

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МЕЖЗВЕЗДНЫХ ГАЗО-ПЫЛЕВЫХ ОБЛАКАХ

© 2002 г.

В. А. ОТРОЩЕНКО^{1*},

В. А. АЛЕКСЕЕВ², В. К. РЯБЧУК³

¹*Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва,*

²*Троицкий институт инноваций и термоядерных исследований,
Троицк, Московская обл.,*

³*Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург*

I. Введение. II. Роль неравновесных процессов в образовании органического вещества в облаках космической пыли. III. Неравновесные процессы, вызванные космическими лучами. IV. Неравновесные процессы, вызванные УФ излучением. V. Неравновесные процессы, вызванные ударными волнами. VI. Возможные эксперименты. VII. Некоторые аналитические подходы. VIII. Заключение

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время накапливается все больше и больше сведений, свидетельствующих о существовании органических молекул в межзвездном пространстве. Согласно данным современной астрономии, до 20–30% галактического вещества сконцентрировано в межзвездных облаках, представляющих собой гигантские скопления микроскопических (размером около микрона) частиц пыли (1%) и газа [30]. Традиционно мы разделяем их на два класса: диффузные облака, состоящие в основном из атомарного водорода, и плотные — водород которых находится, главным образом, в молекулярной форме. Условная граница между ними соответствует оптической плотности, равной единице. В диффузных облаках, которые изучаются по полосам поглощения видимого, ИК и УФ излучения звезд, плотность составляющего

*Адрес для корреспонденции: e-mail: vladotr@inbi.ras.ru

их газа не превышает нескольких сотен частиц на см^3 с температурой 50–100 К и температурой пыли ~ 10 К; в плотных облаках, которые изучаются в основном методами радиоспектроскопии — 10^4 – 10^8 частиц на см^3 с температурой 10–30 К и температурой пыли — 10–100 К. Более точные пространственные данные, полученные в радиодиапазоне, свидетельствуют о том, что в областях, соответствующих ядру, в которых происходит формирование звезд и планет, газ еще плотнее и горячее [21].

Начиная с 70-х гг. именно в составе межзвездных облаков обнаружено более 120 типов молекул, большая часть которых имеет органическую природу. Благодаря тому, что недавно была обнаружена первая фосфор-содержащая молекула (PN), в их перечне содержатся теперь все основные составляющие, необходимые для жизни, причем среди входящих в него молекул есть и достаточно сложные, состоящие более чем из 10 атомов углерода. Обнаруженные цианистый водород, формальдегид, цианацетилен, муравьиная кислота, аммиак и вода являются важными абиогенными предшественниками биологически значимых веществ. В межзвездном газе и на поверхности частиц пыли предполагается присутствие еще более сложных молекул. Среди уже обнаруженных в диффузных облаках (или предполагаемых с высокой вероятностью), имеются ароматические углеводороды, фуллерены, углеродные цепочки, алмазы, аморфный углерод (гидрогенизированный и чистый) и сложные ароматические ксерогеноподобные решетчатые структуры, хотя механизм их образования и распределения пока совсем не ясен. Установлено, что время жизни облаков превосходит время жизни молекул, входящих в их состав газов (H_2 , CO, CH_4 , NH_3 , H_2O и др.), т.е. в облаках постоянно действует механизм формирования и трансформации газовых молекул [30]. Средняя концентрация C, H, N, O, P и S в межзвездных облаках отражает, в основном, распространенность химических элементов в космосе [21].

Межзвездные газо-пылевые облака представляют собой, как известно, исходный материал для возникновения будущих поколений звезд, образование которых может сопровождаться появлением планетных систем, подобных нашей. Имеются указания на то, что кометы и углистые хондриты могут иметь прямое отношение к процессам, происходящим в ходе гравитационного коллапса этих облаков при образовании звезд и планет. Выяснение природы связи межзвездной, кометной и метеоритной пыли коренным образом может повлиять на решение проблемы происхождения жизни, а также поможет понять механизм образования солнечной системы [23, 75, 42]. Исследование пыли, собранной в Антарктике, Гренландии и в верхних слоях атмосферы, свидетельствует о том, что она в виде микрометеоритов

постоянно захватывается Землей в количестве около 50–100 тонн в сутки [23, 49, 93, 95]. А результаты анализа микрометеоритов из Антарктики позволяют предположить, что многие из основных строительных блоков биологических мономеров образуются уже в космическом пространстве [96, 124].

Таким образом, частицы космической пыли рассматриваются сегодня как место синтеза и превращений органических соединений. По современным представлениям их основу составляет минеральное ядро (аморфные силикаты (SiO_2) с возможной примесью оливина $(\text{Fe, Mg})_2\text{SO}_4$, оксидов металлов (например, $\text{Mg, Al}_2\text{O}_4$) и сульфидов металлов (FeS_2), покрытое оболочкой из водного льда, летучих неорганических и органических соединений ($\text{CO, CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2\text{S, NH}_3, \text{H}_2\text{CO, HCOOH, CH}_3\text{OH}$ и др.) [23, 42, 51, 62, 77, 90].

II. РОЛЬ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ В ОБРАЗОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОБЛАКАХ КОСМИЧЕСКОЙ ПЫЛИ

Есть основание полагать, что на поверхности частиц межзвездной пыли происходит эволюция углеродистых соединений, например, образование органических молекул, их постепенная ароматизация и полная карбонизация, с образованием чистого и гидрогенизированного аморфного углерода, углеродо- или керогеноподобного материала [23, 42]. Процессы, вызывающие в межзвездных пылевых облаках химическое усложнение материи, до сих пор еще мало изучены, хотя можно определенно утверждать, что они включают в себя конденсацию пыли вокруг звезд, химические реакции между отдельными молекулами газа в плотных облаках и взаимодействие между газом и пылью. Причем это происходит благодаря воздействию космических лучей и излучению звезд. До сих пор не существует детальных теоретических исследований по энергетической основе этих процессов. Имеется лишь несколько теоретических работ, в которых сделаны попытки смоделировать реакции, происходящие при образовании сложных молекул на поверхности частиц [15, 25, 28, 36, 65, 66]. Поэтому в настоящее время необходимо экспериментальное моделирование реакций, протекающих как в газовой, так и в твердой фазах. [31, 69]. При установлении механизмов синтеза важно обратить внимание на условия, в которых они происходят. Синтезы в этих условиях идут при очень низких температурах, то есть энергия активации химических реакций в межзвездных облаках близка к нулю. Кроме того, экстремально низкая концентрация молекул предполагает, что в этом случае имеют место лишь их бинарные взаимодействия. Все это

означает, что синтез новых молекул в межзвездной среде может осуществляться в результате взаимодействия с всепроникающими космическими лучами, то есть космическими частицами, обладающими высокой энергией, например, солнечным ветром или высокоэнергетическими ионами, возникающими, в частности, при взрывах сверхновых [76]. Дополняя химию обычных равновесных процессов, они способны инициировать разнообразные ионно-молекулярные взаимодействия, в результате которых могут быть получены многие сложные органические вещества [68, 70, 98, 116]. И именно химические процессы, происходящие на поверхности частиц межзвездной пыли, могут быть источником большого числа сложных молекул. Наибольший интерес в этом случае вызывает изучение ионного взаимодействия (первичного и вторичного) с замороженными системами: H_2O , NH_3 , CO_2 и другими — как мономолекулярными, так и в виде смесей. Ибо на поверхности межзвездных частиц пыли, действующих как своего рода «коллекторы» и/или «катализаторы» предполагаются именно эти процессы. К ним надо отнести, прежде всего, рекомбинацию свободных радикалов — класс реакций, которые требуют очень небольшой или вообще не требуют активационной энергии. При этом следует учитывать, что атомы и свободные радикалы могут непосредственно взаимодействовать с самим веществом частицы пыли. Таким образом, открывается возможность образования новых сложных соединений вплоть до стабильных органических веществ. До сих пор прямых доказательств важной роли подобных реакций на поверхности частиц пыли в областях формирования звезд не существует [87]. При 10 К только атомы H, D, C, O и N обладают достаточной подвижностью на поверхности частицы (либо за счет квантового туннелирования, либо за счет тепловых скачков) для того, чтобы обнаружить «своего» реакционного партнера [131]. Образование в оболочках этих частиц простейших молекул (H_2O , NH_3 , CH_4 и т.д.) можно объяснить элементарной экзотермической реакцией добавления водорода, не имеющей активационного барьера [15, 26, 36, 66]. Однако присутствие уже такой сложной молекулы как CH_3OH и других, в том числе и неидентифицированных сложных органических молекул, свидетельствует о наличии в их ледяных оболочках иных реакционных механизмов. Хотя на поверхности частиц реакции многих нейтральных соединений (например, CO) требуют энергии активации, H и D атомы могут проникать сквозь энергетический барьер с помощью квантового туннелирования, создавая возможность для последующего присоединения нового атома без дополнительной активации [131]. При попадании частицы пыли, окруженной простыми ледяными оболочками, из холодной стационарной фазы в теплую, активную, более плотную

среду звездообразующей области, вступают в действие процессы, вызванные бомбардировкой космическими лучами, УФ облучением, температурными изменениями. Они могут стать доминирующими и существенно изменить состав льда, окружающего частицу. Результатами первых лабораторных экспериментов показано, что при облучении аналогов такого льда действительно образуются радикалы, сложные молекулы и даже стабильно устойчивая органика [12, 61, 79, 80, 81, 102]. Следовательно, неравновесные химические процессы, происходящие на пылевых частицах, могут быть даже более сложными, чем химические реакции в обычных условиях.

