

# Photochemie im interstellaren Raum und Bildungsreaktionen interstellarer Moleküle

Von H. D. Breuer<sup>[\*]</sup>

Im interstellaren Raum wurden bis jetzt über 20 Moleküle und Radikale entdeckt. Die Zahl dieser Moleküle und Radikale und ihre zum Teil recht komplizierte Struktur werfen die Frage nach den Vorgängen bei ihrer Bildung auf. Zweiatomige Moleküle und Radikale können in Gasphasenreaktionen entstanden sein. Die Bildung der vielatomigen Moleküle kann durch Reaktionen an der Oberfläche von Staubteilchen erklärt werden, bei denen möglicherweise das interstellare Strahlungsfeld eine Rolle spielt. An einem konkreten Modell wird gezeigt, daß photokatalytische Reaktionen die in bestimmten Regionen beobachteten Molekülhäufigkeiten und -verteilungen innerhalb von Staubwolken erklären können.

## 1. Das interstellare Medium

Durch die radioastronomische Entdeckung von mittlerweile über 20 Molekülen (einschließlich mehratomiger Radikale) im interstellaren Raum hat sich ein neues Arbeitsgebiet eröffnet, das zwei grundsätzlich verschiedene Forschungszweige, nämlich die Astrophysik und die Chemie, zusammenführt. Für den Astrophysiker sind diese Moleküle ausgezeichnete Sonden zur Erforschung des interstellaren Mediums, da man aufgrund ihrer Spektren Aussagen über die physikalischen Verhältnisse am Ort der Moleküle gewinnen kann, wie sie mit keiner anderen der heute angewendeten Beobachtungstechniken möglich sind. Für den Chemiker erhebt sich die Frage, wie sich im interstellaren Raum überhaupt Moleküle bilden können. Zur Beantwortung dieser Frage ist es zunächst notwendig, den interstellaren Raum und das interstellare Medium zu charakterisieren und zu prüfen, welche Faktoren einen Einfluß auf Bildung und Dissoziation der Moleküle haben können.

Der interstellare Raum ist mit Materie ausgefüllt, die aus zwei Komponenten, dem interstellaren Gas und dem interstellaren Staub, besteht. Die chemische Zusammensetzung des interstellaren Gases ergibt sich aus den relativen kosmischen Häufigkeiten der Elemente (Tabelle 1). Wasserstoff ist mit

70 Gew.-% das häufigste Element, gefolgt von Helium mit 28 %. Die Elemente, die schwerer als Helium sind, verteilen sich auf die restlichen 2 %.

Diese Zusammensetzung scheint nach den derzeitig vorliegenden Beobachtungen über unser gesamtes Milchstraßensystem konstant zu sein. Der interstellare Staub ist nur dort einer Beobachtung zugänglich, wo seine Dichte hinreichend groß ist. Als Beispiel für eine solche Anhäufung von Staubteilchen zeigt Abbildung 1 eine Negativ-Wiedergabe des Orion-Nebels.

Die dunkel erscheinenden Flächen sind Gebiete intensiver optischer Strahlung, die von der ionisierten Gaskomponente herrihrt. Die eingezeichneten Konturlinien verbinden Stellen mit jeweils gleicher Radioemission. Zum Zentrum der Radioemission hin scheint in einem breiten, hier weiß erscheinenden Streifen die optische Strahlung blockiert zu sein, während die Radiostrahlung unbeeinflußt bleibt. Diese Blockierung der optischen Strahlung wird durch den interstellaren Staub hervorgerufen. Der Durchmesser der Staubteilchen liegt in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge der optischen Strahlung, wodurch diese sehr stark abgeschwächt wird. Auf die längerwellige Radiostrahlung haben die Staubteilchen dagegen nur einen geringen Einfluß.

Während man über die Größe der Staubteilchen aufgrund von Extinktions- und Polarisationsmessungen relativ zuverlässige Angaben machen kann, ist unser Wissen über die chemische Zusammensetzung der Staubteilchen zur Zeit noch sehr gering. Die vorgeschlagene Skala der Materialien reicht von Eis über Metalle bis zu Diamant. Neuere Beobachtungen<sup>[2]</sup> deuten jedoch darauf hin, daß es sich zumindest in einigen Regionen um Silicate handelt. Der Orion-Nebel ist nur ein Beispiel für eine Wolke, die aus einem Gemisch von Gas und Staub besteht. Wie Beobachtungen zeigen, existiert eine Vielzahl von Wolkentypen. Sie unterscheiden sich hauptsächlich hinsichtlich ihrer Dichte, also der Staubkonzentration, und ihrer Ausdehnung<sup>[\*]</sup>. Im Extremfall können bei sehr dichten Wolken Gravitationskräfte auftreten, die den inneren Gasdruck überwiegen. Die Wolke kollabiert dann und bildet die Vorstufe eines neuen Sterns.

Da die interstellaren Moleküle überwiegend in Staubwolken beobachtet werden und diese optisch dichten Wolken radioastronomischen Messungen zugänglich sind, ergibt sich die Möglichkeit, die physikalischen und chemischen Verhältnisse auf dieser Stufe der Sternentwicklung direkt zu beobachten.

