

СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЕ, ПОДОБНОЙ ВОЗНИКАЮЩЕЙ В ПРОЦЕССАХ СВЕРХСКОРОСТНОГО СТОЛКНОВЕНИЯ ВЕЩЕСТВА НА РАННЕЙ СТАДИИ ЭВОЛЮЦИИ ЗЕМЛИ И В МЕЖЗВЕЗДНЫХ ОБЛАКАХ

Г. Г. Манагадзе*

*Институт космических исследований Российской академии наук
117997, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 5 сентября 2002 г.

В лабораторных экспериментах, моделирующих с помощью лазерного воздействия плазменные процессы, сопутствующие сверхскоростному удару микрометеорита о поверхность мишени, были синтезированы и зарегистрированы с помощью времяпролетного масс-анализатора ионы органических молекул, полимеров, а также многократно ионизованные углеводороды. Сверхскоростной удар микрометеоритов, движущихся со скоростями 80 км/с, о мишень, состоящую из неорганического вещества, моделировался с помощью лазера, работающего в режиме модулированной добротности. Лазер обеспечивал плотность мощности 10^9 – 10^{11} Вт/см² в пятне с диаметром воздействия 30–150 мкм при длительности импульса излучения 7–10 нс и электронную температуру лазерной плазмы 10^5 – 10^6 К. Показано, что синтез ионов органических соединений преимущественно происходит в процессе свободного разлета высокотемпературной лазерной плазмы на стадии ее остывания и рекомбинации при условии, что на начальном этапе плазма была полностью атомизирована и ионизована. Молекулярные ионы имеют высокий выход только для углеродной мишени. Полученные результаты указывают на возможность абиогенного синтеза органических или других полиатомных соединений в интенсивных метеоритных сверхскоростных ударных воздействиях на поверхность Земли на ранней стадии ее формирования в период «метеоритных дождей» и в сверхскоростных столкновениях пылевых частиц в межзвездных молекулярных облаках.

PACS: 52.72.+v, 95.30.Wi

1. ВВЕДЕНИЕ

При достижении скорости удара критического предела V_{cr} величиной 15–20 км/с [1] в области столкновения тел генерируется плазменное облако или плазменный факел [2]. Для этого необходимо, чтобы характерное время взаимодействия налетающего тела с мишенью, t_{int} , было меньше характерного времени оттока тепла из области удара, t_h . В этих условиях происходит быстрое поглощение энергии, величина которой превышает энергию связи атомов в веществе и их энергию ионизации. В результате налетевшее тело и часть мишени превращаются в высокотемпературную плазму.

В зависимости от физических характеристик взаимодействующих тел при скоростях удара $V_{sh} > V_{cr}$ образованная плазма достигает температуры 30–50 эВ и на начальном этапе обычно полностью атомизирована и ионизована. Однако на стадии адиабатического разлета плазма начинает охлаждаться, рекомбинировать и степень ионизации уменьшается примерно в 100 раз. Ионный состав такой плазмы соответствует элементному составу взаимодействующих тел. В процессе разлета в такой плазме могут быть синтезированы и полиатомные ионы [3]. Исследованию этого явления, а именно, исследованию синтеза молекулярных ионов в процессе разлета ударной плазмы, посвящается данная работа.

Сверхскоростной удар — явление наиболее ха-

*E-mail: managadze@space.ru

рактерное для процессов, происходящих в космическом пространстве. Так, например, поверхности безатмосферных космических тел Солнечной системы постоянно подвергаются сверхскоростному микрометеоритному удару частиц весом от 10^{-15} до 10^{-12} г. Микрометеориты диаметром меньше 1 мкм разгоняются световым давлением до скоростей $V \sim 50$ км/с. Такое воздействие играет важную роль в формировании поверхностного слоя реголита безатмосферных объектов [4].

Следы от сверхскоростного удара крупных небесных тел, имеющего характер катастрофы и преимущественно происходящего на этапе формирования планет, хорошо сохранились в виде кратеров на безатмосферных планетах и спутниках планет солнечной системы. В этот период, так называемый период «метеоритных дождей», 4.5–3.5 миллиардов лет назад, интенсивному ударному воздействию подвергалась и поверхность Земли. Предполагаемый поток энергии ударного воздействия был большим, соизмеримым с вулканическим теплом и составлял величину примерно 10^{22} эВ/м² в год [5] при скоростях столкновений от 11 до 70 км/с. Интересен факт, что именно в этот период времени на Земле зародилась жизнь [6, 7].

В межзвездном пространстве во многих процессах также наблюдается ускорение пылевых частиц до сверхвысоких скоростей. Эти процессы преимущественно связаны со взрывами, возникающими при формировании новых звезд, однако и более медленные процессы также способствуют разгону пылевых частиц. Так, например, в газопылевых облаках под воздействием светового давления или за фронтом ударной волны частицы пыли могут разгоняться до относительных скоростей 10^2 – 10^3 км/с и участвовать в процессе сверхскоростного соударения [8]. Таким образом, сверхскоростной удар — обычное в природе явление практически на всех этапах эволюции Вселенной, от формирования новых звезд и планетных систем до их гибели [8–11].

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Изучение физических процессов ударных взаимодействий в условиях лаборатории проводится на специальных ускорителях микрочастиц, способных разгонять частицы массой от 10^{-11} до 10^{-17} г до скоростей 30–100 км/с [12–16]. В лабораторных опытах этого класса наряду с другими результатами была показана и возможность определения массового состава микрочастиц по спектру образованных в про-

цессе удара плазменных ионов [17]. Для исследования массового и изотопного состава микрочастиц в натуральных экспериментах в космическом пространстве были разработаны масс-спектрометры специального назначения, в которых источником ионов служила ударная плазма, возникающая в процессе сверхскоростного удара микрометеорита или пылевой частицы о мишень [18]. Так, например, с помощью пылеударных инструментов ПУМА и ПИА в космических миссиях «Вега» и «Джотто» впервые удалось определить состав микрочастиц в газопылевом облаке кометы Галлея [19–21]. Скорости столкновения микрочастиц в этих исследованиях достигали величины 80 км/с, что обеспечивало условия $V_{sh} > V_{cr}$ и $t_{int} < t_h$. Сводная картина рассмотренных выше процессов столкновений представлена в виде зависимости размера тела от его скорости на рис. 1.

Лабораторные и космические эксперименты по исследованию ударных взаимодействий или определению массового состава микрочастиц следует отнести к прямым ударным экспериментам, в которых высокоскоростной удар микрочастицы исследовался в реальном времени. Такие эксперименты также можно отнести к классу уникальных или экзотических и по себестоимости, и по возможности реализации начальных условий. Однако в арсенале современной науки имеются и другие способы изучения ударных процессов более простыми способами и доступными средствами. К ним необходимо отнести моделирование.

Важную роль в изучении процессов сверхскоростного удара играет численное моделирование. Об этом свидетельствуют результаты, полученные в сериях работ по моделированию процессов разрушения защиты космических аппаратов [22] или моделированию ионизационных процессов для пылеударных приборов, которые были использованы в натурном эксперименте в исследованиях кометы Галлея [23].