Ледяные оболочки межзвездных частиц пыли недавно изучались с помощью коротковолнового спектрометра — СВС (Short Wavelength Spectrometer — SWS), находившегося на борту Инфракрасной космической обсерватории — ИСО (Infrared Space Observatory — ISO). Хотя и до этого состав льда уже активно изучался [120, 134], ИСО впервые позволила провести наблюдение во всем диапазоне между 2,5 и 200 мк, свободное от каких-либо земных загрязнений.

Главный компонент этих объектов — вода. Однако многие особенности спектров в ближней и средней инфракрасных областях свидетельствуют и о наличии веществ органической природы. Результаты, полученные с помощью ИСО-СВС и непосредственно с Земли, указывают, что основными органическими веществами в ледяных оболочках являются CO , CO_2 и CH_3OH [32, 34, 55, 136]. В массивных протозвездных образованиях наблюдаются такие органические вещества, как OCS , H_2CO , HCOOH , CH_4 и OCN . Их содержание достигает нескольких процентов по отношению к содержащейся в ледяных оболочках воде, [37, 44, 122, 136]. По спектрам ИСО определен верхний предел содержания молекул C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и C_2H_6 [22].

Повсеместное присутствие CO_2 является главным открытием ИСО. При этом было показано, что основная часть CO_2 присутствует в оболочках пылевых частиц в отожденной (горячей) форме, в виде межмолекулярных комплексов с CH_3OH [34, 43]. Образование CO_2 в таких больших количествах (~20% относительно водяного льда) остается загадкой [35, 55].

Необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования для того, чтобы разобраться в химии процессов, происходящих на поверхности частиц и в их ледяных оболочках в условиях, характерных для межзвездных облаков и звездообразующих областей вселенной.

III. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ВЫЗВАННЫЕ КОСМИЧЕСКИМИ ЛУЧАМИ

Галактические космические лучи состоят из протонов (85%), электронов, α -частиц (14%) и тяжелых ионов (1%), имеющих заряд $Z > 2$, так называемых HZE-частиц. Постоянное излучение Солнца в виде солнечного ветра, а также образующееся при вспышках, состоит на 90–95% из протонов, 5–10% α -частиц и относительно малого числа тяжелых ионов [73]. Таким образом, возможным источником органических молекул в космическом пространстве являются неравновесные процессы, вызванные космическими лучами (прежде всего, H^+ -частицами). Образующиеся с их помощью реактивные ионы могут вступать в реакции, образующие бинарные последовательности, требующие небольшого количества или вообще не требующие энергии активации. Некоторые обобщенные типы таких реакций представлены в таблице 1.

Ярким примером неравновесных процессов являются реакции, вызванные частицами, имеющими кинетическую энергию, по край-

Таблица 1.

Возможные ионно-молекулярные реакции в межзвездных облаках [30]

Название реакции	Реакция	Значения радикалов
Первичная ионизация:	$H_2 + CR \rightarrow H_2^+ + e + CR'$ $H_2 + CR \rightarrow 2H^+ + e + CR'$ $He + CR \rightarrow He^+ + e + CR'$	
Вторичная ионизация:	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$ $H_3^+ + A \rightarrow AH^+ + H_2$ $He^+ + AB \rightarrow A^+ + B + He$ $He^+ + AB \rightarrow AB^+ + He$	A – O AB – CO
Гидрогенизация:	$A^+ + H_2 \rightarrow AH^+ + H$	A – CH
Ассоциация, сопровождаемая излучением:	$A^+ + H_2 \rightarrow AH_2^+ + hv$	A – C
Вставка:	$AH^+ + CO \rightarrow ACO^+ + H$	A – CH ₂
Перенос водорода:	$AH^+ + CO \rightarrow HCO^+ + A$ $AH + C^+ \rightarrow AC^+ + H$	A – CH ₂ A – NH ₂
Диссоциативная рекомбинация:	$AH^+ + e \rightarrow A + H$	A – HCN
Радикальная рекомбинация:	$A + B \rightarrow C + D$ $(CH_3 + O \rightarrow H_2CO + H)$	

где CR — космические лучи, e — электрон и hv — фотон.

ней мере, 1 эВ. При попадании заряженных частиц в среду более холодную по сравнению с их собственной температурой происходят так называемые «горячие» или «супратермальные» реакции. При этом на поверхности твердого вещества большие фрагменты крупных реакционноспособных ионно-молекулярных комплексов могут даже сохраняться благодаря переносу избытка энергии на кристаллическую решетку самого вещества. Эти процессы, в особенности в изоляторах, составляют важную часть в последовательности химических реакций, представляющих собой ионную имплантацию.

Космические лучи состоят в основном из ускоренных частиц и ионов, чья энергия возбуждает химические реакции в холодных системах, собственная тепловая энергия которых слишком мала (особенно это относится к эндотермическим процессам). При этом важно наличие твердой фазы, так как образующиеся в результате первичного соударения каскады вторичных частиц могут образовывать вместе с исходным супратермальным взаимодействием определенную активированную зону. Сопутствующие взаимодействия молекулы более чем с одним реакционным партнером открывают новый химический механизм, невозможный в газовой фазе, так же как и при взаимодействии частиц, обладающих обычной тепловой энергией. Это позволяет рассматривать химию неравновесных процессов в качестве конкурента для радиолиза, фотолиза и для обычных ионно-молекулярных реакций.

IV. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ВЫЗВАННЫЕ УФ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Хотя УФ излучение молодых, формирующихся звезд в значительной степени экранируется окружающей их средой, тем не менее космические лучи проникают сквозь окружающие их облака и ионизируют при этом молекулы водорода. Обогащенные энергией электроны из этих молекул могут в свою очередь возбуждать водород до высших энергетических состояний. При последующем распаде происходит излучение УФ фотонов. Таким образом, в облаках возникает УФ излучение (10^3 фотонов $\text{сек}^{-1} \text{см}^{-1}$, с энергией около 10 эВ) [59, 116]. Вся геометрия протозвездных источников, включая выходящий поток излучения, наличие областей воздействия ударных волн, горячих ядер, так же как волокнистая и комковатая структура межзвездных облаков, сильно влияет на его силу и условия распространения. Тем не менее, УФ излучение так же является существенным источником энергии для химических реакций на межзвездных частицах пыли. Теоретические предсказания о существовании в плотных облаках межзвездной материи внутреннего УФ излучения и обнаружение в модельных

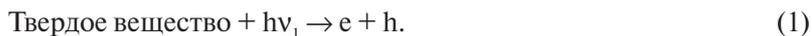
экспериментах по фотовоздействию на аналоги межзвездного льда таких веществ как OCS и OCN свидетельствуют о важности этих процессов [121]. К наиболее важным реакциям этого типа относятся: (i) гетерогенные фотокаталитические реакции; (ii) диссоциация, вызванная фотоадсорбцией малых молекул; (iii) фотолиз адсорбированных молекул. Фотокатализаторы распространены в природе [74, 137], и различные химические реакции, например, синтез аминокислот [41] и пептидов [105], могут быть обусловлены гетерогенным фотокатализом [52, 123].

Фотоадсорбцией называется «адсорбция (наиболее характерной является хемосорбция, то есть стехиометрическая реакция адсорбированной молекулы (адсорбата) с поверхностью твердого тела), вызванная светом, поглощенным либо адсорбатом, либо адсорбентом» [58]. Фактически, диссоциация, обусловленная фотоадсорбцией малых гетероатомных молекул, часто является необходимой стадией фотохимических реакций на твердой поверхности. Например, фотоадсорбция метана сопровождается образованием алканов и алкенов, наряду с образованием продуктов частичного или полного окисления метана [82, 88]. Первая стадия химического процесса в этом случае (общая для содержащих водород молекул RH и радикалов) представляет собой взаимодействие молекул метана с возникшими в результате фотовоздействия поверхностными дырами (центрами V-типа), с выходом CH_3 радикалов.

Последующая рекомбинация этих CH_3 радикалов приводит к образованию этана. В свою очередь, этан может снова взаимодействовать с центрами V-типа (т.е. O_s^-) с выходом C_2H_5 радикалов и т.д. Заметим, что при низких температурах поверхности радикалы могут быть стабильными. Например, образованные в описанной выше реакции CH_3 радикалы при температуре 90 °K были обнаружены с помощью ЭСР метода на поверхности ZnO [132].