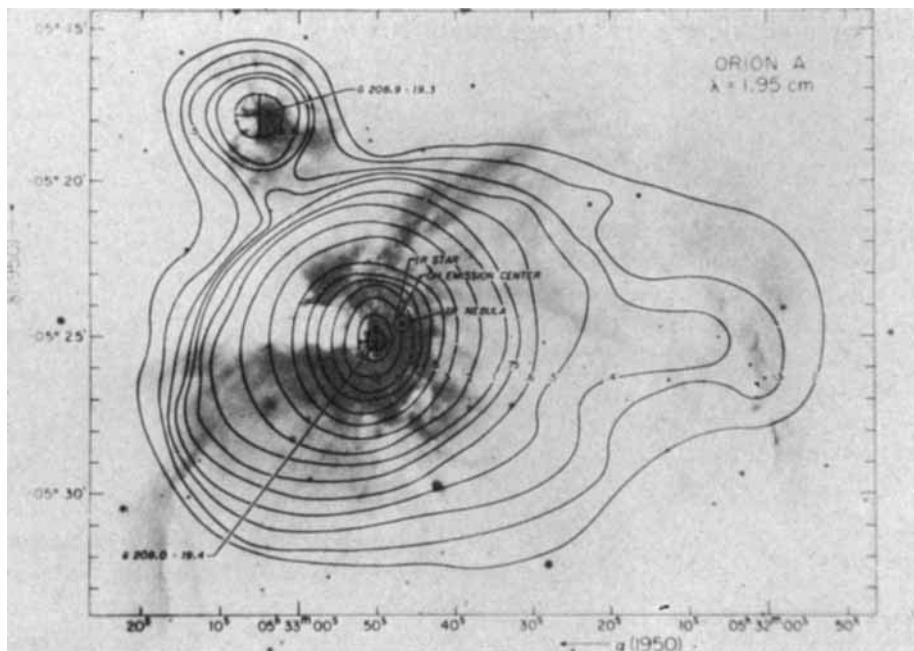
Tabelle 1. Relative kosmische Häufigkeit der Elemente (nach [1]).

Element	Häufigkeit relativ zu H	Erstes Ionisierungspotential [eV]
H	1.0	13.6
He	$1.0 \times 10^{-1}$	24.6
C	$2.3 \times 10^{-4}$	11.3
N	$1.3 \times 10^{-4}$	14.5
O	$6.0 \times 10^{-4}$	13.6
Ne	$2.0 \times 10^{-4}$	21.6
Na	$4.4 \times 10^{-6}$	5.1
Mg	$4.4 \times 10^{-5}$	7.6
Al	$2.2 \times 10^{-6}$	6.0
Si	$4.8 \times 10^{-5}$	8.1
S	$2.1 \times 10^{-5}$	10.4
Ar	$7.1 \times 10^{-6}$	15.8
Ca	$2.5 \times 10^{-6}$	6.1
Fe	$3.2 \times 10^{-5}$	7.9

[\*] Prof. Dr. H. D. Breuer

Institut für Physikalische Chemie II der Universität  
66 Saarbrücken

[\*] Die Radien der Wolken liegen in der Größenordnung  $10^{18}$ – $10^{20}$  cm.



A 3.1

Abb. 1. Negativ-Wiedergabe des Orion-Nebels. Erläuterungen im Text. Der Orion-Nebel ist ca.  $1.6 \times 10^3$  Lichtjahre von der Erde entfernt. – Die Aufnahme wurde vom Max-Planck-Institut für Radioastronomie in Bonn zur Verfügung gestellt.

In den einzelnen Wolkentypen variiert die Wasserstoffdichte<sup>[\*]</sup> und damit auch die Dichte der anderen Elemente zwischen 10 und etwa  $10^7 \text{ cm}^{-3}$ . Das Verhältnis von Wasserstoffdichte zu Staubdichte beträgt etwa  $10^{10}$ . Die kinetischen Gastemperaturen sind ebenfalls von der Dichte abhängig. Außerhalb der Wolken werden bei einer Wasserstoffdichte  $< 1 \text{ cm}^{-3}$  einige  $10^3 \text{ K}$  beobachtet, während diese Temperatur in dichten Wolken erheblich unter  $100 \text{ K}$  absinken kann.

Die Temperatur der Staubteilchen, die Energie im Sichtbaren und Ultravioletten absorbieren und im fernen Infrarot abstrahlen, liegt, je nach Größe und chemischer Zusammensetzung, im freien interstellaren Raum zwischen 50 und  $20 \text{ K}$ . In sehr dichten Wolken kann diese Temperatur bis auf etwa  $5 \text{ K}$  absinken.

Zur weiteren Charakterisierung des interstellaren Mediums gehört auch das interstellare Strahlungsfeld, die Gesamtheit der Strahlung, die von den Sternen in den interstellaren Raum emittiert wird. Dabei ist jedoch nur der spektrale Anteil ober-

halb von  $912 \text{ Å}$  von Interesse, da Photonen mit  $\lambda \leq 912 \text{ Å}$  imstande sind, Wasserstoff zu ionisieren und somit schon in unmittelbarer Nähe des emittierenden Sterns absorbiert werden. Nach Habing<sup>[3]</sup> beträgt die Strahlungsdichte in staubfreien Regionen im Mittel  $U_\lambda = 4 \times 10^{-17} \text{ erg } \text{Å}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ <sup>[1]</sup>. Die wellenlängenabhängige Extinktion der Strahlung durch den interstellaren Staub zeigt Abbildung 2.

Für die weiteren Betrachtungen über die Molekülbildung und die Lebensdauern der interstellaren Moleküle ist von Bedeutung, daß die Extinktion mit abnehmender Wellenlänge sehr stark ansteigt.