Однако наиболее перспективным для изучения рассматриваемой проблемы представляется экспериментальное направление, связанное с лабораторным моделированием сверхскоростного удара с помощью лазерного воздействия [24]. Оно основано на возможностях лазера, работающего в режиме модулированной добротности, генерировать световой импульс длительностью $t_l \sim 1$ – 10 нс и обеспечить плотность мощности до 10^{13} Вт/см² в пятне диаметром 10^2 – 10^3 мкм. В модельных экспериментах такого класса возможны существенные различия процессов, возникающих в кинематических ударах и лазер-

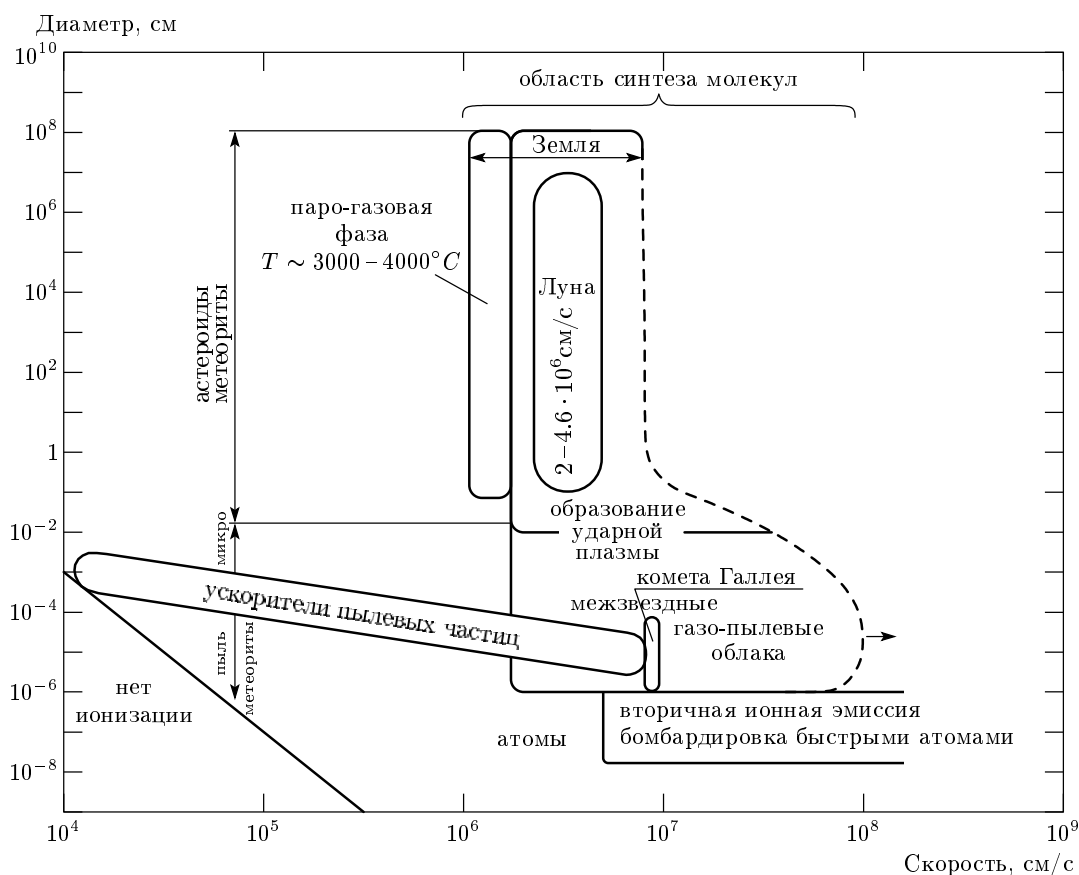


Рис. 1. Общая картина генерации ударной плазмы в различных процессах в природе и в лаборатории в зависимости от размера и скорости тела (при составлении диаграммы частично использованы результаты работы [28])

ных воздействиях [24], однако процессы после образования плазмы, в частности, на стадии адиабатического разлета, остывания, рекомбинации, должны быть подобны [3].

Выбор параметров для лазерного моделирования ударных процессов в данной работе был основан на использовании достоверных результатов, полученных в натуральных пылеударных экспериментах в проекте «Вега» [18–20], согласно которым при скорости удара около 80 км/с для микрочастиц диаметром от 0.01 до 1 мкм и весом от 10^{-18} до 10^{-12} г кратность ионизации плазменных ионов составляла $\alpha \sim 1$, а их энергия $E_i \sim 50\text{--}70$ эВ.

Плазменная природа этих ионов была подтверждена работами [25–27] по прямому численному моделированию масс-спектрометрических измерений кометной пыли, выполненных с помощью приборов ПУМА-1 и ПУМА-2. В них также было показано, что при указанных выше входных условиях натурального эксперимента плазма образуется для частиц диаметром вплоть до 0.01 мкм.

Для корректного определения параметров лазерного воздействия, моделирующего удар, рассмотрим особенности плазмообразования в процессе удара. Известно, что объем ударного кратера в зависимости от скорости больше объема микрочастиц приблизительно в 100–500 раз [28, 29], а плазма образуется в объеме, в 5–10 раз превышающем объем микрочастицы. Отсюда следует, что энерговыдел в образовании плазмы при ударе не превышает 1% от энергии частицы и расходуется в основном на образование кратера и деформацию мишени. Этим объясняются относительно низкие кратность ионизации и энергия ионов для ударной плазмы, несмотря на то что рассчитанная по диаметру частицы плотность мощности высока и составляет около 10^{13} Вт/см² [30].

Зависимость кратности ионизации и энергии ионов от плотности мощности воздействия для лазерной плазмы хорошо изучена [31–33]. Так, при увеличении плотности мощности от 10^9 до 10^{11} Вт/см² происходит увеличение кратности ионизации для Al от 1 до 5 и энергии частиц приблизительно от 100 эВ

до 2 кэВ. Следовательно, по этим параметрам с хорошей точностью можно определить энергоклад в процесс образования плазмы.

При выборе параметров лазерного воздействия необходимо с учетом изложенного выше обеспечить подобие физических процессов при разлете плазмы.

Критерии выбора параметров лазерного воздействия кратко можно сформулировать следующим образом. Лазерное воздействие должно обеспечить, во-первых, образование плазмы, во-вторых, идентичность параметров лазерной и ударной плазмы, а именно, кратность ионизации и энергии ионов, в-третьих, равенство количества образованных ионов или равенство объема плазмообразования для этих процессов.

Первое условие накладывает ограничения на t_i , в частности $t_i < t_l < t_h$, где t_i — время генерации плазмы. Для лазера со значением t_l в диапазоне от 0.1 до 10 нс это условие выполняется с хорошим запасом.

Для идентичности параметров ударной и лазерной плазмы необходимо обеспечить идентичность энергоклада. Так, при плотности мощности лазерного воздействия $W \sim 10^9$ Вт/см² плазменные ионы будут ионизованы однократно и их средняя энергия будет около 50–70 эВ, что хорошо совпадает с характеристиками ударной плазмы, при скорости удара 80 км/с.

Количество образованных ионов для лазерного воздействия при заданной плотности мощности будет зависеть от диаметра лазерного кратера и его глубины. По этим величинам можно также определить объем плазмообразования и по этим данным рассчитать диаметр микрочастицы, для которой проводилось моделирование. Можно и наоборот, по диаметру частицы подобрать диаметр лазерного воздействия. Так, например, при ударе микрочастицы о мишень диаметром 10 мкм образуется плазма из эквивалентного объема, приблизительно равного 10^4 мкм³. Такой же объем плазмообразования получается при воздействии лазерного пучка, обеспечивающем диаметр кратера 50 мкм и глубину 3 мкм для углеродной мишени.

Таким образом, варьируя плотность мощности и диаметр кратера лазерного воздействия можно воспроизводить основные параметры для заданного диаметра и скорости микрочастицы.

Изложенный выше подбор параметров лазерного воздействия, моделирующий удар, есть не что иное, как определение параметров подобия [34] с элементами принципов ограниченного моделирования [35] без изменения пространственного масштаба, которы-

ми необходимо будет воспользоваться при распространении результатов, полученных для микрочастиц, на крупные небесные тела.

Об идентичности процессов ионообразования в лазерной и ударной плазме свидетельствует тот факт, что такая плазма используется в качестве источника ионов для времяпролетных масс-анализаторов — лазерного [36] и пылеударного [18]. В первом инструменте при генерации ионов в лазерной плазме определяется массовый состав мишени, а во втором — за счет образования ионов в ударной плазме массовый состав как налетевшей частицы, так и мишени. В этих приборах, очень близких по принципу работы и часто по конструкции, источником ионов служит высокотемпературная плазма, образованная в процессе сверхбыстрой концентрации энергии.

Лазерная плазма часто использовалась в качестве источника ионов для пылеударных приборов в процессе их испытаний и лабораторной калибровки. В частности, в процессе испытаний лабораторного макета летного прибора ПУМА с использованием лазерного источника ионов был обнаружен и исследован эффект, приводящий к снижению массового разрешения инструмента при высокой плотности плазмы, что соответствовало попаданию на мишень крупной пылинки [21]. Результаты лазерного моделирования легли в основу доработки летного прибора, был введен режим «узкого энергетического окна», что обеспечило получение уникальных массовых спектров крупных пылевых частиц.

