричной изоляции были получены ИК-спектры катионов нафталина, антрацена, пирена, перилена и коронена (см. обзор в [35]). Для генерации исследуемых катионов пары ПАУ соосаждали со смесью CCl_4/Ar, подвергая поток осаждаемого газа действию ускоренных электронов. Стабилизация катионов ПАУ в полученных матричных образцах подтверждалась по известным для них электронным спектрам поглощения, а отнесение ИК-полос поглощения производили на основании сопоставления полученных колебательных и электронных спектров. Авторы отмечают, что интенсивности ИК-полос поглощения катионов ПАУ существенно отличаются от интенсивностей соответствующих сигналов для нейтральных молекул ПАУ [35]. ИК-спектры различных катионов и молекул ПАУ в условиях матричной изоляции также активно исследовались Л. Алламандолой с коллегами (см. обзор в [36]). Систематический анализ ИК-спектров различных нейтральных молекул ПАУ, полученных в низкотемпературных матрицах аргона, содержится в работах [37, 38]. Сравнение полученных в лабораторных исследованиях колебательных спектров ПАУ с данными астрономических наблюдений в ИК-области спектра можно найти в работах [36, 39].

Межмолекулярные комплексы. Вообще говоря, метод матричной изоляции в комбинации с ИК-спектроскопией широко используется для изучения самых различных межмолекулярных комплексов – см. обзоры [40, 41]. Особый интерес для атмосферной химии и астрохимии могут представлять исследования спектроскопии

и свойств радикал-молекулярных комплексов. Комплекс $OH\cdots H_2O$ интенсивно изучался несколькими исследовательскими группами в рамках метода матричной изоляции, причём для его генерации использовались различные экспериментальные подходы [42–44]. Кроме того, Б. Неландер охарактеризовал также целый ряд комплексов гидроксильного ($OH\cdots O_3$ [45], $OH\cdots CO_2$ [46]) и пероксильного ($HO_2\cdots CO_2$ [46], $HO_2\cdots CO$ [47], $HO_2\cdots N_2$ [47], $HO_2\cdots H_2O_2$ [48] и $HO_2\cdots SO_2$ [49]) радикалов в низкотемпературной аргоновой матрице.

1.1.4 Исследования механизмов атмосферных и астрохимических процессов с использованием метода матричной изоляции

Метод матричной изоляции может быть использован для модельных исследований механизмов фото- и радиационно-индуцированных превращений молекул и комплексов, представляющих интерес для атмосферной химии и астрохимии, а также для изучения низкотемпературных реакций с участием атомов и небольших радикалов. Матрица в таких исследованиях выполняет роль модельной конденсированной среды, и результаты экспериментов по фотолизу или радиолизу молекул в таких условиях могут быть весьма полезными для понимания радиационно-индуцированных процессов в астрофизических льдах. В дополнение к этому, в инертных матрицах при криогенных температурах могут быть стабилизированы и спектроскопически охарактеризованы высокореакционные интермедиаты фотолиза/радиолиза, которые не удается наблюдать непосредственно в газовой фазе из-за их короткого времени жизни. Таким образом, несмотря на то, что процессы фотолиза в газовой фазе и конденсированных средах зачастую существенно различаются (во-многом из-за т.н. “эффекта клетки” в конденсированных средах), метод матричной изоляции может быть в определённой степени полезен с точки зрения получения новой информации о возможных интермедиатах атмосферных фотохимических превращений.

В работе [50] было установлено, что УФ-фотолиз молекул пероксида водорода (H_2O_2) в низкотемпературных матрицах может приводить не только к диссоциации по известному каналу $H_2O_2 \rightsquigarrow 2OH$, но и к образованию комплекса $H_2O\cdots O$ (по-видимому, по механизму: $H_2O_2 \rightsquigarrow 2OH \rightsquigarrow H_2O + O \rightarrow H_2O\cdots O$). В низкотемпературной матрице N_2 стабилизация комплекса $H_2O\cdots O$ не наблюдается

из-за того, что образующиеся атомы кислорода реагируют с матричным окружением ($O + N_2 \rightarrow N_2O$). Интересно, что под действием ближнего УФ-излучения ($\lambda = 300$ нм) комплекс $H_2O\cdots O$ фотоизомеризуется в молекулу H_2O_2 через промежуточное состояние с переносом заряда $H_2O^+–O^-$ [51].

УФ-фотолиз молекул озона в матрице азота исследовали в работе [52]. При этом было установлено, что эффективность фотодиссоциации молекул O_3 в матрицах ниже по сравнению с таковой в газовой фазе; кроме того, было показано, что фотоиндуцированные атомы O могут реагировать с матричными молекулами N_2, образуя N_2O [52]. В дополнение к этому, А. Шрайвер с коллегами исследовал фотохимические превращения различных комплексов озона в низкотемпературных матрицах аргона. Фотолиз комплекса $O_3\cdots BrCl$ красным светом приводит к образованию ClBrO, что доказывает координацию озона по атому брома в исходном комплексе [53]. Было также показано, что молекулы ClBrO изомеризуются в BrClO или BrOCl при фотолизе излучением с длиной волны 633 или 830 нм, соответственно [53], тогда как фотоизомеризации молекул BrOCl не наблюдается [54]. Фотолиз комплекса $O_3\cdots SO_2$ приводит к образованию SO_3 [55].

В группе З. Милке метод матричной изоляции активно использовали для исследования механизмов окисления различных соединений, представляющих интерес для атмосферной химии. Общая идея экспериментального подхода основывалась на изучении продуктов фотолиза комплексов X···HONO (X – исследуемая молекула) в низкотемпературных матрицах ближним УФ-излучением. За счёт фотодиссоциации молекул HONO происходит образование радикалов OH, которые “внутри клетки” реагируют с молекулами X. При анализе механизмов соответствующих окислительных процессов использовали сопоставление данных эксперимента с результатами квантово-химических расчётов возможных реакционных путей. Особенностью подхода являлось присутствие молекул NO (наряду с OH образуются при фотодиссоциации HONO) в “реакционной клетке”, которые также принимали участие в наблюдаемых реакциях. В работе [56] при фотолизе комплексов $CH_3SSCH_3\cdots HONO$ в аргоновой матрице наблюдали образование *цис*-CH_3SONO и CH_3SH. Установлено, что реакция радикалов OH с молекулами CH_3SSCH_3 приводит к окислительному разрыву S-S связи с образованием промежуточного межмолекулярного комплекса $CH_3SOH\cdots SCH_3$, а

затем происходит перенос атома водорода, приводящий к образованию радикала CH_3SO и молекулы CH_3SH. В присутствии молекул NO может протекать дальнейшая реакция: $CH_3SO + NO \rightarrow CH_3SON$. Авторы отмечают, что радикал CH_3SO менее реакционноспособен по сравнению с радикалом OH, что может являться важным фактором в цепочках атмосферных радикальных реакций [56]. В результате фотолиза комплексов $CS_2\cdots HONO$ в матрицах наблюдали образование OCS, HONS, HSNO, SO_2, HNCS и, предположительно, HSCN; при этом образование такого богатого списка продуктов обусловлено возможностью формирования различных аддуктов в реакции CS_2 + OH [57]. Из термодинамически более стабильной структуры типа $SC(OH)S\cdots NO$ происходит образование OCS и HONS, тогда как менее стабильная структура того же типа превращается в OCS и HSNO. С другой стороны, аддукт типа $SCS(OH)\cdots NO$ может превращаться по двум каналам – с образованием SO_2 + HNCS либо SO_2 + HSCN. Таким образом, результаты работы [57] демонстрируют ключевое влияние структуры образующихся интермедиатов на возможные каналы реакции CS_2 + OH. При фотолизе комплексов $C_2H_4\cdots HONO$ в матрицах аргона наблюдали образование молекул 2-нитрозоэтанола ($HOCH_2CH_2NO$), тогда как 2-гидроксиэтильный радикал ($HOCH_2CH_2$) не детектировался [58]. Авторы отмечают, что эти наблюдения могут указывать на высокую реакционную способность радикала $HOCH_2CH_2$ по отношению к молекулам NO [58]. Процессы окисления этилена также моделировали в работе [59], исследуя реакцию молекул C_2H_4 с атомами O в низкотемпературной матрице аргона. Среди продуктов реакции C_2H_4 + O детектировали ацетальдегид, этиленоксид и кетен. Отсутствие таких продуктов как CH_3 и HCO свидетельствовало о том, что реакционные каналы с разрывом C–C связи не реализуются в используемых экспериментальных условиях [59].

Ещё один подход к использованию матричной изоляции при изучении механизмов атмосферных реакций может основываться на стабилизации в низкотемпературных матрицах продуктов и интермедиатов реакций, протекающих в газовой фазе. Например, в работе [60] исследовали продукты газофазной реакции ClO с NO_2 и установили, что в результате образуется только один изомер – плоский $ClOONO_2$. Аналогичный подход применяли при исследовании реакции OH с SO_2, и по ИК-спектру стабилизированных в матрице аргона продуктов детектировали

образование $HOSO_2$ [61]. При этом, если реакция $OH + SO_2$ протекала в присутствии O_2, стабилизации $HOSO_2$ не наблюдалось, но детектировали образование HO_2 и SO_3 [61].

В качестве примеров исследований механизмов астрохимических процессов с использованием метода матричной изоляции можно выделить работы группы Л. Крима. Так, в работе [62] экспериментально моделировали процессы последовательного присоединения атомов водорода к молекуле CO, что представляет значительный научный интерес с точки зрения понимания механизмов синтеза молекул метанола в межзвёздных льдах. Было показано, что реакция $H + CO \rightarrow HCO$ может медленно протекать в матрице неона даже при температуре 3 K (“в темноте”), тогда как свидельств дальнейшего гидрирования (т.е. образования H_2CO, CH_3O и CH_3OH) в этих экспериментальных условиях не наблюдалось. Реакцию атомов водорода с молекулами H_2O_2 исследовали в работе [63], где наблюдалось эффективное образование молекул воды за счёт процесса $H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$. Другой возможный канал – реакция $H + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2$. Авторы отмечают, что эффективная “гибель” молекул H_2O_2 в реакциях с атомами H может являться причиной сравнительно низкого содержания перекиси водорода в межзвёздном пространстве. Метод матричной изоляции также использовали при исследовании реакции атомов N с молекулами CO [64]. Было установлено, что реакция $N + CO \rightarrow NCO$ напрямую не протекает, зато в присутствии молекул H_2O наблюдается образование HNCO. Возможные механизмы соответствующих процессов обсуждаются на основании результатов квантово-химических расчётов для различных реакционных путей [64]. В работе [65] исследовали межмолекулярные комплексы $CH_3CN\cdots HCOOH$ в низкотемпературной матрице неона, и было обнаружено, что ВУФ-фотолиз таких комплексов может приводить к образованию более сложных органических молекул, например $NCCH_2COOH$. В качестве другого примера фотохимического синтеза сложных органических молекул в условиях матричной изоляции следует упомянуть работу [66], где наблюдали образование цианодиацетилена (HC_5N) при ВУФ-фотолизе комплексов $HCCCN\cdots HCCH$ и $NCCCCN\cdots HCCH$. На самом деле, изучение процессов радиационно-индуцированного образования предбиологических молекул при

криогенных температурах является одной из актуальных задач “лабораторной астрохимии”. При этом можно отметить, что бóльшая часть работ в этом направлении была выполнена в “молекулярных льдах” (см. например работы групп Р. Кайзера [69, 72, 74, 76, 242] и Р. Хадсона [67, 70]), а не с использованием инертных матриц. Однако, в “молекулярных льдах” часто сложно разделять первичные и вторичные процессы, так что метод матричной изоляции имеет определённые преимущества для подобного рода исследований.

1.2 Строение, свойства и спектроскопия радикалов HCO и HOCO

Радикалы HCO и HOCO являются важными реакционными интермедиатами в процессах горения, атмосферной химии и астрохимии. Радикал HCO образуется в атмосфере преимущественно за счёт фотолиза альдегидов и далее эффективно реагирует с O_2, образуя HO_2 (и CO). Радикал HOCO является ключевым интермедиатом в реакции радикала OH и CO (с образованием CO_2 и H). К тому же, радикалы HCO и HOCO могут являться прекурсорами синтеза более сложных органических молекул в космическом пространстве (спиртов и альдегидов в случае HCO и карбоновых кислот в случае HOCO). В настоящем подразделе приведён обзор исследований спектроскопии и свойств данных интермедиатов.

1.2.1 Радикал HCO

Формильный радикал (HCO) в основном электронном состоянии ($\tilde{X}\ ^2A'$) характеризуется нелинейной структурой, изображённой на рисунке 1.1 (геометрические параметры: $r_{C–H}$ = 1.148 Å, $r_{C=O}$ = 1.176 Å, ∠HCO = 123.3° [68]).

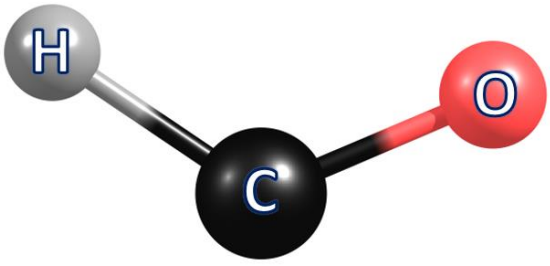

Рисунок 1.1 – Структура радикала HCO.

Величина вертикального потенциала ионизации, определённая методом фотоэлектронной спектроскопии, для радикалов HCO и DCO составляет 9.31 и 9.23 эВ, соответственно [71]. Сродство к электрону, определённое из фотоэлектронного спектра соответствующего аниона, составляет 0.313 и 0.301 эВ для HCO и DCO, соответственно[73].

Первые спектроскопические наблюдения радикала HCO связаны с работами по исследованию оптических спектров пламён этилена и других углеводородов [75, 77]. Наблюдаемую в этих работах прогрессию спектральных полос в диапазоне 250–410 нм относили к радикалу HCO, основываясь на совокупности косвенных аргументов. В 1953 году Д. Рэмси, используя флэш-фотолиз ацетальдегида и других альдегидов, впервые получил электронный спектр поглощения радикала HCO, характеризующийся максимумами при 562.41 и 613.82 нм [78]. Спектр поглощения HCO и DCO в видимой области был затем подробно исследован в работе [79]. Было установлено, что в электронно-возбуждённом состоянии ($\tilde{A}\,^2A''$) радикал HCO имеет линейную геометрию. Электронный спектр поглощения радикала HCO, изолированного в низкотемпературных матрицах, был охарактеризован в работах [80, 81], и полученные данные подтвердили отнесение к HCO сигналов, наблюдавшихся в спектре углеводородных пламён. Свойства высших электронно-возбуждённых состояний радикала HCO экспериментально исследовались с помощью методов резонансной ионизационной спектроскопии (R2PI и REMPI) [82–84]. Поверхности потенциальной энергии для электронно-возбуждённых состояний радикала HCO исследовались с использованием методов квантовой химии [85–87]. Отдельное внимание уделялось учёту вибронных расщеплений в электронной структуре радикала HCO [88, 89]. Электронная спектроскопия поглощения радикалов HCO может быть использована для количественного определения данных частиц в пламёнах с использованием метода внутрирезонаторной лазерной спектроскопии [90, 91].

Радикал HCO был первым трёхатомным радикалом, для которого с использованием метода матричной изоляции удалось непосредственно получить ИК-спектр. Дж. Эвинг, У. Томпсон и Дж. Пиментел использовали фотолиз галогеноводородов (и их D-замещённых аналогов) в низкотемпературой матрице CO для получения HCO (и DCO) в значительных концентрациях, и им удалось

охарактеризовать валентные колебания колебания C=O и деформационные колебания H–C–O [92]. Полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям C–H, была идентифицирована несколько позже в работе Д. Миллигана и М. Джэкокс [93]. Следует отметить, что аномально низкое значение частоты валентных колебаний C–H (2488 $см^{-1}$ в матрице CO) свидетельствует о том, что связь C–H является весьма слабой. ИК-спектр радикала HCO в газовой фазе был получен в работе [94]. Результаты расчётов колебательных частот радикала HCO методами квантовой химии [95] хорошо согласуются с экспериментальными данными, причём учёт ангармонизма критически важен для корректного теоретического описания валентных колебаний C–H. В работе [95] также приводятся рассчитанные значения абсолютных интенсивностей фундаментальных колебательных переходов, однако в литературе отсутствуют данные об экспериментальных величинах абсолютных коэффициентов поглощения радикала HCO в ИК-спектре.

Микроволновый спектр радикала HCO был исследован в работах [68, 96]. HCO в газовой фазе генерировали за счёт реакции атомов фтора с формальдегидом: $F + H_2CO \rightarrow HCO + HF$. Данные микроволновой спектроскопии позволили экспериментально определить значения молекулярных констант для HCO, из которых, в свою очередь, можно извлечь геометрические параметры (приведены выше). Данные по колебательно-вращательной спектроскопии радикала HCO были затем уточнены и дополнены по результатам, полученных с помощью миллиметровой и субмиллиметровой спектроскопии [97], а также спектроскопии лазерного магнитного резонанса [98, 99].

Ф. Адриан с коллегами исследовали ЭПР-спектр радикала HCO (а также его изотопологов DCO и $H^{13}CO$), изолированного в низкотемпературных матрицах [100, 101]. Для генерации HCO, как и в других ранних работах по матричной изоляции (см. выше), использовали фотолиз HI в матрице CO. В качестве альтернативного подхода для получения HCO также применяли фотолиз формальдегида (H_2CO) в низкотемпературной аргоновой матрице. ЭПР-спектр радикала HCO состоит из двух несимметричных линий различной ширины, отстоящих друг от друга на ~13.6 мТл. Аналогичные спектры ЭПР были получены также при радиолизе и фотолизе других альдегидов, муравьиной кислоты и формамида, хотя в молекулярных матрицах величины расщепления в дублете несколько ниже (12.5–13.0 мТл) [102].

Выраженная асимметрия дублетного сигнала свидетельствует о наличии значительной анизоторопии как СТВ, так и g-тензора. Параметры g-тензора и тензоров СТВ с ядрами ^{1}H и ^{13}C, полученные из анализа ЭПР-спектра радикала HCO в низкотемпературной аргоновой матрице, приведены в таблице 1.1. Величины констант СТВ свидетельствуют о том, что HCO является классическим радикалом σ-типа. При этом очень большая величина протонного СТВ формально отвечает спиновой заселенности *s*-орбитали атома водорода около 0.25, что говорит о слабой связи H–CO (в согласии с данными расчетов, по которым энергетический порог для разрыва связи H–CO составляет примерно 72 кДж/моль [103]).

Таблица 1.1 – Параметры ЭПР-спектра радикала HCO [101].

q	g-фактор	A_q^{H}, мТл	$A_q^{^{13}C}$, мТл
x	2.0041	12.8	12.8
y	2.0027	13.2	15.0
z	1.9960	13.9	11.9

Диссоциация HCO (HCO → H + CO) фактически является ключевой химической реакцией с участием данного радикала в атмосферной химии. Динамика этого процесса интенсивно исследовалась как экспериментально, так и теоретически [104–106]. В работе [107] изучали кинетику некоторых газофазных бимолекулярных реакций с участием радикала HCO. Так, реакция HCO + HCO может приводить к образованию $(HCO)_2$, H_2CO + CO либо H_2 + 2CO. Возможными продуктами реакции HCO + CH_3 являются CH_4 + CO или CH_3CHO. Экспериментально были определены константы реакций “HCO + HCO → продукты” и “HCO + CH_3 → продукты” (т.е. без разделения на реакционные каналы) при комнатной температуре [107]. Недавно была экспериментально исследована кинетика реакции HCO + O_2 → HO_2 + CO в широком диапазоне температур [108]. Теоретически изучались механизмы реакции HCO + H → H_2 + CO [109], а также реакции HCO с NO (может приводить к образованию молекул HCONO либо CO + HNO) [110]. Образование HNO в результате реакции HCO + NO → HNO + CO наблюдали экспериментально по данным ИК-хемолюминисценции [111].

1.2.2 Радикал HOCO

Карбоксильный (или гидрокарбоксильный) радикал HOCO может существовать в виде двух конформеров – *цис*-HOCO и *транс*-HOCO. Согласно данным квантово-химических расчётов, *транс*-HOCO энергетически более стабилен на ~7 кДж/моль, а энергетический барьер для превращения *цис*-HOCO → *транс*-HOCO составляет ~28 кДж/моль [112]. Структуры обоих конформеров радикала HOCO приведены на рисунке 1.2; геометрические параметры представлены в таблице 1.2.

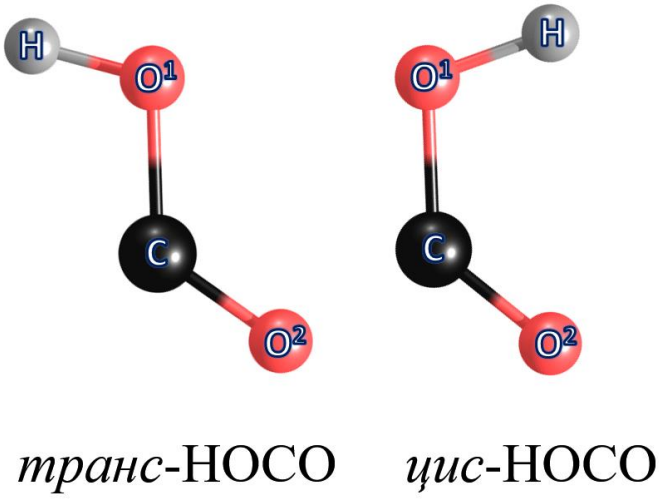

Рисунок 1.2 – Структура радикалов *транс*-HOCO и *цис*-HOCO.

Таблица 1.2 – Геометрические параметры для радикалов *транс*-HOCO и *цис*-HOCO [113].[a]

	транс-HOCO	*цис*-HOCO
$r_{H–O^1}$, Å	0.974	0.991
$r_{O^1–C}$, Å	1.342	1.329
$r_{C–O^2}$, Å	1.181	1.184
$\angle HO^1C$	107.4°	107.3°
$\angle O^1CO^2$	127.4°	131.1°

[a] Обозначения атомов O представлены на рисунке 1.2.

Сродство к электрону, определённое по данным колебательно-разрешённой фотоэлектронной спектроскопии ионов $HOCO^-$ и $DOCO^-$, составляет 1.51 и 1.38 эВ для *цис*-HOCO и *транс*-HOCO, соответственно (для *цис*-DOCO и *транс*-DOCO – 1.51 и 1.37 эВ, соответственно) [114]. Адиабатический потенциал ионизации радикала *транс*-HOCO составляет 8.2 эВ [115].

Радикал HOCO был впервые получен Д. Миллиганом и М. Джэкокс в условиях матричной изоляции как один из продуктов ВУФ-фотолиза молекул H_2O, изолированных в матрице CO [116]. Идентификация обоих конформеров *цис*-HOCO и *транс*-HOCO была произведена по данным ИК-спектроскопии с использованием изотопного замещения. Позднее в работах М. Джэкокс [117, 118] был охарактеризован ИК-спектр *транс*-HOCO, изолированного в низкотемпературных матрицах аргона и неона. Для генерации *транс*-HOCO использовали микроволновый разряд во время осаждения газовых смесей HCOOH/Ng (Ng = Ar, Ne). Важно отметить, что термодинамически менее стабильный конформер *цис*-HOCO не удавалось наблюдать в матрицах благородных газов, но в работе [119] было показано, что *цис*-HOCO может быть стабилизирован в низкотемпературной матрице азота.

Данные о колебательном спектре конформеров HOCO в газовой фазе были получены с использованием различных экспериментальных методик. Используя время-разрешённую ИК-спектроскопию, Т. Сирс с коллегами охарактеризовали валентные колебания C=O для *транс*-HOCO и *транс*-DOCO [120], а Дж. Петти и Б. Мур использовали аналогичный метод для исследования валентных колебаний O–H (O–D) [121, 122]. В этих работах для генерации HOCO (DOCO) использовали 193-нм фотолиз уксусной или акриловой кислот, а также их изотопно-замещённых аналогов. Колебательные моды ν_3, ν_4 и ν_5 (деформационные колебания H–O–C, валентные колебания C–O и деформационные колебания O–C–O, соответственно) для *цис*-HOCO и *транс*-HOCO, а также их D-замещённых аналогов, в газовой фазе были охарактеризованы в работе [114] по данным колебательно-разрешённой фотоэлектронной спектроскопии ионов $HOCO^-$ и $DOCO^-$. Результаты современных квантово-химических расчётов ИК-спектров радикалов *цис*-HOCO и *транс*-HOCO методом VCI хорошо согласуются с экспериментальными данными [123].

Микроволновый спектр *транс*-HOCO и *цис*-HOCO, а также их D-замещённых аналогов, был подробно охарактеризован в работе [113]. Для генерации HOCO (DOCO) смесь CO и H_2O (D_2O), разбавленную аргоном, подвергали действию электрического разряда. Из полученных данных по вращательному спектру радикала HOCO определили значение молекулярных констант и геометрические параметры для обоих конформеров (представлены в таблице 1.2). Микроволновый спектр изотопологов $HOC^{18}O$, $HO^{13}CO$ и $H^{18}OCO$ (как для транс, так и для цис конформеров) был охарактеризован в недавней работе [124]. Вращательная спектроскопия радикала *транс*-HOCO также исследовалась с применением техники лазерного магнитного резонанса [125, 126].

Весьма мало известно об электронном спектре поглощения радикала HOCO. В наиболее ранней работе, посвящённой радикалу HOCO [116], Д. Миллиган и М. Джэкокс отмечали, что под действием излучения с длиной волны 200–300 нм наблюдается диссоциация HOCO и образование CO_2, однако дискретных полос поглощения в УФ-области для радикала HOCO не обнаруживалось. Ю. Ли и Дж. Франциско [127] исследовали электронно-возбуждённые состояния HOCO методами квантовой химии. Согласно их результатам, первое электронно-возбуждённое состояние HOCO ($\tilde{A}\ ^2A''$) лежит на 295.8 кДж/моль выше, чем основное, и характеризуется диссоциативным термом. Таким образом, полоса поглощения, отвечающая $\tilde{A}\ ^2A'' \leftarrow \tilde{X}\ ^2A'$ электронному переходу, может не иметь дискретной структуры.

Спектр ЭПР, приписанный радикалу $HO^{13}CO$, наблюдался в условиях стационарного фотоокисления формиата в сильно кислых водных растворах (pH < 1.6) [128]. Константа изотропного СТВ с ядром ^{13}C составила по оценке 16.6±0.5 мТл, что существенно превышает соответствующую величину для анион-радикала CO_2^-, полученного при более высоких значениях pH в тех же условиях, и находится в качественном согласии с результатами квантово-химических расчетов [129]. Однако точные измерения в данном случае проблематичны вследствие влияния протонного обмена и низкой интенсивности сигнала. Необходимо отметить, что, согласно расчетным данным [129], константа протонного изотропного СТВ для *транс*-HOCO слишком мала, и, по-видимому, соответствующее расщепление не может быть обнаружено в условиях эксперимента. Между тем, для цис конформера

предсказана относительно большая константа СТВ с протоном [129]. Недавно М. Ошима с соавторами сообщили о наблюдении сложного сигнала ЭПР при облучении клатратных гидратов CO_2/H_2O при низких температурах, который был интерпретирован как суперпозиция сигналов обоих конформеров (*транс*-HOCO и *цис*-HOCO) [130]. Однако, к сожалению, в этом случае не были проведены эксперименты с изотопом ^{13}C, которые позволили бы осуществить более надежную идентификацию. Подчеркнем, что в обоих описанных случаях спектры ЭПР были получены в сильно взаимодействующих средах, что может существенно влиять на параметры СТВ и осложняет количественное сравнение с расчетными данными и результатами исследований методом микроволновой спектроскопии. В известной нам литературе отсутствуют какие-либо данные о спектрах ЭПР радикала HOCO в условиях матричной изоляции.

Радикал HOCO является ключевым интермедиатом в химической реакции (*1.1*).

$$OH + CO \rightarrow H + CO_2 \qquad (1.1)$$

В атмосферной химии и процессах горения эта реакция является важнейшим каналом конверсии CO в CO_2 и, таким образом, определяет баланс CO/CO_2 в соответствующих системах. Кроме того, реакция (*1.1*) является одним из основных каналов гибели радикала OH в атмосфере. Ввиду высокой фундаментальной значимости данной химической реакции, её особенности и механизм интенсивно изучали на протяжении нескольких десятилетий с использованием различных экспериментальных и теоретических подходов. При исследованиях влияния температуры и давления на скорость реакции (*1.1*) [131–133] было установлено, что данный процесс не является элементарной бимолекулярной реакцией. Теоретическое моделирование полученных кинетических данных [134] позволило установить, что столкновение OH и CO приводит к образованию “горячего” интермедиата $HOCO^*$, который может распадаться как на продукты реакции ($H + CO_2$), так и на исходные частицы (OH + CO), или же стабилизироваться (за счёт столкновения с нейтральной частицей) в виде радикала HOCO. Дополнительные экспериментальные данные об образовании и распаде “горячего” интермедиата

HOCO* были получены из исследований реакции, обратной (*1.1*), т.е. H + CO_2 → OH + CO, с использованием время-разрешённой спектроскопии [135].

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) реакции (*1.1*) детально исследовалась и уточнялась разными авторами с использованием методов квантовой химии (см. обзор в [136]). Схематическое изображение стационарных точек соответствующей ППЭ, а также их относительные энергии, рассчитанные методом UCCSD(T)-F12/AVTZ, представлены на рисунке 1.3. Рассчитанные ППЭ для реакции (*1.1*) активно использовались в теоретических исследованиях динамики этой реакции (см., например, [137, 138]).

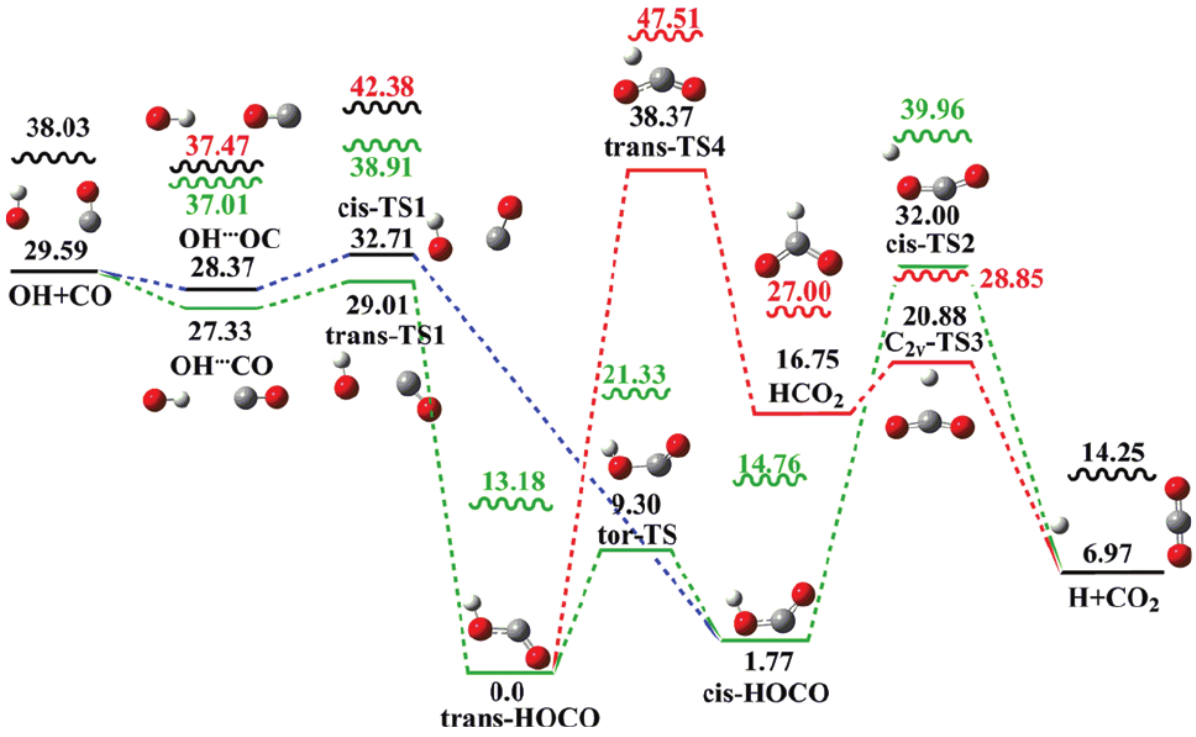

Рисунок 1.3 (заимствовано из [112]) – Схематическое изображение стационарных точек ППЭ реакции (*1.1*). Указаны величины энергий (ккал/моль) относительно *транс*-HOCO. Волнистым линиям соответствуют величины с учётом энергии нулевых колебаний.

Важной особенностью реакции (*1.1*) является тот факт, что образованию HOCO* из OH и CO, по-видимому, предшествует стадия образования слабого межмолекулярного комплекса OH–CO [139]. Согласно данным квантово-химических расчётов [112], могут существовать две структуры такого комплекса:

OH···CO и OH···OC, причём первая является энергетически более выгодной (на ~2 кДж/моль). Комплекс OH···CO энергетически стабильнее мономеров OH и CO на ~4 кДж/моль. М. Лестер с коллегами экспериментально наблюдали комплекс OH···CO в газовой фазе по сигналу при 6941.8 $см^{-1}$, отвечающему обертону валентных колебаний O–H [140, 141]. Вскоре был экспериментально исследован электронный спектр этого комплекса [142], а также определена частота межмолекулярных колебаний [143]. Совсем недавно, используя ИК-спектроскопию в гелиевых нанокаплях, Дж. Брайс с коллегами также охарактеризовал валентные колебания O–H в комплексе OH···CO [144]. Следует отметить, что экспериментальных свидетельств стабилизации энергетически менее выгодной структуры OH···OC не было обнаружено.

Ещё одной важной особенностью реакции (*1.1*) является тот факт, что диссоциация из колебательно-возбуждённых состояний ($HOCO^{*} \rightarrow H + CO_2$) может протекать по туннельному механизму. Экспериментальные свидетельства этого были получены в исследованиях с помощью метода время-разрешённой фотоионизационной масс-спектрометрии, а также в исследованиях фотоэлектронного спектра ионов $HOCO^-$ и $DOCO^-$ [145, 146]. Эти данные также подтверждаются результатами теоретического моделирования [137]. При этом важно отметить, что вероятность туннельного превращения *цис*-HOCO $\rightarrow$ H + CO_2 из основного (невозбуждённого) колебательного состояния крайне мала (расчётное время жизни $>10^7$ с), а основное состояние *транс*-HOCO по энергии ниже, чем H + CO_2.

Ввиду важности HOCO для атмосферной химии, особый интерес представляет изучение химических реакций с участием данного радикала. Экспериментально исследовались реакции HOCO с молекулами O_2 и NO [147, 148], а также атомами Cl [149]. Для генерации радикала HOCO в этих экспериментах использовали УФ-фотолиз акриловой кислоты или же реакцию атомов хлора с муравьиной кислотой (Cl + HCOOH $\rightarrow$ HOCO + HCl). В исследуемых реакциях радикал HOCO является донором атома водорода, т.е. протекает превращение HOCO + X $\rightarrow$ CO_2 + HX (X = O_2, NO, Cl). Также стоит отметить, что соответствующие химические реакции, по-видимому, протекают с образованием интермедиата HOC(O)X. Интермедиат HOC(O)NO был стабилизирован в

низкотемпературной матрице азота и охарактеризован по данным ИК-спектроскопии [119]. Реакции HOCO с другими радикалами и атомами, представляющими интерес для атмосферной химии, в частности, OH, HO_2, ClO, O, H, активно исследовались теоретически (см. обзор [150]).

Межмолекулярные комплексы *транс*-HOCO···CO и *транс*-HOCO···H_2O были получены в газовой фазе и охарактеризованы по данным вращательной спектроскопии [151, 152]. Основываясь на полученных значениях молекулярных констант для этих комплексов, можно сделать вывод, что комплексация с CO почти не влияет на распределение электронной плотности в радикале *транс*-HOCO, тогда как в комплексе *транс*-HOCO···H_2O наблюдается существенная делокализация неспаренного электрона [151, 152]. Комплексы радикала HOCO с молекулами некоторых кислот (HCOOH, H_2SO_4, H_2CO_3) теоретически исследовали методами квантовой химии [153]. Отмечается, что комплексообразование может катализировать процессы конформационных взаимопревращений радикала HOCO [153]. При этом, экспериментальные исследования конформационных превращений радикала HOCO в известной нам литературе отсутствуют.

1.3 Фотохимия и радиационная химия муравьиной кислоты

Интерес к исследованиям фото- и радиационно-индуцированных превращений муравьиной кислоты (HCOOH) обусловлен рядом причин. Во-первых, HCOOH является простейшей карбоновой кислотой и может рассматриваться в качестве модельной системы для изучения фото- и радиационной химии сложных органических молекул. Во-вторых, муравьиная кислота играет определённую роль в процессах горения и атмосферной химии, в связи с чем данные о механизмах диссоциации молекулы HCOOH, структуре и свойствах соответствующих интермедиатов могут быть полезны для развития этих областей. Наконец, муравьиная кислота является одной из наиболее распространённых органических молекул в космическом пространстве, и, следовательно, понимание возможных каналов её фото- и радиационно-химических превращений необходимо для развития представлений о химической и предбиологической эволюции во внеземных условиях.

1.3.1 Фотодиссоциация HCOOH в газовой фазе

Молекула муравьиной кислоты (HCOOH) в основном электронном состоянии ($\tilde{X}\,^1A'$) имеет плоское строение с симметрией C_s. УФ-спектр муравьиной кислоты в газовой фазе характеризуется прогрессией пиков в области 225–270 нм, переходящей в непрерывное поглощение при длинах волн ниже 225 нм [154]. Наблюдаемый сигнал соответствует $\pi^* \leftarrow$n электронному переходу. Детальный анализ наблюдаемого электронного спектра поглощения позволил заключить, что HCOOH в электронно-возбуждённом состоянии S_1 ($\tilde{A}\,^1A''$) характеризуется неплоской структурой [155]. Структура и свойства различных электронно-возбуждённых состояний молекулы HCOOH исследовались методами квантовой химии [156, 157].

В общем случае, фотодиссоциация молекул HCOOH может протекать по следующим каналам:

$$HCOOH \rightsquigarrow CO + H_2O \qquad (1.2)$$

$$HCOOH \rightsquigarrow CO_2 + H_2 \qquad (1.3)$$

$$HCOOH \rightsquigarrow HCO + OH \qquad (1.4)$$

$$HCOOH \rightsquigarrow HCOO + H \qquad (1.5)$$

$$HCOOH \rightsquigarrow H + HOCO \qquad (1.6)$$

Первые исследования УФ-фотодиссоциации муравьиной кислоты в газовой фазе были проведены в первой половине XX века. В работе [158] детектировали CO, H_2O, CO_2 и H_2 в качестве конечных продуктов фотолиза HCOOH излучением ртутной лампы ($\lambda_{max} \sim 250$ нм), что предполагало диссоциацию HCOOH по реакциям (*1.2*) и (*1.3*). Впоследствии было также обнаружено, что соотношение выходов продуктов УФ-фотодиссоциации (CO + H_2O и CO_2 + H_2) может зависеть от длины волны возбуждающего света – при использовании коротковолнового излучения (190–210 нм) увеличивается относительный выход CO_2 + H_2 [159]. Ввиду того, что в ранних работах по УФ-фотолизу муравьиной кислоты в газовой фазе не было обнаружено свидетельств образования радикальных продуктов, предполагалось, что вклад каналов (*1.4*)–(*1.6*) пренебрежимо мал [160]. Однако, результаты

последующих экспериментов [161] позволили предположить, что образование CO, H_2O, CO_2 и H_2 при фотолизе HCOOH, по-видимому, происходит не только через молекулярное расщепление, но также и за счёт вторичных реакций радикальных фрагментов, которые образуются непосредственно при УФ-фотодиссоциации HCOOH. Авторы работы [161] также заключили, что канал (*1.4*) является превалирующим среди "радикальных" каналов (*1.4*)–(*1.6*). Важно отметить, что эти выводы о фотодиссоциации муравьиной кислоты по "радикальным" каналам основывались на косвенных наблюдениях – влиянии добавок акцепторов радикалов (C_2H_4, O_2) на количественный состав конечных продуктов превращений (CO, H_2O, CO_2 и H_2).

Прямое наблюдение первичных радикальных продуктов УФ-фотолиза муравьиной кислоты стало возможным благодаря развитию время-разрешённых спектроскопических методов. Так, в конце 80-х гг. Д. Синглтон и Дж. Параскевопулос непосредственно наблюдали образование радикалов OH при 222-нм фотолизе муравьиной кислоты в газовой фазе [162]. Сигнал гидроксильного радикала детектировали по поглощению при 308.1 нм (соответствует $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ электронному переходу). Результаты исследований с использованием метода лазерно-индуцированной флуоресценции [163] подтвердили, что фотодиссоциация HCOOH по каналу (*1.4*) происходит из электронно-возбуждённого состояния S_1. Экспериментально определённое значение квантового выхода фотохимической реакции $HCOOH \rightsquigarrow HCO + OH$ ($\varphi_{(1.4)} = 0.7$) указывает на то, что канал (*1.4*) в действительности является основной первичной реакцией при УФ-фотодиссоциации муравьиной кислоты в газовой фазе [164]. Динамика этого фотопроцесса экспериментально исследовалась в работах М. Бруарда [165, 166].

С использованием Фурье ИК-спектроскопии в кинетических экспериментах по УФ-фотолизу (λ = 222 нм) муравьиной кислоты было установлено, что эффективность каналов (*1.2*) и (*1.3*) примерно равная [167]. Позднее было показано, что эти каналы, приводящие к образованию молекулярных продуктов (CO и CO_2), могут протекать из основного электронного состояния (S_0) за счёт внутренней конверсии после фотовозбуждения [157].

Образование атомов H при УФ-фотолизе (λ = 216–241 нм) молекул HCOOH в газовой фазе впервые наблюдал С. Лангфорд с коллегами [168], используя

времяпролётную спектроскопию атомов водорода. Полученные результаты интерпретировали как свидетельства каналов диссоциации (*1.5*) и (*1.6*) с возможным вкладом сигнала от вторичного процесса HCO ⇝ H + CO. На основании опубликованных ранее ППЭ для низших электронно-возбуждённых состояний молекулы HCOOH, а также сопоставления с фотодиссоциацией изоэлектронной молекулы HFCO, был сделан вывод, что фотодиссоциация муравьиной кислоты по каналу (*1.5*) происходит из электронно-возбуждённого состояния S_1, тогда как канал (*1.6*) реализуется из состояния T_1 [168]. Позднее, в экспериментах с использованием изотопного замещения было установлено, что при УФ-фотолизе HCOOH в газовой фазе эффективность диссоциации с разрывом связи C–H почти в три раза превышает эффективность диссоциации с разрывом связи O–H, то есть канал (*1.6*) превалирует над каналом (*1.5*) [169]. Важно отметить, что в упомянутых экспериментальных исследованиях протекание фотоиндуцированных реакций (*1.5*) и (*1.6*) детектировали по сигналам от атомов водорода, не имея при этом возможности прямо наблюдать образование радикалов HOCO или HCOO ввиду специфики используемых спектроскопических методик. Образование HCOO детектировали при изучении процессов ВУФ-фотолиза муравьиной кислоты в газовой фазе, используя данные флуоресцентной спектроскопии [170]. В этой же работе было показано, что при энергии возбуждающего ВУФ-излучения ниже ПИ(HCOOH) диссоциация молекул HCOOH из высших электронно-возбуждённых состояний преимущественно приводит к образованию HCO (+ OH) и CO_2 (+ 2H) [170].

