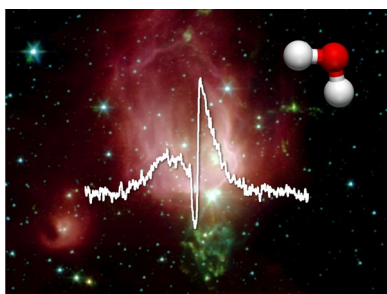


Międzygwiazdowa chemia wody: od laboratorium do obserwacji

 Ewine F. van Dishoeck,^{*,†,||} Eric Herbst,^{*,‡} i David A. Neufeld^{*,§}
[†] Obserwatorium w Leiden, Uniwersytet w Leiden, P.O. Box 9513, 2300 RA Holandia,

[‡] Wydział Chemii, Uniwersytet Wirginii, P.O. Box 400319, Charlottesville, Wirginia 22904, Stany Zjednoczone

[§] Wydział Fizyki i Astronomii, Uniwersytet Johna Hopkinsa, 3400 North Charles Street, Baltimore, Maryland 21218, Stany Zjednoczone

^{||} Instytut Fizyki Pozaziemskej im. Maxa Plancka, 85748 Garching, Niemcy


Background: Courtesy NASA/JPL-Caltech/T. Megeath (Harvard-Smithsonian CfA)

SPIS

1. Wprowadzenie	9043
1.1. Obserwacje wody	9044
1.2. Techniki astronomiczne	9045
1.2.1. Opis teleskopów	9045
1.3. Rodzaje chmur międzygwiazdowych i okologicznych	9047
1.4. Rodzaje pól promieniowania i jonizacji	
Frakcja	9048
2. Spektroskopia wody i wzbudzenie	9050
2.1. Czyste przejścia rotacyjne	9050
2.2. Przejścia wibracyjne: gaz i lód	9051
2.3. Przejścia elektronowe	9052
2.4. Współczynniki szybkości dla zderzeń nieelastycznych	9052
2.5. Wzbudzenie wody i transfer radiacyjny	9053
2.6. Masery	9054
3. Chemia wody	9055
3.1. Chemia jonowo-neutralna w niskich temperaturach	9055
3.1.1. Ogólne uwagi	9055
3.1.2. Tworzenie się w fazie gazowej w niskiej temperaturze	
H ₂ O	9056
3.1.3. Fotodisocjacja H ₂ O	9057
3.2. Wysokotemperaturowa chemia fazy gazowej	9058
3.3. Chemia lodu	9058
3.3.1. Ogólne uwagi	9058
3.3.2. Tworzenie się lodu wodnego	9060
3.3.3. Desorpcja lodu wodnego	9061
3.4. Rozwiązywanie równań kinetycznych	9062
3.4.1. Równania i modele szybkościowe	9063
3.4.2. Symulacje gaz-ziarna i chemia powierzchniowa	9063
3.4.3. Bardziej zaawansowane podejścia	9064
4. Porównanie z obserwacjami	9065
4.1. Badanie chemii jonowo-molekularnej	9066
4.1.1. Zawartość wody w chmurach rozproszonych i przezroczystych	
przezroczystych chmurach	9066

4.1.2. Gatunki pokrewne w chmurach rozproszonych i przezroczystych	
przezroczystych chmurach	9067
4.1.3. Gęste PDR	9067
4.2. Badanie chemii ciała stałego: tworzenie się lodu i fotodesorpcji	9067
4.2.1. Zimne chmury: obserwacje lodu	9067
4.2.2. Zimne jądra przedgwiazdowe i protogwiazdowe: faza gazowa	
Woda w fazie gazowej	9068
4.2.3. Zewnętrzne dyski protoplanetarne	9069
4.2.4. Powiązane rodzaje lodu	9070
4.3. Badanie chemii gazowo-ziarnistej: lód wodny	
Sublimacja	9070
4.3.1. Ciepłe otoczki protogwiazdowe i gorące rdzenie	9070
4.4. Badanie chemii wysokotemperaturowej	9071
4.4.1. Wstrząsy	9071
4.4.2. Pozostałości po supernowych	9072
4.4.3. Galaktyki zewnętrzne	9073
4.4.4. Gwiazdy ewoluowane	9073
4.4.5. Wewnętrzne dyski protoplanetarne	9074
4.5. Testowanie modeli fotodysocjacji	9075
4.5.1. Komety	9075
4.5.2. Fale uderzeniowe	9076
4.6. Woda Stosunek orto do para	9076
5. Uwagi końcowe	9077
Informacje o autorze	9078
Autor korespondencyjny	9078
Uwagi	9078
Biografie	9078
Podziękowania	9079
Referencje	9079

1. WPROWADZENIE

Woda jest podstawową cząsteczką we wszechświecie. Na Ziemi woda występuje we wszystkich trzech stanach skupienia: gazowym, ciekłym i stałym (lód). Woda w stanie ciekłym ułatwia wiele reakcji chemicznych jako rozpuszczalnik. Znaczna część geologii Ziemi jest kształtowana przez wodę. Życie na Ziemi i podobne formy życia na innych planetach podobnych do Ziemi w przestrzeni kosmicznej nie byłoby możliwe bez wody.

Woda składa się z atomów wodoru i tlenu, które są pierwszym i trzecim najczęściej występującym pierwiastkiem we wszechświecie.

Wydanie specjalne: Astrochemia 2013

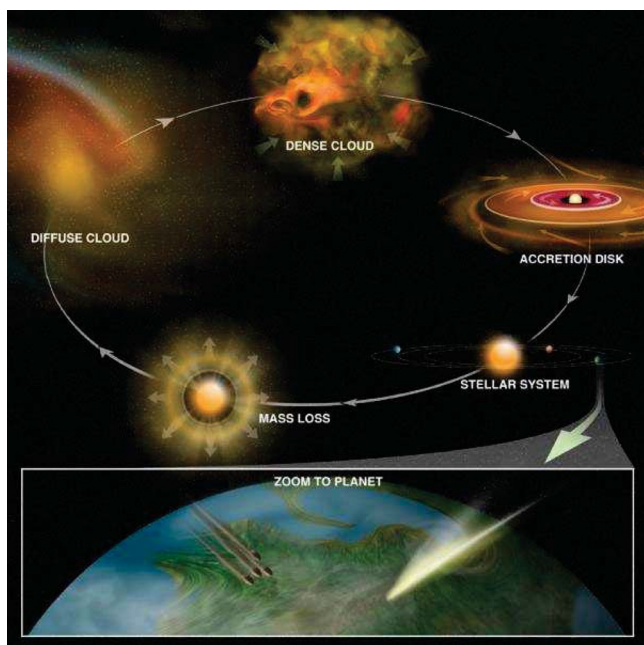
Otrzymano: 12 czerwca 2013 r.

Opublikowano: 21 listopada 2013 r.

Zgodnie ze standardową kosmologią¹⁻³ wodór powstał bezpośrednio po Wielkim Wybuchu, około 13,8 miliarda lat temu (13,8 Gyr). Po około 1 ms z ochładzającego się plazmy kwarkowo-gluonowej pojawiły się protony i neutrony, a po 1 s zawartość barionowa

została zamrożona. Pierwotna nukleosynteza wytworzyła D, He (drugiego najobficiej występującego pierwiastka) oraz jądra Li po około 3 minutach, a po około 10^5 latach (0,1 mln lat) ponownie połączyły się w neutralne atomy. Cięższe atomy, w tym tlen, powstały znacznie później w ewolucji wszechświata (co najmniej kilka 10^8 lat), w wyniku fuzji jądrowej wodoru i helu w centralnych częściach masywnych gwiazd. Kiedy gwiazdy te wyczerpały swoje zapasy paliwa jądrowego, wytworzyły wiatr lub eksplodowały jako supernowe, wzbogacając przestrzeń między gwiazdami w ciężkie pierwiastki.

Nawet po kilku pokoleniach gwiazd, obfitość atomów wodoru jest nadal około 2000 razy większa niż atomów tlenu w naszym sąsiedztwie słonecznym. Częstotki takie jak woda tworzą się w lokalnych obszarach zimnego i gęstego gazu oraz pyłu między gwiazdami (patrz rysunek 1). Typowe gęstości w takich



Rysunek 1. Schemat różnych typów obłoków międzygwiazdowych oraz cyklu powstawania i śmierci gwiazd. Przedruk za zgodą Billa Saxtona, NRAO/AUI/NSF.

Chmury międzygwiazdne zawierają 10^4 cząsteczek wodoru na cm^3 , a temperatura może spaść nawet do 8 K (ciśnienie $\sim 10^{-14}$ mbar). Chmury zawierają również małe cząsteczki stałego pyłu o wielkości 0,001–0,1 μm lub „ziarna”, składające się z amorficznych krzemianów i materiałów węglowych.

Ziarna są ważne, ponieważ pochłaniają i rozpraszają promieniowanie ultrafioletowe (UV) wytwarzane przez gwiazdy, chroniąc w ten sposób cząsteczki przed fotonami powodującymi ich rozpad. Reakcje zachodzące na powierzchni cząstek pyłu sprzyjają tworzeniu się cząsteczek, zwłaszcza H_2 i innych związków bogatych w wodór, takich jak H_2O .

Przestrzeń międzygwiazdowa jest gigantycznym laboratorium o ultra wysokiej próżni, w którym gęstość jest na tyle niska, że cząsteczki mogą powstawać wyłącznie w wyniku kinetycznych procesów dwucząsteczkowych w fazie gazowej. H_2 i O jest jedną z najprostszych cząsteczek, składającą się z atomów wodoru i tlenu. Można by zatem oczekiwać, że chemia wody w przestrzeni kosmicznej jest prosta i została w pełni zrozumiana i scharakteryzowana już kilkadziesiąt lat temu. Podstawowe ramy chemii wody międzygwiazdowej zostały rzeczywiście ustalone w

W latach 70. XX wieku uznano, że procesy te obejmują zarówno chemię fazy gazowej^(4,5) jak i chemię ciała stałego⁶⁻⁸ wiele kluczowych procesów chemicznych zostało zmierzonych w laboratorium dopiero w ostatniej dekadzie. Badania tych procesów chemicznych są możliwe dopiero teraz dzięki wielu potężnym teleskopom, których kulminacją jest Obserwatorium Kosmiczne Herschel, które mają wystarczająco wysoką czułość i rozdzielczość przestrzenną lub spektralną, aby wykrywać wodę w różnych środowiskach.⁹⁻¹²

1.1. Obserwacje wody

Międzygwiazdowa para wodna została odkryta w 1969 roku w mgławicy Oriona przez grupę Charlesa Townesa.¹³ Odkrycie to było nieco przypadkowe, ponieważ stwierdzono, że woda może emitować anomalnie silne promieniowanie o częstotliwości 22 GHz (1,4 cm) w procesie maserowym (patrz sekcja 2.6). Ten samowzmacniający się proces wytwarza bardzo jasne i ostre linie, które można obserwować nawet w galaktykach zewnętrznych. W rzeczywistości najlepszym dowodem na istnienie czarnej dziury poza naszą Drogą Mleczną jest dokładne śledzenie ruchów maserów wodnych w galaktyce NGC 4258.⁽¹⁴⁾

Chociaż to nieoczekiwane odkrycie i zastosowanie wody jest samo w sobie interesujące, niewiele mówi nam o rzeczywistej chemii i obfitości wody w przestrzeni kosmicznej. Aby zbadać większość wody w postaci gazowej, konieczne są obserwacje linii, które są wzbudzone termicznie i nie wykazują inwersji populacji. Obserwacje większości tych czystych linii rotacyjnych są blokowane z powierzchni Ziemi przez wodę obecną w atmosferze ziemskiej. Dlatego misje kosmiczne, począwszy od Infrared Space Observatory (ISO), a następnie Submillimeter Wave Astronomy Satellite (SWAS), szwedzkiego satelity Odin, a na końcu Herschel Space Observatory, miały kluczowe znaczenie dla naszego zrozumienia chemii wody (patrz tabela 1). Emisja wody bez mieszania została obecnie wykryta w wielu środowiskach, od rozproszonych chmur po gęste dyski planetarne wokół młodych gwiazd w Drodze Mlecznej oraz od pobliskich galaktyk po te o największym przesunięciu ku czerwieni. Woda występuje również w komach komet, atmosferach planet naszego Układu Słonecznego, a nawet planet pozasłonecznych, czyli egzoplanet⁽¹⁵⁾ (patrz rysunek 2, z Weiß et al.,¹⁶ oraz rysunku 3, zaadaptowanego z Seager i Deming¹⁷ oraz Madhusudhan i Seager¹⁸ dla dwóch skrajnych przykładów występowania wody odpowiednio w odległym i pobliskim wszechświecie).

W warunkach niskiej gęstości i wysokiej próżni panujących w przestrzeni kosmicznej

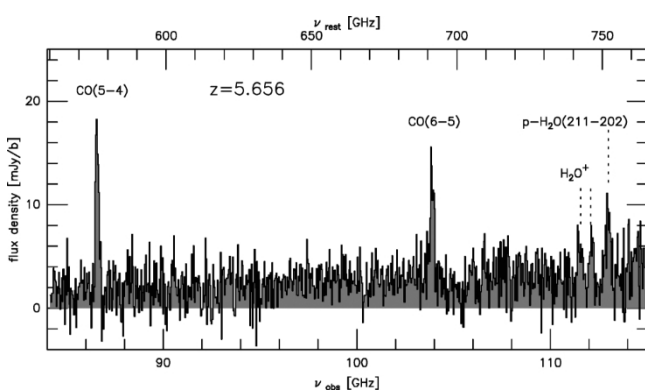
woda występuje w postaci gazowej lub stałej jako lód. Woda w stanie ciekłym może występować tylko pod stosunkowo wyższym ciśnieniem na dużych ciałach stałych, takich jak asteroidy lub planety; jej punkt potrójny wynosi 273 K i 6,1 mbara. Gaz wodny zamarza w postaci lodu w temperaturze około 100 K w warunkach międzygwiazdowych.¹⁹ Lód wodny został wykryty w 1973 r. w widmie podczerwonym protogwiazd powstających głęboko w obłokach molekularnych²⁰ i obecnie występuje w gęstych obłokach międzygwiazdowych w naszej galaktyce i galaktykach zewnętrznych.²¹

W niniejszym przeglądzie przedstawiono najpierw ogólny zarys technik obserwacji wody w przestrzeni kosmicznej (sekcja 1.2), rodzajów chmur, w których obserwuje się wodę (sekcje 1.3 i 1.4), oraz spektroskopii i wzbudzenia wody (sekcja 2). Większość przeglądu poświęcona jest omówieniu różnych procesów chemicznych prowadzących do powstawania wody, zarówno w fazie gazowej, jak i na powierzchniach ziaren (sekcja 3). Wiele z tych procesów dotyczy również innych cząsteczek, ale niniejszy przegląd skupia się na wodzie. Na koniec różne chemiczne drogi powstawania wody są testowane w oparciu o szeroki zakres obserwacji, od rzadkich chmur molekularnych, przez które przenika promieniowanie UV, po obszary o dużej gęstości, w których obecnie powstają gwiazdy i planety (sekcja 4). Dyskusja ogranicza się do $\text{H}^{(16)}\text{O}$ i jego izotopologów (^{18}O oraz ^{17}O). Chemia HDO jest pod wieloma względami podobna do chemii H_2O , ale

Tabela 1. Ważne teleskopy do obserwacji wody

teleskop	długość fali/częstotliwość	rozdzielczość spektralna R	rozdzielczość przestrzenna ^a
SWAS	557 GHz	10 ⁶	3,2' × 4,0'
Odin	557 GHz	10 ⁶	2'
cm	22 GHz	10 ⁶	0,001" do kilku sekund kątowych
ziemia mm	wiele, np. 183, 380 GHz	10 ⁷	0,2–20"
	203 ^b , 391 ^b , 692 ^b GHz	10 ⁷	0,2–20"
Herschel-HIFI ^c	480–1250 GHz	10 ⁷	44"–17"
	1410–1910 GHz	10 ⁷	15"–9"
Herschel-PACS ^d	55–210 μm	(1–5) × 10 ³	9,4"
Herschel-SPIRE ^e	200–670 μm	~10 ³	17–42"
Spitzer	10–38 μm	600	10"
ISO-SWS ^f	2,5–45 μm	2000, 20000	14" × 20" do 17 × 40"
ISO-LWS ^g	45–197 μm	200, 10000	~80"
szlifowane 4–10 m optyczne	2,8–3,3 μm	≤10 ⁵	≤1"
ziemia 4–10 m podczerwień	11–14 μm	10 ⁴	1"

(^a) 1 minuta kątowa = 1' = 60". (^b) H₂, (^c) Instrument heterodynowy dla dalekiej podczerwieni. (^d) Kamera z matrycą fotodetektorów i spektrometr. (^e) Odbiornik obrazowania spektralnego i fotometrycznego. (^f) Spektrometr krótkofalowy. (^g) Spektrometr długofalowy.



przesunięcie ku czerwieni $z = 5,66$ [przejście przesunięte do $\nu = \nu_{\text{spoczynkowa}} / (1 + z)$]. To przesunięcie ku czerwieni odpowiada wiekowi zaledwie 1,0 Gyr od Wielkiego Wybuchu. Przedrukowano za zgodą z odnośnika 16. Prawa autorskie 2013 American Astronomical Society.

Istnieją również istotne różnice wynikające z reakcji frakcjonowania, które mogą selektywnie wzmacniać HDO. Chociaż same w sobie są one interesujące, omówienie tych procesów wykracza poza zakres niniejszego przeglądu. HDO zostało podsumowane w najnowszych przeglądach autorstwa Caselli i Ceccarelli²² oraz Ceccarelli i in.²³

1.2. Techniki astronomiczne

Wodę można obserwować poprzez różne przejścia w zakresie długości fal (patrz sekcja 2), które wymagają różnych teleskopów, instrumentów i detektorów, co podsumowano w tabeli

1. W niniejszym artykule będziemy stosować konwencję astronomiczną, wskazując linie submilimetrowe poprzez ich częstotliwości w GHz, a linie dalekiej podczerwieni poprzez ich długości fal w μm. Spektroskopowcy laboratoryjni zazwyczaj przyjmują

GHz lub liczby falowe (cm⁻¹). Dla porównania, 200/100/50 μm odpowiada odpowiednio 50/100/200 cm⁻¹ i 1500/3000/6000 GHz.

Astronomowie wyrażają rozdzielczość przestrzenną, jaką mogą osiągnąć ich teleskopy, w jednostkach sekund kątowych lub sekundach kątowych. Jedna sekunda kątowa to 1/3600 stopnia lub 1/206265 radiana (π/180/3600). Najbliższe obłoki międzygwiazdowe znajdują się w odległości

~150 parseków, przy czym parsek jest jednostką odległości stosowaną przez astronomów. Parsek definiuje się jako odległość od Słońca

pod którym układ Słońce-Ziemia jest widoczny pod kątem 1 sekundy kątowej. W praktyce 1 pc = 3,086 × 10¹⁸ cm lub 3,261 lat świetlnego. Inną często stosowaną jednostką odległości jest jednostka astronomiczna (AU; nie należy mylić z jednostką atomową lub jednostką arbitralną), która jest zdefiniowana jako średnia odległość między Słońcem a Ziemią, 1 AU = 1,496 × 10¹³ cm. W odległości 100 pc 1 sekunda kątowa (") odpowiada 100 AU średnicy. Zatem typowa wiązka (element rozdzielczości przestrzennej) obserwatorium kosmicznego Herschel o wielkości 20" na niebie obejmuje obszar o średnicy 3000 AU (0,015 pc), jeśli obserwuje się jeden z najbliższych obszarów formowania się gwiazd w odległości 150 pc. Dla porównania, średnia promień orbity Neptuna w naszym Układzie Słonecznym wynosi

~30 AU, więc do zbadania obszaru formowania się planet w najbliższych obłokach, wymagana jest rozdzielczość przestrzenna wynosząca 0,2". Tak wysoka rozdzielczość przestrzenna

Rozdzielczość ta jest dopiero osiągnięta przez Atacama Large Millimeter/Submillimeter Array (ALMA). Poniżej omówiono pokrótce główne teleskopy służące do obserwacji wody.

1.2.1. Opis teleskopów. Infrared Space

(ISO) był schładzany teleskopem podczerwonym o średnicy 0,6 m, działającym w przestrzeni kosmicznej w zakresie 2,5–240 μm w latach 1995–1998. Na pokładzie znajdowały się dwa spektrometry: spektrometr krótkofalowy (SWS, 2,5–45 μm)⁽²⁴⁾ oraz spektrometr długofalowy (LWS, 45–197 μm).⁽²⁵⁾ Każdy instrument posiadał siatkę o niskiej rozdzielczości oraz tryb Fabry'ego-Perota o wysokiej rozdzielczości, które zapewniały umiarkowaną rozdzielczość $R = \lambda/\Delta\lambda$ w zakresie od

~200 do ~10⁴. Zakres długości fal od średniej do dalekiej podczerwieni jest

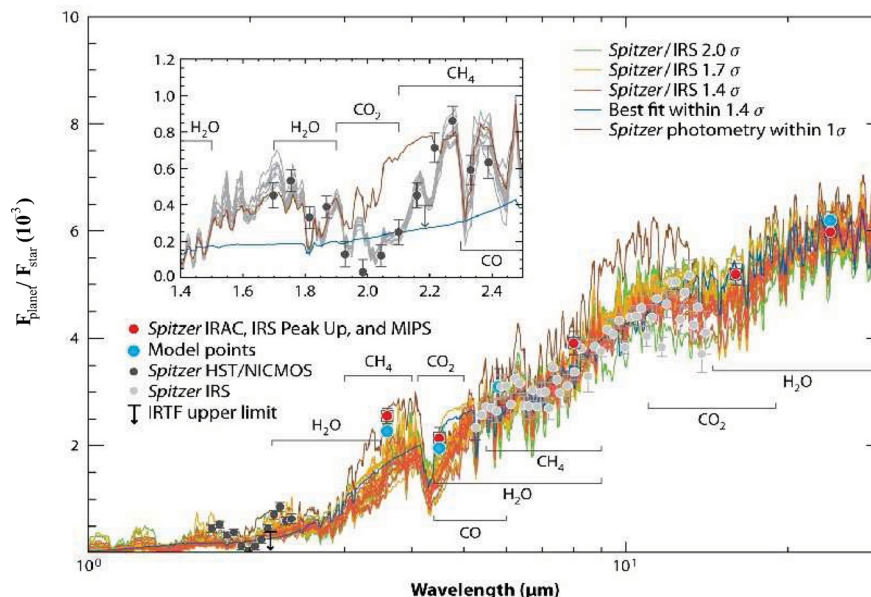
szczególnie bogaty w przejścia rotacyjne H₂ O i powiązanych, a także pasm drgań gazów i lodu. ISO rzeczywiście zapewniło pierwszy wgląd w bogactwo cech H₂ O i jego chemii gazowo-ziarnistej.^{10,26}

SWAS,²⁷ wystrzelony w 1998 r., oraz Odin,²⁸ wystrzelony w 2001 r., były pionierskimi satelitami submilimetrowymi z antenami o średnicy odpowiednio ~0,6 i 1,1 m, działającymi głównie w latach 1998–2007. Obie misje zostały specjalnie zaprojektowane do obserwacji najniższego czystego przejścia rotacyjnego 1₍₁₀₎-1₍₀₁₎ H₂ O przy

557 GHz. Odbiorniki oparte były na heterodynie

technika, w której sygnał o wysokiej częstotliwości pochodzący z nieba jest konwertowany w dół poprzez zmieszanie z sygnałem lokalnego oscylatora dostrojonego do pobliskiej częstotliwości. Sygnał różnicowy ma znacznie niższą częstotliwość, którą można wzmocnić za pomocą standardowych technik radiowych. Odbiorniki heterodynowe mają naturalnie bardzo wysoką rozdzielczość spektralną $R > 10^6$. Ponieważ rozdzielczość prędkości $\Delta\nu = c\Delta\lambda/\lambda$, gdzie c jest prędkością światła, ta wartość R

odpowiada <0,3 km s⁻¹ w jednostkach prędkości. Typowe obserwowane



Rysunek 3. Widmo egzoplanety HD 189733b obserwowane przez różne instrumenty (czarne i niebieskie kropki oraz kwadraty z słupkami błędów), wraz z różnymi modelowymi widmami sugerującymi obecność wody w absorpcji. Za zgodą ref. 17 (prawa autorskie 2010 Annual Reviews) i ref. 18 (prawa autorskie 2009 American Astronomical Society).

Szerokość linii wodnych wynosi od kilku kilometrów na sekundę do 100 km s^{-1} , więc widma te w pełni rozdzielają kinematykę

³⁰ Obserwatorium kosmiczne Herschel²⁹ miało średnicę 3,5 m

teleskopem działającym od połowy 2009 r. do połowy 2013 r. Posiadał trzy instrumenty zapewniające możliwości obrazowania i spektroskopii w zakresie długości fal 55–672 μm . Podobnie jak w przypadku wcześniejszych misji, obserwacja wody w przestrzeni kosmicznej była jednym z głównych czynników motywujących konstrukcję Herschela. Ponieważ instrumenty były umieszczone w kriostacie z ciekłym helem, a teleskop był większy, czułość Herschela była znacznie wyższa niż czułość SWAS i Odina. Ponadto, ponieważ ostrość obrazów jest odwrotnie proporcjonalna do średnicy teleskopu, rozdzielczość przestrzenna zapewniana przez Herschela była nawet o rząd wielkości wyższa niż w przypadku wcześniejszych misji.

Pośród trzech instrumentów Herschela, wyniki uzyskane za pomocą heterodyny dla dalekiej podczerwieni (HIFI) zostaną

³⁰ HIFI był spektrometrem heterodynowym o bardzo wysokiej rozdzielczości (R do 10^7) obejmującym zakres 490–1250 GHz (600–240 μm , 16–42 cm^{-1}) oraz 1410–1910 GHz (210–

157 μm , 47–64 cm^{-1}) pasma. HIFI obserwował pojedynczy piksel na jednym pikselu na niebie. Kamera z matrycą fotodetektorów i spektrometr (PACS) składały się z kamery i spektrometru obrazowego o średniej rozdzielczości dla długości fal w zakresie 55–210 μm (180–47 cm^{-1}).³¹ Spektrometr PACS uzyskał widma jednocześnie w ograniczonym zakresie długości fal w każdym pikselu matrycy 5×5 matryca. Detektor składał się z matrycy fotoprzewodnika Ge:Ga o rozdzielczości 25×16 pikseli. Spektralny i fotometryczny odbiornik obrazowy (SPIRE) był kamerą i transformatorem Fouriera o niskiej rozdzielczości dla długości fal w zakresie 194–672

μm (51–15 cm^{-1}) wykorzystujący bolometry do wykrywania promieniowania.

Większość promieniowania linii wodnej z kosmosu nie dociera teleskopów naziemnych, ponieważ jest pochłaniane przez obfitość wody w atmosferze ziemskiej. Jednak wysoko położone linie masera H_2^{16}O , takie jak $3_{13}-2_{20}$ 183 GHz i $4_{14}-3_{21}$

380 GHz, a także dobrze znana linia $6_{16}-5_{23}$ przy 22 GHz

(1 cm), poprzez które międzygwiazdowa woda pierwotnie

odkryty, można obserwować z Ziemi.³²

Inną opcją jest obserwacja izotopologów wody. Około 1 na 500 cząsteczek wody w przestrzeni kosmicznej zawiera cięższy izotop ^{18}O . Niektóre sygnatury z H^{18}O , takie jak linia $3-2$ przy 203 GHz,²⁰

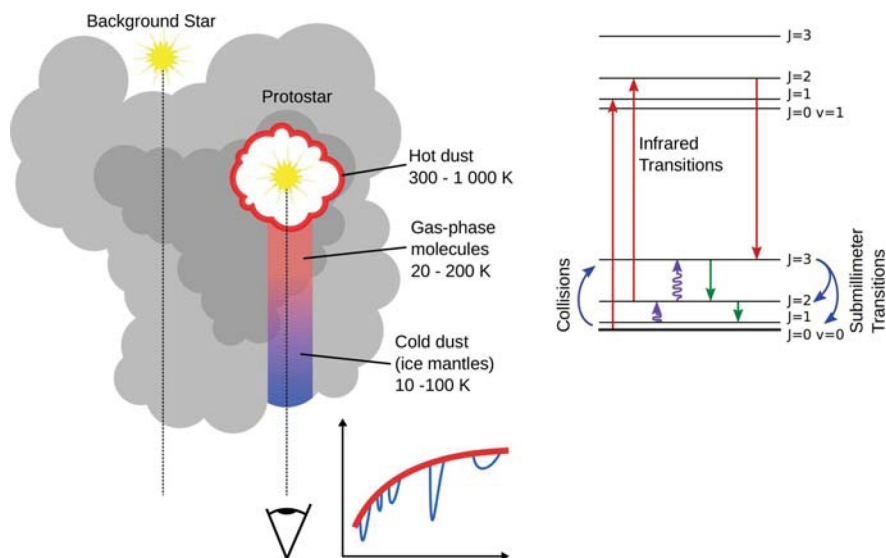
¹⁴ 3_{21} linia przy 391 GHz oraz $5_{32}-4_{41}$ linia przy 692 GHz, są zdolne do przenikania przez atmosferę ziemską, nawet jeśli nie są widoczne, a linie te zostały wykryte za pomocą teleskopów naziemnych, takich jak 10-metrowy Caltech Submillimeter Observatory (CSO), 15-metrowy James Clerk Maxwell Telescope (JCMT) oraz 30-metrowy teleskop IRAM. Interferometry są jeszcze bardziej wydajne: składają się one z układów anten, których sygnały są łączone w celu uzyskania jednego, ostrzejszego obrazu. Przykłady obejmują IRAM Plateau de Bure Interferometer (PdBI) (6 \times 15 m anten), Submillimeter Array (SMA) (8 \times 6 m) oraz, co najważniejsze, niedawno uruchomiony ALMA (54 \times 12 m + 12 \times 7 m). Ponieważ te naziemne teleskopy i układy antenowe są znacznie większe i mogą widzieć nawet 1000 razy ostrzej niż jakikolwiek obecny lub przeszły satelita, pozwalają astronomom na powiększanie źródeł astronomicznych i szczegółowe mapowanie lokalizacji izotopów wody (³³) Jednak urządzenia naziemne mogą obserwować tylko linie termiczne z cieplej wody (>100 K), a nie z zimnej wody.

Kosmiczny teleskop Spitzer został wysłany w 2003 roku i przeprowadzał obserwacje spektroskopowe w zakresie średniej podczerwieni od 5 do 38 μm , aż do wyczerpania się chłodziwa w połowie 2009 roku. Instrument IRS miał umiarkowaną rozdzielczość $R = 600$ w zakresie od 10 do 38 μm , ale tylko $R \sim 50$ w zakresie od 5 do 10 μm .³⁴ Jednak jego czułość przewyższała czułość ISO o prawie 3 rzędy wielkości dzięki

nowej generacji wielkoformatowych detektorów matrycowych Si:As. Dzięki temu Spitzer był w stanie otworzyć zupełnie nowe spojrzenie na ciepłą wodę w regionach formowania się planet poprzez obserwacje wysoko wzbudzonych czystych linii rotacyjnych. Był również bardzo dobrze przystosowany do wykrywania pasm lodu wodnego w stanie stałym w źródłach podobnych do tych, które doprowadziły do powstania naszego Układu Słonecznego.

Różnorodne duże (4–10 m) naziemne teleskopy optyczne posiadają spektrometry bliskiej i średniej podczerwieni, które mogą obserwować linie wibracyjno-rotacyjne gorącej wody w pobliżu 3 μm , a także wysoko wzbudzone linie rotacyjne czystego czystego w pobliżu 10 μm . Przykłady

instrumentów to Keck-NIRSPEC ($R = 25000$), VLT-CRIRES



Rysunek 4. (Po lewej) Schematyczny diagram poziomów energii przedstawiający typowe linie submilimetrowe czysto rotacyjne i linie wibracyjno-rotacyjne w bliskiej podczerwieni wraz z różnymi procesami radiacyjnymi i zderzeniowymi, które wzbudzają cząsteczki. (Po prawej) Rysunek ilustrujący obserwacje linii absorpcyjnych w podczerwieni lodu lub gazu w kierunku osadzonej protogwiazdy lub gwiazdy tła. Gorący (300–1000 K) pył w pobliżu gwiazdy zapewnia kontinuum, na tle którego można zaobserwować absorpcję zimnego lodu i gazu. Absorpcja może również występować na tle chłodnych gwiazd w tle.

Tabela 2. Rodzaje chmur międzygwiazdowych i otokogwiazdowych oraz ich właściwości fizyczne

nazwa	typowa gęstość (cm^{-3})	typowa temperatura (K)	typowa A_V (mag) ^a	przykłady
chmura rozproszona	10^2	30–100	≤ 1	ζ Oph
przezroczysta chmura	10^3	15–50	1–5	HD 154368
gęsta PDR	10^4 – 10^5	50–500	< 10	Pas Oriona
zimna gęsta chmura	10^4 – 10^5	10–20	> 10	Chmura Byka
jądro przedgwiazdowe	$\geq 10^5$	8–15	10–100	L1544
otoczka przedgwiazdowa				
zimna zewnętrzna	10^4 – 10^7	8–100	10–100	NGC 1333 IRAS4A
ciepłe wewnątrz/	10^7 – 10^9	≥ 100	100–1000	W3 IRS5
gorące jądro				Gorące jądro Oriona
wstrząs	10^4 – 10^5	200–2000	\leq kilka	L1157 B1
dysk protoplanetarny				
zewnątrzny	10^6 – 10^{10}	10–500	1–100	TW Hya, HD 100546
wewnętrzny	10^9 – 10^{15}	100–3000	1–1000	AS 205
Koperta AGB				
zewnątrzna	$< 10^8$	10–100	1–50	IRC+10216 (bogata w węgiel)
wewnętrzny	10^{10} – 10^{13}	100–2000	50–1000	VW CMA (bogaty w O)

^a Definicja znajduje się w sekcji 1.4.

($R = 10^5$), VLT-VISIR ($R = 10^4$) oraz Gemini-Michelle i TEXES. Większość z nich to spektrometry z siatką echele wykorzystujące wielkoformatowe matryce detektorów podczerwieni, w których jeden wymiar matrycy służy do pomiaru zakresu spektralnego, a drugi wymiar matrycy do pomiaru przestrzeni. Dzięki temu te spektrometry z „długą szczeliną” dostarczają również informacji na temat rozkładu przestrzennego emisji w skali poniżej sekundy kątowej. W przyszłości potężnym narzędziem do obserwacji wody będzie również instrument EXES do obserwacji w średniej podczerwieni ($R = 10^{(5)}$) zainstalowany na pokładzie samolotu B747 Stratospheric Observatory for Infrared Astronomy (SOFIA),⁽³⁵⁾ który lata na wysokości 13,7 km ponad większością atmosfery ziemskiej.

W zakresie fal bliskiej i średniej podczerwieni zimne lody i gazy mogą być zaobserwowane w absorpcji na tle jasnego kontinuum. Kontinuum to może być wytwarzane przez gorący pył znajdujący się w pobliżu młodej lub starej gwiazdy, ale może również pochodzić od gwiazdy znajdującej się w tle (patrz rysunek 4). Obserwacje absorpcji badają jedynie wąską linię widzenia w kierunku źródła. Natomiast linie podmilimetrowe i dalekie

p o d czerwień ciepłej i zimnej gazowej wody są zazwyczaj emisjami i dlatego można je mapować. Zimny gaz wodny może również pochłaniać emisję linii cieplejszej wody znajdującej się w większej odległości.

Przejścia elektronowe między stanami związanymi H_2O w zakresie długości fal UV

można w zasadzie obserwować za pomocą instrumentów o wysokiej rozdzielczości spektralnej

(do 10^5) zainstalowanych na teleskopie Hubble’a (HST) i Far Ultraviolet Space Explorer (FUSE), w absorpcji wzdłuż linii widzenia jasnej gwiazdy. Jednak do tej pory nie wykryto wody międzygwiazdowej w długościach fal UV.³⁶

1.3. Rodzaje chmur międzygwiazdowych i otokogwiazdowych

Środowisko międzygwiazdowe ma złożoną i niejednorodną strukturę, a jego gęstsze skupiska nazywane są chmurami (szeroki przegląd zagadnienia można znaleźć w książkach Tielensa³⁷ i Tielensa³⁸). Podsumowanie typowych gęstości, temperatur i ekstynkcji (patrz sekcja 1.4) różnych typów chmur omówionych w niniejszym opracowaniu przedstawiono w tabeli 2. Regiony te obejmują zarówno chmury rozproszone o niskiej gęstości w

które promieniowanie UV może łatwo przenikać do zimnych, gęstych jąder znajdujących się na skraju zapadnięcia się, tworząc gwiazdę, do otoczek wokół umierających gwiazd (rysunek 1). Rozproszone i półprzezroczyste chmury są przykładami obszarów o niskiej gęstości, w których zachodzi fotodisocjacja lub dominują fotony (PDR);⁽³⁹⁾ tradycyjnymi przykładami PDR są gęste chmury oświetlane przez pobliską jasną gwiazdę, takie jak te widoczne w Orionie. Terminologia ta wskazuje, że fizyka i chemia są

kontrolowane przez promieniowanie dalekiego ultrafioletu (FUV; 912–2000 Å). Gdy pobliskie źródło emituje promieniowanie rentgenowskie, obszar ten nazywany jest XDR.

Głównym składnikiem chmur jest wodór, a następnie hel (około 0,10 pod względem liczby). Tlen, węgiel i azot występują w ilościach odpowiednio 5×10^{-4} , 3×10^{-4} i 1×10^{-4} .

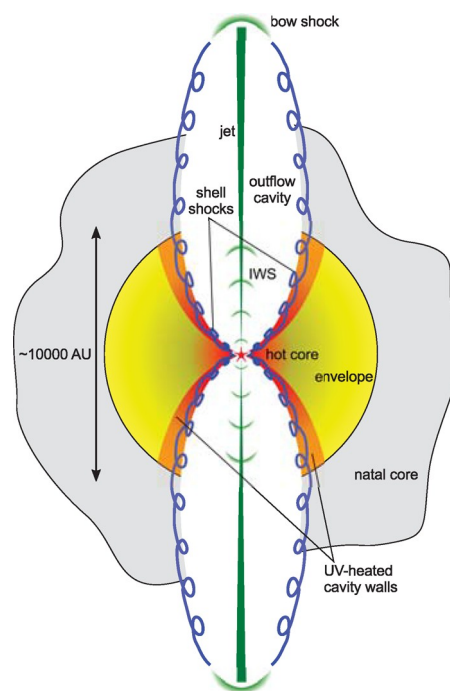
Małe ziarna krzemianowe i węglowe stanowią około 1% masy chmury, ale tylko około 10^{-12} pod względem liczby. Wodór występuje głównie w postaci molekularnej w regionach wymienionych w tabeli 2, ale trudno go bezpośrednio zaobserwować. Astronomowie

zazwyczaj obserwują silne linie z obfitej cząsteczki CO i jej izotopologów jako wskaźnik H_2 , mimo że w naturalny sposób wprowadza to niepewność.

W niniejszym przeglądzie omówiono głównie wodę związaną z obszarami formowania się gwiazd, w których chmura zapada się pod wpływem własnej grawitacji, tworząc jedną lub więcej protogwiazd. Na tym etapie młoda gwiazda jest głęboko osadzona w swojej macierzystej chmurze i nadal gromadzi materiał z otoczki, zwiększając w ten sposób swoją masę. Jasność młodej gwiazdy ogrzewa otoczkę i powoduje powstanie promieniowego gradientu temperatury, którego wartości w wewnętrznej otoczce (czasami nazywanej również „gorącym jądrem”) znacznie przekraczają 100 K, a temperatury w chłodniejszych obszarach zewnętrznych spadają do 10 K. Ponieważ chmura zawsze ma pewien moment pędu, materia nie może nadal opadać promieniowo, ale część z niej trafia do wirującego dysku wokół młodej gwiazdy (rysunek 1). Protogwiazda wytwarza również strumienie i wiatry, które mogą uciekać w kierunku prostym do dysku. Kiedy te strumienie i wiatry o dużej prędkości oddziałują z spokojną otaczającą powłoką i chmurą, powodują wstrząsy, a materiał może być porwany w tak zwanych wypływach bipolarnych. Rysunek 5⁽⁴⁰⁾ ilustruje różne składniki protogwiazdowe. Choć ta ilustracja odnosi się do izolowanej protogwiazdy o małej masie

(masa < $2 M_{\odot}$, jasność < $10^2 L_{\odot}$), która przekształci się w gwiazdę podobną do naszego Słońca, te same składniki fizyczne znajdują się również w środowiskach protogwiazdowych o dużej masie, tworzących gwiazdy, takie jak te widoczne w Orionie (masa < $8 M_{\odot}$, jasność > $10^4 L_{\odot}$).

Z upływem czasu (~1 Myr) kąt otwarcia wiatru wzrasta, a materiał otoczki stopniowo się rozprasza, odsłaniając młoda gwiazda przedgłówną sekwencji otoczona tzw. dyskiem protoplanetarnym. Termin „przedgłówna sekwencja” oznacza, że młoda gwiazda nie osiągnęła jeszcze stabilnej fazy spalania wodoru, chociaż zachodzi w niej fuzja jądrowa jąder deuteru. Młoda gwiazda emituje promieniowanie UV zarówno z korony gwiazdowej, jak i z uderzającego materiału akrecyjnego, który jest kierowany z dysku na gwiazdę. Gdy akrecja ustaje, a dysk staje się mniej burzliwy, ziarna o rozmiarach poniżej mikrometra koagulują, tworząc coraz większe cząstki, i osiadają na płaszczyźnie środkowej (kilka megarczków). Tam mogą tworzyć planetoidy o rozmiarach kilometrów, które oddziałują grawitacyjnie, tworząc (proto)planety, a ostatecznie pełny układ planetarny, który może, ale nie musi przypominać nasz układ planetarny (do 100 mln lat). W naszym układzie słonecznym komety i asteroidy są pozostałościami planetoid, które nie przekształciły się w planety i zostały rozrzucone i zachowane w zewnętrznych obszarach dysku lub „mgławicy”, z której powstał nasz układ słoneczny. Sama gwiazda osiąga sekwencję główną po kilku $\times 10^7$ latach.



Rysunek 5. Schemat protogwiazdowej otoczki z zaznaczonymi różnymi składnikami fizycznymi i ich nazewnictwem. IWS oznacza wewnętrzne powierzchnie robocze. Podana skala jest odpowiednia dla niskiej masy.

protosłońce. W tej skali dysk o promieniu około 100 AU otaczający protosłońca, nie jest widoczny. Przedrukowano za zgodą z ref. 40. Copyright 2011 The University of Chicago Press.

Pod koniec swojego cyklu życia gwiazdy o małej masie wyczerpują swoje paliwo jądrowe i nie są już stabilne, ale rozszerzają się i tracą część swojej masy (rysunek 1). Te ewoluowane gwiazdy asymptotycznej gałęzi olbrzymów (AGB) są zatem otoczone otoczkami otologwiazdowymi, tj. rozległymi gęstymi powłokami materiału molekularnego, które

mogą również zawierać wodę. Temperatury są wysokie, 2000–3000 K w pobliżu fotosfery gwiazdy, ale spadają wraz z promieniem do 10 K na zewnętrznej krawędzi. W zależności od typu gwiazdy, otoczki mogą być bogate w węgiel (z zawartością pierwiastków węgla przewyższającą zawartość tlenu) lub bogate w tlen.

Młode gwiazdy o dużej masie ewoluują znacznie szybciej niż ich odpowiedniki o małej masie i nadal pozostają w swoich macierzystych otoczkach, gdy osiągną fazę głównej sekwencji spalania wodoru, po

$\sim 10^5$ lat⁽⁴¹⁾. Nie mają więc optycznie widocznej fazy przedgłówny

, a istnienie dysków wokół gwiazd o dużej masie, młodych gwiazd jest nadal przedmiotem gorącej debaty. Gwiazdy o dużej masie emitują ogromne ilości fotonów UV, które mogą jonizować atomy wodoru, prowadząc do powstania w pełni zjonizowanego obszaru H II otaczającego młoda gwiazdę po osiągnięciu przez nią ciągu głównego. Pod koniec swojego życia gwiazdy te eksplodują jako supernowe, a ich jądra zamieniają się w czarne dziury lub gwiazdy neutronowe.

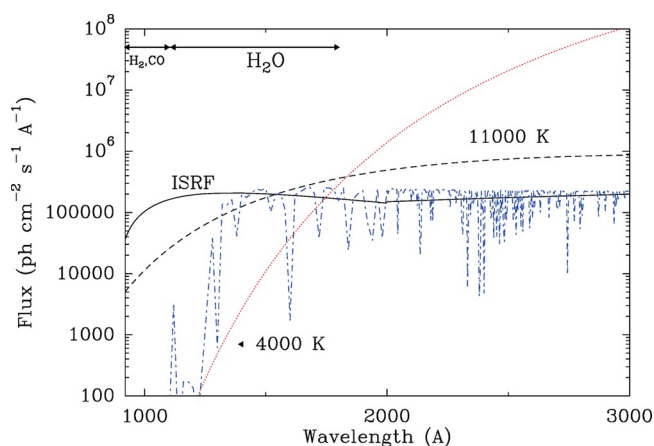
1.4. Rodzaje pól promieniowania i frakcja jonizacji

Promieniowanie UV odgrywa ważną rolę w chemii międzygwiazdowej, zarówno w niszczeniu wiązań chemicznych, jak i uwalnianiu cząsteczek z lodu. Promieniowanie UV padające na chmurę międzygwiazdową jest często przybliżane jako średnie promieniowanie wytwarzane przez wszystkie gwiazdy ze wszystkich kierunków w jej sąsiedztwie. Średnie pole promieniowania międzygwiazdowego (ISRF) zostało scharakteryzowane przez Habinga⁽⁴²⁾ i Draine'a⁽⁴³⁾ jako mające intensywność około $I_{(0)} = 10^{(8)}$

fotony $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, ze stosunkowo płaskim widmem między 912 a

2000 Å (rysunek 6).⁽⁴²⁾ Próg 912 Å odpowiada

potencjałowi jonizacji atomowego wodoru wynoszącemu 13,6 eV; ze względu na jego wysokość



Rysunek 6. Porównanie ogólnego pola promieniowania międzygwiazdowego Draine'a (rozszerzonego dla $\lambda > 2000 \text{ \AA}$ przy użyciu ref. 46) z różnymi promieniowaniami gwiazdowymi pola skalowane tak, aby miały tę samą zintegrowaną intensywność od 912 do 2000 \AA . Uwzględniono również skalowane pole promieniowania modelu atmosfery gwiazdowej gwiazdy typu B9⁴⁷ ($T_e \approx 11\,000 \text{ K}$) (linia przerywana-kropkowana). Wskazano zakresy długości fali, w którym zachodzi fotodysocjacja H_2 i O. (Rysunek jest oparta na ref. 45).

obfitości, praktycznie wszystkie fotony o energii powyżej 13,6 eV są absorbowane przez H i nie mają wpływu na procesy chemiczne.

