

Die Chemie des interstellaren Raumes

Von Eric Herbst *

Während der letzten zehn bis zwanzig Jahre entdeckten Radioastronomen nahezu hundert chemische Verbindungen im Raum zwischen den Sternen, speziell in den interstellaren Wolken, die aus riesigen Ansammlungen von Gas und Staub bestehen. Die Beobachtung dieser großen Zahl von Verbindungen im Gaszustand, nachgewiesen vorzugsweise durch die charakteristischen Rotationsspektren, liefert dem Astronomen detaillierte Informationen über die physikalischen Bedingungen in den interstellaren Wolken. Dem Chemiker gibt sie eine Vorstellung über mögliche Syntheseprozesse unter den scheinbar ungünstigen Bedingungen von tiefer Temperatur und niedriger Dichte. Die Moleküle sind zum größten Teil organischer Natur; neben stabilen, im Laboratorium wohlbekannten Spezies kommen auch Spezies vor, die unter irdischen Bedingungen instabil sind, auch Radikale und Molekülionen. Die Staubpartikel sind viel schlechter charakterisiert als der Gasanteil der interstellaren Wolken. Diese Partikel von Submikrometergröße dürften Kerne aus Silicaten und kohlenstoffhaltigen Materialien haben, die von Ablagerungen wie Eis, festem Ammoniak und festem Methan umgeben sind. Außerdem gibt es Hinweise auf polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. Einer der interessantesten Aspekte der interstellaren Chemie ist die Frage nach dem Wo und Wie der Synthese der Moleküle. Es ist gesichert, daß die Moleküle dort synthetisiert werden, wo wir sie beobachten. Daher kann man davon ausgehen, daß die meisten von ihnen durch einfache Gasphasenreaktionen erzeugt und auch wieder zerstört werden. Mit wachsendem Verständnis der chemischen Prozesse in interstellaren Wolken scheint es möglich, über die Maximalgröße der Moleküle in ihnen und über die Existenz einer Beziehung zwischen interstellarer Chemie und dem Beginn des irdischen Lebens zu spekulieren.

1. Einführung

Wenn auch die Existenz von Planeten außerhalb des Sonnensystems noch zweifelsfrei bewiesen werden muß, ist die Organische Chemie im Universum doch nachweislich weitverbreitet. Fast hundert molekulare Spezies sowohl organischer als auch anorganischer Natur mit bis zu dreizehn und möglicherweise auch viel mehr Atomen wurden zwischen den Sternen in den interstellaren Wolken entdeckt. Diese interstellaren Wolken sind riesige Agglomerationen von Gas und staubähnlichen Partikeln, die einen signifikanten Teil des interstellaren Raumes einnehmen. Die größten interstellaren Wolken haben eine lineare Ausdehnung von mehr als 100 Lichtjahren. Da sie nicht heiß genug sind, um wie die Sterne sichtbares Licht zu emittieren, fallen sie bei einem Blick zum nächtlichen Himmel nicht sogleich auf. Für den geschulten Beobachter ist kalte interstellare Materie jedoch erkennbar, da sie das Licht von weiter entfernten Sternen streut und absorbiert, so daß schwarze Gebiete am Himmel resultieren. Interstellare Wolken bestehen zwar hauptsächlich aus gasförmigen Komponenten und nur zu etwa 1 % aus Materie in Partikelform, doch wird die Auslöschung des Sternenlichts durch diese Partikel bewirkt, da Staubteilchen sehr viel stärker mit sichtbarer Strahlung wechselwirken als Atome und Moleküle in der Gasphase.

Nicht alle interstellaren Wolken enthalten ausreichend Materie, um das Licht von Hintergrundsternen völlig auszulöschen; es gibt einige, die von sichtbarer Strahlung durchdrungen werden. Das Gas dieser als „diffus“ bezeichneten Wolken kann durch Absorptionsspektroskopie im optischen und im ultravioletten Bereich (UV/VIS) untersucht werden.

Diese Technik wurde auch als erste zum Studium des interstellaren Mediums verwendet. Die Existenz der interstellaren Radikale CH, CH⁺ und CN ist seit etwa fünfzig Jahren dank dieser Technik bekannt; ein Bericht über die damalige Identifizierung dieser Spezies ist in *Herzbergs* Buch über zweiatomige Moleküle zu finden^[1]. Das Gas diffuser Wolken erweist sich als überwiegend atomar, da die Teilchendichte sehr niedrig ist und die durchdringende Strahlung von Sternen etwa vorhandene Moleküle in – astronomisch gesehen – sehr kurzer Zeit durch Photodissoziation zerstören kann. In diffusen Wolken konnten bisher nur zweiatomige Moleküle wie H₂, CO, OH und C₂ durch UV/VIS-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Ganz anders ist es bei Wolken, die genügend Materie enthalten, um die Strahlung der Sterne abzuschirmen. Solche als „dicht“ bezeichneten Wolken können nur bei längeren Wellenlängen untersucht werden, die nicht von den winzigen Staubteilchen verschluckt werden. Der weitaus größte Teil der Studien an dichten interstellaren Wolken wurde bis heute von Radioastronomen durchgeführt. Der Begriff „Radioastronomie“ ist eine von Astronomen verwendete, etwas irreführende Bezeichnung für Untersuchungen bei Wellenlängen unterhalb des Infrarotbereiches, umfaßt also auch Mikrowellen, Millimeter- und sogar Submillimeterwellen. Radioastronomie kann vom Boden aus betrieben werden, da die Erdatmosphäre in diesem Spektralbereich relativ durchlässig ist, während die Infrarotastronomie durch die Absorptionen des atmosphärischen Wasserdampfs stark behindert ist. Die geplante Verwendung von Satelliten zur hochauflösenden IR-Spektroskopie wird die Infrarotastronomen in die Lage versetzen, dichte interstellare Wolken sehr viel detaillierter zu untersuchen, als dies bisher möglich war.

Die Temperatur in den meisten Regionen der dichten interstellaren Wolken ist ziemlich niedrig ($10 < T < 70\text{K}$), und

[*] Prof. Dr. E. Herbst
Department of Physics, Duke University
Durham, NC 27706 (USA)

diese Regionen emittieren nur die sogenannten „Radio“-Wellenlängen. Die Emission ist weit überwiegend diskret und leitet sich von Rotationsübergängen der Gasmoleküle her. Eine schwache, kontinuierliche Emission resultiert aus der kosmischen Hintergrundstrahlung und der Schwarzkörperstrahlung der Staubeilchen^[2]. Ein Emissionsspektrum des gut erforschten Orionnebels im Millimeterwellengebiet des elektromagnetischen Spektrums ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Obwohl so gut wie alle Linien des hochaufgelösten Spektrums in Abbildung 1 zugeordnet werden konnten, ließ sich hier aus Platzgründen nur eine begrenzte Zahl von Molekülen eintragen. Es gibt auch einige kontinuierliche Radioquellen in unserer und anderen Galaxien. Befindet sich nun zufälligerweise eine interstellare Wolke zwischen der Erde und einer solchen Quelle, kann auch Absorptionsspektroskopie betrieben werden. Wenn auch aus den meisten Teilen von dichten interstellaren Wolken keine IR-Strahlung emittiert wird, sind diese Wolken doch die Stätten der Sternentstehung, da Gas und Staub in lokalisierten Bereichen langsam in sich zusammenstürzen und sich dadurch so weit aufheizen, daß Kernfusionsprozesse in Gang kommen. In der Umgebung von neu entstandenen Sternen und in Gebieten, in denen gerade neue Sterne entstehen, emittieren heiße Staubpartikel ein Kontinuum im Infrarot, welches als Strahlungsquelle für Absorptionsspektroskopie an Molekülen in kälteren Bereichen im Vordergrund dienen kann. Obwohl diese IR-Technik bei interstellaren Wolken bisher nicht zu Spektren mit gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis geführt hat, ist sie erfolgreich eingesetzt worden, um ausgewählte circumstellare Wolken in der Umgebung von entwickelten (alten) Sternen zu erforschen. In der am besten untersuchten circumstellaren Wolke (IRC+10216) wurde eine signifikante Zahl von Molekülen sowohl durch Emission im Radiowellenbereich als auch durch Absorption im Infrarot nachgewiesen^[3].

Aus Spektren, wie sie in Abbildung 1 gezeigt sind, läßt sich viel über interstellare Wolken lernen. Die Identifizierung von Molekülen gelingt oftmals durch Vergleich der interstellaren Spektren mit den von Spektroskopikern im Laboratorium erhaltenen Spektren. Ein beträchtlicher Anteil der interstellaren Moleküle sind jedoch äußerst ungewöhnliche Radikale und Molekülionen. Sie wurden zunächst versuchsweise durch ihre interstellaren Rotationsspektren identifiziert, denn die Frequenzen von Rotationsübergängen sind in besonderem Maße charakteristisch für eine Molekülstruktur. In den meisten Fällen wurde diese Zuordnung durch nachfolgende Laborexperimente gesichert. Neben der Identifizierung der

Moleküle ermöglicht die Analyse von interstellaren Spektrallinien die Bestimmung relativer Konzentrationen oder „Häufigkeiten“ der Moleküle und ihrer Temperaturen^[4]. Da aufgrund der niedrigen Teilchendichten kein Gleichgewicht herrscht, müssen die Temperaturen der Moleküle nicht gleich sein. Die abgeleiteten Temperaturen sind jedoch außerhalb der Regionen der Sternentstehung ziemlich niedrig. In den „dunklen“ Wolken, in denen nur selten neue Sterne entstehen, werden typischerweise Temperaturen um 10 K erhalten. Demgegenüber liegen in den „riesigen“ Molekülwolken, in denen die Sternentstehung eine größere Rolle spielt, die Durchschnittstemperaturen in der Größenordnung von 70 K. Der Orionnebel ist das am besten untersuchte Beispiel für solch ein System. In Sternentstehungsgebieten können Emissionen von hoch angeregten Zuständen auftreten; außerdem sind Maser-Emissionen nicht ungewöhnlich^[5]. Schließlich deutet das Auftreten bestimmter Merkmale im Emissionsspektrum auf eine minimale Durchschnittsdichte der Gasphase hin, da die Wahrscheinlichkeit für eine Stoßanregung höherer Rotationszustände der Moleküle mindestens der Emissionsrate des jeweiligen Überganges entsprechen muß. Die so abgeleiteten Teilchendichten in dichten interstellaren Wolken reichen von 10^3 bis etwa 10^5 Molekülen pro cm^3 in der Nähe des Wolkenzentrums; in Sternentstehungsgebieten können noch viel höhere Teilchendichten verzeichnet werden. Wenn auch diese Gasdichten, verglichen mit der Dichte der Atmosphäre am Erdboden, extrem niedrig sind, führen die riesigen Ausmaße der interstellaren Wolken doch zu gigantischen Massen bis hin zu vielleicht einer Million Sonnenmassen ($1 M_\odot = 1.991 \times 10^{30}$ kg).

Während die Gasphase der interstellaren Wolken durch spektroskopische Studien gut charakterisiert ist, kann dies von den Staubpartikeln nicht gesagt werden. Aufgrund der sehr wenigen verfügbaren Informationen wird üblicherweise angenommen, daß die Staubeilchen eine typische Größe von 0.1 μm haben und aus einem harten Kern (z. B. Silicaten) bestehen, der von Ablagerungen aus dem interstellaren Gas umhüllt ist. Beweise hierfür leiten sich hauptsächlich aus der Streuung von sichtbarem Licht, einer breiten Resonanz im UV in den diffusen Wolken und von breiten Strukturen im IR-Spektrum her, die mit fundamentalen Vibrationsübergängen übereinstimmen^[6]. Kürzlich wurde eine Serie unbekannter, breiter IR-Emissionslinien von warmen Bereichen im interstellaren Medium unter Vorbehalt als Fluoreszenz großer aromatischer Moleküle identifiziert. Diese absorbieren UV-Strahlung von benachbarten Sternen und strahlen sie im Infrarot wieder aus^[7]. Diese Zuordnung stützt sich auf



Eric Herbst, 1946 in Brooklyn, New York, geboren, studierte an der University of Rochester und promovierte 1972 an der Harvard University bei Professor William Klemperer in Chemie. Gegen Ende der experimentellen Arbeit für seine Dissertation begann sich Herbst wie sein Doktorvater für molekulare Astronomie zu interessieren. Nach einer Forschungstätigkeit als Postdoc bei Professor Klemperer wechselte er wieder als Postdoc zu Professor Carl Lineberger an das Joint Institute for Laboratory Astrophysics, University of Colorado, wo er sich mit Laserionenspektroskopie befaßte. Anschließend lehrte er sechs Jahre Chemie am College of William and Mary in Williamsburg, Virginia, und ging dann 1980 als Physikprofessor an die Duke University, Durham, North Carolina. Seine Interessen verteilen sich auf molekulare Astronomie und Millimeterwellen-Spektroskopie. Von 1988 bis 1989 hielt sich Herbst auf Einladung der Alexander-von-Humboldt-Stiftung an der Universität Köln auf.

