

УДК 544.173.5; 544.15; 524.527

ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ ЭТАНОЛ–МОНООКСИД УГЛЕРОДА В МЕЖЗВЕЗДНЫХ ЛЬДАХ

О. В. Кузнецов, М. М. Евсеев, Е. А. Батракова, И. О. Антонов

Проведен расчет энергии ионизации для сложных органических молекул, образующихся в неравновесной реакции этанола с монооксидом углерода в межзвездных льдах. Полученные энергии ионизации позволяют определять структуру изомерных молекул состава $C_3H_6O_2$ в лабораторных условиях. Показано, что из семи возможных изомерных продуктов только этилформиат будет стабилен по отношению к фотоионизации ультрафиолетовым излучением Лаймановской линии (10.2 эВ) в условиях космоса.

Ключевые слова: астрохимия, межзвездные льды, энергия ионизации.

Введение. С момента открытия первой молекулы в космосе прошло уже более 80 лет, и на сегодняшний день в межзвездной среде обнаружено более 200 молекул, большинство из которых органические [1]. Пути образования сложных органических молекул (СОМ) с завершенной электронной оболочкой в экстремальных условиях космоса (сверхвысокий вакуум, низкие температуры, электромагнитное излучение и заряженные частицы высоких энергий) являются предметом споров в научном сообществе. В условиях космического вакуума легко происходят бимолекулярные реакции с участием ионов и нейтральных молекул, ведущие к росту радикалов и ионов. Однако образование стабильных СОМ с замкнутой электронной оболочкой требует маловероятных в условиях межзвездной среды процессов, таких как трехчастичные столкновения либо излучательная ассоциация; скорости этих процессов недостаточны, чтобы объяснить наблюдаемую картину химического состава Вселенной.

Согласно современным астрохимическим моделям СОМ образуются главным образом на частицах межзвездной пыли и могут переходить в газовую фазу при нагревании

Самарский филиал Физического института им. П. Н. Лебедева РАН, 443011 Россия, Самара, ул. Ново-Садовая, 221; e-mail: pfizeke@gmail.com.

молекулярного газопылевого облака в процессе коллапса [2, 3]. Два основных пути гетерогенных процессов: ассоциация адсорбированных радикалов на поверхности пылевых частиц [4] и неравновесные радиационно-инициируемые реакции внутри ледяных оболочек пылевых частиц, инициированные ультрафиолетовыми фотонами и космическими лучами [5]. Прямым подтверждением значимости второго пути стало нахождение СОМ в ходе миссий космических аппаратов на кометах 67Р/Чурюмова–Герасименко [6] и 81Р/Вильда 2 [7, 8].

Космические льды в основном состоят из воды (H_2O), метанола (CH_3OH), монооксида углерода (CO), углекислого газа (CO_2), метана (CH_4), формальдегида (H_2CO) и аммиака (NH_3) [9], поэтому реакции простых органических молекул в льдах, состоящих из этих молекул, активно исследуются. Кроме того, было показано, что в межзвездных льдах могут образовываться более сложные молекулы, такие как этанол [10–14]. Реакции этанола с простыми молекулами могут вести к образованию более сложных молекул, наблюдаемых в межзвездной среде. В частности, в реакции этанола и монооксида углерода может образовываться этилформиат (HCOOC_2H_5), недавно открытый в молекулярном облаке Стрелец [15].

Расчет энергии ионизации продуктов реакции этанола и монооксида углерода необходим по двум причинам. Во-первых, фотоиндуцированные процессы зачастую определяют время жизни молекул в межзвездной среде при взаимодействии с ультрафиолетовым излучением [16]. Так, например, для небольших СОМ в условиях молодых звездных объектов и протопланетных дисков определяющее значение может иметь ионизация ультрафиолетовыми фотонами линии Лайман-альфа (10.2 эВ), которая особенно интенсивна для данных объектов. Во-вторых, при изучении реакции этанола и монооксида углерода в лабораторных условиях методом фотоионизационной масс-спектрометрии (ФИМС) с перестраиваемым источником вакуумного ультрафиолетового излучения, энергии ионизации продуктов позволяют определять их молекулярную структуру и различать изомеры.