1.3.2 Диссоциация HCOOH под действием ионизирующих излучений

Потенциал ионизации молекулы HCOOH составляет 11.3 эВ [170, 171]. Квантовый выход фотоионизации зависит от энергии возбуждающего излучения и равен единице при энергиях более 18 эВ, а в диапазоне 11.3–18.0 эВ наблюдается конкуренция между ионизацией и заселением сверхвозбуждённых состояний с последующей релаксацией [170]. Процессы ионной фотофрагментации молекул муравьиной кислоты под воздействием синхротронного излучения с энергией 12–20 эВ исследовали с использованием масс-спектрометрии [172]. При энергиях излучения ниже 12.2 эВ фрагментации не наблюдается, и в масс-спектрах детектируется только первичный катион-радикал $HCOOH^+$. Каналы фрагментации

(*1.7*) и (*1.8*) характеризуются пороговыми значениями энергии 12.24 и 12.62 эВ, соответственно. Кроме того, при энергии излучения выше 12.46 эВ обнаруживается образование иона H_2O^+, что может свидетельствовать о канале (*1.9*). Однако возможное наличие примесной воды в экспериментальной системе не позволяет сделать однозначного вывода [172].

$$HCOOH \rightarrow HOCO^+ + H + e^- \qquad (1.7)$$
$$HCOOH \rightarrow HCO^+ + OH + e^- \qquad (1.8)$$
$$HCOOH \rightarrow H_2O^+ + CO + e^- \qquad (1.9)$$

При энергиях ниже 15 эВ наибольший выход наблюдается для иона $HCOOH^+$, а при энергиях 15–20 эВ – для иона HCO^+. Суммарный выход ионов $HCOOH^+$, $HOCO^+$, HCO^+ и H_2O^+ составляет не менее 97% от общего числа ионных продуктов в исследуемом энергетическом диапазоне [172]. Важно отметить, что использование масс-спектрометрических методик не позволяет детектировать нейтральные продукты радиационно-индуцированной диссоциации молекул муравьиной кислоты. Образование радикалов OH при воздействии на HCOOH излучения с энергией 12–23 эВ можно детектировать с использованием флуоресцентной спектроскопии [170], что является дополнительным свидетельством канала фрагментации (*1.8*).

Радиационно-индуцированное разложение муравьиной кислоты под действием высокоэнергетических излучений изучали в контексте лабораторного моделирования астрофизических процессов. С применением масс-спектрометрических методик был экспериментально исследован состав ионных продуктов, образующихся при диссоциации HCOOH под действием различных ионизирующих излучений: мягкого рентгеновского излучения [173–175], ускоренных электронов и протонов [176]. В целом, в газовой фазе наблюдается примерно одинаковый качественный состав продуктов, вне зависимости от типа излучения. Так, происходит образование положительно-заряженных ионов H^+, CH_2^+, O^+, OH^+, H_2O^+, CO^+, HCO^+ (или HOC^+), O_2^+, CO_2^+, $HOCO^+$ и $HCOOH^+$. При радиолизе HCOOH под действием синхротронного излучения с энергией 200–310 эВ наибольший выход наблюдается для образования ионов CO^+ (36–40% от общего

числа ионов), несколько меньший – для CH_2^+ (18–27%) [173]. Таким образом, в исследуемом энергетическом диапазоне превалирующими каналами фрагментации являются (*1.10*) и (*1.11*). Канал (*1.10*) также является основным при радиолизе HCOOH в газовой фазе под действием ускоренных электронов и протонов [176].

$$HCOOH \rightarrow CO^+ + H_2O \text{ (или } H + OH) + e^- \qquad (1.10)$$

$$HCOOH \rightarrow CH_2^+ + O_2 \text{ (или } O + O) + e^- \qquad (1.11)$$

Количественное соотношение выходов различных ионов в определённой степени зависит от типа и энергии ионизирующего излучения (подробное сравнение представлено в работах [173, 176]). В частности, интересно отметить, что образование ионов H^+, HCO^+, CO_2^+, $HOCO^+$ и $HCOOH^+$ детектируется при радиолизе рентгеновским излучением с энергией выше 275 эВ и не наблюдается в диапазоне 200–270 эВ. Такое поведение объясняют тем, что при энергии выше 275 эВ за счёт Оже-процесса может происходить образование “валентной дырки”, т.е. ион-радикала $HCOOH^+$, который затем подвергается фрагментации, в то время как локализация “дырки” на внутренних оболочках приводит к другим каналам фрагментации – (*1.10*) и (*1.11*) [173].

Измеренные значения сечений диссоциации муравьиной кислоты под действием различных ионизирующих излучений [173, 176] позволяют заключить о низкой радиационной стойкости молекул HCOOH в газовой фазе. Этот результат, по-видимому, объясняет относительно низкую распространённость муравьиной кислоты в межзвёздном газе по сравнению с космическими льдами, о чём свидетельствуют данные астрономических наблюдений [173].

Процессы радиолиза муравьиной кислоты в “молекулярных льдах”, т.е. в замороженных при низких температурах образцах, также активно исследовались в последнее десятилетие [177–179]. В работе [178] проводили радиолиз замороженных при 56 K образцов муравьиной кислоты путём бомбардировки высокоэнергетическими ионами (продукты деления изотопа ^{252}Cf, E ~ 65 МэВ) или воздействием синхротронного излучения (E = 535.1 эВ). С помощью времяпролётной масс-спектрометрии удалось обнаружить различные ионные продукты фрагментации ($R^{\pm}$), а также кластеры типа $(HCOOH)_nR^{\pm}$, но при этом не

наблюдали кластеров типа $(HCOOH)_n^{\pm}$. Отмечается, что суммарный выход ионных кластеров достаточно высок по отношению к суммарному выходу продуктов фрагментации. Состав ионных фрагментов значительно богаче в случае бомбардировки ионами по сравнению с облучением мягким рентгеновским (синхротронным) излучением, причём наибольшие выходы наблюдались для положительно-заряженных частиц H_3O^+, H_2O^+, H^+, HCO^+ и отрицательно-заряженных частиц $HOCO^-$, H^-, O^- и OH^-. В указанной работе также обсуждаются механизмы, которые могут приводить к образованию различных ионных фрагментов, и их возможная роль в предбиологической эволюции в астрофизических средах.

В работе [180] исследовали радиолиз смешанных льдов состава H_2O–HCOOH под действием высокоэнергетических ионов ($^{58}Ni^{11+}$, E = 46 МэВ) при температуре 15 K. Анализ проводили по данным Фурье ИК-спектроскопии и наблюдали эффективное разложение HCOOH с образованием CO и CO_2. Также отмечается, что радиационно-индуцированное разложение муравьиной кислоты в льдах состава H_2O–HCOOH происходит немного эффективнее по сравнению с чистыми льдами из HCOOH [180].

1.3.3 Фотолиз HCOOH в условиях матричной изоляции

Фотодиссоциация молекул муравьиной кислоты, изолированных в низкотемпературных матрицах благородных газов, исследовалась в работах Я. Лунделла и М. Расанена с применением метода ИК-спектроскопии [156, 181]. Было обнаружено, что 193-нм фотолиз HCOOH в условиях матричной изоляции может приводить к эффективному образованию комплексов $H_2O\cdots CO$ (в двух возможных структурах – $HOH\cdots CO$ и менее стабильной $HOH\cdots OC$). Одновременно наблюдалось образование CO_2 (возможно, в виде комплекса $H_2\cdots CO_2$). В тоже время, не было обнаружено свидетельств образования радикалов OH и HCO. Таким образом, в условиях матричной изоляции формально наблюдаются каналы фотодиссоциации (*1.2*) и (*1.3*), а не канал (*1.4*), являющийся основным при фотолизе HCOOH в газовой фазе. Тем не менее, на основании таких наблюдений нельзя однозначно утверждать, что фотодиссоциация HCOOH в условиях матричной изоляции происходит исключительно по “молекулярным” каналам. Авторы указанной работы отмечают,

что, возможно, первичная диссоциация, как и в газовой фазе, приводит к образованию радикалов HCO и OH, однако HCO быстро подвергается дальнейшей фотодиссоциации: HCO → H + CO, после чего внутри “клетки” протекает реакция [OH + H + CO] → $H_2O\cdots CO$. Соответственно, в этом случае удаётся непосредственно детектировать только конечный продукт превращений. Следует также отметить, что УФ-фотолиз муравьиной кислоты в низкотемпературных матрицах, по сути, может использоваться в качестве эффективного подхода для получения значительных количеств $H_2O\cdots CO$, что дает возможность исследования свойств этого межмолекулярного комплекса [181].

Важной особенностью процессов УФ-фотодиссоциации HCOOH является сильное влияние материала матрицы на соотношение продуктов фотолиза [156]. Так, соотношение выходов CO (прежде всего, в виде комплексов $H_2O\cdots CO$) и CO_2 составляет ~5, ~4 и ~0.7 для матриц аргона, криптона и ксенона, соответственно. Эксперименты со смешанными матрицами (Ar/Xe, Kr/Xe) свидетельствуют о том, что добавка ксенона существенно увеличивает относительный выход CO_2 при фотолизе HCOOH в аргоне и криптоне [156]. Основываясь на этих экспериментальных результатах, а также на данных квантово-химических расчётов низших синглетных и триплетных электронно-возбуждённых состояний, авторы [156] делают вывод о том, что фотодиссоциация по каналу (*1.3*) происходит преимущественно из триплетного состояния T_2, заселяемого при интеркомбинационной конверсии за счёт эффекта внешнего тяжёлого атома (ксенона).

Соотношение выходов CO/CO_2 при 193-нм фотолизе муравьиной кислоты в условиях матричной изоляции может зависеть не только от материала матрицы, но также и от конформации молекулы HCOOH. Существуют два конформера – *цис*-HCOOH и *транс*-HCOOH, причём последний термодинамически более стабильный (на ~16 кДж/моль) [182]. *цис*-HCOOH может быть получен в условиях матричной изоляции путём селективного ИК-возбуждения *транс*-HCOOH, однако цис конформер нестабилен и достаточно быстро превращается в транс форму даже при очень низких температурах за счёт туннелирования атома водорода через торсионный барьер (~38 кДж/моль) [183–185]. Поэтому в обычных условиях наблюдается только более стабильный конформер – *транс*-HCOOH. В работе [186]

было показано, что соотношение выходов CO и CO_2 при фотолизе *цис*-HCOOH в аргоновой матрице составляет ~0.4, т.е. более чем в 10 раз отличается от случая фотолиза *транс*-HCOOH. Значительно больший выход CO_2 при фотолизе *цис*-HCOOH объясняют “геометрической” (“конформационной”) памятью при возбуждении молекулы HCOOH, т.е. образующееся при поглощении фотона электронно-возбуждённое состояние может иметь различную геометрию в зависимости от конформационного состояния исходной молекулы. При этом структура, геометрически схожая с *цис*-HCOOH, должна диссоциировать преимущественно с образованием H_2 и CO_2, тогда как диссоциация структуры, близкой к *транс*-HCOOH, приводит к образованию H_2O и CO.

УФ-фотолиз HCOOH и димеров $(HCOOH)_2$ в низкотемпературной аргоновой матрице также изучали с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния [187]. Результаты, полученные в этих исследованиях, полностью согласуются с данными, полученными с помощью ИК-спектроскопии (см. выше): наблюдается диссоциация по каналам (*1.2*) и (*1.3*). Из КР-спектров также не удаётся надежно подтвердить стабилизируется ли образующийся CO_2 в виде мономера или в виде комплекса $CO_2\cdots H_2$. Что касается УФ-фотолиза димеров $(HCOOH)_2$, в этом случае наблюдается образование щавелевой кислоты – $(COOH)_2$, которая может претерпевать дальнейший фотолиз с образованием тройных комплексов $CO\cdots H_2O\cdots CO_2$ [187].

Проведенный в настоящем обзоре анализ имеющейся информации по различным аспектам моделирования радиационно-индуцированных превращений молекул, представляющих интерес для астрохимии и атмосферной химии, позволяет сформулировать следующие основные заключения:

1. Несмотря на достаточно давнюю историю применения метода матричной изоляции для моделирования атмосферных процессов, аналогичные работы астрохимической направленности немногочислены и, в основном, выполнены с ипользованием неионизирующего (УФ/ВУФ) излучения. Практически отсутствуют исследования, которые позволили бы сопоставить механизмы радиационно-химических и фотохимических превращений в этих условиях. В известной нам литературе нет данных об особенностях радиационно-индуцированных процессов в жестких матрицах, допированных одновременно двумя типами простых кислородсодержащих молекул (в частности, H_2O и CO, H_2O и CO_2). Между тем, именно такие системы должны рассматриваться в качестве отправной точки при моделированни “холодного” радиационно-химического синтеза простейших органических молекул.

2. Очевидно, что ключевыми интермедиатами встречных схем радиационно-индуцированных преращений простых кислородсодержащих молекул (“синтез – разложение”) являются радкалы HOCO и HCO. Однако, несмотря на наличие значимого массива экспериментальных и теоретических данных об этих радикалах, их спектроскопические характеристики, конформационная и химическая динамика, а также механизм образования из различных прекурсоров изучены недостаточно.

3. В процессе радиационно-индуцированной молекулярной эволюции в космическом пространстве особая роль отводится одной из простейших астрохимически важных органических молекул – HCOOH. Эта молекула является объектом многочисленных структурных и фотохимических исследований (как в газовой фазе, так и в условиях матричной изоляции). Однако данные по радиационно-химическим превращениям изолированных молекул муравьиной кислоты при низких температурах на момент постановки данной работы отсутствовали.

Данная работа направлена на восполнение этих пробелов на основе систематического использования метода матричной изоляции для изучения

механизмов встречных процессов синтеза и разложения простейших кислородсодержащих органических молекул, сопоставления особенностей радиолиза и ВУФ-фотолиза, а также уточнения спектроскопических и динамических характеристик интермедиатов. Насколько известно автору, она представляет собой одно из первых исследований модельной астрохимической направленности, осуществляемых в такой постановке.

2 Методика эксперимента

Экспериментальные исследования проводились с использованием метода матричной изоляции в классическом варианте. В качестве универсального метода регистрации использовали Фурье ИК-спектроскопию. Радиационно-химические эксперименты проводились в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Фотохимические эксперименты проводились в лаборатории физической химии Химического факультета Университета Хельсинки (Финляндия) под руководством д-ра Л. Хрящева (Dr. L. Kriachtchev).

2.1 Техника эксперимента по матричной изоляции

Ключевым узлом экспериментальных установок, использованных в настоящей работе, является гелиевый криостат замкнутого цикла для исследований с использованием ИК-спектроскопии поглощения. Принципиальная схема такого криостата, разработанного в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, представлена на рисунке 2.1.

Рисунок 2.1 – Принципиальная схема гелиевого криостата замкнутого цикла для исследований с использованием ИК-спектроскопии [188].

Охлаждение криостата происходит за счёт последовательного сжатия-расширения рабочего газа (гелий 99.9999%) по циклу Гиффорда-Мак-Магона внутри ступеней криорефрижератора [189]. Перед началом охлаждения внутренний объём криостата вакуумируется до остаточного давления не выше 10^{-3} мм. рт. ст. (контроль осуществляется по вакуумметру, установленному внутри объёма криостата либо в коммуникациях, соединяющих криостат и вакуумный пост). Отражающий экран защищает холодную поверхность от теплового излучения кожуха. Держатель подложки для образца, изготовленный из высокочистой меди, смонтирован на охлаждаемой поверхности криостата через индиевые прокладки, обеспечивающие эффективную теплопроводность.

В типичном эксперименте по матричной изоляции предварительно приготовленная газовая смесь поступает в криостат через специальный капилляр (так называемый “капилляр осаждения”) и осаждается тонким слоем на охлаждённой подложке. Подложка для образца в криостатах, предназначенных для исследований с использованием ИК-спектроскопии поглощения, изготовлена из ИК-прозрачного материала (например, монокристаллы KBr, CsI или других солей). В держателе подложки также смонтированы резистивный нагреватель и датчик температуры, подключенные к термоконтроллеру, который позволяет устанавливать температуру подложки (и, соответственно, осаждённого на ней образца) в определённых пределах. Минимально достижимая температура, как правило, лежит в диапазоне 4–10 K и определяется эффективной холодовой мощностью используемого криорефрижератора, а также конструктивными особенностями конкретного криостата, влияющими на эффективность теплопотерь. Верхний предел определяется мощностью нагревателя и может достигать 100 K или даже выше, однако большинство используемых матричных материалов сублимируется уже при более низких температурах.

Вращающийся наружный кожух криостата позволяет ориентировать подложку с осаждённым образцом параллельно различным оптическим окошкам, предустановленным в кожухе. Так, во время регистрации ИК-спектров, криостат аккомодирован в кюветном отделении спектрометра таким образом, чтобы зондирующий луч спектрометра проходил через оптические окошки, пригодные для ИК-спектроскопии (например, изготовленные из монокристаллов CsI или KRS-5), а

подложка с образцом была ориентирована параллельно этим окошкам. В наружном кожухе также установлены окошки для проведения фотолиза или радиолиза матричных образцов, и образец можно подвергать действию излучений, предварительно ориентировав подложку параллельно соответствующим окошкам.

Специфические характеристики используемых в настоящей работе криостатов сопоставлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Особенности гелиевых криостатов, используемых в настоящей работе.

	Криостат для радиационно-химических исследований (МГУ им. М.В. Ломоносова)	Криостат для фотохимических исследований (Университет Хельсинки)
Криорефрижератор	SHI RDK-101E	SHI RDK-408D2
Минимальная температура	5–7 K	4.5 – 5 K
Датчик температуры	Датчик сопротивления (LakeShore) Термопара Cu:Cu(Fe)	Кремниевый диод (LakeShore)
Материал подложки	KBr	CsI
Материал окошек для ИК-спектроскопии	KRS-5 (TlBr/TlI)	CsI
Материал окошка для фотолиза	Кварц	MgF_2
Материал окошка для радиолиза	Al	–

2.2 Приготовление образцов

В таблице 2.2 приведены характеристики используемых в экспериментах веществ. В качестве матричных веществ использовали коммерческие благородные газы (Ne, Ar, Kr, Xe) и азот (N_2) без дополнительной очистки. В качестве

исследуемых веществ использовали коммерческие монооксид углерода (CO) и муравьиную кислоту (HCOOH, а также изотополог DCOOH), деионизированную воду (H_2O), а также диоксид углерода (CO_2), полученный путём лабораторного синтеза. H_2O, HCOOH и DCOOH дополнительно дегазировали путём нескольких циклов стандартной процедуры “замораживание-вакуумирование-размораживание” (англ. – “freeze-pump-thaw”). CO использовали без дополнительной очистки. CO_2 получали по реакции карбоната калия (K_2CO_3, ЧДА) с соляной кислотой (HCl, 38%), а затем очищали низкотемпературной перегонкой. Коммерческие N_2O и $CFCl_3$ использовали без дополнительной очистки в некоторых сравнительных экспериментах.

Таблица 2.2 – Используемые вещества.

Вещество	Источник (чистота)
Ne	ООО “Акела-Н” (99.996%) Linde (99.999%)
Ar	АО “МГПЗ” (99.998%) Linde (99.9999%)
Kr	ООО “Акела-Н” (99.99%) Linde (99.999%)
Xe	ООО “Акела-Н” (99.9996%) Linde (99.999%)
N_2	Linde (99.9999%)
H_2O	деионизированная (ρ > 15 МОм·см)
CO_2	синтезирован
N_2O	Fluka (99.98%)
CO	АО “МГПЗ” (>98%) AGA (99.95%)
HCOOH	Merck (> 98%)
DCOOH	Icon Isotopes (99%)
$CFCl_3$	Aldrich (99.9%)

Газовые смеси приготовлялись в стеклянных ампулах с вакуумным краном по стандартной манометрической методике на специально оборудованных вакуумных установках. При приготовлении смесей, содержащих воду или муравьиную кислоту, коммуникации вакуумной установки и стеклянная ампула предварительно пассивировались парами соответствующего вещества (H_2O, HCOOH или DCOOH) путём нескольких циклов “насыщение-вакуумирование”. Такая процедура применялась для подавления адсорбции соответствующих молекул на поверхностях вакуумной установки и ампулы, которая приводит к значительному понижению концентрации этих компонентов газовой смеси. Аналогичный прием использовался при необходимости для насыщения коммуникаций осаждения.

В основных экспериментах использовались газовые смеси состава $H_2O/CO_2/Ng$ 1:1:(1000–1500), $H_2O/CO/Ng$ 1:1:(1000–1500), HCOOH/Ng 1:(1000–2500). При исследовании радиационно-химических превращений в системах $H_2O/CO_2/Ng$ дополнительно проводились сравнительные эксперименты с использованием менее концентрированных смесей – $H_2O/CO_2/Ng$ 1:1:3500, а также смесей состава $H_2O/N_2O/Ng$ 1:(0–1):1000. При исследовании радиационно-химических превращений в системах HCOOH/Ng дополнительно проводились эксперименты с использованием смеси $HCOOH/CFCl_3/Kr$. При исследовании конформационных превращений радикала HOCO проводились эксперименты с использованием смесей HCOOH/M и DCOOH/M состава 1:(1000–2000), где M = N_2 или Ar (использовали изотополог DCOOH, а не DCOOD во избежание изотопного обмена на стенках стеклянных ампул со смесями и на стенках коммуникаций осаждения).

При осаждении газовых смесей на подложку криостата, температура подложки поддерживалась на определённом уровне, в зависимости от матричного газа: 14–18 K для Ar, 20–25 K для Kr, 24–30 K для Xe и ~10 K для N_2. Матрицы Ne осаждались при минимальной температуре криостата, т.е. 4.5–7 K. Выбор температуры осаждения обусловлен компромиссом между оптическим качеством получаемых матриц и подавлением агрегирования изолированных молекул, которое наблюдается при повышении температуры осаждения. Для каждого исследуемого образца оптимальную температуру осаждения подбирали эмпирически. Поток газовой смеси регулировался с помощью вентиля тонкой регулировки игольчатого

типа, типичная скорость осаждения составляла 2–4 ммоль/час (суммарное время осаждения – 30–90 минут).

Процесс осаждения матриц завершали после достижения толщины осаждённого образца ~70–150 мкм. Толщину осаждённых матричных образцов оценивали по интерференционной картине, наблюдаемой в ИК-спектре, используя формулу (*2.1*), где d – толщина образца (мкм), $\Delta\nu$ – расстояние между соседними максимумами (или минимумами) интерференционной картины в ИК-спектре ($см^{-1}$), а n – коэффициент преломления матричного материала. Пример интерференционной картины в тонкой плёнке осаждённого образца HCOOH/Ar представлен на рисунке 2.2.

$$d = 10000 / (2 \cdot \Delta\nu \cdot n) \qquad (2.1)$$

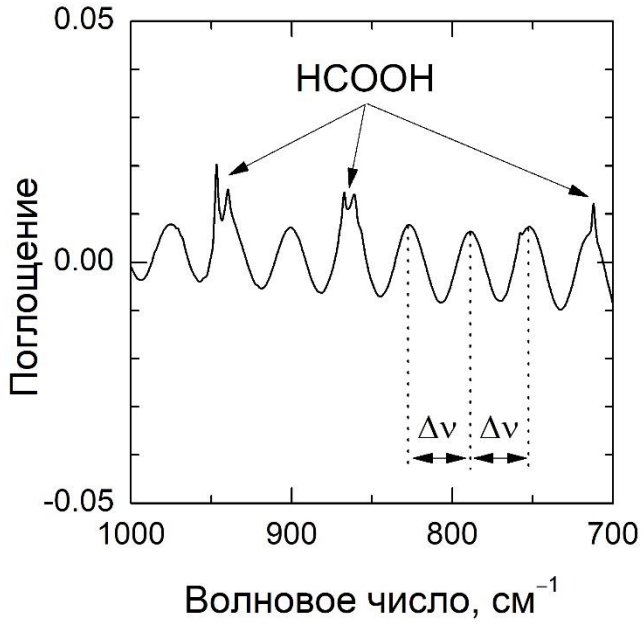

Рисунок 2.2 – Интерференционная картина, наблюдаемая в ИК-спектре осаждённого образца HCOOH/Ar.

2.3 Радиолиз и фотолиз образцов

В радиационно-химических экспериментах, которые проводились в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, осаждённые матричные образцы подвергались действию

рентгеновского излучения. В качестве источника была использована рентгеновская трубка 5-БХВ-6(W) с вольфрамовым анодом при напряжении 30–32 кВ и анодном токе 70 мА. При этом эффективная энергия излучения, отвечающая максимуму спектрального распределения, составляла примерно 20 кэВ. Облучение матриц осуществлялось через окошко криостата из Al фольги.

Для оценки мощности дозы использовались данные ферросульфатной дозиметрии (дозиметр Фрикке), проведённой в геометрии, соответствующей используемой экспериментальной установке, которые опубликованы в работе [190]. Значения эффективной мощности поглощённой дозы для различных матричных веществ были вычислены с учётом соотношения массовых коэффициентов поглощения для дозиметра Фрикке и твёрдых благородных газов при энергии излучения 20 кэВ [191]. Полученные величины приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Оценки мощности поглощённой дозы для различных матриц благородных газов.

Матрица	Мощность дозы, Гр/с
Ne	1.8
Ar	11
Kr	50
Xe	35

Необходимо отметить, что “лёгкие” матрицы неона и аргона условно прозрачны для используемого рентгеновского излучения, так как соответствующие длины полуослабления (7000 и 450 мкм для Ne и Ar, соответственно) существенно больше толщины образца. В этом случае оценку поглощенной дозы указанным способом можно считать достаточно точной. Между тем, в случае матриц криптона и ксенона следует ожидать существенно неравномерного распределения поглощённой дозы по толщине образца, так как характерные толщины матричных образцов (~60–100 мкм в радиационно-химических экспериментах) сопоставимы с расстоянием, на котором происходит уменьшение интенсивности рентгеновского излучения с энергией 20 кэВ в два раза (40 и 70 мкм для Kr и Xe, соответственно).

Можно показать, что при толщине слоя 70 мкм для монохроматического излучения с энергией в 20 кэВ неучет эффекта неоднородности приведет к завышению среднего значения величины поглощенной дозы в образце примерно в 1.1 раз для криптона и 1.3 раз для ксенона. Однако точный расчет профиля поглощенной дозы для немонохроматического излучения с учетом немонотонной зависимости сечения поглощения от энергии в этих случаях представляет достаточно сложную задачу, так что оценка поглощенной дозы в криптоне и ксеноне является более грубой, что, впрочем, вполне достаточно для целей настоящей работы.

В фотохимических экспериментах, которые проводились в лаборатории физической химии Химического факультета Университета Хельсинки, осаждённые матричные образцы подвергались действию УФ-излучения (с длиной волны 193 или 250 нм) или действию ВУФ-излучения. В качестве источника 193-нм излучения использовался эксимерный ArF лазер (MSX-250, MPB; E ~10 мДж/см^2, частота импульсов 1 Гц), а для фотолиза излучением с длиной волны 250 нм использовался оптический параметрический осциллятор (OPO Sunlite Continuum; E ~5 мДж/см^2, частота импульсов 10 Гц). Продолжительность УФ-фотолиза составляла, как правило, несколько тысяч импульсов. В качестве источника ВУФ-излучения использовалась СВЧ-разрядная криптоновая лампа (Opthos, λ = 130–170 нм). Фотолиз матриц УФ- и ВУФ-излучением осуществлялся через окошко криостата из MgF_2. При проведении ВУФ-фотолиза зазор между лампой и окошком криостата продувался аргоном во избежание поглощения ВУФ-излучения в слое воздуха.

В экспериментах по определению абсолютных коэффициентов поглощения радикала HCO в ИК-области (см. раздел 3.3) проводился фотолиз матричных образцов видимым излучением. В качестве источника использовалась оригинальная осветительная установка на основе мощного монохроматического светодиода ARPL-Star-3W (λ_{max} = 620 нм).

В экспериментах по исследованию конформационных превращений радикала HOCO (см. главу 5) проводили фотолиз матричных образцов узкополосным ИК-излучением (FWHM ~ 0.1 см$^{-1}$). В качестве источника использовался оптический параметрический осциллятор (LaserVision; E ~10 мДж/см^2, частота импульсов 10 Гц).

2.4 Измерение и первичная обработка ИК-спектров

ИК-спектры матричных образцов регистрировались с помощью Фурье ИК-спектрометров Perkin Elmer 1720X, Bruker Tenzor II (оба – в лаборатории химии высоких энергий Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова) и Bruker Vertex 80 (в лаборатории физической химии Химического факультета Университета Хельсинки), оснащённых полупроводниковым детектором MCT, охлаждаемым жидким азотом. Регистрацию спектров производили в диапазоне волновых чисел 4000–400 $см^{-1}$ с разрешением 1.0 $см^{-1}$. При исследовании туннельной изомеризации радикала HOCO (см. раздел 5.3) на пути зондирующего луча спектрометра устанавливали ИК-фильтр Spectrogon 713, отсекающий излучение с $\nu > 1850$ $см^{-1}$. При регистрации ИК-спектров использовалось усреднение по 144 (на спектрометре Bruker Tenzor II), 200 (на спектрометре Perkin Elmer 1720X) или 500 (на спектрометре Bruker Vertex 80) сканированиям, т.е. выбиралось число сканирований, соответствующее времени записи спектра ~7–10 мин.

В большинстве случаев запись спектров осуществлялась при минимальной температуре образца, т.е. 4.5–7 K. При проведении кинетических измерений (см. главу 5), спектры регистрировались в автоматическом режиме при соответствующей температуре образцов. Первичная обработка спектров проводилась с использованием программного обеспечения OPUS, предоставленного производителем спектрометров Bruker.

3 Радиационная химия и фотохимия систем $H_2O/CO_2/Ng$ и $H_2O/CO/Ng$

Молекулы H_2O, CO_2 и CO играют важную роль во многих химических превращениях, протекающих в различных средах. В частности, эти соединения являются важными компонентами в земной и планетарных атмосферах [192, 193], а также являются наиболее распространёнными веществами в астрофизических льдах [194]. Как во внешних слоях атмосферы, так и во “внеземных” условиях эти молекулы подвергаются действию высокоэнергетических излучений, что может приводить к их диссоциации и последующим реакциям с участием продуктов радиолиза или фотолиза. Особый научный интерес представляет проблема понимания механизмов образования органических молекул и радикалов в результате радиационно-индуцированных превращений в простых системах вроде H_2O/CO_2 и H_2O/CO. Метод матричной изоляции, ранее не использовавшийся для исследований радиационно-индуцированных превращений в этих системах, предоставляет возможность получить новую информацию о механизмах соответствующих процессов, а также о свойствах образующихся интермедиатов. Настоящая глава посвящена детальным исследованиям радиационно-индуцированных процессов в системах $H_2O/CO_2/Ng$ и $H_2O/CO/Ng$.

3.1 Радиационно-индуцированные превращения в системах $H_2O/CO_2/Ng$

Настоящий раздел посвящён особенностям радиационно-индуцированных превращений в системах $H_2O/CO_2/Ng$. Результаты, изложенные в данном разделе, были опубликованы в работах [195–201].

3.1.1 Спектроскопическая характеристика осаждённых образцов

В таблице 3.1 представлены характеристики ИК-спектров осаждённых образцов $H_2O/CO_2/Ng$ 1/1/1000 (Ng = Ar, Kr, Xe). Отнесение полос поглощения было проведено на основании сопоставления с литературными данными (соответствующие ссылки приведены в таблице 3.1). В ИК-спектрах наблюдаются характерные полосы поглощения матрично-изолированных молекул воды и углекислого газа, а также их агрегатов (димеров и мультимеров). Множественность полос поглощения мономера H_2O обусловлена вращением данной молекулы в

низкотемпературных матрицах благородных газов (в согласии с литературными данными [202], также наблюдается сигнал “невращающихся” молекул H_2O, стабилизированных в специфических матричных сайтах). Некоторые полосы поглощения мономера CO_2 расщеплены ввиду стабилизации молекулы в различных матричных сайтах. В ИК-спектрах также наблюдаются слабые сигналы от природных изотопологов диоксида углерода $^{16}O^{13}C^{16}O$ и $^{16}O^{12}C^{18}O$. Хотя природное содержание изотопов ^{13}C и ^{18}O составляет всего 1.07 и 0.20 %, соответствующие полосы поглощения видны в спектре из-за их высокой интенсивности (>600 км/моль для $\nu_3(CO_2)$).

Таблица 3.1 – Максимумы полос поглощения, наблюдаемые в ИК-спектрах осаждённых матричных образцов $H_2O/CO_2/Ng$.[а,б]

Волновое число, $см^{-1}$			Отнесение	Литература
Ar	Kr	Xe		
3735.7	3720.5		H_2O (ν_3)[в]	[202, 203]
3732.5	3733.4 **3723.5**		$H_2O\cdots CO_2$ (ν_3 H_2O)	[46, 204, 205]
3776.0 3756.2 3711.0	3765.3 3747.0 3700.3	3762.1 3740.0 3693.5	H_2O (ν_3)	[202–204, 206]
3707.0 3699.5	**3703.0**		CO_2 (ν_1+ν_3)	[207, 208]
3669.6 3653.3	3659.1 3643.1		H_2O (ν_1)	[202–204]
3603.0 3596.6	**3595.7**	**3587.8**	CO_2 ($2\nu_2$+ν_3)	[207, 208]
3574.0	3569.0	3530.0	$(H_2O)_2$ (ν_3)	[202–204, 206]
3514.2			$(H_2O)_3$ (ν_3)	[209, 210]
3372.5			$(H_2O)_n$ (ν_3)	[203]

Продолжение таблицы 3.1

Волновое число, $см^{-1}$			Отнесение	Литература
Ar	Kr	Xe		
3178.5 3163.6			H_2O ($2\nu_2$)	[203]
3182.0 3150.6			$(H_2O)_2$ ($2\nu_2$)	[203]
2348.0		2338.5	$(CO_2)_n$ (ν_3)	[211]
2342.0 2333.5	2343.4	2336.5	$(CO_2)_2$ (ν_3)	[207, 208, 211]
2345.0 2339.4	2340.5 2336.6	2334.5	CO_2 (ν_3)	[207, 208, 211, 212]
2328.2 2322.3	2323.6	**2317.7**	$^{16}O^{12}C^{18}O$ (ν_3)	[211, 212]
2279.5 2274.0	2277.7 2275.0	**2271.5** 2269.5	$^{13}CO_2$ (ν_3)	[207, 212]
1661.4 1636.6 1624.0 1608.0	1651.3 1629.7 1621.1 1606.0	1645.5 1629.3 1614.2 1604.6	H_2O (ν_2)	[202–204, 206]
1593.0	**1594.0** 1587.5	**1593.2**	$H_2O\cdots CO_2$ (ν_2 H_2O)	[46, 205]
1593.0	1591.0	1586.1	$(H_2O)_2$ (ν_2)	[202–204, 206]
1589.5	1588.0		H_2O (ν_2) [в]	[202, 203]
663.5 662.0	660.5	659.5	CO_2 (ν_2)	[207, 208, 211, 212]
	658.5	658.2	$(CO_2)_2$ (ν_2)	[211]

Продолжение таблицы 3.1

Волновое число, $см^{-1}$			Отнесение	Литература
Ar	Kr	Xe		
668.0 656.0	**655.4**	**655.1**	$H_2O\cdots CO_2$ (ν_2 CO_2)	[46, 204]
	641.6	641.2	$^{13}CO_2$ (ν_2)	[212]

[а] Новые спектроскопические отнесения выделены полужирным шрифтом;

[б] Обозначения колебательных мод в молекулах H_2O и CO_2: ν_1 – симметричные валентные колебания (не активны для CO_2); ν_2 – деформационные колебания (дважды вырождены для CO_2); ν_3 – асимметричные валентные колебания;

[в] Сигналы от “невращающихся” молекул H_2O, стабилизированных в специфических матричных сайтах.

В ИК-спектрах осаждённых образцов $H_2O/CO_2/Ng$ также обнаруживаются слабые полосы поглощения межмолекулярного комплекса $H_2O\cdots CO_2$. Полосы поглощения данного комплекса в матрицах криптона и ксенона были отнесены нами в соответствии с литературными данными для аргоновой матрицы [46, 204], а также на основании сравнения ИК-спектров образцов H_2O/Ng 1/1000 и $H_2O/CO_2/Ng$ 1/1/1000 (Ng = Kr, Xe) – см. рисунок 3.1. Отметим также, что комплекс $H_2O\cdots CO_2$, образующийся в качестве продукта реакции атомов кислорода с комплексом $H_2O\cdots CO$ в матрице криптона, был спектроскопически охарактеризован в работе [205]. Наряду с ранее идентифицированными полосами [205], в экспериментах, проведенных в настоящей работе, наблюдались некоторые дополнительные полосы поглощения комплекса $H_2O\cdots CO_2$. Мы полагаем, что это может быть связано с тем, что при различных способах приготовления $H_2O\cdots CO_2$ в матрицах (в работе [205] – химическая реакция, в наших экспериментах – соосаждение компонентов), данный комплекс может стабилизироваться в виде различных структур или же в разных матричных сайтах. Следует также отметить, что полоса поглощения, отвечающая асимметричным валентным колебаниям CO_2 в комплексе $H_2O\cdots CO_2$ [205], не была идентифицирована в ИК-спектрах, полученных в настоящей работе из-за перекрывания с весьма интенсивной и широкой полосой, относящейся к димеру $(CO_2)_2$.

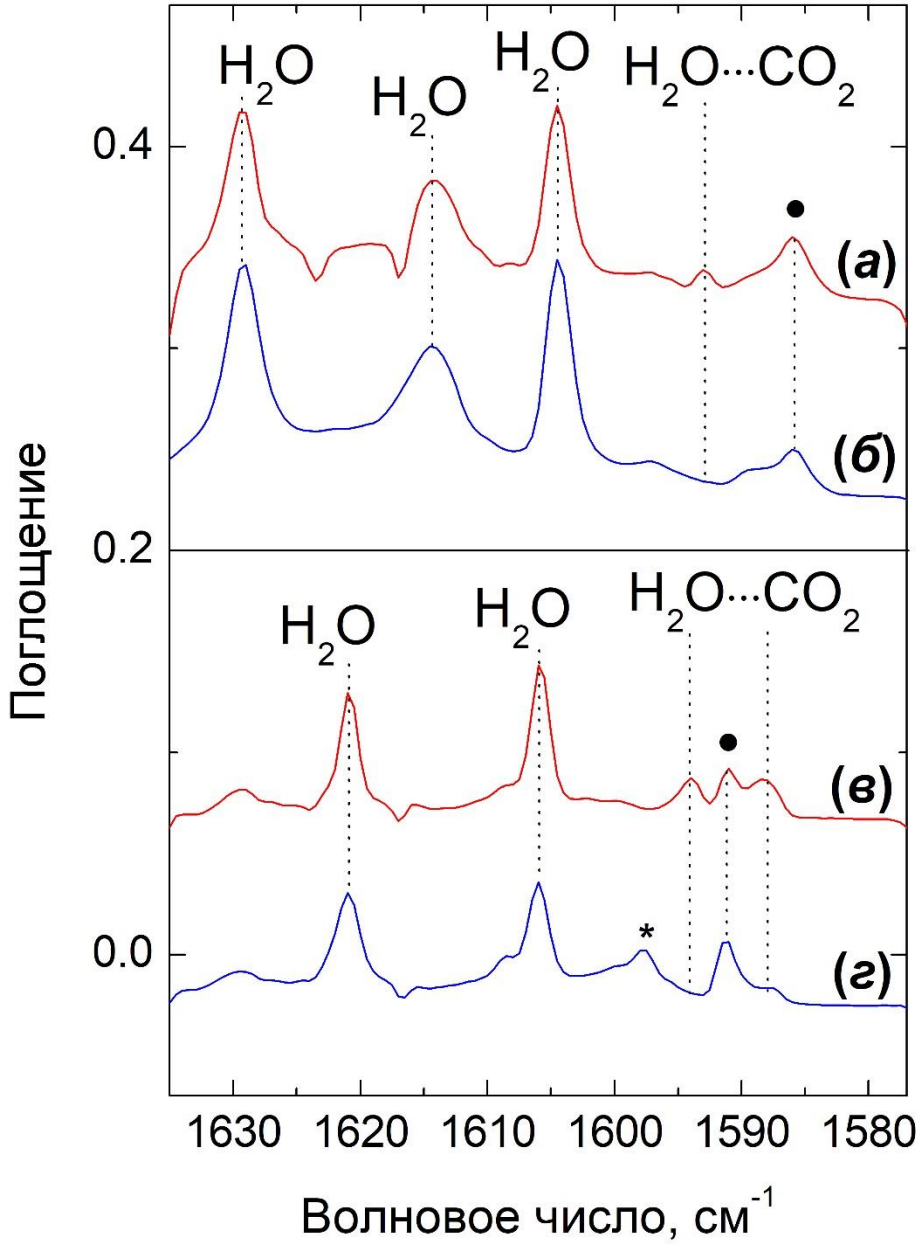

Рисунок 3.1 – Поглощения комплекса $H_2O\cdots CO_2$ в области ИК-спектра, отвечающей колебаниям $\nu_2(H_2O)$. Представлены ИК-спектры осаждённых образцов (*а*) $H_2O/CO_2/Xe$ 1/1/1000; (*б*) H_2O/Xe 1/1000; (*в*) $H_2O/CO_2/Kr$ 1/1/1000; (*г*) H_2O/Kr 1/1000. Сигналы от $(H_2O)_2$ отмечены точкой. Звёздочкой отмечен сигнал от неидентифированной примеси.

С целью исследования влияния слабых межмолекулярных взаимодействий на радиационно-химические процессы в системе $H_2O/CO_2/Ng$ были также проведены сравнительные эксперименты с разбавленными образцами, при составе смесей

$H_2O/CO_2/Ng$ 1/1/3500. Перед осаждением ампула со смесью подвергалась действию ультразвука, а осаждение производили при температурах 8–10 K. В этом случае в ИК-спектрах разбавленных образцов не обнаруживались полосы поглощения, отнесенные к комплексу $H_2O\cdots CO_2$.

3.1.2 Продукты радиолиза

Облучение осаждённых образцов рентгеновским излучением (типичное время радиолиза – 60 минут) приводит к эффективному разложению молекул и комплексов, изолированных в матрице (см. рисунок 3.2).

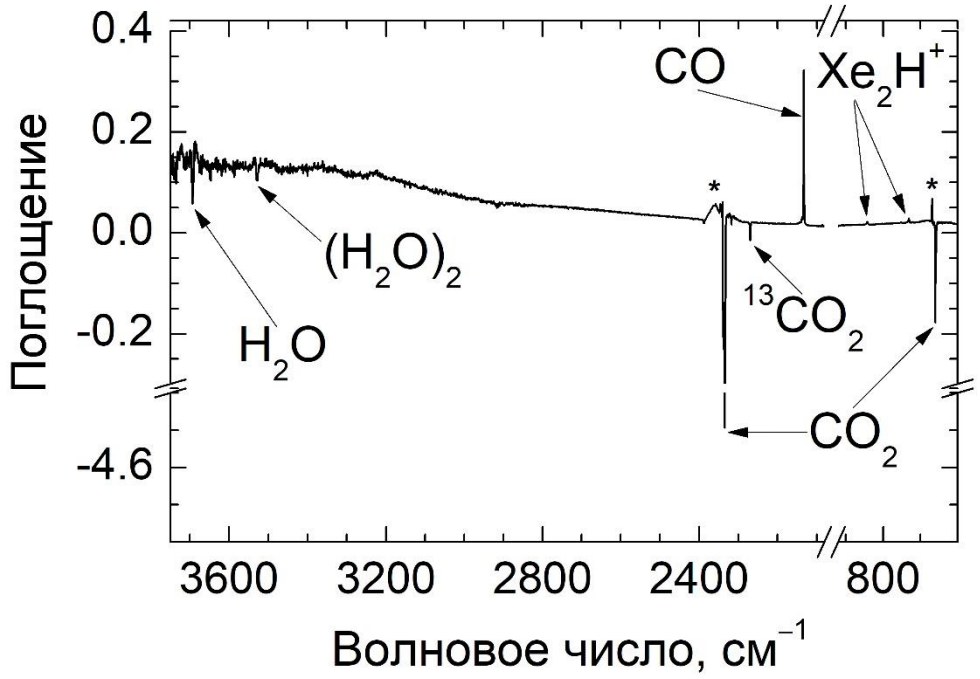

Рисунок 3.2 – Разностный ИК-спектр, демонстрирующий результат облучения рентгеновским излучением образца $H_2O/CO_2/Xe$. Звёздочкой отмечены сигналы “атмосферного” CO_2.

