

Kemijske reakcije v gostih molekulkah oblakih

Matjaž Simončič

Mi, kakor tudi naše okolje, smo sestavljeni iz atomov. Atomi se med seboj povezujejo v večje ali manjše molekule s tvorbo kemijskih vezi. Te se nato združujejo v večje makromolekule, kot so denimo DNA, RNA in proteini, ki so ključne sestavine živih organizmov. Pot do nastanka življenja je seveda še dolga, temelji pa na povezovanju teh »enostavnejših« gradnikov v kompleksnejše strukture. Vprašanje, kako smo nastali, je vsekakor na mestu, a morda se je smotrno vprašati tudi, kje se je naša zgodba pričela?

Za življenje potrebujemo manjše sestavne elemente, ki jim pravimo *biokemijski prekursorji* (enostavne organske molekule: etanol, metanol, metanojska kislina, formaldehid, acetonitril in druge). Teorij, kako so se ti znašli na Zemlji, je več. Najpogostejša je, da so se tovrstne molekule tvorile ob hidrotermalnih vrelicah na dnu oceanov pred približno štirimi milijardami let. Nekatere druge teorije predpostavljajo nastanek preprostih organskih molekul zunaj Zemlje oziroma planetov, in sicer v velikih vesoljskih tvorbah, ki jim pravimo *molekulski oblaki*. Ti organski gradniki pa naj bi se v milijonih let nanesli na površja planetov z medzvezdnim prahom in trki meteoritov.

Naša zgodba se bo torej odvijala v molekulkah oblakih, ki so del medzvezdnega medija (območja med zvezdami). V splošnem gre za ogromne tvorbe plina, ki predstavlja približno 99 masnih odstotkov oblaka (75 odstotkov vodik, 24 odstotkov helij, 1 odstotek druge zvrsti), in zelo majhnih delcev prahu, ki predstavljajo preostali odstotek. Ker je vesolje prostrano in nehomogeno, obstaja več vrst molekulkah oblakov, ki jih opišemo z različnimi parametri, kot so temperatura,

gostota, svetlost, čas obstoja, masa, zastopnosti zvrsti in tako naprej. V nadaljevanju se bomo omejili na *hladne goste molekulske oblake*, ki imajo od 10^3 do 10^6 delcev v kubičnem centimetru, temperaturo od 10 do 30 kelvinov (od -263 do -243 stopinj Celzija) ter maso tudi do desetmilijonkrat večjo, kot je masa našega Sonca. Te eksotične razmere si je težko predstavljati, zato jih primerjajmo z razmerami na Zemlji. Pri temperaturi 25 stopinj Celzija (298 kelvinov) in na nadmorski višini nič metrov je v enem kubičnem centimetru zraka približno 10^{13} -krat več delcev, kot jih je v najgostejšem delu gostih molekulkah oblakov. Morda je pridevnik »gost«, s katerim opišemo obravnavani oblak, malce zavajajoč, a gre za ustaljeni iz-

Zvezdna meglica v ozvezdju Bika. Vir: ESO/APEX (MPIfR/ESO/OSO)/A. Hacar et al./Digitized Sky Survey 2. Acknowledgment: Davide De Martin.



raz, saj obstajajo še veliko redkejši – *difuzni molekulkski oblaki*, kjer je v kubičnem centimetru manj kot 10^3 delcev. Zamislimo si torej delček tega oblaka, kjer je zvrsti (atomov, molekul, ionov, molekularnih ionov, radikalov in tako naprej) zelo malo, zaradi nizke temperature pa je njihova hitrost gibanja majhna. Na prvi pogled je morda malo verjetno, da pride do trka dveh delcev, kaj šele do uspešne reakcije med njima. Če upoštevamo velikost molekulkskih oblakov in čas nastajanja, ki znaša nekaj milijonov let, pa postanejo kemijske reakcije stalnica. Slednje podkrepi tudi podatek, da so doslej v medzvezdnem prostoru odkrili že več kot dvesto različnih spojin. Naj omenim, da poleg materije v molekulkskih oblakih najdemo še *sevanje* različnih valovnih dolžin (fotone različnih energij) in *kozmične žarke* (večinoma visokoenergijske protone). Gosti oblaki sicer ne prepuščajo ultravijoličnega sevanja, ki fotolizira (razgrajuje) molekule, a lahko tovrstno sevanje vseeno nastane v notranjosti oblakov kot posledica razpada molekule zaradi trka delca s kozmičnim žarkom.

