

Astrochemie

IV. Reaktionskinetik

H.-P. GAIL

Institut für Theoretische Astrophysik, Heidelberg

WS 2010/11

Teil IV. Kinetik der chemischen Reaktionen

Dieser Teil befaßt sich mit der Kinetik der Molekülbildung in zirkumstellaren Hüllen und im interstellaren Medium. Die mikroskopischen Prozesse, die für die Bildung von Molekülen oder für ihre Zerstörung verantwortlich sind, laufen dort unter Bedingungen ab, die weit von einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand entfernt sind. Die Kinetik der Molekülbildung in solchen Nichtgleichgewichtszuständen ist ein wesentlich komplexeres Problem als die Frage nach der chemischen Zusammensetzung in einem gasförmigen Gemisch verschiedener Elemente im thermodynamischen Gleichgewicht, wie sie sich beispielsweise bei dem Problem stellt, die chemische Zusammensetzung in einer Sternatmosphäre zu ermitteln.

Kinetik der chemischen Reaktionen

Die Gründe, warum in vielen kosmischen Objekten kein chemischer Gleichgewichtszustand erreicht werden kann, sind hauptsächlich folgende:

- Die Dichten sind außerordentlich gering. Die Zeitskalen für das Fortschreiten einer chemischen Reaktion nehmen mit abnehmender Teilchendichte n im Prinzip proportional zu n^{-2} zu. Die allgemeinen Bedingungen, unter denen eine Reaktion abläuft (Temperatur, Dichte, ...), ändern sich dann oft erheblich, ehe Reaktionen vollständig ablaufen, sodaß nie das Gleichgewicht erreicht wird. Im Extremfall ist die Lebensdauer des Objektes kleiner als die zur Einstellung eines Gleichgewichts erforderliche Zeit.
- Es ist ionisierende Strahlung vorhanden, die von heißen Sternen stammt, oder von radioaktiven Kernen in Materie, welche die Produkte kürzlich abgelaufener Prozesse der Elementsynthese enthält. Auch die kosmische Strahlung sorgt in vielen Objekten für eine ständige schwache Ionisation der Materie. Durch Ionisation werden immer wieder Moleküle aufgebrochen und die Häufigkeit des Vorkommens von Molekülen wird dann stärker durch Ionisations- und Neutralisierungsprozesse als durch deren chemische Eigenschaften bestimmt.

Kinetik der chemischen Reaktionen

Dadurch kommt die Frage ins Spiel, wie schnell die Prozesse ablaufen, die zur Molekülbildung und letztlich zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes führen, oder durch welche die Moleküle wieder zerstört werden. Daraus ergibt sich automatisch die Frage, welche Prozesse im Detail bei chemischen Reaktionen ablaufen.

Solche Fragen sind bei thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen ohne Belang, da man sich dort nur dafür interessiert, welcher Zustand im statistischen Gleichgewicht der wahrscheinlichste ist. Auf welchem Wege man dort hin gelangt, darüber sagt die statistische Mechanik nichts aus.

Zur Aufklärung der chemischen Zusammensetzung eines Gases in einem Zustand, der vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand abweicht, müssen dann explizit alle möglichen Reaktionspfade, die zur Bildung von Molekülen führen können, betrachtet werden.

Kinetik der chemischen Reaktionen

Es ist ohne weiteres klar, daß die Häufigkeit eines bestimmten Moleküls letztlich nur durch den Prozeß bestimmt wird, welcher unter allen möglichen Reaktionspfaden, die zu diesem Molekül führen, unter den gegebenen äußeren Bedingungen von Druck, Temperatur, ionisierender Strahlung etc. am schnellsten durchlaufen wird, da dieser gegenüber den konkurrierenden, langsameren Reaktionsketten gewinnt, aber welcher Reaktionspfad dies im konkreten Fall ist, läßt sich nur durch Untersuchung sämtlicher überhaupt möglicher Reaktionspfade herausfinden. Ebenso ist ohne weiteres klar, daß diese Untersuchung kaum jemals in voller Allgemeinheit möglich ist.

Wir beschränken uns auf einige wichtige Grundtatsachen und einige wenige Reaktionsmechanismen, die in der Chemie kosmischer Objekte besonders wichtig sind.

4.1 Bildungsprozesse für zweiatomige Moleküle

Wir beginnen mit dem Problem der Bildung eines zweiatomigen Moleküls aus den freien Atomen. Dies ist der notwendige, erste Schritt, der der Bildung aller, auch der komplexesten, Moleküle vorausgehen muß, und wie wir sehen werden, ist dies zugleich auch der schwierigste Schritt, weil es nur wenige Prozesse gibt, die dies leisten.

4.1.1 Assoziation von Atomen zu Molekülen

Wir betrachten also die Bildung eines Moleküls AB aus den beiden freien Atomen A und B



Voraussetzung für die Bildung eines Moleküls ist die Existenz eines gebundenen Zustands, in dem die Gesamtenergie des System aus den beiden Kernen von A und B mitsamt ihren Elektronen energetisch tiefer liegt als der Zustand aus zwei weit separierten, freien Atomen. Das ist üblicherweise der Fall, wenn die Distanz zwischen den Kernen von A und B nicht so klein wird, daß sich die Elektronenhüllen stark zu überlappen beginnen. Bei kleinen Distanzen kommt es zu einer starken Abstoßung durch die elektrostatische Wechselwirkung der überlappenden Elektronenhüllen. Man erhält qualitativ den in Abb. 4.1 gezeigten Verlauf des Wechselwirkungspotentials zwischen A und B in Abhängigkeit vom Kernabstand r_{AB} . In dem resultierenden Potentialtopf, in dem das Gesamtsystem gebunden ist, existieren Schwingungszustände des Systems aus den beiden Kernen mitsamt ihrer Elektronenhülle.

Assoziation von Atomen zu Molekülen

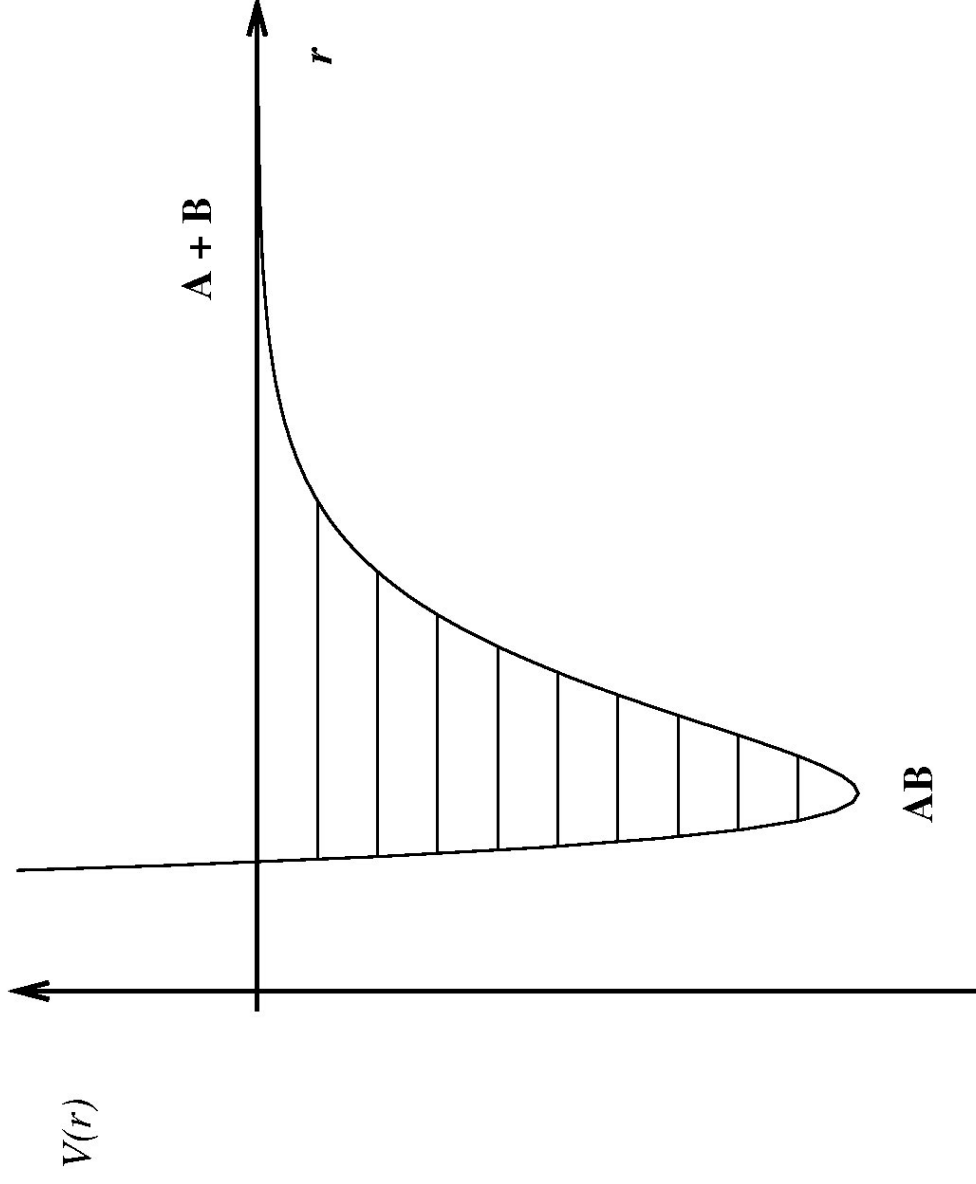


Abbildung 4.1: Wechselwirkungspotential zweier Atome.

Assoziation von Atomen zu Molekülen

Neben diesen bindenden Elektronenzuständen, in denen das Potential über gewisse Entfernungsbereiche anziehend ist, existieren auch antibindende, in denen die gegenseitige Wechselwirkung der Atome für alle Entfernungen r_{AB} zu einem abstoßenden Potential führt. In welchem dieser Zustände sich ein System bei der Annäherung zweier Atome befindet, hängt beispielsweise von der relativen Orientierung der Drehimpulse (Spin, Bahn) ab.

Assoziation von Atomen zu Molekülen

Durch die thermische Bewegung in einem Gas kommt es laufend zu Zusammenstößen zwischen den Atomen. In allen Fällen, in denen sie sich dabei in einem Zustand mit abstoßendem Wechselwirkungspotential befinden, erleiden die Atome nur einen Streuprozess. Falls sich aber die Atome bei Annäherung in einem Zustand befinden, in dem das Wechselwirkungspotential über gewisse Distanzen anziehend ist, dann können bei nicht zu großem Relativdrehimpuls der Bahnbewegung während des Stoßprozesses sich die beiden Atome soweit aneinander annähern, daß ihr Relativabstand in den Bereich beträchtlicher Tiefe des anziehenden Potentialtopfs gerät. Während des kurzen Zeitraums, in dem der Abstand der Teilchen kleiner als die Reichweite des anziehenden Teils des Potentials ist, können durch mehrere Prozesse **Übergänge** aus dem Kontinuum der **Streuzustände** in einen der diskreten, **gebundenen Zustände** erfolgen. Falls ein solcher Übergang tatsächlich stattfindet, dann hat sich ein Molekül gebildet. Anderenfalls erleiden die beiden Atome ebenfalls nur einen normalen Streuprozess.

Assoziation von Atomen zu Molekülen

Nach der Rekombination aus dem Kontinuum in einen gebundenen Zustand befindet sich das neu entstandene Molekül normalerweise in einem hoch angeregten Schwingungs- und meistens auch Rotationszustand, da Rekombinationen aus dem Kontinuum in gebundene Zustände vorwiegend in Zustände nahe der Untergrenze des Kontinuums erfolgen, die ihrerseits hoch liegenden Schwingungszuständen entsprechen. Diese Energie wird durch Strahlungs- oder Stoßübergänge zwischen den diskreten, gebundenen Zuständen abgeführt, doch hat dieser Teil des Prozents mit der Molekülbildung selbst nicht mehr viel zu tun. Für die eigentliche Molekülbildung sind nur die gebunden-frei Übergänge wichtig, aber natürlich kann die resultierende Linienemission aus ganz anderen Gründen von großem Interesse sein.

Assoziation von Atomen zu Molekülen

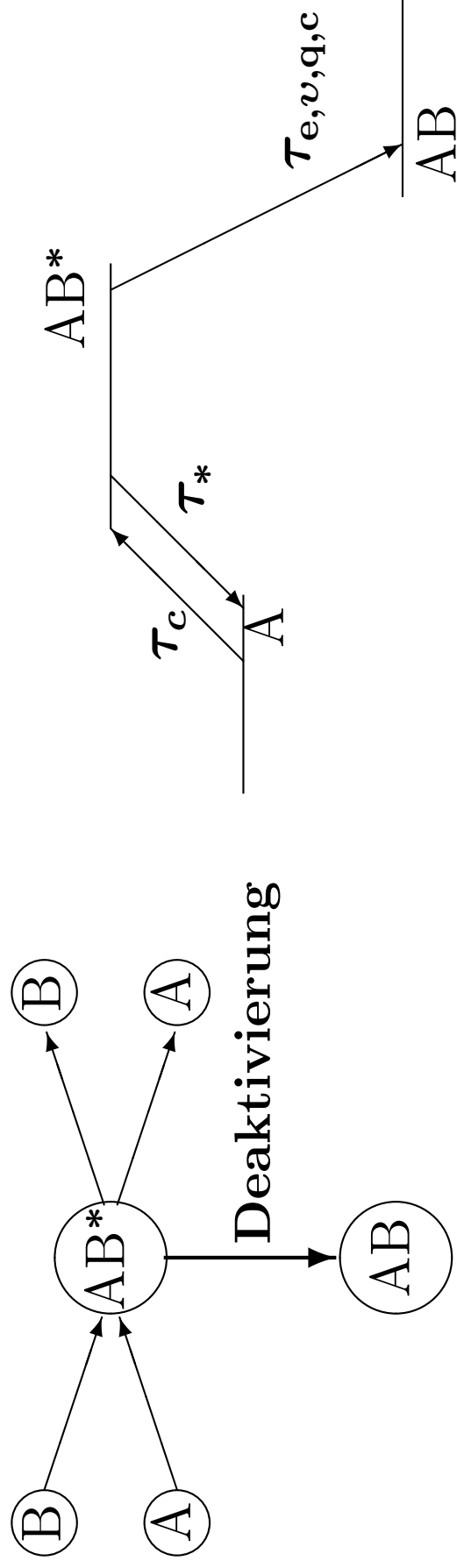


Abbildung 4.2: Schema der Bildung eines Moleküls AB aus A und B über einen Zwischenzustand AB*.

Assoziation von Atomen zu Molekülen

Denjenigen Zustand, in dem sich während des Streuvorgangs die beiden Atome in Entfernungen voneinander aufhalten, die innerhalb der Reichweite des anziehenden Potentials liegen, kann man als einen **Zwischenzustand** AB^* auffassen, in dem das Molekül so hoch angeregt ist, daß es sich im Energiekontinuum befindet. Die Molekülbildung erfordert dann, daß die Energiedifferenz zwischen diesem hoch angeregten Zwischenzustand und irgendeinem der gebundenen Zustände auf geeignete Weise abgeführt wird, daß der Zwischenzustand also abgeregt oder **deaktiviert** wird. Die Wahrscheinlichkeit der Deaktivierung bestimmt die Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung während eines Stoßprozesses.

Schematisch läßt sich der Molekülbildungsprozeß demnach wie in Abb. 4.2 als ein zweistufiger Prozeß beschreiben:

1. Bildung des Zwischenzustands, und
2. Zerfall des Zwischenzustands entweder zurück in den Ausgangszustand oder in das (die) Reaktionsprodukt(e).

4.2 Deaktivierung des Zwischenzustands

Für die Deaktivierung des Zwischenzustands kommen beim zweiatomigen Molekül im wesentlichen zwei Prozesse in Frage: Strahlungsübergänge und Stoßabregung durch einen dritten Stoßpartner.

4.2.1 Strahlungsübergänge

Der Übergang in einen gebundenen Zustand wird beispielsweise dadurch möglich, daß die Überschußenergie durch ein Photon weggetragen wird (eventuell auch durch mehr als eins). Dieser Prozeß wird **radiative Assoziation** genannt. Für diese Deaktivierung durch Strahlungsübergänge gibt es drei Möglichkeiten:

Strahlungsübergänge

Elektronische Übergänge: Wenn die Annäherung von A und B längs eines Zustands der Elektronenhülle erfolgt, der einem mit den jeweiligen Grundzuständen von A und B verbundenen elektronisch angeregtem Zustand entspricht, dann ist der Zwischenzustand AB^* ein elektronisch angeregten Zustand von AB und es ist ein Übergang in einen anderen, energetisch tiefer liegenden, elektronischen Zustand möglich. Die Lebensdauer erlaubter elektronischer Übergänge ist typischerweise von der Größenordnung 10^{-6} s ($\dots 10^{-8}$ s). In diesem Fall ist die Lebensdauer von AB^* gegenüber solchen Übergängen

$$\tau_e \approx 10^{-6} \text{ s.} \quad (180)$$

Strahlungsübergänge

Dipolübergänge: Wenn die Annäherung von A und B längs eines Zustands der Elektronenhülle erfolgt, der dem elektronischen Grundzustand von AB entspricht, dann ist im Zwischenzustand AB^* das Molekül bereits im elektronischen Grundzustand und es kommen für die Deaktivierung durch Strahlungsübergänge nur noch Schwingungsübergänge in Frage. Falls erlaubte Dipolübergänge möglich sind, dann ist die typische Lebensdauer von AB^* gegenüber solchen Übergängen

$$\tau_d \approx 10^{-2} \text{ s.} \quad (181)$$

Strahlungsübergänge

Quadrupolübergänge: Falls in der vorangehenden Situation Dipolübergänge verboten sind, weil das Molekül kein Dipolmoment hat, dann sind in der Regel noch Quadrupolübergänge mit einer typischen Lebensdauer von

$$\tau_q \approx 10^{+6} \text{ s} \quad (182)$$

möglich (oder eventuell auch noch höhere Multipolübergänge mit entsprechend noch längeren Lebensdauern). Das gilt vor allem für die sog. **homonuklearen Moleküle**, bei denen A und B zwei gleiche Atome sind, sodaß das Molekül AB aus Symmetriegründen kein Dipolmoment haben kann. Davon betroffen sind beispielsweise die wichtigen Moleküle N₂ und vor allem H₂.

Strahlungsübergänge

Diese Lebensdauern sind mit der Lebensdauer τ_* des Zwischenzustands zu vergleichen. Das ist die Zeit, während derer der Abstand der Kerne von A und B kleiner als die Reichweite des anziehenden Teils des Wechselwirkungspotentials ist. Sie ist näherungsweise durch

$$\tau_* = \frac{d}{v} \quad (183)$$

gegeben, wobei d die Reichweite des Potentials und

$$v = \sqrt{\frac{2kT}{Am_H}} = 4.1 \cdot 10^5 \left(\frac{T}{1000 \text{ K}} \right)^{\frac{1}{2}} A^{-\frac{1}{2}} \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right] \quad (184)$$

die Geschwindigkeit der Relativbewegung ist. Für eine Abschätzung kann man eine typische Reichweite des Potentials von $d = 10^{-8} \text{ cm}$ und eine typische Relativgeschwindigkeit von $v = 10^5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ annehmen. Das ergibt eine typische Dauer des Stoßvorgangs von:

$$\tau_* \approx 10^{-13} \text{ s}$$

bei leichten Atomen und Temperaturen der Größenordnung 1000 K , wie sie für kühle Sternatmosphären und die inneren Teile von Staub- und Molekülhüllen um solche Sterne typisch sind.

Strahlungsübergänge

Bei schweren Atomen oder bei sehr niedrigen Temperaturen, wie sie im ISM auftreten, ergibt sich

$$\tau_* \lesssim 10^{-12} \text{ s}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß während der Lebensdauer des Zwischenzustands ein Strahlungsübergang auftritt, ist das Verhältnis der Anzahl der Strahlungsübergänge pro Zeiteinheit zur Anzahl aller überhaupt möglichen Übergänge pro Zeiteinheit, nämlich der Summe von Strahlungsübergängen und Zerfällen des Zwischenzustands zurück in den Ausgangszustand

$$p_r = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{e,d,q}} + \frac{1}{\tau_*} + \tau_{e,d,q}} = \frac{\tau_*}{\tau_* + \tau_{e,d,q}}. \quad (185)$$

Mit einer Lebensdauer des Zwischenzustands von $\approx 10^{-13}$ s ergibt das für die Wahrscheinlichkeit einer Deaktivierung durch Strahlungsübergänge:

Strahlungsübergänge

1. Elektronische Übergänge

$$p \approx \frac{10^{-13}}{10^{-6} + 10^{-13}} \approx 10^{-7} \quad (186)$$

2. Dipolübergänge

$$p \approx \frac{10^{-13}}{10^{-2} + 10^{-13}} \approx 10^{-11} \quad (187)$$

3. Quadrupolübergänge

$$p \approx \frac{10^{-13}}{10^6 + 10^{-13}} \approx 10^{-19} \quad (188)$$

Das zeigt, daß Molekülbildung durch derartige Prozesse ein recht seltener Prozeß ist. Es sind sehr viele Stöße erforderlich, ehe einmal durch radiative Assoziation ein Molekül gebildet wird, und das auch nur im günstigsten Fall, wenn ein erlaubter elektronischer Übergang existiert.

Strahlungsübergänge

In der überwältigenden Mehrzahl aller Stoßvorgänge zwischen Atomen kommt es nur zu einer reinen Streuung und nicht zu einer Reaktion!

Das ist auch die Voraussetzung dafür, daß die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen auch während des Ablaufs einer chemischen Reaktion eine reine Maxwellverteilung bleibt und durch chemische Reaktionen nicht merklich verändert wird.

4.2.2 Dreierstöße

Eine Abregung eines angeregten Zustands ist außer durch Strahlungsübergänge auch durch inelastische Stöße mit einem ansonsten unbeteiligten Partner möglich, der die Energie beispielweise als Translationsenergie abführt. Bei einer Stoßabregung des hoch angeregten Zwischenzustands AB^* muß während der Lebensdauer des Zwischenzustands, also während der Zeit, in welcher der Abstand von A und B kleiner als die Reichweite des anziehenden Teils des Potentials ist, ein drittes Teilchen M mit dem Stoßkomplex AB^* aus A und B in Wechselwirkung treten und dabei muß die überschüssige Energie von AB^* auf das Teilchen M beispielsweise in Form von kinetischer Energie übertragen werden. Dann wird nach dem Stoß ein deaktivierter Komplex AB hinterlassen, dessen Energie zur Trennung in A und B nicht mehr ausreicht und der sich deswegen plötzlich in einem gebundenen Zustand befindet (siehe Abb. 4.3). Dieser Vorgang wird als **Dreierstoß** bezeichnet.