Jeśli chmura znajduje się blisko jasnej gwiazdy, promieniowanie samej gwiazdy może dominować nad promieniowaniem ogólnego ISRF. W przypadku gorących gwiazd typu O i B o efektywnych temperaturach fotosfery $T_e =$

20 000–50 000 K, kształt pola promieniowania nie jest zbyt różniący się od ISRF. Jednak chłodniejsze gwiazdy typu A, F, G, K i M o temperaturze $T_e = 3000\text{--}10\,000 \text{ K}$ będą miały znacznie mniej fotonów FUV, które mogą powodować dysocjacje cząsteczek. W niektórych źródłach (np. młode gwiazdy, wstrząsy) promieniowanie Lymana α o długości fali 1216 \AA dominuje w polu promieniowania. Woda ma znaczną sekcję fotodysocjacji w tej długości fali, podczas gdy inne cząsteczki, takie jak CO, N_2 i CN, nie mają takiego współczynnika (patrz tabele i omówienie w Bergin et al.⁴⁴ i van Dishoeck et al.⁴⁵).

Cząsteczki pyłu osłabiają promieniowanie UV wraz z głębokością chmury, chroniąc w ten sposób cząsteczki przed najsilniejszym promieniowaniem. Głębokość optyczna pyłu przy długości fali λ jest określona przez³⁷ $\tau_d(\lambda) = n_d C_{\text{ext}}(\lambda)L$, gdzie n_d jest gęstością pyłu w cm^{-3} , C_{ext} jest przekrój czynny ekstynkcji w cm^2 , a L długość ścieżki w cm.

Wygasanie jest sumą procesów absorpcji i rozpraszania. Astronomowie zazwyczaj mierzą wygasanie przy długościach fal widzialnych, A_V , które definiuje się jako $1,086 \times \tau_d$ przy 5500 \AA .

Intensywność maleje wraz z głębokością chmury zgodnie z wzorem $I_{5500} = I_0 10^{-0,4A_V}$.

Strome nachylenie tego spadku zwiększa się w kierunku długości fal UV, i zależy od właściwości ziaren, takich jak rozmiar, skład, kształt i właściwości rozpraszania.⁴⁸ Obserwowana krzywa ekstynkcji od długości fal podczerwonych do UV sugeruje, że musi istnieć

duży zakres wielkości ziaren. Większość masy pyłu znajduje się w ziarnach o wielkości około 0,1 μm , ale większość powierzchni zajmują znacznie mniejsze ziarna, o wielkości do 0,001 μm lub mniejsze. Te mniejsze ziarna dominują w absorpcji i rozpraszaniu promieniowania UV.

W przypadku typowego rozkładu wielkości ziaren międzygwiazdowych promieniowanie UV przestaje mieć znaczenie przy $A_V \approx 5$ mag, kiedy intensywność w zakresie fal widzialnych spadła 100-krotnie, a w zakresie UV długości fal o współczynniku co najmniej 10^4 . Ponieważ ekstynkcja rośnie monotonicznie wraz z długością ścieżki L , A_V (w jednostkach wielkości) jest często stosowana jako miara głębokości chmury.

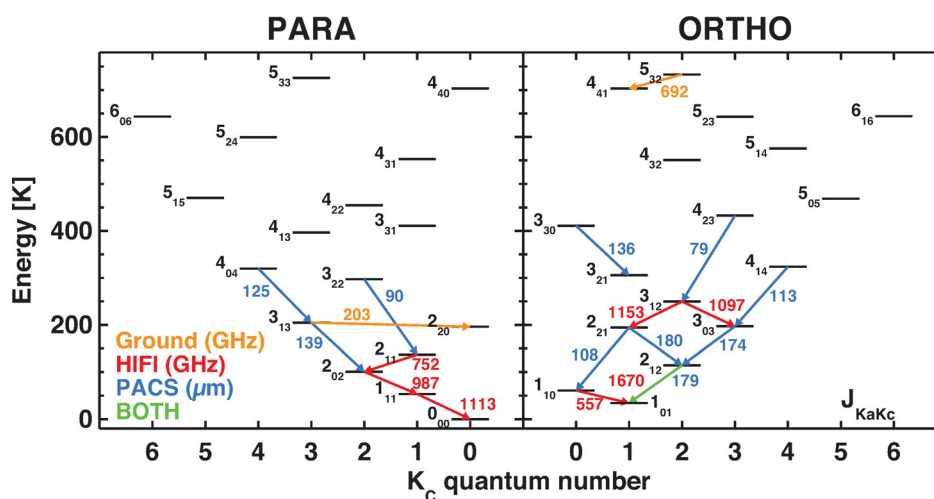
Inną wielkością często stosowaną przez astronomów jest gęstość kolumny w cm^{-2} , tj. gęstość liczbowa n w cm^{-3} gatunku zintegrowana wzdłuż ścieżki, $N = \int n dL$. Zależność między ekstynkcją a gęstością kolumny jąder wodorowych została empirycznie określona jako

empirycznie jako^{49,50} $N_{\text{H}} = N(\text{H}) + 2N(\text{H}_2) = (1,8 \times 10^{21}) A_V \text{ cm}^{-2}$, na podstawie obserwacji rozproszonych chmur, w których zarówno $N(\text{H})$, $N(\text{H}_2)$, jak i A_V są mierzone bezpośrednio.

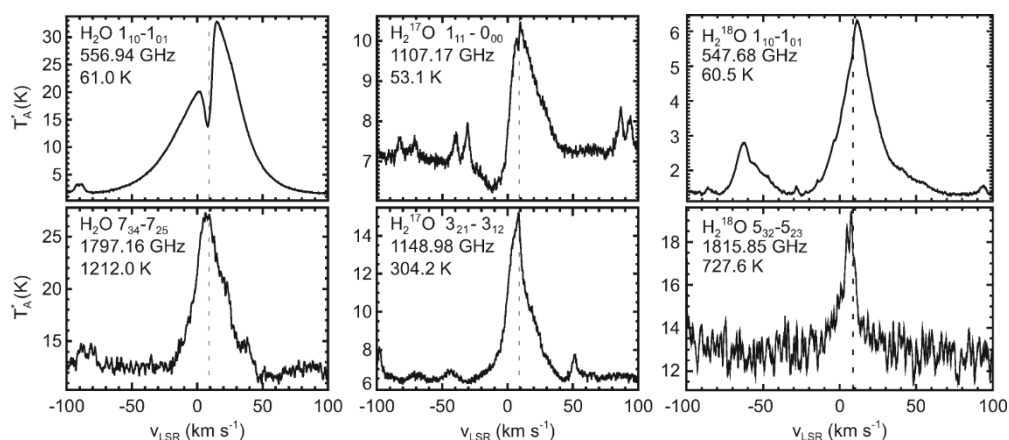
Cząstki promieniowania kosmicznego, czyli wysokoenergetyczne jądra atomowe o

energiami $> \text{MeV}$, przenikają nawet przez najgęstsze chmury i zapewniają poziom jonizacji niezbędny do zainicjowania reakcji chemicznych. Powstałe jony mogą szybko reagować z cząsteczkami neutralnymi w bardzo niskich temperaturach, o ile reakcje są egzotermiczne i nie mają bariery aktywacyjnej (patrz sekcja 3.1). Promienie kosmiczne utrzymują również niski poziom promieniowania UV poprzez oddziaływanie z wodorem.⁽⁵¹⁾ Jonizacja H i H_2 powoduje powstawanie energetycznych elektronów wtórnych, które mogą wprowadzić H_2 w stan wzbudzenia elektronowego. Stany te ulegają następnie rozpadowi poprzez spontaniczną

, głównie w pasmach H_2 B–X Lymana i C–X Wernera, wytwarzając widmo UV składające się z dyskretnych linii i słabego kontinuum w zakresie 900–1700 \AA ⁵². Strumień fotonów UV generowanych wewnętrznie wynosi zazwyczaj 10^4 fotonów $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ale zależy od rozkładu energii promieniowania kosmicznego (patrz rysunek 4 autorstwa Shen et al.⁵³).



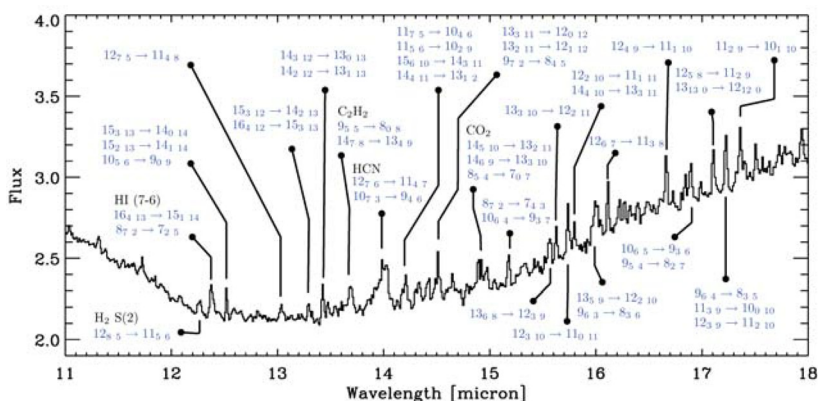
Rysunek 7. Poziomy energii orto- i para- H_2 O, z zaznaczeniem niektórych ważnych przejść zaobserwowanych za pomocą Herschel-HIFI (w GHz) i Herschel-PACS (w μm). Za zgodą autora, na podstawie ref. 40. Prawa autorskie 2011 The University of Chicago Press.



Rysunek 8. Przykłady czystych linii rotacyjnych H_2O i jego izotopologów zaobserwowanych za pomocą Herschel-HIFI w kierunku obłoku molekularnego Orion-KL. Podano liczby kwantowe, częstotliwości i górny poziom energii przejść. Skala prędkości jest podana w tak zwanej lokalnej standardowej ramie odniesienia (LSR)

; linia przerywana wskazuje prędkość chmury wynoszącą 9 km s^{-1} . W tym i innych widmach heterodynowych w zakresie submilimetrycznym jednostki intensywności są podane w temperaturze (anteny lub wiązki główne) T_A lub T_{mb} w kelwinach, zgodnie z powszechną praktyką radioastronomów. Równanie Rayleigha-Jeansa łączy tę temperaturę z intensywnością I poprzez $T_{\text{mb}} = c^2 / (2k_{\text{B}}) V(\nu) I(\nu)$, gdzie c jest prędkością światła, k_{B} jest stałą Boltzmana, a V jest częstotliwością. Zaadaptowano z

Zezwolenie z ref. 67. Prawa autorskie 2010 American Astronomical Society.



Rysunek 9. Widmo Spitzer dysku protoplanetarnego wokół młodej gwiazdy RNO 90 ilustrujące wykrycie wielu wysoko wzbudzonych linii czystej wody w przestrzeni kosmicznej. Wskazano kilka reprezentatywnych identyfikacji; wiele cech jest mieszkanką przy niskiej rozdzielczości spektralnej $R = 600$

Spitzer-IRS. Przejścia odnoszą się do J_{K_A, K_C} w podstawowym stanie drgań H_2O , chyba że wskazano inaczej. Przedrukowano za zgodą z ref. 74.

Prawa autorskie 2010 American Astronomical Society.

Niektóre źródła kosmiczne (np. gorąca materia w pobliżu młodych gwiazd lub czarnych dziur) również wytwarzają promieniowanie rentgenowskie, które może wpływać na procesy chemiczne. Jednak w praktyce ich wpływ chemiczny jest podobny do wpływu promieniowania kosmicznego⁽⁵⁴⁾.

Chmury międzygwiazdowe są w większości neutralne. W chmurach rozproszonych promieniowanie UV z ISRF może jonizować atomowy węgiel, ponieważ jego pierwszy potencjał jonizacji jest mniejszy niż $13,6 \text{ eV}$, w przeciwieństwie do tlenu i azotu. Ponieważ orbitość węgla w fazie gazowej z

w stosunku do wodoru wynosi około 10^{-4} , co również określa maksymalną udział elektronów w chmurze (około dwie trzecie budżetu węgla budżetu jest zamknięty w ziarnach pyłowych). Wraz z głębokością chmury promieniowanie UV maleje, a węgiel przekształca się z postaci atomowej w molekularną. W okolicach $A(\nu) = 5 \text{ mag}$, promienie kosmiczne przejmują rolę głównego czynnika jonizującego ze współczynnikiem oznaczonym jako ζ w s^{-1} ⁽¹⁾. Wynikowa frakcja jonizacji zależy od szczegółowej chemii i fizyki ziaren, ale zazwyczaj wynosi $10^{(-8)}$ – $10^{(-7)}$ i skaluje się jako $(n/\zeta)^{(-1/2)}$.

2. SPEKTROSKOPIA WODY I WZMACNIANIE

Woda wykazuje dopuszczalne dla dipolu czyste przejścia rotacyjne, wibracyjne i elektronowe, które zachodzą w zakresie dalekiej podczerwieni/submilimetrów,

odpowiednio w zakresie fal podczerwonych i ultrafioletowych. Woda ma trzy mody drgań: symetryczne rozciąganie ν_1 o częstotliwości $2,7 \mu\text{m}$, modę zginania ν_2 o częstotliwości $6,2 \mu\text{m}$ oraz asymetryczne rozciąganie ν_3 o częstotliwości $2,65 \mu\text{m}$. Przedstawiono astronomiczne przykłady każdego z rodzajów przejść.

2.1. Czyste przejścia rotacyjne

H_2O jest asymetrycznym rotorem z nieregularnym zestawem poziomów energii charakteryzujących się liczbami kwantowymi J_{K_A, K_C} , gdzie J wskazuje

całkowitą liczbę kwantową rotacji cząsteczki oraz K to rzuty J na główne osie bezwładności. W przypadku asymetrycznych rotorów, takich jak H_2O , K_A i K_C wskazują wartości K przy granicach symetrii wydłużonej i spłaszczonej, z którymi poziom jest skorelowany. Ze względu na statystykę spinów jądrowych dwóch atomów wodoru poziomy energetyczne H_2O są pogrupowane w drabinki orto ($K_A + K_C = \text{nieparzyste}$, równoległe spiny jądrowe jąder H) i para ($K_A + K_C = \text{parzyste}$; antyrównoległe spiny jądrowe jąder H) (rysunek 7). Przejścia promieniowania między tymi dwoma drabinkami są zabronione w wysokim rzędzie, więc tylko reakcje chemiczne mogą skutecznie przekształcić jedną formę wody w drugą poprzez wymianę atomu H. Poziomy energii w każdej drabince są wypełnione kombinacją wzbudzeń i wygaszeń zderzeniowych i promieniowania.

procesy wzbudzenia (patrz sekcja 2.5). Szybkość promieniowania zależy od momentu dipolowego wody, $\mu_D = 1,85 \text{ D}$ ($6,17 \times 10^{-30} \text{ C m}$).

Istnieją dwie główne publiczne dostępne bazy danych, które zawierają zestawienia częstotliwości przejść, sił przejść lub współczynników Einsteina A oraz wag statystycznych dla cząsteczek istotnych z astronomicznego punktu widzenia, takich jak woda: katalog Jet Propulsion Laboratory (JPL)⁵⁵ (spec.jpl.nasa.gov) oraz kolońska baza danych spektroskopii molekularnej^{56,57} (katalog www.astro.uni-koeln.de/cdms/).

Dane molekularne dla H_2O w podstawowym stanie drgań są dobrze znane aż do bardzo wysokich wartości J dzięki pracom laboratoryjnym rozpoczętym ponad 30 lat temu.⁵⁸⁻⁶⁰ Dla czystych obrotów przejścia w stanach wzbudzonych drgań ν_2 , $2\nu_2$, ν_1 i ν_3 , ostatnio udostępniono nowe pomiary⁶¹ i intensywności⁶².

Spektroskopia ważnych izotopologów H_2^{18}O i H_2^{17}O jest mniej dobrze zbadana w laboratorium, a nowe

pomiary przejść w stanach wzbudzonych drgań są

uzasadnione. Obecne wykazy linii pochodzą głównie ze starszych prac.^{58,63-66}

Wiele czystych linii rotacyjnych wody i jej izotopologów wykryto w zakresie fal submilimetrycznych i dalekiej podczerwieni w kierunku jasných źródeł, takich jak Orion.

Chmura molekularna⁶⁷⁻⁷⁰ (patrz przykład na rysunku 8). Bardzo wysoko wzbudzone czyste linie rotacyjne do $J = 18$ ($E_u/k \approx 5000 \text{ K}$) występują w zakresie średniej podczerwieni w danych o niskiej rozdzielczości z teleskopu kosmicznego Spitzer

w zakresie $10\text{--}38 \mu\text{m}$.⁷¹⁻⁷⁴ Przykładowe widmo podczerwone dysku protoplanetarnego przedstawiono na rysunku 9. W przeciwieństwie do widm submilimetrycznych, linie w średniej podczerwieni nie są zazwyczaj rozdzielone, więc większość cech stanowi mieszanka linii.

2.2. Przejścia wibracyjne: gaz i lód

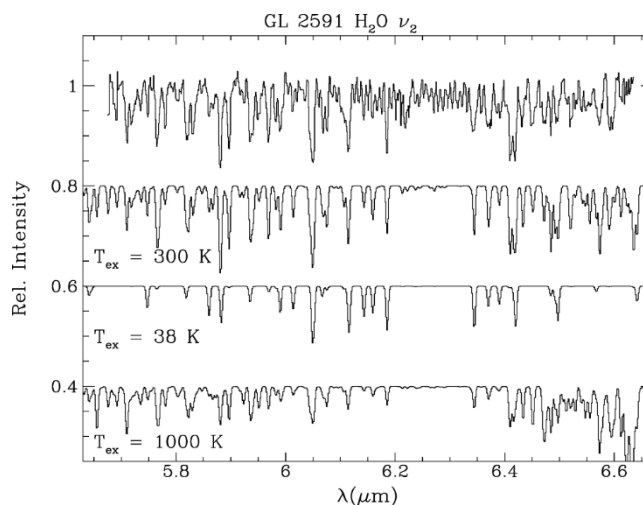
Przejścia wibracyjno-rotacyjne wody w zakresie fal podczerwonych są badane od wielu dziesięcioleci w laboratoriach^{75,76} oraz wszystkie odpowiednie molekularne dane są podsumowane w bazie danych HITRAN⁷⁷ pod adresem www.cfa.harvard.edu/hitrان. Niedawno opublikowano wykazy linii odpowiednich dla temperatur do kilku tysięcy kelwinów, obejmujące wyższe przejścia wibracyjne dla wody i jej izotopów

logów wody^{60,78-82} i są dostępne na stronie www.exomol.com/molecules/

H_2O .html. Dane dotyczące wyższych temperatur są szczególnie ważne dla planet pozasłonecznych i chłodnych atmosfer gwiazd. Przykład obserwowanego widma wibracyjno-rotacyjnego przy niskiej rozdzielczości spektralnej w kierunku protogwiazdy o dużej masie przedstawiono na rysunku 10.⁸³

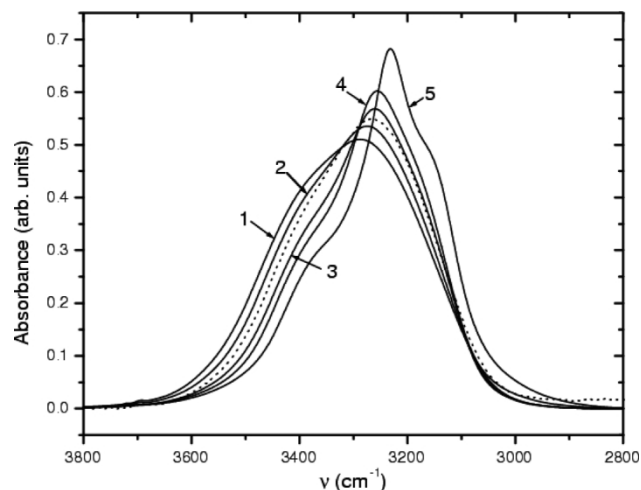
Istnieje również bogata literatura dotycząca spektroskopii laboratoryjnej lodu wodnego, zarówno w zastosowaniach międzygwiazdnych, jak i w Układzie Słonecznym.^{84,85} W przeciwieństwie do widm fazy gazowej o niskim ciśnieniu, widma wody w stanie stałym nie mają podstruktury rotacyjnej i są bardzo szerokie, z profilami zależnymi od morfologii, temperatury, historii termicznej i środowiska cząsteczek wody.⁸⁶⁻⁹¹ Na przykład widmo krystalicznej wody lodowej ma ostry charakter w zakresie około 3200 cm^{-1} ($3,1 \mu\text{m}$), którego nie ma w amorficznej wodzie lodowej (rysunek 11).⁹² Większość lodu wodnego we wszechświecie występuje w rzeczywistości w postaci amorficznej o wysokiej gęstości, która nie występuje naturalnie na Ziemi.^{89,93} Lody porowate mają wiązane OH, które absorbują około 3700 cm^{-1} ($2,70 \mu\text{m}$)⁹⁴ ale nie są

widoczne w przestrzeni kosmicznej. W lodach międzygwiazdnych woda jest zmieszana z innymi gatunkami takie jak CO i CO_2 , które mogą blokować wiązane pasma OH i wpływać zarówno na profile linii, jak i intensywność, co ilustrują badania laboratoryjne dla trybu zginania $6 \mu\text{m}$.⁹⁵



Rysunek 10. Linie drgań i obrotów H_2O w paśmie ν_2 obserwowanych z ISO-SWS w absorpcji w kierunku protogwiazdy o dużej masie AFGL 2591. Znormalizowane widmo porównuje się z symulowanymi widmami dla różnych temperatur wzbudzenia, przy czym najlepsze dopasowanie zapewnia temperatura 300 K. Widma modelowe są przesunięte w pionie dla większej przejrzystości. Nawet przy tak niskiej rozdzielczości widmowej

$R \approx 2000$, dane pozwalają na rozróżnienie różnych modele. Przedrukowano za zgodą z ref. 83. Prawa autorskie 1996 Europejskie Obserwatorium Południowe.

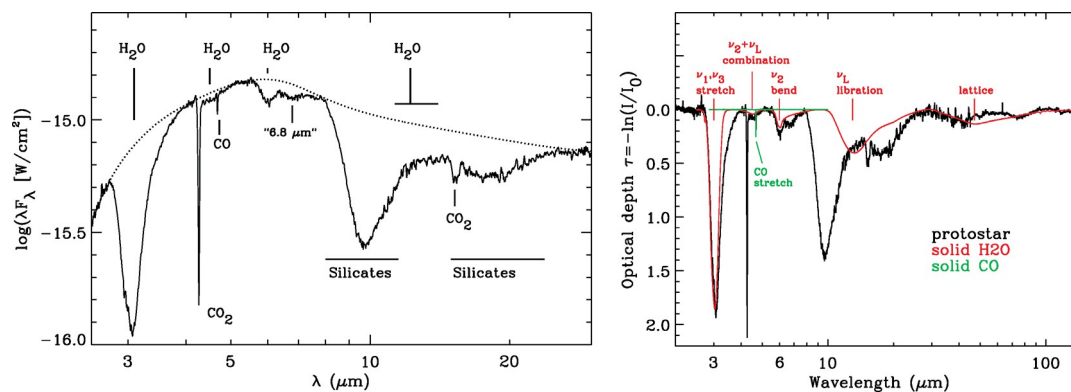


Rysunek 11. Tryb rozciągania OH przy $3,3 \mu\text{m}$ próbki czystego lodu wodnego osadzonego na podłożu kwarcowym w temperaturze 12 K (linia przerywana) w porównaniu z widmami lodu wodnego osadzonego na podłożu CsI (linie ciągłe): (1) po osadzeniu w temperaturze 12 K oraz (2) po ogrzaniu do temperatury 50 K, (3) do 80 K, (4) do 120 K i (5) do 160 K. Należy zwrócić uwagę na pojawienie się ostrego piku spowodowanego krystalizacją w temperaturze 160 K. W warunkach międzygwiazdnych, przy znacznie niższych ciśnieniach i wolniejszym tempie ogrzewania, przemiany fazowe przesuwają się w kierunku niższych temperatur (patrz sekcja 3.3.3). Przedrukowano za zgodą z ref. 92. Prawa autorskie 2002 European Southern Observatory.

Zmierzono również dalekie podczerwone mody libracyjne lodu wodnego przy 45 i $63 \mu\text{m}$.^{96,97} Widma laboratoryjne służące do dopasowania danych astronomicznych można pobrać z różnych stron internetowych, takich jak baza danych NASA-Ames dotycząca lodu pod adresem www.astrochem.org/db.

php oraz bazy danych Leiden ice database pod adresem www.strw.leidenuniv.nl/~lab.

Lód wodny obserwowano zarówno z ziemi przy $3 \mu\text{m}$, jak i w przestrzeni kosmicznej przy użyciu szerokiej gamy instrumentów⁹⁸⁻¹⁰⁰ (rysunek 12). W większości przypadków absorpcja występuje w stosunku do gorącego pyłu otaczającego protogwiazdę osadzoną w chmurze, ale istnieje coraz więcej danych dotyczących lodu wodnego w kierunku



Rysunek 12. (Po lewej) Wykrycie lodu wodnego przy 3, 4, 5, 6 i 11 μm wzdłuż linii widzenia w kierunku protogwiazdy Elias 29, uzyskane za pomocą ISO-SWS. Linia przerywana wskazuje źródło ciągłe, które działa jak „lampa”, na tle której widoczne są pasma lodu wodnego w absorpcji. (Po prawej) Widmo podzielone na ciągi w skali głębokości optycznej nalożone na widmo laboratoryjne lodu $\text{H}_{2\text{O}}$ w temperaturze $T = 10\text{ K}$ z Hudgins et al. ⁽⁸⁶⁾Przedrukowano za zgodą z ref. 100. Prawa autorskie 2008 European Southern Observatory.

źródła tła ^{101,102} (rysunek 4). Ta ostatnia sytuacja pozwala na badanie nieskażonego lodu wodnego, na który nie ma wpływu ogrzewanie ani promieniowanie protogwiazdy. Lód wodny zaobserwowano również w widmach gwiazd ewoluujących ^{103,104} oraz w kierunku wielu źródeł w galaktykach zewnętrznych ¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. Obserwowane widma lodu są zasadniczo zgodne z kompaktowym amorficznym lodem wodnym, chociaż rzeczywista porowatość międzygwiazdowego lodu jest słabo określona. ¹⁰⁸ Tylko kilka źródeł wykazuje ślady krystalicznego lodu wodnego. ^{109,110}

2.3. Przejścia elektronowe

Stan elektronowy wody w stanie podstawowym jest nieliniowy, z kątem wiązania wynoszącym $104,5^\circ$ i długością wiązania O–H wynoszącą $0,95\text{ \AA}$. Cząsteczka ma symetrię C_{2v} (v) symetrię z konfiguracją orbitali molekularnych $1a(1) 2^2a(1) 2^2a(2) 3a(2) 1b(2) 1b(2)$ tworzącą stan X^1A_1 . Jej dysocjacja energia do $\text{H} + \text{OH}$ wynosi $5,1\text{ eV}$. Pierwszym wzbudzonym stanem elektronowym, do którego możliwe są przejścia dipolowe, jest $\tilde{A}^1B_1 [1b_1 \rightarrow 4a_1(3s)]$ wzbudzenie, który ma energię wzbudzenia pionowego wynoszącą $7,5\text{ eV}$. Silne absorpcje rozpoczynają się zatem dopiero przy $\sim 7\text{ eV}$ (~ 1800

\AA), znacznie powyżej energii dysocjacji. Stan \tilde{A} nie ma

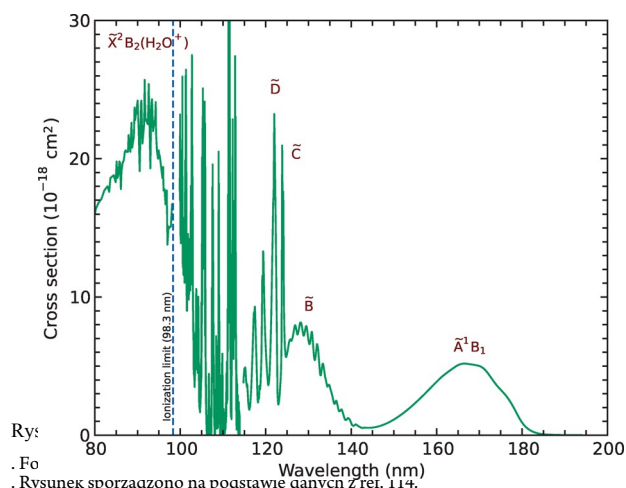
związanych z nim poziomów energii: absorpcja prowadzi bezpośrednio do dysocjacji (patrz sekcja 3.1.3). Podobnie, następny stan wzbudzony dopuszczalny dla dipola, stan \tilde{B}^1A_1 [wzbudzenie $3a_1 \rightarrow 4a_1(3s)$] przy $9,8\text{ eV}$, jest w dużej mierze dysocjacyjny. Stany elektronowe związane pojawiają się dopiero przy wyższych energiach i mają w dużej mierze charakter Rydberga, w którym elektron wiążący jest promowany do „rozproszonych” orbitalu podobnego do wodoru, takiego jak orbital $4s$.

Widmo absorpcji wody w fazie gazowej jest dobrze znane ¹¹¹⁻¹¹³ i jest dostępne w bazie danych MPI Mainz UV-Vis Spectral Atlas of Gaseous Molecules ¹¹⁴ pod adresem www.uv-vis-spectral-atlas-mainz.org. Rysunek 13 ilustruje widmo absorpcji ultrafioletowej H_2O , w tym granicę jonizacji przy $12,61\text{ eV}$.

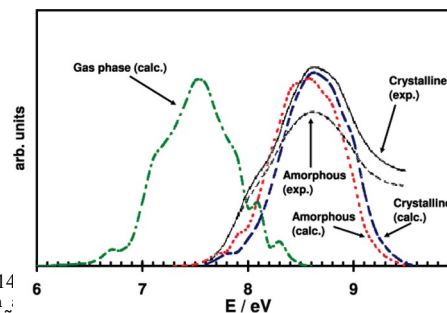
(983 \AA). Ponieważ większość wzbudzonych stanów elektronowych ma charakter dysocjacyjny, rysunek ten bezpośrednio ilustruje procesy fotodysocjacji opisane bardziej szczegółowo w sekcji 3.1.3. Rysunek 14 porównuje widmo absorcyjne lodu wodnego z widmem pary wodnej; pasmo lodu jest przesunięte w kierunku krótszych długości fal ze względu na nieco mniejszy moment dipolowy wody w stanie wzbudzonym, co prowadzi do mniej korzystnych oddziaływań z sąsiednimi cząsteczkami wody ^{115,116} Widmo EUV H_2O wzbudzonego przez elektron

zostało zmierzone przez Ajello. ¹¹⁷

Poszukiwania absorpcji H_2O w stanie \tilde{C}^1B_1 około 1240 \AA przeprowadzono dla chmur rozproszonych ³⁶, ale nie wykryto żadnych linii. Podobnie, nie wykryto jeszcze emisji H_2O w długościach fal UV.



Rysunek 13. Rysunek sporządzono na podstawie danych z ref. 114.



Rysunek 14. Porównanie z widmem lodowego $\tilde{A}-\tilde{X}$ w kierunku wyższych energii. Przedrukowano za zgodą z ref. 115. Prawa autorskie 2008 European Southern Observatory.

2.4. Współczynniki szybkości zderzeń nieelastycznych

Najważniejszymi partnerami zderzeń wody w przestrzeni międzygwiazdowej są orto- i para- H_2 , przy czym Ajello zmierzył wpływ wyłącznie elektronów i H istotne w specyficznych regionach c i He przyczyniające się w niewielkim stopniu. Jedyną metodą zapewnienia tysięcy współczynników szybkości między stanami potrzebnymi do zastosowań astronomicznych jest teoria. Proces ten składa się z dwóch etapów. Po pierwsze, wielowymiarowa powierzchnia energii potencjalnej opisująca oddziaływanie

między zderzającymi się cząstkami, przy użyciu najnowocześniejszych metod kwantowo-chemicznych ab initio i dopasowanie jej do wygodnej reprezentacji do wykorzystania w dynamice. Po drugie, dynamika na tej powierzchni musi zostać obliczona przy użyciu obliczeń rozpraszania nieelastycznego w zakresie energii zderzeń. Pełne obliczenia kwantowe są stosowane przy niskich energiach zderzeń, podczas gdy metody quasi-klasyczne są często stosowane przy najwyższych energiach.

Wczesne badania wykorzystywały uproszczenia, takie jak zastąpienie H_2 przez He ,¹¹⁸ uwzględnienie tylko ograniczonej liczby stopni swobody układu zderzającego się (tj. utrzymanie niektórych kątów lub odległości międzyjądrowych w stanie zamrożonym) lub przybliżenia w obliczeniach rozpraszania.¹¹⁹ Najnowsze obliczenia zostały przeprowadzone na powierzchni potencjału 5 D i uwzględniają zderzenia H_2 O zarówno z para- H_2 , jak i orto- H_2 oddzielnie.^{120,121} Ten potencjał 5 D opiera się na pełnej powierzchni potencjału 9 D obliczonej przez Valirona i in.¹²² Współczynniki szybkości dla czystych przejść rotacyjnych w zakresie $v = 0$ zostały obliczone metodą kwantowego sprzężenia bliskiego, nawet dla wysokich energii, gdzie takie obliczenia stają się bardzo obciążające dla komputera. Co ciekawe, przekroje czynne dla zderzeń orto- i para- $H(2)$ oraz orto- $H(2)$ są znacznie większe niż dla para- $H(2)$ przy niskim J , dlatego też istotne jest wyraźne uwzględnienie stosunku orto/para $H(2)$ w modelach chmur międzygwiazdowych.

Dotychczasowe obliczenia kwantowego sprzężenia bliskiego obejmowały 45 najniższych stanów rotacyjnych zarówno orto-, jak i para- H_2 O. Obejmują one stany, z których emisja lub absorpcja została zaobserwowana w zdecydowanej większości obserwacji astronomicznych. Jednak kilka badań astrofizycznej absorpcji⁽¹²³⁾ i emisji^(68,71,124) bada stany o jeszcze wyższym wzbudzeniu (patrz rysunek 9); w tym przypadku obecnie należy stosować metody ekstrapolacji w celu oszacowania odpowiednich współczynników szybkości zderzeń.^(125,126)

Bezpośrednie porównanie wartości bezwzględnych teoretycznych przekrojów czynnych między stanami z danymi eksperymentalnymi nie jest możliwe w przypadku wody, ale dokładność powierzchni potencjału 9 D i wynikających z niej współczynników szybkości została potwierdzona pośrednio poprzez porównanie z innymi zestawami danych¹²⁷⁽¹²⁸⁾ w tym eksperymentami rozpraszania różniczkowego

rozpraszania H_2 O z H_2 ¹²⁹ oraz obecność słabo związanych stanów.^{130–132} W wyższych temperaturach (>80 K) przekroje czynne uzyskane na podstawie danych dotyczących rozszerzenia ciśnieniowego¹³³ są zgodne z teorią z dokładnością do 30% lub lepszą dla niskich wartości J . Ogólnie rzecz biorąc, niepewność najnowszych przekrojów poprzecznych uzyskanych z pełnych obliczeń kwantowych szacuje się na kilka dziesiątych procent do kilku czynników, w zależności od przejścia.¹³⁴

W kilku badaniach zbadano, w jaki sposób intensywność linii modelu wodnego z chmur międzygwiazdowych zależy od wyboru i dokładności współczynników szybkości zderzeń.^{134–136} W przypadku niektórych

przejścia, takie jak ważna linia $1_{10} - 1_{01}$ 557 GHz, niepewność intensywności jest liniowo proporcjonalna do niepewności krzyżowej

sekcja¹³⁷. W przypadku linii o wyższym położeniu zależność ta jest mniej bezpośrednia ze względu na efekty głębokości optycznej i możliwość udziału pompowania w podczerwieni (patrz sekcja 2.5). Różnica między intensywnościami modelu wykorzystującego starsze wyniki trajektorii quasi-klasycznej⁽¹³⁸⁾ a nowymi współczynnikami szybkości kwantowej⁽¹²⁰⁾ ⁽¹²¹⁾ wynosi zazwyczaj mniej niż 50%, chociaż niektóre linie mogą wykazywać wahania nawet trzykrotne, zwłaszcza w niższych temperaturach i gęstościach. Chociaż niepewności te są znaczne, generalnie nie mają one wpływu na wnioski astronomiczne. Podsumowując, współczynniki szybkości zderzeń osiągnęły obecnie tak wysoką dokładność, że nie są już czynnikiem ograniczającym interpretację astronomicznych danych dotyczących wody. Wniosek ten jest świadectwem dziesięcioletnich wysiłków fizyków molekularnych i chemików kwantowych zmierzających do ich określenia.

W przypadku przejść wibracyjno-rotacyjnych wody dostępnych jest znacznie mniej informacji. Opublikowano zestaw współczynników szybkości zderzeń wyprowadzonych z danych dotyczących relaksacji wibracyjnej⁽¹²⁵⁾ ale są one dokładne tylko w przybliżeniu.

To samo badanie uwzględni również współczynniki szybkości elektronów H_2 O. Niewiele wiadomo na temat współczynników szybkości zderzeń H_2 O–H, które są ważne w niektórych obszarach astrofizycznych, takich jak wstrząsy dysocjacyjne

¹³⁹.

Współczynniki szybkości zderzeń dla H_2 O i innych gatunków istotnych z astrofizycznego punktu widzenia można pobrać w formie elektronicznej z bazy danych BASECOL¹⁴⁰ pod adresem www.basecol.obspm.fr oraz z

bazy danych LAMDA¹⁴¹ pod adresem home.strw.leidenuniv.nl/~moldata/.

2.5. Wzbudzenie wody i transfer radiacyjny

Obserwowane widmo międzygwiazdowej pary wodnej, niezależnie od tego, czy wykryto ją w emisji, czy w absorpcji, zależy od względnych populacji w różnych stanach ro-wibracyjnych („populacje poziomów”). Te z kolei są determinowane przez złożoną interakcję procesów zderzeniowych i radiacyjnych. W warunkach równowagi termicznej (TE) ruchy cząsteczek charakteryzują się

charakteryzują się rozkładem Maxwella-Boltzmana z jedną temperaturą kinetyczną, T_{kin} , a cząsteczki wody są zanurzone w polu promieniowania ciała doskonale czarnego o temperaturze T_{BB} równa T_{kin} . Wówczas ułamkowa populacja w dowolnym stanie roowibracyjnym i o energii E_i jest określana wyłącznie na podstawie rozważań termodynamicznych i jest podana przez rozkład Boltzmannowa $f_i = \exp(-E_i/kT)/Q(T)$, gdzie g_i jest degeneracją stanu, a $Q(T) = \sum_i g_i \exp(-E_i/kT)$ jest funkcją rozkładu.

W środowisku międzygwiazdowym pole promieniowania jest jednak zazwyczaj dalekie od równowagi z gazem i nie ma zastosowania TE. Gdyby tak nie było, cząsteczki nie wykazywałyby żadnej emisji ani absorpcji promieniowania netto i dlatego byłyby niewykrywalne. Niemniej jednak, jeśli gęstość gazu jest wystarczająco wysoka, procesy zderzeniowe mogą dominować nad procesami radiacyjnymi, a populacje poziomów względnych mogą osiągnąć stan „lokalnej równowagi termodynamicznej” (LTE), w którym są opisane rozkładem Boltzmannowa w jednej temperaturze, $T_{(kin)}$.

Współczynniki promieniowania są proporcjonalne do momentu dipolowego (μ_D) i częstotliwości przejścia (ν) jako $\mu_D^2 \nu^3$. Ponieważ woda posiada duży moment dipolowy i dużą stałą rotacyjną, jej spontaniczne współczynniki promieniowania dla przejść rotacyjnych dozwolonych dipolowo są stosunkowo duże w porównaniu np. z powszechnie

obserwowanej cząsteczki CO ($\mu_D = 1,85$ w porównaniu z 0,1 D i stałe rotacyjne 9–28 w porównaniu z 1,9 cm^{-1}). Zatem, z wyjątkiem bardzo gęstych obszarów, w których powstają gwiazdy, populacje poziomów zazwyczaj wykazują odchylenia od LTE i konieczne jest szczegółowe potraktowanie wzbudzenia molekularnego. W tym przypadku populacje poziomów szybko osiągają quasi-równowagę, w której każdy stan jest zaludniany w takim samym tempie, w jakim jest wyludniany. Wynikowe populacje nadal można przedstawić na wykresie Boltzmannowa i dopasować do tzw. temperatury wzbudzenia $T_{(ex)}$ lub $T_{(rot)}$ (jeśli dotyczą tylko poziomów rotacyjnych), ale $T_{(ex)}$ nie ma znaczenia fizycznego i może znacznie różnić się od temperatury kinetycznej $T_{(kin)}$ regionu.

Wzbudzenie międzygwiazdowej pary wodnej obejmuje zazwyczaj trzy rodzaje procesów: (1) wzbudzenie i wygaszenie zderzeniowe, (2) absorpcja i stymulowana emisja otaczającego promieniowania oraz (3) spontaniczny rozpad radiacyjny (patrz rysunek 4). W pierwszym z tych procesów dominują zazwyczaj nieelastyczne zderzenia z cząsteczkowym wodorem; ponieważ współczynniki szybkości wzbudzenia przez orto- i para- $H(2)$ mogą się znacznie różnić, szybkości wzbudzenia zderzeniowego zależą zarówno od gęstości $H(2)$, jak i stosunku orto do para $H(2)$ (sekcja 2.4). W środowiskach, w których ułamkowa zawartość elektronów przekracza

$\sim 10^{-4}$, wzbudzenie przez zderzenie elektronów może również odgrywać istotną rolę, pod warunkiem że gęstość elektronów jest wystarczająco wysoka, aby zderzenia dominowały nad wzbudzeniem radiacyjnym.

W drugim z tych procesów (absorpcja i emisja wymuszona) odpowiednie pole promieniowania obejmuje zarówno zewnętrzne promieniowanie ciągłe, jak i promieniowanie liniowe emitowane przez pobliskie cząsteczki wody. Silne zewnętrzne pole promieniowania, wynikające na przykład z emisji ciągłej z ciepłego pyłu, może prowadzić do pompowania czystych przejść rotacyjnych i pompowania wibracyjnego

w serii pasm drgań, w szczególności pasmo $V_2 = 1-0$ przy

6,3 μm . Efekty promieniowania liniowego z pobliskich cząsteczek wody znacznie komplikuje problem, ponieważ populacje poziomów cząsteczek wody w jednym miejscu wpływają na populacje w innym miejscu. Innymi słowy, równania równowagi statystycznej, które określają populacje poziomów w każdym punkcie obłoku gazu międzygwiazdowego, muszą być rozwiązywane jednocześnie z równaniami transferu radiacyjnego, które określają pole promieniowania w każdym punkcie.

Opracowano kilka metod o różnym stopniu złożoności w celu rozwiązania opisanego powyżej problemu wzbudzenia. Obejmują one symulacje Monte Carlo¹⁴², iteracyjne metody takie jak przyspieszona iteracja Lambda (ALI),¹⁴³ metody hybrydowe oraz metody prawdopodobieństwa ucieczki¹⁴⁴, w których spontaniczne

Zakłada się, że po emisji fotonów następuje albo ucieczka, albo lokalna reabsorpcja. W przypadku mediów o monotonicznym i dużym gradiencie prędkości¹⁴⁵ (LVG) preferowane są metody prawdopodobieństwa ucieczki, ponieważ są one zarówno dokładne, jak i niedrogo obliczeniowo; w przypadku mediów statycznych istnieje jednak kompromis między kosztami obliczeniowymi a dokładnością. Publicznie dostępne programy komputerowe, które mogą być wykorzystane do modelowania wzbudzenia i emisji międzygwiazdowej pary wodnej i innych cząsteczek, obejmują RATRAN⁽¹⁴⁶⁾ (hybrydowy kod Monte Carlo/ALI), LIME⁽¹⁴⁷⁾ (kod dostosowany do dowolnych geometrii 3D) oraz Radex⁽¹⁴⁸⁾ (kod prawdopodobieństwa ucieczki).

W przypadku braku zewnętrznego pola promieniowania typowe zachowanie populacji poziomów rotacyjnych wody polega na tym, że odchylenia od LTE są najbardziej wyraźne dla stanów o najwyższej energii, co jest zgodne z oczekiwaniami, ponieważ spontaniczne szybkości rozpadu promieniotwórczego mają tendencję do wzrostu wraz z energią. Efektem ubocznym jest to, że odchylenia od LTE rosną również wraz z liczbą kwantową $K_{(A)}$. W tym kontekście zbiór stanów o najniższym $K_{(A)}$ (0 lub 1) dla danego J nazywany jest czasem stanami „kręgosłupa”⁽¹⁴⁹⁾ (tj. dla ortowodoru stanami $1_{(01)}$, 2_{12} , 3_{03} , 4_{14} , 5_{05} , 6_{16} ...). Stany te wykazują zazwyczaj najmniejsze odchylenia od LTE, ponieważ posiadają najmniej dróg spontanicznego rozpadu promieniotwórczego.