## 2. Die interstellaren Moleküle

### 2.1. Interstellare Moleküle und theoretische Modelle zur Molekülbildung

Die bis jetzt im interstellaren Raum identifizierten Moleküle sind in Tabelle 2 aufgeführt. Drei davon, nämlich CN, CH und  $\text{CH}^+$ , wurden bereits um 1940 aufgrund ihrer optischen Spektren entdeckt<sup>[5]</sup>. Der überwiegende Teil der Moleküle wurde jedoch durch radioastronomische Messungen gefunden, und zwar in der Regel aufgrund der Rotationsübergänge im elektronischen Grundzustand.

Mit der steigenden Zahl der interstellaren Moleküle gewann auch die Frage nach möglichen Bildungsreaktionen an Bedeutung. Wegen der unterschiedlichen Dichte- und Temperaturverhältnisse im interstellaren Raum ist es unwahrscheinlich, daß alle beobachteten Moleküle durch die gleichen Reaktionen entstanden sind. So kann beispielsweise die Bildung zweiatomiger Moleküle und Radikale durch Zweierstoßreaktionen in

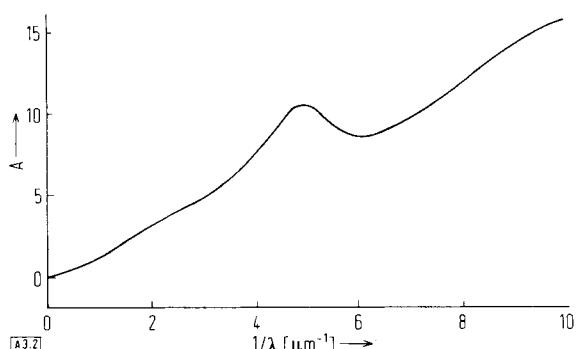


Abb. 2. Extinktion A der interstellaren Strahlung durch den Staub als Funktion der Wellenlänge (nach [1]). Die Extinktion ist proportional der optischen Dichte.  $1/\lambda = 2 \mu\text{m}^{-1}$  entspricht  $\lambda = 5000 \text{ Å}$ ,  $1/\lambda = 10 \mu\text{m}^{-1}$  entspricht  $\lambda = 1000 \text{ Å}$ .

[\*] Die Wasserstoffdichte ist definiert als  $N_{\text{H}} \text{ cm}^{-3}$ .

[\*] Neuere Satellitenmessungen [4] zeigen, daß der Strahlungsfluß in der Nähe der Sonne auf etwa  $10 \times 10^{-17} \text{ erg } \text{Å} \text{ cm}^{-3}$  ansteigt.

der Gasphase erklärt werden. *Solomon* und *Klemperer*<sup>[6]</sup> haben für eine Region im Sternbild Schlangenträger, für die hinreichen-

Tabelle 2. Liste der bisher entdeckten interstellaren Moleküle und Radikale (nach [1]).

Molekül	Spektralbereich	Flächendichte [cm <sup>-2</sup> ] [a]	Jahr der Entdeckung
H <sub>2</sub>	UV	≈ 10 <sup>20</sup>	1970
OH	cm	10 <sup>12</sup> –10 <sup>16</sup>	1963
SiO	mm	≈ 10 <sup>13</sup>	1971
H <sub>2</sub> O	cm	?	1969
NH <sub>3</sub>	cm	?	1968
CH	sichtb.	≈ 10 <sup>13</sup>	1937
CH <sup>+</sup>	sichtb.	≈ 10 <sup>13</sup>	1941
CN	mm, sichtb.	≈ 10 <sup>15</sup>	1940
CO	mm, UV	10 <sup>17</sup> –10 <sup>19</sup>	1970
CS	mm	10 <sup>13</sup> –10 <sup>14</sup>	1971
OCS	mm	≈ 10 <sup>16</sup>	1971
HCN	mm	10 <sup>14</sup> –10 <sup>15</sup>	1970
H <sub>2</sub> CO	cm	10 <sup>12</sup> –10 <sup>16</sup>	1969
HNCO	cm, mm	≈ 10 <sup>14</sup>	1971
H <sub>2</sub> CS	cm	?	1971
HCOOH	cm	< 10 <sup>13</sup>	1970
HC <sub>3</sub> N	cm, mm	≈ 10 <sup>16</sup>	1970
H <sub>2</sub> CNH	cm	≈ 10 <sup>14</sup>	1972
CH <sub>3</sub> OH	cm, mm	?	1970
CH <sub>3</sub> CN	mm	≈ 10 <sup>14</sup>	1971
HCONH <sub>2</sub>	cm	> 10 <sup>11</sup>	1971
HCOCH <sub>3</sub>	cm	≈ 10 <sup>14</sup>	1971
CH <sub>3</sub> CCH	mm	?	1971

[a] Die Flächendichte ist definiert als Volumendichte, integriert über den Sehstrahl und auf 1 cm<sup>2</sup> projiziert. Als Länge des Sehstrahls wurde die jeweilige Ausdehnung der beobachteten Quellen eingesetzt. Bei den Dichtewerten handelt es sich um Mittelwerte.

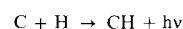
chend viel Beobachtungsmaterial vorliegt<sup>[7]</sup>, die Dichten der zweiatomigen Moleküle berechnet.

Unter der Annahme einer kinetischen Gasttemperatur von 20°K, einer Wasserstoffdichte von 100 cm<sup>-3</sup> und der entsprechenden relativen Dichte der anderen Elemente nach Tabelle 1 wurden etwa 30 simultane exotherme Reaktionen untersucht.