Dreierstöße

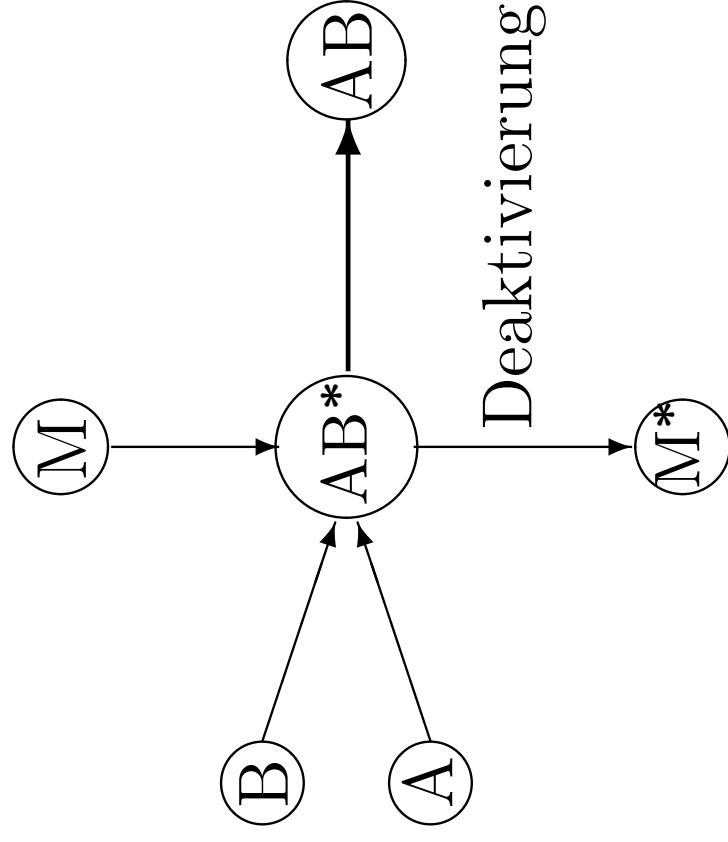


Abbildung 4.3: Schema der Bildung eines Moleküls AB aus A und B über einen Zwischenzustand AB^* durch einen Dreiteilchenstoß.

Dreierstöße

Die Wahrscheinlichkeit der Deaktivierung durch den Dreiteilchenstoß kann man wie folgt grob abschätzen: Damit es überhaupt zur Deaktivierung kommen kann, muß sich das dritte Teilchen M innerhalb des Volumens V_0 aufhalten, das der Zwischenzustand AB^* einnimmt. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist

$$P = V_0 n_M \quad (189)$$

wobei n_M die Teilchendichte der Stoßpartner M ist. Es ist nämlich $1/n_M$ das Volumen, welches im Mittel den Teilchen M zur Verfügung steht und $V_0 n_M$ ist dann die Wahrscheinlichkeit, es gerade in dem Teilvolumen V_0 aus $1/n_M$ anzutreffen. Sei p' die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem solchen Dreierstoß genügend Energie auf M übertragen wird um AB^* zu deaktivieren. Dann folgt für die Wahrscheinlichkeit der Deaktivierung durch Dreierstöße

$$p_3 = p' \cdot V_0 \cdot n_M \cdot \quad (190)$$

Dreierstöße

Für eine Abschätzung kann man als typische numerische Werte $V_0 = 10^{-24} \text{ cm}^3$ und $p' = 1$ wählen. Damit erhält man

$$p_3 \approx 10^{-24} \cdot n_M. \quad (191)$$

Die Wahrscheinlichkeit der Molekülbildung durch Dreierstöße ist also recht gering, selbst bei Teilchendichten von $n_M \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, wie sie im Labor vorliegen, und erst recht bei den enorm geringen Dichten in Sternatmosphären, Akkretionsscheiben, zirkumstellaren Hüllen, und dem Interstellaren Medium. Unter Laborbedingungen ist sie aber größer als die Wahrscheinlichkeit der Deaktivierung des Zwischenzustands durch elektronische Übergänge. In kosmischen Objekten kommen wegen der geringen Effizienz der Dreiteilchenreaktionen als Stoßpartner M nur die häufigsten Teilchen in Frage; das sind H oder (und) H₂, sowie He. Stöße mit anderen Teilchensorten können bei normaler kosmischer Elementmischung keine Rolle spielen.

4.2.3 Reaktionsraten: Binäre Reaktionen

Die **Reaktionsrate** für die Bildung von AB aus A und B ist

$$\frac{dn_{AB}}{dt} = n_A v_{th} \cdot \sigma \cdot p \cdot n_B \cdot \quad (192)$$

$n_A v_{th}$ ist der Teilchenstrom der A-Teilchen, die auf ein B-Teilchen auftreffen, σ ist der geometrische Stoßquerschnitt, p ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Zusammenstoß von A und B zur Bildung von AB führt (wie vorher besprochen) und n_A und n_B sind die Teilchendichten der Stoßpartner. Reaktionen zwischen zwei Reaktionspartnern werden auch als **binäre Reaktionen** bezeichnet.

Man definiert einen **Ratenkoeffizienten** durch

$$k = p v_{th} \sigma \cdot \quad (193)$$

Er hat die Dimension $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Der Ratenterm (192) nimmt dann die Gestalt

$$\frac{dn_{AB}}{dt} = k n_A n_B \quad (194)$$

an.

Reaktionsraten: Binäre Reaktionen

Der geometrische Wirkungsquerschnitt ist typischerweise von der Größenordnung 10^{-15} cm². Damit ergeben sich bei Reaktionen zwischen **freien Atomen** Ratenkoeffizienten von folgender Größenordnung

1. Elektronische Übergänge

$$k \approx 10^5 \cdot 10^{-15} \cdot 10^{-7} \approx 10^{-17} \quad (195)$$

2. Dipolübergänge

$$k \approx 10^5 \cdot 10^{-15} \cdot 10^{-11} \approx 10^{-21} \quad (196)$$

3. Quadrupolübergänge

$$k \approx 10^5 \cdot 10^{-15} \cdot 10^{-19} \approx 10^{-29} \quad (197)$$

Reaktionsraten: Binäre Reaktionen

In Fall, daß B mit A identisch ist, ist die rechte Seite mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ zu multiplizieren, damit die Reaktion beim Zusammenstoß der beiden Teilchen nicht doppelt gezählt wird, einmal, wenn A das stoßende, und dann noch einmal, wenn A das gestoßene Teilchen ist.

In der chemischen Literatur werden häufig statt der Teilchendichten sog. Konzentrationen $[c]$ verwendet, die sich durch Division der Teilchendichte durch die Avogadrozahl $N = 6.022045 \cdot 10^{23}$ ergeben. Gl. (192) nimmt dann die Form

$$\frac{d [c_{AB}]}{dt} = k' [c_A] [c_B] \quad (198)$$

an und für den Ratenkoeffizienten k' gilt

$$k' = N \cdot k. \quad (199)$$

Der Ratenkoeffizient k' hat in diesem Fall die Dimension $\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Zahlengaben für Ratenkoeffizienten in dieser Einheit sind in physikalische Einheiten einfach dadurch umzurechnen, daß sie durch N dividiert werden.

4.2.4 Reaktionsraten: Ternäre Reaktionen

Die Reaktionsrate für die Bildung von AB aus A und B durch Vermittlung eines weiteren Stoßpartners M ist

$$\frac{dn_{AB}}{dt} = n_A v_{th} \cdot \sigma \cdot p \cdot n_B \cdot \quad (200)$$

p ist hier die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Zusammenstoß von A und B ein drittes Teilchen die Reaktionsenergie abführt; diese ist durch Gl. (190) gegeben. Reaktionen mit drei beteiligten Stoßpartnern bezeichnet man auch als **ternäre** Reaktionen.

Im Fall, daß mehrere der Stoßpartner identisch sind, muß die rechte Seite durch die Anzahl der möglichen Permutationen der identischen Teilchen geteilt werden, um Mehrfachzählungen ein und desselben Stoßvorgangs zu vermeiden. Bei zwei gleichen Teilchen muß also mit $\frac{1}{2}$ multipliziert werden, bei drei gleichen Teilchen mit $\frac{1}{2 \cdot 3}$.

Reaktionsraten: Ternäre Reaktionen

Man definiert wieder einen Ratenkoeffizienten durch

$$k = p' v_{\text{th}} \sigma V_0. \quad (201)$$

Er hat im vorliegenden Fall die Dimension $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$. Der Ratenterm (200) nimmt dann die Gestalt

$$\frac{d n_{\text{AB}}}{d t} = k n_{\text{A}} n_{\text{B}} n_{\text{M}} \quad (202)$$

an.

In der chemischen Literatur werden häufig statt der Teilchendichten sog. Konzentrationen $[c]$ verwendet, die sich durch Division der Teilchendichte durch die Avogadrozahl N ergeben. Gl. (200) nimmt dann die Form

$$\frac{d [c_{\text{AB}}]}{d t} = k' [c_{\text{A}}] [c_{\text{B}}] [c_{\text{M}}] \quad (203)$$

an und für den Ratenkoeffizienten k' gilt

$$k' = N^2 \cdot k. \quad (204)$$

Der Ratenkoeffizient k' hat in diesem Fall die Dimension $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$. Zahlengaben für Ratenkoeffizienten in dieser Einheit sind in physikalische Einheiten umzurechnen, indem sie durch N^2 dividiert werden.

Reaktionsraten: Ternäre Reaktionen

Tabelle 4.1: Ratenkoeffizienten für einige wichtige Dreierstoßreaktionen und ihre Umkehrreaktionen.

Reaktion	Ratenkoeffizient k (cm^6s^{-1})	Quelle
$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2$	$2.7 \cdot 10^{-31} T^{-0.6}$	(a)
$\text{H} + \text{H} + \text{He} \rightarrow \text{H}_2 + \text{He}$	$1.8 \cdot 10^{-30} T^{-1.0}$	(a)
$\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H}_2$	$1.5 \cdot 10^{-9} e^{-48350/T}$	(a)
$\text{H}_2 + \text{He} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{He}$	$3.7 \cdot 10^{-10} e^{-48350/T}$	(a)

Quellen: (a) Baulch et al. [2]

Reaktionsraten: Ternäre Reaktionen

Mit typischen Werten von $v \approx 10^5$, $\sigma \approx 10^{-15}$ und $V_0 \approx 10^{-24}$ erhält man für den Ratenkoeffizienten des Dreierstoß einen Wert von $k \approx 10^{-34}$. In Tab. 4.1 sind einige Zahlenwerte für den Ratenkoeffizienten von Dreiteilchenreaktionen mit den beiden häufigsten Elementen H und He angegeben, wie sie im Labor gemessen werden. Der Koeffizient für die $\text{H} + \text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ Reaktion bei 1000 K ist $5.7 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$. Die für die obigen Abschätzungen verwendeten Werte für V_0 und σ waren wohl etwas zu pessimistisch.

4.3 Reaktionszeitskala

Wir nehmen jetzt an, daß in der Ausgangsmischung, die wir chemisch reagieren lassen, zu Beginn mehr B-Teilchen als A-Teilchen vorhanden sind, sodaß die Reaktion durch den Verbrauch von A beendet wird. Die typische Zeit, nach der sich ein wesentlicher Teil von A zu AB umgesetzt hat, kann man (ohne Berücksichtigung der eventuell ebenfalls möglichen Rückwärtsreaktion $AB \rightarrow A+B$) durch

$$\tau_{\text{reakt}} = n_A \left| \frac{dn_{AB}}{dt} \right|^{-1} \quad (205)$$

definieren. Für diese gilt also mit (192)

$$\tau_{\text{reakt}} = \frac{1}{kn_B}. \quad (206)$$

Reaktionszeitskala

Wir können jetzt einige Feststellungen treffen. Im Labor hat man unter normalen Bedingungen in einem gasförmigen Medium eine Teilchendichte von $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Für die Reaktionszeitskala folgt $\tau \approx 10^{-2} \text{ s}$, wenn eine Deaktivierung durch elektronische Übergänge möglich ist, und entsprechende Zeitskalen von $\tau \approx 10^2 \text{ s}$ bzw. $\tau \approx 10^3 \text{ a}$ für Deaktivierung durch Dipol- bzw. durch Quadrupolübergänge. Eine Molekülbildung in der Gasphase durch Reaktionen mit Deaktivierung durch elektronische Übergänge ist schnell und könnte möglich sein. Die beiden anderen Deaktivierungsprozesse sind langsamer als üblicherweise Gasphasenreaktionen ablaufen und kommen deswegen in den meisten Fällen nicht in Frage.

Reaktionszeitskala

In Sternatmosphären beträgt die Teilchendichte des Wasserstoffs in den Atmosphären von Riesensternen $n \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Eine direkte Bildung von H_2 durch die Reaktion $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ kann bei einer Deaktivierung des Zwischenzustands durch Strahlungsübergänge nur durch einen Quadrupolübergang erfolgen, da H_2 als homonukleares Molekül kein Dipolmoment hat und weil kein elektronischer Übergang möglich ist. Die Reaktionszeitskala ist dann $\tau \approx 1/10^{13} \cdot 10^{-29} \approx 10^{16} \text{ s}$ oder $\approx 10^8 \text{ a}$. Dieser Prozeß scheidet also für die Bildung des H_2 in kühlen Sternatmosphären aus. Die Elemente C, N und O haben eine Häufigkeit relativ zu H von $10^{-3} \dots 10^{-4}$. Diese können beispielsweise mit H reagieren und es ist in diesem Fall auch eine Deaktivierung durch elektronische Übergänge möglich. Die Reaktionszeitskala ist dann $\tau \approx 1/10^{-3} \cdot 10^{13} \cdot 10^{-17} \approx 10^7 \text{ s}$ oder etwa einige Monate bis einige Jahre. Dieser Prozeß kann also durchaus die Bildung der beobachteten Moleküle leisten. In solchen Fällen, in denen keine elektronischen Übergänge möglich sind, sind die Reaktionszeitskalen $\tau \approx 10^{11} \text{ s}$ bzw. 10^{19} s für Dipol- bzw. Quadrupolübergänge. Diese Mechanismen kommen praktisch nicht in Frage.

Reaktionszeitskala

In dichten interstellaren Wolken sind die Teilchendichten mindestens um den Faktor 10^7 geringer und die Bildungszeitskalen entsprechend länger. Wenn elektronische Übergänge möglich sind, dann ist die Reaktionszeitskala von der Größenordnung von mindestens 10^7 a. Das ist annähernd von der Größenordnung der Lebensdauer solcher Wolken, sodaß dieser Prozeß zumindest im Prinzip gerade noch möglich wäre. Deaktivierung durch Dipol- oder Quadrupolübergänge scheidet als Bildungsprozeß dagegen völlig aus.

Reaktionszeitskala

Bei Dreierstößen ergibt sich für die Reaktionszeitskala mit der Definition (205)

$$\tau_{\text{reakt}} = \frac{1}{kn_A n_M}. \quad (207)$$

Ein Vergleich mit Gleichung (206) zeigt, daß die Reaktionszeit bei Dreierstößen wesentlich schneller mit zunehmender Dichte abnimmt, als die Strahlungsabregung. Bei hinreichend hoher Dichte dominiert also die Deaktivierung durch Dreierstoß immer gegenüber der Deaktivierung durch Strahlungsabregung. Umgekehrt bedeutet das aber auch, daß Dreierstöße bei geringen Dichten völlig unbedeutend werden.

Bei typischen Dichten im Labor gilt $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und man erhält eine Reaktionszeitskala von der Größenordnung $\tau \approx 10^{-4} \text{ s}$. Diese ist viel kürzer als die Reaktionszeitskala bei Deaktivierung durch erlaubte elektronische Übergänge. Im Labor dominiert bei chemischen Reaktionen normalerweise also immer der Dreiteilchenstoß als Deaktivierungsprozeß.

Reaktionszeitskala

In der Sternatmosphäre mit $n_{\text{H}} \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ erhält man jetzt eine Reaktionszeitskala für die H_2 Bildung durch Dreierstöße (der dritte Stoßpartner ist hier ebenfalls H oder H_2 sowie He) von $\tau \approx 1/10^{-34} \cdot 10^{26} \approx 10^6 \text{ s}$, also einige Monate. H_2 Bildung durch Dreierstöße ist in der Sternatmosphäre also leicht möglich. Die Zeitskala für Reaktionen zwischen Elementen wie C, N und O mit H sind um den reziproken Wert der Elementhäufigkeit länger, also von der Größenordnung 10^3 a . Das ist länger als unsere frühere Abschätzung für die Reaktionszeitskala bei Deaktivierung durch elektronische Übergänge. Falls letzterer Prozeß möglich ist, dann dominiert er, ansonsten erfolgt die Molekülbildung aus freien Atomen durch Dreierstöße.

In der Interstellaren Materie ist die Molekülbildung durch Dreierstöße völlig bedeutungslos; die Reaktionszeitskala für H ist dort größer als das Weltalter und für andere Elemente gilt das erst recht.

4.4 Aktivierungsenergien

Bei sehr vielen Reaktionen zwischen neutralen Teilchen muß während des Zusammenstoßes der beiden Teilchen eine sog. **Aktivierungsenergie** E_a überwunden werden (vergl. Abb. 4.4). Die Existenz einer solchen Energieschwelle hängt damit zusammen, daß die Bildung eines Produkts AB aus A und B oft erst möglich wird, wenn es zu internen Anregungen gekommen ist oder wenn beim Zusammenstoß von Molekülen eine Reaktion erst möglich ist, wenn sich intern Atome umgelagert haben. Wenn solche Energiebarrieren auftreten, dann muß in der Regel diese Energie als kinetische Energie der Stoßpartner vorhanden sein; eventuell kann sie auch als innere Anregungsenergie mitgebracht werden.

Aktivierungsenergien

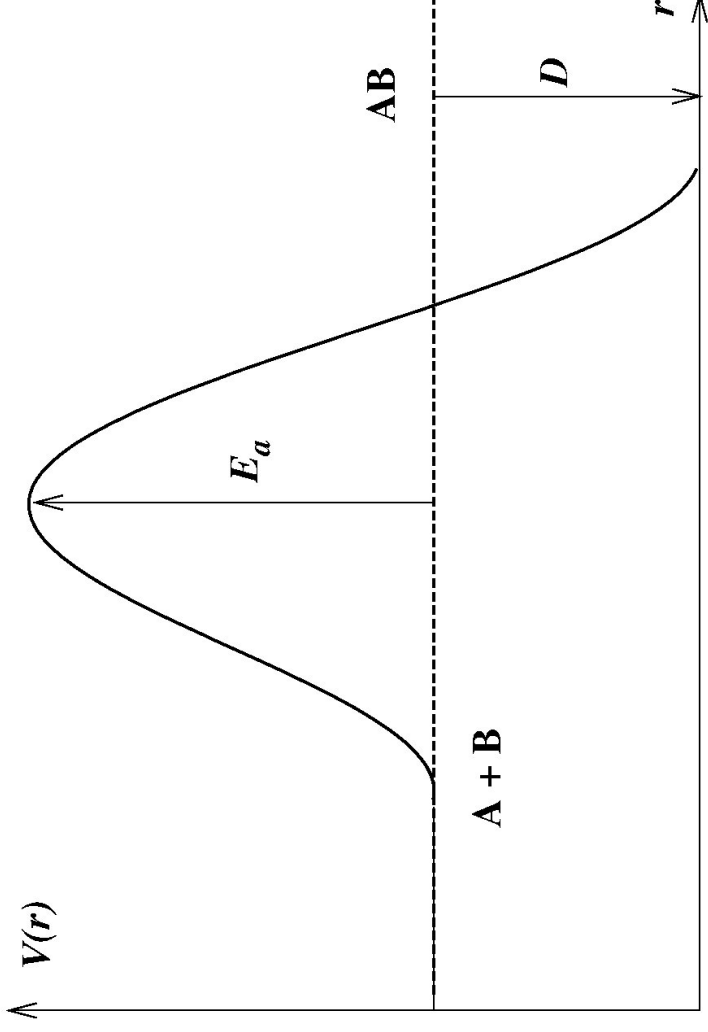


Abbildung 4.4: Zur Definition der Aktivierungsenergie E_a . Die Reaktionsenergie ist D .

Aktivierungsenergien

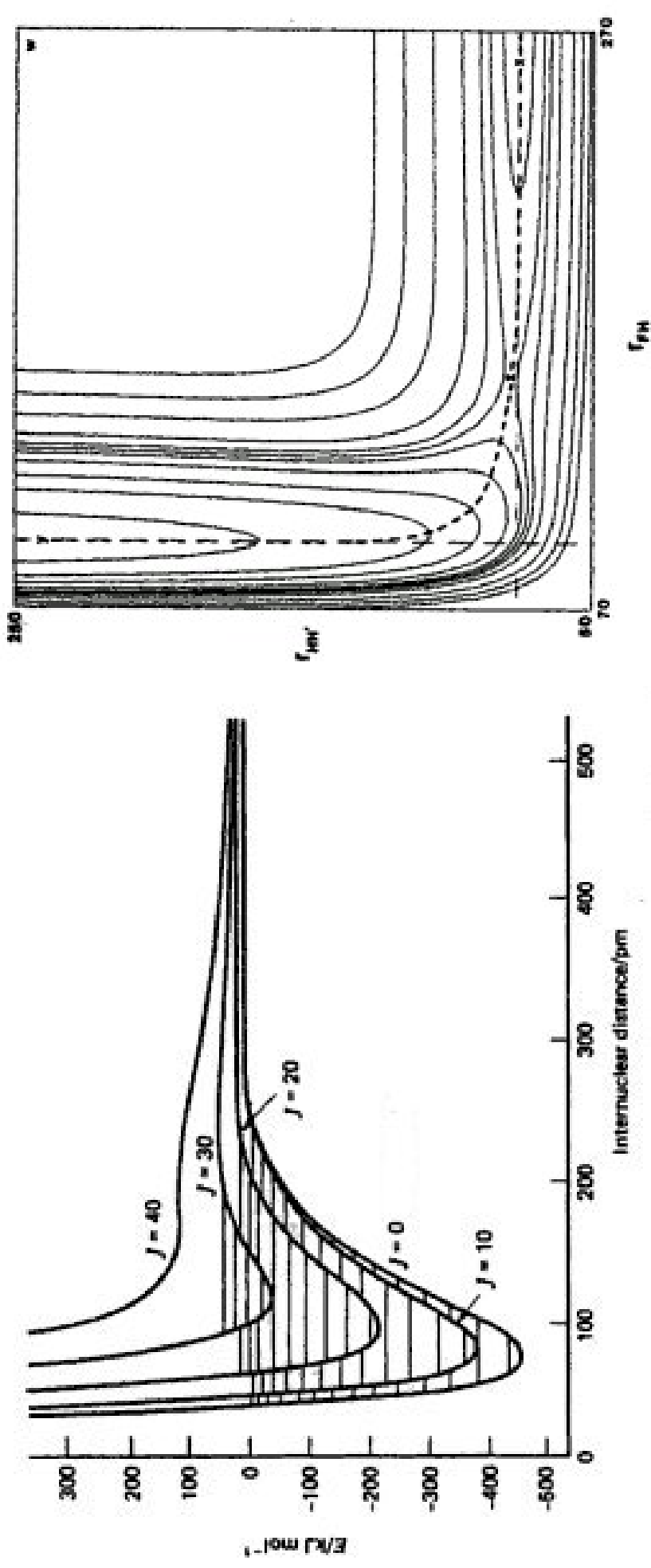


Abbildung 4.5: **Beispiel** H_2 -Bildung. Links: Wechselwirkungspotential zweier H Atome bei der Bildung des H_2 Moleküls. **Rechts:** Potentialverlauf bei der kollinearen Annäherung eines H-Atoms an ein H_2 -Molekül. Horizontale Achse: Potential zwischen Teilchen 1 und 2, vertikale Achse zwischen Teilchen 2 und 3.