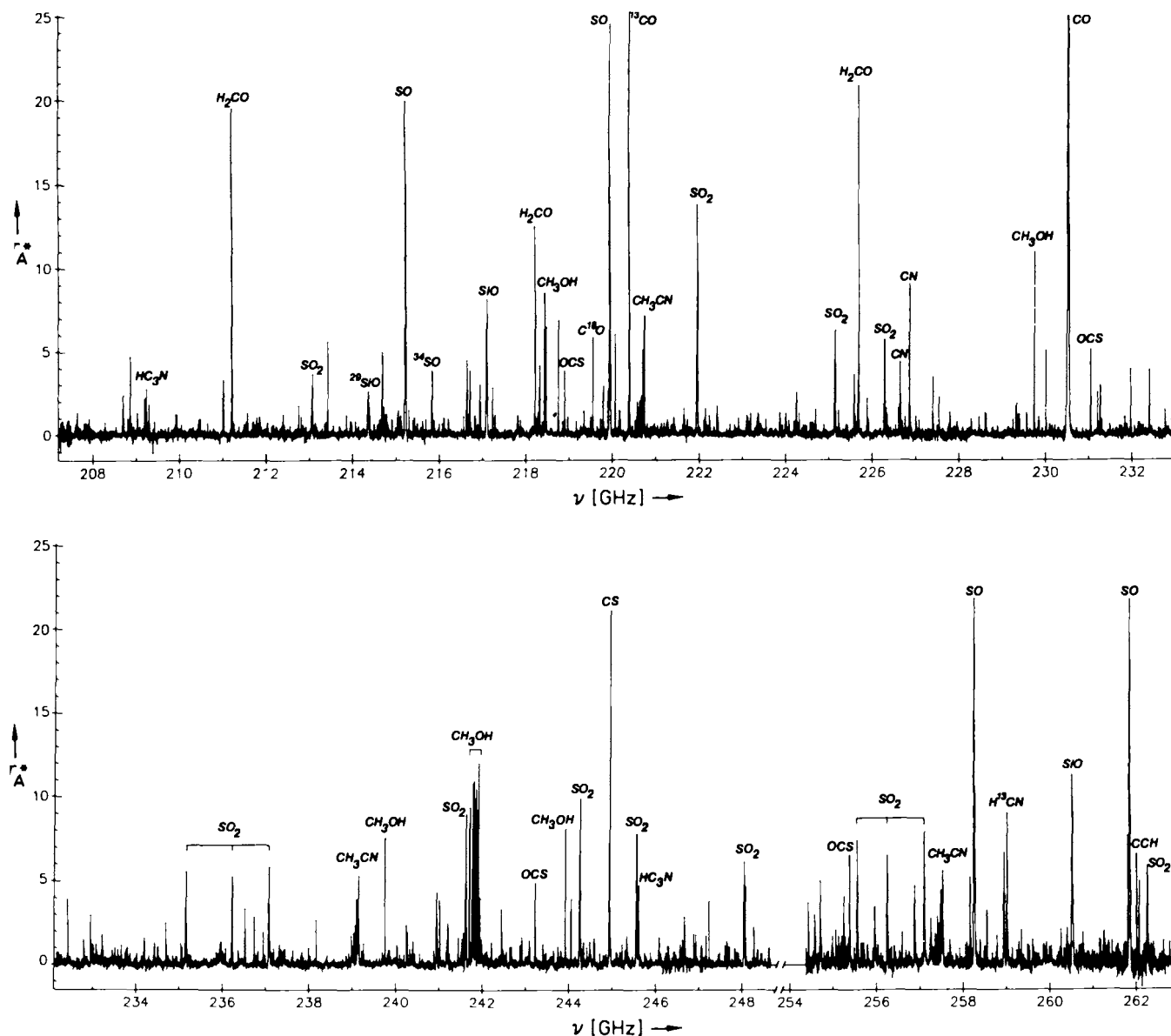


Abb. 1. Millimeterwellenspektrum des Orionnebels in Blickrichtung auf die Kleinmann-Low-Region. Es sind Rotationsübergänge einer Vielzahl von Molekülen zu erkennen (nach [69]). ν = Frequenz, T_A^* = „Antennentemperatur“.

eine Analyse von funktionellen Gruppen und auf Vergleiche mit Absorptionsspektren aus dem Laboratorium. Die Intensitäten und Linienbreiten deuten eher auf große Einzelmoleküle mit möglicherweise etwa 50 Kohlenstoffatomen hin als auf graphitische Partikel. Solche Verbindungen sind als polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH, „polycyclic aromatic hydrocarbons“) bekannt. Sie sind ziemlich stabil gegen UV-Bestrahlung und werden auch nicht schnell durch die UV-Photonen zerstört; dies dürfte zu der IR-Fluoreszenz führen, die für solche Verbindungen charakteristisch ist. Obgleich diese Zuordnung sinnvoll erscheint, sind weitere Fortschritte erst möglich, wenn die Effektivität des vorgeschlagenen Mechanismus zur IR-Emission durch Laboruntersuchungen geklärt ist. Daneben wurde eine Reihe ungeklärter, unscharfer Strukturen in Spektren von diffusen interstellaren Wolken auf PAHs zurückgeführt^[8].

Fast 90 interstellare Verbindungen, die durch hochaufgelöste Spektren entdeckt wurden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Zusätzlich wurde von vielen dieser Spezies mehr als

Tabelle 1. Interstellare (und circumstellare) Verbindungen. Mit einem Sternchen markierte Spezies wurden nur in der Umgebung von Sternen nachgewiesen. Ein Fragezeichen bedeutet vorläufige Zuordnung.

H ₂	H ₂ O	NH ₃	HCOOH	HCOOCH ₃
CH	H ₂ S	H ₂ CO	HCCCN	CH ₃ CCCN
CH ⁺	HCN	H ₂ CS	C ₄ H	
OH	HNC	C ₂ H ₂	C ₄ Si [*]	C ₂ H ₃ OH
HCl	HCO ⁺	HCNH ⁺	C ₅ [*]	CH ₃ OCH ₃
C ₂	HOC ⁺ (?)	CCCH		CH ₃ CCCCH
CN	H ₂ D ⁺ (?)	c-CCCH	C ₂ H ₄ [*]	CH ₃ CH ₂ CN
NO	HN ₂ ⁺	HNCO	CH ₃ OH	HC ₇ N
CO	HCO	HOCO ⁺	CH ₃ SH	
CS	CCH	HNCS	HCONH ₂	CH ₃ COCH ₃
SiO	HNO	CCCN	HC ₂ CHO	CH ₃ C ₃ N (?)
NS	HCS ⁺	CCCO	CH ₃ CN	
SO	CCC ⁺	CCCS	CH ₃ NC	HC ₉ N
SO ⁺	SO ₂		C ₃ H	
SiS	SiC ₂ [*]	CH ₄ [*]		HC ₁₁ N
SiC ⁺	CCS	SiH ₄ [*]	CH ₃ NH ₂	
PN	OCS	H ₂ CNH	CH ₃ CCH	
NaCl [*]		H ₂ NCN	CH ₃ CHO	
AlCl [*]		c-C ₃ H ₂	C ₂ H ₃ CN	
KCl [*]		CH ₂ CO	C ₆ H	
KF (?) [*]		CH ₂ CN	HC ₅ N	

ein Isotopomer nachgewiesen; dabei war der Austausch von H durch D und von ^{12}C durch ^{13}C am häufigsten. Die meisten dieser Moleküle wurden durch radioastronomische Spektren in dichten interstellaren Wolken registriert, doch wurden auch UV/VIS-spektroskopische Bestimmungen in diffusen Wolken und IR-Beobachtungen circumstellarer Quellen berücksichtigt. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sind viele der Moleküle in der Tat organische Standardmoleküle – das komplizierteste ist $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_5\text{CN}$, ein lineares ungesättigtes Nitril (Undeca-2,4,6,8,10-pentainnitril). Außerdem wurde bisher auch eine beträchtliche Zahl von Molekülonen identifiziert. Nach der Entdeckung des HCO^\oplus -Ions wurden in den Laboratorien große Anstrengungen in der IR- und Mikrowellenspektroskopie von Molekülonen unternommen. Die Entdeckungsgeschichte von HCO^\oplus ist recht interessant. Der ursprüngliche Nachweis einer einzelnen Linie bei 89.190 GHz (von den Entdeckern als „X-ogen“ bezeichnet) veranlaßte meinen Doktorvater Professor *William Klemperer* an der Harvard University, HCO^\oplus als Verursacher der Linie vorzuschlagen. Dieser Vorschlag basierte auf geschätzten Bindungslängen (einigermaßen korrekt) und auf einigen chemischen Argumenten (nicht korrekt)^[9]. Dieser erste Vorschlag, in einigen Kreisen belächelt, wurde in zweifacher Hinsicht durch den späteren Nachweis der analogen Linie von $\text{H}^{13}\text{CO}^\oplus$ im interstellaren Medium^[10] und von *Woods et al.*^[11] im Laboratorium bestätigt.

Neben Molekülonen wurden zahlreiche kohlenstoffhaltige Radikale im interstellaren Raum entdeckt. Die häufigsten dieser Spezies sind lineare C_nH -Radikale, das heißt Alkine, denen ein Wasserstoffatom fehlt. Ebenfalls nicht selten sind die linearen schwefelhaltigen Radikale CCS und CCCS sowie das lineare siliciumhaltige Radikal CCCCSi. Als ungewöhnliche Ringverbindung ist neben Cyclopropenyliden ($\text{c-C}_3\text{H}_2$) und SiC_2 auch ein metastabiles cyclisches C_3H zu nennen, dessen Energie höher als die der linearen Spezies liegt. Eine ebenfalls häufige metastabile Spezies ist HNC. Obwohl diese Moleküle dem irdischen Chemiker reichlich bizarr erscheinen mögen, ist ihre Existenz im Weltraum zweifelsfrei belegt und verdeutlicht damit die Unterschiede in den physikalischen Bedingungen zwischen interstellarer und irdischer Umgebung.

Wie groß sind nun die relativen Konzentrationen der Moleküle in dichten interstellaren Wolken? Die bei weitem häufigste Spezies ist das H_2 -Molekül; es ist so viel häufiger als alle anderen Moleküle, daß seine Häufigkeit mit der Gasdichte gleichgesetzt werden kann. Molekularer Wasserstoff hat kein permanentes elektrisches Dipolmoment und ergibt somit auch kein starkes Rotationsspektrum. Da jedoch ausreichende Mengen von H_2 vorhanden sind, konnten seine schwachen molekularen Quadrupolübergänge identifiziert werden. Daneben wurde sein UV-Spektrum in diffusen Wolken beobachtet, was auch für diese Quellen einen signifikanten Beitrag von H_2 zur Gesamtgasdichte ausweist. Das zweithäufigste Molekül ist Kohlenmonoxid mit einer relativen Konzentration von 1×10^{-4} bezogen auf H_2 (d.h. $[\text{CO}] = 1 \times 10^{-4}[\text{H}_2]$). Im folgenden beschreibt der Begriff relative Konzentration immer den Bruchteil der Konzentration bezüglich der Konzentration des H_2 -Moleküls (F. A., „fractional abundance“). Alle komplizierteren Moleküle haben noch niedrigere relative Konzentrationen, die etwas von der beobachteten Quelle abhängen. Relative Konzentrationen für die gut untersuchte Quelle TMC-1 („Taurus

Molecular Cloud 1“) im Sternbild Stier sind in Tabelle 2 angegeben. Obwohl die organischen Moleküle niedrige relative Konzentrationen haben, bedingen die riesigen Gesamtmassen der interstellaren Wolken, daß die Absolutmenge solcher Substanzen sehr viel größer als die Menge organischer Materie auf der Erde ist. Die niedrige relative Konzentration von HCO^\oplus , dem häufigsten bisher detektierten Molekülon, belegt die überwiegend neutrale Zusammensetzung der Wolken.

Tabelle 2. Relative Konzentrationen ausgewählter Moleküle in TMC-1 [a].

Molekül	rel. Konz. beob.	ber.[b]	Molekül	rel. Konz. beob.	ber.[b]
CO	8(-5)	8(-5)	CH	2(-8)	1(-8)
OH	3(-7)	2(-8)	C_2	5(-8)	2(-8)
C_2H	8(-8)	7(-8)	C_3H	5(-10)	5(-8)
C_4H	2(-8)	1(-7)	C_5H	4(-10)	6(-9)
C_6H	1(-9)	3(-9)	$\text{c-C}_3\text{H}_2$	2(-8)	3(-8)
CH_3CCH	6(-9)	2(-10)	$\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}$	2(-9)	4(-9)
CN	3(-8)	7(-8)	HCN	2(-8)	1(-7)
HNC	2(-8)	6(-8)	CH_3CN	1(-9)	6(-9)
C_3N	1(-9)	1(-8)	HC_3N	6(-9)	3(-8)
HC_5N	3(-9)	5(-9)	HC_7N	1(-9)	7(-10)
HC_9N	3(-10)	1(-10)	HC_{11}N	1(-10)	–
$\text{CH}_3\text{C}_3\text{N}$	5(-10)	2(-10)	NH_3	2(-8)	2(-8)
H_2CO	2(-8)	2(-7)	CH_2CO	1(-10)	5(-8)
C_3O	1(-10)	3(-11)	CH_3OH	4(-9)	4(-9)
CH_3CHO	6(-10)	4(-11)	CS	1(-8)	3(-8)
CCS	8(-9)	1(-9)	CCCS	2(-9)	4(-10)
SO	5(-9)	1(-10)	H_2S	7(-10)	6(-11)
OCS	2(-9)	3(-9)	H_2CS	4(-9)	3(-9)
HCO^\oplus	8(-9)	5(-9)	$\text{N}_2\text{H}^\oplus$	5(-10)	4(-13)
HCS^\oplus	6(-10)	5(-10)			

[a] Die relativen Konzentrationen beziehen sich auf H_2 . Der Ausdruck a(-b) bedeutet $a \times 10^{-b}$. [b] Die berechneten Werte stammen hauptsächlich aus [52b], die Werte der schwefelhaltigen Spezies aus [66].

Warum werden die interstellaren Wolken durch Wasserstoff dominiert? Im Gegensatz zur Erde, die nur ein schwaches Gravitationsfeld hat, ist das Gravitationsfeld der meisten anderen Objekte im All – seien es nun Sterne oder interstellare Wolken – stark genug, um Atome unabhängig von ihrer Masse festzuhalten. In solchen Objekten, so zeigt eine Fülle von spektroskopischen Untersuchungen, hauptsächlich an Sternen, ist Wasserstoff das dominierende Element, gefolgt von Helium als zweithäufigstem Element. Schwerere Elemente wie Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff haben um einen Faktor von etwa 10^4 niedrigere Häufigkeiten. Diese Häufigkeitsverteilung der Elemente leitet sich zum einen vom Urknall, durch den praktisch nur Wasserstoff und Helium gebildet wurden, und zum anderen von den Kernfusionsprozessen in Sternen ab, durch welche schwerere Elemente erzeugt werden. Sterbende Sterne entlassen dann diese schwereren Elemente entweder sanft oder explosionsartig wieder in das interstellare Medium, wo neue Sternengenerationen entstehen, die dann auch schwerere Elemente enthalten. Es ist interessant, daß Astronomen, deren chemische Ausbildung nur minimal sein muß, alle Elemente schwerer als Helium mit der Bezeichnung „Metall“ versehen.

