

ROBERT KOŁOS

*Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk
Kasprzaka 44, 01-224 Warszawa
e-mail: kolos@ichf.edu.pl*

DALEKA I BLIŻSZA CHEMIA MIĘDZYGWIAZDOWA

Minerały, składniki powietrza, niezliczone elementy przyrody ożywionej, wreszcie materialne wytwory cywilizacji. Otaczają nas substancje chemiczne – jedne mniej, inne bardziej zorganizowane. Gdzie przebiega granica wszechobecności chemii? Poza ziemską atmosferą, a może zaraz za granicami Układu Słonecznego? Przecież Wszechświat, przynajmniej ten dostępny poznaniu, to właściwie tylko wodór z domieszką helu. Można by sądzić, że jedyna chemia jaka stąd wynika sprowadza się do ewentualnego zlepiania atomów H w dwuatomowe cząsteczki. A pozostałe pierwiastki? Są, ale w ilościach nader skromnych. Najwięcej jest tlenu – niecałe 0,1% (Tabela 1).

Jeszcze w połowie XX w. astronomowie zaprzeczali możliwości istnienia „prawdziwych” cząsteczek chemicznych w skrajnie rozrzedzonych, bezkresnych obszarach Galaktyki. I owszem, ok. 70 lat temu dostrzeżono tam trzy dwuatomowe indywidua: CN, CH oraz jon CH^+ , jednak w obecności tych cząsteczek (lub raczej fragmentów moleku-

Tabela 1. Rozpowszechnienie atomów w Układzie Słonecznym w stosunku do wodoru (wg LANG 1980, WILSON i ROOD 1994).

	(n/n_{H})
H	1
He	$6,9 \cdot 10^{-1}$
O	$8,5 \cdot 10^{-4}$
C	$3,6 \cdot 10^{-4}$
N	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Ne	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Mg	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Si	$3,6 \cdot 10^{-4}$
Fe	$2,6 \cdot 10^{-5}$
S	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Ar	$3,6 \cdot 10^{-6}$

larnych) widziano raczej dowód ubóstwa chemii międzygwiazdowej, niż obietnicę dalszych odkryć. Dziś wiemy, że obszary pozornej pustki to w istocie reaktory chemiczne – według ziemskiej miary niezwykle powolne, jednak o gigantycznej produkcji. Wytwarzane substancje są ogniwami wielkiego łańcucha przemian, w którym można znaleźć procesy potencjalnie prebiotyczne. Zaczniemy jednak od podstaw.

MIĘDZY GWIAZDAMI

Potrzeba wyróżnienia ośrodka międzygwiazdowego jako oddzielnego obiektu badań wcale nie była oczywista. Odkrycie gazu w Galaktyce przypada dopiero na początek XX w., gdy w widmach gwiazd zaczęto znajdować osobliwe linie spektralne, które wydawały się nie mieć nic wspólnego ani z owymi gwiazdami, ani z ziemską atmosferą. Pochodziły zatem z „obszaru pośredniego” mierzono typowo w setkach lat świetlnych. Na-

tomiast w 1930 r. amerykański astronom R.J. Trumpler podał jednoznaczne dowody rozpraszania światła gwiazd przez drobny pył. Fale krótsze (niebieski skraj zakresu widzialnego) rozpraszane są silniej niż długie (skraj czerwony), stąd poczerwienienie obserwowanych gwiazd, widoczne tym lepiej im więcej pyłu kłębi się pomiędzy świecącym obiektem a ziemskim teleskopem (MATHIS 1990). W pierwszym przybliżeniu, jak stwierdzono,

wielkość tego efektu, a więc ilość pyłu, rośnie proporcjonalnie z odległością gwiazdy od obserwatora.

Jedną z podstawowych metod badania ośrodka międzygwiazdowego, sprawdzona kilkadziesiąt lat temu, zachowała do dzisiaj aktualność: wybieramy na niebie gwiazdę „poczerwienioną”, rejestrujemy widmo jej promieniowania (zwykle w zakresie widzialnym) i stwierdzamy, że fale o określonych długościach zostały gdzieś po drodze selektywnie osłabione (ściślej: rejestrujemy widmowe linie absorpcyjne). To tak, jakby analizować zanieczyszczenia powietrza wykorzystując pomiary światła odległej latarni. Gwiazda wybrana jako galaktyczna żarówka musi intensywnie świecić w całym interesującym nas zakresie widma, powinna też mieć możliwie mało własnych linii spektralnych. Warunki te spełniają młode, gorące gwiazdy.

Ważnym źródłem zainteresowania podobnymi pomiarami jest fakt, że ujawniają one tajemnicze cechy spektralne ośrodka międzygwiazdowego, tzw. pasma rozmyte (ang. diffuse interstellar bands, DIB) wskazujące na powszechną obecność nierozpoznanych dotąd – mimo ok. 80 lat obserwacji! – składników (HERBIG 1995, GALAZUTDINOV i współaut. 2000).

Przełom w badaniach ośrodka międzygwiazdowego nastąpił po II wojnie światowej wraz z wprowadzeniem radioteleskopów. Te nowe narzędzia umożliwiły m.in. wykrywanie promieniowania mikrofalowego towarzyszącego zmianie energii ruchu obrotowego cząsteczek. Nawet w bardzo chłodnych obłokach cząsteczki się zderzają, część ich energii kinetycznej ulega wówczas przemianie w rotacyjną (mówimy o tzw. wzbudzeniu rotacyjnym), następnie zaś emisja niewielkich kwantów (właśnie w zakresie mikrofal) umożliwia cząsteczkom pozbycie się tego wzbudzenia. Ważne, że znając częstotliwość emitowanego promieniowania można z reguły jednoznacznie zidentyfikować rotującą cząsteczkę – posiłkując się pomiarami laboratoryjnymi lub przewidywaniami teoretycznymi.