В ИК-спектрах облучённых образцов наблюдается радикал OH (полосы поглощения при 3548.0, 3538.6 и 3531.4 $см^{-1}$ в Ar, Kr и Xe, соответственно [206, 213]), что свидетельствует о радиационно-индуцированном разложении молекул воды по реакции (*3.1*). При длительных временах облучения также должна протекать дальнейшая диссоциация – реакция (*3.2*). Появление в ИК-спектре облучённых образцов полос поглощения, отвечающих молекуле CO (2138.0, 2135.5 и

2133.0 см$^{-1}$ в Ar, Kr и Xe, соотвественно; изотополог ^{13}CO: 2091.1, 2088.5, 2086.0 см$^{-1}$ в Ar, Kr и Xe, соотвественно [214]), свидетельствует о радиолизе молекул CO_2 по реакции (*3.3*). Кроме того, в ИК-спектрах облучённых образцов наблюдаются характеристичные полосы поглощения “сольватированных протонов” – кластеров типа Ng_2H^+ (наиболее интенсивные полосы: Ar_2H^+ – 903.2 см$^{-1}$; Kr_2H^+ – 852.5 см$^{-1}$; Xe_2H^+ – 730.5 см$^{-1}$), которые ранее наблюдались при радиационно-индуцированной или фотохимической диссоциации различных водородсодержащих молекул [215, 216]. Образование этих ионов (вместе с радикалами OH) при радиолизе воды в матрицах может быть следствием депротонирования первичного катион-радикала воды по реакции (*3.4*) [196]. Следует отметить, что, как было показано в ЭПР-спектроскопических исследованиях, первичный катион-радикал H_2O^+ стабилизируется только в малополяризуемой неоновой матрице [217].

$$H_2O \rightsquigarrow H + OH \qquad (3.1)$$

$$OH \rightsquigarrow O + H \qquad (3.2)$$

$$CO_2 \rightsquigarrow CO + O \qquad (3.3)$$

$$H_2O^+ + 2Ng \rightarrow Ng_2H^+ + OH \qquad (3.4)$$

Необходимо отметить, что в наших экспериментах не удалось зарегистрировать образование анион-радикала CO_2^- (характеризуется интенсивным поглощением в области 1650-1660 см$^{-1}$ [218, 219]) ни в одной из использованных матриц (Ar, Kr, Xe). Ранее спектр этого иона наблюдался в матрицах Ne и Ar при использовании техники микроволнового разряда либо лазерной абляции атомов металла в процессе осаждения смесей CO_2/Ng [218, 219]. Причина отсутствия CO_2^- при радиолизе матричных образцов H_2O/CO_2/Ng не вполне ясна. Возможно, избыточные электроны эффективно захватываются радикалами OH, которые образуются уже при малых дозах (при этом полоса поглощения аниона OH^- не наблюдается в ИК-спектре из-за очень низкой интенсивности). Не наблюдались также сигналы, которые можно было бы отнести к стабилизированным катион-радикалам CO_2^+ (полосы поглощения с максимумами при 1421.7 и 462.6 см$^{-1}$ ранее наблюдались при конденсации продуктов микроволнового разряда в неоновой матрице [220]). Можно предположить, что при радиолизе в твердом аргоне “дырки”

более эффективно захватываются молекулами воды или радикалами, имеющими более низкий потенциал ионизации, в то время как в криптоне и ксеноне образование CO_2^+ по механизму передачи “дырки” не происходит вследствие того, что эти матрицы имеют относительно низкий потенциал ионизации: ПИ(Kr) ≈ ПИ(CO_2), ПИ(Xe) < ПИ(CO_2).

Очевидно, что атомы O и H не могут быть обнаружены непосредственно методом ИК-спектроскопии, однако об их образовании при радиолизе молекул воды и углекислого газа можно судить по реакциям, протекающим при разогреве облучённых образцов, в результате которых образуются продукты, имеющие характеристичные полосы поглощения в ИК-спектре (см. подраздел 3.1.3).

В результате радиолиза димеров воды и комплексов $H_2O\cdots CO_2$ наблюдается образование комплексов $OH\cdots H_2O$ (полосы поглощения при 3452.0 и 3427.5 $см^{-1}$ в Ar, 3414.0 $см^{-1}$ в Kr и 3402.5 $см^{-1}$ в Xe [42, 206]) и $CO\cdots H_2O$ (2149.0 $см^{-1}$ в Ar и 2141.5 $см^{-1}$ в Xe [214]), соответственно. В образцах, содержащих значительное количество димеров воды, также наблюдается образование радикала HO_2 (3412.7, 1388.5 и 1101.0 $см^{-1}$ в Ar; 1385.5 и 1097.5 $см^{-1}$ в Kr; 1383.0 и 1095.5 $см^{-1}$ в Xe [42, 46, 50]).

В дополнение к вышеперечисленным продуктам радиолиза, в ИК-спектре облучённых образцов H_2O/CO_2/Ar наблюдали слабый сигнал при 1843.5 $см^{-1}$. Согласно литературным данным [117], эту полосу поглощения можно отнести к валентным C=O колебаниям в радикале *транс*-HOCO. В матрицах Kr и Xe также наблюдались аналогичные полосы поглощения – при 1839.8 и 1834.3 $см^{-1}$, соответственно. Важно отметить, что данный сигнал не наблюдался при радиолизе “разбавленных” образцов H_2O/CO_2/Ng 1/1/3500, которые, как отмечалось выше, не содержали заметных количеств комплексов $H_2O\cdots CO_2$. После разогрева облучённых образцов (подробнее – см. раздел 3.1.3) в ИК-спектрах наблюдается рост интенсивности упомянутых полос поглощения, а также отчетливо проявляются менее интенсивные полосы, характерные для радикала *транс*-HOCO (см. таблицу 3.2).

Таблица 3.2 – Максимумы ИК-полос поглощения ($см^{-1}$) радикала *транс*-HOCO в матрицах благородных газов.[a]

Колебательная мода	Ar	Kr	Xe
ν_2 (C=O вал.)	1843.5 1840.5	1839.8 **1836.3**	1834.3 **1831.5**
ν_3 (H–O–C деф.)	1211.3 1209.0	**1210.8** **1206.0**	**1209.9** **1202.5**
ν_4 (C–O вал.)	1065.0	**1064.8**	**1063.2**

[a] Новые спектроскопические отнесения выделены полужирным шрифтом

3.1.3 Пострадиационные термически-индуцированные превращения

Разогрев облучённых образцов $H_2O/CO_2/Ng$ приводит к различным химическим превращениям, о чём свидетельствуют изменения в ИК-спектре. На рисунке 3.3 проиллюстрировано влияние отжига образцов на спектры на примере матрицы Xe.

На рисунке 3.4 представлены т.н. “кривые размораживания” – зависимости относительных выходов образования различных термически-индуцированных продуктов от температуры отжига. В этом случае время отжига фиксировано (в приведённом случае – 10 минут), после каждого отжига температура понижается до минимального значения (в приведённом случае ~6 K) для регистрации ИК-спектра, а относительные выходы продуктов определяются на основе сравнения интегральных интенсивностей поглощения (в каждом случае проводилась нормировка на максимальное значение для данного продукта). Анализ кривых размораживания позволяет заключить, в каком диапазоне температур образование каждого из продуктов протекает наиболее эффективно, что в свою очередь позволяет делать некоторые выводы о механизмах соответствующих реакций.

Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах образцов при разогревах матриц можно условно связать с тремя группами физико-химических процессов, которые протекают в различных температурных диапазонах. Далее каждая группа таких процессов обсуждается отдельно.

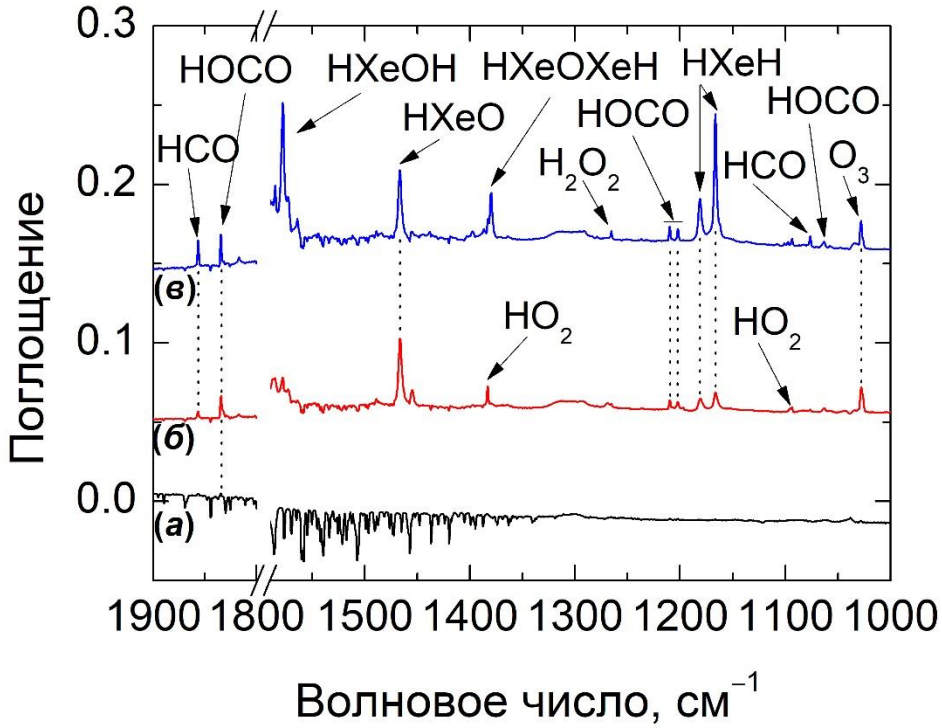

Рисунок 3.3 – Продукты термически-индуцированных пострадиационных превращений, протекающих при отжигах облучённых образцов $H_2O/CO_2/Xe$. Представлены (*а*) ИК-спектр облучённого образца $H_2O/CO_2/Xe$, а также разностные ИК-спектры, демонстрирующие (*б*) результат отжига того же образца при 33 K и (*в*) результат отжига того же образца при 45 K.

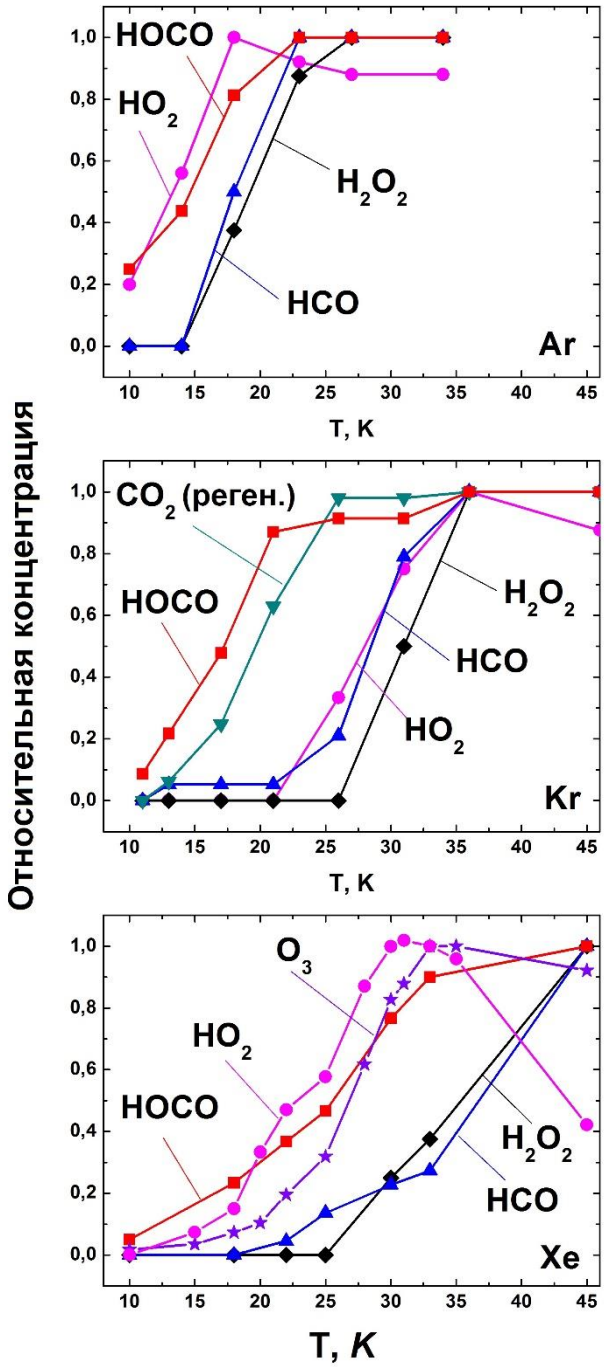

Рисунок 3.4 – Зависимости относительного выхода различных продуктов термически-индуцированных реакций от температуры отжига облучённых образцов $H_2O/CO_2/Ng$ (Ng = Ar, Kr, Xe).

Локальные низкотемпературные процессы. При сравнительно низких температурах (условно – до 14, 21 и 25 K для Ar, Kr и Xe, соответственно) ещё не размораживается диффузия реакционноспособных частиц, но могут протекать т.н. “локальные” реакции, активируемые за счёт релаксации матрицы. В этом случае

реагенты должны находиться в непосредственной близости друг от друга, что зачастую реализуется при их образовании из одного предшественника. Именно в этом диапазоне температур наблюдается заметный рост полос поглощения радикала *транс*-HOCO. При этом наблюдалось, что образование *транс*-HOCO в пост-радиационных превращениях тем эффективней, чем больше было содержание комплекса $H_2O\cdots CO_2$ в исходном образце. В образцах, содержащих значительное количество димеров воды (на рисунке 3.4 соответствует случаям матриц Ar и Xe), в указанном диапазоне температур также наблюдался эффективный прирост полосы поглощения радикала HO_2. Образование *транс*-HOCO в исследуемых системах можно объяснить протеканием локальной реакции OH/CO → HOCO, причём "предреакционная" пара OH/CO образуется при радиолизе комплексов $H_2O\cdots CO_2$. В качестве такой пары OH/CO может выступать комплекс OH···CO, однако в экспериментах с системами H_2O/CO_2/Ng нам не удалось получить спектроскопических доказательств образования этого комплекса (получение и спектроскопия комплекса OH···CO специально обсуждается в разделе 3.2.2). В целом, наблюдение образования органического радикала HOCO при радиационно-химической эволюции неорганического комплекса $H_2O\cdots CO_2$ в матрицах благородных газов является свидетельством определяющего влияния слабых межмолекулярных взаимодействий на радиационно-индуцированные процессы в низкотемпературных конденсированных средах и может представлять значительный интерес для астрохимического моделирования.

Реакции, обусловленные подвижностью атомов кислорода. Вторая группа термически-индуцированных превращений в исследуемых системах – реакции радиационно-индуцированных атомов кислорода. Согласно литературным данным [51, 205, 221–223], термическая подвижность атомов кислорода в матрицах благородных газов активируется в диапазоне температур 20–25 K и 30–40 K в матрицах Kr и Xe, соответственно. В настоящей работе при этих температурах наблюдалось образование молекул озона (1041.5, 1034.6 и 1027.9 $см^{-1}$ в Ar, Kr и Xe, соответственно [224]) за счёт последовательной рекомбинации атомов O (также возможен вклад реакции атомов O с примесными молекулами O_2). Другой процесс с участием атомов кислорода в исследуемых системах – реакция (*3.5*). Так, эффективное образование радикала HO_2 в образцах, содержащих сравнительно

небольшие количества $(H_2O)_2$ (на рисунке 3.4 соответствует случаю матрицы Kr), наблюдалось как раз в температурном диапазоне, характерном для термических реакций атомов O (при больших содержаниях $(H_2O)_2$ в матрице существенное количество HO_2 образуется за счёт локальных пострадиационных реакций – см. выше).

$$OH + O \rightarrow HO_2 \qquad (3.5)$$

Атомы кислорода также могут реагировать с молекулами CO по реакции (*3.6*), о чём свидетельствует незначительная регенерация молекул CO_2, наблюдаемая по данным ИК-спектроскопии.

$$CO + O \rightarrow CO_2 \qquad (3.6)$$

В случае матриц Xe появляется ещё один специфический канал реакций атомов кислорода – образование оксогидрида ксенона HXeO (1466.2 $см^{-1}$ [225]) по реакции (*3.7*). Ранее было показано [223], что образование HXeO происходит именно за счёт подвижности атомов O, а не атомов H, диффузия которых активируется при более высоких температурах.

$$O + Xe/H \rightarrow HXeO \qquad (3.7)$$

Следует отметить, что молекула HXeO может служить удобным маркером для исследования реакций атомов кислорода в низкотемпературных матрицах благодаря высокой интенсивности характеристической полосы поглощения. Кроме того, в отличие от образования озона O_3, эффективность образования HXeO не зависит от содержания примесного O_2.

В данной работе были проведены сравнительные радиационно-химические эксперименты с образцами $H_2O/CO_2/Xe$, H_2O/Xe и $H_2O/N_2O/Xe$ с целью оценки эффективности образования атомов кислорода при радиолизе систем $H_2O/CO_2/Ng$. Оказалось, что выход HXeO при разогреве облучённых образцов $H_2O/CO_2/Xe$ ощутимо выше, чем в случае образцов H_2O/Xe, что свидетельствует о том, что

CO_2 – важный источник атомов кислорода при радиолизе в ксеноновой матрице, т.е. реакция (*3.3*) протекает весьма эффективно в используемых экспериментальных условиях. Это может представлять практический интерес с точки зрения использования CO_2 в качестве прекурсора радиолитических атомов кислорода в дальнейших экспериментальных исследованиях по матричной изоляции. Здесь следует отметить, что в УФ-фотохимических экспериментах молекула CO_2 не может служить хорошим источником атомов O, так как фотодиссоциация CO_2 неэффективна при $\lambda > 170$ нм. С другой стороны, как было показано ранее [226], выход атомов кислорода при радиолизе матрично-изолированных молекул N_2O (классический источник фото-индуцированных атомов O) весьма низок, что связывают с разложением по механизму диссоциативного захвата электрона: $N_2O + e^- \rightarrow N_2 + O^-$ (т.е. вместо атомов O образуется анион-радикал O^-) [226].

На рисунке 3.5 представлены кривые размораживания для процесса образования HXeO в различных исследованных системах – $H_2O/CO_2/Xe$, H_2O/Xe и $H_2O/N_2O/Xe$. Отсутствие значимого разброса на кривой образования HXeO из различных источников свидетельствует о том, что природа прекурсора фактически не влияет на динамику радиационно-индуцированных атомов кислорода. С другой стороны, обнаруживается полное согласие между нашими данными для термически активированных реакций радиационно-индуцированных атомов O и аналогичными литературными данными для фото-индуцированных атомов O [223], т.е. способ генерация также не влияет на этот процесс. Таким образом, можно заключить, что подвижность и реакционная способность атомов кислорода в низкотемпературных матрицах определяется только природой матрицы.

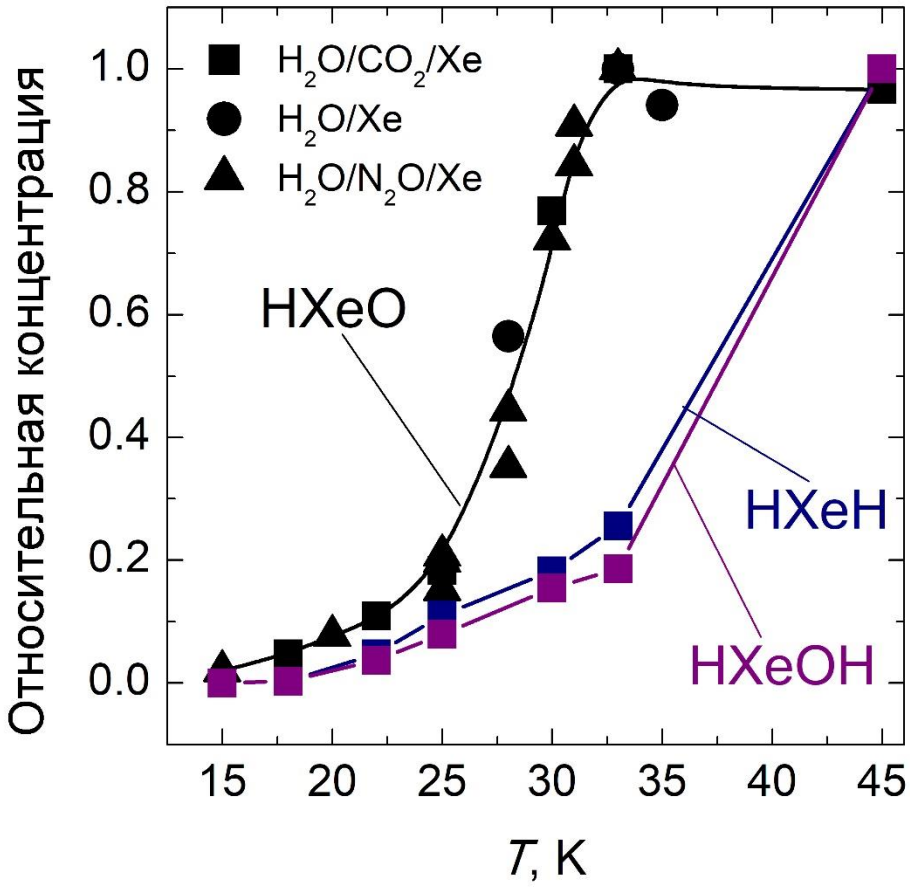

Рисунок 3.5 – Зависимости относительного выхода HXeO от температуры отжига облучённых образцов для различных систем – $H_2O/CO_2/Xe$, H_2O/Xe, $H_2O/N_2O/Xe$. Для сравнения приведены кривые размораживания для процесса образования гидридов ксенона HXeH и HXeOH при отжиге облучённых образцов $H_2O/CO_2/Xe$.

Реакции, обусловленные подвижностью атомов водорода. Третья группа пострадиационных термически-индуцированных процессов в исследуемых системах – реакции атомов водорода. Так называемая “глобальная” подвижность атомов водорода, связанная с диффузией на большие расстояния, активируется при температурах 25–30 K и 40–45 K в матрицах Kr и Xe, соответственно [227–229]. Для атомов водорода в матрице Ar наличие “глобальной” подвижности остается дискуссионным, однако известно, что значительная доля стабилизированных атомов водорода гибнет уже при разогреве образца до 20 K (см., например, [230]). Реакция (*3.8*) приводит к образованию радикалов HCO (полосы поглощения при 1863.5 и 1085.6 $см^{-1}$ в Ar; 2467.1, 1860.0 и 1081.3 $см^{-1}$ в Kr; 2442.2, 1856.5 и 1076.5 $см^{-1}$ в Xe

[80]), а реакция (*3.9*) – к образованию молекул H_2O_2 (полосы поглощения при 1271.2, 1268.5 и 1265.6 в Ar, Kr и Xe, соответственно [231])

$$H + CO \rightarrow HCO \qquad (3.8)$$

$$H + HO_2 \rightarrow H_2O_2 \qquad (3.9)$$

В матрицах Xe реакции радиационно-индуцированных атомов водорода (*3.10*)–(*3.12*) также приводят к образованию ряда гидридов ксенона – HXeH (1166.3 и 1181.0 $см^{-1}$ [232]), HXeOH (1577.9 $см^{-1}$ [233]) и HXeOXeH (1379.5 $см^{-1}$ [234]). Кривые размораживания для процесса образования молекул HXeH и HXeOH представлены на рисунке 3.5.

$$H + Xe/H \rightarrow HXeH \qquad (3.10)$$

$$H + Xe/OH \rightarrow HXeOH \qquad (3.11)$$

$$H + Xe/HXeO \rightarrow HXeOXeH \qquad (3.12)$$

В целом, следует отметить, что полученные данные весьма убедительно свидетельствуют о возможности эффективного разделения пострадиационных химических реакций, обусловленных реакциями атомов кислорода и водорода в исследованных системах (по крайней мере, в криптоновых и ксеноновых матрицах), что представляет значительный интерес как с точки зрения направленного синтеза интермедиатов, так и с позиций моделирования атмосферных и астрохимических процессов.

3.2. Радиационно-индуцированные и фотохимические превращения в системах $H_2O/CO/Ng$

В отличие от CO_2, молекула CO устойчива по отношению к действию света и ионизирующего излучения. Таким образом, в этом случае первичные интермедиаты (атомы и радикалы) возникают только из молекул воды. В то же время известно, что монооксид углерода способен эффективно образовывать межмолекулярные комплексы с молекулами воды, которые имеют характерные спектроскопические проявления и достаточно устойчивы в матрицах при низких температурах. В связи с

этим, основным предметом исследования радиационно-индуцированных и фотохимических превращений в системах H_2O/CO/Ng являлась именно эволюция межмолекулярного комплекса $H_2O\cdots CO$. Результаты, изложенные в данном разделе, были опубликованы в работах [235–237].

3.2.1 Образование и спектроскопия комплексов $H_2O\cdots CO$

Для получения комплексов $H_2O\cdots CO$, изолированного в низкотемпературных матрицах благородных газов, использовались две различных стратегии: (а) осаждение смесей H_2O/CO/Ng и (б) УФ-фотолиз осаждённых смесей HCOOH/Ng (Ng = Ne, Ar, Kr, Xe). Оба экспериментальных подхода позволили получать значительные количества целевого комплекса в матричных образцах, при этом для каждого из них характерны свои побочные продукты. Так, при осаждении смесей H_2O/CO/Ng полученные образцы, кроме комплексов $H_2O\cdots CO$, содержали значительные количества изолированных молекул H_2O и CO, а также агрегатов $(H_2O)_2$ и, предположительно, $(H_2O)_2\cdots CO$. При этом, в согласии с литературными данными [238], не наблюдалось очевидных свидетельств агрегации молекул CO, что объясняется низкой энергией взаимодействия CO–CO в сравнении с CO–Ng. С другой стороны, при УФ-фотолизе HCOOH/Ng, помимо целевого комплекса $H_2O\cdots CO$, также происходит образование CO_2 (возможно в виде комплекса $CO_2\cdots H_2$ [156]). Кроме того, часть исходных молекул муравьиной кислоты остается в матрице даже при длительном фотолизе и является дополнительным компонентом в системе. Тем не менее, с точки зрения задач данной работы, эти осложнения не оказывали критического влияния на возможность исследований фотохимии и радиационной химии комплекса $H_2O\cdots CO$.

Следует отметить, что способ приготовления $H_2O\cdots CO$ может сказываться на структуре целевого комплекса, а именно на геометрии самого комплекса и структуре матричного окружения. Так, при соосаждении компонентов (см. рисунок 3.6) образуется комплекс структуры HOH···CO преимущественно в наиболее стабильном матричном сайте. А при УФ-фотолизе HCOOH образуется комплекс HOH···CO, стабилизированный в нескольких матричных сайтах (см. рисунок 3.7), причём при отжиге образцов наблюдается релаксация к более стабильной сайтовой структуре [181]. К тому же, в матрицах Kr и Xe при таком способе приготовления

дополнительно образуется комплекс структуры HOH···OC. Фактически, в матрице ксенона при УФ-фотолизе HCOOH доминирует структура HOH···OC, тогда как при соосаждении компонентов – структура HOH···CO. Структуры HOH···OC и HOH···CO легко различимы спектроскопически, так как характеризуются противоположными по направлению сдвигами полосы поглощения *ν*(CO) относительно сигнала мономера CO – “красный” сдвиг для HOH···OC и “голубой” сдвиг для HOH···CO (см. рисунок 3.8) [181].

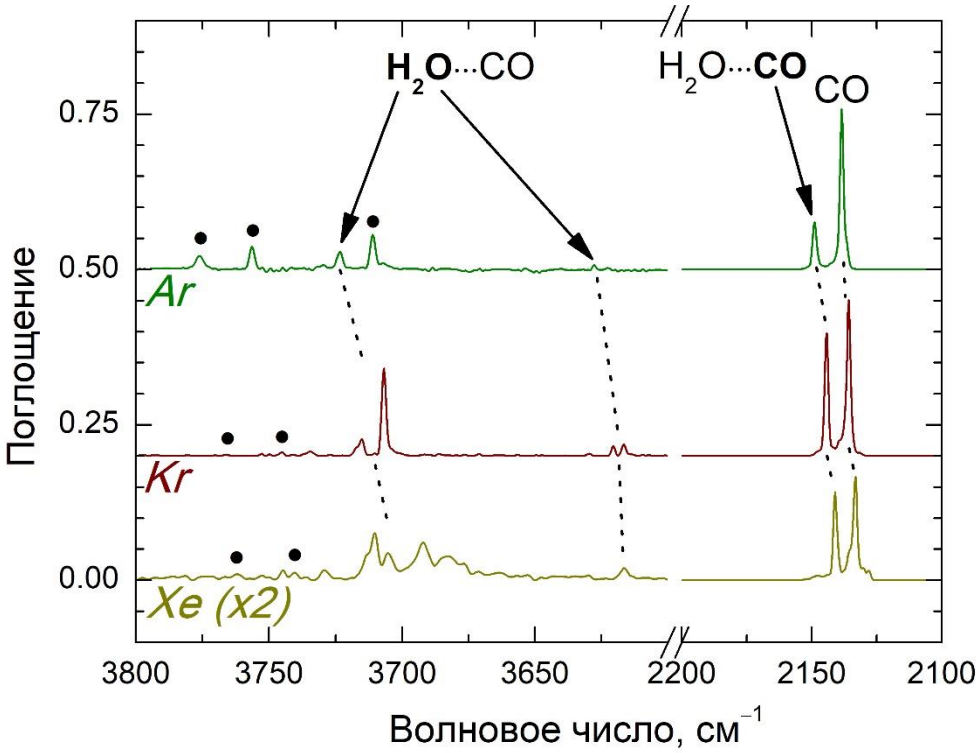

Рисунок 3.6 – Спектроскопические свидетельства образования комплексов H_2O···CO при осаждении смесей H_2O/CO/Ng (Ng = Ar, Kr, Xe). Представлены ИК-спектры осаждённых образцов H_2O/CO/Ng 1/1/1000. Точками отмечены поглощения молекул H_2O (мономеров).

В таблице 3.3 приведены ИК-спектроскопические характеристики комплексов H_2O···CO, изолированных в низкотемпературных матрицах благородных газов.

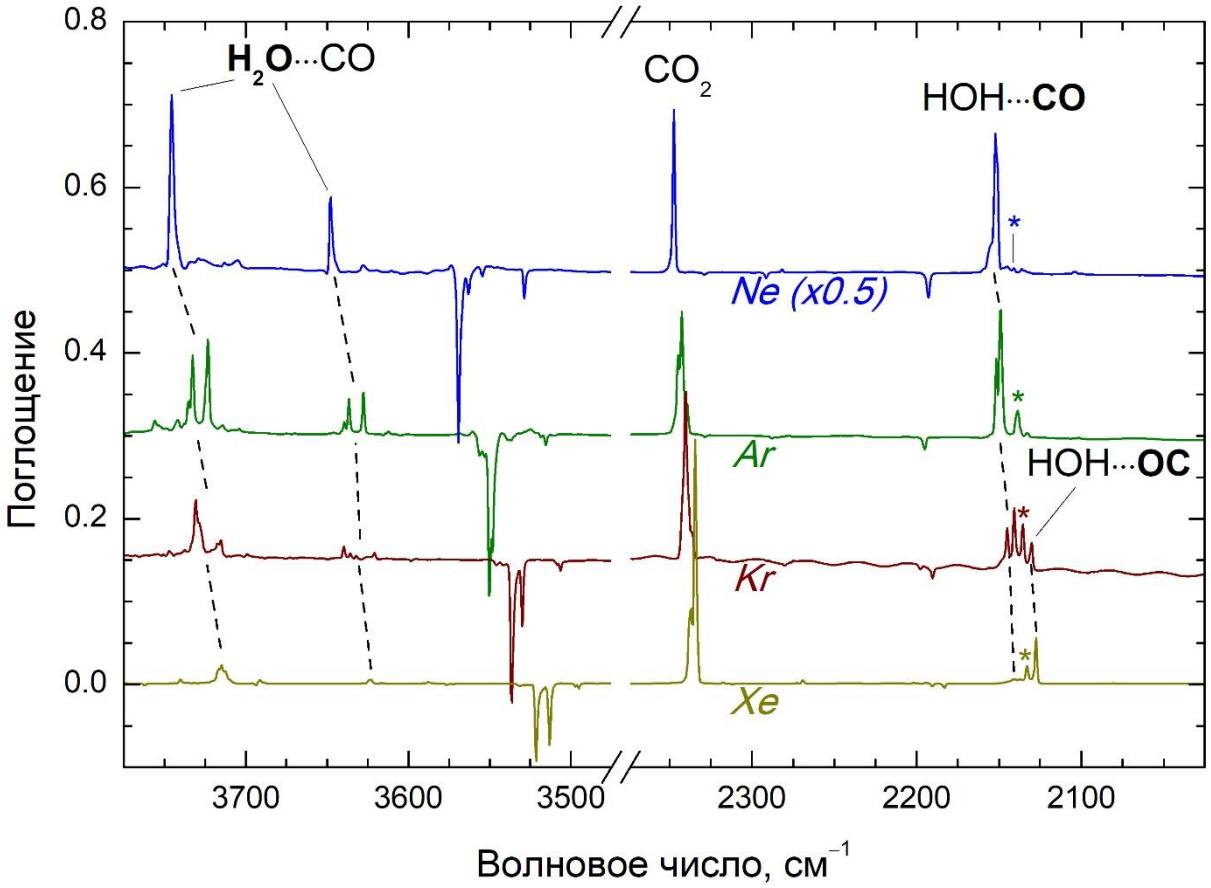

Рисунок 3.7 – Образование комплексов $H_2O\cdots CO$ при УФ-фотолизе молекул HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов. Представлены разностные ИК-спектры образцов HCOOH/Ng, демонстрирующие результат фотолиза УФ-излучением (193-нм для Ng = Ne, Ar, Kr; 250-нм для Ng = Xe). “Отрицательные” поглощения соответствуют убыли молекул HCOOH. Звёздочкой отмечены сигналы молекул CO (мономеров).

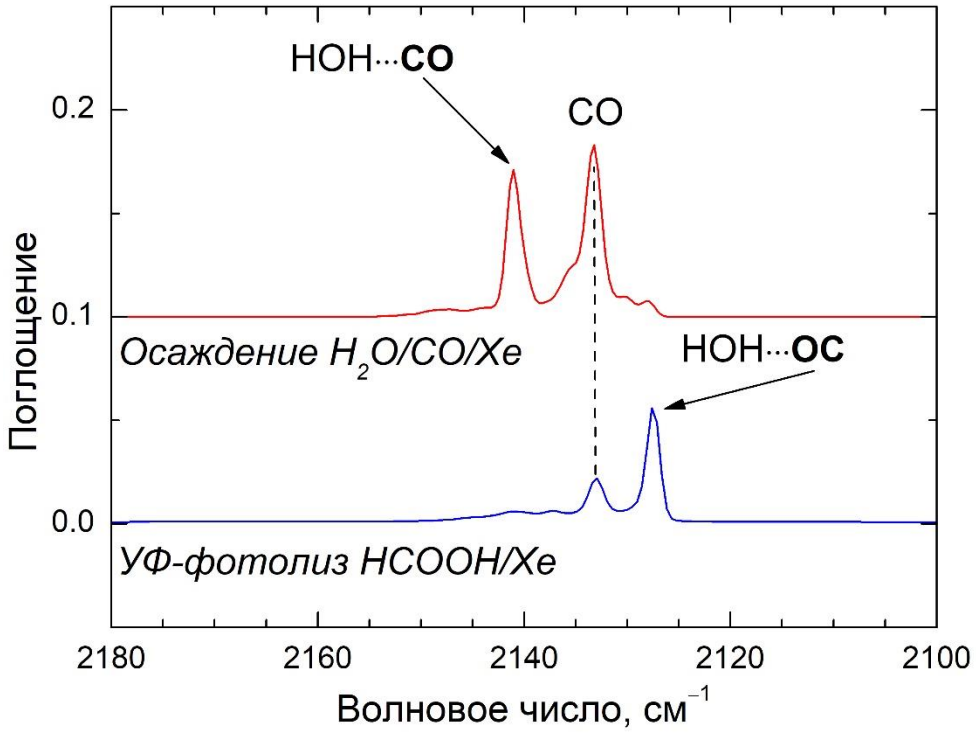

Рисунок 3.8 – Влияние способа приготовления на структуру комплекса $H_2O\cdots CO$ в матрице Xe. Представлены ИК-спектр осаждённого образца $H_2O/CO/Xe$ и разностный спектр образца HCOOH/Xe, демонстрирующий результат фотолиза УФ-излучением (250-нм).

Таблица 3.3 – Максимумы ИК-полос поглощения ($см^{-1}$) комплексов $H_2O\cdots CO$ в матрицах благородных газов.[a]

Отнесение	ν_3 (H_2O)	ν_1 (H_2O)	ν (CO)	ν_2 (H_2O)
Матрица	HOH···CO			
Ne	**3745.6**	**3647.9**	2151.8	1599.5
Ar	3723.3	3627.7	2149.0	1595.4
Kr	3715.2 3706.8	3620.7 3616.6	2145.0	1593.2 1589.9
Xe	3710.3	3616.2	2140.9	1610.6
	HOH···OC			
Xe	3716.5	3623.1	2127.5	1588.3

[a] Для каждой колебательной моды приведены наиболее интенсивные поглощения; новые спектроскопические отнесения выделены полужирным шрифтом.

3.2.2 Продукты ВУФ-фотолиза и радиолиза комплексов $H_2O\cdots CO$

Как ВУФ-фотолиз, так и радиолиз приводит к разложению комплексов $H_2O\cdots CO$. Важно отметить, что не было обнаружено разницы в качественном составе между продуктами ВУФ-фотолиза и продуктами радиолиза. Характерный пример ВУФ-фотолиза комплекса $H_2O\cdots CO$ в низкотемпературных матрицах благородных газов проиллюстрирован на рисунке 3.9. Одновременно с разложением комплекса $H_2O\cdots CO$, по данным ИК-спектроскопии, обнаруживается образование CO и CO_2. Кроме того, наблюдается образование ионов Ng_2H^+, радикала *транс*-HOCO, а также следовых количеств радикала HCO и комплекса $HCO\cdots H_2O$. В дополнение к этому, появляются новые полосы поглощения в области валентных колебаний O–H (3546.5, 3526.5, 3521.9, и 3520.0 $см^{-1}$ в Ne, Ar, Kr и Xe, соответственно) и валентных колебаний C≡O (2159.8, 2152.5, 2147.9 и 2145.0 $см^{-1}$ в Ne, Ar, Kr и Xe, соответственно), которые были нами отнесены к радикал-молекулярному комплексу $OH\cdots CO$.

Так как диссоциация воды протекает по реакции (*3.13*), первичной стадией диссоциации комплекса $H_2O\cdots CO$ должна быть реакция (*3.14*).

$$H_2O \rightsquigarrow H + OH \qquad (3.13)$$

$$H_2O\cdots CO \rightsquigarrow H + OH\cdots CO \qquad (3.14)$$

В ИК-спектре после фотолиза/радиолиза образцов обнаруживаются ранее неизвестные полосы поглощения в областях, характерных для колебаний *ν*(OH) и *ν*(CO) – см. выше. В таблице 3.4 приводятся наблюдаемые спектральные сдвиги этих полос (по отношению к сигналам мономеров OH и CO) в сопоставлении с результатами квантово-химических расчётов, известных из литературы. Как можно видеть из этого сравнения, наблюдается хорошее согласие расчётных и экспериментальных данных, что подтверждает отнесение упомянутых полос к комплексу $OH\cdots CO$. Важно отметить, что полученные в настоящей работе данные о спектроскопии комплекса $OH\cdots CO$ полностью согласуются с другими экспериментальными результатами (литературные данные по комплексу $OH\cdots CO$ приведены в подразделе 1.2.2). При этом следует подчеркнуть, что наблюдаемый спектр соответствует именно структуре $OH\cdots CO$, а не другой возможной – $OH\cdots OC$.

Для второй структуры, являющейся энергетически менее выгодной, расчёты предсказывают противоположные направления спектральных сдвигов, т.е. “голубой” сдвиг для колебаний *ν*(OH) и “красный” сдвиг для *ν*(CO). В наших экспериментах (как и в исследованиях комплекса OH···CO с помощью других экспериментальных методик) не было получено спектроскопических свидетельств стабилизации структуры OH···OC.

При больших временах облучения (как ионизирующим, так и ВУФ-излучением) образцов, содержащих комплексы H_2O···CO, рост интенсивности полос поглощения радикала *транс*-HOCO и комплекса OH···CO в ИК-спектре прекращается (происходит насыщение), в то время как интенсивность сигналов CO_2 и CO продолжает расти. Такое поведение позволяет заключить, что фотолиз/радиолиз комплексов H_2O···CO приводит к образованию OH···CO и HOCO по реакциям (*3.14*) и (*3.15*), которые затем подвергаются дальнейшему разложению с образованием CO_2 и CO по предполагаемым каналам (*3.16*)–(*3.19*). Нельзя при этом исключить возможность непосредственного образования молекул CO_2 при фотолизе/радиолизе комплексов H_2O···CO по реакции (*3.20*).

$$H_2O\cdots CO \rightsquigarrow H + HOCO \qquad (3.15)$$

$$OH\cdots CO \rightsquigarrow H + CO_2 \qquad (3.16)$$

$$OH\cdots CO \rightsquigarrow H + O + CO \qquad (3.17)$$

$$HOCO \rightsquigarrow H + CO_2 \qquad (3.18)$$

$$HOCO \rightsquigarrow OH + CO \qquad (3.19)$$

$$H_2O\cdots CO \rightsquigarrow H_2 + CO_2 \qquad (3.20)$$

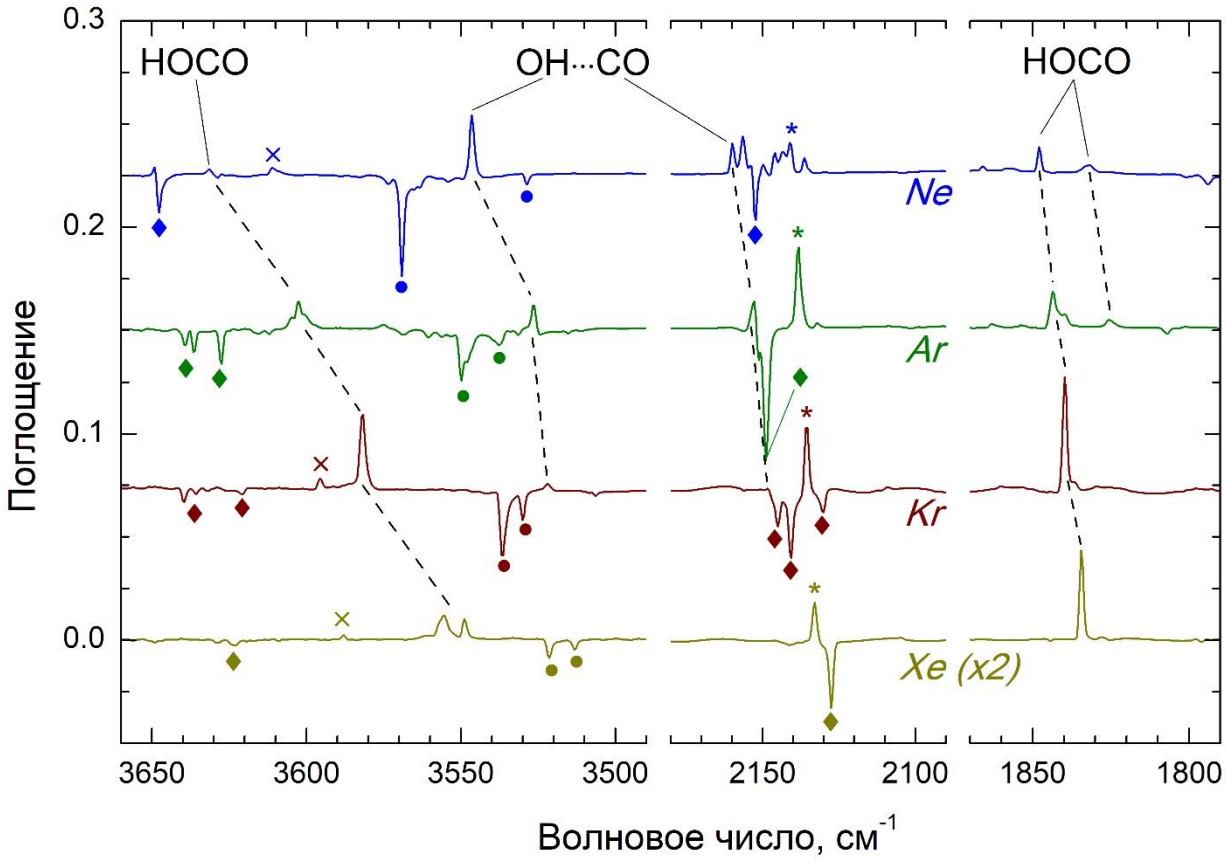

Рисунок 3.9 – Продукты ВУФ-фотолиза комплексов $H_2O\cdots CO$ в низкотемпературных матрицах благородных газов. Представлены разностные спектры, демонстрирующие результат ВУФ-фотолиза (130–170 нм) образцов HCOOH/Ng (Ng = Ne, Ar, Kr, Xe), предварительно фотолизованных УФ-излучением (193-нм для Ng = Ne, Ar, Kr; 250-нм для Ng = Xe). Сигналы, отмеченные ромбом и звёздочкой, отвечают комплексам $H_2O\cdots CO$ и молекулам CO (мономерам), соответственно. Крестом отмечены поглощения молекул CO_2 ($2\nu_2 + \nu_3$) (в матрице Ar соответствующая полоса скрыта поглощением радикала *транс*-HOCO). “Отрицательные” поглощения, отмеченные точкой, соответствуют молекулам HCOOH, оставшимся в образце после изначального УФ-фотолиза.