Obwohl es schwierig ist, die Elementverteilung in der Gasphase dichter interstellarer Wolken zu bestimmen, da das Material hauptsächlich in molekularer Form vorliegt, ist es möglich, diesbezügliche Informationen aus der Untersuchung diffuser Wolken zu erhalten. Elementhäufigkeiten in

normalen Sternen und in der Gasphase von diffusen Wolken sind in Tabelle 3 angeführt. Die Häufigkeiten „metallischer“ Elemente in diffusen Wolken ist durch Abwanderung in die Staubpartikel verringert. Oft wird angenommen, daß die Elementhäufigkeiten in der Gasphase von dichten Wolken in diffusen Wolken bis auf „Schwermetalle“ wie Schwefel, Silicium und tatsächliche Metalle ähneln, deren Häufigkeit dort nochmals herabgesetzt ist. Astronomen sprechen vielfach von zwei Gruppen von „Schwermetall“-Häufigkeiten („hoch“ und „niedrig“), die sich um zwei Größenordnungen unterscheiden.

Tabelle 3. Elementhäufigkeiten im interstellaren Gas[a].

Element	Häufigkeit in diffusen Wolken[b]	Häufigkeit in Sternen
H	1.0	1.0
He	0.14	0.10
O	1.8(-4)	6.9(-4)
C	7.3(-5)	4.2(-4)
N	2.1(-5)	8.7(-5)
S	8.0(-6)	1.6(-5)
Si	8.0(-7)	4.5(-5)
Fe	3.0(-7)	3.2(-5)
Na	2.0(-7)	1.9(-6)
Mg	7.0(-7)	3.2(-5)

[a] Der Ausdruck a(-b) bedeutet $a \times 10^{-b}$. [b] Die Häufigkeiten sind bezogen auf die Anzahl der Atome, nicht auf Massen. Normalerweise wird angenommen, daß die Häufigkeit der Elemente S, Si, Fe, Na und Mg in dichten Wolken um zwei Größenordnungen niedriger als in diffusen Wolken ist.

Trotz unserer unsicheren Kenntnis der genauen Elementhäufigkeiten in der Gasphase dichter Wolken deutet die große Gesamthäufigkeit von Wasserstoff darauf hin, daß Wasserstoffmoleküle dominieren. Die viel kleineren Häufigkeiten von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff lassen vermuten, daß Moleküle, die diese Elemente enthalten, kleine relative Konzentrationen haben. Tatsächlich legt die relative Konzentration von CO die Vermutung nahe, daß fast der gesamte vorkommende Kohlenstoff in dieser Spezies vorliegt.

Obgleich die relativen Elementhäufigkeiten die Grenzen für die Molekülhäufigkeiten festlegen, sagen sie uns nicht, wie die Moleküle entstehen. Die chemischen Prozesse der Molekülsynthese werden im anschließenden Abschnitt diskutiert.

2. Die Bildung interstellarer Moleküle

Bevor man diskutiert, wie interstellare Moleküle synthetisiert werden, muß man fragen, wo sie entstehen. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder entstehen sie in den interstellaren Wolken, wo man sie auch beobachtet, oder sie entstehen woanders. Warum sollte man die Entstehung an einem anderen Ort in Betracht ziehen? Zunächst einmal erscheinen die physikalischen Bedingungen in dichten Wolken für die Chemie nicht besonders günstig. Die sehr niedrigen Teilchendichten bedeuten, daß Stöße zwischen Atomen und Molekülen nicht, wie unter irdischen Bedingungen, milliardenmal pro Sekunde vorkommen, sondern nur einmal pro Tag oder, je nach Dichte der Wolke, noch seltener. Hinzu kommt, daß aufgrund der niedrigen Temperaturen der bei

weitem größte Teil der Stöße nichtreaktiv sein sollte. Als zweiter Grund wäre anzuführen, daß in Sternatmosphären, insbesondere in den aufgeblähten Atmosphären älterer Sterne, höhere Teilchendichten und Temperaturen auftreten. Diese Regionen sind als Entstehungsorte der Staubeilchen bekannt, die dann in den Raum geblasen werden^[12]. Außerdem ist die Bildung von vielatomigen Molekülen in bestimmten Typen aufgeblähter stellarer Atmosphären bekannt^[13, 13]. Es ist daher verlockend anzunehmen, daß auch diese Moleküle in den Raum geblasen werden und möglicherweise das Material für interstellare Wolken liefern. Dieses Szenario kann jedoch nicht richtig sein. Obwohl es sicherlich korrekt ist, daß von älteren Sternen ausgeworfenes Gas und Staub das Ausgangsmaterial der interstellaren Wolken liefert, ist die UV-Strahlung im interstellaren Raum intensiv genug, um kleine Moleküle in Zeiträumen zu photolysieren, die äußerst kurz gegenüber der Zeit für die Reise eines Moleküls von einem Stern bis zu einer interstellaren Wolke sind^[14]. Dies bedeutet, daß das Ausgangsmaterial zur Bildung der interstellaren Wolken wahrscheinlich aus Staubeilchen, die der UV-Strahlung standhalten können, und aus Atomen besteht. Daneben könnten PAH-Moleküle groß genug sein, um der Photodissoziation durch UV-Strahlung über längere Zeiträume zu widerstehen. Trotz der augenscheinlichen Schwierigkeiten müssen kleinere, in interstellaren Wolken beobachtete Gasmoleküle sich demnach an Ort und Stelle bilden. Einmal in einer dichten Wolke entstanden, werden sie in gewissem Maße durch die Staubpartikel vor dem interstellaren UV-Strahlungsfeld abgeschirmt.

Prinzipiell gibt es zwei Typen von Prozessen zur Molekül-erzeugung aus Atomen in interstellaren Wolken: Gasphasenreaktionen und Reaktionen an der Oberfläche von Staubeilchen. Betrachten wir zunächst Gasphasenreaktionen. Wie in Abschnitt 2.2 gezeigt werden soll, können Gasphasenreaktionen zwar tatsächlich die Häufigkeiten fast aller Moleküle außerhalb von Sternentstehungsregionen erklären, doch gibt es Schwierigkeiten bei der Erklärung des ersten Schrittes der Molekülsynthese, der Bildung zweiatomiger Spezies aus ursprünglich atomarem Gas. Bei den niedrigen Drücken in interstellaren Wolken können sich zweiatomige Moleküle nur durch Zweierstöße zwischen Atomen bilden. Dreierstöße, bei denen zwei Teilchen einen intermediären Stoßkomplex („collision complex“) bilden, der dann durch einen inelastischen Stoß mit einem dritten Teilchen stabilisiert wird, treten nicht auf, obwohl sie im Laboratorium oft zu beobachten sind^[15]. Bei niedrigen Teilchendichten ist der einzige Weg zur Stabilisierung eines Stoßkomplexes die Emission von Strahlung. Dieser Prozess, bekannt als radiative Assoziation („radiative association“), ist bei Stößen zwischen Atomen allerdings ineffektiv. Insbesondere tritt radiative Assoziation zweier Wasserstoffatome zu molekularem Wasserstoff unter 10^{10} Stößen weniger als einmal auf und kann daher nicht genug H_2 produzieren, um dessen überwältigende Häufigkeit zu erklären^[2]. Auch wenn mehrere alternative Wege zur Gasphasensynthese von H_2 vorgeschlagen wurden, ist doch völlig klar, daß interstellares H_2 durch Reaktionen an der Oberfläche von Staubpartikeln entstehen muß^[16]. Die Mechanismen dieses Prozesses und anderer möglicher Reaktionen an Stauberflächen werden in Abschnitt 2.1 näher betrachtet. In dieser Diskussion wird die Möglichkeit ignoriert, daß die Staubeilchen eine Art universeller Katalysator sind (obwohl einige Astronomen

dieser Behauptung gefährlich nahestehen). Hier wird angenommen, daß die Gasteilchen durch schwache physikalische Adsorptionskräfte an den Staubpartikeln festgehalten werden; mögliche Chemisorption von einigen Spezies kann allerdings nicht ausgeschlossen werden.

2.1. Oberflächenchemie an interstellaren Staubteilchen

Die Bildung eines Wasserstoffmoleküls aus zwei H-Atomen vollzieht sich in mehreren Schritten. Zunächst müssen die beiden Wasserstoffatome auf die Oberfläche eines Staubteilchens treffen und dort adsorbiert werden. Dies ist, verglichen mit einem Stoß zweier Wasserstoffatome, ein effizienter Prozess, da die Staubpartikel als makroskopische Teilchen genügend Freiheitsgrade zur Dissipation der kinetischen Energie des stoßenden Wasserstoffatoms durch Umwandlung in Wärme haben. Wenn die Wasserstoffatome erst einmal am Staubkorn haften, müssen sie vor der Desorption rekombinieren. Die Atome können sich auf der Oberfläche nach dem klassischen Mechanismus der Zufallsbewegung verschieben. Im speziellen Fall der sehr leichten Wasserstoffatome ist auch der viel schnellere quantenmechanische Tunneleffekt von Bedeutung^[16]. Kommen sich die Wasserstoffatome zufällig nahe, können sie eine chemische Bindung unter Energieabgabe an das Staubteilchen bilden, dessen Temperatur dadurch nochmals ansteigt. Der letzte Syntheseschritt ist die thermische Desorption des neugebildeten Wasserstoffmoleküls. Das wahrscheinliche Auftreten dieser Prozesse wurde durch zahlreiche Laborexperimente gestützt. Unter typischen Bedingungen dichter interstellarer Wolken dauert die Bildung eines H₂-Moleküls etwa 10⁵ Jahre. Dies liegt ungefähr in der Größenordnung für den Stoß eines individuellen H-Atoms mit einem Staubkorn. Der Vorgang kann die völlige Umwandlung von H in H₂ erklären, da das einmal gebildete Molekül relativ beständig gegenüber Photodissoziation ist, auch unter den Bedingungen in diffusen Wolken, da es sich selbst abschirmt^[17].

Wenn H₂ auf Kornoberflächen entsteht, was ist dann mit den anderen Molekülen? Es ist zu berücksichtigen, daß Wasserstoffatome einzigartig sind, und zwar aufgrund ihrer geringen Masse und der dadurch hohen Wahrscheinlichkeit, von einer Stelle des Staubkorns zur anderen zu tunneln. Können H-Atome auf Kornoberflächen einander schnell finden, so ist es auch möglich, daß sie die häufigeren der schwereren und damit stärker stationären Atome wie C, O und N finden. Beim Zusammentreffen von H-Atomen mit diesen schwereren Spezies bilden sich die Radikale CH, OH und NH. Anschließend reaktive Stöße dieser Radikale mit weiteren H-Atomen, die zu den gesättigten Molekülen CH₄, H₂O und NH₃ führen, sollten ebenfalls ohne Aktivierungsenergie ablaufen^[18]. Die Bildung anderer Moleküle an Stauboberflächen wird nicht gut verstanden; eine Vielfalt von Ideen wurde bisher publiziert^[19–23]. Allen und Robinson^[19] haben eine große Zahl von Reaktionen aufgelistet, die ihrer Meinung nach an der Oberfläche von Staubkörnern ablaufen könnten. Diese Reaktionen sind Anlagerungsprozesse zwischen Atomen und/oder Radikalen, so daß keine Aktivierungsbarrieren bestehen. Allen und Robinson befassen sich nur mit sehr kleinen Staubteilchen, auf denen auch relativ schwere Spezies merklich umherwandern können. Große Moleküle werden über Sequenzen von Anlagerungsreaktionen synthetisiert, die sowohl zu Radikalen als auch zu

stabileren (und daher inerten) Isomeren führen. Tielens et al.^[6, 20] betrachten größere (Standard-) Korngrößen und beschäftigen sich daher mehr mit der Frage, welche Spezies spürbar umherwandern können. In den Modellen dieser Autoren können sich nur H, H₂, C, N und O merklich bewegen und mit anderen, darunter auch stärker stationären Spezies reagieren. Außerdem zeigen sie, daß auch bestimmte Reaktionen mit kleinen Aktivierungsenergien stattfinden können. Komplizierte Moleküle werden in ihrem Ansatz allerdings nicht gebildet. Schließlich haben Greenberg et al.^[21, 22] im Laboratorium gezeigt, daß komplizierte organische Moleküle synthetisiert werden können, wenn einfache Spezies auf kalten Oberflächen hohen Photonenflüssen ausgesetzt werden. Diese Autoren argumentieren für eine ähnliche Chemie im interstellaren Medium, ungeachtet der völlig anderen Zeitmaßstäbe und den dort herrschenden viel bescheideneren Photonenflüssen^[23].

Offensichtlich existiert keine einhellige Meinung zur Synthese der meisten Moleküle an der Oberfläche von Staubpartikeln. Wenn die Entstehung von H₂ auf Staubkörnern korrekt ist, dann ist es nach unserer Ansicht höchst wahrscheinlich, daß einfache gesättigte Verbindungen wie Wasser, Ammoniak und Methan ebenfalls dort gebildet werden. Die Entstehung komplizierterer Spezies ist problematisch. Außer der Frage, welche Moleküle wirklich an der Oberfläche von Staubpartikeln synthetisiert werden, gibt es ein noch beunruhigenderes Problem: Wie können die komplizierten Spezies bei den tiefen Temperaturen, wie sie außerhalb der Sternentstehungsregionen in interstellaren Wolken vorherrschen, von den Staubteilchen desorbiert werden? Da Sublimation oder Verdampfung für schwerere Teilchen als H₂ viel zu langsam sind, müssen andere Mechanismen berücksichtigt werden. Solche Mechanismen können in zwei Typen unterteilt werden: kontinuierliche und intermittierende^[24]. Eine Vielfalt von kontinuierlichen Mechanismen nicht-thermischer Natur wurde in Betracht gezogen, z. B. Photodesorption, Stöße zwischen Staubteilchen, Explosionen von Staubpartikeln, Energielieferung durch exotherme chemische Reaktionen sowohl direkt als auch indirekt (Erwärmung der Staubkörner) und Absputtern durch kosmische Strahlung. Keiner dieser Mechanismen erwies sich als effizient unter interstellaren Bedingungen, auch wenn noch viel in dieser Richtung zu forschen bleibt. Die intermittierenden Mechanismen hängen mit dem Sternentstehungsprozess zusammen. Wenn Sterne im Entstehen sind, können der Temperaturanstieg und das Auftreten von Schockwellen desorbiertes Material von den Staubteilchen wegschleudern^[25, 26]. Unserer Meinung nach stehen diskontinuierliche Mechanismen, besonders die einfache thermische Desorption bei höheren Temperaturen, auf einer festeren Grundlage. Im einfachsten Szenario werden demnach schwere Moleküle solange nicht in nennenswerten Mengen von den Staubteilchen abgegeben, bis in der Nähe ein neuer Stern entsteht. Deshalb sollte man in der Nachbarschaft von Protosternen und von neu entstandenen Sternen nach Hinweisen auf schwere Moleküle suchen, die auf Staubkörnern gebildet und anschließend desorbiert wurden. Weit entfernt von Sternentstehungsgebieten gibt es möglicherweise in der Gasphase überhaupt keine Hinweise auf eine Chemie von größeren, an Staubkornoberflächen gebildeten Molekülen. Da jedoch die meisten der interstellaren Moleküle in eben diesen Gebieten entdeckt wurden, werden sie höchstwahrscheinlich in der Gasphase gebildet.

