



# Радиационно-индуцированные превращения молекул метанола в низкотемпературных матрицах

Е.В. Саенко, В.И. Фельдман

- ❖ наиболее распространенная органическая молекула в космическом пространстве
- ❖ присутствует в межзвездной среде
- ❖ может играть важную роль в пребиотической эволюции материи

## Моделирование радиационно-индуцированных превращений метанола в астрохимических льдах

$(\text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}, \dots)$

монооксид углерода (CO)

диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ )

метан ( $\text{CH}_4$ )

формальдегид ( $\text{H}_2\text{CO}$ )

формильный радикал ( $\text{HCO}^\bullet$ )

молекулярный водород ( $\text{H}_2$ )

гидроксиметильный радикал ( $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$ )

метилформиат ( $\text{HCOOCH}_3$ )

этиленгликоль ( $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ )

высокие поглощенные дозы ( $> 1 \text{ МГр}$ )

=> первичные процессы?

## Радиационная химия

### жидкого и стеклообразного метанола при умеренных дозах

этиленгликоль ( $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ )

формальдегид ( $\text{H}_2\text{CO}$ )

молекулярный водород ( $\text{H}_2$ )

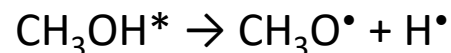
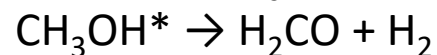
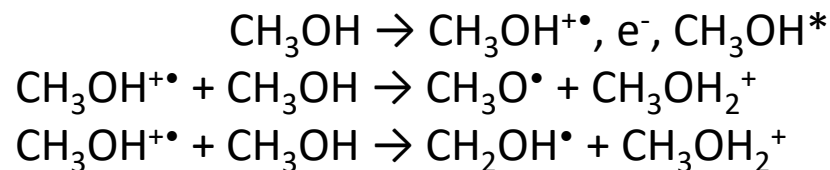
другие продукты  $< 5\%$

