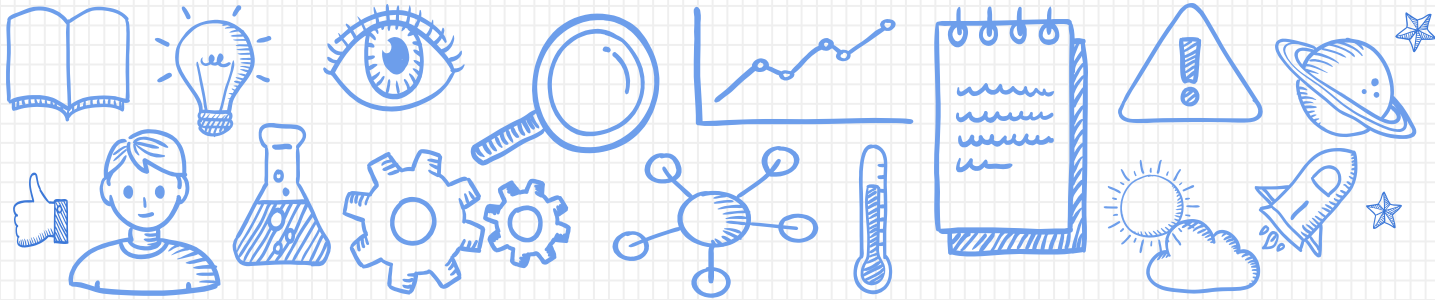
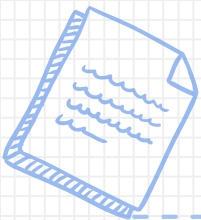


Исследование продуктов ВУФ-фотолиза и радиолиза муравьиной кислоты в низкотемпературных матрицах

Аттестационный доклад
аспиранта 3 г/о Рязанцева С.В.





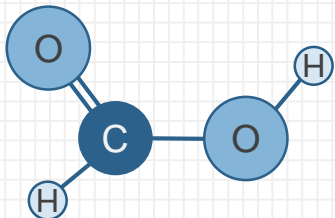
ПЛАН ДОКЛАДА



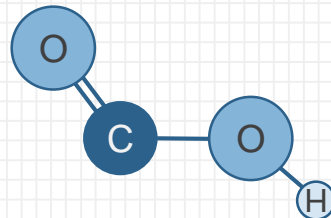
1. Объекты исследования и мотивация
2. Экспериментальный подход
3. Результаты
 - а) Радиолиз систем HCOOH/Ng
 - б) ВУФ-фотолиз систем HCOOH/Ng
 - в) Конформационная динамика радикала HOSO в низкотемп. матрицах
4. Заключение
5. Контрольные показатели и перспективы



ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

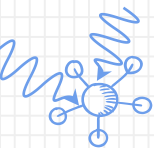


Муравьиная кислота

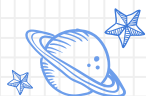


Карбоксильный радикал

МОТИВАЦИЯ:



- Развитие базовых представлений о механизмах фото- и радиационно-индуцированной деградации небольших молекул

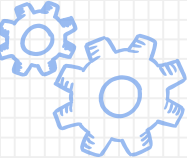


- Модельные исследования химических процессов, протекающих в земной и планетарных атмосферах и космических льдах

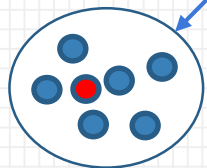


- Получение фундаментальной физико-химической информации о ключевых интермедиатах важнейших химических реакций

ЭКСПЕРИМЕНТ



Вакуумная ампула со смесью HCOOH/Ng ~1:1000



Холодная поверхность (~4K)

Наружный кожух (вакуумный)

ИСТОЧНИКИ ИЗЛУЧЕНИЙ

- Рентгеновское:
трубка 5БХВ-6W ($E_{эфф.} \sim 20$ кэВ)
- ВУФ:
СВЧ-разрядные лампы (Kr, Xe)
- ИК:
Оптический параметрический осциллятор