Богатый набор химических продуктов, важных для абиогенеза, может быть получен при освещении поверхности адсорбента и/или молекул газовых смесей, таких, например, как CH_2O и CH_4 , CO_2 и H_2O [2]. Особенности гетерогенного фотокатализа, благоприятствующие абиогенезу (большое количество потенциальных фотокатализаторов, значительный сдвиг их активности в широкой зоне в красную область спектра и некоторые другие), рассмотрены в обзоре Басова с соавторами [2]. Космическая пыль содержит в своем составе минералы, способные действовать как фотокатализаторы. Поэтому весьма вероятно, что в межзвездных облаках, на поверхности частиц пыли, также происходят и фотохимические реакции. Их движущей силой является фотообразование носителей зарядов, то есть электронов (e)

и дыр (h), на поверхности твердого катализатора в результате так называемого межзонного возбуждения твердого тела в полосе собственного поглощения.



Химические процессы на поверхности начинаются после того, как фотоносители захватываются адсорбирующими молекулами (модель Ленгмюра-Хиншельвуда (LH)):



или, когда носители, захваченные поверхностными дефектами кристаллической решетки, впоследствии взаимодействуют с газовыми или растворенными молекулами (модель Илей-Риделя (ER)) [49]:



(следует заметить, что дырка положительно заряжена по отношению к кристаллической решетке оксида металла (O^{2-})). В случае действия LH механизма (уравнение 2) низкая плотность газовой фазы компенсируется низкой температурой частиц пыли, так как они являются коллектором адсорбируемых молекул. В случае ER механизма, низкая температура обеспечивает консервацию образовавшейся в результате фотовоздействия химической активности поверхности, благодаря существенному ослаблению теплового распада активных центров ($S^- > S + e$; $S^+ > S + h$). Этот эффект известен под названием постсорбции (посткатализа) или «эффекта памяти» (реакция происходит и после прекращения освещения). Фотоэлектроны и фотодыры могут быть захвачены глубокими дефектами энергетических уровней, расположенных по всему объему твердой частицы с образованием так называемых центров окраски F- или V-типа, соответственно. При их последующем фотовозбуждении в области адсорбционных полос (обычно, в видимой области) или при термическом воздействии происходят реакции 1 и 2, а также реакция 4:



или



Показано, что подобные процессы характерны для метана, адсорбированного на поверхности оксида металла [46]. Другим возможным путем вторичной генерации носителей является перенос энергии к твердому веществу от возбужденных промежуточных соединений, образующихся при радикальных реакциях на твердой поверхности:



Реакции этого типа сопровождаются люминесцентным послесвечением (т.е. фотоиндуцированной «адсорболоминесценцией» — (PhICL)) [17]. Этот эффект получен при постсорбции H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 и H_2O на таких окислах металлов, как Al_2O_3 , MgO , MgAl_2O_4 , BeO , ZrO_2 , Sc_2O_3 , Ga_2O_3 и CeO_2 [17]. Повидимому, данный механизм может быть использован как не прямой, но чувствительный индикатор участвующих в реакциях промежуточных Н-содержащих радикалов.

Ясно, что на минеральную матрицу (поверхность частицы пыли) как на место, на котором происходят неравновесные процессы, следует обратить особое внимание. Ибо она является зоной, способной сохранять и удерживать активность в латентной форме, то есть напоминать активирующее воздействие предшествующего УФ или рентгеновского облучения. Это обстоятельство открывает потенциальную возможность, облегчающую синтез органических молекул либо в результате облучения видимым светом, либо в результате повышения температуры адсорбента, предварительно облученного УФ светом или рентгеновским излучением в вакууме при очень низкой температуре. Такое двухшаговое получение поверхностной фотореактивности основано, главным образом, на сохранении энергии поверхностного возбуждения в течение первой стадии облучения широкощелевого твердого тела (твердой фазы), которое представляет собой совокупность стабильных центров окраски с захваченными заряженными носителями. Подобные реакции двухшагового возбуждения *a priori* могут иметь место на поверхности частиц пыли в космосе, где процессы фотовозбуждения или возбуждения с помощью рентгена ($h\nu_1$, уравнение 1) и адсорбция с последующей стимуляцией ($h\nu_2$ или Q , уравнение 4) разделены во времени. При этом реакция в целом может осуществляться на поверхности частицы, находящейся последовательно в различных физических условиях. Например, частица может мигрировать из среды с низкой температурой, высоким уровнем радиации и низкой плотностью газа в среду с низкой температурой, но с увеличенной газовой плотностью, и значит с высокой температурой и/или с другим спектральным составом фотохимической радиации ($h\nu_2$, уравнение 4). Следует сказать, что некоторые из идентифицированных молекул в газовой фазе межзвездных облаков и в окружающих звезды газовых оболочках до сих пор являются неизвестными. С точки зрения земных лабораторных стандартов многие из них ка-

жутся нестабильными. К ним относятся положительно заряженные ионы, радикалы и много энергетических изомеров, например такие пары, как HNC/HCN ; циклический C_3H /линейный C_3H ; H_2C_3 /циклический C_3H_2 ; $\text{CH}_3\text{NC}/\text{CH}_3\text{CN}$. Существует еще определенный эффект селекции в перечне обнаруженных ранее молекул [42], вызванный трудностями, связанными с обнаружением таких неполярных молекул как диацетилен и с ослаблением отдельных вращательных переходов молекул, вызванным большими функциями распределения, например, мощными асимметричными вихрями. Тем не менее, уже появилось первое сообщение об обнаружении в межзвездных облаках такой важной для биологии молекулы, как глицин (в ядре протозвезды ТМС-1) [38].

Кроме того, в модельных лабораторных экспериментах получены результаты по абиогенному синтезу на поверхности частиц пыли аминокислот [24, 97] и уридиновых нуклеотидов [8] в результате ВУФ облучения.

С помощью жидкостного хроматографа были обнаружены ди- и трипептиды при облучении тирозина вакуумным ультрафиолетом: в эксперименте тонкий слой аминокислоты (0,2 μm) наносили на поверхность кварцевого стекла и облучали ВУФ [11]. В настоящее время олигомеризация рибонуклеотидов на минеральной поверхности (монтмориллонита) достигается взаимодействием молекул аденозин 5'-фосфоримидазола (ImpA) [50], однако, подобные же результаты были получены при облучении УФ (или γ -лучами) молекул аденозин 5'-монофосфата, адсорбированных на минеральной поверхности – в основном, базальтов и глин [107, 109, 130].

Интересно отметить, что при изучении продуктов, образовавшихся на монтмориллоните в результате взаимодействия производных имидазола, были обнаружены 2', 5'-(pA)₂, 3', 5'-(pA)₂ и 3', 5'-(pA)₃. При этом 3', 5'-продукты состояли на 70–80% из молекул, соединенных фосфоэфирными связями, а (pA)₃ исключительно из 3', 5'-связанных молекул. В то же время, при использовании вместо монтмориллонита полиУ матрицы 3', 5'-связанный материал обладал фосфоэфирными связями только на 3–7% [92, 119]. Таким образом, минеральная поверхность монтмориллонита является даже более эффективной, чем естественная матрица полиУ, при образовании 3', 5'-связанных олигомеров. В этом случае поверхностный катализ на монтмориллоните позволял получать из 5'-фосфоимидазolidов моонуклеотидов олигомеры РНК, состоящие из 6–14 нуклеотидов в водном растворе при рН 8 [39, 84].

Из всего вышесказанного можно заключить, что

(i) при определенных условиях минеральная поверхность способна концентрировать исходный молекулярный материал и катализировать олигомеризацию;

(ii) ImpA (в некоторых случаях 5'-AMP) подвергается процессу олигомеризации с помощью активирующих групп или благодаря эффекту специфической ориентации адсорбированных на минеральной поверхности мономеров, что позволяет облегчить образование у олигорибонуклеотидов фосфоэфирных связей из-за сближения соответствующих фосфатных и алкогольных групп в отличие от конкурентно образующихся пирофосфатных связей;

(iii) механизм олигомеризации существенно зависит от химического состава минеральной поверхности [108].

У. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ВЫЗВАННЫЕ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

В последнее время в процессах образования звезд рассматривалось также возникновение сложных органических молекул из более простых при воздействии ударных волн и соударениях твердых тел. Хохштим [71] был первым, кто обратил внимание на роль ударных волн в образовании органических соединений при соударениях метеоритов и комет с Землей. Все процессы соударения имеют общие особенности: (i) внезапное резкое повышение температуры (ударная волна) и (ii) довольно быстрое охлаждение. При этом режим охлаждения зависит от режима удара метеорита (твердого тела) [72]. В ходе этих физических процессов возникает много свободных радикалов; важную роль играют также вибрационные и электронные возбуждения молекул. При режиме быстрого охлаждения происходит формирование с высоким выходом многих сложных соединений. Это существенным образом зависит от трансляционных и вибрационных температур [72]. Эффективное образование органических соединений, например, аминокислот индуцируется ударными волнами при очень быстром охлаждении (тепловом закаливании) газовой смеси (C_2H_6 , NH_3 и CH_4): их выход в этом случае на шесть порядков выше, чем при УФ облучении [19, 20]. Была предложена модель ударного дегазирования при соударениях твердых тел [4, 56, 57]. Показано, что при соударениях твердых тел со скоростями около 8–9 км/сек происходит частичное плавление и испарение вещества в системе «снаряд–мишень». В этом случае значительное повышение температуры сталкивающихся тел приводит к их дегазации, что является основой предложенной модели.