Als wichtigste Reaktion erwies sich dabei



#### Die Reaktion



ist von geringerer Bedeutung, da unter den angegebenen Bedingungen das interstellare Strahlungsfeld imstande ist, den atomaren Kohlenstoff fast vollständig zu ionisieren. Die übrigen zweiatomigen Moleküle und Radikale werden in Austauschreaktionen gebildet. Den Vergleich einiger so berechneter Dichten mit den beobachteten Werten zeigt Tabelle 3.

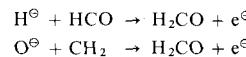
Tabelle 3. Vergleich der berechneten und beobachteten Flächendichten zweiatomiger Moleküle und Radikale (nach [6]).

	Flächendichte [cm <sup>-1</sup> ] beob.	ber.
CH	4.3 × 10 <sup>13</sup>	1.7 × 10 <sup>13</sup>
CH <sup>+</sup>	2.6 × 10 <sup>13</sup>	1.3 × 10 <sup>13</sup>
CN	8.3 × 10 <sup>12</sup>	6 × 10 <sup>12</sup>
NH	< 8 × 10 <sup>12</sup>	0
OH	< 7 × 10 <sup>13</sup>	0
CO	—	2.4 × 10 <sup>14</sup>
C <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	7 × 10 <sup>12</sup>

Die zum Teil erheblichen Diskrepanzen röhren daher, daß zum einen die zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten notwendigen Übergangswahrscheinlichkeiten in einigen Fällen recht ungenau bekannt sind und daß zum anderen die aus radioastronomischen Beobachtungen ermittelten Flächendichten erhebliche Fehler aufweisen können.

Bei der Frage nach der Bildung vielatomiger Moleküle tauchen erheblich größere Schwierigkeiten auf. Prinzipiell bestehen zwei Möglichkeiten, das Vorhandensein der Moleküle zu erklären: So könnten sich gesättigte Moleküle durch sukzessive Anlagerung von Atomen oder Radikalen gebildet haben; man kann sich aber auch vorstellen, daß die beobachteten Moleküle aus Bruchstücken größerer Moleküle entstanden sind, die von Kometen herrühren<sup>[8]</sup>, oder die in Regionen sehr hoher Dichte und Temperatur, etwa bei der Bildung eines neuen Sterns, entstanden sind<sup>[9]</sup>, und durch Strahlungsdruck in die kalten Wolken transportiert wurden. Aus Gründen, die in Abschnitt 2.3 erläutert werden, ist die zweite Möglichkeit jedoch sehr unwahrscheinlich.

Die Bildung von Molekülen in der Gasphase in Reaktionen, an denen negative Ionen beteiligt sind, untersuchten *Dalgarno* und *McRay*<sup>[10]</sup>. Die Ergebnisse zeigen, daß in Wolken geringer Dichte die Bildungsgeschwindigkeiten für OH und H<sub>2</sub>O hinreichend groß sind. H<sub>2</sub>CO kann unter Beteiligung von H<sup>⊖</sup> oder O<sup>⊖</sup> entstehen:



Die Bildungsgeschwindigkeiten sind jedoch zu gering, um allein die beobachteten Häufigkeiten zu erklären. Die Anwendung dieses Reaktionsmechanismus auf dichtere Wolken setzt voraus, daß sich in dieser Wolke oder dicht bei ihr eine Quelle ionisierender Strahlung befindet.

Viele der beobachteten Moleküle können aus energetischen Gründen in der Gasphase nur im Dreierstoß gebildet werden. Aufgrund der geringen Dichten im interstellaren Raum ist die Wahrscheinlichkeit für Dreierstöße jedoch viel zu gering, um die beobachteten Moleküldichten erklären zu können. Es gilt daher heute als sicher, daß der interstellare Staub eine wesentliche Rolle bei der Bildung der vielatomigen Moleküle spielt. Da, wie bereits erwähnt, die chemische Zusammensetzung der Staubteilchen unbekannt ist, kann man über die katalytischen Wirkungen keine Aussagen machen. Beschränkt man sich lediglich auf die Tatsache, daß Atome oder kleinere Radikale an der Oberfläche von Staubteilchen adsorbiert sind, so kann man zeigen, daß die Verweilzeiten für alle infrage kommenden Atome und Radikale hinreichend lang sind und daß die Atome trotz der tiefen Temperaturen die Möglichkeit haben, über die Oberfläche zu diffundieren und miteinander in Wechselwirkung zu treten.

Reaktionsmöglichkeiten dieser Art untersuchten *Watson* und *Salpeter* in einer theoretischen Arbeit<sup>[11]</sup>. Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern zwar hinreichend große Bildungsgeschwindigkeiten an der Oberfläche von Staubteilchen, jedoch werden für die Desorption nach dem vorgeschlagenen Modell Photonen im Wellenlängenbereich zwischen 1000 und 2000 Å benötigt. Gerade dieser Anteil der Strahlung wird jedoch in den dichtenen Wolken, wo die meisten Moleküle beobachtet werden, sehr stark abgeschwächt, wie Abbildung 2 zeigt.

## **2.2. Experimentelle Untersuchungen zur Molekülbildung in Oberflächenreaktionen**

Daß jedoch auch die Strahlung oberhalb 2000 Å einen Einfluß auf die Molekülbildung haben kann, zeigen mehrere experimentelle Untersuchungen.