4.4.1 Ratenkoeffizient

Die Wahrscheinlichkeit, daß die kinetische Energie der Relativbewegung der Stoßpartner E ist, ist proportional zum Boltzmannfaktor

$$W(E) = \frac{1}{kT} e^{-E/kT} . \quad (208)$$

Dieses W ist auf eins normiert

$$\int_0^{\infty} dE W(E) = 1 . \quad (209)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß die kinetische Energie der Stoßpartner ausreicht, um die Energieschwelle E_a zu überwinden, ist

$$P = \int_{E_a}^{\infty} dE W(E) / \int_0^{\infty} dE W(E) = e^{-E_a/kT} . \quad (210)$$

Der Ratenkoeffizient k einer Reaktion muß dann zwangsläufig einen solchen Faktor enthalten

$$k \propto e^{-E_a/kT} .$$

Ratenkoeffizient

Die Größenordnung solcher Aktivierungsenergieschwellen sind typischerweise

- einige eV bei Reaktionen zwischen valenzmäßig abgesättigten Molekülen, und
- einige meV oder oft auch $E_a = 0$ bei Reaktionen, an denen Radikale beteiligt sind, also solche Atome oder Moleküle, die noch freie Valenzen besitzen.

Der Faktor (210) hat numerisch den Wert

$$k \propto e^{-\frac{11\,600}{T} E_a [\text{eV}]} . \quad (211)$$

Bei einer Temperatur von 1 000 K gilt z.B.

$$k \propto (10^{-5})^{E_a [\text{eV}]} .$$

Ratenkoeffizient

Aktivierungsenergieschwellen von der Größenordnung 1eV und mehr reduzieren die Reaktionsgeschwindigkeit drastisch. Solche Reaktionen sind erst bei Temperaturen oberhalb von 1 000 K möglich. Bei niedrigeren Temperaturen sind solche Reaktionen **eingefroren**: Sie sind zwar im Prinzip möglich, haben aber einen viel zu kleinen Ratenkoeffizienten um in beobachtbaren Zeitspannen abzulaufen. Bei Zimmertemperatur oder niedriger haben solche Reaktionen dann Zeitskalen von vielen Weltaltern!

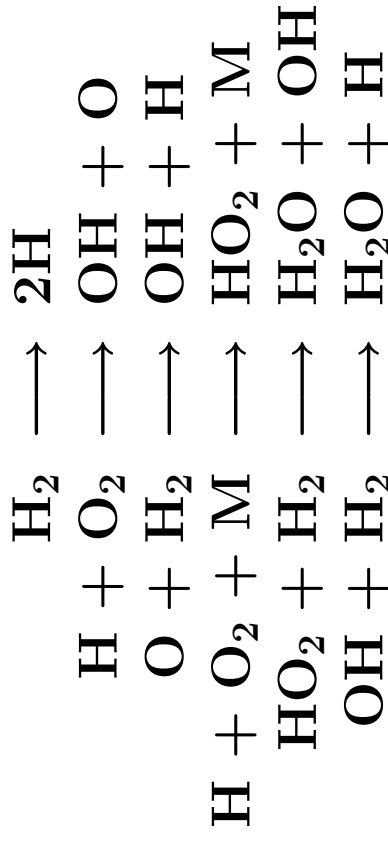
Beispiel: Knallgasreaktion



Beide Gase können gemischt werden, ohne daß etwas geschieht. Nach Zündung (z.B. Funke) läuft die Reaktion explosiv ab. Zum Start der Reaktion muß H_2 dissoziiert werden. Das erfordert $\approx 4\text{ eV}$ Energiezufuhr pro Teilchen.

Ratenkoeffizient

Hauptreaktionen bei der Knallgasreaktion:



Bei Reaktionen zwischen valenzmäßig abgesättigten Molekülen sind meistens hohe Aktivierungsenergieschwellen zu überwinden. Bei Reaktionen mit Radikalen sind meistens keine oder nur niedrige Aktivierungsenergieschwellen zu überwinden.

Ratenkoeffizient

Reaktionen, bei denen Aktivierungsenergieschwellen im Bereich einiger eV überwunden werden müssen, sind im Kosmos auf Gebiete mit höherer Temperatur beschränkt. In Frage kommen hierfür Sternatmosphären, zirkumstellare Hüllen, die inneren Teile von Akkretionsscheiben und die heiße Zone hinter Stoßwellen.

Im interstellaren Medium sind die Temperaturen von der Größenordnung 100 K und in dichten Wolken sogar unter 10 K. Hier können Reaktionen nur ablaufen, wenn **keine** Aktivierungsenergieschwellen überwunden werden müssen. Es sind also nur Reaktionen zwischen Radikalen möglich. Selbst bei kleinen Aktivierungsenergieschwellen von z.B. 100 meV gilt in einer Molekülwolke bei 10 K

$$k \propto (10^{-50})^{E_a/100 \text{ meV}} .$$

Dies ist einer der Gründe dafür, daß Molekül-Ionen Reaktionen im Kosmos besonders wichtig sind, denn diese besitzen in aller Regel **keine Aktivierungsenergieschwelle**.

4.4.2 Arrheniusform des Ratenkoeffizienten

Neben dem Faktor $\exp(-E_a/kT)$ enthält der Ratenkoeffizient meistens noch eine Temperaturabhängigkeit von der Form T^α . Einmal tritt ein solcher Faktor dadurch auf, daß k proportional zur mittleren thermischen Geschwindigkeit der Stoßpartner ist

$$k \propto \sqrt{\frac{kT}{m}}.$$

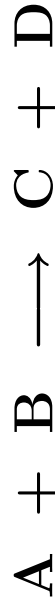
Zum anderen ist der Reaktionsquerschnitt der Reaktion oft von der Relativgeschwindigkeit v der Stoßpartner abhängig und muß über die Maxwellverteilung der Geschwindigkeiten der Gasteilchen gemittelt werden. Dies führt zu einer weiteren Variation von k mit T . Allgemein kann der Ratenkoeffizient oft über einen weiten Temperaturbereich durch

$$k = A T^\alpha e^{-T_0/T} \quad (212)$$

approximiert werden. Dies wird als die **Arrhenius-Form** des Ratenkoeffizienten bezeichnet. In Tabellen wird k sehr oft in dieser Form angegeben.

4.4.3 Rückwärtsreaktionen

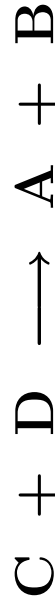
Zu jeder Reaktion der Form



oder



existiert eventuell die Umkehrreaktion



oder



mit den gleichen beteiligten Teilchen, nur daß die Reaktion in der entgegengesetzten Richtung abläuft. Die ersteren Reaktionen sind die sog. **Vorwärtsreaktionen**, die letzteren die sog. **Rückwärtsreaktionen**. (Welche Reaktion in einem solchen Paar von Reaktionen als Vorwärts- und welche als Rückwärtsreaktion betrachtet werden, ist natürlich weitgehend willkürlich.)

Die Rückwärtsreaktionen müssen bei einem gegebenen Satz von chemischen Reaktionen in einem Reaktionsnetzwerk immer ebenfalls berücksichtigt werden.

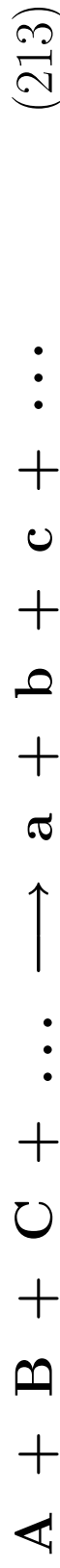
Rückwärtsreaktionen

Die Raten für die Rückwärtsreaktionen können unter bestimmten Bedingungen aus den Raten der Vorwärtsreaktionen berechnet werden.

Die Grundlage hierfür ist das **Prinzip des detaillierten Gleichgewichts** der Statistischen Mechanik. Dieses besagt, daß im thermischen Gleichgewicht jede mögliche Reaktion mit ihrer Rückwärtsreaktion im Gleichgewicht ist. Da die Teilchendichten im thermodynamischen Gleichgewicht durch die Massenwirkungsgesetze festgelegt sind, kann das detaillierte Gleichgewicht nur erfüllt werden, wenn eine Beziehung zwischen den Raten der Vorwärts- und der Rückwärtsreaktionen besteht, die mit den Teilchendichten im thermodynamischen Gleichgewicht verträglich ist.

Rückwärtsreaktionen

Um festzustellen, welche Form eine solche Beziehung zwischen den Raten hat, betrachten wir eine Vorwärtsreaktion von der allgemeinen Form



und die entsprechende Rückwärtsreaktion



Wir bezeichnen die Ratenkoeffizienten der Vorwärts- bzw. Rückwärtsreaktion hier mit k_v und k_r . In den Ratengleichung für die an der Reaktion beteiligten Spezies tauchen die beiden Reaktionen, z.B. für die Spezies A, in folgender Form auf

$$\frac{dn_A}{dt} = -k_v n_A n_B n_C \dots + k_r n_a n_b n_c \dots + \dots$$

Rückwärtsreaktionen

Im Fall des thermodynamischen Gleichgewichts sind beide Reaktionen miteinander im Gleichgewicht. Das bedeutet

$$k_v n_A n_B n_C \dots = k_r n_a n_b n_c \dots$$

und dies erfordert, daß folgende Beziehung zwischen den Vorwärts- und Rückwärtsraten besteht

$$k_r = k_v \frac{n_A n_B n_C \dots}{n_a n_b n_c \dots}$$

Die Teilchendichten n in dieser Beziehung sind die Teilchendichten im thermodynamischen Gleichgewicht. Das Verhältnis der Teilchendichten auf der rechten Seite ist durch das Massenwirkungsgesetz gegeben. Dieses wird üblicherweise mit Drucken formuliert und lautet im vorliegenden Fall

$$p_a p_b p_c \dots = p_A p_B p_C \dots e^{-\Delta G/RT} \quad (215)$$

Rückwärtsreaktionen

Wenn ΔG mit den Daten berechnet wird, die in der chemischen Thermodynamik verwendet werden, dann sind die Drucke in Einheiten des Standarddrucks p_0 . Das ist üblicherweise $p_0 = 1 \text{ bar}$. Um auf die Einheiten zu konvertieren, die üblicherweise in der Astrophysik verwendet werden, dann muß in Gl. (215) auf die Druckeinheit dyn cm^{-2} konvertiert werden. Das bedeutet, daß jeder darin auftauchende Term p durch $p_{\text{conv}} p$ ersetzt werden muß, wobei der Umrechnungsfaktor durch $p_{\text{conv}} = 10^{-6} \text{ bar/dyn cm}^{-2}$ gegeben ist. Danach ist p in der Einheit dyn cm^{-2} . Wenn dann schließlich Drucke mittels der idealen Gasgleichung $p = nk_B T$ durch Teilchendichten (in der Einheit cm^{-3}) ausgedrückt werden, dann erhält man

$$\frac{n_A n_B n_C \cdots}{n_a n_b n_c \cdots} = \frac{p_A p_B p_C \cdots}{p_a p_b p_c \cdots} (k_B T p_{\text{conv}})^{\delta\nu} = (k_B T p_{\text{conv}})^{\delta\nu} e^{\Delta G/RT}, \quad (216)$$

wobei $\delta\nu$ die Differenz zwischen der Anzahl von Termen auf linken und der rechten Seite von Gleichung (213) ist.

Rückwärtsreaktionen

Daraus ergibt sich folgende Beziehung zwischen den Ratenkoeffizienten einer Vorwärtsreaktion und der korrespondierenden Rückwärtsreaktion:

$$k_r = k_v (k_B T p_{\text{conv}})^{\delta\nu} e^{\Delta G/RT} . \quad (217)$$

Es ist zu beachten, daß mit den hier verwendeten Einheiten k_B die Boltzmannkonstante in cgs Einheiten ist, während R die Gaskonstante in den Einheiten ist, die in den Daten von ΔG verwendet wird!

Die Beziehung (217) hängt nur von den molekularen Eigenschaften der beteiligten Teilchen ab, sowie davon, daß die internen Zustände der Teilchen thermisch besetzt sind mit einer einheitlichen Temperatur T . Ob sich die Teilchen im chemischen Gleichgewicht miteinander befinden oder nicht, geht in die Beziehung nicht ein. Sie ist deswegen auch dann gültig, wenn die Teilchen nicht im Gleichgewicht miteinander sind. Eine solche Beziehung zwischen den Ratenkoeffizienten zweier Prozesse, von denen einer die zeitliche Umkehrung des anderen ist, wird in der Astrophysik eine **Milne Relation** genannt. Sie ist eine notwendig Bedingung dafür, daß sich ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand einstellen kann.

Rückwärtsreaktionen

Die Gleichung (217) wird häufig verwendet, um zu einer gegebenen Reaktion die Rate der korrespondierenden Rückwärtsreaktion zu erzeugen. Das garantiert u.A., daß, falls das System in einen Gleichgewichtszustand übergehen kann, dieser mit dem mit den gleichen thermodynamischen Daten berechneten Gleichgewichtszustand identisch ist. Wenn für das Reaktionspaar stattdessen Daten aus unterschiedlichen Quellen verwendet werden, die eventuell etwas unterschiedliche thermodynamische Daten verwenden, dann können sich Inkonsistenzen ergeben.

In Situationen mit extremen Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht sind eventuell die inneren Zustände der Teilchen nicht mehr thermisch besetzt, beispielsweise wenn die Termbesetzungen nicht durch Stöße sondern durch Strahlungsprozesse bestimmt werden. Dann gelten die Beziehungen (217) nicht mehr. Die Raten für Vorwärts- und Rückwärtsreaktion müssen dann unabhängig voneinander bestimmt werden.

Rückwärtsreaktionen

Wegen $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ kommt zu einer in der Rate k_v der Vorwärtsreaktion enthaltenen Aktivierungsenergie RT_0 in der Rate k_r der Rückwärtsreaktion noch ein additiver Term $RT_1 \approx \Delta H$ hinzu. Wenn die Rückwärtsreaktion endotherm ist, dann vergrößert sich die Aktivierungsenergie um ΔH , wenn sie exotherm ist, dann verringert sie sich um $|\Delta H|$. Es wird meistens sinnvoll sein, die exotherme Reaktion eines Paares aus Vorwärts- und Rückwärtsreaktion als Vorwärtsreaktion zu wählen (notwendig ist das aber nicht).

Wenn eine Reaktion in einer Richtung deutlich exotherm ist, dann ist für die Rückwärtsreaktion auf jeden Fall eine hohe Aktivierungsenergieschwelle zu überwinden. Oft kann letztere dann vernachlässigt werden.

4.5 Ionen-Molekülreaktionen

Kosmischen Objekte sind oft einer ionisierenden Strahlung ausgesetzt, welche die Materie auch unter Bedingungen teilweise oder sogar vollständig ionisiert, unter denen keine thermische Ionisation auftreten könnte. Verantwortlich hierfür ist meistens:

- Die UV-Strahlung, die von einer externen, heißen Quelle ausgeht, beispielsweise von frühen O und B Sternen, Zentralsternen Planetarischer Nebel, oder von Novae und Supernovae. Diese löst Photoionisationsprozesse in der Materie aus.
- Die hochenergetischen Teilchen der kosmischen Strahlung, die beim Durchgang durch Materie eine Stoßionisation bewirken.

Manchmal sind auch frisch synthetisierte, radioaktive Kerne vorhanden, die Quellen einer ionisierenden Strahlung sind. Durch solche Prozesse ist die Materie fast überall im Kosmos zumindest geringfügig ionisiert und es muß die Möglichkeit von Stoßprozessen mit geladenen Teilchen, also Ionen und Elektronen berücksichtigt werden. Es erweist sich, daß Stöße zwischen neutralen Teilchen und Ionen für eine Molekülbildung oft die wichtigsten Prozesse überhaupt sind.

Ionen-Molekülreaktionen

Es ist ganz offensichtlich, daß für chemische Reaktionen Stöße zwischen zwei positiv geladenen Ionen keinerlei Rolle spielen, da diese sich wegen der Coulombabstoßung zwischen den Teilchen nie nahe genug kommen, als daß es zu einer Assoziation zu einem Molekül kommen könnte. Damit ein Stoßprozeß auch wirklich zu einer Reaktion führen kann, muß mindestens einer der beteiligten Stoßpartner neutral sein. Solche Reaktionen werden als **Ionen-Molekül-Reaktionen** bezeichnet.

4.5.1 Ion-Neutral Streuung

Es wird jetzt der Fall betrachtet, daß ein Z -fach positiv geladenes Atom A und ein neutrales Atom B miteinander kollidieren und dabei entweder aneinander gestreut werden oder aber eventuell nach dem Schema



miteinander reagieren und ein Molekül bilden. Letzteres ist natürlich nur dann möglich, wenn die Reaktion exotherm ist, was deswegen im weiteren vorausgesetzt sei.

Die Wechselwirkung zwischen einem geladenen und einem neutralen Teilchen wird in großem Abstand zwischen den Teilchen, wenn sich ihre Elektronenwolken nicht überlappen, durch die Wechselwirkung ihrer elektrischen Multipolmomente bestimmt. Da die Wechselwirkungsenergie zwischen Multipolen mit wachsender Ordnung der beteiligten Multipole sehr schnell abnimmt, braucht unter normalen Umständen nur die Wechselwirkung zwischen den nicht verschwindenden Multipolmomenten niedrigster Ordnung berücksichtigt zu werden.

Ion-Neutral Streuung

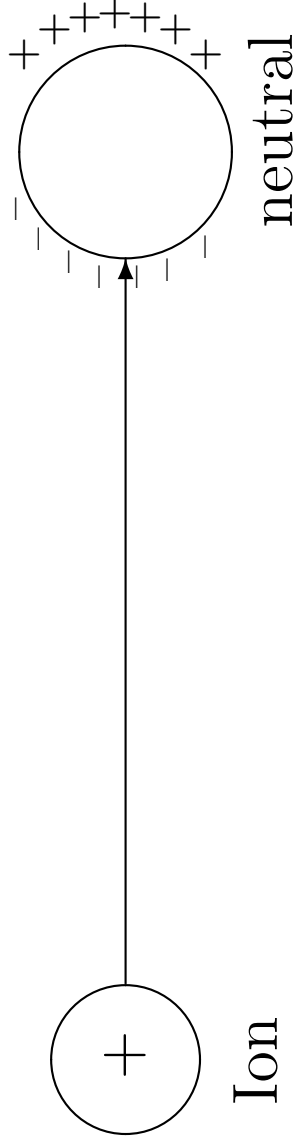


Abbildung 4.6: Polarisation eines neutralen Teilchens durch ein Ion.

Ion-Neutral Streuung

Man hat es mit zwei Fällen zu tun:

1. Das neutrale Teilchen hat kein permanentes Dipolmoment. Dann verschiebt sich unter dem Einfluß des elektrischen Felds des geladenen Teilchens im neutralen Teilchen der Ladungsschwerpunkt der Elektronenhülle geringfügig gegenüber dem Ladungsschwerpunkt des Kerns (oder der Kerne), sodaß in dem neutralen Teilchen ein Dipolmoment induziert wird, durch dessen Feld dann wiederum die Ladung des Ions angezogen wird. Im Endeffekt führt dies zu einer anziehenden Kraft zwischen dem geladenen und dem neutralen Teilchen.
2. Das neutrale Teilchen hat bereits ein permanentes Dipolmoment. Dann wird durch das Feld des resultierenden Dipols (permanent + induziert) das Ion von dem neutralen Teilchen angezogen.

Ion-Neutral Streuung

Wir betrachten nur den ersten Fall. Zur Vereinfachung sei ferner angenommen, daß das neutrale Teilchen ein Atom ist, sodaß keine ausgezeichneten inneren Richtungen existieren, längs derer die Ladungsver-schiebung bevorzugt ist (etwa die Molekülachse in einen zweiatomigen Molekül). Wenn das äußere Feld von der Ladung eines Ions herrührt, dann ist es in dem angenommenen Fall parallel zur momentanen Verbindungsgeraden der beiden Teilchen und das induzierte Dipolmoment ist aus Symmetriegründen dann ebenfalls parallel zu dieser Verbindungsgeraden. Die Stärke μ des induzierten Dipolmoments ist

$$\mu = \alpha \cdot E = \alpha \frac{Ze}{r^2}. \quad (219)$$

α ist die **Polarisierbarkeit** des neutralen Teilchens. Diese ist typischerweise von der Größenordnung 10^{-24} cm^3 . Zahlenwerte für einige häufige Teilchen sind in Tab. 4.2 angegeben.

Ion-Neutral Streuung

Tabelle 4.2: Polarisierbarkeit α von Atomen in Einheiten von 10^{-24} cm^3 .

Atom	α	Quelle	Atom	α	Quelle
H	0.667	(a)	Na	24.75	(a)
He	0.20	(a)	Ne	0.4	(b)
C	0.90	(b)	S	2.8	(b)
N	1.13	(a)	K	42.4	(a)
O	0.7	(a)			

Quellen: (a) Duley & Williams [4], (b) Benson [2].

Ion-Neutral Streuung

Die potentielle Energie eines induzierten Dipols im Feld einer Punktladung ist

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{r^4} \alpha. \quad (220)$$

Diese Wechselwirkungsenergie kann beträchtlich groß werden. Numerisch gilt

$$E = -7.12 \text{ [eV]} \frac{Z^2}{r^4 [\text{\AA}]} \alpha [10^{-24} \text{ cm}^3]. \quad (221)$$

Man muß dies mit der kinetischen Energie $\frac{1}{2}mv^2$ der thermischen Bewegung der Teilchen vergleichen. Wenn die kinetische Energie die Wechselwirkungsenergie (220) wesentlich übersteigt, dann fliegen die Teilchen nur aneinander vorbei und erleiden eine geringfügige Ablenkung. Im entgegengesetzten Fall ziehen sich die beiden Teilchen gegenseitig stark an und stürzen aufeinander zu.