2.6. Masery

Jedną z fascynujących konsekwencji opisanych powyżej zachowań wtórnych (tj. faktu, że odchylenia od LTE rosną wraz z $K_{(A)}$) jest to, że przejścia promieniowania o $\Delta J = J_u - J_l = 1$ i $\Delta K_A = +1$ między stanami o podobnej energii mogą wykazywać „inwersję populacji”. W tym przypadku populacja w stanie górnym, podzielona przez jej degenerację, przewyższa populację w stanie dolnym; w rezultacie szybkość emisji wymuszonej przewyższa szybkość absorpcji, co prowadzi do zjawiska masera, w którym intensywność promieniowania wzdłuż danego promienia może wzrosnąć.

w sposób wykładniczy. Rzeczywiście, pierwsze przejście wodne wykryte kiedykolwiek w gazie międzygwiazdowym, przejście $6_{16} - 5_{23}$ w pobliżu 22 GHz,¹³ wykazuje silne działanie masera. Obserwacje interferometryczne¹⁵⁰ tego przejścia ujawniają duże jasności pojawiające się w punktach masera o rozmiarach zaledwie $\sim 10^{13}$ cm; typowe temperatury jasności (zdefiniowane jako temperatura, dla której funkcja Plancka daje

intensywność równą obserwowanej) często przekracza 10^{10} K, a w

w skrajnych przypadkach¹⁵¹ może przekroczyć 10^{15} K. W ciągu 40 lat od pierwszego wykrycia międzygwiazdowej emisji masera wodnego w przejściu 22 GHz, odkryto kilka dodatkowych przejść masera o wyższych częstotliwościach: są one wymienione w tabeli 3 i zaznaczone na

Tabela 3. Przejścia masera pary wodnej

częstotliwości	przejście	częstotliwość (GHz)	źródło typ ^a	ref
ziemia	$6_{16} - 5_{23}$	22,235	ISM, CSE	Cheung i in. ¹³
ziemia	$313 - 220$	183,310	ISM, CSE	Waters i in. ¹⁵⁵
podłoże	$10_{20} - 9_{36}$	321,226	ISM, CSE	Menten i in. ¹⁵⁶
ziemia	$515 - 422$	325,153	ISM, CSE	Menten i in. ¹⁵⁷
ziemia	$414 - 321$	380,197	ISM, CSE	Phillips i in. ¹⁵⁸
ziemia	$753 - 660$	437,347	ISM, CSE	Melnick i in. ¹⁵⁹
ziemia	$643 - 550$	439,151	ISM, CSE	Melnick i in. ¹⁵⁹
ziemia	$642 - 551$	470,889	CSE	Melnick i in. ¹⁵⁹
ziemia	$5_{33} - 4_{40}$	474,689	CSE	Menten i in. ¹⁶⁰
ground	$5_{32} - 4_{41}$	620,701	ISM, CSE	Neufeld et al. ¹⁵²
	$5_{24} - 4_{31}$	970,315	CSE	Justanont i in. ⁽¹⁶¹⁾
$V_{(2)} = 1$	$4_{40} - 5_{33}$	96,261	CSE	Menten i Melnick ¹⁶²
$V = 1$	$5 - 6$	232,687	CSE	Menten i in. ¹⁶³
$v^2 = 1$	$1_{50} - 0_{43}$			
	$10 - 1_{01}$	658,006	CSE	Menten i in. ¹⁶³

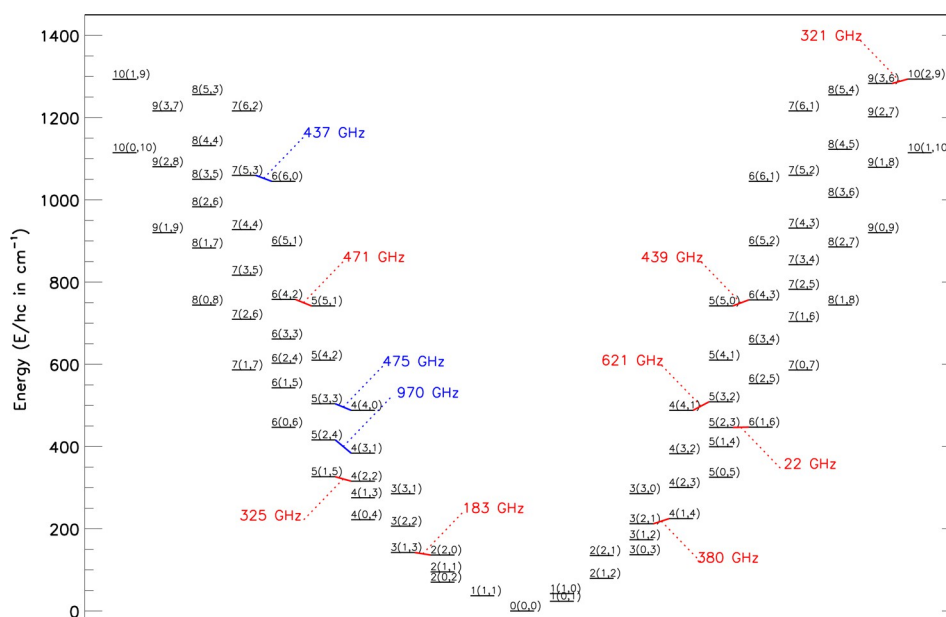
^a ISM, ośrodku międzygwiazdowym; CSE, otoczkach okółogwiazdowych ewoluowanych gwiazd.

diagram poziomów energii pokazany na rysunku 15.¹⁵² Z wyjątkiem przejść 621 i 970 GHz, które zostały zaobserwowane za pomocą instrumentu HIFI na Herschel, oraz przejścia 380 GHz, wykrytego za pomocą Kuiper Airborne Observatory, wszystkie przejścia wymienione w tabeli 3 można obserwować z obserwatoriów naziemnych.

W przypadku międzygwiazdowych maserów wodnych przejścia obserwowane jako przejaw działania masera są dokładnie tymi, dla których przewiduje się inwersję populacji¹⁵³ przy braku zewnętrznego pola promieniowania. Wiele międzygwiazdowych maserów wodnych powstaje prawdopodobnie w wyniku wzbudzenia zderzeniowego w falach uderzeniowych¹⁵⁹ związanych z formowaniem się gwiazd.

Kilka dodatkowych przejść maserowych, obserwowanych w ewoluujących gwiazdach, ale nie w środowisku międzygwiazdowym, jest najprawdopodobniej pompowanych przez promieniowanie ciągłe. Te przejścia maserowe wokółogwiazdowe obejmują kilka przejść w paśmie drgań V_2 ; tutaj działanie masera jest najwyraźniej preferowane dla $\Delta K_A = -1$. Możliwy schemat pompowania został omówiony przez Alcoleę i Mentena¹⁵⁴ ale nadal potrzebne są dalsze modelowania, aby zrozumieć w z budzanie maserów wzbudzonych drganiowo w otoczeniach okółogwiazdowych.

Oprócz wewnętrznego zainteresowania zjawiskiem masera, przejście 22 GHz okazało się potężnym narzędziem astronomicznym. Na przykład w galaktyce emisja masera 22 GHz jest wykorzystywana jako sygnał nawigacyjny do lokalizowania obszarów, w których powstają masywne gwiazdy⁽¹⁶⁴⁾. Masery wykryto również w wielu galaktykach zewnętrznych, zwłaszcza tych o silnym strumieniu promieniowania dalekiej podczerwieni.^{165,166} Dzięki swojej niezwyklej jasności masery wodne 22 GHz można obserwować z pomocą interferometrii o bardzo długiej bazie (VLBI), która zapewnia rozdzielczość rzędu miliardów sekund. Ponadto poszczególne plamki maserowe charakteryzują się zazwyczaj bardzo wąską szerokością linii, co pozwala na dokładne określenie prędkości w linii wzroku. W ten sposób obserwacje VLBI umożliwiają badania ruchu własnego ciepłego gazu astrofizycznego i mogą dostarczyć geometrycznych estymatorów odległości, pozwalających określić odległości i ruchy obszarów formowania się gwiazd w naszej galaktyce oraz dysków okółogwiazdowych w galaktykach aktywnych.^(167,168) Jak wspomniano we wstępie, obserwacje te dostarczyły najlepszych dotychczas dowodów na istnienie supermasywnych czarnych



Rysunek 15. Schemat poziomów energii przedstawiający dotychczas wykryte przejścia masera wodnego. Czerwone linie oznaczają znane międzygwiazdowe przejścia masera wodnego, a niebieskie linie oznaczają przejścia, dla których emisja masera została potwierdzona wyłącznie w gwiazdach ewoluujących. Przedrukowano za zgodą z ref. 152. Prawa autorskie 2013 American Astronomical Society.

dziury w galaktykach zewnętrznych¹⁴, atakże zrewidowane szacunki dotyczące wielkości Drogi Mlecznej⁽¹⁶⁹⁾.

3. CHEMIA WODY

Rysunek 16 przedstawia przegląd głównych reakcji zachodzących w chemii wody. Widoczne są trzy odrębne ścieżki syntezy: (i) chemia jonowo-neutralna w niskiej temperaturze (≈ 100 K), (ii) chemia w wysokiej temperaturze

chemia neutralno-neutralna, i (iii) chemia powierzchniowa

. W poniższych podrozdziałach omówione zostaną szczegółowo każdy z tych rodzajów związków chemicznych. W całej tej sekcji s-X oznacza cząstkę powierzchniową.

3.1. Chemia jonowo-neutralna w niskiej temperaturze

3.1.1. Uwagi ogólne. Chemia jonowo-neutralna jest dominującą chemią fazy gazowej w zimnych obłokach międzygwiazdowych, gdzie niskie temperatury ograniczają ważne reakcje do tych, które są szybkie, egzotermiczne i bez energii aktywacji. Rysunek 16 przedstawia dominujące łańcuchy reakcji jonowo-cząsteczkowych prowadzących do powstania wody. Takie reakcje między jonami a cząsteczkami neutralnymi mają silne siły dalekiego zasięgu, co prowadzi do dużych współczynników szybkości dla kanałów produktów bez barier.¹⁷⁰ W przypadku reakcji, w których cząsteczka neutralna nie ma stałego momentu dipolowego, siła dalekiego zasięgu składa się zazwyczaj z przyciągania między ładunkiem jonowym a polaryzowalnością dipolową cząsteczki neutralnej. W przypadku takich układów prosty model wychwytywania dalekiego zasięgu, znany jako model Langevina, prowadzi do

niezależny od temperatury współczynnik szybkości k_L ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) wynoszący¹⁷¹

$$k_L = 2\pi e \sqrt{\alpha\mu} \approx 10^{-9} \quad (1)$$

gdzie e jest ładunkiem elektronowym (esu), α jest polaryzowalnością (cm^3), a μ (g) jest masą zredukowaną reagentów. Typowe wartości wynoszą $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. W przypadku cząsteczek neutralnych o stałym momencie dipolowym, takich jak woda, nieco bardziej złożone podejście dalekiego zasięgu podejście do wychwytywania pokazuje, że istnieje w przybliżeniu odwrotna zależność od pierwiastka kwadratowego temperatury od około 10 do 300 K, która następnie stopniowo przechodzi w współczynnik szybkości Langevina w wyższych temperaturach. W granicy niskiej temperatury podejście teoretyczne, znane jako metoda skalowania trajektorii

$\frac{k_{TS}}{k_L} = 0,4767x + 0,6200$ daje wyrażenie dla współczynnika szybkości k_{TS}

$$k_{TS}/k_L = 0,4767x + 0,6200 \quad (2)$$

w odniesieniu do bezwymiarowego parametru x , który jest określony równaniem

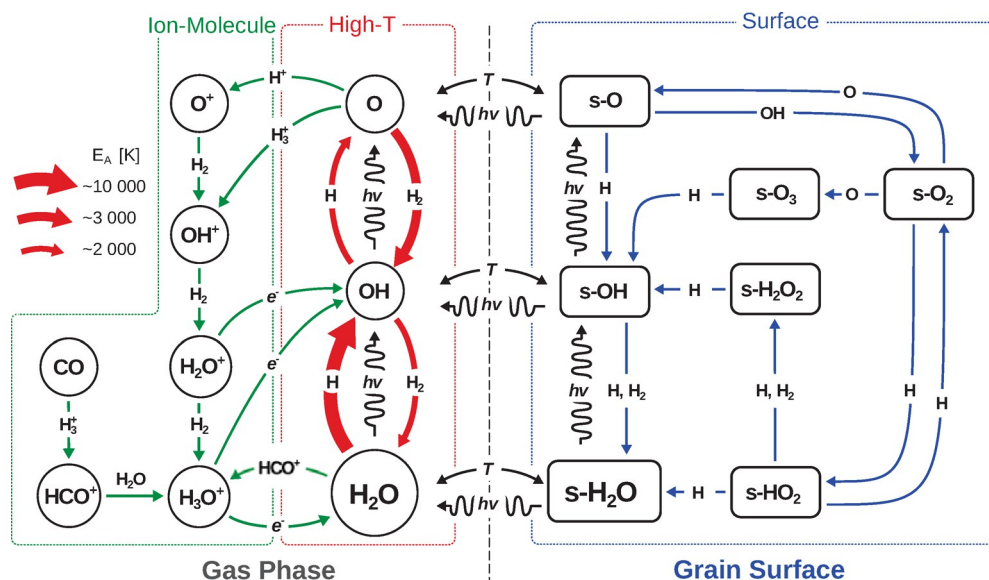
$$x = \mu_D / (2akT)^{1/2} \quad (3)$$

Tutaj μ_D (esu cm) jest momentem dipolowym neutralnego reagenta. W bardziej powszechnych jednostkach moment dipolowy wody wynosi $6,17 \times 10^{30}$ C m (1,85 D). W przypadku dużego momentu dipolowego i jonu o małej masie, np. H_3^+ przewidywany współczynnik szybkości reakcji jon-neutralnych w temperaturze 10 K może przekraczać $10^{(-8)} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.⁽¹⁾ Gdy temperatura jest wystarczająco wysoka, aby $x < 2$, należy zastosować inne wyrażenie dla współczynnika szybkości:¹⁷³

$$k_{TS}/k_L = (x + 0,5090)^2 / 10,526 + 0,9754 \quad (4)$$

W tym drugim wyrażeniu stosunek między współczynnikami skalowania trajektorii i współczynników szybkości Langevina ostatecznie zbliża się do jedności wraz ze wzrostem temperatury. Obszerne kompendium reakcji jonowo-neutralnych i współczynników szybkości zmierzonych w różnych temperatur (ale rzadko poniżej 100 K) pokazuje, że modele wychwytywania dalekiego zasięgu są często dość dokładne, chociaż nie mówią nam nic o kanałach produktów i ich rozgałęzieniach frakcyjach rozgałęzień.¹⁷⁵ Oprócz reakcji jonowo-neutralnych, procesy chemiczne w niskich temperaturach obejmują wybrane reakcje neutralno-neutralne reakcje z udziałem co najmniej jednego rodnika, ponieważ procesy te nie posiadają barier energii aktywacji, a nawet wykazują słabą odwrotną zależność współczynnika szybkości od temperatury.¹⁷⁶

Podczas gdy reakcje jonowo-neutralne powodują powstanie różnych jony molekularne, zarówno dodatnio, jak i w mniejszym stopniu ujemnie naładowane, stanowią ostatni etap produkcji cząsteczek obojętnych, takich jak H_2O , zwykle zachodzi poprzez reakcje rekombinacji dysocjacyjnej między dodatnimi jonami molekularnymi a elektronami. Współczynniki szybkości i produkty tych wysoce egzotermicznych i szybkich reakcji badano zarówno w eksperymentach laboratoryjnych, tj. aparatach przepływowych z poświata, jak i w eksperymentach na dużą skalę, tj. metodami pierścienia akumulacyjnego.^{177,178} Współczynniki szybkości wynoszą zazwyczaj 10^{-7} cm^3



Rysunek 16. Podsumowanie głównych reakcji chemicznych w fazie gazowej i stałej prowadzących do powstania i rozkładu H₂O. Można wyróżnić trzy różne reżimy chemiczne: (i) chemia jonowo-neutralna, która dominuje w chemii fazy gazowej w niskiej temperaturze T (kolor zielony); (ii) chemia neutralno-neutralna w wysokiej temperaturze (kolor czerwony); oraz (iii) chemia w stanie stałym (kolor niebieski). s-X oznacza cząstkę X na powierzchni lodu. Za zgodą wydawcy, na podstawie ref. 40. Prawa autorskie 2011 The University of Chicago Press.

s^{-1} w temperaturze pokojowej i zmieniają się wraz z odwrotnością pierwiastka kwadratowego temperatury. Kanaly produktowe są często zdominowane przez znaczną dysocjację, taką jak kanały trójcząstkowe (np. H₃O⁺ + e → OH + H + H), a nie przez zerwanie tylko jednego wiązania. Jony powstają w wyniku różnych procesów, przy czym jonizacja promieniowaniem kosmicznym, ponieważ promienie kosmiczne,

poruszając się z prędkością bliską prędkości światła z energią sięgającą od 1 MeV do ponad 1 GeV, są w stanie przenikać przez duże gęstości kolumnowe materiału, jak omówiono w sekcji 1. Spektrum energii promieniowania kosmicznego nie może być jednak w pełni określone na podstawie pomiarów przeprowadzonych nad Ziemią, ponieważ i pole magnetyczne Ziemi zakłócają niską energię

flux, który jest najważniejszy dla jonizacji, ponieważ przekrój czynny jonizacji jest odwrotnie proporcjonalny do $\frac{1}{\text{translacji}}$ energii promieniowania Wykorzystując szacunki dla niskiego kosmicznego.

strumień energii w nieosłoniętej przestrzeni międzygwiazdowej oraz wydajność penetracji w źródłach rozproszonych i gęstych, w połączeniu z symulacjami chemicznymi, współczynnik szybkości pierwszego rzędu ζ_H dla jonizacji wodoru atomowego bezpośrednio przez promienie kosmiczne, a wtórnie przez elektrony wytworzone przez bombardowanie promieniami kosmicznymi wynosi wysokie jak $10^{-15} s^{-1}$ w rozproszonych chmurach i na krawędzi gęstszych źródłach.^{182,183} Wartość ζ_H zmniejsza się do mniej niż $10^{-16} s^{-1}$ w głębi chmury o $A_V = 10$ mag, a ostatecznie spada do $\sim 10^{-17} s^{-1}$ we wnętrzu gęstych chmur.^{179,184} Efekty propagacji związane z falami Alfvénowskimi (zjawisko magnetohydrodynamiczne) mogą również odgrywać rolę w wykluczeniu promieniowania kosmicznego z wnętrza gęstych chmur, nawet przy nieco mniejszych gęstościach kolumny osłonowej.

3.1.2. Tworzenie się H₂O w fazie gazowej w niskiej temperaturze. Synteza jonowo-neutralna gazowej wody rozpoczyna się od tworzenia się cząsteczkowego wodoru na powierzchni cząstek pyłu. (patrz sekcja 3.3), po czym H₂ jest albo natychmiast wyrzucany, albo sublimuje w krótkim czasie, nawet w temperaturach tak niskich jak 10 K.¹⁸⁵⁻¹⁹⁰ Tworzenie się H₂ zachodzi z wysoką wydajnością nawet w chmurach rozproszonych. Rzeczywiście, w niektórych chmurach rozproszonych o $A_V < 1$ mag, około połowa wodoru została już przekształcona z atomów w cząsteczki.¹⁹¹ Jonizacja H₂ przez protony promieniowania kosmicznego i elektrony wtórne zachodzi z

współczynnik szybkości reakcji $\zeta_H \approx 2\zeta_H$ i prowadzi przede wszystkim do powstania

jonu wodoru, H₂⁺, i elektronów.¹⁷⁹ Inne produkty obejmują¹⁹² H, H⁺, a nawet H⁻.

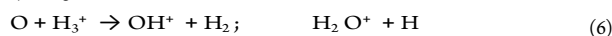
Po wytworzeniu H⁺ ulega on szybkiej przemianie w trójatomowy jon wodoru poprzez reakcję z wszechobecnym H₂:



o współczynniku szybkości zbliżonym do Langevina¹⁷⁵ wynoszącym $(1,7-2,1) \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$. Przy gęstości gazu H₍₂₎ wynoszącej $10^{(4)} cm^{(-)} (3)$ skala czasowa między zderzeniami reakcyjnymi z H₍₂₎ wynosi wówczas 14 h, co jest krótkim czasem w

w skali astronomicznej. Jon H⁺ nią reaguje z H₍₂₎, ale jest zniszczone wolniej w wyniku reakcji z elektronami (skala czasowa około 50 lat) oraz z różnymi obfitymi atomami neutralnymi i cząsteczek.^{193,194} Reakcja z atomowym tlenem prowadzi głównie do przejściowego jonu OH⁺ przy ogólnym współczynniku szybkości $1,2 \times 10^{-9}$

$cm^3 s^{-1}$, z frakcją rozgałęzienia produktu wynoszącą 0,70, oraz do jonu wodnego, z frakcją rozgałęzienia wynoszącą 0,3.¹⁷⁵

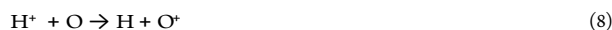


Jon hydroksylowy szybko reaguje z H₂ tworząc jon wodny



który następnie reaguje z H₂, tworząc nasycony jon hydroniowy (H₃O⁺) + H. Chociaż jony OH⁺ i H₂O⁺ są szybko usuwane w wyniku reakcji z H₂, istnieje wiele źródeł, w których jony te można wykryć, o ile chmury mają stosunkowo wysoką frakcję H/H₂.¹⁹⁵⁻²⁰¹ (patrz sekcja 4.1).

Sekwencja reakcji prowadzących do powstania jonu hydroniowego może również rozpocząć się od protonów, które ulegają lekko endotermicznej reakcji przeniesienia ładunku z atomami tlenu²⁰²



, po czym reakcja z H₂ prowadzi szybko do OH⁺ i H. Droga wymiany ładunków jest bardziej wydajna w rozproszonych chmurach, gdzie co najmniej 50% wodoru występuje w postaci atomów, a

temperatura jest wystarczająco wysoka (50-100 K), aby można było pokonać słabą

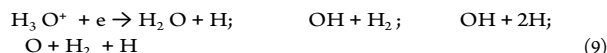
endotermiczność 226 K może zostać przezwyciężona. Zakres

wartości pomiarowe¹⁷⁵ współczynnika szybkości przy 300 K wynoszą (6,0–6,8) × 10⁻¹⁰ cm³ s⁻¹. Obliczone wartości są nawet dwukrotnie niższe w tej temperaturze²⁰³

Jon hydroniowy ulega zniszczeniu głównie w wyniku rekombinacji dysocjacyjnej z elektronami. Chociaż współczynnik szybkości w niskich temperaturach jest bardzo duży, ułamkowa zawartość elektronów

w stosunku do wodoru w zimnych, gęstych chmurach wynosi 10⁻⁷–10⁻⁸ jest tak niskie, że ogólna szybkość reakcji nie jest duża. Niemniej jednak to właśnie

to właśnie ta reakcja prowadzi do powstania wody, a także OH i prawdopodobnie O:



Przeprowadzono szereg eksperymentów dotyczących tego systemu^{204–207} a obecnie przyjęte wartości ogólnego współczynnika szybkości jako funkcji temperatury i frakcji rozgałęzienia produktów pochodzą z eksperymentów z pierścieniem akumulacyjnym, z których ostatnio przeprowadzonych w Heidelbergu.²⁰⁵ Frakcje rozgałęzienia z tego eksperymentu (na D₃O⁺) w granicach niskiej temperatury wynoszą 0,165 (D₂O + D), 0,125 (OD + D₂), 0,71 (OD + D + D) i 0,0 (O + D₂ + D). Wartości te są w doskonałej zgodności z wcześniejszymi badaniami pierścienia akumulacyjnego w Sztokholmie²⁰⁶, ale nieco mniej z wcześniejszymi wynikami z pierścienia akumulacyjnego w Aarhus²⁰⁴ oraz płynnym

poświaty.²⁰⁸ Grupa ze Sztokholmu nie znalazła izotopowej

efekt, więc wyniki z Heidelbergu można wykorzystać dla H₃O⁺. Należy zauważyć, że woda nie jest głównym produktem w żadnym z tych eksperymentów.

Niszczenie wodoru w stanie gazowym następuje głównie w wyniku reakcji z jonami występującymi w dużych ilościach, takimi jak H₃⁺, HCO⁺, C⁺, H⁺ i He⁺. Przy momencie dipolowym wynoszącym 1,85 D współczynniki szybkości reakcji jon-neutralne przy niskich

temperatury są znacznie wyższe od wartości Langevina. Wartość zmierzona¹⁷⁵ dla reakcji z H⁺ w temperaturze pokojowej

temperatury 300 K wynosi 5 × 10⁻⁹ cm³ s⁻¹ oraz wartość szacunkowa przy użyciu modelu skalowania trajektorii również ma tę wartość. W temperaturze 10 K przewidywany współczynnik szybkości wynosiłby

około 4,6 razy większy. Reakcje wody z jonami protonującymi, np. H⁺ i HCO₃⁺, prowadzą do powstania H₃O⁺, ale

rekombinacja dysocjacyjna prowadzi do powstania innych cząstek niż woda w 83,5% zderzeń, więc procesy te nie są w głównej mierze cykliczne i prowadzą do niszczenia wody z wysoką wydajnością. Równowaga między tworzeniem się i niszczeniem wody w gęstych chmurach prowadzi do przewidywania¹⁷⁶ niewielkiej frakcyjnej zawartości wody wynoszącej od 10⁻⁸ do kilku ×10⁻⁷ w modelach czystej fazy gazowej. Jest to zgodne z obserwacjami chmur rozproszonych i półprzezroczystych, ale znacznie większym niż obserwowane w zimnych, gęstych chmurach (patrz sekcja 4.1).

3.1.3. Fotodysocjacja H₂O. Niszczenie cząstekek neutralnych, takich jak woda może zachodzić nie tylko pod wpływem jonów, ale również w wyniku procesów fotoindukowanych. Fotodysocjacja H₂O w fazie gazowej została bardzo dobrze zbadana, zarówno eksperymentalnie^{111–113,208,209}, jak i teoretycznie.^{210–213} Wiele wzbudzonych stanów elektronowych wody ma charakter dysocjacyjny, tzn. potencjał jest albo całkowicie odpychający, prowadząc do bezpośredniej dysocjacji, albo potencjał jest związany w jednym kierunku, ale dysocjacyjny w innym kierunku. Alternatywnie, a

stan związany może sprzągać się z powierzchnią potencjału innego

symetrii prowadzącej do predysocjacji. W przypadku międzygwiazdowego pola promieniowania fotodysocjacja jest zdominowana przez absorpcję

do stanu \tilde{A} , który rozkłada się na H + OH w chmurach elektronowych

stan podstawowy, X²Π (patrz rysunek 13). Cząsteczki OH są wytwarzane przy niskim wzbudzeniu rotacyjnym, ale przy znacznym wzbudzeniu wibracyjnym, które wzrasta wraz z energią fotonu.²¹³ Przy energii eksperymentalnej 7,87 eV (1576 Å), zbliżonej do wartości szczytowej

energia absorpcji, rozkład^{214,215} na poziomach $\nu = 0, 1, 2, 3$ i 4 OH wynosi 1,00:1,11:0,61:0,30:0,15.

Fotodysocjacja poprzez stan \tilde{B} jest ważna przy wyższych energiach fotonów, w tym Lyman α przy 1216 Å. W tym przypadku OH powstaje nie tylko w stanie podstawowym, ale także w niewielkiej części w wzbudzonym stanie elektronowym A² Σ⁺. Stan OH A ulega szybkiemu rozpadowi promieniowemu do stanu X. OH powstaje w stanie zimnym wibracyjnie, z populacjami X² Π $\nu = 0, 1, 2, 3$ i 4

w skali ~0,60:0,10:0,09:0,08:0,07, przy czym frakcje są tylko słabo zależne od energii fotonu.^{208,105} W silnym kontraście do stanu \tilde{A} , fotodysocjacja wody poprzez stan \tilde{B} wytwarza cząsteczki OH o bardzo wysokim

wzbudzenie, z poziomami do $J = 70/2$ wypełnionymi dla $\nu = 0$. Dokładne wartości J zależą w dużym stopniu od energii powyżej

O H (X) lub OH(A). W szczególności istnieje silna preferencja dla zasiedlenia najwyższego stanu produktu rotacyjnego, dla którego energia bariery rotacyjnej jest niższa niż dostępna energia fotonu, tzw. „zjawisko pojedynczego J” zaobserwowane eksperymentalnie.^{217,218} W sekcji 4.5 omówione zostaną konkretne obszary międzygwiazdowe, w których OH jest wytwarzane głównie poprzez ten kanał i gdzie obserwuje się „natychmiastową emisję” OH o wysokim wzbudzeniu rotacyjnym.

Niewielka część absorpcji do wyższych stanów elektronowych H O może również prowadzić do reakcji O + H lub O + H + H

produktów.^{111,208,218} W przypadku ogólnego pola promieniowania międzygwiazdowego

Całkowita frakcja wynosi około 10% w porównaniu z produktami H + OH.

Istnieją dwa różne sposoby przetwarzania przekrojów na szybkości fotodysocjacji i fotojonizacji, które będą wykorzystywane w modelach astrochemicznych. Pierwsza dotyczy promieniowania pochodzącego spoza źródła i mogącego przenikać na znaczne odległości, np. w rozproszonych obłokach międzygwiazdowych i gęstych obszarach PDR. W tym przypadku

Wartość (s⁻¹) jako funkcja głębokości A w chmurze jest często dopasowywana do wyrażenie^{48,219}

$$k_{pd} = \alpha \exp(-\gamma A_V) \quad (10)$$

gdzie A_V jest ekstynkcją wizualną, α jest związane z siłą w przypadku braku ekstynkcji, a także

przekroje absorpcyjne do odpowiednich wzbudzonych stanów elektronowych (rysunek 13), a γ jest parametrem bezwymiarowym, który uwzględnia ekstynkcję przy długościach fal krótszych niż widzialne, które są szczególnie ważne dla fotodestrukcji. Dla wody w stanie gazowym w nieosłoniętym średnim polu promieniowania międzygwiazdowego⁴³ parametr fotodysocjacji dla wytwarzania

OH i H wynosi²²⁰ α = 8,0 × 10⁻¹⁰ s⁻¹, natomiast zależność głębokości jest określona przez γ = 2,20. Więcej informacji można znaleźć w www.strw.leidenuniv.nl/~ewine/photo.

W przypadku chmur narażonych na bardziej intensywne promieniowanie współczynnik ten jest skalowany przez współczynnik χ.

W gęstych obszarach osłoniętych przed promieniowaniem gwiazdowym nadal występuje pozostałe pole promieniowania UV spowodowane przez elektrony wtórne wytworzone przez bombardowanie promieniowaniem kosmicznym, głównie wodoru cząsteczkowego w gazie, jak omówiono w sekcji 1.4.

Współczynnik fotodysocjacji (s⁻¹) dla tego źródła promieniowania jest dopasowany do

$$k_{pd} = \zeta_{H}^{S_2} A / \left[C^H (1 - \omega) \right] \quad (11)$$

gdzie szybkość jonizacji promieniowania kosmicznego (s⁻¹) wewnątrz gęstej

jest rzędu 10⁻¹⁷–10⁻¹⁶s⁻¹, C^H jest stanem podstawowym pyłu

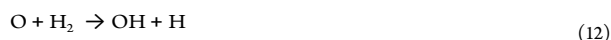
przekrój czynny ekstynkcji na atom H w cm², ω jest albedo pyłu przy Długości fal UV o typowej wartości 0,5, a A zawiera całkę przekrojów fotodysocjacji molekularnej ze spektrum wywołanym promieniowaniem kosmicznym. W przypadku wody szybkość wynosi

obliczona⁵² na 970–980 $\zeta_{\text{H}} \text{ s}^{-1}$ dla produkcji OH i H.

Rola promieniowania rentgenowskiego w niszczeniu wody i innych cząstek neutralnych może być również istotna w obszarach położonych w pobliżu źródeł wytwarzających duże ilości promieniowania rentgenowskiego, takich jak płaszczyna środkowa dysków protoplanetarnych wokół chłodnych gwiazd typu T Tauri²²¹ oraz wewnętrzne powłoki wokół protogwiazd o małej masie²²².

3.2. Chemia fazy gazowej w wysokich temperaturach

Wraz ze wzrostem temperatury fazy gazowej z wartości 10 K w zimnych rdzeniach wzrasta względne znaczenie reakcji endotermicznych i egzotermicznych o energii aktywacji. Temat ten został ponownie przeanalizowany przez Haradę i innych⁽²²³⁾. Do najważniejszych reakcji tego typu należą reakcje między cząsteczkami neutralnymi a $\text{H}(2)$, najczęściej występującą cząsteczką w fazie gazowej. Pierwsze reakcje tego typu, które „uruchamiają” ten proces, dotyczą rodników lub atomów. W przypadku wody produkcja, dwie kluczowe reakcje tego typu to



oraz



Obie te reakcje były badane przez wiele grup, istnieją badania teoretyczne i eksperymentalne w różnych zakresach temperatur, a także krytyczne przeglądy literatury.^{193,224} Współczynniki szybkości określone na podstawie danych są zazwyczaj dopasowane do zmodyfikowanej postaci Arrheniusa z trzema parametrami:

$$k(T) = \alpha(T/300 \text{ K})^\beta \exp(-\gamma/T) \quad (14)$$

W przeglądzie z 1992 r. autorstwa Baulcha i in.²²⁴ dokonano dokładnej analizy ówczesnej literatury przedmiotu; dla reakcji 12 zaproponowano współczynnik szybkości k ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$) wynoszący $3,44 \times 10^{(-3)} (T/300)^{(2,67)} \exp(-3160/T)$ dla zakresu temperatur 300–2500 K. Reakcja ta jest endotermiczna o około 900 K (1 kcal/mol = 503 K), ale ma ^{znacznie} większą barierę, a dokładniej wartość γ wynosząca 3160 K. W temperaturze 300 K zalecany współczynnik szybkości wynosi $9,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Najnowsza wartość teoretyczna wynosząca $7,1 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ została obliczona²²⁵ dla temperatury 300 K, w rozsądnej zgodzie z wartością zalecaną. Jeśli porównamy szybkość reakcji na atom O ($k_{12} n(\text{O})$) z analogiczną szybkością dla początkowej reakcji syntezy jonowo-cząsteczkowej ($\text{O} + \text{H}_3^+$), szybkość $\text{O} + \text{H}_2$ staje się w przybliżeniu równa szybkości jonowo-cząsteczkowej w temperaturze 300 K przy typowej ułamkowej obfitości wynoszącej 10^{-8} dla H^+ w odniesieniu do H w gęstych chmurach. Przy nieco niższych

obfitości H^+ , temperatura, w której neutralne-neutralne

reakcja dominuje ³ ²²⁶ jest nieco niższa, np. 230 K. W temperaturach powyżej 300 K z pewnością dominuje mechanizm neutralny-neutralny, jeśli produkt OH następnie skutecznie przekształca się w wodę w reakcji 13. Najnowsze eksperymenty dotyczące reakcji 12 dotyczyły głównie granicy wysokiej temperatury (>1000 K). Na przykład, jeśli badania wysokotemperaturowe Javoy et al.²²⁷ zostaną ekstrapolowane do 1000 K, współczynnik szybkości dla $\text{O} + \text{H}_2$ wynoszący $\sim 9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, podczas gdy zalecana wartość wynosi Baulch i in. wynosi $4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Podsumowując, wartość zalecana w 1992 r. nadal wydaje się rozsądna w szerokim

zakresie temperatur istotnych dla zastosowań międzygwiazdowych.

^{W odniesieniu do reakcji $\text{OH} + \text{H}_2$, która jest wysoce egzotermiczna, ale posiada znaczną barierę, najnowszy przegląd zaleca współczynnik szybkości $7,7 \times 10^{-12} \exp(-2100/T) \text{ cm}^3$}

s^{-1} w zakresie temperatur 200–450 K,²²⁸ przy wartości 300 K wynoszącej $6,7 \times 10^{-15}$. W krytycznym przeglądzie Baulcha i innych z 1992 r. zaleca się wartość w zakresie temperatur 300–2500 K wynoszącą

$1,55 \times (T/300)^{1,60} \exp(-1660/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, co daje współczynnik szybkości $6,1 \times 10^{-15}$ w temperaturze pokojowej. Oba te współczynniki szybkości są mniejsze niż ten z wyrażenia przyjętego przez Haradę i in.⁽²²³⁾ [$k = 8,40 \times 10^{(-13)} \exp(-1040/T)$]. Współczynniki szybkości należy porównać z innymi współczynnikami konkurencyjnymi.

reakcje OH z obfitymi gatunkami, takimi jak OH + O, w celu określenia wydajności neutralnej ścieżki reakcji do wody. W temperaturze pokojowej ta ostatnia reakcja ma współczynnik szybkości²²⁸ wynoszący $3,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Po pomnożeniu przez standardową frakcyjną obfitość atomów O w stosunku do $\text{H}(2)$ wynoszącą $10^{(-4)}$ otrzymuje się szybkość na OH wynoszącą $3,5 \times 10^{(-15)} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, nieco mniejszą niż szybkość na OH w reakcji $\text{OH} + \text{H}(2)$. Jest zatem prawdopodobne, że reakcje neutralne-neutralne prowadzące do tworzenia wody w fazie gazowej dominują w temperaturze pokojowej i powyżej.

Kiedy reagent H_2 jest wzbudzony do stanu drgań $v = 1$, w

tak jest w przypadku zewnętrznych warstw gęstych PDR i dysków (sekcja 4), współczynniki szybkości obu reakcji 12 i 13 wzrastają o kilka rzędów wielkości w temperaturze 300 K, ponieważ energia drgań jest wystarczająca do pokonania bariery, jeśli można ją wykorzystać do tego celu^{225,229,230}. Ponadto znaczna część nadmiaru energii zamienia się w energię drgań produktu.

W zależności od stosunku H/ H_2 w gazie, reakcje odwrotne

równania 12 i 13 mogą oczywiście również wystąpić i spowodować powrót wody do tlenu. Jednak w większości sytuacji astrofizycznych dominują reakcje bezpośrednie ze względu na wyższe energie aktywacji (rysunek 16).

Sieć reakcji neutralnych-neutralnych, która tworzy wodę, jest szczególnie ważna w przypadku wstrząsów^{231,232} (patrz sekcja 4.4.1). Po przejściu fal uderzeniowych energia wewnętrzna cząsteczek wody relaksuje się znacznie szybciej niż energia translacyjna, tak że sytuacja jest wyraźnie nietermiczna ($T_{\text{rot}} \ll T_{\text{kin}}$). W takich sytuacjach stosuje się współczynników szybkości selektywnych względem stanu zgodnie z rzeczywistością wodą bardziej odpowiednie byłoby zastosowanie współczynników wzbudzenia zamiast współczynników średnich termicznych, choć rzadko się to stosuje (patrz Balakrishnan²²⁵ w odniesieniu do wpływu na reakcję $\text{O} + \text{H}(2)$).

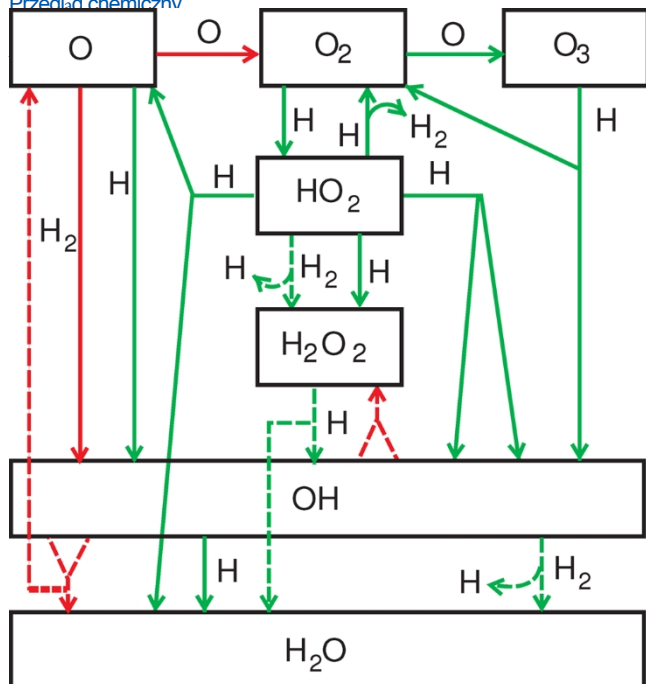
3.3. Chemia lodu

3.3.1. Uwagi ogólne. W przypadku większości źródeł innych niż te o wysokich temperaturach ważne jest uwzględnienie procesów chemicznych zachodzących na ziarnach pyłu, zwłaszcza w przypadku wody. Chemia powierzchniowa jest powiązana z chemią fazy gazowej poprzez procesy akrecji i desorpcji, przy czym te ostatnie mogą być zarówno termiczne, jak i nietermiczne. Desorpcja termiczna to inne określenie sublimacji, natomiast procesy nietermiczne obejmują fotodesorpcję, która ma niedawno badano w laboratorium i za pomocą klasycznych symulacji dynamiki molekularnej (patrz poniżej).

Technicznie rzecz biorąc, termin sublimacja odnosi się do przemiany ciała stałego w gaz w warunkach całkowitej równowagi, gdzie zarówno desorpcja, jak i akrecja zachodzą w równym tempie. Desorpcja termiczna odnosi się do desorpcji z powierzchni, która zachodzi w próżni. Ponieważ desorpcja zawsze zachodzi w konkurencji z akrecją w warunkach astrofizycznych, używamy przede wszystkim

terminu sublimacja do opisanie przemiany ciała stałego w gaz. Termin Desorpcja termiczna jest zwykle używana do opisanie eksperymentów desorpcji programowanej temperaturą eksperymentów z programowaną desorpcją w laboratorium.

Oprócz tworzenia H_2 , ziarna o niskiej temperaturze zapewniają powierzchnię dla reakcji, w wyniku których powstaje lód wodny i wiele innych rodzajów lodu, z metanolem jako najbardziej złożonym z dotychczas zaobserwowanych.^{98,235} Ponieważ woda jest dominującym rodzajem lodu obserwowanym w gęstych obłokach międzygwiazdowych i obszarach protogwiazdowych, chemia jej powstawania była przedmiotem szeroko zakrojonych badań. Bezpośrednia akrecja z gazu w gęstych obszarach może wyjaśnić jedynie obfitość lodu CO.



Rysunek 17. Schematyczne przedstawienie reakcji chemicznej na powierzchni sieci prowadząca do tworzenia się lodu wodnego, na podstawie Cuppen et al.²³³ i Lamberts et al.²³⁴ Zielone strzałki odnoszą się do reakcji, które zostały scharakteryzowane w eksperymentach lub poprzez symulacje danych eksperymentalnych. Czerwone strzałki odnoszą się do reakcji, które nie zostały jeszcze zbadane eksperymentalnie lub dla których dane eksperymentalne są niejednoznaczne. Wyróżnia się cztery przypadki: (i) wydajne, praktycznie bezbarierowe (<500 K) reakcje (zielone), (ii) reakcje z barierą powyżej 500 K (zielone przerywane), (iii) reakcje niebadane eksperymentalnie (czerwone) oraz (iv) reakcje badane eksperymentalnie, ale dla których wyniki są niejednoznaczne (czerwone przerywane).

Istnieją drogi powstawania lodu wodnego w niskiej temperaturze⁸, z których najprostszą jest uwodornienie atomowego tlenu, a bardziej złożone drogi rozpoczynają się od $s\text{-O}_2$ i $s\text{-O}_3$. Oba te gatunki molekularne powstają w wyniku reakcji powierzchniowych, w których atomy $s\text{-O}$ łączą się. Uwodornienie zachodzi w wyniku reakcji cząsteczek tlenu z atomowym wodorem. Oprócz tej drogi uwodornienia, nowe badania wskazują, że lód wodny może również powstawać w wyniku

$\text{re}^{\text{a}} k_{\text{c}} \text{ s-OH} + \text{s-H} \xrightarrow{236} \text{H}_2\text{O}$ mimo że ma barierę 2100 K na ziarnach poprzez tunelowanie. Uważa się, że w niskich temperaturach dominującym mechanizmem reakcji na powierzchniach jest tak zwany proces Langmuira-Hinshelwooda (LH), w którym cząsteczki powierzchniowe, związane jedynie

słabe siły „fizysozpcji”, rozproszone między tak zwanymi miejscami sieciowymi minimalnej energii potencjalnej poprzez klasyczny ruch losowy lub tunelowanie pod barierami między miejscami. W przeciwieństwie do fazy gazowej, dominującymi reakcjami na powierzchniach i lodach, w miarę ich gromadzenia się, są reakcje asocjacyjne ($A + B \rightarrow AB^* \rightarrow AB$), w których szybki transfer energii z kompleksu (AB^*) do ziarna pozwala na stabilizację kompleksu. W przypadku zimnych ziaren tylko najslabiej związane cząsteczki, takie jak atomowy wodór i tlen, mogą dyfundować, natomiast w temperaturach powyżej 20–30 K bardziej lotne cięższe gatunki zaczynają dyfundować i desorbować termicznie. Mechanizm LH można modelować za pomocą równań szybkości podobnych do tych dla

chemia fazy gazowej, w której współczynniki szybkości są związane z szybkością dyfuzji obu partnerów reakcji.

Ważne jest, aby odróżnić procesy chemiczne zachodzące na gołych powierzchniach (krzemiany i węgiel amorficzny) od procesów chemicznych zachodzących na warstwach lodu, które gromadzą się w zimnych, gęstych źródłach. Jeśli większość dostępnego tlenu zostanie przekształcona w lód wodny, liczba monowarstw lodu wodnego na każdym ziarnie wyniesie około stu. W przypadku tak grubych warstw powierzchnia ziarna znajdująca się pod spodem nie ma już znaczenia dla procesów chemicznych. Należy również zauważyć, że reakcje chemiczne związane z lodem mogą zachodzić nie tylko na powierzchni, ale również w warstwach poniżej warstwy wierzchniej, gdzie zarówno dyfuzja objętościowa, jak i reakcje chemiczne w porach mogą być konkurencyjne. W przypadku tych niższych warstw prosty mechanizm LH, taki jak opisany poniżej, może nie mieć zastosowania i sugeruje się inne możliwości, takie jak zamiana pozycji pobliskich cząsteczek⁽²³⁷⁾.

Aby omówić chemiczne właściwości wody występującej na powierzchni lodowej powłoki międzygwiazdowych cząstek, musimy najpierw rozważyć współczynniki szybkości akrecji na cząstkach i desorpcji z nich, a także współczynniki szybkości różnych procesów chemicznych. W poniższej dyskusji używamy wielkiej litery K dla współczynników szybkości dotyczących cząstek, aby odróżnić je od współczynników szybkości w fazie gazowej. O ile nie zaznaczono inaczej, będziemy używać jednostek stężenia liczby cząsteczek na cząstkę pyłu dla cząsteczek adsorbowanych. Bardziej normalnymi jednostkami dla procesów laboratoryjnych są monowarstwy i stężenia powierzchniowe. Zgodnie z tymi konwencjami współczynnik szybkości akrecji pierwszego rzędu dla danego g a t u n k u w fazie gazowej

, K_{acc} (s^{-1}), jest określony przez

$$K_{\text{acc}} = \xi \sigma_d n(A) \quad (15)$$

gdzie ξ jest wydajnością przylegania, σ_d jest przekrojem poprzecznym ziarna, a v jest prędkością termiczną akreujących cząstek A . Szybkość akrecji (s^{-1}) dla liczby cząstek A na ziarno wynosi zatem

iloczyn z to współczynnik i stężenie w fazie gazowej A , $n(A)$. Inne jednostki dla szybkości akrecji gatunku A można łatwo uzyskać. Jeśli pożądanym jest wyrażenie szybkości akrecji w postaci stężenia powierzchniowego na sekundę (cm^{-2}

s^{-1}), wówczas współczynnik szybkości należy pomnożyć przez $n(A)$, a także przez powierzchnię ziarna. Aby przeliczyć to wyrażenie na monowarstwy na sekundę, należy podzielić wyrażenie dla szybkości stężenia powierzchniowego na sekundę przez gęstość sieci krystalicznej, N , która wynosi około 10^{15} cm^{-2} , w zależności od powierzchni.¹⁸⁷ Wreszcie, jeśli chce się określić szybkość akrecji objętościowej do wykorzystania w symulacjach chemicznych gaz-ziarno źródeł międzygwiazdowych, należy pomnożyć współczynnik szybkości zarówno przez stężenie gatunku A , jak i stężeniem ziaren. Wydajność przylegania ξ jest zazwyczaj szacowana na podstawie wyrażenia teoretycznego Hollenbacha i

Salpeter¹⁸⁵ i została szczegółowo zbadana dla H na lodzie wodnym przez symulacje dynamiki molekularnej.²³⁸ Wyniki nie zależą znacznie w zależności od temperaturą, ale jest bliski jedności przy 10 K.

Współczynnik szybkości desorpcji termicznej/sublimacji, K_{subl} (s^{-1}), jest określony przez równanie pierwszego rzędu Wignera-Polanyiiego¹⁷⁰

$$K_{\text{subl}} = \nu \exp(-E_D / kT) \quad (16)$$

W tym wyrażeniu ν jest tak zwaną częstotliwością próbną, która odpowiada w przybliżeniu częstotliwości drgań cząsteczki fizycznie zaadsorbowanej, takiej jak woda uwieczona w sieci krystalicznej

($\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$), a k_B jest stałą Boltzmanna, natomiast E_D jest energią desorpcji, czyli energią potrzebną do usunięcia cząsteczki wody z lodu do fazy gazowej. Energia desorpcji zależy oczywiście od lodu lub gołej powierzchni, z której następuje desorpcja. W przypadku cząsteczki wody na lodzie zdominowanym przez wodę powszechnie

wartość oparta na badaniach laboratoryjnych¹⁹ wynosi $E_D / k_B \approx 5600\text{--}5700$

K, gdzie ta stosunkowo wysoka wartość dla cząsteczek fizycznie adsorbowanych jest spowodowana przynajmniej częściowo wiązaniami wodorowymi.