Капилляр
осаждения

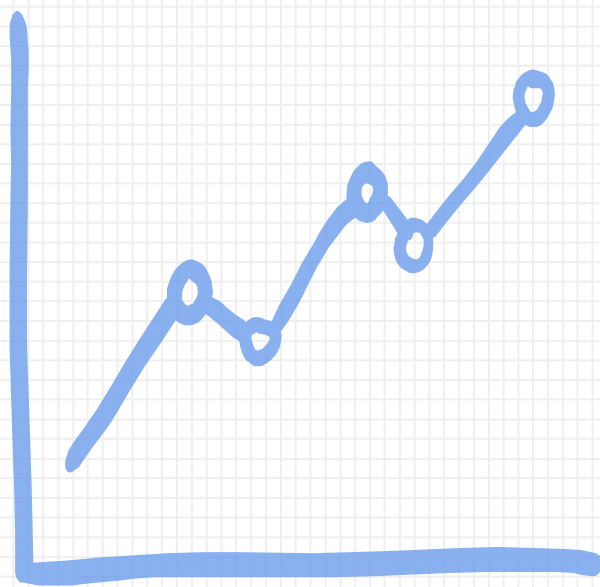
Оптика
для
спектроскопии

Подложка (KBr или CsI)

Матрица

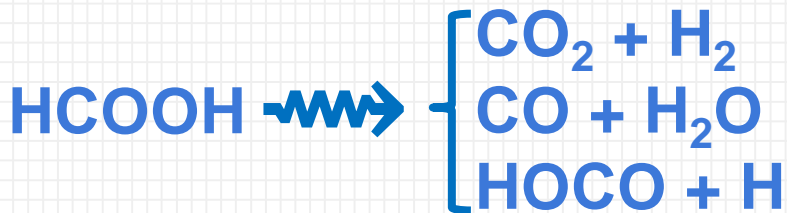
Оптика для фотолиза/радиолиза

Зондирующий луч
Фурье ИК-спектрометра



РЕЗУЛЬТАТЫ

Радиолиз HCOOH/Ng: продукты

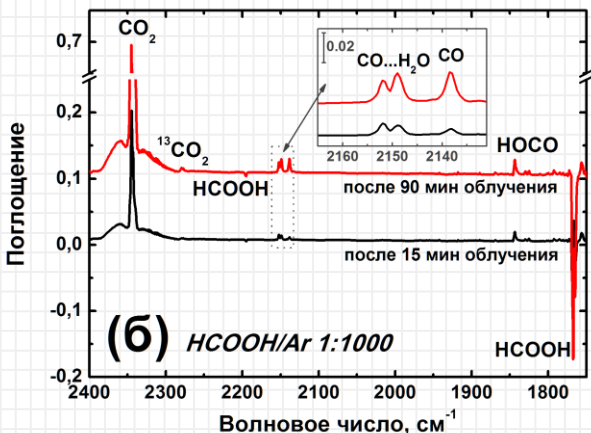
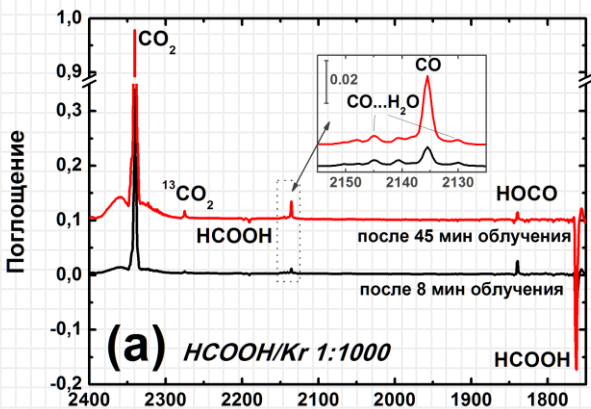


