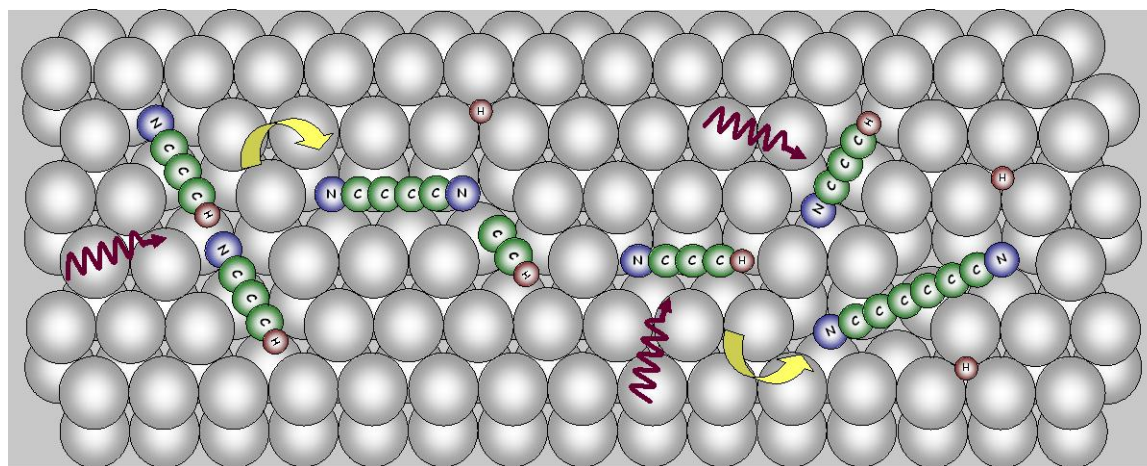


Badania prowadzone w Zespole Astrochemii Laboratoryjnej dotyczą chemii szczególnej – związanej z ośrodkiem międzygwiazdowym. W gigantycznych obłokach gazowych, którymi usiana jest Galaktyka, wykryto dotychczas ok. 170 związków chemicznych. Wśród nich uderzająco powszechne są struktury oparte na szkieletcie węglowym z wiązaniami wielokrotnymi, np. cyjanopoliacetyleny $H-(CC)_n-CN$ ($n=1-5$), metylocyanoacetylen $H_3C-C\equiv C-C\equiv N$ lub cyjanek allenylu $H_2C=C=CH-C\equiv N$. Astrochemiczne znaczenie takich cząsteczek nie ogranicza się do środowisk między- lub wokółgwiazdowych – może również obejmować ciała Układu Słonecznego, w szczególności komety, Tytana (satelita Saturna) lub Trytona (satelita Neptuna).

Interpretacja danych astrospektroskopowych wymaga wcześniejszych pomiarów laboratoryjnych. Jest jednak paradoksem, że cząsteczki stanowiące obiekt zainteresowania astrochemii – a więc te najbardziej rozpowszechnione w Galaktyce, a przypuszczalnie także w całym Wszechświecie – są często nietrwałe i/lub trudne do syntezy standardowymi metodami chemicznymi. Nasze obecne badania koncentrują się wokół: 1) szczegółowych pomiarów spektroskopowych molekuł wykrytych już w Kosmosie; 2) przewidywania właściwości cząsteczek “nowych”, tj. jak dotąd nieznanymi, a przy tym potencjalnie międzygwiazdowych (gdy to możliwe, staramy się takie cząsteczki syntetyzować i badać w laboratorium); 3) poszukiwania dróg i mechanizmów syntezy chemicznej w warunkach międzygwiazdowych; 4) analizowania widm astronomicznych.

Cyjanoacetylen ($H-C\equiv C-C\equiv N$), związek wykrywany w gęstych obłokach gazu międzygwiazdowego i w niektórych otoczkach wokółgwiazdowych, jest archetypem dla całej rodziny cyjanopoliacetylenów oraz dla szeregu pochodnych izomerów, wolnych rodników i jonów. Promieniowanie mikrofalowe emitowane przez dwa izomery HC_3N – izonitryl $HCCNC$ oraz iminę $HNCCC$ – radioastronomowie wykryli we wczesnych latach 90. Warto zauważyć, że metody radioastronomiczne, oparte na spektroskopii czysto rotacyjnej, zawodzą w odniesieniu do cząsteczek o wysokiej symetrii (niepolarnych). Alternatywna technika detekcji cząsteczek wieloatomowych, wykorzystująca zakres podczerwieni, jest wolna od tego ograniczenia i wykazała już swoją astrochemiczną przydatność m.in. poprzez odkrycia międzygwiazdowego acetylenu, poliacyetylenów lub benzenu.