$\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$

$e^-_{\text{tr}}$

$\text{HCO}^\bullet$

### Первичные процессы в жидком и стеклообразном метаноле



**схема радиационно-индуцированных превращений  
изолированных молекул метанола  
в матрицах твердых благородных газов**

метанол:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$

Ng: Ne, Ar, Kr, Xe

Приготовление  
газовой смеси\*  
метанол/Ng 1: 1000

Осаждение  
смеси на  
охлаждаемую  
KBr подложку

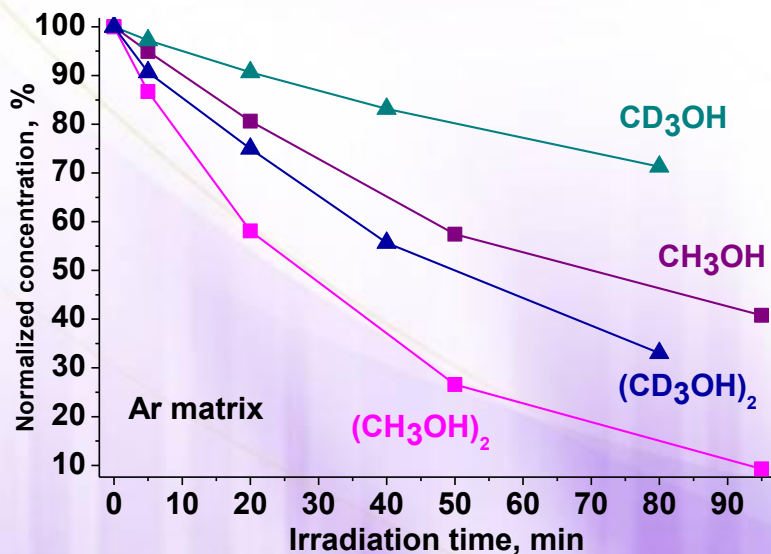
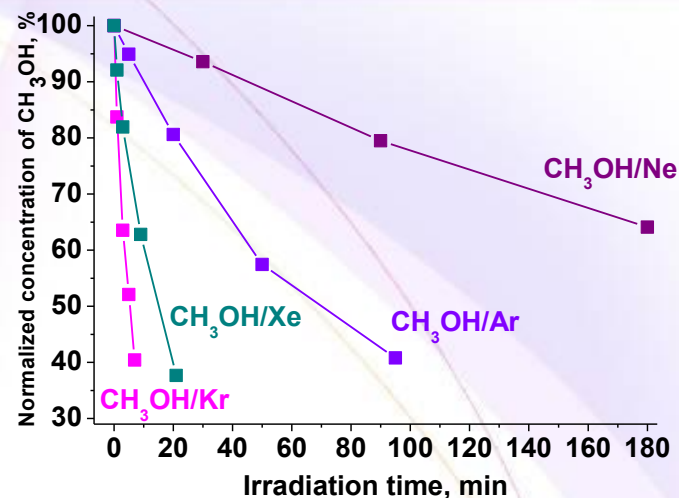
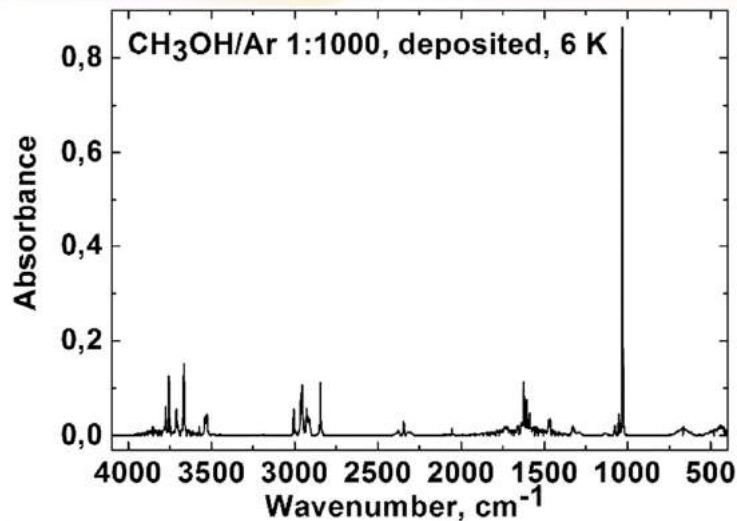
Облучение  
рентгеновским  
излучением