2.2. Interstellare Chemie in der Gasphase

Ist einmal an der Oberfläche von Staubeilchen molekularer Wasserstoff entstanden und in die Gasphase übergegangen, bilden sich in der Gasphase kompliziertere Moleküle. Diese Prozesse sind in Regionen außerhalb von Sternentstehungsgebieten durch die niedrigen Teilchendichten und Temperaturen auf binäre Reaktionen ohne Aktivierungsenergie beschränkt. Ternäre Reaktionen, bei denen ein Stoßkomplex durch inelastischen Stoß mit einem dritten Körper stabilisiert wird, sind zwar unter Laborbedingungen sehr wichtig^[15], treten jedoch aufgrund der niedrigen Teilchendichten auch in den dichtesten Wolken nicht auf. Die meisten chemischen Reaktionen zwischen zwei Neutralteilchen haben eine beträchtliche Aktivierungsenergie, auch wenn es sich um exotherme Prozesse handelt. Solche Reaktionen haben Geschwindigkeitskonstanten k_A , die durch die einfache Arrhenius-Gleichung gegeben sind, wobei T die absolute Tempera-

$$k_A = A(T) \exp \frac{-E_a}{kT} \quad (1)$$

tur, k die Boltzmann-Konstante, E_a die Aktivierungsenergie und $A(T)$ einen schwach temperaturabhängigen Faktor darstellen [Gl. (1)]. Der präexponentielle Faktor $A(T)$ leitet sich von der tatsächlichen Form der Potentialfläche bei Annäherung der Reaktanten ab. Aktivierungsenergien von normalen Reaktionen liegen bei 1–5 eV. Setzt man diesen Wert in Gleichung (1) bei einer Temperatur von 10 K ein, ist leicht zu erkennen, daß die Geschwindigkeitskonstante gegen null geht. Als Beispiel sei eine Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von 1 eV betrachtet. Bei einer Temperatur von 10 K ergibt sich dann ein Exponent von -1160 ! Da zudem Zusammenstöße zweier Teilchen in interstellaren Wolken sehr selten sind, ist klar, daß nur effiziente Gasphasenreaktionen ohne Aktivierungsenergie in Betracht kommen.

Welche Reaktionstypen haben keine Aktivierungsenergie? Vermutlich erfüllen Reaktionen zwischen Atomen und neutralen Radikalen diese Bedingung. Sollten dies jedoch die einzigen zu betrachtenden Reaktionen sein, wäre es schwierig, wenn nicht sogar unmöglich, die meisten beobachteten interstellaren Moleküle zu erzeugen. Außerdem gibt es nur wenig experimentelle Daten über die Geschwindigkeiten von Radikalreaktionen bei sehr niedrigen Temperaturen, und gängige theoretische Ansätze sind bei weitem nicht konvergent. Wichtiger als Reaktionen zwischen zwei Neutralteilchen sind die Ion-Molekül-Reaktionen [Gl. (2)], bei denen ein Partner eine elektrische Ladung trägt. Die beteiligten



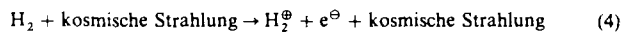
Spezies können Atome oder Moleküle sein. Solche Reaktionen wurden von zahlreichen Forschern mit den unterschiedlichsten Techniken im Laboratorium untersucht^[15, 27–30], und zwar im Temperaturbereich von deutlich über Raumtemperatur bis in die Nähe von 1 K. Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeitskonstanten der allermeisten exothermen Ion-Molekül-Reaktionen nicht wie in Gleichung (1) exponentiell von der Temperatur abhängen. Vielmehr sind ihre Geschwindigkeitskonstanten groß und nur schwach temperaturabhängig. Die Schnelligkeit der Ion-Molekül-Reaktionen kann durch Beteiligung von stark anziehenden Poten-

tialwechselwirkungen großer Reichweite erklärt werden, die eher zu langlebigen Stoßkomplexen (Potentialminima) als zu Übergangszuständen (Potentialmaxima) führen. Der einfachste Fall liegt vor, wenn der neutrale Reaktant B kein permanentes Dipolmoment hat. Unter den Voraussetzungen, daß bei den weitreichenden Anziehungskräften die durch das Ion induzierte Dipolkraft dominiert und jeder starke Stoß zur Reaktion führt, ergibt sich eine einfache Gleichung [Gl. (3)], die zuerst von *Langevin* abgeleitet wur-

$$k = 2\pi e(\alpha/\mu)^{1/2} \approx 10^{-9} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s}) \quad (3)$$

de^[31]. α bedeutet die Polarisierbarkeit des Neutralteilchens (in cm^3), μ die reduzierte Masse der Reaktanten (in g) und e die Elementarladung (in elektrostatischen Einheiten). Bemerkenswerterweise zeigt dieser Ausdruck in guter Übereinstimmung mit dem Experiment überhaupt keine Temperaturabhängigkeit, und die absolute Geschwindigkeitskonstante ist 10- bis 100mal größer als die normalen „gaskinetischen“ Werte für Reaktionen zwischen zwei Neutralteilchen bei Raumtemperatur. Das heißt, exotherme Ion-Molekül-Reaktionen sind schnell und laufen auch bei niedrigen Temperaturen ab. Vom Standpunkt der interstellaren Chemie sind Reaktionen, an denen Neutralteilchen mit permanentem elektrischem Dipolmoment mitwirken, noch besser, da deren Geschwindigkeitskonstanten mit fallender Temperatur sogar ansteigen, typischerweise mit $T^{-1/2}$ ^[32, 33]. Leider kann in diesem Fall keine einfache Gleichung abgeleitet werden, obwohl viel theoretische Arbeit in das Studium der Reaktionen zwischen Ionen und polaren Neutralteilchen investiert wurde^[34, 35]. Die Geschwindigkeitskonstanten für solche Prozesse können $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 10 K erreichen.

Die obige Diskussion zeigt, daß Ion-Molekül-Reaktionen unter interstellaren Bedingungen schnell ablaufen können. Weiterhin unklar bleibt a) wie die Ionen in Wolken mit niedriger Temperatur gebildet werden, und b) wie die Synthese polyatomarer Spezies durch Ion-Molekül-Reaktionen tatsächlich abläuft. Die Ionen werden hauptsächlich durch Bombardierung mit kosmischer Strahlung erzeugt^[36]. Kosmische Strahlung besteht unter anderem aus energiereichen Atomkernen, hauptsächlich Protonen, die durch hochenergetische Prozesse wie z. B. Supernovae erzeugt werden und dichte interstellare Wolken durchdringen, was UV-Photonen nicht möglich ist. Diese Spezies ionisieren auf ihrem Weg neutrale Atome und Moleküle. Der wichtigste Ionisierungsprozess [Gl. (4)] betrifft das dominierende neutrale H_2 und führt zur Bildung von H_2^+ ^[36]. Die Geschwindigkeitskon-

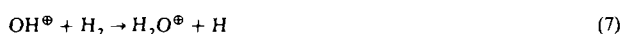


stante erster Ordnung für durch kosmische Strahlung induzierte Ionisation, von Astronomen mit ζ bezeichnet, ist ungefähr gleich 10^{-17} s^{-1} . Dieser kleine Wert bedeutet, daß interstellare Wolken nicht von vielen Teilchen kosmischer Strahlung bombardiert, sondern nur von wenigen Teilchen „gekitzelt“ werden. Ansonsten würden mehr Moleküle zerstört als aufgebaut.

Das H_2^+ -Ion wird „sofort“ nach seiner Entstehung durch Reaktion mit dem weitverbreiteten H_2 über den gut erforschten Reaktionsweg (5) zum einfachsten polyatomaren Ion



H_3^+ umgesetzt. Wenn ein Ion mit H_2 reagieren kann, braucht im allgemeinen kein anderer Prozess berücksichtigt zu werden, da die Reaktion mit H_2 aufgrund von dessen Häufigkeit besonders schnell ist. Die Geschwindigkeit für Reaktionen mit H_2 in einer normalen dichten Wolke mit einer Teilchendichte $n = 10^4 \text{ cm}^{-3}$ beträgt $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \times 10^4 \text{ cm}^{-3} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, was zu einem Zeitmaßstab von $10^5 \text{ s} \approx 1 \text{ Tag}$ führt. Dies ist „sofort“ für interstellare Verhältnisse! Wird H_3^+ gebildet, kann es mit einer Vielzahl von Neutralteilchen reagieren, die in der ursprünglichen Mischung vorkommen. Verfolgen wir zunächst die Vorgänge bei der Reaktion mit Sauerstoffatomen. Die zu H_3O^+ führende Reaktionssequenz [Gl. (6)–(8)] ist im Laboratorium gut untersucht und besteht aus einem „Protonentransfer“, gefolgt von zwei Übertragungen je eines „H-Atoms“.



Das Oxonium-Ion H_3O^+ ist als gesättigte Spezies resistent gegen weitere Reaktionen mit H_2 und setzt sich sehr viel langsamer mit anderen Spezies um, einschließlich der in dichten Wolken dominierenden Träger negativer Ladung. Es wird normalerweise angenommen, daß dies freie Elektronen sind, die vorwiegend durch Einwirkung der kosmischen Strahlung erzeugt werden [vgl. Gl. (4)]. Es wurde aber auch vorgeschlagen, daß in dichten Wolken polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe vorkommen und womöglich sogar häufig sind, an denen sich Elektronen unter Bildung von negativ geladenen Ionen anlagern könnten, die dann häufiger als freie Elektronen wären^[37]. Ignoriert man für einen Augenblick diese Möglichkeit, muß man die Reaktion von H_3O^+ mit Elektronen in Betracht ziehen. Rekombinationsreaktionen von positiv geladenen Ionen und Elektronen wurden intensiv im Laboratorium studiert^[38]. Sie verlaufen in fast allen Fällen bei Raumtemperatur schnell, mit Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von 10^{-6} bis $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, und haben eine schwache, inverse Temperaturabhängigkeit. Die Produkte solcher Reaktionen sind eher neutrale Fragmente als die neutralisierte Stammverbindung; deshalb werden diese Prozesse als „dissoziative Rekombinationsreaktionen“ bezeichnet. Durch Labormessungen sind jedoch seit einiger Zeit Verzweungsverhältnisse für neutrale Produkte verfügbar geworden. Zuvor mußten Interstellarchemiker diese Verzweungsverhältnisse mit einer Vielzahl von einfachen oft einander widersprechenden theoretischen Modellen abschätzen^[39]. Das einfachste dieser Modelle schlägt vor, daß mit 50 % Wahrscheinlichkeit ein Wasserstoffatom und mit weiteren 50 % Wahrscheinlichkeit zwei H-Atome (oder ein H_2 -Molekül) von der neutralen Stammverbindung abdissoziieren und daß der Bruch einer Mehrfachbindung zwischen zwei schwereren Atomen unwahrscheinlich ist. Dieses Modell sagt für den Fall $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$ voraus, daß OH und H_2O jeweils bei 50 % der Stöße gebildet werden. Die Reaktion zwischen Oxonium-Ionen und Elektronen wurde kürzlich durch laserinduzierte Fluoreszenz des produzierten OH-Radikals untersucht^[40]. Dabei wurde gefunden, daß das OH-Radikal (neben entweder H_2 oder 2H) bei $(65 \pm 10)\%$ der Zusammenstöße ent-

steht, wobei in $\leq 35\%$ der Fälle vermutlich H_2O gebildet wird, da Reaktionskanäle zu Produkten über Dreierstöße ebenfalls exotherm sind. Somit ist H_3O^+ ein Vorläufer für interstellares OH und (vermutlich) auch für H_2O . Einmal gebildet, werden diese Spezies durch Gasphasenreaktionen abgebaut. Wasser ist ein stabiles Neutralteilchen und kann nur über Ion-Molekül-Reaktionen weiterreagieren, während OH-Radikale auch durch Reaktionen zwischen Neutralteilchen verbraucht werden. Daher sollte OH eine niedrigere Konzentration als H_2O haben.

Die Synthese von Wasser durch Ion-Molekül-Reaktionen ist ein Beispiel dafür, wie über derartige Reaktionen polyatomare neutrale Moleküle entstehen können. Es wird zunächst ein kompliziertes Ion erzeugt, das dann wieder etwas von seiner Komplexität bei der Rekombination mit Elektronen verliert. Zur Zeit wird in vielen Laboratorien versucht, alle neutralen Produkte einer Vielzahl von dissoziativen Rekombinationsreaktionen, z. B. der Reaktion von H_3O^+ mit einem Elektron, durch laserinduzierte Fluoreszenz- und UV-Absorptionsspektroskopie zu bestimmen. Vorläufige Ergebnisse deuten auf ein komplexes Reaktionsschema hin, das nur schwer verallgemeinert werden kann. Wenn die Elektronen nicht die dominierenden Träger negativer Ladung in dichten interstellaren Wolken sind, sondern eher PAH^- (negativ geladene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe), entstehen die neutralen Endprodukte von Ion-Molekül-Synthesen durch Neutralisationsprozesse zwischen zwei Ionen (Ion-Ion-Reaktionen). Obwohl die Produkte solcher Reaktionen nicht bekannt sind, ergibt sich aufgrund theoretischer Überlegungen, daß sie im allgemeinen weniger Dissoziationen des primären neutralen Produkts hervorrufen als Ion-Elektron-Reaktionen^[39c].