Возможность синтеза молекул или молекулярных ионов в процессе разлета и остывания ударной плазмы [37, 38] представляет большой интерес при рассмотрении процессов синтеза органических веществ на раннем этапе эволюции Земли под воздействием метеоритной бомбардировки и в молекулярных межзвездных газопылевых облаках процессов сверхскоростного соударения пылевых частиц в силу их схожести.

3. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве базового инструмента для лазерного моделирования процесса удара использовался времяпролетный лазерный масс-рефлектор ЛАЗМА, схема которого представлена на рис. 2 [36, 39–42]. Он состоит из средств лазерного воздействия и анализатора для определения массы генерируемых под этим воздействием ионов. Использовался ИК-лазер на Nd:YAG-стекле на $\lambda \sim 1.06$ мкм, работающий в режиме модулированной добротности и обеспечива-

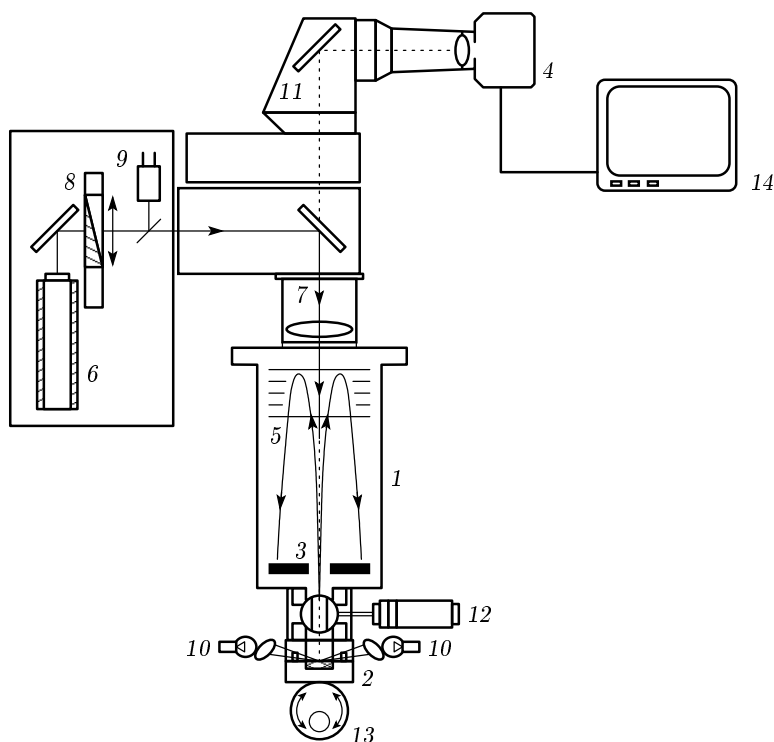


Рис. 2. Схема времяпролетного лазерного масс-рефлектора ЛАЗМА: 1 — вакуумная камера, 2 — сменная каретка с образцом, 3 — детектор, 4 — телевизионная камера, 5 — рефlector, 6 — лазер, 7 — фокусирующие линзы, 8 — нейтральный фильтр, 9 — измеритель мощности излучения, 10 — осветитель мишени, 11 — микроскоп, 12 — вакуумный вентиль с приводом, 13 — система поджима каретки, 14 — монитор

ющий плотность мощности порядка 10^9 – 10^{11} Вт/см² в пятне диаметром 30–100 мкм при длительности импульса 5–7 нс. Эти параметры воздействия хорошо соответствовали удару микрочастицы диаметром 5–10 мкм при $V_{sh} \approx 80$ км/с. Разлет плазменных ионов происходил в вакууме без дополнительного ускорения частиц, в так называемом режиме «свободного разлета». Ионы отражались в поле рефлятора и попадали на детектор. Инструмент обладал полной осевой симметрией: лазерный луч, рефlector, детектор и мишень располагались на одной оси, а лазерное излучение через сетки рефлятора и центральное отверстие в детекторе подводилось ортогонально к плоскости мишени [43, 44]. Такая конфигурация обеспечивала полностью симметричный разлет плазмы, таким образом достигалась высокая воспроизводимость спектров. Аналитическая часть инструмента обеспечивала чувствительность приблизительно 1 ppb для одного лазерного воздействия, при массовом разрешении 600 на полуширине массового пика.

Была учтена особая роль углерода в синтезе ор-

ганических молекул [6, 7] и его способность объединяться в полиатомные структуры. Поэтому в качестве мишени использовались вещества богатые углеродом. Это также увеличило вероятность выхода органических молекул, возникающих в процессе синтеза.

В серии первых экспериментов в качестве мишени использовался углерод особой очистки, предназначенный для электродов спектроаналитических приборов, в котором примеси не превышали уровня 0.1 ppb. Высокая чистота образца была подтверждена измерениями для всех элементов, за исключением водорода, наличие которого было обнаружено в массовых спектрах. Вспомогательные эксперименты, позволяющие определить локализацию источника этих ионов, показали, что водород находился как в объеме образца, так и в его поверхностном мономолекулярном слое. Наличие примеси водорода сыграло положительную роль.

В массовых спектрах, полученных на углеродной мишени и представленных на рис. 3, были зарегистрированы и отождествлены однократно ионизо-

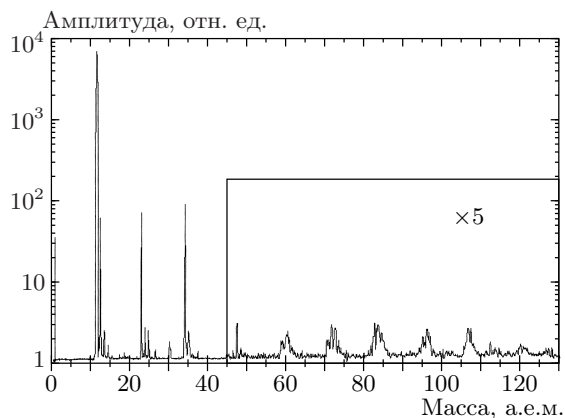


Рис. 3. Массовый спектр полиатомных ионов для мишени из углерода

ванные молекулы метана, ацетилена, этилена, пропилена, аллена, а также углеродные полимерные структуры типа $C_N H_M$, содержащие от 1 до 40 атомов углерода и от 1 до 4 атомов водорода. Полученные спектры имели хорошую воспроизводимость. Такие углеводородные структуры и полиатомные молекулы позже были также получены и на других углеродсодержащих веществах: техническом графите, тяжелой фракции нефти и битуме.

Для выяснения роли Si в процессах синтеза были проведены эксперименты на высокочистой мишени из Si при аналогичных входных условиях эксперимента. Полученные массовые спектры показали, что Si также способен создавать полимерную структуру, но максимальное число атомов Si в цепочке не превышало 11.

Особый интерес представили массовые спектры, полученные на тяжелой фракции нефти, при плотности мощности в диапазоне $5 \cdot 10^9 - 10^{10}$ Вт/см² [45]¹⁾, представленные на рис. 4. В них наряду с массовыми пиками, отвечающими ионам углерода, с кратностью ионизации от 1 до 4, были получены пики ионов, отождествленные как многократно ионизованные углеводороды: двукратно ионизованные CH_2 , CH_3 , CH_4 ; трехкратно ионизированные CH , CH_3 , CH_4 , CH_5 , C_2H , C_2H_3 , четырехкратно ионизированные CH_4 , C_2H , C_2H_5 , C_3H_8 . Можно полагать, что к моменту их регистрации ионы такого типа в лазерной плазме наблюдались впервые. Генерацию подобных ионов связывают с процессами перезарядки и обдирки, которые могут идти в лазерной плазме. Согласно теоретическим расчетам и

¹⁾ Спектры были получены еще в 1990 г. и включены в отчет 1992 г.

экспериментальным результатам, время жизни этих ионов достаточно для их регистрации с помощью времяпролетного масс-анализатора [46].