Fakt ten nie budził wśród ogółu astronomów specjalnych emocji nawet wówczas, gdy w 1963 r. udowodniono zalety nowej metody odkrywając czwartą międzygwiazdową molekułę, OH. Cóż, OH zdawało się być kolejnym ułomnym indywiduum wskazującym na brak prawdziwie ciekawej chemii w niegościnnym międzygwiazdowym środowisku. Za progiem jednak czekała rewolucja. Kilka lat później posypały się detekcje „prawdziwych” cząsteczek¹, w tym pierwszej cząsteczki organicznej – formaldehydu (SNYDER 1969).

Lata 70. ugruntowały przekonanie o realności tego, co polski fizyk Bronisław Kuchowicz, nazywał „kosmochemią organiczną” (KUCHOWICZ 1979). Największą jednoznacznie zidentyfikowaną cząsteczką międzygwiazdową jest dziś cyjanopentaacetylen, HC_{11}N . Cały zbiór zawiera sto kilkadziesiąt pozycji (Tabela 2) i systematycznie się powiększa; większość jego elementów wykryto dzięki radioastronomii. Zapamiętajmy jednak istotną wadę mikrofalowej spektroskopii rotacyjnej: nie nadaje się ona do detekcji cząsteczek o centrosymetrycznym rozkładzie ładunku (a więc pozbawionych elektrycznego momentu dipolowego, „niepolarnych”). W ten sposób nie wykryjemy więc np. dwutlenku węgla, acetyleny ani benzenu. Szczęśliwie, coraz większego znaczenia nabiera technika astrospektroskopii w podczerwieni (ten zakres widmowy niesie informację o drganiach szkieletów cząsteczek) – wolna od powyższego ograniczenia. Niektóre składniki powietrza (zwłaszcza woda i dwutlenek węgla) częściowo pochłaniają podczerwień docierającą do powierzchni Ziemi, dlatego najcenniejsze dane pochodzą z przyrządów umieszczanych poza atmosferą. Równolegle z obserwacjami prowadzone są intensywne prace doświadczalne i teoretyczne zmierzające z jednej strony do wyjaśniania pochodzenia niezidentyfikowanych podczerwonych linii widmowych, z drugiej zaś – do wskazywania częstotliwości, przy których warto szukać nowych międzygwiazdowych cząsteczek (KOŁOS i GRABOWSKI 2000).

CHEMIA W OBŁOKACH

Przestrzeń międzygwiazdowa nie jest jednorodna. Linie spektralne obecnych w niej gazowych atomów lub cząsteczek ulegają często poszerzeniu, podwojeniu lub dalsze-

mu zwielokrotnieniu, które tłumaczy się zakładając istnienie więcej niż jednego „obłoku” w danym kierunku obserwacji. Gdy obłoki poruszają się z różnymi prędkościami

¹Chemik powiedziałby „zamkniętopowłokowych”, czyli pozbawionych tzw. niesparowanych elektronów, a co za tym idzie – trwałych.

Tabela 2. Cząsteczki między- i wokółgwiazdowe.

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
H ₂	C ₂ H	c-C ₃ H	C ₅	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₅ N?	HC ₉ N	C ₆ H ₆	HC ₁₁ N
AlF	C ₂ O	l-C ₃ H	C ₄ H	l-H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	HCOOCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN	(CH ₂) ₂ CO		CH ₃ OC ₂ H ₅	
AlCl	C ₂ S	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH?	(CH ₂) ₂ O	NH ₂ CH ₂ COOH?			
C ₂	CH ₂	C ₃ O	l-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₃ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ CHO			
CH	HCN	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	CH ₃ NC	HCOCH ₃	CH ₂ OHCHO	HC ₇ N				
CH+	HCO	CH ₂ D+?	CH ₂ CN	CH ₃ OH	NH ₂ CH ₃	HC ₆ H	C ₈ H				
CN	HCO+	HCCN	CH ₄	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O	H ₂ C ₆					
CO	HCS+	HCNH+	HC ₃ N	HC ₃ NH+	CH ₂ CHOH	CH ₂ CHCHO					
CO+	HOC+	HNCO	HC ₂ NC	HC ₂ CHO							
CP	H ₂ O	HNCS	HCOOH	NH ₂ CHO							
CSi	H ₂ S	HOCO+	H ₂ CHN	HC ₄ H							
HCl	HNC	H ₂ CO	H ₂ C ₂ O	HC ₄ N							
KCl	HNO	H ₂ CN	H ₂ NCN								
NH	MgCN	H ₂ CS	HNC ₃								
NO+	MgNC	H ₃ O+	SiH ₄								
NS	N ₂ H+	NH ₃	H ₂ COH ⁺								
NaCl	N ₂ O	SiC ₃									
OH	NaCN	HC ₂ H									
PN	OCS	C ₄									
SO	SO ₂										
SO+	c-SiC ₂										
SiN	CO ₂										
SiO	NH ₂										
SiS	SiCN										
CS	SiNC										
HF	H ₃ +										
SH	C ₃										
FeO	AlNC										

względem ziemskiego obserwatora, wówczas efekt Dopplera trochę zmienia długości fal odpowiadających im cech spektralnych: fale ulegną wydłużeniu, gdy obłok się oddala i skróceniu, gdy się do nas zbliża.

Owe obiekty miewają rozmaite gęstości, ich właściwości są też kształtowane przez obecność (lub brak) silnych źródeł promieniowania. Nie wnikając w szczegółową morfologię ośrodka międzygwiazdowego (TIELENS 2005) zwróćmy uwagę na obłoki „rozmyte”, tak rzadkie (1-100 atomów na cm³), że mimo rozmiarów mierzonych typowo dziesiątkami lat świetlnych przepuszcza-

ją światło gwiazd (choć osłabione i poczerwienione). Obserwacje obłoków rozmytych ujawniły dotychczas obecność prostych dwu- i trójatomowych cząsteczek, jednak wykryto tam również wspomniane już DIB (około 300 dobrze udokumentowanych pasm spektralnych), kryją więc one intrygujący sekret, być może o kluczowym znaczeniu. Przeważa obecnie pogląd, że za DIB odpowiedzialne są duże, odporne na promieniowanie cząsteczki łańcuchowe lub pierścieniowe (KREŁOWSKI 2002); trwają intensywne badania w kierunku laboratoryjnego odtworzenia choćby pojedynczych elementów tajemniczego zbioru.