Mechanizmy desorpcji nietermicznej obejmują fotodesorpcję, desorpcję po reakcji chemicznej oraz promieniowanie kosmiczne.

desorpcja indukowana. Współczynnik szybkości fotodesorpcji wynosi

zwykle podawana jako wydajność na foton padający ($\sim 10^{-3}$) pomnożona przez strumień ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) fotonów w dalekiej części widma UV padających na ziarno. Aby uzyskać jednostki cząsteczek s^{-1} iloczyn należy podzielić przez gęstość powierzchni ($\sim 10^{15} \text{cm}^{-2}$). Całkowita szybkość fotodesorpcji Wówczas wartość na ziarno uzyskano by poprzez pomnożenie współczynnika szybkości przez liczbę cząsteczek na powierzchni lub w kilku monowarstwach powierzchni. Eksperymenty laboratoryjne z monochromatycznymi źródłami światła wskazują, że fotodesorpcja może być procesem dyskretnym lub ciągłym, w zależności od stanu wzbudzenia elektronowego adsorbatu. Lód wodny stanowi przykład procesu ciągłego²⁴⁰ (patrz rysunek 14), natomiast lód CO stanowi przykład procesu głównie dyskretnego²⁴¹

Inne mechanizmy desorpcji nietermicznej zostały mniej zbadane. Niemniej jednak wyniki najnowszych badań laboratoryjnych dotyczących reakcji powierzchniowej między s-D i s-OD, w wyniku której na ziarnach powstaje woda deuterowana, wskazują, że ponad 90% produktu uwalnia się do fazy gazowej⁽²⁴²⁾, chociaż frakcja ta zależy w dużym stopniu od powierzchni podłoża. Ten wysoki odsetek nie ma jednak uniwersalnego zastosowania w przypadku innych reakcji, a szczegóły dotyczące tzw. desorpcji reaktywnej lub chemicznej nie są dobrze poznane.

Zazwyczaj zakłada się, że szybkość fotodysocjacji dla cząsteczek lodu jest taka sama jak dla gazów, chyba że istnieją mocne dowody przeciwnie, jak ma to miejsce w przypadku lodu wodnego¹¹⁶ (rysunek 14). Ponadto, w przeciwieństwie do fotodesorpcji, która jest procesem zachodzącym głównie na powierzchni lub blisko powierzchni^(115,240) fotodysocjacja może zachodzić w całej

powierzchni lodowej do około 100 monowarstw. W przypadku lodu wodnego niewielki

kanal fotojonizacji prowadzący do H_2O^+ w gazie nie jest uwzględniona w modelach lodowych, ale dodana do kanału produkcji s-OH + s-H, ponieważ zakłada się, że nowo powstały jon ulegnie rekombinacji dysocjacyjnej na ujemnie naładowanej powierzchni ziarna. Po fotodysocjacji może nastąpić desorpcja reaktywna, jeśli produkty są reaktywnymi rodnikami. Na przykład produkty fotodysocjacji s-OH + s-H powstałe w górnych warstwach lodu mogą ponownie połączyć się, tworząc wodę, a jej część zostanie wyrzucona z powierzchni (patrz sekcja 3.3.3).

Współczynnik szybkości dyfuzji LH opiera się na szybkości przeskoku między miejscami K_{hop} do najbliższego sąsiedniego miejsca, która jest podobna do szybkości sublimacji, z tą różnicą, że bariera dyfuzyjna E_b zastępuje energię desorpcji, tj.

$$K_{\text{hop}} = \nu \exp(-E_b/k_B T) \quad (17)$$

gdzie ν jest ponownie częstotliwością próbną. Współczynnik szybkości wynosi pierwszego rzędu i jest stosowany zgodnie z zapisem, z jednostkami stężenia cząsteczek na ziarno. W niektórych procesach uwzględnia się tunelowanie pod barierą dyfuzyjną dla wodoru atomowego.¹⁸⁹ Szybkość dyfuzji równoważna przemieszczaniu się przez całe ziarno, K_{diff} , jest po prostu szybkością przeskakiwania + tunelowania podzieloną przez liczbę miejsc sieciowych na ziarnie, N . Współczynnik szybkości LH dla reakcji między np. s-OH i s-H uzyskuje się poprzez obliczenie szybkości, z jaką dwa dyfundujące reagenty znajdują się w tym samym miejscu sieciowym.¹⁹⁴ W przypadku reakcji bez energii aktywacji chemicznej zakłada się, że reakcja zachodzi natychmiastowo, natomiast w przypadku reakcji z energią aktywacji chemicznej uwzględnia się współczynnik $K < 1$, aby uwzględnić szybszą z tych dwóch reakcji.

procesy tunelowania pod barierą aktywacyjną (stan przejściowy) lub przeskakiwania nad nią.

Ogólne wyrażenie dla K_{LH} dla reakcji powierzchniowej między s-OH i s-H jest zatem następujące

$$K_{\text{LH}} = \nu K_{\text{diff}} \frac{(s-H) + K_{\text{diff}} (s-OH)}{(s-OH)} \quad (18)$$

jeśli jednostkami stężenia s-OH i s-H są liczby cząsteczek na ziarno. Inne możliwe jednostki, które będą wymagały uwzględnienia dodatkowego czynnika w wyrażeniu współczynnika szybkości LH, obejmują monowarstwy na ziarno i rzeczywiste stężenia objętościowe, co wymaga znajomości stężenia objętościowego ziaren. Dla rodników OH i H $K = 1$, natomiast dla reakcji s-OH + s-H₂ → s-H₂O + s-H, innej ścieżki tworzenia wody, $K < 1$ ze względu na chemiczną energię aktywacji.²³⁶ Należy zauważyć, że rola energii aktywacji dla reakcji powierzchniowych różni się od roli w analogicznym procesie w fazie gazowej, zarówno dlatego, że rzeczywiste wartości nie muszą być takie same, jak i dlatego, że w procesie powierzchniowym występuje konkurencja między dwoma rodzajami barier: dyfuzyjną i chemiczną. Jeśli więc bariera dyfuzyjna jest wyższa niż bariera chemiczna, dwa reagenty będą miały wiele okazji, aby przeskoczyć lub przedostać się pod barierą chemiczną, zanim ulegną dyfuzji. Analogiczny proces w reakcji w fazie gazowej obejmuje długotrwały kompleks, który jest uwięziony statystycznie.

Należy pamiętać, że powyższe sformułowanie pomija opcję bezpośredniego procesu (Eley-Rideal), w którym reagent łąduje na cząsteczce powierzchniowej, lub procesy „gorących atomów”

, w którym reagent dociera do powierzchni z dodatkową energią translacyjną. Bardziej ogólne ograniczenia powyższego sformułowania omówiono w sekcji 3.4.3.

Choć w ostatnim dziesięcioleciu przeprowadzono coraz więcej odpowiednich eksperymentów laboratoryjnych dotyczących gromadzenia się lodu, np. wody, na zimnych powierzchniach, nadal dostępnych jest bardzo niewiele badań ilościowych dotyczących rzeczywistych współczynników szybkości.¹⁷⁰

W eksperymentach zazwyczaj osadza się kilka warstw jednego z reagentów na zimnym podłożu (około 10–30 K), a następnie bombarduje się lód drugim reagentem, zazwyczaj atomowym H lub O.

Reakcja jest następnie monitorowana in situ za pomocą spektroskopii w podczerwieni produktów w lodzie. Na przykład w eksperymentach z lodem O₂ bombardowanym atomami wodoru²⁴³ cechy 3 μm H₂O₂ i H₂O pojawiają się po kilku minutach (dla typowego strumienia atomów wodoru wynoszącego około 10¹³ atomów $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) i sygnał ulega nasyceniu po około 10 minutach.

fluxu atomów H wynoszącego $\sim 10^{13}$ atomów $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) i sygnał nasycia się po kilku godzin. Szybkość reakcji można następnie wyznaczyć na podstawie tych krzywych wzrostu, w zależności od temperatury i innych parametrów eksperymentalnych. Produkty reakcji można również badać za pomocą eksperymentów desorpcji programowanej temperaturowo, w których lód jest podgrzewany po pewnym okresie reakcji, a produkty są mierzone za pomocą spektroskopii masowej w miarę ich odrywania się od lodu.

W przeciwieństwie do eksperymentów w fazie gazowej, przeniesienie nawet takich ilościowych danych laboratoryjnych do warunków międzygwiazdnych nie jest

proste. Różnica w skalach czasowych, na przykład między procesami laboratoryjnymi (godziny) a międzygwiazdowymi (do 0,1 mln lat), może utrudniać interpretację.²⁴⁴ Aby wywnioskować podstawowe parametry molekularne, takie jak energie wiązania E_D i bariery dyfuzji E_b , zamiast szybkości reakcji potrzebne jest pełne modelowanie mikroskopowe eksperymentów, ale takie modelowanie przeprowadzono tylko w kilku przypadkach.^{234,245} Bariery dyfuzyjne E_b są szczególnie trudne do określenia, dlatego w modelach przyjmuje się je zazwyczaj jako ułamek E_D . W związku z tym współczynniki szybkości procesów powierzchniowych/lodowych podawane w publikacjach z zakresu astrochemii charakteryzują się znaczną niepewnością.

3.3.2. Tworzenie się lodu wodnego. Mając to na uwadze, możemy przyjrzeć się bliżej różnym podejściom do powstawania

międzygwiazdowego lodu wodnego (rysunek 17). Omówione poniżej mechanizmy były ostatnio przedmiotem badań eksperymentalnych.

^{234,243,246-250} We maintain the assumption that the tworzenie się lodu wodnego zachodzi poprzez dyfuzyjne (Langmuir-Hinshelwooda), ale zdajemy sobie sprawę z możliwości że chemia na płaszczu lodowym jest znacznie bardziej złożona niż to proste podejście dyfuzyjne, jak wspomniano powyżej. Z tymi zastrzeżeniami omawiamy poniżej badane mechanizmy, pierwotnie przedstawione przez Tielensa i Hagena⁸, zanim istniało wiele dowodów eksperymentalnych.

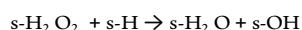
- Mechanizm 1, zaczynając od O: W tej serii reakcji zarówno atomowy H, jak i atomowy O gromadzą się na ziarnie, dyfundują w kierunku siebie i tworzą rodnik OH. Drugi atom H osiada na ziarnie i dyfunduje do OH, tworząc wodę:



- Mechanizm 2, zaczynający się od O: Mechanizm ten rozpoczyna się od różnica $\rightarrow s-O$ tworzenia się tlenu cząsteczkowego, $s-O + s-O$ Tlen cząsteczkowy może następnie dwukrotnie dodać atomowy H, tworząc rodnik $s-HO_2$, a następnie $s-H_2O_2$:



Możliwe jest również, że drugi etap zachodzi z udziałem wodoru cząsteczkowego, a nie atomowego, chociaż ilość H_2 na lub w płaszczu lodowym jest słabo określona. Ponadto reakcja między $s-HO_2$ a $s-H_2$ może mieć barierę energii aktywacji. Po wytworzeniu nadtlenu wodoru może on reagować z wodorem atomowym, tworząc $s-OH$ i $s-H_2O$:



Nowo utworzony $s-OH$ może reagować z $s-H$, tworząc ponownie $s-H_2O$. Podobnie, $s-HO_2 + s-H$ może prowadzić do powstania 2 $s-OH$, które mogą dalej reagować z $s-H_2O_2$

- Mechanizm 3, zaczynający się od O_3 : Po wytworzeniu $s-O_2$ dodanie kolejnego atomu tlenu z powierzchni/lodu może spowodować powstanie ozonu. Ozon może następnie reagować z $s-H$, tworząc $s-OH + s-O_2$, a następnie $s-OH$ reaguje z $s-H$, tworząc wodę, jak już wspomniano.

- Mechanizm 4, wykorzystanie H_2 : Reakcja między $s-OH$ a wodorem cząsteczkowym, w wyniku której powstaje woda i H, jest kontrowersyjna.²⁵¹ Istnieje nowo zmierzony współczynnik szybkości, który sugeruje, że reakcja może zachodzić poprzez tunelowanie, chociaż reakcja ta charakteryzuje się znaczną energią aktywacji w fazie gazowej.²³⁶

Rola mechanizmów 1, 2 i 4 została porównana przez Cuppena i Herbsta²⁵² w różnych warunkach fizycznych w środowisku międzygwiazdowym. W rozproszonej i półprzezroczystej chmurze

warunki ($A_V \leq 3$ mag; $n_H \leq 10^3$ cm⁻³), dominuje mechanizm 1 dominuje, chociaż powstaje niewiele lodu wodnego z powodu wydajnego fotodesorpcji wszystkich cząstek powierzchniowych. Kontrowersyjna reakcja między $s-OH$ i $s-H_2$ (mechanizm 4) staje się istotna w warunkach zimnych, gęstych jąder ($A_V \leq 10$

mag; $5 \times 10^3 \leq n_H \leq 5 \times 10^4$ cm⁻³) jeśli w ogóle występuje. W modelach Cuppena i Herbsta²⁵² mechanizm 2 występuje na poziomie 20% dla gęstych jąder, ale Ioppolo i in.²⁴³ oraz Du i in.²⁵³ stwierdzają, że mechanizm 2 ma co najmniej porównywalną wydajność w oparciu o nowe eksperymenty i modele. Oczywiście wyniki te są w dużym stopniu zależne od modelu, ponieważ na przykład ilość H₍₂₎ w fazie stałej różni się znacznie w zależności od modelu. Wyniki zależą również od stosunku atomowego O i H w fazie gazowej docierających do powierzchni. Niemniej jednak ważne jest, aby twórcy modeli uwzględnili wszystkie mechanizmy, tak aby woda mogła być wytwarzana w różnych warunkach fizycznych.

Wraz ze wzrostem temperatury pyłu powyżej 10 K cząsteczki większe od atomów zaczynają dyfundować zarówno na powierzchni, jak i wewnątrz powłoki lodowej. Większość tych cząsteczek nie wykazuje reaktywności, chyba że zostaną aktywowane przez powstanie rodników, co może nastąpić w wyniku fotodysocjacji lub bombardowania cząstkami energetycznymi, takimi jak promienie kosmiczne. Reakcje asocjacyjne rodników mogą prowadzić do powstania złożonych cząsteczek organicznych, jak omówili Garrod i Widicus Weaver w niniejszym numerze (<http://dx.doi.org/10.1021/cr400147g>).

3.3.3. Desorpcja lodu wodnego. Sublimacja termiczna. Ponieważ temperatura pyłu wzrasta z 10 K do około 30 K, rozpoczyna się sublimacja bardziej lotnych cząsteczek, takich jak CO. Gdy temperatura pyłu wzrośnie powyżej 100 K, lód wodny i złożone związki organiczne ulegają sublimacji w bardzo krótkim czasie w warunkach międzygwiazdowych^{(19),(254)}, co prowadzi do wysokiego stężenia wody i związków organicznych w fazie gazowej. Energia wiązania $E_{(D)}$ lodu wodnego, która ma być użyta w równaniu 16, wynosi 5600 K dla czystego lodu amorficznego, z nieco wyższą wartością 5770 K dla lodu krystalicznego.¹⁹ Powyżej ~100 K desorpcja lodu międzygwiazdowego jest tak szybka z powodu wykładnicza zależność, że okres półtrwania płaszczu lodowego

(tj. czas potrzebny do zmniejszenia się populacji cząsteczek H_2O na powierzchni międzygwiazdowego ziarna do połowy jej wartości początkowej) wynosi mniej niż rok (patrz tabela 2 w Fraser et al.¹⁹). W

W rezultacie zawartość wody w fazie gazowej może tymczasowo osiągnąć poziom pierwotnej zawartości lodu, rzędu 10^{-4} w odniesieniu do H_2 .

W rzeczywistych astronomicznych mieszaninach lodu wzór sublimacji może być dość złożony, ponieważ może wystąpić szereg różnych efektów, w których połączone lody nie mają niezależnych szybkości desorpcji^(255,256) ale ponieważ woda jest głównym lodem

składnik, nie ma to wpływu na skład chemiczny wody. Należy zauważyć, że dokładna temperatura pyłu, przy której następuje szybka desorpcja, zależy od gęstości poprzez zależność Clausiusa-Clapeyrona i można ją uzyskać poprzez rozwiązanie równania równowagi desorpcji/akrecji: przy gęstościach 10^{13} cm⁻³ występujących w wewnętrznych obszarach

dysk protoplanetarny,¹²⁴ temperatura sublimacji wzrasta do 160 K. Podobnie powierzchnie planetarne, takie jak powierzchnie księżyców Jowisza, Europy i Ganimedesa w naszym Układzie Słonecznym, pokryte są lodem wodnym, mimo że ich temperatura wynosi nieco powyżej 100 K.

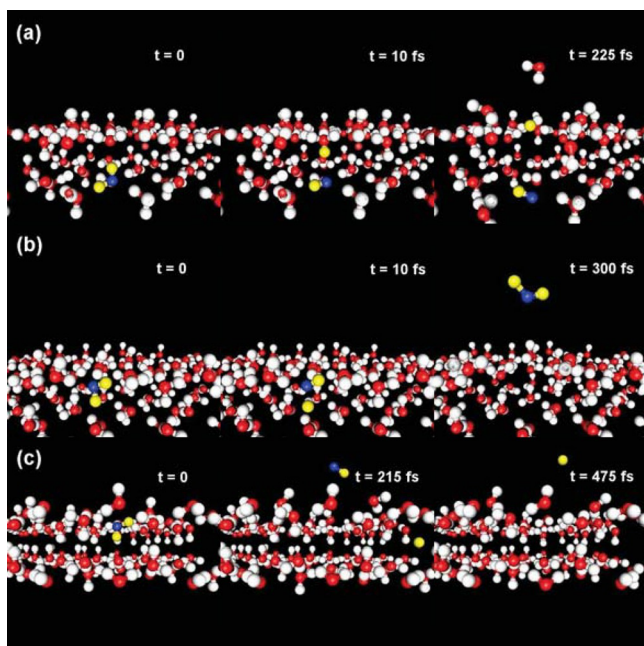
Fotodesorpcja. W przypadku pyłu o temperaturze poniżej ~100 K najlepiej zbadanym mechanizmem, który może spowodować powrót niewielkiej części lodu wodnego wrócić do fazy gazowej, jest fotodesorpcja. Proces ten został szczegółowo zbadany w laboratorium^{240,257} oraz poprzez klasyczne symulacje dynamiki molekularnej^{115,116,258-261} Rozpoczyna się on od fotodysocjacji cząsteczki wody w lodzie po pochłanianie fotonu UV, po którym następuje szereg kolejnych procesów związanych z dysocjacją fragmentów:



Ponieważ oba fragmenty mają nadmiar energii i są w stanie przemieszczać się przez lód, istnieje wiele możliwych wyników tego procesu (rysunek 18):

- (1) H ulega desorpcji, podczas gdy OH pozostaje uwięzione w lodzie
- (2) OH desorbuje się, podczas gdy H pozostaje uwięzione w lodzie
- (3) H i OH ulegają desorpcji
- (4) H i OH pozostają uwięzione w lodzie
- (5) H i OH łączą się ponownie, tworząc H_2O , które ulega desorpcji
- (6) H i OH łączą się ponownie, tworząc H_2O , które pozostaje uwięzione w lodzie

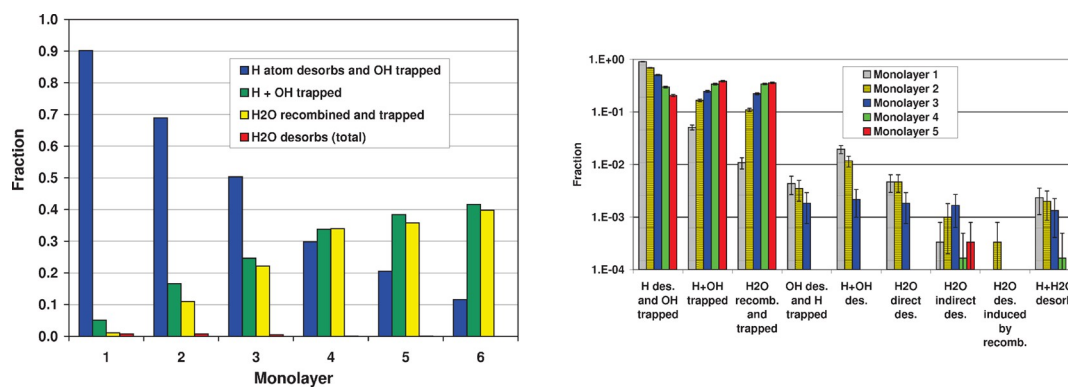
Prawdopodobieństwa każdego z tych procesów zostały obliczone i zależą w dużym stopniu od głębokości w lodzie. Rysunek 19 podsumowuje prawdopodobieństwa dla pierwszych sześciu monowarstw dla



Rysunek 18. Migawki trajektorii mechanizmów fotodesorpcji H_2O dla modelu lodu krystalicznego. (a) Jedna z otaczających cząsteczek ulega desorpcji (mechanizm „kick-out”). (b) Fotofragmenty H i OH rekombinują się i ulegają desorpcji jako H_2O . (c) Oba fotofragmenty ulegają desorpcji jako oddzielne cząsteczki. Czerwone i białe atomy odpowiadają atomom O i H w otaczającym lodzie, a niebieskie i żółte atomy odpowiadają atomom O i H fotodysocjowanej cząsteczki H_2O . Przedrukowano za zgodą z ref. 115. Prawa autorskie 2008 European Southern Observatory.

przypadku zwartej amorficznej struktury lodu.¹¹⁵ Zgodnie z wynikami eksperymentów fotodesorpcji H, OH i H_2O (wyniki 1, 2, 3 i 5) zachodzi tylko w przypadku kilku górnych monowarstw lodu; pozostałe wyniki (4 i 6) są częścią normalnych procesów fotodysocjacji, które zachodzą również w głębi lodu. Wynik modelu, zgodnie z którym prawdopodobieństwo desorpcji OH jest większe niż H_2O , jest zgodny z wynikami eksperymentów, chociaż teoretyczny stosunek produkcji OH/ H_2O jest nieco wyższy

niż eksperymentalna wartość²⁴⁰ ~ 2 . Co ciekawe, prawdopodobieństwa dla krystalicznego i zwartej amorficznej lodu wodnego są bardzo podobne.¹¹⁶ Również różnice w zależności od lodu



Rysunek 19. (Po lewej) Udziały głównych wyników po fotodysocjacji lodu H_2O dla sześciu górnych monowarstw lodu amorficznego w skali liniowej. Prawdopodobieństwa te obliczono na podstawie wszystkich trajektorii w klasycznych symulacjach dynamiki molekularnej, niezależnie od energii wzbudzenia. Należy zauważyć, że H_2O desorbuje się tylko w bardzo niewielkiej części wyników. Po prawej: Udziały szczegółowych wyników po fotodysocjacji H_2O dla pięciu górnych monowarstw lodu amorficznego w skali logarytmicznej. Słupki błędów odpowiadają 95% przedziałowi ufności. Przedrukowano za zgodą z ref. 115. Prawa autorskie 2008 European Southern Observatory.

temperatura w zakresie 10–100 K są niewielkie: prawdopodobieństwo desorpcji OH i H_2O wzrasta o około 30% wraz ze wzrostem temperatury lodu z 10 do 90 K.^{240,258,260}

Równoległe do sześciu wyników wymienionych powyżej, w kilku górnych warstwach działa inny mechanizm zainicjowany przez ten sam foton UV: energetyczny atom H może „wyrzucić” sąsiednią cząsteczkę H_2O , zanim ulegnie ona desorpcji, zostanie uwięziona lub ponownie się połączy (patrz rysunek 18). Prawdopodobieństwa wystąpienia tego mechanizmu wyrzucania oraz wszystkich innych mechanizmów zostały podsumowane dla wody i jej izotopologów w pracy Arasa et al.^(258,259,261)

W tych symulacjach należy uwzględnić dwa istotne zastrzeżenia. Po pierwsze, uwzględniają one jedynie wzbudzenie lodu H_2O do pierwszego wzbudzonego stanu elektronowego \bar{A} , ale nie do wyższych stanów B lub C. Prawdopodobieństwa dla każdego z wyników mogą być różne, jeśli wzbudzony zostanie wyższy stan elektronowy, ponieważ fragmenty będą miały większą energię translacyjną. Ponadto wyższa rotacja wewnętrzna OH po dysocjacji stanu B (patrz sekcja 3.1.3) może zmienić względne wyniki. Ponieważ stan \bar{A} jest kanałem dominującym, główne wnioski prawdopodobnie nie ulegną zmianie. Po drugie, obliczenia dynamiki molekularnej uwzględniają jedynie procesy w skali pikosekundowej. W znacznie dłuższych skalach czasowych w eksperymentach laboratoryjnych i w przestrzeni kosmicznej rolę mogą odgrywać wolniejsze procesy dyfuzji. Konieczne jest przeprowadzenie eksperymentów fotodesorpcji lodu wodnego zależnych od długości fali, mierzących zarówno kanały OH, jak i H_2O .

3.4. Rozwiązywanie równań kinetycznych

Chemia zachodząca w źródłach astronomicznych rzadko jest definiowana przez termodynamikę z wielu powodów. W źródłach o niskiej temperaturze, takich jak zimne chmury międzygwiazdowe, większość reakcji przebiega niezwykle wolno i nie zachodzi w znaczącym stopniu w ciągu okresu życia tych źródeł. Reakcje, które zachodzą skutecznie, muszą być pozbawione barier i egzotermiczne; typowe drogi destrukcji nie są odwrótnością dróg formowania, więc nawet jeśli ostatecznie może nastąpić stan równowagi, sytuacja nigdy nie osiąga prawdziwej równowagi termodynamicznej, chociaż astronomowie często używają tego terminu nieprawnie. Ponadto pole promieniowania UV charakteryzuje się znacznie wyższą temperaturą niż temperatura kinetyczna. Konieczne jest zatem bezpośrednie rozwiązanie kinetyki. Należy zatem wziąć pod uwagę wszystkie reakcje, które bezpośrednio prowadzą do powstawania i niszczenia wody w różnych źródłach i różnych warunkach przedstawionych na rysunku 16. Podsumowanie ważnych reakcji w fazie gazowej i ich współczynników szybkości prowadzących do powstania wody przedstawiono w

Tabela 1 z pracy Hollenbacha i innych²⁶² Sieci reakcji chemicznych, które należy uwzględnić w ogólnych modelach chemii międzygwiazdowej, można znaleźć pod różnymi adresami URL, takimi jak strony UDFA i KIDA www.udfa.net/ oraz kida.obs.u-bordeaux1.fr/model/; sieci te mogą zawierać do 10 000 reakcji obejmujących 1000 gatunków; wiele z uwzględnionych reakcji nie zostało jeszcze zbadanych w laboratorium w odpowiednich warunkach fizycznych. Baza danych KIDA zawiera również kody do rozwiązywania zadań chemicznych za pomocą równań szybkości reakcji.

3.4.1. Równania szybkości i modele. Standardowe podejście do określenia zależnych od czasu stężeń atomowych i molekularnych $n(\text{AB})$ w układzie sprzężonych reakcji chemicznych polega na zastosowaniu standardowych równań kinetycznych (szybkości) dla każdego z gatunków w układzie i zintegrowaniu ich jako funkcji czasu z uwzględnieniem ograniczeń, takich jak całkowita gęstość i temperatura gazu, obfitość pierwiastków oraz początkowa obfitość każdego gatunku. Zamiast stężeń, modelerzy zazwyczaj podają

„obfitości”, które odnoszą się do gęstości cząsteczek

$[x(\text{AB}) = n(\text{AB})/n(\text{H}_2)]$ lub całkowitej liczby jąder wodoru

$n_{\text{H}} = n(\text{H}) + 2n(\text{H}_2)$ $[x(\text{AB}) = n(\text{AB})/n_{\text{H}}]$. Należy zwrócić uwagę na co najmniej dwukrotną różnicę między tymi dwiema definicjami. Oprócz reakcji chemicznych należy uwzględnić procesy takie jak fotodysocjacja i fotojonizacja, a także procesy akrecji i desorpcji w modelach uwzględniających chemię ziaren.

W najprostszych modelach gęstość i temperatura pozostają jednorodne i niezależne od czasu. Modele te są często określane jako „pseudo-zależne od czasu”, ponieważ tylko chemia zmienia się w czasie, ostatecznie osiągając stan równowagi. Jeśli tylko temperatura może zmieniać się w czasie, a gęstość jest stała i jednorodna, terminem używanym do opisanie tej sytuacji jest „0-D”, zwięzłe określenie oznaczające brak zależności od parametrów przestrzennych. Jeśli warunki fizyczne zmieniają się wzdłuż jednej konkretnej osi, używa się terminu „1-D”. Termin ten jest często używany do opisanie rozproszonych i półprzezroczystych chmur, a bardziej ogólnie obszarów zdominowanych przez fotony (PDR), w których pobliska gwiazda jest źródłem fotonów przemierzających się do pobliskiej chmury⁽²⁶³⁾. Fotony powodują zarówno różnorodność fizyczną, jak i wynikającą z niej różnorodność chemiczną wzdłuż osi. Istnieją również statyczne modele 2-D, w których parametry fizyczne pozostają stałe w czasie: przykładami są dyski protoplanetarne⁽²⁶⁴⁾ lub otoczki protogwiazdowe, w których wyrzeźbiono wnękę wypływową.¹⁹⁷ Najbardziej złożone modele fizyczne łączą hydrodynamikę (półanalityczną lub numeryczną, w 1D, 2D lub 3D) z chemią; zostały one obliczone głównie dla obszarów formowania się gwiazd o małej masie, reprezentatywnych dla początków naszego Układu Słonecznego, w których materia zapada się do wewnątrz, tworząc gwiazdę.

otoczone dyskiem protoplanetarnym.^{265–268}

Chociaż większość źródeł badanych przez astrochemików zawiera zarówno fazę gazową, jak i fazę skondensowaną składającą się z małych cząstek pyłu, niektóre aspekty chemii mogą być obsługiwane przez sieci, które mają charakter prawie wyłącznie gazowy, zwłaszcza w chmurach rozproszonych o niskiej gęstości. Jedynym istotnym wyjątkiem

jest tworzenie wodoru molekularnego z dwóch neutralnych atomów H, które może zachodzić efektywnie tylko w środowisku międzygwiazdowym na powierzchniach cząstek pyłu. W takim modelu fazy gazowej powstawanie i rozpad wody gazowej w niskiej temperaturze (rysunek 16) jest uwzględnione poprzez równanie różnicowe

$$\begin{aligned} d[\text{H}_2\text{O}]/dt_{\text{LT}} = & k_{\text{dr}} [\text{H}_3\text{O}^+][e^-] - k_{\text{im}} [\text{H}_2\text{O}][\text{I}^*] \\ & - k_{\text{pd}} [\text{H}_2\text{O}] \end{aligned} \quad (20)$$

gdzie LT oznacza niską temperaturę, a nawiasy oznaczają stężenie, gdzie I = jon, a uwzględniono tylko dominujące reakcje

. Powstawanie zachodzi w wyniku reakcji dysocjacyjnej rekombinacji, w wyniku której powstaje również rodnik OH. Reakcje takie mają tendencję do przyspieszania wraz ze spadkiem temperatury, tj. k_{dr}

$\propto T^{-0.5}$ (sekcja 3.1). Łatwo zauważyć, że równanie to jest sprzężone

z równaniami różniczkowymi dotyczącymi zawartości innych gatunków, takie jak w przypadku protonowanego jonu wodnego, H_3O^+ , który sam w sobie powstaje w wyniku serii reakcji jonowo-neutralnych przedstawionych na rysunku 16. Niszczenie wody zachodzi poprzez szereg reakcji jonowo-neutralnych z udziałem jonów dodatnich $\text{I}^{(+)}$ takich jak HCO^+ i H_3^+ ;

w pewnych warunkach ważna jest również fotodysocjacja.

W przypadku źródeł lub części źródeł, w których temperatura przekracza 200 K, reakcje neutralne mogą stać się dominujące, nawet jeśli są endotermiczne lub posiadają bariery. W przypadku wody równanie 20 musi zostać uzupełnione (lub zastąpione) reakcją tworzenia między OH i H_2 (reakcja 13), która jest egzotermiczna, ale posiada barierę energii aktywacji:

$$d[\text{H}_2\text{O}]/dt = d[\text{H}_2\text{O}]/dt_{\text{LT}} + k_{\text{OH-H}_2} [\text{OH}][\text{H}_2] \quad (21)$$

Bariera energii aktywacji jest również równoważona przez dużą obfitość H_2 , którego stężenie jest 10^4 razy większe niż stężenie drugiej pod względem obfitości cząsteczki, CO. W wysokich temperaturach rodnik OH powstaje głównie w wyniku

reakcji neutralnej między O i H_2 (reakcja 12), jak

przedstawiono na rysunku 16 i omówiono powyżej. Aktualne ogólne Sieci dla chemii fazy gazowej, w tym reakcje i ich współczynniki szybkości jako funkcje temperatury, można znaleźć w wyżej wymienionych bazach danych KIDA i UDFA; pierwsza z nich zawiera specjalny dodatek dotyczący wysokich temperatur²²³ dla temperatur do 800 K.

W przypadku modeli fazy gazowej dostępne są analizy wrażliwości służące do określenia względnego znaczenia reakcji dla określonych gatunków w danych warunkach fizycznych oraz do określenia niepewności obliczonych obfitości na podstawie niepewności, zmierzonych lub oszacowanych, współczynników szybkości w wykorzystanej sieci reakcji.²⁶⁹ Na przykład w przypadku pary wodnej skumulowana niepewność wszystkich reakcji w fazie gazowej prowadzących do powstania wody powoduje rozrzut $\pm 0,5$ dex w obfitości wody dla modelu ciemnej chmury.²⁷⁰ Analizy takie dostarczają użytecznych informacji na temat trwającej współpracy między twórcami modeli źródeł międzygwiazdowych a chemikami laboratoryjnymi i teoretycznymi, którzy mierzą lub obliczają współczynniki szybkości do wykorzystania w symulacjach chemicznych.

3.4.2. Symulacje gaz-ziarna i chemia powierzchniowa. Rozwiązanie symulacji chemicznych gaz-ziarna źródeł międzygwiazdowych najłatwiej osiągnąć, stosując równania szybkości zarówno dla reakcji w fazie gazowej, jak i na powierzchni ziaren. W szybkości równaniach należy uwzględnić zarówno procesy akrecji, jak i desorpcji. Na przykładzie wody uproszczoną wersję równania szybkości lodowej wody, oznaczoną jako s- H_2O , można zapisać jako

$$\begin{aligned} d[\text{s-H}_2\text{O}]/dt = & K_{\text{LH}}[\text{s-OH}][\text{s-H}] + K_{\text{LH}}[\text{s-OH}][\text{s-H}_2] \\ & + K_{\text{acc}} [\text{H O}] - K_{\text{subl}} [\text{s-H O}] \\ & - K_{\text{ntd}} [\text{s-H}_2\text{O}] - K_{\text{pd}} [\text{s-H}_2\text{O}] \end{aligned} \quad (22)$$

gdzie, tak jak poprzednio, wielka litera K jest używana dla współczynników szybkości na ziarnach, aby odróżnić je od współczynników szybkości w fazie gazowej, i nie ma rozróżnienia między reagentami objętościowymi i powierzchniowymi. Chociaż chemiczne niszczenie drogi dla inne powierzchnia

cząsteczki istnieją, w przypadku wody dominującym procesem niszczenia jest nietermiczna desorpcja z desorption (ntd) przy niskich temperaturach oraz

sublimacja (subl) w temperaturach, gdy wzrastają one do około 100

K. Fotodysocjacja (pd), w której fragmenty H i/lub OH

pozostają w lodzie lub ulegają fotodesorpcji, również mogą być istotne (patrz sekcja 3.3.3).

3.4.3. Bardziej zaawansowane podejścia. W poprzednim

W sekcjach omówiono metodę równania szybkości dla chemii powierzchni/łodu, nie rozróżniając między warstwami powierzchniowymi a wewnętrznymi płaszczami lodowego, z wyjątkiem rozróżnienia między fotodesorpcją a fotodysocjacją. Możliwe jest zastosowanie podejścia opartego na równaniu szybkości i rozpatrywanie warstw powierzchniowych i wewnętrznych oddzielnie; podczas gdy proste podejście znane jest jako podejście dwufazowe (powierzchnia + wnętrze i faza gazowa), bardziej złożona metoda znana jest jako podejście trójfazowe (powierzchnia, wnętrze, faza gazowa). Choć podejście to było stosowane od czasu początkowych prac Hasegawy i Herbsta⁽²⁷¹⁾, nie rozwiązuje ono wszystkich problemów związanych z podejściem opartym na równaniu szybkości. Jednym z dość podstawowych problemów jest to, że ziarna są małe, a strumień akrejujących się cząstek jest również niewielki, z wyjątkiem najgęstszych rdzeni. W rezultacie na niektórych mniejszych ziarnach, o promieniu znacznie mniejszym niż standardowo stosowana wartość $0,1 \mu\text{m}$, średnia zawartość reaktywnych cząstek, takich jak H, może być znacznie mniejsza niż 1 na ziarno. W takiej sytuacji należy wziąć pod uwagę zarówno dyskretność problemu szybkości, jak i fakt, że wahania mogą być duże.

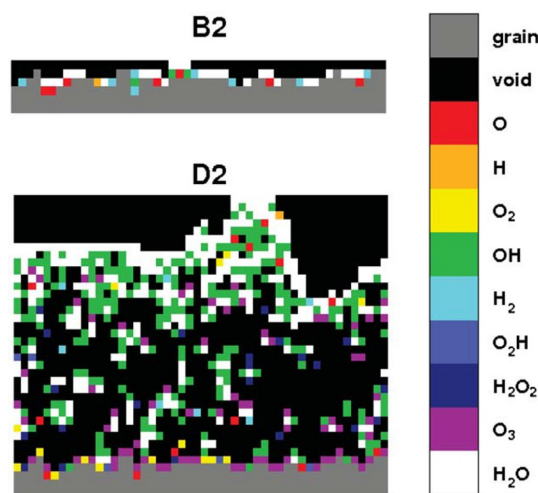
Rozważmy na przykład tworzenie się wodoru cząsteczkowego w tych okolicznościach. Aby proces ten mógł zachodzić, na danym ziarnie muszą znajdować się jednocześnie co najmniej dwa atomy wodoru, co jest ewidentną fluktuacją. Osiągnięcie tych celów wymaga zastosowania tzw. podejścia „stochastycznego”, w którym wykorzystuje się prawa prawdopodobieństwa, chociaż możliwe jest naśladowanie niektórych efektów stochastycznych poprzez empiryczną modyfikację równań szybkości⁽²⁷²⁾, niezależnie od tego, czy obliczenia są dwufazowe, czy trójfazowe. Modyfikacja ta, znana jako podejście oparte na zmodyfikowanej szybkości, została udoskonalona przez Garroda⁽²⁷³⁾ i okazała się dobrym substytutem bardziej czasochłonnych metod stochastycznych w pewnych zakresach warunków fizycznych.²⁷⁴ Istnieją dwa główne podejścia stochastyczne, które można zastosować do chemii powierzchni ziaren/łodu: jedno znane jest jako podejście oparte na równaniu głównym²⁷⁵, a drugie jako podejście Monte Carlo^{8,188,276}. W pierwszym podejściu szteżenia zastępuje się prawdopodobieństwami. Na przykład, jeśli rozważymy prosty układ, w którym tylko atomy H łądzą na ziarnach, sformułowalibyśmy indywidualne równania deterministyczne dla prawdopodobieństw 0 atomów H, 1 atomu H, 2 atomów H itp. na ziarnie; ich rozwiązanie dałoby nam zależną od czasu dystrybucję atomów H, co pozwoliłoby nam określić zarówno średnią, jak i odchylenie standardowe. Niestety, jeśli rozszerzymy układ z jednego reagentów powierzchniowych do wielu, musimy obliczyć prawdopodobieństwa łączne, np. jednoczesne prawdopodobieństwo 1 atomu H, 1 atomu O, 10 cząstek CO itp. na pojedynczym ziarnie, co skutkuje bardzo dużą liczbą równań do rozwiązania i koniecznością zastosowania pewnych przybliżeń. Obecnie najpopularniejszym przybliżeniem metody równania głównego jest metoda momentów, która została z powodzeniem zastosowana w niewielkiej liczbie prób⁽²⁷⁷⁾. Jest ona stosowana w podejściu „hybrydowym” z równaniami szybkości w zależności od tego, czy obfitość reagentów jest duża, czy mała. Zaletą metody opartej na równaniu głównym jest to, że równania różniczkowe można rozwiązać jednocześnie za pomocą jednego integratora z wykorzystaniem równań szybkości.

dla chemii fazy gazowej.

Podejście Monte Carlo opiera się na wyborze liczb losowych w celu naśladowania chemii stochastycznej. W danym okresie czasu porównuje się szybkości różnych procesów, np. reakcji chemicznych na powierzchni, akrecji i desorpcji, a łączy się je z proporcjonalnymi zakresami liczb losowych w zakresie 0–1. Tak więc, jeśli rozważamy dwa procesy, a jeden z nich jest

dwukrotnie szybszy od drugiego, szybszemu można przypisać losowo liczby od 0 do 0,6666, a wolniejszemu od tej liczby do jedności. Tak więc po wielu okresach wywoływania losowych liczb porównanie szybkości między tymi dwoma procesami powinno rzeczywiście wynosić dwa. Szybkość procesów nadal określa się za pomocą współczynników szybkości i stężeń gatunków. Silną stroną podejścia Monte Carlo jest to, że można je stosować zarówno w sensie makroskopowym, jak i mikroskopowym, a także w każdym zakresie pomiędzy nimi. W sensie makroskopowym interesuje nas wyłącznie liczba atomów lub cząstek danego gatunku na ziarnie, a nie ich lokalizacja. Z kolei w całkowicie mikroskopowym podejściu Monte Carlo interesuje nas dokładna lokalizacja poszczególnych gatunków w każdej monowarstwie, a także pory w lodzie.

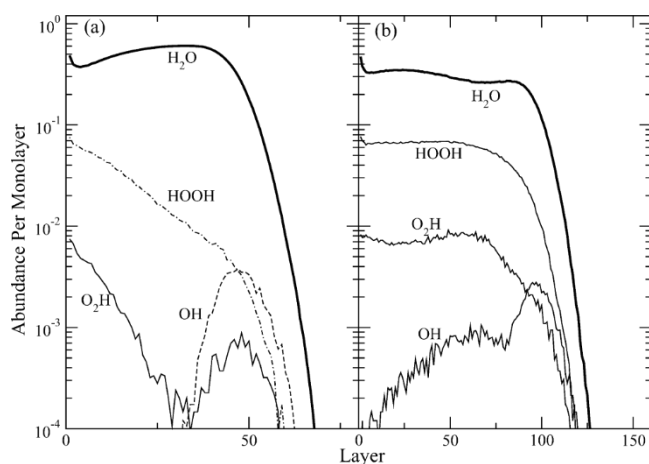
Szczegóły dotyczące mikroskopowego podejścia stosowanego w chemii powierzchni/łodu, znanego jako podejście ciągłego spaceru losowego (CTRW)¹⁸⁸, zostały omówione w przeglądzie Changa i innych, więc nie będą tutaj szczegółowo powtarzane. Podstawową ideą jest traktowanie ziarna jako kwadratowej sieci miejsc wiązania z okresowymi warunkami brzegowymi. Można zacząć od „płaskiej” powierzchni krzemianów lub amorficznego węgla, w której wszystkie miejsca wiązania są takie same, lub od „chropowatej” powierzchni, w której występują nierówności między miejscami wiązania. W miarę akrecji, reakcji chemicznych i desorpcji powstają monowarstwy lodu i pojawiają się szczegóły dotyczące lodu na konkretnym ziarnie. Rysunek 20 przedstawia tworzenie się lodu wodnego.



Rysunek 20. Pionowy przekrój poprzeczny produkcji lodu wodnego po 3×10^5 latach w półprzezroczystej chmurze międzygwiazdowej z różnych mechanizmów pokazanych na rysunku 16. Wyniki CTRW Monte Carlo pochodzą z modeli B2 i D2 autorstwa Cuppena i Herbsta²⁵² z $n_{\text{H}} = 250 \text{ cm}^{-3}$ (3), $T(d) = 16 \text{ K}$ i $A(V_{\text{J}}) = 1 \text{ mag}$ oraz $n(\text{H}_2) = 10(3) \text{ cm}^{-3}$ (3), $T(d) = 14 \text{ K}$ i $A(V_{\text{J}}) = 3 \text{ mag}$. Cząsteczki wody są pokazane na białą, rodniki OH na zielono, H_2O_2 na niebiesko, H_2 na jasnoniebiesko, O_2 na żółto, O_3 na fioletowo, a pory na czarno. Najwyższe warstwy rzeczywistego ziarna są szorstkie. Przedrukowano za zgodą z ref. 252. Prawa autorskie: American Astronomical Society.

i inne cząsteczki, takie jak OH z H, H_2 , O, O_2 i O_3 dla pojedynczego ziarna w rozproszonej (u góry) i półprzezroczystej (u dołu) chmurze międzygwiazdowej, przy czym ta ostatnia ma ekstynkcję wizualną $A_{\text{V}} = 3 \text{ mag}$ i całkowitą gęstość wodoru 10^3 cm^{-3} . Faza gazowa składa się z atomowego wodoru i tlenu i pozostaje niezmienną w miarę ewolucji ziaren przez 3×10^5 lat. Nie uwzględniono chemii fazy gazowej. W modelu chmury rozproszonej praktycznie nie powstaje lód wodny z powodu szybkiej fotodysocjacji i fotodesorpcji wszystkich reagentów. W modelu chmury półprzezroczystej woda powstaje na

powierzchni, ale w dolnych monowarstwach, gdzie H nie może przeniknąć w celu reakcji z OH, nadal pozostaje znaczna ilość resztkowa OH. Modele te charakteryzują się znaczną ilością pustej przestrzeni w lodzie, ale porowatość modelu zależy w znacznym stopniu od początkowej chropowatości powierzchni i związanych z nią szybkości dyfuzji, a także od szybkości osadzania się i może być w tych modelach przeszacowana. Podstawową trudnością związaną z traktowaniem mikroskopowym jest to, że wymaga ono dużej ilości czasu obliczeniowego, nawet bez sprzężenia z chemią fazy gazowej, a słabością metody Monte Carlo jako całości jest to, że nie można jej łatwo sprzęgnąć z normalnymi równaniami szybkości dla chemii fazy gazowej. Chemia fazy gazowej musi być raczej traktowana za pomocą makroskopowej metody Monte Carlo, niezależnie od rodzaju podejścia Monte Carlo stosowanego w chemii powierzchni/lodu. W rezultacie podjęto jedynie kilka prób obliczeń stochastycznych z wykorzystaniem mikroskopowego podejścia Monte Carlo, a są to głównie symulacje gromadzenia się lodu bez chemii fazy gazowej lub symulacje z chemią fazy gazowej i jedynie niewielką liczbą reakcji powierzchniowych. Rysunek 21



Rysunek 21. Udział poszczególnych cząsteczek, w tym wody, w każdej monowarstwie przy użyciu modeli gazowych (makroskopowych Monte Carlo) i ziarnistych (mikroskopowych Monte Carlo) dla zimnych, gęstych chmur międzygwiazdowych o temperaturze 10 K

. Warstwy rosną od warstwy najbardziej wewnętrznej 0 do warstwy najbardziej zewnętrznej. Temperatura gazu jest taka sama jak temperatura pyłu
 . Model a (po lewej) ma $n_{\text{H}} = 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$, a model b (po prawej) ma $n_{\text{H}} = 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Za zgodą z ref. 278. Prawa autorskie Amerykańskie Towarzystwo Astronomiczne.

pokazuje modelowe obfitości cząsteczek²⁷⁸ jako funkcję monowarstwy dla zimnych ziaren w gęstych chmurach w temperaturze 10 K. W przeciwieństwie do przypadku przezroczystego, woda tworzy się głównie w wewnętrznej, a nie zewnętrznej monowarstwie. Nadal nie jest możliwe porównanie podejścia opartego na równaniu szybkości z podejściami stochastycznymi Monte Carlo, chociaż Chang i in. pracują nad aproksymacją, która powinno umożliwić przeprowadzanie symulacji dużych gazowo-ziarnistych z wieloma reakcjami powierzchniowymi przy użyciu mikroskopowo-makroskopowego podejścia Monte Carlo. Ponadto metoda opracowana przez Vasunina i Herbstem²⁷⁹, w której jest nieco mniej informacji o położeniach cząsteczek w poszczególnych monowarstwach, jest obecnie dostępna publicznie.