Для синтеза более сложных органических молекул, содержащих основные газообразующие элементы H, C, N, O, была проведена серия экспериментов, в которых чистые неорганические вещества, содержащие эти элементы, замешивались с порошком углерода. Использовались вещества NH_4NO , $NiNO$, TiO , $NaNO_3$. Основной целью этих опытов был синтез и обнаружение органических молекул, которые могли быть использованы в природном синтезе аминокислот или биополимеров. Результаты этих измерений представлены в табл. 1.

Задача оказалась трудоемкой из-за наложения массовых пиков элементов и их изотопов на пики исследуемых органических веществ, так, например, массовые пики CN^+ накладывались на $C_2H_2^+$ ($m = 26$), а пик HCN^+ — на пик Al^+ ($m = 27$). Отсутствие азотсодержащих солей и окислов особой чистоты, а также веществ, содержащих стабильные изотопы C^{13} и N^{15} , необходимых для смещения массовых пиков органических веществ, значительно осложнило получение «чистых» пиков. Для обнаружения молекулярных пиков рассматривались те области массовой шкалы, где нет пиков от элементов или наблюдались нетипичные сильные нарушения изотопных соотношений. Несколько таких спектров представлены на рис. 5. В этой серии экспериментов одновременно с пиками атомарных ионов H, C, N, O, Na, Ti, Ni и указанных выше углеродных структур типа $C_N H_M^+$ были получены массовые пики, отвечающие молекулярным ионам NH^+ , OH^+ или NH_3^+ , H_2O^+ или NH_4^+ , H_3O^+ , CO^+ , N_2^+ , с использованием которых в лаборатории впервые были синтезированы аминокислоты [47, 48]. Объединение этих веществ с углеводородами могло обусловить в первую очередь синтез органических веществ, массовые пики которых также наблюдались экспериментально: CH_2NH^+ ($m = 29$), H_2CO^+ ($m = 30$), $C_2H_2O^+$ ($m = 42$), $HNCO^+$ ($m = 43$), $NHCHO^+$ ($m = 44$), $CH_2O_2^+$ ($m = 46$). Нельзя исключить, что некоторые из этих массовых пиков включают также совпадающие по массе вещества N_2O^+ , NO_2^+ , CO^+ , величину вклада которых определить в рамках данной работы не удалось.

Для подтверждения плазменной природы происхождения полиатомных ионов был проведен эксперимент, в котором лазерное воздействие проводилось на смеси порошков углерода и кремния, а также углерода и вольфрама. В такой смеси синтез полиатомных молекул, содержащих Si и C или W и C,

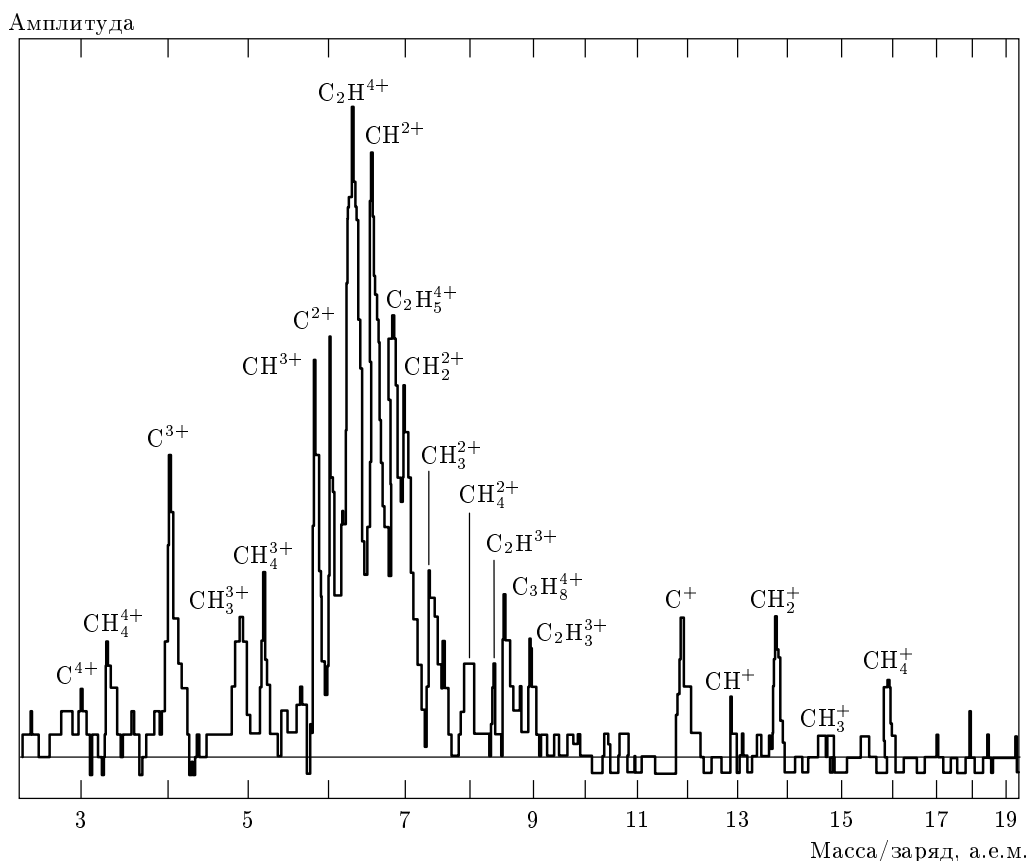


Рис. 4. Массовый спектр многократно ионизированных атомов углерода и углеводородов

на этапе замешивания порошков можно исключить. Были зарегистрированы массовые пики полиатомных ионов, представленные на рис. 6, отвечающие Si_m^+ до $m = 11$ и $Si_m C_n^+$, $Si_m C_n H_p^+$, где m варьируется от 1 до 7, n и p — от 1 до 3. В серии этих экспериментов также были получены ионы WC, WC₂, WC₃, W₂C. Наличие таких ионов может быть объяснено только их синтезом в плазменном факеле в процессе разлета и остывания плазмы и может свидетельствовать о том, что в процессах такого рода могут быть синтезированы и органические вещества.

По полученным массовым спектрам была определена относительная величина выхода синтезированных полиатомных ионов. Эта величина для легких масс (от H до Ca) составила от 0.1 до 1% от числа атомарных ионов.

Величина эффективности выхода полиатомных ионов при затрате энергии приблизительно 1 эВ определялась из условия, что энергия, необходимая для диссоциации и ионизации одного атома, равна 25–30 эВ. Поэтому для образования одного молекулярного иона при величине относительного выхода

примерно 0.1% и затрате 1 эВ будет синтезировано $\eta = 10^{-3}(30)^{-1} = 3 \cdot 10^{-5}$ молекул.

Величина относительного выхода (0.1–1)% должна сохраняться и для нейтральной компоненты. В рекомбинирующей плазме после ее остывания коэффициент ионизации уменьшается от 1% до 0.1% и, следовательно, вклад нейтральных атомов становится существенным. Исследования, проведенные в работе [49], показали, что нейтральная компонента лазерной плазмы имеет ту же природу, что и ионная. Поэтому с высокой вероятностью можно ожидать, что в нейтральной компоненте рекомбинирующей плазмы также присутствуют молекулы, синтезированные в процессе разлета, и в том же соотношении. Это означает, что суммарное количество синтезированных молекулярных ионов и нейтральных молекул будет сопоставимо с числом атомарных ионов.