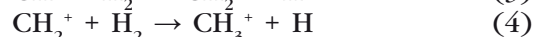
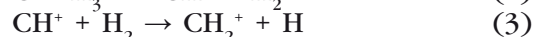
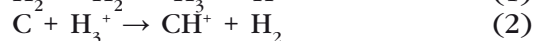
Zupełnie inne warunki panują w obłokach „gęstych”, nie bez powodu zwanych też „molekularnymi”. Liczba cząsteczek przypadających na cm^3 potrafi tam sięgać miliona; również pyłu zawierają proporcjonalnie więcej niż obłoki rozmyte. Są więc ciemne, przesłaniają światło dalej leżących gwiazd. Duża gęstość oznacza bardzo niską temperaturę (nawet poniżej 10 K, wobec ok. 100 K dla obłoków rozmytych) w ich wnętrzach, częściowo chronionych przed zewnętrznymi źródłami promieniowania. Obłoki te są wdzięcznym celem obserwacji mikrofalowych.

Tytułem wstępu do zagadnień astrochemicznych warto wspomnieć, że obłoków międzygwiazdowych praktycznie nie ma (przynajmniej według ziemskich standardów). Gdybyśmy wzięli szklankę powietrza pod ciśnieniem atmosferycznym i rozprężyli ją do pustego sześcianu o boku mającym pole powierzchni takie, jak miasto Warszawa, to otrzymalibyśmy rozcieńczenie gazu odpowiadające gęstemu obłokowi materii międzygwiazdowej (analogiczna symulacja obłoku rozmytego wymagałaby sześcianu o boku rozległym jak Czechy). Istnieją zrozumiałe przyczyny niewykonalności podobnych pokazów, warto jednak odnotować trudność mniej oczywistą: otóż obłoki międzygwiazdowe, nawet te „gęste” z typowym ciśnieniem rzędu 10^{-11} mbar, z technicznego punktu widzenia stanowią świetną próżnię – taką, którą można uzyskać przy pomocy najsprawniejszych laboratoryjnych pomp, wyłącznie w niewielkich objętościach. Tak więc, według międzygwiazdowych kryteriów, nasz najlepiej odpompowany sześcian wcale by nie był pusty, lecz całkiem pełny jeszcze przed wprowadzeniem odmierzanej porcji. Chemię gazu międzygwiazdowego należy zatem widzieć jako zespół zjawisk przebiegających w niemal doskonałej pustce, gdzie atom lub cząsteczka może całymi dniami gnać przez przestrzeń zanim z czymkolwiek się zderzy, stwarzając szansę zajścia reakcji i utworzenia jakiegoś produktu.

Pełna eksperymentalna symulacja podobnych procesów nie jest więc możliwa. A rozważania teoretyczne łatwo prowadzą do wniosku, że skoro podmioty międzygwiazdowej chemii są tak zimne (a więc powolne, niosące bardzo małą energię kinetyczną) i skoro spotykają się tak rzadko, to praktyczne znaczenie będą mieć wyłącznie reakcje, które nie wymagają dostarczania ciepła (ściślej: egzotermiczne i zachodzące bez energii aktywacji). Wówczas możemy oczekiwać tworze-

nia produktów przy niemal każdym zderzeniu reagentów. Warunki te spełnia wiele reakcji prostych kationów z elektrycznie obojętnymi cząsteczkami. Inicjacyjnym procesem jest wówczas częściowa jonizacja (głównie przez promieniowanie kosmiczne) podstawowych składników gazu: wodoru (atomowego i cząsteczkowego), helu oraz węgla (DULEY i WILLIAMS 1984). Ostatnio wykryto też sporo ważnych (bezaktywacyjnych) reakcji między neutralnymi substratami (KAISER 2002).

Prześledźmy możliwy schemat syntezy metanolu w międzygwiazdowym gazie, ujawniający specyfikę tego wariantu astrochemii. W skrajnie rozrzedzonym ośrodku, gdzie zderzenia dwóch partnerów są bardzo rzadkie, a zderzenia trójciałowe praktycznie niemożliwe, jednym z podstawowych problemów staje się konieczność odprowadzania ciepła wytwarzanego w egzotermicznych procesach. Gdy takiej możliwości nie ma, wówczas cząsteczka produktu rozpada się zaraz po zderzeniu substratów.



Pierwsze cztery z powyższych równań opisują szybkie reakcje jon-cząsteczka; ciepło reakcji ulega tu przemianie w energię kinetyczną dwóch produktów. Piąta reakcja jest przykładem radiacyjnej asocjacji: aby doszło do utworzenia trwałego produktu musi zostać wyemitowana fala elektromagnetyczna o częstotliwości ν . Wreszcie reakcja ostatnia to dysocjacyjna rekombinacja – kation zostaje zobojętniony w wyniku zderzenia ze swobodnym elektronem, natomiast dwa elektrycznie obojętne produkty, atom wodoru i metanol, uzyskują pewną prędkość (a więc zamieniają ciepło reakcji na energię kinetyczną) i oddalają się z miejsca reakcji.

Po zaproponowaniu zbioru możliwych reakcji chemicznych, dysponując (dzięki pomiarom laboratoryjnym i/lub obliczeniom teoretycznym) ich podstawowymi parametrami ilościowymi, możemy próbować przenieść międzygwiazdową chemię do wnętrza komputera. Zagadnienie numeryczne polega wówczas na rozwiązywaniu układu wielu (np. kilkuset) równań różniczkowych opisujących tzw. sieć reakcji. Wynikiem są krzywe obrazujące ewolucję obfitości poszczegól-

nych cząsteczek w funkcji czasu. Mimo problemów wnoszonych przez liczne upraszczające założenia (zwłaszcza przez niepełność zakładanego zbioru reakcji), wyniki takich modelowań coraz częściej prowadzą do jakościowej zgodności z obserwacjami. Nie sposób jednak dokonać poprawnego opisu chemii obłoków pomijając zawarty w nich pył (ok. 1% masy).