Die chemischen Reaktionskanäle von Ion-Molekül-Prozessen, ob sie nun anorganische Spezies, Kohlenwasserstoffe oder kompliziertere organische Moleküle produzieren, führen oft zu Neutralteilchen, die nach irdischen Maßstäben höchst ungewöhnlich sind. Als prinzipieller Grund hierfür wird vermutet, daß dissoziative Rekombinationsreaktionen verschiedenartige neutrale Produkte liefern, darunter Radikale (z. B. OH) und metastabile Isomere (z. B. HNC), wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist. Im großen und ganzen ist diese Vermutung noch durch Experimente zu überprüfen.

Nun wollen wir die Synthese organischer Moleküle über Ion-Molekül-Reaktionen betrachten. Eine einleitende Reaktion zwischen H_3^+ und neutralem, atomarem Kohlenstoff konnte aufgrund der Schwierigkeiten bei der Produktion atomaren Kohlenstoffs bisher noch nicht im Laboratorium untersucht werden. Quantenchemische ab-initio-Methoden



zeigen jedoch, daß Reaktion (9) ohne weiteres abläuft^[41]. Eine andere wichtige Initialreaktion startet mit C^+ anstatt mit C. Da atomarer Kohlenstoff leicht photoionisiert wird, ist es wahrscheinlich, daß die ursprüngliche Population an Kohlenstoff beim Eintreffen an einer dichten interstellaren Wolke hauptsächlich in Form von C^+ vorliegt. Interessanterweise gibt es keine exotherme Reaktion zwischen C^+ und H_2 , das heißt, die Assoziation muß unter Strahlungsabgabe^[42] nach Gleichung (10) stattfinden. Der CH_2^+ -Komplex

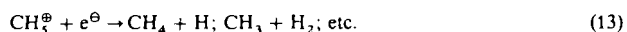


stabilisiert sich hierbei durch Emission eines Photons, was bei tiefen Temperaturen die einzige Möglichkeit ist. Bis vor kurzem wurden diese und andere radiative Assoziationsreaktionen nur mit theoretischen Methoden erforscht, weil die Effizienz der Reaktionen gering ist und weil man im Labor niedrige Gasdichten benötigt, um zu verhindern, daß Assoziationen von drei Teilchen dominieren^[43]. Diese theoretischen Methoden zeigen, daß radiative Assoziationsreaktionen mit fallender Temperatur ($k \sim T^{-n}$ mit $n > 2$), mit zunehmender Größe des Stoßkomplexes und mit zunehmender Dissoziationsenergie dieses Komplexes wahrscheinlicher werden. Für das dreiatomige System in Reaktion (10) wurde zuletzt eine Geschwindigkeitskonstante von etwa $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 10 K berechnet^[44, 45]. Bei gegebenem Langevin-Standardwert für die Geschwindigkeitskonstante beträgt die Wahrscheinlichkeit für eine Assoziation unter Emission von Strahlung ungefähr ein Ereignis bei 10^6 Kollisionen. Dies ist zwar ein niedriger Wert, doch ist er größer als im oben erwähnten Fall zweier Wasserstoffatome. Überdies führt die große Häufigkeit von H_2 in dichten interstellaren Wolken zu einer Konkurrenzfähigkeit dieses Prozesses. Kürzlich wurde der Prozeß (10) mit einer Ionenfalle bei niedrigem Druck im Laboratorium untersucht. Die dabei gefundene Geschwindigkeitskonstante stimmt mit dem theoretischen Wert befriedigend überein^[46].

Sind CH^\oplus und CH_2^\oplus einmal gebildet, wird „sofort“ auch CH_3^\oplus über eine gut untersuchte Transferreaktion eines H-Atoms erzeugt [Gl. (11) und (12)]. Der Wasserstofftransfer

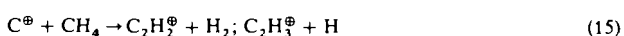


zwischen CH_3^\oplus und H_2 ist endotherm und tritt unter interstellaren Bedingungen nicht auf. Ein langsamerer Assoziationsprozess unter Strahlungsemission wurde vorgeschlagen, dessen Geschwindigkeitskonstante bei 10 K zu etwa 10^{-13} bis $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[45], oder sogar größer^[47], berechnet wurde. Diese Werte sind mit zwei neueren, allerdings etwas widersprüchlichen experimentellen Werten einigermaßen vereinbar^[48, 49]. Wird CH_3^\oplus durch radiative Assoziation produziert, kann es mit Elektronen zu C_1 -Kohlenwasserstoffen wie Methan reagieren [Gl. (13)]. Daneben ist die Bildung von Methan über die Ion-Molekül-Reaktion (14)



bekannt. Der Reaktant CO wird über eine Reihe von Reaktionen zwischen zwei Neutralteilchen und Ion-Molekül-Reaktionen erzeugt.

Sind einmal einfache Kohlenwasserstoffe synthetisiert, können kompliziertere auf mehreren Wegen entstehen. Der im Laboratorium gut untersuchte Reaktionstyp der Kohlenstoffinsertion^[28] ist in dichten interstellaren Wolken wichtig. Bei diesem Reaktionstyp reagiert C^\oplus mit einem einfachen Kohlenwasserstoff zu einem komplizierteren Kohlenwasserstoff-Ion und einem oder mehreren H-Atomen. Ein Beispiel dafür ist Reaktion (15). Kohlenwasserstoff-Ionen mit zwei



C-Atomen können möglicherweise auch durch analoge Insertionsreaktionen von neutralen Kohlenstoffatomen in einfache Kohlenwasserstoff-Ionen synthetisiert werden, jedoch müssen solche Prozesse noch im Laboratorium untersucht werden. Ein dritter Syntheseweg umfaßt Kondensationsreaktionen, in denen Kohlenwasserstoff-Ionen und neutrale Kohlenwasserstoffe sich zu größeren Kohlenwasserstoff-Ionen und H-Atomen oder H_2 -Molekülen umsetzen. Ein Beispiel ist Reaktion (16)^[28]. Im allgemeinen sind Kondensationsreaktionen unter interstellaren Bedingungen weniger effizient als die beiden anderen Mechanismen. Eine vierte Möglichkeit bilden radiative Assoziationsreaktionen zwischen Kohlenwasserstoff-Ionen und neutralen Kohlenwasserstoffen. Hierfür gibt es aus Cyclotron-Resonanz-Experimenten mit Ionen bei niedrigen Drücken einige Hinweise^[28], doch sind weitergehende Experimente zur Bestätigung der berechneten Geschwindigkeitskonstanten notwendig.



Nachdem Kohlenwasserstoff-Ionen mit zwei C-Atomen synthetisiert sind, können diese Ionen mit H_2 oder weniger häufigen Neutralteilchen reagieren oder mit Elektronen dissoziativ rekombinieren. Dabei werden Kohlenwasserstoffe wie das Radikal C_2H oder Acetylen erzeugt. Im allgemeinen treten Reaktionen zwischen Kohlenwasserstoff-Ionen mit mehr als einem C-Atom und H_2 außer bei stark ungesättigten Ionen^[50] nicht auf, vermutlich weil es sich hierbei um endotherme Prozesse handelt. So reagieren von Ionen mit zwei C-Atomen nur C_2^\oplus , $\text{C}_2\text{H}^\oplus$ und $\text{C}_2\text{H}_2^\oplus$ mit H_2 . Bei $\text{C}_2\text{H}_2^\oplus$ ist zur Zeit noch unklar, ob die Reaktion vorwiegend normal (unter Erzeugung von $\text{C}_2\text{H}_3^\oplus + \text{H}$) oder assoziativ abläuft. Als Nettoeffekt des schwierigen H-Transfers auf Ionen, die in Reaktionen wie (15) erzeugt werden, wird vorhergesagt, daß ungesättigte Kohlenwasserstoff-Ionen und ungesättigte neutrale Kohlenwasserstoffe trotz der großen Häufigkeit von H_2 dominieren. Diese Prognose stimmt mit den Beobachtungsergebnissen aus Regionen überein, in denen keine neuen Sterne entstehen (vgl. Tabelle 2).

Wenden wir uns nun Kohlenwasserstoffen mit drei C-Atomen zu. Die wohlbekannte Ion-Molekül-Reaktion (17) er-



zeugt ein Ion mit linearem Gerüst, das nicht schnell mit Wasserstoff weiterreagiert. Allerdings lagert es im Laboratorium unter hohem Druck Wasserstoff an. Diese Anlagerung, die in 50% der Fälle zu cyclischem $\text{C}_3\text{H}_3^\oplus$ führt, verläuft unter interstellaren Verhältnissen bei niedrigen Teilchendichten möglicherweise unter Strahlungsemission^[51]. Ist das cyclische $\text{C}_3\text{H}_3^\oplus$ erst einmal gebildet, kann es mit Elektronen nach Gleichung (18) zum interstellar weit verbreiteten Ringmolekül $c\text{-C}_3\text{H}_2$ (Cyclopropenyliden) dissoziativ rekombinieren. Analoge Ion-Molekül-Synthesen wurden für Kohlen-

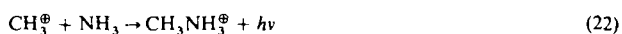


wasserstoffe mit bis zu neun C-Atomen vorgeschlagen^[52]. Im allgemeinen nehmen die Laborinformationen mit zunehmender Größe der Kohlenwasserstoffe ab, wodurch es notwendig wird, Reaktionswege durch Analogien zu anderen Reaktionen abzuleiten.

Organische Verbindungen, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff weitere Elemente enthalten, können über Reaktionen von neutralen Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoff-Ionen entstehen. So können z. B. Organostickstoff-Verbindungen durch Ion-Atom-Reaktionen zwischen Kohlenwasserstoff-Ionen und Stickstoffatomen gebildet werden. Ein gut erforschtes Beispiel ist in Gleichung (19) wiedergegeben^[53], welches wahrscheinlich über die disso-



ziative Rekombination (20) zu Propinnitril (Cyanacetylen) führt, einem wohlbekannten interstellaren Molekül. Andere Organostickstoff-Spezies können aus den einfachen Vorläufern HCN und NH₃ aufgebaut werden, die sich beide durch eine Reihe von Ion-Molekül-Reaktionen erzeugen lassen^[54]. Beispiele hierfür sind auch die radiativen Assoziationsreaktionen (21) bzw. (22), die aufgrund der Größe und der hohen



Bindungsenergien der Stoßkomplexe nach Berechnungen schnell genug sind, um durch anschließende dissoziative Rekombination große Mengen von Acetonitril und Methyamin zu ergeben^[52, 55].

Sauerstoffhaltige organische Verbindungen werden ebenso über eine Vielzahl von Ion-Molekül-Reaktionen erzeugt. So verläuft die Produktion von interstellarem Methanol vermutlich über eine radiative Assoziationsreaktion [Gl. (23)]^[52, 55], gefolgt von dissoziativer Rekombination.



Interstellares Keten wird wahrscheinlich durch den gleichen Prozeß nach Gleichung (24) und anschließende dissoziative



Rekombination erzeugt. Alle diese Assoziationsreaktionen (21) bis (24) wurden unter hohen Drücken, bei denen Dreierstöße eine bedeutende Rolle spielen, im Laboratorium untersucht. Eine detaillierte Diskussion von Synthesewegen zu verschiedenen Molekültypen über Ion-Molekül-Reaktionen wurde kürzlich publiziert^[52].

2.3. Anreicherung von Deuterium

Ion-Molekül-Reaktionen erklären außerdem zu einem großen Teil die nicht unbeträchtliche Isotopenanreicherung, insbesondere von Deuterium, die in interstellaren Wolken zu beobachten ist. Obwohl das durch den Urknall bedingte Häufigkeitsverhältnis von Deuterium zu normalem Wasserstoff nur einige Hunderttausendstel beträgt, kann das Häufigkeitsverhältnis von einfach deuterierten zu normalen Molekülen in dichten Wolken um einige Größenordnungen höher liegen. Die Ursache für diese starke Isotopenanreicherung ist die Differenz der Nullpunktsenergien für gewöhnliche und deuterierte Spezies. In dichten Wolken liegt das

Reservoir an Deuterium hauptsächlich in HD, wobei das Häufigkeitsverhältnis HD/H₂ ungefähr das Doppelte des aus dem Urknall resultierenden D/H-Verhältnisses, nämlich $\approx 3 \times 10^{-5}$, beträgt. Man betrachte die gut untersuchte Ion-Molekül-Reaktion (25) zwischen H₃⁺ und HD, die aufgrund



der Differenz der Nullpunktsenergien mit einem Äquivalent an thermischer Energie von einigen hundert Kelvin exotherm verläuft. Bei wesentlich niedrigeren Temperaturen hat die Rückreaktion eine viel kleinere Geschwindigkeitskonstante als die Hinreaktion [Gl. (1)], und das Gleichgewicht liegt weit auf der rechten Seite bei H₂D⁺. Daher wird erwartet, daß bei niedrigen Temperaturen das H₂D⁺/H₃⁺-Verhältnis viel größer als 3×10^{-5} ist. Zwar wurde dieses Verhältnis in interstellaren Wolken noch nicht gemessen, doch ist dies für viele andere Isotopomerenverhältnisse geschehen. In TMC-1, einer kalten, dichten Wolke mit einer Temperatur von etwa 10 K, beträgt das DCO⁺/HCO⁺-Häufigkeitsverhältnis zum Beispiel 0.015. Die Ionen HCO⁺ und DCO⁺ stammen hauptsächlich aus den Reaktionen von CO mit H₃⁺ bzw. H₂D⁺, so daß das gemessene DCO⁺/HCO⁺-Verhältnis das H₂D⁺/H₃⁺-Verhältnis widerspiegelt. Eine umfassende Studie von Reaktionen zur Anreicherung von Deuterium in interstellaren Wolken, ähnlich Reaktion (25), wurde kürzlich publiziert^[56]. Isotopenanreicherung kann ebenso an der Oberfläche von Staubpartikeln auftreten. Das häufig vorkommende Ion DCO⁺ rekombiniert mit Elektronen unter Bildung von Deuteriumatomen, die wie H-Atome an der Oberfläche eines Staubeilchens haften und dort mit anderen Atomen oder Radikalen reagieren können^[57]. Anders als Gasphasenreaktionen können Prozesse an der Oberfläche von Staubpartikeln auch zu großen Häufigkeiten von zweifach deuterierten Verbindungen führen^[57].