Таким образом, в лазерных экспериментах по моделированию сверхскоростного удара была показана возможность синтеза органических соединений из неорганических веществ. Плотность мощности лазерного излучения для основной части опытов

Таблица 1. Массовые пики обнаруженных экспериментально полиатомных ионов и их интерпретация

Масса	Ионы атомар.	Молекула на основе			Название
		C	N	O	
12	C	—			
13	C	CH			
14	N	CH ₂			
15	—	CH ₃	NH		
16	O	CH ₄	NH ₂		метан
17	—	—	NH ₃	OH	аммиак
18	—	—	NH ₄	H ₂ O	
19	F	—		H ₃ O	
24	Mg	C ₂			
25	Mg	C ₂ H			
26	Mg	C ₂ H ₂	CN?		ацетилен
27	Al	C ₂ H ₃	HCN?		
28	Si	—	N ₂		
29	Si	—	CH ₂ NH		карбамид
30	Si	CH ₂ O		NO	формальдегид
34	S	—	—	H ₂ O ₂	
36		C ₃			
37	Cl	C ₃ H			
38	—	C ₃ H ₂			
39	K	C ₃ H ₄			
40	Ca	C ₃ H ₄	C ₂ H ₂ N?		аллен
41	K	—	C ₂ H ₃ N		
42	—			C ₂ H ₂ O	кетен
43	—		HNCO		
44	Ca	C ₂ H ₄ O	HNCHO		ацетальдегид
46	Ti	C ₂ H ₆ O	NO ₂	CH ₂ O ₂	этанол/муравьиная кислота
48	Ti	C ₄			
49	Ti	C ₄ H			
50	V	C ₄ H ₂			
51	V	C ₄ H ₃			
60		C ₅			обнаружены также C _n H _m n до 10 m до 14
72		C ₆			
84		C ₇			
96		C ₈			
108		C ₉			
120		C ₁₀			

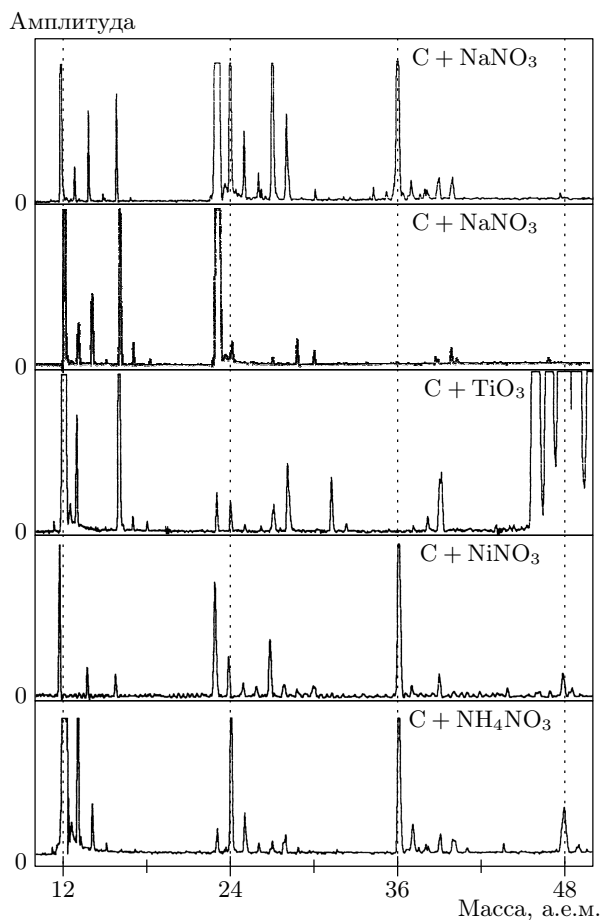


Рис. 5. Массовые спектры для мишеней, представляющих смесь углеродного порошка с различными солями и окислами, указанными на спектрах

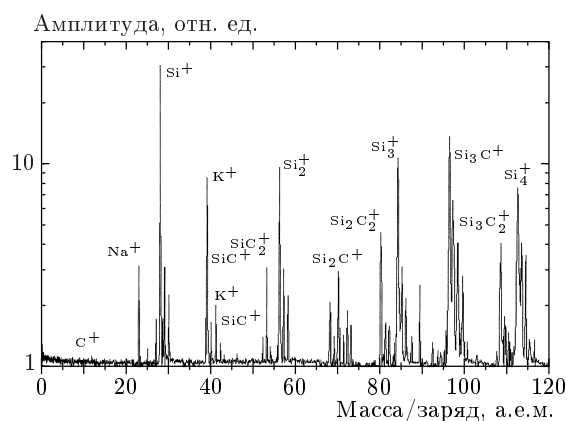


Рис. 6. Массовый спектр полиатомных ионов механической смеси порошков С и Si

составляла 10^9 Вт/см² при диаметре воздействия 30–50 мкм, а характеристики образованной плазмы совпадали с ударной при скорости микрочастицы 80 км/с и ее диаметре 5–10 мкм.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим наиболее важные особенности полученных результатов и проведем сопоставление с данными, полученными в работах других авторов.

В этой связи в первую очередь рассмотрим результаты, полученные в натурном эксперименте по исследованию кометы Галлея, в котором были зарегистрированы органические молекулы с помощью прибора «ПУМА» [50]. Авторы работы объясняют появление молекулярных ионов эффектом ударно-волновой абсорбции намерзших на поверхность пылинок органических веществ в момент их удара о мишень. В свете изложенного выше, по входным условиям эксперимента эти результаты можно объяснить процессом синтеза органических молекул при высокоскоростном ударе пылевой частицы, в составе которой находятся элементы, образующие органические вещества, в том числе и намерзшие на поверхность пылинки. Об ударном синтезе в данном случае свидетельствует также схожесть органических веществ, полученных в работе [5] и в настоящей работе. В этой связи было бы интересно повторное, возможно совместное, рассмотрение этих данных в силу их чрезвычайной важности, с учетом результатов моделирования.

В работах [51, 52] производимые с помощью лазерного воздействия фуллерены и металлофуллерены контролировались с помощью масс-спектрометра. Важная особенность этих работ заключается в том, что лазерное воздействие на углеродную мишень осуществлялось в двух режимах: в режиме модулированной добротности при $t_{int} \approx 8$ нс и в режиме свободной генерации при $t_{int} \approx 230$ мкс на длине волны 1.06 мкм. При этом плотность мощности воздействия для представленных трех типовых масс-спектров составляла 10^5 Вт/см² ($t_{int} \approx 230$ мкс), $5 \cdot 10^9$ Вт/см² и $1.5 \cdot 10^{10}$ Вт/см² ($t_{int} \approx 8$ нс).

Согласно полученным результатам и их трактовке, фуллерены производились как в газовой фазе при низкой плотности мощности, равной 10^5 Вт/см², так и в плазменной, при высокой плотности мощности $1.5 \cdot 10^{10}$ Вт/см². Однако из полученных спектров отчетливо видно, что природа генерации фуллеренов различна. В первом случае реализуется ре-

жим низкотемпературной парогазовой фазы, а во втором случае, безусловно, генерируется мощный плазменный факел и идет интенсивный синтез фуллеренов одновременно с более сложными молекулярными ионами в процессе разлета и остывания плазмы.

Спектр, полученный при плотности мощности $5 \cdot 10^9$ Вт/см², имеет хорошие совпадения со спектрами, представленными в настоящей работе, и по структуре углеводородных соединений, и по количеству углеродных атомов в полиатомных цепочках.

Из проведенного выше сопоставления экспериментальных результатов можно сделать заключение, что при низких плотностях мощности и при условии $t_{int} > t_h$ углеродные кластеры и полиатомные ионы испаряются с поверхности и далее соединяются в более сложные структуры, находясь в парогазовой фазе. При повышении плотности мощности до величины порядка 10^9 Вт/см² и при условии $t_{int} < t_h$ происходит качественный скачок, так как в этом случае после полной атомизации и ионизации вещества ассоциация его атомов и ионов в многоатомные структуры происходит на этапе разлета и остывания плазмы.

Наиболее интересный результат работы [51] заключается в том, что в ней наглядно показан процесс усложнения молекул с повышением плотности мощности. Так, например, при повышении плотности мощности от 5 до $15 \cdot 10^9$ Вт/см² наблюдается увеличение количества углеродных атомов в полимерных структурах от 31 до 300. Аналогичный эффект можно ожидать и при увеличении пространственного размера области воздействия.

Есть ряд факторов, прямо или косвенно подтверждающих синтез молекул в плазменном факеле. В частности, конфигурация эксперимента со «свободным разлетом» исключает попадание на детектор ионов из периферийной зоны лазерного воздействия, где плотность мощности может быть слишком низкой для полной атомизации, но достаточной для десорбции небольшого количества кластеров или молекулярных ионов. В этой связи можно полагать, что в режиме «свободного разлета» или в режиме, когда отсутствует внешнее искусственно наложенное ускоряющее электрическое поле, в процессах ионизации и дальнейшего ускорения участвуют только полностью атомизированные плазменные ионы из центральной высокотемпературной зоны плазменного образования.