Bei Simulationsversuchen, die darüber Auskunft geben sollten, ob organische Verbindungen auf der Marsoberfläche gebildet werden können, erhielten Hubbard et al.<sup>[12]</sup>  $^{14}\text{CO}_2$ ,  $^{14}\text{C}$ -Formaldehyd und  $^{14}\text{C}$ -Acetaldehyd sowie einige andere organische Substanzen mit  $^{14}\text{C}$ , die nicht einwandfrei identifiziert werden konnten. Die Ausgangsstoffe waren  $^{14}\text{CO}$  und Wasserdampf, verdünnt in  $^{12}\text{CO}_2$  oder Stickstoff. Als Substrat diente entweder sterilisierte und ausgeheizte Erde oder gemahlenes Vycor-Glas. Der Wellenlängenbereich der angewendeten Strahlung lag zwischen 2000 und 3000 Å.

Ähnliche Ergebnisse erhielten Breuer und Moesta<sup>[13]</sup> schon früher bei der Belichtung von an Metallocerflächen adsorbier-ten Gasen. Bei diesen Experimenten wurden im Ultrahochvaku-um Gase wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmon-oxid und Methan auf reinsten Metallocerflächen (Wolfram und Nickel) adsorbiert und mit 2537 Å-Licht (Quecksilberre-sonanzlinie) bestrahlt. Daß Photoreaktionen in diesem Wellen-längenbereich in Adsorptionsschichten möglich sind, war aus früheren Arbeiten bekannt<sup>[13a]</sup>. Die Gase wurden nach den Gesichtspunkten ausgewählt, daß zum einen die häufigsten Elemente des interstellaren Gases vorhanden sind und daß zum anderen auch kleinere Moleküle, wie z. B. CO und Kohlenwasserstoffradikale, in der Adsorptionsschicht vorliegen. Die verwendeten Metalle spiegeln mit Sicherheit nicht die physikalische und chemische Zusammensetzung des interstel-laren Staues wider, für das Experiment bieten sie jedoch den Vorteil, daß man an wohldefinierten Oberflächen arbeiten und die wirklichen Primärschritte der Photoreaktionen unter-suchen kann, ohne daß störende Verunreinigungen die Mes-sungen verfälschen. Die Reaktionsprodukte wurden massen-spektrometrisch nachgewiesen. Zur sicheren Identifizierung wurden außerdem deuterierte Gase ( $D_2$ ,  $CD_4$ ) verwendet und die natürlichen Isotopenhäufigkeiten  $^{12}C/^{13}C$  beobachtet. Die Startreaktion ist eine elektronische Anregung der adsorbierten CO-Moleküle mit anschließender Dissoziation. Die möglicher-weise angeregten C- und O-Atome können mit anderen ad-sorbierten Atomen, Molekülen oder Radikalen weiterreagie-ren.

Tabelle 4 zeigt die Moleküle, die bei den Versuchen identifiziert wurden. Aufgrund der angewendeten Nachweismethode kann man nicht eindeutig entscheiden, ob die beobachteten Radikale in der Ionenquelle des Massenspektrometers gebildete Fragmentierungsprodukte sind oder ob sie als Radikale von der Oberfläche desorbiert werden. Zugleich ist für einige Moleküle auch der Wirkungsquerschnitt für die Bildung und die Desorption von der Oberfläche eingetragen. Dieser Wirkungsquerschnitt lässt sich aus dem Platzbedarf der Moleküle, der Quantenausbeute der entsprechenden Photoreaktion sowie aus apparativen Daten wie Pumpgeschwindigkeit, Strahlungsfluss etc. berechnen.

Die Größenordnung der Wirkungsquerschnitte zeigt, daß diese Photoreaktionen in Adsorptionsschichten erheblich zur Molekülproduktion beitragen können. Bei einer Anwendung auf die Molekülbildung im interstellaren Raum muß allerdings berücksichtigt werden, daß möglicherweise durch die tiefen

Tabelle 4. Identifizierte Radikale und Moleküle als Produkte photokatalytischer Reaktionen. Substrat: Wolfram;  $\lambda = 2537 \text{ Å}$ .

Adsorbierte Gase	Identifizierte Produkte	Wirkungsquerschnitt [cm <sup>2</sup> ]
CO	C <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	
CO, CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> CO	10 <sup>-16</sup>
CO, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	CN	1.5 × 10 <sup>-18</sup>
	HCN	5 × 10 <sup>-19</sup>
	N <sub>2</sub> H	
	NO	
	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
	C <sub>2</sub> N	
	C <sub>2</sub> HN	
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N	
	CH <sub>3</sub> CN	1.5 × 10 <sup>-18</sup>
	HNCO	1 × 10 <sup>-18</sup>
	N <sub>2</sub> O	
	HCONH <sub>2</sub>	1 × 10 <sup>-18</sup>
	HC <sub>3</sub> N	5 × 10 <sup>-19</sup>

Temperaturen die Desorptionswahrscheinlichkeit herabgesetzt wird<sup>[\*]</sup> und daß die katalytische Aktivität der Staubteilchen sowie deren Oberflächenheterogenitäten nicht bekannt sind.

### 2.3. Lebensdauern interstellarer Moleküle

Während die Vorgänge bei der Molekülbildung zur Zeit noch recht unklar sind, kann man über die Dissoziation der Moleküle und damit über ihre Lebensdauern genauere Angaben machen. Stief<sup>[14]</sup> schätzt die Lebensdauern in Wolken unterschiedlicher Staubdichte ab. Die Lebensdauer eines Moleküls gegenüber Photodissoziation ist von drei Faktoren abhängig: dem Absorptionsquerschnitt, der Quantenausbeute für die Dissoziation und dem Strahlungsfeld, dem das Molekül ausgesetzt ist.