Kardynalny przejaw obecności tego składnika kryje się w syntezie najprostszej ze wszystkich cząsteczek (i zapewne najważniejszej): $H + H \rightarrow H_2$. Wodoru w przestrzeni nie brakuje, dwa atomy H powinny więc na siebie trafiać względnie często, lecz aby zapewnić zderzeniom skuteczność potrzebujemy „trzeciego ciała” do odprowadzenia ciepła reakcji (radiacyjna asocjacja $H + H \rightarrow H_2 + h\nu$ jest w tym przypadku procesem skrajnie nieefektywnym). Znikoma gęstość gazu sprawia, inaczej niż w laboratoriach, że jednoczesnej kolizji trzech cząstek (np. atomów H) nie ma sensu brać pod uwagę. Trzecim ciałem może być jednak z powodzeniem drobina mineralnego pyłu, do powierzchni której atomy wodoru zostaną zaadsorbowane, by następnie, dysponując pewną ruchliwością, się spotkać, utworzyć H_2 i zaraz wydatkować ciepło reakcji na zerwanie sił adsorpcji, lokalne podgrzanie sieci krystalicznej gospodarza i ucieczkę H_2 do gazu. Taka katalityczna rola krzemionkowych lub grafitowych ziaren z pewnością objawia się i w innych międzygwiazdowych reakcjach.

Studiując Tabelę 2 trzeba pamiętać, że jest ona daleka od kompletności oraz, że po każdej aktualizacji odzwierciedla jedynie bieżącą skuteczność metod detekcji (a więc astrofizyki w zakresach mikrofalowym, podczerwonym, widzialnym i ultrafioletowym). Zarazem jednak każdą z wpisanych tam cząsteczek mamy prawo uważać za jedną z najważniejszych – bo najobficiej występujących – w Galaktyce, a może i we Wszechświecie. Co ciekawe, przed międzygwiazdową premierą niektóre z nich w ogóle nie były znane chemikom ani spektroskopistom; akumulujące się przez setki tysięcy lat produkty zderzeń atomów i cząsteczek skrajnie rozrzedzonego gazu wcale nie muszą być trwałe z ziemsko-laboratoryjnego punktu widzenia. W Tabeli 2 znajdziemy tzw. wolne rodniki (np. OH, CN, C_3N , C_4H) oraz inne niezwykle reaktywne, a więc niestabilne twory w rodzaju C_3 lub C_5 . Tajemnica ich kosmicznego sukcesu tkwi oczywiście w dramatycznie niskiej częstości zderzeń;

aby skonsument formalną reaktywność cząsteczka musi coś na swej drodze spotkać: inną cząsteczkę, atom, drobinę pyłu lub choćby foton.

Dosyć nieoczekiwanymi produktami międzygwiazdowej chemii są egzotyczne izomery składające się z dobrze znanych związków chemicznych. Za przykład może posłużyć izocyjanowodór (HNC), związek wybitnie nietrwały, właściwie nieznany z laboratoriów, stanowiący izomer pospolitego cyjanowodoru (HCN). W gazie międzygwiazdowym ilości HNC i HCN są z reguły podobne, ponieważ obie cząsteczki mają przypuszczalnie wspólnego prekursora, kation $HCNH^+$, a ten po zderzeniu z elektronem (dysocjacyjna rekombinacja; por. reakcja 6) prawie równie łatwo traci wodór lewy jak prawy (DULEY i WILLIAMS 1984).

Gdy już zaakceptujemy fakt istnienia między gwiazdami wieloatomowych cząsteczek, wówczas obecność substancji zdominowanych przez wodór, takich jak woda, amoniak lub metan, wydaje się zgodna z intuicją wobec olbrzymiego nadmiaru (por. Tabela 1) tego najprostszego pierwiastka. Rzut oka na Tabelę 2 zmusza jednak do zastanowienia: znajdziemy w niej wiele molekuł zwanych przez chemików „nienasyconymi”, w których cięższe atomy (głównie węgla, tlenu lub azotu) demonstrują chęć wzajemnego łączenia się wiązaniami wielokrotnymi, zamiast przeznaczać elektrony na tworzenie wiązań z łatwo dostępnym wodorem (czyli „wysycić” wodorem wolne wartościowości). Zjawisko to, dobrze ilustrowane przez cyjanopoliacetyleny $H-(C\equiv C)_n-C\equiv N$ (wykryto też wieloatomowe indywidua całkowicie wodoru pozbawione), wskazuje na ważny proces „ewolucji chemicznej”, w której „dobór naturalny” preferuje obiekty lepiej chronione przed czynnikami destrukcyjnymi, czyli przed wypełniającym przestrzeń wysokoenergetycznym promieniowaniem korpuskularnym i elektromagnetycznym. Układy sprzężonych wiązań wielokrotnych wyróżniają się dużą odpornością na rozerwanie. Z pojęciem „ewolucji chemicznej” koresponduje też inna ciekawa prawidłowość, niedawno odkryta eksperymentalnie podczas badań reakcji atomów węgla z nienasyconymi węglowodarami. Owe reakcje zachodziły tym łatwiej, im większa (dłuższa) była cząsteczka węglowodoru (KAISER 2002). Jest to niewątpliwie istotny czynnik napędzający międzygwiazdową chemię i promujący złożoność syntetyzowanych substancji.

Do grupy nienasyconych cząsteczek międzygwiazdowych należą też przypuszczalnie policykliczne węglowodory aromatyczne (ang. polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH), duże cząsteczki przypominające plastry miodu, których jednostką strukturalną są sześciokątne pierścienie węglowe. Substancje te dość powszechnie uznaje się za źródło kilku intensywnych podczerwonych pasm emisyjnych (ciągle często określanych jako „niezidentyfikowane”; ang. skrót UIR od unidentified infrared), a rozmaite modyfikacje

PAH (oraz np. spokrewnionych z nimi fullerenów) nie przestają być kandydatami do wyjaśnienia tajemnicy DIB w widzialnej części widma (EHRENFREUND i CHARNLEY 2000, TIELENS 2005). Należy przypuszczać, że w warunkach astrochemicznych zaciera się granica między dużymi molekułami PAH i mikroskopowymi ziarnami grafitu. Możliwe też, że niektóre z obserwowanych nienasyconych cząsteczek organicznych pochodzą z rozpadu (termicznego, foto- lub radiochemicznego) węglistych drobin (DULEY 2000).