Контролируемый  
отжиг

Регистрация ИК-спектров при 6 К

\* Вед. инж. И.В. Тюльпина

# Облучение образцов метанол/Ng

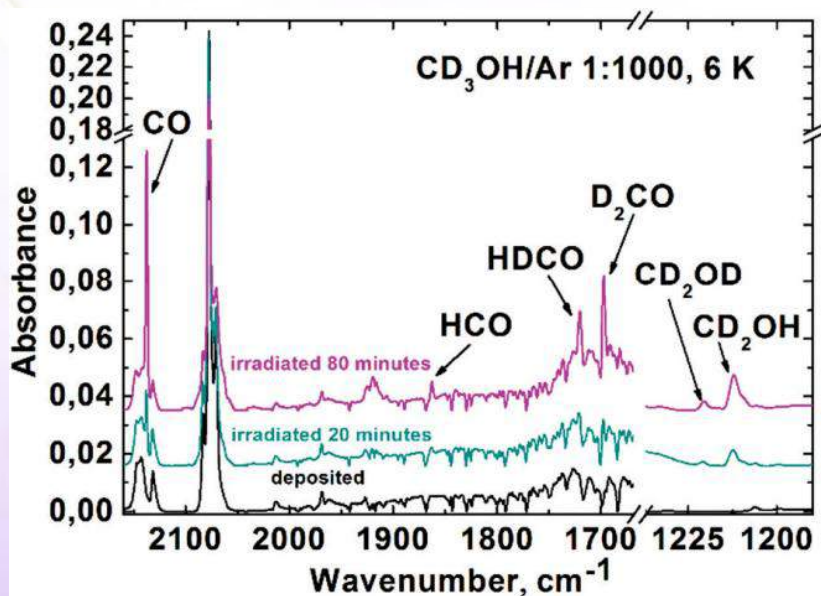
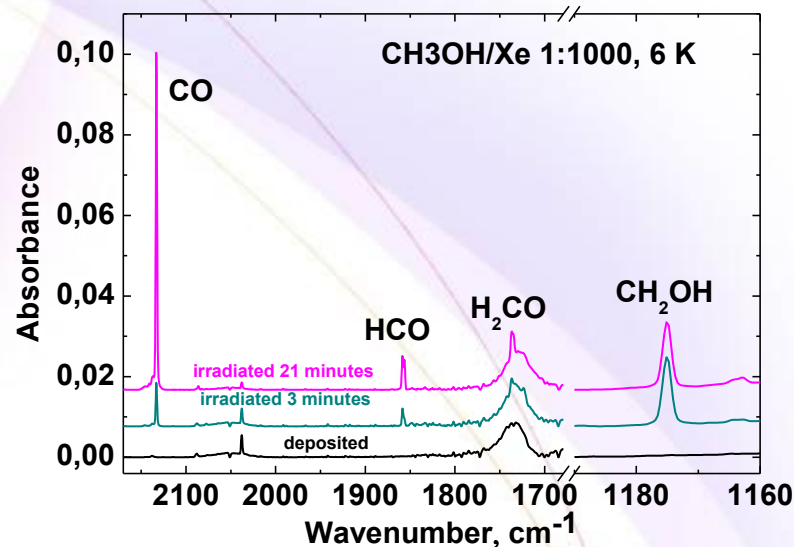
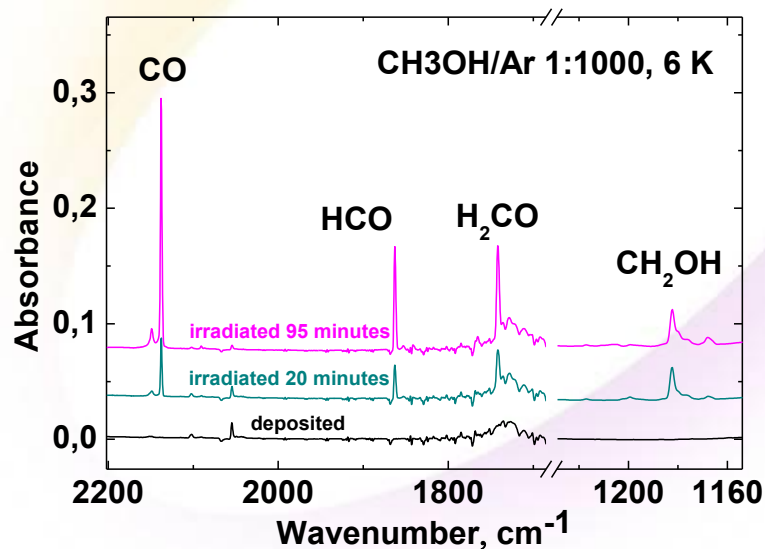


Скорость разложения CH<sub>3</sub>OH в результате радиолиза следует порядку Ne < Ar < Xe ~ Kr.

Димеры метанола распадаются быстрее, чем мономерные изолированные молекулы метанола в Ng матрицах при облучении.

Скорость разложения CD<sub>3</sub>OH после облучения в матрицах благородных газов ниже, чем у CH<sub>3</sub>OH.