Важный аргумент в пользу плазменного синтеза заключается в том, что наблюдаемые экспериментально многократно ионизованные углеводороды не

могут быть созданы в термических процессах при последовательной ионизации. Они могут быть образованы только при соединении многократно ионизованного атома углерода, например, с нейтральным водородом. Это связано с тем, что энергия углеводородной связи $E_h \ll E_C^{2+}$, где E_C^{2+} — энергия двукратной ионизации углерода, и составляет величину ~ 35 эВ.

Но наиболее четкая плазменная природа образованных молекулярных ионов демонстрируется результатами экспериментов с двухкомпонентными порошками. В этом случае плазменный факел является наиболее вероятной областью объединения компонент с образованием более сложных двухкомпонентных молекул.

Таким образом из результатов, полученных в данной работе, и результатов других авторов следует, что лазерное моделирование сверхскоростного удара позволяет воспроизводить ударно-плазменные процессы, включая стадию разлета плазмы, и в такой высокотемпературной, неравновесной среде возможен синтез молекулярных ионов.

5. ВОЗМОЖНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Воспользуемся результатами модельных экспериментов для рассмотрения двух наиболее важных процессов, связанных с синтезом органических молекул на Земле, на ранней стадии ее формирования, и в межзвездных газопылевых облаках.

Рассмотрим в первую очередь возможность абиогенного синтеза органических соединений на Земле в ударных процессах в период метеоритных дождей. В этой связи представляют интерес два важных биологических процесса: возможность образования биологически важных органических соединений из неорганических соединений и элементов, например, аминокислот или их предвестников, и возможность образования коротких органических полимерных цепочек.

Для первого из указанных процессов придуман ряд не очень простых по начальным условиям физических механизмов [6], которые были реализованы в лабораторных опытах [5, 47, 48]. Для второго, касающегося образования полимерных цепочек, рассматривается только довольно сложный механизм полимеризации органических соединений на поверхности глины [6, 53].

Среди наиболее вероятных процессов и сред, в которых могли быть синтезированы несложные органические соединения на поверхности Земли, рассматривались процессы их возникновения в атмосфере, содержащей метан (CH_4), водород (H_2), аммиак (NH_3) и пары воды, под воздействием УФ-излучения Солнца или под воздействием потока космических лучей, включающих заряженные частицы высокой энергии, атомы водорода, гелия, электроны [5, 53]. Для создания аминокислот на Земле обычно рассматривалась так называемая «сильно восстановленная атмосфера» [54]. В этой среде аминокислоты могли быть синтезированы также за счет энергии электрических разрядов, земной радиоактивности, нагрева среды за счет вулканической деятельности [55] или ударно-волновых процессов [5, 56–58].

Ряд ранних лабораторных экспериментов, моделирующих указанные выше процессы, подтверждает возможность возникновения органических веществ [47, 48].

В работе [56] были исследованы возможные последствия сверхскоростного удара метеоритов, но только для ударной дегазации планетезимали и генерации высокотемпературной атмосферы. Согласно авторам этой гипотезы такая ударно-наведенная атмосфера могла содержать соединения CO и CO_2 , необходимые для синтеза аминокислот.

В экспериментах, описанных в работах [59, 60], на газовую смесь, состоящую из CO , N_2 , H_2O , воздействовали с помощью дугового разряда в магнитном поле. В результате воздействий в гидролизате продукта были обнаружены аминокислоты вместе с урацилом и цитозином.

Были проведены эксперименты [58], моделирующие воздействие ударных волн, возникающих при вхождении метеоритов в первичную, разреженную атмосферу Земли. В этих экспериментах из газовой смеси, состоящей из CH_4 , CH_6 , HN_3 , H_2O , под воздействием ударных волн в условиях лаборатории было синтезировано несколько аминокислот.

Возможность образования органических веществ при интенсивном нагреве и испарении метеоритов и горных пород при температурах 3000–4000 °C впервые была показана в работах [61, 62]. Такой разогрев вещества с образованием плотного парогазового облака, по мнению авторов, мог происходить при падении метеорита, движущегося со скоростью 10–15 км/с, и приводить как к распаду вещества на простые соединения, так и к синтезу новых при его охлаждении. При таких условиях столкновения, согласно [62], примерно до 30 % вещества сталкиваю-

щихся тел переходит в газовую фазу. Рассмотренный процесс можно условно отнести к процессу синтеза органических молекул на докритических скоростях удара, он представляет самостоятельный интерес.

Для определения возможной роли метеоритных ударных процессов рассмотрим табл. 2 [5], включающую данные об источниках энергии для химической эволюции на ранней стадии формирования Земли. В последней строчке таблицы имеется графа «Влияния метеоритов», и предлагаемый поток оценивается величиной $\sim 10^{22}$ эВ/м² · год. Если воспользоваться результатами, полученными в данной работе для энергии выхода, приблизительно равной $3 \cdot 10^{-5}$ молекул/эВ, то для величины (AB) имеем $AB \approx 3 \cdot 10^{17}$ молекул/м² · год. Эта величина сопоставима с аналогичной величиной для рентгеновского воздействия и воздействия космических лучей, признанных высокоэффективными источниками энергии для образования органических соединений.

Синтезированные в процессе лазерного моделирования сверхскоростного удара молекулярные ионы имеют скорость ниже скорости убегания частиц с Земли. Поэтому молекулы, синтезированные в плазме метеоритного удара после ее разлета должны были возвращаться на поверхность Земли, оседая и накапливаясь. Синтез при этом идет независимо от начальных характеристик газовой среды, независимо от наличия и типа атмосферы.

Таким образом, результаты экспериментов по моделированию сверхскоростного удара, представленные в данной работе, указывают на возможность синтеза органических молекул, в частности, предвестников аминокислот и коротких полимеров, на Земле до появления плотной атмосферы под воздействием метеоритов, если скорость столкновения превышает V_{cr} . Предполагается, что все элементы для синтеза органических молекул находятся в составе взаимодействующих тел. Такое допущение справедливо, так как 90 % сталкивающихся с Землей метеоритов каменные, и среди них высокий процент углистых хондритов, в составе которых имеются все необходимые вещества для синтеза органических веществ.

Рассмотрим другую возможность ударного синтеза молекул, в том числе и органических, в межзвездной среде.

Межзвездный газ в основном состоит из атомов и ионов водорода (~ 70 %) и гелия (28 %). Атомы и ионы других элементов и молекулы составляют менее 1 % и в основном содержатся в пылевых частицах.

За последние годы в молекулярных газопылевых

Таблица 2. Основные источники энергии для химической эволюции вещества на ранней стадии формирования земной поверхности

Источник энергии	Предполагаемый поток, A , $\text{эВ}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$	Энергия выхода глицина, B^a , молекул/ эВ	AB , молекул/ $\text{м}^2 \cdot \text{год}$
Солнечное излучение			
Всего	$6.8 \cdot 10^{28}$	~ 0	—
$\lambda < 200$ мм	$2.2 \cdot 10^{25}$	~ 0	—
$\lambda < 150$ мм	$9.1 \cdot 10^{20}$	~ 0	—
$\lambda < 110$ мм	$4.2 \cdot 10^{22}$	$< 8 \cdot 10^{-5}{}^b$	$< 3 \cdot 10^{17}$
Электрический разряд	$1.8 \cdot 10^{22}$ $\sim 1.0 \cdot 10^{24}$	$7 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{10}$ $\sim 7 \cdot 10^{15}$
Вулканическая теплота	$3.4 \cdot 10^{22}$	~ 0	—
Радиоактивность ^c	$2.0 \cdot 10^{23}$	~ 0	—
Космические лучи	$2.9 \cdot 10^{21}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{17}$
Влияние метеоритов	$1.0 \cdot 10^{22}$	$3 \cdot 10^{-5}{}^d$	$3 \cdot 10^{17}{}^d$

Примечание. ^a Энергия выхода при использовании смеси CO и N₂ (1 : 1) в качестве исходного материала, ^b для энергии 1.5 кэВ рентгеновских лучей, ^c толщина коры Земли 0–1.0 км, ^d результаты данной работы.

облаках методами радиоастрономии были открыты и отождествлены около ста молекул или молекулярных ионов, включая и органические. В облаках этого типа преобладают органические соединения, среди которых HCN, CH₂NH, CH₃NH известны как исходный материал для образования аминокислот [7].