OSZRONIONY PYŁ

Obłoki międzygwiazdowe, do niedawna postrzegane wyłącznie jako siedlisko pyłu utrudniającego obserwację tego, co naprawdę ciekawe, czyli gwiazd i innych świecących obiektów, są w istocie integralnym ogniwem galaktycznego obiegu masy. Ewoluuja stosunkowo szybko, typowo w czasach mierzonych setkami tysięcy lub milionami lat, a głównym motorem ich przemian jest siła grawitacji. Przychodzi moment, gdy fragmenty („kłaczkiki”) wyodrębnione z wielkich gazowo-pyłowych obłoków zaczynają się pod własnym ciężarem kurczyć, zapadać. Gęstniejąc, coraz lepiej osłaniają swe wnętrza przed zewnętrznymi źródłami energii, przez co zawarty w nich gaz staje się wyraźnie chłodniejszy. Cząsteczki, zwłaszcza te łatwo kondensujące, wieloatomowe, wśród nich woda, przymarzają wówczas do ziaren pyłu. Jest to bardzo ważne zjawisko, do którego zaraz wrócimy: oto mineralne ziarna zyskują otoczki z zestalonych gazów. Tymczasem, upraszczając nieco zagadnienie zauważmy, że wraz z wymrażaniem gazu spada jego ciśnienie, pojawia się więc dodatkowy, obok grawitacji, czynnik sprzyjający zagęszczaniu. Kolapsowi obłoku od pewnego momentu towarzyszy już wzrost temperatury: składniki mgławicy zderzają się coraz częściej, co oznacza zamianę energii grawitacyjnej w ciepłą. Skompresowana materia międzygwiazdowa staje się wreszcie wystarczająco gęsta i gorąca, by zasłużyć na miano protogwiazdy. Później, w miarę dalszego zwiększania temperatury i gęstości, przyjdzie czas na termojądrowy zapłon.

Wnikanie w szczegóły narodzin i ewolucji gwiazd nie jest celem tego artykułu; poprzestańmy na sprostowaniu, że wirująca, kondensująca mgławica (a potem proto-

gwiazda) pozostaje zanurzona w pierwotnym obłoku. Wokół takich obiektów stwierdzono obecność całkiem złożonych cząsteczek organicznych, które łączy wspólna cecha: są one dobrze znane każdemu chemikowi, trwałe i nasycone (DISHOECK i BLAKE 1998). Oprócz wody, amoniaku i metanu znaleziono tam zwłaszcza proste kwasy (mrówkowy, octowy), aldehydy, alkohole, eter, estry, nityle, a przypuszczalnie również najprostszy aminokwas, glicynę. Przyjmuje się, że większość tych cząsteczek nie jest efektem procesów chemicznych w gazie; powstały one raczej w lodowych otoczkach pyłowych ziaren. Widma mikrofalowe niekiedy niosą w sobie informację o temperaturze syntezy molekuł dostarczając bezpośrednich dowodów powyższej tezy.

Lodowe otoczki są zatem dla astrochemii nie mniej ważne od fazy gazowej (HONG i GREENBERG 1980). Zachodzący na powierzchniach pyłu w gęstych, zimnych obłokach proces zestalania się składników gazu oznacza nagle przejście do fazy skondensowanej, gdzie cząsteczki potencjalnych partnerów reakcji (a wśród nich te wysoce reaktywne, niedawno jeszcze bezpiecznie rozdzielone kilometrami przestrzeni) mogą się znaleźć w bezpośrednim sąsiedztwie. Do pewnych reakcji dochodzi więc przypuszczalnie od razu w trakcie wymrażania. Co więcej, otoczka ziarna podlega później w jakimś stopniu działaniu czynników wymuszających dysocjację wiązań chemicznych; nawet obłoki ciemne, ekranowane od fotonów i związanej z nimi fotochemii penetrowane są przez korpuskularne promieniowanie kosmiczne. W otoczkach może zatem następować ponowna krecja nietrwałych związków chemicznych,

zwłaszcza wolnych rodników i jonów. Gdy w wyniku naturalnej ewolucji obłoku zwiększy się temperatura, indywidualna te, uzyskawszy w swojej lodowej matrycy pewną ruchliwość, będą egzotermicznie reagować tworząc trwałe substancje. Uwalniane wówczas ciepło powoduje szybkie, kto wie czy nie eksplozyjne, odparowywanie otoczek, co oznacza wydaj-

ne zasilanie fazy gazowej w nowe substancje chemiczne. Do masowej sublimacji otoczek dochodzi z pewnością, gdy z obłoku kształtuje się wirująca dyskowa mgławica z gorącym centrum ewoluującym ku protogwieździe. Stąd obecność ciekawych organicznych cząsteczek wokół miejsc narodzin gwiazd.

KOMETY

Wszystko wskazuje, że nie cała masa pierwotnego „kłaczków” (i późniejszego rotującego dysku) składa się na przyszłą gwiazdę. Pewna część tej materii kondensuje w tzw. planetozymale mające potem formować planety. Pomińmy jednak dyskusję procesów planetotwórczych i skierujmy uwagę ku jeszcze bardziej zewnętrznym, całkiem zimnym rejonom mgławicy, gdzie otoczki pyłowych ziaren mają szansę uniknąć odparowania. Zarazem, spora (w porównaniu z macierzystym obłokiem) gęstość mgławicy sprzyja częstym zderzeniom ziaren prowadzącym do ich sklepania, agregacji. W efekcie na rubieżach układu planetarnego powstaje zbiorowisko („chmura”) lodowo-kamiennych brył, których skład, pomijając możliwe zubożenie w najlżejsze gazy (wodór, azot, tlenek węgla), powinien całkiem ściśle odpowiadać lodowym otoczkom i mineralnym rdzeniom wyjściowych drobin pyłu (WHIPPLE 1950). Amerykański astronom Fred Whipple, twórca naszkicowanej koncepcji, mówił o „brudnym śniegu”).