W wielu artykułach wykazano, że chemia gaz-ziarna Symulacje z makroskopowymi podejściami stochastycznymi do chemii powierzchni mogą znacznie różnić się od tych, które wykorzystują równania szybkości w określonych warunkach fizycznych i czasach. Szczegółowe przykłady przedstawili Garrod i inni⁽²⁷⁴⁾ gdzie na przykład w niektórych warunkach i momentach obfitość fazy gazowej i fazy lodowej CO obliczona za pomocą równań szybkości może różnić się o ponad

niż 1 rząd wielkości w porównaniu z podejściem stochastycznym. CO jest jednak jednym z najgorszych przypadków, a rozbieżności są znacznie mniejsze, gdy podejście oparte na równaniu szybkości jest modyfikowane zgodnie z zaleceniami Garroda²⁷³. W przypadku H₂O zgodność między tymi dwoma podejściami wynosi zazwyczaj poniżej 10%. Jedną z głównych zalet podejść stochastycznych jest to, że są one poprawne fizycznie i powinny dawać prawidłowe wyniki, jeśli procesy chemiczne i fizyczne są poprawnie traktowane, podczas gdy stosowanie metody równania szybkości nie daje pewności, niezależnie od tego, czy jest to obliczenie dwufazowe, czy trójfazowe. Ponadto mikroskopowe podejścia stochastyczne mogą uwzględniać ziarna o chropowatej powierzchni, które znacznie częściej występują w przestrzeni kosmicznej niż ziarna płaskie. Większość modeli opisanych w sekcji 4 zostały opracowane przy użyciu dwufazowej metody równania szybkości, jednak z maksymalnie częściową modyfikacją.

4. PORÓWNANIE Z OBSERWACJAMI

W sekcji 3 szczegółowo opisano trzy różne drogi powstawania wody w przestrzeni kosmicznej oraz zidentyfikowano ważne indywidualne procesy molekularne prowadzące do powstawania i niszczenia wody, zarówno w fazie gazowej, jak i stałej, a także

na granicy faz gazowo-stałej. W niniejszym rozdziale podsumowujemy obserwacje wody w różnych źródłach astrofizycznych i

badamy, w jakim stopniu obserwowana obfitość wody jest zgodna z chemią opisaną w sekcji 3. Omówienie jest uporządkowane według różnych typów chemii, które dominują w tworzeniu i niszczeniu wody w konkretnym zestawie źródeł, a nie według typu źródła astronomicznego. Dlatego niektóre typy źródeł mogą pojawiać się więcej niż raz w przykładach. Przegląd wody z perspektywy astronomicznej, od zimnych chmur po dyski i planety, przedstawili van Dishoeck i in.⁽²⁸⁰⁾

Ogólnie rzecz biorąc, należy pamiętać, że astronomowie obserwują jedynie gęstości kolumnowe N w cm^{-2} zintegrowane wzdłuż linii widzenia L w cm, a nie lokalne stężenia n w cm^{-3} , które zazwyczaj uzyskuje się z modeli. Jak zauważono w sekcji 1.4,

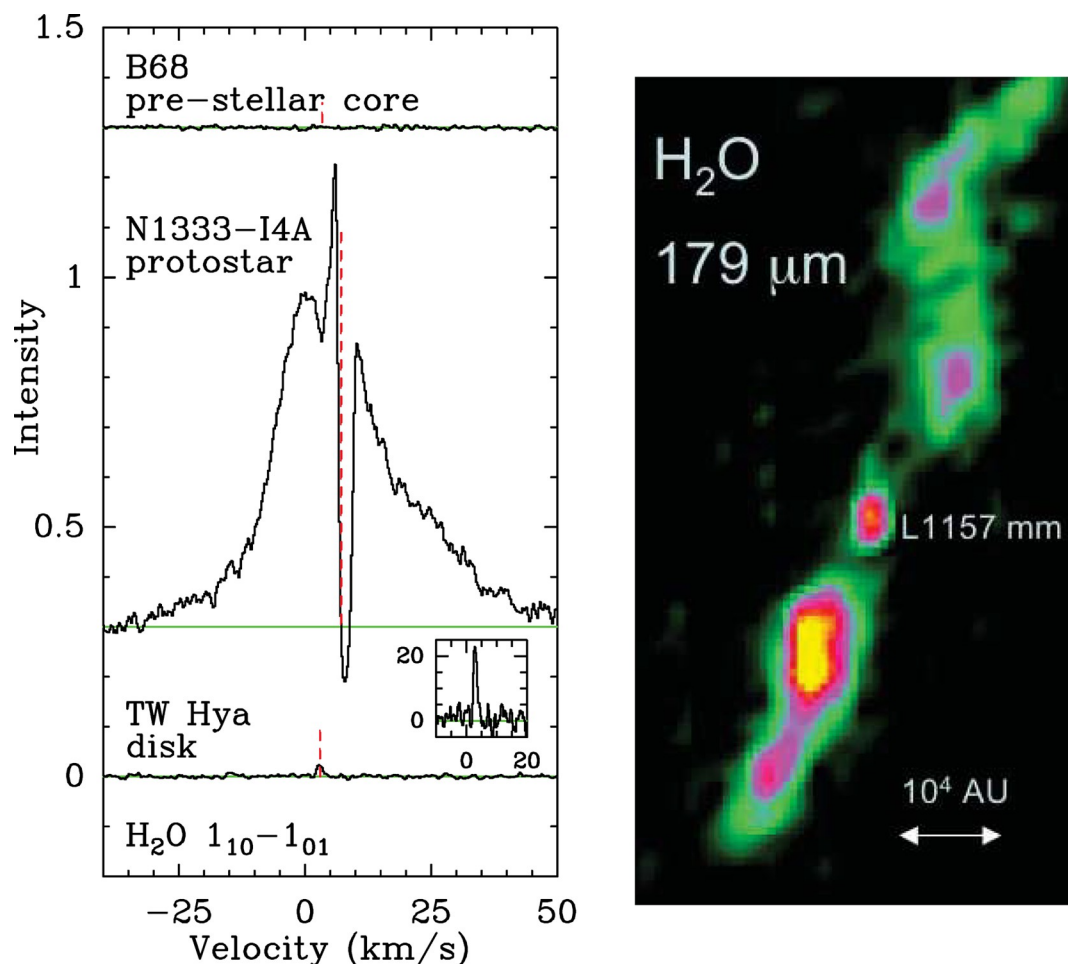
astronomowie często przyjmują ekstynkcję wizualną A_V jako miarę głębokości chmury, stosując empiryczny wzór $N_{\text{H}} = (1,8 \times 10^{21}) A_V \text{ cm}^{-2}$. W przypadku gęstych chmur osłoniętych przed promieniowaniem różnice w zależności od głębokości chmury są niewielkie, a ułamkowe

jest zazwyczaj traktowana jako taka sama jak w kolumnie współczynników gęstości, tj. $n(X)/n(\text{H}) = N(X)/N(\text{H})$. Dla niskich i

wysokiej gęstości PDR, właściwe porównanie wymaga obliczenia gęstości kolumnowych zintegrowanych poprzez modelową chmurę. O ile nie podano inaczej, ułamkowe obfitości są podawane w odniesieniu do H₂ i są po prostu nazywane „obfitościami”. Aby przeliczyć obfitość w odniesieniu do całkowitej liczby jąder wodoru, $n_{(\text{H})} = n(\text{H}) + 2n(\text{H}_2)$, należy podzielić obfitość przez współczynnik 2 (zakładając, że frakcja wodoru atomowego jest nieistotna).

W wielu przypadkach dokładność obserwowanych obfitości jest ograniczona do kilku czynników, głównie przez niepewności w mianowniku, tj. kolumnie H₂. Ponieważ H₂ zazwyczaj nie może być obserwowane bezpośrednio, należy stosować pośrednie wskaźniki. Istnieje wiele różnych metod, od wykorzystania prostych cząsteczek, takich jak CH w rozproszonych chmurach, po pomiary CO i jego izotopologów w gęstych chmurach. W przypadku gęstych obszarów formowania się gwiazd, gdzie ważną rolę odgrywa zamrażanie, obserwacje kontinuum pyłu często zapewniają bardziej wiarygodny wskaźnik, chociaż zakłada to typowy stosunek masy gazu do pyłu wynoszący 100. Zgodność między modelami a obserwacjami jest zazwyczaj uważana za dobrą, jeśli mieszczą się one w zakresie 1 rzędu wielkości w obserwowanych kolumnach. Niektóre z opisanych testów chemicznych

poniżej znajdują się na poziomie współczynnika 2–3, co uznaje się za doskonałą zgodność. Zmierzone współczynniki obfitości gatunków, np. H₂O/



Rysunek 22. (Po lewej) Widma Herschel-HIFI linii orto- $\text{H}_2\text{O } 1_{10}-1_{01}$ 557 GHz w różnych stadiach ewolucji protogwiazdy o małej masie. Od góry do dołu: jądro przedgwiazdne B68,⁽²⁸³⁾ protogwiazda o małej masie NGC 1333 IRAS4A oraz dysk protoplanetarny TW Hya.⁽²⁸⁴⁾ Należy zauważyć, że tylko w fazie protogwiazdnej występują silne i szerokie linie wodne w połączeniu z wąskimi liniami absorpcyjnymi. Intensywność jest podana w jednostkach K, natomiast wstawka dotycząca TW Hya

jest podawana w milikelwinach. Za zgodą autora, na podstawie ref. 281. Prawa autorskie 2012 Wiley. (Po prawej) Obraz Herschel-PACS linii $\text{H}_2\text{O } 2_{12}-1_{01}$ przy $179 \mu\text{m}$ w kierunku protogwiazdy L 1157.⁽²⁸²⁾ Emisja wody jest silna w kierunku samej protogwiazdy, a także w „gorących punktach” wzdłuż wypływu. Za zgodą autora.

z ref. 40 (Copyright 2011 The University of Chicago Press.) oraz z ref. 282 (Copyright 2010 European Southern Observatory.).

OH, są często dokładniejsze niż bezwzględne zawartości, $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$.

Rysunek 22 (po lewej) przedstawia widma Herschel-HIFI H_2O źródeł astronomicznych na różnych etapach ewolucji,²⁸¹ natomiast rysunek 22 (po prawej) przedstawia obraz PACS wody w fazie protogwiazdnej.²⁸² Siła linii jest związana z obfitością wody, natomiast profile linii dostarczają informacji na temat kinematyki gazu zawierającego wodę. Oczywiście jest, że emisja wody jest słaba w niektórych źródłach, a silna w innych. Profile linii wodnych są złożone i zawierają mieszankę wąskich linii pochodzących z zimnego, spokojnego gazu oraz bardzo szerokich i silnych linii spowodowanych szybkim wypływem gazu. Te cechy obserwacyjne wskazują na różne rodzaje procesów chemicznych zachodzących w różnych regionach.

4.1. Badanie chemii jonowo-molekularnej

Rozproszone i półprzezroczyste chmury molekularne stanowią cenne laboratorium do testowania modeli chemicznych fazy gazowej opisanych w sekcji 3.1 powyżej. Chmury takie można obserwować w absorpcji w kierunku źródeł promieniowania ciągłego w tle, co zapewnia solidne oszacowania gęstości kolumny molekularnej. Ponieważ galaktyka Drogi Mlecznej obraca się w sposób zróżnicowany, z prędkością kątową malejącą wraz z odległością od centrum galaktyki, wiele rozproszonych chmur wzdłuż linii widzenia do danego źródła promieniowania ciągłego

można rozróżnić na podstawie przesunięć Dopplera. Dzięki stosunkowo niskim gęstościom w takich chmurach (tabela 2) i słabości promieniowania submilimetrowego, na które są one zazwyczaj narażone, większość cząsteczek znajduje się w podstawowym stanie rotacyjnym; w tym reżimie wynioskowane gęstości kolumnowe są bardzo niewrażliwe na zakładane warunki fizyczne. Główna niepewność co do obfitości wynika zatem z określenia $N(\text{H}_2)$. W chmurach tych cząsteczki CH i HF są często wykorzystywane jako substytuty,^(285,286) chociaż te dwa znaczniki nie zawsze są zgodne. Przeliczenie $N(\text{HF})/N(\text{H}_2)$ zostało niedawno skalibrowane bezpośrednio przy użyciu obserwacji bliżej podczzerwieni obu gatunków.⁽²⁸⁷⁾

4.1.1. Obecność wody w chmurach rozproszonych i półprzezroczystych

Chmury. Chociaż poszukiwania pary wodnej w półprzezroczystych chmurach molekularnych za pomocą promieniowania ultrafioletowego nie zakończyły się sukcesem³⁶ (patrz sekcja 2.3 powyżej), obserwacje linii absorpcyjnych wody w zakresie submilimetrowym okazały się potężnym narzędziem do badania międzygwiazdnej pary wodnej. Wykrycie absorpcji wody na pierwszym planie wzdłuż linii widzenia kilku jasnych źródeł ciągłych uzyskano za pomocą

^{18}O , który był w stanie wykryć przejście ortowodoru $179 \mu\text{m } 2_{12}-1_{01}$ przejście ortowodoru²⁸⁸ oraz przez SWAS i Odin, które skupiały się na podstawowym przejściu $1_{10}-1_{01}$ ortowodoru w pobliżu 557 GHz (tabela 1).

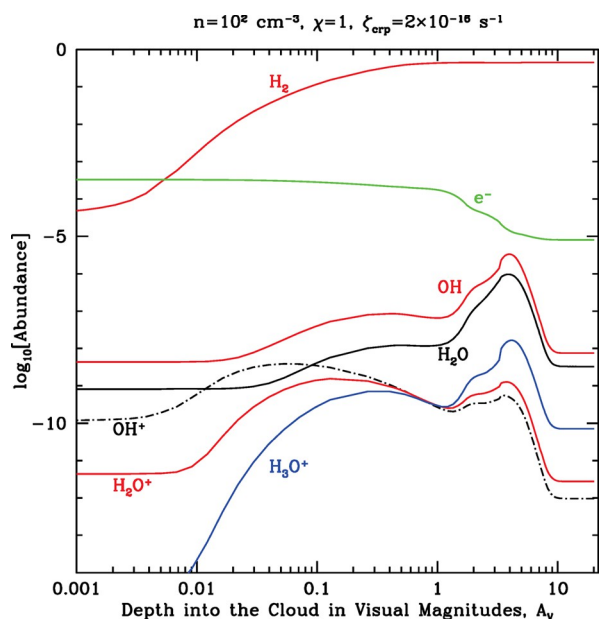
Znacznie bardziej czułe obserwacje przeprowadzone za pomocą Herschela znacznie zwiększyły liczbę linii widzenia, wzdłuż których wykryto absorpcję wody, i umożliwiły

obserwacje przejścia $1_{11} - 0_{00}$ wody para w pobliżu 1113

GHz, wraz z orto-wodnym przejściem 557 GHz.²⁸⁵ Obserwacje te obserwacje wykazały, że zawartość wody jest niezwykle stała²⁸⁹ w rozproszonym środowisku międzygwiazdowym, z wyjątkiem obszaru centrum galaktyki, który wydaje się zawierać rozproszone chmury o znacznie wyższej zawartości wody o

czynnik 3 w porównaniu z wartościami stwierdzonymi w innych częściach galaktyki.^{286,290} Typowa zawartość wody w stosunku do jąder H wynosi $\sim(0,5-1,5) \times 10^{-8}$, bez wyraźnej tendencji w stosunku do gęstości kolumnowej H_2 w zakresie $(3-30) \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ lub odległości galaktycznej w zakresie 5,5–8 kpc. Wartości te są zasadniczo zgodne, z niewielkimi odchyleniami, z przewidywaniami modelowymi dla chmur rozproszonych,²⁶² co potwierdza ścieżkę produkcji jonów i cząstek omówioną w sekcji 3 powyżej. Rysunek 23 przedstawia obfitość

cząstek wody przewidziane przez Hollenbacha i in.²⁶² jako funkcję głębokości w obłoku molekularnym.



Rysunek 23. Przewidywane obfitości (w stosunku do jąder H) jako funkcja głębokości w obłoku molekularnym mierzonej za pomocą ekstynkcji wizualnej (patrz sekcja 1.4). Zakładana gęstość obłoku $n_H = 100 \text{ cm}^{-3}$, padające promieniowanie UV jest równe średniej wartości galaktycznej ($\chi = 1$), a szybkość jonizacji promieniowania kosmicznego $\zeta_H = 2 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}$. Przedrukowano za zgodą z ref. 262. Prawa autorskie 2012 American Astronomical Society.

Linie absorpcyjne $H_2 O$ i $H_2^{18} O$ zostały również zaobserwowane za pomocą Herschel-PACS w kierunku emisji ciągłej w dalekiej podczerwieni w galaktykach zewnętrznych.^{291,292} Część tej absorpcji, jak się wnioskuje, powstaje w rozległym komponencie o niskiej gęstości zawierającym wodę.

obfitości rzędu kilku $\times 10^{-8}$, podobnych do tych występujących w rozproszonych i półprzezroczystych obłokach galaktycznych. Wydaje się zatem, że chemia jonowo-cząsteczkowa jest powszechna w galaktykach.

4.1.2. Pokrewne gatunki w chmurach rozproszonych i półprzezroczystych. Oprócz samej wody, obserwacje Herschel-HIFI pozwoliły na pomiar pośredników OH^+ i $H_2 O^+$ wzdłuż tych samych linii widzenia chmur rozproszonych.^{195,293} OH^+ został po raz pierwszy wykryty z ziemi za pomocą submilimetrowego teleskopu APEX

²⁰⁰. Ponownie okazało się, że obserwowane obfitości są zgodne z przewidywaniami chemii jonowo-neutralnej, dla rozsądnych szacunków jonizacji promieniowaniem kosmicznym.

Wskaźnik ¹⁸³Ponieważ zawartość OH^+ i $H_2 O^+$ osiąga szczyt bliżej powierzchni chmury niż OH i $H_2 O$ (rysunek 23), można je wykryć w chmurach o niewielkiej frakcji molekularnej ¹⁹⁵. Natomiast najniższa częstotliwość przejścia (2,5 THz) neutralnego rodnika OH w stanie podstawowym znajduje się poza zakresem częstotliwości objętych przez instrument HIFI. Można ją jednak obserwować przy wysokiej rozdzielczości spektralnej za pomocą instrumentu GREAT w powietrznym obserwatorium SOFIA należącym do NASA/DLR. Ostatnie obserwacje linii absorpcyjnych tego przejścia dostarczyły solidnych szacunków stosunku $H(2) O/OH$ w chmurach rozproszonych wzdłuż

linii widzenia do trzech jasnych źródeł ciągłych;²⁹⁴ wartości obserwowane w zakresie 0,3–1 są zgodne z przewidywaniami modelu (rysunek 23). Podobne stosunki $H_2 O/OH$ występują w rozproszonych rozległych obszarach galaktyk.²⁹¹ Poprzednie obserwacje OH w zakresie długości fal UV w innym zestawie rozproszonych chmur w kierunku jasnych gwiazd²⁹⁵⁻²⁹⁷ również zostały dobrze odtworzone przy użyciu podstawowej sieci jonów i cząstek z dokładnością do współczynnika 2.¹⁹¹

Absorpcja OH^+ , $H_2 O^+$ i $H_3 O^+$ została również wykryta w niektórych galaktykach zewnętrznych, nawet przy poziomach energii do około 200 K, przy użyciu Herschel-PACS.²⁹⁸ Stosunki obfitości są zgodne z chemią jonowo-cząsteczkową w gazie o stosunkowo niskiej gęstości i wysokiej frakcji atomowej, zaczynając od H^+ , a następnie

przeniesieniem ładunku do O^+ (równanie 8). Wywnioskowana szybkość jonizacji promieniowaniem kosmicznym $\zeta_H > 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ dla chmur w tych galaktykach jest co najmniej o dwa rzędy wielkości wyższa niż ta stwierdzona w źródłach galaktycznych,

4.1.3. Gęste PDR. Gęste chmury molekularne znajdujące się w pobliżu jasnych gwiazd typu O lub B są narażone na znacznie intensywniejsze promieniowanie UV niż chmury rozproszone i półprzezroczyste, zazwyczaj o współczynniku 10^4 . Ilustrującym przykładem jest PDR Orion Bar. Widmo Herschel-SPIRE tego źródła²⁹⁹ ujawnia silne linie CO, ale tylko słabe linie $H_2 O$ o niskim J , co sugeruje obfitość wody

$\leq 5 \times 10^{-7}$. Natomiast wiele linii OH jest łatwo wykrywalnych za pomocą Herschel-PACS⁽³⁰⁰⁾, co wskazuje na wysoki stosunek gęstości kolumnowej $OH/H_2 O > 1$. Wyniki te są zgodne z modelem gęstych PDR³⁰¹, gdzie szybka fotodysocjacja spowodowana intensywnym promieniowaniem UV ogranicza gromadzenie się wody. Silna emisja OH najprawdopodobniej pochodzi z cieplej ($\sim 200 \text{ K}$) warstwy przejściowej H/H_2

, gdzie powstaje wzbudzony drganiowo H_2 , który może reagować z atomowym O bez bariery, tworząc OH (patrz równanie 12 i związane z nim omówienie). Jedynym innym gęstym PDR, dla którego opublikowano dane dotyczące wody, jest region Monoceros R2³⁰². Wnioskowana zawartość wody w spokojnej części chmury jest ponownie niska, około 10^{-8} .

Podsumowując, obserwacje wody i powiązanych związków w Rozproszone i półprzezroczyste chmury, a także gęste PDR potwierdzają podstawową chemię jonów neutralnych opisaną w sekcji 3.1, z pewnym marginesem niepewności zarówno w obserwacjach, jak i modelach. Fakt, że wszystkie jony pośrednie w sieci prowadzącej do powstania wody zostały obecnie zaobserwowane, zarówno w naszej galaktyce, jak i w galaktykach zewnętrznych, nie pozostawia wątpliwości co do głównych zachodzących procesów. Ponieważ główne reakcje są dobrze określone, obserwacje tych gatunków mogą być obecnie wykorzystywane do diagnozowania parametrów astrofizycznych, takich jak szybkość jonizacji promieniowania kosmicznego, pole promieniowania UV i gęstość.

4.2. Testowanie chemii ciała stałego: tworzenie się lodu i fotodesorpcja

4.2.1. Zimne chmury: obserwacje lodu. Najbardziej bezpośrednim dowodem na tworzenie się wody międzygwiazdnej w stanie stałym jest wykrycie pasma drgań rozciągających O–H o długości 3 μm w kierunku wielu źródeł podczerwieni.^{99,303} W wielu przypadkach wykryto również mody zginania 6 μm i mody libracyjne 11 μm .

zaobserwowano (patrz rysunek 12). Obserwacje²¹ pokazują, że tworzenie się lodu wodnego rozpoczyna się przy progowej ekstynkcji $A_V \approx 5$ mag w chmurach o gęstości co najmniej 1000 cm^{-3} . Cuppen i Herbst²⁵² przeprowadzili symulację tworzenia się lodu wodnego na poziomie mikroskopowym

, warstwa po warstwie, dla chmur o gęstościach od 10^2 do $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ i ekstynkcjach do 10 mag (rysunek 20). Parametrami krytycznymi w modelach są energie wiązania i dyfuzja

bariery, jak omówiono w sekcji 3.3. Tylko modele o wyższym stopniu ekstynkcji zaczynają zbliżać się do obserwowanych kolumn lodu wodnego ze względu na szybką fotodysocjacje i fotodesorpcję cząsteczek na powierzchni ziaren. Żywotność chmury jest również

ważnym parametrem:³⁰⁴ gęstości muszą być większe niż $\sim 10^4$

cm^{-3} , aby skala czasowa dla atomu lub cząsteczki O innej niż H_2 zderzyła się z ziarnem i przylgnęła do niego, aby stała się krótsza niż wiek chmury, który wynosi co najmniej kilka $\times 10^5$ lat. W gęstych chmurach większość wody występuje w postaci lodu,^{88,98,102,303,305,306} na poziomach H_2 O

$\text{lód}/\text{H}_2 \approx 10^{-4}$. Tak duże

obfitość lodu jest zbyt duża, aby wynikała z zamarzania wody w fazie gazowej powstałej w wyniku reakcji jonowo-cząsteczkowych,³⁰⁷ więc z pewnością muszą zachodzić reakcje na powierzchni ziaren. Ogólna obfitość

tłenu pierwiastkowego w stosunku do jąder wodoru w sąsiedztwie Słońca³⁰⁸ szacuje się na $5,75 \times 10^{-4}$, z czego 16–24% jest zamknięte w ogniotrwałym materiale krzemianowym w rozproszonej

chmurze.³⁰⁹ Jeśli ta frakcja krzemianów pozostaje taka sama w gęstych chmurach, a ilość tlenu związanego w gazie CO i lodzie ($\sim 1,4 \times 10^{(-4)}$) zostanie odjęta, maksymalna zawartość lodu wodnego w gęstych chmurach wyniesie $(2,4\text{--}2,9) \times 10^{(-4)}$ w odniesieniu do jąder wodoru lub $(5\text{--}6) \times 10^{(-4)}$ w odniesieniu do $\text{H}(2)$. Zatem obserwowana zawartość lodu w gęstych chmurach wynosząca $\sim 10^{(-4)}$ wskazuje, że lód wodny zawiera znaczną część dostępnego tlenu,

ale nie całego.³¹⁰ Nadal nie jest jasne, czy cały tlen został w pełni uwzględniony, a jeśli nie, to w jakiej postaci znajduje się brakujący tlen.³⁰⁹

4.2.2. Zimne jądra przedgwiazdowe i protogwiazdowe: faza gazowa

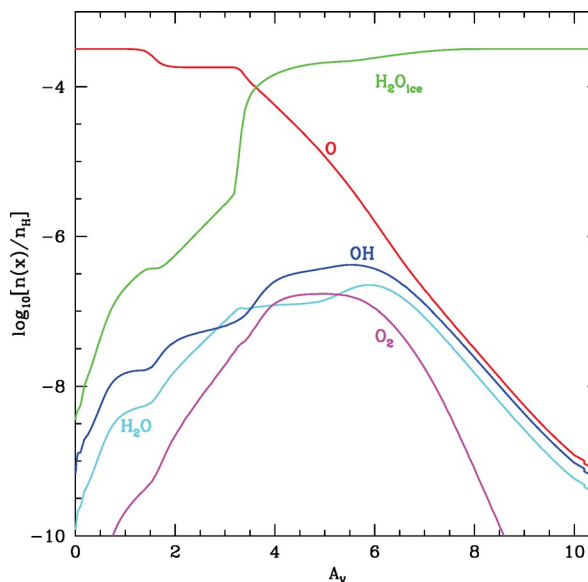
Woda. Kolejny mocny, ale bardziej pośredni argument przemawiający za chemią lodu wynika ze słabych linii H_2 O w fazie gazowej i braku linii O_2 obserwowanych przez SWAS i Odin w zimnych obłokach molekularnych. Najprawdopodobniej atomowy tlen ulega szybkiej przemianie na ziarnach w lód wodny, z którego tylko niewielka część jest następnie desorbowana z powrotem do gazu w procesach nietermicznych.^{9,311,312} Ogólny zestaw modeli dla tej sytuacji został opracowany przez Hollenbacha i innych⁹ i jest przedstawiony na rysunku 24. Ponieważ H_2 O i O_2 występują obficie tylko na średniej głębokości, ich zintegrowane gęstości kolumnowe w zależności od głębokości osiągają maksymalną wartość, która jest znacznie niższa niż w przypadku, gdyby nie dochodziło do zamarzania.

Najnowszy, ilościowy test tej podstawowej zależności gaz-ziarno

Chemia pochodzi z pierwszego wykrycia niezwykle słabych emisji i absorpcji pary wodnej

w centralnie skoncentrowanym jądrze przedgwiazdowym L1544, chmurze, która prawdopodobnie znajduje się na skraju zapadnięcia się w celu utworzenia nowej gwiazdy.³¹³ Profil linii Herschel-HIFI

przejście H_2 O $1_{10}\text{--}1_{01}$ 557 GHz w kierunku L1544 jest przedstawiony na rysunku 25 (po lewej stronie) i pokazuje zarówno emisję, jak i absorpcję. Ten tak zwany „odwrotny profil P-Cygni” wskazuje na ruchy w rdzeniu: spadający gaz z przesunięciem ku czerwieni po bliższej stronie rdzenia jest częściowo pochłaniany przez emisję liniową i ciąglą wytwarzaną głębiej w chmurze, podczas gdy emisja z przesunięciem ku niebieskiemu z tylnej strony chmury może bez przeszkód dotrzeć do obserwatora.³¹⁴ Ponieważ różne części profilu liniowego badają różne części rdzenia, można to wykorzystać do odtworzenia zawartości pary wodnej jako funkcji położenia w całym rdzeniu. W szczególności wykrycie cechy emisji sygnalizuje obecność pary wodnej w najbliższej centralnej części jądra, podczas gdy profil absorpcji jest wrażliwy na zawartość wody w zewnętrznej części jądra.



Rysunek 24. Chemia tlenu dla standardowej chmury w stanie równowagi, wystawionej na promieniowanie ultrafioletowe, w tym zamarzanie, reakcje powierzchniowe ziaren, sublimacja, fotodesorpcja i desorpcja promieniowania kosmicznego. Model

Obfitość w stosunku do całkowitej ilości wodoru jest przedstawiona jako funkcja ekstynkcji wizualnej od powierzchni chmury, A_V . Gęstość wynosi $n_{\text{H}} = 10^4 \text{ cm}^{-3}$, a chmura jest oświetlona 100-krotnością średniego pola promieniowania międzygwiazdowego. Przedrukowano za zgodą z ref. 9. Prawa autorskie 2009

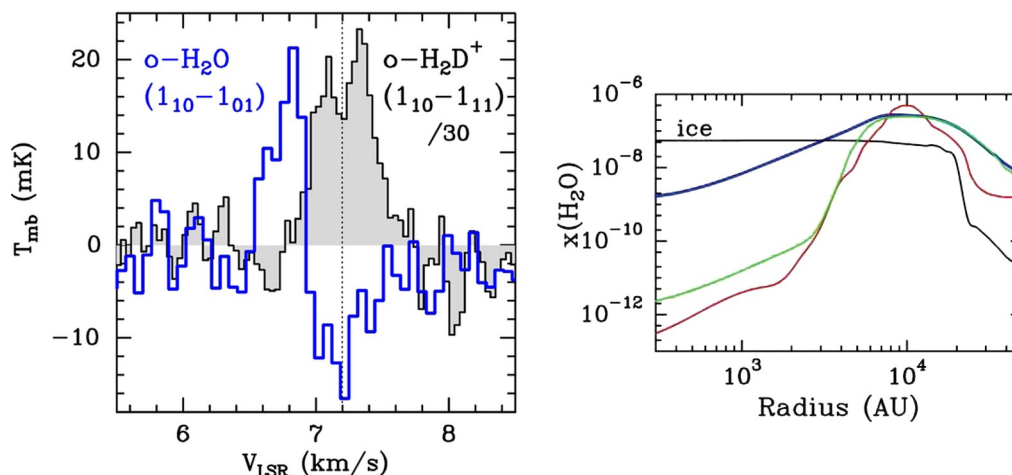
American Astronomical Society.

Rysunek 25 (po prawej) przedstawia najlepiej dopasowaną zawartość pary wodnej dla L1544, przy użyciu struktury temperatury i gęstości, która została określona niezależnie od innych danych.³¹³ Główne cechy tego rysunku są dobrze opisane przez bardzo uproszczoną chemię wody, która zawiera tylko zamarzanie O i H w fazie gazowej, O w fazie gazowej na ziarnach, natychmiastowe tworzenie się lodu wodnego z adsorbowanego s-O, fotodesorpcja lodu s- H_2 O przez otaczające i indukowane promieniowaniem kosmicznym pola promieniowania UV z powrotem do fazy gazowej oraz fotodysocjacja gazowego H_2 O. Parametrami krytycznymi są siła pola indukowanego promieniowaniem kosmicznym w połączeniu z wydajnością fotodesorpcji. Rzeczywiście, obecność emisji przesuniętej w kierunku niebieskim wymaga wydajnej fotodesorpcji lodu wodnego w centrum jądra wywołanej promieniowaniem kosmicznym, co zostało pominięte w modelach⁽⁹⁾ przedstawionych na rysunku 24. Bliżej krawędzi, przy $A(V) < 5$ mag, głównym mechanizmem fotodesorpcji staje się pole promieniowania międzygwiazdowego, a zawartość wody w fazie gazowej

osiąga swoje maksimum $\sim 10^{-7}$. W

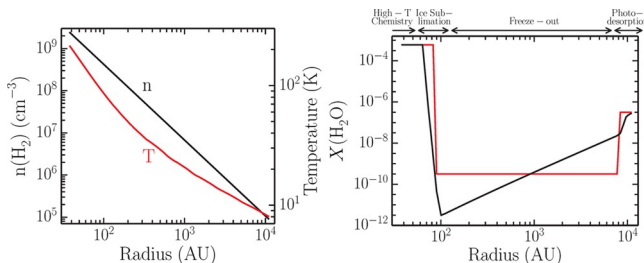
na samym skraju chmury, $A_V < 2$ mag, gaz wodny ulega fotodysocjacji, a jego obfitość spada. W ten sposób gaz wodny ma pierścieniową strukturę obfitości, z szczytem na pośredniej głębokości rdzenia i malejącą obfitością w kierunku krawędzi i centrum rdzenia, co można zmierzyć w cechach absorpcji i emisji.

Stwierdzono również, że ta sama prosta chemia wody dobrze odtwarza profile linii wodnych obserwowane w kierunku protogwiazd o małej masie, które wykazują podobne cechy absorpcji i emisji po usunięciu wpływu wypływów.^{69,315,316} Wyraźnym przykładem jest protogwiazda NGC 1333 IRAS4A, dla której obserwowane widmo HIFI przedstawiono na rysunku 22, a najlepiej dopasowany model na rysunku 26. Główna różnica w stosunku do jąder przedgwiazdowych pokazanych na rysunku 25 polega na tym, że temperatura pyłu wzrasta, a nie maleje od krawędzi jądra do środka. Dwa badania zimnych jąder różnią się nieznacznie pod względem najlepiej dopasowanych parametrów: badanie protogwiazdy⁽³¹⁶⁾ wykazało, że standardowy CR-



Rysunek 25. (Po lewej) Widmo HIFI orto- H_2O $1_{10}-1_{01}$ przy 557 GHz śledzące gęsty zimny gaz w kierunku przedgwiazdowego jądra L1544 w porównaniu z orto- H_2D^+ (intensywność podzielona przez 30). Linia wody wykazuje emisję tylko przy prędkościach przesuniętych w kierunku niebieskim, pochodzących z najgęstszego gazu z tyłu jądra, podczas gdy woda po stronie przedniej jądra pochłania emisję ciągłą dalekiej podczerwieni pyłu wytwarzaną przez centralne obszary jądra. (Po prawej) Najlepiej dopasowany profil obfitości pary wodnej w jądrze, zaznaczony na niebiesko, uzyskany przy użyciu uproszczonej chemii wody z uwzględnieniem fotodesorpcji lodu wodnego wywołanej promieniowaniem kosmicznym. Czerwone i zielone linie wskazują odpowiednio wyniki pełnego modelu gazowo-ziarnistego i uproszczonego modelu chemii wody, bez fotodesorpcji wywołanej promieniowaniem kosmicznym

Obfitość lodu wodnego (czarna linia) została podzielona przez współczynnik 10^4 dla przejrzystości prezentacji. Przedrukowano za zgodą z ref. 313. Prawa autorskie 2012 American Astronomical Society.



Rysunek 26. (Po lewej) Struktura gęstości (czarna linia) i temperatury pyłu (czerwona linia) protogwiazdy o małej masie NGC 1333 IRAS4A jako funkcja odległości od źródła. Temperatura gazu jest równa temperaturze pyłu. Po prawej: Wywnioskowany profil obfitości wody (czarna linia) wraz z modelem funkcji schodkowej tradycyjnie stosowanym do analizy obserwacji (czerwona linia). W chłodniejszej powłoce ($T < 100$ K) cząsteczki wody są uwięzione w płaszczach lodowych, natomiast w wewnętrznej części powłoki są one uwalniane do fazy gazowej w wyniku sublimacji, co prowadzi do zwiększenia obfitości wody. W wewnętrznej części chmury ($A_V \sim 1-4$ mag), zawartość wody wzrasta w wyniku fotodesorpcji lodu. Za zgodą z ref. 316. Prawa autorskie

2013 European Southern Observatory. Podobne struktury fizyczne i obfitości wody obfitości wody mają zastosowanie do protogwiazd o dużej masie, ale są skalowane do większych rozmiarów (patrz rysunek 2 w van Dishoeck et al.⁴⁰).

Strumień UV wynoszący 10^4 fotonów $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ w połączeniu z zmierzoną wydajnością fotodesorpcji wynoszącą 10^{-3} na foton padający²⁴⁰ dobrze pasuje do danych dla kilku protogwiazd o małej masie, podczas gdy w badaniach prestelarnych

³¹³ wykorzystuje rząd wielkości wyższy strumień CR-UV przyjęty we wcześniejszych modelach.⁹ Również stosunek orto/para H_2 wykorzystywany do wzbudzenia zderzeniowego H_2 O odgrywa pewną rolę.³¹³

Oba badania, podobnie jak Coutens et al.⁽⁶⁹⁾, zgadzają się co do konieczności istnienia warstwy chmur, w której lód wodny ulega fotodesorpcji pod wpływem zewnętrznego promieniowania UV, aby uzyskać wystarczająco głębokie absorpcje (rysunek 26, na podstawie ref. 316). Dyskusja koncentruje się na tym, czy jest to po prostu warstwa fotodesorpcji na oświetlonej krawędzi wokół $A(V) = 2$ mag otoczki (³¹⁶), czy też jest to oddzielna chmura (⁶⁹). Ogólniej rzecz biorąc, struktura obfitości funkcji skokowej, tradycyjnie stosowana w analizie obserwacji, jest obecnie zastępowana

bardziej stopniowym spadkiem obfitości w kierunku do środka (rysunek 26), aż do osiągnięcia promienia sublimacji lodu.³¹⁶

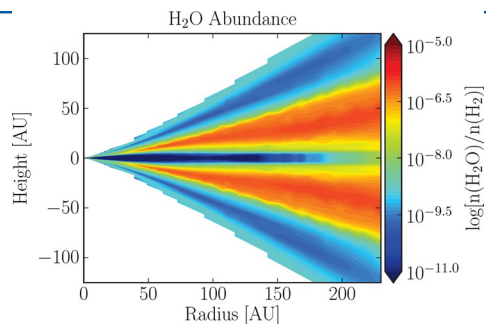
4.2.3. Zewnętrzne dyski protoplanetarne. Dyski protoplanetarne wokół młodych gwiazd, reprezentujące późniejszy etap cyklu formowania się gwiazd (rysunek 1), stanowią kolejne środowisko do badania chemii lodu wodnego. Hogerheijde i in.²⁸⁴ wykryli linie orto- i para-wody w stanie podstawowym w kierunku młodej gwiazdy TW Hya za pomocą Herschel-HIFI (rysunek 22 i sekcja 4.6). Dyski mają zazwyczaj średnicę 200 AU, a zatem są niewielkie na niebie, rzędu 1" w najbliższych obszarach formowania się gwiazd. Sygnały z dysków są zatem silnie rozmyte w dużej wiązce Herschela. Ponadto dyski mają zazwyczaj masę zaledwie 0,01

M_{\odot} , czyli 100 razy mniej niż ich macierzyste chmury. Dlatego też

Sygnały wody z dysków powinny być bardzo słabe, i do ich wykrycia potrzebne będą długie czasy integracji >10 h. Dysk TW Hya ma korzystną geometrię zbliżoną do płaskiej i jest najbliższym znanym źródłem tego typu, co ułatwia wykrywanie linii emisyjnych wody. Dokładne poszukiwania wody prowadzono również w zewnętrznych częściach innych dysków, wykazujących wspólną cechę bardzo słabej emisji lub jej braku.

Struktura chemiczna wody w dyskach uzyskana z

modele jest przedstawiona na rysunku 27 i jest zgodna z typowym



Rysunek 27. Obfitość pary wodnej w stosunku do całkowitej ilości wodoru w zewnętrznym dysku jako funkcja odległości promieniowej i wysokości pionowej. Za zgodą ref. 317. Prawa autorskie 2010 European Southern Observatory.

warstwowa struktura „kanapkowa”²⁶⁴ występująca również w przypadku innych cząsteczek. Struktura ta jest podobna do przedstawionej na rysunkach 24–26, ale teraz w kierunku pionowym. Górne warstwy dysku zawierają bardzo mało

wody z powodu szybkiego fotodysocjacji przez promieniowanie UV gwiazd i międzygwiazdowe. W zimnej płaszczyźnie środkowej, gdzie gęstość sięga wartości $>10^{10}$ cm⁻³, praktycznie wszystkie cząsteczki są zamrożone.

Większość emisji pochodzi z warstw pośrednich dysku, w którym promieniowanie UV nadal może przenikać, aby fotodesorbować lodowe ziarna, ale fotodysocjacja nie jest zbyt szybka³¹⁹. Ze względu na duży zakres temperatur i gęstości zawartych w wiązce, badanie składu chemicznego wody nie jest tak szczegółowe, jak w przypadku omówionych powyżej jąder przedgwiazdowych i otoczek protogwiazdowych, ale obserwacje są zasadniczo zgodne z opisanymi tutaj modelami.

4.2.4. Powiązane rodzaje lodu. Powyższe badania obserwacyjne nie rozróżniają trzech różnych kanałów postulowanych przez Tielensa i Hagena⁸ jako odpowiedzialnych za tworzenie się lodu wodnego, co zostało potwierdzone i rozszerzone przez badania laboratoryjne przedstawione w sekcji 3.3 (rysunek 17). Jeśli ścieżki stałego O i O₂ są rzeczywiście równie ważne w gęstych jądrach, jak sugerują modele,^(243,277) to produkty pośrednie HO₂ i H₂O₂ powinny również występować w gazie na niskich poziomach, zakładając, że mają podobną wydajność fotodesorpcji jak lód wodny. Rzeczywiście, główne potwierdzenie chemii lodu pochodzi z ostatnich wykrycie nadtlenku wodoru, H₂O₂, oraz chemii hydroperoksydowej

radykalna, HO₂, w kierunku ρ Oph.^{320,321, 2 2}

Podsumowując, zarówno pierwotne wykrycia lodu, jak i nowsze badania Herschel-HIFI oraz inne badania potwierdzają chemiczne właściwości lodu w stanie stałym opisane w sekcji 3.3 na poziomie ilościowym z dokładnością z dokładnością większą niż jeden rząd wielkości. Wykrycie HO₂ i H₂O₂ pokazuje, że chemia gazowo-ziarnista ma obecnie moc prognostyczną w odniesieniu do innych cząsteczek. Era, w której chemia powierzchni ziaren mogła być uważana za „ostatnią ostoję lotną”³²² zdecydowanie dobiegła końca.³²⁰

4.3. Badanie chemii gazowo-ziarnistej: sublimacja lodu wodnego

4.3.1. Ciepłe otoczki protogwiazdowe i gorące jądra. W pobliżu protogwiazdy temperatura pyłu przekracza 100 K, przy czym temperatura ta powoduje bardzo szybką sublimację lodu wodnego w warunkach międzygwiazdowych, a ziarna pyłu tracą swoje lodowe powłoki w skali czasowej krótszej niż czas życia źródeł (patrz sekcja 3.3). Te obszary ciepłego, gęstego gazu są znane jako „gorące jądra” (rysunki 5 i 26), od prototypu w otoku molekularnym Oriona. Często zawierają one duże ilości złożonych cząsteczek organicznych, które powstają na lodowej powierzchni, są uwięzione w lodzie wodnym i uwalniane wraz z lodem wodnym, gdy ziarna są podgrzewane. Zatem zawartość wody w tych gorących jądrach wynosi oczekuje się, że będzie równa pierwotnej zawartości lodu,⁹⁹ która wynosi około 10⁻⁴ z dokładnością do współczynnika 2. Ta wysoka zawartość wody zostanie utrzymana w gazie, jeśli niszczenie pary wodnej będzie przebiegało powoli w porównaniu z czasem życia źródła lub tak długo, jak długo będzie następowало ciągle uzupełnianie, np. przez ruchomy front sublimacji lodu.

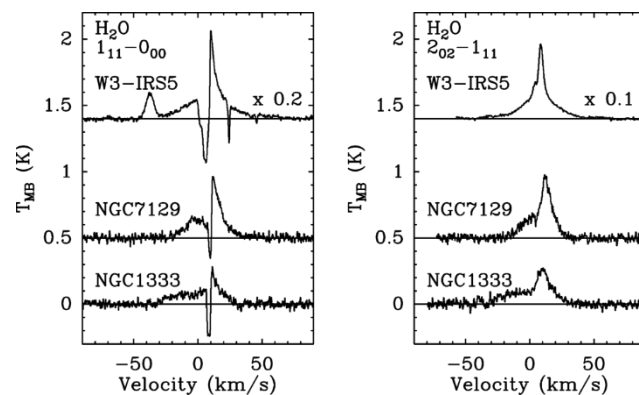
Testy tej prostej prognozy są możliwe w przypadku protogwiazd o dużej masie. W szczególności instrument ISO-SWS był w stanie obserwować zarówno lód wodny (poprzez cechy lodu 3 i 6 μ m), jak i gaz (poprzez pasmo wibracji-rotacji 6 μ m, rysunek 10)

w absorpcji wzdłuż linii widzenia w kierunku kilku protogwiazd o dużej masie w jednym widmie, umożliwiając w ten sposób dokładne określenie ich względnych gęstości kolumnowych. Wyraźny wzrost stosunku gazu do lodu wraz ze wzrostem (średniej dla źródła) linii pyłowych

Wykryto temperaturę osiagającą wartości wyższe niż jedną.^{326–328} Boonman i in.³¹⁰ połączyli prostą fazę gazową i

z fizyczną strukturą tych źródeł w celu modelowania zarówno linii ISO-SWS i LWS, jak i SWAS w zakresie od 3 do 540 μ m. Wyraźnym wnioskiem płynącym z tych badań jest to, że scenariusze bez sublimacji lodu nie zawierają wystarczająco dużych kolumn ciepłej (>100 K) wody, aby odtworzyć widma ISO-SWS.