Reakcije se v splošnem pričnejo s trkom kozmičnega žarka in molekularnega vodika (tega je največ), pri čemer nastane molekula H_2^+ . Ta nato hitro reagira z drugo molekulo H_2 , kar vodi do nastanka atomarnega vodika in molekule H_3^+ . Slednja je pogosto udeležena v reakcijah, kjer drugi zvrsti odda proton in jo s tem aktivira za nadaljnje pretvorbe. Te v molekulkskih oblakih v grobem delimo na dva mehanistično različna načina, reakcije v *plinski fazi* in reakcije, ki potekajo na *prašnih delcih* in v *ledenih oklepkih* okoli njih.

Kemijske reakcije v plinski fazi

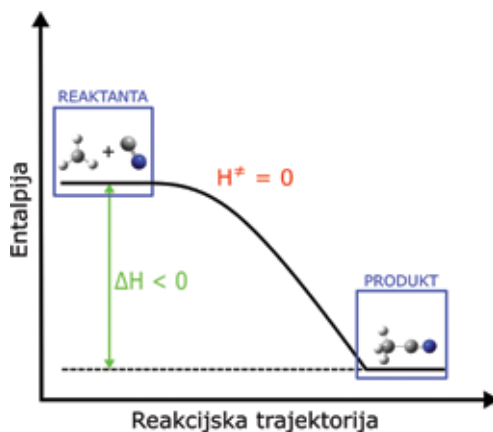
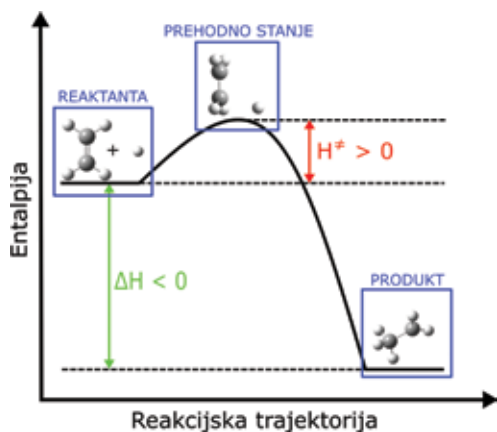
V zelo redkem mediju med seboj trčita dva delca (trk treh delcev naenkrat je skorajda nemogoč). Da reakcija poteče, morata imeti oba dovoljšno energijo in pravilno orientacijo.

Da si to lažje predstavljamo s stališča energije, skicirajmo entalpijo (mera za energijo, oznaka H) v odvisnosti od reakcijske koordinate (kako bo reakcija potekala) za dva različna primera.



Primer kemijske reakcije v plinski fazi.

Energijska profila dveh eksotermnih reakcij s prehodnim stanjem in brez njega.

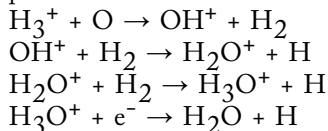


Entalpija je sestavljena iz elektronske energije in prispevkov zaradi translacije zvrsti, saj se le-ta giblje po prostoru, rotacije, saj rotira, in vibracij vezi, v kolikor gre za molekulo. Višja kot je temperatura, večji je doprinos slednjih treh prispevkov k skupni energiji zvrsti. Reaktanta morata skupaj imeti dovolj energije (H^\ddagger), da dosežeta prehodno stanje. Če je ta energija večja od nič ($H^\ddagger > 0$), je za nastanek prehodnega stanja potreben vložek energije. Običajno je to toplota, a ker je temperatura zelo nizka, reakcije z energijsko bariero (spodnja slika levo na prejšnji strani) v plinski fazi ne potekajo. Ravno obratno velja za reakcije brez energijske bariere (spodnja slika desno na prejšnji strani). Bistvena je tudi razlika v entalpiji med reaktanti in produkti. Če je ta negativna ($\Delta H < 0$), je reakcija eksotermna (spontana), v kolikor je pozitivna ($\Delta H > 0$), pa je endotermna (nespontana). V razmerah v hladnih gostih molekulkah oblakih v splošnem velja, da v plinski fazi potekajo le eksotermne reakcije brez energijskih barier ($H^\ddagger = 0$).