Te obiekty to komety (BRANDT i CHAPMAN 2004, CROVISIER i ENCRENAZ 2000, DUFAY 1966). Ich przeznaczeniem – według pomysłu holenderskiego badacza J. H. Oorta (OORT 1950) – jest krążyć w ciemnościach po gigantycznych kołowych orbitach, za najdalszymi planetami. Jednak zaburzenia grawitacyjne mogą niekiedy skierować komety ku centralnej gwieździe (Słońcu). Jej orbita przyjmuje wówczas kształt zbliżony do paraboli lub do wydłużonej elipsy; w tym drugim przypadku kometa ma szansę stać się okresową, a więc wielokrotnie wracać w pobliże centrum układu planetarnego. Statystyka orbit wskazuje, że komety przybywają do nas z różnych kierunków przestrzeni, co oznacza, że obecny kształt tzw. chmury Oorta jest sferyczny (choć kierunki bliskie płaszczyźnie

ekliptyki są uprzywilejowane). Liczbę komet w tym zbiorowisku szacuje się na milion milionów (10^{12}), a leży ono naprawdę daleko: 1–2 lata świetlne od Słońca.

Powierzchnia komety wybitej ku Słońcu staje się po wejściu w rejon planet coraz cieplejsza, to zaś oznacza częściową sublimację jej brudnego śniegu. Blisko Słońca uwolnione gazy tworzą gigantyczną komę, czyli kometarną atmosferę o średnicy typowo 1–10 mln km (przy której rozmiary wyjściowej bryły, jądra – zwykle kilku-, kilkunastokilometrowe – wydają się zaniedbywalne). Najłatwiej rozpoznawalną cechą komet jest warkocz skierowany przeciwnie do położenia Słońca. Właściwie są to dwa warkocze: pyłowy i jonowy; ten pierwszy, widoczny dzięki rozproszeniu światła, odchylany jest ciśnieniem promieniowania słonecznego, natomiast za odpychanie drugiego (ujawnianego poprzez fluorescencję jonów, np. CH^+ , CO^+ , OH^+ , N_2^+), odpowiedzialny jest tzw. wiatr słoneczny². Również komę widzimy dzięki fluorescencji. Nie jest to jednak świecenie głównych składników, czyli cząsteczek sublimujących z powierzchni komety (zwanych macierzystymi). Te ostatnie mogą natomiast ulegać rozpadowi pod wpływem słonecznych fotonów tworząc produkty emitujące widzialną fluorescencję (np. z wody powstaje rodnik OH, z cyjanowodoru rodnik CN).

O naturze lotnych składników kometarnych jąder wnioskowaliśmy więc do niedawna wyłącznie pośrednio, na podstawie obserwowanych fragmentów ich fotochemicznego rozpadu. Sytuacja zaczęła się poprawiać całkiem niedawno wraz z zastosowaniem czułych technik detekcji mikrofalowej (BOCKELÉE-MORVAN i współaut. 2000). Zbiór wykrytych cząsteczek kometarnych (Tabela 3) uwalnianych w przestrzeń międzyplanetarną tuż koło

²Elementy tego wiatru (głównie protony i cząstki alfa) poruszają się z prędkościami rzędu kilkuset km/s i potrafią rozciągnąć jonowy warkocz na odległość nawet 100 mln km, czyli porównywalną z promieniem wokółsłonecznej orbity Ziemi.

Tabela 3. Składniki jądra komety Hale-Bopp (wg BOCKELÉE-MORVAN i współaut. 2000).

Zawartość względem H ₂ O		
> 1%	0,1 do 1%	< 0,1%
H ₂ O	CH ₄	HCOOH
CO	C ₂ H ₂	HCOOCH ₃
CO ₂	C ₂ H ₆	CH ₃ CHO
CH ₃ OH	NH ₃	HNCO
H ₂ CO	HCN	HNC
H ₂ S	OCS	CH ₃ CN
	CS ₂	HC ₃ N
	SO ₂	NH ₂ CHO
	SO	H ₂ CS

naszej Ziemi wygląda znajomo! Okazuje się przypominać inne zbiory, obserwowane w odległych o setki i tysiące lat świetlnych ob-

łokach materii międzygwiazdowej, zwłaszcza towarzyszących miejscom narodzin gwiazd. Hipotezy dotyczące budowy i pochodzenia komet znalazły więc eleganckie potwierdzenie. Argumentem bardziej ilościowym było ustalenie, że wzbogacenie w cięższy izotop wodoru, deuter, jest w kometarnej wodzie podobne jak w tej pochodzącej z przestrzeni międzygwiazdowej – owa nadwyżka związków deuterowanych stanowi pamiątkę po niskotemperaturowej syntezie w fazie gazowej (MEIER i współaut. 1998). Wśród cząsteczek kometarnych znaleziono również izocyjanowodór HNC³. Warto docenić znaczenie tych niewystarczająco jeszcze spopularyzowanych odkryć przerysujących most między wiedzą o Układzie Słonecznym i astrochemią ośrodka międzygwiazdowego.