Bogactwo linii Herschel-HIFI H₂O, H¹⁸O i H¹⁷O w kierunku protogwiazd o dużej masie (rysunek 28) może być wykorzystane do



Rysunek 28. Widma Herschel-HIFI linii para-H₂O 1₁₁-0₀₀ 1113 GHz (po lewej) i 2₀₂-1₁₁ 988 GHz (po prawej) od protogwiazd o małej do dużej masy. Od góry do dołu: protogwiazda o dużej masie W3 IRS5 ($L = 1,5 \times 10^5 L_{\odot}$, $d = 2,0$ kpc),³²³ protogwiazda o średniej masie NGC 7129 FIRS2 (430 L_{\odot} , 1260 pc),³²⁵ oraz protogwiazda o niskiej masie NGC

1333 IRAS2A (20 L_{\odot} , 235 pc).³¹⁷ Zwróć uwagę na złożoność profilu linii i podobieństwa między masami niskimi i wysokimi. Wszystkie widma zostały przesunięte do prędkości centralnej 0 km s⁻¹ (1). Czerwone przesunięcie charakterystyki absorpcji widoczne w widmie 1₍₁₁₎-0₍₀₀₎ w kierunku W3 IRS5 wynika z obecności wody w rozproszonych chmurach na pierwszym planie, natomiast niewielka linia emisyjna po stronie niebieskiej można przypisać przejściu SO₂ 13_{9,5}-12_{8,4}. Przedrukowano za zgodą z ref. 40. Prawa autorskie 2011 Uniwersytet Chicagowski Press.

określić zawartość wody w postaci gazowej w gorących jądrach poprzez linie emisyjne. Dzięki wysokiej rozdzielczości spektralnej HIFI, udział spokojnego jądra można oddzielić od składowej wypływowej i analizować oddzielnie. Ponadto linie H⁽¹⁷⁾O i H⁽²⁾₁₈ mają niską głębokość optyczną, co ułatwia dokładne określenie zawartości wody. W większości modeli zastosowano profil zawartości typu „skokowego”, w którym zawartość wody wzrasta od stałej niskiej wartości w zewnętrznej powłoce (na

rzedu 10⁻⁸) do wysokiej zawartości w regionie ciepłym, jako ilustruje rysunek 26. Stężenia gorących jąder uzyskane na podstawie obserwacji wahają się od wartości tak niskich jak 10⁻⁶ dla niektórych źródeł³²⁹ do oczekiwanych stężeń 10⁻⁴ dla innych źródeł.^{323,330} Niskie stężenia gorących jąder są zaskakujące i nie są jeszcze zrozumiałe. Wymagają one szybkiego mechanizmu niszczenia fazy gazowej, takiego jak fotodysocjacja UV lub promieniowanie rentgenowskie,²²² ale nie wiadomo, czy strumienie są wystarczająco wysokie w tych wewnętrznych, osłoniętych obszarach.

W przypadku protogwiazd o małej masie analiza jest skomplikowana, ponieważ ISO-SWS nie miało czułości pozwalającej na obserwację tych źródeł o niskiej jasności, podczas gdy obserwowane linie Herschel-HIFI są zdominowane przez szerokie emisje z wypływów (rysunki 22 i 28), nawet w przypadku linii izotopologicznych^{315,325}. Kilka linii H¹⁸O i H¹⁷O

w kierunku bogatej chemicznie protogwiazdy o małej masie IRAS 16293-2422 zinterpretowano⁶⁹ jako pochodzące z gorącego jądra o zawartości wody wynoszącej zaledwie 5×10^{-6} . Głębokie integracje wzbudzonej linii H¹⁸O 3-3 ($E/k = 249$ K) w pobliżu 1095 GHz

w kierunku kilku innych źródeł ujawniają wąską cechę, która musi pochodzić z gorącego obszaru rdzenia.³⁵¹ Ponadto linia H¹⁸O 3-2

Tabela 4. Podsumowanie oznaczeń obfitości $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ w wstrząsach^a

źródło	instrument	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (10^{-4})	H_2 z	ref
Orion-KL	ISO-LWS	5		Harwit i in. ³³⁴
Orion-IRc2	ISO-SWS	2–5	model	Wright i in. ³³⁵
Szczyt Orion 1	ISO-SWS	0,2		Gonzalez-Alfonso i in. ³³⁶
Szczyty Orion 1 + 2	ISO-LWS	0,2		Cernicharo i in. ³³⁷
Orion-KL	SWAS	3,5		Melnick i in. ²⁷
Orion-KL	Odin	0,1–1		Olofsson i in. ³³⁸
Orion-KL	Herschel-HIFI	7,4	niskie J CO	Melnick i in. ⁶⁷
kilka	ISO-LWS	0,1–1 (klasa 0)	wysokie J CO	Nisini i in. ³⁵⁵
		<0,1 (klasa 1)	wysokie J CO	Nisini i in. ³⁵⁵
kilka	SWAS	0,001–0,01 ^b	niskie J CO	Franklin i in. ³³⁹
kilka	Odin	0,003–5 ^b	CO o niskim J	Bjerkeli i in. ³⁵⁶
HH 54	ISO-LWS	0,1	wysokie J CO	Liseau i in. ³⁵⁷
HH 54	Herschel-HIFI	0,1 ^b	średnie J CO, H_2	Bjerkeli i in. ³⁵⁸
L1157 B1	Herschel-HIFI	0,008 (LV)	środkowa część J CO	Lefloch i in. ³⁴⁰
		0,8 (HV)		Lefloch i in. ³⁴⁰
L1157 B2/R	Herschel-HIFI/PACS	0,01	ciepły H_2	Vasta i in. ³⁵⁹
L1448 B2/R4	Herschel-HIFI/PACS	0,05–0,1 (HV)	ciepły H_2	Santangelo i in. ³⁶⁰
L1448	Herschel-HIFI/PACS	0,005–0,01	ciepłe H_2	Nisini i in. ³⁴³
VLA1623	Herschel-HIFI	<0,01 ^b	ciepły H_2	Bjerkeli i in. ³⁶¹
Kilka	Herschel-HIFI	0,1 (HV)	niskie J CO	Kristensen i in. ³¹⁵
NGC1333 IRAS4B	Herschel-PACS	1,0	ciepły H_2	Herczeg i in. ⁶⁸
Serpens SMM1	Herschel-PACS	0,4	wysokie J CO	Goicoechea i in. ³⁴¹
L1448 kilka B/R	Herschel-PACS	0,01	ciepłe H_2	Tafalla i in. ³⁴²
NGC 7129 IRS	Herschel-HIFI/PACS	0,2–0,3	wysokie J CO	Johnstone i in. ³²⁴
				Fich i in. ³⁶²
NGC 6334I	Herschel-HIFI	0,4	środkowa J CO	Emprechtinger i in. ³⁶³
DR21(OH)	Herschel-HIFI	0,32 ^c	high-J ¹³ CO	van der Tak i in. ³⁶⁴

^a Niepewności podawane przez autorów wahają się od współczynnika 2 do rzędu wielkości. HV = wysoka prędkość; LV = niska prędkość. W większości przypadków obfitość odnosi się do wypływu w centralnej pozycji źródła. B i R oznaczają niebieskie i czerwone przesunięcia punktów wypływu względem źródła. (^b) Obfitość orto- H_2 o. (^c) Z para- H_2 o przy założeniu orto/para = 3.

($E_u/k = 204$ K) przy 203 GHz zostało zmapowane interferometrycznie w niektórych z tych samych źródeł wykazujących zwartą, wąską emisję.^{33,332} Chociaż określenie gorącej kolumny wodnej jest stosunkowo proste na podstawie takich danych, jeśli linie są optycznie cienkie (jak w przypadku linii 203 GHz, ale nie linii 1095 GHz), obfitość wody jest znacznie bardziej niepewna ze względu na niepewną kolumnę ciepłego H_2 , która z kolei jest związana ze strukturą źródła w skali 100 AU reprezentatywnej dla gorącej rdzeni.⁶⁴ Na podstawie niezależnych danych z C^{18}O 9–8 i 10–9 stwierdzono wysoką zawartość wody wynoszącą kilka $\times 10^{-5}$ – 10^{-4} , przy czym wartości tak niskie jak 10^{-6} – 10^{-5} zostały wyraźnie wykluczone.³³¹

Podsumowując, istnieje wiele dowodów na sublimację lodu wodnego w gorących jądrach, ale określenia obfitości ciepłej wody nadal różnią się nawet o 2 rzędy wielkości. Dlatego też kwestia, czy gorące jądra są generalnie „suche” czy „mokre” z powodu sublimacji lodu, pozostaje otwarta i może się różnić w zależności od źródła.

4.4. Badanie chemii wysokotemperaturowej

Schemat reakcji omówiony w sekcji 3.2 przewiduje, że prawie cały dostępny tlen, który nie jest związany w ziarnach lub CO, jest przekształcany w wodę w wysokich temperaturach.²³²⁽³³³⁾ Obszary astronomiczne, w których można zbadać tę reakcję chemiczną, obejmują wstrząsy związane z wypływami z młodych gwiazd, pozostałości po supernowych rozprzestrzeniające się w środowisku międzygwiazdowym, ciepłe otoczki wokół ewoluujących gwiazd, gorące jądra wokół protogwiazd o dużej masie, wewnętrzne strefy dysków protoplanetarnych oraz jądra galaktyki zewnętrznych.

Oczekiwana zawartość pary wodnej w tych obszarach wynosi $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 \approx (5-6) \times 10^{-4}$ (patrz wyżej), chyba że fotodysocjacja lub reakcje z atomowym H spowodują powrót wody do postaci O i OH (rysunek 16). Jeśli

Cały węgiel nieogniotrawny jest związany w CO, oczekiwany stosunek $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ wynosi około 1,3.

4.4.1. Wstrząsy. Orion. Obszary poddane wstrząsom w Orion-KL stanowią jeden z najlepszych przypadków testowych chemii wysokotemperaturowej ze względu na bogactwo linii obserwowanych w średniej i dalekiej podczerwieni

. Wykorzystując ISO-LWS, Harwit i in.³³⁴ wykryli osiem linii emisyjnych wody w dalekiej podczerwieni, które wskazują na stosunek $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 \approx 5 \times 10^{-4}$, co jest zgodne z większością tleny przekształconego w H_2O . Inne badania ISO dotyczące Oriona oparte na wielu dodatkowych absorpcjach i

Linie emisyjne z SWS i LWS doprowadziły do podobnych wniosków³³⁵ lub wykazały mniejsze stężenie o współczynniku 5–10^{336,337}. Obserwacje linii 1(10)–1(01) 557 GHz za pomocą SWAS i Odin dają obfitość odpowiednio $3,5 \times 10^{(-4)}$ i $10^{(-5)}$ – $10^{(-4)}$.⁽²⁷⁻³³⁸⁾ Różnice mogą wynikać z różnych pozycji

w różnych badaniach (centralne źródło IRc2 w porównaniu z pozycjami wypływu $\sim 30''$ odsuniętymi od IRc2), różnych wiązek obserwacyjnych (od $\sim 20''$ do $>3''$) zawierających szereg elementów fizycznych o niepewnych rozmiarach źródła, różnych gatunków referencyjnych gatunków referencyjnych użytych do obliczenia obfitości (H_2 lub CO), różnych wniosków dotyczących głębokości optycznej linii oraz różnych analiz wzbudzenia z uwzględnieniem lub bez uwzględnienia pompowania radiacyjnego w podczerwieni.

Ostatnio Melnick i in.⁶⁷ zaobserwowali mnóstwo rozdzielonych spektralnie linii H_2O , H_2^{18}O i H_2^{17}O za pomocą Herschel-HIFI (rysunek 8) w celu rozdzielania różnych składników fizycznych

i wywnioskować obfitość $7,4 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-5}$ i

$1,6 \times 10^{-5}$ dla obszaru uderzeniowego („płaskowyż”), gorącego jądra i rozszerzonego

ciepły gaz. Wartość plateau jest zgodna ze znacznym udziałem tlenu wprowadzonego do wody, ale nie całym

. Albo pewna część tlenu jest uwięziona w niezidentyfikowanym materiale ogniotrwałym, albo fotodysocjacja H_2O przez intensywne promieniowanie UV przenikające chmurę Oriona zmniejsza obfitość wody nieco poniżej jej maksymalnej wartości.

Inne wstrząsy. Tabela 4 zawiera (niepełne) podsumowanie obfitości H_2O określonej w wstrząsach związanych z młodymi obiektami gwiazdnymi przy użyciu różnych instrumentów. Wartości wywnioskowane dla źródeł innych niż Orion różnią się o 3 rzędy wielkości, a tylko kilka źródeł jest zgodnych z całkowitym przekształceniem tlenu w wodę. Na podstawie danych SWAS wysunięto sugestie, że tylko niewielka część (<1%) wypływającego gazu przeszła przez wstrząsy wystarczająco silne (tj. gorące, >400 K), aby przekształcić tlen w wodę w trakcie trwania wstrząsu, głównie gaz o dużych prędkościach.⁽³³⁹⁾ Podobny wniosek wyciągnięto na podstawie danych Herschel-

HIFI o znacznie wyższej rozdzielczości przestrzennej³⁴⁰, co sugeruje⁽³¹⁵⁾ że obfitość wody wzrasta wraz z prędkością od 10^{-7} do 10^{-5} .

Jeśli chodzi o Oriona, część problemu związanego z porównaniem wyników wynika z faktu, że różne zespoły stosują różne metody do wywnioskowania kolumny H_2 . Większość badań wykorzystuje linie CO o niskim J ($J_u \leq 3$) jako punkt odniesienia^(315,339), ale skrzydła tych linii śledzą przede wszystkim chłodny (<100 K) gaz otoczenia, a nie ciepły gaz, który obecnie ulega zderzeniom, o temperaturze od kilkuset do kilku tysięcy kelwinów. Jeśli profile linii H_2O porównuje się z profilami CO o wysokim J ($J_u > 10$), nie widać wzrostu zawartości wody

wraz z prędkością i stwierdzono wyższą zawartość wynoszącą kilka $\times 10^{-5}$

(Kristensen, prywatna komunikacja).³ Alternatywnie, porównując

(Kristensen, prywatna komunikacja). Alternatywnie, porównanie z ciepłymi kolumnami H_2 uzyskanymi bezpośrednio z danych Spitzer mid-IR powinno dać wiarygodne wyniki dotyczące obfitości wody. Badania takie wskazują na wysoką obfitość H_2O wynoszącą $\sim 10^{-4}$ w najgłębszych, silnie wygasłych regionach skupionych wokół głęboko osadzonych protogwiazd^(68,341), ale do niższych wartości H_2O wynoszących 10^{-7} – 10^{-6} w miejscach uderzeń oddalonych od protogwiazd^{342–344} [patrz rysunek 22 (po prawej)]. Wydaje się zatem, że istnieją rzeczywiste różnice w obfitości wody (a także CO) w gazie o wysokiej temperaturze w zależności od warunków.

Wyjaśnienie niskiej zawartości H_2O ponownie skupia się na obecności fotonów UV i rodzaju występujących wstrząsów. Ogólnie rzecz biorąc, w obłokach międzygwiazdowych występują dwa rodzaje wstrząsów:⁽³⁴⁵⁾ w wstrząsach typu J następuje nagły skok zmiennych fizycznych (temperatury, gęstości) w miejscu wstrząsu, a temperatury często osiągają wartości wystarczająco wysokie (>4000 K), aby rozdzielić większość cząsteczek, chociaż istnieją również wstrząsy typu J, które nie powodują rozdzielenia cząsteczek. Gaz jest znacznie sprężony w chłodniejszym gazie po wstrząsie. W przypadku wstrząsów typu C jony w prekursorze magnetycznym są w stanie przekazać nadchodzący wstrząs cząstkom neutralnym, dzięki czemu temperatura i gęstość zmieniają się znacznie płynniej w trakcie wstrząsu i nie powodują dysocjacji cząsteczek. W wstrząsach dysocjacyjnych typu J zawartość $H_{(2)}$ o jest niska,⁽³⁴⁶⁾ natomiast w wstrząsach typu C i niedysocjacyjnych wstrząsach typu J jest wysoka.^(333,347) Analiza wzbudzenia $H_{(2)}$ o w kilku punktach wstrząsu oddalonych od protogwiazdy wskazuje, że większość emisji wody pochodzi z gazu, który jest nadciśnieniowy w stosunku do otoczenia o współczynnik $\sim 10^4$, co jest zgodne z wstrząsami typu J.^{342,343} Typowe temperatury gazu emitującego wodę wynoszą około 500 K, a gęstości rzędu 10^7 cm^{-3} , a wnioskowane zawartości wody są rzeczywiście niskie, spadając do 10^{-7} .

Kolejną opcją pozwalającą rozróżnić różne modele jest przyjrzenie się produktom dysocjacji, OH i [O I]. Nierozszczepiające się wstrząsy ciągle przewidują OH/ H_2O $\ll 1$, jeśli fotodysocjacja jest nieistotna. Dane rozdzielone spektralnie dotyczące OH

są nadal rzadkie, ale dla jednej protogwiazdy o dużej masie stwierdzono stosunek OH/ H_2O

> 0,03.³⁴⁸ Na podstawie danych nierozdzielonych spektralnie

protogwiazdy o niskiej masie IRAS4B, OH/ H_2O = 0,2.⁶⁸ Te wysokie współczynniki, w połączeniu z silną emisją z [O I] i powszechnym wykrywaniem OH,^{349–352} również wskazują na obecność

dysonansowych wstrząsów. Z drugiej strony, wysoka zawartość H_2O w pozycji źródła, wraz z wysokim wzbudzeniem CO typu J, wskazuje również na obecność pewnych wstrząsów niedysocjacyjnych.^{341,351} Najprawdopodobniej do wyjaśnienia danych w różnych pozycjach potrzebna jest kombinacja wstrząsów typu J i wstrząsów typu C napromieniowanych promieniowaniem UV. Promieniowanie UV nie musi pochodzić z zewnątrz, z pobliskich jasnych gwiazd, jak w przypadku Oriona, ale może być wytwarzane lokalnie przez szybkie wstrząsy typu J.^(353,354) Jednym z pewnych wniosków płynących z tych badań jest to, że wstrząsy napromieniowane promieniowaniem UV są powszechne w pobliżu protogwiazd i że należy opracować nową generację modeli wstrząsów, aby zinterpretować obserwowane proporcje obfitości.

Alternatywne wyjaśnienia niskiej zawartości H_2O obejmują szybkie zamarzanie na ziarnach w chłodnym gazie po uderzeniu. Dla gęstości 10^6 cm^{-3} skala czasowa wynosi $\sim 10^3$ lat, czyli więcej niż typowe skali czasowej wstrząsu.²³¹ Zatem zamarzanie nie będzie miało znaczenia w wciąż ciepły gaz po uderzeniu zbadany przez dane Herschela. Inne efekty zależne od czasu również mogą odgrywać rolę. Powolne uderzenia typu C o prędkościach $\leq 15 \text{ km s}^{-1}$ osiągają temperatury po uderzeniu wynoszące zaledwie 300–400 K.³³³ Czas potrzebny do przekształcenia całego tlenu w wodę wynosi

> 400 lat w tak niskich temperaturach, dłuższa niż czas ochładzania samego wstrząsu, który wynosi mniej niż 100 lat. W połączeniu z ich nieskutecznością w uwalnianiu lodu wodnego do gazu, powolne wstrząsy mogą mieć niską zawartość wody. Głównym argumentem przeciwko tej opcji jest to, że profile linii wodnej³⁴³ wskazują na wstrząs

prędkości wyższe niż 15 km s^{-1} (rysunki 22 i 28).

Chemia wysokotemperaturowa a rozpylanie lodu. Powyższe

modele wstrząsów wytwarzają wodę poprzez reakcje neutralne w wysokiej temperaturze. Jednak rozpylanie lodu przez cząstki o dużej prędkości w wstrząsach jest inną opcją, dzięki czemu

uwalniając materiał płaszcz lodowego z powrotem do gazu. Modele^{232,365} wskazują, że staje się to skuteczne dla wstrząsów szybszych niż 10 – 15 km s^{-1} . Jedną z możliwości rozróżnienia tych dwóch opcji jest porównanie obserwacji H_2O w wstrząsach z obserwacjami innych

produkty powierzchniowe ziarna. W szczególności wiadomo, że NH_3 i CH_3OH należą również do obfitych składników płaszcz lodowego, z zawartością wynoszącą około 5% i 1–20% w stosunku do lodu H_2O , odpowiednio.²³⁵

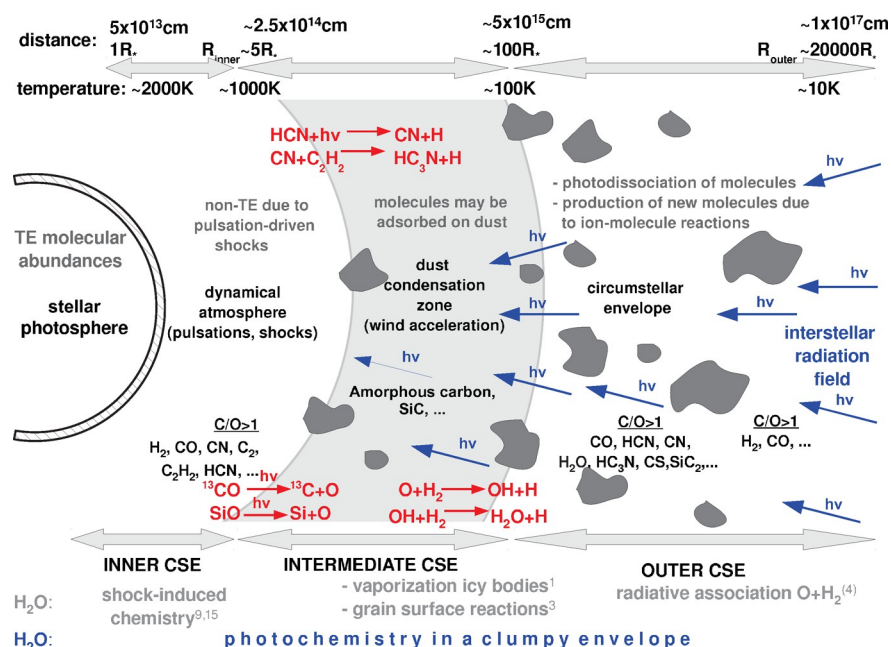
Wysoki stosunek sygnału do szumu Dane z teleskopu Herschel i obserwacji naziemnych wskazują, że w przypadku większości źródeł obserwowane profile emisji NH_3 i/lub CH_3OH nie wykazują szerokich skrzydeł linii widocznych dla linii H_2O , co sugeruje brak tych cząsteczek przy najwyższych prędkościach^{366,367}. Można to interpretować jako brak rozpylania powłoki lodowej. Jednak Viti i in.⁽³⁶⁸⁾ zauważają, że $NH_{(3)}$ i $CH_{(3)}OH$ mogą być faktycznie niszczone przez atomy w o d ó r w gazie o wysokiej temperaturze po lodzie.

rozpylanie, podczas gdy H_2O nie. Wynika to z faktu, że bariera energetyczna niezbędna do zniszczenia H_2O przez atomy H jest znacznie wyższa, ~ 9000 w porównaniu z

~ 5000 i ~ 3000 K odpowiednio dla NH_3 i CH_3OH . Nie można zatem wykluczyć rozpylanie lodowej powłoki nie zostało jeszcze wykluczone. Jeśli ten scenariusz jest prawidłowy, brak NH_3 lub CH_3OH pozwoliłby ograniczyć temperaturę uderzenia. Konieczne są dalsze testy obserwacyjne tego scenariusza.

4.4.2. Pozostałości po supernowych. IC 443 jest prototypowym przykładem gazu o dużej prędkości wyrzuconego przez supernową, który wchodzi w interakcję z ośrodkiem międzygwiazdowym. Chmura molekularna rozciąga się w poprzek pozostałości po supernowej, a w miejscach, gdzie pozostałość styka się z tą chmurą, zszokowany gaz molekularny ujawnia się poprzez szerokie asymetryczne profile linii. Dane SWAS i ISO wskazują na bardzo niską zawartość $H_{(2)}$ o w szoku, $H_{(2)}O/CO = (2 \times$

$10^{-4}) - (3 \times 10^{-3})$ w gazie znajdującym się w dalszej części strumienia.³⁵⁴ Tylko w cieplejszym



Rysunek 29. Schematyczna struktura otoczki ewoluującej gwiazdy bogatej w węgiel. Kilka procesów chemicznych wskazano wraz z typowymi temperaturami i odległościami promieniowymi od gwiazdy (nie w skali). Chemia równowagi termodynamicznej (TE) określa obfitość pierwiastków w atmosferze gwiazdowej; chemia nierównowagi wywołana wstrząsem może zachodzić w wewnętrznej powłoce wiatru; reakcje pył-gaz i jon-cząsteczka zmieniają obfitość pierwiastków w pośredniej strefie wiatru; penetracja promieni kosmicznych i fotonów UV powoduje dysocjacje cząsteczek i inicjuje aktywną fotochemię. Jeśli medium jest zbite, promieniowanie UV może przenikać głębiej (niebieskie strzałki). Różne mechanizmy proponowane jako źródła wody w środowisku bogatym w węgiel są zaznaczone na dole rysunku na szaro w typowych odległościach, w których występują. Przedrukowano za zgodą z ref. 405. Prawa autorskie 2010 Macmillan Publishers Ltd.: Nature.

część uderzenia osiąga stosunek H_2 , $O/CO \approx 0,2$. Jeśli chodzi o uderzenia związane z protogwiazdami, połączenie zamarzania H_2 O w chmurze przed i po uderzeniu (z powolnymi uderzeniami zapobieganie całkowitemu rozpyleniu lodu) i fotodysocjacji H_2 O w gazie po uderzeniu są przywoływane w celu wyjaśnienia niskiej zawartości. Uważa się, że promieniowanie UV jest generowane przez poprzedzające szybkie uderzenie typu J. Dalsze dowody na zwiększone promieniowanie UV pochodzą z wysokiego stosunku C/CO w gazie przed uderzeniem.³⁶⁹ W porównaniu z gęstymi obłokami gwiazdotwórczymi, obłok molekularny napotkany przez IC 443 ma mniejszą gęstość i bardziej przypomina obłok półprzezroczysty. Wyższy stosunek H/H_2 w regionie półprzezroczystym może potencjalnie napędzać reakcje, które przekształcają H_2 O z powrotem w O. Podobnie, zwiększona szybkość jonizacji promieniowania kosmicznego może skutkować wyższym stosunkiem H/H_2 i C/Współczynnik CO w gazie przed uderzeniem.³⁷⁰ Jednak nawet bardzo wysoki współczynnik H/

Stosunek H_2 wynoszący 10 powoduje, że większość tlenu przekształca się w wodę, ponieważ, jak wspomniano powyżej, bariera energetyczna dla reakcji zwrotnej H_2 O + H jest bardzo wysoka (~ 9000 K).³⁵⁴

Podobne wnioski wyciągnięto w odniesieniu do innych pozostałości po supernowych pozostałościach po supernowych oddziałujących z chmurami molekularnymi na podstawie wysokich stosunków OH/ H_2 O.^{371,372}

4.4.3. Galaktyki zewnętrzne. Centralne obszary galaktyki zawierają gęsty i ciepły gaz, co pozwala na badanie składu chemicznego wody w skali kilkuset parseków, w przeciwieństwie do skali subparsekowej w naszej galaktyce. Po wczesnych wykryciach za pomocą ISO^{373,374} obecnie zaobserwowano bogactwo linii wodnych w galaktykach pobliskich ($z < 0,3$) za pomocą wszystkich trzech instrumentów na Herschel.^{291,298,375-381} Linie te są czasami widoczne w emisji, a w innych przypadkach w absorpcji względem jasnego kontinuum jądrowego i powstają na poziomach o E_u/k_B do 650 K. Woda jest obecnie widoczna nawet przy wysokich przesunięciach ku czerwieni do $z = 6,3$ ³⁸² za pomocą teleskopów naziemnych^{16,383-386} (patrz rysunek 2). Jasności linii

Wartości wodoru są wysokie, tylko nieznacznie niższe od wartości CO.

Linie wodne w tych odległych źródłach powstają w wyniku połączenia elementów fizycznych, w tym zwartej okolicy jądra, ale także bardziej rozproszonego gazu (patrz sekcja 4.1), więc aby je rozdzielić, konieczne jest szczegółowe modelowanie. Stwierdzono, że ciepłe i gęste okolice jądra charakteryzują się wysoką zawartością wody rzędu

rzędu 10^{-5} , co jest zgodne z chemią wysokotemperaturową i sublimacji płaszcza ziaren.²⁹¹ W niektórych galaktykach obserwuje się wypływ wody na odległość kilkuset $km\ s^{-1}$, więc wstrząsy również mogą odgrywać pewną rolę.³⁸⁰ Wysokie stosunki OH/ H_2 O rzędu jedności ponownie wskazują na wzmocnioną dysocjację wody; jednak zamiast promieniowania UV, przywołuje się promieniowanie rentgenowskie i/lub promieniowanie kosmiczne.

Wszeloboczne wykrywanie linii wody o wysokim wzbudzeniu, takich jak 3_{21} -3_{12} i 4_{22} $-4_{1(3)}$, zostało zinterpretowane jako sugerujące, że pompowanie przez promieniowanie ciągle dalekiej podczerwieni spowodowane ciepłym pyłem odgrywa

ważną rolę w wzbudzaniu wody w wielu, ale nie wszystkich,³⁸⁰ z tych źródeł.^{381,384}

4.4.4. Gwiazdy ewoluujące. Otoczki bogate w tlen. Gęste i ciepłe otoczki wokół umierających gwiazd (rysunek 1) stanowią kolejne dobre laboratorium do badania chemii wody w wysokich temperaturach. Gwiazdy bogate w tlen mają $[O]/[C] > 1$, więc przy gęstościach do

$10^{13}\ cm^{-3}$ i temperaturach do 1000 K większość tlenu powinna przekształcić się w wodę: ponieważ H_2 O jest termodynamicznie najbardziej stabilną cząsteczką zawierającą tlen po CO, jej obfitość jest zasadniczo określana przez dostępny zapas tlenu pomniejszony o obfitość tlenu związanego w CO. H_2 O i OH są wykrywane od dziesięcioleci w tych źródłach poprzez ich linie masowe w zakresie fal radiowych.³⁸⁷ Dane te doprowadziły do opracowania modeli fotochemicznych otoczki, w których chemia równowagi termicznej dominuje w najbardziej wewnętrznej otoczce, ale reakcje dwucząstkowe i fotodysocjacja spowodowana promieniowaniem UV z pola międzygwiazdowego stają się ważniejsze w zewnętrznej powłoce.³⁸⁰⁻³⁹¹ W późniejszych etapach prowadzących do stadium mgławicy planetarnej pojawiają się asymetrie i dwubiegunowe wypływy

, których morfologia jest badana za pomocą maserów H_2O i OH .³⁹²

Aby określić skład chemiczny wody, należy obserwować linie bez masingu. Za pomocą ISO wykryto bogactwo linii termicznych wody w kierunku ewoluujących gwiazd W Hydrae^{393,394} i VY CMA⁽³⁹⁵⁾, co wskazuje, że woda występuje w dużych ilościach, a emisja pochodzi głównie ze strefy przyspieszenia gęstych wypływów tworzonych przez ciśnienie promieniowania na ziarna pyłu. Obecność OH ilustruje znaczenie fotodysocjacji w większych odległościach od gwiazdy. Model fizyczny otoczki W Hydrae wykorzystano do wywnioskowania, że $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 8 \times 10^{-4}$ w najbardziej wewnętrznych warstwach i 3×10^{-4} przy większych promieniach.³⁹³ Porównywalne

wartości uzyskano w innych badaniach opartych na danych ISO.³⁹⁶⁻³⁹⁸ Alternatywnie, zamiast testować chemię tlenu, obserwacje wody można wykorzystywać do niezależnych szacunków struktury temperatury i szybkości utraty masy.³⁹⁴

Linie spektralnie rozdzielone H_2O i jego izotopów za pomocą Herschel-HIFI stanowią kolejny krok naprzód w modelowaniu chemii wody w tych źródłach. Najlepiej zbadanym dotychczas przypadkiem

jest IK Tau, dla którego uzyskano obfitość orto- $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 5 \times 10^{-5}$ (399) została wyprowadzona.³⁹⁹ Obfitość ta jest zgodna z termodynamiką równowagi równowagi termodynamicznej i nie wymaga innych proponowanych procesów, takich jak chemia nierównowagowa indukowana pulsacjami lub chemia powierzchni ziaren poprzez katalizy Fischera-Tropscha.⁴⁰⁰

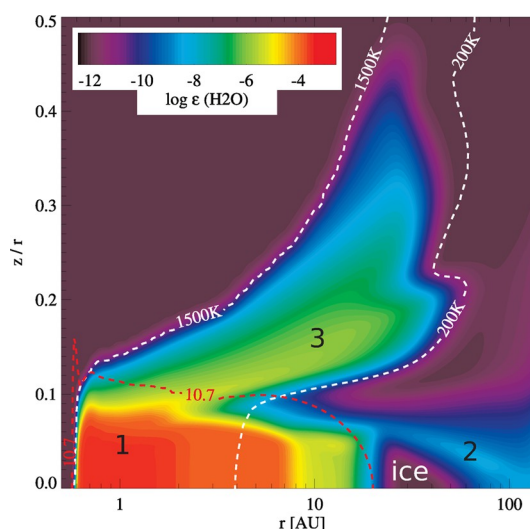
W przypadku gwiazdy χ Cyg, która ma $[\text{C}]/[\text{O}] \approx 1$, za pomocą instrumentu Herschel-HIFI stwierdzono obfitość wody $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 1,1 \times 10^{-5}$, znacznie niższą niż w gwiazdach bogatych w tlen.⁴⁰¹ Oznacząco, że większość tlenu w tym źródle jest związany w CO, a nie w H_2O , oraz że $[\text{C}]/[\text{O}] \leq 0,98$.

Otoczki bogate w węgiel. Nie spodziewano się wykrycia wody w otoczki gwiazd bogatych w węgiel o stosunku $[\text{C}]/[\text{O}] > 1$, ponieważ cały wolny tlen powinien być związany w bardzo stabilnej cząsteczce CO. Wykrycie linii H_2O 557 GHz w kierunku gwiazdy bogatej w węgiel IRC +10216 za pomocą SWAS⁴⁰² (a następnie Odin⁴⁰³) było zatem zaskoczeniem. Spekulowano, że zimna woda mogła powstać w wyniku sublimacji lodowych ciał orbitujących wokół gwiazdy, analogicznie do pasa Kuipera w naszym Układzie Słonecznym.^{402,404} Jednak późniejsze wykrycie przez Herschela wielu linii cieplej wody⁽⁴⁰⁵⁾ w połączeniu z ich profilami liniowymi⁽⁴⁰⁶⁾ przemawia przeciwko sublimacji lodu i sprzyja scenariuszowi, w którym okresowe wstrząsy wysokotemperaturowe⁽⁴⁰⁷⁾ i/lub promieniowanie UV przenikające do skupisk⁽⁴⁰⁵⁾ uwalniają tlen z CO w wewnętrznej powłoce i przekształcają go w wodę (rysunek 29). Wykrycie wody

w gwiazdach bogatych w węgiel jest obecnie powszechne⁴⁰⁸, a wnioskowane zawartości $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ wynoszą od 8×10^{-8} do 2×10^{-6} .

4.4.5. Wewnętrzne dyski protoplanetarne. Kilka wewnętrznych jednostek astronomicznych dysków protoplanetarnych wokół młodych gwiazd charakteryzują się bardzo wysokimi temperaturami (>kilkaset kelwinów) i gęstościami ($>10^{11} \text{ cm}^{-3}$) w pobliżu płaszczyzny środkowej. W tych warunkach chemia jest bliska równowagi termodynamicznej, a większość tlenu zostanie wprowadzony do wody. Ten zbiornik ciepłej wody jest oznaczony jako obszar 1 w badaniu przeprowadzonym przez Woitke i in.⁴⁰⁹ i przedstawiony na rysunku 30. Jak wskazali Bethell i Bergin⁽⁴¹⁰⁾, kolumna wody w górnych warstwach jest tak duża, że optyczna głębokość absorpcji promieniowania UV staje się większa od jedności, dzięki czemu woda może chronić się przed rozkładającym ją promieniowaniem gwiazdowym i osiągać jeszcze większą obfitość na średnich wysokościach.

W nieco większych odległościach (do 30 AU, w zależności od typu gwiazdy) i wyżej w atmosferze dysku chemia nie znajduje się już w równowadze termodynamicznej, ale jest kontrolowana przez procesy dwucząstkowe. W tych górnych warstwach temperatura gazu wynosi



Rysunek 30. Obfitość pary wodnej w stosunku do całkowitej ilości wodoru jako funkcja odległości promieniowej r i względnej wysokości nad płaszczyzną środkową z/r dla dysku wokół gwiazdy typu A ($T = 8600 \text{ K}$). Można wyróżnić trzy obszary o wysoką zawartością H_2O . Regiony 1 i 3 charakteryzują się chemią wysokotemperaturową, podczas gdy obszar 2 leży poza linią lodu i obejmuje fotodesorpcję lodu wodnego (patrz również rysunek 27). Biały

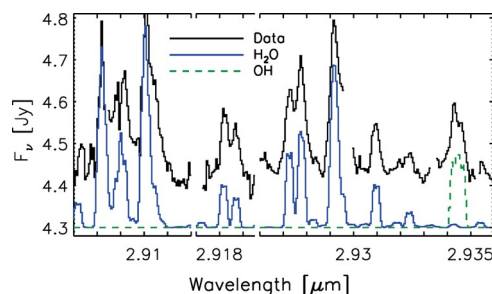
Kontury wskazują temperatury gazu wynoszące 200 i 1500 K, natomiast czerwony kontur pokazuje gęstość $n_{\text{H}} = 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Przedrukowano za zgodą z ref. 409. Prawa autorskie 2009 European Southern

znacznie wyższa niż temperatura pyłu, zazwyczaj wynosząca 300–2000 K. W ten sposób bariery energetyczne dla reakcji neutralnych $\text{O} + \text{H}_2$ i $\text{OH} + \text{H}_2$ są łatwo pokonywane, a H_2O jest szybko wytwarzany⁴¹¹⁻⁴¹³ (obszar 3 na rysunku 30). W

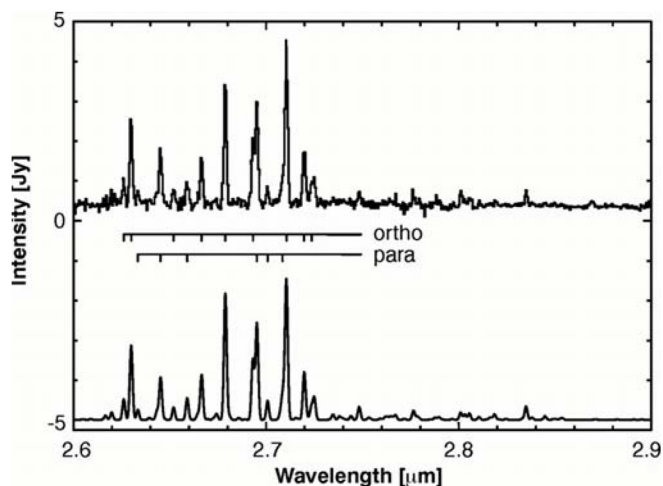
najwyższych warstwach powierzchniowych woda ulega jeszcze szybszemu zniszczeniu przez fotodysocjację i reakcje z atomowym H niż jest wytwarzana, więc na samym szczyście dysku znajduje się niewiele wody. Większość rezeruaru ciepłej wody znajduje się zatem na średnich wysokościach dysku, gdzie jest chroniona przed najintensywniejszym promieniowaniem UV gwiazdy. Rezerwar zimnej wody, obszar 2 na rysunku 30, omówiono w sekcji 4.2.3.

Zbiornik ciepłej wody w wewnętrznych obszarach dysków został wykryty za pomocą Spitzer-IRS dzięki wysoko wzbudzonym liniom czysto rotacyjnym w średniej podczerwieni^{72-74,414,415} (rysunek

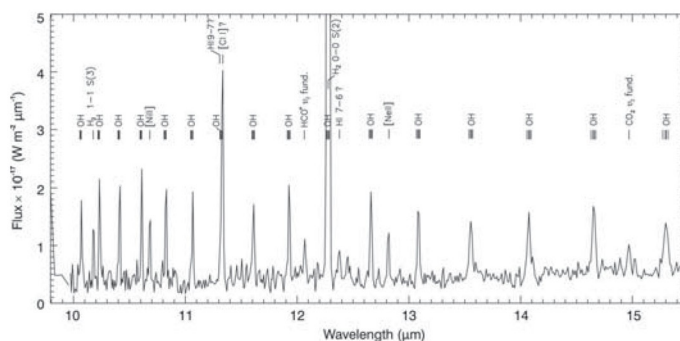
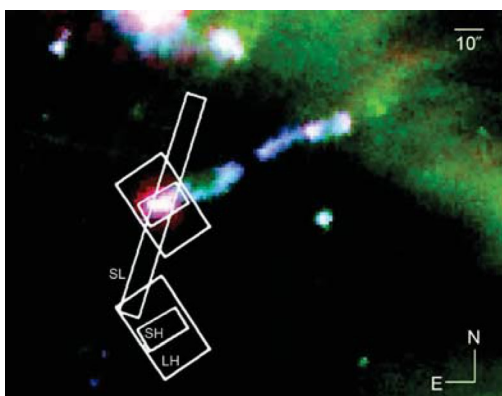
9) oraz za pomocą naziemnych linii wibracyjno-rotacyjnych w bliskiej podczerwieni^{73,416} (rysunek 31). Stosunki obfitości są trudne do wyodrębnienia z obserwacji, ponieważ linie są silnie nasycone, a w przypadku danych Spitzer spektralnie nierozdzielone, ale obfitość



Rysunek 31. Przykład linii wibracyjno-rotacyjnych H_2O obserwowanych za pomocą Keck-NIRSPEC, powstających w zbiorniku ciepłej wody w wewnętrznej AU dysku protoplanetarnego AS 205. Za zgodą ref. 73. Prawa autorskie 2008 American Astronomical Society.



Rysunek 32. (Po lewej) Zdjęcie komety C/1995 O1 Hale-Bopp wykonane 4 kwietnia 1997 r. przez E. Kolmhofera i H. Raaba (www.sternwarte.at) i wykorzystane za ich zgodą. (Po prawej) Linie drgań i rotacji H₂O komety Hale-Bopp obserwowane za pomocą ISO-SWS. Przedrukowano za zgodą z ref. 429. Prawa autorskie 1997 American Association for the Advancement of Science.



Rysunek 33. (Po lewej) Obraz w podczerwieni Spitzer jet HH 211 i luk uderzeniowy z nałożonymi szczelinami spektrometru IRS (niebieski = 3,6 + 4,5 μm, zielony = 8 μm, czerwony = 24 μm). (Po prawej) Widmo HH 211 w obszarze fali uderzeniowej (czerwona końcówka) zarejestrowane przez spektrometr Spitzer-IRS. Linie OH pochodzą z poziomów do $J = 69/2$. Przedrukowano za zgodą z ref. 437 i 438. Prawa autorskie 2008 i 2012 American Astronomical Society.

Wartości współczynnika H₂O/CO ~ 1–10 zostały wyliczone dla promieni emisji wynoszących do kilku jednostek astronomicznych^{415,416}. W ramach niepewności rzędu wielkości, wartości te są zgodne z przewidywaniami modelowymi dla warstw ciepłych (rysunek 30). Dane z teleskopu Spitzer i bliskiej podczerwieni pokazują wyraźną dychotomię między dyskami wokół chłodniejszych gwiazd typu T Tauri ($T. \lesssim 5000$ K), gdzie wykryto H₂O

wykrywa się H₂O, a dyskami wokół gorętszych gwiazd typu A ($T. \sim 8000$ –10 000 K), gdzie zazwyczaj nie jest wykrywany, prawdopodobnie z powodu szybszego

szybszej fotodysocjacji w tym drugim przypadku, powodującej obserwowane OH (rysunek 6).^{74,417}

Obserwacje w zakresie dłuższych fal za pomocą sondy Herschel-PACS pozwalają zbadać gaz znajdujący się dalej w dysku. W niektórych źródłach, głównie wokół gwiazd typu T Tauri^(418,419), ale także w przypadku kilku gwiazd typu A^{420–422}. W połączeniu z danymi dotyczącymi wody o krótszej i dłuższej długości fali (patrz sekcja 4.2.3), obserwacje te można wykorzystać do ograniczenia linii lodu wodnego w dyskach.^{124,418}

Podsumowując, obserwacje szerokiego zakresu źródeł potwierdzają, że woda może być wytwarzana w dużych ilościach poprzez połączenie wysokotemperaturowych procesów chemicznych oraz sublimacji i rozpylania płaszczki lodowej. Jednak wspólnym wnioskiem dla wszystkich tych regionów jest to, że zawartość wody jest niższa niż oczekiwano.

gdyby cały tlen został zamieniony w wodę, o 2–3 rzędy wielkości

rzędu wielkości, a stosunki OH/H₂O są odpowiednio wyższe niż oczekiwano. Wskazuje to, że promieniowanie destrukcyjne (UV, promieniowanie rentgenowskie i/lub promienie kosmiczne) odgrywa znaczącą rolę w ograniczaniu zasobności wody i musi zostać uwzględnione w modelach nowej generacji.

4.5. Testowanie modeli fotodysocjacji

4.5.1. Komety. Komety to niewielkie (o średnicy kilku kilometrów) ciała stałe w zewnętrznej części Układu Słonecznego, składające się z lodu (głównie wody), pyłu i małych cząstek skalnych. Kiedy zbliżają się do Słońca, ciała stałe ulegają ogrzaniu, a lód sublimuje się do postaci gazu, tworząc komę i ogony, które emitują promieniowanie widzialne dzięki fluorescencji małych cząstek (rysunek 32). Promieniowanie słoneczne powoduje również dysocjację cząstek „macierzystych”, które pochodzą z lodu kometarnego, na cząsteczki „potomne”.^{(42) (3) (424)} W szczególności H₂O ulega fotodysocjacji do OH, które z kolei ulega fotodysocjacji do O. Rodnik OH można łatwo zaobserwować dzięki jego 18-centymetrowym przejściom radioaktywnym hiperfinowym/ Δ -podwajającym. Model fotodysocjacji jest następnie wykorzystywany do wnioskowania o pierwotnym H₂O

wskaźnik produkcji w kome komety.^{425–429} Wymaga to dokładnego określenia szybkości fotodysocjacji H₂O i OH przez promieniowanie słoneczne.