Таблица 3.4 – Спектроскопические сдвиги ($см^{-1}$) для поглощений комплекса OH···CO по отношению к сигналам мономеров OH и CO.

Отнесение	*ν*(OH)	*ν*(CO)
Эксперимент[а]		
Ne	–26.5	+18.9
Ar	–21.5	+14.0
Kr	–16.7	+12.4
Xe	–11.4	+12.0
Расчёт[б]		
CCSD(T)/cc-pVTZ [239]	–12	+16
CCSD(T)/Def2-TZVP [240]	–27	+20

[а] Уменьшение величины сдвига с ростом поляризуемости матричного материала (т.е. в ряду Ne-Ar-Kr-Xe) объясняется тем, что матрица оказывает меньшее влияние на колебания в комплексе, чем на колебания в мономерах [235, 241].

[б] Приведены данные для энергетически более выгодной структуры – OH···CO (не OH···OC).

Важно отметить, что сайтовая структура комплекса H_2O···CO оказывает влияние на количественное соотношение основных продуктов фотолиза/радиолиза – комплекса OH···CO и радикала *транс*-HOCO. Как уже упоминалось выше, при соосаждении H_2O и CO комплексы H_2O···CO образуются в стабильных матричных сайтах. С другой стороны, при генерации через УФ-фотолиз HCOOH образуются комплексы H_2O···CO как в стабильных, так и нестабильных сайтах, однако последующий отжиг таких образцов приводит к релаксации сайтовой структуры к стабильной (см. рисунок 3.10). Радиационно-индуцированное разложение (как ВУФ-фотолиз, так и радиолиз) комплекса H_2O···CO в стабильном матричном сайте приводит к эффективному образованию комплекса OH···CO и образованию только лишь следовых количеств радикала *транс*-HOCO. При существенных количествах H_2O···CO в нестабильном сайте наблюдается заметное снижение выхода OH···CO и увеличение выхода *транс*-HOCO при ВУФ-фотолизе. Иллюстрация такого эффекта на примере матрицы Ar представлена на рисунке 3.11.

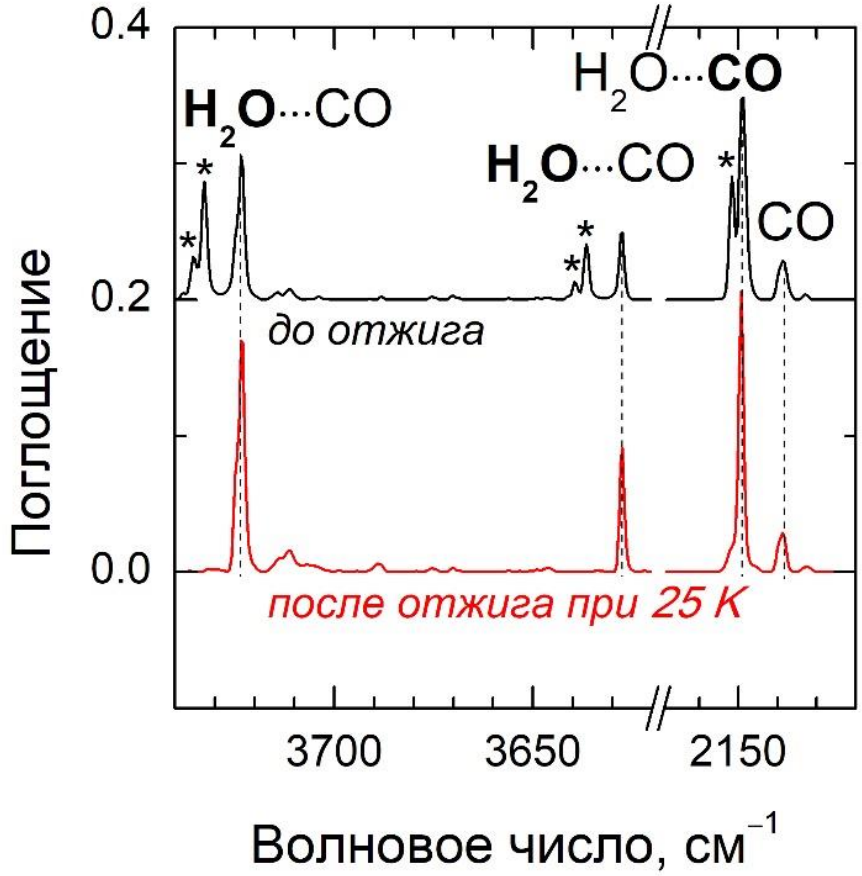

Рисунок 3.10 – Релаксация сайтовой структуры комплекса $H_2O\cdots CO$ в низкотемпературной матрице Ar. Сверху представлен ИК-спектр образца HCOOH/Ar после УФ-фотолиза (193-нм). Снизу представлен спектр того же образца после 10-минутного отжига при 25 K. Сигналы от комплекса $H_2O\cdots CO$ в нестабильном матричном сайте отмечены звёздочкой.

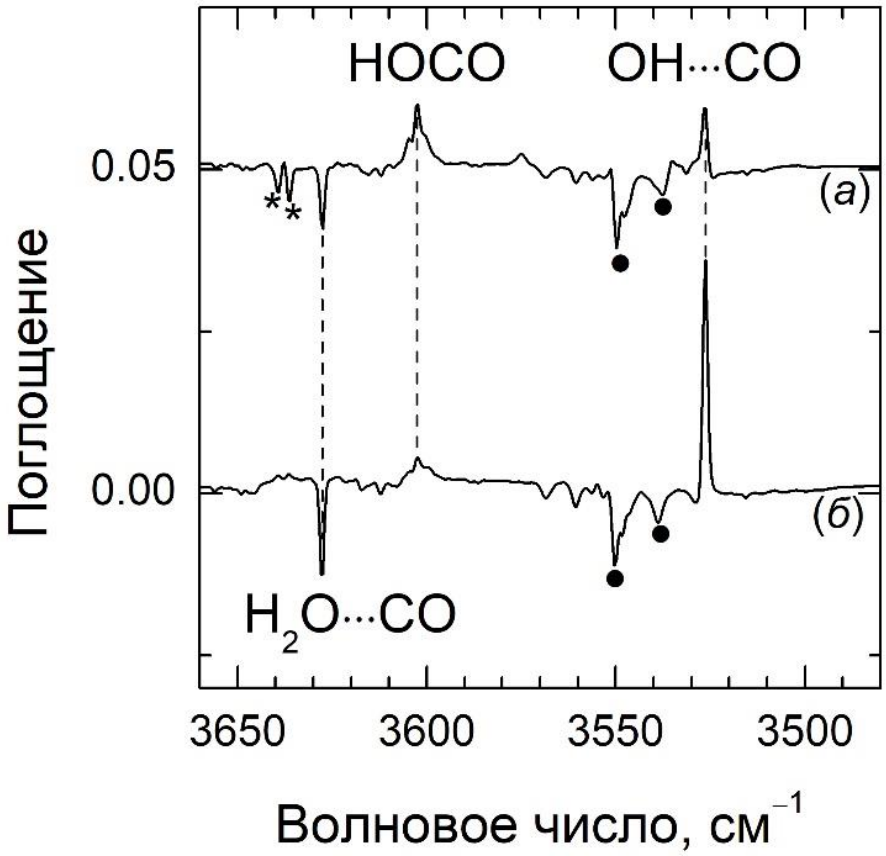

Рисунок 3.11 – Влияние сайтовой структуры на количественное соотношение продуктов ВУФ-фотолиза комплекса $H_2O\cdots CO$ в низкотемпературной матрице Ar. Представлены разностные ИК-спектры, демонстрирующие результат ВУФ-фотолиза (130–170 нм) (а) образца HCOOH/Ar после предварительного УФ-фотолиза (193-нм); (б) образца HCOOH/Ar после предварительного УФ-фотолиза (193-нм) и 10-минутного отжига при 25 K. Сигналы от комплекса $H_2O\cdots CO$ в нестабильном матричном сайте отмечены звёздочкой. “Отрицательные” поглощения, отмеченные точкой, соответствуют молекулам HCOOH, оставшимся в образцах после предварительного УФ-фотолиза.

Полученные результаты дают основания полагать, что реакции (*3.14*) и (*3.15*) могут протекать через общее промежуточное состояние – колебательно-возбужденный комплекс [OH···CO]* – по механизму, условно представленному реакциями (*3.21*)–(*3.22*). При этом, в стабильном сайте, по-видимому, происходит эффективная релаксация избыточной энергии по каналу (*3.22а*), тогда как в нестабильных сайтах превалирует “реакционный” канал (*3.22б*).

$$H_2O\cdots CO \rightsquigarrow H + [OH\cdots CO]^* \qquad (3.21)$$

$$[OH\cdots CO]^* \rightarrow OH\cdots CO \qquad (3.22а)$$

$$[OH\cdots CO]^* \rightarrow HOCO \qquad (3.22б)$$

Кроме того, было обнаружено влияние геометрии комплекса $H_2O\cdots CO$ на соотношение продуктов фотолиза/радиолиза. Как отмечалось выше, в матрицах Xe можно получить структуру HOH···CO или HOH···OC в зависимости от способа генерации комплекса (через соосаждение компонентов или УФ-фотолиз HCOOH, соответственно). Оказывается, что радиационно-индуцированное разложение комплекса HOH···CO преимущественно приводит к образованию комплекса OH···CO и лишь следовых количеств радикала *транс*-HOCO. С другой стороны, при разложении комплекса HOH···OC наблюдается эффективное образование *транс*-HOCO, тогда как канал (*3.14*) в этом случае не заметен.

3.2.3 Пострадиационные термические реакции в системе $H_2O/CO/Ng$

При последующем отжиге матричных образцов (матрицы Ar, Kr и Xe) при температуре 30–35 K (после фотолиза/радиолиза комплексов $H_2O\cdots CO$) по данным ИК-спектроскопии наблюдается убыль комплекса OH···CO одновременно с приростом сигналов радикалов *транс*-HOCO и HCO, а также комплекса $HCO\cdots H_2O$ – см. пример матрицы Ar на рисунке 3.12. Соответствующая кривая размораживания приведена на рисунке 3.13.

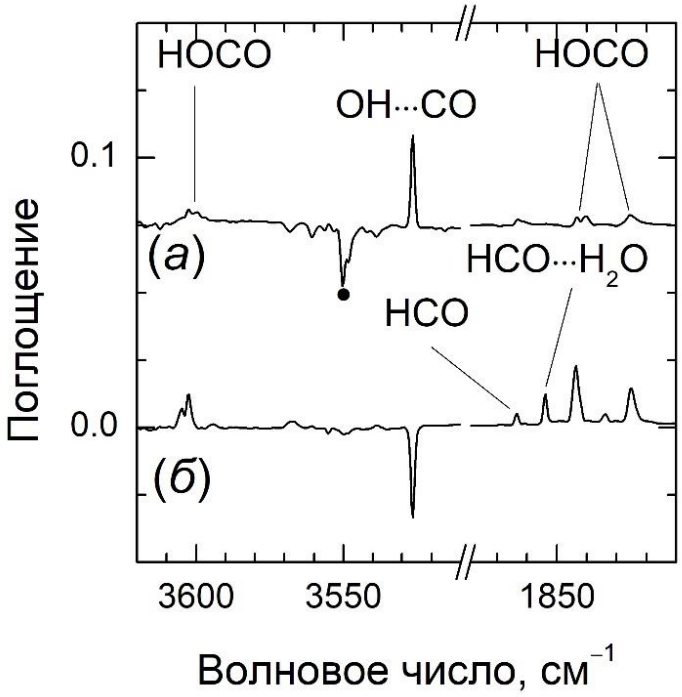

Рисунок 3.12 – Разностные ИК-спектры, демонстрирующие (*а*) результат ВУФ-фотолиза (130–170 нм) образца HCOOH/Ar после предварительного УФ-фотолиза (193-нм) и отжига при 25 K; (*б*) результат последующего 5-минутного отжига при 30 K. “Отрицательные” поглощения, отмеченные точкой, соответствуют молекулам HCOOH, оставшимся в образцах после предварительного УФ-фотолиза.

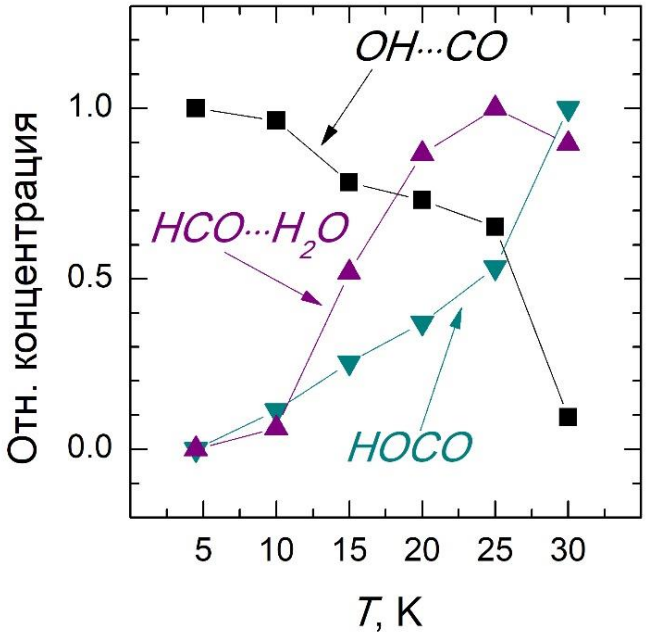

Рисунок 3.13 – Изменение относительных концентраций OH···CO, HOCO и HCO···H_2O при отжигах в матрице Ar.

С одной стороны, можно заметить отсутствие корреляции между убылью OH···CO и образованием HCO···H_2O. Образование последнего комплекса, по сути, является “маркером” реакций атомов водорода, поскольку оно обусловлено реакцией (*3.23*). Из этого можно заключить, что гибель OH···CO преимущественно не связана с реакциями атомов водорода. С другой стороны, обращает на себя внимание корреляция между убылью комплекса OH···CO и образованием радикала *транс*-HOCO, особенно очевидная при температурах выше 25 K. Таким образом, можно сделать вывод, что гибель комплекса OH···CO протекает по реакции (*3.24*).

$$H + CO\cdots H_2O \rightarrow HCO\cdots H_2O \qquad (3.23)$$

$$OH\cdots CO \rightarrow HOCO \qquad (3.24)$$

Отметим, что некоторое различие в профилях убыли OH···CO и роста *транс*-HOCO при температурах ниже 25 K может свидетельствовать о существовании дополнительных процессов, помимо реакции (*3.24*). Так, можно допустить, что *транс*-HOCO может образовываться также из близких пар OH/CO, не связанных межмолекулярной связью (см. подраздел 3.1.3). Кроме того, возможен небольшой вклад локальной рекомбинации H/OH···CO → H_2O···CO при температурах ниже 20 K (весьма незначительный прирост сигнала H_2O···CO действительно наблюдается при отжигах).

В матрицах Kr и Xe также наблюдается эффективное протекание реакции (*3.24*) в диапазоне температур 25–35 K. Важно отметить, что нами не было обнаружено свидетельств вклада туннельного механизма (реакция не наблюдается при температуре 4.5 K ни в одной из матриц – Ar, Kr или Xe) и этот процесс является “надбарьерным”. Используя расчётное значение барьера (7.95 кДж/моль [112]) и величину предэкспоненциального множителя $7.4\cdot10^{12}$ Гц (экспериментально определённая частота межмолекулярных колебаний, отвечающих координате реакции [143]), можно получить следующую оценку характерного времени протекания реакции ($\tau_{1/e}$): ~10 секунд при температуре 30 K. Эта оценка неплохо согласуется с полученными экспериментальными наблюдениями.

В результате отжига облучённых образцов H_2O/CO/Xe при температуре 45 K наблюдали появление в ИК-спектре слабых поглощений при 1757.1, 1101.3 и

1097.6 см$^{-1}$, которые можно надёжно отнести к молекулам HCOOH (см. таблицу 4.1). Появление этих сигналов происходит одновременно с некоторой убылью радикала HOCO и не наблюдается при более низких температурах (см. рисунок 3.14).

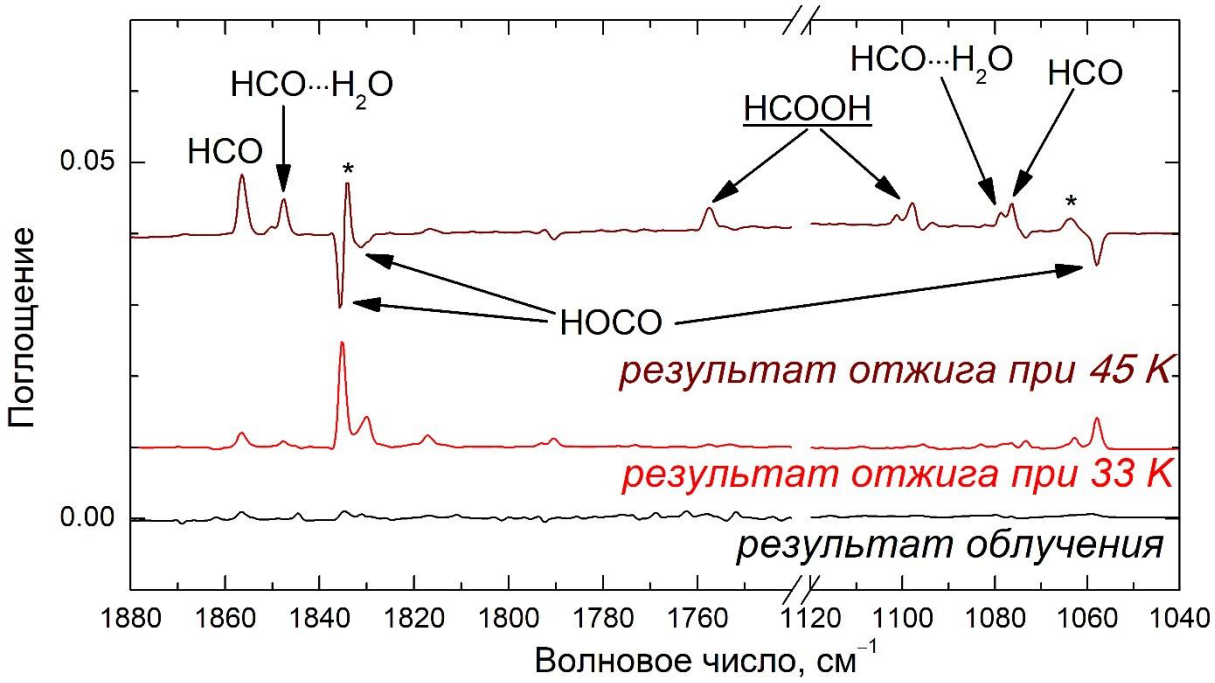

Рисунок 3.14 – Образование HCOOH при отжиге облучённых образцов H_2O/CO/Xe. Звёздочкой отмечены сигналы от радикала HOCO в “релаксированном” матричном сайте.

С учётом того, что в матрицах Xe при температурах 40–45 K активируется подвижность атомов водорода, полученные наблюдения свидетельствуют о протекании реакции (*3.25*).

$$H + HOCO \rightarrow HCOOH \qquad (3.25)$$

Следует подчеркнуть, что образования молекул HCOOH не наблюдалось при отжиге облучённых образцов H_2O/CO/Kr. Это можно объяснить тем, что в матрице Kr подвижность атомов водорода активируется при более низких температурах (25–30 K), то есть при этом только незначительная часть комплексов OH···CO успевает превратиться в радикал HOCO по реакции (*3.24*). Таким образом, в этих экспериментальных условиях из-за низкой концентрации HOCO не удаётся

наблюдать реакцию (*3.25*). Напомним, что при осаждении образцов H_2O/CO/Ng образуется комплекс H_2O···CO в стабильном матричном сайте, радиолиз которого преимущественно даёт комплекс OH···CO, а не HOCO. С другой стороны, при приготовлении H_2O···CO через УФ-фотолиз HCOOH не удаётся надёжно детектировать образование HCOOH в пост-радиационных реакциях из-за сравнительно интенсивных сигналов молекул HCOOH, остающихся после предварительного УФ-фотолиза.

Наблюдение образования органических молекул HCOOH в результате радиационно-химической эволюции в простой системе H_2O/CO представляет значительный научный интерес для понимания предбиологической эволюции в космическом пространстве. Ранее образование HCOOH наблюдалось в модельных лабораторных исследованиях по облучению ускоренными электронами смешанных льдов состава H_2O/CO [242]. Однако, в отличие от экспериментов по радиолизу “молекулярных” льдов, результаты настоящей работы, полученные с применением метода матричной изоляции, позволяют последовательно проследить всю “цепочку” радиационно-индуцированных превращений (H_2O···CO ⇝ OH···CO → HOCO → HCOOH) за счёт высокоинформативной спектроскопии и возможностей селективной активации низкотемпературных реакций. В работе [242] было высказано предположение, что образование HCOOH в астрофизических льдах происходит за счёт реакции (*3.26*), тогда как авторы работы [243] отмечают, что ключевую роль в этом процессе может играть реакция (*3.25*). Результаты настоящей работы прямо указывают на возможность протекания реакции (*3.25*) в низкотемпературных средах. Возможность реакции (*3.26*) безусловно нельзя исключать, однако свидетельств похожего процесса (*3.27*) не было обнаружено в наших экспериментах в матрице Kr, где, как уже упоминалось, реакции атомов водорода эффективно протекают при температурах ниже температуры “гибели” комплекса OH···CO.

$$HCO + OH \rightarrow HCOOH \qquad (3.26)$$

$$H + OH\cdots CO \rightarrow HCO\cdots OH \rightarrow HCOOH \qquad (3.27)$$

Хотелось бы отметить, что полученные результаты дают основания полагать, что метод матричной изоляции может быть успешно использован для целей моделирования радиационно-химического синтеза других органических молекул при криогенных температурах, и такие исследования могут быть весьма актуальными для развития астрохимии.

3.3. Определение абсолютных коэффициентов поглощения в ИК-спектре радикала HCO

Радикал HCO является одним из продуктов фото- и радиационно-химических превращений в системах $H_2O/CO_2/Ng$ и $H_2O/CO/Ng$. Кроме того, как уже отмечалось в разделе 1.2.1, он является важным интермедиатом в процессах горения, атмосферной химии и астрохимии. Хотя ИК-спектр радикала HCO охарактеризован как в газовой фазе, так и в различных низкотемпературных матрицах, в литературе отсутствуют какие-либо экспериментальные данные относительно значений абсолютных коэффициентов поглощения. Вообще говоря, такая информация фактически отсутствует и для других радикалов или ионов ввиду отсутствия практически удобных способов измерения абсолютных концентраций высокореакционных частиц. В ходе настоящей работы были экспериментально определены абсолютные коэффициенты поглощения для всех трёх полос в ИК-спектре, отвечающих фундаментальным колебаниям в радикале HCO, изолированном в низкотемпературной аргоновой матрице. Соответствующие результаты опубликованы в работе [244].

Оригинальная экспериментальная стратегия определения коэффициентов поглощения радикала HCO основана на стехиометрии фотореакции (*3.28*) и использовании известных значений коэффициента поглощения молекул CO, изолированных в матрице аргона.

$$HCO \rightsquigarrow H + CO \qquad (3.28)$$

Как упоминалось в подразделе 3.2.3, образование радикала HCO (а также комплекса $HCO\cdots H_2O$) эффективно протекает при отжиге облучённых образцов $H_2O/CO/Ng$ за счёт реакции (*3.8*) (в случае комплекса – реакции (*3.23*)). Для

определения абсолютных коэффициентов поглощения радикала HCO была проведена серия экспериментов с образцами H_2O/CO/Ar. Выбор сравнительно низкой температуры осаждения был обусловлен намерением получить образцы, содержащие минимальное количество агрегатов, так как продукты их радиационно-химической эволюции (радикал *транс*-HOCO, комплексы OH···CO и HCO···H_2O, и др.) являются побочными с точки зрения цели этих экспериментов.

Осаждённые образцы H_2O/CO/Ar облучали рентгеновским излучением, затем отжигали (10 мин при 28 K), после чего подвергали фотолизу светом с $\lambda_{max} = 620$ нм. Воздействие красным светом приводит к “отбеливанию” сигналов радикалов HCO и росту сигнала молекул CO – см. рисунок 3.15. Последующий отжиг (снова 10 мин при 28 K) приводит к существенной регенерации радикалов HCO, что позволяет повторять процедуру “отбеливания” радикалов HCO несколько раз, работая с одним и тем же образцом (для статистических измерений).

Поскольку фотолиз HCO протекает по реакции (*3.28*), количество фотодиссоциировавших радикалов HCO равно количеству образовавшихся молекул CO. Таким образом, убыль поглощения HCO должна быть пропорциональна увеличению поглощения CO. Изменения в интенсивностях сигналов могут быть измерены путём интегрирования разностного спектра, т.е. аналогичного приведённому на рисунке 3.15. Интегрирование разностных спектров для измерения изменений интенсивностей сигналов является предпочтительным подходом в сравнении с вычитанием интенсивностей, полученных путём интегрирования “обычных” спектров, так как при первом способе выбор базовой линии сигнала очевиден и это уменьшает возможную погрешность измерений. На рисунке 3.16 представлены результаты проведённых измерений – зависимость изменения интенсивностей сигнала HCO от изменения интенсивности сигнала CO. Отметим, что в разностных ИК-спектрах, иллюстрирующих результат фотолиза красным светом, полосы поглощения HCO формально имеют отрицательную интенсивность, так что для удобства мы приводим абсолютные значения изменений интенсивности сигналов.

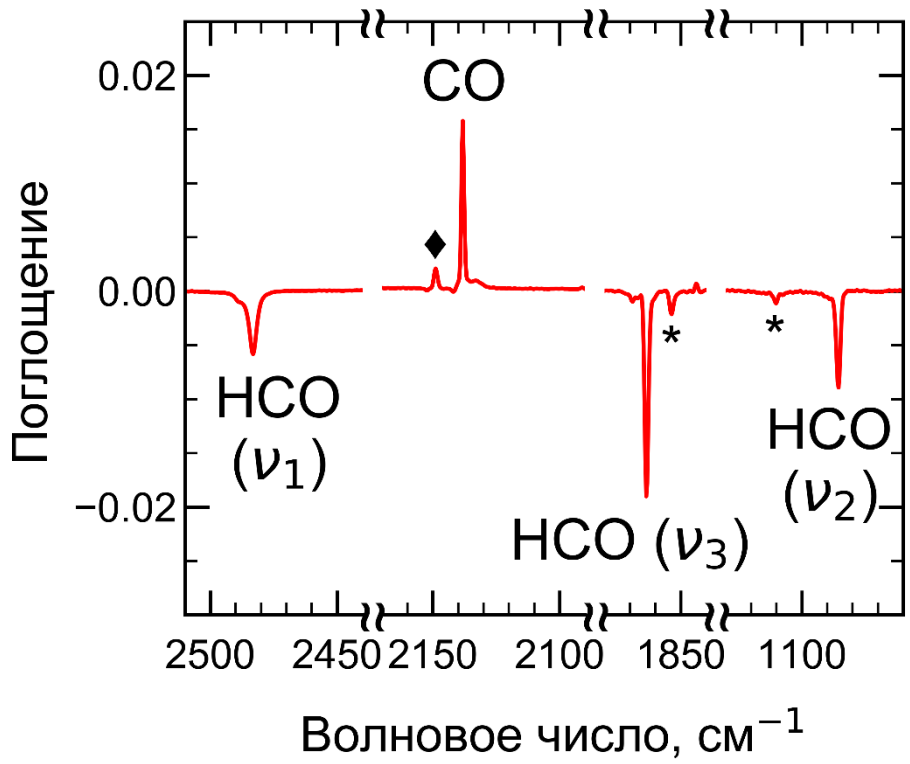

Рисунок 3.15 – Разностный ИК-спектр, демонстрирующий результат фотолиза излучением с λ_{max} = 620 нм образца H_2O/CO/Ar, предварительно облучённого рентгеновским излучением и отожжённого при температуре 28 K. Слабые сигналы, отмеченные звёздочкой, относятся к комплексу HCO···H_2O, а сигнал, отмеченный ромбом – к комплексу CO···H_2O.

Массивы измеренных точек были аппроксимированы линейными функциями вида y = *k*x. При этом, величина *k* является отношением между абсолютным коэффициентом поглощения соответствующего сигнала HCO и абсолютным коэффициентом поглощения сигнала CO (66.5 ± 2.4 км/моль в матрице Ar [245]). Исходя из полученных величин *k* определены значения абсолютных коэффициентов поглощения радикала HCO в ИК-спектре, которые приведены в таблице 3.5.

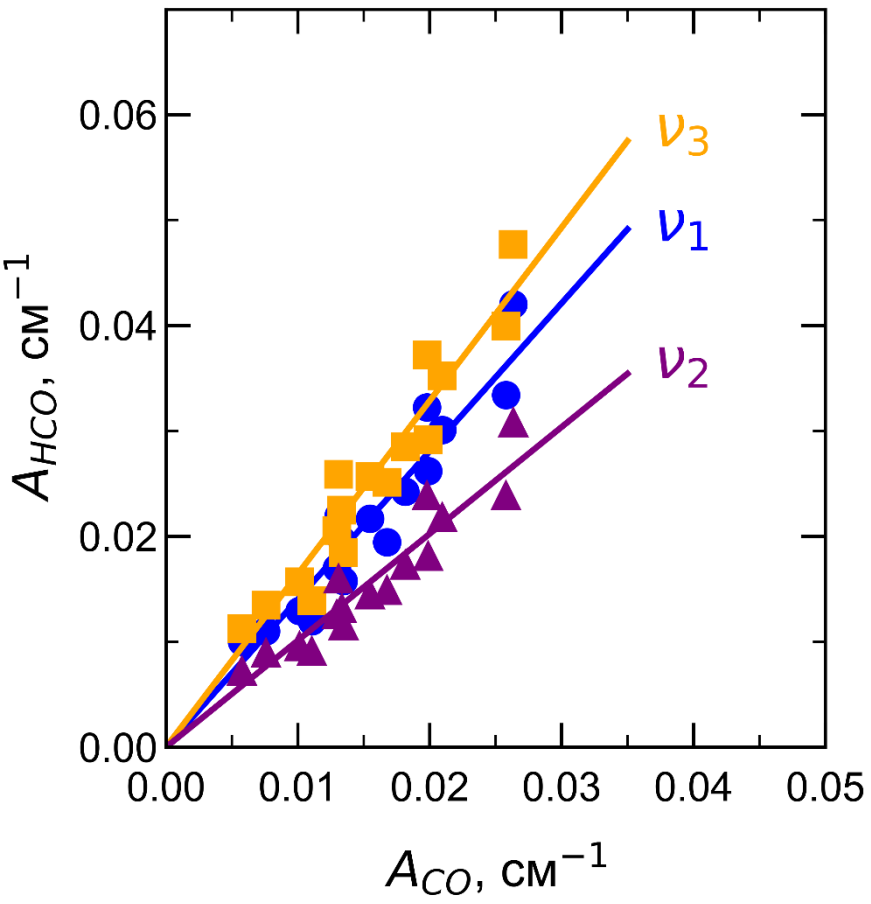

Рисунок 3.16 – Изменение интегральных интенсивностей полос поглощения радикала HCO в зависимости от изменения интегральной интенсивности сигнала CO при фоторазложении HCO в матрице Ar. Массивы точек аппроксимированы линейными функциями вида y = *k*x.

Таблица 3.5 – Частоты и абсолютные коэффициенты поглощения для фундаментальных колебаний радикала HCO.

	ν_1 (C–H вал.)	ν_3 (C=O вал.)	ν_2 (H–C–O деф.)
Эксперимент (матрица Ar)			
Частота, $см^{-1}$	2483.2	1863.5	1085.5
Абсолютный коэффициент поглощения, км/моль	93.2 ± 6.0	109.2 ± 6.6	67.2 ± 4.5
Расчёт[a] [95]			
Частота (в гармоническом приближении), $см^{-1}$	2714	1899	1117
Частота (с учётом ангармонизма), $см^{-1}$	2465	1885	1097
Абсолютный коэффициент поглощения (в гармоническом приближении), км/моль	78	70	37

[a] Гармонические частоты рассчитаны методом UCCSD(T)/aug-cc-pCVQZ; ангармонические частоты и абсолютные коэффициенты поглощения рассчитаны методом UCCSD(T)/cc-pVQZ.

Полученные экспериментальные данные можно сопоставить с опубликованными ранее [95] результатами квантово-химических расчётов методом UCCSD(T), которые также приведены в таблице 3.5. Как видно из этого сравнения, теоретически предсказанные абсолютные коэффициенты поглощения радикала HCO в ИК-спектре на 16–45% ниже определённых нами экспериментальных значений. В данном случае возможны две причины расхождения между экспериментальными и теоретическими данными. Первая – влияние матрицы на интенсивность сигнала. Действительно, квантово-химические расчёты подразумевают модель одиночной частицы в вакууме, в то время как в эксперименте мы имеет дело с частицей, изолированной в слабовзаимодействующей матричной среде. Вторая возможная причина – несовершенство расчётов на данном уровне теории для корректного описания интенсивности колебательных переходов в системах с открытой электронной оболочкой.

Что касается влияния матрицы, то в случае частот колебаний такой эффект широко известен. Как правило, величина матричного сдвига (т.е. разница в частотах соответствующих колебаний в газовой фазе и матрице) коррелирует с поляризуемостью матрицы, но нередко встречаются и исключения. Между тем, данные о влиянии матрицы на интенсивности колебательных переходов практически отсутствуют, и из общих соображений трудно оценить эти эффекты даже на качественном уровне. Так как значение абсолютного коэффициента поглощения молекул CO для матриц криптона и ксенона неизвестны, мы не могли экспериментально определить абсолютные интенсивности сигналов радикала HCO в других матрицах благородных газов. Однако, из сравнения ИК-спектров радикала HCO, полученных в различных матрицах благородных газов, можно заключить, что матрица влияет на интенсивность полос поглощения. Так, для радикала HCO отношение $A_{\nu 1}/A_{\nu 3}$ (т.е. отношение между интенсивностями полос поглощения, отвечающим колебательным модам ν_1 и ν_3) заметно уменьшается в ряду Ar–Kr–Xe (в ксеноне $A_{\nu 1}/A_{\nu 3}$ примерно втрое меньше, чем в аргоне). В то же время, отношение $A_{\nu 1}/A_{\nu 2}$ зависит от матрицы заметно слабее. Отсюда следует, что матрица оказывает различное влияние на интенсивность сигналов, отвечающим валентным колебаниям C=O и C–H. Однако, наибольшее различие в экспериментальных и теоретически предсказанных значениях интенсивности наблюдается для полосы поглощения, отвечающей деформационным колебаниям. Таким образом, возможный матричный эффект нельзя сбрасывать со счетов, но мы также полагаем, что имеющиеся данные квантово-химических расчётов недостаточно точны, по крайней мере, для моды ν_2(HCO). Расчёты на более высоком уровне теории (например, методом VCI, который недавно использовали для теоретического моделирования ИК-спектра радикала HOCO [123]) могут быть весьма интересны для дальнейших исследований в данном направлении.

С практической точки зрения, можно надеяться, что экспериментальные значения абсолютных коэффициентов поглощения радикала HCO в ИК-спектре, определённые в условиях слабовзаимодействующей аргоновой матрицы, могут быть вполне применимы для газовой фазы и конденсированных сред с низкой поляризуемостью (в частности, льдов на основе CO, представляющих интерес в астрофизическом контексте).

4 Радиолиз HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов

Радиационно-индуцированные превращения молекул HCOOH представляют значительный научный интерес с точки зрения понимания механизмов астрохимических и атмосферных процессов. В разделе 1.3 был представлен обзор опубликованных исследований фотолиза и радиолиза муравьиной кислоты в различных средах. УФ-фотодиссоциация молекул HCOOH изучалась ранее, в том числе и с использованием метода матричной изоляции [156, 181]. Настоящая глава посвящена исследованиям радиационно-химических превращений молекул HCOOH, изолированных в низкотемпературных матрицах благородных газов. Используемый подход, по сути, позволяет моделировать ранние стадии радиационно-индуцированного разложения молекул муравьиной кислоты в конденсированных средах при низких температурах, что является актуальной задачей для астрохимически-ориентированных исследований. Полученные результаты были опубликованы в работах [196, 198–200, 237, 246].

4.1 Продукты радиолиза в системах HCOOH/Ng

4.1.1 Спектроскопическая характеристика осаждённых образцов HCOOH/Ng и качественный состав продуктов радиолиза

В таблице 4.1 представлены характеристики ИК-спектров осаждённых образцов HCOOH/Ng (Ng = Ne, Ar, Kr, Xe; состав смесей – 1/1000). Отнесение наблюдаемых полос поглощения производилось по сопоставлению с известными литературными данными [156, 181, 183, 247–249].

В осаждённых образцах детектируется только более стабильный конформер – *транс*-HCOOH (*t*-HCOOH). Помимо сигналов, соответствующих всем фундаментальным колебаниям в молекуле *транс*-HCOOH, наблюдаются также слабые полосы поглощения, относящиеся к димерам $(HCOOH)_2$ [250] и комплексам *транс*-$HCOOH\cdots H_2O$ [251, 252] (содержание некоторых количеств примесной воды в осаждённых образцах детектируется по данным ИК-спектроскопии). Димеры $(HCOOH)_2$ могут существовать в форме различных структур, которые в литературе обозначают, как *tt*-1, *tt*-2, *tt*-3 и т.п. [250], причём обозначение *tt*-X (X = 1, 2, 3, …) подразумевает, что в таких димерах обе молекулы HCOOH находятся в транс

конформации. Димеры структур *tc*-X и *cc*-X (т.е. где одна или обе молекулы HCOOH находятся в цис конформации) [250, 253] не обнаруживаются в осаждённых образцах HCOOH/Ng. Можно отметить, что спектроскопия димеров $(HCOOH)_2$ и комплекса *транс*-HCOOH···H_2O ранее была изучена только в аргоновой матрице [250–252], а для других матриц соответствующие характеристики получены впервые в настоящей работе.

В результате облучения осаждённых образцов HCOOH/Ng рентгеновским излучением по данным ИК-спектроскопии наблюдается существенное разложение молекул HCOOH и появление новых полос поглощения, соответствующих продуктам радиолиза – см. рисунок 4.1. Так, среди продуктов радиолиза обнаруживаются молекулы CO_2, CO, комплексы H_2O···CO и радикал *транс*-HOCO (как уже упоминалось ранее, метастабильный конформер *цис*-HOCO не обнаруживается в матрицах твёрдых благородных газов). Сигналы ионов Ng_2H^+ также наблюдаются в ИК-спектрах облучённых образцов HCOOH/Ng. Следует отметить, что качественный состав продуктов радиолиза HCOOH одинаков во всех матрицах благородных газов, хотя количественные соотношения продуктов различаются в зависимости от матричного материала (подробнее – см. ниже).

Сопоставляя полученные наблюдения с имеющимися данными по исследованию УФ-фотолиза HCOOH в матрицах твердых благородных газов [156, 181], следует подчеркнуть, что образование радикала HOCO наблюдается только при радиолизе. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что при радиолизе реализуется дополнительный канал диссоциации, приводящий к образованию HOCO. В качестве ещё одного отличия в результатах радиолиза и УФ-фотолиза HCOOH в матрицах отметим, что при радиолизе образование мономера CO превалирует над образованием комплекса H_2O···CO, в то время как при УФ-фотолизе доминирующим продуктом является именно комплекс H_2O···CO.

Таблица 4.1 Максимумы полос поглощения ($см^{-1}$), наблюдаемых в ИК-спектрах осаждённых матричных образцов HCOOH/Ng.