ZIEMIA

W wyżej nakreślonej relacji kryje się też szansa poznania wpływu międzygwiazdowej chemii organicznej na naszą planetę. Zderzenia Ziemi z kometami (lub asteroidami; rozróżnienie to nie zawsze jest możliwe) są na szczęście zjawiskami rzadkimi, znajdują jednak potwierdzenie w historycznych przekazach i śladach geologicznych. Szacuje się, że na wydarzenia podobne do upadku meteorytu tunguskiego (przypuszczalnie miał 60 m średnicy i uległ dezintegracji 8 km nad powierzchnią globu) trzeba czekać średnio kilkaset lat, natomiast spotkanie z typową kometą może się zdarzyć raz na mniej więcej 100 milionów lat. Właśnie taka wielkoskalowa katastrofa miała miejsce przed 65 milionami lat zostawiając po sobie 180-kilometrowy krater w okolicach dzisiejszego półwyspu Jukatan i – prawdopodobnie – inicjując wymarcie dinozaurów. Można by sądzić, że trudno o potężniejsze przejawy zewnętrznej ingerencji w naszą biosferę, a jednak wpływ komet na ziemskie życie mógł być bardziej zasadniczy. Szacuje się, że w „niemowlęcym” Układzie Słonecznym (na początku ery archaicznej, ponad 4 miliardy lat temu) kolizje Ziemi z kometami i asteroidami były o rzędy wielkości częstsze niż w epokach późniejszych (CLAEYS 2005). Stąd przypuszczenie, że właśnie komety mogły dostarczyć

na ówczesny jałowy glob „gotowe” surowce organiczne umożliwiając, a przynajmniej znacznie przyspieszając późniejszą inicjację procesów biochemicznych.

Jako że formujące Ziemię planetozy-male miały bardzo niską zawartość wody, trwa również dyskusja, czy to nie lodowe komety wypełniły nasze oceany (DELSEME 2001). Wspomniane już „nieziemskie” wzbogacenie kometarnej wody w cięższy izotop wodoru, deuter, nie sprzyja tej hipotezie, pochodzenia oceanicznej wody należy więc chyba szukać gdzie indziej – przynajmniej jeśli za typowy uznać skład trzech analizowanych pod tym kątem komet: Halleya, Hyakutake i Hale-Boppa. Zarazem jednak konsekwencje iniekcji do wczesnej atmosfery potężnych porcji prostych cząsteczek organicznych mogły być poważne. Eksperymenty laboratoryjne wskazują np., że hydroliza jednego z najważniejszych składników jąder komet, cyjanowodoru (HCN), prowadzi do powstawania związków z grupy zasad purynowych, strukturalnie analogicznych do cegiełek tworzących DNA: adeniny i guaniny. Natomiast hydroliza cyanoacetyleny (HC₃N), innej cząsteczki kometarnej, owocuje syntezą zasad pirymidynowych – podobnych do cytozyny i tyminy, dwóch pozostałych liter kodu życia (SANCHEZ 1966).

³Jest jednak możliwe, że część obserwowanego HNC nie pochodzi bezpośrednio z jądra, lecz z reakcji chemicznych zachodzących w komie (CROVISIER i ENCRENAZ 2000).

GALAKTYCZNY RECYKLING

Wiemy, że z materii międzygwiazdowej powstają gwiazdy, możemy też przypuszczać, że w swej kometarnej postaci ma ona wpływ na losy planet. Materia ta jest jednak dla gwiazd nie tylko miejscem narodzin, lecz również cmentarzem. Gwiazdy masywne, co najmniej 8-krotnie cięższe od Słońca, które powstały z dużego fragmentu pierwotnego obłoku, żyją krótko i ciekawie. Bardzo jasno świecą, szybko się „wypalają”, wreszcie spektakularnie umierają poprzez wybuch supernowej, gwałtownie oddając znaczną część swej masy (wzbogaconą w ciężkie i bardzo ciężkie pierwiastki) z powrotem do ośrodka międzygwiazdowego⁴. Z uwagi na szybką ewolucję gwiazdy te mogą kończyć karierę w rejonie macierzystego obłoku. Fale uderzeniowe wywoływane supernowymi prawdopodobnie inicjują fragmentację obłoku na kolejne „kłaczk” i ich kompresję, a więc asystują następnym gwiazdowym poczęciom. Natomiast gwiazdy podobne do Słońca, ewoluujące powoli, wkraczają u schyłku życia w fazę czerwonego olbrzyma. Stara gwiazda spowita jest wówczas ekspandującą otoczką, poprzez którą w sposób ciągły traci masę wysyłając w przestrzeń gaz i pył (HABING 1996). Badania spektroskopowe otoczek czerwonych olbrzymów⁵ ujawniły, że są one niezwykle ciekawymi obiektami astrochemicznymi z urozmaiconą menażerią cząsteczek (zwłaszcza wokół gwiazd bogatych w węgiel), łącznie z największą: 13-atomowym cyjanopentaacetylenem. Chemia tych otoczek jest bardziej skomplikowana

niż gęstych, zimnych i spokojnych obłoków międzygwiazdowych, między innymi dlatego, że dopuszcza również reakcje endotermiczne (czyli wymagające dostarczania ciepła) – dzięki obecności źródła energii w postaci centralnej gwiazdy. Z upływem czasu czerwony olbrzym przekształci się w białego karła spowitego tzw. mgławicą planetarną, kolejną astrochemicznie ciekawą strukturą; ta ostatnia dość szybko ulega rozproszeniu. W jednym z obiektów ewolucyjnie pośrednich (mgławicy protoplanetarnej) wykryto niedawno, dzięki spektroskopii w podczerwieni, sześcioczłonowe pierścienie benzenu – archetypu związków typu PAH (CERNICHAO i współaut. 2001). W zewnętrznych warstwach otoczek reakcje stają się zdominowane przez ultrafioletowe fotony docierające z pobliskich gwiazd, wiele cząsteczek ulega tam niewątpliwie dysocjacji. Jednak najtrwalsze z nich, a także produkty rozpadu innych, złożą się ostatecznie na gaz obłoków rozmytych. Otoczki wokółgwiazdowe są też jednym z głównych źródeł międzygwiazdowego pyłu, niezbędnego elementu procesów chemicznych.

Obłoki rozmyte mogą ewoluować ku gęstym. Z fragmentacji i kompresji obłoków gęstych powstają gwiazdy; umierając zasila one rozmyte ośrodki międzygwiazdowe. Tak domyka się galaktyczny obieg materii, gigantyczny recykling, w którym jest miejsce dla gwiazdowego pyłu, komet, planet i gwiazd, a którego opis nie byłby możliwy bez chemii.