Rysunek 1. Fotoliza UV zestalonego neonu, argonu, kryptonu lub ksenonu dotowanego cyjanoacetylenem (HC_3N) prowadzi do syntezy dłuższych łańcuchów – HC_5N , C_4N_2 i C_6N_2 – wykrywanych poprzez silną niskotemperaturową fosforescencję. [Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 16780]

Widma absorpcji podczerwieni $HCCNC$ i $HNCCC$ obserwowaliśmy po uzyskaniu tych cząsteczek jako produktów fotolizy cyjanoacetyleny rozproszonego w zestalonym argonie, w temp. ok. 10 stopni Kelvina. Równolegle powstawały też inne ciekawe produkty, w szczególności wysokoenergetyczny izomer $HCNCC$ (o nietypowej strukturze elektronowej) oraz anion C_3N^- – w koincydencji z odkryciem pierwszych anionów, (w tym C_3N^-) w Kosmosie. Analogiczne badania doprowadziły m.in. do zidentyfikowania przez nas co

najmniej 3 izomerów oraz anionu C_5N^- jako produktów fotolizy cząsteczki większej – cyjanodiacytenu (HC_3N). Godnym odnotowania wynikiem było odkrycie procesów sprzęgania cząsteczek cyjanoacetylenu –

prowadzącego, w warunkach kriogenicznych, do syntezy dicyjanoacetyleny, cyjanodiacytenu oraz dicyjanodiacytenu, czyli do wzrostu łańcucha węglowego (Rysunek 1).

Zamrożone gazy szlachetne wielokrotnie udowodniały swoją przydatność jako uniwersalne środowisko fotosyntezy oraz izolacji nietrwałych indywiduów chemicznych. Najczęściej nie korzystamy z tego medium z zamiarem symulacji procesów zachodzących w środowiskach astrochemicznych, lecz raczej w celu badania spektroskopii i chemii egzotycznych, niestabilnych fotoproduktów. Zaletą zestalonych gazów szlachetnych jest nie tylko ich chemiczna inertność, lecz także szerokokresowa przezroczystość dla promieniowania elektromagnetycznego: od dalekiej podczerwieni do próżniowego ultrafioletu. Większość wykonywanych przez nas doświadczeń polega na ultrafioletowej fotolizie odpowiednio dobranych cząsteczek-prekursorów pułapkowanych w sieci krystalicznej gazu szlachetnego. Alternatywnie, mieszanina gazu szlachetnego z gazowym prekursorem może być poddawana rozładowaniom elektrycznym tuż przed jej wymrożeniem – co poszerza (lecz i komplikuje) zbiór otrzymywanych produktów (Rysunek 2). Inną możliwością jest korzystanie z matryc nie-inertnych (np. zestalonego parawodoru, wody, tlenku węgla lub metanu) – w celu częściowego naśladowania rzeczywistej, stymulowanej promieniowaniem ewolucji lodów międzygwiazdowych.

Nasze badania teoretyczne, prowadzone metodami chemii kwantowej, mają charakter komplementarny w stosunku do prac doświadczalnych. Jednym z kierunków jest tu poszukiwanie prostych, a zarazem dotychczas nie obserwowanych chemicznych połączeń podstawowych pierwiastków, które mogłyby wydajnie powstawać w środowiskach astrochemicznych. Badania te zaowocowały między innymi opisaniem cząsteczki $CCCNCN$ (która najpierw została przez nas przewidziana, a później wykryta eksperymentalnie) oraz wskazaniem możliwych dróg międzygwiazdowej syntezy cyjanowinylidenu $CC(H)CN$, który na razie nie został zidentyfikowany ani w pomiarach laboratoryjnych, ani na drodze obserwacji astronomicznych. Jednym z aktualnych kierunków prac teoretycznych jest opis syntezy międzygwiazdowych cząsteczek $HNCS$ and $NCSH$.



Rysunek 2. Krypton dotowany cyjanoacetylenem, poddany rozładowaniom elektrycznym i zestalony w temperaturze 8 stopni Kelvina. Niebieska luminescencja pochodzi głównie od cząsteczek C_6N_2 oraz C_3N^- powstających w następstwie dysocjacji HC_3N . [Ann. Centre Sci. APS, 9 (2010) 35]