Степень разогрева вещества полностью определяется интенсивностью проходящей через него ударной волны [5]. Высокотемпературные процессы в плотном паро-газовом облаке, возникающем при ударе, приводят к существенной трансформации вещества. В этом облаке образуются новые органические соединения, сопутствуя про-

цессам его декомпозиции [7]. Образование паро-газовых облаков при высокоскоростных соударениях твердых тел моделировалось в экспериментах воздействием на минеральные образцы лазерного луча [6]. По-видимому, синтез многоатомных веществ наблюдался также и в высокотемпературной плазме, которая вначале полностью состояла из атомов и ионов, хотя этот процесс имел относительно высокий выход лишь для углеродных мишеней [7, 33, 118]. При моделировании высокоскоростных соударений (15–70 км/сек) микрометеоритов с мишенью неорганической природы возникал ионный поток, который состоял из вещества, содержавшего атомы мишени и падающего тела. Эти ионы анализировались с помощью масс-спектрометра. Данная концепция лежала в основе использования масс-спектрометров ПУМА (проект ВЕГА) и ПИА (проект ДЖОТТО) для измерения химического состава пыли в комете Галлея. Эксперимент моделировался с помощью лазера, работающего в режиме импульсной добротности и обеспечивающего плотность мощности 10^9 – 10^{11} Вт/см² в пятне с диаметром воздействия 30–150 мкм при длительности импульса излучения 7–10 нсек и электронной температуре лазерной плазмы от 10^5 – 10^6 К [33, 118]. Следует подчеркнуть, что данная модель имеет место при высоких скоростях соударения (до 10–15 км/сек). Однако в некоторых случаях, когда летучие вещества составляют часть минеральной фазы, эффективная дегазация может происходить в результате воздействия сравнительно слабых ударных волн, возникающих при скоростях соударения 1–2 км/сек [5].

VI. ВОЗМОЖНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Чтобы провести полноценное моделирование неравновесных процессов на минеральной поверхности при воздействии факторов открытого космоса, следует использовать ранее не применявшиеся в подобных исследованиях оригинальные методы изучения воздействия водородной плазмы, УФ света, ударных волн и эффектов высокоскоростных соударений на поверхность твердого тела. С этой целью можно рассмотреть несколько вариантов возможных экспериментов.

1. Моделирование с помощью ускоренных протонов действия космических лучей (H^+ частиц) на частицы пыли.

Традиционной областью исследований здесь являются, конечно, ядерные реакции в газовой фазе, вызванные облучением простых газов [53, 106, 110, 113, 114, 115]. Недавно получены экспериментальные результаты по изучению физико-химических эффектов, вызванных бомбардировкой быстрыми ионами замороженных газов (CO , CO_2 ,

CH₃OH, CH₄, H₂O и т. д.) и их смесей, соответствующих тем, которые ожидаются в космосе (иной на поверхности межзвездных частиц пыли, планет, их спутников, комет и т. д.; см. табл. 2). В этих исследованиях бомбардировке высокоэнергетическими частицами (в диапазоне КэВ– МэВ) подвергалась твердая поверхность моделей таких космических объектов как межзвездная пыль и планеты, состоявших из устойчивых (углеродистых и/или силикатных) материалов и /или льдов. При этом изучался ряд возникших эффектов в условиях, более или менее соответствовавших космическим.

Наиболее значимыми для экзобиологии в таблице 2 являются результаты, полученные при облучении смеси, содержащей воду, метан и аммиак. Анализ инфракрасных спектров образовавшихся в этом случае продуктов допускает возможность образования аминокислот и HCN [111, 129]. Более убедительные результаты получены в работах [85, 86]. При облучении протонами с энергией 3 МэВ ледяной смеси, состоящей из пропана, метана, или окиси углерода, аммиака и воды, авторы после кислотного гидролиза обнаруживали различные аминокислоты, например, глицин, аланин и аминокислотную кислоту. Ранее, при облучении протонами в аналогичных условиях, было обнаружено образование нелетучих органических полимеров [128]. При облучении быстрыми ионами углеродсодержащих льдов также было

Таблица 2.

Перечень экспериментов по изучению и обнаружению с помощью методов инфракрасной спектроскопии химических изменений, которые возникают при облучении замороженных газов [126]

Ион	Мишень	Основные вещества	Ссылка
H ₂ O: NH ₃ : CH ₄ (1:3:2)	H (1000); Ar (60)	C ₂ H ₆ ; CO; CO ₂ ; N-N-N; X-CN	[100, 129]
H ₂ O: N ₂ : CO ₂ (1:1:1)	H (1000)	CO; NO; CH ₄	[100]
H ₂ O: N ₂ : CO (5:1:1)	H (1000)	CO ₂ ; CH ₄	[100]
SO ₂	H (1000)	SO ₃ ; S ₈ ; сульфаты	[99]
H ₂ O: CO ₂ (1:1)	H (700); He (3)	CO; H ₂ CO ₃	[27, 103]
C ₆ H ₆	He (3)	ацетилен; орг. остатки	[127]
C ₄ H ₁₀	He (3)	CH ₄ ; алкены; орг. остатки	[29]
H ₂ O: CH ₃ OH (0:1; 2:1)	H (1000); He (3)	CO; CO ₂ ; H ₂ CO?	[18, 101]
CO	He, Ar (3-60)	CO ₂ ; субоксиды	[125]
CO; O ₂ (1:1)	He, Ar (3-60)	CO ₂ ; O ₃	[125]
CO: N ₂ (1:1)	He, Ar (3-60)	CO ₂ ; субоксиды	[125]

зарегистрировано образование сложных устойчивых органических остатков [126]. Нетрудно видеть, что потенциальные возможности подобных экспериментов необычайно широки и открывают большие возможности в углубленном познании неравновесных процессов этого типа.

2. Моделирование воздействие ударных волн (действие высокоэнергетичных тяжелых ионов), возникающих в космических газо-пылевых облаках при взрывах сверхновых.

При изучении простейших реакций во встречных пучках (с энергией соударения 21,8 и 140 кДж/моль) уже доказана возможность образования молекул полициклических углеводов во внеземных условиях [78].

3. Изучение продуктов, образующихся при УФ облучении молекул газов (например, H_2O , CO , CH_4 , NH_3 и т. д.), адсорбированных на минеральной матрице.

Изучение образования новых продуктов, возникающих при 77 К в фотореакциях с газовыми смесями CH_4+H_2O , $CH_4+H_2O+NH_3$ и $CO_2+H_2O+NH_3$. Прежде всего, в этих условиях следует показать возможность фотохимической трансформации низкомолекулярных альдегидов (например, формальдегида и ацетальдегида) в присутствии аммиака или HCN при получении аминокислот или аденина. Эта область была ранее исследована для газовой фазы [115]. Недавно были получены первые результаты по УФ облучению замороженных газов (CO , CO_2 , CH_3OH , CH_4 , NH_3 , H_2O и т. д.) и их смесей, моделирующих космические «мишени», состоящие из различных льдов (оболочку космических частиц пыли, иней на поверхности планет и их спутников, комет и т. д.) [14, 54, 63, 112, 117, 135]. Комбинация этих лабораторных моделей позволит по-новому взглянуть на наши представления о межзвездном льде и пыли. Например, при УФ фотолизе лабораторного аналога космического льда легко получают H_2 , H_2CO , CO_2 , CH_4 , HCO и органические молекулы средней сложности, такие как этанол, формамид, ацетамид, нитрилы, гексаметилентетраамид, а также и более сложные, включая амиды, кетоны и полиоксиметилены. Включение в состав льда полиароматических углеводов (ПАУ) приводит к образованию веществ, похожих на найденные в метеоритах, ароматические спирты, хиноны и эфиры [13]. Таким образом, получение таким путем биологически важных молекул, по видимому, является лишь делом лабораторной техники.

4. Изучение механизма полимеризации аминокислот и нуклеозид-фосфатов, адсорбированных на минеральной матрице, в лабораторных моделях, имитирующих космические условия под воздействием ускоренных протонов и УФ излучения.

Исследование механизма реакции полимеризации на минеральной поверхности в вакууме [108] уже показало, например, что для полимеризации адсорбированных рибомононуклеотидов необходимо присутствие молекул воды, вызывающих необходимое для образования межнуклеотидных связей взаимодействие продуктов фотолиза или радиолиза воды с «уязвимыми» углеродными атомами рибозы.