Отнесение	Ne	Ar	Kr	Xe
t-HCOOH				
ν_1 (O–H вал.)	3569.0	3550.2 3548.2	3536.5 3529.8	3521.2 3513.0
ν_2 (C–H вал.)	2937.7	2952.7 2955.5	2944.5	2931.2
ν_3 (C=O вал.)	1773.5	1767.2	1762.6	1757.1
ν_4 (C–H маят.)	1379.6	1381.1	1378.4	1375.1
ν_5 (CO–COH деф.)	1217.4	1215.5	1211.6	1213.5 1207.2
ν_6 (COH–CO деф.)	1102.6	1103.7 1106.7	1101.2 1104.9	1097.6 1101.3
ν_8 (C–H веер.)	1035.7	1038.3	1036.0	1032.6
ν_9 (COH торс.)	637.9	635.5 638.7	633.0 637.5	631.0 635.4
ν_7 (OCO ножн.)	626.2	629.3	628.1	625.5 626.7
t-HCOOH···H_2O				
ν_1 (O–H вал.)	3221.5 3206.7	3211.8		
ν_2 (C–H вал.)	2930.0	2944.1		
ν_3 (C=O вал.)	1743.3	1737.4	1737.9	1732.0
ν_6 (COH–CO деф.)	1177.4	1172.5	1174.6	1170.8
ν_9 (COH торс.)	833.5	828.9	832.2	834.5
tt-1 $(HCOOH)_2$				
ν_1 (O–H вал.)	3077.1	3072.0	3063.9	
ν_3 (C=O вал.)	1737.2	1728.4	1727.3	1722.8
ν_6 (COH–CO деф.)	1224.3	1227.0	1220.4 1217.4	
tt-2 $(HCOOH)_2$				
ν_3 (C=O вал.)	1754.0	1747.9	1745.1	1741.4
ν_6 (COH–CO деф.)	1130.2	1131.5	1128.0	1123.0
ν_9 (COH торс.)	661.1	657.9	656.5	653.1
tt-3 $(HCOOH)_2$				
ν_3 (C=O вал.)	1770.9	1764.9		
ν_6 (COH–CO деф.)	1117.3	1114.8	1112.5	

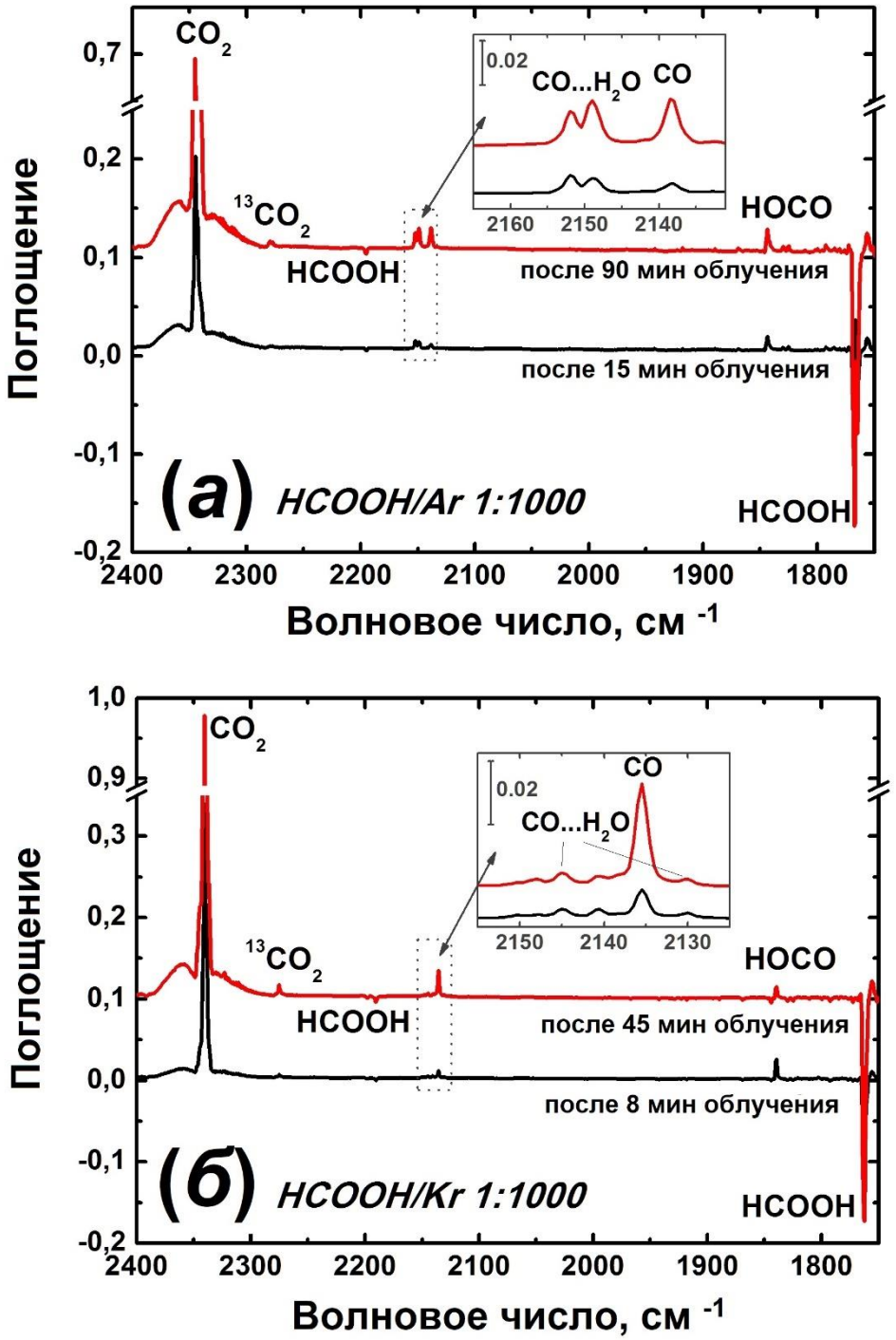

Рисунок 4.1 – Разностные ИК-спектры, демонстрирующие результат облучения рентгеновским излучением образцов (*а*) HCOOH/Ar и (*б*) HCOOH/Kr.

4.1.2 Кинетика расходования HCOOH и накопления продуктов радиолиза

Кинетика расходования молекул HCOOH при радиолизе систем HCOOH/Ng изображена на рисунке 4.2.

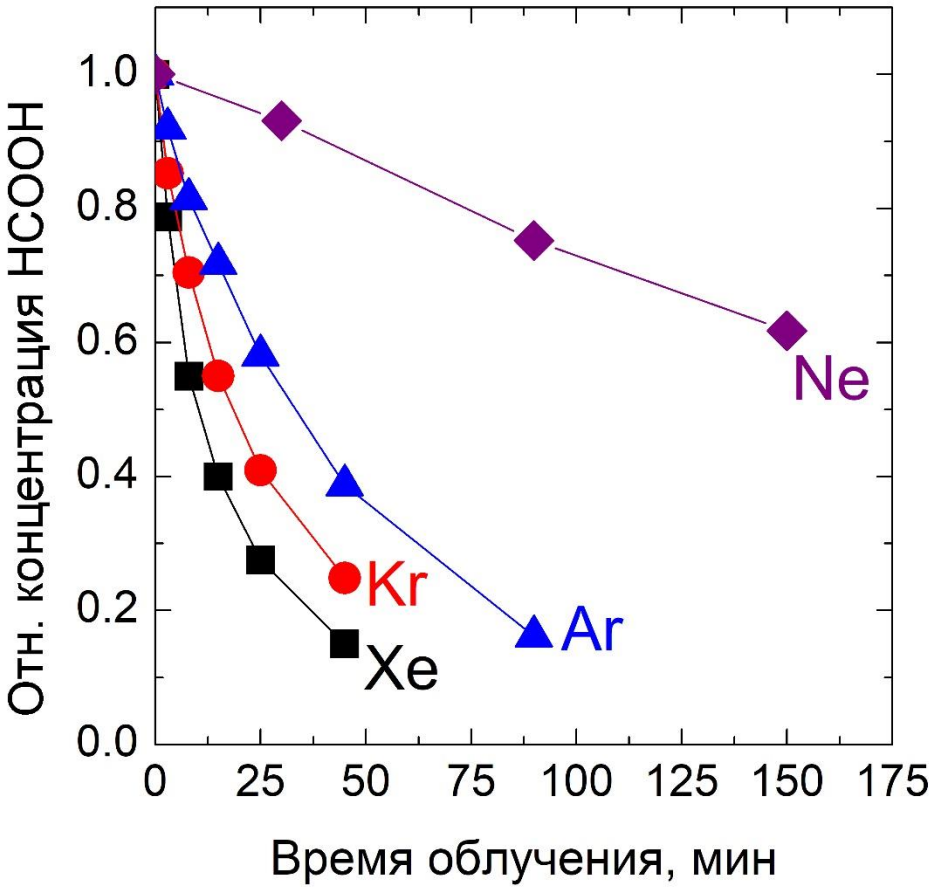

Рисунок 4.2 – Эффективность разложения молекул HCOOH в зависимости от времени облучения для различных матриц благородных газов.

Как видно из рисунка 4.2, скорость радиационно-индуцированного разложения HCOOH сильно зависит от матричного материала. Так, в “тяжёлых” матрицах (криптон и ксенон) даже относительно непродолжительное облучение (~30 мин) приводит к диссоциации более чем половины молекул муравьиной кислоты, в то время как в матрицах аргона и неона радиолиз HCOOH протекает заметно медленнее. Такое выраженное различие в скорости радиационно-индуцированного разложения HCOOH в различных матрицах благородных газов понятно из общих качественных соображений. Рентгеновское излучение поглощается преимущественно атомами матрицы, а не изолированными молекулами, поэтому мощность дозы зависит от материала матрицы. Для используемого в данной работе рентгеновского излучения эффективная энергия составляет 20 кэВ, так что поглощение преимущественно происходит по механизму

фотоэффекта, для которого атомное сечение поглощения примерно пропорционально Z^4, а массовый коэффициент поглощения – Z^3 (Z – атомный номер). Тем не менее, количественная интерпретация не вполне однозначна. Используя дозиметрические данные для различных матриц благородных газов (см. раздел 2.3), можно представить кинетические зависимости, изображённые на рисунке 4.2, в виде зависимостей эффективности расходования HCOOH от абсолютной величины поглощённой дозы (см. рисунок 4.3). При этом количество HCOOH представляют не в мольной, а в массовой концентрации, так как поглощённая доза нормируется на единицу массы.

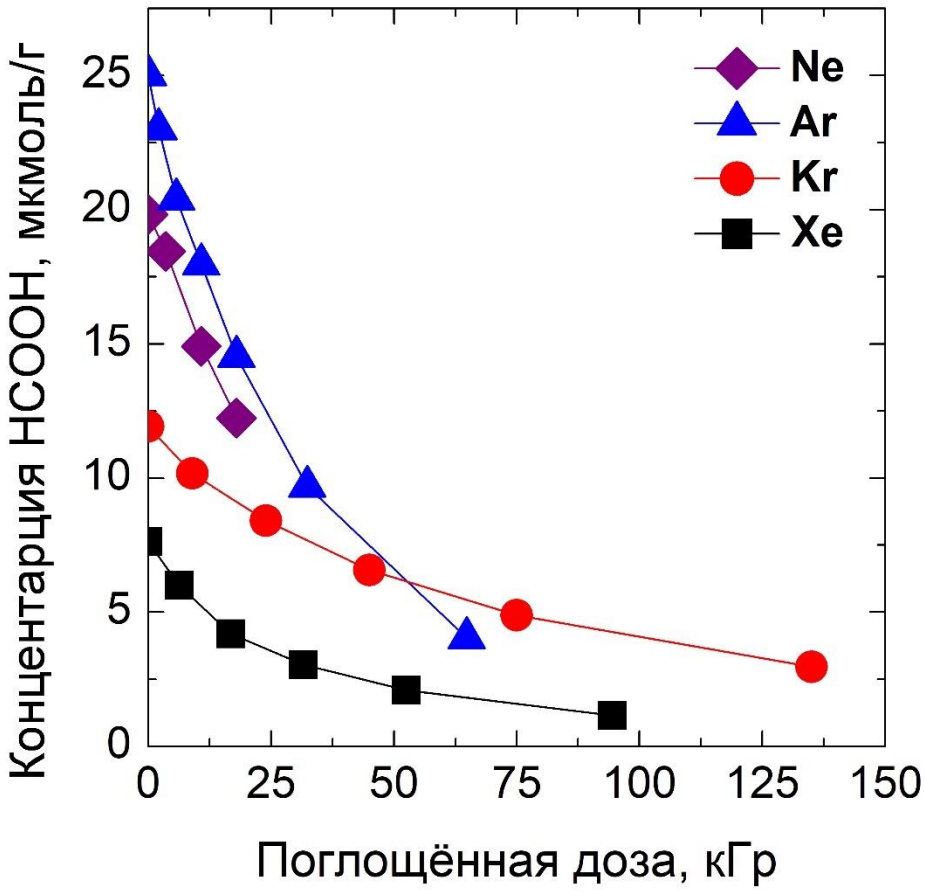

Рисунок 4.3 – Расходование молекул HCOOH при радиолизе в матрицах благородных газов в зависимости от поглощённой дозы излучения.

Наклон начального участка зависимостей, изображённых на рисунке 4.3, характеризует величины радиационно-химических выходов расходования молекул HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов. Представленные

графики могут свидетельствовать о том, что в случае неона и аргона наблюдаемый выход расходования примерно вдвое выше, чем в случае криптона и ксенона. Однако, как обсуждалось в разделе 2.3, ввиду неравномерности распределения дозы в криптоне и ксеноне, эффективная мощность дозы в этих матрицах на самом деле несколько ниже, чем оценки, полученные с использованием упрощённого подхода. Это значит, что наблюдаемые радиационно-химические выходы расходования HCOOH в криптоне и ксеноне несколько занижены относительно реальных значений. С учётом этого можно предположить, что эффективность радиационно-индуцированного расходования HCOOH сопоставима в различных матрицах твердых благородных газов.

Для того, чтобы исключить подобные неопределённости при количественном сравнении эффективностей образования различных продуктов радиолиза HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов, можно использовать зависимости в инвариантных координатах, т.е. зависимости относительных концентраций продуктов радиолиза от степени конверсии HCOOH. По сути, такой подход позволяет судить о том, какая доля молекул HCOOH диссоциирует с образованием того или иного продукта. Полученные зависимости представлены на рисунке 4.4. Относительная концентрация продуктов радиолиза определялась путём интегрирования соответствующих полос поглощения в ИК-спектре. При этом необходимо учитывать, что значения абсолютных интенсивностей полос поглощения различны для различных молекул. Так как измеряется относительная концентрация, то достаточно знать соотношения абсолютных интенсивностей для разных полос поглощения. Из литературы известно, что соотношение $A(CO_2)/A(CO) \approx 10$ для полос поглощения, отвечающим валентным колебаниям C=O [156, 186]. При этом, общее содержание CO оценивалось по интегрированию суммарного сигнала от CO и $CO\cdots H_2O$ в предположении, что комплексообразование с молекулой H_2O не приводит к большому изменению в интенсивности перехода (это подтверждают данные квантово-химических расчётов [186]). Так как для радикала *транс*-HOCO нет данных об экспериментально определённых интенсивностях полос поглощения, использовали результаты квантово-химических расчётов высокого уровня, опубликованные в литературе [123], из которых можно оценить $A(CO_2)/A(HOCO) \approx 3$ (также для валентных колебаний C=O).

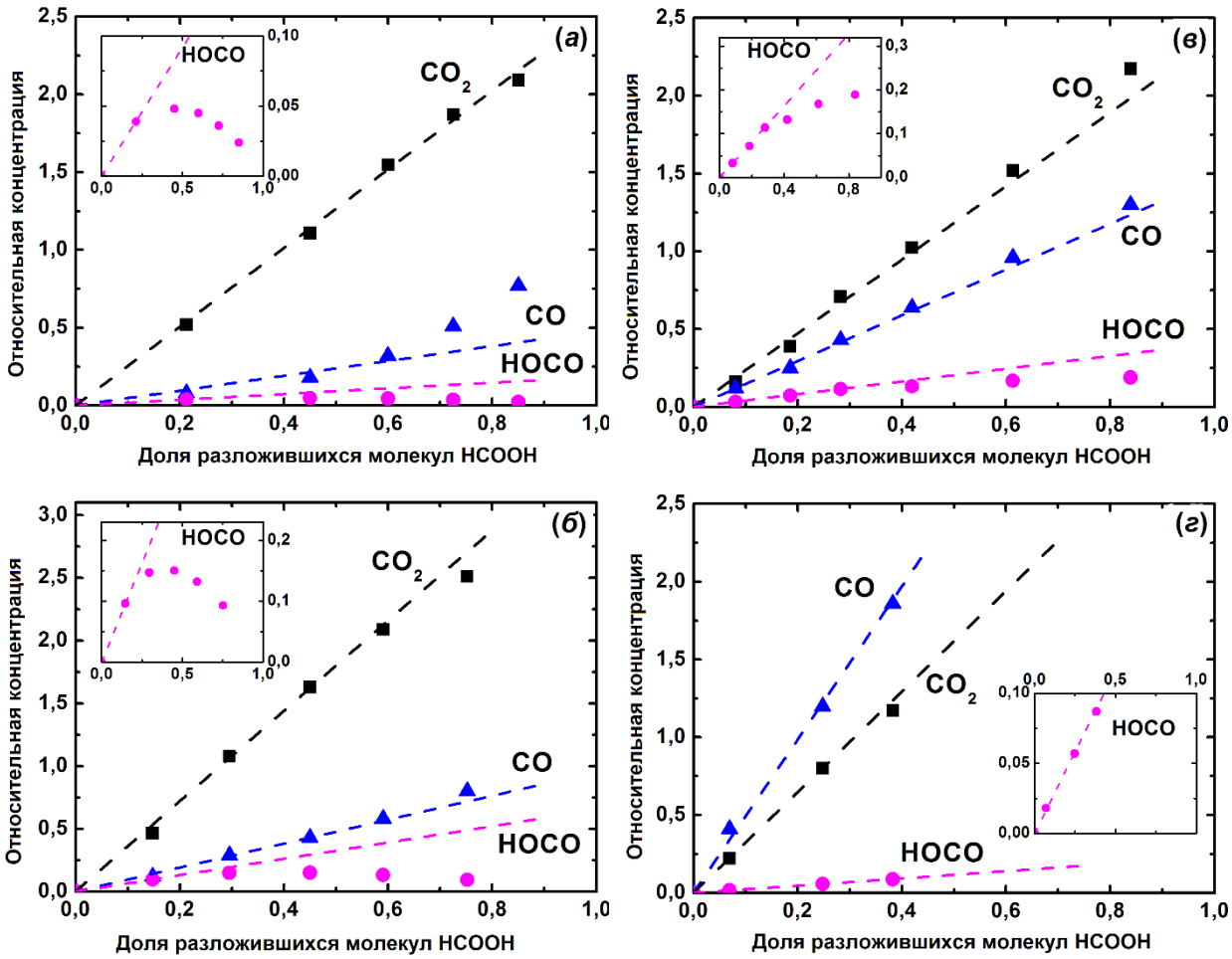

Рисунок 4.4 – Накопление продуктов радиолиза HCOOH в низкотемпературных матрицах (*а*) Xe, (*б*) Kr, (*в*) Ar и (*г*) Ne. Относительные концентрации CO_2, CO и HOCO определялись путём интегрирования соответствующих полос поглощения в области ИК-спектра, отвечающей валентным колебаниям C=O, с учётом пропорциональности абсолютных коэффициентов поглощения ($A(CO_2)/A(HOCO)/A(CO) \approx 10/3/1$).

Накопление различных продуктов радиолиза (CO_2, CO, HOCO) характеризуется различными кинетическими зависимостями, изображёнными в инвариантных координатах. В этих координатах накопление всех продуктов должно характеризоваться строго линейными зависимостями при отсутствии вторичных радиационно-индуцированных процессов. Следовательно, отклонение от линейности очевидно указывает на наличие вторичных радиационно-индуцированных процессов в исследуемых системах. Важно отметить, что по наклону начального участка приведённых зависимостей можно судить о

соотношении каналов радиолиза, приводящих к образованию каждого из продуктов в различных матрицах. Так, из рисунка 4.4 следует, что соотношение каналов образования CO_2 и CO сильно зависит от матрицы и монотонно увеличивается в ряду Ne-Ar-Kr-Xe. Интерпретация вышеупомянутых наблюдений приводится в разделе 4.2.

4.2 Обсуждение механизмов радиолиза HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов

4.2.1 Сравнение радиолиза и фотолиза молекул HCOOH в условиях матричной изоляции

Сопоставляя результаты по радиолизу и УФ-фотолизу (литературные данные [156, 181]) HCOOH в матрицах благородных газов, следует отметить два принципиальных наблюдаемых отличия. Прежде всего, при радиолизе HCOOH обнаруживается образование радикала HOCO, который не наблюдался в фотохимических экспериментах [156, 181]. Вообще говоря, образование HOCO может происходить как при непосредственной диссоциации молекулы HCOOH по каналу (*4.1*), так и за счёт вторичных процессов. Действительно, как обсуждалось в главе 3, радикал HOCO является одним из продуктов радиационно-химической эволюции комплекса $CO\cdots H_2O$, а такой комплекс образуется при первичной диссоциации HCOOH по каналу (*4.2*).

$$HCOOH \rightsquigarrow HOCO + H \qquad (4.1)$$

$$HCOOH \rightsquigarrow CO + H_2O \text{ (или } CO\cdots H_2O) \qquad (4.2)$$

Однако, если бы при радиолизе систем HCOOH/Ng образование радикала HOCO происходило исключительно за счёт вторичных радиационно-индуцированных процессов (т.е. только по каналу: $HCOOH \rightsquigarrow CO\cdots H_2O \rightsquigarrow HOCO$), кинетика накопления этого продукта характеризовалась бы индукционным периодом. Из рисунка 4.4 видно, что индукционный период при накоплении HOCO отсутствует, что позволяет заключить, что при радиолизе HCOOH реализуется канал (*4.1*). Отметим, что при исследованиях фотолиза HCOOH в газовой фазе канал (*4.1*) ранее наблюдали [168, 169] и относили к диссоциации из электронно-возбуждённого

состояния T_1 (подробнее – см. раздел 1.3). Для диссоциации HCOOH в твёрдой фазе канал (*4.1*) ранее не был обнаружен.

Заметим, что результаты данного исследования свидетельствуют о том, что канал (*4.1*) не является основным, но отчётливо наблюдается во всех матрицах благородных газов. Исходя из начальных участков кинетических зависимостей, представленных на рисунке 4.4, можно оценить вклад данного канала разложения HCOOH в различных матрицах благородных газов: ~3% в Ne, ~10% в Ar, ~12% в Kr и ~6% в Xe.

Второе принципиальное отличие в результатах радиолиза и фотолиза HCOOH в низкотемпературных матрицах заключается в соотношении каналов образования CO и CO_2. При фотолизе наблюдается сравнительно больший выход CO – соотношение выходов CO/CO_2 составляет ~5:1 (Ar), ~4:1 (Kr), ~0.7:1 (Xe) [156]. С другой стороны, при радиолизе, из данных настоящей работы можно получить (из наклонов начальных участков соответствующих кинетических кривых) следующие оценки для соотношения выходов CO/CO_2: ~1.5:1 (Ne), ~0.6:1 (Ar), ~0.3:1 (Kr) и ~0.2:1 (Xe). Таким образом, в случае радиолиза диссоциация HCOOH с образованием CO_2 является превалирующим каналом для всех матриц, кроме неона. Зависимость соотношения выходов CO_2/CO от матрицы и конверсии HCOOH (по сути, конверсия HCOOH коррелирует с продолжительностью облучения) представлена на рисунке 4.5.

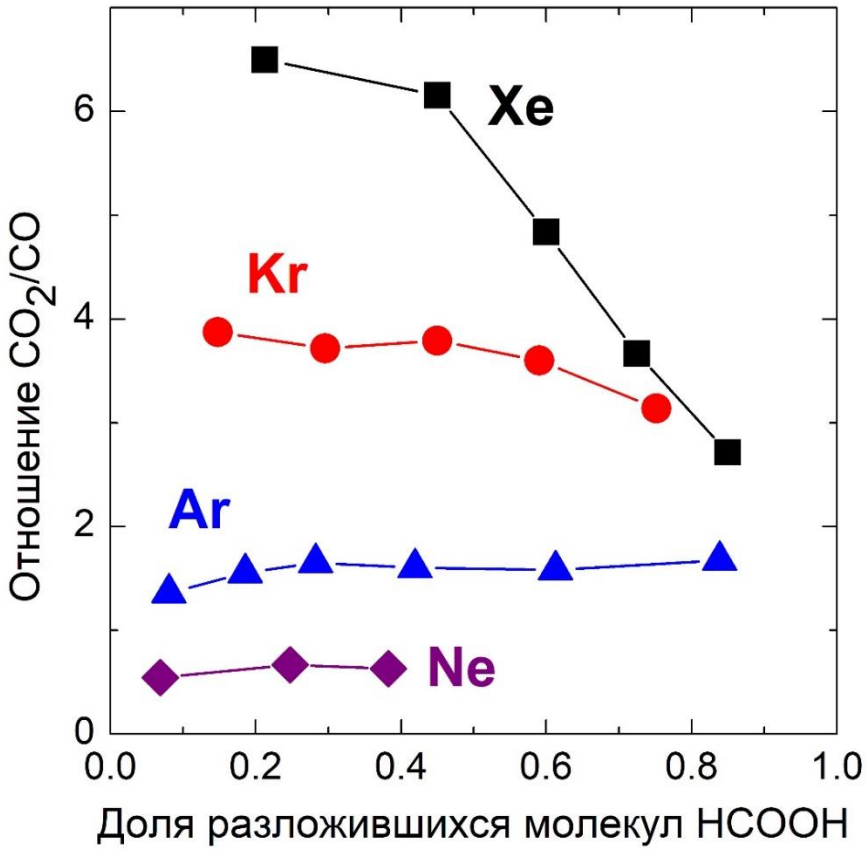

Рисунок 4.5 – Влияние матричного материала и продолжительности облучения на соотношение каналов образования CO_2 и CO при радиолизе HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов.

Для понимания природы различия в процессах радиолиза и фотолиза HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов следует обсудить принципиальные отличия в механизмах соответствующих первичных процессов.

УФ-фотолиз приводит к прямому электронному возбуждению изолированных молекул HCOOH. При воздействии фотонов с длиной волны 193 нм происходит заселение нижнего синглетного электронно-возбуждённого состояния (S_1), и диссоциация из этого состояния преимущественно приводит к образованию CO [156]. Образования триплетных электронно-возбуждённых состояний при прямом оптическом возбуждении не происходит, так как это крайне маловероятный процесс ввиду спинового запрета. Однако заселение триплетных состояний возможно за счёт интеркомбинационной конверсии, которая может эффективно протекать в матрицах с высоким Z (прежде всего – в ксеноне) за счёт усиления спин-орбитального взаимодействия. К примеру, сравнительно высокий выход CO_2 при УФ-фотолизе

HCOOH в Xe авторы работы [156] интерпретируют как свидетельство диссоциации из триплетного электронно-возбуждённого состояния (возможно, T_2), заселение которого происходит за счёт эффекта внешнего тяжёлого атома. Иными словами, протекание реакций (*4.2*) и (*4.3*) при УФ-фотолизе HCOOH в низкотемпературных матрицах объясняют диссоциацией из различных по мультиплетности электронно-возбуждённых состояний. При этом в случае фотолиза не наблюдается образование HOCO, из чего можно заключить, что эти электронно-возбуждённые состояния не приводят к диссоциации по каналу (*4.1*).

$$HCOOH \rightsquigarrow CO_2 + H_2 \text{ (или } CO_2 \cdots H_2) \qquad (4.3)$$

При радиолизе HCOOH в условиях матричной изоляции механизм первичных процессов существенно иной. Общие закономерности радиолиза молекул в условиях матричной изоляции подробно рассмотрены в литературе [254–257]. Главной отличительной чертой является то, что ионизирующее излучение поглощается практически исключительно (>99.9%) матричным материалом, а не изолированными молекулами. Активация изолированных молекул происходит за счёт передачи заряда и возбуждения. Таким образом, при радиолизе весьма существенен вклад первичных ионных процессов и может происходить заселение оптически недостижимых электронно-возбуждённых состояний. Формальную схему радиационно-индуцированных процессов для системы HCOOH/Ng можно записать реакциями (*4.4*)–(*4.11*).

$$Ng \rightsquigarrow Ng^+, Ng^*, e^- \qquad (4.4)$$

$$Ng^+ + HCOOH \rightarrow HCOOH^+ + Ng \qquad (4.5)$$

$$Ng^* + HCOOH \rightarrow HCOOH^* + Ng \qquad (4.6)$$

$$HCOOH^+ + e^- \rightarrow HCOOH^{**} \qquad (4.7)$$

$$HCOOH + e^- \rightarrow [HCOOH]^- (?) \rightarrow \text{продукты?} \qquad (4.8)$$

$$HCOOH^+ \rightarrow \text{продукты} \qquad (4.9)$$

$$HCOOH^* \rightarrow \text{продукты} \qquad (4.10)$$

$$HCOOH^{**} \rightarrow \text{продукты} \qquad (4.11)$$

Обозначения X^* и X^{**} соответствуют электронно-возбуждённым состояниям (безотносительно спиновой мультиплетности), причём X^{**} используется для обозначения электронно-возбуждённых молекул, образовавшихся при ион-электронной рекомбинации. Важно подчеркнуть, что реакция (*4.4*) описывает как результат первичного поглощения фотона ионизирующего излучения, так и результат взаимодействия с вторичными электронами (в случае рентгеновского излучения с эффективной энергией 20 кэВ каждый первичный фотон индуцирует, в конечном счёте, ~10^3 вторичных электронов). Реакции (*4.5*) и (*4.6*) соответствуют процессам передачи “дырки” и электронного возбуждения. Процесс передачи “дырки” определяется разницей в потенциалах ионизации (ΔПИ) для атома матрицы и изолированной молекулы (т.е. молекула служит акцептором “дырки”). Согласно литературным данным [254–257], процесс передачи “дырки” эффективно протекает при ΔПИ ≥ 1.5 – 2.0 эВ. ПИ(HCOOH) = 11.33 эВ [170, 171], так что передача “дырки” должна эффективно протекать в матрицах неона, аргона и криптона (значения ПИ – 21.56, 15.76 и 14.0, соответственно [258]). ПИ(Xe) = 12.13 эВ, так что в случае матрицы ксенона ситуация с переносом “дырки” неоднозначна.

Реакция (*4.8*) формально описывает взаимодействие молекул HCOOH с низкоэнергетическими избыточными электронами. Роль этого канала при радиолизе HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов, на самом деле, спорная. С одной стороны, молекулы HCOOH, не имея собственного сродства к электрону [259], скорее всего не могут захватывать термализованные электроны в неполярных средах с низкой поляризуемостью (аналогично ситуации, известной для других карбонильных соединений [260]). Действительно, в данной работе не было обнаружено свидетельств стабилизации анион-радикала $HCOOH^-$ в матрицах благородных газов. С другой стороны, нельзя исключить возможность диссоциативного захвата электрона при реакции молекул HCOOH с низкоэнергетическими, но нетермализованными электронами. Подобные процессы наблюдались в сверхтонких органических плёнках при облучении низкоэнергетическими электронами [261], однако о заметном вкладе таких процессов при радиационно-химических превращениях в твёрдых матрицах благородных газов не сообщалось. В любом случае, в данной работе не было получено очевидных свидетельств образования анионных продуктов.

Судьба первичных катион-радикалов $HCOOH^+$ зависит от их избыточной энергии, которая определяется экзотермичностью процесса (*4.5*), т.е. величиной ΔПИ, упоминаемой выше. Как было показано ранее [254–256, 262], при ΔПИ > 5 эВ может протекать быстрая фрагментация органических катион-радикалов, образующихся при радиолизе соответствующих молекул в условиях матричной изоляции. Такая “горячая” фрагментация является конкурирующим процессом по отношению к ион-электронной рекомбинации, т.е. процессу (*4.7*), и эффективно протекает в матрицах аргона [254–256, 262]. В то же время, фрагментация первичных катион-радикалов в матрицах криптона менее эффективна, а в матрицах ксенона – практически отсутствует, что объясняется, с одной стороны, уменьшением ΔПИ, а с другой стороны – увеличением поляризуемости в ряду Ar-Kr-Xe (с увеличением поляризуемости матрицы облегчается релаксация избыточной энергии изолированной частицы) [256, 262]. Также было показано [262, 263], что эффективность “горячей” фрагментации первичных катион-радикалов в матрице аргона зависит от их молекулярной структуры, и в некоторых случаях такая фрагментация не наблюдается даже при относительно больших величинах ΔПИ, что по-видимому связано с эффективным перераспределением энергии по колебательным модам частицы с последующей диссипацией энергии в кристаллической решётке матрицы. Так или иначе, можно ожидать высокую эффективность “горячей” фрагментации ионов $HCOOH^+$ в матрице неона (ΔПИ ≈ 10 эВ) и меньшую – в матрице аргона (ΔПИ ≈ 4.4 эВ). Действительно, в матрице Ne наблюдались слабые сигналы, которые можно отнести к стабилизации ионов $HOCO^+$, в то время как в других матрицах свидетельств стабилизации ионных фрагментов не было обнаружено. К тому же, хотя в наших экспериментах не удалось надёжно обнаружить образование фрагментов HCO^+ в матрице Ne, мы полагаем, что это может быть связано с тем, что соответствующие полосы поглощения просто недостаточно интенсивны для надёжного детектирования (напомним, общий выход разложения HCOOH в неоне сравнительно мал даже при длительных временах облучения, а вклад канала ионной фрагментации вряд ли превышает 10%).

Исходя из вышеприведённых соображений, можно предположить, что наблюдаемые продукты радиолиза HCOOH в матрицах твёрдых благородных газов образуются преимущественно из электронно-возбуждённых состояний $HCOOH^*$ и

$HCOOH^{**}$, заселённых при передаче возбуждения от матрицы или при ион-электронной рекомбинации, соответственно. Реальный спектр возбуждённых состояний, заселяемых при радиолизе молекул в матрицах, неизвестен, однако можно утверждать, что, как передача возбуждения от матрицы, так и ион-электронная рекомбинация может приводить к образованию, в том числе, и электронно-возбуждённых состояний, которые не могут быть получены при прямом УФ-фотолизе изолированных молекул. В частности, спиновая мультиплетность "рекомбинационных" состояний определяется спиновой статистикой, так как ион-электронная рекомбинация происходит, преимущественно, для некореллированных ион-электронных пар (ввиду того, что и электрон, и "дырка" мигрируют в матрице на значительные расстояния – более десяти периодов кристаллической решётки). Для таких пар при статистической рекомбинации вероятность образования триплетных электронно-возбуждённых состояний в три раза выше, чем синглетных. Более того, при радиолизе молекул в низкотемпературных матрицах должно протекать заселение высших триплетно-возбуждённых состояний с энергией ~ ПИ, а такие состояния не могут заселяться за счёт интеркомбинационной конверсии из состояния S_1, заселяемого при УФ-фотолизе. Отметим здесь, что ключевая роль диссоциации из высших триплетных электронно-возбуждённых состояний предполагалась, например, при радиолизе бензола в матрице ксенона [264], где преимущественно наблюдали разрыв связи C–H (такой канал никогда не обнаруживали в процессах фотодиссоциации бензола в условиях матричной изоляции). Мы полагаем, что аналогичная интерпретация может быть применена и к образованию HOCO в результате радиолиза HCOOH в матрицах. Помимо непосредственной диссоциации HCOOH из высших триплетно-возбуждённых состояний, также возможна их релаксация к колебательно-возбуждённому состоянию T_1 с последующей диссоциацией. По данным квантово-химических расчётов [265, 266], барьер для диссоциации $HCOOH^* \rightarrow HOCO + H$ из состояния T_1 составляет 0.4 эВ. Соответствующие данные для высших триплетных состояний в литературе отсутствуют.

Высокий выход CO_2 при радиолизе HCOOH в матрицах благородных газов (по сравнению с УФ-фотолизом) можно объяснить тем, что при радиолизе вероятность заселения состояний T_2 заметно выше. Действительно, при фотолизе

такие состояния заселяются только за счёт интеркомбинационной конверсии, тогда как при радиолизе реализуются дополнительные механизмы: передача триплетных экситонов и ион-электронная рекомбинация. В дополнении к этому, вполне возможно, что CO_2 также образуется из высших синглетных состояний, которые не заселяются при прямом фотовозбуждении.

Предложенный механизм отчасти подтверждается результатами эксперимента с акцептором электрона, в качестве которого использовался фреон-11 ($CFCl_3$). При радиолизе системы HCOOH/$CFCl_3$/Kr наблюдалось замедление расходования молекул HCOOH в пять раз по сравнению с системой HCOOH/Kr, а качественный состав продуктов не изменился. Тем не менее, было обнаружено, что в присутствии акцептора электронов эффективность образования HOCO сильно подавляется, тогда как соотношение выходов CO_2/CO изменяется весьма незначительно (не более, чем на 20%). Зависимость выходов HOCO/CO в исследуемых системах представлена на рисунке 4.6.

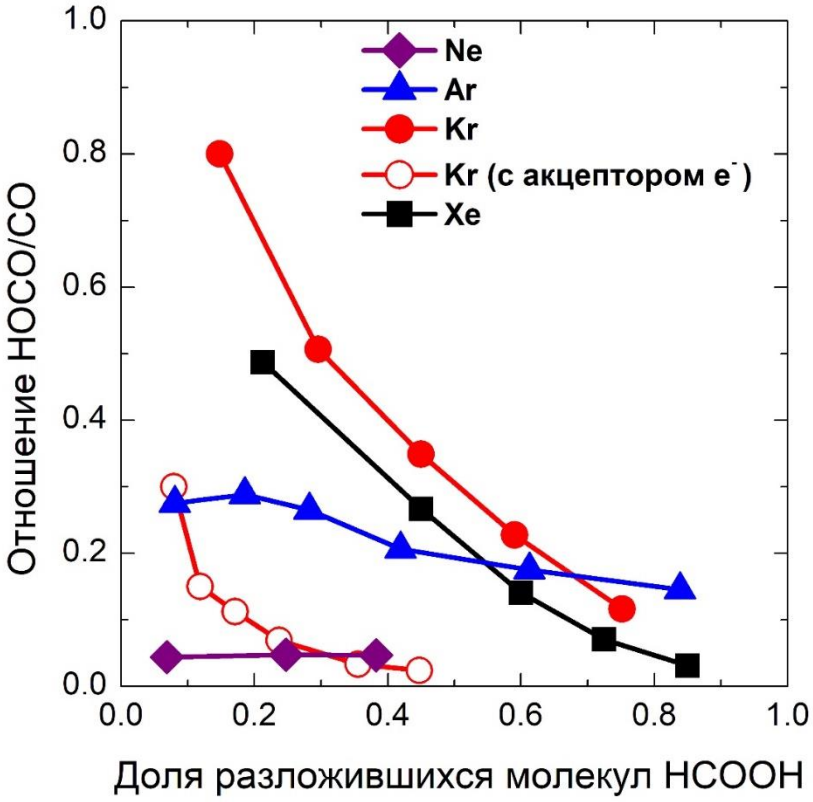

Рисунок 4.6 – Влияние матричного материала, присутствия акцептора электрона и продолжительности облучения на соотношение каналов образования HOCO и CO при радиолизе HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов.

Как правило, добавка акцептора электрона приводит к подавлению образования продуктов диссоциации, образующихся из рекомбинационных электронно-возбуждённых состояний, так как захват электрона акцептором подавляет процесс ион-электронной рекомбинации [254–256]. С другой стороны, в присутствии акцептора электронов должен наблюдаться высокий выход стабилизации ион-радикалов или продуктов их диссоциации [255–257, 262, 267]. Снижение скорости диссоциации HCOOH в присутствии акцептора электронов объясняется тем, что молекулы $CFCl_3$, изолированные в матрице, конкурируют за “дырки” и избыточные электроны, т.е. часть поглощённой энергии затрачивается на радиолиз фреона (продукты радиолиза $CFCl_3$ действительно обнаруживаются в спектре облучённых образцов). Заметное снижение выхода HOCO в присутствии акцептора электронов подтверждает предположение об образовании этого радикала из рекомбинационных состояний. Тем не менее, не вполне очевидными остаются два других наблюдения, полученных в эксперименте с добавкой фреона. Во-первых, не обнаруживается стабилизация ион-радикалов $HCOOH^+$, а во-вторых не наблюдается критического снижения выхода молекул CO_2, которые, предположительно, как и радикал HOCO, образуются из рекомбинационных электронно-возбуждённых состояний.

Можно предположить, что катион-радикалы $HCOOH^+$ не стабилизируются даже при подавлении реакции (*4.7*) ввиду того, что протекает депротонирование по реакции (*4.12*).

$$HCOOH^+ + 2Kr \rightarrow HCOO + Kr_2H^+ \qquad (4.12)$$

Аналогичные процессы наблюдали [256, 268] для других O-центрированных катион-радикалов в матрицах криптона и ксенона. К тому же, предполагается, что катион-радикалы с высокой кислотностью (например, CH_4^+, H_2O^+, CH_3OH^+) могут депротонироваться на матрицу даже в аргоне и потому стабилизируются только в наименее поляризуемой неоновой матрице [269]. Катион-радикал $HCOOH^+$ также наблюдался только в неоновой матрице [118], так что можно считать, что процесс (*4.12*) в криптоне весьма вероятен. В таком случае, образующийся

формилоксильный радикал HCOO не будет стабилизироваться из-за быстро протекающей реакции декарбоксилирования (*4.13*).

$$HCOO \rightarrow H + CO_2 \qquad (4.13)$$

Процесс (*4.13*), таким образом, является дополнительным каналом образования CO_2, что может объяснять тот факт, что не наблюдается значительного подавления образования CO_2 при радиолизе систем $HCOOH/CFCl_3/Kr$.

4.2.2 Влияние матрицы и роль вторичных радиационно-индуцированных реакций

Как было проиллюстрировано на рисунке 4.4 (а также рисунках 4.5 и 4.6), относительные выходы продуктов радиолиза HCOOH существенно различаются для матриц различных благородных газов. Так, для вклада канала образования радикалов HOCO наблюдается немонотонная зависимость: Ne < Ar ~ Kr > Xe. Таким образом, не наблюдается корреляции с атомным номером (Z), что подтверждает тот факт, что заселение электронно-возбуждённых состояний, диссоциация которых приводит к образованию HOCO, происходит не за счёт интеркомбинационной конверсии, а по другому механизму. Мы полагаем, что выходы HOCO в матрицах аргона и криптона соответствуют “нормальному” вкладу реакций из рекомбинационных состояний, в то время как значения для неона и ксенона ниже по разным причинам. Как уже обсуждалось выше, в матрице Ne образующийся катион-радикал $HCOOH^+$ обладает большой избыточной энергией (≈ 10 эВ), так что значительная доля таких частиц может распадаться быстрее, чем протекает процесс ион-электронной рекомбинации (*4.7*). С другой стороны, в случае матриц Xe, процесс образования $HCOOH^+$ по реакции (*4.5*) может быть неэффективным ввиду того, что ΔПИ < 1 эВ (см. обсуждение выше). Похожую ситуацию наблюдали при радиолизе молекул ацетилена (ПИ = 11.41 эВ [270]) в низкотемпературных матрицах Xe [271]. В таких системах протекает эффективная рекомбинация “дырок” Ng^+ и электронов с образованием синглетных и триплетных экситонов, а затем возбуждение передаётся с матрицы на изолированные молекулы. Такой перенос электронного возбуждения по каналу (*4.6*) в меньшей степени приводит к заселению высших триплетных состояний по сравнению с процессом (*4.7*). Это может быть

причиной менее эффективного образования радикала HOCO при радиолизе HCOOH в матрице Xe по сравнению с матрицами Ar и Kr. Также стоит упомянуть, что наблюдаемый выход HOCO в матрице Xe может оказаться ниже истинного значения из-за того, что в Xe происходит эффективное разложение HOCO даже при небольших временах облучения (см. рисунок 4.4 (*а*)).

В отличие от выхода радикала HOCO, соотношение каналов образования CO_2 и CO монотонно увеличивается в ряду Ne-Ar-Kr-Xe. По крайней мере, для Ar, Kr и Xe, такая тенденция ожидаема и согласуется с данными по УФ-фотолизу HCOOH; она объясняется эффектом внешнего тяжёлого атома, так как образование CO_2 происходит предположительно из триплетных электронно-возбуждённых состояний молекулы HCOOH. Тем не менее, относительный выход CO_2 при радиолизе во всех матрицах благородных газов выше, чем при УФ-фотолизе [156], что свидетельствует о дополнительном механизме. Как уже отмечалось выше, таким механизмом, по-видимому, является прямое заселение триплетных возбуждённых состояний HCOOH за счёт рекомбинационного процесса (*4.7*); причём этот процесс не зависит от величины Z для используемой матрицы и, очевидно, отсутствует при фотолизе. К тому же, меньшая эффективность процесса (*4.7*) в матрице Ne (см. обсуждение выше) объясняет сравнительно низкий выход CO_2 при радиолизе HCOOH в матрице Ne.