На рис. 1 представлены продукты реакции этанола и монооксида углерода в межзвездных льдах. В частности, этилформиат образуется при внедрении атома углерода молекулы монооксида углерода в связь О–Н; аналогичным путем во внедрении в связи С–Н получают 2 изомера гидроксипропаналя. Их енольные таутомеры также были добавлены к схеме; хотя таутомеризация карбонильного соединения требует преодоления высокоэнергетического барьера, во льду она может происходить за счет неравновесных процессов с участием возбужденных молекул либо путем передачи атома водорода

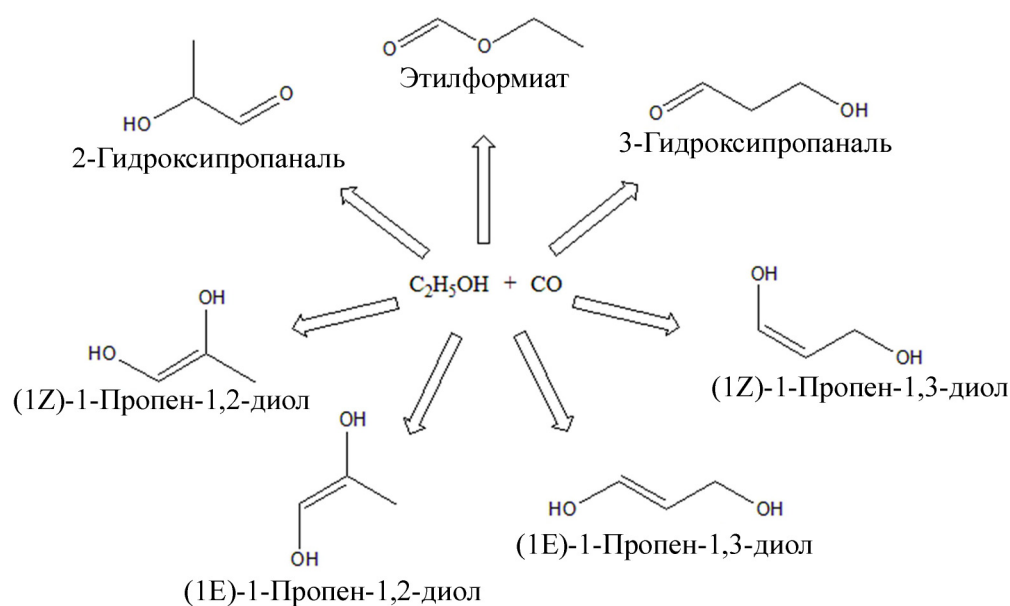


Рис. 1: Возможные продукты реакции этанола с монооксидом углерода.

через окружающие молекулы [17]. Более сложные продукты, например, гетероциклические эпокси-структуры, аналоги которых могут образовываться в газофазной реакции метанола с монооксидом углерода [18], требуют изомеризации первичных продуктов через высокоэнергетические переходные состояния, что маловероятно в условиях низких температур в межзвездных льдах.

Расчет энергий ионизации семи предложенных продуктов осложняется наличием у них большого числа конформеров, получаемых при внутреннем вращении молекулы вокруг одинарных связей $\text{C}-\text{C}$ или $\text{C}-\text{O}$ и отличающихся по структуре и по энергии. В первом приближении можно определить число конформеров как 3^n , где n – число одинарных связей $\text{C}-\text{C}$ или $\text{C}-\text{O}$, вращение вокруг которых приводит к изменению структуры. В реальности число конформеров может быть меньше чем 3^n из-за симметрии вращающихся групп атомов; так, вращение метильной группы не приводит к появлению новых конформеров. В данной работе был проведен систематический расчет адиабатических энергий ионизации всех возможных конформеров предложенных продуктов реакции этанол + моноксид углерода.

Методы. Для получения точных значений энергий нейтрального и катионного состояний каждого конформера были проведены расчеты по композитной схеме CBS-QB3 [19, 20]. Данный подход позволяет получить молекулярные параметры и энергии с химической точностью: 0.01–0.02 Å для длин связей, 1–2° для углов между связями, 4–

8 кДж/моль для относительных энергий [20]. *Ab initio* расчеты электронной структуры выполнялись в программном пакете GAUSSIAN 09 [21].

Для получения достоверных данных по потенциалам ионизации было важно учесть в расчетах все возможные конформеры, получающиеся из-за внутренних вращений вокруг одиночных связей. Для этого был выработан алгоритм, позволяющий в полуручном режиме подготовить входные файлы для всех конформеров для программного пакета GAUSSIAN 09. Проиллюстрируем алгоритм на примере этилформиата.