5. Моделирование высокоскоростного соударения твердых тел как инициатора синтезов органических молекул из более простых предшественников и изучение образовавшихся органических продуктов.

Моделирование высокоскоростных соударений с использованием лазера, воздействующего на минеральный образец, привело к идентификации основных компонентов в образующейся газовой смеси (O_2 , H_2 , H_2O , CO , CO_2), и более сложных соединений, присутствующих в следовых количествах (углеводородов, H_2S , COS , CS_2 , HCN , N_2 , CH_3CN и C_2H_4O) [6]. Такой состав образовавшейся газовой смеси может обеспечить синтез и более сложных органических веществ, в особенности при наличии катализа [67]. Хотя эксперименты с использованием лазера не полностью идентичны высокоскоростным соударениям твердых тел, тем не менее они позволяют выяснить некоторые необходимые подробности для лучшего понимания процессов, происходящих во взвешном и межзвездном пространстве.

6. Возможность использования туннельного микроскопа для обнаружения и идентификации органических продуктов, образовавшихся в результате неравновесных процессов на поверхности минеральной матрицы.

По-видимому, основываясь на методах получения изображений одно- и двунитевых молекул ДНК и РНК [64, 94], при анализе неравновесных процессов можно ожидать обнаружения больших молекул. Следует заметить, что уже получены с помощью сканирующего силового микроскопа изображения олиго- и полирибонуклеотидов на поверхности слюды в разных вариантах.

Полноценное моделирование процессов, указанных в п.п. 1, 2, 4–6 применительно к условиям эволюции органического вещества на частицах межзвездной пыли ранее не проводилось. Хотя вклад

гетерогенного фотокатализа в эти процессы в определенной мере исследован и показана его эффективность [60, 90], включение и этого эксперимента в предлагаемый набор лабораторных моделей неравновесных процессов, по-видимому, необходимо для корректного сопоставления результатов, полученных при изучении всей их совокупности. Следует также учесть, что в предшествующих фотохимических экспериментах совершенно игнорировалось значение минерального состава и сорбционных свойств поверхности как важного фактора химического процесса, а также практически полное отсутствие экспериментальных работ, посвященных действию в исследуемых условиях ударных волн.

Сложность поставленных задач заключается в корректном воспроизведении условий процессов, протекающих в облаках межзвездной пыли (высокий вакуум, низкие температуры, интенсивное облучение протонами и УФ светом, воздействие ударными волнами и т.д.). Эта проблема по-видимому может быть решена посредством экспериментальных подходов, применяющихся в термоядерных исследованиях и в области изучения фото процессов гетерогенных систем. В большинстве экспериментов, очевидно, должно использоваться высоковакуумное оборудование. Для моделирования воздействия протонов (солнечного ветра) необходимо использование мощного плазменного ускорителя, генерирующего постоянный поток плазмы с энергией частиц около 1 кэВ, а для моделирования воздействия ударных волн — лазерной установки, позволяющей получать в результате облучения промежуточной мишени определенной природы (углеродной, например) импульсы плазмы, воздействующие на экспериментальную мишень со скоростью 100–1000 км/сек, что соответствует скорости распространения ударной волны при взрывах сверхновых. Процессы соударения твердых тел с большими скоростями можно моделировать с помощью электродинамического ускорителя, где скорость соударения двух тел на установке — свыше 4 км/сек. Для исследования действия потока фотонов следует использовать мощные газоразрядные ксеноновые и ртутные лампы мощностью около 1 кВт.

Все эти экспериментальные подходы уже разработаны и имеются в распоряжении Троицкого института инноваций и термоядерных исследований, Института биохимии им. А.Н.Баха РАН и Института физики Санкт-Петербургского государственного университета.

VII. НЕКОТОРЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ

Так как ожидаемые выходы вновь синтезированных продуктов могут быть крайне малы, для их идентификации придется использовать специально разработанные прецизионные аналитические подходы:

1. Использование высокочувствительных манометров позволит обнаруживать изменения в покрытии поверхности минеральной матрицы (для высокодисперсных образцов до 10^{-7} – 10^{-8} монослоя). Например, специально разработанный манометр типа Пирани может обнаруживать изменения давления ΔP до 10^{-3} Па в диапазоне давлений (P) 1–3 Па. Из чего следует, что для реактора объемом 30 см^3 , содержащего 500 мг диспергированного образца ($S_{\text{ВЕТ}} = 100 \text{ м}^2/\text{г}$, MgO), предельная величина ΔP соответствует изменению числа молекул в замкнутом объеме реактора ($\Delta N = 10^{13}$ молекул) или соответствующему изменению, благодаря процессу адсорбции или десорбции в слое, покрывающем поверхность ($2 \cdot 10^7$ молекул/ см^2 , что составляет $2 \cdot 10^{-8}$ монослоя, то есть зонной плотности $1 \cdot 10^{15}$ молекул/ см^2) [1, 46, 88].

2. Комбинация мощных источников света с эффективной системой мониторинга и регистрации давления и состава газовой смеси позволит обнаруживать в гетерогенных системах фотопроцессы со столь низким выходом (Φ) как 10^{-6} . Обнаружение и измерение молекулярных потоков $dN_{\text{мол}}/dt \approx 10^9$ – 10^{10} молекул/сек (и даже меньше) осуществляется с помощью модифицированного масс спектрометра, предназначенного для фотодесорбционных или для термически программированных десорбционных исследований (TPD) [1, 46]. Например, падающий монохроматический поток фотонов ($\Delta\lambda \approx 5 \text{ нм}$) с $dN_{\text{ф}}/dt = 10^{16}$ фотонов/сек создается в ближней области УФ спектра с помощью 1000-ваттной Xe/Hg лампой [45]. Адсорбция (A) твердофазного образца (в высокодисперсной форме) в основных адсорбционных полосах близка к единице. В соответствии с этим, используя упомянутые выше приборы и источник света, можно обнаруживать столь малый как 10^{-6} – 10^{-7} квантовый выход $\Phi = (dN_{\text{мол}}/dt)/(A \cdot dN_{\text{ф}}/dt)$, то есть отношение скорости реакции к скорости адсорбции фотонов системой [58]. Используя этот метод, при изучении фотостимулированных реакций на поверхности твердой фазы удалось зарегистрировать квантовый выход, равный 10^{-8} [91].

3. Применение модифицированного метода термодесорбции повысит предел обнаружения продуктов реакции в слое, покрывающем поверхность частиц, до 10^9 – 10^{10} молекул (то есть до 10^{-9} – 10^{-8} мкМ). Число молекул ($N_{\text{дес}}$), десорбированных внутри соответствующего пика в спектре температурно программируемой десорбции (TPD) ($dN_{\text{мол}}/dt(T)$), получается из уравнения

$$N_{\text{dec}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dN_{\text{dec}}(T)}{dT} dT = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dN_{\text{dec}}(t)}{dt} dt, \quad (6)$$

где $T_2 - T_1 = \Delta T$ и $t_2 - t_1 = \Delta t$ являются температурным и временным интервалами, соответственно, для каждого индивидуального молекулярного пика в ТРД спектре. Скорость нагревания высокодисперсного диэлектрика с низкой теплопроводностью ограничена величиной $\beta = 0,1-1$ К/сек. При этом типичная величина $\Delta T \approx 100$ К (при $\Delta t \approx 1000-100$ сек), помимо других причин, благодаря реадсорбции на поверхности частиц пыли. Таким образом, при $dN_{\text{dec}}/dt \approx 10^9-10^{10}$ молекул/сек (см. выше) число обнаруживаемых молекулярных продуктов составляет $N_{\text{dec}} \approx 10^{13}-10^{11}$ молекул. Чтобы увеличить чувствительность обнаружения продуктов фотореакций следует использовать метод пошагового (фракционного) понижения скорости термической десорбции в случае мелкодисперсного образца, где десорбируемые молекулы собираются в закрытом двухкамерном реакторе с замораживанием ($T = 77$ К) на тонкой металлической пластинке или трубке. После чего следуют высокоскоростная или флэш-десорбция ($\beta \approx 10-100$ К/сек) продуктов реакции с металлической поверхности [16] и анализ. Принимая во внимание, что $\Delta T(\text{металла}) < \Delta T(\text{мелкодисперсного образца})$, в пределе, можно надеяться обнаружить продукты фотореакций на уровне нескольких молекул на частицу фотокатализатора. Прототип этого метода ранее уже использовался при исследованиях конверсии метана [10].

4. Высокочувствительный анализ органических молекул (альдегидов, органических кислот, углеводов, олигопептидов, олигонуклеотидов) может быть обеспечен сочетанием метода высокоскоростной жидкостной хроматографии и детектора электропроводности, что позволяет обнаруживать 0,4–3,8 мкг вещества в объеме анализируемого образца, составляющем 15 мкл.

5. В некоторых экспериментах возможно применение в качестве исходных веществ, несущих радиоактивную метку, с последующим использованием сцинтилляционного счетчика радиоактивности (что повышает в среднем на 5 порядков чувствительность метода по сравнению, например, с оптическим) одновременно с использованием туннельного микроскопа.