Также стоит прокомментировать наблюдаемые дозовые зависимости накопления продуктов радиолиза молекул HCOOH в различных матрицах благородных газов. Отклонения от линейности для зависимостей, представленных на рисунке 4.4 (напомним, конверсия HCOOH коррелирует с временем облучения, то есть с величиной поглощённой дозы), свидетельствуют о вкладе вторичных процессов. По сути, при больших временах облучения продукты радиолиза конкурируют с молекулами HCOOH в процессах переноса “дырки” и возбуждения. В матрице Ne, ввиду малой эффективной мощности дозы, наблюдается линейное накопление CO, CO_2 и HOCO (см. рисунок 4.4 (*г*)), то есть вторичные реакции не наблюдаются при малой степени конверсии молекул HCOOH. В матрицах Ar, Kr, и Xe при длительных временах облучения достигается 70–80% разложения молекул HCOOH, и из рисунка 4.3 видно, что происходит замедление расходования муравьиной кислоты при бóльших дозах. Обращая внимание на накопление

продуктов радиолиза в этих матрицах, можно заметить, что радикал HOCO является наиболее радиационно-чувствительным продуктом в исследуемых системах. Действительно, накопление HOCO ощутимо замедляется со временем в матрице Ar, а в матрицах Kr и Xe и вовсе проходит через максимум. Наиболее вероятный вторичный канал для радикала HOCO – декарбоксилирование по реакции (*4.14*) [117].

$$HOCO \rightarrow H + CO_2 \qquad (4.14)$$

Как уже отмечалось, накопление CO_2 и CO по-разному зависит от времени радиолиза в различных матрицах. Этот результат хорошо иллюстрирует рисунок 4.5. Соотношение выходов CO_2/CO со временем радиолиза практически не изменяется в матрицах Ne и Ar, слегка уменьшается в матрице Kr и сильно падает в матрице Xe. Это можно объяснить протеканием вторичных реакций. Как обсуждалось в подразделе 3.1.2, молекулы CO_2 в матрицах благородных газов претерпевают радиационно-индуцированную деградацию по каналу (*3.3*). Таким образом, этот процесс ведёт к одновременному увеличению выхода CO и уменьшению выхода CO_2 (а, следовательно, к существенному уменьшению величины CO_2/CO) при бóльших дозах. С другой стороны, образование CO_2 по реакции (*4.14*) может компенсировать этот эффект. Очевидно, реакция (*3.3*) доминирует в матрице Xe, так как там наблюдается высокий выход CO_2 и низкий выход HOCO в результате первичных процессов (*4.3*) и (*4.1*), соответственно. В матрице Kr уменьшение соотношения CO_2/CO наблюдается только при длительном радиолизе, то есть в этом случае реакции (*4.14*) и (*3.3*) эффективно конкурируют до тех пор, пока накопление HOCO не замедляется. В аргоновой матрице, по-видимому, реакция (*4.14*) протекает более эффективно, чем реакция (*3.3*), ввиду чего при длительном облучении можно заметить “положительное” отклонение от линейности на профиле накопления CO_2 (см. рисунок 4.4 (*в*)).

В заключение главы 4 хотелось бы отметить, что в настоящей работе нами были впервые исследованы процессы радиационно-индуцированного разложения молекул HCOOH в низкотемпературных матрицах благородных газов и обнаружено

протекание канала HCOOH ⇝ HOCO + H, ранее неизвестного в твёрдой фазе. Мы полагаем, что этот канал может играть существенную роль в процессах, происходящих в астрофизических льдах. Действительно, образование радикала HOCO по пути “сверху вниз”, т.е. за счёт деградации молекул HCOOH, может являться дополнительным механизмом по отношению к синтезу HOCO по пути “снизу вверх”, который наблюдался при радиационно-индуцированной химии в системах H_2O/CO_2 и H_2O/CO (см. главу 3). С другой стороны, полученные результаты и их сравнение с ранее опубликованными данными по УФ-фотолизу HCOOH в матрицах благородных газов представляют интерес для развития фундаментальных основ радиационной химии.

5 Конформационные превращения радикала HOCO

Как уже отмечалось ранее, карбоксильный радикал (HOCO) может существовать в виде двух конформеров: *транс*-HOCO и *цис*-HOCO. В принципе, конформация может определять некоторые специфические химические свойства молекул, так что исследование конформационных превращений радикала HOCO является важной задачей для понимания механизмов химических реакций с участием данной высокореакционной частицы.

Термодинамически менее стабильный конформер *цис*-HOCO был ранее получен и спектроскопически охарактеризован как в газовой фазе, так и в некоторых молекулярных низкотемпературных матрицах, в частности, N_2, CO и H_2O (подробнее – см. раздел 1.2). Однако, в фотохимических и радиационно-химических экспериментах с системами $H_2O/CO_2/Ng$, $H_2O/CO/Ng$ и $HCOOH/Ng$ (Ng = Ne, Ar, Kr, Xe), описанных в главах 3 и 4, наблюдалось образование и стабилизация только *транс*-HOCO. Отсутствие *цис*-HOCO в этих экспериментах, проведённых в матрицах твердых благородных газов, может объясняться тем, что *цис*-HOCO быстро превращается в *транс*-HOCO за счёт туннелирования атома водорода через торсионный барьер. Действительно, аналогичный процесс наблюдался для цис конформеров простейших карбоновых кислот (HCOOH и CH_3COOH), причём энергетический барьер процесса цис→транс изомеризации для этих молекул выше, чем для радикала HOCO [136, 185].

В настоящей главе описываются результаты проведённых исследований конформационных превращений радикала HOCO. Для стабилизации конформера *цис*-HOCO использовали низкотемпературную матрицу азота и изотопное замещение (дейтерирование). Такой подход позволил изучить цис↔транс изомеризацию под действием ИК-излучения, а также подтвердить предположение о превращении *цис*-HOCO в *транс*-HOCO за счёт туннелирования атома водорода. Соответствующие результаты опубликованы в работах [237, 272].

5.1 Получение конформеров H(D)OCO в низкотемпературных матрицах

Для получения радикалов HOCO в низкотемпературных матрицах применялся ВУФ-фотолиз комплекса $H_2O\cdots CO$ (подробнее о фотохимических

процессах в системе H_2O/CO – см. раздел 3.2). Комплексы $H_2O\cdots CO$ генерировали за счёт УФ-фотолиза молекул HCOOH, а в экспериментах с дейтерированием в качестве прекурсора использовали DCOOH. В азотных матрицах наблюдается образование как *цис*-HOCO, так и *транс*-HOCO, тогда как в матрицах аргона (как и в случае других благородных газов) – только *транс*-HOCO (см. рисунок 5.1). При этом в экспериментах с изотопным замещением было обнаружено, что оба конформера (*цис*-DOCO и *транс*-DOCO) могут образовываться как в азотных, так и в аргоновых матрицах. Из полученных результатов следует, что цис конформер радикала HOCO может быть стабилизирован за счёт сольватации в молекулярной матрице N_2, а также за счёт дейтерирования. Повторим, аналогичная ситуация характерна для цис конформеров простейших карбоновых кислот [273, 274].

Сравнение спектроскопических характеристик конформеров HOCO и DOCO приводится в таблице 5.1. Отметим, что результаты этих экспериментов позволили осуществить некоторые дополнительные спектроскопические отнесения, ранее неизвестные из литературных данных. В частности, за счёт использования селективной ИК-индуцированной изомеризации (см. подраздел 5.2.1) можно было надёжно идентифицировать весьма слабые сигналы в ИК-спектре, например, полосу поглощения ν_4 (*транс*-HOCO), для которой ранее ошибочно предполагалось перекрывание с интенсивным сигналом ν_4 (*цис*-HOCO) [119].

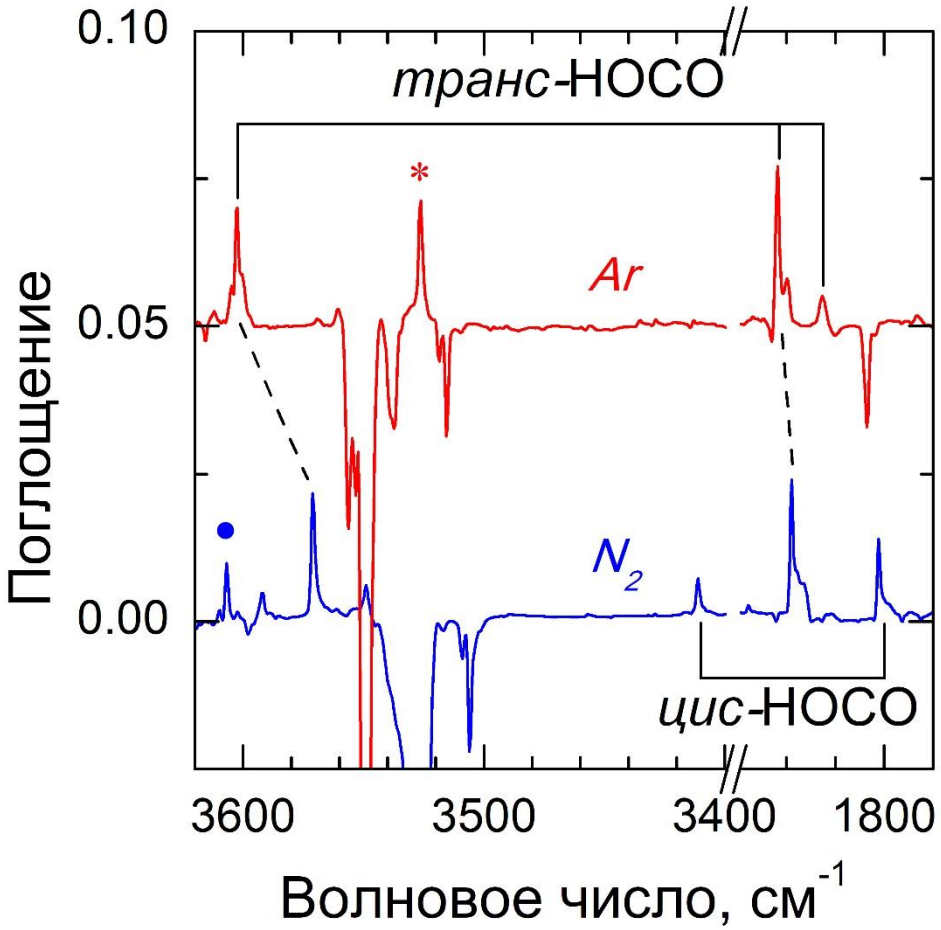

Рисунок 5.1 – Поглощения конформеров радикала HOCO в областях ИК-спектра, отвечающих валентным колебаниям O–H и C=O. Представлены разностные ИК-спектры образцов HCOOH/Ar и HCOOH/N_2, демонстрирующие результат последовательного фотолиза УФ- и ВУФ-излучением. Сигнал от комплекса OH···CO отмечен звёздочкой. Точкой отмечен сигнал от CO_2 ($2\nu_2+\nu_3$). “Отрицательные” поглощения соответствуют сигналам HCOOH.

Таблица 5.1 Максимумы ИК-полос поглощения ($см^{-1}$) конформеров радикалов HOCO и DOCO.[а]

Отнесение	Матрица N_2	Матрица Ar	Расчёт[б] [123]	Матрица N_2	Матрица Ar	Расчёт[б] [123]
	транс-HOCO			*цис*-HOCO		
ν_1 (O–H вал.)	3571.0 *3567 sh*	3604.8 3602.6 *3600 sh*	3641.0 (80.4)	3411.1 *3406 sh*		3452.3 (15.0)
$2\nu_4$	2125	2108.7	2089.0 (15.9)	2108.7		2073.9 (15.5)
ν_2 (C=O вал.)	1837.9 *1836 sh* *1833 sh*	1843.5 *1839.8* 1825.4	1862.0 (203.6)	1802.3 *1800 sh* *1797 sh*	-	1824.1 (276.8)
ν_3 (H–O–C деф.)	1241.4	1211.1 1208.8 *1205.6*	1212.7 (221.6)	-	-	1280.2 (0.9)
ν_4 (C–O вал.)	**1084.8**	1066 sh 1064.5	1052.0 (79.9)	1063.0 *1059 sh*	-	1042.4 (151.9)
ν_5 (O–C–O деф.)	-	-	616.0 (5.8)	**610.4** [в]	-	601.2 (28.4)
ν_6 (торс.)	**542.2**	-	475.4 (84.5)	**573.2**	-	540.2 (102.4)
	транс-DOCO			*цис*-DOCO		
ν_1 (O–D вал.)	2638.0	**2662.0** **2660.2**	2685.1 (48.0)	2522.3	**2531.2**	2551.6 (14.8)
$\nu_3 + \nu_4$	-	**1987.9**	1977.6 (12.6)	-	**2073.0**	2073.4 (9.4)
ν_2 (C=O вал.)	1828.3 *1825 sh* [в]	1841.8 *1838*	1859.8 (214.6)	1804.3	**1809.4** ***1805***	1827.5 (177.7)
ν_3 (D–O–C деф.)	1109.2	1092.6	1086.4 (229.9)	1140.7	**1127.7**	1123.1 (84.4)

Продолжение таблицы 5.1

Отнесение	Матрица N_2	Матрица Ar	Расчёт[б] [123]	Матрица N_2	Матрица Ar	Расчёт[б] [123]
	транс-DOCO			*цис*-DOCO		
ν_4 (C–O вал.)	**926.0** [в]	**907.2**	902.6 (10.7)	972.9	**957.0**	960.9 (75.7)

[а] Новые спектроскопические отнесения выделены полужирным шрифтом; курсивом выделены сигналы, соответствующие радикалам H(D)OCO, стабилизированным в нестабильных матричных сайтах (эти сигналы исчезают после отжигов матриц при 20 и 25 K для N_2 и Ar, соответственно; sh – плечо.

[б] В скобках приведены значения абсолютных коэффициентов поглощения.

[в] Предположительное отнесение.

5.2 ИК-индуцированная изомеризация

5.2.1 Селективные ИК-индуцированные взаимопревращения конформеров H(D)OCO

Известно, что под действием ИК-излучения может протекать изменение конформации в молекулах простейших карбоновых кислот (HCOOH и CH_3COOH) [183, 275]. В настоящей работе было обнаружено, что селективное ИК-возбуждение радикала HOCO также приводит к изменению конформации. На рисунке 5.2 проиллюстрирован результат воздействия монохроматического ИК-излучения на радикалы HOCO, изолированные в низкотемпературной матрице азота.

Так, при “накачке” на частоте 3571 $см^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям O–H в *транс*-HOCO, наблюдается превращение *транс*-HOCO в *цис*-HOCO (спектр (*а*) на рисунке 5.2). С другой стороны, при селективном возбуждении моды ν_1(*цис*-HOCO) происходит обратный процесс, то есть превращение *цис*-HOCO в *транс*-HOCO (спектр (*б*) на рисунке 5.2). Иными словами, наблюдаются конформационные взаимопревращения радикалов HOCO за счёт селективного возбуждения колебательной моды O–H. Этот результат, по сути, аналогичен известным наблюдениям для конформеров карбоновых кислот [183, 275], однако он является первым примером фотоиндуцированного “переключения” конформации в молекулярных системах с открытой электронной оболочкой.

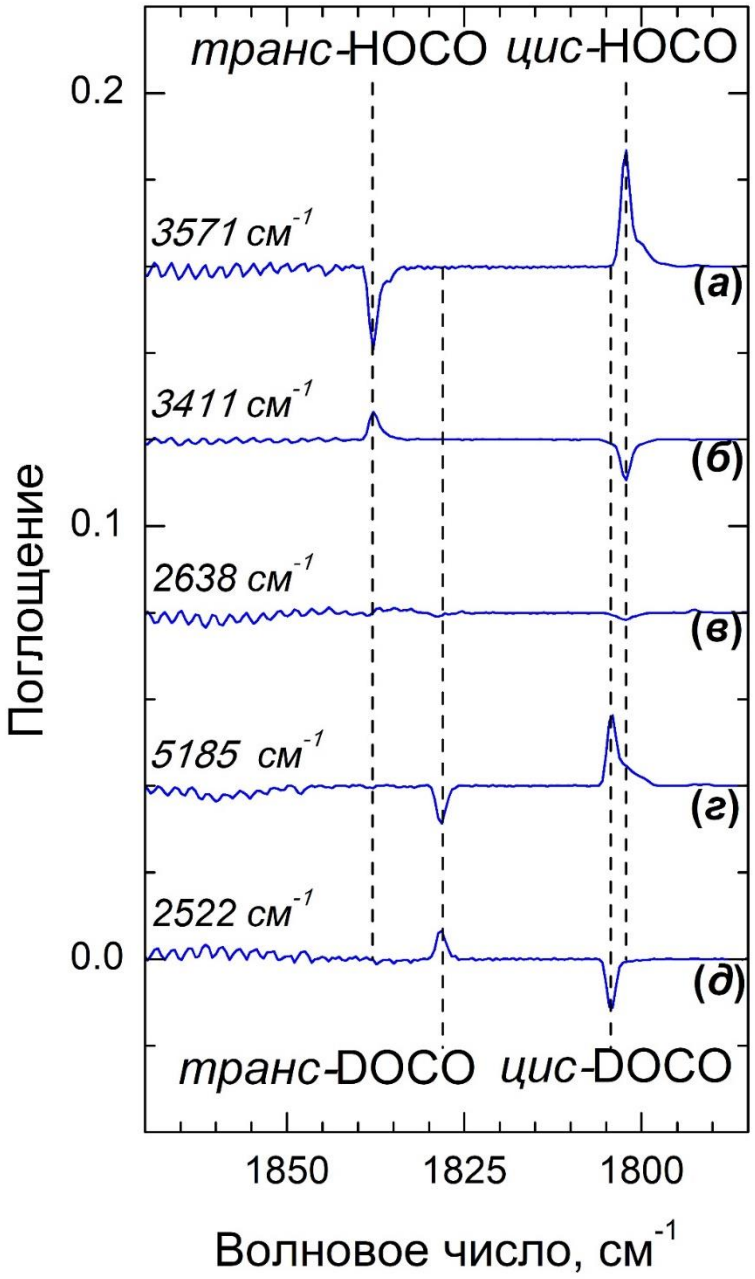

Рисунок 5.2 – ИК-фотоиндуцированные изменения конформации радикалов HOCO, изолированных в низкотемпературной матрице азота. Представлены разностные спектры, демонстрирующие результат “накачки” (*а*) основного тона O–$H_{вал.}$ колебаний *транс*-HOCO; (*б*) основного тона O–$H_{вал.}$ колебаний *цис*-HOCO; (*в*) основного тона O–$D_{вал.}$ колебаний *транс*-DOCO; (*г*) обертона O–$D_{вал.}$ колебаний *транс*-DOCO; (*д*) основного тона O–$D_{вал.}$ колебаний *цис*-DOCO. Частоты излучения, использованного для соответствующих “накачек” приведены на рисунке. Все спектры были зарегистрированы непосредственно после ИК-фотолиза. Шум при бóльших волновых числах обусловлен границей пропускания фильтра ИК-излучения, использованного в экспериментах.

Важно подчеркнуть, что, согласно данным квантово-химических расчётов [136], энергетический барьер для процессов (*5.1*) и (*5.2*) составляет ~2900 и ~2300 $см^{-1}$, соответственно; то есть, энергии ИК-фотонов, возбуждающих колебательную моду O–H (3411 и 3571 $см^{-1}$ для *цис*-HOCO и *транс*-HOCO, соответственно) достаточно для активации соответствующих конформационных превращений.

транс-H(D)OCO → *цис*-H(D)OCO (*5.1*)

цис-H(D)OCO → *транс*-H(D)OCO (*5.2*)

При возбуждении колебательной моды ν_1(*транс*-DOCO) не наблюдается конформационного превращения (см. спектр (*в*) на рисунке 5.2). Однако, превращение *транс*-DOCO в *цис*-DOCO происходит при возбуждении обертона валентных колебаний O–D (см. спектр (*г*) на рисунке 5.2). Обратный же процесс, то есть, *цис*-DOCO → *транс*-DOCO, протекает при возбуждении основного тона ν_1(*цис*-DOCO). Эти наблюдения отлично согласуются с предсказанными величинами энергетических барьеров для соответствующих конформационных превращений (см. выше). Действительно, энергии ИК-фотонов, возбуждающих колебательную моду O–D (2522 и 2638 $см^{-1}$ для *цис*-DOCO и *транс*-DOCO, соответственно), достаточно для активации процесса (*5.2*), но недостаточно для активации процесса (*5.1*). Очевидно при этом, что энергии ИК-фотонов, возбуждающих обертон колебаний O–D (~5185 $см^{-1}$ для *транс*-DOCO), достаточно для активации процесса (*5.1*).

Интересно отметить, что в аргоновой матрице после ИК-фотолиза на частоте 3603 $см^{-1}$ (соответствует возбуждению колебательной моды O–H радикала *транс*-HOCO) не удаётся экспериментально детектировать появление *цис*-HOCO, тогда как ИК-индуцированные превращения конформеров DOCO наблюдаются как в азотной, так и в аргоновой матрицах. Эти наблюдения, по-видимому, указывают на крайне короткое время жизни *цис*-HOCO в матрице аргона, что не позволяет детектировать этот конформер экспериментально.

Наконец, важно упомянуть, что ИК-фотоиндуцированная изомеризация HOCO при селективном возбуждении колебательной моды O–H (или O–D)

протекает с высокой эффективностью – наблюдается практическая полная конверсия (как цис → транс, так и транс → цис) после нескольких минут фотолиза монохроматическим ИК-излучением. Однако наблюдаемая эффективность превращения *транс*-DOCO → *цис*-DOCO, активируемого возбуждением обертона колебаний O–D, значительно (более, чем на порядок) ниже из-за низкой интенсивности полосы поглощения $2\nu_1$(*транс*-DOCO).

5.2.2 Фотостационарный режим в реакции транс-HOCO ⇄ цис-HOCO под действием широкополосного ИК-излучения

Было обнаружено, что конформационные превращения радикалов HOCO могут протекать не только при фотолизе монохроматическим ИК-излучением, но и под действием широкополосного ИК-излучения спектрометра. Так, в азотной матрице после полной конверсии *цис*-HOCO → *транс*-HOCO, достигаемой за счёт селективного ИК-возбуждения, с течением времени в ИК-спектре образцов можно наблюдать уменьшение интенсивности сигналов *транс*-HOCO с одновременным ростом полос поглощения *цис*-HOCO. Противоположный эффект наблюдается после полной конверсии *транс*-HOCO → *цис*-HOCO: со временем количество цис конформера уменьшается, а количество транс конформера увеличивается. Результаты кинетических измерений изменения относительных концентраций *цис*-HOCO и *транс*-HOCO под действием широкополосного ИК-излучения спектрометра представлены на рисунке 5.3.

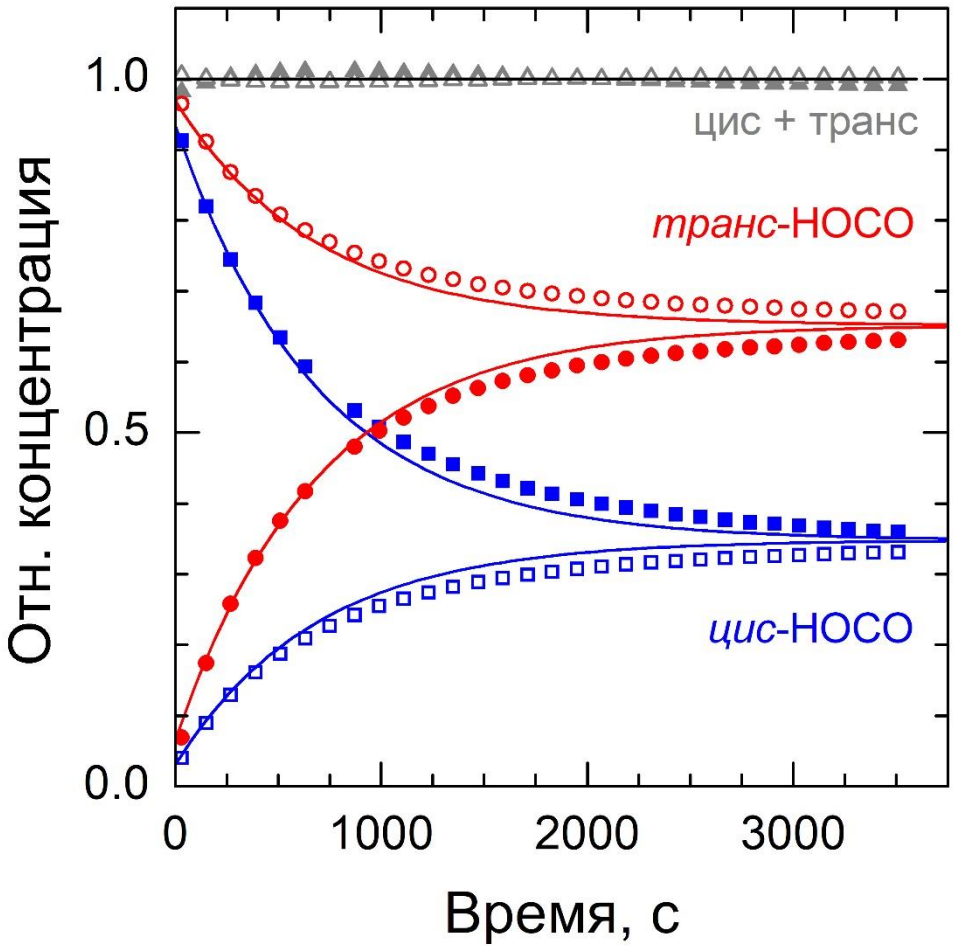

Рисунок 5.3 – Кинетика конформационных превращений радикалов HOCO в низкотемпературной матрице азота под действием широкополосного ИК-излучения спектрометра (измерения при температуре 4.5 K). Перед началом измерений образцы содержали только *цис*-HOCO или только *транс*-HOCO (соответствующие данные представлены “закрашенными” или “проколотыми” символами, соответственно). Проведённые линии соответствуют аппроксимации экспериментальных данных с помощью кинетических уравнений для обратимой реакции.

Кинетические кривые свидетельствуют о достижении фотостационарного режима в течение часа. Это означает, что широкополосное ИК-излучение одновременно стимулирует цис→транс и транс→цис изомеризацию радикалов HOCO, и эти процессы находятся в равновесии. Стационарные концентрации *цис*-HOCO и *транс*-HOCO не зависят от концентрации каждого из конформеров к началу измерений. Суммарная концентрация радикалов HOCO не изменяется с

течением времени. Полученные кинетические данные могут быть аппроксимированы экспоненциальными функциями в рамках кинетической схемы для обратимых химических реакций, что позволяет получить соотношение констант скорости: $k_{\text{цис}\rightarrow\text{транс}} / k_{\text{транс}\rightarrow\text{цис}} \approx 1.87$.

Так как $k_{\text{цис}\rightarrow\text{транс}} = I \times A_{\text{цис}} \times \varphi_{\text{цис}\rightarrow\text{транс}}$, а $k_{\text{транс}\rightarrow\text{цис}} = I \times A_{\text{транс}} \times \varphi_{\text{транс}\rightarrow\text{цис}}$ (где I – интенсивность излучения, A – коэффицент поглощения, а φ – квантовый выход фотопроцесса), то, используя $A_{\text{транс}} / A_{\text{цис}} \approx 1.78$ (определено из интегрирования полос поглощения ν_1(*транс*-HOCO) и ν_1(*цис*-HOCO)), можно получить оценку для соотношения квантовых выходов: $\varphi_{\text{цис}\rightarrow\text{транс}} / \varphi_{\text{транс}\rightarrow\text{цис}} \approx 3.3$. Иными словами, ИК-индуцированное превращение *цис*-HOCO в *транс*-HOCO протекает примерно в три раза эффективнее, чем обратный процесс. Важно подчеркнуть, что полученная оценка основывается на ряде допущений. Во-первых, предполагается, что ИК-индуцированная изомеризация происходит преимущественно за счёт возбуждения колебательной моды O–H. Это допущение вполне реалистично, так как частоты других фундаментальных колебаний в радикале HOCO заметно ниже (в энергетическом эквиваленте) барьеров конформационных превращений, а поглощения, отвечающие обертонам и комбинационным тонам, заметно ниже по интенсивности, чем полосы поглощения ν_1(HOCO). К тому же, интенсивность излучения глобара (источника ИК-излучения в спектрометре) резко падает в ближнем ИК-диапазоне. Во-вторых, допускается, что интенсивность источника излучения примерно одинакова на частотах, отвечающих колебательной моде O–H (3411 и 3571 см^{-1} для *цис*-HOCO и *транс*-HOCO, соответственно). Это также соответствует действительности, учитывая спектр излучения глобара. Наконец, также предполагается отсутствие или существенно низкая скорость “темновых” (т.е. протекающих без активации ИК-излучением) конформационных превращений. Хотя конверсия *цис*-HOCO в *транс*-HOCO может также происходить за счёт туннелирования атома водорода (см. раздел 5.3), этот процесс протекает гораздо медленнее по сравнению с ИК-фотоиндуцированной интерконверсией конформеров, так что третье допущение также можно считать оправданным.

Можно упомянуть, что аналогичный фотостационарный режим ранее наблюдали для конформационных превращений молекулы HONO в

низкотемпературной криптоновой матрице [276]. В этом случае было экспериментально определено, что $\varphi_{\text{цис}\rightarrow\text{транс}} / \varphi_{\text{транс}\rightarrow\text{цис}} \approx 14$.

Важно подчеркнуть, что для радикала DOCO в матрице азота широкополосное ИК-излучение спектрометра не приводит к фотостационарному режиму, а только ускоряет конверсию *цис*-DOCO в *транс*-DOCO (примерно в 25 раз по отношению к скорости туннелирования *цис*-DOCO → *транс*-DOCO, см. раздел 5.3). Такое различие в поведении для конформеров HOCO и DOCO, во-первых, полностью согласуется с тем фактом, что только цис → транс конверсия DOCO происходит при селективном возбуждении ν_1(DOCO), а во-вторых, экспериментально подтверждает наше допущение о том, что под действием широкополосного ИК-излучения спектрометра изомеризация радикала HOCO происходит преимущественно за счёт возбуждения колебательной моды O–H.

5.3. Превращение *цис*-HOCO → *транс*-HOCO за счёт туннелирования атома водорода

Взаимопревращения конформеров радикала HOCO, активируемые широкополосным ИК-излучением спектрометра, можно исключить за счёт “блокировки” высокочастотной части спектра, излучаемого источником. Это дает возможность получить дополнительную информацию о низкотемпературных “темновых” реакциях в исследуемой системе. В данной экспериментальной работе был использован ИК-фильтр, отсекающий излучение с $\nu > 1850$ см$^{-1}$. Использование такого фильтра, с одной стороны, позволяет детектировать в ИК-спектре несколько сравнительно интенсивных сигналов от радикалов HOCO и DOCO, прежде всего полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям C=O, а, с другой стороны, предотвращает ИК-индуцированные превращения конформеров H(D)OCO. Действительно, в экспериментах с использованием ИК-фильтра, после полной конверсии *цис*-HOCO → *транс*-HOCO не наблюдается уменьшения сигнала *транс*-HOCO с течением времени (в отличие от экспериментов без фильтра – см. подраздел 5.2.2). Тем не менее, было обнаружено, что превращение *цис*-HOCO → *транс*-HOCO медленно (в масштабе времени 10–20 часов) протекает в низкотемпературной матрице азота, как с установленным ИК-фильтром, так и “в темноте” (то есть при полной блокировке источника излучения спектрометра). Очевидно, что реакция с

энергией активации ~2300 см$^{-1}$ (≈ 27.5 кДж/моль) не может протекать надбарьерно при температуре 4.5 K, так что такое поведение, по-видимому свидетельствует о туннельном механизме. Для радикала DOCO также наблюдается “темновая” цис→транс конверсия, причём как в азотной, так и в аргоновой матрице.

Туннельные химические реакции характеризуются двумя специфическими особенностями – сильным кинетическим изотопным эффектом и низкотемпературным пределом скорости реакции. Ещё можно отметить, что для туннельной изомеризации простых карбоновых кислот в никзотемпературных матрицах обнаружено влияние матрицы на скорость туннельного процесса за счёт изменения величины барьера в различных матрицах [184]. Кинетика “темновых” превращений *цис*-H(D)OCO → *транс*-H(D)OCO, измеренная при температуре 4.5 K, представлена на рисунке 5.4. Кинетика убыли *цис*-HOCO и *цис*-DOCO в матрице азота свидетельствует о кинетическом изотопном эффекте k_H / k_D ≈ 5. Такая величина изотопного эффекта является весьма низкой для туннельного процесса. Например, для туннельной изомеризации *цис*-HCOOH(D) → *транс*-HCOOH(D) в низкотемпературной матрице аргона известен кинетический изотопный эффект k_H / k_D ≈ 10^3 [274]. Мы, однако полагаем, что сравнительно низкая величина кинетического изотопного эффекта является специфической для случая азотной матрицы, которая сильно стабилизирует *цис*-HOCO. Возможно, что туннельная изомеризация в матрице азота связана с локальной реорганизацией среды, которая не зависит от изотопного замещения и может в существенной степени маскировать кинетический изотопный эффект, характерный для элементарного акта. Иными словами, истинной координатой реакции, по-видимому, является не элементарное перемещение атома водорода, а сложная коллективная мода, включающая реорганизацию окружения, состоящего из молекул азота. Хотя туннельная изомеризация некоторых молекул, изолированных в низкотемпературной матрице азота, ранее наблюдалась, к сожалению, в литературе отсутствуют сведения о величинах кинетического изотопного эффекта в этих случаях.

Напомним, что *цис*-HOCO в матрице аргона не удаётся наблюдать даже после селективного ИК-возбуждения *транс*-HOCO, то есть в этом случае реакция *цис*-HOCO → *транс*-HOCO протекает чрезвычайно быстро. Действительно, измеренное время жизни ($\tau_{1/e}$) *цис*-CH_3COOH в аргоновой матрице составляет ~50 секунд [275],

а в случае *цис*-HCOOH в неоновой матрице – ~5 секунд [277]; в обоих случаях менее стабильные цис конформеры удавалось детектировать экспериментально. Таким образом, можно заключить, что $\tau_{1/e}$ для *цис*-HOCO в аргоновой матрице намного меньше 1 минуты. Так как измеренная величина $\tau_{1/e}$ для *цис*-DOCO в аргоновой матрице составляет ~1 час, можно утверждать, что в случае матрицы аргона k_H / k_D > 100. Сопоставляя величины теоретически предсказанных барьеров [136, 185] для *цис*-HOCO (~2300 см$^{-1}$), *цис*-HCOOH (~3200 см$^{-1}$) и *цис*-CH_3COOH (~2850 см$^{-1}$) с экспериментально измеренными величинами $\tau_{1/e}$ в аргоновой матрице (~420 секунд и ~50 секунд для *цис*-HCOOH и *цис*-CH_3COOH, соответственно) [184, 275], можно грубо оценить время жизни для *цис*-HOCO – ~3 секунды. Из такой оценки следует величина кинетического изотопного эффекта k_H / k_D ~ 10^3 для превращения *цис*-HOCO → *транс*-HOCO, протекающего в аргоновой матрице, которая хорошо согласуется с туннельной природой процесса. Важно подчеркнуть, что правомерность сопоставления карбоксильного радикала HOCO с карбоновыми кислотами HCOOH и CH_3COOH оправдывается тем, что структура C–O–H группы в этих молекулах примерно одинакова, а значит и барьеры для туннельной изомеризации, вероятно, имеют примерно одинаковую ширину.

Кинетические данные, представленные на рисунке 5.4, также демонстрируют сильное влияние матричного материала на скорость туннельной изомеризации *цис*-HOCO → *транс*-HOCO. Убыль *цис*-DOCO в матрице азота в 94 раза медленнее по сравнению с матрицей аргона. Основываясь на вышеупомянутой оценке времени жизни *цис*-HOCO в матрице аргона, можно получить что для *цис*-HOCO k_{Ar} / k_{N2} > 10^4 ($\tau_{1/e}$ = ~18 часов для *цис*-HOCO в матрице аргона), то есть имеет место чрезвычайно сильная стабилизация *цис*-HOCO в азотной матрице. Фактически, матричный эффект оказывается более существенным, чем эффект изотопного замещения. Механизм такой сильной стабилизации не до конца ясен. Возможно, что помимо специфических межмолекулярных взаимодействий *цис*-HOCO с молекулами азота, дополнительным стабилизирующим фактором также является локальная реорганизация среды, необходимая для протекания процесса туннельной изомеризации.

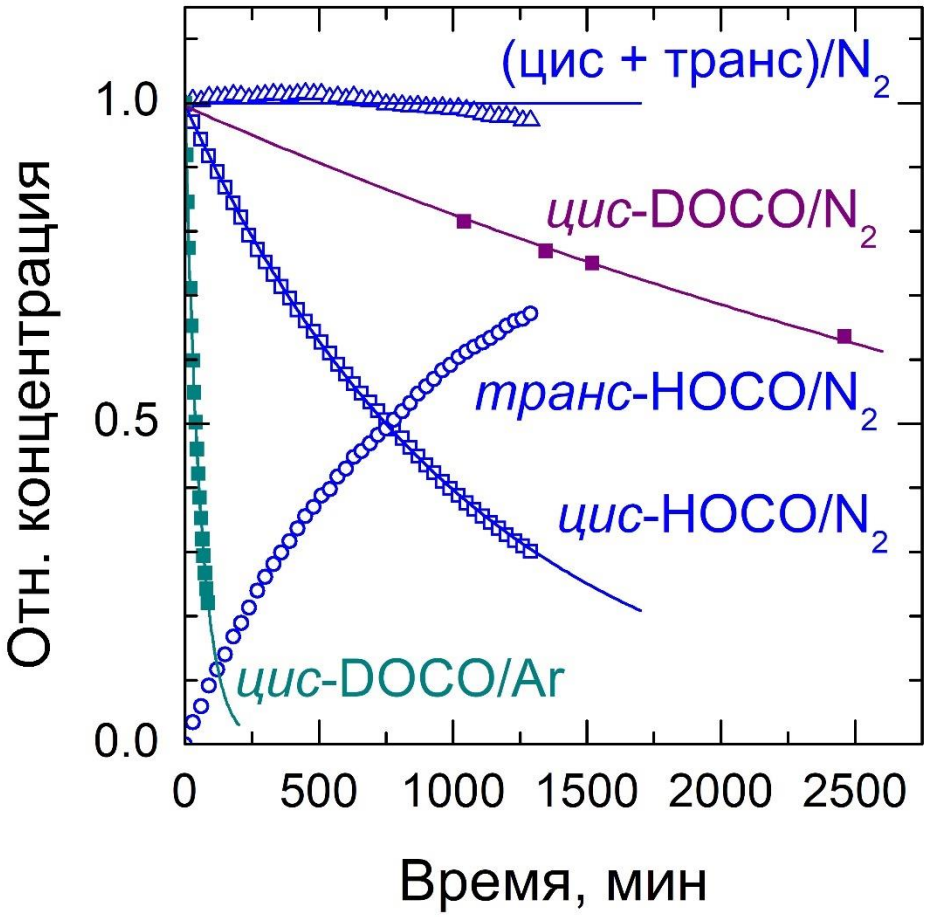

Рисунок 5.4 – Кинетика туннельных конформационных превращений радикалов HOCO и DOCO в низкотемпературных матрицах азота и аргона (измерения при температуре 4.5 K). Проведённые линии соответствуют аппроксимации экспериментальных данных с помощью кинетических уравнений для реакций первого порядка.

На основании измерения кинетики гибели *цис*-HOCO в азоте и *цис*-DOCO в аргоне при повышенных температурах были получены свидетельства низкотемпературного предела, которые однозначно подтверждают туннельный механизм конформационного превращения. Зависимости скорости реакций от температуры в аррениусовских координатах представлены на рисунке 5.5. Отметим, что увеличение скорости при повышенных температурах не является свидетельством “надбарьерного” протекания элементарной реакции, а, скорее всего, объясняется в рамках модели, учитывающей термическую активацию межмолекулярных колебаний среды [278]. Такое поведение характерно для

туннельных процессов в твёрдой фазе, и в частности для случая туннельной изомеризации простейших карбоновых кислот в низкотемпературных матрицах [184, 273].

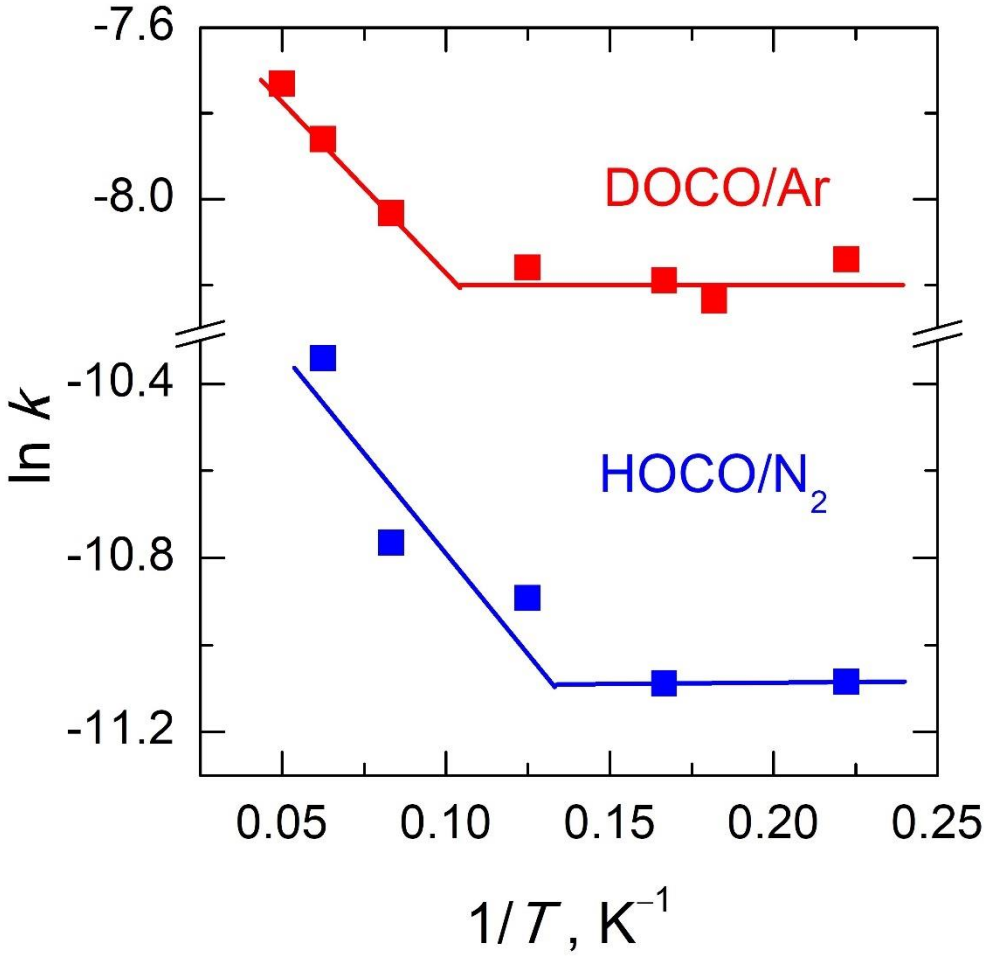

Рисунок 5.5 – Зависимости константы скорости туннельных реакций *цис*-H(D)OCO → *транс*-H(D)OCO от температуры, представленные в аррениусовских координатах. Значения *k* измерены в $с^{-1}$.

Хотелось бы отметить, что полученные результаты представляют собой первый пример конформационных превращений радикалов, протекающих за счёт туннелирования атома водорода. Ранее в литературе отмечались примеры валентной изомеризации радикалов [279–282], протекающей за счёт туннелирования атомов водорода, а также примеры квантовой вращательной динамики в небольших радикалах и катион-радикалах, подразумевающей туннелирование атома водорода между эквивалентными структурами [283, 284]. При этом, случай туннельной

изомеризации *цис*-HOCO → *транс*-HOCO заметно отличается от упомянутых примеров, так как в этом случае мы имеем дело с конформерами, невырожденными по структуре.