Ion-Neutral Streuung

Man definiert einen kritischen Stoßparameter b_0 durch die Bedingung

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{pot}} \quad \text{also} \quad \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2}{b_0^4} \alpha, \quad (222)$$

woraus sich

$$b_0 = \left(\frac{Z^2 e^2 \alpha}{mv^2} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (223)$$

ergibt. Numerisch gilt

$$b_0 = 5.4 \text{ [\AA]} \left(\frac{Z^2 \alpha [10^{-24} \text{ cm}^3]}{T [100\text{K}]} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (224)$$

Die anziehenden Kräfte zwischen der Ladung und dem induzierten Dipol haben also über eine recht große Distanz einen starken Einfluß auf den Ablauf der Relativbewegung zwischen den beiden Teilchen.

Ion-Neutral Streuung

Ohne die Bewegungsgleichungen explizit zu integrieren, kann man aus den Erhaltungssätzen bereits den Charakter der Bewegung der Teilchen im Potential (220) erschließen. Die Energie der Relativbewegung der Teilchen sei im Unendlichen $\frac{1}{2}mv_\infty^2$ ^a. Angenommen, es gibt einen Umkehrpunkt in der Bewegung, sodaß sich die Teilchen bis zu einem Radius r_0 einander annähern und sich danach wieder voneinander entfernen. Im Umkehrpunkt verschwindet die radiale Komponente der Relativgeschwindigkeit zwischen beiden Teilchen. Die Tangentialkomponente der Relativgeschwindigkeit sei v_0 . Die Gesamtenergie im Umkehrpunkt ist

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}mv_0^2 - \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2 \alpha}{r_0^4}. \quad (225)$$

Wegen der Erhaltung der Energie muß dies gleich der Gesamtenergie im Unendlichen sein. Die potentielle Energie (220) verschwindet dort, sodaß man

$$\frac{1}{2}mv_0^2 - \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^2 \alpha}{r_0^4} = \frac{1}{2}mv_\infty^2 \quad (226)$$

erhält.

Ion-Neutral Streuung

Sei p der Stoßparameter der Bewegung. Der Relativdrehimpuls im Unendlichen ist

$$\ell = m|\vec{v} \times \vec{r}| = m|\vec{v} \times \vec{r}_\perp| = mpv_\infty. \quad (227)$$

Im Umkehrpunkt ist die radiale Komponente der Geschwindigkeit gleich null, sodaß der Relativdrehimpuls im Umkehrpunkt

$$\ell = mr_0v_0 \quad (228)$$

ist. Wegen der Erhaltung des Drehimpulses ergibt sich

$$v_0r_0 = pv_\infty. \quad (229)$$

Damit eliminiert man die Geschwindigkeit im Umkehrpunkt aus (226). Es resultiert die biquadratische Gleichung

$$r_0^4 - p^2r_0^2 + \frac{Z^2e^2\alpha}{mv_\infty^2} = 0 \quad (230)$$

mit der Lösung

$$r_0^2 = \frac{1}{2}p^2 \left[1 \pm \sqrt{1 - 4\frac{Z^2e^2\alpha}{mv_\infty^2p^4}} \right]. \quad (231)$$

Ion-Neutral Streuung

Eine physikalisch mögliche Lösung für r_0 muß reell sein. Eine solche existiert aber nur dann, wenn

$$1 - 4 \frac{Z^2 e^2 \alpha}{m v_\infty^2 p^4} > 0 \quad (232)$$

ist und das ist genau dann der Fall, wenn

$$p^4 > 4 \frac{Z^2 e^2 \alpha}{m v_\infty^2} = 4 b_0^4 \quad (233)$$

gilt. Für solche weit entfernten Stöße existiert ein Umkehrpunkt der Bewegung, sodaß die beiden Teilchen in diesem Fall aneinander gestreut werden. In diesem Fall kann auch keine Assoziation der beiden Teilchen zu einem Molekül stattfinden.

Ion-Neutral Streuung

Wenn die Bedingung (233) nicht erfüllt ist, dann existiert auch keine reelle Wurzel der Gleichung (230) und dann auch kein Umkehrpunkt der Bewegung. In diesem Fall findet ein Einsturz statt (die Bewegung ist genauer eine Einwärtsspirale), bei dem der Abstand der beiden Teilchen beständig abnimmt und theoretisch gegen null geht. Praktisch findet dieser Einsturz natürlich ein Ende, wenn die Elektronenhüllen der beiden Teilchen anfangen sich zu überlappen und das Wechselwirkungspotential von dem anziehenden Potential (220) zu einem stark abstoßenden Potential wechselt. Da dies erst bei Abständen von $\approx 1 \text{ \AA}$ geschieht, kann die kinetische Energie der Relativbewegung gemäß Gl. (221) beträchtlich groß werden, sodaß interne Anregungen oder die Überwindung von Aktivierungsenergiebarrieren für interne Umlagerungen meistens problemlos möglich ist. In diesem Fall gehen die Teilchen mit großer Wahrscheinlichkeit in einen gebundenen Zustand über, da die Überschußenergie des Zwischenzustands beim Stoß in interne Freiheitsgrade übertragen wird.

4.5.2 Reaktionsrate

Die einfachste Annahme ist, daß für alle Stoßprozesse mit einem Stoßparameter p , welcher die Bedingung (233) erfüllt, nur eine Streuung stattfindet, während es für alle anderen zu einer Molekülbildung kommt. Der Reaktionsquerschnitt für Molekülbildung ist dann

$$\sigma(v) = \pi p^2 = 2\pi b_0^2 = 2\pi \left(\frac{Z^2 e^2 \alpha}{m v_\infty^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (234)$$

Dies ist der sog. **Langevin-Querschnitt** für die Molekül-Ionenreaktion. Für die Reaktionsrate der Reaktion $A+B^+ \rightarrow AB^+$ muß Gl. (234) noch über die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung gemittelt werden. Es folgt

$$\begin{aligned} \frac{dn_{AB^+}}{dt} &= n_A n_{B^+} 2\pi \left(\frac{Z^2 e^2 \alpha}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty dv v f(v) \cdot \frac{1}{v} \\ &= n_A n_{B^+} 2\pi \left(\frac{Z^2 e^2 \alpha}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty dv f(v) = k n_A n_{B^+}. \end{aligned}$$

Reaktionsrate

Der Ratenkoeffizient ist

$$k = 2\pi \left(\frac{Z^2 e^2 \alpha}{m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (235)$$

Er heißt der **Langevin-Wert** des Ratenkoeffizienten für die Molekül-Ionenreaktion. Es ist besonders festzuhalten, daß er von der Temperatur unabhängig ist!

Die Molekül-Ionenreaktionen sind auch noch bis zu den tiefsten Temperaturen möglich.

Das macht sie vor allem für die Chemie in den dichten, interstellaren Dunkelwolken so wichtig, da die Temperaturen dort teilweise unter 10 K betragen, und viele andere Reaktionen dann schon allein wegen der kleinen thermischen Geschwindigkeit der Teilchen zum Erliegen kommen. Dies wird durch die $1/v$ -Divergenz des Wirkungsquerschnitts für $v \rightarrow 0$ bei den Molekül-Ionen verhindert.

Reaktionsrate

Ein zweiter Grund, der diese Reaktionen für die Chemie im Kosmos so wichtig macht, ist deren außergewöhnlich großer Ratenkoeffizient. Numerisch gilt

$$k = 2.34 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{Z^2 \alpha [10^{-24} \text{cm}^3]}{A}} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right]. \quad (236)$$

Das ist beispielweise um acht(!) Zehnerpotenzen größer als der Ratenkoeffizient für radiative Assoziation.

Die Geschwindigkeit der Reaktion definiert man analog zu Gl. (204) durch die charakteristische Zeitskala

$$\tau_{\text{reak}} = n_A \left| \frac{d n_{AB^+}}{d t} \right|^{-1} = \frac{1}{k n_{B^+}}. \quad (237)$$

Reaktionsrate

Wenn A eines der häufigeren Elemente C, N, O ist, das zum Bruchteil x ionisiert sein möge, und wenn der Stoßpartner B neutraler Wasserstoff ist, dann haben wir beispielsweise für eine Sternatmosphäre mit $n \approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ eine Reaktionszeit $\tau \approx 1/10^{-9} \cdot x \cdot 10^{-4} \cdot 10^{13} \approx 1/x \text{ s}$. Vergleicht man dies mit einer Bildungszeitskala von 10^7 s bei radiativer Assoziation durch erlaubte elektronische Übergänge, dann wird klar, daß Ionen-Molekülreaktionen selbst bei ganz geringen Ionisationsgraden x noch effektiver als alle anderen Reaktionen sind.

Im Fall von dichten, interstellaren Dunkelwolken ist $n \approx 10^5 \text{ cm}^{-3}$ und es ergibt sich eine Reaktionszeitskala von $\tau \approx 1/10^{-9} \cdot x \cdot 10^{-4} \cdot 10^5 \approx 10^8/x \text{ s}$, also von einigen Jahren. Dies ist selbst bei geringem Ionisationsgrad kurz gegenüber der Lebensdauer einer Wolke von $\approx 10^7 \text{ a}$, sodaß in einer solchen Wolke die große Zahl der beobachteten Moleküle leicht durch den Prozeß der Molekül-Ionenreaktion gebildet werden können.

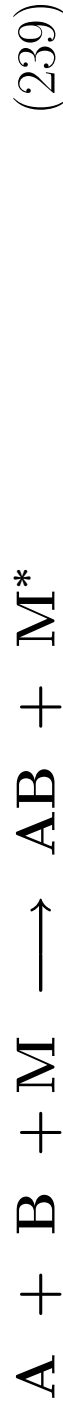
4.5.3 Grenzdichten

Es sollen jetzt Dichtegrenzen für die relative Bedeutung der Reaktionstypen abgeschätzt werden.

Wir beginnen mit dem Prozeß der Dreierstöße. Vergleiche die radiative Assoziation



mit der Dreiteilchenreaktion



Die Reaktionsraten der beiden konkurrierenden Reaktionen sind

$$R_{\text{rad}} = v\sigma p n_A n_B \quad (240)$$

und

$$R_{3T} = v\sigma V_0 n_A n_B n_M. \quad (241)$$

Die kritische Dichte der Stoßpartner M, bei der beide Prozesse gleich effektiv sind, ergibt sich durch gleichsetzen der beiden Raten zu

$$n_{\text{kr}} = \frac{p}{V_0}. \quad (242)$$

Wenn die Teilchendichten größer als diese Dichte sind, dann dominiert die Molekülbildung durch Dreiteilchenstoß.

Grenzdichten

Es ergibt sich im einzelnen:

1. Elektronische Übergänge

$$n_{\text{kr}} \approx \frac{10^{-7}}{10^{-24}} \approx 10^{17} \text{ cm}^3 \quad (243)$$

2. Dipolübergänge

$$n_{\text{kr}} \approx \frac{10^{-11}}{10^{-24}} \approx 10^{13} \text{ cm}^3 \quad (244)$$

3. Quadrupolübergänge

$$n_{\text{kr}} \approx \frac{10^{-19}}{10^{-24}} \approx 10^5 \text{ cm}^3 \quad (245)$$

Unter Laborbedingungen dominieren ganz eindeutig die Dreierstöße. In einer Sternatmosphäre dominieren elektronische Übergänge, sofern diese möglich sind, sonst konkurrieren Dreierstöße und Dipolübergänge miteinander und Dreierstöße dominieren, falls sonst nur Quadrupolübergänge möglich sind (z.B. H_2). In der interstellaren Materie spielen, wie schon vorher festgestellt, Dreierstöße überhaupt keine Rolle.

Grenzdichten

Wir kommen zu den Molekül-Ionenreaktionen. Vergleiche die radiative Assoziation



mit der Ion-neutral Reaktion



Die kritische Dichte der Ionen B^+ , bei der beide Prozesse gleich effektiv sind, ergibt sich durch gleichsetzen der beiden Reaktionsraten zu

$$\frac{n_{B^+,kr}}{n_B} = \frac{v\sigma p}{10^{-9}} \approx \frac{10^5 \cdot 10^{-15} \cdot p}{10^{-9}} \approx 0.1 \cdot p. \quad (248)$$

Wenn die Teichendichte der Ionen größer als dieses Grenze ist, dann dominiert die Molekülbildung durch Ionen-neutral Reaktionen.

Grenzdichten

Es ergibt sich im einzelnen:

1. Elektronische Übergänge

$$\frac{n_{\text{B}^+,kr}}{n_{\text{B}}} \approx 10^{-8} \quad (249)$$

2. Dipolübergänge

$$\frac{n_{\text{B}^+,kr}}{n_{\text{B}}} \approx 10^{-12} \quad (250)$$

3. Quadrupolübergänge

$$\frac{n_{\text{B}^+,kr}}{n_{\text{B}}} \approx 10^{-19} \quad (251)$$

Grenzdichten

Die Molekül-Ionenreaktionen dominieren also bereits bei sehr geringen Ionisationsgraden. Von den beiden miteinander konkurrierenden Reaktionen (246) und (247) gewinnt praktisch immer die Ion-neutral-Reaktion (247) sofern die Materie auch nur minimal ionisiert ist. Man muß sich wegen der stets vorhandenen, geringen Ionisation der Materie im Kosmos deswegen vor allem mit diesem Reaktionstyp befassen.

4.6 Ionisation der Materie durch kosmische Strahlung

In der Galaxis gibt es einen Untergrund an extrem relativistischen, geladenen Teilchen mit Energien vom MeV-Bereich bis über 10^{18} eV. Bei der Wechselwirkung mit der interstellaren Materie lösen diese Teilchen Kernreaktionen sowie Ionisationsprozesse durch Stoßionisation aus. Diese Prozesse sind zum einen für die Bildung der leichtesten Kerne (Li, Be, B) verantwortlich, die in der üblichen „kosmischen“ Elementmischung vorhanden sind (was uns an dieser Stelle nicht interessiert), zum anderen bewirken sie einen geringen, aber nicht zu vernachlässigenden Untergrund an Ionisation auch in solchen Bereichen, in die keine ionisierende UV-Strahlung eindringen kann. Dadurch löst die kosmische Strahlung unmittelbar chemische Reaktionen über den Mechanismus der Molekül-Ionen Reaktionen aus. Dies wurde zuerst von Herbst und Klemperer [5] erkannt.

4.6.1 Eindringtiefe

Beim Durchgang durch Materie verlieren extrem relativistische Teilchen bei Stoßprozessen Energie. Der Energieverlust eines Teilchens der Ladung Z durch Ionisation von Atomen mit einem Ionisationspotential I durch Protonen beträgt nach einem Resultat von Bethe

$$\frac{dE}{dx} = 2.5 \cdot 10^{-19} N (3 \ln \gamma + 27.0) [\text{eV} \cdot \text{cm}^{-1}]. \quad (252)$$

Hierin bedeutet N die Teilchendichte der Elektronen, und zwar unabhängig davon, ob diese als freie Teilchen vorliegen oder gebunden sind. Bei extrem relativistischen Teilchen spielen die geringen Bindungsenergien im Atom oder Festkörper einfach keine Rolle. Die Grösse γ bedeutet wie üblich

$$\gamma = \left[1 - \left(\frac{v}{c} \right)^2 \right]^{-1} = \frac{E_p}{m_p c^2}. \quad (253)$$

E_p ist die Energie der ultrarelativistischen Protonen. Werden die Energien in Einheiten von GeV ausgedrückt, dann gilt

$$\frac{dE}{dx} = 7.5 \cdot 10^{-19} N (\ln E + 9). \quad (254)$$

Eindringtiefe

Die mittlere frei Weglänge eines Teilchens ist dann

$$L = \left| \frac{E}{\frac{dE}{dx}} \right| = 10^{28} \frac{E}{N(\ln E + 9)}. \quad (255)$$

In interstellaren Dunkelwolken beträgt die Teilchendichte etwa 10^5 cm^{-3} , und da die Materie ganz überwiegend aus Wasserstoff besteht, beträgt die Teilchendichte der Elektronen dann ebenfalls etwa 10^5 cm^{-3} . Für die Eindringtiefe ergibt sich

$$L \approx 10^{23} \frac{E}{\ln E + 9} \text{ [cm]}.$$

Der typische Wolkendurchmesser beträgt $\approx 10 \text{ pc} = 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}$. Die Eindringtiefe der Teilchen ist also groß gegenüber den typischen Abmessungen der dichten interstellaren Wolken. Die kosmische Strahlung kann diese Wolken praktisch ungehindert durchdringen und die Materie in ihrem Inneren ionisieren. Dies wurde zunächst nur als Quelle einer Heizung der dichten Wolken in Betracht gezogen. Die Erkenntnis, daß dies entscheidend für die Molekülbildung ist, geht auf Herbst und Klemperer [5] zurück.

4.6.2 Ionisationsrate

Die Ionisationsrate durch kosmische Strahlung wurde endgültig durch Spitzer und Tomasko [7] berechnet. An ihrem Ergebnis hat sich trotz mehrfacher Verbesserungsversuche nichts wesentliches geändert.

Der Ionisationsquerschnitt schneller, geladener Teilchen beim Durchgang durch Materie beträgt nach einem Resultat von H. Bethe [3]

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{1.23 \cdot 10^{-20} Z^2}{\beta^2} \left(6.20 + \log_{10} \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} - .43 \beta^2 \right). \quad (256)$$

Z ist die Kernladungszahl der Materie und es ist $\beta = v/c$. Diese Gleichung gilt für schnelle Teilchen für $\beta \gtrsim 3 \cdot 10^{-2}$. Der Verlauf von σ mit der Teilchenenergie ist in Abb. 4.7 gezeigt. Der Ionisationsquerschnitt hat ein Minimum bei Teilchenenergien von ca. 1 GeV, für größere Energien steigt er leicht, für kleinere Energien stark an.

Ionisationsrate

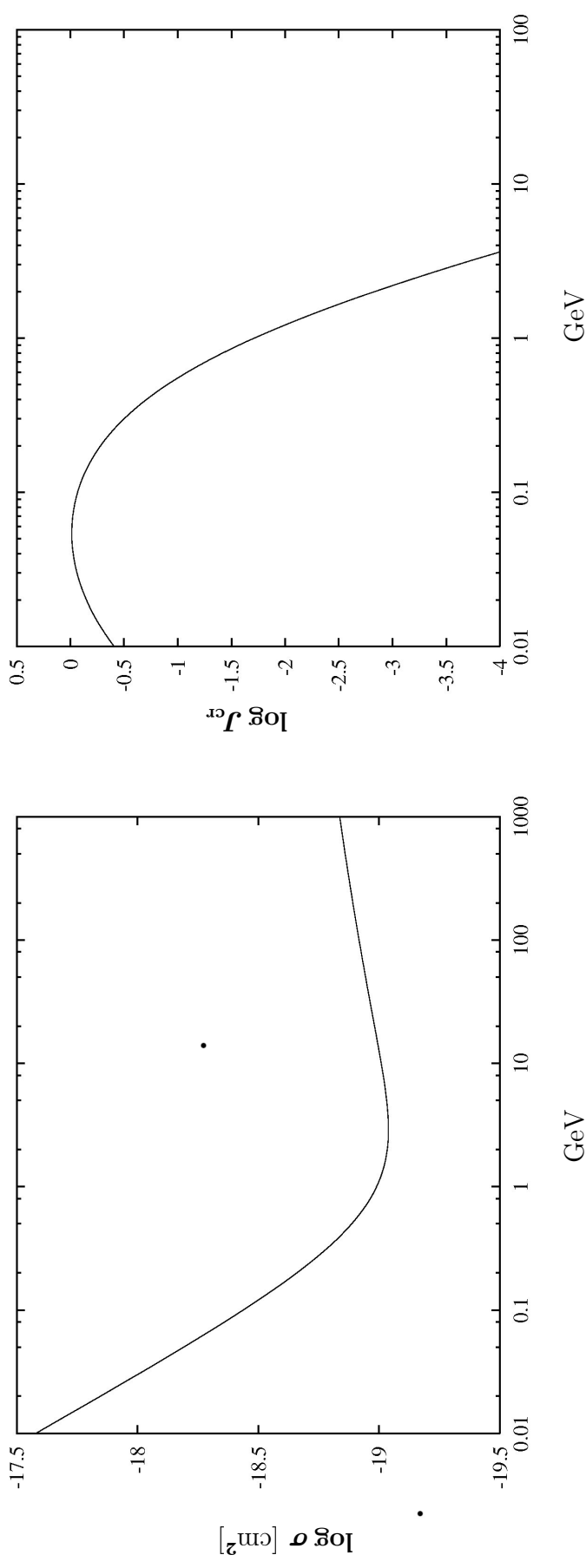


Abbildung 4.7: Ionisationsquerschnitt beim Durchgang geladener Teilchen (Protonen) durch Materie (links) und Energiespektrum der kosmischen Strahlung nach Spitzer und Tomasko [5] (rechts).

Ionisationsrate

Die Ionisation erzeugt freie Elektronen. Diese haben eine breite Verteilung der Energie; sie werden **Sekundärelektronen der ersten Generation** genannt. Die energiereichsten unter diesen Elektronen können ihrerseits wieder Teilchen des interstellaren Gases ionisieren. Dies muß bei der Berechnung der Ionisationsrate berücksichtigt werden. Die dabei erzeugten freien Elektronen und alle weiteren werden als **Sekundärelektronen der zweiten Generation** bezeichnet. Die Berechnung ergibt, daß in Wasserstoffgas im Durchschnitt pro Sekundärelektron der ersten Generation zusätzlich noch einmal $\frac{2}{3}$ Sekundärelektronen der zweiten Generation erzeugt werden. Die gesamte Ionisationsrate ist damit

$$\zeta = \frac{5}{3} \int_0^{\infty} dE \, 4\pi J_{\text{cr}} \sigma_{\text{ion}}(E). \quad (257)$$

J_{cr} is die mittlere Intensität der kosmischen Strahlung in Teilchen pro cm^2 , sec und sterad.

Ionisationsrate

Das Hauptproblem bei der Berechnung der Ionisationsrate ist die Feststellung von J_{cr} . Der hochenergetische Bereich mit Teilchenenergien von über 1 GeV ist gut bekannt, da diese Teilchen ziemlich ungehindert in das innere Planetensystem eindringen und ihr Fluß auf der Erde gemessen werden kann. Das Energiespektrum für Energien $\ll 1$ GeV ist dagegen nur sehr schlecht bekannt, da die Teilchen im Magnetfeld des interplanetaren Plasmas abgelenkt und gestreut werden und dadurch nicht tief in das Planetensystem eindringen können. Dieser Teil des Energiespektrums muß durch Extrapolation auf der Basis von theoretischen Modellen über den Transport der kosmischen Strahlung bestimmt werden. Dadurch wird dieser Teil des Energiespektrums sehr ungenau. Bedauerlicherweise kommt es aber bei der Bestimmung der Ionisationsrate durch diese Teilchen gerade auf diesen Teil des Energiespektrums besonders an, da für solche Teilchen der Ionisationsquerschnitt am größten ist (siehe Abb. 4.7).