Радиолиз* vs. УФ-фотолиз**

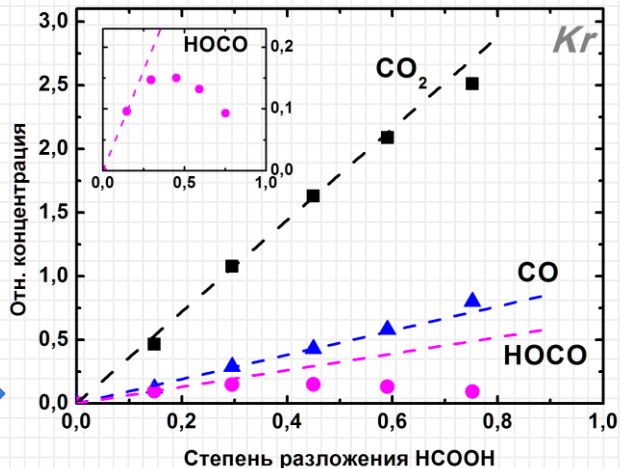
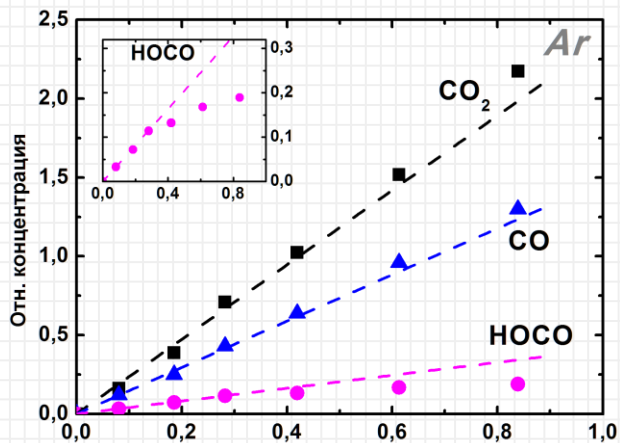
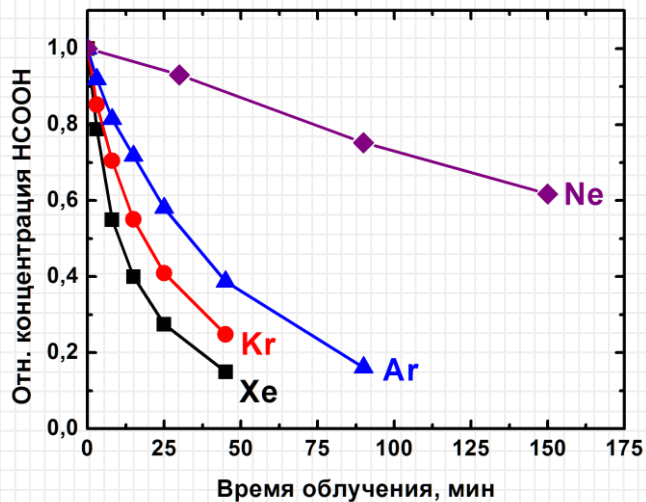
- Новый канал – образование радикала HOCO
- Соотношение каналов образования CO₂/CO существенно выше
- Выход мономера CO с увеличением дозы преобладает над выходом комплекса CO...H₂O

* Ryazantsev and Feldman, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 30648