Кроме того, важно упомянуть о том, что в настоящей работе не наблюдали образования CO_2 при расходовании *цис*-HOCO, что указывает на крайне низкую скорость туннельного процесса (*5.3*) по сравнению с туннельной изомеризацией *цис*-HOCO (речь идёт о превращениях из основного колебательного состояния). Из литературы известно, что реакция (5.3) может протекать по туннельному механизму из высоких колебательно-возбуждённых состояний радикала HOCO [137, 146]. При этом возможность туннельной изомеризации *цис*-HOCO → *транс*-HOCO ранее не учитывалась при теоретических исследованиях динамики химических реакций с участием радикала HOCO.

$$\textit{цис}\text{-HOCO} \rightarrow H + CO_2 \qquad (5.3)$$

В связи с возможными астрохимическими приложениями полученных результатов в целом, можно предположить, что в условиях действия излучения на космические льды сложного состава могут возникать оба изомера радикала HOCO, причем кинетика их дальнейших реакций может зависеть от конформации. Ключевой вопрос в данном случае заключается во влиянии среды на кинетику изомеризации и других реакций (в частности, приводящих к усложнению молекул). В этом направлении необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

6 Заключение

В настоящей работе исследованы особенности радиационно-индуцированных превращений в модельных системах $H_2O/CO_2/Ng$, $H_2O/CO/Ng$ и $HCOOH/Ng$ (Ng = Ne, Ar, Kr, Xe). Полученные результаты, по существу, демонстрируют возможные пути образования и разложения простейших органических молекул, протекающих в полях ионизирующих излучений при криогенных температурах. В заключительной части работы представляется целесообразным остановиться на основных выявленных закономерностях и их возможных следствиях, а также некоторых вопросах, требующих дальнейшего изучения.

Прежде всего, рассмотрим особенности процессов синтеза органических молекул и радикалов при радиационно-индуцированной эволюции в простейших неорганических системах: H_2O–CO и H_2O–CO_2. Как показано в работе, радиолиз изолированных молекул H_2O и CO_2 характеризуется тривиальными каналами диссоциации (см. раздел 3.1), а CO является радиационно-стойкой молекулой в условиях эксперимента. Между тем, в облучённых образцах $H_2O/CO/Ng$ и $H_2O/CO_2/Ng$ наблюдается образование карбоксильного радикала HOCO. Такая “химическая эволюция” по типу синтеза в исследуемых системах определяется радиационно-индуцированными превращениями слабых межмолекулярных комплексов $H_2O\cdots CO$ и $H_2O\cdots CO_2$. Действительно, HOCO является непосредственным продуктом радиолиза и ВУФ-фотолиза комплекса $H_2O\cdots CO$ в низкотемпературных матрицах благородных газов (см. раздел 3.2), а образование HOCO в облучённых системах $H_2O/CO_2/Ng$ определяется радиационной химией комплекса $H_2O\cdots CO_2$ (и, вероятно, протекает через промежуточное образование комплекса $H_2O\cdots CO$). В целом, полученные результаты наглядно демонстрируют важную роль слабых межмолекулярных взаимодействий при радиационно-индуцированных превращениях в твёрдых средах при низких температурах.

Важно подчеркнуть, что значительный вклад в образование HOCO вносят пострадиационные термические превращения. Так, в настоящей работе непосредственно продемонстрировано протекание реакции $OH\cdots CO \rightarrow HOCO$ при нагреве облучённых матриц $H_2O/CO/Ng$ до 25–35 K. Радикал-молекулярный комплекс $OH\cdots CO$ сам по себе является важным промежуточным продуктом

исследуемых радиационно-индуцированных превращений. Значительный научный интерес к комплексу OH···CO обусловлен тем, что этот комплекс наряду с радикалом HOCO является одним из ключевых интермедиатов в реакции OH + CO → H + CO_2. Эта реакция играет важную роль в химии атмосферы и процессах горения и интенсивно исследовалась на протяжении нескольких десятилетий с применением различных экспериментальных и теоретических подходов (см. раздел 1.2). В настоящей работе было показано, что комплекс OH···CO образуется при радиолизе и ВУФ-фотолизе комплекса H_2O···CO, изолированного в низкотемпературных матрицах твердых благородных газов, а также получены дополнительные спектроскопические характеристики комплекса OH···CO (в частности, впервые охарактеризованы колебания ν_{CO}) и исследована его термическая стабильность относительно квазивнутримолекулярной рекомбинации с образованием радикала HOCO. Таким образом, полученные результаты могут стимулировать дальнейшие исследования роли радикал-молекулярных комплексов в процессах горения и атмосферной химии.

Один из наиболее интересных результатов исследований радиационно-индуцированной эволюции в исследуемых модельных системах заключается в получении прямого экспериментального свидетельства образования молекул муравьиной кислоты в облучённых образцах H_2O/CO/Xe (за счёт термической реакции HOCO + H → HCOOH). Молекула HCOOH является одной из наиболее распространённых органических молекул в межзвёздных льдах. Полученные ранее данные свидетельствуют об образовании HCOOH в облученных замороженных смесях H_2O/CO [242], однако они не позволяли сделать однозначные выводы о механизмах соответствующих процессов. Использованный в настоящей работе подход, основанный на изучении радиационно-индуцированной эволюции межмолекулярных комплексов в условиях матричной изоляции, позволяет проследить всю цепочку превращений простой молекулярной системы в более сложную, а также охарактеризовать промежуточные продукты. Мы полагаем, что предложенный подход может быть использован в дальнейших исследованиях, посвящённых механизмам образования органических молекул в рамках “лабораторной астрохимии”. Кроме того, можно предположить, что радикал HOCO не только является непосредственным прекурсором муравьиной кислоты, но,

возможно, играет роль ключевого интермедиата в процессах синтеза различных “предбиологических” молекул в условиях космического пространства. Действительно, аналогично рекомбинации HOCO + H → HCOOH, могут происходить процессы типа HOCO + R → RCOOH (R – радикал, содержащий амино- или цианогруппу), приводящие к образованию простейших аминокислот (непосредственно или при дальнейшем гидрировании цианогруппы). В качестве косвенного подтверждения возможности такого сценария можно рассматривать результаты работы [65], в которой предполагается образование молекул $NCCH_2COOH$ при фотолизе комплексов $HCOOH\cdots CH_3CN$ в низкотемпературной матрице неона. Экспериментальное моделирование подобных реакций, несомненно, является одним из интересных направлений развития данной работы.

Следует отметить, что к настоящему времени отсутствуют прямые подтверждения наличия радикала HOCO в космическом пространстве (обнаружен лишь соответствующий катион $HOCO^+$ [285]). В свете результатов, полученных в настоящей работе, поиск таких свидетельств является одной из актуальных задач “наблюдательной астрохимии”.

Наряду с установлением механизмов синтеза (“сборки”) простых органических молекул, выяснение механизмов обратных процессов их радиационно-индуцированной деградации также представляет значительный интерес для астрохимии. В настоящей работе были впервые исследованы процессы радиолиза молекул муравьиной кислоты, изолированных в низкотемпературных матрицах благородных газов. При этом было обнаружено, что в отличие от УФ-фотолиза, радиолиз HCOOH может протекать путем диссоциации C–H связи: $HCOOH \rightsquigarrow HOCO + H$. Кроме того, при радиолизе наблюдается существенно более эффективное образование CO_2 (за счёт канала $HCOOH \rightsquigarrow CO_2 + H_2$), чем CO (за счёт канала $HCOOH \rightsquigarrow CO + H_2O$). Наблюдаемые различия в составе продуктов радиолиза и УФ-фотолиза молекул муравьиной кислоты можно объяснить тем, что при радиолизе HCOOH в условиях матричной изоляции происходит эффективное заселение высших триплетных электронно-возбуждённых состояний, диссоциация из которых приводит к образованию HOCO и CO_2 (см. обсуждение в подразделе 4.2.1). Подобные процессы могут происходить также при радиолизе молекул муравьиной кислоты в инертных молекулярных льдах, и их надо учитывать при

прогнозировании комплексной эволюции органического вещества в условиях непрерывного облучения до больших доз при крайне низких температурах.

Одной из важных самостоятельных задач настоящего исследования было получение новой информации о спектроскопии и динамике радикальных интермедиатов исследованных радиационно-индуцированных превращений. Наряду с радикал-молекулярным комплексом OH···CO и радикалом HOCO, упомянутыми выше, важным продуктом пострадиационных превращений в исследуемых системах является радикал HCO, образующийся за счёт реакции H + CO → HCO. В ходе настоящей работы был предложен оригинальный способ экспериментального определения абсолютных интенсивностей ИК-полос поглощения радикала HCO. Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о таких характеристиках для радикалов и других высокореакционноспособных частиц, потому получение соответствующей прямой экспериментальной информации весьма актуально. Предложенный способ, основанный на материальном балансе селективного химического превращения с участием радикала HCO (HCO ⇝ H + CO), может быть использован и для некоторых других радикалов (например, C_2H_3).

Несмотря на заметные различия между экспериментальными величинами, определёнными в матрице аргона, и теоретическими значениями, рассчитанными методами квантовой химии (см. раздел 3.3), мы полагаем, что полученные в данной работе значения могут быть применены как для газовой фазы, так и для других низкотемпературных сред с низкой поляризуемостью. Между тем, выявленное расхождение между экспериментом и расчетами на высшем доступном уровне теории ставят вопрос об адекватности теоретических подходов для количественного описания интенсивности различных колебательных переходов, а также о возможности теоретического анализа влияния матрицы на соответствующие величины.

В заключение следует отметить полученные результаты исследований конформационных превращений радикала HOCO в низкотемпературных матрицах. Ввиду того, что конформация может определять химические свойства молекул, а радикал HOCO является важным интермедиатом в различных химических процессах, в том числе, возможно связанных с “холодным” предбиологическим

синтезом, понимание конформационной динамики этого радикала представляет значительный интерес. Фактически, в настоящей работе на примере HOCO были впервые исследованы конформационные превращения в системах с открытой электронной оболочкой. В частности, была обнаружена возможность взаимопревращений конформеров радикала HOCO под действием ИК-излучения, причём экспериментально наблюдаемые “переключения” конформаций хорошо согласуются с теоретически предсказанными величинами соответствующих барьеров. В дополнение к этому, в настоящей работе было доказано, что конформер *цис*-HOCO может превращаться в более стабильный конформер *транс*-HOCO за счёт туннелирования атома водорода через торсионный барьер. Именно это быстрое туннельное превращение, вероятно, является причиной неустойчивости *цис*-HOCO в низкотемпературных матрицах твердых благородных газов. Было установлено, что *цис*-HOCO можно стабилизировать за счёт сольватации в молекулярной матрице азота или за счёт дейтерирования. Важно подчеркнуть, что возможность туннельного превращения *цис*-HOCO → *транс*-HOCO ранее не учитывалась в теоретических исследованиях динамики реакций с участием радикала HOCO, и полученные результаты могут стимулировать новые работы в этом направлении. Несомненно, актуальными представляются также экспериментальные исследования роли туннелирования в конформационной динамике других радикалов и развитие подходов к теоретическому описанию влияния среды на кинетику таких процессов.

Основные результаты и выводы

1. Показано, что радиационно-индуцированные превращения межмолекулярных комплексов $H_2O\cdots CO$ и $H_2O\cdots CO_2$ при криогенных температурах могут приводить к образованию органических молекул и радикалов (HOCO, HCOOH).

2. Спектроскопически охарактеризован радикал-молекулярный комплекс OH···CO, который стабилизируется в матрицах твердых благородных газов и превращается в радикал HOCO в результате квазивнутримолекулярной термической реакции, протекающей при 25-35 K.

3. Экспериментально определены абсолютные интенсивности ИК-полос поглощения для радикала HCO, изолированного в низкотемпературной аргоновой матрице.

4. Впервые исследованы радиационно-индуцированные превращения молекул HCOOH, изолированных в низкотемпературных матрицах благородных газов; обнаружен канал диссоциации HCOOH ⇝ HOCO + H, ранее неизвестный в конденсированных средах.

5. Обнаружены и детально исследованы ИК-индуцированные взаимопревращения конформеров радикала HOCO в низкотемпературных матрицах.

6. Показано, что метастабильный конформер *цис*-HOCO изомеризуется в *транс*-HOCO за счёт туннелирования атома водорода через торсионный барьер при крайне низких температурах. Сольватация матрицей и замещение водорода на дейтерий могут стабилизировать цис конформер.

Список использованной литературы

1. Whittle E. Matrix isolation method for the experimental study of unstable species / Whittle E., Dows D.A., Pimentel G.C. // Journal of Chemical Physics – 1954. – Т. 22 – № 11 – С. 1943–1943.

2. Фельдман В.И. Матричная изоляция и матричная стабилизация в химии высоких энергий // Экспериментальные методы химии высоких энергий / (под ред. М.Я. Мельникова). – Москва: Издательство МГУ, 2009. – С. 288–368.

3. Bally T. Matrix Isolation // Reactive Intermediate Chemistry / (под. ред. R.A. Moss, M. S. Platz и M. Jones, Jr.). – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005. – С. 795–845.

4. Крейдок С. Матричная изоляция / Крейдок С., Хинкчлиф А. – Москва: Мир, 1978. – 165 с.

5. Fausto R., Khriachtchev L., Hamm P. Conformational changes in cryogenic matrices // Physics and Chemistry at Low Temperatures / (под ред. L. Khriachtchev). – Singapore: Pan Stanford, 2011. – С. 51–84.

6. Mihelcic D. Measurements of free radicals in the atmosphere by matrix isolation and electron paramagnetic resonance / Mihelcic D., Ehhalt D.H., Klomfaß J., Kulessa G.F., Schmidt U., Trainer M. // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie – 1978. – Т. 82 – № 1 – С. 16–19.

7. Mihelcic D. An improved method of measuring tropospheric NO_2 and RO_2 by matrix isolation and electron spin resonance / Mihelcic D., Müsgen P., Ehhalt D.H. // Journal of Atmospheric Chemistry – 1985. – Т. 3 – № 3 – С. 341–361.

8. Helten M. Measurements of stratospheric HO_2 and NO_2 by matrix isolation and ESR spectroscopy / Helten M., Pätz W., Trainer M., Fark H., Klein E., Ehhalt D.H. // Journal of Atmospheric Chemistry – 1984. – Т. 2 – № 2 – С. 191–202.

9. Mihelcic D. Numerical analysis of ESR spectra from atmospheric samples / Mihelcic D., Volz-Thomas A., Pätz H.W., Kley D., Mihelcic M. // Journal of Atmospheric Chemistry – 1990. – Т. 11 – № 3 – С. 271–297.

10. Geyer A. Comparison of tropospheric NO_3 radical measurements by differential optical absorption spectroscopy and matrix isolation electron spin resonance / Geyer A., Alicke B., Mihelcic D., Stutz J., Platt U. // Journal of Geophysical Research: Atmospheres – 1999. – Т. 104 – № D21 – С. 26097–26105.

11. Griffith D.T. Atmospheric trace gas analysis using matrix isolation-fourier transform infrared spectroscopy / Griffith D.T., Schuster G. // Journal of Atmospheric Chemistry – 1987. – Т. 5 – № 1 – С. 59–81.

12. Hurst D.F. Measurements of trace gases emitted by Australian savanna fires during the 1990 dry season / Hurst D.F., Griffith D.W.T., Carras J.N., Williams D.J., Fraser P.J. // Journal of Atmospheric Chemistry – 1994. – Т. 18 – № 1 – С. 33–56.

13. Hurst D.F. Trace gas emissions from biomass burning in tropical Australian savannas / Hurst D.F., Griffith D.W.T., Cook G.D. // Journal of Geophysical Research – 1994. – Т. 99 – № D8 – С. 16441–16456.

14. Liu C.-P. Absorption and fluorescence of OClO $\tilde{A}\ ^2A_2$–$\tilde{X}\ ^2B_1$ in solid Ne, Ar, and Kr. I. Vibrationally unrelaxed $\tilde{A}\rightarrow\tilde{X}$ emission / Liu C.-P., Lai L.-H., Lee Y.-Y., Hung S.-C., Lee Y.-P. // Journal of Chemical Physics – 1998. – Т. 109 – С. 978–987.

15. Cheng B. Production and trapping of gaseous dimeric ClO: The infrared spectrum of chlorine peroxide (ClOOCl) in solid argon / Cheng B., Lee Y.-P. // Journal of Chemical Physics – 1989. – Т. 90 – № 11 – С. 5930–5935.

16. von Hobe M. The UV/Vis absorption spectrum of matrix-isolated dichlorine peroxide, ClOOCl / von Hobe M., Stroh F., Beckers H., Benter T., Willner H. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2009. – Т. 11 – № 10 – С. 1571–1580.

17. Zhu B. The methylsulfonyloxyl radical, CH_3SO_3 / Zhu B., Zeng X., Beckers H., Francisco J.S., Willner H. // Angewandte Chemie International Edition – 2015. – Т. 54 – № 39 – С. 11404–11408.

18. Deng G. Simplest *N*-sulfonylamine $HNSO_2$ / Deng G., Wu Z., Li D., Linguerri R., Francisco J.S., Zeng X. // Journal of the American Chemical Society – 2016. – Т. 138 – № 36 – С. 11509–11512.

19. Wu Z. Heterocumulene sulfinyl radical OCNSO / Wu Z., Liu Q., Xu J., Sun H., Li D., Song C., Andrada D.M., Frenking G., Trabelsi T., Francisco J.S., Zeng X. // Angewandte Chemie – 2017. – Т. 129 – № 8 – С. 2172–2176.

20. Wu Z. Parent thioketene S-oxide H_2CCSO: gas-phase generation, structure, and bonding analysis / Wu Z., Xu J., Sokolenko L., Yagupolskii Y.L., Feng R., Liu Q., Lu Y., Zhao L., Fernández I., Frenking G., Trabelsi T., Francisco J.S., Zeng X. // Chemistry - A European Journal – 2017. DOI: 10.1002/chem.201703161

21. Lee Y.-F. Infrared absorption of CH_3SO_2 observed upon irradiation of a *p*-H_2 matrix containing CH_3I and SO_2 / Lee Y.-F., Lee Y.-P. // Journal of Chemical Physics – 2011. – Т. 134 – № 12 – С. 124314(1–8).

22. Chen L. Isomers of SO_2: infrared absorption of SOO in solid argon / Chen L., Lee C., Lee Y. // Journal of Chemical Physics – 1998. – Т. 105 – № 21 – С. 9454–9460.

23. Lo W.-J. Ultraviolet absorption spectrum of cyclic S_2O in solid Ar / Lo W.-J., Wu Y.-J., Lee Y.-P. // Journal of Physical Chemistry A – 2003. – Т. 107 – № 36 – С. 6944–6947.

24. Lo W.-J. Isomers of OCS_2: IR absorption spectra of OSCS and O(CS_2) in solid Ar / Lo W.-J., Chen H.-F., Chou P.-H., Lee Y.-P. // Journal of Chemical Physics – 2004. – Т. 121 – № 24 – С. 12371–12378.

25. Bahou M. Production and IR absorption of cyclic CS_2 in solid Ar / Bahou M., Lee Y.-C., Lee Y.-P. // Journal of the American Chemical Society – 2000. – Т. 122 – № 4 – С. 661–667.

26. Lo W.-J. Ultraviolet absorption spectrum of cyclic CS_2 in solid Ar / Lo W.-J., Lee Y.-P. // Chemical Physics Letters – 2001. – Т. 336 – № 1–2 – С. 71–75.

27. Zeng A. Infrared absorption spectra of SSO^- anion in solid argon / Zeng A., Yu L., Wang Y., Kong Q., Xu Q., Zhou M. // Journal of Physical Chemistry A – 2004. – Т. 108 – № 32 – С. 6656–6660.

28. Ma R. Infrared spectrum of carbon trisulfide in solid argon / Ma R., Yuan D., Chen M., Zhou M., Wang X., Andrews L. // Journal of Physical Chemistry A – 2009. – Т. 113 – № 17 – С. 4976–4981.

29. Milligan D.E. Infrared spectroscopic evidence for the species HNC / Milligan D.E., Jacox M.E. // Journal of Chemical Physics – 1963. – T. 39 – № 3 – C. 712–715.

30. Jacox M.E. Vibrational and electronic spectra of the hydrogen atom + hydrogen cyanide reaction products trapped in solid argon // Journal of Physical Chemistry – 1987. – T. 91 – № 27 – C. 6595–6600.

31. Bondybey V.E. The CNO free radical and its isomerization in inert-gas matrices / Bondybey V.E., English J.H., Mathews C.W., Contolini R.J. // Chemical Physics Letters – 1981. – T. 82 – № 2 – C. 208–212.

32. Kołos R. Matrix isolation IR spectroscopic and *ab initio* studies of C_3N^- and related species / Kołos R., Gronowski M., Botschwina P. // Journal of Chemical Physics – 2008. – T. 128 – № 15 – C. 154305(1–11).

33. Vörös T. Generation and spectroscopic identification of NCXNC and NCNCX (X = S, Se) in low-temperature inert matrices / Vörös T., Pacsai B., Magyarfalvi G., Tarczay G. // Journal of Molecular Spectroscopy – 2015. – T. 316 – C. 95–104.

34. Vörös T. Photochemical generation of H_2NCNX, H_2NNCX, $H_2NC(NX)$ (X = O, S) in low-temperature matrices / Vörös T., Lajgút G.G., Magyarfalvi G., Tarczay G. // Journal of Chemical Physics – 2017. – T. 146 – № 2 – C. 024305(1–15).

35. Szczepanski J. Infrared frequencies and intensities for astrophysically important polycyclic aromatic hydrocarbon cations / Szczepanski J., Vala M. // Astrophysical Journal – 1993. – T. 414 – № 2 – C. 646–655.

36. Allamandola L.J. Modeling the unidentified infrared emission with combinations of polycyclic aromatic hydrocarbons / Allamandola L.J., Hudgins D.M., Sandford S.A. // Astrophysical Journal – 1999. – T. 511 – № 2 – C. L115–L119.

37. Hudgins D.M. Infrared spectroscopy of matrix isolated polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. PAHs containing five or more rings / Hudgins D.M., Sandford S.A. // Journal of Physical Chemistry A – 1998. – T. 102 – № 2 – C. 344–352.

38. Hudgins D.M. Infrared spectroscopy of matrix isolated polycyclic aromatic hydrocarbons. 1. PAHs containing two to four rings / Hudgins D.M., Sandford S.A. // Journal of Physical Chemistry A – 1998. – T. 102 – № 2 – C. 329–343.

39. Szczepanski J. Laboratory evidence for ionized polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstellar medium / Szczepanski J., Vala M. // Nature – 1993. – T. 363 – C. 699–701.

40. Young N.A. Main group coordination chemistry at low temperatures: a review of matrix isolated Group 12 to Group 18 complexes // Coordination Chemistry Reviews – 2013. – T. 257 – № 5 – C. 956–1010.

41. Khriachtchev L. Matrix-isolation studies of noncovalent interactions: more sophisticated approaches // Journal of Physical Chemistry A – 2015. – T. 119 – № 12 – C. 2735–2746.

42. Langford V.S. Identification of $H_2O \cdot HO$ in argon matrices / Langford V.S., McKinley A.J., Quickenden T.I. // Journal of the American Chemical Society – 2000. – T. 122 – № 51 – C. 12859–12863.

43. Zins E.-L. A new way to produce and isolate the OH-(H_2O) complex / Zins E.-L., Joshi P.R., Krim L. // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society – 2012. – T. 426 – № 4 – C. 3070–3078.

44. Engdahl A. The water–hydroxyl radical complex: a matrix isolation study / Engdahl A., Karlström G., Nelander B. // Journal of Chemical Physics – 2003. – T. 118 – № 17 – C. 7797–7802.

45. Engdahl A. A 1:1 complex between a hydroxyl radical and ozone / Engdahl A., Nelander B. // Journal of Chemical Physics – 2005. – T. 122 – № 12 – C. 126101(1–2).

46. Svensson T. The CO_2 complexes with HOO and HO in argon matrices / Svensson T., Nelander B., Karlström G. // Chemical Physics – 2001. – T. 265 – № 3 – C. 323–333.

47. Svensson T. The HOO complexes with N_2 and CO in argon matrices / Svensson T., Nelander B. // Chemical Physics – 2000. – T. 262 – № 2 – C. 445–452.

48. Engdahl A. The HOOH–HOO complex. A matrix isolation study / Engdahl A., Nelander B. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2004. – T. 6 – № 4 – C. 730–734.

49. Svensson T. The HOO complex with SO_2, a matrix isolation study / Svensson T., Nelander B. // Chemical Physics – 2003. – T. 286 – № 2 – C. 347–352.

50. Pehkonen S. Photochemical studies of hydrogen peroxide in solid rare gases: formation of the HOH···O(^{3}P) complex / Pehkonen S., Pettersson M., Lundell J., Khriachtchev L., Räsänen M. // Journal of Physical Chemistry A – 1998. – Т. 102 – № 39 – С. 7643–7648.

51. Pehkonen S. Photochemical synthesis of H_2O_2 from the H_2O···O(^{3}P) van der Waals complex: experimental observations in solid krypton and theoretical modeling / Pehkonen S., Marushkevich K., Khriachtchev L., Räsänen M., Grigorenko B.L., Nemukhin A. V. // Journal of Physical Chemistry A – 2007. – Т. 111 – № 45 – С. 11444–11449.

52. Bahou M. New information on the ozone monomer photochemistry at 266 nm in nitrogen matrix / Bahou M., Schriver-Mazzuoli L., Camy-Peyret C., Schriver A. // Journal of Chemical Physics – 1998. – Т. 108 – № 16 – С. 6884–6891.

53. Bahou M. Structure and selective visible photodissociation of the O_3:Br_2 and O_3:BrCl complexes: an infrared matrix isolation and ab initio study / Bahou M., Schriver-Mazzuoli L., Schriver A., Chaquin P. // Chemical Physics – 1997. – Т. 216 – № 1 – С. 105–118.

54. Chaquin P. Experimental and theoretical study of the XYO (X, Y = Cl, Br) light-induced interconversion in argon matrix / Chaquin P., Alikhani M.E., Bahou M., Schriver-Mazzuoli L., Schriver A. // Journal of Physical Chemistry A – 1998. – Т. 102 – № 43 – С. 8222–8229.

55. Chaabouni H. Conversion of SO_2 to SO_3 by in situ photolysis of SO_2 and O_3 mixtures isolated in argon matrixes: isotopic Effects / Chaabouni H., Schriver-Mazzuoli L., Schriver A. // Journal of Physical Chemistry A – 2000. – Т. 104 – № 16 – С. 3498–3507.

56. Bil A. OH-induced oxidative cleavage of dimethyl disulfide in the presence of NO / Bil A., Grzechnik K., Mierzwicki K., Mielke Z. // Journal of Physical Chemistry A – 2013. – Т. 117 – № 34 – С. 8263–8273.

57. Bil A. The OH-initiated oxidation of CS_2 in the presence of NO: FTIR matrix-isolation and theoretical studies / Bil A., Grzechnik K., Sałdyka M., Mielke Z. // Journal of Physical Chemistry A – 2016. – Т. 120 – № 34 – С. 6753–6760.

58. Olbert-Majkut A. Photolysis of the C_2H_4–HONO complex in low temperature matrices: formation of 2-nitrosoethanol / Olbert-Majkut A., Mielke Z., Tokhadze K.G. // Journal of Molecular Structure – 2003. – Т. 656 – № 1 – С. 321–332.

59. Gossage J.L. Fourier transform infrared-probed O(^{3}P) microreactor: demonstration with ethylene reactions in argon matrix / Gossage J.L., Gomes J.A.G., Cocke D.L., Li K., Lin C.-J., Tadmor R., Basu A., Bhat S., Tandel S., Jayabalu P., Balu H., Li K., Jayabalu P., Tadmor R., Tandel S., Bhat S. // Applied Spectroscopy – 2004. – Т. 58 – № 10 – С. 1236–1242.

60. Burrows J.P., Tyndall G.S., Moortgat G.K., Griffith D.W.T. A study of the reaction between ClO and NO_2 using matrix isolation FTIR spectroscopy and UV-visible spectroscopy // Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants / (под ред. B. Versino и G. Angeletti). – Dordrecht: Springer Netherlands, 1984. – С. 249–257.

61. Kuo Y.-P. Production and trapping of $HOSO_2$ from the gaseous reaction OH+SO_2: the infrared absorption of $HOSO_2$ in solid argon / Kuo Y.-P., Cheng B.-M., Lee Y.-P. // Chemical Physics Letters – 1991. – Т. 177 – № 2 – С. 195–199.

62. Pirim C. A neon-matrix isolation study of the reaction of non-energetic H-atoms with CO molecules at 3 K / Pirim C., Krim L. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2011. – Т. 13 – № 43 – С. 19454–19459.

63. Zins E.-L. Hydrogenation processes from hydrogen peroxide: an investigation in Ne matrix for astrochemical purposes / Zins E.-L., Krim L. // RSC Advances – 2014. – Т. 4 – № 42 – С. 22172–22180.

64. Nourry S. Formation of HNCO from carbon monoxide and atomic nitrogen in their fundamental states. Investigation of the reaction pathway in conditions relevant to the interstellar medium / Nourry S., Zins E.-L., Krim L. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2015. – Т. 17 – № 4 – С. 2804–2813.

65. Zins E.L. Photochemistry of a 1:1 hydrogen-bonded CH_3CN:HCOOH complex under astrochemically-relevant conditions / Zins E.L., Krim L. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2014. – Т. 16 – № 8 – С. 3388–3398.

66. Coupeaud A. Photochemical synthesis of the cyanodiacetylene HC_5N: a cryogenic matrix experiment / Coupeaud A., Kołos R., Couturier-Tamburelli I., Aycard J.P., Piétri N. // Journal of Physical Chemistry A – 2006. – T. 110 – № 7 – C. 2371–2377.

67. Hudson R.L. Laboratory studies of the formation of methanol and other organic molecules by water+carbon monoxide radiolysis: relevance to comets, icy satellites, and interstellar ices / Hudson R.L., Moore M.H. // Icarus – 1999. – T. 140 – № 2 – C. 451–461.

68. Austin J.A. Microwave spectrum of the HCO radical / Austin J.A., Levy D.H., Gottlieb C.A., Radford H.E. // Journal of Chemical Physics – 1974. – T. 60 – № 1 – C. 207–215.

69. Bennett C.J. A combined experimental and computational investigation on the synthesis of acetaldehyde [$CH_3CHO(X\ ^1A')$] in interstellar ices / Bennett C.J., Jamieson C.S., Osamura Y., Kaiser R.I. // Astrophysical Journal – 2005. – T. 624 – № 2 – C. 1097–1115.

70. Hudson R.L. Amino acids from ion-irradiated nitrile-containing ices / Hudson R.L., Moore M.H., Dworkin J.P., Martin M.P., Pozun Z.D. // Astrobiology – 2008. – T. 8 – № 4 – C. 771–779.

71. Dyke J.M. The first ionization potential of the formyl radical, $HCO(X\ ^2A')$, studied using photoelectron spectroscopy / Dyke J.M., Jonathan N.B.H., Morris A., Winter M.J. // Molecular Physics – 1980. – T. 39 – № 3 – C. 629–636.

72. Bennett C.J. The formation of acetic acid (CH_3COOH) in interstellar ice analogs / Bennett C.J., Kaiser R.I. // Astrophysical Journal – 2007. – T. 660 – № 2 – C. 1289–1295.

73. Murray K.K. Laser photoelectron spectroscopy of the formyl anion / Murray K.K., Miller T.M., Leopold D.G., Lineberger W.C. // Journal of Chemical Physics – 1986. – T. 84 – № 5 – C. 2520–2525.

74. Bennett C.J. On the formation of glycolaldehyde ($HCOCH_2OH$) and methyl formate ($HCOOCH_3$) in interstellar ice analogs / Bennett C.J., Kaiser R.I. // Astrophysical Journal – 2007. – T. 661 – № 2 – C. 899–909.

75. Vaidya W.M. Spectrum of the flame of ethylene // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences – 1934. – Т. 147 – № 862 – С. 513–521.

76. Kim Y.S. On the formation of amines (RNH_2) and the cyanide anion (CN^-) in electron-irradiated ammonia-hydrocarbon interstellar model ices / Kim Y.S., Kaiser R.I. // Astrophysical Journal – 2011. – Т. 729 – № 1 – С. 68(1–7).

77. Hornbeck G.A. Hydrocarbon flame spectra / Hornbeck G.A., Herman R.C. // Industrial & Engineering Chemistry – 1951. – Т. 43 – № 12 – С. 2739–2757.

78. Ramsay D.A. Absorption spectrum of free HCO radicals // Journal of Chemical Physics – 1953. – Т. 21 – № 5 – С. 960–961.

79. Herzberg G. The 7500 to 4500 Å absorption system of the free HCO radical / Herzberg G., Ramsay D.A. // Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences – 1955. – Т. 233 – № 1192 – С. 34–54.

80. Milligan D.E. Matrix-isolation study of the infrared and ultraviolet spectra of the free radical HCO. The hydrocarbon flame bands / Milligan D.E., Jacox M.E. // Journal of Chemical Physics – 1969. – Т. 51 – № 1 – С. 277–288.

81. van Ijzendoorn L.J. Visible spectroscopy of matrix isolated HCO: The $^2A''(\Pi) \leftarrow X\ ^2A'$ transition / van Ijzendoorn L.J., Allamandola L.J., Baas F., Greenberg J.M. // Journal of Chemical Physics – 1983. – Т. 78 – № 12 – С. 7019–7028.

82. Tjossem P.J.H. Two-photon resonance REMPI detection of the formyl radical / Tjossem P.J.H., Goodwin P.M., Cool T.A. // Journal of Chemical Physics – 1986. – Т. 84 – № 10 – С. 5334–5343.

83. Song X. Resonance ionization spectroscopy of HCO and DCO. I. The $3p\ ^2\Pi$ Rydberg state / Song X., Cool T.A. // Journal of Chemical Physics – 1992. – Т. 96 – № 12 – С. 8664–8674.

84. Cool T.A. Resonance ionization spectroscopy of HCO and DCO. II. The $\tilde{B}\ ^2A$' state / Cool T.A., Song X. // Journal of Chemical Physics – 1992. – Т. 96 – № 12 – С. 8675–8683.

85. Tanaka K. A theoretical study on the potential surfaces of the lower electronic states

of HCO / Tanaka K., Davidson E.R. // Journal of Chemical Physics – 1979. – T. 70 – № 6 – C. 2904–2913.

86. Tanaka K. On the lower excited states of the formyl radical HCO / Tanaka K., Takeshita K. // Chemical Physics Letters – 1982. – T. 87 – № 4 – C. 373–378.

87. Lorenzen-Schmidt H. *Ab initio* calculation of the potential surfaces and the electronic transition moments for the valence and Rydberg doublet electronic states of HCO / Lorenzen-Schmidt H., Perić M., Peyerimhoff S.D. // Journal of Chemical Physics – 1993. – T. 98 – № 1 – C. 525–533.

88. Peric M. Ab Initio investigation of the structure of the X^2A', $A^2A''(1^2\Pi)$ spectral system of HCO: theoretical treatment of the vibronic and spin-orbit-coupling / Peric M., Marian C.M., Peyerimhoff S.D. // Journal of Molecular Spectroscopy – 1994. – T. 166 – № 2 – C. 406–422.

89. Serrano-Andrés L. Vibronic structure in triatomic molecules: the hydrocarbon flame bands of the formyl radical (HCO). A theoretical study / Serrano-Andrés L., Forsberg N., Malmqvist P.-Å. // Journal of Chemical Physics – 1998. – T. 108 – № 17 – C. 7202–7216.

90. Cheskis S. Intracavity laser absorption spectroscopy detection of HCO radicals in atmospheric pressure hydrocarbon flames // Journal of Chemical Physics – 1995. – T. 102 – № 4 – C. 1851–1854.

91. Lozovsky V.A. Absolute HCO concentration measurements in methane/air flame using intracavity laser spectroscopy / Lozovsky V.A., Cheskis S., Kachanov A., Stoeckel F. // Journal of Chemical Physics – 1997. – T. 106 – № 20 – C. 8384–8391.

92. Ewing G.E. Infrared detection of the formyl radical HCO / Ewing G.E., Thompson W.E., Pimentel G.C. // Journal of Chemical Physics – 1960. – T. 32 – № 3 – C. 927–932.

93. Milligan D.E. Infrared spectrum of HCO / Milligan D.E., Jacox M.E. // Journal of Chemical Physics – 1964. – T. 41 – № 10 – C. 3032–3036.

94. McKellar A.R.W. Fourier transform infrared spectrum of the $\nu 3$ band of HCO / McKellar A.R.W., Burkholder J.B., Orlando J.J., Howard C.J. // Journal of Molecular Spectroscopy – 1988. – T. 130 – № 2 – C. 445–453.

95. Marenich A.V. Coupled cluster CCSD(T) calculations of equilibrium geometries, anharmonic force fields, and thermodynamic properties of the formyl (HCO) and isoformyl (COH) radical species / Marenich A. V., Boggs J.E. // Journal of Physical Chemistry A – 2003. – Т. 107 – № 13 – С. 2343–2350.

96. Saito S. Laboratory observations of the $1_{01} \leftarrow 0_{00}$ transitions for the HCO and DCO free radicals by microwave spectroscopy // Astrophysical Journal – 1972. – Т. 178 – С. L95–L97.

97. Blake G.A. The laboratory millimeter and submillimeter spectrum of HCO / Blake G.A., Sastry K.V.L.N., Lucia F.C. De // Journal of Chemical Physics – 1984. – Т. 80 – № 1 – С. 95–101.

98. Johns J.W.C. Laser magnetic resonance spectroscopy of the *v*2 fundamental band of HCO at 9.25 μm / Johns J.W.C., McKellar A.R.W., Riggin M. // Journal of Chemical Physics – 1977. – Т. 67 – № 6 – С. 2427–2435.

99. Brown J.M. Avoided crossings in the far-infrared laser magnetic resonance spectrum of HCO / Brown J.M., Radford H.E., Sears T.J. // Journal of Molecular Spectroscopy – 1991. – Т. 148 – № 1 – С. 20–37.

100. Adrian F.J. ESR spectrum and structure of the formyl Radical / Adrian F.J., Cochran E.L., Bowers V.A. // Journal of Chemical Physics – 1962. – Т. 36 – № 6 – С. 1661–1672.

101. Cochran E.L. ^{13}C hyperfine splittings in the electron spin resonance spectra of HCO and FCO / Cochran E.L., Adrian F.J., Bowers V.A. // Journal of Chemical Physics – 1966. – Т. 44 – № 12 – С. 4626–4629.

102. Пшежецкий С.Я. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии / С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков – Москва: “Химия,” 1972. – 480с.

103. Peters P.S. The H + CO ⇌ HCO reaction studied by *ab initio* benchmark calculations / Peters P.S., Duflot D., Wiesenfeld L., Toubin C. // Journal of Chemical Physics – 2013. – Т. 139 – № 16 – С. 164310(1–15).

104. Neyer D.W. CO product distributions from the visible photodissociation of HCO / Neyer D.W., Kable S.H., Loison J., Houston P.L., Burak I., Goldfield E.M. // Journal of

Chemical Physics – 1992. – Т. 97 – № 12 – С. 9036–9045.

105. Neyer D.W. Photodissociation dynamics of state-selected resonances of HCO $\tilde{X}\,^2A'$ prepared by stimulated emission pumping / Neyer D.W., Luo X., Burak I., Houston P.L. // Journal of Chemical Physics – 1995. – Т. 102 – № 4 – С. 1645–1657.

106. Stöck C. Unimolecular dissociation dynamics of highly vibrationally excited DCO ($\tilde{X}\,^2$A). I. Investigation of dissociative resonance states by stimulated emission pumping spectroscopy / Stöck C., Li X., Keller H.-M., Schinke R., Temps F. // Journal of Chemical Physics – 1998. – Т. 106 – № 13 – С. 5333–5358.

107. Krasnoperov L.N. Elementary reactions of formyl (HCO) radical studied by laser photolysis—transient absorption spectroscopy / Krasnoperov L.N., Chesnokov E.N., Stark H., Ravishankara A.R. // Proceedings of the Combustion Institute – 2005. – Т. 30 – № 1 – С. 935–943.

108. Ryu S.-O. Determination of the rate coefficients of the $CH_4 + O_2 \rightarrow HO_2 + CH_3$ and $HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$ reactions at high temperatures / Ryu S.-O., Shin K.S., Hwang S.M. // Bulletin of the Korean Chemical Society – 2017. – Т. 38 – № 2 – С. 228–236.

109. Christoffel K.M. Three reaction pathways in the $H + HCO \rightarrow H_2 + CO$ Reaction / Christoffel K.M., Bowman J.M. // Journal of Physical Chemistry A – 2009. – Т. 113 – № 16 – С. 4138–4144.

110. Xu Z.F. *Ab initio* kinetics of the reaction of HCO with NO: abstraction versus association/elimination mechanism / Xu Z.F., Hsu C.-H., Lin M.C. // Journal of Chemical Physics – 2005. – Т. 122 – № 23 – С. 234308(1–11).

111. Butkovskaya N.I. Infrared chemiluminescence from the NO + HCO reaction: observation of the $2\nu_1 - \nu_1$ hot band of HNO / Butkovskaya N.I., Muravyov A.A., Setser D.W. // Chemical Physics Letters – 1997. – Т. 266 – № 1–2 – С. 223–226.

112. Li J. Quasi-classical trajectory study of the $HO + CO \rightarrow H + CO_2$ reaction on a new ab initio based potential energy surface / Li J., Xie C., Ma J., Wang Y., Dawes R., Xie D., Bowman J.M., Guo H. // Journal of Physical Chemistry A – 2012. – Т. 116 – № 21 – С. 5057–5067.

113. Oyama T. Observation of the pure rotational spectra of trans - and cis-HOCO /

Oyama T., Funato W., Sumiyoshi Y., Endo Y. // Journal of Chemical Physics – 2011. – T. 134 – № 17 – C. 174303(1–7).

114. Johnson C.J. Electron affinities, well depths, and vibrational spectroscopy of cis- and trans-HOCO / Johnson C.J., Harding M.E., Poad B.L.J., Stanton J.F., Continetti R.E. // Journal of the American Chemical Society – 2011. – T. 133 – № 49 – C. 19606–19609.

115. Ruscic B. Photoionization of HOCO revisited: a new upper limit to the adiabatic ionization energy and lower limit to the enthalpy of formation / Ruscic B., Litorja M. // Chemical Physics Letters – 2000. – T. 316 – № 1–2 – C. 45–50.

116. Milligan D.E. Infrared spectrum and structure of intermediates in the reaction of OH with CO / Milligan D.E., Jacox M.E. // Journal of Chemical Physics – 1971. – T. 54 – № 3 – C. 927–942.

117. Jacox M.E. The vibrational spectrum of the t-HOCO free radical trapped in solid argon // Journal of Chemical Physics – 1988. – T. 88 – № 8 – C. 4598–4607.

118. Forney D. Infrared spectra of *trans*-HOCO, $HCOOH^+$, and HCO_2^- trapped in solid neon / Forney D., Jacox M.E., Thompson W.E. // Journal of Chemical Physics – 2003. – T. 119 – № 20 – C. 10814–10823.

119. Mielke Z. Photolysis of the OC···HONO complex in low temperature matrices: infrared detection and ab initio calculations of nitrosoformic acid, HOC(O)NO / Mielke Z., Olbert-Majkut A., Tokhadze K.G. // Journal of Chemical Physics – 2003. – T. 118 – C. 1364–1377.

120. Sears T.J. Transient diode laser absorption spectroscopy of the ν_2 fundamental of *trans*-HOCO and DOCO / Sears T.J., Fawzy W.M., Johnson P.M. // Journal of Chemical Physics – 1992. – T. 97 – № 6 – C. 3996–4007.