3. Chemische Modelle interstellarer Wolken

Um zu entscheiden, ob die meisten beobachteten interstellaren Moleküle durch Ion-Molekül-Reaktionen entstehen oder nicht, ist es notwendig, Computermodelle dieser Reaktionen zur Berechnung von Konzentrationen heranzuziehen. Solche Modelle bestehen aus gekoppelten reaktionskinetischen Gleichungen. Jede dieser Differentialgleichungen enthält die zeitliche Ableitung der Konzentration eines Moleküls bezüglich dessen Bildung und Zerstörung. Betrachten wir das einfache Beispiel eines beliebigen Moleküls C⁺ (C⁺ steht hier nicht für ionisierte Kohlenstoffatome), welches durch Reaktion (2) gebildet und durch Reaktion (26) mit einer Spezies E zerstört wird. Die Geschwindigkeitsgleichung für die Spezies C⁺ ist in Gleichung (27) wiederge-



$$\frac{d[\text{C}^+]}{dt} = k_2[\text{A}^+][\text{B}] - k_{26}[\text{C}^+][\text{E}] \quad (27)$$

geben, wobei die eckigen Klammern die jeweiligen Konzentrationen (oder die von Astronomen bevorzugten Häufigkeiten) symbolisieren. Die Indices der Geschwindigkeitskonstanten geben die Nummern der zugehörigen Reaktions-

gleichungen an. Geschwindigkeitsgleichungen können für alle Moleküle des Modells aufgestellt werden. Obgleich einige Modelle die Bildung von schwereren Molekülen an Stauboberflächen berücksichtigen, wird von den meisten Modellen die Oberflächenchemie der Staubeilchen mit Ausnahme der Bildung von Wasserstoffmolekülen außer acht gelassen.

Als die Methode des „interstellar modeling“ Anfang der siebziger Jahre entwickelt wurde, war die Computertechnik noch nicht so weit fortgeschritten wie heute. Daher wurde von den Forschern die Näherung des stationären Zustandes statt einer großen Zahl von gekoppelten Differentialgleichungen benutzt. Bei der Annahme eines stationären Zustandes werden alle zeitlichen Ableitungen gleich null gesetzt, wodurch man normale algebraische Gleichungen erhält. Die ersten dieser Modellrechnungen für diffuse^[58] und dichte Wolken^[36, 59] waren ziemlich erfolgreich. Ihr Erfolg und der Nachweis interstellarer Ionen haben gezeigt, daß Ion-Molekül-Prozesse in der Tat in interstellaren Wolken auftreten und die dort ablaufende Chemie zum großen Teil erklären können. Das ursprüngliche Modell dichter Wolken von Herbst und Klemperer^[36] enthielt nur 100 Gasphasenreaktionen, in denen 35 chemische Spezies mit bis zu fünf Atomen berücksichtigt wurden.

Für diffuse Wolken ist die Hypothese des stationären Zustandes gut geeignet, da das chemische Gleichgewicht dank der schnellen Photodissoziation durch externe UV-Strahlung in relativ kurzer Zeit erreicht werden kann. Jedoch scheint diese Näherung nicht auf dichte Wolken anwendbar zu sein. Die ersten Lösungen der gekoppelten Geschwindigkeitsgleichungen für dichte Wolken ohne Benutzung der Näherung des stationären Zustandes zeigten, daß sich der stationäre Zustand in einem Zeitraum von ungefähr 10^7 Jahren einstellt, wenn man von normalem Ausgangsmaterial ausgeht (entweder nur Atome oder Atome plus in diffusen Wolken gefundene zweiatomige Moleküle, insbesondere H_2)^[60]. Dieser Zeitraum ist viel größer als die Zeit, die ein Molekül braucht, um an einem Staubeilchen adsorbiert zu werden (\approx einige 10^5 Jahre in einer Wolke mit einer Teilchendichte von 10^4 cm^{-3}). Daher kann nach Ablauf einer solchen Zeitspanne (10^7 Jahre) in einer dichten interstellaren Wolke keine Gasphase mehr existieren, wenn es keinen Desorptionsmechanismus gibt. Existiert keine Gasphase, gibt es natürlich auch keinen stationären Zustand in der Gasphase. Dieses Paradoxon ist bis heute nicht aufgelöst. Forscher, die auf diesem Gebiet arbeiten, ignorieren entweder dieses Problem, berufen sich auf einen Desorptionsmechanismus oder verwerfen die Hypothese des stationären Zustandes.

Verglichen mit den anfänglichen Modellen dichter interstellarer Wolken sind die modernen Modelle viel komplizierter, befassen sich mit größeren Molekülen und berücksichtigen die Zeitabhängigkeit. Diese Zeitabhängigkeit kann von rein chemischer Natur sein, wenn sich physikalische Randbedingungen wie Teilchendichte und Temperatur nicht ändern, kann sich aber auch auf Veränderungen des physikalischen Zustandes beziehen. Zeitabhängige physikalische Bedingungen können einfach behandelt werden, z. B. durch einfaches isothermes Zusammenziehen einer Wolke unter der eigenen Gravitation (freier Fall), oder durch hydrodynamische Methoden. Komplikationen wie die Einwirkung von UV-Strahlung an den Wolkenrändern, der Effekt von PAHs und die Photodissoziation durch kosmische Strahlung kön-

nen ebenfalls berücksichtigt werden^[61, 62]. In den letzten Jahren wurden Modelle sowohl für Sternentstehungsregionen als auch für Gebiete, in denen keine neuen Sterne entstehen, entworfen. Diese sollen hier getrennt diskutiert werden. Ein hydrodynamisches Modell, bei dem Chemie nur bei der Entstehung neuer Sterne vorkommt^[63], und die geläufigen Modelle für diffuse Wolken^[64] sollen jedoch nicht besprochen werden.

3.1. Modelle dichter Wolken außerhalb von Sternentstehungsgebieten

Die meisten Modelle kalter Regionen von dichten interstellaren Wolken berücksichtigen nur die Zeitabhängigkeit chemischer Reaktionen. Einige Ergebnisse einer neueren Modellrechnung dieses Typs für eine kalte, dichte Wolke ($T = 10 \text{ K}$, $n = 10^4 \text{ cm}^{-3}$) mit fast 300 chemischen Spezies und 2600 chemischen Gasphasenreaktionen (die meisten davon nicht im Laboratorium untersucht) sind in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt^[52]. Etwas kleinere, jedoch ähn-

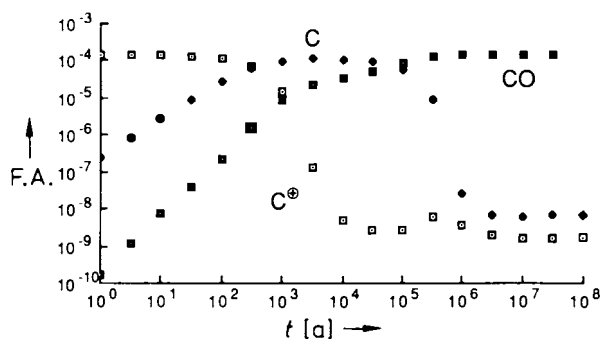


Abb. 2. Berechnete relative Konzentrationen (F. A.) der dominierenden kohlenstoffhaltigen Spezies bezüglich H_2 für ein chemisches Modell einer kalten (10 K), dichten interstellaren Wolke als Funktion der Zeit (siehe [52]). $\square = C^+$, $\diamond = C$, $\blacksquare = CO$.

liche Modelle wurden von konkurrierenden Gruppen berechnet^[65]. Abbildung 2 zeigt die relativen Konzentrationen (auf H_2 bezogen) der dominierenden kohlenstoffhaltigen Spezies als Funktion der Zeit von den Startbedingungen bis zum stationären Zustand. Es ist zu erkennen, daß die ursprünglich große Häufigkeit von C^+ allmählich abnimmt, während die Häufigkeit von neutralem C zunimmt. Bevor

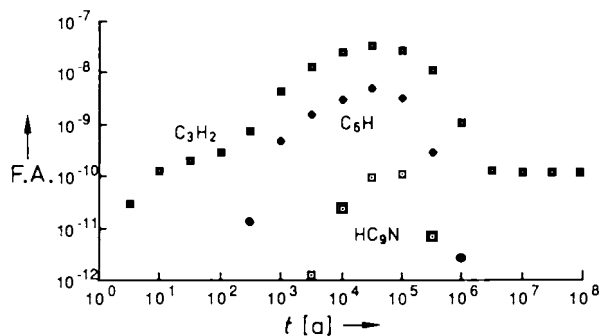


Abb. 3. Berechnete relative Konzentrationen (F. A.) einiger organischer Moleküle bezüglich H_2 für ein chemisches Modell einer kalten (10 K), dichten interstellaren Wolke als Funktion der Zeit (siehe [52]). $\square = HC_9N$, $\diamond = C_6H$, $\blacksquare = C_3H_2$.

schließlich der stationäre Zustand erreicht wird, fällt die Häufigkeit von neutralem C um Größenordnungen, und die relative Konzentration von CO erreicht ihren stationären Wert von 10^{-4} in Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Will man die Hypothese des stationären Zustandes wegen des Problems der Adsorption durch Staub umgehen, kann man einen Zeitrahmen von $\approx 10^5$ Jahren wählen, ohne einen merklichen Abfall der berechneten CO-Häufigkeit zu erhalten. Im allgemeinen gilt dies für die meisten in den Modellrechnungen berücksichtigten kleineren Moleküle. Die Wahl eines kürzeren Zeitrahmens, als er zur Erreichung des stationären Zustandes notwendig ist, z. B. 10^5 Jahre, beeinflusst die berechneten relativen Konzentrationen nicht wesentlich. Die Verwendung dieser „Frühzeit“-Modelle („early time models“) wurde in letzter Zeit durch den Nachweis großer Mengen atomaren Kohlenstoffs in ausgewählten dichten Wolken gestützt. Die berechnete Häufigkeit von C im stationären Zustand ist viel zu klein, um die Beobachtungen zu erklären, doch nach einer Zeit von 10^5 Jahren ist die berechnete Häufigkeit in der Tat sehr hoch. Die Idee der Verwendung von „Frühzeit“-Häufigkeiten für dichte Wolken wird noch kontrovers diskutiert, da das Gesamtalter der Wolken ja bekanntlich viel größer ist. Akzeptiert man die „Frühzeit“-Hypothese, bedeutet das, daß die Zeituhr für die chemischen Modelle nicht mit der Entstehung der Wolke beginnt, sondern einige Zeit später, möglicherweise nachdem eine dissoziative Schockwelle die Wolke durchgeschüttelt hat, oder nachdem Wolkenmaterie durch turbulente Strömungen an den Rand der Wolke geführt wurde, wo sie photodissoziiert werden kann. In jedem Fall kann man, will man wie einige Astronomen die Hypothese des stationären Zustandes stützen, folgendermaßen argumentieren: a) Der atomare Kohlenstoff kommt nur aus den Randgebieten der Wolken, in die UV-Strahlung von Sternen eindringt und CO in C und O dissoziiert, und/oder b) unser Wissen über die Elementhäufigkeiten in der Gasphase von dichten Wolken ist sehr unsicher; auch im stationären Zustand lägen C-Atome in großer Häufigkeit vor, wenn Kohlenstoff häufiger als Sauerstoff wäre. Üblicherweise wählt man Elementhäufigkeiten, die auf Beobachtungen an Sternen und diffusen Wolken basieren, in denen Sauerstoff normalerweise (nicht immer) dominiert (Tabelle 3). Nach unserer Meinung ist es sinnlos, an der Hypothese des stationären Zustandes festzuhalten, solange das Problem der Desorption von den Staubteilchen nicht verstanden ist.

Abbildung 3 zeigt die berechneten relativen Konzentrationen dreier repräsentativer organischer Verbindungen. Anders als die meisten kleineren Moleküle wie CO zeigen die organischen Spezies extreme Häufigkeitsunterschiede zwischen „Frühzeit“ und stationärem Zustand. Bei etwa 10^5 Jahren haben die relativen Konzentrationen deutliche Maxima, bevor sie auf ihre stationären Werte absinken. Der Grund für diesen Zwiespalt erscheint einleuchtend; organische Moleküle werden durch Reaktionen erzeugt, an denen C^+ und C beteiligt sind. Ist einmal der größte Teil des Kohlenstoffs zu CO umgeformt, werden die relativen Konzentrationen von C^+ und C klein, und damit wird die Synthese organischer Moleküle ineffizient. Je komplizierter die Moleküle, desto stärker dieser Zwiespalt. Die berechneten Maximalhäufigkeiten organischer Moleküle in der „Frühzeit“ liegen in einigen gut erforschten Wolken wie TMC-1 viel näher an den beobachteten Werten und können sie

manchmal sogar in dieser bemerkenswerten Quelle überschreiten. Tabelle 2 enthält einen Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Maximalhäufigkeiten in TMC-1^[52] für fast 40 Spezies. Es gibt zwei Hauptprobleme bei der Verwendung von „Frühzeit“-Häufigkeiten im Gegensatz zu Häufigkeiten im stationären Zustand, die aus Tabelle 2 nicht unmittelbar hervorgehen. Diese Probleme betreffen die kleinen Moleküle HN_2^+ und SO, deren relative Konzentrationen bis zu Zeiten von etwas über 10^5 Jahren ziemlich niedrig sind. Einige Autoren befürworteten die Verwendung von etwas größeren Zeiträumen als 10^5 Jahre, um eine noch bessere Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung zu erreichen^[66]. Ein Blick auf Tabelle 2 zeigt die bereits erzielte gute Übereinstimmung. (Allerdings kann man unter Außerachtlassung des Desorptionsproblems von der Staubkornoberfläche und bei geschickter Wahl eines C/O-Häufigkeitsverhältnisses größer als eins wahrscheinlich auch eine allgemeine Übereinstimmung beim stationären Zustand erreichen.) Die Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Werten für die Reihe der Polyinnitrile (auch als Cyanacetylene oder Cyanpolyine bezeichnet) in TMC-1 ist in Abbildung 4 dargestellt. Sie enthält die Maximalhäufigkeiten, die durch zwei etwas unterschiedliche, geläufige Modellrechnungen erhalten wurden^[52]. Anzumerken ist, daß für diese Reihe von Molekülen die Maximalhäufigkeiten nicht wesentlich über den beobachteten Werten liegen. Dies bedeutet – setzt man die Zeitabhängigkeit gemäß Abbildung 2 und 3 als korrekt voraus –, daß TMC-1 zufällig gerade im richtigen Alter sein dürfte, in welchem Maximalhäufigkeiten zu beobachten sind. Interessanterweise scheinen die großen Häufigkeiten der Polyinnitrile in TMC-1 bisher einzigartig zu sein!