** Lundell and Räsänen, *J. Mol. Struct.*, 1997, 436/437, 349

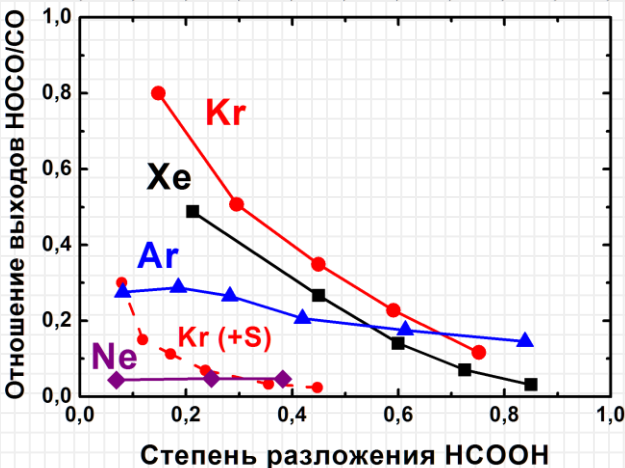
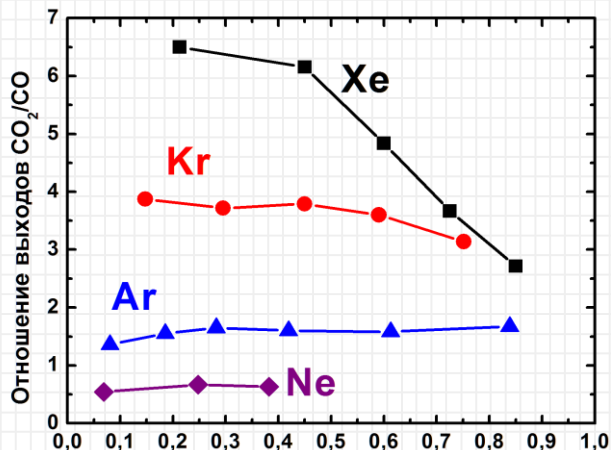


Радиолиз HCOOH/Ng : кинетика



- «Нормальный» матричный эффект для радиолиза HCOOH ввиду различных μ_p твёрдых инертных газов
- Отсутствие индукционного периода в кинетике накопления HOCO \Rightarrow один из первичных продуктов
- Относительный вклад канала $[\text{HCOOH} \xrightarrow{\gamma} \text{HOCO} + \text{H}]$: 3-12%

Радиолиз HCOOH/Ng: кинетика



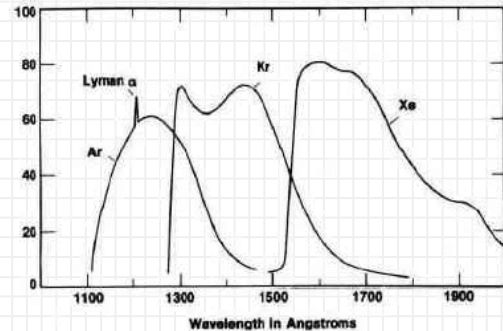
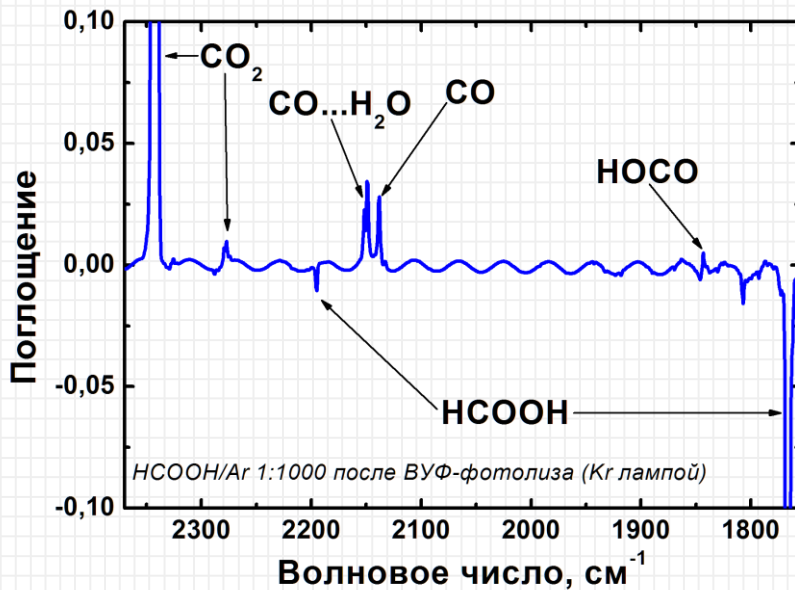
- «Нормальный» матричный эффект для соотношения каналов образования CO_2 и CO ввиду синглет-триплетной конверсии при наличии внешнего тяжёлого атома
- При переходе от Ne к Xe возрастает роль вторичных реакций:



(ввиду увеличения эффективной мощности дозы)