# Продукты радиолиза метанола



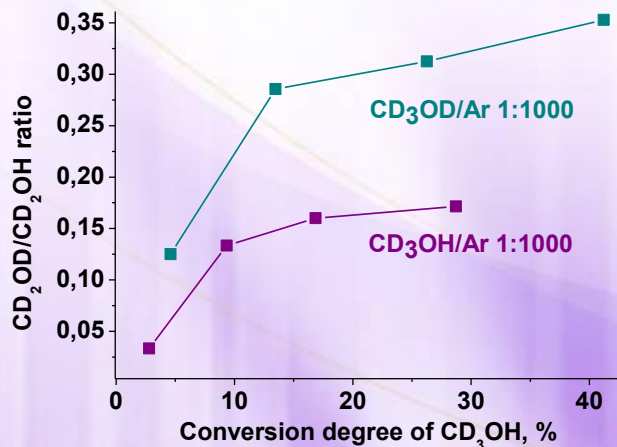
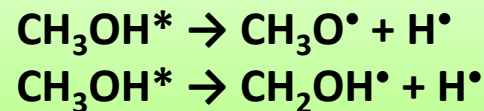
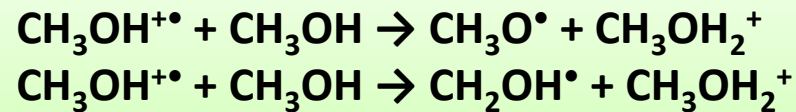
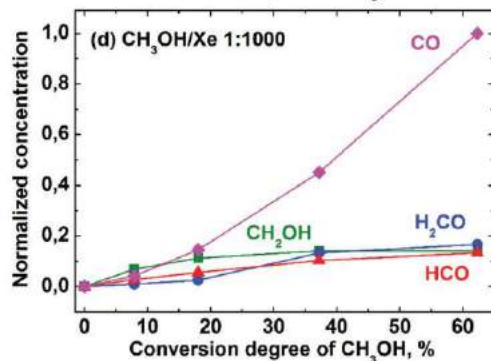
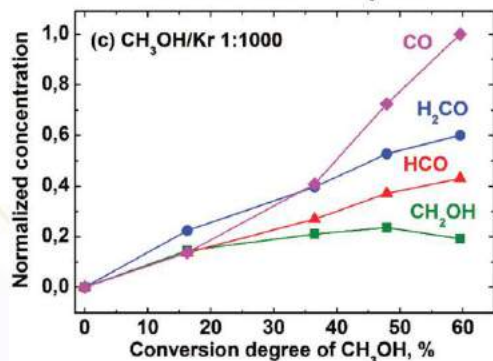
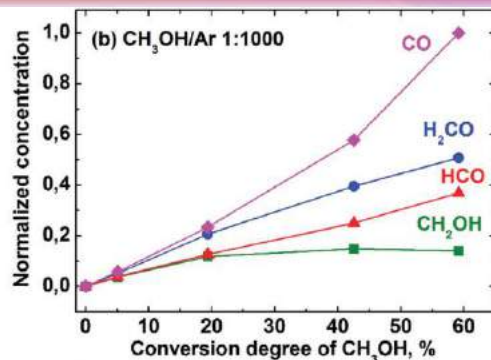
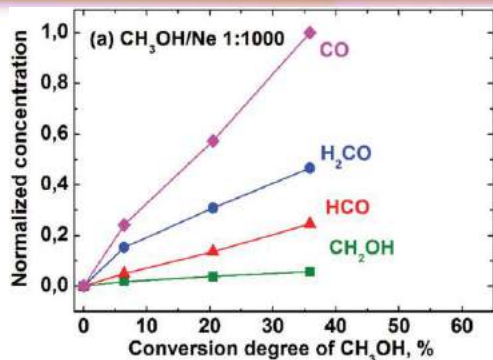
Основными продуктами радиолиза  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ng}$  являются  $\text{CH}_2\text{OH}^*$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCO}^*$  и  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{Ng}_2\text{H}^+$  (кроме матрицы Ne).