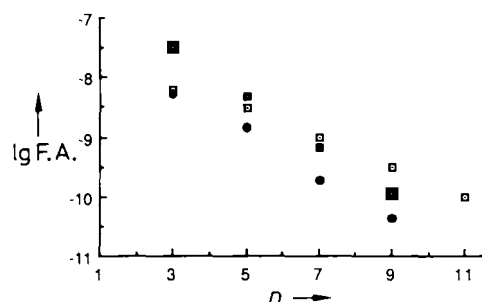


Abb. 4. Berechnete Maximalhäufigkeiten und beobachtete relative Konzentrationen (F. A.) von Polyinnitrilen ($HC_{2n+1}N$) bezüglich H_2 als Funktion der Zahl n der C-Atome. Die beobachteten relativen Konzentrationen stammen von der wohlbekannten interstellaren Wolke TMC-1; die berechneten Werte sind nach zwei leicht verschiedenen Modellen (aus [52]) erhalten worden. □ = beobachtet, ■ = berechnet.

Im letzten Jahr wurde eine neue Idee zur Vermeidung des Zwiespalts zwischen „Frühzeit“-Häufigkeiten und Häufigkeiten im stationären Zustand vorgestellt^[67]. Eine große Zahl von Beobachtungen zeigt, daß das Gas in interstellaren Wolken nicht homogen verteilt, sondern „verklumpt“ ist, das heißt innerhalb des weniger dichten Mediums gibt es relativ dichte Regionen. Dies ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt; man sieht, daß ein Teleskop niedriger Auflösung durch seinen großen Beobachtungswinkel nicht imstande ist, die klumpige Struktur aufzulösen. Das diffuse Material wird von externer UV-Strahlung durchdrungen, und der Kohlen-

stoff findet sich hauptsächlich in Form von C und C⁺. Die kürzliche Beobachtung sowohl von C⁺ als auch von C in dichten Wolken ist im Einklang mit dieser Vorstellung^[68]. Da C und C⁺ die Vorläufer der organischen Moleküle sind, würde die Synthese organischer Verbindungen in den dichten Klumpen im stationären Zustand gefördert, wenn sich diffuses Gas und dichtes Gas in den Klumpen mischen würden^[67]. Modelle zur Quantifizierung dieses Effekts werden zur Zeit entwickelt. Es scheint, daß der Zwiespalt zwischen

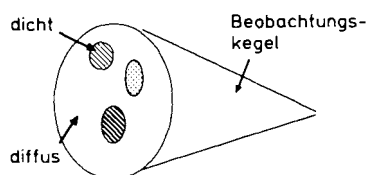


Abb. 5. Großräumige Klumpenstruktur interstellarer Wolken. Ein Radioteleskop mit großem Beobachtungswinkel kann dichte Bereiche in einem viel diffuseren Medium nicht auflösen. Wahrscheinlich haben die meisten interstellaren Wolken eine solche Struktur.

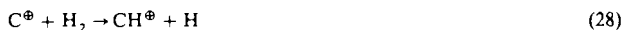
stationärem Zustand und „Frühzeit“-Modell zum Verschwinden gebracht werden kann, wenn das diffuse Gas reicher an C als an C⁺ ist. Auch wenn die Idee der Vermischung eine große Häufigkeit komplizierter Moleküle im stationären Zustand erlaubt, ist nicht geklärt, was die Vermischung verursachen könnte. Daneben ist das Problem der Desorption von der Stauboberfläche nicht gelöst, wenn nicht die zusätzliche Strahlung, die die dichten Klumpen durchdringt, zu einer Photodesorption beiträgt.

3.2. Modelle für die Sternentstehungsregionen dichter Wolken

In der Umgebung eines entstehenden Sterns erreicht das kollabierende Gas höhere Dichten und Temperaturen. Es wäre erstaunlich, wenn durch Sternentstehungsprozesse die Chemie nicht betroffen wäre. Es gibt umfassende Beobachtungsergebnisse, die in der Tat zeigen, daß es einen derartigen Einfluß gibt. Die Chemie in Sternentstehungsregionen ist sicherlich eine strenge Funktion der Entfernung des betreffenden Materials vom Zentrum der Sternentstehungsvorgänge. Heutige Beobachtungstechniken erreichen noch nicht das räumliche Auflösungsvermögen, um die Chemie in der unmittelbaren Umgebung von Sternen und Protosternen genauer zu betrachten, doch dies wird sich bald ändern. Mit der bei diesem Problem bisher angewendeten räumlichen Auflösung wurden in größeren Gebieten von etwa 0.3 Lichtjahren in der Umgebung von Protosternen ungewöhnliche chemische Vorgänge untersucht. Die am besten erforschte Region ist der Kleinmann-Low-Nebel in der Orion-Molekülwolke, in dem drei chemisch unterschiedliche Gebiete beobachtet wurden. Diese Gebiete werden mit „Plateau“, „Hot Core“ und „Compact Ridge“ bezeichnet^[69]. Alle drei Gebiete scheinen mit der starken Infrarotquelle IRc2 in Verbindung zu stehen. Man vermutet, daß es sich bei IRc2 um einen Protostern handelt. Die „Plateau“-Region zeigt sehr große Linienbreiten in ihren Molekülspektren und hat mit kurzzeitig sehr heißem Gas (vielleicht bis zu mehreren Tausend K) zu tun, das durch eine vom Protostern ausgehende

Schockwelle aufgeheizt wurde. Die beiden anderen Regionen sind ruhiger. Die „Hot Core“-Region hat eine Teilchendichte von 10^6 bis 10^7 cm^{-3} und eine Temperatur von etwa 100 K oder mehr. Sie enthält sowohl normale „gesättigte“ Spezies wie H₂O und NH₃ in großer Häufigkeit als auch gesättigte Spezies wie CH₃CH₂CN, die noch nicht im normalen interstellaren Medium nachgewiesen wurden. Diese Region scheint nicht direkt mit Sternentstehungsprozessen in Verbindung zu stehen, doch handelt es sich möglicherweise um einen Materieverband, der nicht vollständig an dem Kollaps, der zu einem Protostern führte, teilgenommen hat. Die „Compact Ridge“-Region schließlich zeigt abnorm große Häufigkeiten der sauerstoffhaltigen Moleküle Methanol, Methylformiat und Dimethylether, obwohl dort ähnliche physikalische Bedingungen wie in der „Hot Core“-Region herrschen. Unter Berücksichtigung der Position der „Compact Ridge“-Region könnte dieses Gebiet durch Wechselwirkung von heißen, von IRc2 kommenden Gasen mit der normalen, mehr oder weniger ruhenden interstellaren Materie erzeugt werden. Für jede dieser ungewöhnlichen Regionen wurden entsprechende Modelle vorgeschlagen.

Zur Erforschung der chemischen und physikalischen Effekte von Schockwellen wurden bisher große Anstrengungen unternommen^[70, 71]. Die Eigenschaften des von der Schockwelle beeinflussten Gases hängen kritisch von der Geschwindigkeit der Schockfront und dem Betrag der magnetischen Feldstärke ab. Bei fehlendem Magnetfeld kann bereits eine Schockwelle von mittlerer Geschwindigkeit das Gas auf einige Tausend K erhitzen, das sich dann schnell wieder abkühlt. Solange das Gas jedoch heiß ist, können viele exotherme Reaktionen mit Aktivierungsbarrieren und sogar einige endotherme Reaktionen zwischen den häufigen Spezies auftreten, wodurch die chemische Zusammensetzung des Materials völlig verändert wird. Selbst in Gegenwart eines kleinen Magnetfeldes (μGauss) ändern sich die Charakteristiken der Schockwelle drastisch; das neutrale Gas erhöht seine Temperatur beim Vorbeilaufen der Schockfront nicht sprunghaft, sondern erhitzt sich allmählich. Es resultiert jedoch eine Geschwindigkeitsdifferenz zwischen geladenen und neutralen Gasteilchen, die endotherme Ion-Molekül-Reaktionen ermöglicht, z. B. Reaktion (28), die mit 0.39 eV endotherm



ist. Man nimmt an, daß Reaktion (28) tatsächlich den Prozess der CH⁺-Entstehung in diffusen interstellaren Wolken wiedergibt, die Schockwellen ausgesetzt sind.

Es wurden Schockwellenmodelle vorgeschlagen^[71], um die erhöhten Häufigkeiten einiger schwefelhaltiger Moleküle wie H₂S, OCS und SO in der „Plateau“-Region im Orion zu erklären. Die erhöhten Häufigkeiten dieser Spezies können nicht mit den normalen chemischen Modellen der Ion-Molekül-Reaktionen verstanden werden^[66, 69]. Die Schockwellenmodelle trafen mit unterschiedlichem Erfolg zu, lieferten sie doch stark differierende Ergebnisse.

Die Chemie der „Hot Core“-Quelle im Orion ließ sich weit erfolgreicher durch Desorptionsprozesse von gesättigten Molekülen von Staubkornoberflächen bei höheren Temperaturen ($T \geq 100 \text{ K}$) erklären. Die Moleküle werden wahrscheinlich hauptsächlich durch Addition von H-Atomen an der Kornoberfläche abgesättigt, wie sie in Abschnitt 2.1 diskutiert wurde. Ein detailliertes geläufiges Modell^[72] schlägt

vor, die chemischen Vorgänge in drei Phasen zu unterteilen. In der ersten Phase laufen normale Gasphasenreaktionen ab, während die Wolke sich durch Gravitationskräfte isotherm zusammenzieht. Daneben treffen die Teilchen auf Staubpartikel und werden dort festgehalten. An der Oberfläche werden durch Reaktion mit H-Atomen gesättigte Moleküle wie H_2O , NH_3 und CH_4 gebildet. Nach Ablauf von etwa 10^6 Jahren ist die Gasphase der meisten ihrer kondensierbaren Spezies beraubt, wogegen die H_2 -Teilchendichte den charakteristisch hohen Wert der „Hot Core“-Region erreicht. In der zweiten Phase nimmt man an, daß Sterne in der Nähe entstehen. Dabei wird die Temperatur weit genug angehoben, um die adsorbierten Moleküle von den Staubteilchen zu desorbieren. Die dritte und letzte Phase ist wiederum durch Gasphasenreaktionen gekennzeichnet. Die Ionenkonzentration im Gas ist trotz der relativ hohen Teilchendichte so niedrig, daß die Ion-Molekül-Reaktionen nur sehr langsam ablaufen. Daher spiegelt die chemische Zusammensetzung des Gases für einen beträchtlichen Zeitraum die Zusammensetzung aus der ersten Phase wider. Die Ergebnisse dieses Modells können die erhöhten Häufigkeiten gesättigter Moleküle in dieser Quelle erklären, wenn auch nicht quantitativ. Verbesserungen setzen ein besseres Verständnis der interstellaren Staubteilchen und der chemischen Prozesse an deren Oberfläche voraus.

Für die „Compact Ridge“-Quelle ist bisher kein detailliertes Modell publiziert worden, doch wir entwickeln zur Zeit ein entsprechendes Modell^[73]. Nach einem Vorschlag sollen sich die dort sehr häufigen sauerstoffreichen organischen Moleküle auf einem Weg bilden, bei dem große Mengen von Wasser, die sich mit ruhendem Gas vom Protostern IRC2 vermischen, den notwendigen Sauerstoff liefern^[69]. Unsere vorläufigen Modellrechnungen stützen diese Idee nicht. Es scheint keinen Gasphasenprozess zu geben, der schnell genug abläuft, um die großen Häufigkeiten von Molekülen wie Methylformiat, Methanol und Dimethylether zu erklären. Wenn dieser vorläufige Schluß sich als richtig erweisen sollte, muß eine Oberflächenreaktion an Staubteilchen maßgeblich sein.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Seit den ersten Beobachtungen vielatomiger Moleküle im Raum zwischen den Sternen vor etwa zwanzig Jahren wurden auf dem Gebiet der interstellaren Chemie große Fortschritte erzielt. Etwa neunzig Verbindungen mit bis zu dreizehn Atomen wurden in der Gasphase von dichten interstellaren Wolken entdeckt. Neben diesen unzweifelhaften, auf hochaufgelösten Spektren basierenden Nachweisen gibt es niedrig aufgelöste Spektren, die sowohl durch das Auftreten von großen aromatischen Molekülen (PAHs) als auch durch adsorbiertes Material an der Oberfläche von interstellaren Staubteilchen erklärt wurden. Die Staubpartikel selbst sind bisher nicht gut charakterisiert; wahrscheinlich bestehen sie aus einer Mischung von Silicaten und kohlenstoffhaltigem Material.

In den letzten beiden Jahrzehnten wurde das Verständnis der Tieftemperaturchemie der interstellaren Moleküle wesentlich erweitert. Während molekularer Wasserstoff an der Oberfläche von Staubteilchen synthetisiert wird, scheinen die meisten interstellaren Moleküle über Gasphasenreaktio-

nen erzeugt zu werden, insbesondere in Gebieten, die weit entfernt von Sternentstehungsregionen sind. Diese Gasphasenreaktionen dürfen keine Aktivierungsenergie haben; die größte Gruppe solcher Reaktionen sind Ion-Molekül-Prozesse. Modellrechnungen, die sehr viele Gasphasenreaktionen einbeziehen, waren bei der Reproduktion der beobachteten Häufigkeiten in Gebieten wie TMC-1 recht erfolgreich. Viele dieser Reaktionen wurden auch im Laboratorium untersucht. Das bedeutet nicht, daß Reaktionen an der Staubkornoberfläche nicht stattfinden, sondern eher, daß die Produkte solcher Reaktionen an der jeweiligen Oberfläche verbleiben. Obwohl die Gasphasenmodelle erfolgreich erscheinen, bleibt bis zum Verständnis der verschiedenartigen chemischen Prozesse, insbesondere der dissoziativen Rekombination und der radiativen Assoziation, noch viel zu tun. Außerdem ist überhaupt nicht geklärt, ob die berechnete starke Zeitabhängigkeit in simplen einphasigen Modellen korrekt ist. Die Arbeit an zweiphasigen Modellen, die eine Vermischung der beiden Phasen erlauben, hat gerade erst begonnen.