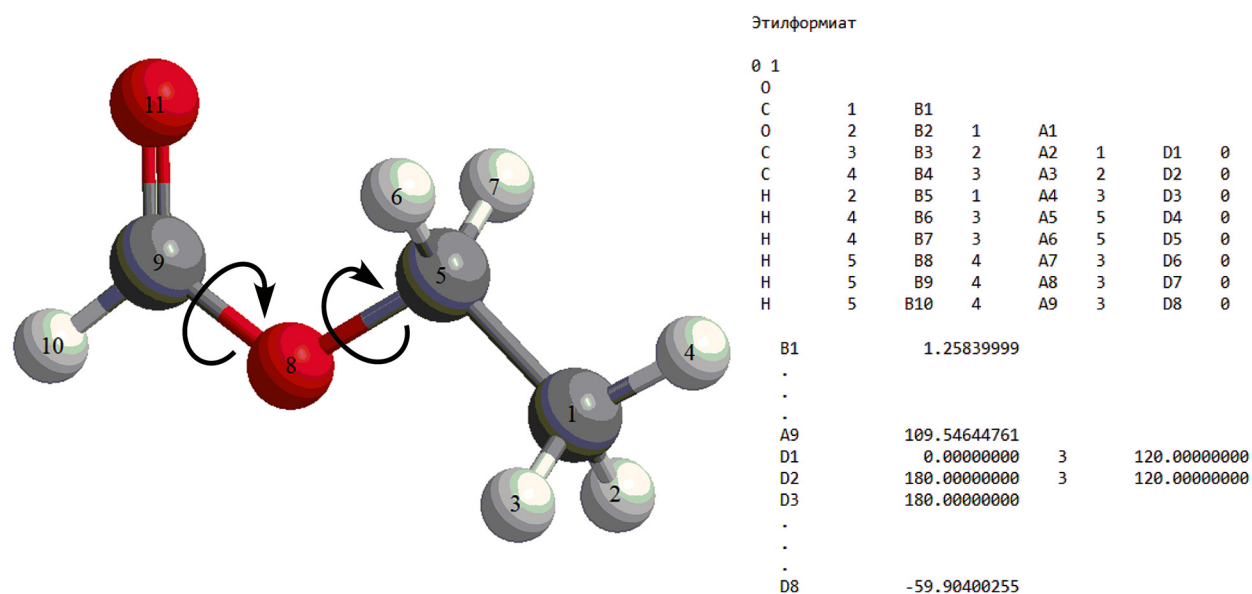


Рис. 2: Структура этилформиата с обозначенными осями внутренних вращений и соответствующая ей z -матрица.

На первом шаге алгоритма создавалась z -матрица состояния с выделенными посредством введения символьных обозначений (напр., D1, D2, ...) двугранными углами, соответствующими рассматриваемым внутренним вращениям. Символьные обозначения в дальнейшем определялись в следующем за z -матрицей блоке строкой вида: “переменная, текущее значение, количество значений, инкремент”. Структура этилформиата с обозначенными осями внутренних вращений и соответствующая ей z -матрица приведены на изображении (рис. 2). В приведённой спецификации внутренним вращениям соответствуют двугранные углы D1 (C4–O3–C2–O1) и D2 (C5–C4–O3–C2). Определение D1 и D2 означает, что рассматривались по 3 значения каждого двугранного угла с шагом в 120° и для каждой комбинации значений создавался входной файл.