Ionisationsrate

Spitzer und Tomasko [5] verwenden für J_{cr} folgende Approximation

$$J_{\text{cr}} = \frac{0.90}{(0.85 + E_G)^{2.6}} \frac{1}{1 + \frac{0.01}{E_G}} \frac{\text{particles}}{\text{cm}^2 \text{ sec sterad}}, \quad (258)$$

wobei E_G die Teilchenenergie in GeV ist. Damit kann die Ionisationsrate nach (257) berechnet werden. Spitzer und Tomasko bringen noch einen zusätzlichen Korrekturfaktor von 1.89 zur Berücksichtigung der Ionisation durch schwere Teilchen in der kosmischen Strahlung an und erhalten

$$\zeta = 6.8 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1}. \quad (259)$$

Ionisationrate

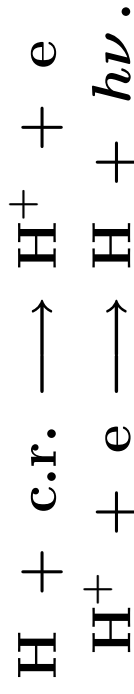
Der Wert von ζ hängt entscheidend von der Annahme über den Verlauf des Energiespektrums bei kleinen Energien ab. Entsprechend unterschiedlichen Vorstellungen unterschiedlicher Autoren über den Verlauf des niederenergetischen Teils des Energiespektrums wurden für ζ auch deutlich höhere Werte angegeben, teilweise bis zu 10^{-15} . Der tatsächliche Wert von ζ muß, genau genommen, als unbekannt betrachtet werden. Derzeit wird in der Theorie der kosmischen Chemie ein Wert von

$$\zeta = 1 \cdot 10^{-17} \text{ s}^{-1} \quad (260)$$

als kanonischer Wert verwendet, da die mit diesem Wert berechneten Molekühlhäufigkeiten die Beobachtungsdaten am besten wiederzugeben scheinen.

4.6.3 Ionisationsgrad

Das Ionisationsgleichgewicht in den interstellaren Wolken wird durch das Gleichgewicht zwischen der Ionisation durch kosmische Strahlung und durch die Rekombination der positiven Ionen mit den freigesetzten Elektronen bestimmt. Im einfachsten Fall, wie er für diffuse, interstellare Wolken in Frage kommt, werden die bei der Ionisation von H erzeugten Elektronen bei der Rekombination mit H^+ verbraucht



In dichten Wolken kommen hierfür auch Rekombinationen von Elektronen mit Molekülonen in Frage. Wir betrachten hier nur den Fall der Rekombination von H^+ . Bei der Rekombination in den Grundzustand von H werden Quanten emittiert, die ihrerseits wieder H Atome ionisieren können. Deswegen tragen zur Neutralisierung nur Rekombinationen in die angeregten Zustände bei. Wir vernachlässigen hier die Absorption durch den Staub, bei der ein Teil dieser ionisierenden Quanten verbraucht wird.

Ionisationsgrad

Der Rekombinationskoeffizient in alle angeregten Zustände von H wird üblicherweise mit α_B bezeichnet. Im stationären Gleichgewicht zwischen Ionisation und Rekombination gilt dann

$$\zeta n_{\text{H}} = \alpha_B n_{\text{H}^+} n_{\text{e}} \quad (261)$$

mit

$$n_{\text{e}} = n_{\text{H}^+} + n_{\text{Z}}. \quad (262)$$

n_{H} und n_{H^+} sind die Teilchendichten des neutralen und ionisierten Wasserstoffs, n_{e} ist die Teilchendichte der Elektronen und n_{Z} der Beitrag aller anderen Elemente (He, C, N, O, ...) zur Elektronendichte. Es gilt $n_{\text{H}} + n_{\text{H}^+} = N_{\text{H}}$ und damit

$$\zeta (n_{\text{H}} - n_{\text{H}^+}) = \alpha_B n_{\text{H}^+} (n_{\text{H}^+} + n_{\text{Z}}).$$

Das ist eine quadratische Gleichung für n_{H^+} mit der Lösung

$$n_{\text{H}^+} = \frac{1}{2} \left(n_{\text{Z}} + \frac{\zeta}{\alpha_B} \right) \left[\sqrt{1 + 4 \frac{\zeta}{\alpha_B} n_{\text{H}} \left(\frac{\alpha_B}{\alpha_B n_{\text{Z}} + \zeta} \right)^2} - 1 \right]. \quad (263)$$

Ionisationsgrad

Der Rekombinationskoeffizient α_B beträgt bei Temperaturen von der Größenordnung 10 K etwa $2.0 \cdot 10^{-11}$. Deswegen ist

$$n_Z + \frac{\zeta}{\alpha_B} \approx n_Z + 10^{-6}.$$

Man hat zwei Grenzfälle zu unterscheiden, jenachdem wie groß

$$x = \frac{n_Z \alpha_B + \zeta}{\alpha_B} \quad (264)$$

ausfällt:

Ionisationsgrad

1.) $x \ll 1$ In diesem Fall ist auch $n_z \ll 1$. Man erhält dann

$$n_{\text{H}^+} = \frac{x}{2} \sqrt{4 \frac{\zeta}{\alpha_B} n_{\text{H}} \frac{1}{x^2}} = \sqrt{\frac{\zeta}{\alpha_B} n_{\text{H}}} \quad (265)$$

und somit

$$\frac{n_{\text{H}^+}}{n_{\text{H}}} = \sqrt{\frac{\zeta}{\alpha_B} \frac{1}{n_{\text{H}}}} \approx \sqrt{10^{-6} 10^{-5}} \approx 10^{-6}. \quad (266)$$

2.) $x \approx 1$ Das ist der Fall, wenn $n_z \approx 1$ gilt. $x \gg 1$ ist im interstellaren Medium nicht möglich. In diesem Fall folgt

$$n_{\text{H}^+} = \frac{x}{2} \left[\sqrt{1 + 0.4 - 1} \right] \approx 0.1 \cdot x.$$

Das ergibt

$$\frac{n_{\text{H}^+}}{n_{\text{H}}} \approx 10^{-5} \dots 10^{-6} \quad (267)$$

je nach Wasserstoffdichte.

Ionisationsgrad

Das Ergebnis ist:

- Der Wasserstoff ist in den interstellaren Wolken durch die kosmische Strahlung schwach ionisiert. Entsprechendes gilt dann auch für die anderen Elemente.
- Die Ionendichte ist groß genug, daß Ionen-Molekülreaktionen sehr effektiv sind. Tatsächlich bestimmen diese die ganze Chemie.

Die große Bedeutung der kosmischen Strahlung für die Chemie in den interstellaren Wolken ist also darin begründet, daß sie auch in solchen Bereichen der Wolke, die durch den Staub völlig vom interstellaren UV-Strahlungsfeld abgeschirmt sind, für die Aufrechterhaltung eines merklichen Ionisationsgrades sorgen, der eine komplexe Chemie in diesen Wolken antreibt.

4.6.4 Starterreaktionen für die Molekülen Chemie

Das häufigste Molekül in den interstellaren Wolken ist H_2 , die häufigsten Ionen sind die Wasserstoff- und Heliumionen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß diese häufigsten Teilchen das Startmaterial für eine Vielzahl von Molekülenreaktionen darstellen. Da nur Molekülonenreaktionen in interstellaren Wolken wirklich schnell ablaufen, muß einer der beiden Reaktionspartner ionisiert sein, also entweder der Wasserstoff selbst oder sein Reaktionspartner. Wir geben im folgenden die wichtigsten Reaktionen an, die der Bildung eines Ions durch die kosmische Strahlung folgen, und die dadurch den Einstieg in eine große Anzahl von Nachfolgereaktionen bilden.

Starterreaktionen für die Molekülen Chemie

Tabelle 4.3: Dissoziationsenergien D einiger Moleküle und Molekülonen

Molekül	D [eV]	Molekül	D [eV]	Molekül	D [eV]
H ₂	4.48	O ₂	5.12	NS	4.80
H ₂ ⁺	2.56	O ₂ ⁺	6.66	NS ⁺	6.30
CH	3.47	MgH	1.34	SO	5.36
CH ⁺	4.09	MgH ⁺	2.1*	SO ⁺	5.43
C ₂	6.21	MgO	2.5*	MgS	2.4*
C ₂ ⁺	5.32	Mg ₂	0.05	SiS	6.40
NH	3.25	SiH	3.09	S ₂	4.37
NH ⁺	3.4*	SiH ⁺	3.17	S ₂ ⁺	5.37
N ₂	9.76	SiC	4.60	FeO	4.24
N ₂ ⁺	8.71	SiN	4.6*	FeS	5.5*
CN	7.80	SiO	8.26	FeSi	3.08
CN ⁺	7.85	SiO ⁺	5.00	FeFe	1.0*
OH	4.39	Si ₂	3.21		
OH ⁺	5.10	SH	3.60		
CO	11.09	SH ⁺	3.50		
CO ⁺	8.34	CS	7.36		
NO	6.50	CS ⁺	6.38		
NO ⁺	10.85				

Starterreaktionen für die Molekülonen Chemie

Wasserstoff und Helium: Der Wasserstoff kann durch die Teilchen der kosmischen Strahlung ionisiert oder dissoziiert werden, wie in 4.4.6 erörtert. Hier kommen hauptsächlich folgende Prozesse in Frage



In Klammern ist das Verzweigungsverhältnis der Reaktion angegeben. Zusätzlich wird der immer auch in gewissen Mengen vorhandene atomare Wasserstoff ebenfalls ionisiert



Die hierbei erzeugten Elektronen und H^+ sowie H_2^+ Ionen thermalisieren durch Stöße mit H , H_2 und He , ehe sie weiter reagieren.

Starterreaktionen für die Molekülonen Chemie

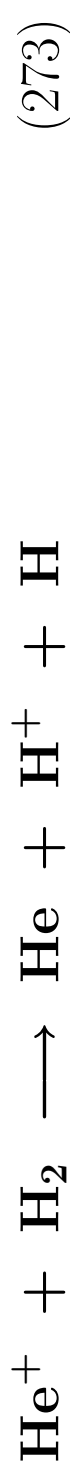
Das H_2^+ Molekül kann mit einem weiteren H_2 Molekül in einer Protonentransferreaktion nach dem Schema



das außerordentlich wichtige H_3^+ Ion bilden. Diese Reaktion ist exotherm mit 4.34 eV und hat einen Ratenkoeffizienten $k = 2.08 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, wie er für Molekülonenreaktionskoeffizienten typisch ist.

Eine entsprechende Reaktion von H^+ mit H_2 zur Bildung von H_2^+ ist endotherm mit 1.92 eV und deswegen in Molekülwolken zu vernachlässigen.

Das Helium wird ebenfalls durch die Teilchen der kosmischen Strahlung ionisiert. Das He^+ kann mit dem häufigen Wasserstoffmolekül nach dem Schema



reagieren. Diese Reaktion hat zwar einen relativ kleinen Ratenkoeffizienten von $k = 3.7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, aber wegen der großen Häufigkeit von H_2 trägt dies merklich zur H-Ionisation bei.

Starterreaktionen für die Molekülen Chemie

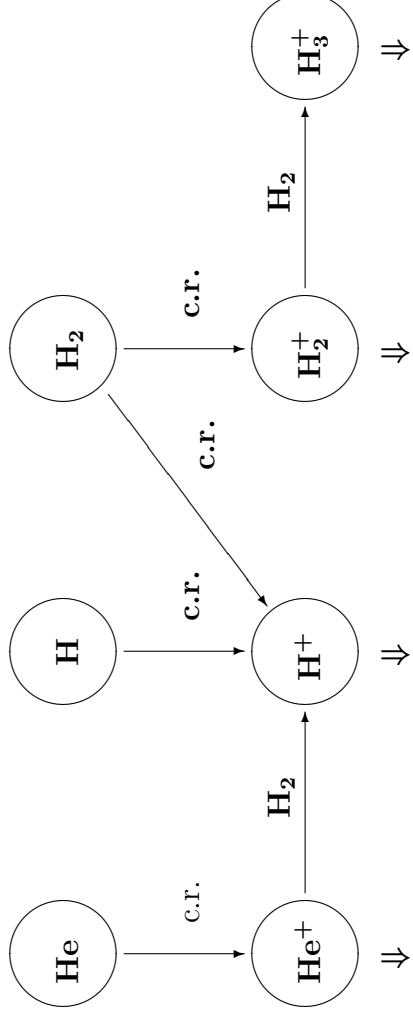


Abbildung 4.8: Starterreaktionen für die Chemie in interstellaren Wolken, die durch die Ionisation durch kosmische Strahlung induziert werden.

Starterreaktionen für die Molekülonen Chemie

Diese Wasserstoffspezies H^+ , H_2^+ , H_3^+ und He^+ können jetzt mit Atomen und Molekülen anderer Elemente reagieren und dadurch die Bildung einer großen Zahl von chemischen Verbindungen dieser Elemente initiieren.

Sauerstoff: Wir betrachten den Einstieg in die Sauerstoffchemie. Als Ausgangsmaterial für die Bildung O-haltiger Moleküle stehen in der Gasphase praktisch nur freie Sauerstoffatome zur Verfügung. Diese können mit den Ionen H^+ , H_2^+ und H_3^+ reagieren.

Der erste mögliche Reaktionspfad von O beginnt mit einer **Ladungsaustauschreaktion** mit einem Sauerstoffatom



bei der das Elektron vom Sauerstoffatom auf das Wasserstoffatom übertragen wird. Durch diese Reaktion werden zunächst in einem ersten Schritt freie Sauerstoffionen erzeugt.

Starterreaktionen für die Molekülen Chemie

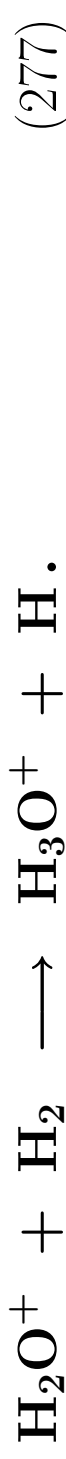
Diese Ladungsaustauschreaktion ist leicht möglich, weil die Ionisationsenergie von Sauerstoff nur um 0.0196 eV über der von Wasserstoff liegt, sodaß beide Atome praktisch gleiche Ionisationsenergie haben. Die geringe Energiedifferenz muß aus der kinetischen Energie der thermischen Bewegung der Atome aufgebracht werden. Der Ratenkoeffizient dieser Reaktion

$$k = 7 \cdot 10^{-10} \cdot e^{-232/T} \text{ [cm}^3 \text{ s}^{-1}\text{]}$$

enthält deswegen eine kleine Aktivierungsenergie, die aber nur bei sehr niedrigen Temperaturen die Reaktion zwischen H^+ und O unterdrücken kann. Dann ist allerdings noch immer die direkte Ionisation von O durch Teilchen der kosmischen Strahlung möglich und dominiert in diesem Fall die Erzeugung von O^+ Ionen.

Starterreaktionen für die Molekülonen Chemie

Das in der Reaktion (274) gebildete O^+ Ion kann dann folgendermaßen weiterreagieren

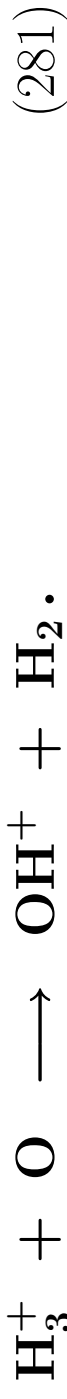
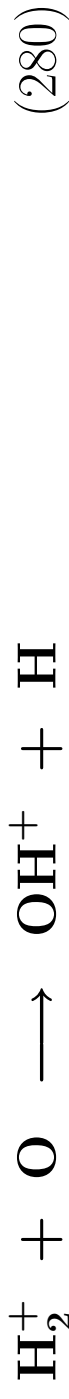


Alle diese Reaktionen sind exotherm und haben hohe Ratenkoeffizienten, wie sie für Molekül-Ionenreaktionen typisch sind. Das Molekül H_3O^+ bildet das Ende dieser Reaktionskette, da es chemisch gesättigt ist. Es kann deswegen nicht weiter mit H_2 reagieren. Stattdessen kann es mit einem Elektron in einer **dissoziativen Rekombination** unter Abspaltung von H (das die Reaktionsenergie mitnimmt) rekombinieren und dabei neutrale Moleküle bilden



Hierbei werden die beiden wichtigen und häufigen Moleküle OH und H_2O gebildet.

Ein anderer möglicher Zugang zu den sauerstoffhaltigen Molekülen sind die Reaktionen



Die weitere Reaktion verläuft dann nach (276) bis zum OH und H₂O.

Die Reaktion von OH oder H₂O mit dem u.U. in merklichen Mengen vorhandenem H zur Bildung von H₂ und O bzw. OH ist leicht endotherm (0.1 eV bzw. 0.9 eV) und deswegen in interstellaren Wolken nicht möglich. **Inbesondere scheidet eine Bildung von H₂ auf diesem Wege durch eine Gasphasenreaktionen aus.**

Eine Reaktion von OH mit H₂ zu H₂O und OH ist ebenfalls leicht endotherm und deswegen in interstellaren Molekülwolken nicht möglich. Das gleiche gilt auch für eine Reaktion von O mit H₂ zu OH und O, d.h. eine direkte Bildung von OH in einer Gasphasenreaktion zwischen neutralen Teilchen ist ebenfalls nicht möglich. OH und H₂O können in interstellaren Wolken nur auf dem oben angegebenen Weg durch Molekül-Ionenreaktionen gebildet werden und beide können nicht weiter mit dem häufigen Wasserstoff reagieren. Sie können aber sehr wohl mit anderen Atomen und Molekülen reagieren.

Starterreaktionen für die Molekülonen Chemie

Das in der Reaktion (278) gebildete OH Radikal ist sehr reaktionsfreudig. Es kann beispielsweise mit anderen neutralen Atomen reagieren, die im Inneren der Wolke vorhanden sind. Die wichtigste Reaktion ist die Reaktion mit freien C Atomen



Diese ist exotherm, hat keine Aktivierungsenergieschwelle und hat einen relativ großen Ratenkoeffizienten. Diese Reaktion stellt einen wichtigen Reaktionspfad zur Bildung von CO dar. Die alternative Reaktion von OH mit C zum CH und O ist stark endotherm und kommt nicht vor. Eine weitere Reaktion von CO mit OH zum CO₂ ist zwar möglich, der Ratenkoeffizient ist aber relativ klein.

Starterreaktionen für die Molekülonen Chemie

Eine zweite Möglichkeit ist die Reaktion von OH mit freien O-Atomen



Diese Reaktion hat eine minimale Aktivierungsenergieschwelle von 30 K und einen relativ großen Ratenkoeffizienten. Sie führt zur Bildung des O₂.

Eine weitere mögliche Reaktion des OH mit einem häufigen, neutralen Atom ist die mit N Atomen



Diese ist ebenfalls exotherm, hat keine Aktivierungsenergieschwelle und hat einen relativ großen Ratenkoeffizienten.

Starterreaktionen für die Molekülen Chemie

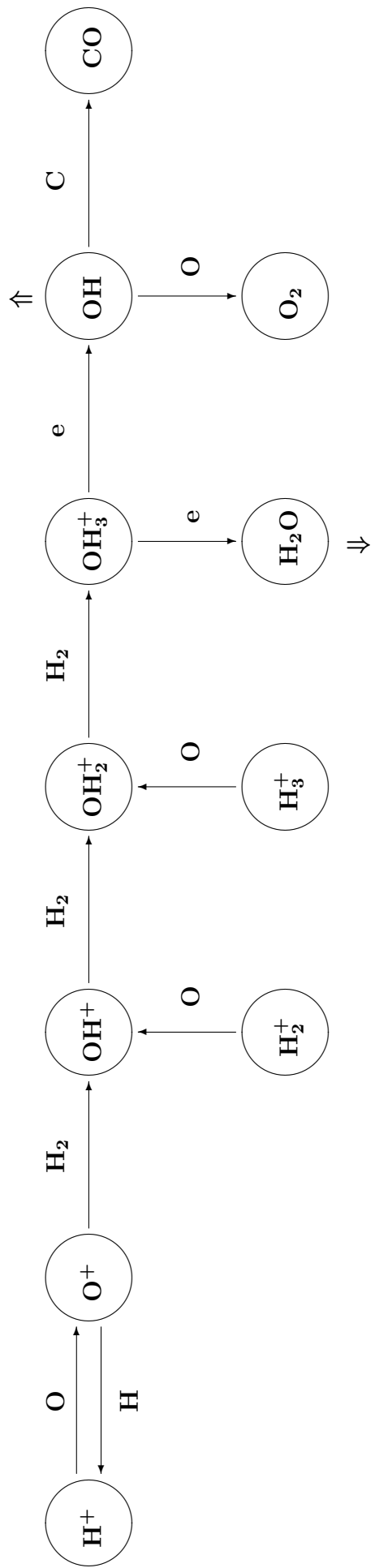


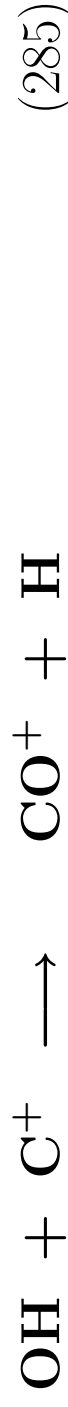
Abbildung 4.9: Starterreaktionen für die Sauerstoffchemie im Inneren interstellarer Wolken.

Starterreaktionen für die Molekülonen Chemie

Die wesentliche Kette der Reaktionen, die durch die Ionisation durch die kosmische Strahlung eingeleitet wird, und die zu den häufigen, sauerstoffhaltigen Molekülen führt, ist in Abb. 4.9 dargestellt. In weiteren Reaktionen mit OH und H₂O werden in den von der interstellaren UV-Strahlung abgeschirmten Bereichen auch noch weit kompliziertere, sauerstoffhaltige Moleküle durch Reaktionen zwischen neutralen Molekülen gebildet. Die bisher besprochenen Reaktionen sind nur die häufigsten Reaktionen, die unmittelbar auf die Ionisation durch die Teilchen der kosmischen Strahlung folgen.

Starterreaktionen für die Molekülonen Chemie

In den Randbereichen von Molekülwolken, in denen das interstellare UV-Feld noch nicht vollständig abgeschirmt ist, stehen auch Ionen wie C^+ für Ionen-Molekülreaktionen zur Verfügung. Diese können mit OH bzw. H_2O nach dem Schema



reagieren. Beide Reaktionen sind exotherm und haben einen großen Ratenkoeffizienten. Das CO^+ bildet mit H_2 ebenfalls das Formyl-Ion HCO^+ in der Reaktion



Diese Reaktion ist ebenfalls exotherm und hat einen großen Ratenkoeffizienten.