Кроме того, появляются слабые полосы поглощения  $\text{CH}_4$  и  $\text{CH}_3$ ;  $\text{CO}_2$ .



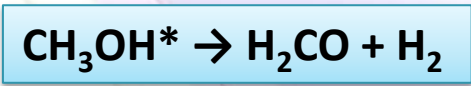


# Образование $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$ и/или $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$

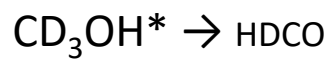


# Образование $\text{H}_2\text{CO}$ , $\text{HCO}^\bullet$ и $\text{CO}$

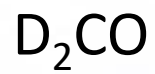
заметный рост количества  $\text{CO}$



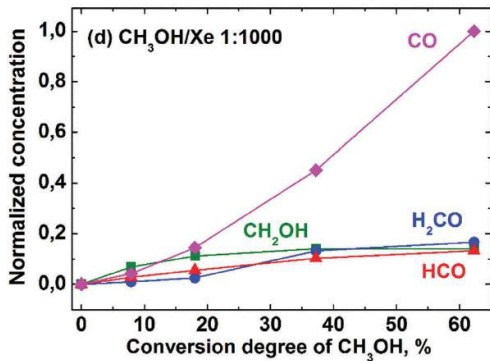
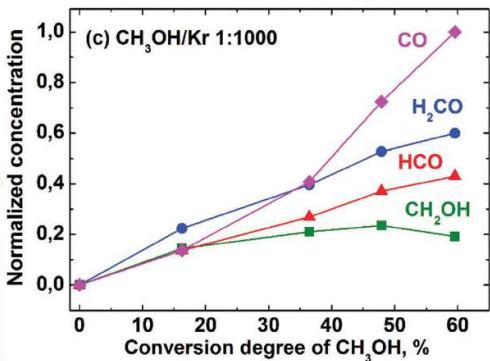
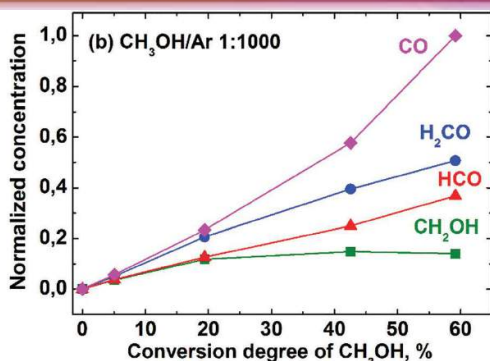
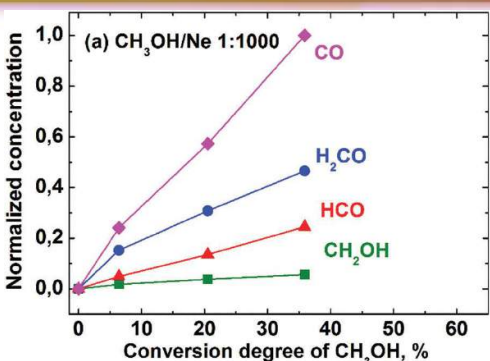
оба атома водорода отрываются от атома C



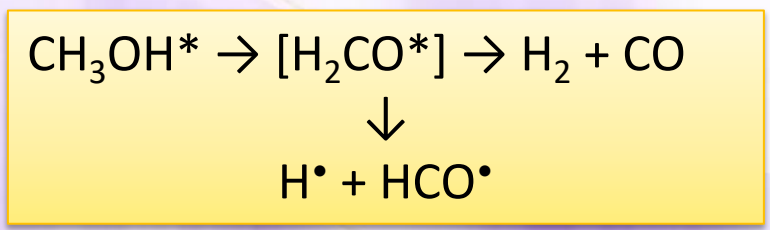
↓



один атом водорода отрывается от атома C, другой – от атома O



$\text{HCO}^\bullet$  и  $\text{CO}$ . Первичные или вторичные каналы?