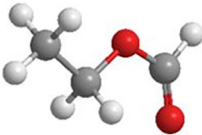
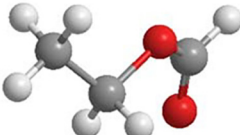
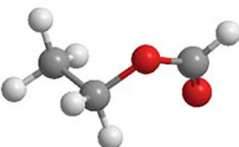
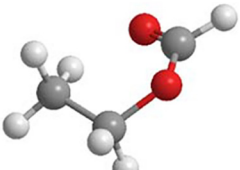
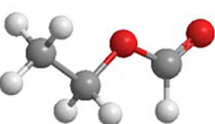
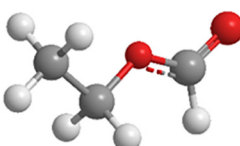
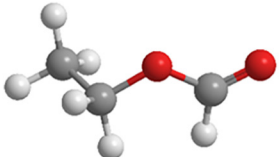
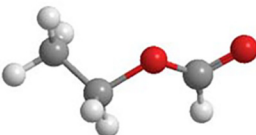
Для этой цели авторами работы был составлен скрипт на языке программирования Python. Принимая в качестве входных данных созданную на первом шаге алгоритма спецификацию, программа определяет двугранные углы, соответствующие внутренним вращениям, и создает входной файл GAUSSIAN для каждой их комбинации в соответствии с выбранной схемой расчета, а именно: проведение CBS-QB3 расчёта для нейтрального состояния, использование полученной на этом шаге оптимизированной геометрии в качестве исходной для оптимизации катионного состояния с последующим CBS-QB3 расчетом. Данная расчетная схема позволяла определять адиабатические потенциалы ионизации, т. е. разности между минимумами потенциальных энергий иона и нейтральной молекулы с химической точностью (порядка 5 кДж/моль), но для ряда систем требовалось определять также и вертикальные потенциалы ионизации. Для этой цели расчёт электронной энергии катионного состояния методом CBS-QB3 проводился с использованием итоговой геометрии нейтрального состояния без оптимизации (опция StartMP2 команды CBS-QB3 в пакете GAUSSIAN 09). “Замораживание” геометрии приводило к появлению мнимых колебательных гармонических частот, которые при расчете энергии нулевых колебаний игнорировались. Расчётная схема представлена в скрипте в виде тестового шаблона, что позволяло легко модифицировать ее согласно требованиям.

Результаты оптимизации геометрии конформеров одного из возможных продуктов реакции этанола с монооксидом углерода – этилформиата и соответствующих им катионов представлены в табл. 1. Всего было найдено четыре конформера, отличающихся вращением формильной и этильной групп ($-\text{COH}$ и $-\text{C}_2\text{H}_5$) вокруг связи $\text{C}-\text{O}$ с “мостиковым” кислородным атомом. Конформеры №№ 1 и 2 наиболее энергетически выгодны за счет взаимодействия атома кислорода формильной группы с водородными атомами этильной группы. Также они имеют наиболее высокую адиабатическую энергию ионизации.

Результаты расчетов потенциалов ионизации и относительных внутренних энергий изомеров (усредненных по конформерам энергий основного электронно-колебательного уровня, взятых относительно наиболее энергетически выгодных конформеров этилформиата №№ 1 и 2) для всех продуктов реакции этанола и монооксида углерода представлены в табл. 2. Самым энергетически выгодным продуктом является этилформиат, конформеры которого имеют относительную энергию в диапазоне 0–24 кДж/моль. Также этилформиат имеет наивысшую энергию ионизации: у него было найдено 4 конформера со средней энергией ионизации, равной 10.61 (7) эВ, и минимальной – 10.55(4) эВ. В

Т а б л и ц а 1

Структуры и электронно-колебательные энергии ($E_{el} + ZPE$) конформеров
этилформиата и соответствующих им катионов при 0 K

Нейтральный конформер	$E_{el} + ZPE$, Хартри	Конформер катиона	$E_{el} + ZPE$, Хартри
	-267.969		-267.577
	-267.969		-267.577
	-267.962		-267.574
	-267.960		-267.570

скобках стоит значение среднеквадратичного отклонения потенциала ионизации, которое определялось путем расчета погрешности метода CBS-QB3 и среднеквадратичного отклонения выборки конформеров для данного изомера. Экспериментально измеренная при помощи метода совпадений фотоэлектронов и фотоионов энергия ионизации этилформиата составляет 10.61 (5) эВ [22], что подтверждает высокую точность выбранного метода для расчетов энергий ионизации.

Из оставшихся продуктов изомеры 2- и 3-гидроксипропаналь занимают промежуточное положение по относительной энергии (39–76 кДж/моль) и энергии ионизации (9.8–10.6 эВ). Таутомерные им пропендиолы менее термодинамически устойчивы (66–105 кДж/моль) и имеют наиболее низкие энергии ионизации (7.84–9.18 эВ). Несмотря