In Bereichen des interstellaren Mediums, in denen neue Sterne gebildet werden, sind die chemischen Verhältnisse viel komplizierter. Bei der Sternentstehung heizt sich das umliegende Material auf, wodurch die Adsorptionsschichten von den Staubteilchen desorbiert werden. Dies führt zu „Wind“ von radial hinausgetragenem Material, das mit dem ruhenden Gas in Wechselwirkung tritt. Außerdem kommt es zur Bildung von Schockwellen, die die Materie vorübergehend auf Tausende von Grad aufheizen. Es wurden zwar chemische Modelle aufgestellt, die den einen oder anderen dieser Effekte berücksichtigen, doch waren sie bisher noch nicht so erfolgreich wie die Modelle für Regionen, in denen keine Sterne entstehen. Da die Astronomen gerade erst beginnen, die Sternentstehungsregionen mit interferometrischen Methoden mit immer besserer räumlicher Auflösung zu untersuchen, dürften die chemischen Modelle dieser Regionen weiterentwickelt werden.

Neben der Verwendung höherer räumlicher Auflösung sind die Astronomen gerade dabei, die Chemie interstellarer Regionen auch in anderen Galaxien als der Milchstraße zu sondieren. Das Hauptinteresse gilt den beiden Magellanschen Wolken, die am südlichen Sternhimmel sichtbar und unserer Milchstraße sehr dicht benachbart sind. Anscheinend enthalten diese beiden Galaxien im Gegensatz zu unserer eigenen weniger Materie in Form schwererer Atome als Helium, was interessante Konsequenzen für die interstellare Chemie dieser Galaxien mit sich zieht. Es wurden auch schon chemische Modelle für interstellare Wolken in den beiden Magellanschen Wolken berechnet^[74].

Ein anderer Bereich zukünftiger Forschung betrifft die Frage, bis zu welcher Größe interstellare Moleküle aufgebaut werden können. Verbesserungen der Beobachtungstechniken sollten es ermöglichen, größere als die bisher beobachteten Moleküle durch hochauflösende Spektroskopie nachzuweisen. Daneben sollten zusätzliche Untersuchungen geeigneter Reaktionen im Laboratorium die Autoren der chemischen Modelle in die Lage versetzen, Vorhersagen zu größeren Molekülen zu machen.

Schließlich finden auch die Beziehungen der interstellaren Chemie zur Chemie des Sonnensystems immer mehr Interesse. Vor mehr als fünf Milliarden Jahren war unser Teil des Universums eine dunkle und kalte interstellare Wolke. Aus

einem Teil der Wolke konnte sich durch Gravitationskollaps ein massearmer Stern (unsere Sonne) bilden. In der näheren Umgebung der neu entstandenen Sonne wurden durch die extreme Hitze wahrscheinlich alle Spuren einer vorhergehenden Chemie ausgelöscht. In größerer Entfernung von der jungen Sonne könnten jedoch interstellare Moleküle überlebt haben, insbesondere wenn sie schon vorher an der Oberfläche von Staubteilchen adsorbiert waren. Diese Staubteilchen ballten sich nach und nach zu größeren Objekten, den Planetesimalen, zusammen. Aus Untersuchungen von Meteoriten und Kometen ergeben sich immer mehr Hinweise, daß es eine enge Beziehung zwischen interstellarer Chemie und zumindest einem Teil der Materie in diesen Objekten gibt^[75].

Zusammenfassend kann man sagen, daß die interstellare Chemie ein junges und lebendiges Forschungsgebiet ist, in dem schon viele Fortschritte zu verzeichnen sind, in dem aber noch viel mehr gelernt werden muß.

Abschließend möchte ich mich für die Unterstützung meines Forschungsprogrammes zur Theoretischen Astrochemie durch die National Science Foundation (USA) bedanken.

Eingegangen am 14. Dezember 1989 [A 764]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Jürgen Preußner, Gießen

- [1] G. Herzberg: *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton 1950.
- [2] W. D. Watson, *Rev. Mod. Phys.* **48** (1976) 513–552.
- [3] a) A. Omont, *Rev. Mod. Astron.* **1** (1988) 102; b) M. S. Vardya, S. P. Tarafdar (Hrsg.): *Astrochemistry*, Reidel, Dordrecht 1987; c) A. Betz in [3b], S. 327.
- [4] a) D. J. Hollenbach, H. A. Thronson, Jr. (Hrsg.): *Interstellar Processes*, Reidel, Dordrecht 1987; b) W. M. Irvine, P. F. Goldsmith, Å. Hjalmarsen in [4a], S. 561.
- [5] M. Elitzur in [4a], S. 763.
- [6] A. G. G. M. Tielens, L. J. Allamandola in [4a], S. 397.
- [7] L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, J. R. Barker in [4a], S. 471.
- [8] a) A. Léger, L. d'Hendecourt, *Astron. Astrophys.* **146** (1985) 81–85; b) M. K. Crawford, A. G. G. M. Tielens, L. J. Allamandola, *Astrophys. J. Lett.* **293** (1985) L45–L48.
- [9] W. Klemperer, *Nature (London)* **227** (1970) 1230.
- [10] L. E. Snyder, J. M. Hollis, F. J. Lovas, B. L. Ulich, *Astrophys. J.* **209** (1976) 67–74.
- [11] R. C. Woods, T. A. Dixon, R. J. Saykally, P. G. Szanto, *Phys. Rev. Lett.* **35** (1975) 1269–1272.
- [12] C. G. Seab in [4a], S. 491.
- [13] a) L. A. M. Nejad, T. J. Millar, *Astron. Astrophys.* **183** (1987) 279–286; b) G. A. Mamon, A. E. Glassgold, A. Omont, *Astrophys. J.* **323** (1987) 306–315.
- [14] a) T. J. Millar, D. A. Williams (Hrsg.): *Rate Coefficients in Astrochemistry*, Kluwer, Dordrecht 1988; b) E. F. Van Dishoeck in [14a], S. 49.
- [15] D. Smith, N. G. Adams in M. T. Bowers (Hrsg.): *Gas Phase Ion Chemistry*, Academic Press, New York 1979, S. 1.
- [16] a) R. J. Gould, E. E. Salpeter, *Astrophys. J.* **138** (1963) 393–407; b) D. Hollenbach, E. E. Salpeter, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 79–86.
- [17] A. Dalgarno, T. L. Stephens, *Astrophys. J. Lett.* **160** (1970) L107–L109.
- [18] W. D. Watson, E. E. Salpeter, *Astrophys. J.* **174** (1972) 321–340; **175** (1972) 659–671.
- [19] M. Allen, G. W. Robinson, *Astrophys. J.* **212** (1977) 396–415.
- [20] A. G. G. M. Tielens, W. Hagen, *Astron. Astrophys.* **114** (1982) 245–260.
- [21] J. M. Greenberg in [3b], S. 501.
- [22] L. B. d'Hendecourt, L. J. Allamandola, F. Baas, J. M. Greenberg, *Astron. Astrophys.* **109** (1982) L12–L14.
- [23] L. B. d'Hendecourt, L. J. Allamandola, J. M. Greenberg, *Astron. Astrophys.* **152** (1985) 130–150.
- [24] A. Léger, M. Jura, A. Omont, *Astron. Astrophys.* **144** (1985) 147–160.
- [25] D. A. Williams, T. W. Hartquist, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **210** (1984) 141–145.
- [26] C. M. Walmsley, W. Hermsen, C. Henkel, R. Mauersberger, T. L. Wilson, *Astron. Astrophys.* **172** (1987) 311–315.
- [27] D. Smith, N. G. Adams, *Adv. At. Mol. Phys.* **24** (1989) 1–49.
- [28] V. G. Anicich, W. T. Huntress, Jr., *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **62** (1986) 553–672.
- [29] a) B. R. Rowe in [14a], S. 135; b) T. L. Mazely, M. A. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **144** (1988) 563–569.
- [30] F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 3066–3070.
- [31] a) E. Herbst in [4a], S. 611; b) R. D. Levine, R. B. Bernstein: *Molecular Reaction Dynamics*, Clarendon Press, Oxford 1974.
- [32] N. G. Adams, D. Smith, D. C. Clary, *Astrophys. J. Lett.* **296** (1985) L31–L34.
- [33] J. B. Marquette, C. Rebrion, B. R. Rowe, *Astron. Astrophys.* **213** (1989) L29–L32.
- [34] D. C. Clary, *Mol. Phys.* **54** (1985) 605–618.
- [35] D. R. Bates, *Proc. R. Soc. London A* **384** (1982) 289–300.
- [36] E. Herbst, W. Klemperer, *Astrophys. J.* **185** (1973) 505–533.
- [37] A. Omont, *Astron. Astrophys.* **164** (1986) 159–178.
- [38] N. G. Adams, D. Smith in [14a], S. 173.
- [39] a) E. Herbst, *Astrophys. J.* **222** (1978) 508–516; b) S. Green, E. Herbst, *ibid.* **229** (1979) 121–131; c) D. R. Bates, E. Herbst in [14a], S. 41; d) E. Herbst in J. B. A. Mitchell, S. L. Guberman (Hrsg.): *Dissociative Recombination*, World Scientific, Singapore 1989, S. 303.
- [40] C. R. Herd, N. G. Adams, D. Smith, *Astrophys. J.* **349** (1990) 388–392.
- [41] E. Herbst, D. J. DeFrees, A. D. McLean, unveröffentlicht.
- [42] J. H. Black, A. Dalgarno, *Astrophys. Lett.* **15** (1973) 79–82.
- [43] a) D. R. Bates, E. Herbst in [14a], S. 17; b) L. M. Bass, R. D. Cates, M. F. Jarrold, N. J. Kirchner, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7024–7033.
- [44] E. Herbst, *Astrophys. J.* **252** (1982) 810–813.
- [45] I. M. W. Smith, *Astrophys. J.* **347** (1989) 282–288.
- [46] D. Gerlich, persönliche Mitteilung.
- [47] D. R. Bates, *Astrophys. J.* **312** (1987) 363–366.
- [48] S. E. Barlow, G. H. Dunn, K. Schauer, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 902–905; **53** (1984) 1610.
- [49] D. Gerlich, G. Kaefer, *Astrophys. J.* **347** (1989) 849–854.
- [50] a) N. G. Adams, D. Smith, K. Giles, E. Herbst, *Astron. Astrophys.* **220** (1989) 269–271; b) E. Herbst, N. G. Adams, D. Smith, *Astrophys. J.* **285** (1984) 618–621.
- [51] N. G. Adams, D. Smith, *Astrophys. J. Lett.* **317** (1987) L25–L27.
- [52] a) E. Herbst, C. M. Leung, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **69** (1989) 271–300; b) *Astron. Astrophys.*, im Druck.
- [53] W. Federe, H. Villinger, W. Lindinger, E. E. Ferguson, *Chem. Phys. Lett.* **123** (1986) 12–16.
- [54] a) E. Galloway, E. Herbst, *Astron. Astrophys.* **211** (1989) 413–418; b) W. M. Irvine, F. P. Schloerb, Å. Hjalmarsen, E. Herbst in D. C. Black, M. S. Matthews (Hrsg.): *Protostars and Planets II*, University of Arizona, Tucson, AZ 1985, S. 579.
- [55] W. T. Huntress, Jr., G. F. Mitchell, *Astrophys. J.* **231** (1979) 456–467.
- [56] T. J. Millar, A. Bennett, E. Herbst, *Astrophys. J.* **340** (1989) 906–920.
- [57] P. D. Brown, T. J. Millar, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **237** (1989) 661–671; *ibid.*, im Druck.
- [58] a) P. M. Solomon, W. Klemperer, *Astrophys. J.* **178** (1972) 389–421; b) J. H. Black, A. Dalgarno, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **34** (1977) 405–423.
- [59] G. F. Mitchell, J. L. Ginsburg, P. J. Kuntz, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **38** (1978) 39–68.
- [60] a) S. S. Prasad, W. T. Huntress, Jr., *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **43** (1980) 1–35; b) T. E. Graedel, W. D. Langer, M. A. Frerking, *ibid.* **48** (1982) 321–368.
- [61] S. Lepp, A. Dalgarno, *Astrophys. J.* **324** (1988) 553–556.
- [62] R. Gredel, S. Lepp, A. Dalgarno, E. Herbst, *Astrophys. J.* **347** (1989) 289–293.
- [63] S. P. Tarafdar, S. S. Prasad, W. T. Huntress, Jr., K. R. Villere, D. C. Black, *Astrophys. J.* **289** (1985) 220–237.
- [64] E. F. Van Dishoeck, J. H. Black in [14a], S. 209.
- [65] a) T. J. Millar, L. A. M. Nejad, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **217** (1985) 507–522; b) T. J. Millar, C. M. Leung, E. Herbst, *Astron. Astrophys.* **183** (1987) 109–117; c) W. D. Langer, T. E. Graedel, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **69** (1989) 241–270.
- [66] T. J. Millar, E. Herbst, *Astron. Astrophys.*, im Druck.
- [67] J. P. Chieze, G. Pineau des Forets, *Astron. Astrophys.* **221** (1989) 89–94.
- [68] J. Stutzki, G. J. Stacey, R. Genzel, A. I. Harris, D. T. Jaffe, J. B. Lugten, *Astrophys. J.* **332** (1988) 379–399.
- [69] G. A. Blake, E. C. Sutton, C. R. Masson, T. G. Phillips, *Astrophys. J.* **315** (1987) 621–645.
- [70] a) J. M. Shull, B. T. Draine in [4a], S. 283; b) D. R. Flower, T. S. Monteiro, G. Pineau des Forets, E. Roueff in [14a], S. 271; c) G. F. Mitchell in [3b], S. 275.
- [71] a) T. M. Leen, M. M. Graff, *Astrophys. J.* **325** (1988) 411–416; b) T. W. Hartquist, M. Oppenheimer, A. Dalgarno, *ibid.* **236** (1980) 182–188.
- [72] P. D. Brown, S. B. Charnley, T. J. Millar, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **231** (1988) 409–417.
- [73] T. J. Millar, E. Herbst, S. B. Charnley, unveröffentlicht.
- [74] T. J. Millar, E. Herbst, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **242** (1990) 92–97.
- [75] a) V. Vanysek in [3b] S. 461; b) U. Marvin in [3b], S. 469.