Starterreaktionen für die Molekülonen Chemie

Sowohl CO^+ als auch HCO^+ können weiter zum CO reagieren durch



und das CO kann wieder zurück zum CO^+ und zum HCO^+ reagieren nach dem Schema



Alle diese Reaktionen sind exotherm und haben große Ratenkoeffizienten. Die Kette von Reaktionen, die in den nicht abgeschirmten Randbezirken der interstellaren Wolken ablaufen und zu den sauerstoffhaltigen Molekülen führen, sind in Abb. 4.10 dargestellt.

Starterreaktionen für die Molekülen Chemie

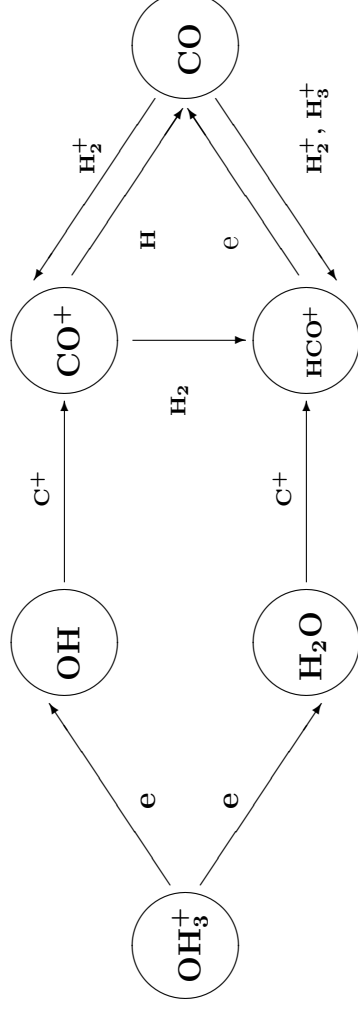


Abbildung 4.10: Starterreaktionen für die Chemie sauerstoffhaltiger Moleküle in nicht abgeschirmten Bereichen interstellarer Wolken.

Starterreaktionen für die Molekülonen Chemie

Stickstoff: Eine der Reaktion (274) entsprechende Reaktion von H^+ mit N ist nicht möglich wegen des um ca. 0.9 eV höheren Ionisationspotentials von N. N^+ kann aber durch Reaktion von N_2 mit He^+ nach dem Schema



erfolgen. Außerdem kann N^+ auch direkt durch Ionisation durch kosmische Strahlung gebildet werden, aber der Reaktionspfad (292) ist effektiver, vorausgesetzt, daß schon viel N_2 vorhanden ist. Allerdings ist die Bildung von N_2 in Molekülwolken etwas schwierig.

Starterreaktionen für die Molekülonen Chemie

Das N^+ Ion reagiert mit dem häufigen H_2 nach folgendem Schema weiter



Die erste Reaktion hat einen großen Ratenkoeffizienten k_0 , aber sie hat Labormessungen zufolge auch eine kleine Aktivierungsenergieschwelle von 85 K. Dies hat zur Folge, daß die Reaktion (294) in sehr kalten Gebieten der interstellaren Wolken ($T \lesssim 10 \text{ K}$) unterdrückt wird. In den etwas wärmeren Gebieten werden dann die weiteren Reaktionen dieser Reaktionskette schnell durchlaufen, weil alle weiteren Reaktionen endotherm sind, keine Aktivierungsenergieschwellen mehr besitzen und große Ratenkoeffizienten haben, wie sie für Ionen-Molekül-Reaktionen typisch sind. Beim NH_4^+ endet die Kette, da dies Molekulation chemisch gesättigt ist.

Starterreaktionen für die Moleküllionen Chemie

Die Moleküle NH_3^+ und NH_4^+ können jeweils mit einem Elektron rekombinieren und unter Abspaltung von H, das wiederum die Reaktionsenergie abführt, neutrale Moleküle bilden



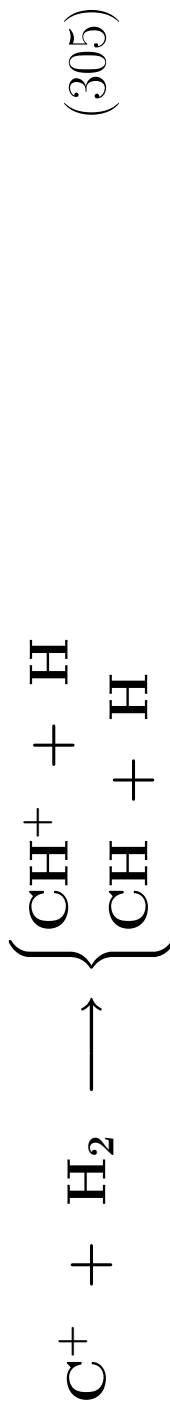
In diesen Reaktionen werden die beiden wichtigen und häufigen Moleküle NH und vor allem NH_3 gebildet.

Ein alternativer Einstieg in die Stickstoffchemie ist die Reaktion



Die weitere Reaktion erfolgt dann wie in (296)

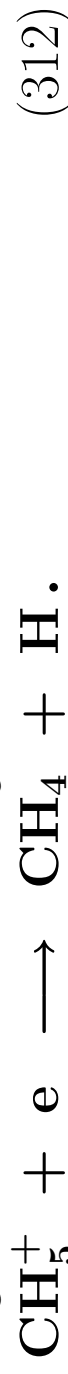
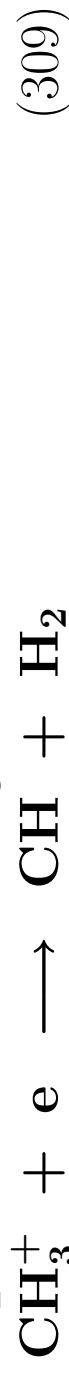
Kohlenstoff: In diffusen, interstellaren Wolken liegt das C überwiegend als C^+ vor. Das C^+ kann aber nicht, wie man vielleicht vermuten könnte, mit dem H_2 nach dem Schema



reagieren, da diese Reaktionen endotherm sind. Diese Reaktionen sind nur bei höheren Temperaturen (Schocks!) möglich. Bei tiefen Temperaturen ist nur die radiative Assoziation

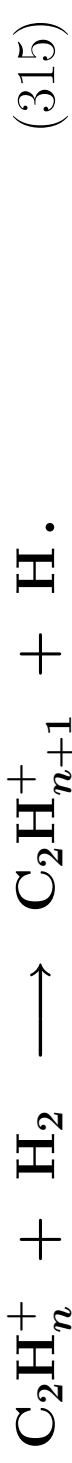
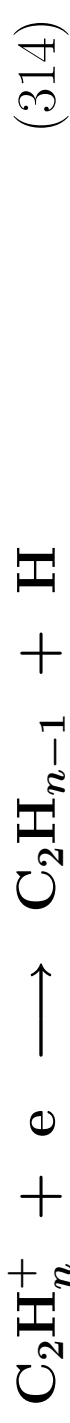
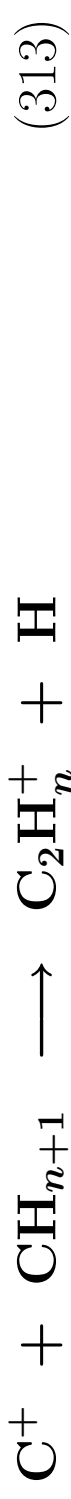


möglich. Das CH_2^+ reagiert dann nach folgendem Schema weiter



Starterreaktionen für die Molekülonen Chemie

Durch weitere Reaktionen dieser Moleküle können dann auch weitere C-H-Verbindungen gebildet werden. Wichtig ist vor allem der Schritt, der zur Bildung von C-C-Bindungen führt (sog. Kondensationsreaktionen)



Eine andere, wichtige Reaktionsmöglichkeit für C^+ ist die Sequenz



Diese Reaktionen führen zur Bildung des wichtigen und besonders häufigen Moleküls CO.

Starterreaktionen für die Molekülonen Chemie

Eine weitere, wichtige Reaktionsmöglichkeit des Kohlenstoffs ist die Reaktion



in welcher das relativ häufige Methylalkohol Molekül gebildet wird.

An die angegebenen Anfangsreaktionen für die H, C, N und O Chemie schließen sich eine große Zahl weiterer Reaktionen an, die bis zur Bildung sehr komplexer Moleküle in den dichten Molekülwolken führen. Die weiteren Schritte müssen durch Lösung entsprechender Systeme von Ratengleichungen für ziemlich komplexe Reaktionsnetzwerke bestimmt werden.

4.7 Weitere Gasphasenreaktionen

4.7.1 Ladungsaustauschreaktionen

Als **Ladungsaustauschreaktion** bezeichnet man eine Reaktion der Form



bei der ein Elektron von einem Atom oder Ion während eines Stoßvorgangs auf ein anderes Atom oder Ion übertragen wird. Ein solcher Vorgang ist in der Regel nur dann möglich, wenn die Bindungsenergie des Elektrons im Teilchen, welches das Elektron aufnimmt, größer als in dem Teilchen ist, welches das Elektron abgibt. Ein typisches Beispiel für eine Ladungsaustauschreaktion ist die schon in §4.6.4 erwähnte Reaktion



die den Einstieg in die Sauerstoffchemie in interstellaren Wolken bildet.

Ladungsaustauschreaktionen

Die Differenz der Bindungsenergien des Elektrons in den beiden Teilchen bezeichnen wir mit ΔE . Nach der Unschärferelation ist für Zeitintervalle

$$\Delta t \approx \frac{h}{|\Delta E|} \quad (321)$$

die Energie des Elektronenzustands um einen Betrag vergleichbar mit $|\Delta E|$ unbestimmt. Wenn der Stoßprozeß in einer kürzeren als in der durch (321) bestimmten Zeitspanne abläuft, dann kann das Elektron in dieser Zeit von einem in den anderen Zustand überwechseln. Für langsamere Stöße ist das nicht möglich. Wenn a die Distanz bezeichnet, über die ein Austausch des Elektrons möglich ist, und wenn v die Relativgeschwindigkeit der Teilchen ist, dann ist die Stoßzeit

$$\tau_{\text{coll}} \approx \frac{a}{v}. \quad (322)$$

Ladungsaustauschreaktionen

Ein Ladungsaustausch kann dann auftreten, wenn

$$\tau_{\text{coll}} = \frac{a}{v} \approx \frac{h}{|\Delta E|} \quad (323)$$

ist. Man erwartet in diesem Fall einen Querschnitt für die Ladungsaustauschreaktion etwa von der Größenordnung

$$\sigma = \pi a^2 \propto \left(\frac{vh}{|\Delta E|} \right)^2. \quad (324)$$

Das experimentelle Datenmaterial bestätigt das und die meisten Daten lassen sich mit $a = 7 \text{ \AA}$ fiten. Da bei thermischer Bewegung bei niedrigen oder höchstens mäßig hohen Temperaturen die Geschwindigkeit v klein ist, ist der Wirkungsquerschnitt nur dann groß, wenn $|\Delta E|$ klein ist. In der Praxis tritt ein Ladungsaustausch mit einer merklichen Rate auf, wenn $|\Delta E|$ höchstens etwa 1eV beträgt. Einige Zahlenwerte sind in der Tabelle 4.4 angegeben.

Ladungsaustauschreaktionen

Tabelle 4.4: Einige experimentelle Werte für den Ratenkoeffizient für Ladungsaustauschreaktionen.

Reaktion	Ratenkoeffizient [cm ³ s ⁻¹]	$ \Delta E $ [eV]	Quelle
H ⁺ + O	$3.8 \cdot 10^{-10}$		(a)
H ⁺ + H ₂ O	$8.2 \cdot 10^{-9}$		(a)
H ⁺ + NH ₃	$5.2 \cdot 10^{-9}$		(a)
H ⁺ + O ₂	$1.2 \cdot 10^{-9}$		(a)
C ⁺ + H ₂ CO	$1.4 \cdot 10^{-9}$		(a)
C ⁺ + NO	$8.5 \cdot 10^{-10}$		(a)
N ⁺ + CO	$4.9 \cdot 10^{-10}$		(a)

Quellen: (a) Duley & Williams [4]

Ladungsaustauschreaktionen

Neben der Bedingung (323) muß zusätzlich noch das Frank-Condon-Prinzip erfüllt werden, welches hier verlangt, daß die Kernabstände während des Elektronenaustauschs sich nicht verändern. Das erfordert, daß das Molekül AB^+ zwei sich überschneidende Potentialkurven besitzt, die einmal für $r \rightarrow \infty$ zum Zustand $A + B^+$ und zum anderen zum Zustand $A^+ + B$ gehören, wie in Abb. 4.11 dargestellt. Dann ist bei Annäherung längs der ersten Potentialkurve am Kreuzungspunkt der beiden Potentialkurven ein Übergang des Elektronenzustands in den anderen Zustand möglich.

Ladungsaustauschreaktionen

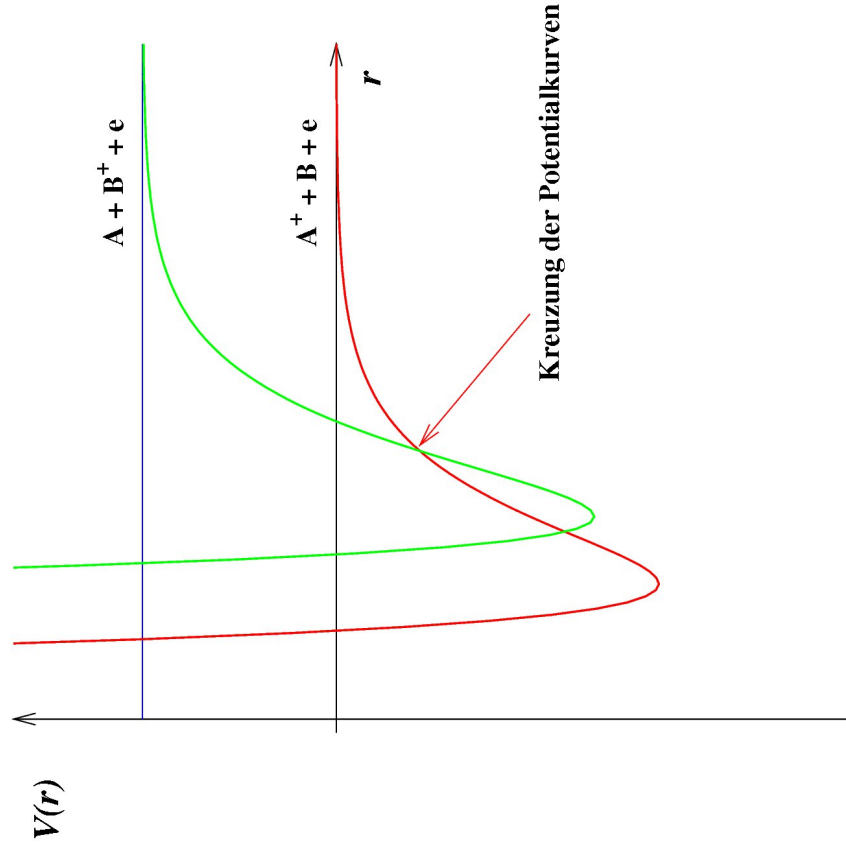


Abbildung 4.11: Ladungsaustausch in einem zweiatomigen System. In der Nähe des Kreuzungspunkts der beiden Potentialkurven ist ein Elektronenübergang zwischen beiden Zuständen möglich, der zu einem Ladungsaustausch führt.

Ladungsaustauschreaktionen

Als Beispiel betrachten wir zwei Atome. Bei größeren Abständen, bei denen der abstoßende Teil des Potentials des Moleküls AB^+ nicht mehr wichtig ist, können wir das Wechselwirkungspotential als das zwischen einer Ladung und einem von ihr im neutralen Atom induzierten Dipol ansetzen. Dann haben wir

$$V_1(\mathbf{r}) = \frac{\alpha_B e^2}{2r^4}$$

und

$$V_2(\mathbf{r}) = \frac{\alpha_A e^2}{2r^4} + \Delta E.$$

α_A und α_B sind die Polarisierbarkeiten der beiden neutralen Atome A und B. Die Potentialkurven überschneiden sich bei einem Radius r_c , der durch

$$r_c^4 = \frac{(\alpha_A - \alpha_B) e^2}{2\Delta E}$$

gegeben ist.

Ladungsaustauschreaktionen

Numerisch gilt

$$r_c = 1.63[\text{\AA}] \left(\frac{(\alpha_A - \alpha_B) [10^{-24} \text{cm}^3]}{\Delta E [\text{eV}]} \right)^{\frac{1}{4}}$$

was bestätigt, daß der Abstand, bei dem das Elektron den Partner wechselt, bei einigen Å liegt. Im Prinzip erwarten wir dann Ratenkoeffizienten für die Ladungsaustauschstreueung wie für Ionen-Molekül Reaktionen, was auch tatsächlich der Fall ist, wenn die nötigen Bedingungen für die Reaktion erfüllt sind, nämlich energetisch passende Zustände und geeignete Potentialkurven.

Ladungsaustauschreaktionen

Bei großen Molekülen sind die Bedingungen für das Auftreten einer Reaktion nicht ganz so scharf. Bei der hohen Niveaudichten in großen Molekülen sind meistens energetisch passende Niveaus vorhanden und dem Frank-Condon Prinzip kann leichter genügt werden, da das Molekül beim Stoß verzerrt wird und eine ganze Schar von Konfigurationen durchläuft. Dann tritt Ladungsaustausch immer auf, wenn die Reaktion nur exotherm ist.

Das gilt insbesondere, wenn einer der Stoßpartner ein Staubteilchen ist. Beim Stoß eines Ions mit einem Staubteilchen nimmt das Ion ein Elektron auf und neutralisiert sich, wenn die Ionisationsenergie des Ions größer als die Austrittsarbeit des Festkörpers ist, und umgekehrt wird ein neutrales Atom beim Stoß mit einer Festkörperoberfläche ionisiert, wenn seine Ionisationsenergie kleiner als die Austrittsarbeit ist.

4.7.2 Radiative Assoziation II

Der Prozeß der radiativen Assoziation zweier beliebiger Teilchen A, B läuft nach dem Schema



ab. Der bei der Annäherung gebildete Zustand des Moleküls AB kann sich dabei in sehr unterschiedlichen elektronischen Zuständen befinden. Da sich im interstellaren Medium die Teilchen A und B sicher im Grundzustand befinden, kann sich AB bei der Annäherung nur in einem Zustand befinden, der mit den Grundzuständen von A und B verbunden ist.

Handelt es sich dabei um einen antibindenden Zustand (Potentialkurve (c) in Abb. 4.12), dann kommt es einfach zu einem Streuvorgang von A und B. Sie nähern sich einander an bis zum Umkehrpunkt der Bewegung und entfernen sich anschließend wieder voneinander. Da die Energie der Relativbewegung bei den niedrigen Temperaturen im interstellaren Medium niedrig ist, liegt der Umkehrpunkt bei einem relativ großen Abstand der beiden Teilchen und es besteht keine Möglichkeit zu einem Übergang in einen der gebundenen Zustände.

Radiative Assoziation

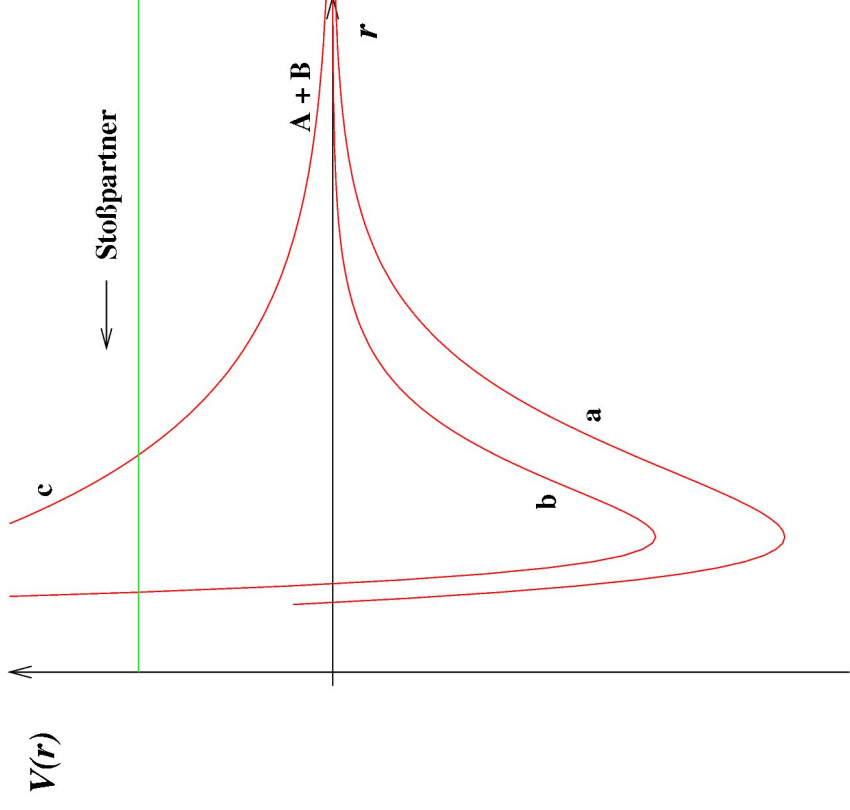


Abbildung 4.12: Potentialkurven bei der radiativen Assoziation.

Radiative Assoziation

Erfolgt die Annäherung dagegen längs der Potentialkurve eines bindenden Zustands (Potentialkurven (a) oder (b) in Abb. 4.12) dann wird der Umkehrpunkt der Bewegung erst bei recht kleinen Abständen erreicht, und es kommt zu einer erheblichen Überlappung der Elektronenwolken von A und B. In diesem Fall sind Übergänge in einen der gebundenen Zustände möglich.

Am günstigsten ist der Fall, wenn beispielsweise die Annäherung in einem Zustand mit der Potentialkurve (b) in Abb. 12 erfolgt und wenn es einen weiteren Zustand gibt, der der Potentialkurve (a) in Abb. 4.12 entspricht, in den ein erlaubter elektronischer Dipolübergang mit Aussendung eines Photons möglich ist. Ein Beispiel hierfür ist das CH^+ Molekül, für das die entsprechenden Potentialkurven in der linken Hälfte der Abb. 13 dargestellt sind.

Radiative Assoziation

Abbildung 4.13: Potentialkurven von CH^+ und H_2

Astrochemie (H.-P. Gail, WS 2010/11)

Seite: 4.125

Radiative Assoziation

Die Grundvoraussetzung der Existenz zweier geeigneter Potentialkurven ist aber nicht immer erfüllt. Abb. 13 zeigt in der rechten Hälfte die Potentialkurven der niedrig liegenden Zustände von H_2 . Hier gibt es keinen geeigneten zweiten, bindenden Zustand und dementsprechend ist hier auch kein elektronischer Übergang möglich. Ein radiativer Übergang zwischen dem antibindenden $^3\Sigma_u$ -Zustand und dem bindenden Zustand $^1\Sigma_g$ hat eine extrem kleine Übergangswahrscheinlichkeit wegen der hierfür erforderlichen Spinumklappung.