Neben den „interstellaren“ Molekülen CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>CO, OCS und NH<sub>3</sub> wurden auch einige andere Moleküle, deren Existenz zwar vermutet wird, bis heute aber nicht bestätigt werden konnte, in die Rechnung einbezogen.

Im Wellenlängenbereich oberhalb 912 Å ist für alle Moleküle mit Ausnahme von CO die Quantenausbeute  $\Phi$  für die Photo-dissoziation  $\approx 1$ . CO hat mit 11.1 eV  $\approx 1115\text{ Å}$  die höchste Dissoziationsenergie. Bei höheren Dichten kann auch bei Wellenlängen oberhalb 1115 Å Dissoziation auftreten. Da die Dissoziation hier jedoch im Stoß mit angeregten Molekülen erfolgt, ist dieser Schritt unter den interstellaren Verhältnissen vernachlässigbar. Im Wellenlängenbereich zwischen 1115 und 912 Å wurden keine Laboruntersuchungen durchgeführt, so daß die Frage nach der Dissoziationswahrscheinlichkeit von CO im interstellaren Raum nicht hinreichend beantwortet werden kann.

Aus den Rechnungen von Stief ergibt sich, daß für alle untersuchten Moleküle die Lebensdauern in staubfreien Regionen unter 100 Jahren liegen. In Abbildung 3 sind die Lebensdauern für einige Moleküle als Funktion der Extinktion in der Wolke und damit als Funktion der Staubbüchtheit eingezeichnet. Wegen der Unsicherheit bei der Bestimmung der Quantenausbeute für die Dissoziation von Kohlenmonoxid ist die Lebensdauer für zwei Werte ( $\Phi = 0.1$ ;  $\Phi = 1.0$ ) berechnet worden.

[\*] Neuere Versuche zeigen, daß die Bildungsreaktion auch bei 65°K abläuft.

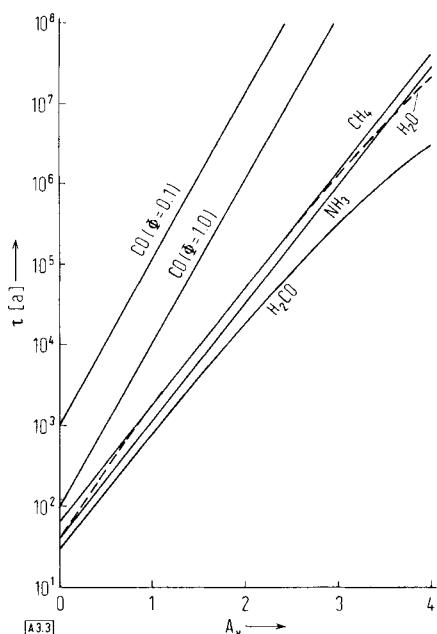


Abb. 3. Berechnete Lebensdauern  $\tau$  einiger Moleküle als Funktion der Staubdichte, ausgedrückt durch die Extinktion im Sichtbaren,  $A_v$ ;  $\Phi$  = Quantenausbeute (nach Stief [14]).

Die Tatsache, daß in staubfreien Regionen die Lebensdauern unter 100 Jahren liegen, hat eine unmittelbare Konsequenz für die Bildung der Moleküle. In dieser – für astronomische Verhältnisse – sehr kurzen Zeitspanne können die Moleküle nur einen Weg zurücklegen, der wesentlich kürzer ist als der Abstand zweier Wolken. Daraus folgt, daß die Moleküle nur in den Wolken gebildet werden können, in denen sie auch beobachtet werden. Die bereits erwähnte Möglichkeit, daß die Moleküle an anderen Orten entstanden sind, ist damit ausgeschlossen.

### 3. Ein Modell zur Bildung und Verteilung von Molekülen in Staubwolken

Wegen der unbekannten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Staubteilchen ist es natürlich schwierig, Vorstellungen über die Molekülbildung zu diskutieren. Eine weitere Schwierigkeit ist, daß man über die chemische Zusammensetzung der Adsorptionsschicht keine genauen Aussagen machen kann. Nimmt man an, daß die ursprüngliche Belegung die kosmischen Häufigkeiten der Elemente widerspiegelt, so kann sich die Zusammensetzung in unvorhersehbarer Weise ändern, sobald eine Reaktion einsetzt und Radikale an der Oberfläche vorliegen. Haben die Staubteilchen auch katalytische Eigenschaften, so können möglicherweise bestimmte Reaktionen bevorzugt ablaufen und die Zusammensetzung der Adsorptionsschicht drastisch ändern.

Um jedoch trotz dieser Schwierigkeiten abzuschätzen, ob die oben beschriebenen photokatalytischen Reaktionen imstande sind, Moleküldichten zu erzeugen, wie sie im interstellaren Raum beobachtet werden, kann man folgendes annehmen<sup>[15]</sup>: Die Oberfläche der Staubteilchen sei vollständig mit „reaktionsfähigen Teilchen“ belegt. Auf die Oberfläche treffe ein Photonenstrom, der aus der Strahlungsdichte berechnet werden kann. Gegenüber der Strahlung außerhalb der Wolke sei der Photonenstrom durch den Staub um den Faktor  $10^3$

abgeschwächt. Dieser Abschwächung entspricht eine Staubdichte von  $10^{-10} \text{ cm}^{-3}$ . Der Staubdurchmesser sei  $0.1 \mu\text{m}$ . Als Wirkungsquerschnitt für die Bildung und Desorption wird ein mittlerer Wert von  $10^{-18} \text{ cm}^2$  angesetzt. Die mittlere Lebensdauer  $\tau$  bei einer Abschwächung von  $10^3$  liegt bei  $10^{13} \text{ s}$ <sup>[13]</sup>.