Согласно современным представлениям, два процесса ответственны за образование молекул: химические реакции ассоциации в газовой среде и реакции на поверхности пылинок, находящихся в облаках [9].

Пыль в межзвездных облаках представляет собой или мелкие кристаллики, или, возможно, аморфные образования, состоящие из силиката, графита, окислов металлов размерами около 10^{-2} мкм — мелкие или более крупные частицы до 1 мкм, образованные из-за намерзания на поверхность мелких частиц H₂O, CO, NH. Пылевые частицы возникают в основном в медленно истекающих атмосферах красных гигантов, однако есть и другие гипотезы о процессах образования, роста, ускорения и разрушения пылинок. Так, например, пылевые частицы могут ускоряться при прохождении пылинок через фронт ударной волны, возникающей при столкновении облаков, или под воздействием лучевого давления звезд до скоростей примерно 10^3 км/с [8].

Столкновения пылевых частиц являются одним из основных механизмов их разрушения [10] и около 10 % пылинок могут быть разрушены [55] в процессе сверхскоростного удара. Однако в этих процессах будут синтезироваться молекулы и полиатомные ионы.

Это косвенно следует из натурального эксперимента по исследованию кометы Галлея, в котором плазменные выбросы и спектры плазменных ионов были зарегистрированы при ударе микрочастиц диаметром 0.01 мкм. Согласно рассмотренным выше результатам численного моделирования [25–27] лабораторного пылеударного эксперимента [11–13] и лазерного моделирования [3], было показано, что в процесс плазмообразования вовлекается вещество мишени, в 5–10 раз [30] больше массы налетевшей частицы, а синтезированные полиатомные ионы составляют не меньше (1–0.1) % общего числа атомарных ионов. Такое соотношение останется справедливым и для нейтральных атомов, число которых примерно в 100 раз больше числа ионов. Отсюда следует, что абсолютный выход молекул и молекулярных ионов при сверхскоростном столкновении пылинок может быть существенным и играть важную роль в этом процессе, несмотря на его малую вероятность.

Используя результаты лазерного моделирования, можно показать, что при столкновении пылинки диаметром 0.01 мкм с субмикронной частицей число молекул и молекулярных ионов со средней массой около 20 а.е.м. приблизительно равно 10^3 . За это же время, т.е. за время столкновения пылинок, согласно оценкам, на поверхности пылинки за счет налипания ионов водорода могут образоваться порядка $5 \cdot 10^6$ водородных молекул. Однако число органических молекул, образованных в процессах налипания атомов на пылинки, будет на 3–4 порядка ниже, так как распространенность элементов, таких как С, N, O, S, P, ниже на 3–4 порядка по сравнению с водородом и эти элементы сосредоточены в основном в частицах пыли.

Таким образом, образование органических молекул в процессах столкновений пылевых частиц диаметром примерно 0.01 мкм будет соизмеримым или большим по эффективности по сравнению с общепринятыми процессами образования молекул при налипании атомов на пылевых частицах. С увеличением диаметра пылинок будет увеличиваться и выход молекул. Следовательно, синтез органических молекул в ударных процессах в межзвездной среде может играть важную роль и быть более эффективным по сравнению с процессами, предложенными ранее [9].

Возвращаясь к результатам лабораторного моделирования, необходимо отметить, что было проведено сравнение химического состава полиатомных ионов, полученных в модельных экспериментах с молекулами и полиатомными ионами, зарегистрированными в межзвездных газопылевых облаках. Рассматривались только молекулы, содержащие С, N, O, H и Si. Примерно 45 % из рассмотренных выше молекулярных ионов, полученных в лабораторных экспериментах, наблюдались в виде ионов и молекул и в молекулярных облаках [63].

Изложенные выше экспериментальные результаты и их анализ позволяют сделать следующие предположения. Во-первых, вещество, из которого формировались планеты, изначально могло быть обогащено органическими молекулами, синтезированными за счет сверхскоростных столкновений. Не исключено, что и Солнечная система также формировалась из вещества, богатого органическим веществом.

Во-вторых, органические вещества также могли интенсивно синтезироваться в сверхскоростных ударных процессах на Земле, на ранней стадии ее эволюции, и накапливаться на поверхности, защищенные от разложения под воздействием радиации

слоем породы, выброшенной из ударного кратера. Следовательно, синтез органических веществ мог начаться значительно раньше, еще до появления плотной атмосферы и жидкой воды.

С появлением атмосферы и воды обилие органических веществ в поверхностном слое могло сыграть определяющую роль в зарождении жизни на Земле и ее развитии.

В настоящее время найдено важное и независимое экспериментальное подтверждение изложенной в данной работе концепции молекулярного синтеза в плазме, возникшей при сверхскоростном ударе в прямых опытах по ускорению пылевых частиц. После доклада на 27-й Генеральной ассамблее европейского геофизического общества представленных выше результатов лазерного моделирования ударных процессов и их интерпретации [64] были проведены совместный анализ и сопоставления результатов данной работы с результатами лабораторных калибровок бортового пылеударного масс-анализатора, предназначенного для исследования химического состава микрометеоритов [65], разработанного в институте Макса Планка для будущих космических миссий. В массовых спектрах пылеударных опытов были обнаружены ранее не интерпретированные массовые пики димера карбида родия, полученные при ударе движущейся со скоростью около 16 км/с микрочастицы, содержащей углерод, о мишень из чистого родия. В этих спектрах также наблюдались массовые пики родия, углерода и углеродных кластеров до C_{16} . При этом величина относительного выхода димера была не ниже 10 %. Было предложено единственно возможное объяснение наличия массового пика такого соединения в спектрах, связанное с синтезом димера в плазме в процессе сверхскоростного удара.

Анализ опубликованных работ свидетельствует о том, что экспериментальные или теоретические исследования синтеза органических веществ в плазме сверхскоростного удара ранее не проводились. Такие исследования были выполнены только в рамках лазерного моделирования этого процесса в работах [3, 64, 66] и в данной работе. Не были обнаружены и результаты численного моделирования, посвященные этой проблеме. В этой связи представленные результаты должны способствовать изучению явления молекулярного синтеза как в лазерной плазме, так и в плазме, генерируемой в ударных процессах, как возможного и эффективно природного источника синтеза молекул, включая органические вещества и полимеры, на ранней стадии формирования Земли и в межзвездных

облаках в процессах сверхскоростного удара.