Radiative Assoziation

Die Kernbewegung kann beim Stoß der beiden Teilchen mit für die meisten Zwecke ausreichender Genauigkeit klassisch beschrieben werden. Bei einem Stoß mit einem bestimmten Stoßparameter b und einem Umkehrpunkt a ist die Wahrscheinlichkeit, daß es beim Stoß zu einem Übergang kommt, offensichtlich durch

$$P = 2 \int_a^\infty dr A(r) \frac{dt}{dr} \quad (325)$$

gegeben. $A(r)$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit (s^{-1}) beim Abstand r und $dt = dr/dv$ ist die Zeit, die sich die beiden Teilchen im Abstandsreich $r, \dots, r + dr$ aufhalten. Näherungsweise gilt

$$P \approx 2A(r_0)\tau. \quad (326)$$

$A(r_0)$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit beim Gleichgewichtsabstand r_0 der Teilchen im Molekül und τ ist die Aufenthaltsdauer in dem Bereich, in dem es zu einem Übergang kommen kann.

Radiative Assoziation

Letzteres kann man gleich der Schwingungsdauer eines hochangeregten Zustands

$$\tau = \frac{r_0}{\sqrt{\frac{2V_0}{\mu}}} \quad (327)$$

setzen, die von der Größenordnung 10^{-14} s ist.

Den Fall der radiativen Assoziation hatten wir schon früher betrachtet und gesehen, daß der Ratenkoeffizient für diesen Prozeß in der Größenordnung $10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ liegt, wenn ein erlaubter elektronischer Übergang mit $A = 10^8 \text{ s}^{-1}$ existiert (bei einer Oszillatorstärke $f < 1$ ist k entsprechend zu reduzieren). Einige Daten für die radiative Assoziation von häufigen Atomen und Ionen sind in Tabelle 4.5 angegeben.

Radiative Assoziaton

Tabelle 4.5: Einige Werte für den Ratenkoeffizienten für die radiative Assoziaton.

Reaktion	Ratenkoeffizient [cm^3s^{-1}]	Quelle
$\text{C} + \text{H} \rightarrow \text{CH}$	$1 \cdot 10^{-17}$	(b)
$\text{C} + \text{C} \rightarrow \text{C}_2$	$1 \cdot 10^{-17}$	(b)
$\text{C} + \text{N} \rightarrow \text{CN}$	$1 \cdot 10^{-17}$	(b)
$\text{C} + \text{O} \rightarrow \text{CO}$	$2 \cdot 10^{-19}$	(b)
$\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH}$	$9.9 \cdot 10^{-19} (T/300)^{-0.38}$	(b)
$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$	$4.9 \cdot 10^{-20} (T/300)^{1.58}$	(b)
$\text{H}^+ + \text{H} \rightarrow \text{H}_2^+$	$2 \cdot 10^{-20} (T/300)$	(b)
$\text{C}^+ + \text{H} \rightarrow \text{CH}^+$	$2 \cdot 10^{-17}$	(a)
$\text{C}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2^+$	$4 \cdot 10^{-16} (T/300)^{-0.2}$	(b)
$\text{C}^+ + \text{O} \rightarrow \text{CO}^+$	$2.0 \cdot 10^{-18}$	(b)

Quellen: (a) Watson [8], (b) Millar et al. [6]

Radiative Assoziation

Wenn kein zweiter gebundener Zustand existiert, in den ein elektronischer Übergang möglich ist, dann gibt es natürlich immer noch die Möglichkeit eines *fg*-Übergangs in einen Schwingungszustand, der zum gleichen elektronischen Zustand gehört. Diese Prozesse sind aber bei zweiatomigen Molekülen viel langsamer, wie schon früher diskutiert. Sie spielen für die interstellare Chemie keine Rolle.

4.7.3 Austauschreaktionen von Neutralteilchen

Neutrale Austauschreaktionen zwischen Atomen und Molekülen können im interstellaren Medium auftreten, wenn sie exotherm sind. Dies sind Reaktionen der Form



bei denen während eines Zusammenstoßes die Bindung eines Atoms oder einer Atomgruppe zu einem Bindungspartner aufbricht und eine neue Bindung zu einem anderen Bindungspartner eingegangen wird. In der Regel laufen solche Vorgänge ab, wenn die Bindung von B an A sehr viel stärker als an C ist. Beispielsweise beträgt die Bindungsenergie des H Atoms an das C Atom im CH Molekül 3.47 eV, während die Bindungsenergie des Sauerstoffatoms an das C Atom im CO Molekül 11.09 eV beträgt. Bei einem Stoß zwischen CH und O wechselt das C Atom leicht von der C-H-Bindung zur C-O-Bindung unter Energiefreisetzung von 7.62 eV. Die freigesetzte Reaktionsenergie der Reaktion $CH + O \rightarrow CO + H$ wird als kinetische Energie des H Atoms abgeführt. Bei solchen Austauschreaktionen stellt sich nicht das Problem, wie der Stoßkomplex die überschüssige Energie los wird, denn diese wird als kinetische Energie der Relativbewegung der beiden Reaktionsprodukte weggetragen.

Austauschreaktionen von Neutralteilchen

Die Wechselwirkungen zwischen neutralen Teilchen beruhen auf der van der Waals Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen. Sie ist von der Form

$$E_{\text{vdW}} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}. \quad (329)$$

α ist die Polarisierbarkeit der Teilchen und I ihre Ionisationsenergie. Sie ist im Vergleich zu Wechselwirkungen zwischen Ionen und Molekülen oder permanenten Dipolen vergleichsweise schwach und kommt nur zum Tragen, wenn alle anderen Wechselwirkungen abwesend sind. Wegen der geringen Reichweite dieser Kräfte kann man den Stoß zwischen den neutralen Teilchen annähernd als Stoß harter Kugeln beschreiben, die erst dann miteinander in Wechselwirkung treten, wenn sich die Kugeln berühren. Der Reaktionsquerschnitt ist dann von der Größenordnung 10^{-15} cm^2 .

Austauschreaktionen von Neutralteilchen

Bei den Temperaturen im interstellaren Medium sind die Geschwindigkeiten der thermischen Bewegung von der Größenordnung $10^4 \dots 10^5 \text{ cm s}^{-1}$. Wenn bei einer neutral-neutral Reaktion keine Aktivierungsenergieschwelle zu überwinden ist und die Reaktion beim Stoß praktisch mit der Wahrscheinlichkeit eins auftritt, dann ergibt sich ein Ratenkoeffizient k für solche Reaktionen von der Größenordnung $k \approx 10^{-10} \dots 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Dies liegt im Wertebereich, der in sehr vielen Fällen experimentell gefunden wird (siehe Tab. 4.6), was die Hypothese stützt, daß jeder Stoß bei einer exothermen Reaktion wirklich zur Reaktion führt. Die Ratenkoeffizienten dieser **neutral-neutral Reaktionen** sind deutlich kleiner als die für Ionen-Molekül Reaktionen, sie sind aber trotzdem nicht zu vernachlässigen, weil die Teilchendichten der neutralen Teilchen oft sehr viel größer als die der Ionen ist.

Austauschreaktionen von Neutralteilchen

Tabelle 4.6: Gemessene Werte des Ratenkoeffizienten $k = A \exp(-E/T)$ für einige Austauschreaktionen von Neutralteilchen.

Reaktion	$k[\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	E[K]	Bereich [K]
H+H ₂ CO → H ₂ +HCO	2.7 10 ⁻¹¹	1300	525-670
H+H ₂ S → H ₂ +SH	1.3 10 ⁻¹¹	860	190-464
H+O ₂ → OH+O	3.7 10 ⁻¹⁰	8500	700-2500
O+H ₂ → OH+H	1.0 10 ⁻¹¹	5700	400-2000
O+H ₂ S → OH+SH	6.6 10 ⁻¹³	900	200-3500
OH+CO → H+CO ₂	5.1 10 ⁻¹³	300	300-2000

Quelle: Duley & Williams [4]

Austauschreaktionen von Neutralteilchen

Bei neutral-neutral Reaktionen ist oft eine Aktivierungsenergieschwelle zu überwinden. Über das Auftreten solcher Energieschwellen und ihre Höhe kann praktisch keine Vorhersage gemacht werden, sie hängen von den Details der Wechselwirkung zwischen den beteiligten Atomen ab und können nur experimentell oder durch Berechnung der Potentialhyperfläche bestimmt werden. Zur Bestimmung der Potentialhyperfläche nimmt man zur Vereinfachung an, daß die Kernpositionen fest sind und betrachtet nur die Bewegung der Elektronen (Born-Oppenheimer Näherung). Für eine bestimmte Anordnung der Kerne berechnet man quantenmechanisch oder eventuell auch auf der Basis semiempirischer Potentialmodelle die Energie der Bildung dieser bestimmten Anordnung aus den freien Atomen. Diese Energie stellt im Raum der Koordinaten sämtlicher Kerne eine Hyperfläche dar, die sog. Energiehyperfläche. Diese hat z.B. eine Gestalt, wie sie in Abb. 4.5 und 4.14 für den Fall dreier Atome A, B, C in kollinear Anordnung dargestellt ist.

Austauschreaktionen von Neutralteilchen

Abbildung 4.14: Höhenlinien der Potentialhyperfläche für die Wechselwirkung von drei Atomen in kollinear Anordnung. Die dicke Linie stellt eine mögliche Trajektorie des Systems der drei Atome A, B, und C bei der Reaktion $A + BC \rightarrow AB + C$ dar.

Austauschreaktionen von Neutralteilchen

Wenn der Abstand von A zu B und C jeweils groß ist, während der Abstand zwischen B und C klein ist, dann erhält man für festen A-B Abstand in Abhängigkeit vom B-C Abstand die übliche Potentialkurve für das zweiatomige Molekül BC. Wenn der B-C Abstand fest und groß ist, dann ergibt sich in Abhängigkeit vom A-B Abstand entsprechend die Potentialkurve für das Molekül AB. Diese beiden Fälle entsprechen zwei tiefen Tälern in der Energiehyperfläche. In einem gebundenen Zustand befinden sich die Moleküle in der Nähe der Talsohle und oszillieren zwischen den Talwänden hin und her. Wenn die Abstände A-B und B-C jeweils im Bereich der Abstände der Atome im Molekül sind, dann ergibt sich ein Potentialverlauf, der oft durch daß auftreten eines Passes zwischen den beiden Tälern, die jeweils den zweiatomigen Molekülen entsprechen, charakterisiert ist. Dieser Paß trennt die beiden Täler. Sein höchster Punkt liegt in der Regel tiefer als die oberen Ränder der Täler, aber meistens liegt er deutlich über dem Niveau der Talsohlen. Man kann von dem einen Tal in das andere nur über diesen Paß gelangen, d.h. es muß bei der Reaktion eine Energiebarriere überwunden werden.

Austauschreaktionen von Neutralteilchen

Der Ablauf der Reaktion $A+BC \rightarrow AB+C$ in Abhängigkeit von der Zeit läßt sich als eine Kurve in dem Raum der Koordinaten der Kerne darstellen, wie sie z.B. in Abb.14 gezeigt ist. Wenn A noch weit von BC entfernt ist, dann hat die Bahnkurve die Form einer Schlangenlinie, die aus der Überlagerung der Schwingung von BC in seinem Potential und der Translationsbewegung der Annäherung von A an BC entsteht. Nach Ablauf der Reaktion erhält man eine entsprechende Schlangenlinie, die aus der Überlagerung der Schwingung von AB in seinem Potential und der Translationsbewegung der Entfernung von C von AB entsteht. Eine Reaktion kommt zustande, wenn die Energie ausreicht, um über den Paß in das Nachbartal zu gelangen und wenn die Bewegungsrichtung im Zeitraum der größten Annäherung so beschaffen ist, daß sie sich auf den Sattelpunkt auf dem Paß zubewegt. Falls letzteres nicht der Fall ist, kann die Bahn im Bereich des Paß auch in das BC Tal zurückreflektiert werden, sodaß es bei einer reinen Streuung bleibt. Die Reaktionswahrscheinlich kann man bei bekannter Potentialhyperfläche durch Berechnung der Trajektorien und Mittelung über alle möglichen Anfangszustände berechnen. (Die Trajektorien dürfen dabei klassisch berechnet werden.)

Austauschreaktionen von Neutralteilchen

Im Fall, daß mehr als drei Atome beteiligt sind, kann die Energiehyperfläche eine sehr komplizierte Form haben. Auf jeden Fall entsprechen die verschiedenen möglichen Bindungszustände der beteiligten Atome jeweils tiefen Tälern in der Energiehyperfläche und eine Reaktion erfordert die Überwindung eines Passes zwischen solchen Tälern. Dabei können bei mehr als drei Atomen unter Umständen mehrere solcher Pässe existieren, die in unterschiedliche, benachbarte Täler führen. In diesem Fall existieren mehrere Reaktionskanäle mit unterschiedlichen Endprodukten. Es kommt zu einer Verzweigung in unterschiedliche Produktkanäle. Das Verzweigungsverhältnis kann wieder durch Berechnung der Trajektorien und Mittelung über alle Anfangszustände berechnet werden.

4.7.4 Radiative Rekombination

Die Ionen können mit den freien Elektronen nach dem Schema



zu neutralen Teilchen unter Emission eines Photons rekombinieren. Dieser Prozeß der **radiativen Rekombination** ist hauptsächlich für die freien Atome wichtig. Bei Ionenmolekülen überwiegt die dissoziative Rekombination (siehe 4.7.5). Die wichtigsten Ionen in den diffusen interstellaren Wolken sind C^+ , das durch Photoionisation von C durch das interstellare UV-Feld erzeugt wird, und H^+ , das durch Stoßionisation durch Teilchen der kosmischen Strahlung gebildet wird. Die Rekombination dieser Ionen bestimmt den Ionisationsgrad in diffusen Wolken. In dichten Molekülwolken ist für die Einstellung des Ionisationsgrads die dissoziative Rekombination von Molekülen viel wichtiger als Radiative Rekombination, aber die Rekombination der Ionen Si^+ und S^+ und der Metallionen spielt doch eine gewisse Rolle.

Radiative Rekombination

Die **radiative Rekombination** ist der zeitumgekehrte Prozeß zur **Photoionisation**. Dieser Zusammenhang erlaubt eine Bestimmung der Raten für die radiative Rekombination aus den Photoionisationsquerschnitten mittels einer **Milne-Relation**. Eine direkte Messung ist meistens nicht möglich, weil unter Laborbedingungen dieser Prozeß durch konkurrierende, schnellere Prozesse überdeckt wird. Der Photoionisationsquerschnitt kann dagegen meistens leicht gemessen werden.

Radiative Rekombination

Für den Ratenkoeffizienten α der Rekombination gilt im Gleichgewichtszustand

$$n_e n_i \alpha = n_0 \int_{\nu_i}^{\infty} d\nu \sigma_\nu B_\nu. \quad (330)$$

n_e ist die Elektronendichte, n_i die Ionendichte und n_0 die Dichte der neutralen Teilchen. σ_ν ist der Ionisationsquerschnitt, B_ν die Planck-Funktion. Integriert wird über alle Frequenzen oberhalb der Ionisationskante ν_i . Andererseits gilt im thermodynamischen Gleichgewicht die Sahagleichung

$$\frac{n_e n_i}{n_0} = \frac{2g_i}{g_0} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-E_{\text{ion}}/kT}. \quad (331)$$

Die g 's sind die statistischen Gewichte und E_{ion} ist die Ionisationsenergie. Kombination beider Gleichungen ergibt

$$\alpha(T) = \frac{g_0}{2g_i} \left(\frac{2}{mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{h^3}{\sqrt{\pi}c^2} e^{E_{\text{ion}}/kT} \int_{\nu_i}^{\infty} d\nu \frac{\nu^2 \sigma_\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (332)$$

Diese Beziehung erlaubt es, aus gemessenen Photoionisationsquerschnitten die Rekombinationsrate zu berechnen. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 angegeben.

Radiative Rekombination

Tabelle 4.7: Totaler Rekombinationskoeffizient für einige der wichtigsten Elemente. α hat die Form $\alpha = \alpha_0(T/10000)^\beta$ (a) bzw. $\alpha = \alpha_0(T/300)^\beta$ (b).

Atom	α_0 [cm ³ s ⁻¹]	β	Quelle
C ⁺ +e → C	$4.7 \cdot 10^{-13}$	0.642	(a)
N ⁺ +e → N	$4.1 \cdot 10^{-13}$	0.608	(a)
O ⁺ +e → O	$3.1 \cdot 10^{-13}$	0.678	(a)
Si ⁺ +e → Si	$5.9 \cdot 10^{-13}$	0.601	(a)
S ⁺ +e → S	$4.1 \cdot 10^{-13}$	0.603	(a)
H ₂ ⁺ + e → H ₂	$9.8 \cdot 10^{-9}$	-0.5	(b)

Quellen: (a) Aller [1], (b) Millar et al. [6]

Radiative Rekombination

In den meisten interessierenden Fällen ist $E_{\text{ion}} = h\nu_i \gg kT$, sodaß im Integral im Nenner die eins gegenüber der Exponentialfunktion vernachlässigt werden kann und der Querschnitt fällt in den meisten Fällen annähernd proportional zu ν^{-3} ab, sodaß $\nu^2\sigma_\nu$ relativ langsam variiert und an der unteren Integrationsgrenze den größten Wert annimmt. Dann gilt in guter Näherung

$$\alpha(T) = \frac{g_0}{g_i} \left(\frac{2}{\pi m^3 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{E_{\text{ion}}^2}{c^2} \sigma_{\nu_i}. \quad (333)$$

Für Wasserstoff ergibt sich daraus beispielsweise

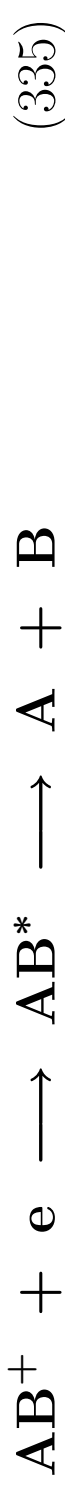
$$\alpha(T) = 7.4 \cdot 10^{-11} T^{-\frac{1}{2}} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]. \quad (334)$$

Radiative Rekombination

Die Rekombination des Elektrons kann in sämtliche Niveaus des Atoms stattfinden und nur mit mäßiger Wahrscheinlichkeit findet eine Rekombination direkt in den Grundzustand statt (beispielsweise bei 25% aller Rekombinationen bei $e+H^+$). Die meisten Rekombinationen erfolgen zunächst in angeregte Zustände mit einer nachfolgenden Kaskade von Übergängen in den Grundzustand. Die Rekombination ist Ursache einer Linienemission, die insbesondere bei der Untersuchung von Gasnebeln wichtig sind. Für die Chemie sind die bei der Rekombination emittierten Photonen insofern von Bedeutung, als sie unter Umständen zu erneuter Ionisation anderer Teilchen führen. In Molekülwolken folgt auf die Ionisation von H und He durch Kosmisch Strahlung in einem Teil aller Fälle eine Rekombination (die anderen reagieren mit H, H₂). Die energiereichen Quanten aus der Rekombination ionisieren die Atome mit geringerem Ionisationspotential (soweit sie nicht vom Staub weggefischt werden).

Dissoziative Rekombination

Bei der **dissoziativen Rekombination** wird die Reaktionsenergie der Rekombination mit einem Elektron nicht durch Emission eines Photons fortgeführt, sondern diese wird zur Dissoziation des hoch angeregten Zwischenzustands verwendet. Die Reaktion läuft nach dem Schema



ab. Ein Beispiel hierfür ist



Dieser Prozeß bestimmt in dichten Molekülwolken den Ionisationsgrad der Materie.

Dissoziative Rekombination

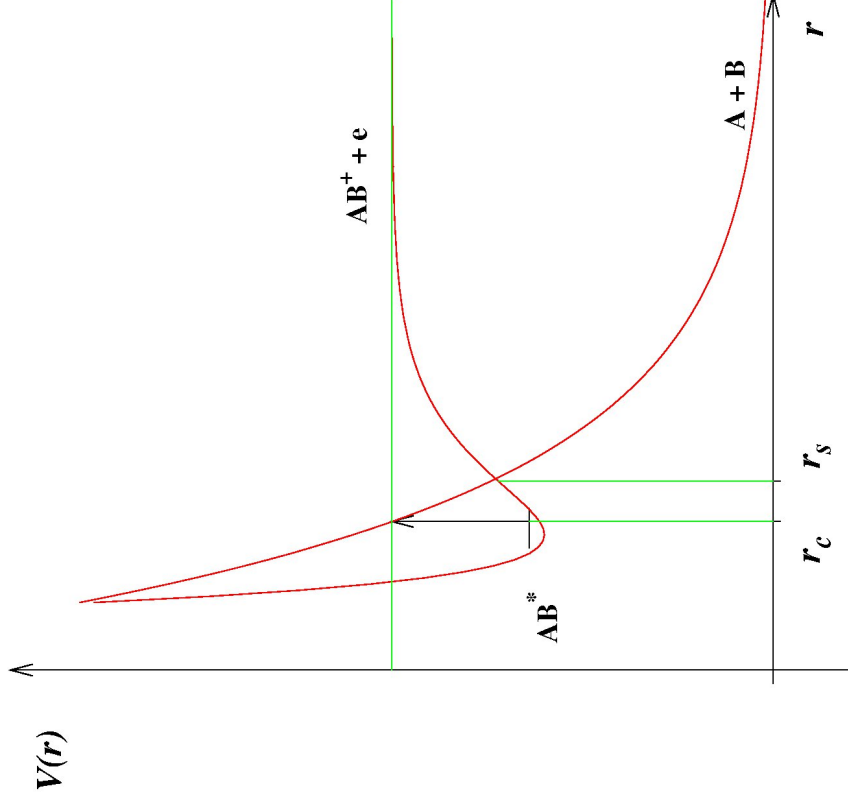


Abbildung 4.15: Anordnung der Potentialkurven, wie sie erforderlich ist, damit eine dissoziative Rekombination möglich ist.

Dissoziative Rekombination

Das besondere an diesem Prozeß ist, daß er nicht direkt sondern in zwei Stufen abläuft. Zunächst regt das einfallende Elektron ein anderes Elektron an und besetzt selbst ein freies Orbital von AB. Wenn dieses ein antibindender Zustand ist, dann kann das Molekül anschließend dissoziieren. Der Prozeß besteht also zunächst aus einem strahlungslosen Übergang, in dem ein Elektron des Ions AB^+ die Energie des ankommenden Elektrons aufnimmt. Die Kernpositionen bleiben dabei unbeeinflußt (das entspricht dem Abstand r_c in Abb. 4.15).