121. Petty J.T. Transient infrared absorption spectrum of the *v*1 fundamental of trans-HOCO / Petty J.T., Moore C.B. // Journal of Molecular Spectroscopy – 1993. – T. 161 – № 1 – C. 149–156.

122. Petty J.T. Transient infrared absorption spectrum of the ν_1 fundamental of *trans* - DOCO / Petty J.T., Moore C.B. // The Journal of Chemical Physics – 1993. – T. 99 – № 1 – C. 47–55.

123. Huang X. Dipole surface and infrared intensities for the cis- and trans-HOCO and DOCO Radicals / Huang X., Fortenberry R.C., Wang Y., Francisco J.S., Crawford T.D., Bowman J.M., Lee T.J. // Journal of Physical Chemistry A – 2013. – Т. 117 – № 32 – С. 6932–6939.

124. McCarthy M.C. Isotopic studies of trans- and cis-HOCO using rotational spectroscopy: formation, chemical bonding, and molecular structures / McCarthy M.C., Martinez O., McGuire B.A., Crabtree K.N., Martin-Drumel M.-A., Stanton J.F. // Journal of Chemical Physics – 2016. – Т. 144 – № 12 – С. 124304(1–11).

125. Sears T.J. *b* -dipole transitions in *trans*-HOCO observed by far infrared laser magnetic resonance / Sears T.J., Radford H.E., Moore M.A. // Journal of Chemical Physics – 1993. – Т. 98 – № 9 – С. 6624–6631.

126. Radford H.E. Far-infrared laser magnetic resonance of $\tilde{X}^2A'$ trans-DOCO / Radford H.E., Moore M.A., Sears T.J., Grussdorf J., Nolte J., Temps F. // Journal of Molecular Spectroscopy – 1994. – Т. 165 – № 1 – С. 137–149.

127. Li Y. High level ab initio studies on the excited states of HOCO radical / Li Y., Francisco J.S. // Journal of Chemical Physics – 2000. – Т. 113 – № 18 – С. 7963–7970.

128. Jeevarajan A.S. ESR measurement of the pK_a of carboxyl radical and ab initio calculation of the carbon-13 hyperfine constant / Jeevarajan A.S., Carmichael I., Fessenden R.W. // Journal of Physical Chemistry – 1990. – Т. 94 – № 4 – С. 1372–1376.

129. Carmichael I. Hyperfine splitting in HOCO from ab initio calculations // Journal of Physical Chemistry – 1994. – Т. 98 – № 23 – С. 5896–5901.

130. Oshima M. Reactions of HOCO radicals through hydrogen-atom hopping utilizing clathrate hydrates as an observational matrix / Oshima M., Tani A., Sugahara T., Kitano K., Ohgaki K. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2014. – Т. 16 – № 8 – С. 3792–3797.

131. Smith I.W.M. Rate measurements of reactions of OH by resonance absorption. Part 2. – Reactions of OH with CO, C_2H_4 and C_2H_2 / Smith I.W.M., Zellner R. // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics – 1973. – Т. 69 – № 0 – С. 1617–1627.

132. Frost M.J. Reaction between hydroxyl (deuteroxyl) radicals and carbon monoxide at temperatures down to 80 K: experiment and theory / Frost M.J., Sharkey P., Smith I.W.M. // Journal of Physical Chemistry – 1993. – T. 97 – № 47 – C. 12254–12259.

133. Fulle D. High pressure range of addition reactions of HO. II. Temperature and pressure dependence of the reaction HO+CO⇔HOCO→H+CO_2 / Fulle D., Hamann H.F., Hippler H., Troe J. // Journal of Chemical Physics – 1996. – T. 105 – № 3 – C. 983–1000.

134. Barker J.R. Master equation analysis of pressure-dependent atmospheric reactions / Barker J.R., Golden D.M. // Chemical Reviews – 2003. – T. 103 – № 12 – C. 4577–4592.

135. Scherer N.F. Real-time clocking of bimolecular reactions: application to H+CO_2 / Scherer N.F., Sipes C., Bernstein R.B., Zewail A.H. // Journal of Chemical Physics – 1990. – T. 92 – № 9 – C. 5239–5259.

136. Johnson C.J. Spectroscopy and dynamics of the HOCO radical: insights into the OH + CO → H + CO_2 reaction / Johnson C.J., Otto R., Continetti R.E. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2014. – T. 16 – № 36 – C. 19091–19105.

137. Wang X. Mode-specific tunneling in the unimolecular dissociation of cis-HOCO to H + CO_2 / Wang X., Bowman J.M. // Journal of Physical Chemistry A – 2014. – T. 118 – № 4 – C. 684–689.

138. Liu S. State-to-state quantum versus classical dynamics study of the OH + CO → H + CO_2 reaction in full dimensions (J = 0): checking the validity of the quasi-classical trajectory method / Liu S., Chen J., Fu B., Zhang D.H. // Theoretical Chemistry Accounts – 2014. – T. 133 – № 10 – C. 1558(1–9).

139. Smith I.W.M. Role of hydrogen-bonded intermediates in the bimolecular reactions of the hydroxyl Radical / Smith I.W.M., Ravishankara A.R. // Journal of Physical Chemistry A – 2002. – T. 106 – № 19 – C. 4798–4807.

140. Lester M.I. Exploring the OH+CO reaction coordinate via infrared spectroscopy of the OH–CO reactant complex / Lester M.I., Pond B. V., Anderson D.T., Harding L.B., Wagner A.F. // Journal of Chemical Physics – 2000. – T. 113 – № 22 – C. 9889–9892.

141. Lester M.I. Mapping the OH+CO→HOCO reaction pathway through IR

spectroscopy of the OH–CO reactant complex / Lester M.I., Pond B. V., Marshall M.D., Anderson D.T., Harding L.B., Wagner A.F. // Faraday Discussions – 2001. – Т. 118 – № 0 – С. 373–385.

142. Greenslade M.E.Electronic spectroscopy of the OH–CO reactant complex / Greenslade M.E., Tsiouris M., Bonn R.T., Lester M. I. // Chemical Physics Letters – 2002. – Т. 354 – № 3–4 – С. 203-209.

143. Marshall M.D. Intermolecular vibrations of the hydrogen bonded OH–CO reactant complex / Marshall M.D., Pond B.V., Lester M.I. // Journal of Chemical Physics – 2003. – Т. 118 – № 3 – С. 1196–1205.

144. Brice J.T. Infrared Stark and Zeeman spectroscopy of OH–CO: the entrance channel complex along the OH + CO → *trans*-HOCO reaction pathway / Brice J.T., Liang T., Raston P.L., McCoy A.B., Douberly G.E. // Journal of Chemical Physics – 2016. – Т. 145 – № 12 – С. 124310(1–10).

145. Miyoshi A. Detection and reactions of the HOCO radical in gas phase / Miyoshi A., Matsui H., Washida N. // Journal of Chemical Physics – 1994. – Т. 100 – № 5 – С.3532–3539.

146. Johnson C.J. Dissociative photodetachment studies of cooled $HOCO^-$ anions revealing dissociation below the barrier to H + CO_2 / Johnson C.J., Continetti R.E. // Journal of Physical Chemistry Letters – 2010. – Т. 1 – № 12 – С. 1895–1899.

147. Petty J.T. Reactions of trans-hydroxycarbonyl radical studied by infrared spectroscopy / Petty J.T., Harrison J.A., Moore C.B. // Journal of Physical Chemistry – 1993. – Т. 97 – № 43 – С. 11194–11198.

148. Olkhov R. V. Branching ratios for competing channels in the reaction of HOCO radicals with NO / Olkhov R. V., Li Q., Osborne M.C., Smith I.W.M. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2001. – Т. 3 – № 20 – С. 4522–4528.

149. Li Q. Rate constants for the reactions of Cl atoms with HCOOH and with HOCO radicals / Li Q., Osborne M.C., Smith I.W.M. // International Journal of Chemical Kinetics – 2000. – Т. 32 – № 2 – С. 85–91.

150. Francisco J.S. HOCO Radical Chemistry / Francisco J.S., Muckerman J.T., Yu H.-

G. // Accounts of Chemical Research – 2010. – T. 43 – № 12 – C. 1519–1526.

151. Oyama T. Pure rotational spectra of the CO–*trans*-HOCO complex / Oyama T., Sumiyoshi Y., Endo Y. // Journal of Chemical Physics – 2012. – T. 137 – № 15 – C. 154307(1–6).

152. Oyama T. Pure rotational spectroscopy of the H_2O− *trans*-HOCO complex / Oyama T., Nakajima M., Sumiyoshi Y., Endo Y. // Journal of Chemical Physics – 2013. – T. 138 – № 20 – C. 204318(1–8).

153. Hazra M.K. Computational study of hydrogen-bonded complexes of HOCO with acids: HOCO···HCOOH, HOCO···H_2SO_4, and HOCO···H_2CO_3 / Hazra M.K., Francisco J.S., Sinha A. // Journal of Chemical Physics – 2012. – T. 137 – № 6 – C. 64319(1–10).

154. Sugarman B. The ultra-violet absorption spectrum of formic acid // Proceedings of the Physical Society – 1943. – T. 55 – № 5 – C. 429–430.

155. Ng T. The $\pi^* \leftarrow n$ transition of formic acid / Ng T., Bell S. // Journal of Molecular Spectroscopy – 1974. – T. 50 – № 1–3 – C. 166–181.

156. Lundell J. Photochemistry of formic acid in rare gas matrices: double-doping experiments on the 193 nm induced photodecomposition / Lundell J., Räsänen M. // Journal of Molecular Structure – 1997. – T. 436–437 – C. 349–358.

157. Su H. Photodissociation of formic acid / Su H., He Y., Kong F., Fang W., Liu R. // Journal of Chemical Physics – 2000. – T. 113 – № 5 – C.1891–1897.

158. Ramsperger H.C. The ultraviolet absorption spectrum of formic acid / Ramsperger H.C., Porter C.W. // Journal of the American Chemical Society – 1926. – T. 48 – № 5 – C. 1267–1273.

159. Gorin E. The photo-decomposition of formic acid vapor / Gorin E., Taylor H.S. // Journal of the American Chemical Society – 1934. – T. 56 – № 10 – C. 2042–2047.

160. Kebarle P. Free radicals by mass spectrometry: XV. The mercury-photosensitized decomposition of formic acid, acetic acid, and methyl formate / Kebarle P., Lossing F.P. // Canadian Journal of Chemistry – 1959. – T. 37 – № 2 – C. 389–402.

161. Gorden R., Jr. Vapor-phase photolysis of formic acid / Gorden R., Jr., Ausloos P. //

Journal of Physical Chemistry – 1961. – Т. 65 – № 6 – С. 1033–1037.

162. Jolly G.S. Rates of hydroxyl radical reactions. Part 14. Rate constant and mechanism for the reaction of hydroxyl radical with formic acid / Jolly G.S., McKenney D.J., Singleton D.L., Paraskevopoulos G., Bossard A.R. // Journal of Physical Chemistry – 1986. – Т. 90 – № 24 – С. 6557–6562.

163. Ebata T. Photodissociation dynamics of the S_1 (n π^*) state of formic acid / Ebata T., Amano T., Ito M. // Journal of Chemical Physics – 1989. – Т. 90 – № 1 – С. 112–117.

164. Singleton D.L. Laser photolysis of carboxylic acids in the gas phase: direct determination of the hydroxyl quantum yield at 222 nm / Singleton D.L., Paraskevopoulos G., Irwin R.S. // Journal of Physical Chemistry – 1990. – Т. 94 – № 2 – С. 695–699.

165. Brouard M. Photodissociation dynamics of HCOOH(Ã) / Brouard M., O'Mahony J. // Chemical Physics Letters – 1988. – Т. 149 – № 1 – С. 45–50.

166. Brouard M. State-to-state photodissociation dynamics in formic acid / Brouard M., Simons J.P., Wang J.-X. // Faraday Discussions of the Chemical Society – 1991. – Т. 91 – № 0 – С. 63–72.

167. Irwin R.S. Photochemistry of formic acid monomer at 222 nm / Irwin R.S., Singleton D.L., Paraskevopoulos G., McLaren R. // International Journal of Chemical Kinetics – 1994. – Т. 26 – № 1 – С. 219–225.

168. Langford S.R. Near-UV photodissociation dynamics of formic acid / Langford S.R., Batten A.D., Kono M., Ashfold M.N.R. // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions – 1997. – Т. 93 – № 21 – С. 3757–3764.

169. Kwon C.-H. Dynamics of H Atom production from photodissociation of formic acid at 205 nm / Kwon C.-H., Choi M.-H., Hwang H.-S., Kim H.-L. // Bulletin of the Korean Chemical Society – 2012. – Т. 33 – № 2 – С. 728–730.

170. Schwell M. Photophysical studies of formic acid in the Vacuum UV: fragmentation, fluorescence, and ionization in the 6−23 eV photon energy range / Schwell M., Dulieu F., Jochims H.-W., Fillion J.-H., Lemaire J.-L., Baumgärtel H., Leach S. // Journal of Physical Chemistry A – 2002. – Т. 106 – № 45 – С. 10908–10918.

171. Knowles D.J. Ionization energies of formic and acetic acid monomers / Knowles D.J., Nicholson A.J.C. // Journal of Chemical Physics – 1974. – T. 60 – № 3 – C. 1180–1181.

172. Arruda M.S. Theoretical-experimental study of formic acid photofragmentation in the valence region / Arruda M.S., Marinho R.R.T., Maniero A.M., Mundin M.S.P., Mocellin A., Pilling S., Brito A.N. de, Prudente F. V. // Journal of Physical Chemistry A – 2012. – T. 116 – № 25 – C. 6693–6701.

173. Boechat-Roberty H.M. Destruction of formic acid by soft X-rays in star-forming regions / Boechat-Roberty H.M., Pilling S., Santos A.C.F. // Astronomy & Astrophysics – 2005. – T. 438 – № 3 – C. 915–922.

174. Guerra A.C.O. Ionic fragmentation of C 1s excited and ionized formic acid / Guerra A.C.O., Maciel J.B., Turci C.C., Ikeura-Sekiguchi H., Hitchcock A.P. // Chemical Physics – 2006. – T. 326 – № 2–3 – C. 589–599.

175. Guillemin R. Fragmentation of formic acid following photoexcitation around the carbon K edge / Guillemin R., Stolte W.C., Lindle D.W. // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics – 2009. – T. 42 – № 12 – C. 125101(1–7).

176. Pilling S. Ionization and dissociation of cometary gaseous organic molecules by solar wind particles - I. Formic acid / Pilling S., Santos A.C.F., Wolff W., Sant'Anna M.M., Barros A.L.F., Souza G.G.B. De, Castro Faria N. V. De, Boechat-Roberty H.M. // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society – 2006. – T. 372 – № 3 – C. 1379–1388.

177. Andrade D.P.P. Plasma desorption mass spectrometry analysis of HCOOH ice / Andrade D.P.P., Rocco M.L.M., Boechat-Roberty H.M., Iza P., Martinez R., Homem M.G.P., Silveira E.F. Da // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena – 2007. – T. 155 – № 1– 3 – C. 124–128.

178. Andrade D.P.P. Astrophysical icy surface simulation under energetic particles and radiation field in formic acid / Andrade D.P.P., Boechat-Roberty H.M., Silveira E.F. da, Pilling S., Iza P., Martinez R., Farenzena L.S., Homem M.G.P., Rocco M.L.M. // Journal of Physical Chemistry C – 2008. – T. 112 – № 31 – C. 11954–11961.

179. Andrade D.P.P. Positive and negative ionic desorption from condensed formic acid photoexcited around the O 1s-edge: Relevance to cometary and planetary surfaces / Andrade D.P.P., Boechat-Roberty H.M., Pilling S., Silveira E.F. Da Rocco M.L.M. // Surface Science – 2009. – Т. 603 – № 22 – С. 3301–3306.

180. Bergantini A. Processing of formic acid-containing ice by heavy and energetic cosmic ray analogues / Bergantini A., Pilling S., Rothard H., Boduch P., Andrade D.P.P. // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society – 2014. – Т. 437 – № 3 – С. 2720–2727.

181. Lundell J. The 193 nm induced photodecomposition of HCOOH in rare gas matrixes: the H_2O-CO 1:1 complex / Lundell J., Rasanen M. // Journal of Physical Chemistry – 1995. – Т. 99 – № 39 – С. 14301–14308.

182. Lundell J. Density functional study of hydrogen-bonded systems : the water - carbon monoxide complex / Lundell J., Latajka Z. // Journal of Physical Chemistry A – 1997. – Т. 101 – № 27 – С. 5004–5009.

183. Pettersson M. IR spectrum of the other rotamer of formic acid, cis-HCOOH / Pettersson M., Lundell J., Khriachtchev L., Räsänen M. // Journal of the American Chemical Society – 1997. – Т. 119 – № 48 – С. 11715–11716.

184. Pettersson M. Cis→trans conversion of formic acid by dissipative tunneling in solid rare gases: influence of environment on the tunneling rate / Pettersson M., Maçôas E.M.S., Khriachtchev L., Lundell J., Fausto R., Räsänen M. // Journal of Chemical Physics – 2002. – Т. 117 – № 20 – С. 9095–9098.

185. Tsuge M. Tunneling isomerization of small carboxylic acids and their complexes in solid matrixes: a computational insight / Tsuge M., Khriachtchev L. // Journal of Physical Chemistry A – 2015. – Т. 119 – № 11 – С. 2628–2635.

186. Khriachtchev L. Conformational memory in photodissociation of formic acid / Khriachtchev L., Maçôas E., Pettersson M., Räsänen M. // Journal of the American Chemical Society – 2002. – Т. 124 – № 37 – С. 10994–10995.

187. Olbert-Majkut A. Photolysis of HCOOH monomer and dimer in solid argon: Raman characterization of in situ formed molecular complexes / Olbert-Majkut A., Ahokas J.,

Lundell J., Pettersson M. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2010. – Т. 12 – № 26 – С. 7138–7147.

188. Feldman V.I. EPR and IR Spectroscopy of Free Radicals and Radical Ions Produced by Radiation in Solid Systems // Applications of EPR in Radiation Research / (под ред. A. Lund и M. Shiotani). – Dordrecht: Springer, 2014. – С. 151–187.

189. Ventura G.The Art of Cryogenics. Low-Temperature Experimental Techniques / G. Ventura, L. Risegari – Amsterdam: Elsevier, 2008.– 364 с.

190. Kameneva S.V. Kinetics and mechanism of the radiation-chemical synthesis of krypton hydrides in solid krypton matrices / Kameneva S.V., Kobzarenko A.V., Feldman V.I. // Radiation Physics and Chemistry – 2015. – Т. 110 – С. 17–23.

191. Hubbell J.H. Tables of X-Ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients from 1 keV to 20 MeV for elements Z = 1 to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest [Электронный ресурс]. URL: https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients.

192. Chamberlain J.W. Theory of planetary atmospheres: an introduction to their physics and chemistry / J. W. Chamberlain, D. M. Hunten – San Diego: Academic Press, 1987. – 481 с.

193. Yung Y.L. Photochemistry of planetary atmospheres / Y. L. Yung, W. B. DeMore – Oxford: Oxford University Press, 1999. – 455 с.

194. Öberg K.I. Photochemistry and astrochemistry : photochemical pathways to interstellar complex organic molecules // Chemical Reviews – 2016. – Т. 116 – № 17 – С. 9631–9663.

195. Ryazantsev S.V. Matrix-isolation studies on the radiation-induced chemistry in H_2O/CO_2 systems: reactions of oxygen atoms and formation of HOCO radical / Ryazantsev S.V., Feldman V.I. // Journal of Physical Chemistry A – 2015. – Т. 119 – № 11 – С. 2578–2586.

196. Feldman V.I. Matrix isolation model studies on the radiation-induced transformations of small molecules of astrochemical and atmospheric interest / Feldman V.I., Ryazantsev S.V., Saenko E.V., Kameneva S.V., Shiryaeva E.S. // Radiation Physics

and Chemistry – 2016. – Т. 124 – С. 7–13.

197. Ryazantsev S.V., Feldman V.I. Matrix-isolation studies on the radiation-induced processes in H_2O/CO_2 system // Chemistry and Physics at Low Temperatures: тез. докл. Suzdal, Russia, 2014. – С. 27.

198. Фельдман В.И., Рязанцев С.В., Каменева С.В., Тюрин Д.А., Ширяева Е.С., Саенко Е.В. Модельные исследования радиационно-химических превращений малых молекул, представляющих интерес для астрохимии и атмосферной химии // VI Всероссийская конференция "Актуальные проблемы химии высоких энергий": тез. докл. Москва, Россия, 2015. – С. 16–19.

199. Feldman V.I., Ryazantsev S.V., Saenko E.V., Kameneva S.V., Shiryaeva E.S. The radiation-induced transformations of small molecules of astrochemical and atmospheric interest // 13th Tihany Symposium on Radiation Chemistry: тез. докл. Balatonalmadi, Hungary, 2015. – С. O3.

200. Ryazantsev S. V., Feldman V.I.. The radiation-induced HOCO radical in low temperature matrices: spectroscopy and formation mechanism // 33rd International Symposium on Free Radicals: тез. докл. Olympic Valley, USA, 2015. – С. 107.

201. Feldman V.I., Ryazantsev S.V., Kameneva S.V., Shiryaeva E.S., Saenko E.V., Tyurin D.A. Matrix isolation studies on the radiation-induced transformations of small molecules of astrochemical interest and their complexes // Chemistry and Physics at Low Temperatures: тез. докл. Biarritz, France, 2016. – С. 67.

202. Engdahl A. Water in krypton matrices / Engdahl A., Nelander B. // Journal of Molecular Structure – 1989. – Т. 193 – С. 101–109.

203. Perchard J.P. Anharmonicity and hydrogen bonding. III. Analysis of the near infrared spectrum of water trapped in argon matrix // Chemical Physics – 2001. – Т. 273 – № 2–3 – С. 217–233.

204. Michaut X. The vibration–rotation of H_2O and its complexation with CO_2 in solid argon revisited / Michaut X., Vasserot A.M., Abouaf-Marguin L. // Low Temperature Physics – 2003. – Т. 29 – № 9 – С. 852–857.

205. Domanskaya A.V. The other conformer of peroxyformic acid / Domanskaya A.V.,

Ermilov A., Andrijchenko N., Khriachtchev L. // Molecular Physics – 2010. – Т. 108 – № 18 – С. 2369–2375.

206. Khriachtchev L. On photochemistry of water in solid Xe: thermal and light-induced decomposition of HXeOH and HXeH and formation of H_2O_2 / Khriachtchev L., Tanskanen H., Pettersson M., Räsänen M., Ahokas J., Kunttu H., Feldman V. // Journal of Chemical Physics – 2002. – Т. 116 – № 13 – С. 5649–5656.

207. Schriver A. Matrix isolation spectra of the carbon dioxide monomer and dimer revisited / Schriver A., Schriver-Mazzuoli L., Vigasin A.A. // Vibrational Spectroscopy – 2000. – Т. 23 – № 1 – С. 83–94.

208. Gómez Castaño J.A. Matrix-isolation FTIR study of carbon dioxide: reinvestigation of the CO_2 dimer and $CO_2\cdots N_2$ complex / Gómez Castaño J.A., Fantoni A., Romano R.M. // Journal of Molecular Structure – 2008. – Т. 881 – № 1–3 – С. 68–75.

209. Nelander B. The intramolecular fundamentals of the water dimer // Journal of Chemical Physics – 1988. – Т. 88 – № 8 – С. 5254–5256.

210. Barnes A.J. Vibrational spectra and structures of the water dimer and trimer / Barnes A.J., Suzuki S. // Journal of Molecular Structure – 1981. – Т. 70 – С. 301–303.

211. Guasti R. The structure of carbon dioxide dimers trapped in solid rare gas matrices / Guasti R., Schettino V., Brigot N. // Chemical Physics – 1978. – Т. 34 – № 3 – С. 391–398.

212. Vasserot A.-M. Spectroscopic studies of $^{13}CO_2$ trapped in rare gas matrices / Vasserot A.-M., Gauthier-Roy B., Chabbi H., Abouaf-Marguin L. // Journal of Molecular Spectroscopy – 2003. – Т. 220 – № 2 – С. 201–208.

213. Cheng B.-M. The infrared absorption spectrum of hydroxyl radicals in solid argon / Cheng B.-M., Lee Y.-P., Ogilvie J.F. // Chemical Physics Letters – 1988. – Т. 151 – № 1–2 – С. 109–115.

214. Dubost H. Infrared absorption spectra of carbon monoxide in rare gas matrices // Chemical Physics – 1976. – Т. 12 – № 2 – С. 139–151.

215. Karatun A.A. Stabilization of HAr_N^+, HKr_N^+, AND HXe_N^+ in solid inert-gases on

irradiation of 2-chloropropane in them by fast electrons / Karatun A.A., Sukhov F.F., Slovokhotova N.A. // High Energy Chemistry – 1981. – Т. 15 – № 5 – С. 371–372.

216. Kunttu H.M. Photogeneration of ionic species in Ar, Kr and Xe matrices doped with HCl, HBr and HI / Kunttu H.M., Seetula J.A. // Chemical Physics – 1994. – Т. 189 – № 2 – С. 273–292.

217. Knight L.B., Jr. ESR investigations of H_2O^+, HDO^+, D_2O^+, and $H_2{}^{17}O^+$ isolated in neon matrices at 4 K / Knight L.B., Jr., Steadman J. // Journal of Chemical Physics – 1983. – Т. 78 – № 10 – С. 5940–5945.

218. Jacox M.E. The vibrational spectra of molecular ions isolated in solid neon. I. CO^+_2 and CO^-_2 / Jacox M.E., Thompson W.E. // Journal of Chemical Physics – 1989. – Т. 91 – № 3 – С. 1410–1416.

219. Zhou M. Infrared spectra of the CO_2^- and $C_2O_4^-$ anions isolated in solid argon / Zhou M., Andrews L. // Journal of Chemical Physics – 1999. – Т. 110 – № 5 – С. 2414–2422.

220. Thompson W.E. The vibrational spectra of CO_2^+, $(CO_2)_2^+$, CO_2^-, and $(CO_{2)2}^-$ trapped in solid neon / Thompson W.E., Jacox M.E. // Journal of Chemical Physics – 1999. – Т. 111 – № 10 – С. 4487–4496.

221. Danilychev A. V. Temperature induced mobility and recombination of atomic oxygen in crystalline Kr and Xe. I. Experiment / Danilychev A. V., Apkarian V.A. // Journal of Chemical Physics – 1993. – Т. 99 – № 11 – С. 8617–8627.

222. Krueger H. O(^3P) atom lifetimes and mobilities in xenon matrices / Krueger H., Weitz E. // Journal of Chemical Physics – 1992. – Т. 96 – № 4 – С. 2846–2855.

223. Kiviniemi T. Formation of HXeO in a xenon matrix: Indirect evidence of production, trapping, and mobility of $XeO(1\,^1\Sigma^+)$ in solid Xe / Kiviniemi T., Pettersson M., Khriachtchev L., Räsänen M., Runeberg N. // Journal of Chemical Physics – 2004. – Т. 121 – № 4 – С. 1839–1848.

224. Dahoo P.R. Spectroscopy of O_3 trapped in rare gas matrices. I. Theoretical model for low-lying vibrational levels / Dahoo P.R., Lakhlifi A., Chabbi H. // Journal of Chemical Physics – 1999. – Т. 111 – № 22 – С. 10192–10201.

225. Khriachtchev L. A neutral xenon-containing radical, HXeO / Khriachtchev L., Pettersson M., Lundell J., Tanskanen H., Kiviniemi T., Runeberg N., Räsänen M. // Journal of the American Chemical Society – 2003. – Т. 125 – № 6 – С. 1454–1455.

226. Feldman V.I. The radiation-induced chemistry in solid xenon matrices / Feldman V.I., Kobzarenko A. V., Orlov A.Y., Sukhov F.F. // Low Temperature Physics – 2012. – Т. 38 – № 8 – С. 766–773.

227. Eberlein J. Mobility of atomic hydrogen in solid krypton and xenon / Eberlein J., Creuzburg M. // Journal of Chemical Physics – 1997. – Т. 106 – № 6 – С. 2188–2194.

228. Khriachtchev L. H/D isotope effects on formation and photodissociation of HKrCl in solid Kr / Khriachtchev L., Saarelainen M., Pettersson M., Räsänen M. // Journal of Chemical Physics – 2003. – Т. 118 – № 14 – С. 6403–6410.

229. Khriachtchev L. Isotopic effect on thermal mobility of atomic hydrogen in solid xenon / Khriachtchev L., Tanskanen H., Pettersson M., Räsänen M., Feldman V., Sukhov F., Orlov A., Shestakov A.F. // Journal of Chemical Physics – 2002. – Т. 116 – № 13 – С. 5708–5716.

230. Tanskanen H. Infrared absorption and electron paramagnetic resonance studies of vinyl radical in noble-gas matrices / Tanskanen H., Khriachtchev L., Räsänen M., Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Y., Tyurin D.A. // Journal of Chemical Physics – 2005. – Т. 123 – № 6 – С. 064318(1–7).

231. Pettersson M. IR spectroscopic study of H_2O_2, HDO_2, and D_2O_2 isolated in Ar, Kr, and Xe matrices / Pettersson M., Tuominen S., Räsänen M. // Journal of Physical Chemistry A – 1997. – Т. 101 – № 6 – С. 1166–1171.

232. Pettersson M. Neutral rare-gas containing charge-transfer molecules in solid matrices. II. HXeH, HXeD, and DXeD in Xe / Pettersson M., Lundell J., Räsänen M. // Journal of Chemical Physics – 1995. – Т. 103 – № 1 – С. 205–210.

233. Pettersson M. A chemical compound formed from water and xenon: HXeOH / Pettersson M., Khriachtchev L., Lundell J., Räsänen M. // Journal of the American Chemical Society – 1999. – Т. 121 – № 50 – С. 11904–11905.

234. Khriachtchev L. A small neutral molecule with two noble-gas atoms: HXeOXeH /

Khriachtchev L., Isokoski K., Cohen A., Räsänen M., Gerber R.B. // Journal of the American Chemical Society – 2008. – Т. 130 – № 19 – С. 6114–6118.

235. Ryazantsev S.V. VUV photochemistry of the $H_2O\cdots CO$ complex in noble-gas matrices: formation of the $OH\cdots CO$ complex and the HOCO radical / Ryazantsev S.V., Duarte L., Feldman V.I., Khriachtchev L. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2017. – Т. 19 – № 1 – С. 356–365.

236. Ryazantsev S., Feldman V. Radiation-induced formation of formic acid in the H2O–CO system: a matrix-isolation study // Astrochemical conference KIDA2017: тез. докл. Bordeaux, France, 2017. – С. 17–18.

237. Ryazantsev S., Khriachtchev L., Feldman V. Matrix-isolation studies of HOCO radicals produced by X-rays or VUV-radiation // Chemistry and Physics at Low Temperatures: тез. докл. Biarritz, France, 2016. – С. 48.

238. Abe H. Infrared spectra of the $CO\text{-}H_2O$ 1-1 cluster trapped in argon matrix / Abe H., Yamada K.M.T. // Journal of Chemical Physics – 2001. – Т. 114 – № 14 – С. 6134–6141.

239. Yu H.G. A theoretical study of the potential energy surface for the reaction $OH+CO\rightarrow H+CO_2$ / Yu H. G., Muckerman J. T., Sears T. J. // Chemical Physics Letters – 2001. – Т. 349 – № 5–6 – С. 547–554.

240. Du S. $OH\cdot N_2$ and $SH\cdot N_2$ radical-molecule van der Waals complex / Du S., Francisco J.S. // Journal of Chemical Physics – 2009. – Т. 131 – № 6 – С. 064307(1–7).

241. Lundell J. Matrix isolation and ab initio study of the hydrogen-bonded H_2O_2-CO Complex / Lundell J., Jolkkonen S., Khriachtchev L., Pettersson M., Räsänen M. // Chemistry - A European Journal – 2001. – Т. 7 – № 8 – С. 1670–1678.

242. Bennett C.J. Laboratory studies on the formation of formic acid (HCOOH) in interstellar and cometary ices / Bennett C.J., Hama T., Kim Y.S., Kawasaki M., Kaiser R.I. // Astrophysical Journal – 2011. – Т. 727 – № 1 – С. 27(1–15).

243. Ioppolo S. Surface formation of HCOOH at low temperature / Ioppolo S., Cuppen H.M., van Dishoeck E.F., Linnartz H. // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society – 2011. – Т. 410 – № 2 – С. 1089–1095.

244. Ryazantsev S.V. Experimental determination of the absolute infrared absorption intensities of formyl radical HCO / Ryazantsev S.V., Tyurin D.A., Feldman V.I. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy – 2017. – T. 187 – C. 39–42.

245. Jiang G.J. Absolute infrared intensities and band shapes in pure solid CO and CO in some solid matrices / Jiang G.J., Person W.B., Brown K.G. // Journal of Chemical Physics – 1975. – T. 62 – № 4 – C. 1201–1211.

246. Ryazantsev S.V. Radiation-induced transformations of matrix-isolated formic acid: evidence for the HCOOH → HOCO + H channel / Ryazantsev S.V., Feldman V.I. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2015. – T. 17 – № 45 – C. 30648–30658.

247. Redington R.L. Vibrational spectra and normal coordinate analysis of isotopically labeled formic acid monomers // Journal of Molecular Spectropy – 1977. – T. 65 – № 2 – C. 171–189.

248. Reva I.D. The IR spectrum of formic acid in an argon matrix / Reva I.D., Plokhotnichenko A.M., Radchenko E.D., Sheina G.G., Blagoi Y.P. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy – 1994. – T. 50 – № 6 – C. 1107–1111.

249. Maçôas E.M.S. Vibrational spectroscopy of cis- and trans-formic acid in solid argon / Maçôas E.M.S., Lundell J., Pettersson M., Khriachtchev L., Fausto R., Räsänen M. // Journal of Molecular Spectroscopy – 2003. – T. 219 – № 1 – C. 70–80.

250. Marushkevich K. Matrix isolation and ab initio study of trans−trans and trans−cis dimers of formic acid / Marushkevich K., Khriachtchev L., Lundell J., Domanskaya A., Räsänen M. // Journal of Physical Chemistry A – 2010. – T. 114 – № 10 – C. 3495–3502.

251. George L. Matrix isolation infrared and ab initio study of the hydrogen bonding between formic acid and water / George L., Sander W. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy – 2004. – T. 60 – № 13 – C. 3225–3232.

252. Marushkevich K. Hydrogen bonding between formic acid and water: complete stabilization of the intrinsically unstable conformer / Marushkevich K., Khriachtchev L., Räsänen M. // Journal of Physical Chemistry A – 2007. – T. 111 – № 11 – C. 2040–2042.

253. Marushkevich K. Dimers of the higher-energy conformer of formic acid:

experimental observation / Marushkevich K., Khriachtchev L., Räsänen M., Melavuori M., Lundell J. // Journal of Physical Chemistry A – 2012. – Т. 116 – № 9 – С. 2101–2108.

254. Feldman V.I. Radiation-induced degradation of alkane molecules in solid rare gas matrices / Feldman V.I., Sukhov F.F., Slovokhotova N.A., Bazov V.P. // Radiation Physics and Chemistry – 1996. – Т. 48 – № 3 – С. 261–269.

255. Feldman V.I. Structure and properties of hydrocarbon radical cations in low-temperature matrices as studied by a combination of EPR and IR spectroscopy // Acta Chemica Scandinavica – 1997. – Т. 51 – № 2 – С. 181–192.

256. Feldman V.I. Radiation-induced transformations of isolated organic molecules in solid rare gas matrices // Radiation Physics and Chemistry – 1999. – Т. 55 – № 5–6 – С. 565–571.

257. Feldman V.I. Organic radical cations and neutral radicals produced by radiation in low-temperature matrices // EPR of Free Radicals in Solids II: Trends in Methods and Applications / (под ред. A. Lund и M. Shiotani). – Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. – С. 25–69.

258. NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]. URL: http://webbook.nist.gov/chemistry.

259. Valadbeigi Y. DFT, CBS-Q, W1BD and G4MP2 calculation of the proton and electron affinities, gas phase basicities and ionization energies of saturated and unsaturated carboxylic acids (C_1-C_4) / Valadbeigi Y., Farrokhpour H. // International Journal of Quantum Chemistry – 2013. – Т. 113 – № 12 – С. 1717–1721.

260. Saenko E.V. Communication: Stabilization of radical anions with weakly bound electron in condensed media: A case study of diacetonyl radical anion / Saenko E.V., Laikov D.N., Baranova I.A., Feldman V.I. // Journal of Chemical Physics – 2011. – Т. 135 – № 10 – С.101103(1–4).

261. Sanche L. Irradiation of organic and polymer films with low-energy electrons / Sanche L. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms – 2003. – Т. 208 – С. 4–10.

262. Feldman V. Stabilisation and reactions of aliphatic radical cations produced by fast electron irradiation in solid argon matrices / Feldman V., Sukhov F., Orlov A., Tyulpina I. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2003. – Т. 5 – № 9 – С. 1769–1774.

263. Feldman V.I. Stabilization and isomerization of radical cations generated by fast electron irradiation of unsaturated organic molecules in a solid argon matrix / Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Y., Tyulpina I.V., Ivanchenko V.K. // Radiation Physics and Chemistry – 2006. – Т. 75 – № 1 – С. 106–114.

264. Feldman V.I. Reactions of H atoms produced by electron irradiation of benzene in solid xenon: IR spectrum of cylohexadienyl radical and possible involvement of $HXeC_6H_5$ / Feldman V.I., Sukhov F.F., Logacheva E.A., Orlov A.Y., Tyulpina I.V., Tyurin D.A. // Chemical Physics Letters – 2007. – Т. 437 – № 4–6 – С. 207–211.

265. He H.-Y. A CASSCF/MR-CI study toward the understanding of wavelength-dependent and geometrically memorized photodissociation of formic Acid / He H.-Y., Fang W.-H. // Journal of the American Chemical Society – 2003. – Т. 125 – № 51 – С. 16139–16147.

266. Maeda S. Automated exploration of photolytic channels of HCOOH: conformational memory via excited-state roaming / Maeda S., Taketsugu T., Morokuma K. // Journal of Physical Chemistry Letters – 2012. – Т. 3 – № 14 – С. 1900–1907.

267. Feldman V.I. An ESR study of benzene radical cation in an argon matrix: evidence for favourable stabilization of ^2B1g rather than ^2B2g state / Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Y. // Chemical Physics Letters – 1999. – Т. 300 – № 5–6 – С. 713–718.

268. Feldman V.I. Effect of matrix electronic characteristics on trapping and degradation of organic radical cations in solid rare gases: a case study of methylal radical cation / Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Y., Shmakova N.A. // Journal of Physical Chemistry A – 2000. – Т. 104 – № 16 – С. 3792–3799.

269. Knight L.B., Jr. ESR investigations of molecular cation radicals in neon matrices at 4 K: generation, trapping, and ion-neutral reactions // Accounts of Chemical Research – 1986. – Т. 19 – № 10 – С. 313–321.

270. Plessis P. Electroionization study of acetylene and fragment ions / Plessis P.,

Marmet P. // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes – 1986. – Т. 70 – № 1 – С. 23–44.

271. Feldman V.I. Chemical reactions in the xenon-acetylene systems irradiated with fast electrons at 16 K: formation of xenon-containing molecules and radicals / Feldman V.I., Sukhov F.F., Orlov A.Y., Tyul'pina I. V., Logacheva E.A., Tyurin D.A. // Russian Chemical Bulletin – 2005. – Т. 54 – № 6 – С. 1458–1466.

272. Ryazantsev S.V. Conformational switching of HOCO radical: selective vibrational excitation and hydrogen-atom tunneling / Ryazantsev S.V., Feldman V.I., Khriachtchev L. // Journal of the American Chemical Society – 2017. – Т. 139 – № 28 – С. 9551–9557.

273. Lopes S. Formic and acetic acids in a nitrogen matrix: enhanced stability of the higher-energy conformer / Lopes S., Domanskaya A.V., Fausto R., Räsänen M., Khriachtchev L. // Journal of Chemical Physics – 2010. – Т. 133 – № 14 – С. 144507(1–7).

274. Maçôas E.M.S. Rotational isomerization of small carboxylic acids isolated in argon matrices: tunnelling and quantum yields for the photoinduced processes / Maçôas E.M.S., Khriachtchev L., Pettersson M., Fausto R., Räsänen M. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2005. – Т. 7 – № 5 – С. 743–749.

275. Maçôas E.M.S. Rotational isomerism in acetic acid: the first experimental observation of the high-energy conformer / Maçôas E.M.S., Khriachtchev L., Pettersson M., Fausto R., Räsänen M. // Journal of the American Chemical Society – 2003. – Т. 125 – № 52 – С. 16188–16189.

276. Khriachtchev L. HONO in solid Kr: Site-selective trans↔cis isomerization with narrow-band infrared radiation / Khriachtchev L., Lundell J., Isoniemi E., Räsänen M. // Journal of Chemical Physics – 2000. – Т. 113 – № 10 – С. 4265–4273.

277. Marushkevich K. High-energy conformer of formic acid in solid neon: giant difference between the proton tunneling rates of cis monomer and trans-cis dimer / Marushkevich K., Khriachtchev L., Räsänen M. // Journal of Chemical Physics – 2007. – Т. 126 – № 24 – С. 241102(1–4).

278. Trakhtenberg L.I. Theory of atom tunneling reactions in the solid phase // Atom

Tunneling Phenomena in Physics, Chemistry and Biology / (под ред. T. Miyazaki). Berlin: Springer, 2004. – С. 33–58.

279. Brunton G. Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. 26. Quantum-mechanical tunneling in the isomerization of sterically hindered aryl radicals / Brunton G., Griller D., Barclay L.R.C., Ingold K.U. // Journal of the American Chemical Society – 1976. – Т. 98 – № 22 – С. 6803–6811.

280. Brunton G. Kinetic applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy. 32. Further studies of quantum-mechanical tunneling in the isomerization of sterically hindered aryl radicals / Brunton G., Gray J.A., Griller D., Barclay L.R.C., Ingold K.U. // Journal of the American Chemical Society – 1978. – Т. 100 – № 13 – С. 4197–4200.

281. Sirjean B. Tunneling in hydrogen-transfer isomerization of n-alkyl radicals / Sirjean B., Dames E., Wang H., Tsang W. // Journal of Physical Chemistry A – 2012. – Т. 116 – № 1 – С. 319–332.

282. Cao Q. Reaction of atomic hydrogen with formic acid / Cao Q., Berski S., Latajka Z., Räsänen M., Khriachtchev L. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2014. – Т. 16 – № 13 – С. 5993–6001.

283. Knight L.B., Jr. Electron spin resonance studies of the methane radical cations ($^{12,13}CH^{+}_{4}$, $^{12,13}CDH^{+}_{3}$, $^{12}CD_2H^{+}_{2}$, $^{12}CD_3H^{+}$, $^{12}CD^{+}_{4}$) in solid neon matrices between 2.5 and 11 K: Analysis of tunneling / Knight L.B., Jr., King G.M., Petty J.T., Matsushita M., Momose T., Shida T. // Journal of Chemical Physics – 1995. – Т. 103 – № 9 – С. 3377–3385.

284. Yamada T. High-resolution EPR and quantum effects on CH_3, CH_2D, CHD_2, and CD_3 radicals under argon matrix isolation conditions / Yamada T., Komaguchi K., Shiotani M., Benetis N.P., Sørnes A.R. // Journal of Physical Chemistry A – 1999. – Т. 103 – № 25 – С. 4823–4829.

285. Sakai N. Detection of HCO_2^{+} toward the Low-Mass Protostar IRAS 04368+2557 in L1527 / Sakai N., Sakai T., Aikawa Y., Yamamoto S. // Astrophysical Journal – 2008. – Т. 675 – № 2 – С. L89–L92.