# Образование $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{CH}_4$

выход  $\text{CH}_3\cdot$  и  $\text{CH}_4$  на порядок меньше, чем выход основных продуктов

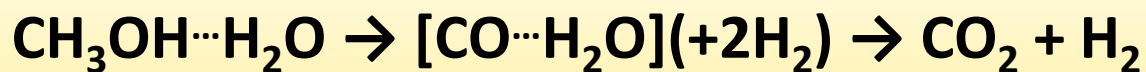
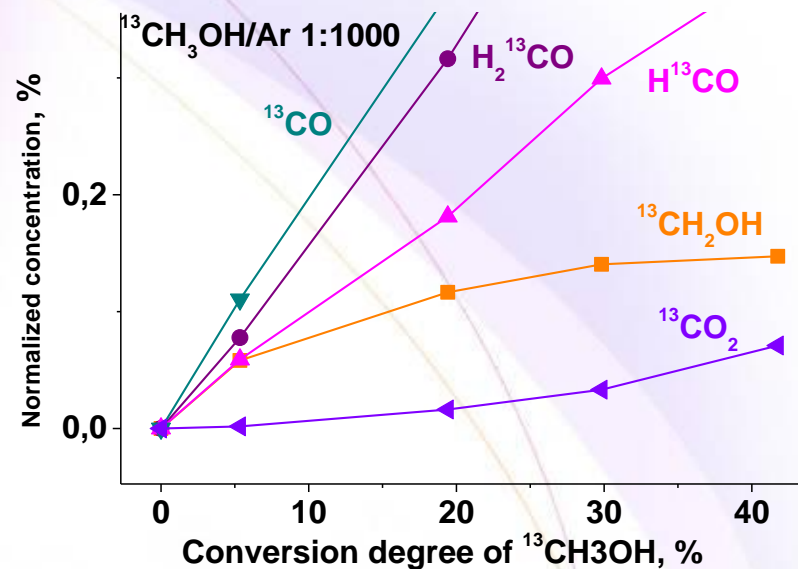
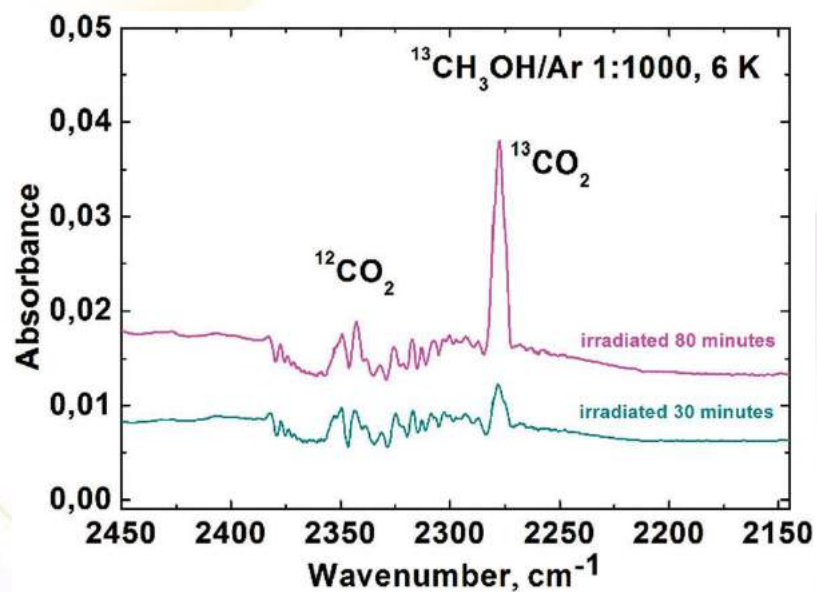