Bei  $\approx 10^{15}$  adsorbierten Teilchen pro  $\text{cm}^2$  Stauboberfläche und einem Photonenstrom (im Bereich von 2000 bis 3000 Å) von  $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  ergibt sich damit eine mittlere stationäre Moleküldichte von etwa  $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$ , oder, bei einem Wolkendurchmesser von  $10^{19} \text{ cm}$  (ca. 10 Lichtjahre), eine Flächendichte von  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Ein Vergleich mit Tabelle 2 zeigt, daß dieser Wert etwa der mittleren Moleküldichte der vielatomigen Moleküle entspricht.

Da die Bildung von Molekülen in photokatalytischen Reaktionen bei größeren Wellenlängen erfolgt als die Photodissoziation in der Gasphase, läßt sich ein qualitatives Bild von der Verteilung der Moleküle in Staubwolken entwerfen, wie es Abbildung 4 zeigt.

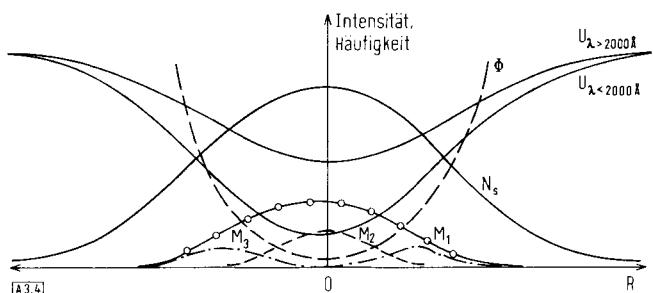


Abb. 4. Modellmäßige Verteilung der Moleküle  $M_1$ ,  $M_2$  und  $M_3$  in einer Staubwolke.  $N_s$  = Staubdichte,  $U_\lambda$  = Strahlungsdichte,  $\Phi$  = Quantenausbeute für die Photodissoziation,  $R$  = Abstand vom Zentrum der Wolke.

Hier ist für die Form der Staubwolke eine Gauß-Verteilung angenommen; die Überlegungen gelten jedoch auch für jede andere Verteilung. Die Unterteilung der Strahlungsdichte in  $U_{\lambda < 2000 \text{ Å}}$  und  $U_{\lambda > 2000 \text{ Å}}$  trägt der Tatsache Rechnung, daß die kurzwellige ultraviolette Strahlung wesentlich stärker abgeschwächt wird als der längerwellige Anteil. Da die Molekülbildung direkt proportional der Staubdichte ist, erwartet man im Zentrum der Wolke, oder, bei unregelmäßiger Staubverteilung, am Ort der höchsten Staubkonzentration, die größten Moleküldichten. Dieser Fall ist für die Moleküle  $M_1$  und  $M_2$  eingezeichnet. Für  $\sigma_1 > \sigma_2$  (Wirkungsquerschnitt für die Bildung der Moleküle  $M_1$  bzw.  $M_2$ ) bei gleicher Wellenlängenabhängigkeit ergibt sich für  $M_1$  eine größere Häufigkeit als für  $M_2$ . Werden für eine Bildungsreaktion höhere Photonenenergien benötigt, so verlagert sich das Maximum in eine Region, in die die entsprechende Strahlung noch mit genügender Intensität eindringt. Wegen der geringeren Staubkonzentration und der höheren Dissoziationswahrscheinlichkeit sind hier entsprechend niedrigere Moleküldichten zu erwarten.  $M_3$  zeigt ein solches Verhalten. Die räumliche Ausdehnung der Molekülwolken ist begrenzt durch die Photodissoziation, die ihrerseits wiederum eine Funktion der Staubdichte ist. Die in Abbildung 4 mit  $\Phi$  bezeichnete Kurve ist die integrale Quantenausbeute, die in staubfreien Regionen den Wert 1 erreicht.

Verteilungen dieser Art, daß also mehrere Molekülarten im Innern von Wolken vermischt sind, die einzelnen Molekülarten

jedoch verschieden große Gebiete einnehmen, werden tatsächlich beobachtet.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Es gilt heute als sicher, daß vielatomige interstellare Moleküle an der Oberfläche von Staubteilchen gebildet werden. Unklarheit herrscht allerdings noch darüber, welche Reaktionen für die Bildung verantwortlich sind. Im oben beschriebenen Modell wurde versucht zu zeigen, daß sich anhand experimenteller Ergebnisse – die, wie die Wirkungsquerschnitte, in Laborversuchen gewonnen wurden, oder die, wie beispielsweise die Strahlungsdichte und die Staubteilchengröße, aus astronomischen Beobachtungen stammen – ein wirksamer Beitrag von photokatalytischen Reaktionen zur Molekülproduktion ableiten läßt.