Pole promieniowania Słońca ($T. = 5780$ K) osiąga szczyt w zakresie długości fal widzialnych i ma stosunkowo niewiele fotonów w zakresie długości fal UV

, gdzie cząsteczki takie jak H_2O i OH mogą je absorbować i ulegać dysocjacji. Głównym kanałem fotodysocjacji H_2O jest zatem promieniowanie słoneczne Lyman α , które może wzbudzać H_2O do stanu B

stan elektronowy. Jak omówiono w sekcji 3.1.3, proces ten prowadzi do powstania OH w bardzo wysokich poziomach rotacyjnych, a także do pewnego wzbudzenia drgań. Ta „natychmiastowa” emisja wzbudzonego drganiowo i rotacyjnie OH, wytworzonego bezpośrednio w wyniku fotodysocjacji H_2O (w przeciwieństwie do emisji OH pompowanej fluorescencyjnie) została wykryta w kilku kometach.^{430–432} Jeśli tempo produkcji w różnych stanach OH jest dobrze znane, obserwowaną emisję można

skalibrować w celu uzyskania alternatywnej metody określania uwalniania H_2O z jądra komety.^{433,434} Promieniowanie o dłuższej długości fali 1570 Å powoduje fotodysocjację H_2O poprzez stan \tilde{A} i eksperymentalnie stwierdzono, że powoduje on inwersję populacji w OH, z silną preferencją dla zaludnienia górnego stanu podwojenia Λ .⁴³⁵ Jednakże jest mało prawdopodobne, aby mechanizm ten był odpowiedzialny za większość obserwowanej emisji OH w kometach.

4.5.2. Fale uderzeniowe. Innym przykładem natychmiastowej emisji OH

po fotodysocjacji można znaleźć w niektórych obszarach uderzeniowych. Najsilniejsze uderzenia występują na końcu wypływów, gdzie strumień uderza w otaczającą chmurę z prędkością dochodzącą do kilkuset kilometrów na sekundę. W tych tak zwanych falach uderzeniowych temperatura gazu wzrasta do $10^{(5)}$ K, co powoduje dysocjację cząsteczek i jonizację atomów. Gdy gaz się ochładza, jony atomowe ponownie łączą się z elektronami i emitują promieniowanie UV, a konkretnie fotony Lymana α .^{(346) (436)} Te

Fotony rozkładają H_2O wytworzone dalej w strumieniu chłodzącego gazu poprzez stan elektroniczny B, wytwarzając OH o wysokim poziomie wzbudzenia rotacyjnego. Scenariusz ten został potwierdzony przez wykrycie czystych linii rotacyjnych OH do $J = 69/2$ w strumieniu HH 211 przy użyciu Spitzer-IRS^{437,438} (patrz rysunek 33).

Podsumowując, obserwowana dystrybucja produktów OH w poszczególnych stanach nie pozostawia wątpliwości, że w tych regionach zachodzi fotodysocjacja wody przez fotony Lymana α . Jest to piękny przykład szczególnej fizyki molekularnej i astronomii, które wspólnie przyczyniają się do pogłębienia naszej wiedzy o wszechświecie.

4.6. Stosunek orto do para wody

Obserwacje wody w przestrzeni kosmicznej dostarczają również ograniczeń dotyczących stosunku orto/para (OPR) wody w gazie, co z kolei może dostarczyć astronomom informacji na temat warunków, powstawania lub historii termicznej wody w określonych regionach. Alternatywnym sposobem na

OPR można opisać za pomocą „temperatury spinowej”, zdefiniowanej jako temperatura charakteryzująca obserwowaną OPR, gdyby znajdowała się w równowadze termicznej. OPR osiąga wartość zerową w granicy niskiego

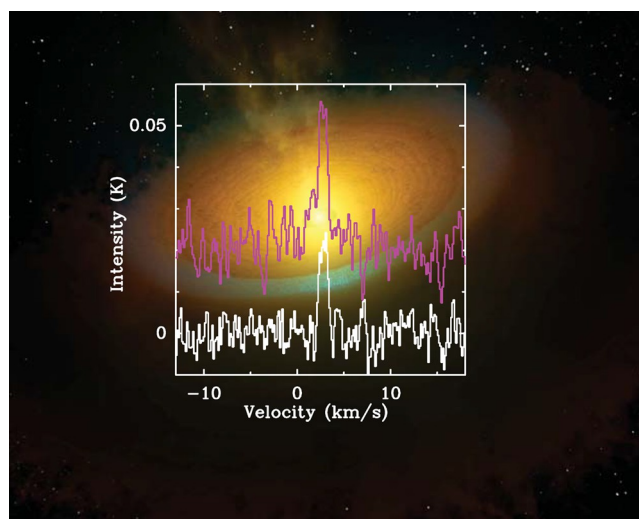
temperaturze 3 w granicach wysokiej temperatury. Dla $T \geq 50$ K równowagowy OPR przekracza 2,95, natomiast dla $T \leq 25$ K OPR można dobrze przybliżyć za pomocą wzoru $9 \exp(-\Delta E/kT) = 9 \exp(-34,2 \text{ K}/T)$, gdzie ΔE jest różnicą energii między stanami rotacyjnymi 1_{01} i 0_{00} .

Wyrażenie to odnosi się konkretnie do fazy gazowej, w której cząsteczka może się swobodnie obracać; zależność między temperaturą a równowagowym OPR może być inna, jeśli cząsteczka ma utrudniony obrót.⁴³⁹

Dokładne pomiary OPR zostały wykonane dla chmur rozproszonych i półprzezroczystych poprzez połączenie obserwacji linii absorpcyjnych optycznie cienkich przejść 557 i 1113 GHz. W badaniu 13 chmur półprzezroczystych obserwowanych za pomocą Herschel-HIFI, Flagey i in. ⁽²⁸⁹⁾ uzyskali średni OPR wynoszący 2,9, bardzo zbliżony do wartości 3 oczekiwanej na podstawie statystyki spinów jądrowych w równowadze termicznej w granicach wysokiej temperatury. Podczas gdy 10 z 13 chmur wykazywało OPR zgodny z 3, jedna miała zmierzone OPR znacznie większe niż trzy ($4,3 \pm 0,2$), a dwie miały OPR

znacznie mniejsze niż 3 ($2,3 \pm 0,1$ i $2,4 \pm 0,2$). Oczekuje się, że chemia cząsteczek jonowych w fazie gazowej da stosunek zbliżony do 3: rekombinacja dysocjacyjna H_3O^+ z elektronami w celu wytworzenia H_2O , dominujący kanał prowadzący do powstania wody w tych chmurach, ma kilka elektronowoltów nadmiarowej energii, a spiny jądrowe powinny być wytwarzane w statystycznym stosunku wysokiej temperatury, chociaż do sprawdzenia tego założenia należy zastosować szczegółowe obliczenia z wykorzystaniem podejścia momentu pędu Oka⁴⁴⁰. Reakcje wymiany $\text{H}(2)_{02}$ z $\text{H}^{(+)}$ mogą dodatkowo przyspieszyć OPR do temperatury kinetycznej, jeśli reakcje te są wystarczająco szybkie w porównaniu z czasem życia chmury.

W przypadku wstrząsów i ewoluujących gwiazd, gdzie linie wodne są widoczne w emisji, trudno jest zmierzyć OPR z taką samą precyzją jak w przypadku chmur półprzezroczystych, mimo że zaobserwowano wiele linii zarówno orto-, jak i para- H_2O . Niemniej jednak wszystkie dotychczasowe analizy ^{(67,68) (329,399)} są zgodne z OPR wynoszącym 3, zgodnie z oczekiwaniami dla gorącej wody. Podobnie dane dotyczące ciepłej wody wykrytej w średniej podczerwieni w wewnętrznych obszarach dysków protoplanetarnych ⁽⁷⁴⁾ są zgodne z OPR = 3. Natomiast współczynnik OPR zimnej wody obserwowanej za pomocą Herschel-HIFI w zewnętrznych obszarach dysków ⁽²⁸⁴⁾ sugeruje OPR < 1 (rysunek 34), chociaż mniejsze obszary emisyjne i odpowiednio większe głębokości optyczne niż zakładano w pierwotnej analizie mogą spowodować, że obserwowane współczynniki będą bliższe 3.



Rysunek 34. Linie emisyjne orto- H_2O ($1-1$ a przy 557 GHz) i

para- H_2O ($1_{11}-0_{00}$ przy 1113 GHz) obserwowane za pomocą Herschel-HIFI w kierunku dysku TW Hya. Linia para- H_2O została przesunięta dla większej przejrzystości.

Zaadaptowano za zezwolenia z ref. 284. Prawa autorskie 2011 American Association for the Advancement of Science. Obraz tła: rysunek dysku TW Hya (źródło: ESA/NASA/JPL-Caltech).

Wreszcie, widma komet w bliskiej podczerwieni, takie jak pokazane na rysunku 32, pozwalają na dokładne określenie OPR. Dotychczas zmierzono kilkanaście komet, a wyznaczone wartości OPR wynoszą od 2,4 do 3. Podsumowanie przedstawiono na rysunku 10 Mummy i Charnleya ⁽⁴⁴¹⁾; wartości OPR odpowiadają temperaturze spinowej

temperatury spinowe wynoszące zaledwie około 20 K. Temperatury te często interpretowane jako miara temperatury, w której powstawały lub kondensowały się cząsteczki na powierzchni ziaren, co potencjalnie pozwala określić miejsce powstania komet w mgławicy słonecznej. Interpretacja ta zakłada jednak, że spiny jądrowe wody osiągają równowagę z temperaturą ziaren dzięki pewnym mechanizmom oraz że OPR pozostaje niezmienny podczas sublimacji.

Założenia te zostały omówione w recenzji autorstwa Hama i Watanabe w niniejszym wydaniu (<http://dx.doi.org/10.1021/cr4000978>) (patrz również Dulieu²⁵¹) i są przedmiotem intensywnej debaty wśród fizyków molekularnych i astronomów. Ostatnie pomiary laboratoryjne cząsteczek wody wyizolowanych w stałych matrycach Ar w temperaturze 4 K, początkowo przygotowanych jako czysty para- H_2 (o_1)⁽⁴⁴²⁾ wykazują termiczną OPR po

podgrzaniu do 260–280 K. Podobnie, badania wody osadzonej z pary wody w temperaturze niskiej temperatury pokazują a termiczne OPR po sublimacji w temperaturze 150 K, nawet jeśli woda jest utrzymywana w temperaturze 8 K przez kilka dni.⁴⁴³ Dane te sugerują, że konwersja spinowa klastrów wodnych i lodu wodnego jest szybka po podgrzaniu, a OPR nie zachowuje historii temperatury formowania.

W zewnętrznych obszarach dysków protoplanetarnych para wodna powstaje w wyniku fotodesorpcji, a nie sublimacji termicznej. W jakim stopniu proces fotodesorpcji zachowuje OPR w lodzie? Jak omówiono w sekcji 3.3.3, istnieją dwa możliwe mechanizmy powstawania wody w wyniku fotodesorpcji, po dysocjacji lodu H_2O na $\text{H} + \text{OH}$: (i) rekombinacja $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ w lodzie, który następnie ma wystarczającą energię do desorpcji, oraz (ii) mechanizm wyrzucania, w którym energetyczny atom H wyrzuca sąsiednią cząsteczkę H_2O w skali pikosekund. W

W opcji i wiązanie $\text{H}-\text{OH}$ zostaje zerwane i ponownie utworzone, więc OPR powinien przyjąć wartość statystyczną 3. W opcji ii żadne wiązanie nie ulega złamane i pierwotny OPR w lodzie powinien zostać zachowany. Względne znaczenie opcji i i ii zależy od monowarstwy lodu i w mniejszym stopniu od temperatury lodu, ale mają one mniej więcej równe znaczenie.²⁵⁹ Tak więc, nawet jeśli OPR wody

w lodzie były niskie, powiedzmy $\leq 0,5$, OPR w fazie gazowej fotodesorbowanego H_2O byłby znacznie wyższy, około 2, ale nadal niższy niż 3.

Podsumowując, procesy molekularne prowadzące do równowagi orto/para oraz skala czasowa tych procesów w odniesieniu do odpowiednich skal czasowych astrofizycznych są nadal słabo poznane. Konieczne są dalsze badania laboratoryjne zarówno procesów fazy gazowej, jak i procesów zachodzących na powierzchni ziaren, które przekształcają spiny jądrowe. Dotychczasowe wyniki wskazują, że temperatury spinów wody mierzone w kometach i dyskach mogą dostarczać astronomom mniej informacji na temat miejsca powstawania wody niż wcześniej sądzono (zob. również dyskusja w Tielens⁽³⁸⁾).

5. UWAGI KOŃCOWE

W niniejszym przeglądzie przedstawiliśmy główne aspekty interdyscyplinarnej nauki, jaką jest astrochemia, na przykładzie jednej stosunkowo niewielkiej, ale ważnej cząsteczki: wody. Woda, cząsteczka o kluczowym znaczeniu dla życia, jakie znamy, występuje w mniejszym lub większym stopniu w prawie wszystkich środowiskach szczegółowo badanych przez astrochemików, zarówno w fazie gazowej, jak i skroplonej. Ponieważ składa się z dwóch najczęściej występujących pierwiastków, H i O , jej powstawanie jest w pewnym stopniu nieuniknione, jednak jej właściwości chemiczne są zróżnicowane w zależności od warunków fizycznych. Rzeczywiście, stwierdzono, że zawartość pary wodnej

jest wysoka, około 10^{-4} w stosunku do

H_2 w ciepłych źródłach, takich jak gęste wstrząsy, bogate w tlen powłokach okółgwiezdowych i wewnętrznych dyskach. Jej obfitość spada do $\sim 10^{-7}$ w rozproszonych chmurach w wyniku fotodysocjacji, a nawet niższe, $\sim 10^{-9}$, w zimnych jądrach i zewnętrznych obszarach dysków protoplanetarnych w wyniku zamarzania. Natomiast lód wodny jest głównym rezerwuarem tlenu w tych ostatnich obszarach, z zawartością wynoszącą 10^{-4} .

Trzy główne zestawy procesów chemicznych, które, jak się uważa, tworzą i niszczą wodę, można zweryfikować na podstawie obserwacji z tych różnych źródeł. W niektórych typach źródeł zgodność między modelami a obserwacjami jest dobra, na poziomie współczynnika 2–3, ale w innych regionach występuje różnica o kilka rzędów wielkości

wielkości. W tych ostatnich przypadkach duża niezgodność może wskazywać na brakujące reakcje chemiczne w modelach, ale może być również spowodowana trudnościami obserwacyjnymi w określeniu obfitości.

Omówienie trzech głównych zestawów procesów chemicznych – reakcji jonowo-cząsteczkowych i reakcji powierzchniowych ziaren w niskiej temperaturze oraz reakcji gazowych w fazie neutralnej w wysokiej temperaturze – oraz ich zastosowania w symulacjach chemicznych powinno dać czytelnikowi zrozumienie roli tych procesów chemicznych. Symulacje takie mogą być wykorzystywane do potwierdzania lub identyfikowania nie tylko procesów chemicznych, ale także warunków fizycznych, jednorodnych lub niejednorodnych, źródeł, w których obserwuje się wodę, oraz ilości promieniowania UV lub promieni kosmicznych, a nawet dostarczają nam informacji na temat historii i/lub losów tych źródeł. W tym sensie chemia pomaga astronomii poprzez spektroskopię i kinetykę chemiczną oraz teorię i eksperymenty, a także znacznie zwiększa naukowe korzyści płynące z dużych inwestycji w teleskopy naziemne i kosmiczne.

W ostatnich dziesięcioleciach poczyniono ogromne postępy w kwantyfikacji procesów molekularnych związanych z wodą, ale nadal istnieje ogromne zapotrzebowanie na podstawowe dane. Przykłady obejmują spektroskopię pary wodnej i jej izotopologów w wysokich temperaturach do wykorzystania w modelach atmosfery egzoplanet i dysków; współczynniki częstotliwości zderzeń dla przejść wibracyjno-rotacyjnych H_2

i dla H_2O z H do wykorzystania w

wewnętrznych dyskach i modeli szoków dysocjacyjnych; niezależna kontrola współczynnika rozgałęzienia dla rekombinacji dysocjacyjnej H_3O^+ do wody w celu porównania chemii chmur rozproszonych; współczynników szybkości reakcji neutralnych w wysokich temperaturach w warstwach powierzchniowych dysków i w warunkach uderzeń; oraz określenia populacji drgań i rotacji OH jako funkcji długości fali po fotodysocjacji H_2O do zastosowań w kometach, dyskach i wstrząsach. Jeśli chodzi o tworzenie się lodu wodnego, główne niepewności przedstawiono na rysunku 17, a bardziej ogólnie rzecz biorąc, konieczne są dalsze prace nad przekształcaniem danych laboratoryjnych danych laboratoryjnych na wielkości, które będą wykorzystywane w modelach gazowo-ziarnistych. Istnieje wyraźna

zależność od długości fali szybkości fotodesorpcji

H_2O i OH z lodu wodnego w celu analizy obserwacji pary wodnej w zimnych jądrach i zewnętrznych obszarach dysków. Ponadto należy określić ilościowo i zrozumieć proces desorpcji chemicznej oraz jego wydajność.

Odbiorcom z kręgu chemików należy zwrócić uwagę, że astronomia pomagała i nadal będzie pomagać chemii w uświadamianiu chemikom, że część standardowego programu nauczania chemii jest nastawiona na warunki ziemskie, a „egzotyczne” cząsteczki (np. kationy gazowe, aniony, trójczłonowe pierścienie itp.) oraz „egzotyczne” procesy chemiczne (np. rekombinacja dysocjacyjna prowadząca do powstania wody, asocjacja radiacyjna), które zazwyczaj nie są badane w laboratoriach chemicznych, mają ogromne znaczenie w całym wszechświecie. W rzeczywistości słowo „egzotyczny” może bardziej odnosić się do naszej planety niż do ośrodka międzygwiazdowego! Podobnie, zaskakujący był brak badań z zakresu fizyki chemicznej dotyczących tworzenia się lodu wodnego, dopóki astronomowie nie rozwinęli dziedziny astrochemii ciała stałego, wykorzystując techniki naukowe dotyczące powierzchni. Znaczna część chemii ziemskiej koncentrowała się na eksperymentach z cienkimi, jednowarstwowymi powierzchniami, często na powierzchniach metalicznych, a nie na grubych warstwach lodu. Wzrost naszej wiedzy na temat kilku z tych fundamentalnych procesów chemicznych wynika przynajmniej częściowo z tego, że chemicy zdali sobie sprawę z ich prawdopodobnego znaczenia dla astronomii, a woda jest tego doskonałym przykładem. Prawdopodobnie pojawi się więcej takich przykładów.

Jeśli chodzi o rolę wody w nowej dziedzinie nauki, jaką jest astrobiologia, astrochemia dostarczyła nam wielu istotnych informacji. Astrobiologia to nauka zajmująca się badaniem pochodzenia, ewolucji, rozmieszczenia i przyszłości życia w

wszczęściwie. Woda jest powszechnie uznawana za warunek konieczny dla powstania życia opartego na węglu, takiego jak na Ziemi. Wiemy, że woda występuje w wielu różnych źródłach, co z pewnością nie pomaga w ograniczeniu lokalizacji, w której mogłoby powstać życie, ale wskazuje, że warunki do życia są powszechne w całym wszechświecie. Wiemy również, że w chłodniejszych regionach, które leżą wzdłuż ewolucyjnej ścieżki formowania się gwiazd i planet (rysunek 1), woda występuje głównie w postaci stałej i prawdopodobnie w tej postaci zostanie włączona do większych obiektów stałych, które ostatecznie powstały z międzygwiazdowych ziaren, takich jak komety i asteroidy.²⁸⁰ Rzeczywiście, oceany na Ziemi prawdopodobnie powstały w wyniku bombardowania kometami i asteroidami, a struktury Układu Słonecznego, takie jak obłok Oorta i pas Kuipera, mogą być powszechne. Równie istotne dla astrobiologii jest niedawne odkrycie obecności wody w postaci gazowej na egzoplanetach (rysunek 3) oraz rozpoczęcie pierwszej generacji symulacji chemicznych tego zjawiska. W końcu będziemy mieli znacznie lepsze zrozumienie śladu wody od atmosfer gwiazdowych, przez rozproszone chmury, gęste chmury, protogwiazdy, dyski protoplanetarne i nowe pokolenia gwiazd i planet, aż po krańce wszechświata. Do tego czasu astrochemia, która w latach 70. XX wieku była jeszcze w powijakach, stanie się pełnoprawną nauką, pomagającą astronomom zrozumieć wszechświat w stopniu nieosiągalnym obecnie.

INFORMACJE O AUTORZE

Autor korespondencyjny

*E-mail: ewine@strw.leidenuniv.nl ; eh2ef@virginia.edu ; neufeld@pha.jhu.edu .

Uwagi

Autorzy oświadczają, że nie mają żadnych konkurencyjnych interesów finansowych.

Biografie



Ewine F. van Dishoeck jest profesorem astrofizyki molekularnej na Uniwersytecie w Leiden w Holandii, gdzie studiowała chemię i uzyskała tytuł doktora astronomii w 1984 r. pod wspólnym kierunkiem Alexandra Dalgarno. Jest również zewnętrznym członkiem naukowym Instytutu Maxa Plancka ds. Fizyki Pozaziemskiej w Garching w Niemczech. Po odbyciu stażu podoktoranckiego i wizytach naukowych na Harvardzie i Princeton, w 1988 roku została mianowana adiunktem w dziedzinie kosmochemii w California Institute for Technology. W 1990 roku powróciła na Uniwersytet w Leiden. Jej grupa badawcza koncentruje się na ewolucji astrochemicznej od chmur do dysków planetarnych w połączeniu z badaniami podstawowych procesów molekularnych. W latach 1992–2007 była dyrektorem Laboratorium Astrofizyki im. Raymonda i Beverly Sacklerów w Obserwatorium w Leiden, w którym symulowane są procesy zachodzące w lodowych powłokach ziaren. Pełni wiele funkcji związanych z polityką naukową na szczeblu krajowym i międzynarodowym, w tym promuje astrochemię poprzez Międzynarodową Astro-

Unii Gospodarczej. Jako liderka kluczowego programu „Woda w obszarach formowania się gwiazd z Herschelem” (WISH) przez ostatnią dekadę skupiała się w swoich badaniach na wodzie (www.strw.leidenuniv.nl/WISH). Miała szczęście pracować z wieloma znakomitymi studentami i doktorantami oraz otrzymać kilka prestiżowych nagród, w tym holenderską nagrodę Spinoza (2000) i nagrodę Holenderskiej Akademii (2012). Jest członkiem Holenderskiej Królewskiej Akademii Nauk, zagranicznym członkiem Amerykańskiej Akademii Nauk oraz zagranicznym członkiem Amerykańskiej Akademii Sztuki i Nauki.



Eric Herbst jest obecnie profesorem chemii na Uniwersytecie Wirginii, gdzie pełni również funkcję honorową w dziedzinie astronomii i fizyki. W 1972 roku uzyskał tytuł doktora na Uniwersytecie Harvarda, pracując pod kierunkiem Williama Klemperera w dziedzinie spektroskopii wiązek molekularnych. Po odbyciu stażu podoktoranckiego na Harvardzie, podczas którego zainteresował się astrochemią, pracował jako stypendysta podoktorancki u Carla Linebergera w dziedzinie fotooddzielania laserowego. Jego pierwszą pracą akademicką było zatrudnienie w College of William and Mary; w 1980 roku przeniósł się na Uniwersytet Duke'a, gdzie rozpoczął swoją pierwszą pracę na Wydziale Fizyki. Jedenaście lat później przeniósł się na Wydział Fizyki Uniwersytetu Stanowego w Ohio, gdzie pozostał przez 20 lat, aż do powrotu na Wydział Chemii Uniwersytetu Wirginii. Jego obecne zainteresowania badawcze koncentrują się na astrochemii, zwłaszcza symulacji procesów chemicznych zachodzących w obłokach międzygwiazdowych, gdy ich fragmenty zapadają się, tworząc nowe gwiazdy i planety. Jest członkiem Królewskiego Towarzystwa Chemicznego (Wielka Brytania), od którego otrzymał nagrodę Centenary Award.



David Neufeld został wprowadzony w astrochemię przez prof. Alexandra Dalgarno, który był jego promotorem pracy doktorskiej na Uniwersytecie Harvarda w latach 1983–1987. Po odbyciu stażu podoktoranckiego na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley, w 1990 roku dołączył do kadry naukowej Uniwersytetu Johna Hopkinsa, gdzie obecnie jest profesorem fizyki i astronomii. Jego zainteresowania badawcze obejmują astrofizykę molekularną, astrochemię, masery astrofizyczne oraz astronomię w podczerwieni i submilimetrowej. Przez ostatnie 25 lat wykazywał szczególne zainteresowanie wszystkim, co dotyczyło astrofizycznej

wodą, którą badał zarówno poprzez badania teoretyczne, jak i obserwacje za pomocą obserwatoriów satelitarnych Hubble, ISO, SWAS, Spitzer i Herschel, do tej pory 62% jego recenzowanych publikacji zawiera słowo „woda” w streszczeniu.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy dziękują wielu kolegom za owocne dyskusje na temat chemii wody i obserwacji. Jesteśmy szczególnie wdzięczni wszystkim fizykom i chemikom, którzy dostarczyli kluczowych danych molekularnych do analizy i interpretacji obserwacji wody w przestrzeni kosmicznej. Magnus Persson i Lars Kristensen zapewnił wsparcie w postaci rysunków, natomiast Adwin Boogert, Qiang Chang, Thanja Lamberts, Gary Melnick i Colette Salyk uprzejmie dostosowali swoje rysunki do potrzeb niniejszego przeglądu. David Hollenbach, Alain Baudry, Javier Goicoechea, Lars Kristensen, Geoff Mathews, Joe Mottram, Amiel Sternberg, Ruud Visser oraz trzej anonimowi recenzenci przekazali szczegółowe uwagi, które przyczyniły się do ulepszenia niniejszego artykułu. E.F.v.D. jest wspierany przez Holenderską Organizację Badań Naukowych (NWO), Holenderską Szkołę Badań Astronomicznych (NOVA), nagrodę profesora Królewskiej Holenderskiej Akademii Sztuki i Nauki (KNAW) oraz grant Unii Europejskiej A-ERC 291141 CHEMPLAN. E.H. dziękuje Narodowej Fundacji Naukowej za wsparcie jego programu w dziedzinie astrochemii oraz NASA za wsparcie poprzez program egzobiologii i biologii ewolucyjnej oraz program naukowy Herschel.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Steigman, G. *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.* 2007, 57, 463.
- (2) Hinshaw, G.; i in. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 2013, 57, 463.
- (3) Planck Collaboration; Ade, P. A. R.; Aghanim, N.; Armitage-Caplan, C.; Arnaud, M.; Ashdown, M.; Atrio-Barandela, F.; Aumont, J.; Baccigalupi, C.; Banday, A. J.; i in. *arXiv e-prints* 1303.5062, 2013.
- (4) Solomon, P. M.; Klemperer, W. *Astrophys. J.* 1972, 178, 389.
- (5) Herbst, E.; Klemperer, W. *Astrophys. J.* 1973, 185, 505.
- (6) van de Hulst, H. C. W. *Molecules in Astrophysics: Probes & Processes*; IAU Symposium 178; van Dishoeck, E. F., red.; Kluwer: Dordrecht; 1996; tom 178; str. 13.
- (7) Allen, M.; Robinson, G. W. *Astrophys. J.* 1977, 212, 396.
- (8) Tielens, A. G. G. M.; Hagen, W. *Astron. Astrophys.* 1982, 114, 245.
- (9) Hollenbach, D.; Kaufman, M. J.; Bergin, E. A.; Melnick, G. J. *Astrophys. J.* 2009, 690, 1497.
- (10) Cernicharo, J.; Crovisier, J. *Space Sci. Rev.* 2005, 119, 29.
- (11) Melnick, G. J. W. *Submillimeter Astrophysics and Technology*; Astronomical Society of the Pacific Conference Series; Lis, D. C., Vaillancourt, J. E., Goldsmith, P. F., Bell, T. A., Scoville, N. Z., Zmuidzinas, J., red.; Astronomical Society of the Pacific: San Francisco; 2009; tom 417; str. 59.
- (12) Bergin, E. A.; van Dishoeck, E. F. *Philos. Trans. R. Soc., A* 2012, 370, 2778.
- (13) Cheung, A. C.; Rank, D. M.; Townes, C. H. *Nature* 1969, 221, 626.
- (14) Miyoshi, M.; Moran, J.; Herrnstein, J.; Greenhill, L.; Nakai, N.; Diamond, P.; Inoue, M. *Nature* 1995, 373, 127.
- (15) Birkby, J. L.; de Kok, R. J.; Brogi, M.; de Mooij, E. J. W.; Schwarz, H.; Albrecht, S.; Snellen, I. A. G. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2013, 436, L35.
- (16) Weiß, A.; i in. *Astrophys. J.* 2013, 767, 88.
- (17) Seager, S.; Deming, D. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 2010, 48, 631.
- (18) Madhusudhan, N.; Seager, S. *Astrophys. J.* 2009, 707, 24.
- (19) Fraser, H. J.; Collings, M. P.; McCoustra, M. R. S.; Williams, D. A. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2001, 327, 1165.
- (20) Gillett, F. C.; Forrest, W. J. *Astrophys. J.* 1973, 179, 483.
- (21) Whittet, D. C. B. *Pył w środowisku galaktycznym*, wydanie drugie; Institute of Physics Publishing: Bristol, 2003.
- (22) Caselli, P.; Ceccarelli, C. *Astron. Astrophys. Rev.* 2012, 20, 56.

- (23) Ceccarelli, C.; Caselli, P.; Bockelée-Morvan, D.; Mousis, O.; Pizzarello, F.; Robert, F.; Semenov, D. W. *Protostars & Planets VI*; Beuther, H., Klessen, R., Dullemond, K., Henning, Th., red.; University of Arizona Press: Tucson, AZ, 2013; złożone do publikacji.
- (24) de Graauw, T.; i in. *Astron. Astrophys.* 1996, 315, L49.
- (25) Clegg, P. E.; i in. *Astron. Astrophys.* 1996, 315, L38.
- (26) van Dishoeck, E. F. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 2004, 42, 119.
- (27) Melnick, G. J.; i in. *Astrophys. J. Lett.* 2000, 539, L77.
- (28) Nordh, H. L.; i in. *Astron. Astrophys.* 2003, 402, L21.
- (29) Pilbratt, G. L.; Riedinger, J. R.; Passvogel, T.; Crone, G.; Doyle, D.; Gageur, U.; Heras, A. M.; Jewell, C.; Metcalfe, L.; Ott, S.; Schmidt, M. *Astron. Astrophys.* 2010, 518, L1.
- (30) de Graauw, T.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 518, L6.
- (31) Poglitsch, A.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 518, L2.
- (32) Cernicharo, J.; Thum, C.; Hein, H.; John, D.; Garcia, P.; Mattioco, F. *Astron. Astrophys.* 1990, 231, L15.
- (33) Jorgensen, J. K.; van Dishoeck, E. F. *Astrophys. J. Lett.* 2010, 710, L82.
- (34) Houck, J. R.; i in. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 2004, 154, 18.
- (35) Young, E. T.; i in. *Astrophys. J. Lett.* 2012, 749, L17.
- (36) Spaans, M.; Neufeld, D.; Lepp, S.; Melnick, G. J.; Stauffer, J. *Astrophys. J.* 1998, 503, 780.
- (37) Tielens, A. G. G. M. *Fizyka i chemia ośrodka międzygwiazdowego*; Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
- (38) Tielens, A. G. G. M. *Rev. Mod. Phys.* 2013, 85, 1021.
- (39) Tielens, A. G. G. M.; Hollenbach, D. *Astrophys. J.* 1985, 291, 722.
- (40) van Dishoeck, E. F.; i in. *Publ. Astron. Soc. Pac.* 2011, 123, 138.
- (41) Mottram, J. C.; Hoare, M. G.; Davies, B.; Lumsden, S. L.; Oudmaijer, R. D.; Urquhart, J. S.; Moore, T. J. T.; Cooper, H. D. B.; Stead, J. J. *Astrophys. J. Lett.* 2011, 730, L33.
- (42) Habing, H. J. *Bull. Astron. Netherlands* 1968, 19, 421.
- (43) Draine, B. T. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 1978, 36, 595.
- (44) Bergin, E. A.; Kaufman, M. J.; Melnick, G. J.; Snell, R. L.; Howe, J. E. *Astrophys. J.* 2003, 582, 830.
- (45) van Dishoeck, E. F.; Jonkheid, B.; van Hemert, M. C. *Faraday Discuss.* 2006, 133, 231.
- (46) van Dishoeck, E. F.; Black, J. H. *Astrophys. J.* 1982, 258, 533.
- (47) Hauschildt, P. H.; Allard, F.; Ferguson, J.; Baron, E.; Alexander, D. R. *Astrophys. J.* 1999, 525, 871.
- (48) Roberge, W. G.; Jones, D.; Lepp, S.; Dalgarno, A. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 1991, 77, 287.
- (49) Rachford, B. L.; i in. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 2009, 180, 125.
- (50) Bohlin, R. C.; Savage, B. D.; Drake, J. F. *Astrophys. J.* 1978, 224, 132.
- (51) Prasad, S. S.; Tarafdar, S. P. *Astrophys. J.* 1983, 267, 603.
- (52) Gredel, R.; Lepp, S.; Dalgarno, A.; Herbst, E. *Astrophys. J.* 1989, 347, 289.
- (53) Shen, C. J.; Greenberg, J. M.; Schutte, W. A.; van Dishoeck, E. F. *Astron. Astrophys.* 2004, 415, 203.
- (54) Bruderer, S.; Doty, S. D.; Benz, A. O. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 2009, 183, 179.
- (55) Pickett, H. M.; Poynter, I. R. L.; Cohen, E. A.; Delitsky, M. L.; Pearson, J. C.; Muller, H. S. P. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 1998, 60, 883.
- (56) Müller, H. S. P.; Thorwirth, S.; Roth, D. A.; Winnewisser, G. *Astron. Astrophys.* 2001, 370, L49.
- (57) Müller, H. S. P.; Schöder, F.; Stutzki, J.; Winnewisser, G. *J. Mol. Struct.* 2005, 742, 215.
- (58) De Lucia, F.; Gordy, W.; Helminger, P.; Cook, R. *Phys. Rev. A* 1972, 5, 487.
- (59) Polyansky, O.; Zobov, N.; Viti, S.; Tennyson, J.; Bernath, P.; Wallace, L. J. *Mol. Spectrosc.* 1997, 186, 422.
- (60) Toth, R. J. *Mol. Spectrosc.* 1999, 194, 28.
- (61) Yu, S.; Pearson, J.; Drouin, B.; Martin-Drumel, M.-A.; Piralí, O.; Vervloet, M.; Coudert, L.; Mueller, H.; Bruenken, S. *J. Mol. Spectrosc.* 2012, 279, 16.
- (62) Coudert, L. H.; Wagner, G.; Birk, M.; Baranov, Y. I.; Lafferty, W. J.; Flaud, J. M. *J. Mol. Spectrosc.* 2008, 251, 339.
- (63) De Lucia, F.; Helminger, P. *J. Mol. Spectrosc.* 1975, 56, 138.

- (64) Steenbeck, G.; Bellet, J. *Comptes Rendus B* 1971, 273, 471.
- (65) Johns, J. *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.* 1985, 2, 1340.
- (66) Guelachvili, G. *J. Opt. Soc. Am.* 1983, 73, 137.
- (67) Melnick, G. J.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L27.
- (68) Herczeg, G. J.; Karska, A.; Bruderer, S.; Kristensen, L. E.; van Dishoeck, E. F.; Jørgensen, J. K.; Visser, R.; Wampfler, S. F.; Bergin, E. A.; Yıldız, U. A.; Pontoppidan, K. M.; Gracia-Carpio, J. *Astron. Astrophys.* 2012, 540, A84.
- (69) Coutens, A.; Vastel, C.; Caux, E.; Ceccarelli, C.; Bottinelli, S.; Wiesenfeld, L.; Faure, A.; Scribano, Y.; Kahane, C. *Astron. Astrophys.* 2012, 539, A132.
- (70) Neill, J. L.; Wang, S.; Bergin, E. A.; Crockett, N. R.; Favre, C.; Plume, R.; Melnick, G. J. *Astrophys. J.* 2013, 770, 142.
- (71) Watson, D. M.; Bohac, C. J.; Hull, C.; Forrest, W. J.; Furlan, E.; Najita, J.; Calvet, N.; D'Alessio, P.; Hartmann, L.; Sargent, B.; Green, J. D.; Kim, K. H.; Houck, J. R. *Nature* 2007, 448, 1026.
- (72) Carr, J. S.; Najita, J. R. *Science* 2008, 319, 1504.
- (73) Salyk, C.; Pontoppidan, K. M.; Blake, G. A.; Lahuis, F.; van Dishoeck, E. F.; Evans, N. J., II *Astrophys. J. Lett.* 2008, 676, L49.
- (74) Pontoppidan, K. M.; Salyk, C.; Blake, G. A.; Meijerink, R.; Carr, J. S.; Najita, J. *Astrophys. J.* 2010, 720, 887.
- (75) Flaud, J.; Camypeyret, C. *J. Mol. Spectrosc.* 1975, 55, 278.
- (76) Camypeyret, C.; Flaud, J. *Mol. Phys.* 1976, 32, 523.
- (77) Rothman, L. S.; i in. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 2009, 110, 533.
- (78) Bruenken, S.; Mueller, H. S. P.; Endres, C.; Lewen, F.; Giesen, T.; Drouin, B.; Pearson, J. C.; Maeder, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 2103.
- (79) Barber, R.; Tennyson, J.; Harris, G.; Tolchenov, R. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2006, 368, 1087.
- (80) Shirin, S.; Polyansky, O.; Zobov, N.; Ovsyannikov, R.; Csaszar, A.; Tennyson, J. *J. Mol. Spectrosc.* 2006, 236, 216.
- (81) Voronin, B. A.; Tennyson, J.; Tolchenov, R. N.; Lugovskoy, A. A.; Yurchenko, S. N. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2010, 402, 492.
- (82) Tennyson, J.; Shine, K. P. *Philos. Trans. R. Soc., A* 2012, 370, 2491.
- (83) Helmich, F. P.; van Dishoeck, E. F.; Black, J. H.; de Graauw, T.; Beintema, D. A.; Heras, A. M.; Lahuis, F.; Morris, P. W.; Valentijn, E. A. *Astron. Astrophys.* 1996, 315, L173.
- (84) Gudipati, M.; Castillo-Rogez, J. (red.) *The Science of Solar System Ices*; Springer: Nowy Jork, 2013.
- (85) D'Hendecourt, L.; Joblin, C.; Jones, A. (red.) *Solid Interstellar Matter: Rewolucja ISO*; Springer: Berlin, 1999.
- (86) Hudgins, D. M.; Sandford, S. A.; Allamandola, L. J.; Tielens, A. G. G. M. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 1993, 86, 713.
- (87) Tielens, A. G. G. M. *Astron. Astrophys.* 1983, 119, 177.
- (88) Smith, R. G.; Sellgren, K.; Tokunaga, A. T. *Astrophys. J.* 1989, 344, 413.
- (89) Jenniskens, P.; Blake, D.; Wilson, M.; Pohorille, A. *Astrophys. J.* 1995, 455, 389.
- (90) Stevenson, K.; Kimmel, G.; Dohnalek, Z.; Smith, R.; Kay, B. *Science* 1999, 283, 1505.
- (91) Kimmel, G.; Stevenson, K.; Dohnalek, Z.; Smith, R.; Kay, B. *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 5284.
- (92) Schutte, W. A. *Astron. Astrophys.* 2002, 386, 1103.
- (93) Jenniskens, P.; Blake, D. *Science* 1994, 265, 753.
- (94) Ehrenfreund, P.; Boogert, A. C. A.; Gerakines, P. A.; Jansen, D. J.; Schutte, W. A.; Tielens, A. G. G. M.; van Dishoeck, E. F. *Astron. Astrophys.* 1996, 315, L341.
- (95) Bouwman, J.; Ludwig, W.; Awad, Z.; Öberg, K. I.; Fuchs, G. W.; van Dishoeck, E. F.; Linnartz, H. *Astron. Astrophys.* 2007, 476, 995.
- (96) Moore, M. H.; Hudson, R. L. *Astrophys. J.* 1992, 401, 353.
- (97) Moore, M. H.; Hudson, R. L. *Astron. Astrophys., Suppl. Ser.* 1994, 103, 45.
- (98) Gibb, E. L.; Whittet, D. C. B.; Boogert, A. C. A.; Tielens, A. G. G. M. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 2004, 151, 35.
- (99) Boogert, A. C. A.; i in. *Astrophys. J.* 2008, 678, 985.
- (100) Boogert, A. C. A.; Tielens, A. G. G. M.; Ceccarelli, C.; Boonman, A. M. S.; van Dishoeck, E. F.; Keane, J. V.; Whittet, D. C. B.; de Graauw, T. *Astron. Astrophys.* 2000, 360, 683.
- (101) Whittet, D. C. B.; Shenoy, S. S.; Bergin, E. A.; Chiar, J. E.; Gerakines, P. A.; Gibb, E. L.; Melnick, G. J.; Neufeld, D. A. *Astrophys. J.* 2007, 655, 332.
- (102) Boogert, A. C. A.; Huard, T. L.; Cook, A. M.; Chiar, J. E.; Knez, C.; Decin, L.; Blake, G. A.; Tielens, A. G. G. M.; van Dishoeck, E. F. *Astrophys. J.* 2011, 729, 92.
- (103) Soifer, B. T.; Willner, S. P.; Rudy, R. J.; Capps, R. W. *Astrophys. J.* 1981, 250, 631.
- (104) Sylvester, R. J.; Kemper, F.; Barlow, M. J.; de Jong, T.; Waters, L. B. F. M.; Tielens, A. G. G. M.; Omont, A. *Astron. Astrophys.* 1999, 352, 587.
- (105) Spoon, H. W. W.; Armus, L.; Cami, J.; Tielens, A. G. G. M.; Chiar, J. E.; Peeters, E.; Keane, J. V.; Charmandaris, V.; Appleton, P. N.; Teplitz, H. I.; Burgdorf, M. J. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 2004, 154, 184.
- (106) Sajina, A.; Spoon, H.; Yan, L.; Imanishi, M.; Fadda, D.; Elitzur, M. *Astrophys. J.* 2009, 703, 270.
- (107) Shimonishi, T.; Onaka, T.; Kato, D.; Sakon, I.; Ita, Y.; Kawamura, A.; Kaneda, H. *Astron. Astrophys.* 2010, 514, A12.
- (108) Bossa, J.-B.; Isokoski, K.; de Valois, M. S.; Linnartz, H. *Astron. Astrophys.* 2012, 545, A82.
- (109) Aitken, D. K.; Smith, C. H.; James, S. D.; Roche, P. F.; Hough, J. H. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 1988, 230, 629.
- (110) Schegerer, A. A.; Wolf, S. *Astron. Astrophys.* 2010, 517, A87.
- (111) Fillion, J.; van Harrevelt, R.; Ruiz, J.; Castillejo, N.; Zanganeh, A.; Lemaire, J.; van Hemert, M.; Rostas, F. J. *Phys. Chem. A* 2001, 105, 11414.
- (112) Yoshino, K.; Esmond, J.; Parkinson, W.; Ito, K.; Matsui, T. *Chem. Phys.* 1996, 211, 387.
- (113) Cheng, B.; Chew, E.; Liu, C.; Bahou, M.; Lee, Y.; Yung, Y.; Gerstell, M. *Geophys. Res. Lett.* 1999, 26, 3657.
- (114) Keller-Rudek, H.; Moortgat, G.; Sander, R.; Sørensen, R. (red.) *MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules*, www.uv-vis-spectral-atlas-mainz.org, 2013.
- (115) Andersson, S.; van Dishoeck, E. F. *Astron. Astrophys.* 2008, 491, 907.
- (116) Andersson, S.; Al-Halabi, A.; Kroes, G.-J.; van Dishoeck, E. F. *J. Chem. Phys.* 2006, 124, 064715.
- (117) Ajello, J. M. *Geophys. Res. Lett.* 1984, 11, 1195.
- (118) Green, S.; Maluendes, S.; McLean, A. D. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 1993, 85, 181.
- (119) Phillips, T. R.; Maluendes, S.; Green, S. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 1996, 107, 467.
- (120) Dubernet, M.; Daniel, F.; Grosjean, A.; Lin, C. Y. *Astron. Astrophys.* 2009, 497, 911.
- (121) Daniel, F.; Dubernet, M.-L.; Grosjean, A. *Astron. Astrophys.* 2011, 536, A76.
- (122) Valiron, P.; Wernli, M.; Faure, A.; Wiesenfeld, L.; Rist, C.; Kedzuch, S.; Noga, J. *J. Chem. Phys.* 2008, 129, 134306.
- (123) Indriolo, N.; Neufeld, D. A.; Seifahrt, A.; Richter, M. J. *Astrophys. J.* 2013, 776, 8.
- (124) Meijerink, R.; Pontoppidan, K. M.; Blake, G. A.; Poelman, D. R.; Dullemond, C. P. *Astrophys. J.* 2009, 704, 1471.
- (125) Faure, A.; Josselin, E. *Astron. Astrophys.* 2008, 492, 257.
- (126) Neufeld, D. A. *Astrophys. J.* 2012, 749, 125.
- (127) Wiesenfeld, L.; Faure, A. *Phys. Rev. A* 2010, 82, 040702.
- (128) Drouin, B.; Wiesenfeld, L. *Phys. Rev. A* 2012, 86, 022705.
- (129) Yang, C.-H.; Sarma, G.; ter Meulen, J. J.; Parker, D. H.; McBane, G. C.; Wiesenfeld, L.; Faure, A.; Scribano, Y.; Feautrier, N. *J. Chem. Phys.* 2010, 122, 131103.
- (130) van der Avoird, A.; Nesbitt, D. J. *J. Chem. Phys.* 2011, 134, 044314.
- (131) van der Avoird, A.; Scribano, Y.; Faure, A.; Weida, M. J.; Fair, J. R.; Nesbitt, D. J. *J. Chem. Phys.* 2012, 399, 28.
- (132) Ziemkiewicz, M. P.; Pluetzer, C.; Nesbitt, D. J.; Scribano, Y.; Faure, A.; van der Avoird, A. *J. Chem. Phys.* 2012, 137, 084301.
- (133) Dick, M.; Drouin, B.; Pearson, J. *Phys. Rev. A* 2010, 81, 022706.
- (134) Daniel, F.; Goicoechea, J. R.; Cernicharo, J.; Dubernet, M.-L.; Faure, A. *Astron. Astrophys.* 2012, 547, A81.