6. Универсальных методик приготовления образцов в туннельной микроскопии пока не существует. В каждом конкретном случае специфика задачи требует экспериментального определения адекватной процедуры иммобилизации исследуемых молекул на минеральной подложке. На сегодняшний день использование катионов металлов

для связывания макромолекул с подложкой (слюдой) является, пожалуй, наиболее распространенной методикой приготовления образцов [3, 104].

Для воспроизведения в экспериментальных моделях минеральной поверхности, предположительно характерной для межзвездных частиц пыли, следует использовать в дисперсном состоянии (а) окислы металлов (SiO_2 , MgO , $\text{Mg,Al}_2\text{O}_4$), (б) сульфаты (например, $(\text{Fe,Mg})_2\text{SO}_4$) и (с) сульфиды (FeS_2). В предварительных исследованиях по фотовозбуждению минеральной поверхности в гетерогенных системах можно применять окислы титана (Ti) и циркония (Zr). Последний может присутствовать в составе межзвездной пыли среди основных тяжелых элементов. Его распространенность в космосе превышает даже распространенность Ga [9], окислы которого обнаружены в составе межзвездных частиц пыли [133]. Кроме того, Zr является уже проверенным в предварительных экспериментах характерным представителем фотокатализаторов среди окислов тяжелых металлов [2, 46].

Во всех этих случаях при анализах характерной чертой должна быть комбинация в одном эксперименте разных аналитических подходов, таких, например, как жидкостная хроматография, анализ радиоактивно меченых веществ, прецизионная манометрия и масс-спектрометрия [1, 17, 46-89], метод диффузного отражения в УФ и видимой области спектра [1, 46, 89] и люминесцентная спектроскопия [1, 17, 46]. В процессе работы по-видимому понадобятся как разработки новых методик, так и модификация старых.

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с целью изучения эволюции углеродистых соединений можно исследовать физико-химические модели, имитирующие неравновесные процессы на поверхности частиц пыли в межзвездных облаках. Помимо образования относительно простых органических молекул из молекул простых газов целесообразно проверить возможность полимеризации аминокислот и нуклеотидов. Как сказано выше, с помощью таких моделей можно попытаться исследовать химические реакции, которые могут происходить на поверхности частиц межзвездной пыли, играющей роль коллектора и/или катализатора, во время которых носители энергии воздействуют на смесь замороженных на этой поверхности газов. Происходящие при этом неравновесные процессы в основном, по-видимому, представляют собой рекомбинацию радикалов, не требующую большой или даже совсем не требующей энергии активации. При этом есть основания надеяться, что удастся выявить роль минеральной матрицы и значение по-

тока высокоэнергетических заряженных частиц, фотонов и ударных взаимодействий для синтеза и трансформации органических молекул. Результаты позволят сформировать структурно-функциональную модель минеральной частицы пыли как места эволюции органического вещества при неравновесных процессах. Такая информация имеет фундаментальное значение для решения проблемы происхождения жизни и развития взглядов на формирование вещества планет, комет и метеоритов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Артемов Ю. и Рябчук В.* Введение в гетерогенный фотокатализ. / С.-Пб.: Изд-во С.-ПбГУ. 1999. С. 280–299.
2. *Басов Л.Л., Котельников В.А., Соловьев Ю.П.* Спектроскопия фотопревращений молекул (Фотодиссоциация простых молекул на окисленных адсорбентах). / Под ред. А.А.Красновского. Москва: Наука. 1976. С. 228–238.
3. *Галлямов М.О., Яминский И.В.* Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров. / Под ред. И.В.Яминского. Москва: Изд. Научный мир. 1997. С. 25–40.
4. *Герасимов М.В.* // Письма в Астрон. Журнал. 1979. Т. 5. С. 251–256.
5. *Герасимов М.В. и Мухин Л.М.* // Природа. 1986. Т.8 С. 22–32.
6. *Герасимов М.В., Мухин Л.М., Нусинов М.Д.* // Доклады АН СССР. 1984. Т. 275. С. 646–650.
7. *Герасимов М.В., Мухин Л.М., Сафонова Е.Н.* // Известия Академии Наук СССР, серия Геологическая. 1991. Т. 4. С. 119–126.
8. *Додонова Н.Я., Цыганенко Н.М., Кузичева Е.А., Симаков М.В.* // Биофизика. 1994. Т. 39. С. 26–31.
9. *Кикоин И.К.* Таблицы Физических Величин. / Под ред. И.К.Кикоина. Москва: Атомиздат. 1976. С. 17.
10. *Котова О.В.* // Изучение процессов в пориповерхностной зоне полупроводников и диэлектриков с участием простых молекул газов. Канд. дисс. Ленинград: Ленинградский государственный университет. 1986. С. 57.
11. *Хорошилова Е.В., Цыганенко Н.М., Петров М.Ю., Додонова Н.Я.* // Доклады АН СССР. 1991. Т. 319. С. 1244–1247.
12. *Allamandola L.J., Bernstein M.P., Sandford S.A.* Astronomical & Biochemical Origins and the Search for Life in the Universe / Eds. C.B. Cosmovici, S. Bowyer, D. Wertheimer. Bologna: Editrice Compositori. 1997. P. 23–47.
13. *Allamandola L.J., Bernstein M.P., Sandford S.A., Walker R.L.* // Space Science Reviews. 1999. Vol. 90. P. 219–232.
14. *Allamandola L.J., Sandford S.A., Bernstein M.P., Deamer D., Dworkin J., Elsila J., Zare R.N.* // American Astronomical Society Meeting. 2001. Vol. 198.
15. *Allen M., and Robinson G.W.* // *Ap. J.* 1977. Vol. 212. P. 396–415.
16. *Anderson, R.B.* Experimental Methods in Catalytic Researches / Ed. R.B.Anderson. N-Y, London: Academic Press. 1968.
17. *Andreev N.S., Emeline A.V., Khudnev V.A., Polikhova S.A., Ryabchuk V.K., Serpone N.* // Chem. Phys. Letters. 2000. Vol. 325 P. 288–292.
18. *Baratta G.A., Castorina A.C., Leto G., Palumbo M.E., Spinella F., and Strazzulla G.* // *PISpSci.* 1994. Vol. 42. P. 759–766.
19. *Bar-Nun A., Bar-Nun N., Bauer S.H. and Sagan C.* // *Science.* 1970. Vol. 168. P. 470.

20. *Bar-Nun A., Bar-Nun N., Bauer S.H. and Sagan C.* Chemical Evolution and the Origin of Life. / Eds. R. Buvet and C. Ponnamperna (Proceeding of the International Conference on the Origin of Life). Amsterdam—London: North-Holland Publishing Company INC. 1971. P. 114–122.
21. *Black D.C., Bunch Th.E., Chang S., Delsemme A., Hayes J.M., Herbst E., Kerridge J., Prinn R.G., Scovill N.Z., Wannier P.G., Werner M.W., Wood J.A.* The Cosmic History of the Biogenic Elements and Compounds. / Eds. J.A. Wood and S. Chang, NASA SP-476. Washington DC: Scientific and Technical Information Branch, NASA. 1985. P. 1–80.
22. *Boudin N., Schutte W.A., Greenberg G.M.* // Astron. Astrophys. 1998. Vol. 331. P. 749–759.
23. *Brack, A., Ehrenfreund, P., Otroshchenko, V., and Raulin, F.* Proceedings of the Second European Symposium «Utilisation of the International Space Station. / Ed. A. Wilson. Noordwijk, the Netherlands: ESA, ESTEC. 1999. P. 52–56.
24. *Briggs R., Ertem G., Ferris J.P., Greenberg J.M., McCain P.J., Mendoza-Gymez C.X. and Schutte W.A.* // Orig. of Life and Evol. Biosphere. 1992. Vol. 22. P. 287–307.
25. *Brown P.D.* // MNRAS. 1990. Vol. 43. P. 65–71.
26. *Brown P.D. and Charnley S.B.* // MNRAS. 1990. Vol. 244. P. 432–443.
27. *Brucato J.R., Palumbo M.E. and Strazzulla G.* // Icarus. 1996. Vol. 125. P. 135–144.
28. *Caselli P., Hasegawa T. I., Herbst E.* // Ap. J. 1993. Vol. 408. P. 548–558.
29. *Celi G., Baratta G. and Strazzulla G.* // Infr. Phys. Tech. 1995. Vol. 36. P. 995–1001.
30. *Chang S* Life in the Universe. Organic Chemical Evolution. Proceedings of a conference held at NASA Ames Research Center Moffett Field, California / Ed. J. Billingham. Washington D.C.: NASA Conference Publication 2156, Scientific and Technical Information Branch, NASA. 1979. P. L 21–46.
31. *Charnley S.B.* // Ap. J. 1998. Vol. 509. P. L 121–124.
32. *Chiar J.E., Gerakines P.A., Whittet D.C.B., Pendleton Y.J., Tielens A.G.G.M. et al.* // Ap. J. 1998. Vol. 498. P. 716–727.
33. *Clark B.C., Mason L.W., and Kissel J.* // Astron. Astrophys. 1987. Vol. 187. P. 779–784.
34. *Dartois E., Schutte W.A., Geballe T.R., Demyk K., Ehrenfreund P. et al.* // Astron. Astrophys. 1999. Vol. 342. P. L 32–35.
35. *de Graauw T., Whittet D.C.B., Gerakines P.A., Bauer O.H., Beintema D.A. et al.* // Astron. Astrophys. 1996. Vol. 315. P. L 345–348.
36. *d'Hendecourt L.B., Allamandola L.J., Greenberg J.M.* // Astron. Astrophys. 1985. Vol. 152. P. 130–150.
37. *d'Hendecourt L.B., Jourdain de Muizon M., Dartois E., Breittellner M., Ehrenfreund P. et al.* // Astron. Astrophys. 1996. Vol. 315. P. L 365–368.
38. *Dickens J.E., Langer W.D., Velusamy T.* // American Astron. Soc. Meeting. 2000. Vol. 197. P. 18.
39. *Ding P., Z., Kawamura K. and Ferris J.P.* // Origins of Life and Evolution of the Biosphere. 1996. Vol. 26. P. 151–171.
40. *Dose K. and Rajewsky B.* // Biochem. Biophys. Acta. 1957. Vol. 25. P. 225.
41. *Dunn W.W., Aikawa Y., Bard A.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1981. Vol. 103. P. 6893–6897.
42. *Ehrenfreund P. and Charnley S.B.* // Ann. Rev. Astron. Astrophys. 2000. Vol. 38. P. 1–51.
43. *Ehrenfreund P., Dartois E., Demyk K., d'Hendecourt L.* // Astron. Astrophys. 1998. Vol. 339. P. 17–20.
44. *Ehrenfreund P., d'Hendecourt L.B., Dartois E., Jourdain de Muizon M., Breittellner M. et al.* // Icarus. 1997. Vol. 130. P. 1–15.