V kolikor pride v plinski fazi vselej do

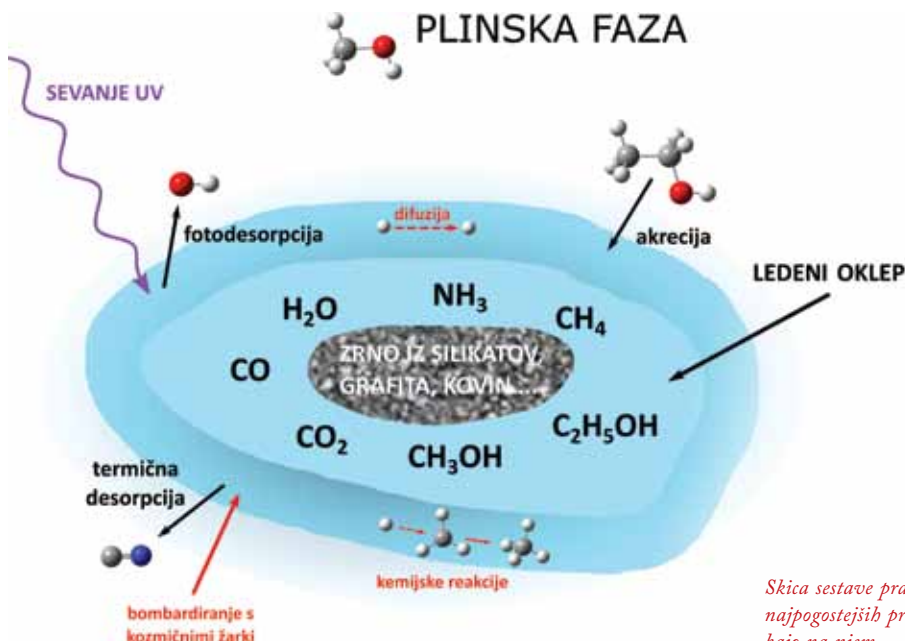
uspešnega trka, mora metastabilni produkt odvečno energijo nekako oddati, saj to v nasprotnem primeru vodi do razpada molekule. Običajno je ta proces vibracijska relaksacija, pri čemer produkt energijo preda bližnji molekuli. Zaradi nizke gostote to ni možno, zato je drugi način relaksacije izsevanje fotona ustrezne energije, kar pa je malo verjeten proces in delec velikokrat po trku razpade.

Oglejmo si primer tvorbe molekule vode v plinski fazi:



Kemijske reakcije na prašnih delcih in ledenih oklepah okoli njih

Za kemijske reakcije v molekulkah oblakih so bistveni še delci prahu. Gre za zrna nepravilnih oblik in povprečnih velikosti od 0,25 do 0,5 mikrometra, ki so sestavljena iz silikatov, grafitu in raznih kovin. V hladnih molekulkah oblakih pride do vezave mo-



Skica sestave prašnega delca in najpogostejših procesov, ki potekajo na njem.

lekul iz plinske faze na površino teh zrn, pri čemer nastane ledeni oklep, kjer se prav tako odvijajo kemijske pretvorbe. Oklep je večinoma sestavljen iz vodnih molekul, metanola, ogljikovega monoksida, ogljikovega dioksida, metana in amonijaka.

Vpliv zrn na kemijo molekulkih oblakov lahko povzamemo v treh glavnih točkah:

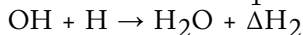
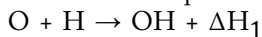
- Zrna imajo vlogo *adsorbenta*. Veliko bolj verjetno je, da reakcija poteče na površini zrn oziroma v ledenem oklepu, kot da med seboj v plinski fazi reagirata dva delca.
- Pri kemijskih reakcijah se lahko sprosti odvečna energija ($\Delta H < 0$), ki se najlažje prenese na okolico z *vibracijsko relaksacijo*. Novonastali produkt prenese energijo na prašni delec oziroma njegov ledeni oklep.
- Ledeni oklep zrna štiti novonastale zvrsti pred vplivom sevanja ultravijolične svetlobe.

Prašni delci so vzrok zelo pestri kemiji molekulkih oblakov, saj na njih prihaja do akrecije (nanosa) in desorpcije zvrsti na površino, kemijskih reakcij med zvrstmi, difuzije, fotodisociacije, ionizacije in tako naprej. Novonastale zvrsti preidejo v plinsko fazo z desorpcijo, ki je lahko termična (toplota) ali pa fotodesorpcija. Do prve pri teh nizkih temperaturah pride takrat, kadar visokoenergijski delci (kozmični žarki) trčijo v prašni delec in ga zelo hitro segrejejo.