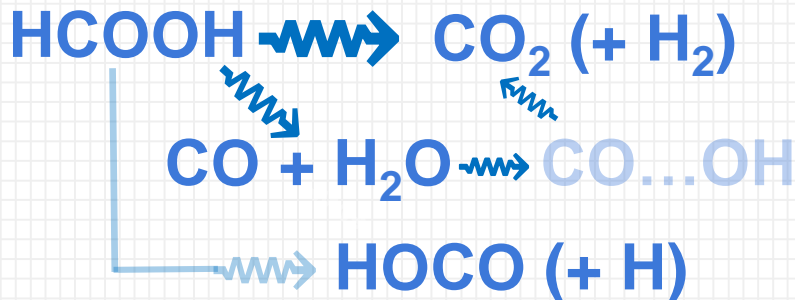
- Добавка акцептора электронов (фреон-11) приводит к резкому снижению относительного выхода $\text{HOCO} \Rightarrow$ продукт диссоциации электронно-возбуждённых состояний

ВУФ-фотолиз HCOOH/Ng

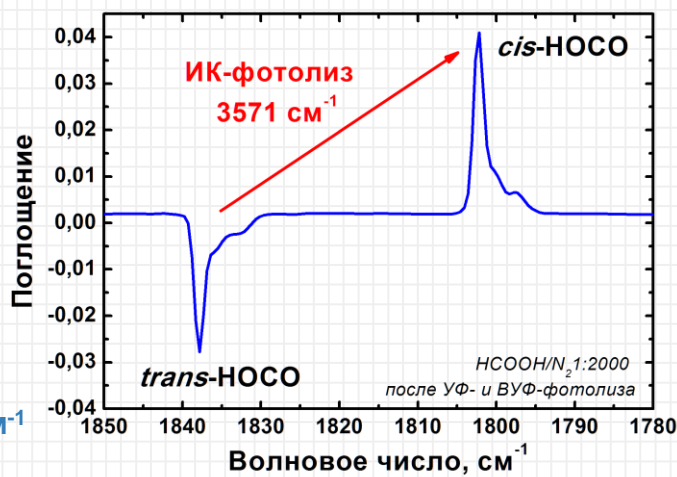
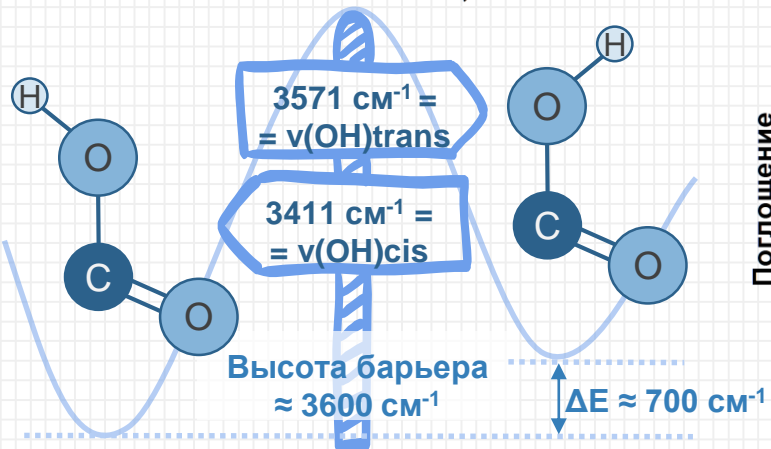
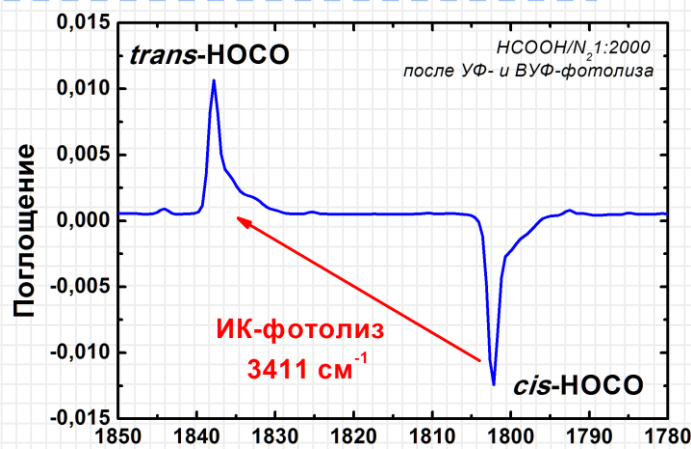
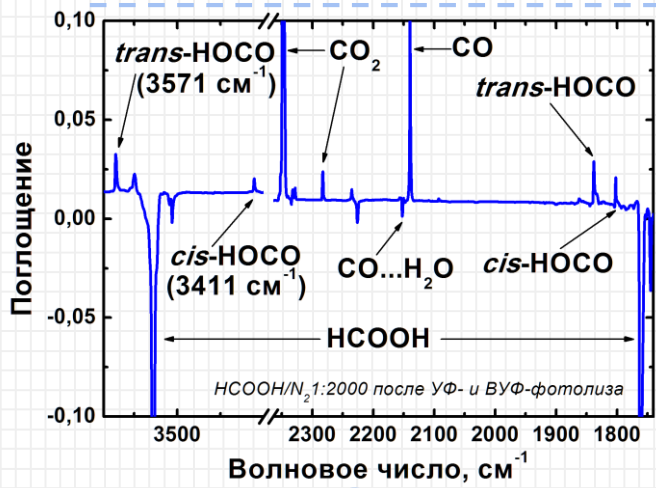