45. *Emeline A., Salinaro A., Serpone N.* // J. Phys. Chem. 2000b. Vol. 104. P. 11203–11210.
46. *Emeline A.V., Kataeva G.V., Ryabchuk V.K., Serpone N.* // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 9190–9199.
47. *Emeline A.V., Petrova S.V., Ryabchuk V.K., Serpon N.* // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. P. 3484.
48. *Emeline A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2000. Vol. 133. P. 89–97.
49. *Ferris J.P.* // The Planetary Report. 1987. Vol. VII. P. 10–11.
50. *Ferris J.P. and Ertem G.* // Science. 1992. Vol. 257. P. 1387–1389.
51. *Ferris J.P., McCain J.P., Mendoza-Gomez C.X., Briggs R., Schutte W., Greenberg J.M., Ertem Guzen.* The Origin of Life (The Sixth ISSOL Meeting and Ninth International Conference, Prague, Czechoslovakia). Abstracts. / Ed. Z. Masinovsky. Prague: Czechoslovak Academy of Sciences. 1989. P. 251–252.
52. *Fox M.A., and Dulay M.T.* // Chem. Rev. 1993. Vol. 93. P. 341.
53. *Garrison W.M., Morrison D.C., Haymond H.R., Hamilton J.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol. 74. P. 4216.
54. *Gerakines P.A.* // Thesis (PHD). Troi: Rensselaer Polytechnic Institute, Source DAI-B 60/02. 1998. P. 682.
55. *Gerakines P.A., Whittet D.C.B., Ehrenfreund P., Boogert A.C.A., Tielens A.G.G.M. et al.* // Ap. J. 1999. Vol. 522. P. 357–377.
56. *Gerasimov M.V., Dikov Yu.P., Mukhin L.M., Rekharsky V.I.* Lunar and Planetary Science Conference XIX. Abstracts of Papers, Part I, Lunar and Planetary Inst. / Houston, USA. 1988. P. 383–384.
57. *Gerasimov M.V., Satovsky B.L., Mukhin L.M.* Lunar and Planetary Science Conference XVIII. Abstracts of Papers, Part I. Lunar and Planetary Inst. / Houston, USA. 1987. P. 322–323.
58. *Glossary of Terms in Photocatalysis and Radiation Catalysis.* (IUPAC Recommendations, Commissions C.I.6, C. III. 3). / 2001. Project N 330/21/98. Draft Version N 4. P. 127.
59. *Gredel R., Lepp S., Dalgrano A., Herbst E.* // Ap. J. 1989. Vol. 347. P. 289–293.
60. *Greenberg J.M.* Physical and Chemical Composition of Comets – from Interstellar Space to Earth. Chemistry of Life's Origins. / Eds. Greenberg J.M., Mendoza-Gymez C.X. and Pironello V. Dordrecht: Kluwer. 1993. P. 195–207.
61. *Greenberg J.M.* Formation and Evolution of Solids in Space. / Eds J.M. Greenberg, and A. Li. Dordrecht: Kluwer. 1999. P. 53–76.
62. *Greenberg J.M. and Li A.* Cosmic Dust Connection. / Ed. J.M. Greenberg. Dordrecht: Kluwer. 1996. P.43.
63. *Greenberg J.M., Gillette J.S., Munoz Caro G.M., Mahajan T.B., Zare R.N., Li A., Schutte W.A., de Groot M., Mendoza-Gomez C.X.* // Astrophys. J. 2000. Vol. 531. P. L 71–L 73.
64. *Hansma H.G., Laney D.E., Bezanilla M., Sinsheimer R.L., Hansma P.K.* // Biophys. J. 1995. Vol. 68. P. 1672–1677.
65. *Hasegawa T. I. and Herbst E.* // MNRAS. 1993. Vol. 261. P. 83–102.
66. *Hasegawa T. I., Herbst E., Leung C.M.* // Ap. J. Suppl. 1992. Vol. 82. P. 167–195.
67. *Hayatsu R., Anders E.* // Topic of Current Chemistry. 1981. Vol. 99. P. 1–37.
68. *Herbst E.* Interstellar Processes. / Eds. D.J. Hollenbach and H.A. Thronson. Dordrecht: Reidel. 1987. P. 611–630.
69. *Herbst E.* Astrochemistry: From Molecular Clouds to Planetary Systems. IAU Symposium 197, Sogwipo: Astron. Soc. Pac. / Eds. Y.C. Minch, E.F. van Dishoeck. 2000. P. 147–159.
70. *Herbst E. and Leung C.M.* // Ap. J. 1989. Vol. 69. P. 271–300.
71. *Hochstim A.R.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1963. Vol. 50. P. 200.
72. *Hochstim A.R.* Chemical Evolution and the Origin of Life. (Proceeding of the International Conference on the