на существенные различия во внутренней энергии, все предложенные на рис. 1 изомеры могут образовываться в неравновесных радиохимических процессах в условиях межзвездных льдов. После образования продукты могут сохраняться в криогенных условиях без последующей изомеризации в более стабильные формы. После нагрева ледяных оболочек в процессе коллапса газопылевого облака и последующего выхода продуктов реакций в газовую фазу все конформеры этилформиата стабильны по отношению к ионизации фотонами Лайман-альфа с энергией 10.2 эВ. Два конформера 2-гидроксипропаналь также имеют энергию ионизации выше 10.2 эВ; однако при коллапсе и последующем нагреве газопылевого облака до температур порядка 300 К они могут превращаться в конформеры с энергиями ионизации менее 10.2 эВ, которые будут ионизироваться ультрафиолетовым (УФ)-излучением Лайман-альфа. Все остальные продукты имеют более низкую энергию ионизации и будут быстро фотоионизироваться вблизи молодых звезд. Таким образом, несмотря на возможность образования всех рассмотренных 7 изомеров в неравновесной реакции этанола с монооксидом углерода в межзвездных льдах, можно ожидать, что этилформиат будет доминировать в газовой фазе при нагреве.

Т а б л и ц а 2

Количество конформеров ($N_{\text{конф}}$), средние относительные электронно-колебательные энергии конформеров при 0 К ($\Delta E_{\text{конф}}$) и энергии ионизации (AIP) продуктов реакции этанола и монооксида углерода

Название	$N_{\text{конф}}$	$\Delta E_{\text{конф}}$, кДж/моль	AIP, эВ
Этилформиат	4	11 (11)	10.60 (6)
2-Гидроксипропаналь	5	51 (8)	10.2 (2)
3-Гидроксипропаналь	13	61 (3)	9.9 (1)
(1Z)-1-пропен-1,2-диол	3	74 (9)	7.98 (7)
(1E)-1-пропен-1,2-диол	4	93 (9)	7.97 (8)
(1Z)-1-пропен-1,3-диол	8	99 (6)	8.9 (2)
(1E)-1-пропен-1,3-диол	5	101 (4)	9.0 (1)

Для определения структуры изомеров с помощью фотоионизационной масс-спектрометрии можно использовать перестраиваемый источник вакуумного УФ-излучения (синхротрон, ячейку четырехволнового смешения в инертных газах). При этом удобно применить схему поэтапного увеличения энергии фотонов, позволяющую сопоставить рост массового пика $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ ($M/z = 74.03678$) с добавлением изомеров с

более высокой энергией ионизации. На первом этапе изомеры 1-пропен-1,2-диола селективно фотоионизируются в диапазоне энергий 8–8.7 эВ (142.5–155 нм). Затем изомеры 1-пропен-1,3-диола фотоионизируются в диапазоне энергий 9–9.7 эВ (128–138 нм). После этого 3-гидроксипропаналь и 2-гидроксипропаналь фотоионизируются в диапазоне энергий 9.9–10 эВ (124–125 нм) и 10.1–10.2 эВ (122–123 нм), соответственно. Наконец, этилформиат фотоионизируется фотонами энергий более 10.6 эВ (длины волн короче 117 нм).

Заключение. Предложена расчетная схема для определения энергии ионизации сложных органических молекул, основанная на использовании композитного *ab initio* метода CBS-QB3 для расчетов внутренних энергий всех возможных конформеров нейтральной молекулы и иона. Стартовые геометрии для структуры конформеров задаются автоматически путем сканирования диэдральных углов функциональных групп с шагом 120 градусов.

Получены значения внутренних энергий и энергий ионизации для всех 7 возможных изомерных продуктов реакции этанола с монооксидом углерода в межзвездных льдах, образующихся при внедрении молекулы монооксида углерода в связи O–H и C–H – этилформиата, 2- и 3-гидроксипропаналей, а также их таутомеров пропен-1,2-диола и пропен-1,3-диола. Предложена схема для различения изомеров состава $C_3H_6O_2$, образующихся в реакции этанола с монооксидом углерода при помощи фотоионизационной масс-спектрометрии с перестраиваемым источником вакуумного УФ-излучения.