Unmittelbar nach der Rekombination hat der neu gebildete Zustand eine elektronische Energie oberhalb der Ionisationsgrenze. Die Umkehrung des gerade abgelaufenen Prozeß, nämlich Auto-Ionisation, ist in diesem Fall möglich und tritt auch in einem gewissen Prozentsatz aller Fälle ein. In diesem Fall hat nur ein Streuprozeß des Elektrons am Ion AB^+ stattgefunden.

Dissoziative Rekombination

Andererseits stoßen sich die Kerne in dem Zustand gegenseitig ab und beginnen sich voneinander zu entfernen. Dabei wird Energie des elektronischen Zustands in kinetische Energie der Translationsbewegung der Kerne von A relativ zu B umgewandelt. Wenn sich die Kerne erst einmal eine ausreichende Distanz voneinander entfernt haben, nämlich bis zum Schnittpunkt r_s der beiden Potentialkurven (vergl. Abb. 4.15), ohne daß bis dahin Auto-Ionisation eingetreten ist, dann fällt die elektronische Energie unter die für Auto-Ionisation erforderliche Grenze und diese ist nicht mehr möglich. Die Kerne setzen dann ihre Auseinanderbewegung weiter fort, und das Molekül AB dissoziiert.

Die Möglichkeit zu einer dissoziativen Rekombination hängt also von der Existenz einer geeigneten, antibindenden Potentialkurve von AB ab, welche die Potentialkurve des Grundzustands von $AB^+ + e$ schneidet und von den relativen Zeitskalen der beiden miteinander konkurrierenden Prozesse, nämlich Auto-Ionisation und Auseinanderbewegung der Teile A und B bis zum Schnittpunkt r_s .

Dissoziative Rekombination

Die Zeitskala τ_{aut} für Auto-Ionisation beträgt, wie aus Messungen bei Atomen bekannt ist, etwa 10^{-14} s. Die Zeitskala für die Kernbewegung können wir wieder mit der Zeitskala (327) identifizieren, die ebenfalls von der Größenordnung 10^{-14} s ist (oder eher weniger). Es kommt also in so gut wie allen Fällen zu einer Dissoziation und nicht zur Auto-Ionisation. Der Ratenkoeffizient für dissoziative Rekombination kann dann einfach als der Ratenkoeffizient für eine Rekombination in einen Zustand, von dem aus Autoionisation auftritt, berechnet werden. Diesen wiederum berechnet man am einfachsten mit Hilfe des Prinzips des detaillierten Gleichgewichts aus dem Ratenkoeffizient für Autoionisation.

Dissoziative Rekombination

Im stationären Gleichgewicht zwischen Auto-Ionisation und Rekombination gilt

$$\tau_{\text{aut}}^{-1} \cdot f(E) \cdot n_n = \sigma(E)v(E) \cdot n_e(E) \cdot n_i. \quad (337)$$

Hier ist n_n die Teilchendichte der neutralen Teilchen (AB), n_i die der Ionen (AB^+) und $n_e dE$ die Teilchendichte der Elektronen im Geschwindigkeitsintervall zwischen E und $E + dE$ (Maxwellverteilung). $f(E) dE$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Auto-Ionisation das Elektron mit einer Geschwindigkeit zwischen E und $E + dE$ emittiert wird. Für diese gilt

$$\int_0^\infty dE f(E) = 1. \quad (338)$$

σ ist der Rekombinationsquerschnitt mit Elektronen der Energie E und $v(E)$ deren mittlere thermische Geschwindigkeit.

Dissoziative Rekombination

Für den Rekombinationskoeffizienten gilt

$$\alpha_{\text{rek}} = \frac{1}{n_e} \int_0^\infty dE \sigma(E) v n_e(E) = \frac{1}{\tau_{\text{aut}}} \int_0^\infty dE f(E) \frac{n_n}{n_e n_i}. \quad (339)$$

In einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand gilt für die Teilchendichten die Sahagleichung

$$\frac{n_e n_i}{n_n} = \frac{2g_i}{g_n} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{E/kT}. \quad (340)$$

wobei E der Energieüberschuß von AB gegenüber $AB^+ + e$ im Kreuzungspunkt der beiden Potentialkurven ist. Die Energie von AB liegt hier über dem Grundzustand von AB^+ (vergl. Abb. thesesection.15), so daß bei dem Übergang Energie **frei** wird. E ist also in der Sahagleichung eigentlich negativ zu zählen und ist wegen des negativen Vorzeichens in deren Exponenten hier als positiv mit einem positiven Vorzeichen im Exponenten geschrieben. Einsetzen von (340) in (339) ergibt

$$\alpha_{\text{rek}} = \frac{1}{\tau_{\text{aut}}} \frac{g_n}{2g_i} \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty dE f(E) e^{-E/kT}. \quad (341)$$

Dissoziative Rekombination

Bei den in Frage kommenden niedrigen Temperaturen ($\lesssim 100$ K) ist kT von der Größenordnung 10^{-2} eV oder weniger. Der ganze Beitrag zum Integral stammt dann aus dem schmalen Bereich mit der Breite $\approx kT$ um den Kreuzungspunkt der Potentialkurven. Dann ist

$$\int_0^\infty dE f(E) e^{-\frac{E}{kT}} \approx f_0 \int_0^\infty dE e^{-\frac{E}{kT}} = f_0 kT. \quad (342)$$

f_0 ist der Wert von $f(E)$ am Kreuzungspunkt. Es ergibt sich

$$\alpha_{\text{rek}} = \frac{1}{\tau_{\text{aut}}} \frac{g_n}{2g_i} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} f_0 kT \propto T^{-\frac{1}{2}}. \quad (343)$$

f_0 und τ_{aut} müssen quantenmechanisch berechnet werden.

Dissoziative Rekombination

Tabelle 4.8: Rekombinationskoeffizient für dissoziative Rekombination. α hat die Form $\alpha = \alpha_0(T/300)^\beta$.

Molekül	α_{rek} [cm ³ s ⁻¹]	β	Quelle
CH ⁺ + e → C + H	3.3 · 10 ⁻⁷	-0.4	(a)
NH ⁺ + e → N + H	8.61 · 10 ⁻⁷	-0.5	(a)
OH ⁺ + e → O + H	7.5 · 10 ⁻⁸	-0.5	(a)
H ₂ ⁺ + e → H + H	9.8 · 10 ⁻⁹	-0.5	(a)
C ₂ ⁺ + e → C + C	2.0 · 10 ⁻⁷	-0.5	(a)
N ₂ ⁺ + e → N + N	1.8 · 10 ⁻⁷	-0.39	(a)
O ₂ ⁺ + e → O + O	2.01 · 10 ⁻⁷	-0.7	(a)
NO ⁺ + e → N + O	4.0 · 10 ⁻⁷	-0.6	(a)
H ₃ ⁺ + e → H ₂ + H	1.1 · 10 ⁻¹¹	-0.5	(a)
H ₂ ⁺ + e → H + H + H	1.1 · 10 ⁻¹¹	-0.5	(a)
H ₂ O ⁺ + e → OH + H	2.0 · 10 ⁻⁷	-0.5	(a)
H ₂ O ⁺ + e → O + H ₂	2.0 · 10 ⁻⁷	-0.5	(a)
H ₃ O ⁺ + e → H ₂ O + H	3.5 · 10 ⁻⁷	-0.5	(a)
H ₃ O ⁺ + e → OH + H + H	6.5 · 10 ⁻⁷	-0.5	(a)

Quellen: (a) Millar et al. [6]

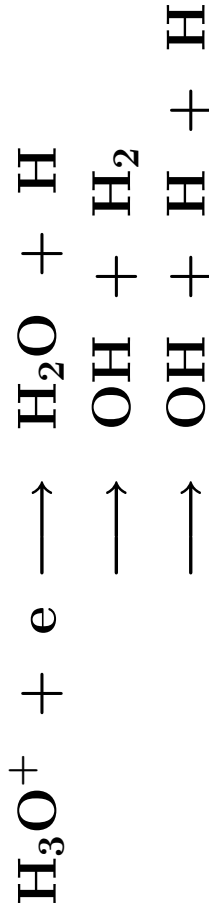
Dissoziative Rekombination

Gemessene Werte für die dissoziative Rekombination liegen bei Zimmertemperatur bei $\alpha_e \approx 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Verglichen mit anderen Prozessen ist die dissoziative Rekombination sehr effektiv. In der eben angegebenen, einfachsten Version der theoretischen Berechnung von α_{rek} ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der Form $T^{-1/2}$, die auch in den meisten Fällen zumindest annähernd so gefunden wird. Die Rate der dissoziativen Rekombination nimmt demnach mit abnehmender Temperatur zu, sodaß dieser Prozeß auch bis zu den niedrigsten Temperaturen wirksam bleibt. Dies macht diesen Prozeß für die interstellare Chemie so wichtig. Einige Zahlenwerte sind in Tab. 4.8 angegeben.

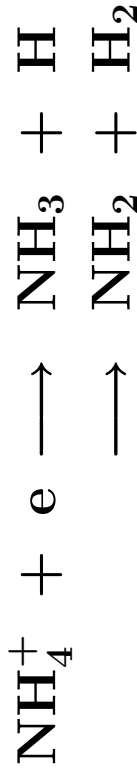
Die Existenz eines antibindenden Zustands von AB, der den Grundzustand von AB^+ etwa in der in Abb. 4.15 gezeigten Weise schneidet, ist eine Grundvoraussetzung für eine hohe Rate dieses Prozeß. Für H_2^+ oder auch He_2^+ existieren entsprechende Zustände des H_2 und He_2 nicht und dissoziative Rekombination spielt für diese Moleküle keine Rolle (für H_2^+ dominiert radiative Rekombination).

Dissoziative Rekombination

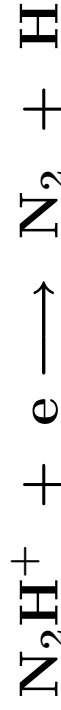
Bei mehratomigen Molekülen ergibt sich bei einer Berechnung der Raten eine gewisse Unsicherheit, weil in etlichen Fällen mehrere Zerfallskanäle von AB^* existieren, so zum Beispiel



oder



deren relative Wahrscheinlichkeit stark von den Details der Potentialhyperfläche abhängt und deswegen nicht leicht berechnet werden kann. In manchen Fällen, wie bei der Reaktion (336) hilft, daß ein mögliches Produkt (dort das CO) eine sehr hohe Bindungsenergie hat und die Reaktion dann praktisch immer dieses eine Molekül ergibt. Ein anderes Beispiel hierfür ist die Reaktion



4.7.6 Reaktionen mit negativen Ionen

Bei Anwesenheit freier Elektronen können sich durch Anlagerung von Elektronen an neutrale Teilchen negativ geladene Ionen bilden. Der grundlegende Prozeß ist



(sog. “radiative attachment”). Voraussetzung dafür ist natürlich, daß das Teilchen eine positive Elektronenaffinität besitzt, also noch ein zusätzliches Elektron in seiner Elektronenhülle zu binden vermag (vergl. Tab. 4.7.6). Ein wichtiges Beispiel hierfür ist die Bildung des H^- -Ions



das als Absorber in den Atmosphären kühler Sterne sehr wichtig ist. Der entsprechende umgekehrte Prozeß ist



(sog. “radiative detachment”).

Reaktionen mit negativen Ionen

Tabelle 4.9: Elektronenaffinität I einiger Atome und Moleküle

Atom	I [eV]	Molekül	I [eV]
H ⁻	0.747	O ₂ ⁻	0.45
C ⁻	1.12	OH ⁻	1.83
O ⁻	1.466	SH ⁻	2.19
S ⁻	2.07	CN ⁻	3.17

Quelle: Weast (1981)

Reaktionen mit negativen Ionen

Die negativ geladenen Ionen können ihrerseits an weiteren Reaktionen beteiligt sein, beispielsweise an einer Assoziationsreaktion der Form



(sog. “associative detachment”) oder an einer Ladungsaustauschreaktion mit einem positiv geladenen Ion, die zu einer wechselseitigen Neutralisierung führt



Die Bildung eines negativen Ions entsprechend der Reaktion (344) ist eine normale radiative Assoziation, nur daß im Gegensatz zur Rekombination eines positiven Ions mit einem Elektron die Wechselwirkung zwischen dem neutralen Teilchen und dem Elektron wesentlich schwächer ist. Die Stoßrate für die Wechselwirkung eines Monopols mit einem induzierten Dipol ist nach §4.5 $\approx 10^{-9} \text{ s}^{-1}$. Dies muß noch mit der Wahrscheinlichkeit, daß eine Rekombination während des Stosses auftritt, multipliziert werden. Dies hatten wir für einen erlaubten elektronischen Übergang in §4.2 zu $\approx 10^{-6}$ abgeschätzt. Der Ratenkoeffizient ist dann von der Größenordnung $\approx 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Quantenmechanische Rechnungen ergeben ebenfalls Werte von dieser Größenordnung.

Reaktionen mit negativen Ionen

Der umgekehrte Prozeß der Ionisation des negativen Ions (das “photo-detachment”) hat gewöhnlich eine hohe Rate, denn die Bindungsenergien der negativen Ionen sind klein und deswegen trägt ein weiter Wellenlängenbereich bis zu relativ großen Wellängen zu diesem Prozeß bei. Außerdem ist das System aus dem neutralen Atom mit einem zusätzlich angelagerten Elektron räumlich sehr ausgedehnt, sodaß dessen Dipolmoment ebenfalls groß ist.

Bei der Assoziation eines negativen Ions A^- mit einem neutralen Molekül B zu $AB+e$ (assoziative detachment) führt das freigesetzte Elektron die überschüssige Energie ab. Eine solche Reaktion ist natürlich nur möglich, wenn die Bindungsenergie von AB größer als die Elektronenaffinität von A ist. Die Dynamik des Streuvorgangs von A^- und B hat eine gewisse Ähnlichkeit mit den Molekül-Ionenreaktionen. Die Kinematik wird durch die Wechselwirkung zwischen dem induzierten Dipol und der Ladung bestimmt, nur daß die Reaktionsenergie in diesem Prozeß von dem Elektron mitgenommen wird. Es ist demnach zu erwarten, daß der Ratenkoeffizient für diesen Prozeß ebenfalls von der Größenordnung $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ist. Gemessene Werte sind von dieser Größenordnung (Tab. Thesection.10).

Reaktionen mit negativen Ionen

Tabelle 4.10: Ratenkoeffizienten für einige Reaktionen zwischen negativen Ionen und neutralen Molekülen sowie für “associative detachment”.

Reaktion	Ratenkoeffizient [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]	Quelle
$\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_2$	$3.8 \cdot 10^{-9}$	(a)
$\text{O}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}$	$3.0 \cdot 10^{-11}$	(a)
$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}$	$1.4 \cdot 10^{-9}$	(b)
$\text{O}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{OH}^- + \text{CH}_3$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	(a)
$\text{H}^- + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + e$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	(a)
$\text{H}^- + \text{CO} \rightarrow \text{HCO} + e$	$5.0 \cdot 10^{-11}$	(a)
$\text{C}^- + \text{H} \rightarrow \text{CH} + e$	$5.0 \cdot 10^{-10}$	(a)
$\text{C}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + e$	$1.0 \cdot 10^{-13}$	(a)
$\text{O}^- + \text{N} \rightarrow \text{NO} + e$	$2.2 \cdot 10^{-10}$	(a)
$\text{O}^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + e$	$1.9 \cdot 10^{-10}$	(a)
$\text{O}^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + e$	$7.0 \cdot 10^{-10}$	(a)
$\text{O}^- + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + e$	$6.5 \cdot 10^{-10}$	(a)
$\text{S}^- + \text{H} \rightarrow \text{SH} + e$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	(a)
$\text{S}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + e$	$3.0 \cdot 10^{-11}$	(a)
$\text{OH}^- + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + e$	$1.4 \cdot 10^{-9}$	(a)
$\text{CN}^- + \text{H} \rightarrow \text{HCN} + e$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	(a)

Quellen: (a) Millar et al. [6], (b) Duley & Williams [4]

Reaktionen mit negativen Ionen

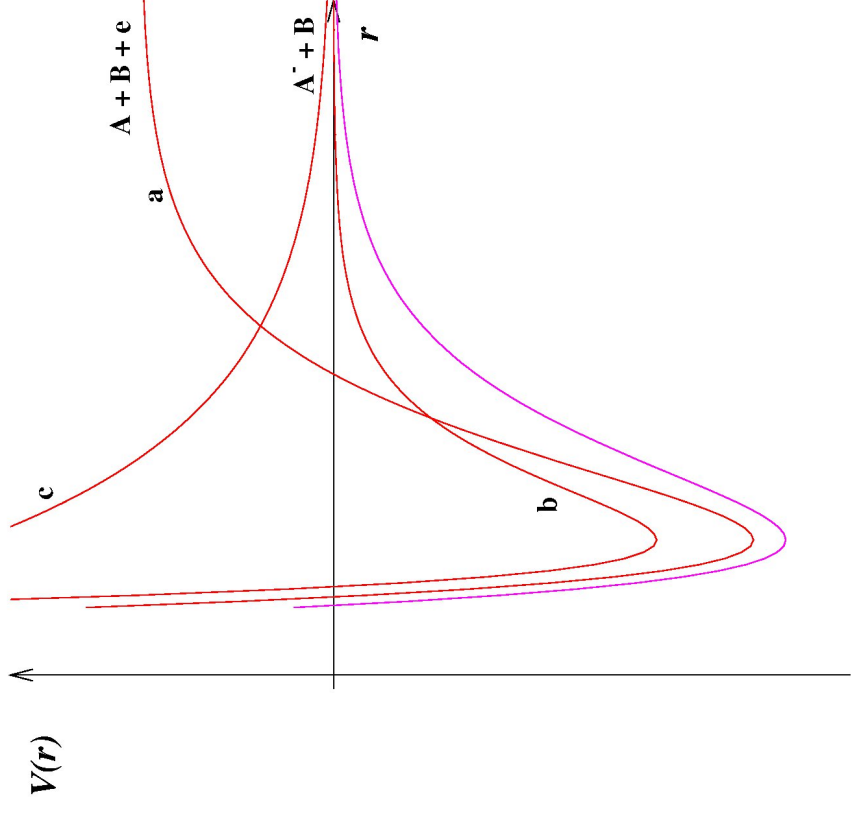
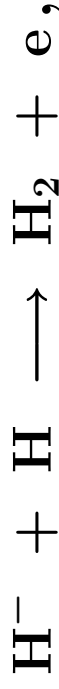


Abbildung 4.16: Anordnung der Potentialkurven bei der Reaktion eines negativen Ions mit einem neutralen Molekül.

Reaktionen mit negativen Ionen

Ob ein derartiger Prozeß auftritt, hängt von der relativen Lage der Potentialkurven ab. Betrachte Abb. 4.16. Wenn sich die Teilchen A^- und B längs eines Zustands mit der Potentialkurve c aneinander annähern, dann findet nur eine Streuung statt. Eine Reaktion ist nur möglich, wenn die Annäherung längs eines Zustands mit einer Potentialkurve vom Typ b erfolgt. Wenn die Potentialkurve a des neutralen Moleküls einen Schnittpunkt mit der Potentialkurve b besitzt, dann kann in der Umgebung des Kreuzungspunkts eine Autoionisation von AB^- stattfinden. Die charakteristischen Zeitskala hierfür ist 10^{-14} s. Dann ist zu erwarten, daß praktisch in jedem Stoß eine Reaktion stattfindet. Das trifft beispielsweise für die Reaktion



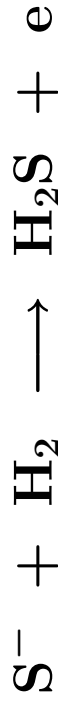
durch die H_2 in der Gasphase gebildet werden kann, oder für



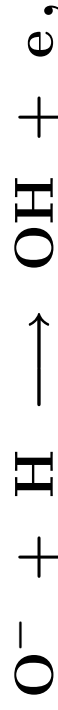
zu.

Reaktionen mit negativen Ionen

Falls jedoch keine Potentialkurve vom Typ b existiert, sondern die Situation einer Potentialkurve von dem Typ entspricht, der in der Abb. in der Farbe lila dargestellt ist, dann gibt es keinen Kreuzungspunkt und die Reaktion findet überhaupt nicht statt. Das gilt beispielsweise für die Reaktionen



oder



die nicht auftreten.

4.7.7 Relative Bedeutung der einzelnen Prozesse

In der Tabelle 4.11 sind die typischen Größenordnungen der wichtigsten Reaktionstypen zusammengefaßt. Individuelle Reaktionsraten können davon allerdings erheblich abweichen. Für größenordnungsmäßige Abschätzungen können aber die angegebene Werte verwendet werden.

Relative Bedeutung der einzelnen Prozesse

Tabelle 4.11: Typische Größenordnung der Ratenkoeffizienten für die wichtigsten Reaktionstypen für die interstellare Chemie.

Reaktionstyp	Ratenkoeffizient [$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
Ionen-Molekül Reaktion	10^{-9}
Ladungsaustausch Reaktion	10^{-9}
Radiative Assoziation (diatomisch)	10^{-17}
Radiative Assoziation (polyatomar)	10^{-9}
Neutrale Austauschreaktionen	10^{-11}
Radiative Rekombination	10^{-12}
Dissoziative Rekombination	10^{-6}
Reaktionen mit negativen Ionen	10^{-9}
Ionisation durch kosmische Str.	10^{-17}

Literatur

- Literatur
- [1] Aller, L.H., 1984, Physics of thermal gaseous nebulae, Reidel, Dordrecht
 - [2] Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Esser, C., Frank, P., Just, Th., Kerr, J.A., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., Warnatz, J., 1992, Evaluated kinetic data for combustion modelling, Journal of Physical and Chemical Reference Data 21, 411-736
 - [3] Bethe, H., 1933, Handbuch der Physik, Bd. 24-1, Springer, Berlin
 - [4] Duley, W.W., Williams, D.A., 1984, Interstellar Chemistry, Academic Press, London etc.
 - [5] Herbst, E., Klemperer, W., 1973, The formation and depletion of molecules in dense interstellar clouds, *Astrophysical J.* 185, 505-533
 - [6] Millar, T.J., Rawlings, J.M.C., Bennet, A., Brown, P.D., Charnley, S.B., 1991, Gas phase reactions and rate coefficients for use in Astrochemistry. The UMIST ratefile, *Astronomy & Astrophysics Supplement Series* 87, 585
 - [7] Spitzer Jr.. L., Tomasko, M.G., 1968, Heating of HI regions by energetic particles, *Strophysical J.* 152, 971-986
 - [8] Watson, W.D., 1975, Physical processes for the formation and destruction of interstellar molecules, in *Atomic and molecular physics and the interstellar matter*, Balian et al. Eds., North-Holland Publ., p. 176-321