Die Laborversuche haben ergeben, daß neben den im interstellaren Raum beobachteten Molekülen eine Vielzahl weiterer Moleküle und Radikale entstehen. So vermutet man auch im interstellaren Raum Moleküle wie C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> oder CO<sub>2</sub>, die mit radioastronomischen Methoden überhaupt nicht oder nur unter großen Schwierigkeiten nachzuweisen sind. Bei einer Gesamtbilanz der chemischen Reaktionen im interstellaren Raum müßten diese Moleküle natürlich auch erfaßt werden. Aus dem gleichen Grund scheint eine strukturelle Auslese, wie man sie aus Tabelle 2 ablesen könnte, rein zufällig.

Zum tieferen Verständnis der physikalisch-chemischen Verhältnisse im interstellaren Raum sind sowohl weitere umfangreiche radioastronomische Untersuchungen als auch Laborversuche erforderlich. Diese können eine wertvolle Ergänzung der radioastronomischen Beobachtungen darstellen, da sich in Simulationsversuchen beispielsweise die Frage nach der chemischen Zusammensetzung des interstellaren Staubes klären ließe oder die Frage, warum NO nicht als interstellares Molekül beobachtet wird, beantwortet werden könnte.

#### 5. Nachtrag<sup>[\*]</sup>

Da die Beobachtung und Erforschung interstellarer Moleküle ein sehr junger Zweig der naturwissenschaftlichen Forschung ist, ist es nicht verwunderlich, daß seit der Fertigstellung des Manuskripts im Mai 1973 eine Fülle weiterer Arbeiten auf diesem Gebiet erschienen ist. Zwei davon sollen hier erwähnt werden. In einem Übersichtsartikel hat McNally<sup>[16]</sup> die zur Zeit diskutierten Bildungs- und Destruktionsmechanismen

[\*] Anmerkung bei der Korrektur (17. Mai 1974).

beschrieben. Ein spezielles Modell für sehr dichte Staubwolken wird von Herbst und Klemperer<sup>[17]</sup> diskutiert. In diesen dichten Wolken liegt der Wasserstoff vollständig in molekularer Form vor. Die Dichte wird mit  $10^4 \text{ cm}^{-3} < N_{\text{H}_2} < 10^6 \text{ cm}^{-3}$  angegeben. Da optische Strahlung bei diesen Dichten nur in die äußersten Schichten eindringen kann, wird als Energiequelle die kosmische Strahlung im Bereich von etwa 100 MeV diskutiert. Insgesamt werden ca. 100 homogene Gasphasenreaktionen untersucht, die die Bildung von Molekülen wie H<sub>2</sub>O, HCN, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>CO auf verschiedenen Reaktionswegen erklären. Das Modell erlaubt ebenfalls eine Abschätzung der Zeit, die notwendig ist, bis sich für die Molekülarten ein stationärer Zustand eingestellt hat. Der Staub spielt in diesem Modell eine wesentliche Rolle, da molekularer Wasserstoff am Primärschritt dieser Reaktionen beteiligt ist. Die Bildung von molekularem Wasserstoff kann jedoch nur durch eine Oberflächenreaktion erklärt werden.

*Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Moesta, Saarbrücken, für zahlreiche Anregungen und Diskussionen. Dank gebührt auch den Herren Prof. Dr. P. G. Mezger und Dr. G. Winnewisser, Bonn, für klärende Diskussionen der radioastronomischen Zusammenhänge. – Die experimentellen Arbeiten wurden mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, worauf ebenfalls dankend hingewiesen wird.*

Eingegangen am 23. Mai 1973 [A 3]

- [1] G. Winnewisser, P. G. Mezger u. H. D. Breuer: Cosmochemistry. Springer, Berlin 1973, im Druck.
- [2] N. J. Woolf, Proc. IAU Symp. No. 52, Albany, N. Y. 1972, im Druck.
- [3] H. J. Habing, Bull. Astron. Inst. Neth. 19, 421 (1968).
- [4] A. N. Witt, Proc. IAU Symp. No. 52, Albany, N. Y. 1972, im Druck.
- [5] W. S. Adams, Astrophys. J. 93, 11 (1941).
- [6] P. M. Solomon u. W. Klemperer, Astrophys. J. 178, 389 (1971).
- [7] G. H. Herbig, Z. Astrophys. 68, 243 (1968).
- [8] C. Sagan, Nature 238, 77 (1972).
- [9] E. Anders, Proc. Symp. Interstellar Molecules, Charlottesville, Va. 1971, im Druck.
- [10] A. Dalgarno u. R. A. McRay, Astrophys. J. 181, 95 (1973).
- [11] W. D. Watson u. E. E. Salpeter, Astrophys. J. 174, 321 (1972).
- [12] J. S. Hubbard, J. P. Hardy u. N. H. Horowitz, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 68, 574 (1971).
- [13] a) H. Moesta u. H. D. Breuer, Naturwissenschaften 57, 38 (1970); b) H. D. Breuer, H. Moesta u. N. Trappen, ibid. 57, 452, 453 (1970).
- [14] L. J. Stief, Mol. Photochem. 4, 152 (1972).
- [15] H. D. Breuer u. H. Moesta in C. de Jager: Highlights of Astronomy. D. Reidel, Dordrecht 1971, S. 432; H. D. Breuer, Proc. Symp. Interstellar Molecules. Charlottesville, Va. 1971, im Druck; Habilitationsschrift, Universität Saarbrücken 1971; Proc. IAU Symp. Nr. 52, Albany, N. Y. 1972, im Druck.
- [16] D. McNally, Advan. At. Mol. Phys. 8, 1 (1972).
- [17] E. Herbst u. W. Klemperer, Astrophys. J. 185, 505 (1973).