Автор выражает благодарность своим коллегам: А. А. Рухадзе, Л. М. Мухину, В. Бринкергофу, Е. Н. Евланову, Ю. Г. Малама, М. Б. Гусевой, Н. Н. Анучиной, Н. Г. Бочкареву, Н. В. Вошинникову, М. В. Герасимову, Л. А. Кузнецовой, В. И. Морозу, Г. Н. Застенкеру за обсуждение отдельных вопросов, рассматриваемых в данной работе; А. Е. Чумикову и Н. Г. Манагадзе за помощь в проведении некоторых экспериментов и обработке данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Наука, Москва (1966).
2. J. F. Friichtenicht and J. C. Slattery, *Ionization Associated with Hypervelocity Impact*, NASA TN D-2091 (1963).
3. Г. Г. Манагадзе, Препринт ИКИ РАН № ПР-2037 (2001).
4. Р. З. Сагдеев, Г. Г. Манагадзе, А. В. Тур, В. В. Яновский, в сб. *Тр. между. конф. по проекту ФОБОС*, АН СССР, Москва (1986), с. 129.
5. К. Kobayashi and T. Saito, in *The Role of Radiation in the Origin and Evolution of the Life*, ed. by M. Akabosh, N. Full, and R. Neverro-Gonzales, Kyoto Univ. Press, Kyoto (2000), p. 25.
6. Д. Голдсмит, Т. Оуэн, *Поиски жизни во Вселенной*, Мир, Москва (1983), с. 210.
7. S. Miller and L. Orgel, *The Origins of Life on Earth*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA (1974).
8. Л. Спитцер мл., *Физические процессы в межзвездной среде*, Мир, Москва (1981).
9. Н. Г. Бочкарев, *Основы физики межзвездной среды*, Изд-во МГУ, Москва (1992).
10. A. G. G. M. Tielens, C. F. McKee, G. G. Seab, and D. J. Holltmbach, *Astrophys. J.* **431**, 321 (1994).
11. Н. В. Вошинников, в сб. *Итоги науки и техники*, сер. иссл. косм., простр., ВИНТИ, Москва (1986), т. 25.
12. W. Knabe and F. R. Kruger, *Z. Naturforsch* **37a**, 1335 (1982).
13. P. R. Ratcliff, M. J. Burchell, M.J. Cole et al., *Int. J. Impact Eng.* **20**, 663 (1997).
14. R. Roybal, C. Stein, C. M'igliónico, and J. Shively, *Int. J. Impact Eng.* **17**, 707 (1995).
15. P. R. Ratcliff, F. Gogu, E. Grun, and R. Srama, *Adv. Space Res.* **17**, № 12, 111 (1996).
16. E. M. Drobyshevski, B. G. Zhukov, V. A. Sakharov, A. M. Studenkov, and R. O. Kurakin, *Int. J. Impact Eng.* **17**, 285 (1995).
17. B. K. Dallman, E. Grun, and J. Kissel, *Planet. Space Sci.* **25**, 135 (1977).
18. J. Kissel, R. Z. Sagdeev, J. L. Bertaux et al., *Nature* **321**, № 6067, 280 (1986).
19. D. A. Mendis, in *Exploration of Halley's Comet*, ed. by M. Growing, F. Praderie, R. Reinhard, Springer-Verlag, Berlin (1988), p. 939.
20. R. Reinhard, in *Exploration of Halley's Comet*, ed. by M. Growing, F. Praderie, R. Reinhard, Springer-Verlag, Berlin (1988), p. 950.
21. R. Z. Sagdeev, J. Kissel, E. N. Evlanov et al., *Astron. Astrophys.* **187**, 179 (1987).
22. R. Z. Sagdeev, S. I. Anisimov, A. A. Galeev et al., *Adv. Space Res.* **2**, № 12, 133 (1983).
23. K. Hornung, Yu. G. Malama, and K. Thoma, *Adv. Space Res.* **17**, № 12, 77 (1996).
24. В. В. Костин, В. Е. Фортов, И. К. Красюк и др., *ТВТ* **35**, 962 (1997).
25. А. В. Петровцев, В. Ю. Политов, А. Т. Сапожников, Препринт РФЯЦ-ВНИИТФ № 135, Снежинск (1998).
26. Е. Н. Авронин, Н. Н. Анучина, В. В. Гаджиева и др., Препринт № 177 ИПМ АН СССР, Москва (1985).
27. Е. Н. Авронин, Н. Н. Анучина, В. В. Гаджиева и др., *Физика горения и взрыва* **32**, 117 (1996).
28. J. Kissel and F. R. Krueger, *Appl. Phys. A* **42**, 69 (1987).
29. Д. Гуриг, *Высокоскоростной удар с инженерной точки зрения. Высокоскоростные ударные явления*, Мир, Москва (1973), с. 468.
30. K. Hornung, Yu. Malama, and Kh. Kestenboim, *Astrophys. Space Sci.* **279**, 256 (2000).
31. О. А. Быковский, И. Н. Неволин, *Лазерная масс-спектрометрия*, Энергоиздат, Москва (1985).
32. G. F. Tonon, *Academ. Sci.* **262**, 1413 (1965).

33. Н. Г. Басов, В. А. Бойко, Ю. А. Дрожбин, ДАН СССР, сер. физ., **192**, 1248 (1970).
34. Г. Г. Манагадзе, И. М. Подгорный, Геомагнетизм и аэронавигация, т. VIII, № 4, 609 (1968).
35. Г. Г. Манагадзе, И. М. Подгорный, ДАН СССР **180**, 1333 (1968).
36. G. G. Managadze and I. Y. Shutyaev, in *Laser Ionization Mass Analysis*, ed. by A. Vertes, R. Gijbels, and F. Adams, Chem. Anal. Ser. Vol. 124, J. Wiley and Sons inc, New York (1993), p. 505.
37. Ю. А. Быковский, Г. И. Журавлев, В. И. Белоусов и др., в сб. *Получение и анализ веществ особой чистоты*, под ред. А. Д. Зорина, Наука, Москва (1979), с. 276.
38. C. R. Phipps and R. W. Dreyfus, *Laser Ionization Mass Analysis* **124**, 369 (1993).
39. Г. Г. Манагадзе, Н. Г. Манагадзе, ЖТФ **69**, вып. 10, 138 (1999).
40. N. G. Managadze, G. G. Managadze, and A. Ziegler, in *Proc. 45th Conf. of ASMS*, Palm Springs, USA (1997), p. 1243.
41. Г. Г. Манагадзе, Н. Г. Манагадзе, Препринт ИКИ РАН № Пр-1962, Москва (1997), с. 22.
42. W. B. Brinckerhoff, G. G. Managadze, R. W. McEntire et al., *Rev. Sci. Instr.* **71**, 536 (2000).
43. Г. Г. Манагадзе, *Времяпролетный масс-спектрометр*, патент 1732396 (РФ), приоритет изобретения 1988 г., зарегистрирован 1992 г., опубл. Б. И. № 17 (1992).
44. Г. Г. Манагадзе, Н. Г. Манагадзе, *Времяпролетный масс-спектрометр*, патент 2096861 (РФ), приоритет изобретения 1994 г., зарегистрирован 1997 г., опубл. Б. И. № 32 (1997).
45. G. G. Managadze, *Universal Multi-Purpose Transportable Mass-Spectrometric Complex*, АРТІ Report, Washington (1992).
46. S. R. Andrews, F. M. Harris, and D. E. Parry, *Chem. Phys.* **166**, 69 (1992).
47. H. C. Urey, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **38**, 351 (1952).
48. S. L. Miller, in *Mineral Deposits and Involution of the Biosphere*, ed. by H. D. Holland and M. Schidlowski, Springer-Verlag, Berlin (1982), p. 155.
49. Ю. А. Быковский, Н. М. Васильев, И. Д. Лаптев и др., ЖТФ **44**, 2623 (1974).
50. J. Kissel and F. R. Krueger, *Nature* **326**, № 6115, 755 (1987).
51. R. Zhang, Y. Achiba, J. K. Fisher et al., *J. Phys. Chem.* **103**, 9450 (1999).
52. L. Laska, J. Krasa, L. Juha, V. Hamplova, and L. Soukup, *Carbon* **34**, № 3, 363 (1996).
53. C. Sagan and B. N. Khare, *Science* **173**, 417 (1971).
54. В. И. Мороз, Л. М. Мухин, *Космич. исследования* **5**, вып. 6, 901 (1977).
55. L. M. Mukhin, *Nature* **251**, 50 (1974).
56. T. Matsu and Y. Abe, *Nature* **319**, 303 (1986).
57. S. L. Miller and H. C. Urey, *Science* **130**, 245 (1959).
58. A. Bar-Nun, N. Bar-Nun, S. H. Bauer, and C. Sagan, *Science* **168**, 470 (1970).
59. S. Miyakawa, K. Kobayashi, and A. B. Sawaoka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 4481 (1997).
60. S. Miyakawa, K. Kobayashi, and A. B. Sawaoka, *J. Amer. Chem. Soc.* **121**, 8144 (1999).
61. L. M. Mukhin, M. V. Gerasimov, and E. N. Safonova, *Nature* **340**, 46 (1989).
62. М. В. Герасимов, Л. М. Мухин, Э. Н. Сафонова, *Изв. АН СССР, сер. геол.* № 4, 119 (1991).
63. В. С. Стрельницкий, из *Маленькой энциклопедии, Физика космоса*, Советская энциклопедия, Москва (1989), с. 415.
64. G. G. Managadze, in *Proc. EGS 27th General Assembly*, Abstract EGS02-A-06871 Nice (2002), p. 334.
65. M. Stubig, R. Srama, E. Grun, and G. Schafer, in *Proc. EGS 27th General Assembly*, Abstract EGS02-A-01364, Nice (2002), p. 274.
66. G. G. Managadze, *Geophys. Res. Abstracts* **3**, 7595 (2001).