- (135) Crimier, N.; Faure, A.; Ceccarelli, C.; Valiron, P.; Wiesenfeld, L.; Dubernet, M. L. W: *Molecules in Space and Laboratory*; International Astrophysics and Astrochemistry Conference; Lemaire, J. L.; Combes, F., red.; S. Diana: Paryż, 2007.
- (136) Crimier, C.; Faure, A.; Ceccarelli, C.; Valiron, P.; Wiesenfeld, L.; Dubernet, M. L. W: *SF2A-2007: Materiały z dorocznego spotkania Francuskiego Towarzystwa Astronomicznego i Astrofizycznego*; Bouvier, J., Chalabaev, A., Charbonnel, C., red.; 2007; str. 241.
- (137) Grosjean, A.; Dubernet, M.-L.; Ceccarelli, C. *Astron. Astrophys.* 2003, 408, 1197.
- (138) Faure, A.; Crimier, N.; Ceccarelli, C.; Valiron, P.; Wiesenfeld, L.; Dubernet, M. L. *Astron. Astrophys.* 2007, 472, 1029.
- (139) Hollenbach, D.; Elitzur, M.; McKee, C. F. *Astrophys. J.* 2013, 773, 70.
- (140) Dubernet, M.-L.; i in. *Astron. Astrophys.* 2013, 553, A50.
- (141) Schöier, F. L.; van der Tak, F. F. S.; van Dishoeck, E. F.; Black, J. H. *Astron. Astrophys.* 2005, 432, 369.
- (142) Bernes, C. *Astron. Astrophys.* 1979, 73, 67.
- (143) Rybicki, G. B.; Hummer, D. G. *Astron. Astrophys.* 1991, 245, 171.
- (144) Hummer, D. G.; Rybicki, G. B. *Astrophys. J.* 1982, 254, 767.
- (145) Sobolev, V. V. *Moving Envelopes of Stars*; Harvard University Press: Cambridge, 1960.
- (146) Hogerheijde, M. R.; van der Tak, F. F. S. *Astron. Astrophys.* 2000, 362, 697.
- (147) Brinch, C.; Hogerheijde, M. R. *Astron. Astrophys.* 2010, 523, A25.
- (148) van der Tak, F. F. S.; Black, J. H.; Schöier, F. L.; Jansen, D. J.; van Dishoeck, E. F. *Astron. Astrophys.* 2007, 468, 627.
- (149) de Jong, T. *Astron. Astrophys.* 1973, 26, 297.
- (150) Genzel, R. W: *Masers, Molecules, and Mass Outflows in Star Formation Regions*; Haschick, A. D., Moran, J. M., red.; Haystack: Westford, 1986; str. 233.
- (151) Garay, G.; Moran, J. M.; Haschick, A. D. *Astrophys. J.* 1989, 338, 244.
- (152) Neufeld, D. A.; Wu, Y.; Kraus, A.; Menten, K. M.; Tolls, V.; Melnick, G. J.; Nagy, Z. *Astrophys. J.* 2013, 769, 48.
- (153) Neufeld, D. A.; Melnick, G. J. *Astrophys. J.* 1991, 368, 215.
- (154) Alcolea, J.; Menten, K. M. W: *Astrophysical Masers*; Lecture Notes in Physics; Clegg, A. W., Nedoluha, G. E., red.; Springer: Berlin, 1993; tom 412; str. 399.
- (155) Waters, J. W.; Kakar, R. K.; Kuiper, T. B. H.; Roscoe, H. K.; Swanson, P. N.; Rodriguez Kuiper, E. N.; Kerr, A. R.; Thaddeus, P.; Gustincic, J. J. *Astrophys. J.* 1980, 235, 57.
- (156) Menten, K. M.; Melnick, G. J.; Phillips, T. G. *Astrophys. J. Lett.* 1990, 350, L41.
- (157) Menten, K. M.; Melnick, G. J.; Phillips, T. G.; Neufeld, D. A. *Astrophys. J. Lett.* 1990, 363, L27.
- (158) Phillips, T. G.; Kwan, J.; Huggins, P. J. W: *Interstellar Molecules*; Sympozjum IAU; Andrew, B. H., red.; Kluwer: Dordrecht, 1980; tom 87; str. 21.
- (159) Melnick, G. J.; Menten, K. M.; Phillips, T. G.; Hunter, T. *Astrophys. J. Lett.* 1993, 416, L37.
- (160) Menten, K. M.; Lundgren, A.; Belloche, A.; Thorwirth, S.; Reid, M. J. *Astron. Astrophys.* 2008, 477, 185.
- (161) Justtanont, K.; i in. *Astron. Astrophys.* 2012, 537, A144.
- (162) Menten, K. M.; Melnick, G. J. *Astrophys. J. Lett.* 1989, 341, L91.
- (163) Menten, K. M.; Philipp, S. D.; Gus'ten, R.; Alcolea, J.; Polehampton, E. T.; Brünken, S. *Astron. Astrophys.* 2006, 454, L107.
- (164) Walsh, A. J.; i in. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2011, 416, 1764.
- (165) Lo, K. Y. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 2005, 43, 625.
- (166) Surcis, G.; Tarchi, A.; Henkel, C.; Ott, J.; Lovell, J.; Castangia, P. *Astron. Astrophys.* 2009, 502, 529.
- (167) Brunthaler, A.; Henkel, C.; de Blok, W. J. G.; Reid, M. J.; Greenhill, L. J.; Falcke, H. *Astron. Astrophys.* 2006, 457, 109.
- (168) Braatz, J. A.; Reid, M. J.; Humphreys, E. M. L.; Henkel, C.; Condon, J. J.; Lo, K. Y. *Astrophys. J.* 2010, 718, 657.
- (169) Reid, M. J.; Menten, K. M.; Zheng, X. W.; Brunthaler, A.; Xu, Y. *Astrophys. J.* 2009, 705, 1548.
- (170) Wakelam, V.; Smith, I. W. M.; Herbst, E.; Troe, J.; Geppert, W.; Linnartz, H.; Öberg, K.; Roueff, E.; Agundez, M.; Pernot, P.; Cuppen, H. M.; Loison, J. C.; Talbi, D. *Space Sci. Rev.* 2010, 156, 13.
- (171) Steinfeld, J.; Francisco, J.; Hase, W. *Chemiczna kinetyka i dynamika*; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 1999.
- (172) Su, T.; Chesnavich, W. J. *Chem. Phys.* 1982, 76, 5183.
- (173) Maergoiz, A. I.; Nikitin, E. E.; Troe, J. *Int. J. Mass Spectrom.* 2009, 280, 42.
- (174) Woon, D. E.; Herbst, E. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 2009, 185, 273.
- (175) Anicich, V. *Indeks literatury dotyczącej kinetyki reakcji kationów i cząsteczek w fazie gazowej*; publikacja JPL 03-19; JPL: Pasadena, Kalifornia, 2003.
- (176) Smith, I. W. M.; Herbst, E.; Chang, Q. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2004, 350, 323.
- (177) Mitchell, J.; Florescu-Mitchell, A. *Phys. Rep.* 2006, 430, 277.
- (178) Larsson, M.; Orel, A. W: *Dissociative Recombination of Molecular Ions*; Larsson, M., red.; Cambridge Univ. Press: Cambridge, 2008.
- (179) Rimmer, P. B.; Herbst, E.; Morata, O.; Roueff, E. *Astron. Astrophys.* 2012, 537, A7.
- (180) Padovani, M.; Galli, D.; Glassgold, A. E. *Astron. Astrophys.* 2009, 501, 619 (errata 2013, 549, C3)..
- (181) Padovani, M.; Galli, D.; Glassgold, A. E. *Astron. Astrophys.* 2013, 549, C3.
- (182) McCall, B. J.; i in. *Nature* 2003, 422, 500.
- (183) Indriolo, N.; McCall, B. J. *Astrophys. J.* 2012, 745, 91.
- (184) Padovani, M.; Galli, D. W: *Cosmic Rays in Star-Forming Environments*; Advances in Solid State Physics; Torres, D. F., Reimer, O., red.; Springer: Berlin, 2013; tom 34; str. 61.
- (185) Hollenbach, D.; Salpeter, E. E. *Astrophys. J.* 1971, 163, 155.
- (186) Cazaux, S.; Tielens, A. G. G. M. *Astrophys. J.* 2010, 715, 698.
- (187) Katz, N.; Furman, I.; Biham, O.; Pirronello, V.; Vidali, G. *Astrophys. J.* 1999, 522, 305.
- (188) Chang, Q.; Cuppen, H. M.; Herbst, E. *Astron. Astrophys.* 2005, 434, 599.
- (189) Iqbal, W.; Acharyya, K.; Herbst, E. *Astrophys. J.* 2012, 751, 58.
- (190) Cazaux, S.; Tielens, A. G. G. M. *Astrophys. J. Lett.* 2002, 575, L29.
- (191) van Dishoeck, E. F.; Black, J. H. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 1986, 62, 109.
- (192) Cordiner, M. A.; Millar, T. J. *Astrophys. J.* 2009, 697, 68.
- (193) Wakelam, V.; i in. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 2012, 199, 21.
- (194) Herbst, E.; Millar, T. W: *Low Temperatures and Cold Molecules*; Smith, I. W. M., red.; Imperial College: Londyn, 2008; str. 1.
- (195) Gerin, M.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 518, L110.
- (196) Benz, A. O.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L35.
- (197) Bruderer, S.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L44.
- (198) Gupta, H.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L47.
- (199) Wyrowski, F.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L34.
- (200) Wyrowski, F.; Menten, K. M.; Gusten, R.; Belloche, A. *Astron. Astrophys.* 2010, 518, A26.
- (201) Menten, K. M.; Wyrowski, F.; Belloche, A.; Gus'ten, R.; Dedes, L.; Müller, H. S. P. *Astron. Astrophys.* 2011, 525, A77.
- (202) Field, G. B.; Steigman, G. *Astrophys. J.* 1971, 166, 59.
- (203) Spirko, J. A.; Zirbel, J. J.; Hickman, A. P. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2003, 36, 1645.
- (204) Jensen, M. J.; Bilodeau, R. C.; Safvan, C. P.; Seiersen, K.; Andersen, L. H.; Pedersen, H. B.; Heber, O. *Astrophys. J.* 2000, 543, 764.
- (205) Buhr, H.; i in. *Phys. Rev. Lett.* 2010, 105.
- (206) Neau, A.; Al Khalili, A.; Rosen, S.; Le Padellec, A.; Derkatch, A.; Shi, W.; Viktor, L.; Larsson, M.; Semaniak, J.; Thomas, R.; Nagard, M.; Andersson, K.; Danared, H.; af Ugglas, M. J. *Chem. Phys.* 2000, 113, 1762.
- (207) Herd, C. R.; Adams, N. G.; Smith, D. *Astrophys. J.* 1990, 349, 388.
- (208) Okabe, H. *Fotochemia malych cząsteczek*; Wiley: Nowy Jork, 1978.
- (209) van Hemert, M.; van der Avoird, A. *J. Chem. Phys.* 1979, 71, 5310.
- (210) Engel, V.; Schinke, R.; Staemmler, V. *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 129.

- (211) Engel, V.; Staemmler, V.; VanderWal, R.; Crim, F.; Sension, R.; Hudson, B.; Andresen, P.; Hennig, S.; Weide, K.; Schinke, R. *J. Phys. Chem. A* 1992, 96, 3201.
- (212) Schinke, R. *Dynamika fotodysocjacji*; Cambridge University Press: Cambridge, 1993.
- (213) van Harrevelt, R.; van Hemert, M. *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 9453.
- (214) Hwang, D.; Yang, X.; Harich, S.; Lin, J.; Yang, X. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 4123.
- (215) Yang, X.; Hwang, D.; Lin, J.; Ying, X. *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 10597.
- (216) van Harrevelt, R.; van Hemert, M. *J. Chem. Phys.* 2000, 112, 5787.
- (217) Harich, S.; Hwang, D.; Yang, X.; Lin, J.; Yang, X.; Dixon, R. *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 10073.
- (218) van Harrevelt, R.; van Hemert, M.; Schatz, G. *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 11480.
- (219) van Dishoeck, E. F. W. *Rate Coefficients in Astrochemistry*; Astrophysics and Space Science Library; Millar, T. J., Williams, D. A., red.; Springer: Nowy Jork, 1988; tom 146; str. 49–72.
- (220) van Dishoeck, E. F. *Proc. Natl. Acad. Sci., U. S. A.* 2006, 103, 12249.
- (221) Aikawa, Y.; Herbst, E. *Astron. Astrophys.* 1999, 351, 233.
- (222) Stauber, P.; Jørgensen, J. K.; van Dishoeck, E. F.; Doty, S. D.; Benz, A. O. *Astron. Astrophys.* 2006, 453, 555.
- (223) Harada, N.; Herbst, E.; Wakelam, V. *Astrophys. J.* 2010, 721, 1570 (errata 2012, 756, 104)..
- (224) Baulch, D.; Cobos, C.; Cox, R.; Esser, C.; Frank, P.; Just, T.; Kerr, J.; Pilling, M.; Troe, J.; Walker, R.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1992, 21, 411.
- (225) Balakrishnan, N. *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 6346.
- (226) Charnley, S. B. *Astrophys. J.* 1997, 481, 396.
- (227) Javoy, S.; Naudet, V.; Abid, S.; Paillard, C. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2003, 27, 371.
- (228) Atkinson, R.; Baulch, D.; Cox, R.; Crowley, J.; Hampson, R.; Hynes, R. *Atmos. Chem. Phys.* 2004, 4, 1461.
- (229) Sultanov, R.; Balakrishnan, N. *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 11038.
- (230) Han, J.; Chen, X.; Weiner, B. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 332, 243.
- (231) Bergin, E. A.; Neufeld, D. A.; Melnick, G. J. *Astrophys. J.* 1998, 499, 777.
- (232) Draine, B. T.; Roberge, W. G.; Dalgarno, A. *Astrophys. J.* 1983, 264, 485.
- (233) Cuppen, H. M.; Ioppolo, S.; Romanzin, C.; Linnartz, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 12077.
- (234) Lamberts, T.; Cuppen, H. M.; Ioppolo, S.; Linnartz, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 8287.
- (235) Öberg, K. I.; Boogert, A. C. A.; Pontoppidan, K. M.; van den Broek, S.; van Dishoeck, E. F.; Bottinelli, S.; Blake, G. A.; Evans, N. J., II *Astrophys. J.* 2011, 740, 109.
- (236) Oba, Y.; Watanabe, N.; Hama, T.; Kuwahata, K.; Hidaka, H.; Kouchi, A. *Astrophys. J.* 2012, 749, 67.
- (237) Fayolle, E. C.; Öberg, K. I.; Cuppen, H. M.; Visser, R.; Linnartz, H. *Astron. Astrophys.* 2011, 529, A74.
- (238) Buch, V.; Zhang, Q. *Astrophys. J.* 1991, 379, 647.
- (239) Al-Halabi, A.; van Dishoeck, E. F. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2007, 382, 1648.
- (240) Öberg, K. I.; Linnartz, H.; Visser, R.; van Dishoeck, E. F. *Astrophys. J.* 2009, 693, 1209.
- (241) Fayolle, E. C.; Bertin, M.; Romanzin, C.; Michaut, X.; Öberg, K. I.; Linnartz, H.; Fillion, J.-H. *Astrophys. J. Lett.* 2011, 739, L36.
- (242) Dulieu, F.; Congiu, E.; Noble, J.; Baouche, S.; Chaabouni, H.; Moudens, A.; Minissale, M.; Cazaux, S. *Sci. Rep.* 2013, 3, 1338.
- (243) Ioppolo, S.; Cuppen, H. M.; Romanzin, C.; van Dishoeck, E. F.; Linnartz, H. *Astrophys. J.* 2008, 686, 1474.
- (244) Cuppen, H. M.; van Dishoeck, E. F.; Herbst, E.; Tielens, A. G. G. M. *Astron. Astrophys.* 2009, 508, 275.
- (245) Ward, M. D.; Price, S. D. *Astrophys. J.* 2011, 741, 121.
- (246) Ioppolo, S.; Cuppen, H. M.; Romanzin, C.; van Dishoeck, E. F.; Linnartz, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 12065.
- (247) Miyauchi, N.; Hidaka, H.; Chigai, T.; Nagaoka, A.; Watanabe, N.; Kouchi, A. *Chem. Phys. Lett.* 2008, 456, 27.
- (248) Dulieu, F.; Amiaud, L.; Congiu, E.; Fillion, J.; Matar, E.; Momeni, A.; Pirronello, V.; Lemaire, J. L. *Astron. Astrophys.* 2010, 512, A30.
- (249) Romanzin, C.; Ioppolo, S.; Cuppen, H. M.; van Dishoeck, E. F.; Linnartz, H. *J. Chem. Phys.* 2011, 134, 084504.
- (250) Accolla, M.; Congiu, E.; Manico, G.; Dulieu, F.; Chaabouni, H.; Lemaire, J. L.; Pirronello, V. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2013, 429, 3200.
- (251) Dulieu, F. W. *IAU Symposium*; Cernicharo, J., Bachiller, R., red.; Cambridge University Press: Cambridge, 2011; tom 280; str. 405.
- (252) Cuppen, H. M.; Herbst, E. *Astrophys. J.* 2007, 668, 294.
- (253) Du, F.; Parise, B.; Bergman, P. *Astron. Astrophys.* 2012, 538, A91.
- (254) Sandford, S. A.; Allamandola, L. J. *Icarus* 1990, 87, 188.
- (255) Collings, M. P.; McCoustra, M. R. S. W. *Astrochemistry: Recent Successes and Current Challenges*; Sympozjum IAU; Lis, D. C., Blake, G. A., Herbst, E., red.; Cambridge University Press: Cambridge, 2005; tom 231; str. 405.
- (256) Collings, M. P.; Anderson, M. A.; Chen, R.; Dever, J. W.; Viti, S.; Williams, D. A.; McCoustra, M. R. S. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2004, 354, 1133.
- (257) Westley, M. S.; Baragiola, R. A.; Johnson, R. E.; Baratta, G. A. *Nature* 1995, 373, 405.
- (258) Arasa, C.; Andersson, S.; Cuppen, H. M.; van Dishoeck, E. F.; Kroes, G.-J. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 184510.
- (259) Arasa, C.; Andersson, S.; Cuppen, H. M.; van Dishoeck, E. F.; Kroes, G. J. *J. Chem. Phys.* 2011, 134, 164503.
- (260) Koning, J.; Kroes, G. J.; Arasa, C. *J. Chem. Phys.* 2013, 138.
- (261) Arasa, C.; Koning, J.; Kroes, G.; Walsh, C.; van Dishoeck, E. *Astron. Astrophys.* 2013, zglószone.
- (262) Hollenbach, D.; Kaufman, M. J.; Neufeld, D.; Wolfire, M.; Goicoechea, J. R. *Astrophys. J.* 2012, 754, 105.
- (263) Hollenbach, D. J.; Tielens, A. G. G. M. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 1997, 35, 179.
- (264) Aikawa, Y.; van Zadelhoff, G. J.; van Dishoeck, E. F.; Herbst, E. *Astron. Astrophys.* 2002, 386, 622.
- (265) Lee, J.; Bergin, E. A.; Evans, N. J., II *Astrophys. J.* 2004, 617, 360.
- (266) Aikawa, Y.; Wakelam, V.; Garrod, R. T.; Herbst, E. *Astrophys. J.* 2008, 674, 984.
- (267) Visser, R.; van Dishoeck, E. F.; Doty, S. D.; Dullemond, C. P. *Astron. Astrophys.* 2009, 495, 881.
- (268) Aikawa, Y.; Wakelam, V.; Hersant, F.; Garrod, R. T.; Herbst, E. *Astrophys. J.* 2012, 760, 40.
- (269) Wakelam, V.; Herbst, E.; Le Bourlot, J.; Hersant, F.; Selsis, F.; Guilloteau, S. *Astron. Astrophys.* 2010, 517, A21.
- (270) Wakelam, V.; Herbst, E.; Selsis, F. *Astron. Astrophys.* 2006, 451, 551.
- (271) Hasegawa, T. I.; Herbst, E. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 1993, 263, 589.
- (272) Caselli, P.; Hasegawa, T. I.; Herbst, E. *Astrophys. J.* 1998, 495, 309.
- (273) Garrod, R. T. *Astron. Astrophys.* 2008, 491, 239.
- (274) Garrod, R. T.; Vasyunin, A. I.; Semenov, D. A.; Wiebe, D. S.; Henning, T. *Astrophys. J. Lett.* 2009, 700, L43.
- (275) Stantcheva, T.; Shematovich, V. I.; Herbst, E. *Astron. Astrophys.* 2002, 391, 1069.
- (276) Caselli, P.; Stantcheva, T.; Shalabiea, O.; Shematovich, V. I.; Herbst, E. *Planet. Space Sci.* 2002, 50, 1257.
- (277) Du, F.; Parise, B. *Astron. Astrophys.* 2011, 530, A131.
- (278) Chang, Q.; Herbst, E. *Astrophys. J.* 2012, 759, 147.
- (279) Vasyunin, A. I.; Herbst, E. *Astrophys. J.* 2013, 762, 86.
- (280) van Dishoeck, E.; Bergin, E.; Lis, D.; Lunine, J. W. *Protostars & Planets VI*; Beuther, H., Klessen, R., Dullemond, K., Henning, Th., red.; University of Arizona Press: Tucson, AZ, 2013.
- (281) Kristensen, L. E.; van Dishoeck, E. F. *Astron. Nachr.* 2011, 332, 475.
- (282) Nisini, B.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 518, L120.
- (283) Caselli, P.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L29.
- (284) Hogerheijde, M. R.; Bergin, E. A.; Brinch, C.; Cleaves, L. I.; Fogel, J. K. J.; Blake, G. A.; Dominik, C.; Lis, D. C.; Melnick, G.; Neufeld,

- D.; Panić, O.; Pearson, J. C.; Kristensen, L.; Yıldız, U. A.; van Dishoeck, E. F. *Science* 2011, 334, 338.
- (285) Sonnentrucker, P.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L12.
- (286) Monje, R. R.; Emprechtinger, M.; Phillips, T. G.; Lis, D. C.; Goldsmith, P. F.; Bergin, E. A.; Bell, T. A.; Neufeld, D. A.; Sonnentrucker, P. *Astrophys. J. Lett.* 2011, 734, L23.
- (287) Indriolo, N.; Neufeld, D. A.; Seifahrt, A.; Richter, M. J. *Astrophys. J.* 2013, 764, 188.
- (288) Cernicharo, J.; Lim, T.; Cox, P.; Gonzalez-Alfonso, E.; Caux, E.; Swinyard, B. M.; Martin-Pintado, J.; Baluteau, J. P.; Clegg, P. *Astron. Astrophys.* 1997, 323, L25.
- (289) Flagey, N.; Goldsmith, P. F.; Lis, D. C.; Gerin, M.; Neufeld, D.; Sonnentrucker, P.; De Luca, M.; Godard, B.; Goicoechea, J. R.; Monje, R.; Phillips, T. G. *Astrophys. J.* 2013, 762, 11.
- (290) Sonnentrucker, P.; Neufeld, D. A.; Gerin, M.; De Luca, M.; Indriolo, N.; Lis, D. C.; Goicoechea, J. R. *Astrophys. J. Lett.* 2013, 763, L19.
- (291) González-Alfonso, E.; i in. *Astron. Astrophys.* 2012, 541, A4.
- (292) Fischer, J.; Sturm, E.; González-Alfonso, E.; Gracia-Carpio, J.; Hailey-Dunsheath, S.; Poglitsch, A.; Contursi, A.; Lutz, D.; Genzel, R.; Sternberg, A.; Verma, A.; Tacconi, L. *Astron. Astrophys.* 2010, 518, L41.
- (293) Neufeld, D. A.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L5.
- (294) Wiesemeyer, H.; Gus' t e n , R.; Heyminck, S.; Jacobs, K.; Menten, K. M.; Neufeld, D. A.; Requena-Torres, M. A.; Stutzki, J. *Astron. Astrophys.* 2012, 542, L7.
- (295) Roueff, E. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 1996, 279, L37.
- (296) Weselak, T.; Galazutdinov, G.; Beletsky, Y.; Krelowski, J. *Astron. Astrophys.* 2009, 499, 783.
- (297) Weselak, T.; Galazutdinov, G. A.; Beletsky, Y.; Krelowski, J. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2010, 402, 1991.
- (298) González-Alfonso, E.; i in. *Astron. Astrophys.* 2013, 550, A25.
- (299) Habart, E.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 518, L116.
- (300) Goicoechea, J. R.; Joblin, C.; Contursi, A.; Berne, O.; Cernicharo, J.; Gerin, M.; Le Bourlot, J.; Bergin, E. A.; Bell, T. A.; Rollig, M. *Astron. Astrophys.* 2011, 530, L16.
- (301) Sternberg, A.; Dalgarno, A. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 1995, 99, 565.
- (302) Pilleri, P.; Fuente, A.; Cernicharo, J.; Ossenkopf, V.; Berne, O.; Gerin, M.; Pety, J.; Goicoechea, J. R.; Rizzo, J. R.; Montillaud, J.; Gonzalez-Garcia, M.; Joblin, C.; Le Bourlot, J.; Le Petit, F.; Kramer, C. *Astron. Astrophys.* 2012, 544, A110.
- (303) Whittet, D. C. B.; Bode, M. F.; Longmore, A. J.; Adamson, A. J.; McFadzean, A. D.; Aitken, D. K.; Roche, P. F. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 1988, 233, 321.
- (304) Walmsley, C. M. W. *Chemistry and Spectroscopy of Interstellar Molecules*; Bohme, D. K., red.; University of Tokyo Press: Tokio, 1992; str. 267.
- (305) Murakawa, K.; Tamura, M.; Nagata, T. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 2000, 128, 603.
- (306) Pontoppidan, K. M.; van Dishoeck, E. F.; Dartois, E. *Astron. Astrophys.* 2004, 426, 925.
- (307) Lee, H.-H.; Bettens, R. P. A.; Herbst, E. *Astron. Astrophys., Suppl. Ser.* 1996, 119, 111.
- (308) Przybilla, N.; Nieva, M.-F.; Butler, K. *Astrophys. J. Lett.* 2008, 688, L103.
- (309) Whittet, D. C. B. *Astrophys. J.* 2010, 710, 1009.
- (310) Boonman, A. M. S.; Doty, S. D.; van Dishoeck, E. F.; Bergin, E. A.; Melnick, G. J.; Wright, C. M.; Stark, R. *Astron. Astrophys.* 2003, 406, 937.
- (311) Bergin, E. A.; i in. *Astrophys. J. Lett.* 2000, 539, L129.
- (312) Roberts, H.; Herbst, E. *Astron. Astrophys.* 2002, 395, 233.
- (313) Caselli, P.; Keto, E.; Bergin, E. A.; Tafalla, M.; Aikawa, Y.; Douglas, T.; Pagani, L.; Yıldız, U. A.; van der Tak, F. F. S.; Walmsley, C. M.; Codella, C.; Nisini, B.; Kristensen, L. E.; van Dishoeck, E. F. *Astrophys. J. Lett.* 2012, 759, L37.
- (314) Evans, N. J., II *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 1999, 37, 311.
- (315) Kristensen, L. E.; i in. *Astron. Astrophys.* 2012, 542, A8.
- (316) Mottram, J. C.; van Dishoeck, E. F.; Schmalzl, M.; Kristensen, L. E.; Visser, R.; Hogerheijde, M. R.; Bruderer, S. *Astron. Astrophys.* 2013, 558, A126.
- (317) Bergin, E. A.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L33.
- (318) Fogel, J. K. J.; Bethell, T. J.; Bergin, E. A.; Calvet, N.; Semenov, D. *Astrophys. J.* 2011, 726, 29.
- (319) Dominik, C.; Ceccarelli, C.; Hollenbach, D.; Kaufman, M. *Astrophys. J. Lett.* 2005, 635, L85.
- (320) Parise, B.; Bergman, P.; Du, F. *Astron. Astrophys.* 2012, 541, L11.
- (321) Bergman, P.; Parise, B.; Liseau, R.; Larsson, B.; Olofsson, H.; Menten, K. M.; Gusten, R. *Astron. Astrophys.* 2011, 531, L8.
- (322) Charnley, S. B.; Tielens, A. G. G. M.; Millar, T. J. *Astrophys. J. Lett.* 1992, 399, L71.
- (323) Chavarría, L.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L37.
- (324) Johnstone, D.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L41.
- (325) Kristensen, L. E.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L30.
- (326) van Dishoeck, E. F.; Helmich, F. P. *Astron. Astrophys.* 1996, 315, L177.
- (327) van Dishoeck, E. F.; Blake, G. A. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 1998, 36, 317.
- (328) Boonman, A. M. S.; van Dishoeck, E. F. *Astron. Astrophys.* 2003, 403, 1003.
- (329) Emprechtinger, M.; Lis, D. C.; Röllfs, R.; Schilke, P.; Monje, R. R.; Comito, C.; Ceccarelli, C.; Neufeld, D. A.; van der Tak, F. F. S. *Astrophys. J.* 2013, 765, 61.
- (330) Herpin, F.; Chavarría, L.; van der Tak, F.; Wyrowski, F.; van Dishoeck, E. F.; Jacq, T.; Braine, J.; Baudry, A.; Bontemps, S.; Kristensen, L. *Astron. Astrophys.* 2012, 542, A76.
- (331) Visser, R.; Jørgensen, J. K.; Kristensen, L. E.; van Dishoeck, E. F.; Bergin, E. A. *Astrophys. J.* 2013, 769, 19.
- (332) Persson, M. V.; Jørgensen, J. K.; van Dishoeck, E. F. *Astron. Astrophys.* 2012, 541, A39.
- (333) Kaufman, M. J.; Neufeld, D. A. *Astrophys. J.* 1996, 456, 611.
- (334) Harwit, M.; Neufeld, D. A.; Melnick, G. J.; Kaufman, M. J. *Astrophys. J. Lett.* 1998, 497, L105.
- (335) Wright, C. M.; van Dishoeck, E. F.; Black, J. H.; Feuchtgruber, H.; Cernicharo, J.; González-Alfonso, E.; de Graauw, T. *Astron. Astrophys.* 2000, 358, 689.
- (336) González-Alfonso, E.; Wright, C. M.; Cernicharo, J.; Rosenthal, D.; Boonman, A. M. S.; van Dishoeck, E. F. *Astron. Astrophys.* 2002, 386, 1074.
- (337) Cernicharo, J.; Goicoechea, J. R.; Daniel, F.; Lerate, M. R.; Barlow, M. J.; Swinyard, B. M.; van Dishoeck, E. F.; Lim, T. L.; Viti, S.; Yates, J. *Astrophys. J. Lett.* 2006, 649, L33.
- (338) Olofsson, A. O. H.; i in. *Astron. Astrophys.* 2003, 402, L47.
- (339) Franklin, J.; Snell, R. L.; Kaufman, M. J.; Melnick, G. J.; Neufeld, D. A.; Hollenbach, D. J.; Bergin, E. A. *Astrophys. J.* 2008, 674, 1015.
- (340) Lefloch, B.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 518, L113.
- (341) Goicoechea, J. R.; Cernicharo, J.; Karska, A.; Herczeg, G. J.; Polehampton, E. T.; Wampfler, S. F.; Kristensen, L. E.; van Dishoeck, E. F.; Etzaluz, M.; Berne, O.; Visser, R. *Astron. Astrophys.* 2012, 548, A77.
- (342) Tafalla, M.; Liseau, R.; Nisini, B.; Bachiller, R.; Santiago-Garcia, J.; van Dishoeck, E. F.; Kristensen, L. E.; Herczeg, G. J.; Yıldız, U. A. *Astron. Astrophys.* 2013, 551, A116.
- (343) Nisini, B.; i in. *Astron. Astrophys.* 2013, 549, A16.
- (344) Santangelo, G.; Nisini, B.; Antonucci, S.; Codella, C.; Cabrit, S.; Giannini, T.; Herczeg, G.; Liseau, R.; Tafalla, M.; van Dishoeck, E. F. *Astron. Astrophys.* 2013, 557, A22.
- (345) Draine, B. T. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 2003, 41, 241.
- (346) Neufeld, D. A.; Dalgarno, A. *Astrophys. J.* 1989, 340, 869.
- (347) Flower, D. R.; Pineau Des Forêts, G. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2010, 406, 1745.
- (348) Wampfler, S. F.; Bruderer, S.; Kristensen, L. E.; Chavarría, L.; Bergin, E. A.; Benz, A. O.; van Dishoeck, E. F.; Herczeg, G. J.; van der Tak, F. F. S.; Goicoechea, J. R.; Doty, S. D.; Herpin, F. *Astron. Astrophys.* 2011, 531, L16.
- (349) van Kempen, T. A.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 518, L121.
- (350) Wampfler, S. F.; Bruderer, S.; Karska, A.; Herczeg, G. J.; van Dishoeck, E. F.; Kristensen, L. E.; Goicoechea, J. R.; Benz, A. O.; Doty, S. D.; McCoe, C.; Baudry, A.; Giannini, T.; Larsson, B. *Astron. Astrophys.* 2013, 552, A56.
- (351) Karska, A.; i in. *Astron. Astrophys.* 2013, 552, A141.

- (352) Green, J. D.; i in. *Astrophys. J.* 2013, 770, 123.
- (353) Neufeld, D. A.; Dalgarno, A. *Astrophys. J.* 1989, 344, 251.
- (354) Snell, R. L.; Hollenbach, D.; Howe, J. E.; Neufeld, D. A.; Kaufman, M. J.; Melnick, G. J.; Bergin, E. A.; Wang, Z. *Astrophys. J.* 2005, 620, 758.
- (355) Nisini, B.; Giannini, T.; Lorenzetti, D. *Astrophys. J.* 2002, 574, 246.
- (356) Bjerkeli, P.; Liseau, R.; Olberg, M.; Falgarone, E.; Frisk, U.; Hjalmarsen, Å.; Klotz, A.; Larsson, B.; Olofsson, A. O. H.; Olofsson, G.; Ristorcelli, I.; Sandqvist, A. *Astron. Astrophys.* 2009, 507, 1455.
- (357) Liseau, R.; i in. *Astron. Astrophys.* 1996, 315, L181.
- (358) Bjerkeli, P.; Liseau, R.; Nisini, B.; Tafalla, M.; Benedettini, M.; Bergman, P.; Dionatos, O.; Giannini, T.; Herczeg, G.; Justtanont, K.; Larsson, B.; McOey, C.; Olberg, M.; Olofsson, A. O. H. *Astron. Astrophys.* 2011, 533, A80.
- (359) Vasta, M.; Codella, C.; Lorenzani, A.; Santangelo, G.; Nisini, B.; Giannini, T.; Tafalla, M.; Liseau, R.; van Dishoeck, E. F.; Kristensen, L. *Astron. Astrophys.* 2012, 537, A98.
- (360) Santangelo, G.; Nisini, B.; Giannini, T.; Antonucci, S.; Vasta, M.; Codella, C.; Lorenzani, A.; Tafalla, M.; Liseau, R.; van Dishoeck, E. F.; Kristensen, L. *E. Astron. Astrophys.* 2012, 538, A45.
- (361) Bjerkeli, P.; Liseau, R.; Larsson, B.; Rydbeck, G.; Nisini, B.; Tafalla, M.; Antonucci, S.; Benedettini, M.; Bergman, P.; Cabrit, S.; Giannini, T.; Melnick, G.; Neufeld, D.; Santangelo, G.; van Dishoeck, E. *F. Astron. Astrophys.* 2012, 546, A29.
- (362) Fich, M.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 518, L86.
- (363) Emprechtinger, M.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L28.
- (364) van der Tak, F. F. S.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 518, L107.
- (365) Jiménez-Serra, I.; Caselli, P.; Martn-Pintado, J.; Hartquist, T. W. *Astron. Astrophys.* 2008, 482, 549.
- (366) Jiménez-Serra, I.; Martíń -Pintado, J.; Rodríguez-Franco, A.; Martíń , S. *Astrophys. J. Lett.* 2005, 627, L121.
- (367) Codella, C.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 518, L112.
- (368) Viti, S.; Jiménez-Serra, I.; Yates, J. A.; Codella, C.; Vasta, M.; Caselli, P.; Lefloch, B.; Ceccarelli, C. *Astrophys. J. Lett.* 2011, 740, L3.
- (369) Keene, J.; Phillips, T. G.; van Dishoeck, E. F. W. *International Astronomical Union Symposium*; Latter, W. B., Radford, S. J. E., Jewell, P. R., Mangum, J. G., Bally, J., red.; Kluwer: Dordrecht, 1997; tom 170; str. 382–384.
- (370) Indriolo, N.; Blake, G. A.; Goto, M.; Usuda, T.; Oka, T.; Geballe, T. R.; Fields, B. D.; McCall, B. J. *Astrophys. J.* 2010, 724, 1357.
- (371) Reach, W. T.; Rho, J. *Astrophys. J. Lett.* 1998, 507, L93.
- (372) Lockett, P.; Gauthier, E.; Elitzur, M. *Astrophys. J.* 1999, 511, 235.
- (373) González-Alfonso, E.; Smith, H. A.; Fischer, J.; Cernicharo, J. *Astrophys. J.* 2004, 613, 247.
- (374) González-Alfonso, E.; Smith, H. A.; Ashby, M. L. N.; Fischer, J.; Spinoglio, L.; Grundy, T. W. *Astrophys. J.* 2008, 675, 303.
- (375) van der Werf, P. P.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 518, L42.
- (376) Weiß, A.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L1.
- (377) Rangwala, N.; i in. *Astrophys. J.* 2011, 743, 94.
- (378) Spinoglio, L.; i in. *Astrophys. J.* 2012, 758, 108.
- (379) Kamenetzky, J.; i in. *Astrophys. J.* 2012, 753, 70.
- (380) Meijerink, R.; i in. *Astrophys. J. Lett.* 2013, 762, L16.
- (381) Yang, C.; Gao, Y.; Omont, A.; Liu, D.; Isaak, K. G.; Downes, D.; van der Werf, P. P.; Lu, N. *Astrophys. J. Lett.* 2013, 771, L24.
- (382) Riechers, D. A.; i in. *Nature* 2013, 496, 329.
- (383) Omont, A.; i in. *Astron. Astrophys.* 2011, 530, L3.
- (384) van der Werf, P. P.; Berciano Alba, A.; Spaans, M.; Loenen, A. F.; Meijerink, R.; Riechers, D. A.; Cox, P.; Weiß, A.; Walter, F. *Astrophys. J. Lett.* 2011, 741, L38.
- (385) Combes, F.; i in. *Astron. Astrophys.* 2012, 538, L4.
- (386) Omont, A.; i in. *Astron. Astrophys.* 2013, 551, A115.
- (387) Habing, H. J. *Astron. Astrophys. Rev.* 1996, 7, 97.
- (388) Goldreich, P.; Scoville, N. *Astrophys. J.* 1976, 205, 144.
- (389) Glassgold, A. E. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 1996, 34, 241.
- (390) Justtanont, K.; Skinner, C. J.; Tielens, A. G. G. M. *Astrophys. J.* 1994, 435, 852.
- (391) Willacy, K.; Millar, T. J. *Astron. Astrophys.* 1997, 324, 237.
- (392) Amiri, N.; Vlemmings, W.; van Langevelde, H. J. *Astron. Astrophys.* 2011, 532, A149.
- (393) Barlow, M. J.; i in. *Astron. Astrophys.* 1996, 315, L241.
- (394) Neufeld, D. A.; Chen, W.; Melnick, G. J.; de Graauw, T.; Feuchtgruber, H.; Haser, L.; Lutz, D.; Harwit, M. *Astron. Astrophys.* 1996, 315, L237.
- (395) Neufeld, D. A.; Feuchtgruber, H.; Harwit, M.; Melnick, G. J. *Astrophys. J. Lett.* 1999, 517, L147.
- (396) Justtanont, K.; Bergman, P.; Larsson, B.; Olofsson, H.; Schöier, F. L.; Frisk, U.; Hasegawa, T.; Hjalmarsen, Å.; Kwok, S.; Olberg, M.; Sandqvist, A.; Volk, K.; Elitzur, M. *Astron. Astrophys.* 2005, 439, 627.
- (397) Maercker, M.; Schöier, F. L.; Olofsson, H.; Bergman, P.; Ramstedt, S. *Astron. Astrophys.* 2008, 479, 779.
- (398) Maercker, M.; Schöier, F. L.; Olofsson, H.; Bergman, P.; Frisk, U.; Hjalmarsen, Å.; Justtanont, K.; Kwok, S.; Larsson, B.; Olberg, M.; Sandqvist, A. *Astron. Astrophys.* 2009, 494, 243.
- (399) Decin, L.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L4.
- (400) Willacy, K. *Astrophys. J. Lett.* 2004, 600, L87.
- (401) Justtanont, K.; i in. *Astron. Astrophys.* 2010, 521, L6.
- (402) Melnick, G. J.; Neufeld, D. A.; Ford, K. E. S.; Hollenbach, D. J.; Ashby, M. L. N. *Nature* 2001, 412, 160.
- (403) Hasegawa, T. I.; Kwok, S.; Koning, N.; Volk, K.; Justtanont, K.; Olofsson, H.; Schöier, F. L.; Sandqvist, A.; Hjalmarsen, Å.; Olberg, M.; Winnberg, A.; Nyman, L.-Å.; Frisk, U. *Astrophys. J.* 2006, 637, 791.
- (404) Saavik Ford, K. E.; Neufeld, D. A. *Astrophys. J. Lett.* 2001, 557, L113.
- (405) Decin, L.; i in. *Nature* 2010, 467, 64.
- (406) Neufeld, D. A.; González-Alfonso, E.; Melnick, G. J.; Szczerba, R.; Schmidt, M.; Decin, L.; de Koter, A.; Schöier, F.; Cernicharo, J. *Astrophys. J. Lett.* 2011, 727, L28.
- (407) Cherchneff, I. *Astron. Astrophys.* 2011, 526, L11.
- (408) Neufeld, D. A.; i in. *Astrophys. J. Lett.* 2011, 727, L29.
- (409) Woitke, P.; Thi, W.-F.; Kamp, I.; Hogerheijde, M. R. *Astron. Astrophys.* 2009, 501, L5.
- (410) Bethell, T.; Bergin, E. *Science* 2009, 326, 1675.
- (411) Thi, W.-F.; Bik, A. *Astron. Astrophys.* 2005, 438, 557.
- (412) Woitke, P.; Kamp, I.; Thi, W.-F. *Astron. Astrophys.* 2009, 501, 383.
- (413) Glassgold, A. E.; Meijerink, R.; Najita, J. R. *Astrophys. J.* 2009, 701, 142.
- (414) Pontoppidan, K. M.; Salyk, C.; Blake, G. A.; Kauf, H. U. *Astrophys. J. Lett.* 2010, 722, L173.
- (415) Salyk, C.; Pontoppidan, K. M.; Blake, G. A.; Najita, J. R.; Carr, J. S. *Astrophys. J.* 2011, 731, 130.
- (416) Mandell, A. M.; Bast, J.; van Dishoeck, E. F.; Blake, G. A.; Salyk, C.; Mumma, M. J.; Villanueva, G. *Astrophys. J.* 2012, 747, 92.
- (417) Fedele, D.; Pascucci, I.; Brittain, S.; Kamp, I.; Woitke, P.; Williams, J. P.; Dent, W. R. F.; Thi, W.-F. *Astrophys. J.* 2011, 732, 106.
- (418) Zhang, K.; Pontoppidan, K. M.; Salyk, C.; Blake, G. A. *Astrophys. J.* 2013, 766, 82.
- (419) Rivière-Marichalar, P.; Ménard, F.; Thi, W. F.; Kamp, I.; Montesinos, B.; Meeus, G.; Woitke, P.; Howard, C.; Sandell, G.; Podio, L.; Dent, W. R. F.; Mendiguta, I.; Pinte, C.; White, G. J.; Barrado, D. *Astron. Astrophys.* 2012, 538, L3.
- (420) Fedele, D.; Bruderer, S.; van Dishoeck, E. F.; Herczeg, G. J.; Evans, N. J.; Bouwman, J.; Henning, T.; Green, J. *Astron. Astrophys.* 2012, 544, L9.
- (421) Meeus, G.; i in. *Astron. Astrophys.* 2012, 544, A78.
- (422) Fedele, D.; Bruderer, S.; van Dishoeck, E. F.; Carr, J.; Herczeg, G. J.; Salyk, C.; Evans, N. J.; Bouwman, J.; Meeus, G.; Henning, T.; Green, J.; Najita, J. R.; Guedel, M. *Astron. Astrophys.* 2013, 559, A77.
- (423) Whipple, F. L. *Astrophys. J.* 1951, 113, 464.
- (424) Haser, L. *Bull. Soc. R. Liège* 1957, 43, 740.
- (425) Bockelée-Morvan, D.; Crovisier, J.; Mumma, M. J.; Weaver, H. A. W. *Comets II*; Festou, M. C., Keller, H. U., Weaver, H. A., red.; University of Arizona Press: Tucson, AZ, 2004; str. 391.
- (426) Festou, M. C. *Astron. Astrophys.* 1981, 95, 69.
- (427) Crovisier, J. *Astron. Astrophys.* 1989, 213, 459.

- (428) Mumma, M. J.; Weissman, P. R.; Stern, S. A. W: *Protostars and Planets III*; Levy, E. H., Lunine, J. I., red.; University of Arizona Press: Tucson, AZ, 1993; str. 1177.
- (429) Crovisier, J.; Leech, K.; Bockelee-Morvan, D.; Brooke, T. Y.; Hanner, M. S.; Altieri, B.; Keller, H. U.; Lellouch, E. *Science* 1997, 275, 1904.
- (430) Brooke, T. Y.; Sellgren, K.; Smith, R. G. *Astrophys. J.* 1996, 459, 209.
- (431) Magee-Sauer, K.; Mumma, M. J.; DiSanti, M. A.; Dello Russo, N. *J. Geophys. Res.* 2002, 107, 5095.
- (432) Gibb, E. L.; Mumma, M. J.; dello Russo, N.; Disanti, M. A.; Magee-Sauer, K. *Icarus* 2003, 165, 391.
- (433) Bonev, B. P.; Mumma, M. J.; Dello Russo, N.; Gibb, E. L.; DiSanti, M. A.; Magee-Sauer, K. *Astrophys. J.* 2004, 615, 1048.
- (434) Bonev, B. P.; Mumma, M. J. *Astrophys. J.* 2006, 653, 788.
- (435) Andresen, P.; Ondrey, G. S.; Titze, B. *Phys. Rev. Lett.* 1983, 50, 486.
- (436) Raymond, J. C. *Astrophys. J., Suppl. Ser.* 1979, 39, 1.
- (437) Tappe, A.; Lada, C. J.; Black, J. H.; Muench, A. A. *Astrophys. J. Lett.* 2008, 680, L117.
- (438) Tappe, A.; Forbrich, J.; Martin, S.; Yuan, Y.; Lada, C. J. *Astrophys. J.* 2012, 751, 9.
- (439) Buntkowsky, G.; Limbach, H. H.; Walaszek, B.; Adamczyk, A.; Xu, Y.; Breitzke, H.; Schweitzer, A.; Gutmann, T.; Waechtler, M.; Frydel, J.; Elnmler, T.; Amadeu, N.; Tietze, D.; Chaudret, B. Z. *Phys. Chem.* 2008, 222, 1049.
- (440) Oka, T. *J. Mol. Spectrosc.* 2004, 228, 635.
- (441) Mumma, M. J.; Charnley, S. B. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 2011, 49, 471.
- (442) Sliter, R.; Gish, M.; Vilesov, A. F. *J. Phys. Chem. A* 2011, 115, 9682.
- (443) Hama, T.; Watanabe, N.; Kouchi, A.; Yokoyama, M. *Astrophys. J. Lett.* 2011, 738, L15.