Kr lamp vs. Xe lamp

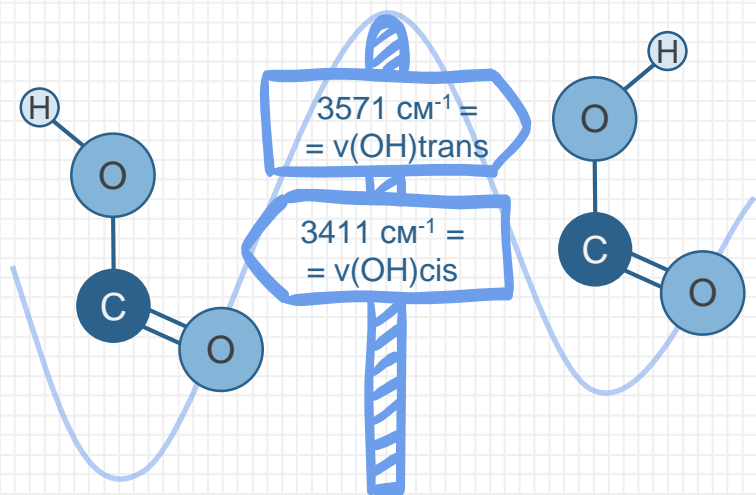
- Выше эффективность фотолиза
- Больше выход CO₂
- Меньше выход CO...H₂O



Конформеры (ротамеры) НОСО

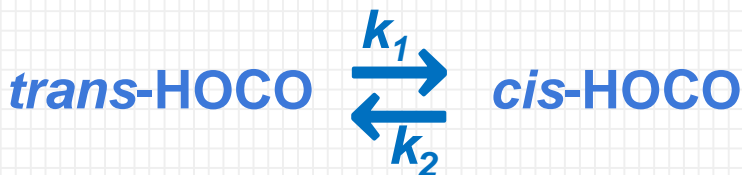


Фоторавновесие t -НОСО \rightleftharpoons c -НОСО



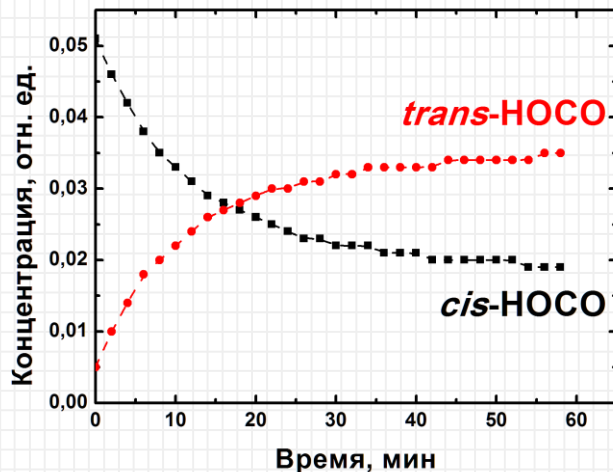
Под ИК-излучением спектрометра:

После полной ИК-индуцированной конверсии (как $cis \rightarrow trans$, так и $trans \rightarrow cis$) происходит релаксация системы к равновесным концентрациям cis -НОСО и $trans$ -НОСО



$$k_1 = I \cdot A_{trans} \cdot \varphi_{trans \rightarrow cis} + k_{\text{тун}}$$

$$k_2 = I \cdot A_{cis} \cdot \varphi_{cis \rightarrow trans}$$

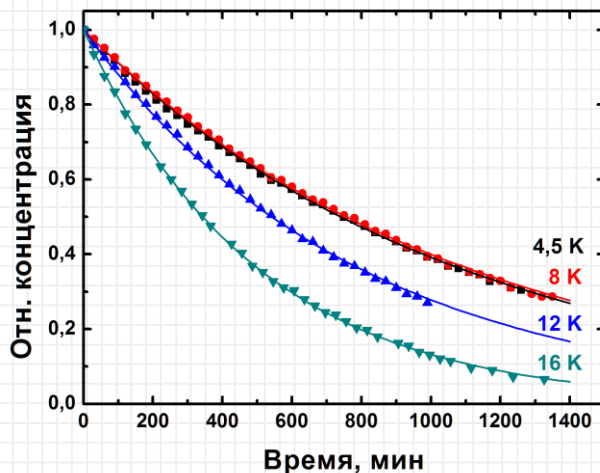
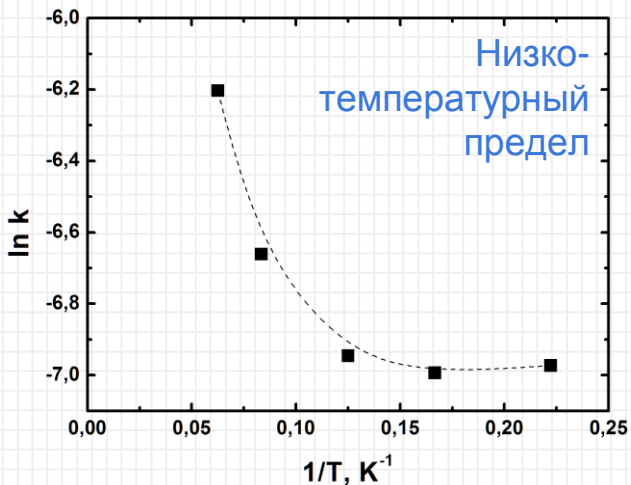