- Origin of Life). / Eds. R. Buvet and C. Ponnamperna. Amsterdam—London: North-Holland Publishing Company INC. 1971. P. 96–106.
73. *Horneck G.* Exobiology: Matter, Energy, and Information in the Origin and Evolution of Life in the Universe. (Proceedings of the Fifth Trieste Conference on Chemical Evolution: An Abdus Salam Memorial Trieste, Italy). / Eds. J. Chela-Flores and F. Raulin. Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers. 1998. P. 205–212.
 74. *Hubbard J.S., Hardy J.P., Horowitz N.H.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1974. Vol. 68. P. 574–578.
 75. *Irvine W.M.* // Orig. Life Evol. Biosph. 1998. Vol. 28. P. 365–383.
 76. *Irvine W.M.* // The Planetary Report. 1987. Vol. VII. P. 6–9.
 77. *Irvine W.M.* Frontiers of Life. (Third «Rencontres de Blois» Chateau de Blois) / Eds. J. and K. Trn Thanh Van, J.C. Mounolou, J. Schneider, C. Mc Kay. Gif-sur-Yvette Cedex — France: Frontiers. 1992. P. 263–290.
 78. *Kaiser R.I., Asvany O., Lee Y.T.* // Planetary and Space Science. 2000. Vol. 48. P. 483–492.
 79. *Kaiser R.I., Roessler K.* // Astrophys. J. 1997a. Vol. 475. P. 144.
 80. *Kaiser R.I., Roessler K.* // Astrophys. J. 1997b. Vol. 484. P. 487.
 81. *Kaiser R.I. and Roessler K.* // Ap. J. 1998. Vol. 503. P. 959–975.
 82. *Kalaguine S.L., Shelimov B.N., Kazansky B.N.* // Catalysis. J. 1978. Vol. 55. P. 383–393.
 83. *Kasamatsu T., Kaneko T., Saito T. and Kobayashi K.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1997. Vol. 70. P. 1021–1026.
 84. *Kawamura K. and Ferris J.P.* // Origins of Life and Evolution of the Biosphere. 1999. Vol. 29. P. 563–591.
 85. *Kobayashi K., Kasamatsu T., Kaneko T., Koike J., Oshima T., Saito T., Yamamoto T. and Yanagawa H.* // Adv. Sp. Res. 1995. Vol. 16. P. 21–26.
 86. *Kobayashi K., Kaneko T., Saito T., Oshima T.* // Orig. Life Evol. Biosphere. 1998. Vol. 28. P. 155–165.
 87. *Kress M.E., Tielens A.G.G.M., Roberge W.G.* // Technical Report. Moffett Field, CA United States: NASA Ames Research Center. 1998.
 88. *Kuz'min G.N., Knat'ko M.V., Kurganov S.V.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1983. Vol. 23. P. 313–317.
 89. *Kuznetsov V.N., Lisachenko A.A.* // Russian Journal of Applied Spectroscopy. 1991. Vol. 54. P. 176–179.
 90. *Li A. and Greenberg J.M.* // Astron. Astrophys. 1997. Vol. 323. P. 566–584.
 91. *Lisachenko A.A.* // Optika i Spektroskopija (Russian J. Optics and Spectroscopy, translated in English). 1997. Vol. 83. P. 525–528.
 92. *Lohrmann R. and Orgel L.E.* // Tetrahedron. 1978. Vol. 34. P. 853.
 93. *Love S.G. and Brownlee D.E.* // Science. 1993. Vol. 262. P. 550–553.
 94. *Lyubchenko Y.L., Gall A.A., Shlyakhtenko L.S., Harrington R.E., Jacobs B.L., Oden P.I., Lindsay S.M.* // Biomol. Struct. Dynam. J. 1992. Vol. 10(3). P. 589–606.
 95. *Maurette M.* // Origins Life Evol. Biosphere. 1998. Vol. 28. P. 385–412.
 96. *Maurette M.* Micrometeorites. The Molecular Origins of Life: Assembling Pieces of the Puzzle. / Ed. A. Brack. Cambridge: University Press. 1998. P. 385–412.
 97. *Mendoza-Gomez C. and Greenberg M.* // Orig. of Life and Evol. Biosphere. 1993. Vol. 23. P. 23–28.
 98. *Millar T.J., Farquhar P.R.A., Willacy K.* // Astron. Astrophys. Suppl. 1997. Vol. 121. P. 139–185.
 99. *Moor M.H.* // Icarus. 1984. Vol. 59. P. 114–128.
 100. *Moor M.H., Donn B., Khanna R. and A'Hearn M.F.* // Icarus. 1983. Vol. 54. P. 388–405.
 101. *Moore M.H. and Hudson R.L.* // A & AS. 1994. Vol. 103. P. 45–56.

102. Moore M.H. and Hudson R.L. // *Icarus*. 1998. Vol. 135. P. 518–527.
103. Moor M.H. and Khanna R. // *Spectrochimica Acta*. 1991. Vol. 47. P. 255–262.
104. Murray M.N., Hansma H.G., Bezanilla M., Sano, T., Ogletree D.F., Kolbe W., Smith C.L., Cantor C.R., Spengler S., Hansma P.K., Salmeron M. // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 1993. Vol. 90. P. 2137–2140.
105. Onoe J., Kawai T., Kawai S. // *Chem. Lett. (Japan)*. 1985. P. 1667–1670.
106. Oro J. // *Nature*. 1963. Vol. 197. P. 971.
107. Otroshchenko V.A., Lavrentjev G.A., Strigunkova T.Ph. // *Stud. Biophys.* 1986. Vol. 113. P. 241–245.
108. Otroshchenko V.A., Moiseeva L.N., Vasilyeva N.V., Strigunkova T.F. and Egofarova R.Kh. // *J. Brit. Interplanet. Soc.* 1992. Vol. 45. P. 15–21.
109. Otroshchenko V.A., Vasilyeva N.V. and Kopilov A.M. // *Orig. Life* 1985. Vol. 15. P. 115–120.
110. Palm C. and Calvin M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. Vol. 84. P. 2115.
111. Palumbo M.E., Strazzulla G., Pendleton Y.J., Tielens A.G.G.M. // *Astrophys. J.* 2000. Vol. 534. P. 801–808.
112. Pendleton Y.J., Tielens A.G.G.M., Tokunaga A.T., Bernstein M.P. // *Astrophys. J.* 1999. Vol. 513. P. 294–304.
113. Ponnampertuma C. *Proc. Third Int. Congress on Radiation Research.* / Ed. G.Silini. Cortina d'Ampezzo. 1966. P. 200.
114. Ponnampertuma C., Lemmon R.M., Mariner R., Calvin M. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1963. Vol. 49. P. 737.
115. Ponnampertuma C. and Sweeney M. *Theory and Experiment in Exobiology I.* / Ed. A.Schwartz. Groningen, the Netherlands: Wolters-Noordhoff Publishing. 1971. P. 1–40.
116. Prasad S.S., Tarafdar S.P. // *Ap. J.* 1983. Vol.267. P. 603–609.
117. Ruiterkamp R., Schutte W.A., Greenberg J.M., Ehrenfreund P. *Abstract Book of the 3rd Cologne-Zermatt Symposium, held in Zermatt.* / Ed. V.Ossenkopf Shaker-Verlag Aachen. 1998. P. 183R.
118. Sagdeev R.Z., Kissel J., Evlanov E.N., Fomenkova M.N., Inogamov N.A., Khromov V.N., Managadze G.G., Pri-lutski O.F., Shapiro V.D., Shutyaev I.Y. and Zubkov B.V. // *Astron. Astrophys.* 1987. Vol. 187. P. 179–182.
119. Sawai H. // *J. Molec. Evol.* 1981. Vol. 17. P. 108.
120. Schutte W.A. *The Cosmic Dust Connection.* / Ed. J.M. Greenberg. Dordrecht: Kluwer. 1996. P. 1–42.
121. Schutte W.A., Agarwal V.K., Degroot M.S., Greenberg J.M., McCain P., Ferris J.P., Briggs R. // *Analysis of Returned Comet Nucleus Samples.* 1997. P. 217.
122. Schutte W.A. and Greenberg J.M. // *Astron. Astrophys.* 1997. Vol. 317. P. L 43–46.
123. Serpone N. and Pelizzetti E. *Photocatalysis. Fundamentals and Applications.* / Eds. N.Serpone and E.Pelizzetti. New York: Willey Interscience. 1989.
124. Shimoyama A., Hagishita S., and Harada K. // *Geochem.J.* 1990. Vol. 24. P. 343–348.
125. Strazzulla G. *Ion bombardment of comets. From Stardust to Planetesimals.* / Eds. Y. Pendleton, A.G.G.M. Tielens. S. Francisco: ASP Conf Series Book. 1997. P. 423–433.
126. Strazzulla G. *Pre-Biotic Chemistry Induced by Ion Irradiation of Ices. Exobiology: Matter, Energy, and Information in the Origin and Evolution of Life in the Universe (Proceedings of the Fifth Trieste Conference on Chemical Evolution: An Abdus Salam Memorial Trieste, Italy).* / Eds. J. Chela-Flores and F. Raulin. Dordrech, Boston, London: Kluwer Academic Publishers. 1998. P. 291–294,
127. Strazzulla G. and Baratta G.A. // *A&A.* 1991. Vol. 241. P. 310–316.
128. Strazzulla G. and Johnson R.E. *Irradiation effects on comets and come-*

- tary debris. Comets in the Post-Halley Era. / Eds. J. Neruburn, R.M. Neugebauer, and J. Rahe. Dordrech, Boston, London: Kluwer Academic Publishers. 1991. P. 243–275.
129. *Strazzulla G. and Palumbo M.E.* // *PISpSci.* 1997. Vol. 51. P. 123–131.
130. *Strigunkova T.F., Lavrentiev G.A., Otroshchenko V.A.* // *J. Molec. Evol.* 1986. Vol. 23. P. 290–293.
131. *Tielens A.G.G.M. and Hagen W.* // *Astron. Astrophys.* 1982. Vol. 114. P. 245–260.
132. *Volodin A.M., Cherkashin A.E.* // *React. Kinet. Catal. Letters.* 1981. Vol. 18. P. 243–248.
133. *White P., Zimmermann K.* // *J. Astrophys.* 1979. Vol. 227. P. 824–831.
134. *Whittet D.C.B. Dust and Chemistry in Astronomy.* / Eds. T.J.Millar, and D.A. Williams. Bristol: IOP Publ. Ltd. 1993. P. 9–35.
135. *Whittet D.C.B., Gibb E.L., Nummelin A.* // *Orig. Life and Evol. Biosphere.* 2001. Vol. 31. P. 157–165.
136. *Whittet D.C.B., Schutte W.A., Tielens A.G.G.M., Boogert A.C.A., de Graauw T. et al.* // *Astron. Astrophys.* 1996. Vol. 315. P. L 357–360.
137. *Zakharenko V.S., Parmon V.N., Zamaraev K.I.* // *Kinetika i Kataliz* (Russian J. of Kinetics and Catalysis, translated in English). 1997. Vol. 38. P. 140–144.