INTERSTELLAR CHEMISTRY: FROM FAR AWAY TO NEARBY

Summary

It is not more than 4 decades ago that the very existence of a complex interstellar chemistry was generally recognized. The development of astro-spectroscopic methods in ultraviolet, visible, infrared, and especially in the microwave range led to the detection of many molecules, from diatomic to complex organic ones, dwelling in cold, gigantic and extremely diluted clouds of interstellar matter. Underlying chemical processes – taking place in disparate regions of the Galaxy, as well in the gas phase as on the surfaces of minute dust grains, or within the icy shells surrounding mineral dust particles – are being uncovered due to the collective

effort of researchers specializing in astrophysics, spectroscopy, laboratory experiments and chemical theory. Factors and reasons leading to the synthesis of interstellar molecules, some of them very exotic by terrestrial standards, are briefly described here and put in the context of the stellar evolution and of the galactic recycling of matter. The role of comets, objects which bridge the gap between the interstellar medium and the Solar System, is underlined. Reader's attention is also drawn to potential astrochemical aspects of the prebiotic processes on early Earth.

⁴Reszta ich masy pozostaje uwięziona w postaci supergęstych gwiazd neutronowych lub jeszcze gęstszych czarnych dziur.

⁵Ściślej: gwiazd należących do tzw. asymptotycznej gałęzi olbrzymów, oznaczanych skrótem AGB (ang. asymptotic giant branch).

LITERATURA

- BOCKELÉE-MORVAN D. i 17 współaut., 2000. *New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp)*. *Astron. Astrophys.* 353, 1101–1114.
- BRANDT J. C., CHAPMAN R. D., 2004. *Introduction to comets*. Cambridge Univ. Press.
- CERNICARO J., HERAS A. M., TIELENS A. G. G. M., PARDO J. R., HERPIN F., GUÉLIN M., WATERS L. B. F. M., 2001. *Infrared space observatory discovery of C_2H_2 , C_2H , and benzene in CRL 618*. *Astrophys. J.* 546, L123–L126.
- CLAEYS P., 2005. *Les impacts d'astéroïdes ou de comètes et l'évolution de la Terre*. [W:] *Des atomes aux planètes habitables*. GARGAUD M. (red.), Presses Universitaires de Bordeaux, Pessac, 101–134.
- CROVISIER J., ENCRENAZ T., 2000. *Comet Science*. Cambridge Univ. Press.
- DELSEME A. H., 2001. *An argument for the cometary origin of the biosphere*. *Sci. Am.* 89, 432–442.
- DISHOECK E. F., BLAKE G. A., 1998. *Chemical evolution of star forming regions*. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 36, 317–368.
- DUFAY J., 1966. *Les Comètes*. Presses Universitaires de France, Paris.
- DULEY W. W., 2000. *Chemical evolution of carbonaceous material in interstellar clouds*. *Astrophys. J.* 528, 841–848.
- DULEY W. W., WILLIAMS D. A., 1984. *Interstellar Chemistry*. Academic Press, London.
- EHRENFREUND P., CHARNLEY S. B., 2000. *Organic molecules in the interstellar medium, comets and meteorites*. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* 38, 427–483.
- GALAZUTDINOV G. A., MUSAIEV F. A., KREŁOWSKI J., WALKER G. A. H., 2000. *Narrow diffuse interstellar bands: A survey with precise wavelengths*. *Publ. Astron. Soc. Pacific* 112, 648–690.
- HABING H. J., 1996. *Circumstellar envelopes and Asymptotic Giant Branch Stars*. *Astron. Astrophys. Rev.* 7, 97–207.
- HERBIG G. H., 1995. *The diffuse interstellar bands*. *Annu. Rev. Astrophys.* 33, 19–74.
- HONG S. S., GREENBERG J. M., 1980. *A unified model of interstellar grains*. *Astron. Astrophys.* 88, 194.
- KOŁOS R., GRABOWSKI Z. R., 2000. *The chemistry and prospects for interstellar detection of some dicyanoacetylenes and other cyanoacetylene-related species*. *Astroph. & Space Sci.* 271, 65–72.
- KREŁOWSKI J., 2002. *Organic molecules and the diffuse interstellar bands*. *Astrophys. J.* 30, 1395–1407.
- KUCHOWICZ B., 1979. *Kosmochemia*. PWN, Warszawa.
- KAISER R. I., 2002. *Experimental investigation on the formation of carbon-bearing molecules in the interstellar medium via neutral-neutral reactions*. *Chem. Rev.* 102, 1309–1358.
- LANG K. R., 1980. *Astrophysical Formulae*. Springer, Berlin.
- MATHIS J. S., 1990. *Interstellar dust and extinction*. *Annu. Rev. Astrophys.* 28, 37–70.
- MEISER R., OWEN T. C., MATTHEWS H. E., JEWITT D. C., BOCKELÉE-MORVAN D., BIVER N., CROVISIER J., GAUTIER D., 1998. *A determination of the HDO/H₂O ratio in comet C/1995 (Hale-Bopp)*. *Science* 279, 842–844.
- OORT J. H., 1950. *The structure of cloud of the comets surrounding the Solar System and a hypothesis concerning its structure*. *Bull. Astr. Inst. Netherl.* 11, 91–110.
- SANCHEZ R. A., FERRIS J. P., ORGEL L. E., 1966. *Cyanoacetylene in prebiotic synthesis*. *Science* 154, 784–785.
- SNYDER L. E., BUHL D., ZUCKERMAN B., PALMER P., 1969. *Microwave Detection of Interstellar Formaldehyde*. *Phys. Rev. Lett.* 22, 679–681.
- TIELENS A. G. G. M., 2005. *The physics and chemistry of the interstellar medium*. Cambridge University Press.
- WHIPPLE F. L., 1950. *A comet model I. The acceleration of Comet Encke*. *Astrophys. J.* 111, 375–394.
- WILSON T. L., ROOD R. T., 1994. *Abundances in the interstellar medium*. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.* 32, 191