Туннелирование *c*-НОСО → *t*-НОСО

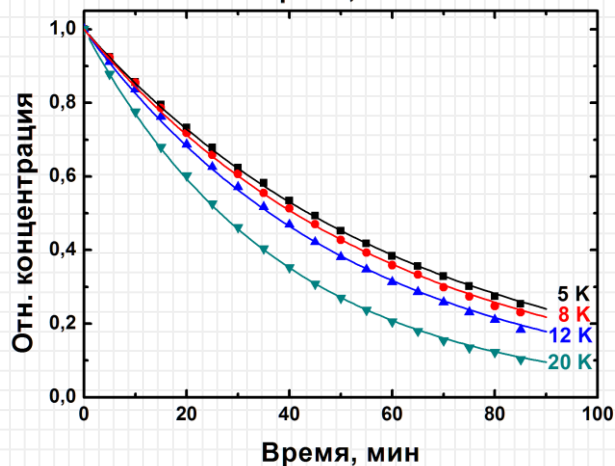
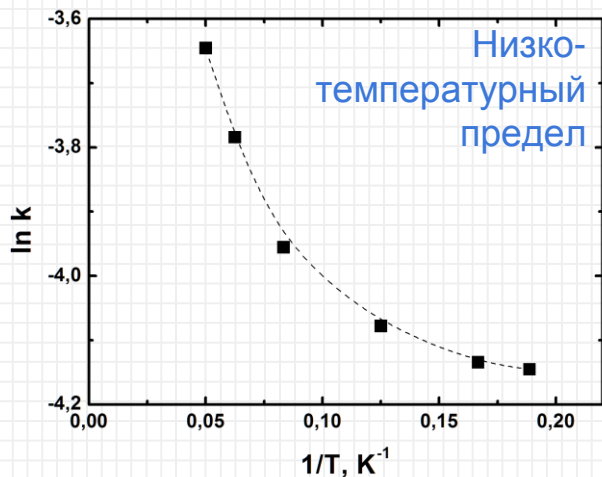
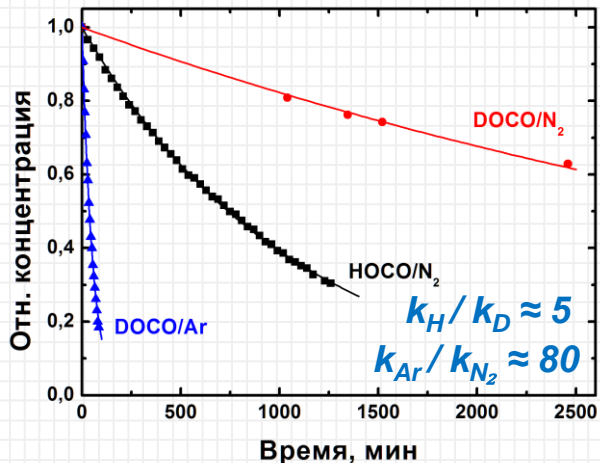


«В темноте» (при использовании ИК-фильтра):

После полной ИК-индуцированной *cis* → *trans* конверсии, с течением времени наблюдается уменьшение сигнала *cis*-НОСО вместе с ростом сигнала *trans*-НОСО



Туннелирование c-DOCO → t-DOCO





ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Впервые исследованы радиационно-индуцированные превращения молекул HCOOH , изолированных в низкотемпературных матрицах благородных газов
- Обнаружен новый канал деградации муравьиной кислоты (ранее неизвестный в конденсированных фазах):
 $\text{HCOOH} \rightsquigarrow \text{HOCO} + \text{H}$; предложен правдоподобный механизм наблюдаемых радиолитических процессов
- Продемонстрирована возможность генерации HOCO радикала при ВУФ-фотолизе молекул HCOOH в низкотемпературных матрицах
- Обнаружена и детально изучена ИК-индуцированная конверсия ротамеров радикала HOCO в низкотемпературных матрицах
- Впервые исследована кинетика реакции $c\text{-HOCO} \rightarrow t\text{-HOCO}$, протекающей за счёт туннелирования атома водорода

Благодарности



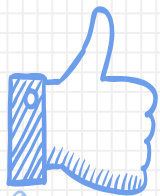
Проф. Фельдман В.И.
МГУ имени М.В. Ломоносова,
Лаборатория Химии Высоких Энергий



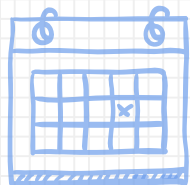
Dr. Leonid Khriachtchev
University of Helsinki,
Laboratory of Physical Chemistry



Финансовая поддержка: грант РФФ № 14-13-01266;
Mobility grant № 288889 (Academy of Finland)



*Отдельная благодарность в.н.с. Сухову Ф.Ф.
и вед. инж. Тюльпиной И.В. за вклад
в методику эксперимента*



Планы на будущее



- Исследования радиационно-индуцированных интермедиатов «семейства ацетилена»:
 - а) в системах $C_2H_2/CO_2/Ng$ и $C_2H_2/N_2O/Ng$
 - б) в молекулярных льдах на основе углеводородов C_2
- Радиолит пропиоловой кислоты в низкотемпературных матрицах благородных газов
- Изучение лазерного ИК-фотолиза молекул гидридов благородных газов