наблюдалась в качестве первичного процесса при фотолизе метанола

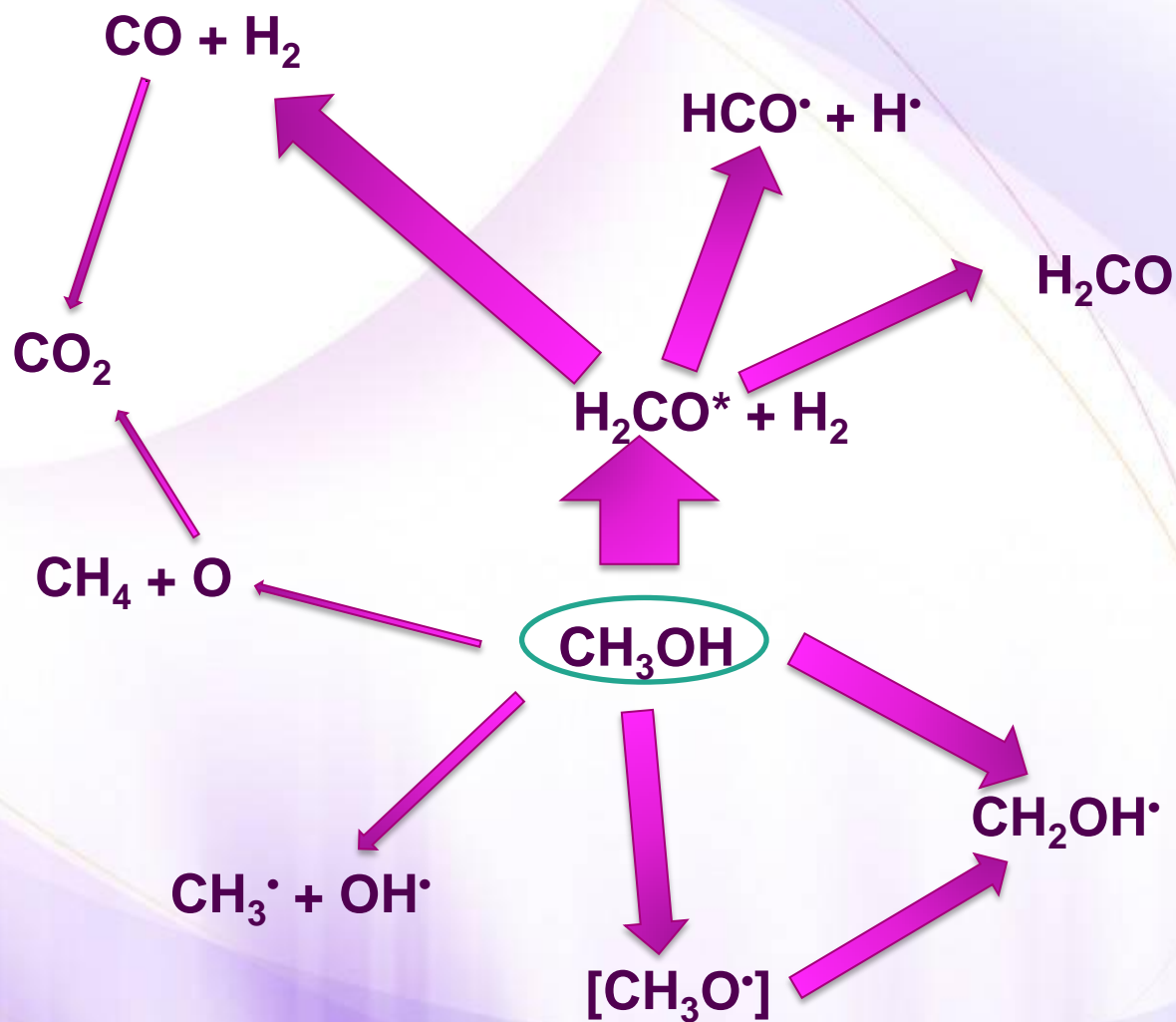


*прямой механизм?*

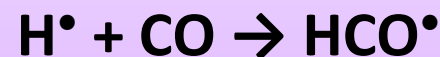
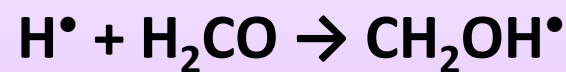
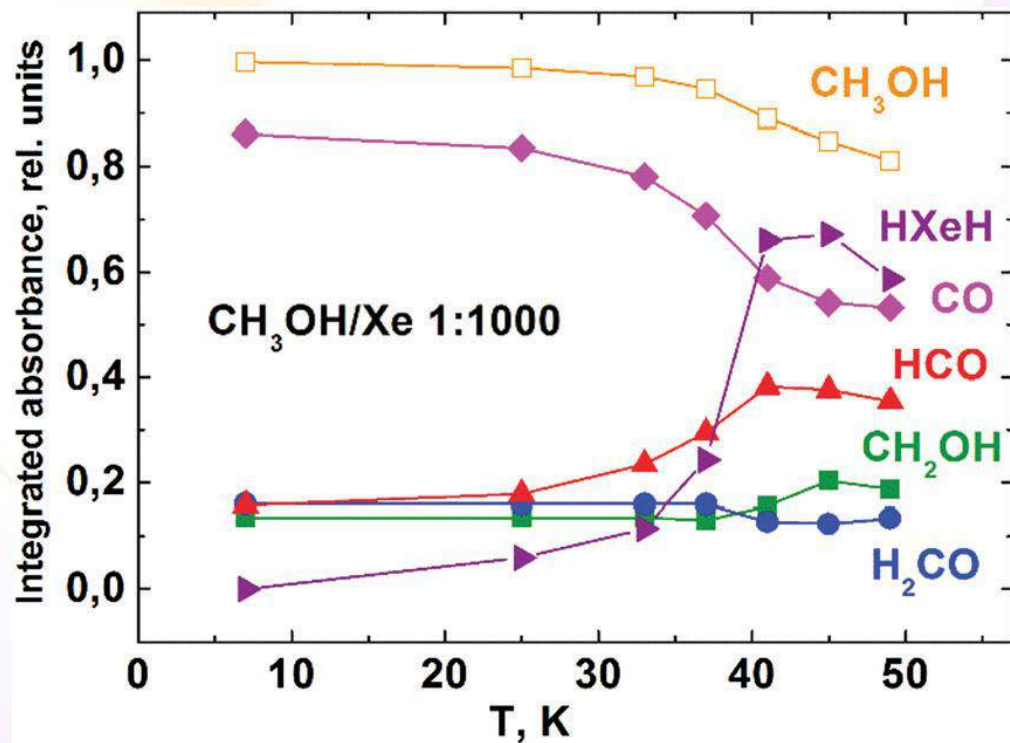
не наблюдалась непосредственно при газофазном фотолизе метанола;  
с другой стороны, была обнаружена линейная зависимость выхода метана от времени облучения



# Схема превращений



# Пострадиационные процессы



# Результаты и выводы

- Предложен возможный механизм радиационно-индуцированных превращений метанола в твердой инертной среде
- Обнаружено, что молекула метанола претерпевает «глубокое дегидрирование» под действием рентгеновского излучения в матрицах инертных газов даже при небольших поглощенных дозах: наблюдаются заметные полосы поглощения HCO и CO
- Слабосвязанные димеры и комплексы играют важную роль при радиолизе в матрицах, даже при большом разбавлении: молекула CO<sub>2</sub> образуется из комплексов метанол...вода (или димеров метанола) непосредственно после радиолиза образцов метанол/Ng

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ № 14-13-01266.

Saenko E.V., Feldman V.I. Radiation-induced transformations of methanol molecules in low-temperature solids: a matrix isolation study // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 32503-32513.  
DOI: [10.1039/c6cp06082j](https://doi.org/10.1039/c6cp06082j)

**Спасибо за внимание!**



# метанол/аргон