Результаты расчетов свидетельствуют, что наиболее энергетически выгодным и стабильным продуктом для реакции этанола с CO является этилформиат. Хотя все 7 продуктов могут образовываться в неравновесной реакции внутри ледяных оболочек пылевых частиц, при нагреве пылевого облака в газовой фазе будет доминировать этилформиат, как наиболее энергетически выгодная и устойчивая по отношению к фотоионизации молекула. Недавнее обнаружение этилформиата в молекулярном облаке Стрелец В2 косвенно подтверждает сделанные выводы. Поскольку этанол и монооксид углерода были найдены в космическом пространстве и могут легко конденсироваться на поверхность пылевых частиц при низких температурах, предложенная реакция этанола с монооксидом углерода является одним из наиболее вероятных путей образования этилформиата в условиях космоса.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение между Министерством науки и высшего образования Российской Федерации и ФИАН № 075-15-2021-597 от 2 июня 2021 г.). Подробные ре-

зультаты расчетов для СОМ, рассмотренных в статье, и код программы для определения энергий индивидуальных конформеров будут предоставлены по запросу к автору-корреспонденту.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] E. Herbst, AIP Conference Proceedings **1543**(1), 15 (2013). DOI: 10.1063/1.4812597.
- [2] S. A. Khaibrakhmanov, A. E. Dudorov, A. I. Vasyunin, M. Y. Kiskin, Bulletin of the Lebedev Physics Institute **48**(10), 312 (2021). DOI: 10.3103/S1068335621100067.
- [3] E. Herbst, E. F. Van Dishoeck, Annual Review of Astronomy and Astrophysics **47**, 427 (2009).
- [4] C. Walsh et al., A & A **563**, A33 (2014). <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201322446>.
- [5] C. Zhu et al., The Journal of Physical Chemistry Letters **13**(30), 6875 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpclett.2c01628.
- [6] F. Capaccioni et al., Science **347**(6220), aaa0628 (2015). DOI: 10.1126/science.aaa0628.
- [7] A. J. Westphal, S. C. Fakra, Z. Gainsforth, et al., The Astrophysical Journal **694**(1), 18 (2009). DOI: 10.1088/0004-637X/694/1/18.
- [8] J. E. Elsila, D. P. Glavin, J. P. Dworkin, Meteoritics & planetary science **44**(9), 1323 (2009). <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2009.tb01224.x>.
- [9] A. A. Boogert, P. A. Gerakines, D. C. Whittet, Annual Review of Astronomy and Astrophysics **53**, 541 (2015). <https://doi.org/10.1146/annurev-astro-082214-122348>.
- [10] A. Bergantini, S. Góbi, M. J. Abplanalp, R. I. Kaiser, The Astrophysical Journal **852**(2), 70 (2018). DOI: 10.3847/1538-4357/aa9ce2.
- [11] A. Bergantini, P. Maksyutenko, R. I. Kaiser, The Astrophysical Journal **841**(2), 96 (2017). DOI: 10.3847/1538-4357/aa7062.
- [12] J. Perrero et al., ACS Earth and Space Chemistry **6**(3), 496 (2022). DOI: 10.1021/acsearthspacechem.1c00369.
- [13] S. Ferrero, C. Ceccarelli, P. Ugliengo, et al., The Astrophysical Journal **951**(2), 150 (2023). DOI: 10.3847/1538-4357/acd192.
- [14] A. Schriver, L. Schriver-Mazzuoli, P. Ehrenfreund, L. d'Hendecourt, Chemical Physics **334**(1), 128 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.02.018>.
- [15] A. Belloche, R. Garrod, H. Müller, et al., Astronomy & Astrophysics **499**(1), 215 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200811550>.

- [16] M. S. Murga, D. S. Wiebe, Bulletin of the Lebedev Physics Institute **49**(12), 416 (2022). DOI: 10.3103/S1068335622120077.
- [17] J. H. Marks et al., Chem, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2023.07.003>.
- [18] V. G. Kiselev, S. Swinnen, V. S. Nguyen, et al., The Journal of Physical Chemistry A **114**(17), 5573 (2010). DOI: 10.1021/jp911655a.
- [19] J. A. Montgomery Jr, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, The Journal of Chemical Physics **110**(6), 2822 (1999). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.477924>.
- [20] J. A. Montgomery Jr, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, The Journal of Chemical Physics **112**(15), 6532 (2000). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.481224>.
- [21] M. J. Frisch et al., *Gaussian 09 Revision A.2*, ed, 2009.
- [22] Q. Zha, T. Nishimura, G. G. Meisels, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **120**(1), 85 (1992). DOI: [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(92\)80054-5](https://doi.org/10.1016/0168-1176(92)80054-5).

Поступила в редакцию 3 ноября 2023 г.

После доработки 12 февраля 2024 г.

Принята к публикации 13 февраля 2024 г.