Vezani delci se po zrnu počasi gibljejo (difundirajo), vendar je ta difuzija omejena na lažje zvrsti (H, H₂, He), saj sta temperatura in z njo sposobnost difuzije večjih molekul zelo majhni. Posledično to pomeni, da prav prah omogoča reakcije nastanka nasičenih zvrsti (NH₃, CH₄, CH₃OH in tako dalje). Zelo zanimivo je tudi, da molekularni vodik kot najpogostejša molekula v vesolju nastaja izključno na delcih prahu, saj je reakcija eksotermna, metastabilni produkt reakcije med atomarnima vodikoma (H₂^{*}) pa mora

odvečno energijo prenesti na neko matrico, kar v plinski fazi ni možno.

Oglejmo si še enega izmed mehanizmov tvorbe vode na prahu:



Glede na tvorbo vode v plinski fazi gre za relativno enostaven proces (ΔH je odvečna energija, ki se prenese na zrno ali ledeni oklep).

V splošnem je kemija medzvezdnega prostora precej drugačna od Zemljine. Tako lahko v molekulkih oblakih najdemo eksotične molekule, ki so na Zemlji zelo reaktivne (CH₅⁺, HOC⁺, C₃N⁻, C₈H⁻ in tako dalje), in tudi nam bolj znane spojine (mravljinčna in očetna kislina, NaCl, etanol, TiO₂ in tako naprej). Detektiran je bil še glicin (najenostavnejša aminokislina) ter celo fullerena C₆₀ in C₇₀.

Samo z reakcijami v plinski fazi ne pojasnimo pester kemije in nastanka kompleksnih zvrsti v molekulkih oblakih. Nastanek detektiranih biokemijskih prekurzorjev je tako posledica prašnih delcev. Glede na to, da smo v prejšnjem stoletju spoznali, da lahko molekule ne le obstajajo, temveč tudi nastajajo v molekulkih oblakih, doslej pa smo jih odkrili že več kot dvesto, lahko upravičeno rečemo, da smo korak bližje razumevanju molekulkih oblakov in kemijskih procesov, ki v njih potekajo.

Slovarček:

Akrecija. Proces nanosa delcev na površino – v molekulkih oblakih gre za nanos zvrsti iz plinske faze na prašne delce in ledene oklepe.

Desorpcija. Obratni proces od akrecije. Do tega pride, če dobi delec dovolj energije, da se pretrga vez med delcem in površino (prenos s površine trdnega delca v plinsko fazo).

Entalpija. Termodinamska količina, ki je enaka seštevku notranje energije sistema ter zmnožka tlaka in volumna. Za zelo redke plin jo lahko razumemo kot mero energije, ki jo ima zvrst pri določenih pogojih.

Fotodesorpcija. Poseben primer desorpcije, kjer površini energijo za pretrganje vezi z delcem dovede foton.

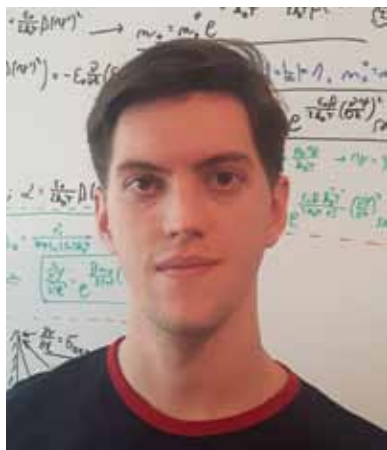
Fotodisociacija. Razpad molekule na fragmente zaradi trka s fotonom, v kolikor ima ta dovolj energije.

Translacija ali vzporedni premik. V fiziki gibanje togega telesa, pri katerem se njegovi deli gibljejo po vzporednih krivuljah, tako da ostaja telo ves čas vzporedno z začetno lego.

Vibracijska relaksacija. Molekula odvečno energijo odda preko ustreznega nihanja vezi, pri čemer se vrne v bolj stabilno stanje.

Zahvala:

Zahvaljujem se prof. dr. Tomažu Urbiču za strokovni pregled.



Matjaž Simončič se je rodil leta 1994. Po opravljeni maturi na Gimnaziji Brežice se je odločil za študij kemije na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani. V diplomskem in magistrskem delu se je ukvarjal s preučevanjem kemijskih reakcij v medzvezdnem prostoru z uporabo kvantnokemijskih izračunov in računalniških modelov, ki napovedujejo razvoj in sestavo molekulskih oblakov, česar se je pričel na Inštitutu Maxa Plancka za astronomijo in astrofiziko v Heidelbergu. Sedaj je zaposlen na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo kot mladi raziskovalec, kjer se ukvarja s preučevanjem raztopin sintetičnih in naravnih polielektrolitov s poudarkom na ionspecifičnih učinkih.